

氮气保护对 Sn-Cu-Ni-Ce 无铅钎料润湿性的影响

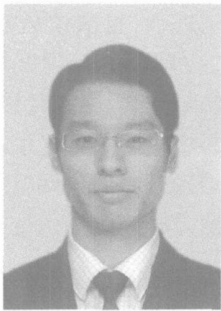
王俭辛<sup>1</sup>, 薛松柏<sup>1</sup>, 黄翔<sup>1</sup>, 韩宗杰<sup>1</sup>, 禹胜林<sup>1, 2\*</sup>

(1 南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 南京 210016;  
2 中国电子科技集团 第十四研究所, 南京 210013)

摘 要: 基于润湿平衡原理测定了不同温度与不同气氛下 Sn-Cu-Ni-Ce 钎料在 Cu 基板上的润湿行为, 研究了气氛、温度以及微量稀土元素 Ce 对其润湿性能的影响。结果表明, 采用氮气保护时, Cu 基板表面张力提高, 钎料表面张力降低, 润湿时间缩短了 20%~50%, 润湿力也显著提高; 温度升高使 Sn-Cu-Ni-Ce 钎料的表面张力减小, 显著缩短了钎料在 Cu 基板上的润湿时间; 稀土元素 Ce 可显著降低熔融钎料的表面张力和钎料/基板间的界面张力, 从而使 Sn-Cu-Ni-Ce 钎料的润湿性能较 Sn-Cu-Ni 钎料有了显著的改善。

关键词: 无铅钎料; Sn-Cu-Ni; 润湿性; 稀土元素 Ce

中图分类号: TG454 文献标识码: A 文章编号: 0253-360X(2007)01-049-04



王俭辛

0 序 言

欧盟 WEEE 和 RoHS 两个指令于 2006 年 7 月 1 日的正式生效, 中国政府“禁铅、禁镉”的相关法令将于 2007 年 3 月 1 日正式生效, 标志着电子产品的钎焊进入了绿色环保时代, 也意味着以往应用广泛的铅等诸多有毒有害物质, 将在电子产品的制造过程中被全面禁止使用<sup>[1]</sup>。国内外对无铅钎料的研究已经持续了 20 多年, 主要基于 Sn-Ag, Sn-Cu, Sn-Bi, Sn-Zn, Sn-In 和 Sn-Sb 等二元合金体系, 并通过添加其它合金元素, 已衍生出几百种无铅钎料合金成分<sup>[2]</sup>。综合考虑钎料的性能和成本以及环保因素, 目前就波峰焊而言, Sn-Cu 系钎料已被“公认”为 Sn-Pb 钎料的最佳替代品<sup>[3, 4]</sup>而正被广泛使用。Sn-Cu 系钎料由于成本较低, 作为波峰焊用无铅钎料有着广阔的前景。但是其熔化温度较高, 润湿性能不够理想, 因此, 在实际应用中还存在着许多问题有待解决。

国内外研究者围绕着改善 Sn-Cu 系钎料性能提出了诸多措施, 譬如添加微量的 Ni, Ag, Au, Ge, In 和 RE 等元素来提高钎料的润湿性能和力学性能<sup>[5]</sup>, 其中 Sn-Cu-Ni 作为 Sn-Cu 的改进产品, 润湿性能得到了一定的提高, 并且在波峰焊时, 可以减少钎料渣的形成和焊点“桥连”现象的产生, 尤其是可以减轻对印刷电路板上 Cu 的溶蚀<sup>[3]</sup>, Wu 等研究者更是发现在 Sn-Cu 中添加微量镧铈合金其剪切性能、抗蠕变性能

及显微硬度得到了较大程度的改善<sup>[6]</sup>, 但迄今为止, 关于 Sn-Cu-Ni 钎料润湿性能的研究尚不多见。

氮气保护可以改善无铅钎料的润湿性虽已被业内人士所公认, 但缺乏相关量化数据。稀土元素对 Sn-Cu-Ni 钎料的润湿性影响的研究更是鲜见报道, 因此分别在不同温度、空气和氮气两种气氛下, 依据润湿平衡法原理测定了 Sn-Cu-Ni 和 Sn-Cu-Ni-Ce 钎料在 Cu 基板上的润湿性能变化规律, 研究了钎焊温度、气氛以及微量稀土元素 Ce 的添加对 Sn-Cu-Ni 无铅钎料润湿行为的影响。

1 试验材料和方法

1.1 试验材料与设备

以 Sn-0.5Cu-0.05Ni 无铅钎料为基材, 添加不同含量的稀土元素 Ce, 制备成 5 种成分的钎料合金, 详见表 1。

表 1 钎料合金的成分(质量分数, %)  
Table 1 Composition of solder alloys

序号	1	2	3	4	5
Ce 的添加量	0	0.030	0.050	0.070	0.100
实测 Ce 含量	0	0.027	0.049	0.068	0.105
基体合金	Cu: 0.500; Ni: 0.050; Sn 余量				

试验用标准纯 Cu 片规格为 30 mm×5 mm×0.3 mm, 配以 Alpha 公司生产的 Rosin Free 800 型免清洗钎剂, 采用日本 Rhesca 公司的 Solder Checker SAT-5100 型可焊性测试仪对无铅钎料进行润湿试验。该测试仪是依据润湿平衡法原理测定不同条件

收稿日期: 2006-09-29  
基金项目: 2006 年江苏省“六大人才高峰”资助项目  
\* 参加该项研究工作的还有王少波、雷 停

下钎料润湿铺展能力的仪器,符合日本工业标准 JS Z 3198-4 的有关要求。该设备的钎料槽上方配置有气氛保护腔,用于在不同气氛下进行试验。试验所用氮气纯度为 99.99%,氮气流量由 LZB-6WB 转子流量计控制。

1.2 试验步骤

试验步骤按照日本工业标准 JS Z 3198-4 的相关规定进行,将酸洗处理的试验 Cu 片浸入钎剂中 5 s 后,立即固定在测试仪上,用刮刀去除熔融钎料表面的氧化膜,将铜片以 4 mm/s 的速度垂直浸入熔融钎料中,浸入深度为 2 mm,保持时间为 10 s。从浸入熔融钎料的瞬间开始,试验设备对铜片作用力显示值随时间的动态变化被绘制成润湿曲线,如图 1 所示。

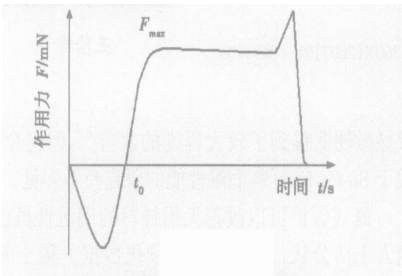


图 1 润湿平衡法的润湿曲线

Fig. 1 Profile of wetting balance method

在氮气保护试验中氮气的流量设定为 10 L/min,试验前预先通氮气 10 min 以保证充分的氮气气氛,从而使熔融钎料不被氧化或尽可能少地氧化。分别测试 5 种钎料在 240 ℃、250 ℃、260 ℃、270 ℃和 280 ℃5 种温度以及空气和氮气保护中的润湿特性,同种条件下每次试验重复 5 次取平均值,通过润湿时间和润湿力这两个参数来对无铅钎料在 Cu 基板上的润湿性进行评价。

2 试验结果及分析

2.1 气氛对润湿时间  $t_0$  的影响

分别在空气和氮气气氛中测定 5 种无铅钎料在不同温度的润湿时间,结果如图 2 所示。

从图 2a ~图 2e 可知,随着试验温度的升高,Sn-Cu-Ni-Ce 的润湿时间都有不同程度的缩短,尤其是在 260 ℃以下变化更大,温度从 240 ℃升高到 250 ℃,润湿时间就减少了一半左右。继续升高温度时, $t_0$  下降速度变缓。这是因为随着温度的进一步升高,熔融钎料的表面张力不断减小,这在钎焊过程中有助于提高钎料对基板的润湿性。

从图 2a ~图 2e 中还可看出,在空气中和在氮气保护条件下,钎料的润湿时间是存在差异的。在

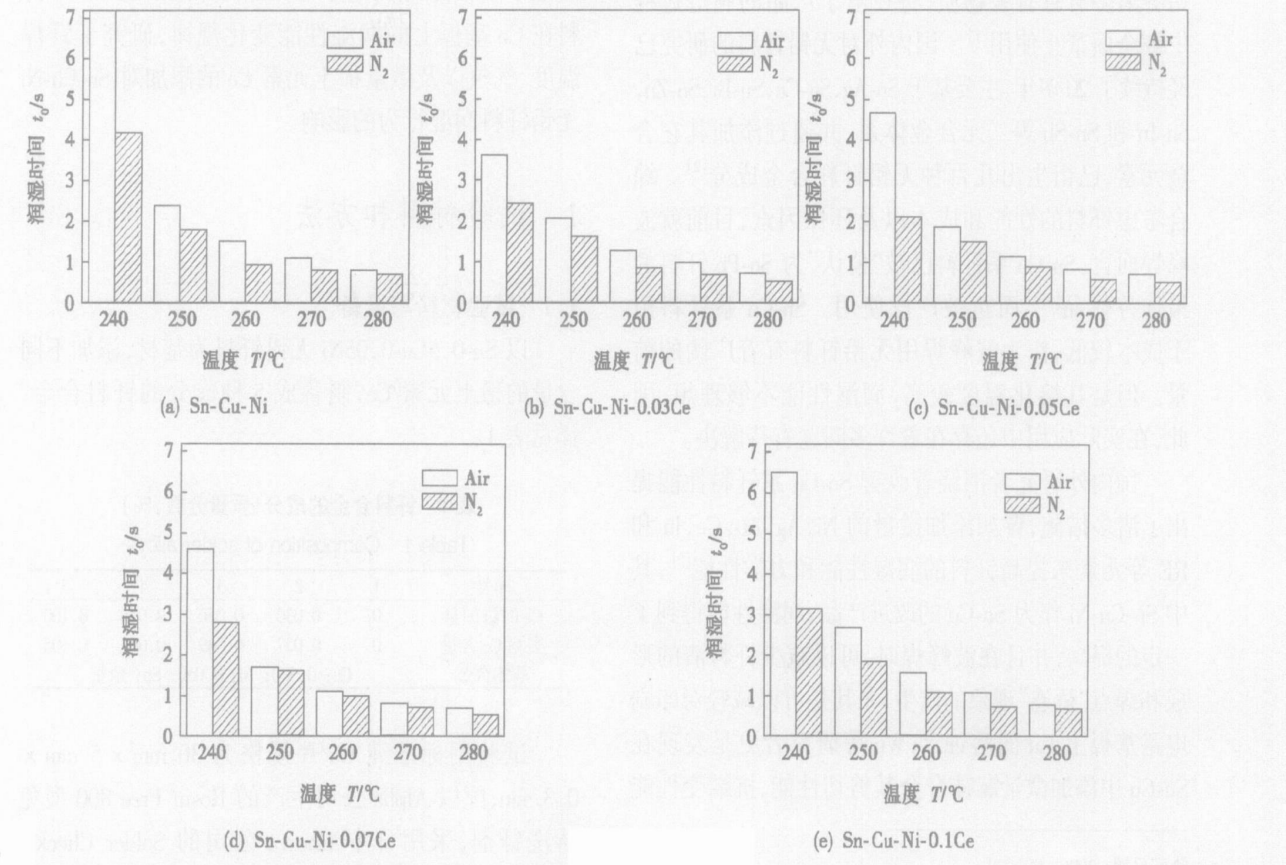


图 2 钎料在不同气氛下的润湿时间

Fig. 2 Wetting times of solder in different atmospheres

240 ℃到280 ℃范围内,尽管钎料成分不同,但是在有氮气保护条件下的润湿时间都显著减少。240 ℃时减少约为在空气中的一半,其它温度下也比空气中的润湿时间减少了 20%~30%。Sn-Cu-Ni-Ce 无铅钎料在空气中的润湿时间在 270 ℃才达到  $t_0 \leq 1$  s,而在氮气保护的情况下 260 ℃时就已满足 IPC 标准 J-STD-003B 中对于波峰焊润湿时间的推荐值  $t_0 \leq 1$  s 的要求,这一结果充分地、量化地说明了氮气保护对改善无铅钎料钎焊性能的作用和意义。

虽然 Sn-Cu-Ni-Ce 无铅钎料的  $t_0$  随温度变化和气氛的变化趋势一致,但加入微量稀土元素 Ce 对于 Sn-Cu-Ni 在 Cu 基板上的润湿性有改善作用,尤其是当 Ce 含量在 0.03%~0.07%之间时效果显著。无

论在空气还是氮气气氛中,Sn-Cu-Ni-Ce 的润湿时间均只有 Sn-Cu-Ni 的 80%左右,在空气气氛中,Sn-Cu-Ni-0.07Ce 的润湿时间最短,而在氮气气氛中润湿时间最短的是 Sn-Cu-Ni-0.05Ce 钎料,说明对于 Sn-Cu-Ni 无铅钎料来说,不同的钎焊气氛条件下,稀土元素 Ce 的最佳加入量有所不同。

2.2 钎焊气氛对最大润湿力  $F_{max}$  的影响

图 3a~3e 所显示的是在空气和氮气中 5 种钎料在不同温度下的最大润湿力。

从图 3a~3e 可以看出,提高温度、采用氮气保护、加入微量稀土元素 Ce,都可提高 Sn-Cu-Ni 钎料的润湿力,这一结果对于 Sn-Cu-Ni 钎料的优化与改进以及波峰焊生产工艺的改进具有理论指导意义。

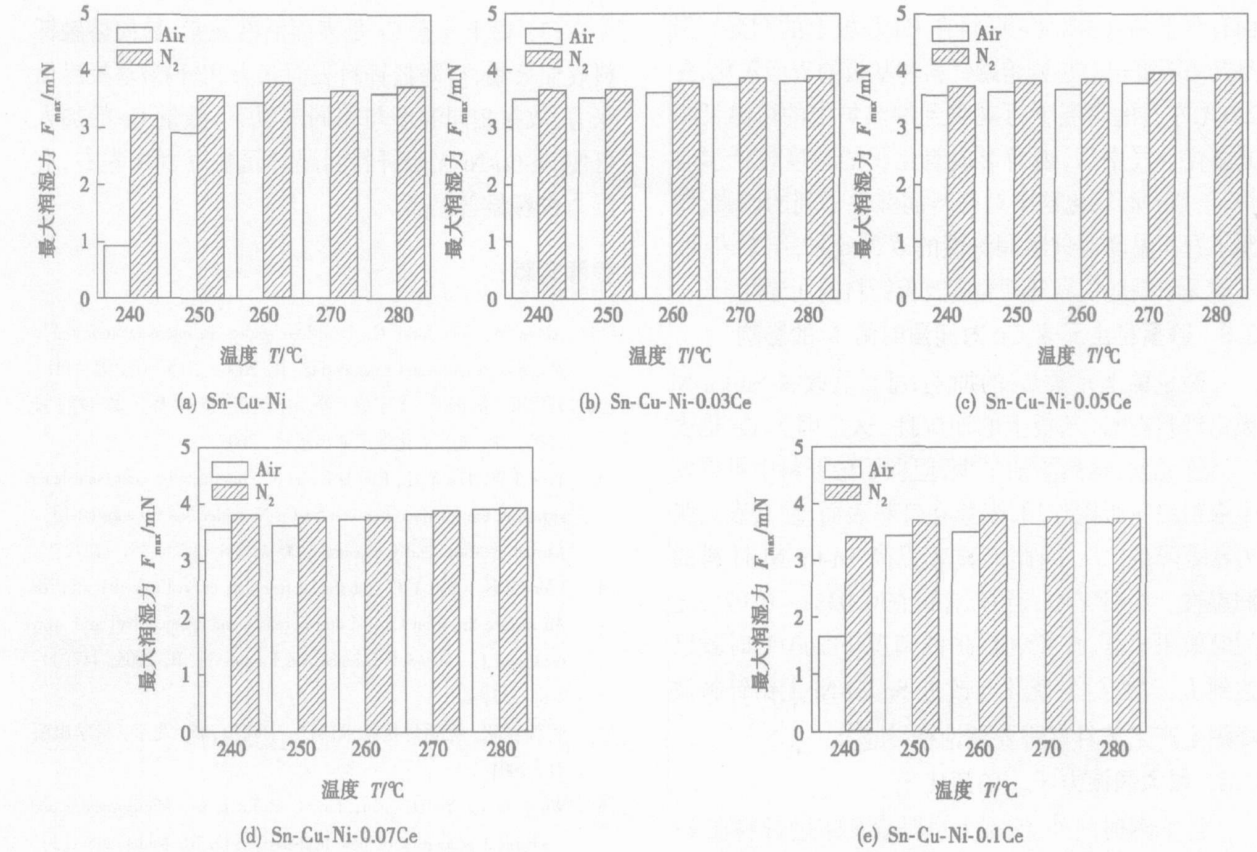


图 3 钎料在不同气氛下的最大润湿力  $F_{max}$   
Fig. 3  $F_{max}$  of solder in different atmospheres

3 分析与讨论

3.1 氮气保护对润湿时间  $t_0$  的影响

根据 Young 方程

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{gs} - \gamma_{ls}}{\gamma_{lg}}, \tag{1}$$

式中:  $\gamma_{gs}$  为基板表面张力;  $\gamma_{ls}$  为钎料/基板界面张力;  $\gamma_{lg}$  为钎料表面张力;  $\theta$  为三相界面润湿角。从 Young 方程可知,  $\theta$  越小, 润湿性越好, 因此增大  $\gamma_{gs}$  或者减

小  $\gamma_{ls}$ ,  $\gamma_{lg}$  均可减小润湿角, 提高钎料润湿性。  
在空气气氛中, Cu 基板经过钎剂去膜后, 表面会重新氧化, 此氧化膜表面张力较小, 故对钎料的润湿铺展不利; 另外, 熔融钎料由于氧化, 也会在表面形成一层氧化膜, 此时与基板之间就会是两种固态氧化膜的接触, 因此润湿性不够理想<sup>[7]</sup>。在有氮气保护的情况下, 由于氧浓度较低, 在经过钎剂去膜的 Cu 基板表面较难重新形成氧化膜, 相对于空气气氛中来说  $\gamma_{gs}$  得到了很大的提高; 此外, 在氮气气氛中 Sn-Cu 系列

无铅钎料的表面张力  $\gamma_{\text{lg}}$  比在空气中有所降低<sup>[8]</sup>, 因此氮气保护下的 Sn-Cu-Ni-Ce 无铅钎料相对于在空气中可以得到更好的润湿。无铅钎料钎焊时采用氮气保护的意义还在于: 在保证相同润湿性的情况下, 可以降低钎焊工艺温度, 从而降低热冲击对元器件以及基板的负面作用、节省能源, 还可以减少钎剂的使用量, 若采用免清洗钎剂, 则使焊后清洗更容易, 同时减少氧化渣的形成, 从而减少钎料的损耗。

### 3.2 温度对润湿时间 $t_0$ 的影响

试验所用无铅钎料的熔化温度范围在 227 °C 至 235 °C 左右, 随着试验温度的提高, 熔融钎料体积膨胀, 分子间距增大, 削弱了体相分子对表面层分子的作用力; 另一方面气相蒸气压变大, 气相分子对液体表面分子作用增强, 这些因素会造成  $\gamma_{\text{lg}}$  的降低<sup>[7]</sup>, 从而有利于 Sn-Cu-Ni-Ce 钎料在 Cu 基板上的润湿。但是升高温度也会加剧熔融钎料和基板的表面氧化, 在 280 °C 左右的高温下可观察到加热炉中的熔融钎料暴露在空气中后, 表面形成氧化膜的速度较低温时快, 正是表面氧化这个对钎料润湿性不利的因素, 限制了升高温度对钎料润湿性的改善效果, 结果表明, 不能无限制地依靠升高温度改善钎料的润湿性。

### 3.3 微量稀土元素 Ce 对润湿时间 $t_0$ 的影响

微量稀土元素 Ce 的加入, 可显著改善 Sn-Cu-Ni 无铅钎料在 Cu 基板上的润湿性, 这是因为 Ce 是表面活性元素, 虽然添加量少, 但在熔融钎料中可以发生强烈的正吸附作用, 聚集在钎料表面, 使其表面张力显著降低<sup>[9, 10]</sup>, 因此能显著提高 Sn-Cu-Ni 钎料的润湿性。在研究中, 当 Ce 含量在 0.03% ~ 0.07% 之间时效果显著, 在氮气保护的情况下 260 °C 时就已达到  $t_0 \leq 1$  s, 这对优化与改进 Sn-Cu-Ni 无铅钎料波峰焊生产工艺具有重要理论指导意义。

### 3.4 最大润湿力 $F_{\text{max}}$ 的变化

除润湿时间外, 润湿力也是表征熔融钎料在 Cu 基板上润湿程度的重要参数。结合图 3 所示结果与图 2 所示结果分析可知, 润湿时间缩短的同时, 也伴随着润湿力的增加, 这两种变化都标志着润湿效果的改善。

$$\text{润湿力} \quad F = L\gamma_{\text{lg}}\cos\theta, \quad (2)$$

式中:  $L$  为铜片浸入钎料中的周长。将式(1)代入式(2)得

$$F = L(\gamma_{\text{gs}} - \gamma_{\text{ls}}). \quad (3)$$

故润湿力  $F$  的差异来源于  $(\gamma_{\text{gs}} - \gamma_{\text{ls}})$  值的不同, 加入微量稀土元素 Ce 后, Sn-Cu-Ni-Ce 钎料的润湿力相对于 Sn-Cu-Ni 钎料有所提高, 根据式(3)可知, 这是钎料/基板界面张力  $\gamma_{\text{ls}}$  降低的缘故。

## 4 结 论

(1) 通过氮气保护降低钎焊气氛中的氧浓度, 使 Cu 基板表面较难重新形成氧化膜, 相对于空气气氛中基板表面张力得到了很大提高; Sn-Cu-Ni-Ce 钎料的表面张力比在空气中有所降低, 因而在 240 °C 到 280 °C 范围内的润湿性能均得到显著提高。相同温度下可使润湿时间缩短 20% ~ 50%, 润湿力也得到提高。

(2) 温度升高使钎料的表面张力减小, 显著缩短了钎料在 Cu 基板上的润湿时间, 特别是在相对较低的温度下效果更为明显, 温度过高时由于熔融钎料表面氧化, 升高温度对改善钎料润湿性的作用有所削弱。

(3) 稀土元素 Ce 是表面活性元素, 易向熔融钎料表面聚集, 可降低钎料表面张力和钎料/基板界面张力, 故在相同温度与相同气氛下, 微量 Ce 的加入可使 Sn-Cu-Ni 无铅钎料润湿时间缩短 20% 左右, 润湿力也有显著提高。

### 参考文献:

- [1] Abtew M, Selvaduray G. Lead-free solders in microelectronics[J]. Materials Science and Engineering: R, 2000, 27(5-6): 95-141.
- [2] 刘汉诚, 汪正平, 李宁成, 等. 电子制造技术[M]. 姜岩峰, 张常年, 译. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [3] Yoon J W, Lee Y H, Kim D G, et al. Intermetallic compound layer growth at the interface between Sn-Cu-Ni solder and Cu substrate[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 381(1-2): 151-157.
- [4] Islam M N, Chan Y C. Interfacial reactions of Sn-Cu solder with Ni/Au surface finish on Cu pad during reflow and aging in ball grid array package[J]. Materials Science and Engineering B, 2005, 117(3): 246-253.
- [5] 菅沼克昭. 无铅焊接技术[M]. 宁晓山, 译. 北京: 科学出版社, 2004.
- [6] Wu C M L, Yu Da-quan, Law C M T, et al. Microstructure and mechanical properties of new lead-free Sn-Cu-RE solder alloys[J]. Journal of Electronic Materials, 2002, 31(9): 928-932.
- [7] 马 鑫, 何 鹏. 电子组装中的无铅软钎焊技术[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2006.
- [8] Vincent J H, Richards B P, Wallis D R, et al. Alternative solders for electronics assemblies[J]. Circuit World, 1993, 19(3): 32-34.
- [9] 于大全. 电子封装互连无铅钎料及其界面问题研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2004.
- [10] 薛松柏, 陈 燕, 吕晓春, 等. 稀土元素 Ce 对锡银铜无铅钎料润湿性及钎缝力学性能的影响[J]. 焊接学报, 2005, 26(10): 1-4.

作者简介: 王俭辛 男, 1981 年出生, 博士研究生。主要研究方向为无铅钎料及微电子焊接技术, 发表论文 3 篇。

Email: wjx1816@163.com

DENG Cai-Yan (School of Material Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China). p37—40

**Abstract:** This research measures the residual stress of high frequency electric resistant welded pipe using the central-hole method and analyses the transient state of deformation and residual stress of the weld with ANSYS nonlinear finite element program. The experimental results show conformity compared with the FEA results. And the distributing of residual stress of high frequency resistant welded pipe compared with the that of normal arc welding, but the numerical values are smaller. This result is important to weld project.

**Key words:** high frequency electric resistance welded pipe; residual stress; ANSYS

#### Current waveform control system of high-speed CO<sub>2</sub> arc welding

CHEN Huan-ming<sup>1</sup>, ZENG Min<sup>2</sup>, CAO Biao<sup>2</sup> (1. Department of Welding Engineering, Nanchang Institute of Aeronautical Technology, Nanchang 330063, China; 2. College of Mechanical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China). p41—45

**Abstract:** A new control method of welding current waveform was investigated to solve the problem of bad weld appearance and much spatter in high-speed CO<sub>2</sub> arc welding, which controlled the short circuit current and its rising rate in short circuit period, and adopted the two-step constant current method of big constant current and small constant current to adjust the arc energy in arc period. According to the control principle, the system based on a single chip computer and the software of the waveform control were developed. The effect of waveform control parameters on weld appearance was analyzed, and the parameters were optimized. The results show that this system can precisely control the arc energy with the two-step constant current method, and obviously improves the performance of welding process, and meets the needs of high-speed CO<sub>2</sub> arc welding.

**Key words:** current waveform control; high-speed welding; CO<sub>2</sub> arc welding; single chip computer

#### Effect of unbalance factor on toughness of weld metal by CO<sub>2</sub> arc welding with flux cored wire

GUI Chi-bin<sup>1</sup>, ZHOU Hong-bin<sup>1</sup>, YU Chao-fei<sup>2</sup>, DU Xiao-qi<sup>2</sup> (1. Navy University of Engineering, Wuhan 430033, China; 2. Wuhan Anchor Welding Material Limited Liability Company, Wuhan 430084, China). p46—48

**Abstract:** The effects of unbalance factor  $B$  controlled by nitride forming elements Al, Ti etc on the impact toughness of weld metal by CO<sub>2</sub> arc welding with flux cored wire were studied. The experimental results showed that as the  $B$  increases, the impact toughness increases at first and then decreases. Because of the fluxes oxidability, the optimal value of  $B$  raised as compared by CO<sub>2</sub> arc welding with solid wire. As the increases from the first to optimal value, the main microstructure of the weld metal changed from gran-

ular bainite and ferrite side-plate to acicular ferrite, so the impact toughness was improved. But in case of the  $B$  over the optimal value very much, the toughness decreased because the surplus nitride forming elements resided in the parent of ferrite.

**Key words:** flux cored wire; CO<sub>2</sub> arc welding; toughness; unbalance factor

#### Effects of N<sub>2</sub> protection on wettability of Sn-Cu-Ni-Ce lead-free solder

WANG Jian-xin<sup>1</sup>, XUE Song-bai<sup>1</sup>, HUANG Xiang<sup>1</sup>, HAN Zong-jie<sup>1</sup>, YU Sheng-lin<sup>1,2</sup> (1. College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China; 2. The 14th Research Institute, China Electronics Technology Group Corporation, Nanjing 210013, China). p49—52

**Abstract:** The wettability of Sn-Cu-Ni-Ce solder on Cu substrate was investigated by wetting balance testing method under the conditions of different temperatures and atmospheres, and the effects of atmosphere, temperature and small amount of rare-earth element Ce added to the solder on the wettability of Sn-Cu-Ni solder were also studied respectively. The results indicate that wetting time of the lead-free solder is reduced by 20%-50%, and the wetting force is also increased in N<sub>2</sub> atmosphere because of the surface tension increase of the Cu substrate and the surface tension decrease of the Sn-Cu-Ni-Ce solder. With temperature increasing, the surface tension of the Sn-Cu-Ni-Ce solder decreases, so wetting time is observably reduced. rare-earth element Ce could lead to decrease evidently the surface tension of the Sn-Cu-Ni solder as well as the interfacial tension between solder and Cu substrate, so the wettability of Sn-Cu-Ni-Ce solder is better than that of Sn-Cu-Ni solder.

**Key words:** Sn-Cu-Ni-Ce solder; lead-free solder; wettability; Ce

#### Molten pool image gathering and processing of aluminum alloy twin-wire MIG welding

WANG Ke-hong, JIA Yang, QIAN Feng, SHEN Ying-ji (Department of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China). p53—56, 60

**Abstract:** A passive vision sensing system for the image of twin-wire MIG welding molten pool of aluminum alloy has been set up. Near-infrared CCD and compound filters system are used to eliminate the arc disturbance, and the best filter window of aluminum alloy is obtained, from which good images can be acquired. By using image enhancement, threshold partition, boundary extraction, the molten pool boundary and the molten pool geometric parameters are extracted through image processing.

**Key words:** twin-wire metal inert-gas welding; molten pool; near infrared vision sensing; image processing

#### Transition control between two tele-teaching points based on force sensing in remote welding

LIU Li-jun<sup>1,2</sup>, GAO Hong-