

氧化对 Sn-Zn 系无铅焊料润湿性的影响

魏秀琴, 周 浪, 黄惠珍

(南昌大学 材料科学与工程学院, 南昌 330031)

摘 要: 制备不同 Zn 含量的 Sn-Zn 系合金粉末, 分别在室温和 120 °C 下进行合金氧化实验, 用质量增加测量法考察合金氧化动力学行为, 用 XRD 检测氧化产物的物相, 并测量向熔融松香中加入不同量的 ZnO 时体系的黏度随时间的变化。结果表明: 固态 Sn-Zn 合金的氧化产物为 SnO₂ 和 ZnO, 并呈现致密氧化膜的特征; Sn-Zn 合金的氧化速率随着 Zn 含量的增加而加快。过量的 ZnO 可使松香发生稠化。根据以上结果提出, 在钎焊过程中 ZnO 导致的使松香助焊剂局部稠化失效以及包覆熔体表面的 ZnO 膜的机械阻碍作用是 Sn-Zn 系无铅焊料润湿性差的主要原因。

关键词: Sn-Zn 合金; 无铅焊料; 氧化; 润湿性

中图分类号: TG 4 **文献标识码:** A

Effects of oxidation on wettability of Sn-Zn alloys

WEI Xiu-qin, ZHOU Lang, HUANG Hui-zhen

(School of Materials Science and Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: Powders of Sn-Zn alloys with different Zn contents were prepared. Oxidation behaviors of the powders at room temperature and at 120 °C were investigated by means of weight-gaining and XRD. The results show that SnO₂ and ZnO with characteristic of dense oxide films are formed during oxidation of Sn-Zn alloys, and that oxidation of Sn-Zn alloys is accelerated with increasing Zn content. Furthermore, ZnO can thicken the rosin. It is proposed that the mechanical impediment to the spreading of the molten alloy, resulted from the cladding effect of ZnO, and the local thickening of rosin based flux by ZnO, result in the poor wettability of Sn-Zn lead-solders.

Key words: Sn-Zn alloys; lead-free solder; oxidation; wettability

目前, 研究较多也较成熟的 Sn-Ag-Cu 三元合金无铅焊料已被接受并应用于电子产品的生产。但是将 Sn-Ag-Cu 系无铅焊料大规模应用于电子工业中成本较高(焊料中含 Ag 3.5%~4.0%, 质量分数), 并且其熔点远高于传统的 Sn-Pb 焊料的熔点。这些不足, 促使人们一直在努力研制 Sn-Ag-Cu 以外的其它合金系无铅焊料。

Sn-Zn 系合金属于无铅焊料合金系。在该合金系中共晶的 Sn-9Zn 由于有诸多优点, 如合金元素资源丰富、价格低廉、熔点最接近传统 Sn-Pb 系焊料的熔点、

合金体材强度及其与铜基材形成的界面强度较高等, 使该系合金得到较多的关注, 已有 Sn-Zn 系的无铅焊膏商品^[1]。但是 Sn-Zn 系合金熔体对铜基材的润湿性较差, 是该合金系焊料在电子工业中应用亟待解决的问题。

Sn-Zn 系合金对 Cu 的润湿性差的原因一方面是由于该合金中 Zn 的表面张力较大, 另一方面是由于合金中的 Zn 易氧化^[2-3]。关于 Sn-Zn 合金的表面张力随 Zn 含量的变化已有很详细的研究^[4-5]。在合金的氧化方面, 已有的研究集中在氧化产物的热力学分析上,

认为合金表面形成的化学性质稳定的 ZnO 阻碍了合金在基材上的润湿反应。但是这一结论不足以解释研究者在以合金化方法改善 Sn-9Zn 对 Cu 的润湿性时得到的实验结果^[6-9]。为此, 本文作者将不同 Zn 含量的 Sn-Zn 合金制成粉末, 研究 Sn-Zn 合金在空气中的氧化动力学行为, 并根据氧化产物的特性研究氧化对合金润湿性的影响。

1 实验

1.1 合金的熔炼

本研究中的合金 Sn-xZn(x=0, 0.5, 1.5, 2.0, 2.5, 4.5, 6.0, 6.5, 9.0)由市售的纯锡(99.9%, 质量分数)和纯锌(99.9%)熔炼而成。熔炼在坩埚电阻炉中进行, 以石墨覆盖以减少氧化烧损。在熔炼合金时, 将 Zn 块压入 Sn 液中, 待完全溶解后升温至 350 °C 并保温 5 min, 搅拌均匀后浇铸冷却。

1.2 合金粉末的制备及其氧化性研究

采用气体喷雾制粉方法制备不同 Zn 含量的 Sn-xZn(x=5.0, 6.0, 9.0)粉末。对所得粉末进行氧化质量增加实验, 以考察 Zn 含量对 Sn-Zn 合金的氧化行为的影响。喷雾制粉以 N₂ 作为雾化气体, 压强为 0.8~1.0 MPa, 熔体温度为 550~600 °C。将所得粉末进行筛分, 取合金粉末 5 g 进行氧化实验。将粉末摊开在表面皿中, 在一定温度的空气中静置, 以精度为万分之一的分析天平称量, 以单位质量的粉末的质量增加随时间的变化考察合金的被氧化程度。将氧化后的粉末用德国布鲁克公司生产的 D8 FOCUS 型衍射仪进行 XRD 衍射以确定氧化产物的组成。

1.3 合金在 Cu 基材上的润湿性的测量

采用铺展实验法测量合金在 Cu 上的润湿性。取质量为 0.3 g 的 $d=5$ mm 合金圆片置于经过清洗的 40.0 mm×40.0 mm×0.1 mm 的 Cu 片中央, 覆盖自制的轻活化松香助焊剂(RMA)后放进回流焊炉中, 按设定的加热程序进行加热和保温, 使焊料熔化并在 Cu 片上润湿铺展。所使用的回流焊炉为北京青云科技公司生产的 QHL320 型 SMT 全自动回流焊炉。试样取出后清洗表面残留的松香, 然后拍摄数码相片, 并用图像分析计算软件 ImageProPlus 对比分析, 计算出合金的铺展面积。铺展率 S 由下式计算:

$$S = (A' - A) / A$$

式中 A' 和 A 分别为合金在 Cu 片上铺展后的面积和合金原始的圆片面积。每个实验重复 5 次, 取铺展率的平均值作为该实验的测量结果。

1.4 黏度测试

为了研究 ZnO 致松香稠化现象, 用上海科晶天平仪器厂生产的 NDJ-1 旋转式黏度计进行黏度测量。所用 ZnO 粉末为市售, 纯度为 99.99%, 粒度约为 100 μm 。所用松香为同一批次购买。将松香在 500 mL 的烧杯中加热至实验设定的温度, 将一定量的 ZnO 加入其中并开始搅拌和计时。在恒定温度下, 测量黏度随时间的变化。

2 结果与讨论

2.1 Sn-Zn 系合金的氧化性及其对润湿性的影响

图 1 和图 2 所示为不同粒度的 Sn-Zn 系合金粉末在室温和 120 °C 下的氧化质量增加随时间的变化曲线。可见, 合金中增加 Zn 含量使氧化质量增加的速度

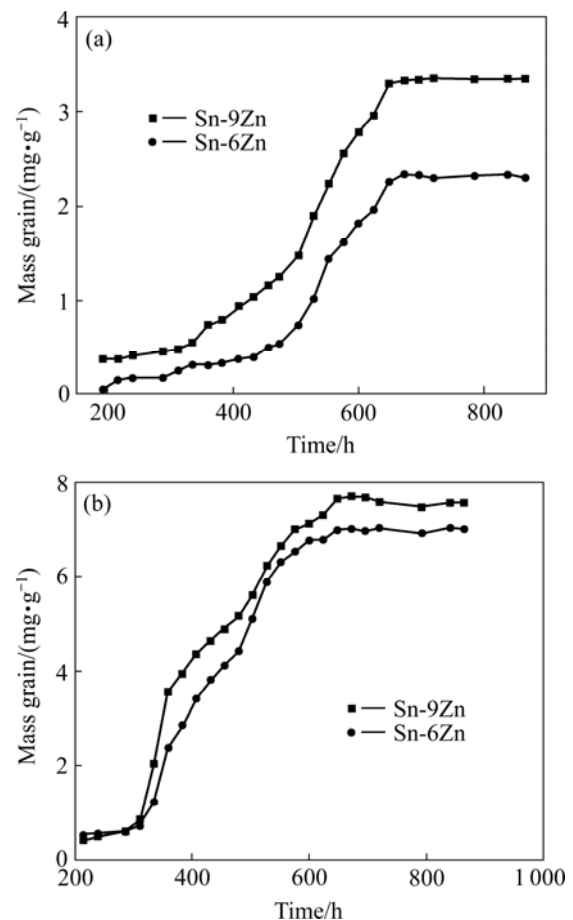


图 1 不同粒度的 Sn-Zn 粉末在室温时的氧化质量增加曲线
Fig.1 Mass gain curves of Sn-Zn powders with different size at room temperature: (a) 75-150 μm ; (b) <48 μm

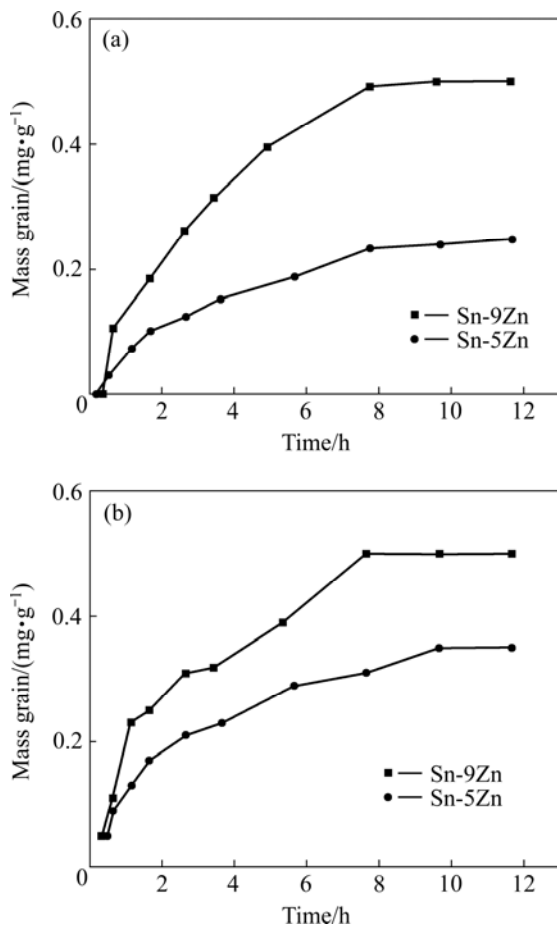


图2 不同粒度的 Sn-Zn 粉末在 120 °C 时的氧化质量增加曲线

Fig.2 Mass gain curves of Sn-Zn powders with different size at 120 °C: (a) 75-150 μm; (b) 48-75 μm

度明显加快,说明增加 Zn 含量显著地促进了 Sn-Zn 合金的氧化。图3所示为 Sn-9Zn 粉末在室温氧化 3 000 h 后的 XRD 检测结果。扣除合金中富 Sn 相和富 Zn 的衍射峰可得, Sn-9Zn 合金氧化产物主要为 ZnO 和 SnO₂。根据已有的研究结果^[10-11], Sn-Zn 合金的固态组织由接近纯物质的富 Sn 相和富 Zn 相组成。将合金暴露于氧化气氛中,表面的富 Sn 相和富 Zn 相同时被氧化,分别生成 SnO₂ 和 ZnO。

这一结果部分地解释了 Sn-Zn 系无铅焊料的润湿性比其它系合金的润湿性差的原因。在合金加热熔化的过程中,氧化从室温开始,随着温度的升高急剧加剧。从图1和图2看到,在一定温度下,合金氧化随时间的延长至一定程度后趋于缓慢,表明所形成的氧化物致密并与基材结合良好,即 Sn-Zn 系无铅焊料合金在室温至熔化前形成了附着在表面的 SnO₂ 和 ZnO 膜。在电子钎焊过程中,SnO₂ 可以通过使用助焊剂予以除去,而 ZnO 由于其热力学上很稳定,一般助焊剂

不能将其完全除去。当合金熔化后,原有的 ZnO 破裂,根据热力学分析,新暴露的熔体表面会生成新的 ZnO 膜^[12],导致熔体始终被 ZnO 包覆。这大幅度增加了熔体在基材上流动的阻力,比由于熔体成分中含有 Zn 引起的表面张力的增加而妨碍流动的作用大得多,从而严重降低了合金熔体在基材上的铺展和润湿反应能力。

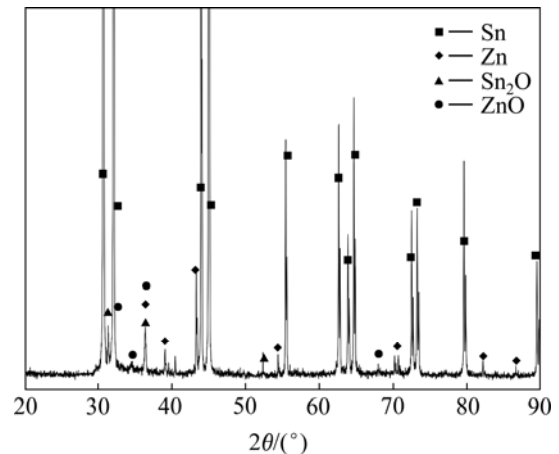


图3 Sn-9Zn 在室温氧化后的 XRD 谱

Fig.3 XRD pattern of Sn-9Zn after room temperature oxidation

综上所述, Sn-Zn 系合金润湿性差的根源不仅在于其氧化产物之一的 ZnO 热力学上的稳定性,更重要的是 ZnO 在熔体表面的包覆作用。这可以很好地解释以合金化方法提高 Sn-Zn 系合金润湿性时所得到的结果。将 Bi 加入到 Sn-Zn 系合金中,由于 Bi 是表面富集元素,它降低熔体表面张力又减少 Zn 的氧化,破坏 ZnO 的连续性,使合金的润湿性提高^[13]。轻稀土 (La/Ce) 在 Sn-Zn 熔体中是表面富集元素^[5],虽然其氧化物比 ZnO 更稳定^[14-15],并且轻稀土的加入加剧合金的氧化^[6],但是轻稀土的氧化物不以薄膜状包覆在熔体表面,也破坏了 ZnO 膜的连续性,所以,轻稀土也能提高合金润湿性^[6-8]。Al 由于其氧化物 Al₂O₃ 比 ZnO 更稳定,并且根据相关知识(耐蚀钢及抗氧化钢中加入适量的铝使其在钢的表面形成致密的 Al₂O₃ 保护膜),合金表面形成的 Al₂O₃ 很可能成为附着膜甚至是连续的包覆膜,所以,加入 Al 虽然能提高合金的抗氧化能力^[6, 16],但是不能改善而是恶化 Sn-Zn 系合金的润湿性^[6-7]。

2.2 ZnO 致松香型助焊剂稠化影响 Sn-Zn 合金的润湿性

ZnO 是 Sn-Zn 系合金主要的氧化产物之一。本文作者在实验研究中发现,将一定质量的 Sn-9Zn 和

Sn-37Pb 分别置于同样大小的陶瓷坩埚中, 上面覆盖同样质量的松香粉末。将 2 个坩埚同时在空气中加热到 240 °C 并施以相同的搅拌, 几分钟后, Sn-9Zn 上的松香失去流动性, 并且变得不透明, 而 Sn-37Pb 上方的松香仍保持很好的流动性和透明性。由于此实验中除了合金成分不同, 其它实验条件均相同, 可以初步断定是 Sn-9Zn 在空气中氧化生成的 ZnO 使得松香发生了稠化。

由于松香是目前电子焊松香型助焊剂的主要成分, 有必要进一步研究 ZnO 使松香稠化的现象。图 4 所示为在 240 °C 下加入不同量的 ZnO, 松香的黏度随时间的变化。由图 4 可以看到, 在 240 °C 保温, 随着时间的延长, 纯松香的黏度维持在约 0.01 Pa·s。当加入 ZnO 到 $w(\text{ZnO})/w(\text{Rosin})=0.010$ 时, 松香的黏度随时间的变化仍然与纯松香一样, 保持不变。但是, 当 $w(\text{ZnO})/w(\text{Rosin})=0.020$ 时, 松香的流动性随时间的延长表现出不一样的性质, 其黏度在大约 4 min 时急剧上升, 并在很短的时间内达到黏度计的满量程。此后, 手工检查发现黏度仍在上升。相应于黏度的急剧上升, 整个松香体系急剧地由液体转变成不透明的半固体, 即稠化了。ZnO 使松香稠化的机理可能与碱土金属氧化物或氢氧化物如 MgO、Ca(OH)₂ 使饱和聚酯树脂稠化的机理一致^[17]。当 $w(\text{ZnO})/w(\text{Rosin})=0.017$ 时, 松香亦发生稠化, 但是稠化的速度比 $w(\text{ZnO})/w(\text{Rosin})$ 为 0.020 时的速度慢。

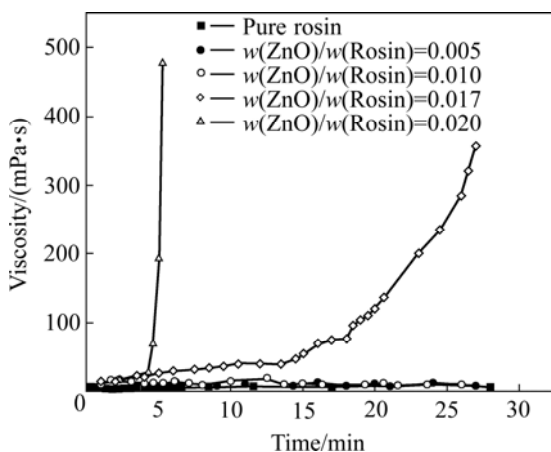


图 4 在 240 °C 时松香中掺入不同含量的 ZnO 后黏度随时间的变化

Fig.4 Viscosities of rosin doped with different amount of ZnO at 240 °C

ZnO 致松香稠化也可能影响 Sn-Zn 系无铅焊料在使用松香型助焊剂时的润湿性。如前所述, Sn-Zn 合金氧化由室温开始随着加热熔化过程一直进行。若在

此过程中产生过多的 ZnO, 可能与与熔体接触的松香局部发生稠化。当松香助焊剂局部稠化后, 不但失去保护焊料促进熔体在基材上铺展润湿的作用, 而且自身也阻碍合金熔体在基材上的流动和铺展, 使合金对 Cu 片的润湿性变差。这一现象也是文献[18]所述的 Sn-Zn 系无铅焊膏保存期短且难以保存的主要原因。

综合以上的实验结果可以得到, 氧化对 Sn-Zn 系无铅焊料润湿性的影响, 一方面是由于氧化产物 ZnO 膜附着或包覆在熔体上, 另一方面合金熔体表面的 ZnO 会使与之接触的助焊剂中的松香发生不同程度的稠化。这两方面原因都会导致焊料熔体在基材上流动和铺展困难, 使合金的润湿比其它合金的润湿性差。图 5 所示为低含量时 Zn 的 Sn-Zn 系合金在 Cu 片上的润湿性的实验结果, 表明在纯 Sn 中加入 0.5% 的 Zn 会使润湿性大幅度下降, 此时合金的表面张力相对于纯 Sn 增加很小^[5]。润湿性的下降只能归因于 Zn 的氧化。可见, Zn 的氧化使合金在 Cu 片上的润湿性显著下降。

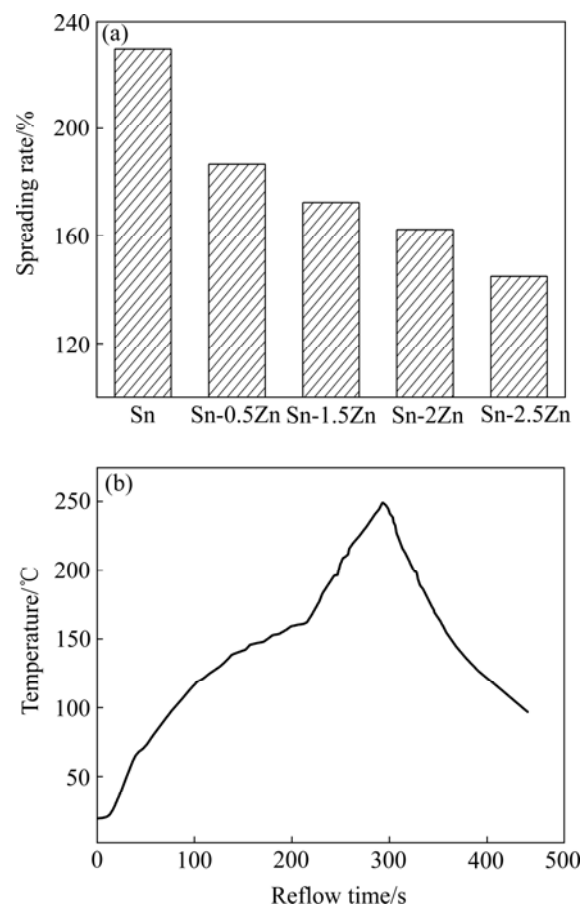


图 5 较低 Zn 含量的 Sn-Zn 合金在 Cu 上的铺展率(助焊剂为 30%松香+2%DMA HCl+乙醇)和实验中回流焊温度制度

Fig.5 Spreading rates of Sn-Zn alloys with low Zn content (flux: 30% rosin + 2% DMA HCl+ethanol)(a) and reflow process for wetting tests(b)

3 结论

1) Sn-Zn 合金焊料的氧化产物为较致密并与基体结合良好的 SnO₂ 和 ZnO; 氧化速率随合金中 Zn 含量的增加而加快。

2) ZnO 有使松香稠化的作用, 使松香的黏度急剧升高而失去流动性。

REFERENCES

- [1] ISLAM R A, CHAN Y C, JILLEK W, IALAM S. Comparative study of wetting behavior and mechanical properties (microhardness) of Sn-Zn and Sn-Pb solders [J]. *Microelectronics Journal*, 2006, 37(8): 705-713.
- [2] SUGANUMA K. Advances in lead-free electronic soldering[J]. *Current Opinion on Solid State Materials Science*, 2001, 5(1): 55-64.
- [3] ABTEW M, SELVADURAY G. Lead-free solders in microelectronics[J]. *Mater Sci Eng A*, 2000, 27(1): 85-141.
- [4] SOMORIJAI G A. Introduction to surface chemistry and catalysis[M]. New York: Wiley-Interscience, 1994: 170-181.
- [5] 徐艳坤, 李作安, 袁文霞, 曹战民, 孙勇, 乔芝郁. Sn-Zn 基低温无铅钎料合金的表面性质研究[J]. *自然科学进展*, 2005, 15(6): 719-725.
XU Yan-kun, LI Zuo-an, YUAN Wen-xia, CAO Zhan-min, SUN Yong, QIAO Zhi-yu. A study on the surface properties of Sn-Zn based low temperature lead-free solders[J]. *Progress in Natural Science*, 2005, 15(6): 719-725.
- [6] 任晓雪, 李明, 毛大立. 合金元素对 Sn-Zn 基无铅钎料高温抗氧化性的影响[J]. *电子元件与材料*, 2004, 23(11): 40-44.
REN Xiao-xue, LI Ming, MAO Da-li. Effect of alloying elements on the high-temperature oxidation resistance of Sn-Zn based lead-free solder[J]. *Electronic Components and Materials*, 2004, 23(11): 40-44.
- [7] WEI Xiu-qin, HUANG Hui-zhen, ZHOU Lang, ZHANG Meng. Effect of microalloying on wettability, oxidation and solidification morphology of Sn-9Zn alloy[J]. *Journal of Rare Earths*, 2005, 23(2): 220-223.
- [8] WU C M L, LAW C M T, YU D Q, WANG L. The wettability and microstructure of Sn-Zn-RE alloys[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2003, 32(2): 63-69.
- [9] 于大全, 赵杰, 王来. 稀土元素对 Sn-9Zn 合金润湿性的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2003, 13(4): 1001-1004.
YU Da-quan, ZHAO Jie, WANG Lai. Wetting properties of Sn-9Zn solder alloy with trace rare earth elements[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2003, 13(4): 1001-1004.
- [10] SUGANUMA K, NIIHARA K, SHOUTOKU T, NAKAMURA Y. Wetting and interface microstructure between Sn-Zn binary alloys and Cu[J]. *Journal of Materials Research*, 1998, 13(10): 2859-2865.
- [11] HUANG H Z, WEI X Q, ZHOU L, LIU X D, GUO G L. Effects of Zn concentration on wettability of Sn-Zn alloy on Cu and on the interfacial microstructure between Sn-Zn alloy and Cu[J]. *Acta Metallurgica Sinica: English Letters*, 2006, 19(4): 251-257.
- [12] 魏秀琴. 亚共晶 Sn-Zn 合金无铅电子焊料研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2006.
WEI Xiu-qin. A study on hypoeutectic Sn-Zn alloys as lead-free electronic solders[D]. Nanchang: Nanchang University, 2006.
- [13] ZHOU J, SUN Y S, XUE F. Properties of low melting point Sn-Zn-Bi solders[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 397(1/2): 260-264.
- [14] 吴炳乾. 稀土冶金学[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1997.
WU Bing-qian. The metallurgy of rare earths[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1997.
- [15] 黄希祐. 钢铁冶金原理[M]. 第3版. 北京: 冶金工业出版社, 2002.
HUANG Xi-hu. Principles of iron & steel making[M]. 3rd ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002.
- [16] LIN K L, LIU T P. High-temperature oxidation of a Sn-Zn-Al solder[J]. *Oxidation of Metals*, 1998, 50(3/4): 255-267.
- [17] BRIAN P, LAMB F, CLIFTON B V. Polyester V.2 (unsaturated polyesters & polyester plasticizers)[M]. London: Iliffe Books Ltd., 1967.
- [18] LEES N C. Reflow soldering processes and troubleshooting[M]. Boston: Newnes, 2001.

(编辑 杨华)