



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108213764 A

(43)申请公布日 2018.06.29

(21)申请号 201711323600.1

(22)申请日 2017.12.13

(71)申请人 华南理工大学

地址 511458 广东省广州市南沙区环市大道南路25号华工大广州产研院

申请人 中山翰华锡业有限公司

(72)发明人 卫国强 李茶花 冯正林 彭代生

(74)专利代理机构 广州市华学知识产权代理有限公司 44245

代理人 罗啸秋

(51)Int.Cl.

B23K 35/26(2006.01)

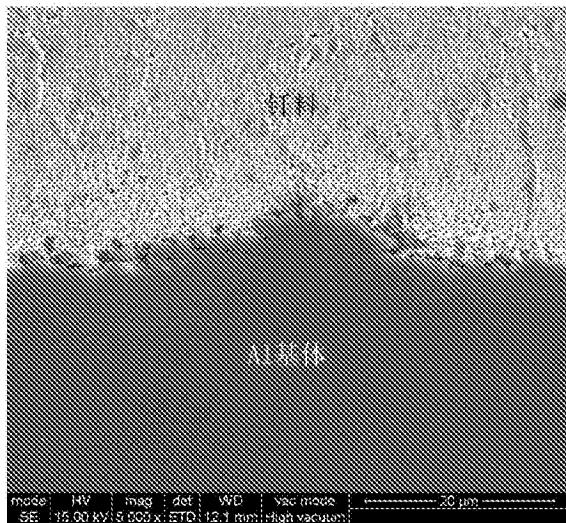
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种可有效减小母材溶解量的锡基无铅钎料合金

(57)摘要

本发明属于钎焊材料领域，公开了一种可有效减小母材溶解量的锡基无铅钎料合金。所述锡基无铅钎料合金中各组分按质量百分比计，铝含量为0.8%~1.0%，锌含量为3%~4%，铋含量为1.5%~2%，钛含量为0.05%~0.1%，剩余为锡。本发明在金属锡中添加适量的合金元素Al、Zn、Bi和Ti形成的钎料合金，钎焊时有效减少母材的溶解量，钎焊界面结合强度较高，钎料具有良好润湿铺展性和抗氧化性。



1. 一种可有效减小母材溶解量的锡基无铅钎料合金，其特征在于：所述锡基无铅钎料合金由Sn、Al、Zn、Bi、Ti组成。

2. 根据权利要求1所述的一种可有效减小母材溶解量的锡基无铅钎料合金，其特征在于：所述锡基无铅钎料合金中各组分按质量百分比计，铝含量为0.8%～1.0%，锌含量为3%～4%，铋含量为1.5%～2%，钛含量为0.05%～0.1%，剩余为锡。

3. 根据权利要求1所述的一种可有效减小母材溶解量的锡基无铅钎料合金，其特征在于：所述锡基无铅钎料合金中各组分按质量百分比计，铝含量为1.0%，锌含量为4%，铋含量为2%，钛含量为0.05%，剩余为锡。

4. 根据权利要求1所述的一种可有效减小母材溶解量的锡基无铅钎料合金，其特征在于：所述锡基无铅钎料合金中各组分按质量百分比计，铝含量为0.8%，锌含量为3%，铋含量为1.5%，钛含量为0.05%，剩余为锡。

5. 根据权利要求1所述的一种可有效减小母材溶解量的锡基无铅钎料合金，其特征在于：所述锡基无铅钎料合金中各组分按质量百分比计，铝含量为0.8%，锌含量为4%，铋含量为1.5%，钛含量为0.1%，剩余为锡。

一种可有效减小母材溶解量的锡基无铅钎料合金

技术领域

[0001] 本发明属于钎焊材料领域,具体涉及一种可有效减小母材溶解量的锡基无铅钎料合金。

背景技术

[0002] 铝及铝合金具有比强度高,耐腐蚀性能好,导电导热性良好,机械加工性能好,价格相对低廉等优点,广泛应用于汽车、电子、航空航天等领域。钎焊是铝合金连接方式中重要的一种,钎焊加热温度低,焊接热变形小,焊件的尺寸精度高。随着欧盟RoHS和WEEE指令的实施,钎料无铅化已是全球化的趋势。在一些电子产品中(如铜包铝线的小型变压器)钎焊时应该有效控制母材的溶解量,研究一款针对铝及铝合金钎焊时有效减少母材溶解且界面结合强度较高的无铅锡基钎料是十分必要的。

[0003] 经对技术文献检索发现,钎焊Cu作为母材时,钎料中Cu含量越高,钎焊温度相同时母材的溶解速率越低。因为母材的溶解主要是通过扩散进行的,受浓度梯度影响。同理,钎料中添加合金元素Al可有效减少铝合金钎焊时母材的溶解。但是目前的研究主要是添加微量的Al合金元素从而提高钎料的抗氧化性,如美国专利申请号:No.6361626,在Sn-Zn钎料中Al的添加量为0.002~0.008%,主要是用于提高钎料的抗氧化性,而针对添加高Al含量对铝合金溶解速率的影响尚未有研究及专利文献提及。

[0004] 现有技术中,针对铝及铝合金的软钎焊钎料主要有Sn-Zn和Zn-Al系钎料,Zn与Al固溶度大,在钎焊界面形成固溶层,强化钎焊界面的结合力,但是Zn含量过高会增大钎焊时母材的溶解速度,低Zn($\leq 4\%$)高Al($>0.6\%$)含Bi和Ti合金元素的钎料钎焊铝合金的研究未见有报告。

发明内容

[0005] 针对以上现有技术存在的缺点和不足之处,本发明的目的在于提供一种可有效减小母材溶解量的锡基无铅钎料合金。该钎料钎焊铝及铝合金时能够有效减小母材的溶解,钎焊接头的界面结合良好,钎焊接头强度较高,钎料在铝及铝合金上的润湿铺展性良好,具有良好的钎焊工艺性能,且钎料的成本低。

[0006] 本发明目的通过以下技术方案实现:

[0007] 一种可有效减小母材溶解量的锡基无铅钎料合金,由Sn、Al、Zn、Bi、Ti组成。

[0008] 优选地,所述锡基无铅钎料合金中各组分按质量百分比计,铝含量为0.8%~1.0%,锌含量为3%~4%,铋含量为1.5%~2%,钛含量为0.05%~0.1%,剩余为锡。

[0009] 优选地,所述锡基无铅钎料合金中各组分按质量百分比计,铝含量为1%,锌含量为4%,铋含量为2%,钛含量为0.05%,剩余为锡。

[0010] 优选地,所述锡基无铅钎料合金中各组分按质量百分比计,铝含量为0.8%,锌含量为3%,铋含量为1.5%,钛含量为0.05%,剩余为锡。

[0011] 优选地,所述锡基无铅钎料合金中各组分按质量百分比计,铝含量为0.8%,锌含

量为4%，铋含量为1.5%，钛含量为0.1%，剩余为锡。

[0012] 本发明的原理为：

[0013] Al:Sn-Al二元合金的共晶点为Sn-0.6Al，添加Al合金元素，可降低钎焊时母材的溶解量，依据Dybkov的固态材料在液态中溶解动力学分析可知，相同温度下钎料中的母材合金元素越高，溶解速率越小。但是过高的Al含量会降低钎料的润湿铺展性，富Al相粗化，本发明优选铝含量为0.8%~1.0%。

[0014] Zn:Sn-Zn二元合金的共晶点为Sn-9Zn，Zn与Al的固溶度大，含Zn钎料在钎焊界面形成Al-Zn-Sn固溶体，钎料与Al基体界面结合良好，提高钎焊接头的强度。但是高Zn含量的Sn-Zn抗氧化性差，钎料中有粗大的针状富Zn相，富Zn相耐腐蚀性差，进而降低钎焊接头的耐腐蚀性，应控制钎料中的Zn含量。本发明优选Zn含量为3%~4%。

[0015] Bi:铋是一种低熔点合金元素，添加Bi能够降低熔化钎料的表面张力，降低熔化开始温度，提高钎料的润湿铺展性，但是Bi属于一种硬脆相，添加过量的Bi会使钎料变脆，力学性能下降。本发明优选Bi含量为1.5%~2%。

[0016] Ti:少量的Ti合金元素不与Sn形成金属间化合物，却可以提高前了得抗氧化性，Ti可以细化钎料的显微组织，提高钎料的力学性能。过高的Ti含量会导致钎料的熔点上升，熔程增大，钎料的润湿铺展性反而下降。本发明优选Ti含量为0.05%~0.1%。

[0017] 本发明的锡基无铅钎料合金具有如下优点及有益效果：

[0018] (1) 本发明的钎料在钎焊时母材的溶解量小，且钎焊工艺性能良好。

[0019] (2) 本发明的钎料与母材的界面结合牢固，钎焊接头强度较高。

[0020] (3) 本发明的钎料在钎焊铝及铝合金时具有良好的润湿铺展性。

[0021] (4) 本发明的钎料中不含贵金属元素，钎料的成本低。

[0022] (5) 本发明的钎料适用于钎焊各系铝合金，钎料合金可制备成棒状，条状，丝状，膏状等形式，可用于火焰钎焊，炉中钎焊，回流焊，浸渍钎焊等各种钎焊方法。

附图说明

[0023] 图1为对比例1所得钎料与母材的结合界面的扫描电镜示意图。

[0024] 图2为实施例1所得钎料与母材的结合界面的扫描电镜示意图。

具体实施方式

[0025] 下面结合实施例对本发明作进一步详细的描述，但本发明的实施方式不限于此。

[0026] 对比例1

[0027] 本对比例的一种锡基无铅钎料合金，各组分按质量百分比计，铝含量为1.0%，剩余为锡。其制备方法为：

[0028] 采用原料为纯Sn(99.95%)、Al(99.9%)，按表1成分配置钎料合金500g，放置在坩埚中，电炉熔炼，采用LiCl与KCl共晶盐作为覆盖剂，加热温度700℃，保温30min后，浇注到模具中成型，得到本对比例的锡基无铅钎料合金。

[0029] 对比例2

[0030] 本对比例的一种锡基无铅钎料合金，各组分按质量百分比计，铜含量为0.7%，剩余为锡。其制备方法为：

[0031] 采用原料为纯Sn(99.95%)、Cu(99.95%)，按表1成分配置钎料合金500g，放置在坩埚中，电炉熔炼，采用LiCl与KCl共晶盐作为覆盖剂，加热温度700℃，保温30min后，浇注到模具中成型，得到本对比例的锡基无铅钎料合金。

[0032] 实施例1

[0033] 本实施例的一种锡基无铅钎料合金，各组分按质量百分比计，铝含量为1.0%，锌含量为4.0%，铋含量为2.0%，钛含量为0.05%，剩余为锡。其制备方法为：

[0034] 采用原料为纯Sn(99.95%)、Al(99.9%)、Zn(99.99%)、Bi(99.95%)、Sn-1Ti中间合金，按表1成分配置钎料合金500g，放置在坩埚中，电炉熔炼，采用LiCl与KCl共晶盐作为覆盖剂，加热温度700℃，保温30min，其中每隔10min搅拌一次，浇注到模具中成型，得到本实施例的锡基无铅钎料合金。

[0035] 实施例2

[0036] 本实施例的一种锡基无铅钎料合金，各组分按质量百分比计，铝含量为0.8%，锌含量为3.0%，铋含量为1.5%，钛含量为0.05%，剩余为锡。其制备方法为：

[0037] 采用原料为纯Sn(99.95%)、Al(99.9%)、Zn(99.99%)、Bi(99.95%)、Sn-1Ti中间合金，按表1成分配置钎料合金500g，放置在坩埚中，电炉熔炼，采用LiCl与KCl共晶盐作为覆盖剂，加热温度700℃，保温30min，其中每隔10min搅拌一次，浇注到模具中成型，得到本实施例的锡基无铅钎料合金。

[0038] 实施例3

[0039] 本实施例的一种锡基无铅钎料合金，各组分按质量百分比计，铝含量为0.8%，锌含量为4.0%，铋含量为1.5%，钛含量为0.1%，剩余为锡。其制备方法为：

[0040] 采用原料为纯Sn(99.95%)、Al(99.9%)、Zn(99.99%)、Bi(99.95%)、Sn-1Ti中间合金，按表1成分配置钎料合金500g，放置在坩埚中，电炉熔炼，采用LiCl与KCl共晶盐作为覆盖剂，加热温度700℃，保温30min，其中每隔10min搅拌一次，浇注到模具中成型，得到本实施例的锡基无铅钎料合金。

[0041] 本发明所得锡基无铅钎料合金的钎焊性能测试：

[0042] (1) 钎焊界面测试：在300℃的加热台上，采用铝专用助焊剂钎焊1060铝。图1和图2分别为对比例1和实施例1得到的钎料与母材的结合界面的扫描电镜示意图。

[0043] 从图1和图2中可以看出，采用对比例1的Sn-1Al和实施例1的Sn-1Al-4Zn-2Bi-0.05Ti钎料钎焊界面结合有明显的区别。Sn-1Al钎料钎焊铝合金时，钎料中的Sn沿Al基体中Al的晶界扩散，导致母材在界面结合处出现块状的Al脱落，这些块状的Al导致钎焊界面结合非常薄弱，钎焊接头的抗剪切强度低。而Sn-1Al-4Zn-2Bi-0.05Ti钎料钎焊界面处并没有出现块状的Al脱落，界面结合处凹凸更为明显，可见添加合金元素Zn能够增加母材的溶解，影响钎焊时Sn沿Al晶界扩散，钎焊界面形成了Sn-Zn-Al固溶层，增强的界面结合的强度。

[0044] (2) 铺展面积测试：将钎料制备成0.2g的小块状，1060铝基板经打磨后采用10%NaOH浸泡15s去除表面氧化膜，接着用5%HNO₃中和，再用酒精超声清洗后风干。在铝基板上放置0.2g小块状钎料，滴一滴某商用铝钎焊助焊剂，置于300℃的加热台上60s，采用软件计算铺展面积，结果见表1。

[0045] (3) 采用差示扫描量热仪测钎料合金的熔点及融化区间温度，实验用样品20mg，采

用纯In校准仪器温度,测量时通Ar气保护,升温速率为10k/min,结果见表1。

[0046] 表1无铅钎料合金化学成分及性能

[0047]

组分 实施例	钎料合金化学成分 (wt.%)					钎料的性能		
	Al	Zn	Bi	Ti	余量	铺展面积 /mm ²	母材溶解减薄量 /μm	熔化温度/°C
对比例 1	1.0	0	0	0	Sn	17.71	6.29	228-237
对比例 2	Sn-0.7Cu					34.66	28.47	217
实施例 1	1.0	4.0	2.0	0.05	Sn	38.78	14.57	194-213
实施例 2	0.8	3.0	1.5	0.05	Sn	40.45	10.94	194-219
实施例 3	0.8	4.0	1.5	0.1	Sn	36.12	15.78	194-213

[0048] 由表1结果可以看出,与常用Sn-0.7Cu钎料相比,添加1.0%Al合金元素后,钎料钎焊时母材溶解的减薄量降低了50%以上,有效抑制了钎焊时铝及铝合金母材的溶解。

[0049] 通过添加合金元素Zn、Bi、Ti能够提高Sn-1Al钎料合金的铺展面积100%~120%,使得钎料具有良好的润湿铺展性,具有良好的钎焊工艺性能。这是由于添加4%的Zn和1.5%~2%Bi后,钎料的表面张力降低,钎料的熔点下降,在相同的钎焊温度下(300°C),钎料的润湿铺展性提高;且Ti合金元素能够在钎料的表面富集,形成一层致密的氧化膜,阻碍了钎料的进一步氧化,也提高了钎料在铝合金上的润湿铺展面积。

[0050] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其它的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。

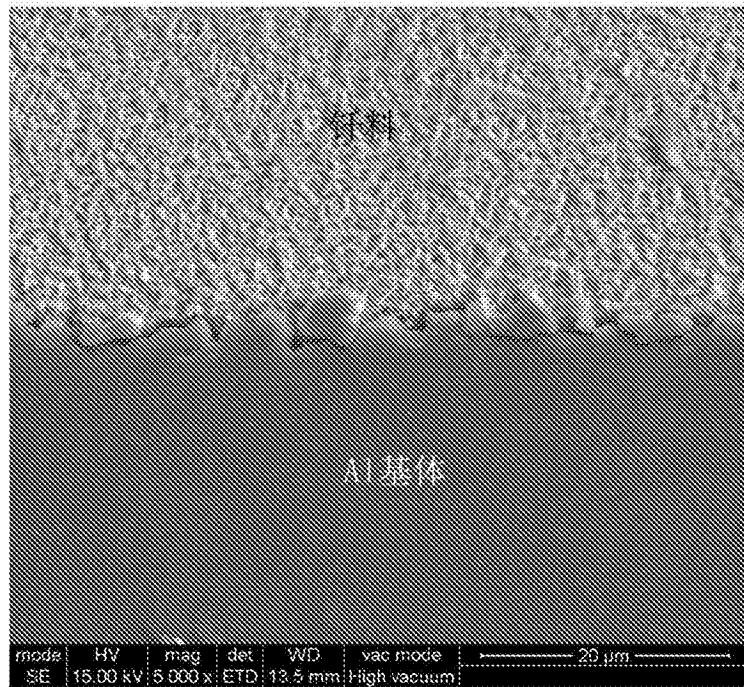


图1

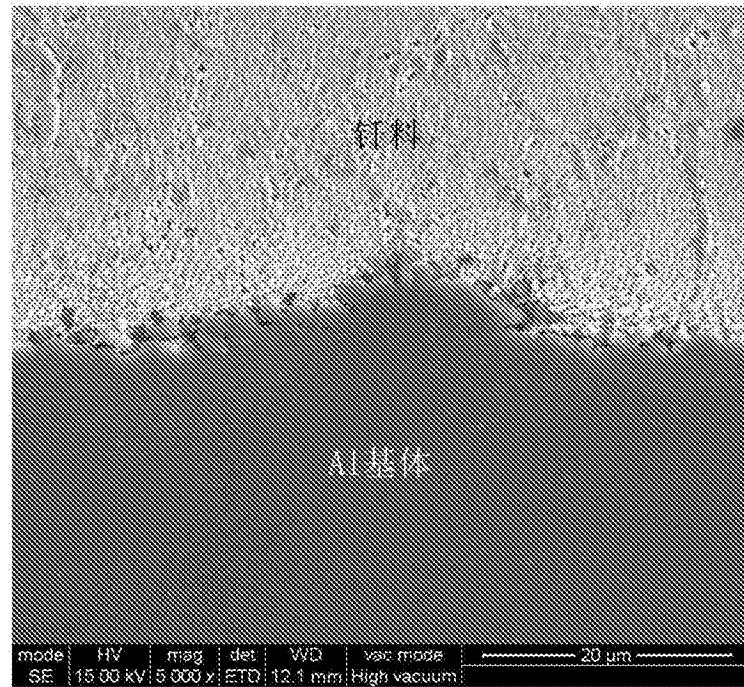


图2