



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102337422 B

(45) 授权公告日 2015. 12. 09

(21) 申请号 201010232451. X

倒数第 1 段 - 第 4 页第 2 段, 第 5 页第 2 段.

(22) 申请日 2010. 07. 21

CN 1482266 A, 2004. 03. 17, 说明书第 2 页倒

数第 1 段 - 第 4 页第 1 段.

(73) 专利权人 中国科学院金属研究所

地址 110016 辽宁省沈阳市沈河区文化路  
72 号

审查员 牛培利

(72) 发明人 洗爱平 杨泽焱

(74) 专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限  
公司 21002

代理人 张志伟

(51) Int. Cl.

C22C 13/00(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1803379 A, 2006. 07. 19, 说明书第 1 页第  
5-7 段.

CN 101223002 A, 2008. 07. 16, 说明书第 3 页

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

一种高温下低熔蚀的无铅搪锡合金的应用

(57) 摘要

本发明属于电子及电器制造领域, 涉及电子及电器元件焊脚表面高温热镀锡(搪锡)所使用的锡基合金, 具体地说是一种 Sn-Ni 基高温下低熔蚀的无铅搪锡合金的应用。合金的化学组成为 Ni0. 1-1. 5%, 第三组元含量为 0. 001-0. 1(第三组元指 Ag, Cu, Si, P, Ge, Al, Ga, Ti 中的一种或几种复合), 其余为 Sn 及不可避免的杂质(以上均按重量百分比)。与普通的锡合金相比, 本发明的优点是该搪锡合金不含重金属铅, 同时在较高的搪锡温度下(300-400℃), 对铜基体的溶蚀速度慢, 可广泛应用于高温条件下各种零件表面的无铅搪锡工艺, 包括 Cu, Fe, Al 以及它们的合金, 特别适用于小尺寸的 Cu 或 Cu 合金表面的高温无铅搪锡工艺。

1. 一种高温下低熔蚀的无铅搪锡合金的应用,其特征是:所述无铅搪锡合金是在工业纯锡中添加 0.6-1.5wt% 的 Ni, 以及抗氧化微量第三组元, 抗氧化微量第三组元的含量为 0.001-0.1wt% ;

该无铅搪锡合金应用于高温条件下各种零件表面的无铅搪锡工艺,包括 Cu, Fe, Al 以及它们的合金;所述高温条件下是指使用温度为 350-400℃。

2. 按权利要求 1 中所述的无铅搪锡合金的应用,其特征是:抗氧化微量第三组元指 Ag, Cu, Si, P, Ge, Al, Ga, Ti 中的一种或几种复合。

3. 按权利要求 1 所述的无铅搪锡合金的应用,其特征是:Ni 含量优选范围为 0.6-1wt%。

4. 按权利要求 1 所述的无铅搪锡合金的应用,其特征是:抗氧化微量第三组元含量的优选范围为 0.005-0.05wt%。

## 一种高温下低熔蚀的无铅搪锡合金的应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于电子及电器制造领域,涉及电子及电器元件焊脚表面高温热镀锡(搪锡)所使用的锡基合金,具体地说是一种 Sn-Ni 基高温下低熔蚀的无铅搪锡合金的应用。

### 背景技术

[0002] 在电子及电器制造工业领域中,以锡基钎料进行软钎焊是最常用的连接技术之一,主要应用于金属与金属之间的电和机械连接。现代工业中,铜是目前最好的导电金属,因此软钎焊主要被用于铜及铜合金的连接。由于在自然条件下放置,铜或铜合金表面存在一层天然的氧化膜,在实际焊接时,熔融的锡基焊料不易在有氧化膜的铜基材表面铺展与润湿。为了克服这一缺点,现代工业一般在电子元件制造工艺中添加一道焊脚表面镀锡工艺来解决,铜或铜合金表面镀锡后,熔融的锡焊料在镀锡表面的润湿性大为提高,由此保证了后续母材具有良好的可焊性。

[0003] 目前,铜或铜合金的表面镀锡工艺主要有电镀或热浸镀两种,后者工业上也称搪锡。一般而言,电镀工艺相对比较复杂,其不但要求待镀零件有良好的表面准备,精确控制的电镀条件,而且还要有一定的镀后处理;此外,电镀废液的排放还涉及高额的废水处理成本,特别是目前世界各主要工业国相继提高了排放标准,因此电镀锡的生产成本有大幅上升的趋势。作为对比,搪锡工艺相对比较简单,它是将铜基体(铜丝、铜片等)直接浸入高温熔融的锡或锡合金,通过固/液界面反应,待表面沾上一层锡后,迅速从高温熔融的锡取出,凝固后形成表面热镀锡层。这种工艺一般不需要后续的表面处理,也没有电镀废水排放的问题,因此是一种节能减排工艺。随着国家对环境污染问题的逐渐重视,可以预见,将来在本领域,高温搪锡工艺将具有很强的技术竞争力。

[0004] 传统的热搪锡合金主要是锡铅共晶合金(Sn63%-Pb37%),其熔点为 $183^{\circ}\text{C}$ ,由于这种合金的原料成本较低和共晶合金本身的流动性良好,因而曾被工业界广泛使用。近年来,由于世界各国政府对电子及电器工业中使用重金属铅而导致环境污染问题的重视,世界各国相继对电子及电器工业中使用重金属铅进行了限制或禁止。经过大量的科学研究工作,目前工业界已开发一些无铅合金替代原先的锡铅共晶合金。例如,对于在 Cu 基体上搪锡,主要以 Sn-Cu 合金为代表,目前常用的无铅合金是共晶或过共晶的锡铜合金,含铜量为 0.7wt%-4wt%,其中合金元素铜的主要作用是在高温搪锡时减少铜基体的液态锡中的溶解速度,其依据的科学原理是一种固体金属在接近自身饱和溶解度的熔体中,由于固/液界面的溶解平衡而不易被再溶解。

[0005] 采用共晶或过共晶的锡铜无铅合金进行热搪锡作业时遇到的一个主要问题是对搪锡温度的限制,根据铜-锡二元相图,Sn-Cu 共晶点为 $227^{\circ}\text{C}$ (含 Cu0.7wt%),当温度升高时,铜在锡中的饱和溶解度将急剧升高,当搪锡温度达到 $300^{\circ}\text{C}$ 时,铜在锡中的饱和溶解度已接近 4%,而温度达到 $400^{\circ}\text{C}$ 时,铜在液态锡中的饱和溶解度将接近 8%,由于大量的铜溶解于液态锡中,增大过共晶合金的熔体粘度,后者又急剧降低合金本身的液体流动性,由此对搪锡作业造成很大困难,因此铜含量不宜过高。而对铜含量较高的 Sn-4% Cu 合金而

言,搪锡温度不宜超过 300℃,否则铜基体在液态锡中的溶解速度将急剧上升。

[0006] 然而,电子及电器工业中经常需要在超过 300℃的高温下进行搪锡作业,特别是一些表面带有漆包线的细铜丝表面搪锡,生产中要求细铜丝在不去除表面漆膜的情况下直接进行表面搪锡,以减少相关的工艺环节,节省生产成本。生产实践表明,漆包线表面的漆膜一般要求浸入 350-400℃高温的热锡中才能迅速去除,因此有关工业要求合金的搪锡温度提高到这一温度范围,以满足生产上直接进行表面搪锡的技术要求,提高生产高效率。然而正如前所述,当搪锡温度升高时,由于铜在锡中的饱和溶解度也将急剧升高,在 350-400℃高温范围,Sn-4% Cu 合金已远低于其饱和溶解度,这时铜的溶解速度将迅速增加。在此条件下,对一些直径较细的铜丝而言,搪锡过程中,浸入时间的控制必须十分严格,时间太短,表面漆膜尚未脱除,铜丝表面尚未粘锡,而时间稍长,由于铜的高速溶解,铜丝已在熔融锡中完全溶解,两者均造成搪锡失败。因此,如何有效减少高温下铜在熔融锡合金中的溶解度是目前高温搪锡工艺中迫切要解决的技术关键之一。

### 发明内容

[0007] 为了克服高温搪锡过程中铜在液态锡中快速溶解的问题,本发明提供一种新的可供高温搪锡的低熔蚀无铅锡基合金。

[0008] 本发明的主要技术方案是:

[0009] 一种高温下低熔蚀的无铅搪锡合金,通过在工业纯锡中添加少量的镍,形成 Sn-Ni 基合金,由于合金中含有少量的镍,它有效减少高温下铜在锡中溶解速度,从而易于实现工业上对高温热搪锡的技术需求。

[0010] 所述的高温下低熔蚀的无铅搪锡合金,以 Sn-Ni 合金为基本组成,添加少量第三组元为抗氧化添加剂,其合金的重量百分比组成为:

[0011] Ni 0.1-1.5% (优选范围 0.3-1%);

[0012] 第三组元 0.001-0.1% (优选范围 0.005-0.05%);

[0013] Sn 及不可避免的杂质 余量。

[0014] 本发明中,所述的第三组元指 Ag, Cu, Si, P, Ge, Ga, Al, Ti 中的一种或两种以上的组合,在几种第三组元组合的情况下,其总量不超过其成份规定的浓度范围。

[0015] 本发明提供的高温搪锡合金可以选择一种普通的熔炼技术进行冶炼,当合金充分熔化并搅拌均匀后即可铸锭冷却,获得合金产品。

[0016] 本发明的技术原理如下:

[0017] 本发明通过对铜在高温熔融锡中的溶解动力学研究发现,铜在液态锡中的溶解可分为两个基本过程,当铜浸入高温液态锡中时,首先在界面形成一层铜-锡金属间化合物(在低于 415℃情况下,首先形成  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ,而高于 415℃时固-液界面上形成  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ )。然后,这层金属间化合物再进一步溶解到液态锡中。两个过程交替进行直至铜全部溶解。根据对这一溶解动力学过程的认识,本发明在液态锡中添加少量的镍,当铜浸入熔融液态锡合金时,液态中溶解的镍首先偏析到液/固界面,并形成一层镍-锡金属间化合物 ( $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ ),这层新的金属间化合物隔离了铜-锡金属间化合物,使之不能与液态锡的接触,而实际与液态锡接触的是镍锡金属间化合物。由于镍锡金属间化合物比铜锡金属间化合物稳定,而不易被液态锡溶解。因此,铜或铜合金在这种 Sn-Ni 合金中的溶解速度就有效地被抑制了。根据

这一原理,当镍的添加量不足时,其不能偏析于固 / 液界面,形成连续的保护层,从而不能有效地抑制高温下铜在液态锡中的快速溶解,而当镍的添加量过多时,会在液态锡中形成固态的镍锡化合物颗粒,影响液态合金的粘度和流动性,如前所述,差的液态合金流动性将严重影响搪锡的工艺性能。

[0018] 本发明的技术优点是:

[0019] 1、本发明不含有重金属铅,是一种环保型的无铅合金;

[0020] 2、本发明合金可在较高的搪锡温度(350-400℃)下使用,在此温度范围,漆包线表层漆膜易于被氧化去除;由于合金元素有效抑制了铜在高温液态锡中溶解速度,因此工业上可实现在带漆包线的铜丝不经表面除漆而直接进行高温搪锡的目的,后者将有可能大幅度降低搪锡工艺的生产成本。

[0021] 3、与普通的锡合金相比,本发明对铜基体的溶蚀速度慢,可广泛应用于高温条件下各种零件表面的无铅搪锡工艺,包括 Cu, Fe, Al 以及它们的合金,特别适用于小尺寸的 Cu 或 Cu 合金表面的高温无铅搪锡工艺。

### 具体实施方式

[0022] 实施例 1:

[0023] 按重量百分比计,配制 Ni 0.5%, Ag 0.01%, Ga 0.01%, Si 0.005%, 其余为 Sn 的 Sn-Ni 合金,选择一种普通的熔炼技术将工业纯 Sn 熔化,然后加入已按重量百分比称好的各种合金元素,待其充分溶解在液态 Sn 中后,搅拌均匀并铸锭备用。

[0024] 取该合金置于一敞口坩埚中,用马弗炉加热熔化,并升温至 400℃保温 30 分钟,使液态 Sn 合金温度均匀化。取一段带漆包线的细铜丝( $\Phi 0.6\text{mm}$ ),将一端浸入预先准备好的钎剂中,取出除去多余的钎剂,然后浸入已准备好的液态 Sn 基合金中,2 分钟后铜丝表面已搪上一层 Sn,将其在液态 Sn 中浸泡 5 分钟,取出测量铜丝的直径为 0.5mm,可见铜丝在该 Sn 基合金溶解速度相对较低,直接搪锡取得了良好的效果。

[0025] 实施例 2:

[0026] 按重量百分比计,配制 Ni 1.0%, Cu 0.03%, Ge 0.02%, 其余为 Sn 的 Sn-Ni 合金,采用与实施例 1 相同的实验方法,在 400℃直接搪锡,取得了良好的效果。

[0027] 实施例 3:

[0028] 按重量百分比计,配制 Ni 0.3%, P 0.02%, 其余为 Sn 的 Sn-Ni 合金,采用与实施例 1 相同的实验方法,在 350℃直接搪锡,取得了良好的效果。

[0029] 实施例 4:

[0030] 按重量百分比计,配制 Ni 0.5%, Al 0.005%, 其余为 Sn 的 Sn-Ni 合金,采用与实施例 1 相同的实验方法,在 360℃直接搪锡,取得了良好的效果。

[0031] 实施例 5:

[0032] 按重量百分比计,配制 Ni 0.4%, Ag 0.03%, Ti 0.003%, 其余为 Sn 的 Sn-Ni 合金,采用与实施例 1 相同的实验方法,在 370℃直接搪锡,取得了良好的效果。

[0033] 实施例 6:

[0034] 按重量百分比计,配制 Ni 0.6%, Si 0.005%, P 0.01%, 其余为 Sn 的 Sn-Ni 合金,采用与实施例 1 相同的实验方法,在 380℃直接搪锡,取得了良好的效果。