

EDX 分析无铅钎料 (SnAgCu 系列) 中常规元素成分

EDX-056

摘要: 随着电子电气环保要求的普及, 无铅钎料在环保电子电气产品生产中得到了广泛的使用。无铅钎料中的元素组成, 会影响到熔化温度及流动性等物理性能, 在 GB/T 20422-2018《无铅钎料》中对无铅钎料的化学成分作出了规定。本文使用 EDX-7000 对无铅钎料 (SnAgCu 系列, 包含 Sn、Sn-Ag、Sn-Cu、Sn-Ag-Cu) 的常规元素成分进行了分析实验, 结果显示分析元素检测下限满足《无铅钎料》标准限值要求, 主要组成元素 Ag 和 Cu 的短期分析稳定性优于 0.4%。焊锡生产样主要元素的分析结果与光电直读光谱仪分析结果一致性好, 可应用于无铅钎料 (SnAgCu 系列) 的型号筛选分析判定。

关键词: 无铅焊锡 成分分析 能量色散型 X 射线荧光分析仪

无铅钎料是以锡元素为主要化学成分, 铅含量不大于 0.07% (wt) 的软钎料, 广泛应用于线路中电子元器件的焊接连接。无铅钎料产品包括锭、板、条、丝、粉、膏等多种形态。GB/T 20422-2018《无铅钎料》对无铅钎料的型号、熔化温度范围、化学成分做出了规定。化学成分包含了主要组成元素成分范围, 限量元素种类和限量值。无铅钎料的牌号命名中包含了主要组成元素及含量比例, 如牌号 $\text{Sn}_{98.5}\text{Ag}_1\text{Cu}_{0.5}$ 无铅钎料 (SnAgCu 系列包含 Sn、Sn-Ag、Sn-Cu、Sn-Ag-Cu, 文中下记相同) 系列的限量元素种类为 Bi、Sb、Zn、Pb、Ni、Fe、As、Al、Cd。

《无铅钎料》标准中 SnAgCu 系列组成元素和

限量元素的含量范围: Ag 0.2%~4.2%、Cu 0.3%~6.5%、 $\text{Bi} \leq 0.1\%$ 、 $\text{Sb} \leq 0.1\%$ 、 $\text{Zn} \leq 0.001\%$ 、 $\text{Pb} \leq 0.07\%$ 、 $\text{Ni} \leq 0.01\%$ 、 $\text{Fe} \leq 0.02\%$ 、 $\text{As} \leq 0.03\%$ 、 $\text{Al} \leq 0.001\%$ 、 $\text{Cd} \leq 0.002\%$ 、杂质 $\leq 0.2\%$ 。无铅钎料在电子电气行业被广泛使用, 电子电气生产商通常配置有 X 射线荧光光谱仪, 用于法规有害元素的筛选分析, 为扩大 EDX 的应用范围, 拓展 EDX 的分析性能, 使用岛津 EDX-7000 型 X 射线荧光光谱仪, 对无铅钎料 (SnAgCu 系列) 化学成分分析进行了分析实验, 结果显示 EDX 可以用于无铅钎料 (SnAgCu 系列) 的型号筛选分析判定。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 EDX-7000 能量色散型 X 射线荧光分析仪。



图 1 EDX-7000

1.2 分析条件

氛围: 大气
靶材: Rh
电压: 50 kV
DT: 30%

准直器: 10 mm
滤光片: None、4#、5#
电流: Auto
分析时间: 100 s

1.3 实验样品

实验用到无铅焊锡标准样品、无铅焊锡生产样品，部分样品的参考图片见图 1。



图 2 焊锡样品

1.4 样品前处理

块状样品分析面需要经过车削出新鲜的平整面；不规则丝状样品需要压片；粉状、膏状样品需要加热制成块状样品，必要时进行压片处理。样品分析面应为洁净平整面，必要时表面打磨处理。处理后的样品直接放置在仪器室的测试位进行分析。

■ 结果与讨论

2.1 工作曲线

参考 GB/T 20422-2018《无铅钎料》标准中 SnAgCu 系列关于元素化学成分的规定，创建无铅钎料可分析元素的分析工作组。对设置分析元素的分析条件参数进行优化，使用无铅焊锡标准样品制作分析元素的工作曲线，分析元素中 PbLa 对 AsKa、CuKaESC 对 FeKa 的重叠干扰（如图 3），工作曲线中采用 dj 校正，分析元素的工作曲线如图 4 所示。

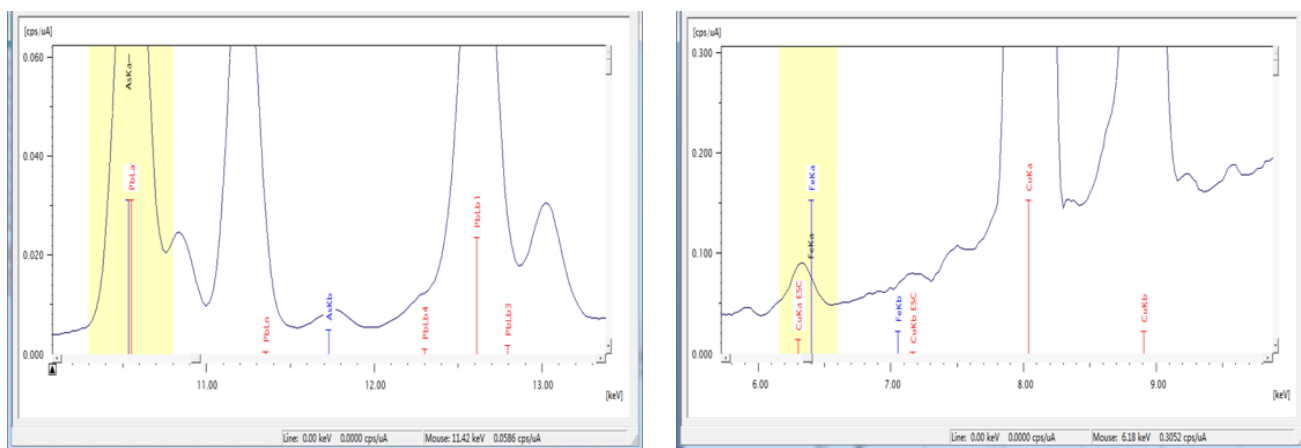


图 3 元素谱峰重叠干扰

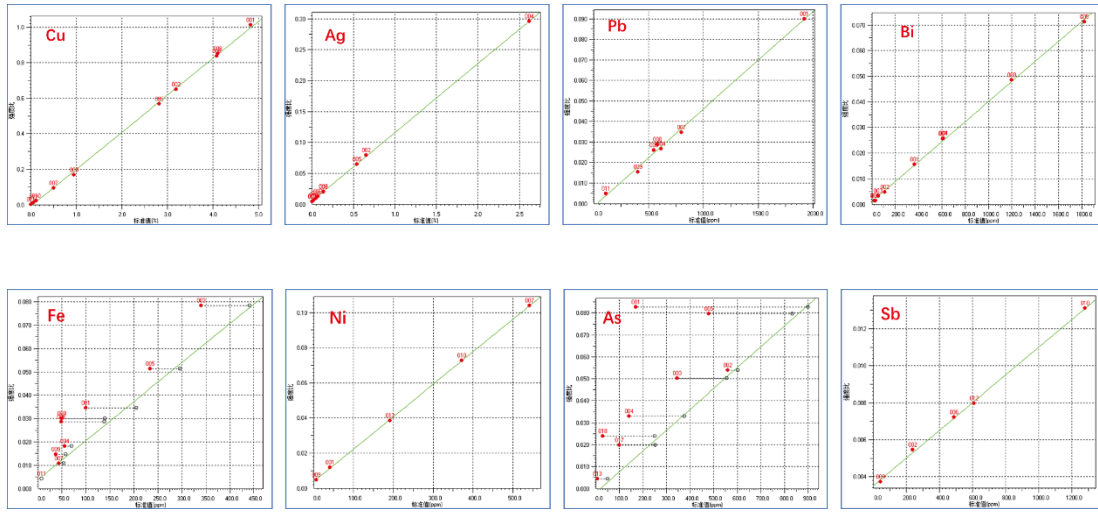


图 4 工作曲线

2.2 检出下限

使用纯度高的锡合金样品,连续分析 10 次,计算分析元素测试值的标准偏差,取 3 倍的标准偏差为检测下限,下表列出了分析元素的检测下限。

表 1 检测下限

单位: $w_t / \%$

元素	Cu	Ag	Pb	Bi	Fe	Ni	As	Sb
LLD	0.0015	0.0171	0.0011	0.0014	0.0026	0.0028	0.0007	0.0166

由于锡合金中 Sn 为主量, AgKa 受到 SnKaESC 拖尾峰重叠干扰、SbKa 受到 SnKa 拖尾峰重叠干扰,影响到 Ag 和 Sb 的检测下限。分析元素的检测下限,能够满足《无铅钎料》中化学成分限值的要求。

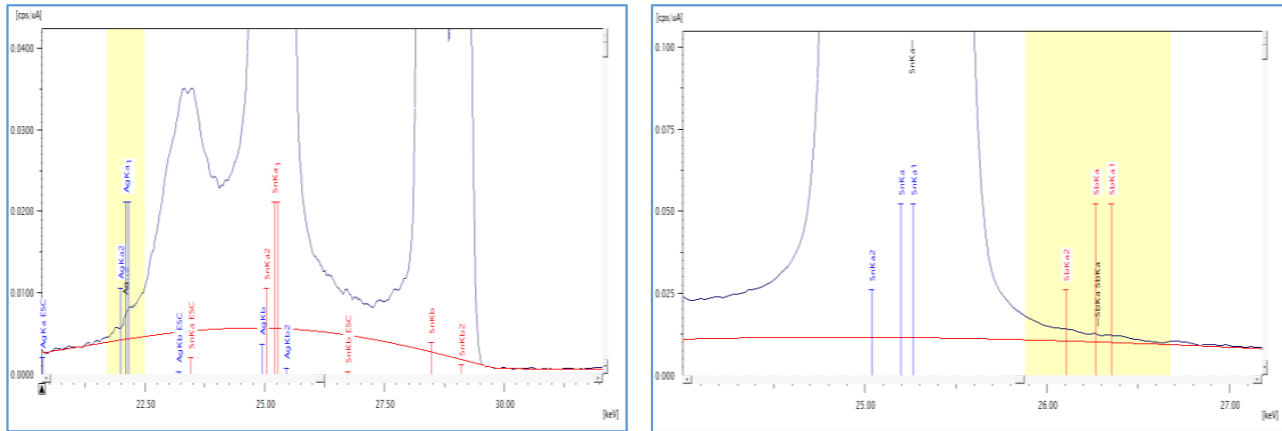


图 5 谱峰重叠影响

2.3 分析稳定性

采用《无铅钎料》标准中 SnAgCu 系列微量化学成分限值附近含量的合适样品,使用校准后的工作曲线连续测试 10 次,统计测试结果的 RSD 值结果如表 2。

表 2 稳定性分析结果

单位: $w_t / \%$

元素	Ag	Cu	As	Bi	Sb	Pb	Fe	Ni
AVE	2.3069	0.5246	0.0095	0.0638	0.1334	0.0598	0.0202	0.0122
Std	0.0100	0.0022	0.0004	0.0010	0.0062	0.0007	0.0010	0.0005
RSD (%)	0.4	0.4	4.5	1.5	4.7	1.1	5.1	4.3

上表显示, 含量在无铅钎料化学成分限值附近的样品, 分析元素的稳定性测试指标 RSD 值在 5.1% 以下, 主要组成元素 Ag 和 Cu 的 RSD 值优于 0.4%。

2.4 分析准确性

从生产工厂生产线取不同型号的无铅焊锡样品, 同时使用光电直读光谱仪分析的结果作为参考值。使用 EDX-7000 校准后的工作曲线分析无铅焊锡样品的成分, 统计 EDX-7000 分析结果, 并与光电直读光谱仪参考分析结果进行比较, 结果比较如表 3。

表 3 分析结果准确性

单位: $w_t / \%$

样品名称	检测项目	Ag	Pb	Cu	As	Fe	Sb	Bi	Ni
007 (SnCu)	参考值	0.0014	0.0091	0.71	0.0007	0.0014	0.0060	0.0003	0.0004
	分析值	N.D.	0.0078	0.66	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	误差	—	0.0013	0.05	—	—	—	—	—
105 (SnAgCu)	参考值	1.03	0.0083	0.55	0.0011	0.0010	0.0110	0.0044	0.0008
	分析值	1.02	0.0079	0.54	N.D.	N.D.	N.D.	0.0046	N.D.
	误差	0.01	0.0004	0.01	—	—	—	-0.0002	—
100 (Sn)	参考值	0.0036	0.0078	0.0019	0.0008	0.0011	0.0056	0.0012	0.0018
	分析值	N.D.	0.0066	0.0020	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	误差	—	0.0012	-0.0001	—	—	—	—	—
0307 (SnAgCu)	参考值	0.28	0.0089	0.73	0.0000	0.0020	0.0070	0.0537	0.0006
	分析值	0.30	0.0104	0.73	N.D.	N.D.	N.D.	0.0589	N.D.
	误差	-0.02	-0.0015	0.00	—	—	—	-0.0052	—
305 (SnAgCu)	参考值	2.79	0.0082	0.46	0.0006	0.0028	0.0087	0.0059	0.0008
	分析值	2.69	0.0065	0.51	N.D.	N.D.	N.D.	0.0069	N.D.
	误差	0.01	0.0017	-0.04	—	—	—	-0.0010	—

注: N.D. 表示低于检出下限。

EDX-7000 分析无铅焊锡 (SnAgCu 系列) 的成分结果表明, 主要组成元素 Ag、Cu 分析值与光电直读光谱仪参考结果分析比较, 主要元素分析结果一致好。

2.5 结果讨论

岛津能量色散型 X 射线荧光光谱仪 EDX-7000, 分析无铅钎料 (SnAgCu 系列) 中的 Ag、Cu、Pb、As、Bi、Sb、Ni、Fe 等元素, 分析元素检测下限能满足《无铅钎料》标准限值要求。分析限值附近含量样品的短期稳定性, 统计 RSD 值优于 5.1%。EDX-7000 分析无铅焊锡样品的主要组成元素 Ag、Cu, 分析值与光电直读光谱仪参考分析结果一致性良好, 可适用于无铅钎料型号的筛选分析判定。

■ 结论

利用岛津能量色散型 X 射线荧光光谱仪 EDX-7000，分析无铅钎料成分，具有分析速度快、分析过程无损、无环境污染负担，分析过程简单的优点。使用工作曲线法分析准确度更好，分析结果稳定，可应用无铅钎料（SnAgCu 系列，包含 Sn、Sn-Ag、Sn-Cu、Sn-Ag-Cu）成分的分析，用于无铅钎料的型号筛选分析判定。

岛津应用云

