

# 合金元素 Cr, Al 对 Sn-Ag-Cu 基无铅钎料高温抗氧化和润湿性的影响\*

刘 静\*, 张富文, 徐 骏, 杨福宝, 朱学新

(北京有色金属研究总院国家有色金属复合材料工程技术研究中心, 北京 100088)

摘要: 研究了少量合金元素 Cr, Al 对 Sn-3.0Ag-0.5Cu (305) 无铅钎料高温抗氧化性的影响。钎料在液态下的表面颜色变化以及热重分析表明, Cr, Al 能明显改善 305 合金钎料的抗氧化性能。通过合金元素 Cr, Al 的抗氧化机制和 X 射线衍射分析得出: Al 和 Cr 在钎料表面形成致密氧化膜, 形成“阻挡层”, 抑制了钎料的氧化。同时也比较了合金元素 Cr, Al 对 305 钎料润湿性能的影响, 结果表明: 单独加 Al 不利于钎料的铺展, 少量的 Cr 和 Al 同时加入对钎料的铺展没有太大的影响。实验证实: Cr 和 Al 的共同作用明显提高了 Sn-3.0Ag-0.5Cu 钎料的高温抗氧化性, 同时对钎料的润湿性也没有恶化作用。

关键词: 合金元素; Sn-3.0Ag-0.5Cu; 无铅钎料; 抗氧化性; 润湿性

中图分类号: TN604 文献标识码: A 文章编号: 0258-7076(2006)01-0016-05

锡铅(Sn-Pb)钎料具有较低的熔点、良好的性价比以及易获得性, 成为低温钎料中最主要的焊料已有悠久的历史。由于 Pb 易溶于含氧的水中, 污染水源, 破坏环境, 对人的身体造成极大的危害。因此开展无铅焊料的研究非常重要。

经过近年来的不断研究和挑选, 在综合考虑钎料的性能、工艺、可靠性、成本和资源等诸多因素的基础上, 人们对无铅钎料研究的重点主要集中在 Sn-Ag, Sn-Zn, Sn-Bi, Sn-Cu 和 Sn-Ag-Cu 系上。目前, 应用比较广泛的是 Sn-Ag, Sn-Cu 和 Sn-Ag-Cu 系无铅钎料。其中 Sn-Ag-Cu 被认为是最能取代传统 Sn37Pb 钎料的无铅钎料。它具有良好的力学性能、焊接性能以及较大成分范围的熔化温度都接近三元共晶温度, 在生产和制备上有很好的可控性。如欧盟推荐的 Sn-3.8Ag-0.7Cu、美国 NEMI 推荐的 Sn-3.9Ag-0.6Cu 以及日本 JEITA 推荐的 Sn-3.0Ag-0.5Cu 无铅钎料。但是, 这些合金钎料的组织较粗大, 抗氧化性及耐腐蚀性较差, 焊接过程中产生大量的浮渣, 特别是应用在波峰焊中甚为严重。为此, 人们试图通过合金化途径来改善钎料的抗氧化性, 如在 Sn-Ag-Cu 中加入了 Fe, Co, Ni 等元素来改善<sup>[1-2]</sup>。最近, 有文献报道了加入少量 Ti,

Cr, Al 等元素的 Sn-Zn 无铅钎料抗氧化性的研究<sup>[3]</sup>。本文对 Sn-Ag-Cu, Sn-Ag-Cu-Cr, Sn-Ag-Cu-Al, Sn-Ag-Cu-Cr-Al 合金钎料进行了抗氧化性和润湿性的研究, 分析了 Cr, Al 对 Sn-Ag-Cu 无铅焊料的作用。

## 1 实 验

### 1.1 合金钎料的配制

采用中频感应炉熔炼 SnAg20, SnCu10 中间合金。将熔炼的中间合金和要添加的合金元素按一定比例配合置于可控温的电阻炉中熔炼, 熔炼时通氩气保护防止氧化, 熔炼过程中不断搅拌, 以利于合金的均匀化。熔炼好的合金浇注后, 在 350 ℃ 条件下重熔, 浇注所需形状样品。试样制备所用各元素纯度如下: Sn ≥ 99.99%; Ag ≥ 99.99%; Cu ≥ 99.9%; Cr ≥ 99.9%; Al ≥ 99.9%。本实验所配制的钎料合金及成分见表 1 所示。

### 1.2 合金钎料对比实验

1.2.1 液态合金表面颜色的对比实验 250 ℃ 条件下, 观察液态钎料在不同加热时间下的颜色变化, 并用数码相机进行了实时近距离拍照记录。

\* 收稿日期: 2005-04-30; 修订日期: 2005-06-09

基金项目: 国家 863 高技术研究发展计划资助项目(2003AA3Z1420)

作者简介: 刘 静(1980-), 男, 四川邛崃人, 硕士研究生; 研究方向: 无铅微电子连接材料

\* 通讯联系人(E-mail: ljnust991621@163.com)

表 1 各合金钎料成分和实测含量

Table 1 Ingredient and actual composition of solder alloys

代号	合金成分	实测元素含量( % 质量分数 )			
		Ag	Cu	Cr	Al
Y1	Sn-3.0Ag-0.5Cu	2.90	0.49	-	-
Y2	Sn-3.0Ag-0.5Cu-1.0Cr	2.90	0.48	0.25	-
Y3	Sn-3.0Ag-0.5Cu-0.1Al	2.85	0.48	-	0.03
Y4	Sn-3.0Ag-0.5Cu-1.0Cr-0.1Al	2.88	0.47	0.26	0.04

钎料放于紫铜板上，将紫铜板连同钎料置于可控温的加热板上加热保温。

1.2.2 热重分析( TGA )对比实验 取 0.1 g 左右的钎料进行恒温条件下的热重( TGA )对比实验。实验采用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 小坩埚，保证钎料熔化后能够基本保持球状。仪器型号：TGA2050；灵敏度：< 0.1 μg；气氛：空气；升温速度：10 ℃·min<sup>-1</sup>；恒温温度：250 ± 1 ℃；保温时间：100 min。由于钎料中各组成元素不会与除氧气外其他气体反应，所以钎料的氧化增重用 TGA 来分析。

1.2.3 XRD 分析 将 250 ℃恒温下氧化 10 h 后的钎料薄片进行 XRD 分析。仪器管压：36 kV；电流 20 mA，Cu 靶。

1.2.4 润湿性测试 将 0.2 ± 0.001 g 钎料放在纯度为 99.9%，尺寸为 30 mm × 30 mm × 2 mm 紫铜片上，在 250 ℃恒温电热板上保温 90 s，空冷后测量其铺展面积。实验前，铜片用砂纸细磨后，再用丙酮擦洗去除油污和在 10% HCl 中浸蘸 5 s 去除表面氧化膜，再用去离子水充分冲洗。助焊剂为 CR221U(美国 Alpha 公司生产)。用数码相机对冷

却后的铺展样品拍照，用专用图像处理软件进行铺展面积的计算。实验结果均为 3 次实验的平均值。实验方法参照了国标 GB/T 3131-2001。

2 结果与讨论

2.1 合金元素 Cr, Al 对 Sn-Ag-Cu 钎料高温条件下颜色变化的影响

由文献[6]中所报道，根据光学和薄膜色泽的物理原理，当金属氧化膜厚度与入射光波长成一定倍数时，由于入射光与反射光的干涉，氧化膜会呈现特定的色泽，这种色泽会随着氧化膜厚度的变化而有规律的变化。当膜比较厚时，金属光泽将消失，光亮镜面将变模糊而呈现灰色。所以根据液态钎料氧化膜颜色的变化可以直观估计氧化膜的厚度和定性比较氧化的程度。图 1 为各合金钎料在 250 ℃条件下不同加热时间的颜色变化照片。每一张照片中从左到右依次为 Y1, Y2, Y3, Y4。

从图 1 中可以直观的看到，Sn-3.0Ag-0.5Cu 液态钎料颜色随着加热时间的延长，表面颜色发生了很大的变化，刚一熔化时颜色就开始发黄，进而颜色逐渐失去光泽，变得模糊，最终液态金属表面变为黑色；钎料中加入 Cr 后，可以明显的看出：液态钎料的表面颜色一直保持光泽，特别是加入少量的 Al 后，钎料能在高温下长时间保持光亮的镜面，明显提高了 Sn-3.0Ag-0.5Cu 钎料的高温抗氧化性。

2.2 热重分析( TGA )

液态钎料表面颜色观察只能定性地分析钎料的抗氧化性，为了定量地分析 Cr, Al 合金元素对 Sn-3.0Ag-0.5Cu 高温抗氧化性的影响，在相同的

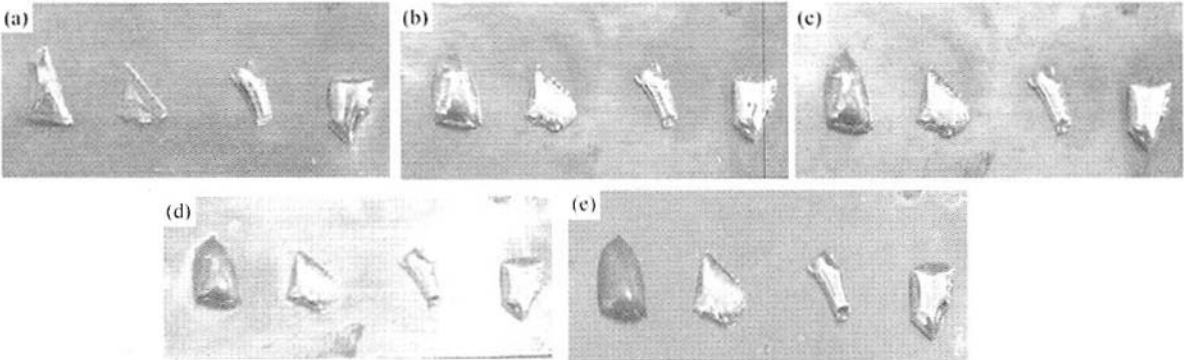


图 1 各合金钎料在 250 ℃条件下不同加热时间的颜色变化  
(a) 熔化前；(b) 熔化开始 2 min 后；(c) 5 min 后；(d) 0.5 h 后；(e) 1 h 后

Fig.1 Color changes of various solders surface at 250 ℃ with different times

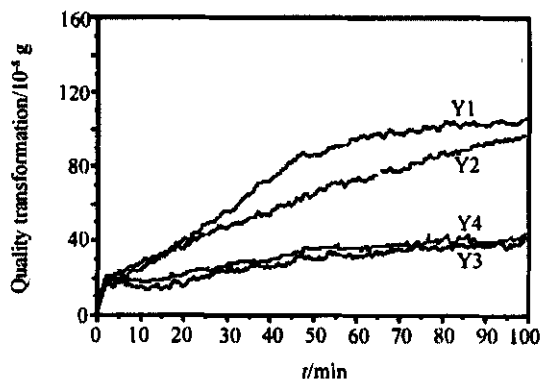


图2 在 250 °C 下各种合金的 TGA 曲线

Fig.2 TGA curves of various solders at 250 °C

$Y_1 \sim Y_4$ : Sn-3.0Ag-0.5Cu, Sn-3.0Ag-0.5Cu-1.0Cr, Sn-3.0Ag-0.5Cu-0.1Al, Sn-3.0Ag-0.5Cu-1.0Cr-0.1Al

条件下做了 4 种合金的热重分析,图 2 所示为 4 种合金的 TGA 曲线。由图可知 Cr, Al 的添加能明显提高 Sn-3.0Ag-0.5Cu 钎料的高温抗氧化性能,Al 的作用更为显著。

### 2.3 合金元素 Cr, Al 的抗氧化性原理及分析

合金元素 Cr, Al 的抗氧化性机制可根据金属氧化的热力学和动力学来判断。

利用 Ellingham 图( $\Delta G^0-T$  图)<sup>[4]</sup>,可以直接比较各金属氧化物之间的热力学稳定性。在同一温度下,两金属氧化物之间的  $\Delta G^0$  值相差越大,表明热力学稳定性相差越大,图中  $\Delta G^0$  越负,表明此氧化物越稳定。如 500 K 时,  $4\text{Cu} + \text{O}_2 = 2\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\Delta G^0 = -210 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $4/3\text{Cr} + \text{O}_2 = 2/3\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\Delta G^0 = -650 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $4/3\text{Al} + \text{O}_2 = 2/3\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\Delta G^0 = -950 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。从  $\Delta G^0$  表明 Cr, Al 的氧化物比 Cu 好, Al 最好,当合金中同时存在 Cr 和 Al 时, Al 优先选择性氧化,且还能还原  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 。因此从热力学角度看 Cr 和 Al 都是很好的高温抗氧化元素。

从金属氧化动力学来看,其氧化机制很复杂,但 Pilling 与 Bedworth<sup>[4]</sup>两人最先注意到金属氧化膜的完整性和致密性,并提出金属原子与其氧化物分子的体积比(习惯上称为 PBR),作为氧化膜致密性的判据。金属体积与其氧化物体积之比为:

$$\text{PBR} = V_{\text{ox}}/V_{\text{M}} = (M \cdot d_{\text{o}})/(n \cdot d_{\text{ox}} \cdot A)$$

式中  $M$  为氧化物的分子量;  $d_{\text{o}}$  为金属的密度;  $d_{\text{ox}}$  为金属氧化物的密度;  $A$  为金属的原子量;  $n$  为氧化物分子中金属原子数目。

当  $\text{PBR} < 1$ ,主要是碱金属与碱土金属,氧化物不能完全覆盖金属表面,称为开豁性金属,氧化膜不具抗氧化保护性;  $\text{PBR} \geq 1$ ,此金属可形成完整致密的和具有抗氧化保护性氧化膜;  $\text{PBR} >> 1$ ,由于体积比过大,氧化膜中内应力大。当应力超过了氧化膜的结合强度,氧化膜开裂与剥落,剥落处露出金属表面,因此,这类金属不具有抗氧化保护性,特别是在循环条件下。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的  $\text{PBR} = 2.02$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的  $\text{PBR} = 1.28$ ,因此 Cr 和 Al 的氧化物具有很高的致密性和很好的抗氧化作用。

为了确定个合金的氧化膜的物相,进一步验证 Cr 和 Al 的抗氧化机制,对 250 °C 条件下长时间氧化后的 4 种钎料进行了 X 射线衍射分析,结果见图 3。由图 3 可知,在钎料 Y1 表面形成有氧化物  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,在钎料 Y2 表面形成的氧化物主要是  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,在钎料 Y3 表面形成的氧化物主要是  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,而在钎料 Y4 表面形成的氧化物有  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

根据金属高温氧化理论<sup>[5]</sup>,金属的氧化首先是氧化初期氧与金属发生化学反应生成一层单分子氧化膜,其后是以电化学反应实现的膜的生长。当形成密实的连续氧化膜后,氧化过程的继续进行取决于界面反应速度和参加反应物质通过氧化膜的扩散速度。在氧化初期起主导作用的是界面反应;随着氧化膜的增厚,反应物质的扩散速度成为氧化速度的控制因素。所以通过选择性氧化生成稳定、致密的保护性氧化膜和减少氧化膜晶格缺陷的浓度是改善合金抗氧化性的有效途径。

综上所述,根据金属氧化的热力学、动力学以及实验分析,合金元素 Cr 和 Al 都能提高 Sn-3.0Ag-0.5Cu 钎料的高温抗氧化性。且氧化机制都是在钎料表面形成一层致密的氧化膜,好比一层“阻挡层”阻止氧向液态钎料内部扩散。

### 2.4 合金元素 Cr, Al 对钎料润湿性的影响

对于钎料来说,能否与基板形成较好的浸润,是能否顺利地焊接的关键。如果一种合金不能浸润基板材料,完全不具有可焊性,即使其力学性能很优越,也不能用作焊料。钎料的可焊性检验,主要包括铺展面积,铺展率,浸润角,浸润时间和附着力等指标。本实验测试钎料与铜板的铺展面积。如图 4 所示:4 种钎料合金在铜片上的铺展情况。从图上看, Y2 和 Y4 的表面不如 Y1 和 Y3

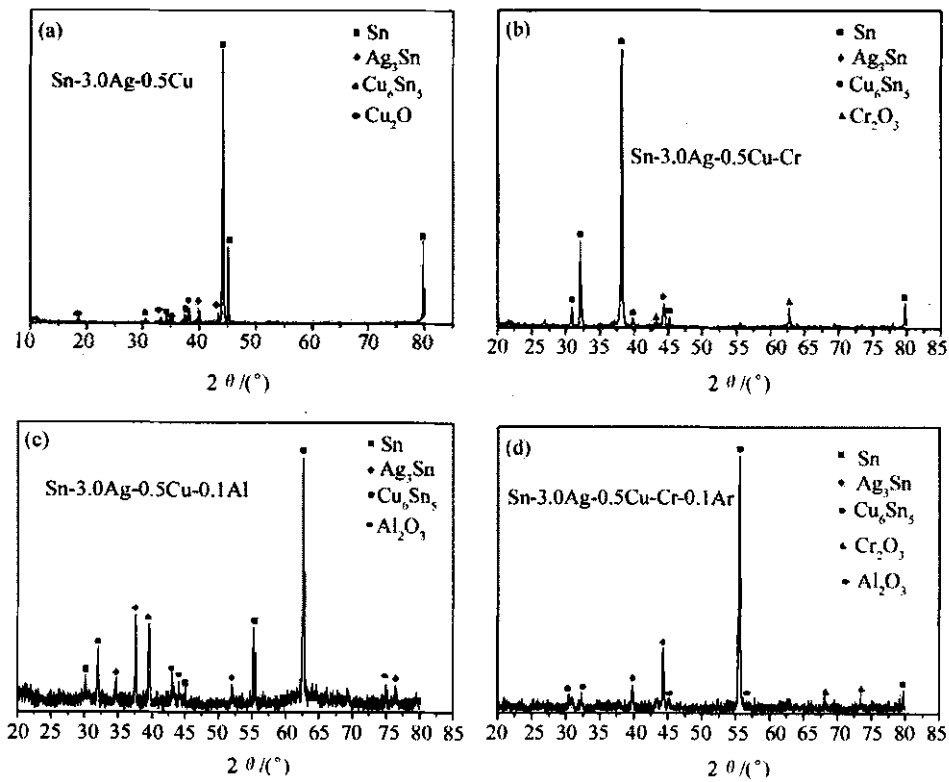


图3 各钎料在 250 ℃ 氧化后的 XRD 曲线

( a ) Sn-3.0Ag-0.5Cu ; ( b ) Sn-3.0Ag-0.5Cu-1.0Cr ; ( c ) Sn-3.0Ag-0.5Cu-0.1Al ; ( d ) Sn-3.0Ag-0.5Cu-1.0Cr-0.1Al

Fig.3 X-ray diffraction curves of various solders after oxidation at 250 °C

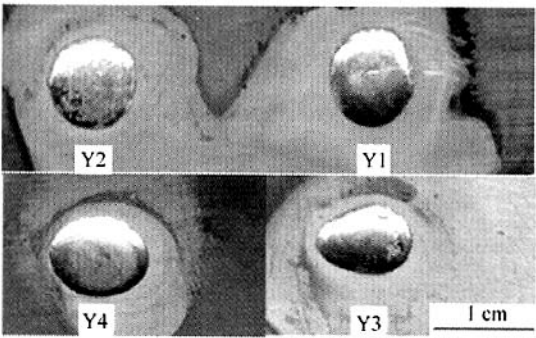


图4 各合金钎料在铜片上的铺展情况

( Y1 ) Sn-3.0Ag-0.5Cu ; ( Y2 ) Sn-3.0Ag-0.5Cu-1.0Cr ; ( Y3 ) Sn-3.0Ag-0.5Cu-0.1Al ; ( Y4 ) Sn-3.0Ag-0.5Cu-1.0Cr-0.1Al

Fig.4 Spread of various solders on copper

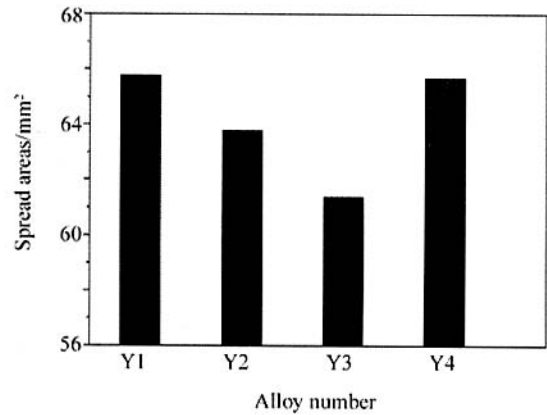


图5 各合金钎料的铺展面积比较

Fig.5 Spread areas of various solders

的光亮,主要是由于 Y2 和 Y4 中含有合金元素 Cr , Cr 所形成的氧化物太致密,冷却过程中由于膜内应力过大的作用使得表面起皱;加入 Al 后,由于 Al 优先 Cr 氧化,并且 Al 的氧化膜致密且不产生过大的内应力,因此表面较光亮,光滑。各自的铺展面积见图 5 所示。由于 Cr , Al 氧化膜致密的原因,表面张力较大,所以相应的铺展面积小于 Sn-3.0Ag-0.5Cu 钎料。大小顺序为 : Y1 > Y4 > Y2 > Y3。

3 结 论

添加合金元素 Cr , Al 有效提高了 Sn-3.0Ag-0.5Cu( 305 )无铅钎料高温抗氧化性。钎料在液态下的表面颜色变化以及热重分析表明 : Al , Cr 能改善 305 合金钎料的抗氧化性能,特别是 Al 非常明显

的提高了钎料的抗氧化性。X 射线衍射分析证实 Al 和 Cr 在钎料表面形成致密氧化膜,成为“阻挡层”,抑制了钎料的氧化。各钎料的润湿结果表明:单独加 Al 不利于钎料的铺展,少量的 Cr 和 Al 同时加入对钎料的铺展没有太大的影响。

#### 参考文献:

[1] Moon K W, Boettinger W J, Kattner U R, et al. Experimental and thermodynamic assessment of Sn-Ag-Cu solder alloy [J]. Journal of Electronic Materials, 2000, 29(10): 1122.

[2] Yu D Q, Zhao J, Wang L. Improvement on the microstructure stability, mechanical and wetting properties of Sn-Ag-Cu lead-free solder with the addition of rare earth elements [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 376(1-2): 70.

[3] 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, 2104, 11(11): 11.

[4] 李铁藩. 金属高温氧化和热腐蚀 [M]. 北京:化学工业出版社, 2003. 30.

[5] 陈鸿海. 金属腐蚀学 [M]. 北京:北京理工大学出版社, 1995. 19.

[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, 11(11): 11.

## Effect of Alloying Elements Cr, Al on High-Temperature Oxidation Resistance and Wettability of Sn-Ag-Cu Based Lead-Free Solder

Liu Jing<sup>\*</sup>, Zhang Fuwen, Xu Jun, Yang Fubao, Zhu Xuexin ( *National Engineering Technology Research Center for Non-Ferrous Metals Composites, General Research Institute for Non-Ferrous Metals, Beijing 100088, China* )

**Abstract:** The effect of alloying elements Cr, Al on the oxidation resistance of Sn-3.0Ag-0.5Cu lead-free solder at high temperature was studied. The changes of solders surface color at high temperature and TGA indicate that adding Al and Cr can significantly improve the oxidation resistance of Sn-3.0Ag-0.5Cu lead-free solder. The anti-oxidation mechanisms and XRD of alloying elements Cr, Al were further analysed, indicating that Al and Cr are concentrated at the surface of the solder and form a layer of dense oxide scale, which act as an oxidation barrier,

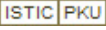
**Key words:** alloying elements; Sn-3.0Ag-0.5Cu; lead-free solder; anti-oxidation; wettability

prevent the solders from further oxidation. The effect of Cr, Al alloying elements on the wettability of Sn-3.0Ag-0.5Cu solder were compared and the results indicate that Al alone worsens the wettability of solder, but both Cr and Al in small quantities do not have effect on the wettability of Sn-3.0Ag-0.5Cu solder. It is concluded that Cr and Al in common improve the oxidation resistance of Sn-3.0Ag-0.5Cu solder at high temperature and do not deteriorate the wettability of solder.

## 影响

作者: [刘静](#), [张富文](#), [徐骏](#), [杨福宝](#), [朱学新](#), [Liu Jing](#), [Zhang Fuwen](#), [Xu Jun](#), [Yang Fubao](#), [Zhu Xuexin](#)

作者单位: [北京有色金属研究总院国家有色金属复合材料工程技术研究中心](#), 北京, 100088

刊名: [稀有金属](#) 

英文刊名: [CHINESE JOURNAL OF RARE METALS](#)

年, 卷(期): 2006, 30(1)

被引用次数: 4次

## 参考文献(6条)

1. [Moon K W](#); [Boettinger W J](#); [Kattner U R](#) [Experimental and thermodynamic assessment of Sn-Ag-Cu solder alloy](#)[外文期刊] 2000(10)
2. [Yu D Q](#); [Zhao J](#); [Wang L](#) [Improvement on the microstructure stability, mechanical and wetting properties of Sn-Ag-Cu lead-free solder with the addition of rare earth elements](#)[外文期刊] 2004(1-2)
3. [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](#)[期刊论文]-[电子元件与材料](#) 2004(11)
4. [李铁藩](#) [金属高温氧化和热腐蚀](#) 2003
5. [陈鸿海](#) [金属腐蚀学](#) 1995
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](#)[期刊论文]-[电子元件与材料](#) 2004(11)

## 本文读者也读过(9条)

1. [黄惠珍](#), [黄起森](#), [彭曙](#), [周浪](#), [Huang Huizhen](#), [Huang Qisen](#), [Peng Shu](#), [Zhou Lang](#) [添加Ag对Sn-9Zn无铅钎料合金性能的影响](#)[期刊论文]-[特种铸造及有色合金](#) 2006, 26(3)
2. [薛松柏](#), [禹胜林](#) [微米Sn-Ag-Cu-RE粉体材料的制备与表征](#)[期刊论文]-[焊接学报](#) 2004, 25(6)
3. [王凤江](#), [钱乙余](#) [无铅钎料/Cu界面间金属学行为研究](#)[会议论文]-2002
4. [张富文](#), [刘静](#), [杨福宝](#), [胡强](#), [贺会军](#), [朱学新](#), [徐骏](#), [石力开](#), [ZHANG Fu-wen](#), [LIU-Jing](#), [YANG Fu-bao](#), [HU Qiang](#), [HE Hui-jun](#), [ZHU Xue-xin](#), [XU Jun](#), [SHI Li-kai](#) [新型Sn-Ag-Cu-Cr无铅焊料合金的研究](#)[期刊论文]-[电子元件与材料](#) 2005, 24(11)
5. [毛唯](#), [李晓红](#), [谢永慧](#) [采用含Zr钎料钎焊定向凝固Ni<sub>3</sub>Al合金IC10](#)[会议论文]-2001
6. [Li Chengdong](#), [Zhu Xuexin](#), [Shi Likai](#) [Microstructural Characterization of Novel Ni-Containing Nd-Fe-B Strips by Strip Casting](#)[期刊论文]-[稀土学报\(英文版\)](#) 2006, 24(1)
7. [余春](#), [肖俊彦](#), [陆皓](#) [1.0%Zn, Ni对Sn-3.5Ag/Cu界面反应及化合物生长的影响](#)[会议论文]-2007
8. [赵文东](#), [徐骏](#), [张少明](#), [赵新明](#), [朱学新](#) [FeMn基粉末触媒性能及金刚石合成实验研究](#)[会议论文]-2010
9. [王红](#), [张于贤](#) [关于液态Sn-Ag-Cu钎料润湿性能的实验研究](#)[会议论文]-2007

## 引证文献(4条)

1. [栗慧](#), [卢斌](#), [王娟辉](#) [微量稀土元素对Sn3.0Ag0.5Cu无铅焊料合金组织与性能的影响](#)[期刊论文]-[热加工工艺](#) 2011(9)
2. [卢斌](#), [栗慧](#), [王娟辉](#), [朱华伟](#), [焦羨贺](#) [稀土Er对Sn-3.0Ag-0.5Cu无铅焊料合金组织与性能的影响](#)[期刊论文]-[中国有色金属学报](#) 2007(4)
3. [张莎莎](#), [张亦杰](#), [马乃恒](#), [王浩伟](#) [Sn-Ag-Cu系无铅焊料性能研究进展](#)[期刊论文]-[热加工工艺](#) 2010(1)
4. [栗慧](#) [波峰焊无铅钎料的抗氧化研究进展](#)[期刊论文]-[常州工学院学报](#) 2010(1)

本文链接: [http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical\\_xyjs200601004.aspx](http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_xyjs200601004.aspx)