



Ag-Au-Cu 合金表面张力的理论计算

唐义洲^{1,2}, 黄 灿^{1,2}, 丁石润^{1,2}, 黄福祥^{1,2}, 涂 坚^{1,2}, 王远强³, 钟明君^{1,2}

(1. 重庆理工大学 材料科学与工程学院, 重庆 400054;
2. 重庆理工大学 重庆市模具重点实验室, 重庆 400054;
3. 重庆理工大学 药学与生物工程学院, 重庆 400054)

摘要: 表面张力对于材料而言是一种关键性的性质, 该性能在液态金属和合金的成分设计领域有着十分重要的地位, 其对铸造以及键合丝键合时金属凝固过程中表面是否开裂、焊接后焊接处的微观形貌有着决定性的影响。使用 Butler 模型和 Toop 模型分别计算金银铜及其对应二元合金在熔融状态下的表面张力并与实验值进行对比, 从而为金银键合丝的成分设计起到一定的指导作用。结果表明: 采用 Butler 模型和 Toop 模型计算出二元以及三元合金的表面张力与实验值相差较小。在 1381 K 下, Ag-Au-Cu 三元合金表面张力随 Au 和 Cu 含量变化介于 0.89392~1.32471 N/m 之间, 表面张力随 Ag 或者 Cu 含量增加呈现单调减小或单调增大的趋势。

关键词: Ag-Au-Cu 合金; 表面张力; Butler 模型; Toop 模型

文章编号: 1004-0609(2020)-03-0595-09

中图分类号: TG146.1

文献标志码: A

在电子器件的键合封装中, 人们普遍采用键合金丝、键合银丝、键合铝丝以及键合铜丝等作为引线键合材料, 其中键合银丝以其优异的性能和较低的成本价格正逐渐取代键合金丝在高端领域中的地位。但是, 随着半导体器件的发展, 人们在半导体器件生产行业中对半导体器件封装的键合丝提出了更高的要求, 因此, 研究新型的键合丝就显得迫切的需要。从半导体等电子器件的失效方面看, 目前在电子器件中影响其使用性能的一项关键性因素则是键合系统的可靠性。根据相关文献研究^[1], 键合丝的可靠性与键合丝的形成无空气球性能有着直接的联系, 而形成无空气球性能的难易则与键合丝的表面张力有关, 因此, 在进行新型键合丝的成分设计时键合丝的表面张力是需要考虑的一项关键性因素。

新型键合丝材料的传统研发方式是通过大量的实验以及测试, 探索出加入不同合金元素时键合丝的性能变化趋势, 从而得到符合相关性能需求的合金成分配比。目前, 采用仪器测量表面张力的方法已经十分成熟包括悬滴法^[2]、静滴法^[3]以及毛细管上升法^[4]等, 但是采用这类方法不仅实验周期长、成本较高, 往往还不能准确地揭露加入合金元素时键合丝性能的演变

规律。因此, 采用理论计算不同温度和成分下键合丝合金在液态下的表面张力, 研究温度和成分对键合丝材料表面张力的影响, 以此指导成分设计和相关的实验对新型键合丝的研发和性能改善。

目前, 国内外采用热力学模型对二元以及三元液态合金表面张力进行预测的研究已经十分广泛, 其中以 Butler 模型^[5-7]和 Toop 模型^[8-11]为代表。这两种方法有着计算误差较小方法较为简便等特点, 为合金表面张力的研究做出了贡献。但是值得注意的是目前的研究主要集中于 Ti、Fe、Al 等常见的金属合金材料, 对含金银的二元以及三元合金材料表面张力的预测研究还相对较少。此外由于金与银两种金属为贵金属元素, 对含金银的三元合金表面张力的实验检测成本较高, 这导致相关的表面张力值十分有限并不能形成一个完整的体系。因此, 从理论上对 Ag-Au-Cu 三元合金表面张力进行预测具有重要的研究意义。本文作者首先采用 Butler 模型预测计算二元 Ag-Au、Ag-Cu 以及 Au-Cu 合金的表面张力, 并在此基础之上采用 Toop 模型计算 Ag-Au-Cu 三元合金在一定成分比例下的表面张力, 研究温度以及成分对键合丝表面张力的影响, 为键合丝的成分设计起到一定的指导作用, 对降低金

基金项目: 国家重点研究发展计划资助项目(2016YFB0402602); 重庆市博士后科研项目特别资助(Xm2017049); 中国博士后科学基金资助项目(2017M621661); 重庆市巴南区科技计划资助项目(2018TJ07); 重庆市新型高端研发机构资助项目(CSTC2018(C)XXYFJG0004)

收稿日期: 2019-03-22; 修订日期: 2019-06-24

通信作者: 黄 灿, 副教授, 博士; 电话: 15823223041; E-mail: cquthc@cqu.edu.cn

银键合丝的研发周期节省研究成本具有重要意义。

1 Butler 模型计算二元合金表面张力

1.1 理论模型

根据热力学理论, BUTLER^[12]提出将液态合金的表面看成由两种不同的相组成, 即表面相和内部体相两个部分。在此基础上假设表面相的内部成分与体相的成分在热力学上达到了平衡, 那么基于热力学的相关参数, 液态合金的表面张力可以表示为

$$\sigma = \sigma_i + \frac{RT}{S_i} \ln \frac{X_i^S}{X_i^B} + \frac{1}{S_i} (G_i^{E,S} - G_i^{E,B}) \quad (i=1, 2, 3, \dots, n) \quad (1)$$

式中: σ_i 和 σ 分别为在 T 温度下纯组元 i 和合金溶液的表面张力; R 为理想气体常数; T 为温度; S 和 B 分别代表表面相和体相, S_i 代表组元 i 的比表面积; X_i^S 和 X_i^B 分别为组元 i 在表面相和体相中的摩尔百分比分数; $G_i^{E,S}$ 和 $G_i^{E,B}$ 分别代表组元 i 在表面相和体相中的偏摩尔超额吉布斯自由能。

其中组元 i 的体相的偏摩尔超额吉布斯自由能可以通过该组元的偏摩尔吉布斯自由能得到, 其表达式为

$$G_i^E = G^E + (1 - X_i) \frac{\partial G^E}{\partial X_i} \quad (2)$$

其中相互作用参数可以通过应用 Pandat 拟合相关合金的相图得到并以 Redlich-Kister^[13]多项式的形式表示。而组元 i 表面相的偏摩尔超额吉布斯自由能与其体相的偏摩尔超额吉布斯自由能存在一定关系^[14-16],

即

$$G_i^{E,S}(T, X_i^S) = \beta \times G_i^{E,B}(T, X_i^B) \quad (3)$$

式中: 系数 β 为半经验参数, 其值取决于表面相和体相中的原子配位数比例。一般情况下假设我们将液态金属看为密堆结构, 那么体相中原子的最近邻原子数为 12, 而表面相中最近邻原子数为 9。因此, 体相的配位数为 12, 而表面相的配位数为 9, 那么系数 β 取值为 0.75。但是由于原子之间存在原子驰豫的作用, TANAKA 等^[16]和 DOGAN 等^[17]在计算时取值为 0.83。一般在计算液态金属表面张力情况下该系数的范围在 0.75 到 0.83 之间比较合适。

1.2 计算参数

通过相关文献^[18-20], 我们得到了以 Redlich-Kister 多项式表示的 Au-Ag、Ag-Cu 和 Au-Cu 合金的超额吉布斯自由能的计算公式, 其函数表达式如表 1 所示。

此外, 在本次计算中所需的纯金属的密度、液态下的表面张力以及相对分子质量等相关数据则如表 2 所示。

1.3 结果与讨论

根据表面张力的定义以及袁章福等的理论^[23], 液态金属的表面张力与金属原子之间的相互作用有着密切的联系, 因此液态合金的表面张力与成分种类、成分含量、液态合金的温度以及压强等因素有关。由于在实际键合丝成分设计中压强对键合丝的表面张力影响较小, 主要影响因素为成分以及温度, 因此, 本文作者将采用 Butler 模型计算液态合金 Ag-Au、Ag-Cu 和 Au-Cu(其中前者为基体元素, 后者则为合金元素)在一定温度不同成分下的表面张力以及在 10% 合金元

表 1 Ag-Au、Ag-Cu 和 Au-Cu 的超额吉布斯自由能表达式

Table 1 Expressions of excess Gibbs free energy of Ag-Au, Ag-Cu and Au-Cu

System	G^E	Ref.
Ag-Au	$(-16402+1.14T)x_1x_2$	[18]
Ag-Cu	$[17384.37-4.46438T+(1660.74-2.31516T)(x_1-x_2)]x_1x_2$	[19]
Au-Cu	$[-28230+3T+(3200+2T)(x_1-x_2)+(3900-5T)(x_1-x_2)^2]x_1x_2$	[20]

表 2 Ag、Au 和 Cu 的表面张力、密度和相对原子质量数据

Table 2 Data of surface tension, density and relative atomic mass of Ag, Au and Cu

Pure Metal	$\rho_i / (\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3})$ ^[21-22]	$\sigma_i / (\text{N} \cdot \text{m}^{-1})$ ^[23]	$M_i / (\text{g} \cdot \text{m}^{-1})$
Au	$17.4-1.1(T-1065) \times 10^{-3}$	$17.4-11(T-1064-273)$	107.86
Ag	$9.15-7.1(T-962) \times 10^{-4}$	$9.15-7.4(T-962-273)$	196.97
Cu	$1130-0.23(T-1085-273)$	$8.02-0.000609(T-1084-273)$	63.55

素含量比不同温度下的表面张力, 探讨合金成分、种类以及合金温度对表面张力的影响。为键合丝的成分设计提供一定的依据, 从而减少键合丝设计的周期以及成本。

1.3.1 成分对表面张力的影响

通过 Butler 理论计算出的表面张力只是理想情况或者近似条件下的值, 因此, 在实际情况中由于各种因素的影响理论计算出的液态合金的表面张力与实验检测出的结果会存在一定的误差。为了证明 Butler 模型以及公式可以用于计算金银键合丝的表面张力并对实验起一定指导作用, 作者首先采用 Butler 模型理论计算了在一定温度和成分比下 Ag-Au 和 Ag-Cu 二元合金的表面张力并与相应温度对应成分下的实验值进行对比, 其结果如表 3 和 4 所示。

表 3 1381 K 下 Ag-Au 合金表面张力的计算值与实验值

Table 3 Calculated and experimental values of surface tension of Ag-Au alloy at 1381 K

x_{Au}	Surface tension/(N·m ⁻¹)			
	Calculated	Experiment 1 ^[24]	Experiment 2 ^[25]	Error/%
0.2	0.939	0.920	0.970	2.07(3.2)
0.324	0.96507	0.9475		1.85
0.4	0.98635		1.005	1.86
0.6	1.01079		1.075	5.97
0.686	1.05505	1.035		1.94
0.8	1.08622		1.1175	2.8

表 4 1373 K 下 Ag-Cu 合金表面张力计算值与实验值

Table 4 Calculated and experimental values of surface tension of Ag-Cu alloy at 1373 K

x_{Cu}	Surface tension/(N·m ⁻¹)			
	Calculated	Experiment 3 ^[26]	Experiment 4 ^[27]	Error/%
0.1	0.90872	0.950	0.910	4.35(0.14)
0.3	0.92426	0.965	0.930	4.22(0.62)
0.4	0.96463		0.950	1.54
0.5	0.9911	0.990	0.970	0.11(2.18)
0.7	1.06418	1.030		3.32
0.9	1.19407	1.180		1.19

从表 3 和 4 中可以看出, 采用 Butler 模型计算出的二元合金表面张力值与实验值之间的误差相差不大, 误差在 10% 以内。其中在 1381 K 下, Ag-Au 合金表面张力的误差为 1.85%~5.97%, Ag-Cu 二元合金

在 1373 K 下表面张力与实验之间的误差则为 0.11%~4.35%。结果表明: 本文所采用的 Butler 模型可以用于计算并预测金银二元合金的表面张力, 并对键合丝的成分设计起到一定的指导作用。而实验与理论的误差则可以从以下几个方面进行解释: 1) 在实际检测中所采用的合金并不是理想的合金, 其中会含有一定量的杂质元素。这些杂质元素将会对实验的检测结果产生一定的影响; 2) 较高的温度环境对检测仪器的精度有一定的影响; 3) 根据袁章福等^[23]的理论, 在实际测量表面张力的过程中, 测量表面张力的方法也会对测量的结果有一定的影响。例如: 对接触角近似为零(即润湿性较好)的体系应该采用分离方法, 反之润湿性较差的体系则应该采用如静滴法这一类圆滑接触的方法。

图 1 所示为 Ag-Au、Ag-Cu 以及 Au-Cu 二元合金在 1381 K 下的表面张力计算曲线。从图 1 中可以看出, 随着合金元素 Au 或 Cu 成分含量的增加, 3 种合金表面张力的变化趋势; 随着 Cu 和 Au 元素的加入, Ag-Au 和 Ag-Cu 的表面张力都呈现增大的趋势。此外, 随着 Cu 元素的加入, Au-Cu 二元合金表面张力也出现了增大的趋势。但是值得注意的是, 在合金元素 Au 或 Cu 成分含量较少时(即合金含量小于 70%)向 Ag 中加入 Au 元素对表面张力的增大效果要好于向其中加入 Cu 的效果; 反之, 当大于 70% 时, 加入 Cu 的效果好于加入 Au 的。该现象可以从表面张力与超额吉布斯自由能关系上进行解释。根据 Butler 公式, 在该模型中表面张力将会由公式后两项因素决定, 而其中倒数第二项的影响远远小于最后一项的影响, 因此, 二元液态合金的表面张力变化趋势主要由最后一项公式 $\frac{1}{S_i}(G_i^{\text{E,S}} - G_i^{\text{E,B}})$ 决定。对于 Ag-Au 二元合金而言, 由

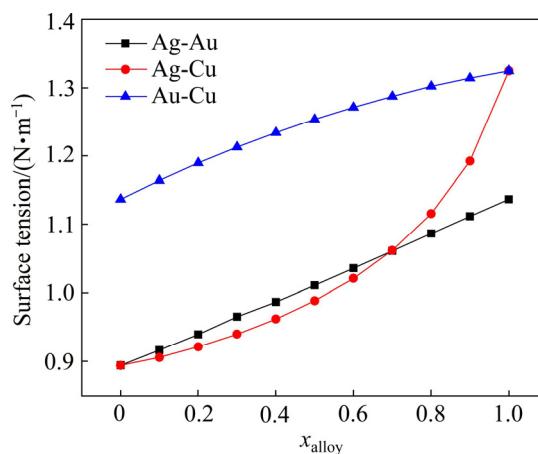


图 1 Ag-Au、Ag-Cu 以及 Au-Cu 二元合金表面张力变化曲线

Fig. 1 Surface tension curves of Ag-Au, Ag-Cu and Au-Cu binary alloys

于 Ag 与 Au 原子结构相近其合金将会在液态时形成完全固溶体，因此，其超额吉布斯自由能较小，合金表面张力将近似遵循于混合法则变化。而对于 Ag-Cu 二元合金，由于 Ag 与 Cu 的相互作用较强，在液态下将会出现短程有序排布，其超额吉布斯自由能呈现正偏差且偏差较大，这将导致最后一项为负值且数值较大，因此，其表面张力将相对于理想溶液呈现负偏差且偏差较大。在上述原因的共同作用下，Ag-Au 和 Ag-Cu 二元合金表面张力增长趋势出现了反常的现象。

图 2 所示为 Ag-Au、Ag-Cu 以及 Au-Cu 三种二元合金中表面相 Ag 含量随加入的合金元素 Au 或 Cu 含量的变化趋势。从图 2 中可以看出，在 Ag-Au 和 Ag-Cu 二元合金中，由于 Ag 的表面张力较小，合金元素 Ag 将会向合金表面偏析。而在 Au-Cu 二元合金中，由于 Au 相较于 Cu 表面张力较小，Au 原子则会向液态合金表面偏析。此外值得注意的是，在 Ag-Au 二元合金中，Ag 原子的偏析程度相比于 Ag-Cu 二元合金中 Ag

原子的偏析程度要小一些，我们认为该现象与二元合金中两种金属元素原子结构的差距大小有密切的联系。对于 Ag-Au 合金而言 Ag 与 Au 元素在元素周期表中都为同一主族元素，两种结构差距较小，而 Ag-Cu 合金中 Ag 与 Cu 不为同一主族元素原子结构差距较大，因此，在两种二元合金中，Ag 原子向表面的偏析程度不一致。该结论与 XIAO 等^[28]在研究合金元素对 Ni 合金表面张力的影响中所得出的结论一致。其认为表面张力较小的元素将偏聚于液态合金表面，此外元素偏聚的程度与原子的原子半径以及原子的自由电子数有关，两种元素的差距越大其偏析的现象越明显。

1.3.2 温度对表面张力的影响

由于实际键合丝的成分设计中是在基体金属中加入少量的合金元素，因此在本次研究中作者将探讨加入 10% 时合金元素时，3 种二元合金表面张力随成分的变化趋势，其结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出，在加入 10% 合金元素时三种二元合金表面张力随成分变化的趋势都近似为线性变化的趋势。该现象可以从热力学进行解释。

根据 Gibbs-Duhem 关系式^[29]，对于二元合金而言其液态下表面张力可以表示为

$$\left(\frac{\partial \sigma_0}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_P = \left[\frac{\partial (\Delta \gamma)}{\partial T} \right]_P = -\varphi_2 (S_2^g - S_2^\alpha) \quad (3)$$

若不考虑压力对液态合金表面张力的压力效应，则可以假设：

$$\left(\frac{\partial \sigma_0}{\partial T} \right)_P = \frac{\partial \sigma_0}{\partial T} \quad (4)$$

因此，联立式(3)和(4)可以得出

$$\left(\frac{\partial \sigma_0}{\partial T} \right)_P = \frac{\partial \sigma_0}{\partial T} + \varphi_2 (S_2^g - S_2^\alpha) \quad (5)$$

式(5)即液态合金在一定条件下表面张力的表达式。在式(5)中，等号右边第一项代表二元液态合金结构随温度变化导致的表面张力变化，第二项表示外部气体在液体表面的吸附熵项。其中，第一项将导致二元液态合金表面张力随温度上升而减小，而后一项将导致二元液态合金表面张力随温度上升而增大。此外，上述两项均为一次变化项，因此，二元液态合金表面张力随温度变化为一次线性变化。

对于 Ag-Au、Ag-Cu 以及 Au-Cu 二元合金而言，在一定条件下其表面张力随温度变化主要由结构因素起主要作用。因此，对于三种二元合金而言，其表面张力随温度上升而减小并近似为一次线性函数变化。

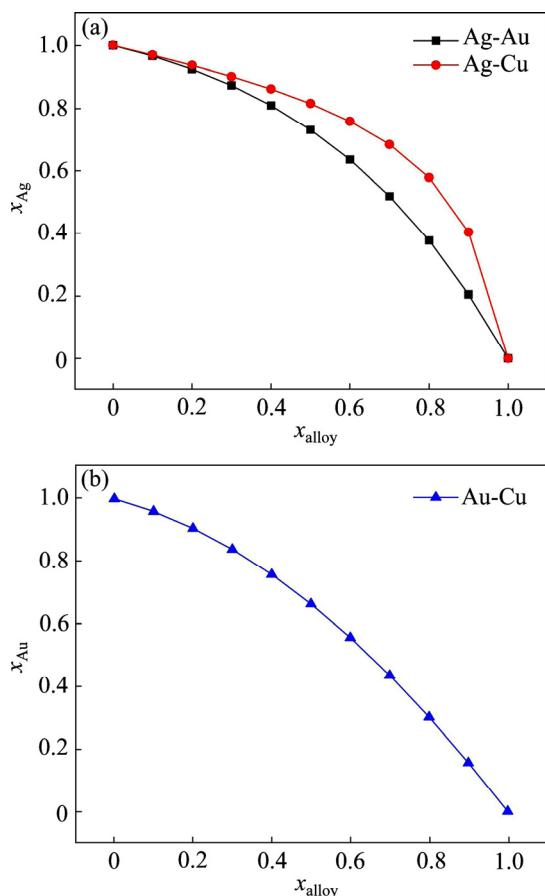


图 2 Ag-Au、Ag-Cu 以及 Au-Cu 二元合金表面 Ag 或 Au 含量变化曲线

Fig. 2 Variation curves of Ag or Au content on surface of Ag-Au, Ag-Cu and Au-Cu binary alloys

图 4 所示为 3 种二元合金表相中 Ag 或者 Au 含量随温度变化曲线。从图 4 中可以看出, 随着温度升高表面相中 Ag 或者 Au 含量呈近似为一次函数下降。此

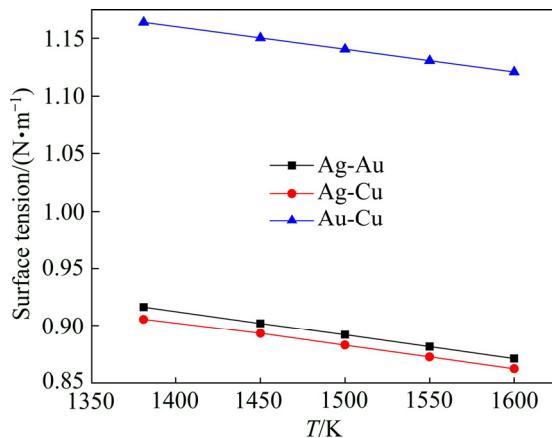


图 3 Ag-Au、Ag-Cu 以及 Au-Cu 二元合金表面张力随温度变化曲线

Fig. 3 Change curves of surface tension of Ag-Au, Ag-Cu and Au-Cu binary alloys with temperature

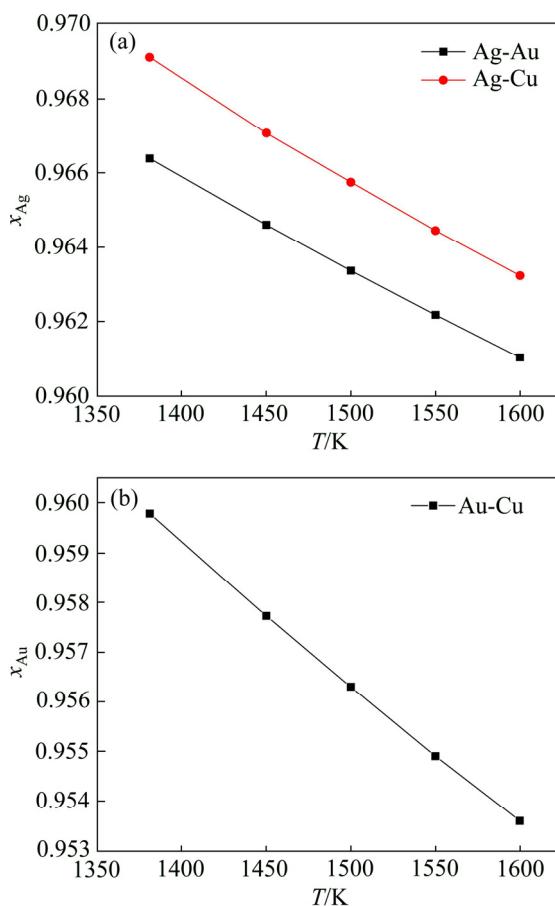


图 4 Ag-Au、Ag-Cu 以及 Au-Cu 二元合金表面 Ag 或 Au 含量变化曲线

Fig. 4 Variation curves of Ag or Au content on surface of Ag-Au, Ag-Cu and Au-Cu binary alloys

外, 从图 4 中可以看出, 3 种合金 Ag 含量变化曲线的斜率即单位温度 Ag 含量变化大小与两种原子之间结构的差异大小有关, 即原子差异结构较大其 Ag 含量随温度变化较大, 而原子差异结构较小其 Ag 含量随温度变化较小。该结论仍需进一步实验与理论来研究认证。

2 Toop 模型计算三元合金表面张力

对于一般的键合丝而言, 由于要考虑多种性能的影响, 其一般是向基体金属中加入多种合金元素。而对于键合丝而言, 其不仅要求有良好的导电性, 还要求其具有优异的化学稳定性能、适当的成本价格和良好的力学性能。而 Au、Ag 以及 Cu 相较于其他元素兼具上述部分或者全部性能被广泛应用于键合封装中。因此, 研究 Ag-Au-Cu 三元合金在一定温度不同成分下表面张力对键合的成分设计也具有重要的意义。

2.1 理论模型

目前, 在理论研究三元合金表面张力领域, 可以采用的计算方法已经有许多种。第一种是通过 Butler 模型推理直接得到三元合金的表面张力; 第二种则是通过几何模型得到三元合金的表面张力。其中 Toop 模型相较于几何模型中的其它模型有着误差较小计算量适中的特点, 现已被广泛应用于三元合金表面张力的计算之中^[30]。

采用 Toop 模型计算三元合金表面张力的核心思想是在计算二元合金表面张力的基础上通过计算其相对于理想溶体的过剩表面张力并结合 Toop 模型得出三元合金相对于理想溶体的过剩表面张力^[14]。而在 Toop 模型中其关键性步骤则是非对称组元(即所对应的二元合金的公共组元)的确立。若在 A-B-C 三元合金中以 A-B 和 B-C 中的 B 为非对称组元 A 和 C 为对称组元, 那么三元合金过剩表面张力则可以表示为

$$\begin{aligned} \sigma_{ABC}^E = & \frac{x_A}{x_A + x_C} \sigma_{AB}^E(x_B, 1 - x_B) + \\ & \frac{x_C}{x_A + x_C} \sigma_{BC}^E(x_B, 1 - x_B) + \\ & (x_A + x_C)^2 \sigma_{AC}^E \left(\frac{x_A}{x_A + x_C}, \frac{x_C}{x_A + x_C} \right) \end{aligned} \quad (6)$$

式中: x_i 代表组元 i 在三元合金中的摩尔分数; σ_{AB}^E 、 σ_{BC}^E 以及 σ_{AC}^E 代表所对应二元合金的过剩表面张力。其计算表达式如下:

$$\sigma_{xy}^E = \sigma_{xy} - \sigma_{xy}^{\text{ideal}} \quad (7)$$

式中: x 和 y 代表二元合金中所对应的组元, 其中在本文中 x - y 二元合金表面张力通过 Butler 模型得到。

为了方便研究比较在一定温度下合金元素成分对表面张力的影响, 本文作者将两种对称组元成分比固定, 从而研究非对称组元对三元合金表面张力的影响。其中对称组元摩尔分数比如表 5 所列。

表 5 A-B-C 三元合金元素成分比例表

Table 5 Mole fraction ratio of A-B-C ternary alloy

Curve No.	Mole fraction ratio		
	A:B	A:C	B:C
1	9:1	9:1	9:1
2	7:3	7:3	7:3
3	5:5	5:5	5:5
4	3:7	3:7	3:7
5	1:9	1:9	1:9

2.2 理论计算结果

图 5 所示为 1381 K 下 Ag-Au-Cu 三元合金表面张力随 Cu 含量变化曲线^[31]。其中, 图 5(a)所示为采用 Toop 模型理论的计算结果, 图 5(b)所示为采用 Toop 模型理论的实验结果。从图 5 中可以看出, 理论计算值与实验值误差较小, 计算值与实验值的误差在 10% 以内。采用 Toop 模型计算出 Ag-Au-Cu 三元合金表面张力随 Cu 含量变化曲线与实验得出的曲线变化趋势一致。Ag-Au-Cu 三元合金表面张力随 Cu 含量变化曲线随着 Au 相较于 Ag 含量比的增大逐渐从相较于理想溶体的负偏差变为正偏差。在 Cu 含量一定时, Ag-Au-Cu 三元合金表面张力随着 Au 与 Ag 含量比的增大而增大。

图 6 所示为 1381 K 下 Ag-Au-Cu 三元合金表面张力随 Ag 和 Au 含量变化曲线。从图 6(a)中可以看出, 表面张力随 Ag 含量增加呈现单调减小的趋势。此外, 当 Ag 含量较少时, 即 Ag 含量小于 30% 左右时, Au 与 Cu 含量比较小时的三元合金表面张力大于 Au 与 Cu 含量比较大时的三元合金表面张力。而在 Ag 含量较多时, 即 Ag 含量大于 30% 左右时, Au 与 Cu 含量比较小时的三元合金表面张力小于 Au 与 Cu 含量比较大时的三元合金表面张力。该现象可以使用前文对 Ag 二元合金表面张力研究得出的结果进行分析。根据前文研究, 在 1381 K 下随合金元素 Au 或 Cu 麻木 分数的增加, 合金元素对 Ag 合金表面张力增大程度不一致。当合金元素较少时, 向 Ag 中加入 Au 对表面张力

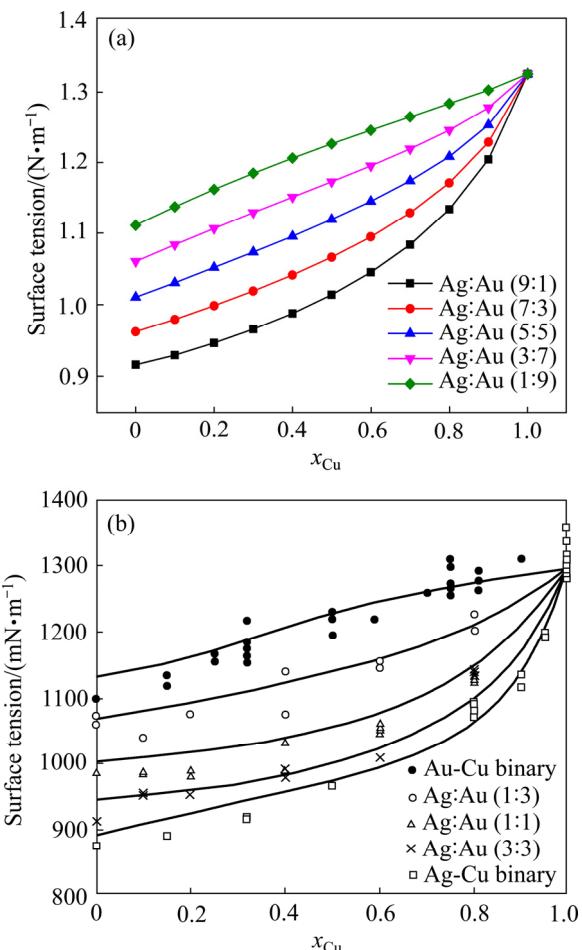


图 5 1381 K 下 Ag-Au-Cu 合金表面张力随 Cu 含量变化曲线^[31]

Fig. 5 Surface tension curves of Ag-Au-Cu alloy with Cu content at 1381 K^[31]: (a) Theoretical calculations; (b) Experimental results

增大效果好于加入 Cu 的, 而当合金元素较多时, 向 Ag 中加入 Cu 的效果则会好于加入 Au 的, 这导致 Ag-Au 和 Ag-Cu 二元合金表面张力曲线随合金元素含量变化出现交点。因此, 在不同 Ag、Au 合金元素成分比下, Ag-Au-Cu 三元合金表面张力随 Cu 含量变化出现了交点。

从图 6(b)中可以看出, 三元合金表面张力随 Au 含量增加不呈现单调增大或单调减小的趋势。当 Ag 与 Cu 的摩尔分数比为 7:3 和 5:5 时, 三元合金表面张力呈现单调增大的趋势。当 Ag 与 Cu 含量比较小时, 三元合金表面张力则不一定呈现单调变化趋势。其中当接近或完全没有 Ag 元素时三元合金表面张力会呈现单调减小的趋势。而当 Ag 与 Cu 的摩尔分数比在 7:3 以及 5:5 时, 三元合金表面张力随 Au 含量增加则会呈现先增大后减小的趋势。这主要是由于 Au 表面

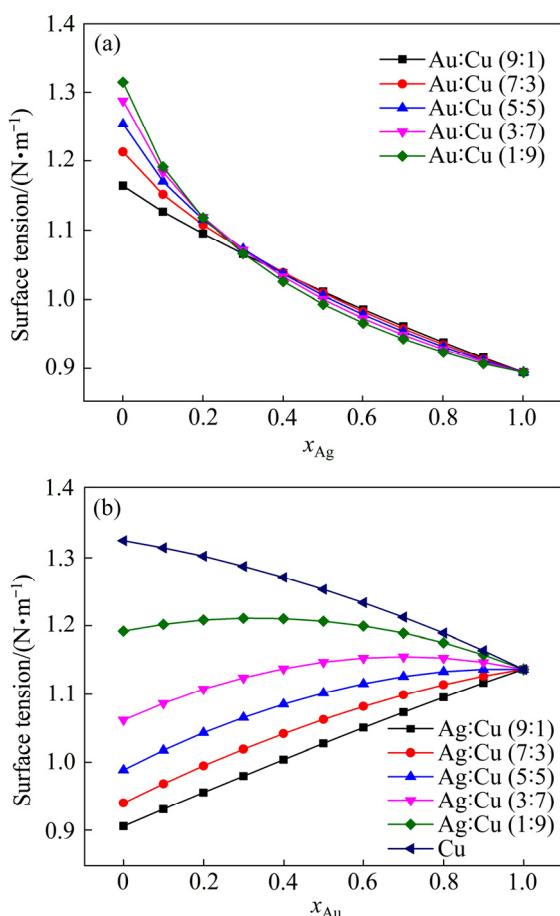


图 6 1381 K 下 Ag-Au-Cu 三元合金表面张力变化曲线

Fig. 6 Surface tension curves of Ag-Au-Cu ternary alloy at 1381 K: (a) Surface tension curves of ternary alloy with Ag content; (b) Surface tension curves of ternary alloy with Au content

张力介于 Ag 与 Cu 之间, 且三元合金过剩表面张力呈现抛物线形式变化的结果。

因此, Ag-Au-Cu 三元合金在 1381 K 下, 表面张力随 Au 或 Cu 含量的变化介于 0.89392~1.32471 N/m 之间, 所对应的表面张力最小和最大值分别为纯 Ag 和纯 Cu 在 1381 K 下表面张力。

3 结论

1) 向 Ag 中加入 Au 或者 Cu 都对 Ag 溶体表面张力起到增大的作用。当加入较少合金元素时, 向 Ag 中加入 Au 元素增大表面张力的效果好于向 Ag 中加入 Cu 的效果; 而当加入大量合金元素时, 向 Ag 中加入 Cu 元素增大表面张力的效果优于向 Ag 中加入 Au 的。此外, 向 Au 中加入 Cu 也会对 Au 溶体表面张力起到

增大的作用。

2) 在二元合金溶体中合金元素会向溶体表面或溶体内部偏析, 元素偏析方向与两种金属元素表面张力相对大小有关。其中表面张力较大元素会向溶体内部偏析, 而表面张力较小元素会向溶体表面偏析。此外, 元素偏析多少与两种元素原子结构有关。两种元素原子结构差异越大, 元素偏析现象越明显。

3) 二元合金 Ag-Au、Ag-Cu 以及 Au-Cu 表面张力随温度呈现一次函数变化趋势, 表面张力随温度变化遵循于 Gibbs-Duhem 关系式。

4) 采用 Toop 模型计算出三元 Ag-Au-Cu 合金表面张力随 Cu 含量的变化趋势与实验检测出的变化趋势一致。Ag-Au-Cu 三元合金表面张力随 Au 或 Cu 含量变化介于 0.89392~1.32471 N/m 之间, 表面张力随 Ag 或者 Cu 含量增加, 呈现单调减小或单调增大趋势。

REFERENCES

- [1] GUO R, GAO L, MAO D, LI M, WANG X, LÜ Z, CHIU H. Study of free air ball formation in Ag-8Au-3Pd alloy wire bonding[J]. Microelectronics Reliability, 2014, 54(11): 2550–2554.
- [2] HUTZLER S, RYAN-PURCELL J C F, DUNNE F F, WEAIRE D. A simple formula for the estimation of surface tension from two length measurements for a sessile or pendant drop[J]. Philosophical Magazine Letters, 2018, 98(1): 9–16.
- [3] FIMA P, NOVAKOVIC R. Surface tension modelling of liquid Cd-Sn-Zn alloys[J]. Philosophical Magazine, 2018(3): 1608–1624.
- [4] VÍNŠ V, FRANSEN M, HYKL J, HRUBÝ J. Surface tension of super cooled water determined by using a counter pressure capillary rise method[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2015, 119(17): 5567–5575.
- [5] DOGAN A, ARSLAN H. Thermophysical properties of Cu-In-Sn liquid Pb-free alloys: Viscosity and surface tension[J]. Philosophical Magazine, 2018, 98(1932): 37–53.
- [6] LU G, HE M, KANG Z. Study on surface tension and surface phase of molten $\text{MCl}-\text{CeCl}_3$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$): A comparison of Butler's equation and a newly-proposed model[J]. Fluid Phase Equilibria, 2016, 427: 345–352.
- [7] HEKAYATI J, RAEISSI S. Prediction of the surface tension of binary liquid mixtures of associating compounds using the Cubic Plus Association (CPA) equation of state[J]. Journal of Molecular Liquids, 2017, 231: 451–461.
- [8] YAN L, CAO Z, XIE Y, QIAO Z. Surface tension

- calculation of the $\text{Ni}_3\text{S}_2\text{-FeS-Cu}_2\text{S}$ mattes[J]. *Calphad-computer Coupling of Phase Diagrams & Thermochemistry*, 2000, 24(4): 449–463.
- [9] M'CHAAR R, MOUDANE M E, SABBAR A, GHANIMI A. Pb-free solders: Predicting of some physicochemical properties of Ag-Cu-Sn material at different temperatures[J]. *Journal of Theoretical & Computational Chemistry*, 2016, 15(7): 1650062-17.
- [10] PLEVACHUK Y, SKLYARCHUK V, GERBETH G, ECKERT S, NOVAKOVIC R. Surface tension and density of liquid Bi-Pb, Bi-Sn and Bi-Pb-Sn eutectic alloys[J]. *Surface Science*, 2011, 605(11): 1034–1042.
- [11] PLEVACHUK Y, SKLYARCHUK V, ECKERT S, GERBETH G, NOVAKOVIC R. Thermophysical properties of the liquid Ga-In-Sn eutectic alloy[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2014, 59(3): 757–763.
- [12] BUTLER J V. The thermodynamics of the surfaces of solutions[J]. *PROC of the Royal Society of London*, 1932, 135(827): 348–375.
- [13] REDLICH O, KISTER A T. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions[J]. *Ind Eng Chem*, 1948, 40(2): 345–348.
- [14] 孙顺平, 易丹青, 臧冰. 基于 Butler 方程 Al-Mg-Er 三元合金表面张力的计算[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(5): 930–936.
SUN Shun-ping, YI Dan-qing, ZANG Bing. Calculation of surface tension of Al-Mg-Er ternary alloy based on Butler's equation[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(5): 930–936.
- [15] TANAKA T, HACK K, HARA S. Calculation of surface tension of liquid Bi-Sn alloy using thermochemical application library ChemApp[J]. *Calphad-computer Coupling of Phase Diagrams & Thermochemistry*, 2000, 24(4): 465–474.
- [16] TANAKA T, NAKAMOTO M, OGUNI R, LEE J, HARA S. Measurement of the surface tension of liquid Ga, Bi, Sn in and Pb by large drop method[J]. *International Journal of Materials Research*, 2004, 95: 818–822.
- [17] DOGAN A, ARSLAN H. Surface tension estimation of high temperature melts of the binary alloys Ag-Au[J]. *Philosophical Magazine*, 2017, 97(31): 2871–2887.
- [18] ZORO E, SERVANT C, LEGENDRE B. Thermodynamic modeling of the Ag-Au-Sb ternary system[J]. *Journal of Phase Equilibria & Diffusion*, 2007, 28(3): 250–257.
- [19] XING J L, FENG G, CUI P W, ISHIDA K. Thermodynamic assessments of the Ag-Ni binary and Ag-Cu-Ni ternary systems[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2008, 37(2): 210–217.
- [20] BO S, FRIES S G, OATES W A. A thermodynamic assessment of the Au-Cu system[J]. *Calphad Computer Coupling of Phase Diagrams & Thermochemistry*, 1998, 22(3): 335–354.
- [21] BRILLO J, EGRIY I, HO I. Density and thermal expansion of liquid Ag-Cu and Ag-Au alloys[J]. *International Journal of Thermophysics*, 2006, 27(2): 494–506.
- [22] LIDE D R. CRC handbook of chemistry and physics (Vol. 85)[M]. Boca Raton: CRC Press, 2004.
- [23] 袁章福, 柯家骏. 金属及合金的表面张力[M]. 北京: 科学出版社, 2006.
YUAN Zhang-fu, KE Jia-jun. Surface tension of metal and alloy[M]. Beijing: Science Press, 2006.
- [24] BERNARD G, LUPIS C H P. The surface tension of liquid silver alloys: Part I . Silver-gold alloys[J]. *Metallurgical Transactions*, 1971, 2(2): 555–559.
- [25] KASAMA A. Measurements of the surface tension of liquid Ag-Au and Cu-(Fe, Co, Ni) binary alloys[J]. *Journal of The Japan Institute of Metals*, 1978, 42(12): 1206–1212.
- [26] KUCHARSKI M, FIMA P, SKRZYNIARZ P, PRZEBINDA-STEFANOWA W. Surface tension and density of Cu-Ag, Cu-In and Ag-In alloys[J]. *Archives of Metallurgy and Materials*, 2006, 51(3): 389–397.
- [27] FIMA P, SOBCZAK N. Thermophysical properties of Ag and Ag-Cu liquid alloys at 1098 K to 1573 K[J]. *International Journal of Thermophysics*, 2010, 31(6): 1165–1174.
- [28] XIAO Feng, LIU Lan-xiao, YANG Ren-hui. Surface tension of molten Ni-(Cr, Co, W) alloys and segregation of elements[J]. *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, 2008, 18(5): 1184–1188.
- [29] TAO Dong-ping. The universal characteristics of a thermodynamic model to conform to the Gibbs-Duhem equation[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(1): 35792-7.
- [30] YAN L, ZHENG S, DING G, XU G, QIAO Z. Surface tension calculation of the Sn-Ga-In ternary alloy[J]. *Calphad*, 2007, 31(1): 112–119.
- [31] PAJARRE R, KOUKKARI P, TANAKA T, LEE J. Computing surface tensions of binary and ternary alloy systems with the Gibbsian method[J]. *Calphad*, 2006, 30(2): 196–200.

Theoretical calculation of surface tension of Ag-Au-Cu alloy

TANG Yi-zhou^{1,2}, HUANG Can^{1,2}, DING Shi-run^{1,2}, HUANG Fu-xiang^{1,2},
TU Jian^{1,2}, WANG Yuan-qiang³, ZHONG Ming-jun^{1,2}

(1. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China;
2. Chongqing Key Laboratory of Mould, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China;
3. College of Pharmacy and Bioengineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China)

Abstract: The surface tension is a key property for materials. This property plays an important role in the field of composition design of liquid metals and alloys. It plays a decisive role in the surface cracking during solidification and the micro-morphology of welded joints after welding. The Butler model and Toop model were used to calculate the surface tension of Au, Ag, Cu and their corresponding binary alloys in melting state, respectively, and the results were compared with the experimental values, so as to play a guiding role in the composition design of Au-Ag bonding wires. The results show that the surface tensions of binary and ternary alloys are calculated by Butler model and Toop model, which differs little from the experimental values. The surface tensions of Ag-Au-Cu ternary alloy vary from 0.89392 N/m to 1.32471 N/m with the change of Au and Cu content at 1381 K. The surface tensions decrease or increases monotonously with the increases of Ag or Cu content.

Key words: Ag-Au-Cu alloy; surface tension; Butler model; Toop model

Foundation item: Project(2016YFB0402602) supported by the National Key Research and Development of China;
Project(Xm2017049) supported by Chongqing Postdoctoral Research, China; Project(2017M621661)
supported by China Postdoctoral Science Foundation; Project(2018TJ07) supported by the Science
and Technology Plan of Banan District of Chongqing, China; Project(CSTC2018(C)XXYFJG0004)
supported by Chongqing New High-end Research and Development Institution, China

Received date: 2019-03-22; **Accepted date:** 2019-06-24

Corresponding author: HUANG Can; Tel: +86-15823223041; E-mail: cquthc@cqut.edu.cn

(编辑 李艳红)