

文章编号: 1004-0609(2004)11-1789-10

# 无铅锡基钎料合金设计和合金相图及其计算<sup>①</sup>

乔芝郁<sup>1</sup>, 谢允安<sup>1</sup>, 曹战民<sup>1</sup>, 袁文霞<sup>1</sup>, 孙 勇<sup>2</sup>, 祁更新<sup>2</sup>

(1. 北京科技大学 物理化学系, 北京 100083; 2. 昆明理工大学 材料冶金工程学院, 昆明 650093)

**摘 要:** 阐述了无铅钎料合金设计的原则, 讨论了合金相图及其计算在无铅锡基钎料合金设计中的作用。利用相图计算技术筛选了可能代替 Pb-Sn 共晶钎料合金的 Sn-Zn-In 三元 ( $x(\text{Zn}) < 0.11$ ,  $x(\text{In}) = 0.10 \sim 0.14$ ) 和 Sn-Zn-In-Ag 四元 ( $x(\text{Sn}) = 0.800$ ,  $x(\text{In}) = 0.090$ ,  $x(\text{Zn}) = 0.075$ ,  $x(\text{Ag}) < 0.049$ ) 无铅锡基钎料合金。初步讨论了用相图计算技术在富 Sn 四元 Sn-Zn-In-Ag 无铅钎料合金基础上, 添加 Bi, Sb 等低熔点金属和微量 Ce, La 等稀土元素以降低贵金属 In 和 Ag 的含量, 进一步提高无铅锡基多元合金钎料的综合性能和性能价格比。

**关键词:** 钎料合金; 无铅钎料; 相图; 相图计算

中图分类号: TG 113.14

文献标识码: A

## Design of lead-free solder alloy and alloy phase diagram calculation

QIAO Zhi-yu<sup>1</sup>, XIE Yun-an<sup>1</sup>, CAO Zhan-min<sup>1</sup>, YUAN Wen-xia<sup>1</sup>, SUN Yong<sup>2</sup>, QI Geng-xin<sup>2</sup>

(1. Department of Physical Chemistry, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. School of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract:** The principles for lead-free solder alloy design and the importance of phase diagram study as well as the calculation of phase diagram (CALPHAD) approach in the lead-free solder alloy design are discussed. Based on CALPHAD approach two potential lead-free solder alloys, i. e., the Sn-Zn-In ( $x(\text{Zn}) < 0.11$ ,  $x(\text{In}) = 0.10 \sim 0.14$ ) ternary alloy and the Sn-Zn-In-Ag ( $x(\text{Sn}) = 0.800$ ,  $x(\text{In}) = 0.090$ ,  $x(\text{Zn}) = 0.075$ ,  $x(\text{Ag}) < 0.035$ ) quaternary alloy are recommended as lead-free solder alloy instead of the Pb-Sn eutectic solder alloy. The further work for decreasing the content of In and Ag in Sn based Pb-free multi-component alloy with excellent properties is brief discussed.

**Key words:** solder alloy; Pb-free solder; phase diagram; CALPHAD

Pb-Sn 合金具有较低的熔化温度, 而且价格低廉, 作为焊接材料使用已有相当长的历史。20 世纪初, Pb-Sn 钎料进入电子工业, 成为电子线路焊接的主要钎料。近几十年内, 含铅钎料的应用进一步扩大, 主要应用在结构件焊接和电子元器件连接两方面。随着人类社会和文明的发展, 制造工业对材料的选择不仅要考虑产品性能、可靠性和成本, 环境保护和人类保健问题也成了重要的权衡因素。Pb-Sn 合金作为焊接材料使用虽已有几千年的历

史。但是, 铅及铅化合物属剧毒物质, 长期广泛地使用含铅钎料会给人类环境和安全带来不可忽视的危害。美国, 欧洲和日本正在制订相应的法律和严格的日程全面禁止使用含铅钎料, 各大公司都不仅把“无铅”当成宣传口号, 而且正在大力付诸实践, 以便适应新的环保政策, 并以此作为市场竞争的手段<sup>[1]</sup>。

由于铅污染问题日益受到人们的重视, 材料科学工作者面临着用无铅钎料取代传统 Pb-Sn 钎料的

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50071009); 云南省科技攻关计划资助项目(2002GG07)

收稿日期: 2004-04-20; 修订日期: 2004-07-01

作者简介: 乔芝郁(1938-), 男, 教授, 博士生导师。

通讯作者: 乔芝郁; 电话: 010-62332525; E-mail: zyqiao@metall.ustb.edu.cn

挑战, 无铅钎料的研究和开发已成为材料科学的前沿课题之一。由于传统 Pb-Sn 钎料不仅具有性能优异和成本低廉的特点, 而且在长期的使用过程中形成了一整套成熟完整的使用工艺, 因此新型无铅钎料必须具有能与含铅钎料相媲美的性能, 并且能在一定程度上适应传统 Pb-Sn 钎料的焊接工艺。这给新型无铅钎料的研究带来更大的困难。另外, 由于新型钎料的使用伴随新型焊剂的开发, 亦增加了研究的难度。随着现代高集成度、高性能电子电路设计的发展, 焊接点越来越小(  $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ mm}^3$  [2] ), 而所需承受的力学、电学和热学负荷却越来越大, 对其可靠性要求日益提高。传统的 Pb-Sn 钎料由于抗蠕变性能差 [3], 已开始不能满足电子工业对其可靠性的要求。因此新型高性能钎料的开发研究是电子工业发展的迫切需要。

### 1 无铅钎料合金的设计原则

无铅钎料合金的设计需要考虑多方面的因素: 合金的熔化温度、可焊性、导电和导热性、扩散系数、弹性模量及力学强度、抗蠕变性、抗疲劳性、抗腐蚀性等性能。另外, 加工性能、价格、资源等亦是重要考虑因素。生产和应用无铅钎料合金的工艺流程也应接近传统生产工艺。37Pb-63Sn(质量分数, 下同) 共晶钎料合金的熔点 183 °C 和适应钎料合金与母材铜基底良好结合关系是由 Pb-Sn 钎料发展起来的钎料系统的两个基本特征, 无铅钎料合金的研制也应该首先考虑这两个基本特点。由表 1 可见, 由于 Pb-Sn 合金钎料的力学性能相当低, 大多数可用的无铅钎料合金的强度均大于 Pb-Sn 钎料合金的强度。

基于上述分析作为 Pb-Sn 共晶钎料合金代用品的无铅钎料合金设计的基本原则应是:

- 1) 无铅钎料合金的熔化温度应尽可能接近

37Pb-63Sn 共晶钎料的熔点 183 °C, 以满足现有工艺配套设备和电子元件热适应性的要求。

- 2) 熔化温度范围(液相线和固相线温度差)一般不大于 20 °C。需要指出的是二元合金相图中液相线温度仅是钎焊工艺操作温度的参考值, 锡基二元钎料合金熔点的基础应是其固相线温度, 该温度决定钎料合金的软化点和应用温度安全值的极限, 因此合金的液相线和固相线温度差, 即熔化温度范围愈接近愈好。

- 3) 钎料合金和 Cu 基底良好的润湿性和流动性, 具有良好的可焊性。尽管在存在固/液界面反应的情下问题要复杂得多, 但是可焊性与熔融钎料与母材间的接触角仍有密切关系。根据扬氏方程 [4]  $\cos \theta = (\sigma_{sg} - \sigma_{sl}) / \sigma_{lg}$  (式中  $\sigma_{sg}$ 、 $\sigma_{sl}$ 、 $\sigma_{lg}$  分别为固-气, 固-液, 液-气界面的表面张力) 可知, 在基底材料固定的情况下, 熔融钎料合金表面张力  $\sigma_{lg}$  降低则接触角  $\theta$  减小, 润湿性提高, 可焊性更好。此外, 锡基无铅钎料合金组份的设计应优化控制金属 Sn 与 Cu 基底的反应生成金属间化合物, 以避免钎料合金与 Cu 基底的接触部都消耗在与 Cu 基底的反应上, 从而降低钎料合金的流动性和铺展性。

- 4) 钎料合金的相组成和金相组织结构简单, 合金在使用温度范围内不存在相转变 [5]。

### 2 合金相图、相图计算和无铅钎料合金设计

众所周知, 相图是合金设计的基础, 前节中钎料合金设计基本原则的实现都离不开相图的指导。由二元合金相图集 [5] 提取的有关数据(表 2) 提供了有可能取代 37Pb-63Sn 共晶合金钎料的 Sn 基二元合金, 表中熔化温度与 183 °C 接近的只有 Sn-Cd (176 °C), Sn-Tl (168 °C) 和 Sn-Zn (198.5 °C) 共晶合金。Cd 和 Tl 的毒性比 Pb 更大, 仅有 Sn-Zn 二

表 1 铅锡钎料和几种无铅钎料性能比较 [1]

Table 1 Comparison of properties between Pb-Sn solder and some Pb-free solders [1]

Alloy composition, w / %	Melt point / °C	Advantage	Disadvantage
37Pb-63Sn	183	Good comprehensive properties, low cost	Grain coarsening, liable to creep
57Bi-43Sn	139	High mobility	Strain rate sensitive, poor wetting
96.5Sn-3.5Ag	221	High strength, creep resistance	Higher melting point, higher cost
49Sn-51Zn	120	Good wetting	Too low melting point, poor plasticity, higher cost
91Sn-9Zn	199	High strength, abundant resource	Poor wetting, poor corrosion resistance
95Sn-5Sb	245	Creep resistance, high strength	Too high melting point
80Au-20Sn	278	Creep resistance, corrosion resistance	Brittle, too high melting point, high cost

元共晶合金可予考虑, 但如表 1 所示其耐腐蚀性和润湿性差。表 1 列出了 37Pb-63Sn 共晶合金钎料和几种已经在工业中应用的传统无铅钎料(用于分步焊接的 57Bi-43Sn 共晶合金; 用于低温焊接的 49Sn-51In 合金和用于光纤封装抗疲劳焊接的 80Au-20Sn 合金等)的性能对比, 显然没有一种现有二元无铅钎料能在性能和工艺上完全取代 37Pb-63Sn 共晶合金钎料。

表 2 若干锡基二元合金(Sn-M)及其特征<sup>[5]</sup>

**Table 2** Some Sn-based binary alloys and their characteristics<sup>[5]</sup>

System	Eutectic temp. / °C	Content of 2rd composition		Maximum terminal solid solution	
		w / %	x / %	Sn terminal	M terminal
Sn-Pb	183	37.00	26.10	1.30 (183 °C)	28.10 (183 °C)
Sn-Ag	221	3.50	3.80		11.50 (724 °C)
Sn-Al	228	0.55	2.40	1.50 (228 °C)	
Sn-Au	217	10.00	6.30		4.30 (532 °C)
Sn-Bi	139	57.00	43.00	3.10 (139 °C)	0.20 (139 °C)
Sn-Cd	176	32.20	33.45	0.50 (223 °C)	0.24 (176 °C)
Sn-Cu	227	0.70	1.30		9.00 (520 °C)
Sn-In	120	51.00	48.30	7.50 (29 °C)	11.30 (33 °C)
Sn-Ni	231	0.12	0.25		19.18 (1 130 °C)
Sn-Pd	230	0.45	0.50		18.60 (1 280 °C)
Sn-Pt	228	0.50	0.80		8.30 (1 365 °C)
Sn-Sb (peritectic)	250	10.00	9.75		12.20 (425 °C)
Sn-Tl	168	43.60	31.00		12.70 (278 °C)
Sn-Zn	199	9.00	14.90	0.28 (198.5 °C)	

由相图可知, 在 Sn-Zn 二元共晶合金中添加第三组元可以使液相线温度从 198.5 °C 继续下降, 此外表 2 中第四栏端际固溶度的大小也是一项重要的参数, 有端际固溶度形成且固溶度大意味着添加第三组元不致过早出现过低温度的三元共晶合金(如 Sn-Zn-In 三元共晶温度为 108 °C)。因此在 Sn-Zn 二元共晶合金的基础上通过加入第三、第四……组元是设计熔化温度接近 183 °C 且性能(润湿性等)优于 37Pb-63Sn 共晶合金钎料的基本途径。文献[6]

也基于以下 3 点理由指出新型高性能无铅钎料应该是多元合金: 1) 已有的 Sn 基无铅钎料的熔点(或液相线和固相线温度)或是太高, 或是太低, 或是液、固相线温度相差太大; 2) 二元共晶合金的力学性能有可能通过添加多种合金元素得到提高; 3) 通过优化熔剂和钎料合金化提高可焊性。因而寻求综合性能优越和工业成本适当的多元无铅钎料合金是新型无铅钎料设计的一大特点, 而其基础仍然是多元合金相图。

尽管日趋精密的近代实验技术大幅提高了合金相图实验测定的可靠性, 但即使测定 1 个三元系相图的实验工作量也是相当可观的, 更何况大量(如 50 个元素组成的三元合金系可达 19 600)具有潜在用途的三元和高元体系。由 CALPHAD 方法<sup>[7]</sup>获得的计算相图, 由于热力学和相图的高度自洽等一系列优点, 使 CALPHAD 方法成了溶液理论和模型及相图研究最活跃的领域之一。CALPHAD 方法的发展在推动了溶液(液态溶液和固态溶液)模型研究的同时, 多元多相平衡计算方法, 数据库和计算软件的完善以及具有实用价值的多元体系计算相图的构筑和 CALPHAD 方法在物理性质(如表面张力, 粘度等)预测中的应用使 CALPHAD 方法成了材料设计、冶金和化工等过程模拟的重要工具<sup>[8, 9]</sup>, 使相平衡研究真正成了材料设计的一部分<sup>[9]</sup>。

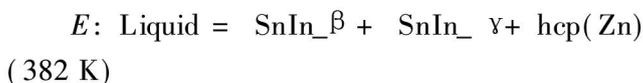
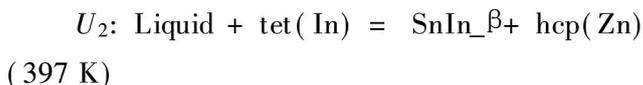
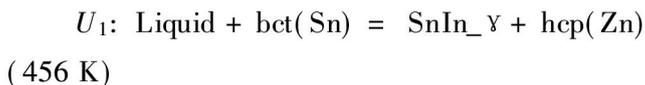
文献[10]利用 THERMO-CALC 软件对 Ag-Bi, Ag-Cu, Ag-Sn, Ag-Sb, Bi-Cu, Bi-Sn, Bi-Sb, Sn-Zn 和 Sn-Cu 二元相图进行优化计算并建立了数据库。在假设没有三元或更高元交互作用的前提下, 利用计算结果对 Sn-Bi-Sb, Sn-Bi-Cu 和 Sn-Ag-Sb 等三元系的液、固相线温度进行了预测。结果表明对于没有三元或更高元交互作用的 Sn-Bi-Sb, Sn-Bi-Cu, Sn-Ag-Sb 系合金, 预测值和实测值基本一致。而对于有三元交互作用的 Sn-Ag-Cu-Zn 系合金则相差较大, 显然如果能将三元及更高元交互作用引入计算模型, 则可以提高预测精度。Lee 等<sup>[11]</sup>用 CALPHAD 方法指导 Sn-Ag-In-Bi-Sb-Cu 钎料合金的研究, 设计了熔点低于 210 °C, 熔化温度范围小于 20 °C, 具有较好润湿性的 Sn-2.76Ag-0.65Cu-3Sb-3.75In-5Bi 的无铅钎料合金。最近美国的 Chen, Chang 和日本的 Liu, Ishida 将 Panda 相图计算软件<sup>[12]</sup>和无铅钎料合金数据库(包括 Pb, Bi, Sn, Sb, Cu, Ag, Zn, In 等元素)<sup>[13]</sup>相结合联合开发了无铅钎料合金相图计算软件。CALPHAD 技术已成为新型无铅钎料合金设计的重要手段, 利用相图计算技术进行新型无铅钎料合金体系的优化计算以指导新

型无铅钎料合金的设计是当今无铅钎料研究和开发的另一重要特点。

### 3 三元 Sn-Zn-In 无铅钎料合金的设计

如前节所述在 Sn-Zn 二元共晶合金的基础上通过加入第三、第四……组元是设计熔化温度接近 183 °C 且性能(润湿性等)甚至优于 37Pb-63Sn 共晶合金钎料的基本途径,综合考虑环保、资源和性能价格比等因素,能作为第三组元加入 Sn-Zn 二元共晶合金的元素也仅有 In, Bi, Sb, Ag 等。In 是我国的富有资源, In 的加入将可改善 Sn-Zn 二元共晶合金的润湿性,因此首先用相图计算技术设计了熔化温度接近 183 °C 有可能替代 37Pb-63Sn 共晶合金钎料的无铅三元 Sn-Zn-In 钎料合金。

在用 DTA, DSC 和 XRD 方法实验测定 Sn-Zn-In 三元合金相图<sup>[14]</sup>的基础上,谢允安,乔芝郁等<sup>[15]</sup>和 Cui 等<sup>[16]</sup>分别优化计算了该三元合金相图。图 1 所示为用 CALPHAD 技术计算的 Sn-In-Zn 三元合金系液相面正交投影及等温线图,3 个四相平衡反应分别为



计算的三元共晶点温度 382 K 与实验测定结果(108 °C<sup>[13]</sup>)相一致。值得注意的是 Sn-In-Zn 三元合金系中的零变量点  $U_1$  对应的温度 455 K<sup>[16]</sup>和 451 K<sup>[15]</sup>与 37Pb-63Sn 共晶钎料合金的熔点(183 °C)十分接近。但是 Cui 等<sup>[16]</sup>基于杠杆定律的计算表明合金  $U_1$  在冷却过程中会析出大量的有碍于熔接强度的软化合物(soft compound)  $\text{SnIn}_\gamma$ ,而且 Scheil 计算<sup>[16]</sup>也表明由于偏析形成的三元共晶也大大地扩展了该合金的熔化范围,因此尽管合金  $U_1$  的熔点十分接近 37Pb-63Sn 共晶钎料的熔点 183 °C,但并不是合适的能代替 37Pb-63Sn 共晶合金的无铅钎料合金。

为了研究确定 Sn-In-Zn 三元合金中熔点为 456 K(183 °C)、凝固温度范围为 20 °C 可能代替 37Pb-63Sn 共晶钎料的合金成分,用 CALPHAD 技术计

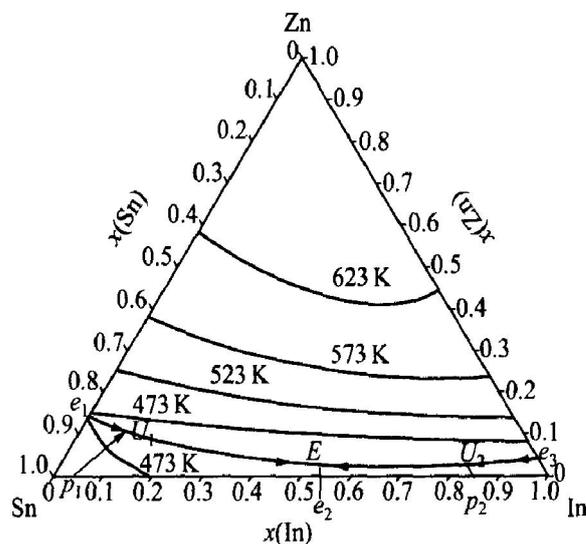


图 1 Sn-In-Zn 三元系液相面正交投影及等温线图

Fig. 1 Projection of liquidus and isothermal curves of Sn-In-Zn ternary system

算了 Sn-In-Zn 三元合金 456 K 和 436 K 的等温截面,分别如图 2 和 3 所示。比较 Sn-In-Zn 三元合金 456 K 和 436 K 的等温截面图可以看出,熔点为 183 °C、熔化温度范围不大于 20 °C 的合金含 In 量应为 10%~14% (摩尔分数)(质量分数为 10.2%~14.3%),Zn 含量应小于 11% (摩尔分数)(质量分数为 6.4%),合金的固态相组成为  $\text{SnIn}_\gamma + \text{hcp}$  两相,熔化过程中没有相变发生。显然 In 含量为 10%~14% (摩尔分数)(质量分数为 10.2%~14.3%),Zn 含量小于 11% (摩尔分数)(质量分数为 6.4%)的 Sn-Zn-In 合金是可能取代 37Pb-63Sn 二元共晶钎料的候选合金。但是考虑到 In 的价格昂贵,进一步的研究必需通过添加其他元素降低合金中 In 的含量。

钎料合金的表面张力与钎料可焊性有密切关系,是进行新型无铅多元合金钎料成分设计中要考虑的重要因素之一。尽管在化学润湿的条件下界面反应控制润湿过程,但对于特定的母材(如 Cu)钎料液相合金表面张力的变化仍反映了液相合金钎料对母材润湿性的变化,钎料液相合金表面张力越小,将有利于钎料液相合金对母材(如 Cu)的润湿性。

CALPHAD 技术的迅速发展使由相图和热力学实验数据提取合金熔体的热力学模型参数的方法已日趋完善,溶液数据库也已储存了大量热力学自洽的溶液相热力学数据。显然,如果能利用这些数据预测多元合金和熔体的物理性质,建立多功能的数

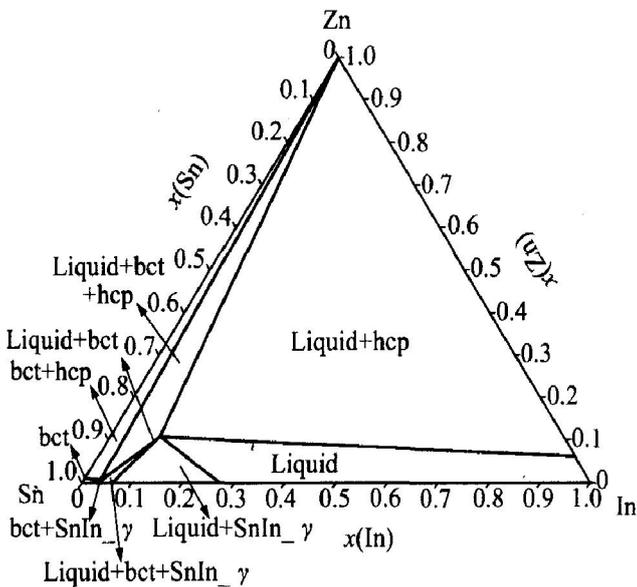


图 2 Sr-In-Zn 三元系 456 K 等温截面

Fig. 2 Isothermal section of Sr-In-Zn ternary system (456 K)

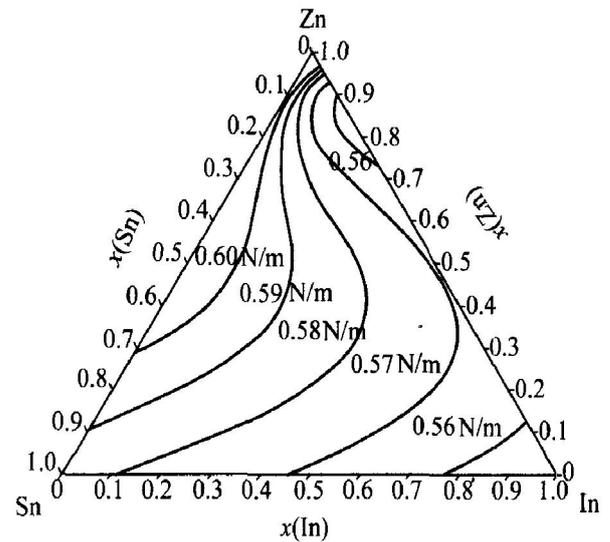


图 4 In-Sr-Zn 合金等表面张力曲线(523 K)

Fig. 4 Calculated iso-surface tension curves of In-Sr-Zn ternary system (523 K)

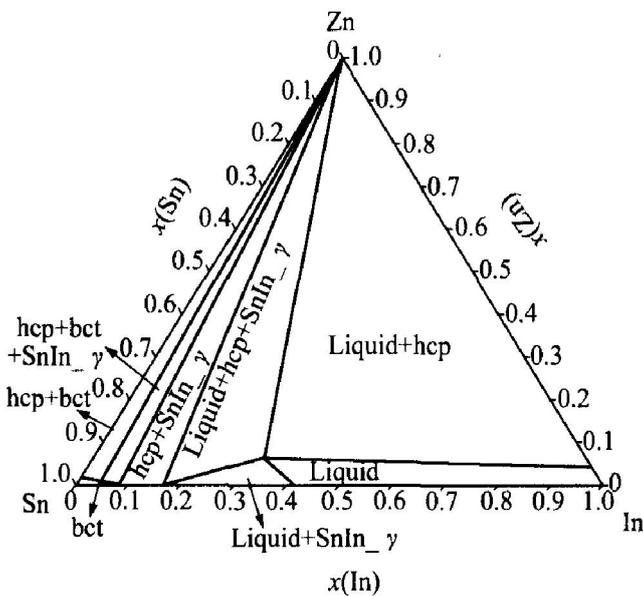


图 3 Sr-In-Zn 三元系 436 K 等温截面

Fig. 3 Isothermal section of Sr-In-Zn ternary system(436 K)

数据库具有十分重要的学术和应用价值。最近 Tanaka 等<sup>[17-21]</sup>基于 Bulter 方程<sup>[22]</sup>将热力学数据库应用于计算二元铁基液态合金、熔盐熔体及 Fe-Cr-Ni 三元液态合金表面张力,取得了好的结果。基于 Bulter 方程和热力学数据库作者也建立了可以系统计算高温熔体(液态合金,熔盐,熔渣和熔铕)表面张力的模型和计算程序 STCBE(surface tension calculation based on Bulter equation)及 STCGM(surface tension calculation based on geometric model)<sup>[23-28]</sup>。图 4 所示为运用 STCBE 程序计算的 523 K In-Sr-Zn 三元

合金的等表面张力曲线<sup>[28]</sup>,该三元合金 523 K 的等表面张力曲线的形状比较复杂,在靠近 Sn-Zn 边存在一个局部最高点,而在富 Zn 角靠近 In-Zn 边存在局部最小点。富 Zn 角的表面张力随成分变化最大,富 In 角的变化最小,而在富 Sn 角的表面张力变化不十分显著。在 Sn 含量大于 90%的成分范围内,表面张力的变化约为 0.58~0.59 N/m。富 Sn 角的等表面张力曲线间的距离几乎相等,且与 Sn 含量相等的等成分线近于垂直,因此可以推断在该区域,表面张力沿 Sn 含量相等的等成分线呈近似线性变化,随 In 含量的增加表面张力降低,液态 In-Sr-Zn 钎料合金对 Cu 母材的润湿性增大。

#### 4 Sr-Zn-In-Ag 四元系富 Sn 角的相关系

组成 Sr-Zn-In-Ag 四元合金相关的 6 个二元系在文献[15, 29, 30]及文献[31, 32]中都已有了准确的热力学模型参数进行描述,4 个三元系中的 Ag-Sr-Zn 和 In-Sr-Zn 三元系的液相都引入了三元交互作用参数<sup>[16, 30]</sup>,为 Sr-Zn-In-Ag 四元系的计算积累了足够的二元和三元系热力学模型参数。为了给 Sr-Zn-In-Ag 四元无铅钎料合金成分设计提供更多的指导性相平衡数据,利用 CALPHAD 技术的预测功能进行四元相图的预测计算是有重要意义的。由于缺乏三元系 Ag-In-Sn 和 Ag-In-Zn 液相的三元交互作用参数数据和 Sr-Zn-In-Ag 液相的四元交互作用参数数据,进行 Sr-Zn-In-Ag 四元系富 Sn

角的相关系计算时做了以下假设:

1) 溶液相中的三元相互作用系数  $L_{Ag, In, Sn}$ 、 $L_{Ag, In, Zn}$ 和四元相互作用参数  $L_{Ag, In, Sn, Zn}$ 为0。

对于  $Sr-Zr-Inr-Ag$  四元系富锡角的计算, 溶液相主要指液相和  $bct(Sn)$  相。只要在计算的成分范围内, 所涉及的液相中各合金组元的含量不高, 这一假设不会带来大的偏差。由于计算的是富锡角的相平衡, 因此是可以满足这一要求的。而  $bct(Sn)$  相中合金元素  $Ag$ 、 $In$ 、 $Zn$  的含量相当低, 因此三元、四元相互作用系数对热力学平衡计算的影响也会相当小, 忽略其影响是可以接受的。

2) 在计算成分范围内, 合金中没有三元或四元新相存在。各二元系中的二元中间相的三元、四元扩展很小, 可以忽略。

基于以上的假设, 首先计算了  $Sr-Zr-Inr-Ag$  四元系相图的富锡角在 456 K 的相关系。90%  $Sr-Zr-Inr-Ag(456 K)$  截面相关系的计算结果如图 5 所示。由图可以看出, 成分处于该截面的合金在 456 K 时, 已完全为固相。因此可以确定在该截面的合金熔点均大于 183 °C, 在这个成分截面中寻找熔点为 456 K 的无铅钎料是不可能的。

图 6 所示为 80%  $Sr-Zr-Inr-Ag(456 K)$  截面的

相关系计算结果。该截面固相部份的相区关系与 90%  $Sr-Zr-Inr-Ag(456 K)$  截面的类似。不同的是在  $In$  含量大于 9%,  $Ag$  含量小于 4.9% 的区域内出现了液相的单相区。成分位于该截面液相区内的合金的熔点不会大于 456 K(183 °C), 图中液相区合金的熔点为 456 K。该截面中存在液相区, 说明在富锡角寻找熔点为 183 °C(456 K) 的无铅钎料是可能的。但是, 由图 6 还可看出, 满足 183 °C 熔点要求的合金中的银含量是相当低的。特别是, 液相线在近  $Zr-In$  成分轴部分, 贴近该轴迅速向  $In$  角扩展。可以由此推断, 当合金中  $In$ 、 $Zn$  含量比不变时, 液相中的银含量的微量增加将显著提高合金的熔点。

图 7 和图 8 所示分别为 80% (摩尔分数)  $Sr-Zr-Inr-Ag$  截面在 436 K 和 310 K 温度下的相关系计算结果。

### 5 四元 $Sr-Zr-Inr-Ag$ 无铅钎料合金成分的选择

$Sr-Zr-Inr-Ag$  四元系富锡角的相关系计算结果表明, 在该体系中不存在锡含量大于 90% (摩尔分数) 而熔点为 183 °C 的合金(见图 5)。但含锡量为

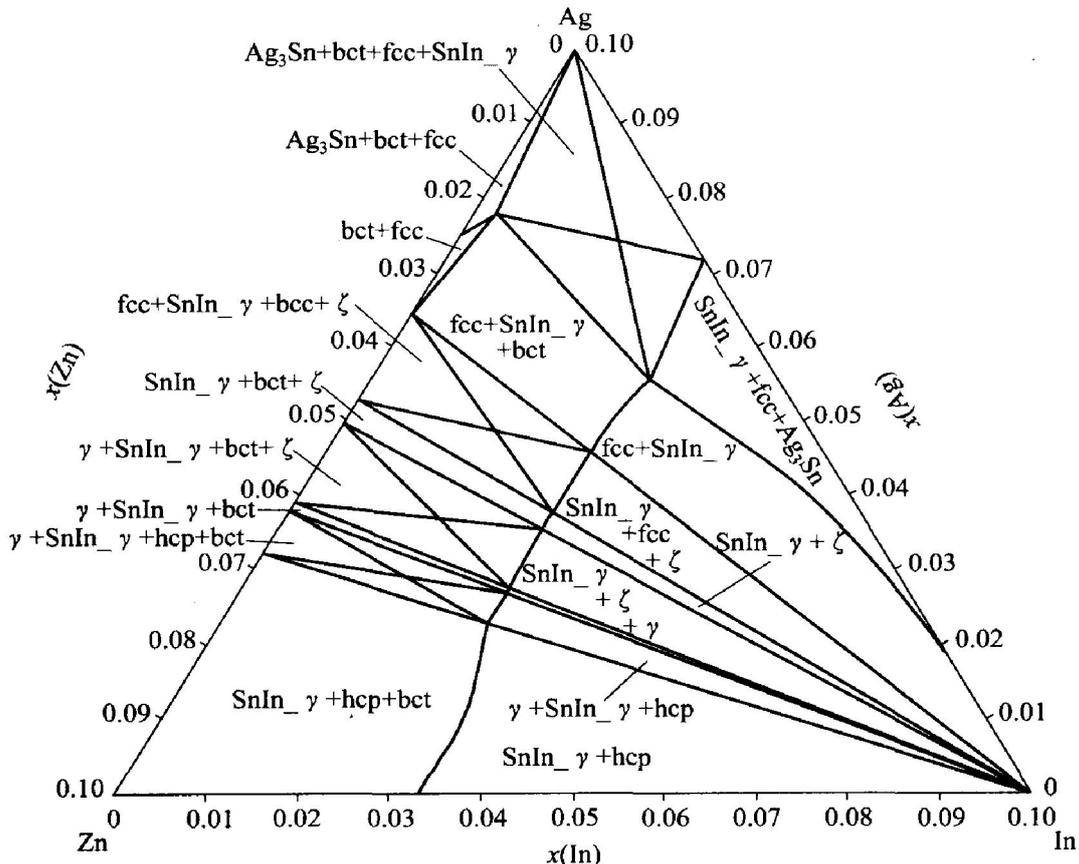


图 5 90%  $Sr-Zr-Inr-Ag(456 K)$  截面计算结果

Fig. 5 Calculated phase relation of isopleth of 90% Sn of  $Sr-Zr-Inr-Ag$  quaternary system (456 K)

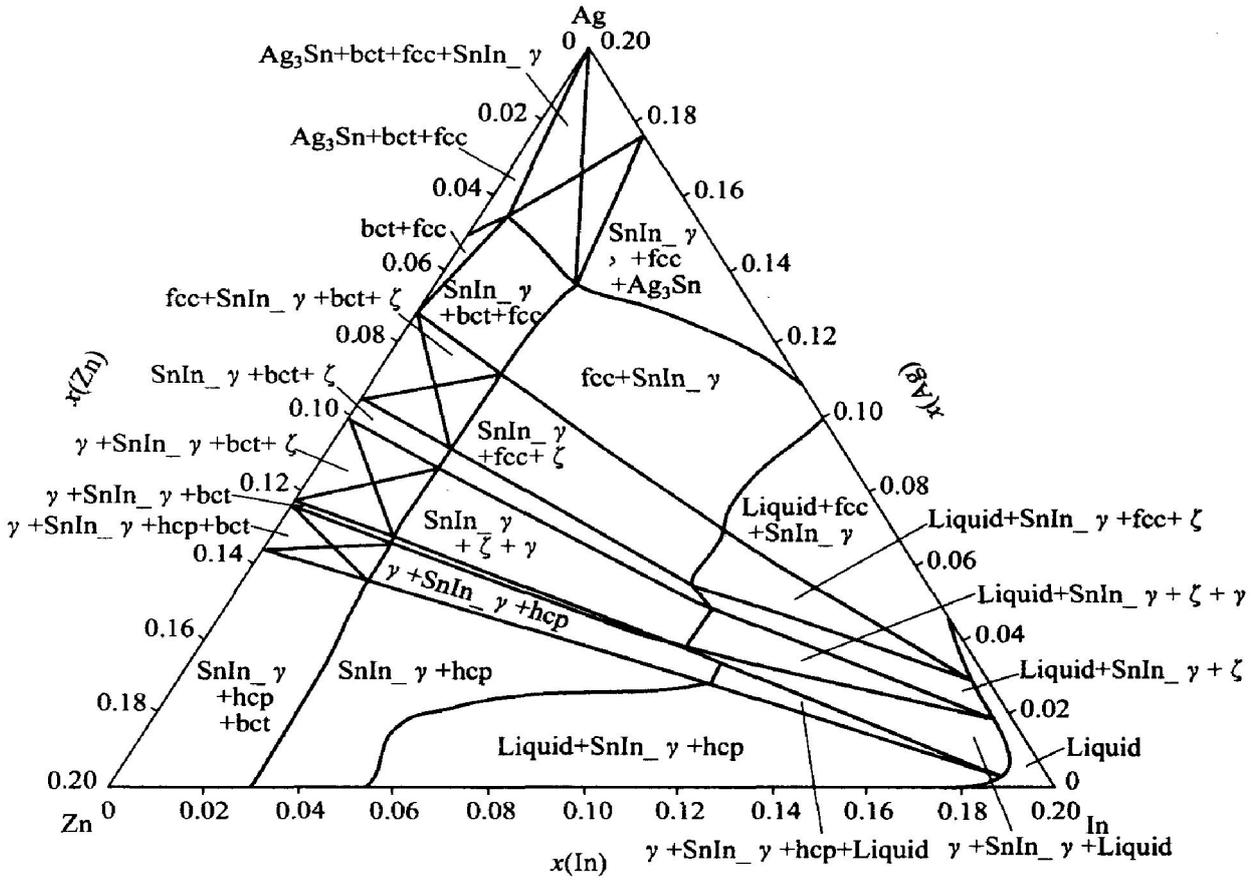


图 6 80% Sn-Zr-Ir-Ag (456 K) 截面计算结果

Fig. 6 Calculated phase relations of isopleth of 80% Sn of Sr-Zr-Ir-Ag quaternary system (456 K)

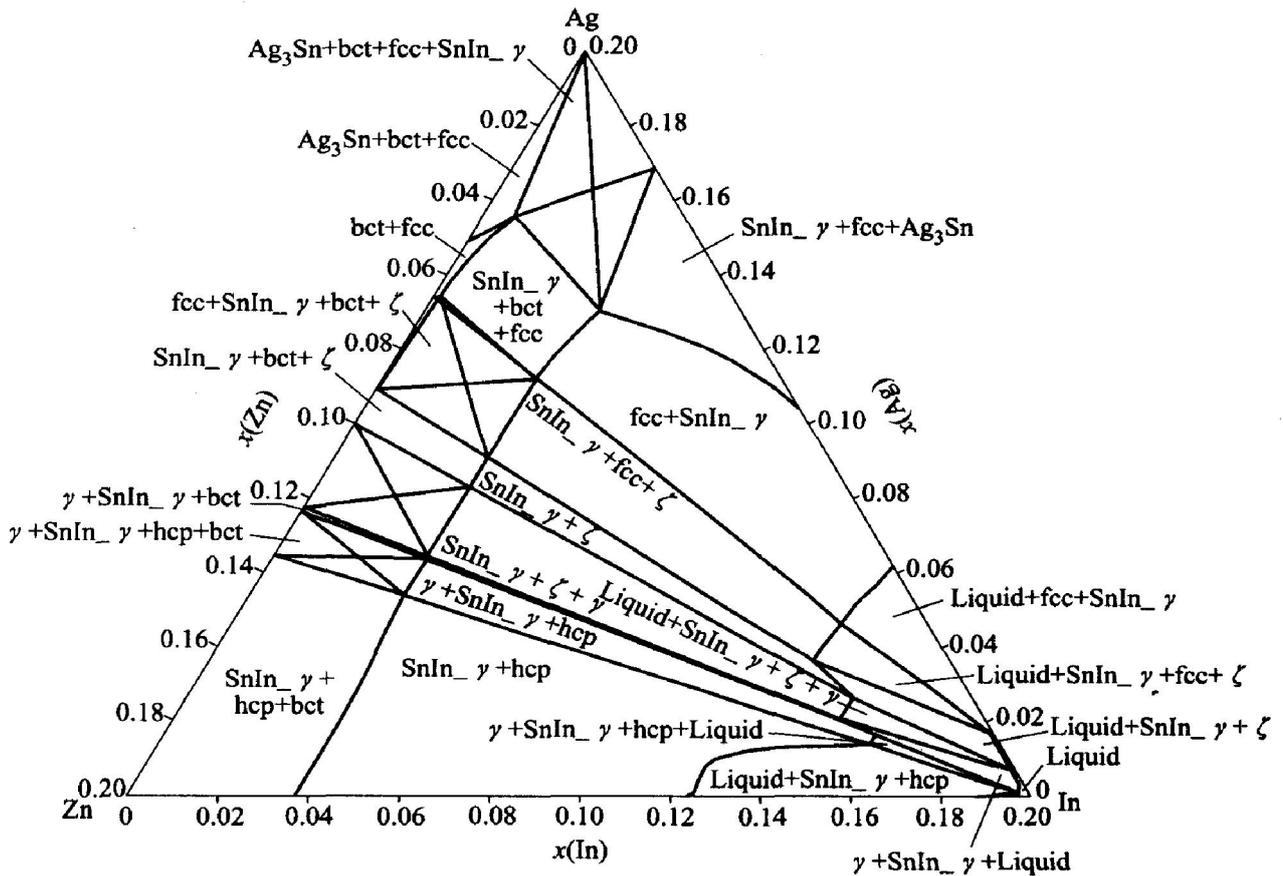


图 7 80% Sn-Zr-Ir-Ag (436K) 截面计算结果

Fig. 7 Calculated phase relation of isopleth of 80% Sn of Sr-Zr-Ir-Ag quaternary system (436 K)

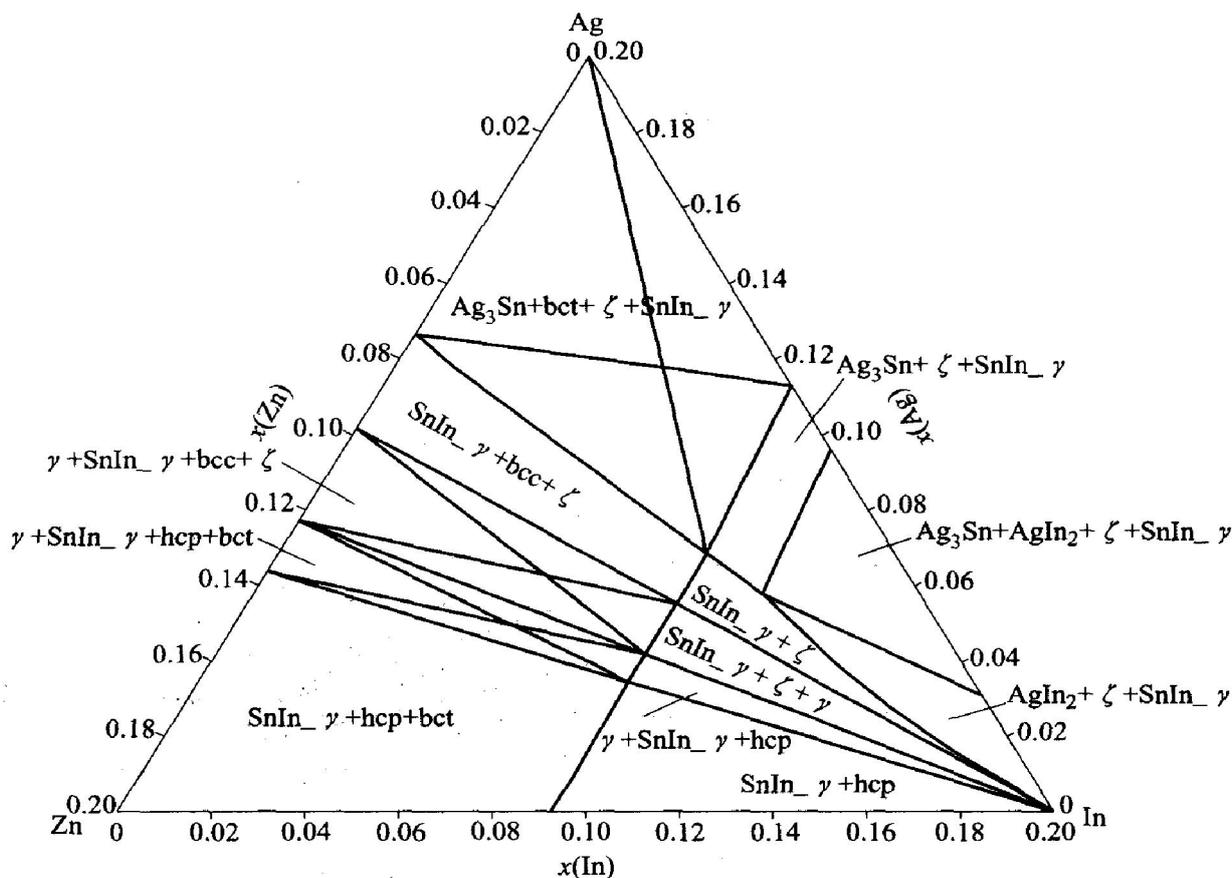


图 8 80% Sn-Zr-In-Ag (310 K) 截面计算结果  
**Fig. 8** Calculated phase relation of isopleth of 80% Sn of Sr-Zr-In-Ag quaternary system (310 K)

80% (摩尔分数) 的截面中存在熔点为 183 °C 的合金 (见图 6)。而组成该四元系的其他 3 种元素中, Ag 和 In 的价格都较昂贵。从成本的角度考虑, 这两种元素的含量应尽可能低。图 6 的结果表明, 在 80% Sn 的截面中, 只有当 In 含量不小于 9% 时, 合金的熔点才有可能等于 183 °C。而增加合金中 Ag 含量, 使该截面中熔点为 183 °C 的合金成分迅速向富铟端延伸, 使合金成本增加。因此, 在保持微量 Ag 以改善合金组织和机械性能的前提下, 应尽量降低合金中的 Ag 含量。

对比图 6 和 7 可以知熔点为 183 °C, 且在 436 K 完全凝固(即熔化温度范围为 20 °C)的合金成分范围含 Sn 为 80%, In 含量为 9.0%~12.5%, Zn 含量为 7.5%~11.0%, Ag 含量 < 4.9%。

比较图 7 和 8 可以发现, 当 Sn 为 80%, In 含量约在 9.0%~12.5% 范围内, Ag 含量 < 4.9% 的合金在 436 K 和 310 K 保持相同的相组成(SnIn<sub>γ</sub> + hcp(Zn)), 即合金在 436~310 K 的温度范围内不发生相转变。固态下, 该成分范围内的相组成为 SnIn<sub>γ</sub> 相和 hcp(Zn) 相, SnIn<sub>γ</sub> 相为主要组成相, hcp(Zn) 相的含量较少。由于相图中液相与液相+SnIn<sub>γ</sub>+hcp(Zn) 三相区直接邻接, 因此 SnIn<sub>γ</sub> 相

和 hcp(Zn) 相是同时从液相中析出, 最后的结晶组织应类似共晶组织。Sn、In 在 hcp(Zn) 相中的固溶度很小, 如能进一步确定 Zn 在 SnIn<sub>γ</sub> 相中的固溶度也很小, 则可以推断合金的固态组织具有较高的稳定性, 即组织不易粗化。如果在凝固过程形成的是 hcp(Zn) 相弥散分布于 SnIn<sub>γ</sub> 相基体的组织, 则效果最佳。

由 Sr-Z-In-Ag 四元系 523 K (250 °C) 温度下富 Sn 角表面张力的计算结果<sup>[28, 30]</sup> 可知, 在 80% Sr-Zr-In-Ag 截面中成分的变化对表面张力的影响不显著, 因而通过改变成分降低钎料熔体表面张力, 从而提高可焊性的潜力不大。

## 6 结论和展望

1) 利用 CALPHAD 技术初步筛选了熔点 183 °C, 熔化温度范围不大于 20 °C, 合金和 Cu 基底有良好的润湿性, 合金的相组成和金相组织结构简单, 在使用温度范围内不存在相变的 37Pb-63Sn 共晶钎料的替代品 Sr-Zr-In 三元 ( $x(\text{Zn}) \leq 0.11$ ,  $x(\text{In}) = 0.10 \sim 0.14$ ) 和 Sr-Zr-In-Ag 四元 ( $x(\text{Sn}) = 0.8$ ,  $x(\text{In}) = 0.09$ ,  $x(\text{Zn}) = 0.075$ ,  $x(\text{Ag}) \leq$

0.035, Ag 含量越低越好, 但应保持微量 Ag 以改善合金组织和机械性能) 无铅钎料合金。本研究表明 CALPHAD 技术是无铅钎料合金成分和组织设计及润湿性评估的十分有效的方法, 也是钎料合金和基底界面反应预测<sup>[33, 34]</sup>的工具。

2) 无铅钎料合金的成分和组织设计只是开发无铅合金钎料的第一步, 具有实际开发前景的富 Sn 四元 Sn-Zn-In-Ag 无铅合金钎料需要更准确的实验研究和量化计算的支持, 其中包括合金和接点的组织结构分析、力学性能研究、其他物理和化学性能的测试以及合金性能和价格比的分析等。

3) 就本研究筛选的富 Sn 四元 Sn-Zn-In-Ag 无铅合金钎料而言, 由于 In 的价格昂贵, 高的 In 含量导致工业成本过高。进一步的研究应在该合金的基础上通过添加低熔点的 Bi 和 Sb 以降低 In 含量至性能和价格比达到可接受的水平; 通过添加微量稀土元素(Ce, La) 等进一步提高富 Sn 无铅多元合金钎料的综合性能也是进一步研究的课题。无疑研究的出发点仍然首先应该是富 Sn 无铅多元合金相图, 而 CALPHAD 技术仍是十分有效的工具。

## REFERENCES

- [1] 乔芝郁, 谢允安, 何鸣鸿, 等. 无铅焊料研究进展和若干前沿问题[J]. 稀有金属, 1996, 20(2): 139 - 143.  
QIAO Zhi-yu, XIE Yun-an, HE Ming-hong, et al. Research progress and some of Pb-free solders[J]. Rare Metals, 1996, 20(2): 139 - 143.
- [2] Zeng K, Kivilahti J K. Use of multicomponent phase diagrams for predicting phase evolution in solder/ conductors systems[J]. J Electronic materials, 2001, 30(1): 35 - 44.
- [3] Jin S, McCormack M. Substitutes for Pb-containing solders: materials issues and recent development[A]. Sohn H Y. Metallurgical Processes for the Early Twenty-first Century: Proceedings of the Second International Symposium on Metallurgical Processes for the Year 2000 and Beyond and the 1994 TMS Extraction and Process Metallurgy[C]. San Diego, California: The MMM Society, 1994. 527 - 542.
- [4] Hiemenz P C. Principles of Colloid and Surface Chemistry [M]. New York: Marcel Dekker Inc, 1977. 273.
- [5] Massalski T B, Okamoto H, Subramanian P R, et al. Binary Phase Diagrams[M]. 2nd edi. Ohio, USA: ASM Publication, 1990. 94 - 3416.
- [6] Loomans M E, Vaynman S, Ghosh G, et al. Investigation of multi component lead-free solders[J]. Journal of Electronic Materials, 1994, 23(8): 741 - 749.
- [7] Saunders N, Miodownik A P. CALPHAD( Calculation of Phase Comprehensive Guide)[M]. UK: Elsevier Science Ltd, 1998. 1 - 463.
- [8] 乔芝郁, 许智宏, 刘洪霖. 冶金和材料计算物理化学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999. 1 - 48.  
QIAO Zhi-yu, XU Zhi-hong, LIU Hong-lin. Computerized Physical Chemistry of Metallurgy [M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1999. 1 - 48.
- [9] 郝士民. 作为材料设计基础的相图研究[J]. 材料与冶金学报, 2002, 1(1): 3 - 10.  
HAO Shi-ming. Phase diagram study as a foundation of materials design[J]. J Materials and Metallurgy, 2002, 1(1): 3 - 10.
- [10] Winterbottom W. Converting to lead-free solders: An automotive industry perspective[J]. JOM, 1993, 45 (7): 20 - 27.
- [11] Lee B J, Lee H M. Alloy design of Sn-Ag-In-Bi-Sb solder system using thermodynamic calculations[A]. Frear R K, Sastry S M L, Murty K L, et al. Design and Reliability of Solders and Solder Interconnections[C]. New York: The MMM Society, 1997. 129 - 136.
- [12] Chen S L, Chang A. Panda Software[R]. New Version, USA: Compu Therm, LLC, 2000.
- [13] Ohnuma I, Liu X J, Ohtani H, et al. Thermodynamic data base for microsoldering alloys [A]. Grassie K. Functional Materials (Vol. 13)[C]. New York: Wiley-VCH Euromat - 99, 2000. 69 - 75.
- [14] Xie Y, Schickelanz H, Mikula A. The In-Sn-Zn system [J]. Ber Bunsenges Phys Chem, 1998, 102(9): 1334 - 1338.
- [15] Xie Y, Qiao Z Y, Mikula A. The Sn-In-Zn system — application of CALPHAD technique to phase diagram measurement[J]. CALPHAD, 2001, 25(1): 3 - 10.
- [16] Cui Y. Thermodynamic calculation of the In-Sn-Zn system[J]. J of Alloys & Compounds, 2001, 320: 234 - 241.
- [17] Tanaka T, Hack K, Lida T, et al. Application of thermodynamic databases to the evaluation of surface tension of molten alloys, salt mixture and oxide mixtures[J]. Z Metallkd, 1996, 87(5): 380 - 389.
- [18] Tanaka T, Hara S, Ogawa M, et al. Thermodynamic evaluation of surface tension of the molten salt mixtures in common ion alkali-halide systems[J]. Z Metallkd, 1998, 89(5): 368 - 374.
- [19] Ueda T, Tanaka T, Hara S. Thermodynamic evaluation of surface tension of molten salt mixtures in alkali halides, nitrate, carbonate and sulfate systems[J]. Z

- Metallkd, 1999, 90(5): 342 - 347.
- [20] Tanaka T, Hara S. Application of thermodynamic databases to evaluation of interfacial tension between liquid steels and molten slags[J]. Z Metallkd, 1999, 90(5): 348 - 354.
- [21] Tanaka T, Matsuda M, Nakao K, et al. Measurements of surface tension of liquid Ga-base alloys by a sessile drop method[J]. Z Metallkd, 2001, 92(11): 1242 - 1248.
- [22] Butler J A V. The thermodynamics of the surfaces of solutions[J]. Proc Roy Soc A, 1932, 135: 348 - 375.
- [23] QIAO Zhiyu, XIE Yuran, YAN Lirun, et al. Surface tension prediction of high-temperature melts[J]. J Alloys and Comp, 2001, 325: 180 - 190.
- [24] Yan L, Cao Z, Xie Y, et al. Surface tension calculation of the Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>-FeS-Cu<sub>2</sub>S mattes[J]. CALPHAD, 2000, 18(4): 308.
- [25] QIAO Zhiyu, YAN Lirun, CAO Zharmin, et al. Surface tension calculation of undercooled alloys[J]. Rare Metals, 2001, 20(1): 58 - 62.
- [26] Yan L J, Qiao Z Y. Prediction of surface tension of pure liquid metals and alloys[J]. J Rare Earths, 1999, 17(3): 182 - 186.
- [27] YAN Lirun, QIAO Zhiyu, LU Kunquan, et al. Surface tension of molten NaCl-KCl-PbCl<sub>2</sub> system [A]. CHEN Nianyi, QIAO Zhiyu. Proc of 6th International Conference on Molten Salt Chemistry & Technology [C]. Shanghai: Shanghai University Press, 2001. 314 - 317.
- [28] 乔芝郁, 谢允安, 严丽君, 等. 合金表面张力的模拟计算及在钎料合金设计中的应用[A]. 北京科技大学. 纪念肖纪美院士八十寿辰文选[C]. 北京: 科学出版社, 2000. 238 - 249.
- QIAO Zhiyu, XIE Yuran, YAN Lirun, et al. Surface tension modeling and its application for solder alloy design[A]. University of Science & Technology Beijing. Selected Works of Chinese Academician Prof. Xiao Jimi Dedicated to his 80th birthday[C]. Beijing: Science Press, 2000. 238 - 249.
- [29] XIE Y A, QIAO Z Y. Thermodynamic reoptimization of the Ag-Sn system[J]. J Phase Equilibria, 1996, 17(3): 208 - 217.
- [30] 谢允安. Ag-*Ir*-Sn-Zn 四元无铅钎料合金热力学与表面张力[D]. 北京: 北京科技大学, 1999.
- XIE Yuann. Thermodynamics and Surface Tension of the Ag-*Ir*-Sn-Zn Pb-free Solder Alloys[D]. Beijing: University of Science & Technology Beijing, 1999.
- [31] Lee B J. Thermodynamic assessments of the Sn-Zn and In-Zn binary systems[J]. CALPHAD, 1996, 20(4): 471 - 477.
- [32] Lee B J, Oh C S, Shim J H. Thermodynamic assessments of the Sn-In and Sn-Bi binary systems[J]. J Electronic Materials, 1996, 25(6): 983 - 990.
- [33] Lee B J, Hwang N M, Lee H M. Prediction of Interfacial reaction products between Cu and various solder alloys by thermodynamic calculation[J]. Acta Materialia, 1997, 45(50): 1867 - 1874.
- [34] 刘春雷, 金展鹏, 刘华山. 相图计算在电子材料焊接中的应用[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(6): 1343 - 1349.
- LIU Chunlei, JIN Zharpeng, LIU Huashan. Application of CALPHAD in soldering of electric materials [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(6): 1343 - 1349.

(编辑 陈爱华)