

Sn-In-Zn 三元系相图和无铅钎料成分的探讨*

郑玉军 张启运

(北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

摘要 对 Sn-In-Zn 三元体系的液相限相图进行了实验和探讨, 发现体系存在一个三元低共熔点 E: 46Sn-52In-2Zn (100 w), 其熔点为 108 °C. 在相图研究的基础上, 得出该体系作为无铅焊料的最佳组分为 6.7Zn-8.0In-85.3Sn (100 w), 其熔化温度为 188 °C.

关键词: Sn-In-Zn, 三元相图, 无铅钎料

长期以来, 铅锡共晶合金 (63Sn-37Pb) 由于其优良的化学和物理特性, 一直是电子工业中广泛使用的焊接材料. 然而, 铅是有毒金属, 它的使用给环境和人类健康带来的危害, 引起了人们的极大关注, 美、西欧等发达国家纷纷对含铅制品的使用作出了严格的限制^[1,2]. 同时, 电子工业的迅猛发展对钎焊技术的应用也提出了新的要求. 硅片出现后, 电子线路的设计日趋微型化, 钎料的填充尺寸缩小, 同时要求接头具有更高的抗蠕变, 抗疲劳, 高强度等性能, 这对铅锡钎料的性能提出了新的要求. 表面安装技术 (SMT) 清楚地说明了铅锡钎料存在的某些不足^[3]. 许多电子线路中, 由于接头断裂引起可靠性丧失并产生整机故障. 研究和开发新型的无铅钎料以取代传统的焊锡已成为世界各国广泛关注的前沿课题^[4,5,6]. 在研究无铅焊料的各合金体系中, 要求钎料合金的钎焊性能, 特别是熔化温度要与 63Sn-37Pb 钎料 (183 °C) 接近, 价格相对低廉, 其中 Sn-In-Zn 是最具有希望的一个^[7,8]. 但 Sn-In-Zn 三元系的相图一直未见报导, 对此体系的研究存在着很大的不足. 鉴于此, 我们研究了该三元体系的相图结构并对它在无铅钎料方面的应用做了探讨.

1 实验方法

- (1) 原料纯度: Sn:99.999% Zn:99.99% In:99.99%
- (2) 在 Sn-In-Zn 三元体系平面投影图上选择 11 个变温截面 (图 1). 各变温截面的端点组成见表 1.
- (3) 合金配制采用分析纯的 KCl-LiCl (1.3:1) 共晶组成 ($e=350$ °C) 的熔盐覆盖, 在瓷坩锅中熔化, 熔化温度控制在 350-450 °C 之间. 所配制的合金样品均匀, 未见明显氧化现象.
- (4) DTA 测试

采用 CDR-1 差热仪, 差热仪用已知熔点的基准物标定, α -Al₂O₃ 为参比物, 测定降温曲线,

1998-03-03 收到初稿, 1998-06-25 收到修改稿. 联系人: 张启运. * 北京市自然科学基金资助项目

温控速度为 $<5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 使用氮气气氛保护, 同一成分样品, 经多次配制和测定液相限和固相反应的温度相差不超过 $3\text{ }^{\circ}\text{C}$, 说明样品配制和差热测定的重现性良好。

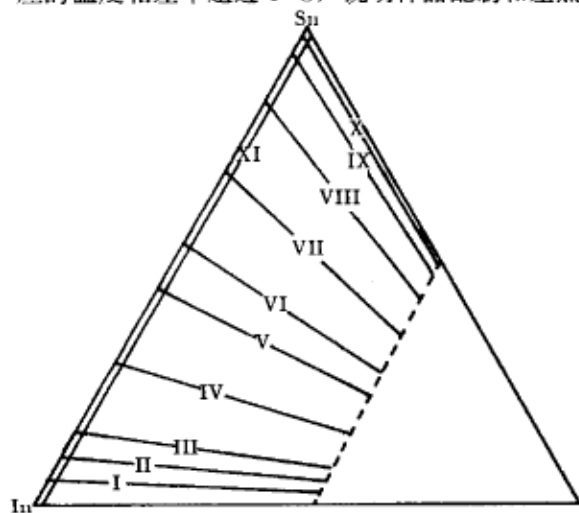


图 1 11 个变温截面在 Sn-In-Zn 三元系投影图上的分布
Fig.1 Distributions of eleven vertical sections (I - XI) projected on composition triangle of Sn-In-Zn ternary system

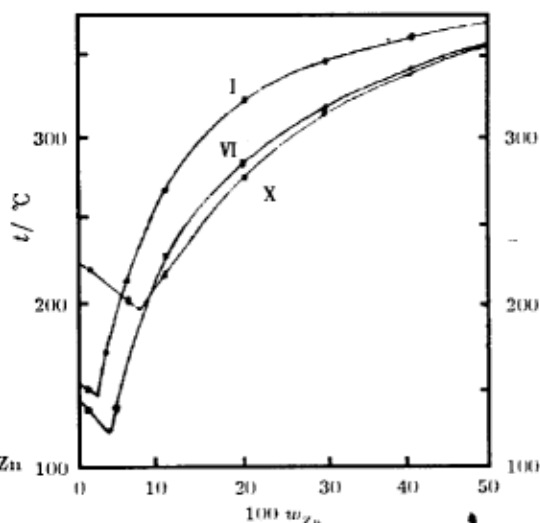


图 2 截面 I、VI、X
Fig.2 Sections I, VI, X

表 1 各变温截面的端点组成

Table 1 Compositions of the terminals of eleven vertical sections

Sections	Compositions of left points (100 w)	Compositions of right points (100 w)
I	5Sn-95In	2.5Sn-47.5In-50Zn
II	10Sn-90In	5Sn-45In-50Zn
III	15Sn-85In	7.5Sn-42.5In-50Zn
IV	30Sn-70In	15Sn-35In-50Zn
V	45Sn-55In	22.5Sn-27.5In-50Zn
VI	55Sn-45In	27.5Sn-22.5In-50Zn
VII	70Sn-30In	35Sn-15In-50Zn
VIII	85Sn-15In	42.5Sn-7.5In-50Zn
IX	95Sn-5In	47.5Sn-2.5In-50Zn
X	99Sn-1In	49.5Sn-0.5In-50Zn
XI	99Sn-1Zn	99Sn-1Zn

2 结果和讨论

2.1 Sn-In-Zn 体系的液相线相图

根据各实验样品的差热分析曲线, 画出 11 个变温截面的液相限, 分别见图 2 6。

对各变温截面的数据处理如下: 从各变温截面图上得出液相限转折点的组成及温度, 结果见表 2。

将表 2 中的各个转折点按其组成投影到 Sn-In-Zn 体系的正交投影图中, 并将投影后的各点连结起来, 得到体系的三元液相线相图 (图 7).

在各个变温截面图中, 找出液相上限温度 150 °C、200 °C、250 °C、300 °C、350 °C 所对应的点的组成, 然后将它们分别投影到三角形相图上, 再将投影的各点连结起来, 这样就得到液相限为 150 °C、200 °C、250 °C、300 °C、350 °C 的等温线图 (见图 7).

从 Sn-In-Zn 体系的正交投影图上, 我们得到体系的三元低共熔点 E, 其组成为 Sn:46, In:52, Zn:2 (100 w), 熔化温度为 108 °C. 这证实了文献 [9] 关于存在低温峰的推测.

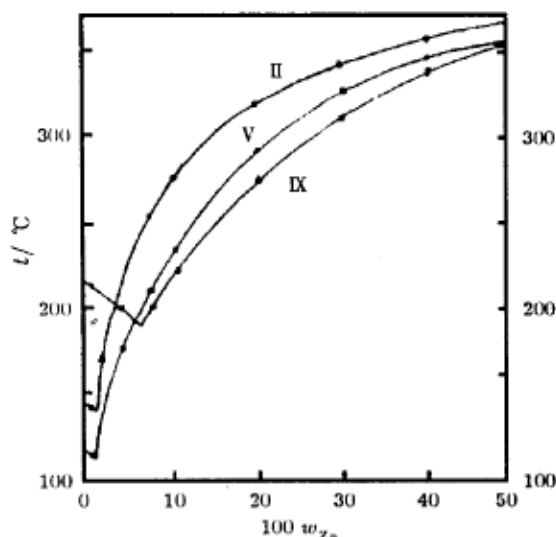


图 3 截面 II、V、IX
Fig.3 Sections II, V, IX

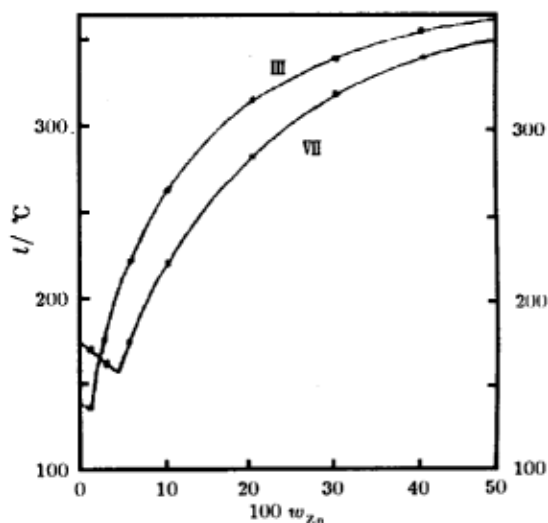


图 4 截面 III、VII
Fig.4 Sections III, VII

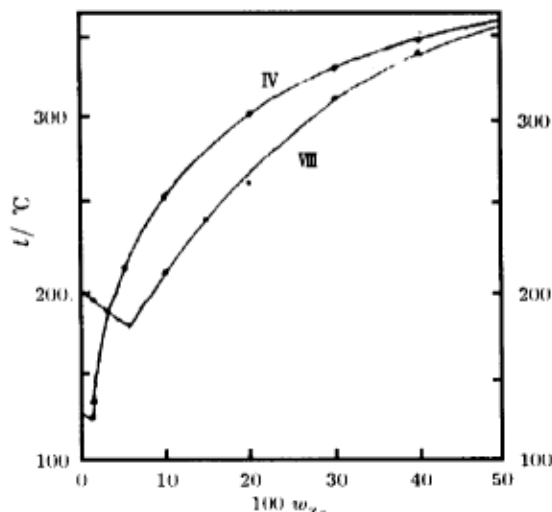


图 5 截面 IV、VIII
Fig.5 Sections IV, VIII

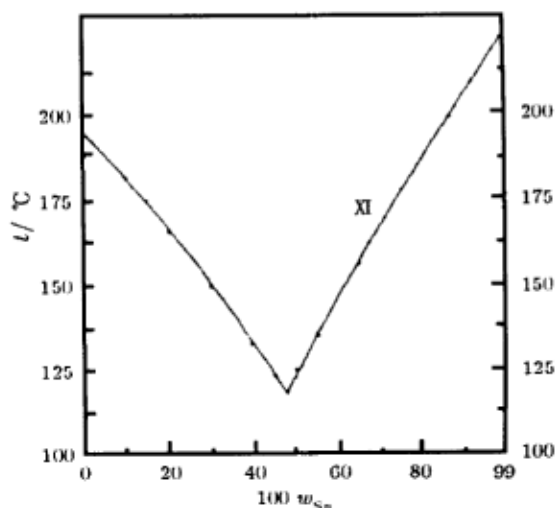


图 6 截面 XI
Fig.6 Section XI

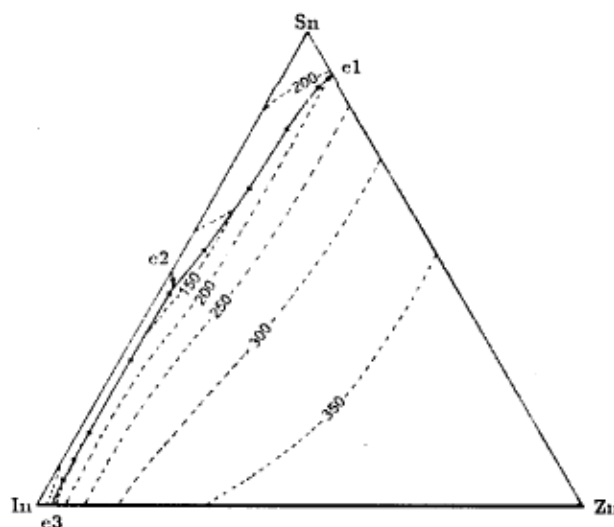


图 7 Sn-In-Zn 系正交投影图与等温线图

Fig.7 Orthogonal projection and isotherms on composition triangle of Sn-In-Zn system

2.2 由相图讨论适合做无铅焊料的 Sn-In-Zn 组分

(1) 无铅钎料要求熔化温度接近 183℃, 以便使现有工艺设备能够兼用, 同时要求它的熔化温度间隔尽量窄, 最理想的焊料应当具有共晶组成, 如 63Sn-37Pb 就是共晶组分. 选择 Sn-In-Zn 体系低共熔点的组分作无铅焊料显然是不行的, 但其位置必定在此三元系的液相限的单变线上 (即相图中 e1-E, e2-E 或 e3-E 上).

(2) 选择 Sn-In-Zn 体系的组分作为替代传统焊锡的无铅钎料, 一个重要的问题在于体系存在着三元低共熔相变峰 (108℃). 这会损害钎料的力学性能, 因此, 我们所选择的组分必须避免出现此峰或者此峰很弱, 以便不致影响钎料的力学性能.

(3) 综合 (1)、(2) 两点, 我们沿着 Sn-In-Zn 体系的液相单变线进行了一系列样品的差热分析实验, 结果见于表 3.

表 2 各变温截面液相限转折点的组成与温度

Table 2 The compositions and temperatures of deflecting points on liquidus

Sections	Compositions of deflecting points (100 w)			Temperatures of deflecting points (°C)
	Sn	In	Zn	
I	4.9	93.1	2.0	145
II	9.8	88.4	1.8	139
III	14.8	84.0	1.2	133
IV	29.5	68.9	1.6	121
V	44.2	54.1	1.7	110
VI	53.2	43.5	3.3	120
VII	66.5	28.5	5.0	154
VIII	80.0	14.1	6.0	179
IX	88.4	4.6	7.0	192
X	90.9	0.9	8.2	196
XI	48.0	51.0	1.0	118

从表 3 看出, 组份 8 可选做 Sn-In-Zn 体系中最合适的无铅钎料, 其融化温度为 188℃, 比传统的 63Sn-37Pb 的熔点仅高出 5℃, 此时, 108℃峰极弱, DTA 几乎检测不到. 实际做钎料时, 此弱峰对焊料的力学性能不会产生明显影响. 如果选择含 In 量更高的组分, 则虽然融化温度更接近 183℃, 但是 108℃低温峰则变得明显, 会影响其力学性能; In 量低于此组份, 则熔

化温度便高于 183 ℃, 在选做较高熔化温度的钎料时可以考虑. 对于此钎料的其它性能, 如抗蠕变, 抗疲劳, 润湿性等等, 已有文献 [10,11] 对此组成附近的组份进行了实验, 结果均接近或优于 Sn-Pb 共晶焊料, 此外, 本钎料含 In 量不高, 增加成本不多, 因此, 我们认为, 在无铅钎料中此钎料很有应用前景.

表 3 液相单变线上一组样品的热分析

Table 3 Thermal analysis of a series of samples on liquidus

Samples	Compositions of samples(100 w)	Temperatures of phase transitions (℃)
1	6.0Zn-14.0In-80.0Sn	108, 180
2	6.0Zn-13.5In-80.5Sn	108, 181
3	6.0Zn-13.0In-81.0Sn	108 *, 182
4	6.1Zn-12.0In-81.9Sn	108 *, 183
5	6.2Zn-11.0In-82.8Sn	108 *, 184
6	6.3Zn-10.0In-83.7Sn	108 **, 185
7	6.5Zn-9.0In-84.5Sn	108 **, 187
8	6.7Zn-8.0In-85.3Sn	108 ***, 188
9	6.9Zn-7.0In-86.1Sn	189
10	7.0Zn-6.0In-87.0Sn	191
11	7.2Zn-5.0In-87.8Sn	191
12	7.5Zn-4.0In-88.5Sn	192
13	7.8Zn-3.0In-89.2Sn	192
14	8.2Zn-2.0In-89.8Sn	194
15	8.6Zn-1.0In-90.4Sn	197
16	9Zn-91Sn	198

* very weak ** extremely weak *** almost invisible

3 结论

1. 研究了 Sn-In-Zn 三元体系相图, 其中存在三元低共熔点, 其组成为 Sn:46, In:52, Zn:2 (100 w), 温度为 108 ℃.

2. Sn-In-Zn 三元体系中用来替代电子工业用的 63 Sn-37Pb 的无铅焊料最佳的组分为 6.7Zn-8.0In-85.3Sn (100 w), 其熔化温度为 188 ℃, 108 ℃共晶峰很弱, 对材料的力学性能不致产生明显影响.

参 考 文 献

- 1 Senator Reid H, Lieberman J, Bradley W. Toxic Lead Reduction Act USA: 1990. S.2637
- 2 Irving B. *Welding Journal*. 1992(10):47
- 3 Jin S, McCormack M. *Materials Letters*. 1994(20):91
- 4 Napp D. *SAMPE Journal*. 1996, 32(2): 59

- 5 Qiao Zhiyu(乔芝郁), Zhang Qiyun(张启运), Xie Yun'an(谢允安), He Minghong(何鸣鸿). *Xiyou Jinshu*(稀有金属). 1996, 20(2): 139
- 6 Yanada Isamu. *Uyemura Tech. Rep.*, 1997(39):3
- 7 McCormack M, Jin S. *JEM*, 1994, 23(7): 635
- 8 Kadija I V, Abys J A. Proc. AEST Annu. Tech. Conf., 1995, 82nd, 55365
- 9 Lashko N F, Lashko-avakyan S V, *Brazing and Soldering of Metals*. Jerusalem: Israel Program for Scientific Translations, 1961
- 10 McCormack M, Jin S, Chen H S. *JEM*, 1994, 23(7): 687
- 11 Jpn. Kokai Tokyo Koho Ninomya Ryuji, Kubota Kohei. Int. Cl. : B23k35/26. JP08, 19.892 [9619, 892] 1996, 1:23

Phase Diagram of Sn-In-Zn System and its Use for Lead-free Solder*

Zheng Yujun Zhang Qiyun

(Chemistry Department, Peking University, Beijing 100871)

Abstract The liquidus of Sn-In-Zn system was determined by means of DTA technique. It was proved that the system has a ternary eutectic point at 108 °C containing Sn:46, In:52, Zn:2 (100 *w*). Based on the phase diagram and the DTA results, the optimum component of Sn-In-Zn alloy used for lead-free solder is recommended as (6.7Zn-8.0In-85.3Sn) with a melting temperature of 188 °C

Keywords: Sn-In-Zn. Ternary phase diagram, Lead-free solder

Received 1998-03-03, revised 1998-06-25. Correspondent: Zhang Qiyun. * The Project Supported by the Natural Science Foundation of Beijing