



ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Sn–Zn–Bi

В. Ф. ХОРУНОВ, д-р техн. наук, **В. И. ШВЕЦ**, **Т. Г. ТАРАНОВА**, кандидаты техн. наук
(Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины),
Г. Ф. КОБЗЕНКО, канд. техн. наук (Ин-т металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины)

С использованием дифференциального термического анализа изучены диаграмма плавкости и структурные особенности сплавов системы Sn–Zn–Bi в области составов, богатых оловом. Данные могут быть использованы при разработке серийных бессвинцовых припоев для пайки узлов изделий, используемых в радиоэлектронике.

Ключевые слова: бессвинцовый припой, сплав системы Sn–Zn–Bi, диаграмма плавкости, микроструктура, электропайка

Сплавы системы Sn–Pb — основной вид припоев, используемых в электронной промышленности. Известно, что свинец является токсичным элементом. Одна из важнейших задач современной радиоэлектроники — создание экологически чистых бессвинцовых припоев. Эта задача сложная, поскольку следует учитывать уникальность физической природы припоев системы Sn–Pb и широкую область их применения.

Как свидетельствуют литературные данные сплавы системы Sn–Zn–Bi благодаря близким температурам плавления могут успешно заменить припой системы Sn–Pb, широко применяемые в электронике.

Температура фазовых превращений в сплавах системы Sn–Zn–Bi

№ серии сплавов	№ сплава	Состав сплава	$T_{н(с)}$, °C	$T_{к(с)}$, °C	T_c , °C
I	10	Sn–9Zn	194	200	—
	1	Sn–9Zn–2Bi	182	197	—
	2	Sn–9Zn–5Bi	171	196	—
	3	Sn–9Zn–10Bi	154	192	—
	4	Sn–9Zn–15Bi	147	186	—
II	9	Sn–1Zn	195*	200*	—
	5	Sn–1Zn–1Bi	189	195	226,0
	6	Sn–1Zn–3Bi	172	190	224,5
	7	Sn–1Zn–5Bi	167	185	221,0
	8	Sn–1Zn–7Bi	158	181	218,0
	11	Sn–1Zn–10Bi	156	183	216,0
	12	Sn–1Zn–13Bi	151	169	212,0
	13	Sn–7Bi	180*	222*	—
III	8	Sn–7Bi–1Zn	158	181	218,0
	14	Sn–7Bi–3Zn	167	190	208,0
	15	Sn–7Bi–5Zn	161	193	206,0

Примечание. $T_{н(с)}$ и $T_{к(с)}$ — температура соответственно начала и конца плавления эвтектики; T_c — температура конца плавления сплава; звездочкой отмечена соответственно температура начала и конца кристаллизации твердого раствора.

Из сборника «Диаграммы состояния металлических систем», наиболее полно представляющем информацию, по этой теме известна одна работа по исследованию сплавов системы Sn–Zn–Bi [1]. В ней приведены расчетные линии поверхности ликвидуса. Температуры ликвидуса ориентировочно находятся в интервале 150... 400 °C.

В базе данных по диаграммам состояния MSI, к 2001 г. было уже 13 публикаций об исследованиях сплавов системы Sn–Zn–Bi, в том числе дополнительно легированных кадмием, индием и свинцом. К сожалению, доступ к более полной информации в настоящее время затруднен.

Целью настоящей работы являлось экспериментальное изучение диаграммы плавкости и структурных особенностей сплавов этой системы как наиболее важных характеристик, необходимых для разработки припоев.

В области составов сплавов богатых оловом рассмотрены политермические разрезы диаграммы состояния сплавов с постоянным содержанием цинка 9 и 1 % (Sn–9Zn–... Bi, Sn–1Zn–... Bi) и висмута 7 % (Sn–7Bi–... Zn).

Состав сплавов по шихте приведен в таблице. Эти сплавы выплавляли в аргоне в печи с индукционным нагревом с использованием алундовых тиглей. Исходными материалами являлись олово

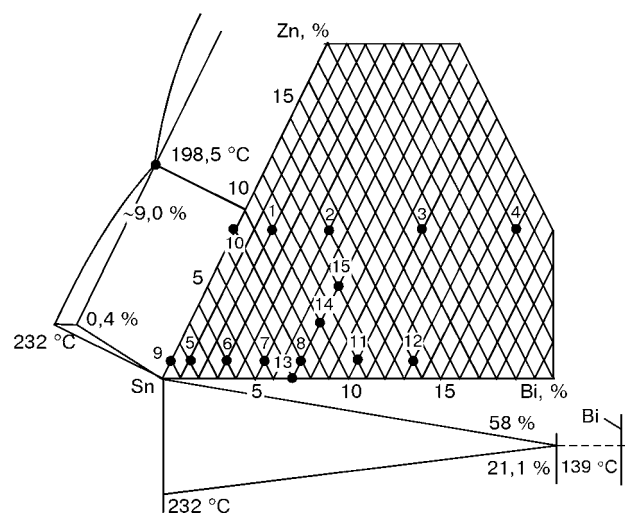


Рис. 1. Положение фигуративных точек (1–13) анализируемых сплавов на плоскости концентрационного треугольника

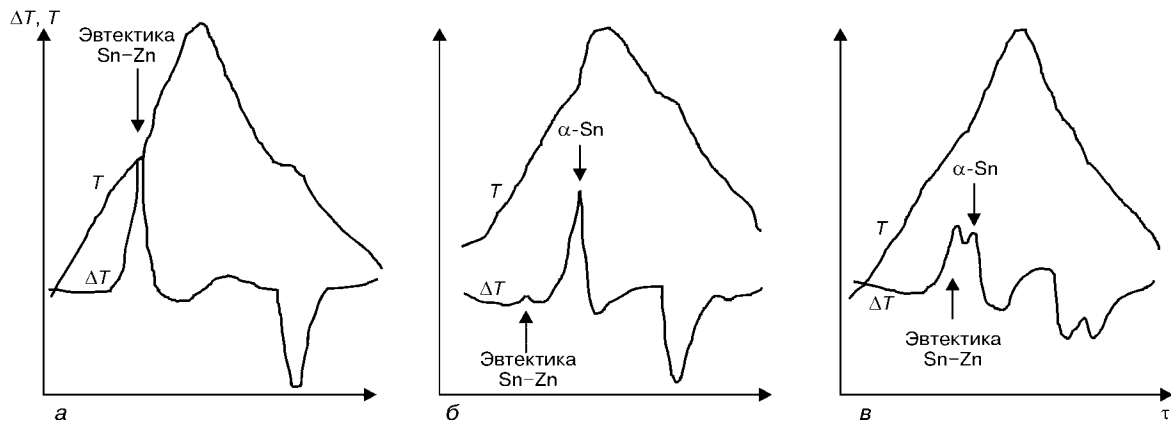


Рис. 2. Характерные термические кривые ($T = f(\tau)$, $\Delta T = f(T, \tau)$) сплавов системы Sn-Zn-Bi: а – Sn-9Zn-5Bi; б – Sn-1Zn-3Bi; в – Sn-7Bi-3Zn

ОВЧ-000, висмут Bi0 и цинк ЦВЧ. Всего было выплавлено 15 сплавов (рис. 1).

Двойные металлические системы в настоящее время подробно изучены. Известно, что олово с цинком и висмутом образует эвтектические системы двух ограниченных твердых растворов с эвтектической точкой при содержании олова приблизительно 9 и 42 % и температуре соответственно 198 и 139 °С [2].

Как следует из диаграммы состояния системы Bi-Zn, в области богатых висмутом сплавов эвтектика образуется между твердым раствором цинка в висмуте и цинком [3]. Здесь эвтектическая точка отвечает массовой доле цинка 2,7 % и температуре 254,5 °С. Цинк и висмут имеют ограниченную растворимость не только в твердом, но и в жидком состоянии и образуют при 416 °С систему с монотектическим равновесием и монотектической точкой, соответствующей содержанию цинка 98,1 %.

Таким образом, система Sn-Zn-Bi ограничена тремя двойными системами эвтектического типа

и является, очевидно, системой с тройной эвтектикой.

Данные настоящей работы получены с использованием дифференциального термического, металлографического и микрорентгеноспектрального анализов.

Температуры фазовых переходов определяли на дериватографе Q-1500D в гелии. Используемые тигли с крышками были изготовлены из оксида алюминия. Скорость нагрева – 5 К/мин. Скорость охлаждения не задавалась. Исходя из положения кривых зависимости $T = f(\tau)$ (рис. 2), она составляет приблизительно 5 К/мин.

Поскольку термический анализ проводили в режиме нагрева с неконтролируемым потоком тепла, то интервалы температур фазовых переходов оказывались расширенными в результате смещения температуры окончания плавления эвтектики в сторону более высоких температур. В связи с этим экспериментальные данные были скорректированы (см. штриховую кривую на рис. 3, а, б) на значение, выявленное при анализе плавления чистых металлов – олова и висмута. На участке, соответствующем содержанию цинка 0...1 % (рис. 3, в), штриховая кривая показывает прогнозируемый авторами ход кривой.

Исследование микроструктуры сплавов проводили на растровом электронном микроскопе ISM-840 с микроанализатором «Link-Systems» в литом состоянии и после термического анализа. Данные, полученные с помощью микрорентгеноспектрального анализа, использовали для идентификации структурных составляющих сплавов в соответствии с двойными диаграммами состояния предположительно твердых растворов на основе олова, висмута и цинка.

На термограммах сплавов политермического разреза диаграммы состояния системы Sn-Zn-Bi с постоянной массовой долей цинка 9 % (I серия) регистрируется один пик (рис. 2, а). С увеличе-

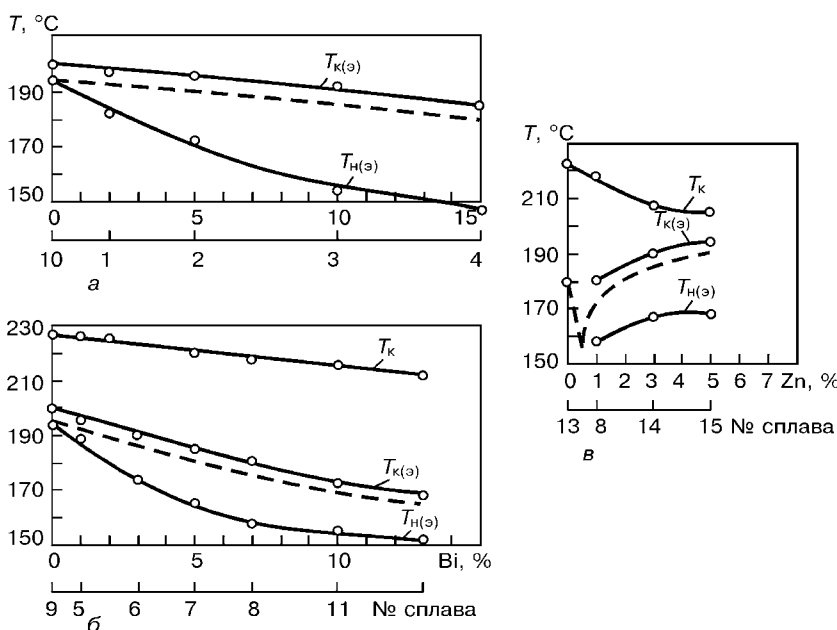


Рис. 3. Политермические разрезы диаграммы плавкости сплавов системы Sn-Zn-Bi: а – Sn-9Zn-...Bi (сплав I серии); б – Sn-...1Zn-...Bi (сплав II серии); в – Sn-7Bi-3Zn (сплав III серии)

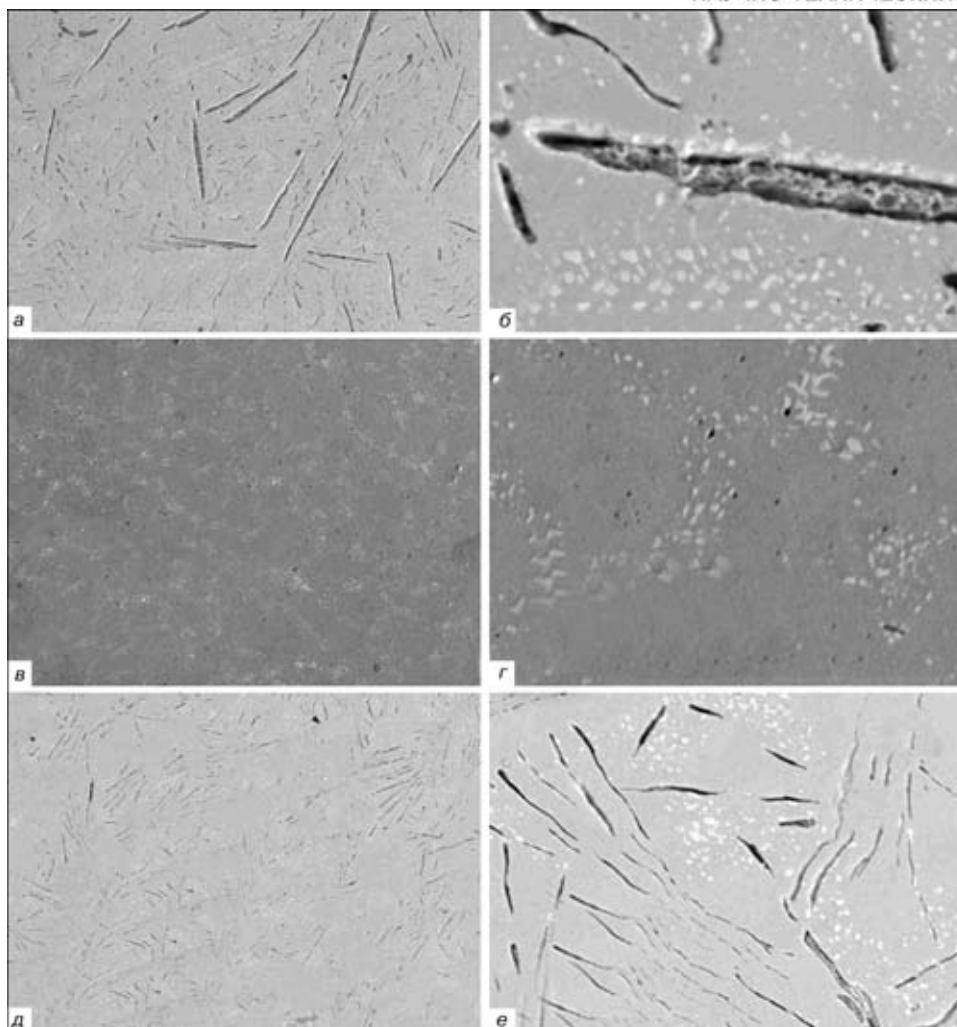


Рис. 4. Характерные микроstructures сплавов систем Sn-9Zn-... Bi (сплав Sn-9Zn-5Bi серии I) (а), Sn-1Zn-...Bi (сплав Sn-1Zn-5Bi серии II) (с) и Sn-7Bi-...Zn (сплав Sn-7Bi-5Zn серии III) (д): а, с, д (×100) — общий вид; б (×1000), е, е (×500) — фрагменты при большем увеличении

нием содержания висмута пик смещается в область более низких температур. При этом уменьшается температура начала и конца фазового превращения (рис. 3, а и таблица).

Микроструктура анализируемых сплавов I серии (рис. 4, а, б) представляет собой оловянную матрицу с игольчатыми включениями фазы на основе цинка и шарообразными мелкими включениями фазы на основе висмута (последние в сплаве Sn-9Zn отсутствуют).

Очевидно, наблюдаемый пик на термограммах обусловлен тепловым эффектом плавления (кристаллизации) двойной эвтектики Sn-Zn, а включения на основе висмута являются избыточной фазой, образующейся в твердом состоянии в результате значительного снижения растворимости висмута в фазе α -Sn при охлаждении. Аналогичным по природе должно быть и выделение цинка. Последний, вероятно, наслаивается на эвтектические кристаллы на основе цинка.

На термограммах сплавов политермического разреза с постоянным содержанием цинка 1% (II серия) наблюдаются два пика (см. рис. 2, б). С увеличением содержания висмута оба пика также смещаются в область более низких температур. При этом низкотемпературный пик остается незначи-

тельным по сравнению с высокотемпературным. Зависимость температур начала и конца соответствующих фазовых превращений от содержания висмута представлена на рис. 3, б, а численные значения — в таблице.

В микроструктуре сплавов этой серии (рис. 4, в, г) наблюдаются зерна фазы на основе олова, обранные включениями фазы на основе висмута. Включения фазы на основе цинка распределены по объему матрицы.

Сопоставление результатов металлографического и термического анализов дает основание предположить, что низкотемпературный пик обусловлен тепловым эффектом плавления (кристаллизации) двойной эвтектики Sn-Zn, высокотемпературный — образованию первичных кристаллов α -Sn. Фаза α -Bi является избыточной. Более высокая плотность выделений этой фазы вдоль границ зерен фазы α -Sn обусловлена ликвационной неоднородностью первичных кристаллов. Наличие незначительного количества включений фазы на основе цинка определяется малой объемной долей двойной эвтектики Sn-Zn.

На термограммах сплавов политермического разреза с постоянным содержанием висмута 7% (III серия) наблюдаются два пика (см. рис. 2,



в). Следует отметить, что увеличение содержания цинка ведет к значительному усилению низкотемпературного эффекта. При этом температуры начала и конца фазового превращения увеличиваются. Интервал температур фазового превращения, обуславливающего появление высокотемпературного эффекта, вследствие повышения температуры начала и снижения температуры конца фазового превращения (см. рис. 3, в и таблицу).

Микроструктура сплавов (см. рис. 4, д, е) сходна с таковой для сплавов с постоянным содержанием цинка 9 %. Очевидно, что высокотемпературный термический эффект также обусловлен кристаллизацией первичных кристаллов α -Sn, а низкотемпературный — двойной эвтектикой Sn-Zn. При этом с увеличением содержания цинка объемная доля эвтектики возрастает.

Исходя из характера и температур фазовых переходов в системах Sn-Zn, Sn-Bi, Bi-Zn и результатов изучения тройных сплавов в системе Sn-Zn-Bi можно предположить существование тройной эвтектики.

Исследование сплава с более высоким содержанием висмута и цинка (Sn-20Zn-60Bi) подтвердило наличие четырехфазного эвтектического равновесия $J \leftrightarrow \alpha\text{-Sn} + \alpha\text{-Zn} + \alpha\text{-Bi}$ (здесь J — жидкость) при температуре 108 °С.

Таким образом, полученные экспериментальные данные согласуются с теоретическими предположениями, согласно которым кристаллизация рассматриваемых сплавов начинается с выделения первичных кристаллов α -Sn, за которым следует образование двойной эвтектики Sn-Zn. Исключение возможно для узкого диапазона составов сплавов, примыкающих к стороне Sn-Bi концентрационного треугольника (см. рис. 1), кристаллизующихся как твердый раствор.

Полученные данные об интервалах плавления и структуре сплавов системы Sn-Zn-Bi позволяют сделать вывод о перспективности использования сплавов этой системы в качестве заменителей оловянно-свинцовых припоев.

Институт электросварки им. Е. О. Патона располагает всеми необходимыми возможностями для получения припоев оптимального состава исходя из конкретного задания заинтересованных организаций.

1. *Диаграммы состояния металлических систем*, опубликованные в 1977 г. / ГК СССР по науке и технике. АН СССР. — М.: ВИНТИ, 1977. — Вып. XXIII. — 119 с.
2. *Диаграммы состояния двойных металлических систем / Справочник: В 3 т.* / Под ред. Н. П. Лякишева. — М.: Машиностроение, 1996. — Т. 3. — 448 с.
3. *Диаграммы состояния двойных металлических систем / Справочник: В 3 т.* / Под ред. Н. П. Лякишева. — М.: Машиностроение, 1996. — Т. 1. — 992 с.

Differential thermal analysis was used to study the fusibility curve and structural features of alloys of Sn-Zn-Bi system (in the region of tin-rich compositions). Data may be used to develop batch-produced no-lead filler metals for brazing components of radioelectronics.

Поступила в редакцию 14.05.2002



ВНИМАНИЮ СПЕЦИАЛИСТОВ ПО ЛАЗЕРНОЙ СВАРКЕ И РЕЗКЕ

Лазерный институт Америки выпустил обучающий CD для приобретения навыков в области лазерной сварки и резки в виртуальной среде.

С помощью этого CD пользователь имеет возможность повысить свой профессиональный уровень без отрыва от производства.

Заказы на CD направлять:

E-mail: jnaugle@laserinstitute.org
www.laserinstitute.org/onlinestore/index.ph