

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C22C 13/00

B23K 35/26



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410023182.0

[43] 公开日 2005 年 1 月 26 日

[11] 公开号 CN 1570166A

[22] 申请日 2004.5.9

[21] 申请号 200410023182.0

[71] 申请人 邓和升

地址 423000 湖南省郴州市经济技术开发区
万华路郴州金箭焊料有限公司

[72] 发明人 邓和升 于耀强 邓和军

权利要求书 1 页 说明书 18 页

[54] 发明名称 无铅焊料合金及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及用于电子元件焊接用的无铅焊料合金及其制备方法，本发明的无铅焊料合金，其特征在于以 Sn - Ag - Cu - Ni 为主要成分，选择添加 In、Bi、Pd、P、Ge、Ga、Se、Te、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Tm。本发明的制备方法特征在于，按比例取 Sn 与 Ag、Cu、Ni 以及添加元素采用水玻璃的遮盖工艺，在 1300 - 1500℃ 冶炼成为中间合金；再采用水玻璃的遮盖工艺把剩余的 Sn 与中间合金在 300 - 350℃ 熔解，熔解后于 250 - 350℃ 之间铸成合金锭和焊锡条。本发明的无铅焊料合金还可对含 Ag、Pd 等贵金属高档电子元件焊接，产品不含铅，焊接强度、抗老化性、抗氧化性、润湿性及熔点得到改善。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种用于电子元件焊接用的无铅焊料合金，其特征在于：无铅焊料合金含有 94.5—99.7（质量）%的 Sn、0.01—3.0（质量）%的 Ag、0.01—1.5（质量）%的 Cu、0.001—1.0（质量）%的 Ni。

2、按照权利要求 1 所述的无铅焊料合金，其特征在于：无铅焊料合金含有 0.01—1.0（质量）%的 In 或和 0.03—2.5（质量）%的 Bi。

3、按照权利要求 2 所述的无铅焊料合金，其特征在于：无铅焊料合金含有 La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Tm 一种或几种和 P、Ga、Ge、Se、Te 的一种或几种，添加量为 0.001—1.5（质量）%。

4、按照权利要求 2 或 3 所述的无铅焊料合金，其特征在于：无铅焊料合金含有 0.03—2.5（质量）%的 Ba。

5、一种用于电子元件焊接用的无铅焊料合金制备方法，其特征在于：

(1) 分别按 0.2—27 质量%的 Sn 投入坩锅中，加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$ ；

(2) 加入 10cm—20cm 厚的水玻璃，分别按比例取 Ag、Cu、Ni、In、Bi、Pd、P、Ge、Ga、Se、Te、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Tm 加入，于 1300—1500 $^{\circ}\text{C}$ 冶炼，保温 1—2 小时，成为上述元素与 Sn 中间合金；

(3) 在 350—450 $^{\circ}\text{C}$ 把中间合金浇铸成合金条备用；

(4) 将剩余量的 Sn 装入坩锅中，加热至 220—280 $^{\circ}\text{C}$ ；

(5) 加入 10—20cm 厚的水玻璃，将 Sn 与上述元素的中间合金加入，在 300—350 $^{\circ}\text{C}$ 熔解；

(6) 熔解后于 250—350 $^{\circ}\text{C}$ 之间铸成合金锭和焊锡条；

6、按照权利要求所述的 5 用于电子元件焊接用的无铅焊料合金制备方法，其特征在于：合金锭可拉成实心焊锡丝或带焊剂芯的焊锡丝，也可以将合金锭用于真空吹制成无铅焊料粉，制成焊锡浆。

无铅焊料合金及其制备方法

所属技术领域

本发明涉及电子元件焊接用的无铅焊料合金及其制备方法。本发明的无铅焊料合金还可对含 Ag、Pd 等贵金属高档电子元件焊接，产品不含铅；其制备选用遮盖工艺，得到的产品焊接强度、抗老化性、抗氧化性、润湿性及熔点得到改善。

背景技术

焊接通常是可逆的冶金接合方法，在电子电工的应用中，由于所涉及的材料有耐温限度以及再加工和更换有缺陷部件的必要性，低温是特别重要的，用于电子电工生产的焊料合金必须有良好的润湿性，具有良好的导电性、导热性及接合强度，传统 Sn-Pb 合金包含有不易分解的金属铅，特别是铅的废料会污染土壤，如果被人体吸收后，形成累积而不易被排出体外，聚集在人体内，根据美国疾病预防控制中心报告，铅在血液中的含量超过 $10 \mu\text{g}/\text{dl}$ ，则将是致命的，还因聚集在体内会导致儿童智力下降，在全球要求环保的强烈呼声下，很多国家相继产生出台了禁止用铅的规定，再者人类社会渴望绿色环保的环境，在这样一种大环境的趋势下，就此开始研制可替代的无铅焊料。

在传统 Sn-Ag 系合金中，众所周知，Sn-3.5Ag 合金为共晶成分，其熔点为 221°C ，在用作焊接合金时，钎焊的温度也会高达 260°C ，在钎焊对热非常敏感的电子元件时会造成热损坏，从而使电子元件性能下降，CN1040303C 专利中提到在以 Sn、Ag 为基础的无铅焊料中加入 6% 以上的 Bi，虽然降低了熔点，但延伸率较差，抗蠕变性不理想；在 Sn-Sb 合金系中，Sn-5Sb 合金具有最低的熔化温度，但其熔化温度也高达固相线的 235°C 和液相线的 240°C ，因此，钎焊温度在 280°C ，比 Sn-3.5Ag 合金的钎焊温度还要高，都难免对热敏感的高档电子元件造成损伤。对于 Sn-Zn 系无铅焊料，在 CN1198117A 专利中，提到 10%Zn、0.01-1%镍、0.1-3.5%Ag、0.1~3%的铜，虽然提高了 Sn-Zn 系抗老化性能，但以 Sn-Zn 为主的合金系焊料焊接处极易受到冲击而形成缝隙，结构不是很缜密，且焊接时易氧化，对焊剂要求高；采用 Sn-Bi 合金系焊料又因其硬而脆，不可能通过塑性加工拉出丝来，如 CN1040302C 中提到 Sn、Ag、In、Bi 系，虽然可改善 Sn、Bi 系的上述缺陷，但由于铟是非常昂贵的，且原料困难，也就都不愿意大量采用此合金系；CN1314229 提到 Sn、Ag、Cu、Ag、Bi、In、Sb 多元合金，由于 Ag 量超过 2.5%，成本较高；对

于 Sn - Cu 系无铅焊料, CN1262638A 中提到 Sn、Cu、Ni 系无铅焊料, 缺点是熔点偏高。由上可见, 现有无铅焊料从成本效果等实际生产应用方面综合考虑都不是很理想, 所以也很难从以往的一些简单的组合合金系中找到合适的焊料替代品。

本发明的无铅焊料具有许多上述的优点特性, 它采用多元合金体系并添加相应比例的微量元素, 因而使其适合于在高档电子元器件的焊接应用中能够替代锡铅焊料, 且能够拉出 0.5-2.0mm 的锡线, 也可以做成锡粉用于 SMT 焊锡膏用, 有较合适的熔点, 且成本低。而制备工艺通过采用遮盖法来减少了生产浪费, 提高了产率。还因为其容易通过塑性加工形成线材, 再通过添加各种焊剂芯而拉出用于钎焊烙铁进行钎焊的各种焊锡丝, 这种锡丝因焊剂不同有很多种用途。

发明内容

本发明无铅焊料合金组份以 Sn、Ag、Cu、Ni 为主组份, 次要组份为 Bi、In、Pd, 添加微量组份为 P、Ga、Ge、Se、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Tm、Tb, 有很好的电性能及机械性能, 对于电子产品、电工产品尤其是含 Ag、Pd 的电子器件或 PCB 实施很好的焊接。

该合金中的 Sn 为基体元素, 熔点 232℃, 由于其机械性能不够完美, 因而无法做为无铅焊料使用。为改善其机械性能, 我们首先向其中添加 0.01-3.0% 的银, 由 Sn、Ag 构成的无铅焊料其共晶比为 96.5:3.5, 且有 221℃ 的熔点, 由于 Ag 的成本较高, 因此我们选择低于 3.0% 的比例, 实验发现, 添加比例低于 0.01% 时, 无明显效果, 所以我们选择 Ag 为 0.01-3.0% 的范围, 通过电子显微镜观察其结构, 发现比较致密, 拉伸率、抗拉强度等都有明显改善。

该合金除添加 Ag 以外, 还添加铜及镍。在实验中发现锡银合金焊点的剪切强度、焊料延伸率不够理想。为改善此性能添加 0.01-1.5% 的铜及 0.01-1.0% 的镍。铜含量或镍含量高于 1.5% 或 1.0% 后, 熔点升高较多, 焊锡的润湿性变差, 若铜和镍分别小于 0.01%, 则起不到改善机械性能的目的。同时添加 Cu、Ni 也为了防止焊料在对含 Cu、Ni 器件产品焊接后, 发生器件中的 Cu、Ni 出现扩散腐蚀。

对于无铅焊料若想顺利应用于电子行业的波峰焊接, 则要求其液相线温度最好控制在 225℃ 以内, 并且其固相线温度及液相线温度之差不应超过 30℃, 最好在 15℃ 之内, 这样不至于 PCB 在焊接后由于过长的固相线及液相线温度之差而导致机械性能及结构的变化。由于上述无铅焊料液相线温度超过 220℃, 因此选择加入 0.001-1.0% 的 In 及/或 0.03-2.5% 的铋做为选择添加元素。铟含量超过 1.0% 后, 成本增加多, 抗拉强度会有所降低, 铋含量超过 2.5% 后延伸率降低很多, 一般我们

希望延伸率>20%，以便于拉成焊锡丝用于手工补焊，同时，Bi还有防止β锡变为α锡的特性，按不同比例添加In、Bi可将温度下降3-7℃。

这样就构成了液相线温度低于220℃，固相线液相线温度差小于15℃，延伸率>20%，剪切强度>30MPa，抗拉强度>40N/mm²以上的无铅焊料合金。实验发现这样的无铅焊料合金稳态流变应力不够理想，因此，我们有选择性地加入稀土元素，如La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Tm、Tb等的一种或几种，并选择性加入P、Ga、Ge、Se等的一种或几种，添加量在0.001%-1.5%之间，通过电子显微镜观察到合金组织细密，焊接后的焊点表面较为光滑，润湿性好，扩展率可达85%以上，稳态流变应力有所加强，可达9.0MPa以上，具备了较好的扩展率及抗蠕变老化特性。

为便于对电子行业的含Pd、Ag特殊器件的焊接，选择加入0.01-2.0%的钯，以防止Pd元素向普通焊料的扩散腐蚀。

本发明的无铅焊料合金的制备方法为：先将精锡投入坩锅中，加热至250℃±30℃，加入10cm-20cm厚的水玻璃，将Ag、Ni、Cu、Bi、In、Pd、P、Ga、Ge、Te、Se、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Tm加入，于1500℃以下冶炼，保温1-2小时，成为中间合金，其比例在0.2-10.0%之间，于350-450℃之间浇铸成0.5KG/根的合金条备用，实验中加入水玻璃后氧化损耗明显减少，证明遮盖法有明显功效。

制备无铅焊料时，先将适量精锡装入坩锅中，加热至230-280℃，加入10-20cm厚的水玻璃，将适量中间合金加入，于300-350℃溶解后于250-350℃之间铸成合金锭和焊锡条，焊锡条将顺利应用于电子行业波峰焊接或机械行业焊接；合金锭可拉成实心焊锡丝或带焊剂芯的焊锡丝用于手工焊接；也可以将合金锭用于真空吹制成无铅焊料粉，制成焊锡浆，用于SMT焊接。

具体实施方式

实施例1：无铅焊料合金由94.5质量%的Sn、3.0质量%的Ag、1.5质量%的Cu、1.0质量%的Ni组成。

其制备方法如下：以制备100Kg本发明的无铅焊料合金为最终制备量，取27Kg的Sn投入坩锅中，加热至250℃±30℃；加入10cm-20cm厚的水玻璃，将3.0Kg的Ag加入，于1300-1500℃冶炼，保温1-2小时，成为Sn-Ag中间合金，取13.5Kg的Sn投入坩锅中，加热至250℃±30℃；加入10cm-20cm厚的水玻璃，将1.5Kg的Cu加入，于1300-1500℃冶炼，保温1-2小时，成为Sn-Cu中间合金，取9.0Kg的Sn投入坩锅中，加热至250℃±30℃；加入10cm-20cm厚的水玻璃，将1.0Kg的Ni加入，于1300-1500℃冶炼，保温1-2小时，成为Sn-Ni中间合金；在350-450℃把中间合金浇铸成0.5KG/根的合金条备用；将剩余量的Sn装入坩锅中，加热至

220-280℃；加入 10-20cm 厚的水玻璃，将制备的中间合金加入，在 300-350℃ 熔解；熔解后于 250-350℃ 之间铸成合金锭和焊锡条；合金锭可拉成实心焊锡丝或带焊剂芯的焊锡丝，也可以将合金锭用于真空吹制成无铅焊料粉，制成焊锡浆。

实施例 2：无铅焊料合金由 99.7 质量%的 Sn、0.01 质量%的 Sn、0.01 质量%的 Ag、0.01 质量%的 Cu、0.01 质量%的 Ni 组成。

其制备方法如下：以制备 100Kg 本发明的无铅焊料合金为最终制备量，取 0.2Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 250℃ ± 30℃；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 0.01Kg 的 Ag 加入，于 1300-1500℃ 冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-Ag 中间合金，取 0.2Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 250℃ ± 30℃；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 0.01Kg 的 Cu 加入，于 1300-1500℃ 冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-Cu 中间合金，取 0.2Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 250℃ ± 30℃；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 0.01Kg 的 Ni 加入，于 1300-1500℃ 冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-Ni 中间合金；在 350-450℃ 把中间合金浇铸成 0.5KG/根的合金条备用；将剩余量的 Sn 装入坩埚中，加热至 220-280℃；加入 10-20cm 厚的水玻璃，将制备的中间合金加入，在 300-350℃ 熔解；熔解后于 250-350℃ 之间铸成合金锭和焊锡条；合金锭可拉成实心焊锡丝或带焊剂芯的焊锡丝，也可以将合金锭用于真空吹制成无铅焊料粉，制成焊锡浆。

实施例 3：无铅焊料合金由 97.0 质量%的 Sn、2.0 质量%的 Ag、0.8 质量%的 Cu、0.2 质量%的 Ni 组成。

其制备方法如下：以制备 100Kg 本发明的无铅焊料合金为最终制备量，将 18.0Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 250℃ ± 30℃；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，取 2.0Kg 的 Ag 加入，于 1300-1500℃ 冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-Ag 中间合金；取 6.0Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 250℃ ± 30℃；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 0.8Kg 的 Cu 加入，于 1300-1500℃ 冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-Cu 中间合金；取 1.0Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 250℃ ± 30℃；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 0.2Kg 的 Ni 加入，于 1300-1500℃ 冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-Ni 中间合金；在 350-450℃ 把中间合金浇铸成 0.5KG/根的合金条备用；将剩余量的 Sn 装入坩埚中，加热至 220-280℃；加入 10-20cm 厚的水玻璃，将中间合金加入，在 300-350℃ 熔解；熔解后于 250-350℃ 之间铸成合金锭和焊锡条；合金锭可拉成实心焊锡丝或带焊剂芯的焊锡丝，也可以将合金锭用于真空吹制成无铅焊料粉，制成焊锡浆。

实施例 4：无铅焊料合金由 96.6 质量%的 Sn、1.6 质量%的 Ag、0.7 质量%的 Cu、0.1 质量%的 Ni、1.0 质量%的 In 组成。

其制备方法如下：以制备 100Kg 本发明的无铅焊料合金为最终制备量，取 14.5Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$ ；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 1.6Kg 的 Ag 加入，于 $1300-1500^{\circ}\text{C}$ 冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-Ag 中间合金；取 5.5Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$ ；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 0.7Kg 的 Cu 加入，于 $1300-1500^{\circ}\text{C}$ 冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-Cu 中间合金；取 0.5Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$ ；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 0.1Kg 的 Ni 加入，于 $1300-1500^{\circ}\text{C}$ 冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-Ni 中间合金；取 8.5Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$ ；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 1.0Kg 的 In 加入，于 $1300-1500^{\circ}\text{C}$ 冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-In 中间合金；在 $350-450^{\circ}\text{C}$ 把中间合金浇铸成 0.5KG/根的合金条备用；将剩余量的 Sn 装入坩埚中，加热至 $220-280^{\circ}\text{C}$ ；加入 10-20cm 厚的水玻璃，将中间合金加入，在 $300-350^{\circ}\text{C}$ 熔解；熔解后于 $250-350^{\circ}\text{C}$ 之间铸成合金锭和焊锡条；合金锭可拉成实心焊锡丝或带焊剂芯的焊锡丝，也可以将合金锭用于真空吹制成无铅焊料粉，制成焊锡浆。

实施例 5：无铅焊料合金由 94.6 质量%的 Sn、2.8 质量%的 Ag、0.08 质量%的 Cu、0.02 质量%的 Ni、2.5 质量%的 Bi 组成。

其制备方法如下：以制备 100Kg 本发明的无铅焊料合金为最终制备量，取 25.5Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$ ；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 2.8Kg 的 Ag 加入，于 $1300-1500^{\circ}\text{C}$ 冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-Ag 中间合金；取 0.4Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$ ；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 0.08Kg 的 Cu 加入，于 $1300-1500^{\circ}\text{C}$ 冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-Cu 中间合金；取 0.1Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$ ；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 0.02Kg 的 Ni 加入，于 $1300-1500^{\circ}\text{C}$ 冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-Ni 中间合金；取 20.5Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$ ；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 2.5Kg 的 Bi 加入，于 $1300-1500^{\circ}\text{C}$ 冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-Bi 中间合金；在 $350-450^{\circ}\text{C}$ 把中间合金浇铸成 0.5KG/根的合金条备用；将剩余量的 Sn 装入坩埚中，加热至 $220-280^{\circ}\text{C}$ ；加入 10-20cm 厚的水玻璃，将中间合金加入，在 $300-350^{\circ}\text{C}$ 熔解；熔解后于 $250-350^{\circ}\text{C}$ 之间铸成合金锭和焊锡条；合金锭可拉成实心焊锡丝或带焊剂芯的焊锡丝，也可以将合金锭用于真空吹制成无铅焊料粉，制成焊锡浆。

实施例 6：无铅焊料合金由 96.4 质量%的 Sn、2.5 质量%的 Ag、0.06 质量%的 Cu、0.04 质量%的 Ni、1.3 质量%的 Bi、0.6 质量%的 In 组成。

其制备方法如下：以制备 100Kg 本发明的无铅焊料合金为最终制备量，取 22.5Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$ ；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将

2.5Kg的Ag加入,于1300-1500℃冶炼,保温1-2小时,成为Sn-Ag中间合金;取0.4Kg的Sn投入坩锅中,加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$;加入10cm-20cm厚的水玻璃,将0.06Kg的Cu加入,于1300-1500℃冶炼,保温1-2小时,成为Sn-Cu中间合金;取0.2Kg的Sn投入坩锅中,加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$;加入10cm-20cm厚的水玻璃,将0.04Kg的Ni加入,于1300-1500℃冶炼,保温1-2小时,成为Sn-Ni中间合金;取13.5Kg的Sn投入坩锅中,加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$;加入10cm-20cm厚的水玻璃,将1.3Kg的Bi加入,于1300-1500℃冶炼,保温1-2小时,成为Sn-Bi中间合金;;取4.5Kg的Sn投入坩锅中,加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$;加入10cm-20cm厚的水玻璃,将0.6Kg的In加入,于1300-1500℃冶炼,保温1-2小时,成为Sn-In中间合金;在350-450℃把中间合金浇铸成0.5KG/根的合金条备用;将剩余量的Sn装入坩锅中,加热至220-280℃;加入10-20cm厚的水玻璃,将中间合金加入,在300-350℃溶解;溶解后于250-350℃之间铸成合金锭和焊锡条;合金锭可拉成实心焊锡丝或带焊剂芯的焊锡丝,也可以将合金锭用于真空吹制成无铅焊料粉,制成焊锡浆。

实施例7:无铅焊料合金由95.3质量%的Sn、2.5质量%的Ag、0.8质量%的Cu、0.09质量%的Ni、1.0质量%的Bi、0.2质量%的In、0.006质量%的Ge、0.004质量%的Ce组成。

其制备方法如下:以制备100Kg本发明的无铅焊料合金为最终制备量,取22.5Kg的Sn投入坩锅中,加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$;加入10cm-20cm厚的水玻璃,将2.5Kg的Ag加入,于1300-1500℃冶炼,保温1-2小时,成为Sn-Ag中间合金;取6.4Kg的Sn投入坩锅中,加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$;加入10cm-20cm厚的水玻璃,将0.8Kg的Cu加入,于1300-1500℃冶炼,保温1-2小时,成为Sn-Cu中间合金;取0.7Kg的Sn投入坩锅中,加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$;加入10cm-20cm厚的水玻璃,将0.09Kg的Ni加入,于1300-1500℃冶炼,保温1-2小时,成为Sn-Ni中间合金;取8.5Kg的Sn投入坩锅中,加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$;加入10cm-20cm厚的水玻璃,将1.0Kg的Bi加入,于1300-1500℃冶炼,保温1-2小时,成为Sn-Bi中间合金;取1.5Kg的Sn投入坩锅中,加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$;加入10cm-20cm厚的水玻璃,将0.2Kg的In加入,于1300-1500℃冶炼,保温1-2小时,成为Sn-In中间合金;取0.2Kg的Sn投入坩锅中,加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$;加入10cm-20cm厚的水玻璃,将0.006Kg的Ge加入,于1300-1500℃冶炼,保温1-2小时,成为Sn-Ge中间合金;取0.2Kg的Sn投入坩锅中,加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$;加入10cm-20cm厚的水玻璃,将0.004Kg的Ce加入,于1300-1500℃冶炼,保温1-2小时,成为Sn-Ce中间合金;将剩余量的Sn装入坩锅中,加热至220-280℃;加入10-20cm厚的水玻

璃，将中间合金加入，在 300-350℃溶解；溶解后于 250-350℃之间铸成合金锭和焊锡条；合金锭可拉成实心焊锡丝或带焊剂芯的焊锡丝，也可以将合金锭用于真空吹制成无铅焊料粉，制成焊锡浆。

实施例 8：无铅焊料合金由 96.1 质量%的 Sn、1.4 质量%的 Ag、0.7 质量%的 Cu、0.04 质量%的 Ni、1.3 质量%的 Bi、0.3 质量%的 In、0.005 质量%的 P、0.005 质量%的 Ge、0.11 质量%的 Se、0.02 质量%的 Ce、0.06 质量%的 Pm、0.06 质量%的 Tm 组成。

其制备方法如下：以制备 100Kg 本发明的无铅焊料合金为最终制备量，取 12.5Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 250℃ ± 30℃；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 1.4Kg 的 Ag 加入，于 1300-1500℃冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-Ag 中间合金；取 5.4Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 250℃ ± 30℃；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 0.7Kg 的 Cu 加入，于 1300-1500℃冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-Cu 中间合金；取 0.3Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 250℃ ± 30℃；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 0.04Kg 的 Ni 加入，于 1300-1500℃冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-Ni 中间合金；取 11.5Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 250℃ ± 30℃；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 1.3Kg 的 Bi 加入，于 1300-1500℃冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-Bi 中间合金；取 2.5Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 250℃ ± 30℃；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 0.3Kg 的 In 加入，于 1300-1500℃冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-In 中间合金；取 0.2Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 250℃ ± 30℃；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 0.005Kg 的 P 加入，于 1300-1500℃冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-P 中间合金；取 0.2Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 250℃ ± 30℃；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 0.006Kg 的 Ge 加入，于 1300-1500℃冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-Ge 中间合金；取 0.9Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 250℃ ± 30℃；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 0.11Kg 的 Se 加入，于 1300-1500℃冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-Se 中间合金；取 0.2Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 250℃ ± 30℃；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 0.02Kg 的 Ce 加入，于 1300-1500℃冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-Ce 中间合金；取 0.2Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 250℃ ± 30℃；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 0.006Kg 的 Pm 加入，于 1300-1500℃冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-Pm 中间合金；取 0.2Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 250℃ ± 30℃；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 0.006Kg 的 Tm 加入，于 1300-1500℃冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-Tm 中间合金；在 350-450℃把中间合金浇铸成 0.5KG/根的合金条备用；将剩余量的 Sn 装入坩埚中，加热至 220-280℃；加入 10-20cm 厚的水玻璃，将中间合金加入，

在 300-350℃ 溶解；溶解后于 250-350℃ 之间铸成合金锭和焊锡条；合金锭可拉成实心焊锡丝或带焊剂芯的焊锡丝，也可以将合金锭用于真空吹制成无铅焊料粉，制成焊锡浆。

实施例 9：无铅焊料合金由 96.2 质量%的 Sn、0.3 质量%的 Ag、0.4 质量%的 Cu、0.1 质量%的 Ni、0.7 质量%的 In、0.8 质量%的 Bi、0.006 质量%的 P、0.004 质量%的 Ge、0.05 质量%的 Ga、0.13 质量%的 Se、0.02 质量%的 Te、0.05 质量%的 La、0.02 质量%的 Ce、0.04 质量%的 Pr、0.03 质量%的 Nd、0.8 质量%的 Pm、0.05 质量%的 Sm、0.02 质量%的 Tm、0.05 质量%的 Eu 组成。

其制备方法如下：以制备 100Kg 本发明的无铅焊料合金为最终制备量，取 2.5Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 250℃ ± 30℃；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 0.3Kg 的 Ag 加入，于 1300-1500℃ 冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-Ag 中间合金；取 3.4Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 250℃ ± 30℃；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 0.4Kg 的 Cu 加入，于 1300-1500℃ 冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-Cu 中间合金；取 0.8Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 250℃ ± 30℃；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 0.1Kg 的 Ni 加入，于 1300-1500℃ 冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-Ni 中间合金；取 8.5Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 250℃ ± 30℃；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 0.8Kg 的 Bi 加入，于 1300-1500℃ 冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-Bi 中间合金；取 5.5Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 250℃ ± 30℃；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 0.7Kg 的 In 加入，于 1300-1500℃ 冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-In 中间合金；取 0.2Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 250℃ ± 30℃；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 0.006Kg 的 P 加入，于 1300-1500℃ 冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-P 中间合金；取 0.2Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 250℃ ± 30℃；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 0.004Kg 的 Ge 加入，于 1300-1500℃ 冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-Ge 中间合金；取 0.2Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 250℃ ± 30℃；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 0.05Kg 的 Ga 加入，于 1300-1500℃ 冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-Ga 中间合金；取 1.1Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 250℃ ± 30℃；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 0.13Kg 的 Se 加入，于 1300-1500℃ 冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-Se 中间合金；取 0.2Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 250℃ ± 30℃；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 0.02g 的 Te 加入，于 1300-1500℃ 冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-Te 中间合金；取 0.2Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 250℃ ± 30℃；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 0.02Kg 的 La 加入，于 1300-1500℃ 冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-La 中间合金；取 0.2Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 250℃ ± 30℃；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，

将 0.04Kg 的 Ce 加入, 于 1300-1500℃ 冶炼, 保温 1-2 小时, 成为 Sn-Ce 中间合金; 取 0.2Kg 的 Sn 投入坩埚中, 加热至 250℃ ± 30℃; 加入 10cm-20cm 厚的水玻璃, 将 0.03Kg 的 Pr 加入, 于 1300-1500℃ 冶炼, 保温 1-2 小时, 成为 Sn-Pr 中间合金; 取 0.2Kg 的 Sn 投入坩埚中, 加热至 250℃ ± 30℃; 加入 10cm-20cm 厚的水玻璃, 将 0.04Kg 的 Nd 加入, 于 1300-1500℃ 冶炼, 保温 1-2 小时, 成为 Sn-Nd 中间合金; 取 0.2Kg 的 Sn 投入坩埚中, 加热至 250℃ ± 30℃; 加入 10cm-20cm 厚的水玻璃, 将 0.05Kg 的 Pm 加入, 于 1300-1500℃ 冶炼, 保温 1-2 小时, 成为 Sn-Pm 中间合金; 取 0.2Kg 的 Sn 投入坩埚中, 加热至 250℃ ± 30℃; 加入 10cm-20cm 厚的水玻璃, 将 0.05Kg 的 Sm 加入, 于 1300-1500℃ 冶炼, 保温 1-2 小时, 成为 Sn-Sm 中间合金; 取 0.2Kg 的 Sn 投入坩埚中, 加热至 250℃ ± 30℃; 加入 10cm-20cm 厚的水玻璃, 将 0.05Kg 的 Eu 加入, 于 1300-1500℃ 冶炼, 保温 1-2 小时, 成为 Sn-Eu 中间合金; 取 0.2Kg 的 Sn 投入坩埚中, 加热至 250℃ ± 30℃; 加入 10cm-20cm 厚的水玻璃, 将 0.02Kg 的 Tm 加入, 于 1300-1500℃ 冶炼, 保温 1-2 小时, 成为 Sn-Tm 中间合金; 在 350-450℃ 把中间合金浇铸成 0.5KG/根的合金条备用; 将剩余量的 Sn 装入坩埚中, 加热至 220-280℃; 加入 10-20cm 厚的水玻璃, 将中间合金加入, 在 300-350℃ 溶解; 溶解后于 250-350℃ 之间铸成合金锭和焊锡条; 合金锭可拉成实心焊锡丝或带焊剂芯的焊锡丝, 也可以将合金锭用于真空吹制成无铅焊料粉, 制成焊锡浆。

实施例 10: 以制备 100Kg 本发明的无铅焊料合金为最终制备量, 无铅焊料合金由 96.0 质量%的 Sn、1.0 质量%的 Ag、0.5 质量%的 Cu、0.09 质量%的 Ni、0.5 质量%的 In、0.6 质量%的 Bi、0.01 质量%的 Pd、0.006 质量%的 P、0.004 质量%的 Ge、0.05 质量%的 Ga、0.13 质量%的 Se、0.02 质量%的 Te、0.05 质量%的 La、0.02 质量%的 Ce、0.04 质量%的 Pr、0.03 质量%的 Nd、0.8 质量%的 Pm、0.05 质量%的 Sm、0.05 质量%的 Eu、0.02 质量%的 Tm 组成。

其制备方法如下: 以制备 100Kg 本发明的无铅焊料合金为最终制备量, 取 9.0Kg 的 Sn 投入坩埚中, 加热至 250℃ ± 30℃; 加入 10cm-20cm 厚的水玻璃, 将 1.0Kg 的 Ag 加入, 于 1300-1500℃ 冶炼, 保温 1-2 小时, 成为 Sn-Ag 中间合金; 取 4.4Kg 的 Sn 投入坩埚中, 加热至 250℃ ± 30℃; 加入 10cm-20cm 厚的水玻璃, 将 0.5Kg 的 Cu 加入, 于 1300-1500℃ 冶炼, 保温 1-2 小时, 成为 Sn-Cu 中间合金; 取 0.8Kg 的 Sn 投入坩埚中, 加热至 250℃ ± 30℃; 加入 10cm-20cm 厚的水玻璃, 将 0.09Kg 的 Ni 加入, 于 1300-1500℃ 冶炼, 保温 1-2 小时, 成为 Sn-Ni 中间合金; 取 5.5Kg 的 Sn 投入坩埚中, 加热至 250℃ ± 30℃; 加入 10cm-20cm 厚的水玻璃, 将 0.6Kg 的 Bi 加入, 于 1300-1500℃ 冶炼, 保温 1-2 小时, 成为 Sn-Bi 中间合金;

取 0.2Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$ ；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 0.01Kg 的 Pd 加入，于 $1300\text{--}1500^{\circ}\text{C}$ 冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-Pd 中间合金；取 4.5Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$ ；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 0.5Kg 的 In 加入，于 $1300\text{--}1500^{\circ}\text{C}$ 冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-In 中间合金；取 0.2Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$ ；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 0.006Kg 的 P 加入，于 $1300\text{--}1500^{\circ}\text{C}$ 冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-P 中间合金；取 0.2Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$ ；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 0.004Kg 的 Ge 加入，于 $1300\text{--}1500^{\circ}\text{C}$ 冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-Ge 中间合金；取 0.2Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$ ；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 0.05Kg 的 Ga 加入，于 $1300\text{--}1500^{\circ}\text{C}$ 冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-Ga 中间合金；取 1.1Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$ ；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 0.13Kg 的 Se 加入，于 $1300\text{--}1500^{\circ}\text{C}$ 冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-Se 中间合金；取 0.2Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$ ；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 0.02g 的 Te 加入，于 $1300\text{--}1500^{\circ}\text{C}$ 冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-Te 中间合金；取 0.2Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$ ；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 0.02Kg 的 La 加入，于 $1300\text{--}1500^{\circ}\text{C}$ 冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-La 中间合金；取 0.2Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$ ；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 0.04Kg 的 Ce 加入，于 $1300\text{--}1500^{\circ}\text{C}$ 冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-Ce 中间合金；取 0.2Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$ ；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 0.03Kg 的 Pr 加入，于 $1300\text{--}1500^{\circ}\text{C}$ 冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-Pr 中间合金；取 0.2Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$ ；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 0.04Kg 的 Nd 加入，于 $1300\text{--}1500^{\circ}\text{C}$ 冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-Nd 中间合金；取 0.2Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$ ；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 0.05Kg 的 Pm 加入，于 $1300\text{--}1500^{\circ}\text{C}$ 冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-Pm 中间合金；取 0.2Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$ ；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 0.05Kg 的 Sm 加入，于 $1300\text{--}1500^{\circ}\text{C}$ 冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-Sm 中间合金；取 0.2Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$ ；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 0.05Kg 的 Eu 加入，于 $1300\text{--}1500^{\circ}\text{C}$ 冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-Eu 中间合金；取 0.2Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$ ；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 0.02Kg 的 Tm 加入，于 $1300\text{--}1500^{\circ}\text{C}$ 冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-Tm 中间合金；在 $350\text{--}450^{\circ}\text{C}$ 把中间合金浇铸成 0.5KG/根的合金条备用；将剩余量的 Sn 装入坩埚中，加热至 $220\text{--}280^{\circ}\text{C}$ ；加入 10-20cm 厚的水玻璃，将中间合金加入，

在 300-350℃溶解；溶解后于 250-350℃之间铸成合金锭和焊锡条；合金锭可拉成实心焊锡丝或带焊剂芯的焊锡丝，也可以将合金锭用于真空吹制成无铅焊料粉，制成焊锡浆。

实施例 11：无铅焊料合金由 95.0 质量%的 Sn、0.9 质量%的 Ag、0.6 质量%的 Cu、0.04 质量%的 Ni、1.1 质量%的 Bi、0.4 质量%的 In、1.2 质量%的 Pd、0.005 质量%的 P、0.005 质量%的 Ge、0.11 质量%的 Se、0.02 质量%的 Ce、0.6 质量%的 Pm、0.02 质量%的 Tm 组成。

其制备方法如下：以制备 100Kg 本发明的无铅焊料合金为最终制备量，取 7.5Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 250℃±30℃；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 0.9Kg 的 Ag 加入，于 1300-1500℃冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-Ag 中间合金；取 5.0Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 250℃±30℃；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 0.6Kg 的 Cu 加入，于 1300-1500℃冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-Cu 中间合金；取 0.3Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 250℃±30℃；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 0.04Kg 的 Ni 加入，于 1300-1500℃冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-Ni 中间合金；取 9.5Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 250℃±30℃；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 1.1Kg 的 Bi 加入，于 1300-1500℃冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-Bi 中间合金；取 2.8Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 250℃±30℃；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 0.4Kg 的 In 加入，于 1300-1500℃冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-In 中间合金；取 9.9Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 250℃±30℃；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 1.2Kg 的 Pd 加入，于 1300-1500℃冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-Pd 中间合金；取 0.2Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 250℃±30℃；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 0.005Kg 的 P 加入，于 1300-1500℃冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-P 中间合金；取 0.2Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 250℃±30℃；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 0.005Kg 的 Ge 加入，于 1300-1500℃冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-Ge 中间合金；取 0.9Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 250℃±30℃；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 0.11Kg 的 Se 加入，于 1300-1500℃冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-Se 中间合金；取 0.2Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 250℃±30℃；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 0.02Kg 的 Ce 加入，于 1300-1500℃冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-Ce 中间合金；取 0.2Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 250℃±30℃；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 0.06Kg 的 Pm 加入，于 1300-1500℃冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-Pm 中间合金；取 0.2Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 250℃±30℃；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 0.02Kg 的 Tm 加入，于 1300-1500℃冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-Tm

中间合金；在 350-450℃把中间合金浇铸成 0.5KG/根的合金条备用；将剩余量的 Sn 装入坩埚中，加热至 220-280℃；加入 10-20cm 厚的水玻璃，将中间合金加入，在 300-350℃熔解；熔解后于 250-350℃之间铸成合金锭和焊锡条；合金锭可拉成实心焊锡丝或带焊剂芯的焊锡丝，也可以将合金锭用于真空吹制成无铅焊料粉，制成焊锡浆。

实施例 12：无铅焊料合金由 95.7 质量%的 Sn、1.3 质量%的 Ag、0.2 质量%的 Cu、0.09 质量%的 Ni、0.5 质量%的 Bi、0.2 质量%的 In、2.0 质量%的 Pd、0.006 质量%的 Ge、0.004 质量%的 Ce 组成。

其制备方法如下：以制备 100Kg 本发明的无铅焊料合金为最终制备量，取 11.5Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 250℃±30℃；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 1.3Kg 的 Ag 加入，于 1300-1500℃冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-Ag 中间合金；取 1.4Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 250℃±30℃；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 0.2Kg 的 Cu 加入，于 1300-1500℃冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-Cu 中间合金；取 0.7Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 250℃±30℃；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 0.09Kg 的 Ni 加入，于 1300-1500℃冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-Ni 中间合金；取 4.5Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 250℃±30℃；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 0.5Kg 的 Bi 加入，于 1300-1500℃冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-Bi 中间合金；取 1.5Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 250℃±30℃；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 0.2Kg 的 In 加入，于 1300-1500℃冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-In 中间合金；取 17.9Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 250℃±30℃；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 2.0Kg 的 Pd 加入，于 1300-1500℃冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-Pd 中间合金；取 0.2Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 250℃±30℃；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将 0.006Kg 的 Ge 加入，于 1300-1500℃冶炼，保温 1-2 小时，成为 Sn-Ge 中间合金；在 350-450℃把中间合金浇铸成 0.5KG/根的合金条备用；将剩余量的 Sn 装入坩埚中，加热至 220-280℃；加入 10-20cm 厚的水玻璃，将中间合金加入，在 300-350℃熔解；熔解后于 250-350℃之间铸成合金锭和焊锡条；合金锭可拉成实心焊锡丝或带焊剂芯的焊锡丝，也可以将合金锭用于真空吹制成无铅焊料粉，制成焊锡浆。

实施例 13：无铅焊料合金含有 0.3 质量%的 Ag、0.4 质量%的 Cu、0.06 质量%的 Ni、0.7 质量%的 In、1.0 质量%的 Bi、0.8 质量%的 Pd、<0.007 质量%的 P、<0.001 质量%的 Ce、<0.007 质量%的 Ga、0.05 质量%的 Se、<0.02 质量%的 Te，余量为 Sn。

其制备方法如下：以制备 100Kg 本发明的无铅焊料合金为最终制备量，取 2.5Kg 的 Sn 投入坩埚中，加热至 250℃±30℃；加入 10cm-20cm 厚的水玻璃，将

0.3Kg的Ag加入,于1300-1500℃冶炼,保温1-2小时,成为Sn-Ag中间合金;取3.0Kg的Sn投入坩锅中,加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$;加入10cm-20cm厚的水玻璃,将0.4Kg的Cu加入,于1300-1500℃冶炼,保温1-2小时,成为Sn-Cu中间合金;取0.2Kg的Sn投入坩锅中,加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$;加入10cm-20cm厚的水玻璃,将0.06Kg的Ni加入,于1300-1500℃冶炼,保温1-2小时,成为Sn-Ni中间合金;取8.5Kg的Sn投入坩锅中,加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$;加入10cm-20cm厚的水玻璃,将1.0Kg的Bi加入,于1300-1500℃冶炼,保温1-2小时,成为Sn-Bi中间合金;取5.8Kg的Sn投入坩锅中,加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$;加入10cm-20cm厚的水玻璃,将0.7Kg的In加入,于1300-1500℃冶炼,保温1-2小时,成为Sn-In中间合金;取7.9Kg的Sn投入坩锅中,加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$;加入10cm-20cm厚的水玻璃,将0.8Kg的Pd加入,于1300-1500℃冶炼,保温1-2小时,成为Sn-Pd中间合金;取0.2Kg的Sn投入坩锅中,加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$;加入10cm-20cm厚的水玻璃,将0.005Kg的P加入,于1300-1500℃冶炼,保温1-2小时,成为Sn-P中间合金;取0.2Kg的Sn投入坩锅中,加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$;加入10cm-20cm厚的水玻璃,将0.001Kg的Ce加入,于1300-1500℃冶炼,保温1-2小时,成为Sn-Ce中间合金;取0.2Kg的Sn投入坩锅中,加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$;加入10cm-20cm厚的水玻璃,将0.006Kg的Ga加入,于1300-1500℃冶炼,保温1-2小时,成为Sn-Ga中间合金;取0.4Kg的Sn投入坩锅中,加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$;加入10cm-20cm厚的水玻璃,将0.05Kg的Se加入,于1300-1500℃冶炼,保温1-2小时,成为Sn-Se中间合金;取0.2Kg的Sn投入坩锅中,加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$;加入10cm-20cm厚的水玻璃,将0.01Kg的Te加入,于1300-1500℃冶炼,保温1-2小时,成为Sn-Te中间合金;在350-450℃把中间合金浇铸成0.5KG/根的合金条备用;将剩余量的Sn装入坩锅中,加热至220-280℃;加入10-20cm厚的水玻璃,将中间合金加入,在300-350℃熔解;熔解后于250-350℃之间铸成合金锭和焊锡条;合金锭可拉成实心焊锡丝或带焊剂芯的焊锡丝,也可以将合金锭用于真空吹制成无铅焊料粉,制成焊锡浆。

实施例14:无铅焊料合金含有0.5质量%的Ag、0.6质量%的Cu、0.05质量%的Ni、0.5质量%的In、1.2质量%的Bi、0.6质量%的Pd、<0.007质量%的P、<0.001质量%的Ce、<0.007质量%的Ga、0.07质量%的Se、<0.02质量%的Tm,余量为Sn.

其制备方法如下:以制备100Kg本发明的无铅焊料合金为最终制备量,取4.5Kg的Sn投入坩锅中,加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$;加入10cm-20cm厚的水玻璃,将0.5Kg的Ag加入,于1300-1500℃冶炼,保温1-2小时,成为Sn-Ag中间合金;取

5. 0Kg 的 Sn 投入坩锅中, 加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$; 加入 10cm-20cm 厚的水玻璃, 将 0.6Kg 的 Cu 加入, 于 $1300\text{-}1500^{\circ}\text{C}$ 冶炼, 保温 1-2 小时, 成为 Sn-Cu 中间合金; 取 0.4Kg 的 Sn 投入坩锅中, 加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$; 加入 10cm-20cm 厚的水玻璃, 将 0.05Kg 的 Ni 加入, 于 $1300\text{-}1500^{\circ}\text{C}$ 冶炼, 保温 1-2 小时, 成为 Sn-Ni 中间合金; 取 8.5Kg 的 Sn 投入坩锅中, 加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$; 加入 10cm-20cm 厚的水玻璃, 将 1.2Kg 的 Bi 加入, 于 $1300\text{-}1500^{\circ}\text{C}$ 冶炼, 保温 1-2 小时, 成为 Sn-Bi 中间合金; 取 4.8Kg 的 Sn 投入坩锅中, 加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$; 加入 10cm-20cm 厚的水玻璃, 将 0.5Kg 的 In 加入, 于 $1300\text{-}1500^{\circ}\text{C}$ 冶炼, 保温 1-2 小时, 成为 Sn-In 中间合金; 取 4.9Kg 的 Sn 投入坩锅中, 加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$; 加入 10cm-20cm 厚的水玻璃, 将 0.6Kg 的 Pd 加入, 于 $1300\text{-}1500^{\circ}\text{C}$ 冶炼, 保温 1-2 小时, 成为 Sn-Pd 中间合金; 取 0.2Kg 的 Sn 投入坩锅中, 加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$; 加入 10cm-20cm 厚的水玻璃, 将 0.005Kg 的 P 加入, 于 $1300\text{-}1500^{\circ}\text{C}$ 冶炼, 保温 1-2 小时, 成为 Sn-P 中间合金; 取 0.2Kg 的 Sn 投入坩锅中, 加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$; 加入 10cm-20cm 厚的水玻璃, 将 0.001Kg 的 Ce 加入, 于 $1300\text{-}1500^{\circ}\text{C}$ 冶炼, 保温 1-2 小时, 成为 Sn-Ce 中间合金; 取 0.2Kg 的 Sn 投入坩锅中, 加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$; 加入 10cm-20cm 厚的水玻璃, 将 0.006Kg 的 Ga 加入, 于 $1300\text{-}1500^{\circ}\text{C}$ 冶炼, 保温 1-2 小时, 成为 Sn-Ga 中间合金; 取 0.6Kg 的 Sn 投入坩锅中, 加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$; 加入 10cm-20cm 厚的水玻璃, 将 0.07Kg 的 Se 加入, 于 $1300\text{-}1500^{\circ}\text{C}$ 冶炼, 保温 1-2 小时, 成为 Sn-Se 中间合金; 取 0.2Kg 的 Sn 投入坩锅中, 加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$; 加入 10cm-20cm 厚的水玻璃, 将 0.01Kg 的 Te 加入, 于 $1300\text{-}1500^{\circ}\text{C}$ 冶炼, 保温 1-2 小时, 成为 Sn-Te 中间合金; 将剩余量的 Sn 装入坩锅中, 加热至 $220\text{-}280^{\circ}\text{C}$; 加入 10-20cm 厚的水玻璃, 将中间合金加入, 在 $300\text{-}350^{\circ}\text{C}$ 熔解; 熔解后于 $250\text{-}350^{\circ}\text{C}$ 之间铸成合金锭和焊锡条; 合金锭可拉成实心焊锡丝或带焊剂芯的焊锡丝, 也可以将合金锭用于真空吹制成无铅焊料粉, 制成焊锡浆。

实施例 15: 无铅焊料合金含有 1.6 质量%的 Ag、0.7 质量%的 Cu、0.04 质量%的 Ni、0.3 质量%的 In、1.3 质量%的 Bi、0.4 质量%的 Pd、 <0.007 质量%的 P、 <0.001 质量%的 Ce、 <0.05 质量%的 Ga、0.08 质量%的 Se、 <0.02 质量%的 Tm, 余量为 Sn。

其制备方法如下: 以制备 100Kg 本发明的无铅焊料合金为最终制备量, 取 13.5Kg 的 Sn 投入坩锅中, 加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$; 加入 10cm-20cm 厚的水玻璃, 将 1.6Kg 的 Ag 加入, 于 $1300\text{-}1500^{\circ}\text{C}$ 冶炼, 保温 1-2 小时, 成为 Sn-Ag 中间合金; 取 6.0Kg 的 Sn 投入坩锅中, 加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$; 加入 10cm-20cm 厚的水玻璃, 将 0.7Kg 的 Cu 加入, 于 $1300\text{-}1500^{\circ}\text{C}$ 冶炼, 保温 1-2 小时, 成为 Sn-Cu 中间合金; 取

0.4Kg的Sn投入坩埚中,加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$;加入10cm-20cm厚的水玻璃,将0.04Kg的Ni加入,于1300-1500 $^{\circ}\text{C}$ 冶炼,保温1-2小时,成为Sn-Ni中间合金;取9.5Kg的Sn投入坩埚中,加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$;加入10cm-20cm厚的水玻璃,将1.3Kg的Bi加入,于1300-1500 $^{\circ}\text{C}$ 冶炼,保温1-2小时,成为Sn-Bi中间合金;取2.8Kg的Sn投入坩埚中,加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$;加入10cm-20cm厚的水玻璃,将0.3Kg的In加入,于1300-1500 $^{\circ}\text{C}$ 冶炼,保温1-2小时,成为Sn-In中间合金;取3.9Kg的Sn投入坩埚中,加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$;加入10cm-20cm厚的水玻璃,将0.4Kg的Pd加入,于1300-1500 $^{\circ}\text{C}$ 冶炼,保温1-2小时,成为Sn-Pd中间合金;取0.2Kg的Sn投入坩埚中,加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$;加入10cm-20cm厚的水玻璃,将0.005Kg的P加入,于1300-1500 $^{\circ}\text{C}$ 冶炼,保温1-2小时,成为Sn-P中间合金;取0.2Kg的Sn投入坩埚中,加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$;加入10cm-20cm厚的水玻璃,将0.001Kg的Ce加入,于1300-1500 $^{\circ}\text{C}$ 冶炼,保温1-2小时,成为Sn-Ce中间合金;取0.2Kg的Sn投入坩埚中,加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$;加入10cm-20cm厚的水玻璃,将0.006Kg的Ga加入,于1300-1500 $^{\circ}\text{C}$ 冶炼,保温1-2小时,成为Sn-Ga中间合金;取0.7Kg的Sn投入坩埚中,加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$;加入10cm-20cm厚的水玻璃,将0.08Kg的Se加入,于1300-1500 $^{\circ}\text{C}$ 冶炼,保温1-2小时,成为Sn-Se中间合金;取0.2Kg的Sn投入坩埚中,加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$;加入10cm-20cm厚的水玻璃,将0.01Kg的Te加入,于1300-1500 $^{\circ}\text{C}$ 冶炼,保温1-2小时,成为Sn-Te中间合金;在350-450 $^{\circ}\text{C}$ 把中间合金浇铸成0.5KG/根的合金条备用;将剩余量的Sn装入坩埚中,加热至220-280 $^{\circ}\text{C}$;加入10-20cm厚的水玻璃,将中间合金加入,在300-350 $^{\circ}\text{C}$ 熔解;熔解后于250-350 $^{\circ}\text{C}$ 之间铸成合金锭和焊锡条;合金锭可拉成实心焊锡丝或带焊剂芯的焊锡丝,也可以将合金锭用于真空吹制成无铅焊料粉,制成焊锡浆。

实施例16:无铅焊料合金含有2.8质量%的Ag、0.8质量%的Cu、0.08质量%的Ni、0.2质量%的In、1.5质量%的Bi、0.3质量%的Pd、<0.007质量%的P、<0.02质量%的Ce、<0.05质量%的Ga、0.05质量%的Se、<0.02质量%的Tm,余量为Sn.

其制备方法如下:以制备100Kg本发明的无铅焊料合金为最终制备量,取26.5Kg的Sn投入坩埚中,加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$;加入10cm-20cm厚的水玻璃,将2.8Kg的Ag加入,于1300-1500 $^{\circ}\text{C}$ 冶炼,保温1-2小时,成为Sn-Ag中间合金;取7.0Kg的Sn投入坩埚中,加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$;加入10cm-20cm厚的水玻璃,将

0.8Kg的Cu加入,于1300-1500℃冶炼,保温1-2小时,成为Sn-Cu中间合金;取0.4Kg的Sn投入坩埚中,加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$;加入10cm-20cm厚的水玻璃,将0.08Kg的Ni加入,于1300-1500℃冶炼,保温1-2小时,成为Sn-Ni中间合金;取13.5Kg的Sn投入坩埚中,加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$;加入10cm-20cm厚的水玻璃,将1.5Kg的Bi加入,于1300-1500℃冶炼,保温1-2小时,成为Sn-Bi中间合金;取1.8Kg的Sn投入坩埚中,加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$;加入10cm-20cm厚的水玻璃,将0.2Kg的In加入,于1300-1500℃冶炼,保温1-2小时,成为Sn-In中间合金;取2.9Kg的Sn投入坩埚中,加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$;加入10cm-20cm厚的水玻璃,将0.3Kg的Pd加入,于1300-1500℃冶炼,保温1-2小时,成为Sn-Pd中间合金;取0.2Kg的Sn投入坩埚中,加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$;加入10cm-20cm厚的水玻璃,将0.005Kg的P加入,于1300-1500℃冶炼,保温1-2小时,成为Sn-P中间合金;取0.2Kg的Sn投入坩埚中,加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$;加入10cm-20cm厚的水玻璃,将0.001Kg的Ce加入,于1300-1500℃冶炼,保温1-2小时,成为Sn-Ce中间合金;取0.2Kg的Sn投入坩埚中,加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$;加入10cm-20cm厚的水玻璃,将0.006Kg的Ga加入,于1300-1500℃冶炼,保温1-2小时,成为Sn-Ga中间合金;取0.9Kg的Sn投入坩埚中,加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$;加入10cm-20cm厚的水玻璃,将0.13Kg的Se加入,于1300-1500℃冶炼,保温1-2小时,成为Sn-Se中间合金;取0.2Kg的Sn投入坩埚中,加热至 $250^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$;加入10cm-20cm厚的水玻璃,将0.01Kg的Te加入,于1300-1500℃冶炼,保温1-2小时,成为Sn-Te中间合金;在350-450℃把中间合金浇铸成0.5KG/根的合金条备用;将剩余量的Sn装入坩埚中,加热至220-280℃;加入10-20cm厚的水玻璃,将中间合金加入,在300-350℃熔解;熔解后于250-350℃之间铸成合金锭和焊锡条;合金锭可拉成实心焊锡丝或带焊剂芯的焊锡丝,也可以将合金锭用于真空吹制成无铅焊料粉,制成焊锡浆。

本发明的几个实施例与现有的无铅焊料合金的有关性能比较见表1，表1在说明书的第18页。

由此实施例与比较例的测试结果表明：无铅焊料与传统 Sn63/Pb37 焊料性能相比，具有较好的蠕变寿命及抗拉强度，焊接时无 Pb 烟发生，产品废弃后无有害 Pb 成份，可顺利应用于电子行业。

以上说明中：Sn 代表金属锡、Ag 代表金属银、Ni 代表金属镍、Cu 代表金属铜、Bi 代表金属铋、In 代表金属铟、Pd 代表金属钯、P 代表磷、Ga 代表金属镓、Ge 代表金属锗、Se 代表硒、Tb 代表碲、La 代表金属镧、Ce 代表金属铈、Pr 代表金属镨、Nd 代表金属钕、Pm 代表金属钷、Sm 代表金属钐、Eu 代表金属铕、Tm 代表金属铥。

表 1：实施例与比较例的性能对照表

序号	成份%											参数							
	Sn	Ag	Cu	Ni	Bi	In	Se	P	Ga	Ce	Te	Pd	Pb	扩展率%	抗拉强度 N/mm ²	伸展率%	稳态流变应力 Mpa	剪切强度 Mpa	溶解温度 °C
13	余量	0.3	0.4	0.06	1.0	0.7	0.05	<0.007	<0.001	<0.02	0.8	<0.06	85	48	46	8.75	32	217-219	14.1
14	余量	0.5	0.6	0.05	1.2	0.5	0.07	<0.007	<0.001	<0.02	0.6	<0.06	86	50	48	9.10	32	213-217	13.9
15	余量	1.6	0.7	0.04	1.3	0.3	0.08	<0.007	<0.001	<0.02	0.4	<0.06	86	50	47	9.80	33	212-219	13.6
16	余量	2.8	0.8	0.08	1.5	0.2	0.13	<0.007	<0.02	<0.02	0.3	<0.06	88	52	44	9.75	35	214-217	13.8
比较例	63	<0.01	<0.01	<0.01	<0.03	<0.008	<0.01	<0.007	<0.001	<0.001	<0.001	37	88	30	60	6.75	36	183	14.9