

Badania właściwości stopów lutowniczych na bazie eutektyki Zn-Al z dodatkiem miedzi

Research on the properties solder alloys based on Al-Zn eutectic with the addition of copper

Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki badań luty bezołowiowego do lutowania miękkiego wysokotemperaturowego z przeznaczeniem do lutowania płomieniowego stopów miedziowych i aluminiowych. Opracowano stop na podstawie eutektyki Zn-Al i badano wpływ dodatku 0,5; 1,0; 1,5 at. % Cu. Przeprowadzono wytop stopów o założonym składzie na podstawie danych literaturowych, a także układów fazowych dwu- i trójskładnikowych. Wykonano pomiary rozpląwności i zwilżalności (temperatura 500°C, topnik Eurotop Al700) oraz badania mikrostruktury złączy lutowanych.

Abstract

The paper presents the results of lead-free solder properties for high-temperature soldering. The aim of study was to determine the physicochemical properties of new high temperature lead free solder based on eutectic Zn-Al alloy with additions of 0.5, 1.0, 1.5 wt.% Cu. Wettability on copper and aluminum substrates was studied in order to assess solder-substrate compatibility (temperature: 500°C, flux: Eurotop Al700).

Wstęp

Ze względu na wzrastającą ilość odpadów elektro- i elektrycznych zawierających luty ze szkodliwymi dla zdrowia i środowiska metalami, wiele państw postanowiło ograniczyć ich stosowanie w przemyśle. Wprowadzenie nowych przepisów wymusiło na producentach i ośrodkach naukowych rozpoczęcie badań nad nowymi stopami lutowniczymi [1÷3]. Prace badawcze dotyczyły bezołowiowych stopów, głównie na podstawie cyny z dodatkiem srebra, miedzi lub cynku [4÷7]. Badania nad ekologicznymi lutami dotyczyły różnych zastosowań, dlatego kolejnym krokiem były badania nad stopami lutowniczymi z przeznaczeniem do pracy w podwyższonej temperaturze. Eksperymenty skupiały się na stopach na podstawie Zn-Al [8, 9]. Prace różnych ośrodków naukowych, m.in. zespołu Vianco, który

pracował nad stopami mającymi zakres temperatury pracy powyżej 300°C [10], ale także prace Takaku [11], Kanga [12] oraz Savaskana [13] przyczyniły się do poszerzenia wiedzy na temat lutów na bazie Zn-Al. W literaturze naukowej coraz więcej uwagi poświęca się badaniom nad fazami międzymetalicznymi powstałymi pomiędzy Cu a stopami okołoeutektycznymi Zn-Al [11÷14]. Naukowcy analizują rozrost poszczególnych faz, gdyż mają one duży wpływ na zachowanie się lutownicy w warunkach eksploatacyjnych.

Badania

Do wszystkich pomiarów użyto stopów przygotowanych w komorze o wysokiej czystości – zawartość pary wodnej poniżej 1 ppm, zawartość tlenu poniżej 1 ppm. Czystość użytych metali: Al, Cu, Zn oraz podkładka z Cu i Al – 99,995%. Pomiary rozpląwności prowadzono z zastosowaniem topnika Eurotop Al700 w atmosferze ochronnej azotu w piecu do pomiaru zwilżalności

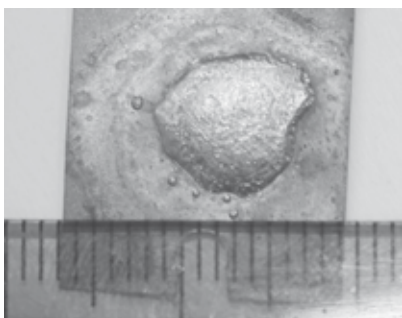
Mgr inż. Sylwia Mosińska, dr inż. Artur Lange – Politechnika Wroclawska; dr inż. Janusz Pstruś, dr inż. Tomasz Gancarz – Polska Akademia Nauk w Krakowie.

metodą kropli leżącej. Warunkiem uzyskania połączenia lutowanego było zwilżenie lutem materiału łączącego w warunkach procesu lutowania. Stąd badania właściwości lutowniczych spoiw dotyczą zwykle oceny ich zdolności do zwilżenia materiałów lutowanych w określonych warunkach technologicznych.

W przeprowadzonych badaniach lutowność stopu Zn-Al z dodatkiem Cu oceniano na podstawie powierzchni rozpląnięcia się lutu w atmosferze ochronnej; dokładny opis metody i aparatury zamieszczono w [14]. Pomiary prowadzono w powietrzu, odważone stopy lutownicze nakładano na oczyszczone płytki aluminiowe i miedziane, które pokryto wcześniej odpowiednią ilością topnika. Temperatura pracy wynosiła 500°C. Powierzchnię rozpląnięcia się lutu mierzono po ostudzeniu próbek metodą graficzną opisaną w [15]. Jako miarę zwilżenia przyjmuje się kąt zwilżenia występujący w równaniu Younga-Dupree, opisującym drugie prawo teorii kapilarności, który mierzono w czasie rzeczywistym podczas pomiaru omówionego w [14], a także po ostudzeniu i oczyszczeniu próbek.

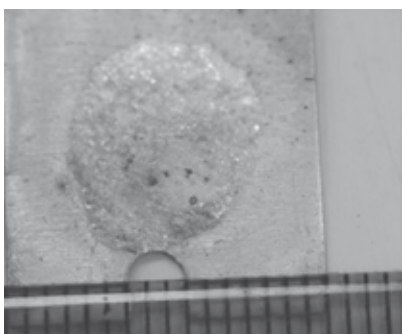
Zmierzone kąty zwilżania na podłożu miedzianym są wyższe niż kąty zwilżania na aluminium dla poszczególnych kompozycji stopowych. Wraz ze wzrostem zawartości miedzi w stopie eutektycznym Zn-Al zmniejsza się kąt zwilżania na obu podłożach. Kąty zwilżania na podłożach Cu i Al są mniejsze od 30°, co wskazuje na bardzo dobrą zwilżalność, zgodnie z klasyfikacją zwilżania wg Kleina-Wassinka [15].

Po pomiarach rozpląwności zestalone krople lutu cięto prostopadle do płaszczyzny przez środek próbki. Aby określić mikrostrukturę złączy, próbki inkludowano



Rys. 1. Próbką po badaniu na rozpląwność stopu ZnAl+Cu na podłożu miedzianym

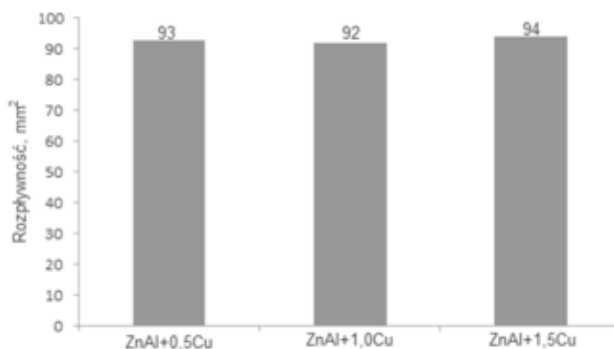
Fig. 1. Wettability test of ZnAl+Cu samples on copper substrate



Rys. 2. Próbką po badaniu na rozpląwność stopu ZnAl+Cu na podłożu aluminiowym

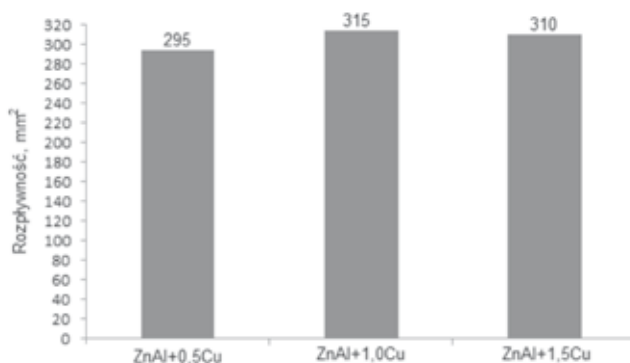
Fig. 2. Wettability test of ZnAl+Cu samples on aluminum substrate

w żywicy epoksydowej, szlifowano i polerowano, a następnie napyłano cienką warstwą węgla w celu ochrony przed utlenieniem i poprawy jakości obrazu SEM. Analizę mikrostruktury prowadzono przy napięciu 20 kV w odległości 10 mm od próbki na skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM, FEI ESEM XL30), wyposażonym w spektrometr energii promieniowania rentgenowskiego z dyspersją energii (EDX) firmy EDAX. Dokonano analizy mikrostrukturalnej badanych próbek



Rys. 3. Powierzchnia rozpląnięcia 0,5 g ciekłego lutu (ZnAl)_{eut}+0,5; 1,0 i 1,5% at. Cu po 3 min wygrzewania w temp. 500°C na podłożu miedzianym

Fig. 3. The spreading area of 0.5 g (ZnAl)_{eut}+0.5, 1.0 and 1.5% at. Cu liquid solder after 3 min exposure at the 500°C temperature on copper substrate

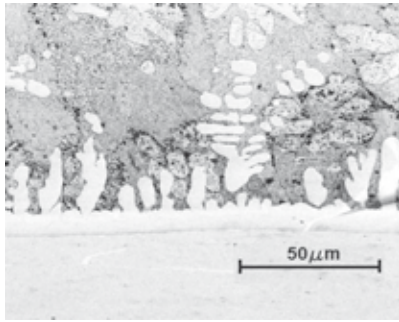


Rys. 4. Powierzchnia rozpląnięcia 0,5 g ciekłego lutu (ZnAl)_{eut}+0,5; 1,0 i 1,5% at. Cu po 15 s wygrzewania w temperaturze 500°C na podłożu aluminiowym

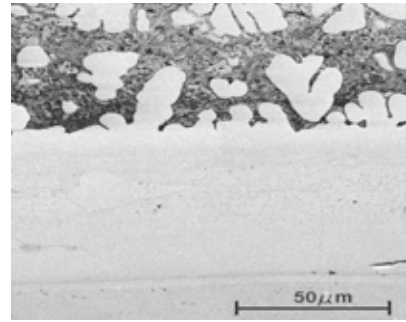
Fig. 4. The spreading area of 0.5 g (ZnAl)_{eut}+0.5, 1.0 and 1.5% at. Cu liquid solder after 15 s exposure at the 500°C temperature on aluminum substrate

pod względem rozłożenia składników mikrostruktury oraz składu chemicznego. Wyniki przedstawiono na rysunkach 1÷4.

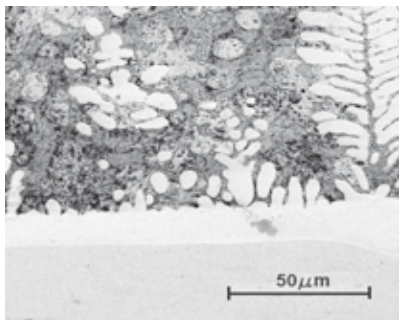
Na rysunkach 5÷9 pokazano mikrostrukturę złącza lutowanego Zn-Al+(0,5; 1,0; 1,5)% at. Cu na podłożu miedzianym. Temperatura wynosiła 500°C, pomiar prowadzono w powietrzu. Na podstawie badań można stwierdzić, że za procesy zachodzące na granicy lutownina–podłoże odpowiada bogaty w fazy międzymetaliczne stop Cu-Zn. Po roztopieniu lutu procesy zachodzące na granicy lutownina–podłoże można podzielić na dwa etapy. Pierwszy z nich obejmuje rozpuszczanie miedzi przez ciekły cynk, drugi – krystalizację i reakcję perytektyczną. Pierwsza krystalizuje faza ε-CuZn₄, a później faza



Rys. 5. Mikrostruktura złącza lutowanego $(\text{Zn-Al})_{\text{eut}} + 1,0\%$ at. Cu na podłożu miedzianym w temperaturze 500°C , czas ekspozycji 15 s
Fig. 5. Microstructure of solder joints $(\text{Zn-Al})_{\text{eut}} + 1.0\%$ at. Cu on the copper substrates at 500°C , exposure time 15 s



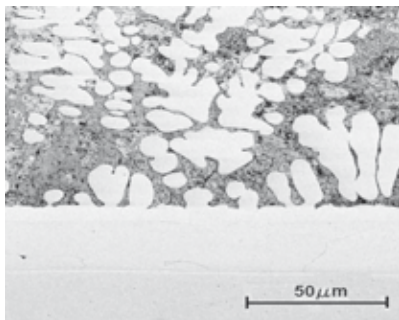
Rys. 9. Mikrostruktura złącza lutowanego $(\text{Zn-Al})_{\text{eut}} + 1,0\%$ at. Cu na podłożu miedzianym w temperaturze 500°C , czas ekspozycji 180 s
Fig. 9. Microstructure of solder joints $(\text{Zn-Al})_{\text{eut}} + 1.0\%$ at. Cu on the copper substrates at 500°C , exposure time 180 s



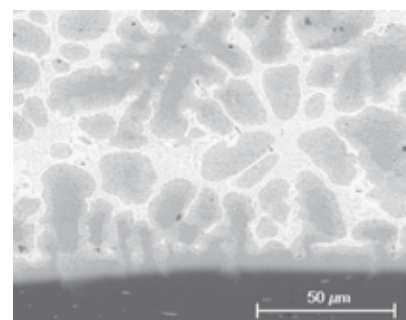
Rys. 6. Mikrostruktura złącza lutowanego $(\text{Zn-Al})_{\text{eut}} + 1,0\%$ at. Cu na podłożu miedzianym w temperaturze 500°C , czas ekspozycji 30 s
Fig. 6. Microstructure of solder joints $(\text{Zn-Al})_{\text{eut}} + 1.0\%$ at. Cu on the copper substrates at 500°C , exposure time 30 s

$\gamma\text{-Cu}_5\text{Zn}_8$. Na tych rysunkach można wyróżnić trzy warstwy faz międzymetalicznych. Od strony podłoża miedzianego są to CuZn , Cu_5Zn_8 , CuZn_4 . Uzyskane wyniki są zgodne z wynikami zaprezentowanymi w [11, 12].

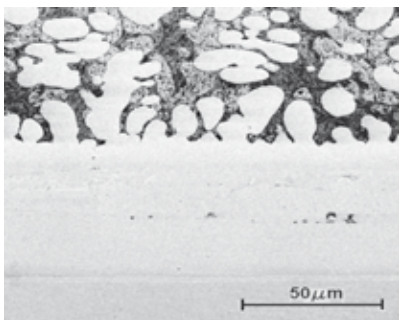
Na rysunkach 10÷12 przedstawiono mikrostrukturę złącza lutowanego $\text{Zn-Al}+(0,5; 1,0; 1,5)\%$ at. Cu na podłożu aluminiowym. W trakcie procesu lutowania temperatura wynosiła 500°C , pomiar odbywał się w powietrzu, użyto topnika Eurotop Al700. Wyniki pomiarów zawartości składu w miejscach zaznaczonych na rysunku 12 przedstawiono w tabeli. Na rysunkach widać, że podłoże Al rozpuszcza się pod wpływem ciekłego lutu – jest to zwilżanie reaktywne. Aluminium z podłoża przechodzi do lutownicy, a zwiększona koncentracja tego pierwiastka występuje w fazach międzymetalicznych (rys. 12, tabl. I).



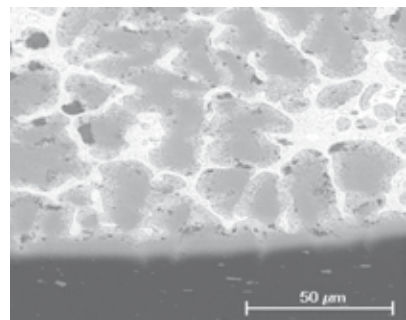
Rys. 7. Mikrostruktura złącza lutowanego $(\text{Zn-Al})_{\text{eut}} + 1,0\%$ at. Cu na podłożu miedzianym w temperaturze 500°C , czas ekspozycji 60 s
Fig. 7. Microstructure of solder joints $(\text{Zn-Al})_{\text{eut}} + 1.0\%$ at. Cu on the copper substrates at 500°C , exposure time 60 s



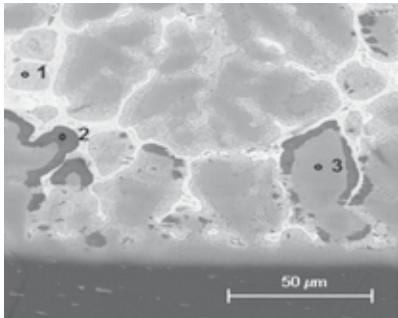
Rys. 10. Mikrostruktura złącza lutowanego $(\text{Zn-Al})_{\text{eut}} + 1,0\%$ at. Cu na podłożu aluminiowym w temperaturze 500°C , czas ekspozycji 5 s
Fig. 10. Microstructure of solder joints $(\text{Zn-Al})_{\text{eut}} + 1.0\%$ at. Cu on the aluminum substrates at 500°C , exposure time 5 s



Rys. 8. Mikrostruktura złącza lutowanego $(\text{Zn-Al})_{\text{eut}} + 1,0\%$ at. Cu na podłożu miedzianym w temperaturze 500°C , czas ekspozycji 120 s
Fig. 8. Microstructure of solder joints $(\text{Zn-Al})_{\text{eut}} + 1.0\%$ at. Cu on the copper substrates at 500°C , exposure time 120 s



Rys. 11. Mikrostruktura złącza lutowanego $(\text{Zn-Al})_{\text{eut}} + 1,0\%$ at. Cu na podłożu aluminiowym w temperaturze 500°C , czas ekspozycji 15 s
Fig. 11. Microstructure of solder joints $(\text{Zn-Al})_{\text{eut}} + 1.0\%$ at. Cu on the aluminum substrates at 500°C , exposure time 15 s



Rys. 12. Mikrostruktura złącza lutowanego (Zn-Al)_{eut} +1,0% at. Cu na podłożu aluminiowym w temperaturze 500°C, czas ekspozycji 30 s
Fig. 12. Microstructure of solder joints (Zn-Al)_{eut} +1.0% at. Cu on the aluminum substrates at 500°C, exposure time 30 s

Tablica I. Analiza mikrostruktury złącza lutowanego (Al-Zn)_{eut} +1,0% at. Cu na podłożu Al w punktach oznaczonych na rysunku 12

Table I. The microstructure analysis of solder joints (Al-Zn)_{eut} +1.0% at. Cu on aluminum substrates which was marked on fig. 12

Punkty	Pierwiastek	% wag.	% at.
1	Al	20,47	38,39
	Cu	1,81	1,44
	Zn	77,73	60,17
	Suma	100	100
2	Al	57,43	76,46
	Cu	3,85	2,19
	Zn	38,72	21,35
	Suma	100	100
3	Al	53,24	73,39
	Zn	46,76	26,61
	Suma	100	100

Podsumowanie

Badano właściwości i zachowanie lutów na bazie eutektyki Zn-Al z różnymi ilościami dodatku miedzi. Stwierdzono, że stopy te zdecydowanie lepiej zwilżają aluminium niż miedź. Świadczy o tym kilkakrotnie mniejszy kąt zwilżania wynoszący dla aluminium 4°, a dla miedzi 20°, oraz przede wszystkim kilkakrotnie większa powierzchnia rozplywu takiej samej ilości lutu 0,5 g w takiej samej temperaturze (Cu – ok. 90 mm², Al – ok. 300 mm²). Prawdopodobnie decydujący wpływ ma na to większe napięcie powierzchniowe miedzi niż aluminium (dla Cu w T = 1200°C – 1154 dyn/cm, dla Al w T = 935°C – 463 dyn/cm), co pokazuje równanie Younga-Laplace'a.

Zasadniczo, niewielkie dodatki miedzi do eutektyki Zn-Al poprawiają właściwości zwilżające lutów zarówno na miedzi, jak i na aluminium. Optymalny wydaje się jednocentowy dodatek Cu do stopu eutektycznego Zn-Al. W przypadku podłoża miedzianego związane jest to prawdopodobnie ze zwiększaniem energii aktywacji faz międzymetalicznych, co powoduje zmniejszenie kinetyki wzrostu. Jeśli chodzi o podłoża aluminiowe, to wiąże się to z tym, że niewielkie dodatki miedzi zwiększają szybkość rozpuszczania aluminium przez ciekły lut.

Literatura

- [1] Dyrektywa 2008/35/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 11 marca 2008 r.
- [2] Dyrektywa 2002/96/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 27 stycznia 2003 r.
- [3] Dyrektywa 2003/108/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 8 grudnia 2003 r.
- [4] Moser Z., Gąsior W., Bukat K., Pstruś J., Kisiel R., Sitek J., Ishida K., Ohnuma I.: Pb-free Solders. Wettability Testing of Sn-Ag-Cu Alloys With Bi Additions. Part I, J. Phase Equilibria and Diffusion, 27, 2006, s.133-139.
- [5] Lopez E.P., Vianco P.T., Rejent J.A.: J. Elect. Mater., 34 (2004), 299.
- [6] Moser Z., Gąsior W., Pstruś J.: J. Phase Equilibria, 22 (2001) 254.
- [7] Moser Z., Gąsior W., Pstruś J., Książek S.: J. Electron. Mater. 31 (2002), s.1225.
- [8] Rettenmayer M., Lambracht P., Kempf B., Tschudin C.: J. Electron. Mater. 31 (2002), s.279–285.
- [9] Shimizu T., Ishikawa H., Ohnuma I., Ishida K.: J. Electron. Mater. 28 (1999), s.1172–1174.
- [10] Vianco P. T.: Solder alloys: A look at the past, present and future. Welding Journal nr 3/1997.
- [11] Takaku Y., Felicia L., Ohnuma I., Kainuma R., Ishida K.: Interfacial Reaction Between Cu Substrates and Zn-Al Base High-Temperature Pb-Free Solders; Journal of Electronic Materials, Vol. 37, No. 3, 2008.
- [12] Kang N., Sung Na H., Kim S.K., Kang C.Y.: Alloy design of Zn-Al-Cu solder for ultra-high temperatures; Journal of Alloys and Compounds 467 (2009), s.246–250.
- [13] Savaskan T., Turhal M.S.: Relationships between cooling rate, copper content and mechanical properties of monotectoid based Zn-Al-Cu alloys; Materials Characterization 51 (2003), s.259–270.
- [14] Gancarz T., Pstruś J., Fima P., Mosińska S.: Thermal Properties and Wetting Behavior of High Temperature Zn-Al-In Solders, Journal of Materials Engineering and Performance; 21 (2012), s.599–605.
- [15] Klein-Wassink R.J.: Soldering in Electronics, 2nd ed., Electrochemical Publications, Ayr, Scotland, 1984.