

Sályi Zs., Benke M., Anyagok Világa (Materials Word) 1 (2021) 40-47

Ipari forrasztószerszámok tönkremeneteli mechanizmusa

Sályi Zsolt^{1*}, Benke Márton²

^{1,2}Miskolci Egyetem, Fémtani, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézet, Miskolc, Magyarország

*Levelezési cím: femsalyi@uni-miskolc.hu

Absztrakt

A tanulmány egy az ólommentes forraszolvadékok által jól nedvesíthető, iparban használt forrasztószerszám tönkremeneteli mechanizmusát mutatja be az ólommentes forraszanyagok károsító hatásának következtében. A forrasztószerszám alapanyagának szövetszerkezeti vizsgálatát optikai mikroszkóppal (OM) és pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) végeztük el. A fúvóka / forraszolvadék határfelületen lejátszódó fizikai-kémiai folyamatokat fázisdiagrammokon mutatjuk be, valamint azokat különböző mikroszerkezet vizsgálatokkal jellemezzük. Az ólommentes forraszanyaggal történő forrasztás után a határfelület vizsgálatát a szerszámok keresztcsiszolatán végeztük el szintén pásztázó elektronmikroszkóppal, a határfelületen keletkező vegyületek összetételének mérésére pedig energiadiszperz spektroszkópiai módszert (EDS) alkalmaztunk. A szerszám geometriájából adódóan annak belső felületén lejátszódó határfelületi reakciókat is ugyanezzel a módszerrel vizsgálatokból arra lehet következtetni, hogy az ólommentes forraszanyagok alkalmazásával a szerszám degradációja jelentősen felgyorsult, melynek oka a fúvóka alapanyagának károsodása, vagyis az alapanyag fématomjainak a forraszanyag Sn atomjaival alkotott intermetallikus vegyületfázisának folyamatos vastagodása.

Kulcsszavak: forrasztószerszám; ólommentes forraszanyag; FeSn; FeSn₂; nikkel

1. Bevezetés

Napjainkban a forrasztás jelentősége megkérdőjelezhetetlen. Az elektronika és a nyomtatott áramkörök folyamatos fejlődése és elterjedése megkövetelte a tömeges és pontos forraszkötések létrehozását. A növekvő ipari és vásárlói igények, valamint az egyre szigorúbb minőségi előírások teljesítése kizárólag csak jól működő forrasztószerszámokkal lehetséges. Az ólom alapú forraszanyagok alkalmazásának idejében (2006 előtt) a szerszámtönkremenetel nem okozott jelentős problémát a vállalatok számára, ugyanis a forraszötvözetek akkoriban akár 85 vagy még annál is nagyobb %-ban ólomból álltak [1], az ólomról pedig ismert, hogy az adott forrasz likvidusz hőmérsékletén (kb.

183-312 °C) nem lép reakcióba a szerszám vas alapanyagával, ráadásul kb. 400 °C-on az oldhatóság az Fe-Pb kétalkotós rendszerben a ppm tartományban található. [1-3]. Ez pedig nemcsak az ipari forrasztószerszámokra volt igaz, hanem a kézi pákával történő forrasztásra is. A forrasztóipar számára a legnagyobb változást az Európai Unió 2002-ben jóváhagyott irányelve jelentette, amely az elektromos és elektronikus berendezések hulladékairól (WEEE) és a veszélyes anyagok korlátozásáról (RoHS) szóló kötelezettségeket fogalmazta meg, ezzel pedig kijelentve, hogy 2006 júniusától az ólom használata környezetkárosító és karcinogén hatása miatt nem engedélyezett többek között a forraszanyagokban sem [4,5]. Ez a szigorú direktíva hozzájárult az ólommentes forraszanyagok elterjedéséhez, azonban az forrasztószerszámok alkalmazásukkal а tönkremenetele 4-5-szörösére gyorsult [6]. Elterjedtek az ón alapú forraszanyagok, melyek közül egyes gyakran alkalmazott ötvözetek nemcsak magasabb olvadásponttal rendelkeztek [7], hanem még károsították is a szerszám vas alapanyagát a határfelületen végbemenő Fe-Sn elemek között végbemenő reakciók következtében [8-13]. Több szakirodalom is foglalkozik a kézi forrasztópáka degradációjával ólommentes az forraszanyagokkal történő forrasztás következtében [14-17], azonban az ipari forrasztószerszámok eróziójáról csak nagyon kevés szakirodalom áll rendelkezésre.

Jelen tanulmány célja az ipari hullámforrasztószerszámok tönkremenetelének szakterületén jelentkező szakirodalmi hiányosságok pótlása a tönkremenetelhez vezető mechanizmus bemutatásával.

2. Elvégzett vizsgálatok

A mikroszerkezet vizsgálatok új, használt, valamint az elhasználódás után felújított ERSA típusú nedvesítő forrasztófúvókákon történtek meg. A szerszámokról készült felvételeket a mintavétel helyének jelölésével az 1. ábra mutatja be.



1. ábra: Új, használt és felújított fúvóka a mintavétel helyének jelölésével

A vizsgálatok elvégzése előtt a szerszámokból keresztcsiszolatok készültek, melyek először mintaelőkészítési eljáráson mentek keresztül (csiszolás: 150, 320. 500. 800 μm szemcsefinomságú csiszolópapírokkal, maid polírozás 1 µm-es szemcseméretű gyémánt polírozó pasztát alkalmazva). A szövetszerkezet vizsgálatához a mintadarabok Nital marószerrel lettek maratva. A mikroszerkezet vizsgálatokhoz Zeiss Axio M1m típusú optikai mikroszkópot és Zeiss EVO MA10 pásztázó elektronmikroszkópot használtam, energiadiszperzív amely mikroszondával van felszerelve (EDS), így az alkalmas а fúvókák felületi rétegének vizsgálatára, illetve a szerszám / forraszanyag határfelületen az elemek arányából a kialakuló fázisok kikövetkeztethetőek.

3. Eredmények

3.1 A szerszám összetételének vizsgálata

Az 1. táblázat a szerszám alapanyagának EDS vizsgálat utáni összetételét mutatja.

1. táblázat: A forrasztószerszám összetétele

Elem	m/m%	atom%
Fe	99,09	98,76
Mn	0,57	0,58
Si	0,34	0,67

Az elemzésből megállapítható, hogy a szerszám alapanyaga ötvözetlen acél, amely az Mn és a Si elemeken kívül más ötvöző fémeket nem tartalmaz. Ez az acéltípus viszonylag olcsónak tekinthető, ezért azt előszeretettel alkalmazzák az állandó szerszámcserék miatti költségek minimalizálása érdekében.

3.2 A szerszám szövetszerkezetének vizsgálata

Az 2. ábra a vizsgált forrasztószerszám szövetszerkezetének optikai mikroszkópos felvételeit szemlélteti.





2. ábra: A fúvóka szövetszerkezete a) 50x nagyítás alatt b) 500x-os nagyítást alkalmazva

Az 2.a ábrán 50x-es nagyításban a soros szövet a szerszám alakadása következtében alakult ki. A szerszám külső és belső geometriáját is egyaránt valamilyen melegalakítási eljárással végezték el. A szövet az ötvözetlen acélok esetében a leggyakrabban tapasztalt ferrit-perlit szövetelemekből áll. A perlit mennyisége a szövetben kevés (2.b ábra), ezért a főleg ferrites szerkezet miatt az ilyen típusú acélok szakítószilárdsága alacsony, azonban ez a forrasztószerszámok esetében az alkalmazhatóságot nem befolyásolja.

3.3 Az új fúvóka mikroszerkezet vizsgálata

A nedvesítő forrasztószerszámok esetében fontos kritérium, hogy az ólommentes forraszolvadék megfelelően nedvesítse a szerszám csúcsát és annak palástját, ezért a jobb nedvesítés elérése érdekében a szerszám külső és belső felületére egyaránt egy jól nedvesítő réteget visznek fel. A 3.a ábra ezt a réteget szemlélteti



3. ábra: a) Az új fúvóka felületén kialakított előónozott réteg b) Az előónozott réteg EDS spektruma

A 3.a ábrán egy kompakt, 12-15 µm vastag réteg figyelhető meg az acélszerszám felületén, elvégezve a réteg EDS vizsgálatát pedig az is kiderül, hogy az nagytisztaságú ónból áll (3.b ábra). A forrasztószerszámok felületét tehát az ón alapú ólommentes forraszolvadékokkal való jó nedvesítés biztosítása érdekében nagytisztaságú ónnal előónozzák. Ez a réteg biztosítja az állandó stabil forraszhullámot a forrasztási eljárás során.

3.4 A használt fúvóka mikroszerkezet vizsgálata

Az előónozott réteg ugyan biztosítja a szerszám jó nedvesíthetőségét, azonban nem akadályozza meg annak gyors tönkremenetelét. Mivel a szerszám a forrasztási technológia miatt üreges, a forraszolvadék egyaránt érintkezik a külső és belső felületre felvitt előónozott réteggel (4. a ábra), így a szerszám degradációja mindkét felületen megtörténik, ami gyorsítja a fúvóka tönkremenetelét. Mivel a forraszanyag folyamatosan áramlik, az állandó olvadék utánpótlás miatt a felület tönkremenetele tovább gyorsul.





b)





Az előónozott réteg olvadáspontja gyakorlatilag megegyezik a tiszta ón olvadáspontjával (231,9 °C [18]) ami csak minimálisan nagyobb az iparban gyakran alkalmazott SAC305-ös ón alapú forraszötvözet olvadáspontjához képest (220 °C [19]). Ráadásul az ipari alkalmazás során a folyamatos stabil forraszhullám biztosítása érdekében ezeket a forraszanyagokat jóval az ötvözet olvadáspontja fölé melegítik. Ez azt jelenti, hogy az előónozott réteg rövid időn belül feloldódik a forraszolvadékban és a helyét a forraszanyag veszi át. Az acél / forraszanyag határfelületen egy intermetallikus vegyületfázis képződik (4.b ábra) ami az idő előrehaladtával folyamatosan vastagodik. A 4.c ábra az intermetallikus vegyületfázis összetételét mutatja a 4.b ábra 1-es számmal jelölt pontjában. Megfigyelhető, hogy vas atomok oldódnak ki a szerszám acél alapanyagából és a szerszám / forraszanyag határfelületen az Fe-Sn kétalkotós egyensúlyi fázisdiagram szerint (5. ábra) a koncentráció függvényében a forrasztási hőmérsékleten FeSn vagy FeSn₂ intermetallikus vegyületfázis fog keletkezni, ahogy azt az (1, 2) reakcióegyenletek is szemléltetik.



5. ábra: A Fe-Sn kétalkotós egyensúlyi fázisdiagram [20]

Fe + Sn = FeSn	[21] (1)
$FeSn + Sn = FeSn_2$	[21] (2)

Ebben az esetben az elemek atomszázalékos arányát összehasonlítva FeSn₂ keletkezett (4.c ábra). Az Fe diffúziója az intermetallikus fázisba folyamatos, így ahol a diffúzió gyorsabb, ott a szerszám felületének folytonossága zavart szenved, forraszhullám stabilitása így а megszűnik, ami a szerszám cseréjét vonja maga után. Az acél és az intermetallikus fázis eltérő hőtágulási együtthatójának köszönhetően [22] a réteg lepattog a szerszám felületéről, így a forraszanyag ismét szabadon érintkezik az acéllal, az eróziós folyamat pedig újrakezdőik.

3.5 A felújított fúvóka mikroszerkezet vizsgálata

A fúvóka felújítása előtt a használt szerszám felületéről eltávolítják megszilárdult а FeSn FeSn₂ forraszanyagot és az intermetallikus vegyületfázist, valamint lecsiszolják azt a felületi egyenetlenségek eltávolítása érdekében. Ezt követően a fúvóka felületére olyan bevonatot visznek fel, amely biztosítja a szerszámfelület jó nedvesíthetőségét a forraszolvadékkal szemben (6.a ábra).







A mikroszerkezet vizsgálatok során kiderült, hogy a szerszám felújítása során két különböző réteget is leválasztanak az acélszerszám felületére. A rétegek összetételének elemzését a 6.b és c ábra szemlélteti. Először egy kb. 2 μm vastagságú Ni réteget hoznak létre a szerszám felületén, majd arra szintén egy előónozott réteg kerül. Az előónozott rétegről már ismertettem, hogy a legtöbb vállalat által alapú alkalmazott Sn ólommentes forraszanyagok jól nedvesítik, azonban a réteg idővel beoldódik és a forraszolvadék közvetlenül Ni réteggel kerül érintkezésbe. а А szakirodalomban ismert, hogy az Sn olvadék és az Sn alapú forraszolvadékok is jól nedvesítik a Ni szubsztrát felületét [23]. A Ni réteg azonban nem jelent végleges megoldást а forrasztószerszám acél alapanyag / forraszanyag határfelületen kialakuló FeSn, vagy FeSn₂ vegyületfázis kialakulásának megakadályozására. Α Ni-Sn kétalkotós egyensúlyi fázisdiagram értelmében (7.ábra) a forrasztás hőmérsékletén az alkotók között Ni₃Sn, Ni₃Sn₂ és Ni₃Sn₄ intermetallikus vegyületfázisok is keletkezhetnek az alkotók koncentrációjának függvényében (3-5)а reakcióegyenletek szerint. A Ni és az Sn között kialakuló intermetallikus vegyületfázisok kialakulása a szakirodalom számára is ismert [24,25].



7. ábra: A Ni-Sn kétalkotós egyensúlyi fázisdiagram [20]

3Ni + Sn = Ni₃Sn	[26] (3)
$Ni_3Sn + Sn = Ni_3Sn_2$	[26] (4)
$Ni_3Sn_2 + 2Sn = Ni_3Sn_4$	[26] (5)

A vegyületfázis kialakulását több szakirodalomban is megerősítik. A szerszám acél alapanyagának károsodása tehát amint a Ni réteg is teljesen elvékonyodik, vagy átlyukad, ismét be fog következni. A Ni réteg lassítja a degradációs folyamat kialakulását, azonban nem jelent teljes megoldást az acél fúvóka károsodásának megakadályozására.

4. Következtetések

(1) Az ipari forrasztószerszámok tönkremenetele az ólommentes forraszanyagok bevezetésével jelentősen felgyorsult.

(2) A tönkremeneteli mechanizmus hasonlóan megy végbe, mint a kézi forrasztópáka degradációja során.

(3) Az előónozott réteg csak a jó nedvesítés biztosítását szolgálja, a szerszám degradációját nem akadályozza meg.

forrasztószerszámok (4) Az ipari / forraszolvadék tönkremenetelét acél az határfelületen kialakuló FeSn és FeSn₂ intermetallikus vegyületfázis képződése, vastagodása és leválása okozza.

(5) A szerszám felújítása során a felületre felvitt Ni réteg csak lassítja a fúvóka tönkremenetelét, teljes megoldást azonban nem jelent az FeSn, FeSn₂ intermetallikus vegyületfázisok képződésével járó degradációs folyamatok megakadályozására.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetet mondanak Kovács Árpádnak a pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatokért, Márkus Zoltánnak és Boda Sándornak a mintakivágásokért, illetve Márkus Zoltánnénak és Bodnárné Nyári Napsugárnak a mintaelőkészítésekért.

Támogatás

A cikkben ismertetett kutató munka az EFOP-3.6.1-16-2016-00011 "Fiatalodó jelű és Megújuló Egyetem – Innovatív Tudásváros – a Miskolci Egyetem intelligens szakosodást szolgáló intézményi fejlesztése" projekt részeként – a Széchenyi 2020 keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

Felhasznált irodalom

[1] Sandeep, M.; Elviz, G.; Michael, O; Michael P. High lead solder (over 85 %) solder in the electronics industry: RoHS exemptions and alternatives, *J. Mater. Sci: Mater Electron.* **2015**, 26, 4021–4030.

[2] Thaddeus, B. M. *Binary Alloy Phase Diagrams;* American Society for Metals; Metals Park, Ohio, 1986; pp. 1092.

[3] Pavel, P.; Anne, T.; Vladimir, T.; Nicolas, E. The role of intermetallics in wetting in metallic systems, *Scripta Materialia* **2001**, 45, pp. 1439-1445

[4] https://ec.europa.eu/growth/singlemarket/european-standards/harmonisedstandards/restriction-of-hazardoussubstances_en

[5] Mel, S. *Soldering understanding the basics*; ASM International; Materials Park, Ohio, 2014; pp. 31-45.

[6] https://www.elexp.com/media/wysiwyg/cm s-pdfs/Weller_Coping_with_Lead_Free.pdf

[7] Meng, Z.; Liang, Z.; Zhi-Quan, L.; Ming-Yue, X.; Lei, S. Structure and properties of Sn-Cu lead-free solders in electronics packaging, *Science and Technology of Advanced Materials*, **2019**, 20:1, pp. 421-444.

[8] Hubertus, G.; Malcolm, N. Equations of state of several iron–tin intermetallic compounds, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **2006**, 67, pp. 2027-2032.

[9] Hubertus, G.; Malcolm, N. High pressure Xray diffraction study of all Fe–Sn intermetallic compounds and one Fe–Sn solid solution, *Journal of Alloys and Compounds*, **2006**, 422, pp. 132-144.

[10] Huei-Sen, W.; Ken-Do, H.; Mei-Hui W.; Yan-Zong, S. A Comparison of Corrosion Behavior of a Super Duplex Stainless Steel and an Austenitic Stainless Steel in a Molten Sn-3.0Ag-0.5Cu Lead-Free Solder, *Materials Transactions*, **2012**, 53:6, pp. 1148-1153. [11] Tsuneo, I. The Reaction of Solid Iron with Molten Tin, *J. Japan Inst. Metals*, **1973**, 35, pp. 37-44.

[12] Yu-chih, H.; Sinn-wen, C.; Wojcieh G.; Chiahua, C.; Jen-chin, W. Dissolution and interfacial reactions of Fe in molten Sn-Cu and Sn-Pb solders, *J. Mater. Res*, **2007**, 22:10, pp. 2924-2929.

[13] Yu-Chih, H.; Wojciech, G.; Sinn-Wen, Chen. Sn–Bi–Fe thermodynamic modeling and Sn– Bi/Fe interfacial reactions, *Intermetallics*, **2010**, 18, pp. 984-991.

[14] Kato, H.; Husain, N. A. B. A. H.; Senda, H.; Kondo, Y.; Ming, Z. Enhancement of interfacial reaction between solid iron and molten tin by mechanical actions, *Materials Science and Technology*, **2014**, 30, pp. 944-950.

[15] Hiroshi, N.; Tadashi, T.; Kouichi, K.; Takashi U.; Norihisa, S. Effect of Iron Plating Conditions on Reaction in Molten Lead-Free Solder, *Materials Transactions*, **2004**, 45:3 pp. 741-746.

[16] Tadashi, T.; Takashi, U.; Morio, Y. Dissolution rates of iron plating on soldering iron tips in molten lead-free solders, *Soldering & Surface Mount Technology*, **2004**, 16:3, pp. 9-15

[17] Tadashi, T.; Masaharu, T. Dissolution of stainless steels in molten lead-free solders, *Soldering & Surface Mount Technology*, **2006**, 18:3, pp. 24-30.

[18] Laxmikanta, K.; Debajyoti, D. Melting point of Sn as the optimal growth temperature in realizing the favored transparent conducting properties of In_2O_3 : Sn films, *Journal of Alloys and Compounds*, **2018**, 767, pp. 642-650.

[19] Elviz, G.; Diganta, D.; Michael, O.; Michael, P. Thermal Cycling Reliability of Lead-Free Solders (SAC305 and Sn3.5Ag) for High Temperature Applications, *IEEE Taransactions on Device and Materials Reliability*, **2011**, 11:2, pp. 328-338.

[20] ASM International, The Materials Information Company, ASM Handbook, Alloy Phase Diagrams V3, **1992.** [21] Benke, M.; Salyi, Zs.; Kaptay, G. Investigation of dissolution resistance of blank and gas-nitrided carbon steels in stationary SAC305 solder alloy melt, *J. Min. Metall. Sect. B-Metall.* **2018**, 54:3 B, pp. 283-290.

[22] Stromberg, F.; Keune, W.; Kuncser, V. E.; Westerholt, K. Fe-coverage-induced out-ofplane spin components of the antiferromagnetic spin structure in exchange-biased Fe/FeSn₂ bilayers, *Physical Review B*, **2005**, 72, pp. 1-11.

[23] Yulong, L.; Zhiliang, W.; Weifeng, L.; Min L.; Xiaowu H. Wetting kinetics and spreading phenomena of Sn-35Bi-1Ag solder on different substrates, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **2018**, pp.1-11.

[24] Adrian, L.; Christoph, K.; Christian, L.
Characteristics of Reactive Ni₃Sn₄ Formation and
Growth in Ni-Sn Interlayer Systems,
Metallurgical and Materials Transactions A,
2016, 47A, pp. 2596-2608.

[25] Ayumu, O.; Takayuki, K.; Tatsuaki, Y. Characterization and catalytic properties of Ni-Sn intermetallic compounds in acetylene hydrogenation, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, *2*, *pp. 2999-3005*.

[26] Anthony, P. G. S. Thermitic ThermodynamicsA Computational Survey and Comprehensive Interpretation of Over 800 Combinations of Metals, Metalloids, and Oxides, CRC Press, Taylor & Francis Group, **2020**, pp. 1057-1058.