

INSTYTUT  
TECHNOLOGII  
MATERIAŁÓW  
ELEKTRONICZNYCH

# PRACE ITME

WPŁYW DODATKU FOSFORU  
NA NIEKTÓRE WŁASNOŚCI  
FIZYKOCHEMICZNE I LUTOWNICZE  
EUTEKTYCZNEGO STOPU SnPb

1982

Zeszyt 6





**INSTYTUT TECHNOLOGII  
MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH**

**Edmund TOMASIK**

**WPŁYW DODATKU FOSFORU  
NA NIEKTÓRE WŁASNOŚCI  
FIZYKOCHEMICZNE I LUTOWNICZE  
EUTEKTYCZNEGO STOPU SnPb**

Wydawnictwa Przemysłu Maszynowego WEIMA

<http://rcin.org.pl>



**Redaktor naczelny PRAC ITME: dr inż. MIECZYŚLAW FRĄCKI**  
**Redaktor działowy zeszytu: doc. dr hab. WŁADYSŁAW WŁOSIŃSKI**  
**Sekretarz redakcji: dr inż. ŁUKASZ KACZYŃSKI**  
**Redaktor techniczny: mgr inż. LESZEK KRÓL**

**Adres redakcji:**

**ul. Konstruktorska 6, 02-673 Warszawa**  
**tel. 43-74-61**

**Wszelkie prawa autorskie zastrzeżone**  
**ISSN 0208-0066**

**OD REDAKCJI**

Praca jest obszernym skrótem rozprawy doktorskiej pod tym samym tytułem, przeprowadzonej na Politechnice Wrocławskiej w Instytucie Budowy Maszyn w 1981 roku. Promotor: doc. dr hab. inż. Władysław Włosiński ITME Warszawa



Edmund Tomasiak

Wpływ dodatku fosforu na niektóre własności fizykochemiczne i lutownicze eutektycznego stopu SnPb

Z cyny, ołowiu i fosforu czerwonego o czystości 99,999% wykonano 6 eutektycznych stopów SnPb o zawartości 7, 30, 70, 95, 140 i 320 ppm fosforu, które poddano badaniom. Wykonano badania termograwimetryczne utleniania w atmosferze powietrza, badania napięcia powierzchniowego metodą max. ciśnienia Ar w pęcherzyku gazowym oraz badania lutowności metodą rozptywności. Badania przeprowadzono w temperaturze 673 K. Badano strukturę stopów metodami metalografii i mikroskopii elektronowej. Zbadano oporność właściwą stopów i wytrzymałość na ścinanie złączy lutowanych. Stwierdzono, że dodatek 0,01% wag. fosforu do eutektycznego stopu SnPb zmniejsza 15-krotnie utlenianie spoiwa, zmniejsza jego napięcie powierzchniowe o ok. 4% nie pogarszając pozostałych badanych własności. Na tej podstawie opracowano spoiwo do lutowania elementów elektronicznych, które znalazło szerokie zastosowanie w przemyśle, przynosząc znaczne oszczędności cyny oraz poprawę jakości lutowania.

Edmund Tomasiak

The influence of phosphorus additive on chemical and physical properties and solderability of tin-lead eutectic alloy

From tin lead and red phosphorus of high purity 99,999% was made 6 tin-lead eutectic alloys, containing 7, 30, 70, 95, 140 and 320 ppm of phosphorus which was examined. Was made thermogravimetric test of atmospheric oxidation the surface tension test was made using the method of maximal pressure of Ar in gas-bubbles and area of spread test. That tests was made in the temperature of 673 K. The structure of alloys was examined using metallographic analyses and electron microscopic examination. The electrical resistance and the shear strength of soldered joints was also examined. It appeared that addition of 0,01% of weight of phosphorus to the tin-lead eutectic alloy reduces in 15 times the atmospheric oxidation of solder and reduces the surface tension of about 4 percent without deterioration of other properties. On the ground of these results was made the soft solder to soldering the electronic assemblies. Which saved a lot of tin.



Э. Томасик

Влияние добавки фосфора на некоторые физико-химические и паяльные свойства эвтектического сплава олово-свинец.

Из олова, свинца и красного фосфора чистотой 99,999% изготовлены эвтектические сплавы содержанием фосфора в % по массе:  $7 \cdot 10^{-4}$ ;  $30 \cdot 10^{-4}$ ;  $70 \cdot 10^{-4}$ ;  $95 \cdot 10^{-4}$ ;  $140 \cdot 10^{-4}$ ;  $320 \cdot 10^{-4}$ . На указанных сплавах выполнены термогравиметрические исследования окисления в атмосфере воздуха, поверхностного натяжения сплавов методом максимального давления аргона в газовом пузырьке, а также исследования паяемости методом растекания. Исследования проводились при температуре 673 К. Исследовано микроструктуру сплавов методами металлографии и электронной микроскопии, удельное сопротивление сплавов и сопротивление срезу спаев. Установлено, что добавка 0,01% по массе фосфора к эвтектическому сплаву олово-свинец уменьшает в 15 раз окисление сплава, уменьшая его поверхностное натяжение приблизительно на 4%, не ухудшая остальных исследованных свойств. На этом основании разработан припой для найки электронных деталей, который нашел широкое применение в промышленности, дает значительную экономию олова, а также улучшает качество найки.

## 1. WPROWADZENIE

Lutowanie miękkie nabiera z każdym rokiem większego znaczenia w różnorodnych gałęziach techniki. Zastosowanie lutowania ciągle wzrasta ze względu na wprowadzenie do produkcji połączeń i układów elektrycznych oraz nowych materiałów konstrukcyjnych a inne rodzaje połączeń nierozłącznych nie zawsze mogą być stosowane. Obecnie lutowanie w bardzo szerokim zakresie jest stosowane z powodzeniem w elektronice, zapewniając odpowiednią jakość, niezawodność połączeń, wysoką wydajność pracy i możliwość mechanizacji i automatyzacji procesu montażu.

Spoiva używane do lutowania dzielą się na dwie zasadnicze grupy: spoiva miękkie i spoiva twarde. Stosownie do międzynarodowych uzgodnień, za kryterium przynależności do jednej z tych grup przyjęto temperaturę topnienia spoiw [1]. I tak, spoiva miękkie są to stopy lub metale o temperaturze topnienia do 723 K (450°C), natomiast stopy o temperaturze topnienia wyższej od 723 K (450°C) należą do spoiw twardych. W przemyśle elektronicznym, w montażu elementów i podzespołów stosowane są zarówno spoiva miękkie, jak i twarde.

Podstawowym spoiwem używanym do lutowania w sprzęcie elektronicznym jest eutektyczne lub podeutektyczne spoivo cynowo-ołowiowe Sn63Pb i Sn60Pb. Gatunki spoiw, wymagania techniczne, a często i metody badania spoiw ujęte są w normach państwowych większości krajów; w Polsce obowiązują normy PN-76/M-69400 - 69402 [2]. Normy określają różne wielkości dopuszczalnych zanieczyszczeń, przy czym niektóre zanieczyszczenia nie są w ogóle ujęte w normach, np. fosfor i siarka.

Wiadomo, że wiele pierwiastków, będących zanieczyszczeniami spoiw, w trakcie lutowania wpływa w istotny sposób na zwilżanie, rozptywność, krystalizację spoiva i inne zjawiska fizykochemiczne.

W procesie zwilżania elementów łączonych spoiwem dwie swobodne powierzchnie zastępowane są jedną granicą faz (między podłożem a ciekłym spoiwem) o obniżonej swobodnej energii powierzchniowej układu. W procesie tym można wyróżnić następujące okresy:

- zjawisk, zachodzących między cząsteczkami o wymiarach atomowych,
- oddziaływania chemicznego między lutowanymi metalami i ciekłym spoiwem, w rezultacie którego powstają trwałe wiązania,
- krystalizacji spoiva, utrwalającej oddziaływanie między metalami lutowanymi, a spoiwem.

Dodatek fosforu do spoiva typu SnPb wpływa na zmianę własności fizykochemicznych spoiva i warunków procesu lutowania, powodując zmianę wielkości termodynamicznych, zwłaszcza na granicy faz spoivo-gaz i spoivo-metal podłoża. Przez wprowadzenie dodatku fosforu w niewielkich nawet ilościach (~ 0,01% wag.) można uzyskać:



- znaczne obniżenie utleniania stopu,
- obniżenie napięcia powierzchniowego,
- poprawę struktury złącza lutowanego.

## 2. STAN ZAGADNIENIA NA PODSTAWIE LITERATURY PRZEDMIOTU

### 2.1. Własności eutektycznego stopu SnPb z dodatkiem fosforu

Wymagania, stawiane połączeniom lutowanym, są różnorodne i coraz ostrzejsze, dlatego składy spoiw winny być zróżnicowane [3], a ich własności fizykochemiczne powinny cechować:

- odpowiednia temperatura topnienia, uzależniona od własności łączonych materiałów i warunków pracy złącza,
- czystość metalurgiczna (niski poziom zanieczyszczeń metalicznych i niemetalicznych rzędu  $10^{-4}$ % wagowych),
- niskie napięcie powierzchniowe, umożliwiające dobrą zwilżalność łączonych elementów,
- niewielka szybkość utleniania się spoiwa w stanie ciekłym, warunkująca małe straty spoiwa (w postaci zgarów), a ponadto zapobiegająca dostawianiu się do złącza tlenków, pogarszających jego przewodność elektryczną i własności mechaniczne.

Układy fazowe metali z eutektyką, do których należy układ SnPb, mają wiele charakterystycznych cech termodynamicznych, wyróżniających je z pozostałych układów. Przy obniżaniu temperatury ciekłego stopu, przed osiągnięciem temperatury likwidusu, stop ten przejawia skłonność do rozkładu na poszczególne składniki, podczas gdy przy wyższych temperaturach budowa stopu jest chaotyczna. Występują minima i maksima na wykresach szeregu funkcji termodynamicznych w temperaturze eutektycznej lub w jej pobliżu (np. minimum lepkości i oporności właściwej). Wilson w swej monografii [4] podaje informacje o znalezieniu minimum napięcia powierzchniowego eutektycznego stopu SnPb w temperaturach bliskich temperaturze likwidusu. Efekt jest niewielki, lecz daje dodatnie odchylenie znaczenia  $d\sigma/dT$  w całym zakresie temperatur powyżej temperatury likwidusu. Dane Wilsona zostały potwierdzone badaniami White'a [5] jedynie do temperatury likwidusu  $T_L + 120^\circ\text{C}$ . W wyższych temperaturach White stwierdził ujemne odchylenie znaczenia  $d\sigma/dT$ . Wilson w cytowanej pracy [4] podaje również informację o znalezieniu minimum oporności właściwej eutektycznego stopu SnPb.

Badania utleniania ciekłego eutektycznego stopu SnPb [4], [9], [14], [26] wskazują na niższą szybkość jego utleniania w porównaniu ze stopami nieeutektycznymi. Stop eutektyczny SnPb ma również cenną zaletę technologiczną; krzepnie w temperaturze 456 K ( $183^\circ\text{C}$ ), a zakres krzepnięcia (likwidus-solidus) jest równy  $0^\circ\text{C}$ . W tej temperaturze może być lutowana większość elementów i podzespołów elektronicznych, pomimo że lutowanie odbywa się często w



czasie ruchu przedmiotów lutowanych. Podczas krzepnięcia spoiwa nie wypadają z fazy ciekłej kryształ fazy  $\alpha$  lub  $\beta$ , co prowadziłoby do kruchości i zianistości złącza.

Przedstawione wyżej własności fizykochemiczne eutektycznego stopu SnPb decydują o tym, że jest on najczęściej stosowanym spoiwem miękkim do lutowania elementów i podzespołów elektronicznych. Ma on jednak również cechy ujemne; stosunkowo dużą szybkość utleniania w stanie ciekłym, niezbyt korzystne własności zwilżania podłoża i strukturę po skrzepnięciu. Z tych też powodów postanowiono w niniejszej pracy zdabac wpływ fosforu na niektóre własności fizykochemiczne eutektycznego stopu SnPb oraz na technologię lutowania takim stopem. Przyjęto według [6] i [7], że eutektyczny skład stopu wynosi: 73,0% at. (61,9% wag.) - Sn i 26,1% at. (38,1% wag.) - Pb.

Podstawowe własności fizykochemiczne eutektycznego stopu SnPb są podane w tabelicy 1.

Tabela 1. Podstawowe własności fizykochemiczne eutektycznego stopu SnPb.

Skład chemiczny % atomowy % wagowy		Typ eutektyki	Temperatura topnienia K (°C)	Napięcie powierzchniowe $\sigma$ mN/m	Rezystywność $\rho$ $\mu\Omega\text{m}$
Sn	Pb				
73,0 61,9	26,1 38,1	Normalna, mieszanina roztworów stałych nasyconych	456(183)	476	14,5

Ponieważ w procesie lutowania podstawowe zjawiska fizykochemiczne przebiegają na granicy rozdziału faz, przedmiotem zainteresowania jest budowa warstwy powierzchniowej stopu w stanie ciekłym.

Niezależnie od różnic w budowie stałego i ciekłego metalu występuje w ich budowie wiele podobieństw [8]. Tak na przykład, podczas topnienia, objętość metali zmienia się nieznacznie, a ciepło właściwe prawie nie ulega zmianie. Wskazuje to na fakt, że charakter sił międzycząsteczkowych w ciekłych metalach, jeśli nawet ulega zmianie w porównaniu ze stanem stałym, to w niewielkim tylko stopniu. Charakter rozpraszania promieniowania (neutronowego, rentgenowskiego lub elektronowego) w ciekłych metalach wykazuje - podobnie jak w ciałach krystalicznych - wiele defektów, co wskazuje na obecność uporządkowanych obszarów z bliskim porządkiem, a równocześnie na brak dalekiego porządku, zwłaszcza w miarę wzrostu temperatury metalu. Przegląd wyników badania ciekłej cyny, przedstawiony w pracy Chruszczowa [8] pozwala wysnuć wnioski, że cyna biała, o strukturze tetragonalnej, może być zaliczona do półmetali. W trakcie topnienia cyny następuje zmiana jej struktury w kierunku budowy metalicz-



nej - zmiana entropii jest wyższa, aniżeli dla metali  $-\Delta S = 1,4 \cdot 10 \text{ kJ/g. atom.K}$  ( $3,4 \text{ kcal/g. atom.K}$ ), a zmiana objętości wynosi  $-\Delta V = 2,8\%$ . Ostateczna przebudowa struktury cyny na w pełni metaliczną zachodzi w temperaturze  $523 - 573 \text{ K}$  ( $250 - 300^\circ\text{C}$ ), atom Sn traci w stanie ciekłym 4 elektrony walencyjne.

Podobnie półmetalem jest ołów. Podczas topnienia zachodzą w nim zmiany:

- entropii  $-\Delta S = 0,83 \cdot 10 \text{ kJ/g. atom.K}$  ( $1,98 \text{ kcal/g. atom.K}$ )

- objętości  $-\Delta V = 3,5\%$

- przewodności cieplnej  $\lambda_s/\lambda_c = 1,53$

- oporności właściwej  $\rho_s/\rho_c = 1,98$

Są one bliskie zmianom tych wielkości dla metali właściwych. Pb traci w stanie ciekłym 2 elektrony walencyjne.

W roztworach doskonałych prężność pary składnika, znajdującego się w roztworze,  $p_i$  jest proporcjonalna do stężenia tego składnika  $N_i$

$$p_i = N_i p_i^0 \quad (1)$$

gdzie  $p_i^0$  - prężność pary czystego składnika.

Zależność (1) znana jest jako prawo Raoult'a. W roztworach rzeczywistych, do których należy stop SnPb, występują odchylenia od prawa Raoult'a. Fedorenko podaje w swej pracy [9] wyniki pomiarów prężności par Sn i Pb metodą efuzyjną w zakresie stężeń;  $N = 1 - 0,026$  w temperaturze  $1373 \text{ K}$  ( $1100^\circ\text{C}$ ) i  $1473 \text{ K}$  ( $1200^\circ\text{C}$ ).

Aktywność Pb

$$a = \frac{p_{\text{Pb}}}{p_{\text{Pb}}^0}$$

wskazuje na niewielkie odchylenia od prawa Raoult'a: dodatnie - w zakresie stężeń  $N = 0,7 - 1,0$  i  $0,026 - 0,3$  i ujemne - dla  $N = 0,3 - 0,7$ . Współczynnik aktywności Sn obliczono na podstawie równania Gibbsa-Duhema

$$\sum_{i=1}^n N_i dX_i = 0 \quad (2)$$

Aktywność Sn w zakresie stężeń  $N = 0,6 - 1$  nie wykazuje odchylenia od prawa Raoult'a; przy mniejszych stężeniach stwierdzono dodatnie odchylenia. Jak wynika z powyższego, eutektyczny stop SnPb wykazuje niewielkie odchylenia od własności roztworu doskonałego.

Zmiany własności fizykochemicznych stopu SnPb uzależnione są, m.in. od wpływu różnych czynników na strukturę warstwy powierzchniowej na granicy podziału faz. Duży wpływ wywierają zwłaszcza odchylenia od prawidłowej struktury [10]. Należą do nich przede wszystkim defekty wewnętrzne i powierzchniowe struktury. Defekty punktowe struktury w ujęciu energetycznym traktuje się jako dodatkowy składnik stopu. Ze względu na stosunkowo niewielką liczbę de-

fektów punktowych występujących w stopie SnPb, stosuje się do nich prawo roztworów rozcieńczonych Henry'ego

$$p_i = k N_i \quad (3)$$

W równaniu tym współczynnik proporcjonalności  $k$  nie pokrywa się na ogół ze współczynnikiem  $p_i^0$  w prawie Raoult'a. Prawo Henry'ego ma również zastosowanie przy analizie układu fazowego Sn-Pb-O, który powstaje w trakcie utleniania stopu Sn-Pb oraz układu Sn-Pb-O-P, powstającego przy domieszkowaniu mikro-dodatku fosforu do stopu Sn-Pb. W dostępnej literaturze przedmiotu nie znaleziono odpowiednich układów fazowych i dlatego rozpatruje się wpływ fosforu i tlenu na własności powierzchniowe stopu SnPb jako addytywny wpływ na własności czystej cyny i ołowiu. Nie znaleziono również informacji na temat rozpuszczania fosforu w cynie stałej i stałym ołowiu. W ciekłej cynie w temperaturze 673 K (400°C) rozpuszcza się 1% wag. P, a w ciekłym ołowiu 1,5% wag. P [11].

### 2.1.1. Napięcie powierzchniowe stopu SnPb

Zależność, podana przez Gibbsa, wiąże napięcie powierzchniowe roztworu z adsorpcją substancji rozpuszczonej, która zachodzi na granicy faz ciecz-gaz.

$$-\Gamma = \frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc} \quad (4)$$

Gdzie:  $\Gamma$  - nadwyżka stężenia substancji w warstwie powierzchniowej

$c$  - stężenie substancji w głębi roztworu

$\sigma$  - napięcie powierzchniowe

$R$  - stała gazowa

Łatwo stwierdzić, że gdy  $\frac{d\sigma}{dc} < 0$ , to  $\Gamma > 0$ , czyli substancja rozpuszczona zagęszcza się na granicy faz i występuje adsorpcja dodatnia. W układzie ciecz-gaz adsorpcja ta nazywana jest również wewnętrzną. Następuje wówczas obniżenie napięcia powierzchniowego cieczy. Na podstawie równania (4) można stwierdzić, że nawet śladowe ilości dodatku w stopie mogą bardzo znacznie zmienić jego napięcie powierzchniowe.

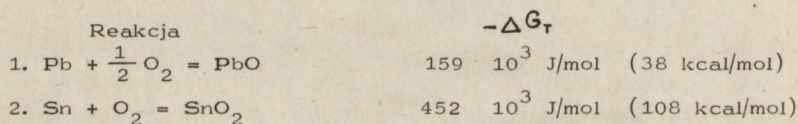
Z prac Korolkova [12] wynika, że gdy do wieloskładnikowego stopu zostanie wprowadzony dodatek o względnie dużej objętości atomu, napięcie powierzchniowe stopu obniży się. Zapętnienie warstwy granicznej ciecz-gaz dodatkami o różnej powierzchniowej aktywności przebiega najszybciej i najpełniej w przypadku zastosowania domieszki o stosunkowo dużym promieniu atomowym oraz o ograniczonej rozpuszczalności w cieczy. Dwa dodatki powierzchniowo aktywne działają synergicznie, jeżeli tworzą związek międzymetaliczny, np. Mg i Pb w Al, tworzące związek  $Mg_2Pb$ . Późniejsze badania [13] nie potwierdzają jednak przeważającego wpływu promienia atomowego na napięcie powierzchniowe.



Ustalono, że największy wpływ na napięcie wykazuje promień jonu dodatku, jego ładunek elektryczny oraz potencjał atomowy. Badania wpływu różnych dodatków na własności stopu SnPb prowadził Karamyšev i jego współpracownicy [14]. W wyniku prac otrzymano dane dotyczące przewodności elektrycznej, lepkości, napięcia powierzchniowego, gęstości, struktury stopu i charakterystyk zwilżalności stopem SnPb. Badano wpływ dodatków Bi, Cd, Ni, Zn, Cu i Ag. Stwierdzono, że zwiększają one napięcie powierzchniowe  $\sigma$ , kąt zwilżania  $\theta$  i temperaturę topnienia  $T_f$  stopu.

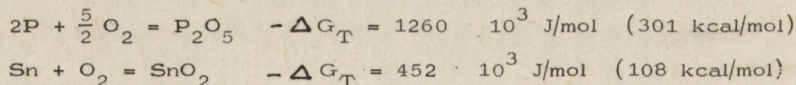
### 2.1.2. Utlenianie stopu SnPb

Podobnie, jak wielkość napięcia powierzchniowego, również utlenianie stopu SnPb uzależnione jest od struktury i własności warstwy powierzchniowej. W dostępnej literaturze nie znaleziono publikacji na temat prac teoretycznych ani wyników badań zjawisk fizykochemicznych i zmian ilościowych podczas utleniania ciekłego, eutektycznego stopu SnPb. Jedynie Kurz i Kleiner [15] przeprowadzili badania jakościowe utleniania takiego stopu oraz wpływu dodatku fosforu na zmniejszenie szybkości utleniania. Badano utlenianie spoiwa  $\alpha$ -Sn63Pb wg DIN 1707. Spoiwo nagrzewano w porcelanowym tyglu, umieszczonym w elektrycznym piecyku 500 W, 220 V. Temperaturę mierzono termoparą NiCr/Ni. Jako kryterium utleniania przyjęto czas, upływający od momentu mechanicznego usunięcia warstwy tlenkowej do chwili pojawienia barwnego nalotu na powierzchni ciekłego stopu. Stwierdzono w warstwie tlenkowej, powstającej na ciekłym stopie w temperaturze 623 K (350°C) jedynie tlenki cyny SnO<sub>2</sub>, nie stwierdzono natomiast tlenków ołowiu, co wynika z zależności termodynamicznych reakcji utleniania ołowiu i cyny.



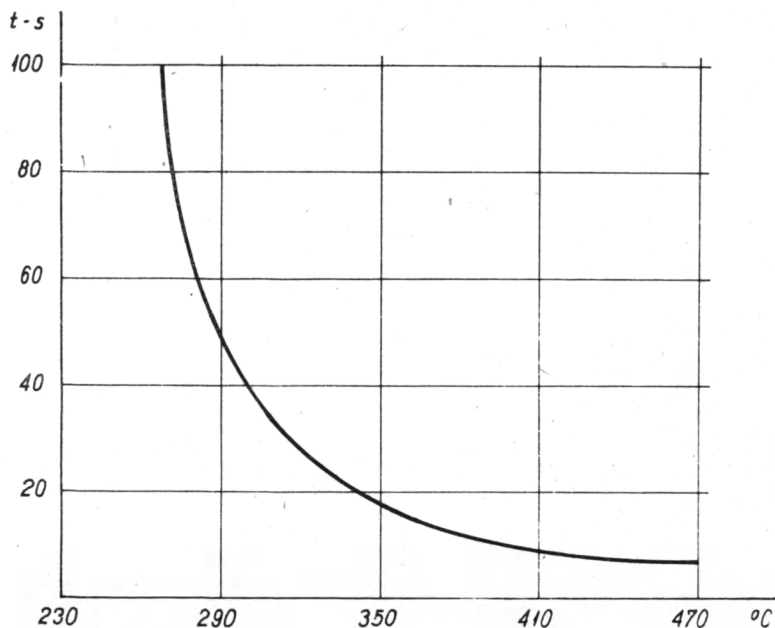
$$\Delta G_T = \Delta H_{298} - T \Delta S_{298}$$

Badano również wpływ fosforu na zmiany utleniania stopu Sn63Pb. Wychodząc z przesłanek termodynamicznych reakcji utleniania fosforu i cyny



wysunięto wniosek, że znajdujący się w warstwie powierzchniowej fosfor będzie utleniał się w pierwszej kolejności.

Na rysunku 1 pokazano czas powstawania żółtej barwy nalotowej na ciekłym spoiwie  $\alpha$ -Sn60Pb w zależności od temperatury.



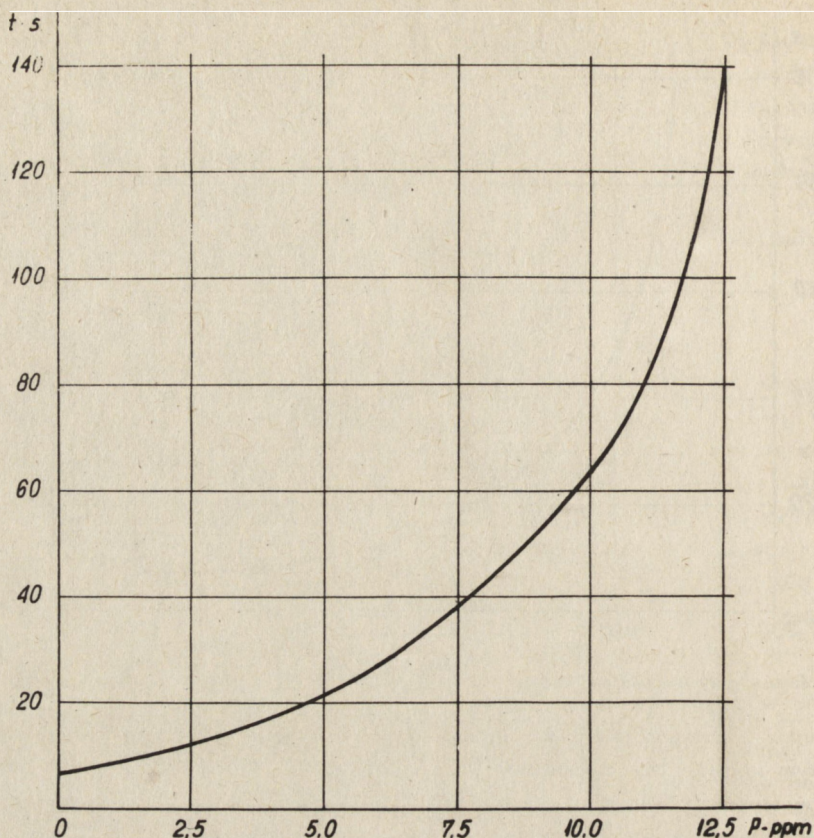
Rys. 1. Czas powstawania żółtej barwy nalotowej na ciekłym spoiwie  $\alpha$ -Sn60Pb w zależności temperaturowej

Na rysunku 2 pokazano zależność czasu powstawania żółtej barwy nalotowej na ciekłym spoiwie  $\alpha$ -Sn60Pb w temperaturze 623 K ( $350^{\circ}\text{C}$ ) od zawartości fosforu w stopie. Stwierdzono, że zawartość 14 ppm fosforu wywiera działanie ochronne i barwy nalotowe na spoiwie nie występują przez ponad 20 minut. Przeprowadzono badania w zakresie zawartości fosforu od 5 do 5000 ppm. Przy zawartości ponad 50 ppm w temperaturze 623 K ( $350^{\circ}\text{C}$ ) czas do pojawienia żółtej barwy nalotowej, znamionującej początek utleniania, wynosi 2 h. W pracy [15] uzyskano jedynie wyniki jakościowe utleniania.

Temperatura badania była wybrana niewłaściwie ze względów technologicznych, gdyż lutowanie odbywa się zazwyczaj w dwóch zakresach temperaturowych: 503 - 533 K ( $230 - 260^{\circ}\text{C}$ ), gdzie szybkość utleniania jest jeszcze niewielka i w temperaturze 673 - 693 K ( $400 - 420^{\circ}\text{C}$ ), gdzie szybkość utleniania jest już duża. Do badań użyto stop techniczny, w którym nie można uniknąć synergicznego wpływu zanieczyszczeń na własności fizykochemiczne spoiwa. Nie uzyskano kryteriów ilościowych procesu utleniania.

Dlatego w niniejszej pracy oparto się na ogólnej teorii utleniania ciekłych metali - cyny i ołowiu. Teoretyczne podstawy utleniania ciekłych metali są tematem licznych prac badawczych. Znane są powszechnie prace Delavault'a [16], Bircumshaw'a [17], oraz Gruhla i Wassermana [18], a z polskich badaczy Mrowca [19] na temat teorii utleniania oraz Pillinga i Bedwortha [20], którzy





Rys. 2. Czas powstawania żółtej barwy nalotowej na ciekłym spoiwie  $\alpha$ -Sn60Pb w temperaturze 623K (350°C) w zależności od zawartości fosforu w stopie.

ustalili wpływ stosunku objętości utworzonego na metalu tlenku do objętości metalu.

$$\frac{V_{\text{MeO}}}{V_{\text{Me}}} = \varphi$$

Przy  $\varphi < 1$  - utlenianie ma charakter liniowy

przy  $\varphi > 1$  - utlenianie ma charakter parabolicznie malejący

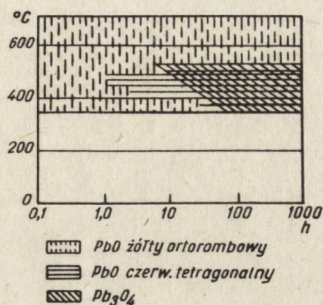
Dla Pb -  $\varphi = 1,27$  dla Sn -  $\varphi = 1,33$

Jedną z częściej obecnie uznawanych teorii utleniania metali jest jonowa teoria utleniania Wagnera [21]. W teorii tej utlenianie jest uwarunkowane defektami sieciowymi (zaburzeniami i nieuporządkowaniami) w kryształach jonowych tlenku, umożliwiającymi transport substratów przez warstwę tlenku oraz reakcje na granicy faz. Na zmniejszenie szybkości utleniania wpływają dodatki, których zmiana energii swobodnej tworzenia tlenku jest wyższa od zmiany energii pozosta-



tych składników stopu [22] a promień jonu dodatku jest mniejszy od promieni jonowych podstawowych składników stopu. [23-24]

Utlenianie cyny i ołowiu badali m.in. Benard [25], Kubaschewski i Hopkins [26], Platteuw [27] oraz Huebner [28]. Na rysunku 3 pokazany jest charakter utleniania ołowiu w zależności czasowej i temperaturowej.



Rys. 3. Utlenianie ołowiu w atmosferze powietrza

W początkowym stadium utleniania w niższych temperaturach występuje żółta odmiana PbO z siatką ortorombową, która przy dalszym utlenianiu przechodzi w odmianę czerwoną PbO z siatką tetragonalną. Powyżej temperatury 798 K (525°C) oraz przy czasach utleniania powyżej 100 h występuje Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. W<sub>3</sub> Hansena i Anderko [29] w temperaturze 623 K (350°C) w ołowiu rozpuszcza się 0,0017-0,0078% at. (0,00013-0,0006% wag.) O<sub>2</sub>.

Cyna w zakresie temperatur 473-543 K (200-270°C) wg Benarda [25] i do 573 K (300°C) wg Platteuwa [27] utlenia się do tetragonalnego SnO. Do temperatury 663 K (390°C) wg Benarda obserwuje się zarówno SnO jak i SnO<sub>2</sub>. W<sub>3</sub> Hansena w zakresie temperatur 573-1400 K (300-1127°C) występują jako fazy stabilne - stały SnO<sub>2</sub> i gazowy SnO. Tak więc z literatury znane są ogólne prawa, rządzące zmianami własności powierzchniowych metali, składników stopu SnPb, a co za tym idzie, zmianami napięcia powierzchniowego i szybkości utleniania cyny i ołowiu. W pewnym zakresie w literaturze omówiony jest wpływ niektórych dodatków na własności stopu SnPb, brak jednak szczegółowych danych o celowym wpływaniu na zmianę tych własności, zwłaszcza przy zastosowaniu fosforu jako modyfikatora.

## 2.2. Podstawy fizykochemiczne procesu lutowania spoiwem SnPb

Podczas lutowania metale łączone pozostają w stanie stałym, a połączenie



powstaje wskutek stopienia i krystalizacji spoiwa, którego temperatura topnienia jest niższa od temperatury topnienia łączonych metali. Jest to podstawowa cecha lutowania, określająca charakter zjawisk fizykochemicznych w procesie powstawania połączenia. Zasadnicze etapy tworzenia spoiwy są następujące:

- usunięcie tlenków i aktywacja powierzchni podłoża
- zjawiska na granicy metal podłoża - ciekłe spoiwo
- krystalizacja spoiwa

Metale lutowane (w elektronice w większości miedź i jej stopy) są w zasadzie ciałami polikrystalicznymi o różnej orientacji ziarn. Kryształy mają różnorodne defekty struktury: wakanse, atomy w pozycjach międzywęzłowych, defekty liniowe i płaskie. Defekty powodują przesunięcia jonów z miejsc z najmniejszym zapasem energii potencjalnej, wynikiem czego jest powstanie nadmiarowej energii w porównaniu z siatką regularną.

Niejednorodność kryształów, obecność na nich miejsc wyjścia różnych defektów jest przyczyną selektywnej aktywności ponieważ miejsca te posiadają podwyższony potencjał chemiczny [30].

Reakcje w strefie lutowania mogą przebiegać w różnych kierunkach. Najszybciej przebiegają reakcje, posiadające najmniejszą nadmiarową energię aktywacji. Po usunięciu warstw tlenkowych z metalu podłoża, gdy temperatura nagrzewania osiągnie temperaturę topnienia spoiwa, a atomy metalu odpowiedni poziom energii aktywacji, rozpoczyna się wzajemne oddziaływanie, w procesie którego przebiega zwilżanie stopionym spoiwem powierzchni metalu podłoża [31-33]. W położeniu równowagi

$$\frac{\sigma_{1.2}}{\sin \tau} = \frac{\sigma_{1.3}}{\sin \beta} = \frac{\sigma_{2.3}}{\sin \alpha} \quad (5)$$

gdzie:

$\sigma_{1.2}$ ,  $\sigma_{1.3}$ ,  $\sigma_{2.3}$  - współczynniki napięcia powierzchniowego faz, posiadających wspólne granice,

$\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\tau$  - kąty między odpowiednimi fazami.

Rozpływność spoiwa po powierzchni metalu podłoża zależy od stosunku sił: adhezji spoiwa do powierzchni metalu i kohezji, charakteryzującej się siłami wiązań między cząsteczkami spoiwa. Rozpływność będzie zachodzić, jeśli praca adhezji  $A_{adh}$  do powierzchni metalu podłoża jest równa lub większa od pracy kohezji  $A_{koh}$  cząsteczek spoiwa. Różnica między nimi nosi nazwę współczynnika rozpływności.

$$K_{rozpl} = A_{adh} - A_{koh} = \sigma_{1.2}(1 + \cos \theta) - 2\sigma_{1.2} = \sigma_{1.2}(\cos \theta - 1) \quad (6)$$

gdzie  $\theta$  - kąt zwilżania

Tak więc, rozpływność ciekłego spoiwa, na powierzchni metalu podłoża jest zależna od napięcia powierzchniowego spoiwa  $\sigma$  i kąta zwilżania  $\theta$ . Pietrunin [34] podaje, że napięcie powierzchniowe stopu SnPb, badane w całym zakresie



stężeń jest najniższe dla stopu o składzie eutektycznym lub bliskim eutektycznemu. Również największą rozprywność na miedzi wykazuje eutektyczne spoiwo SnPb.

### 2.2.1. Utlenianie spoiwa SnPb w procesie lutowania

Lutowanie w elektronice spoiwem SnPb odbywa się dwiema metodami: zanurzeniowo w ciekłym spoiwie w temperaturze 473-723 K (200 - 450°C) oraz drogą dostarczania na złącze spoiwa w stanie stałym, np. w postaci drutu, kształtki, pasty i nagrzanie złącza np. lutownicą lub gorącym gazem do temperatury 523 - 673 K (250 - 400°C). Utlenianie ciekłego spoiwa SnPb, zwłaszcza w procesie lutowania zanurzeniowego stanowi poważny problem technologiczny. Powierzchnia ciekłego spoiwa pokrywa się warstwą tlenków, które - zwłaszcza w temperaturze 673 - 723 K (400 - 450°C) - utrudniają zanurzenie w spoiwie elementów lutowanych. Tłanki te są w sposób ciągły mechanicznie usuwane z powierzchni ciekłego spoiwa. Odstonięte zwierciadło metalu w ciągu 1 - 2 sek. pokrywa się powtórnie tlenkami. Straty spoiwa z powodu utleniania dochodzą przy tym sposobie lutowania do 90% masy spoiwa [35]. Ponadto tlenki dostają się ze spoiwem do złącza lutowanego, pogarszając jego własności mechaniczne i elektryczne. Tworzenie pierwotnej warstwy tlenkowej na ciekłym stopie przebiega w zasadzie momentalnie. Dalsze utleniania limitowane jest szybkością dyfuzji metalu i tlenu przez błonkę tlenków. Ponieważ błonka tlenkowa ma budowę krystaliczną, charakteryzującą się przewodnością elektronową i jonową, dyfundują przez nią jony i swobodne elektrony. Promienie jonów Sn i Pb są znacznie mniejsze od ich promieni atomowych, a promień anionu tlenu jest przeszło dwukrotnie większy od promienia atomu [57], można więc przyjąć, że przez warstwę tlenków od strony metalu dyfundują jony Sn i Pb i elektrony, a z atmosfery - atomy tlenu.

W procesie dyfuzji jony metalu i atomy tlenu przenoszą się przez defekty, a elektrony - drogą zastępowania dziur elektronowych. Przy wyższych temperaturach wakanse mogą wędrować, ponieważ jon przechodząc na miejsce wakansu tworzy nowy wakans. Tak więc, mechanizm wzrostu warstwy tlenkowej na ciekłym stopie SnPb jest związany z migracją jonów i wakansów w siatce krystalicznej tlenków. Wg znanego prawa Pillinga - Bedwortha [20], przy  $\frac{V_{MeO}}{V_{Me}} > 1$  tworzy się ciągła warstwa tlenkowa, gdzie  $V_{MeO}$  - objętość tlenku,  $V_{Me}$  - objętość metalu.

Wzrost warstwy tlenkowej opisuje się równaniem (7)

$$y^n = k \sqrt{t} \quad (7)$$

gdzie:  $y$  - grubość warstwy tlenkowej,  $k$  - stała

$\sqrt{t}$  - czas utleniania,

$n$  - waha się ok.2 (zawsze większe od 1)

### 2.2.2. Krystalizacja spoiwa w złączu i jej wpływ na własności złącza

Stan ciekły metali rozpatruje się jako przejściowy między stanem stałym i gazowym. W miarę obniżania temperatury ciekłego metalu wzrasta podobieństwo struktury cieczy do stanu stałego, o czym wspomniano wcześniej w rozdziale o budowie metali. Zmianę usytuowania atomów podczas przejścia ze stanu ciekłego w stały można prześledzić, porównując zmianę ich energii wewnętrznej. W temperaturze krystalizacji swobodna entalpia (funkcja Gibbsa) ciekłej i stałej fazy są jednakowe i mogą być określone na podstawie równania

$$G = U + pV - TS \quad (\varepsilon)$$

Ponieważ entalpia fazy  $H = U + pV$ , to wyrażenie  $(\varepsilon)$  można zapisać w postaci

$$G = H - TS \quad (\varepsilon)$$

Wówczas równość swobodnych energii cieczy i ciała stałego w temperaturze krystalizacji  $T_k$  będzie miała postać

$$H_c - T_k S_c = H_s - T_k S_s \quad (10)$$

gdzie indeksy oznaczają:

c - ciecz

s - ciało stałe

Uwzględniając, że  $H_c - H_s = \alpha$  otrzymamy

$$S = S_c - S_s = \frac{\alpha}{T_k} \quad (11)$$

gdzie  $\alpha$  - utajone ciepło topnienia.

Z zależności (11) wynika, że miarą zmiany stopnia uporządkowania w trakcie krystalizacji cieczy jest stosunek utajonego ciepła topnienia do temperatury krystalizacji.

Krystalizacja spoiwa w procesie lutowania jest związana ze specyfiką powstawania złącza w wyniku krzepnięcia cienkiej (0,05 - 0,3 mm) warstewki spoiwa, znajdującego się w szczelinie pomiędzy łączonymi elementami. Tego typu lutowanie odbywa się najczęściej w temperaturze 513 - 533 K (240 - 260°C).

Drugi, najczęściej spotykany typ krystalizacji w czasie lutowania, to krystalizacja spoiwa na powierzchni końcówki lub wyprowadzenia w procesie usuwania izolacji i pokrywania drutu warstewką spoiwa w temperaturze 653 - 723 K (380 - 450°C). W pierwszym przypadku zasadniczą rolę w procesie krystalizacji odgrywa:

- brak równowagi,
- likwacja,
- ilość spoiwa w szczelinie,

natomiast w drugim przypadku - aktywne wzajemne oddziaływanie pomiędzy ciepłym spoiwem i materiałem podłoża w strefie lutowania.



Wszystkie wymienione wyżej czynniki oddziałują w różnym stopniu na krystalizację przy obu wymienionych sposobach lutowania.

Brak równowagi w procesie krystalizacji w złączu wynika z ograniczonego w czasie i złożonego procesu wzajemnego oddziaływania w układzie: metal podłoża - topnik - spoiwo - atmosfera. Stan równowagi z reguły nie jest osiągnięty. Związane to jest między innymi z kierunkowym odprowadzeniem ciepła oraz bardzo szybkim spadkiem temperatury złącza. Kierunkowe odprowadzenie ciepła przez metal podłoża prowadzi do odkładania się na jego powierzchni fazy stałej, tworzącej się podczas krystalizacji. Z tego powodu nie zachodzi dyfuzyjne wyrównywanie składu fazy ciekłej. W przypadku krystalizacji spoiwa w szczelinie złącza, fronty krystalizacji przebiegają z dwu przeciwnych kierunków od metalu podłoża w kierunku środkowej części stopionego spoiwa, a w przypadku pokrywania spoiwem wyprowadzeń lub końcówek front krystalizacji przebiega od strony metalu podłoża i powierzchni ciekłego spoiwa. Na metalu podłoża narasta stały roztwór, o zmiennym stężeniu, ze zmniejszającą się zawartością metalu podłoża w spoiwie. Ponieważ dyfuzyjne wyrównywanie składu nie następuje, to na froncie krystalizacji stopniowo zwiększa się zawartość spoiwa, a zmniejsza - metalu podłoża. Charakter krystalizacji zmienia się, jeśli na granicy podłoża - spoiwo tworzą się związki międzymetaliczne, tak jak w przypadku lutowania miedzi spoiwem SnPb [36]. Tworząca się warstewka związku międzymetalicznego  $Cu_6Sn_5$  i  $Cu_3Sn$  posiada odrębną strukturę krystaliczną. Dlatego krystalizacja spoiwa przebiega na powierzchni nieizomorficznej, co prowadzi do zmian własności mechanicznych i elektrycznych złącza. Zjawiska te znalazły potwierdzenie w badaniach Instytutu Tele-Radiotechnicznego w Warszawie [37]. Podczas starzenia w temperaturze 428 K (155°C) złączy miedzianych, lutowanych spoiwem Sn60Pb stwierdzono powstawanie warstw faz międzymetalicznych  $\xi - Cu_3Sn$  i  $\eta' - Cu_6Sn_5$  o grubości zależnej od czasu starzenia; przy 16 h - grubość  $\xi + \eta' = 0,8 \mu m$ , a przy 96 h - grubość  $\xi + \eta' = 2,1 \mu m$ . Faza  $\eta' - Cu_6Sn_5$  jest niezwilżalna spoiwem SnPb.

### 2.3. Przewidywany wpływ dodatku fosforu na optymalizację składu spoiwa i technologii lutowania

W procesach lutowania miękkiego spoiwami SnPb opracowano wiele metod badania zwilżalności materiałów lutowanych [38, 39], napięcia powierzchniowego [40 - 41], utleniania [15 28 35], jak również wpływu różnych dodatków do spoiwa SnPb na jego własności lutownicze [42 - 45]. Mimo licznych prac i publikacji nadal brak jest podstaw naukowych do dobierania składu spoiwa w celu osiągnięcia optymalnych własności lutowniczych i minimalnej szybkości utleniania. W literaturze naukowej i technicznej odnaleziono niewiele informacji

na temat wpływu fosforu na własności spoiwa SnPb. Fragmentaryczne badania nad wpływem fosforu w spoiwach prowadzono w Tin Research Institute w Wielkiej Brytanii [42 - 43]. Do badań używano handlowego stopu Sn60Pb o czystości 99,9%. Zawartość fosforu w stopie wynosiła 0,0005 - 0,017% wag. Badania dotyczyły wyłącznie lutowności, a przedmiotem badania był minimalny czas zwilżania podkładki z miedzi, mosiądzu i stali oraz początek "odwilżania" (dewetting). Ponadto dokonano wizualnej oceny powierzchni spoiny. Stosowano trzy metody badawcze:

- zanurzenia obrotowego (rotary dip solderability test wg IEC 68-2-20 Part 2 T)
- pomiaru napięcia powierzchniowego metodą wagową (surface tension balance test test)
- rozptywność (area of spread test)

Stwierdzono, że dodatek 0,012% P wag. i wyżej powoduje "odwilżanie" stali i miedzi, natomiast do zawartości 0,017% P wag. nie stwierdzono "odwilżania" na mosiądzu. Davies i inni [44] podają, że zawartość w spoiwie Sn60Pb 0,01% P wag. zwiększa twardość spoiwa i pogarsza (zmniejsza) zwilżalność. Yasuhara [45], badając wpływ fosforu na lutowanie spoiwem Sn60Pb, stwierdził powstawanie w czasie lutowania kruchych i twardych związków międzymetalicznych fosforu, zwłaszcza z żelazem i niklem. Z wyjątkiem jednej pozycji [15] nie znaleziono danych na temat wpływu fosforu na kinetykę utleniania spoiwa SnPb.

Z przedstawionej uprzednio analizy danych termodynamicznych i struktury eutaktycznego stopu SnPb należy oczekiwać przynajmniej trojkiego wpływu fosforu na własności stopu i technologię lutowania nim złączy elektronicznych:

- zmniejszenie szybkości utleniania stopu
- obniżenie napięcia powierzchniowego
- modyfikację struktury złącza w procesie krystalizacji.

Wg teorii jonowej utleniania, szybkość dyfuzji, a więc i szybkość utleniania, zależy od ilości dyfundujących jonów, związanej ze stężeniem wakansów w sieci krystalicznej tlenków. Im stężenie jest wyższe, tym większa jest szybkość utleniania metalu. Jeśli ilość wakansów w sieci tlenku zmienia się, np. drogą wprowadzenia do sieci obcych jonów, o wartościowości różnej od wartościowości jonów Sn i Pb, to zmienia się również szybkość utleniania. Na tej zasadzie oparte jest rozszerzenie teorii Wagnera utleniania czystych metali na utlenianie stopów metali, najpełniej opracowane przez Hauffego [46]. Wpływ dodatków stopowych na szybkość utleniania eutektycznego stopu SnPb można przewidywać według tej teorii następująco: w tlenkach pozostające w nadmiarze kationy i równoważna im ilość elektronów znajdują się w położeniach międzywęzłowych sieci. Niewielkie dodatki fosforu do stopu SnPb (wartościowość którego jest wyższa od wartościowości Sn i Pb) prowadzą, wskutek zastąpienia jonów  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{4+}$  jonami  $\text{P}^{5+}$ , do zmniejszenia ilości jonów Pb i Sn w położeniach między-



węzłowych. Zmniejsza się szybkość dyfuzji tych jonów, co powinno prowadzić do zmniejszenia szybkości utleniania stopu.

Wpływ fosforu na napięcie powierzchniowe stopu SnPb można przewidywać z zależności, podanej przez Gibbsa i uzupełnionej przez Guggenheima i Adamsa.

$$-\Gamma = \frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc} \quad (12)$$

gdzie:

$\Gamma$  - nadwyżka stężeń w warstwie powierzchniowej

$c$  - stężenie w głębi roztworu

$\sigma$  - napięcie powierzchniowe

$R$  - stała gazowa

$T$  - temperatura Kelvina

Łatwo stwierdzić, że gdy  $\frac{d\sigma}{dc} < 0$  to  $\Gamma > 0$ , czyli substancja rozpuszczona zagęszcza się na pograniczu faz i występuje adsorpcja dodatnia. Następuje wówczas obniżenie napięcia powierzchniowego. W przypadku dodatku fosforu posiadającego własności powierzchniowo aktywne powinno nastąpić obniżenie napięcia powierzchniowego. Wynika to również ze znanego wzoru Żuchowickiego, w którym znajduje się w zależności od promienia jonu substancji rozpuszczonej

$$\sigma = 21 \cdot 10^4 \cdot r^{-4} \text{ mN/m} \quad (13)$$

Opierając się na ulepszonym wzorze Żuchowickiego, Lucas [40] opisał doświadczalne dane dla 60 pierwiastków i stwierdził zależność napięcia powierzchniowego od promienia jonu  $r^{-2,63}$ .

Wpływ fosforu na krystalizację eutektycznego stopu SnPb można przewidywać na podstawie zmian energii powierzchniowej. Eutektyka SnPb wg przyjętej klasyfikacji [10] należy do eutektyk normalnych. Podczas krystalizacji występuje w niej wzajemne heterogeniczne zarodkowanie jednej fazy przez drugą.

Adsorpcyjne teorie modyfikacji wiążą jej mechanizm z powierzchniową aktywnością dodatku modyfikującego, gdyż tylko w tym wypadku dodatek, zgodnie z teorią Gibbsa, będzie adsorbowany na powierzchni rozdziału ciekły metal - stały metal, obniżając energię powierzchniową. Potwierdzeniem tego są wyniki badań Pokrowskiego i Galaniny nad modyfikującym działaniem sodu na napięcie powierzchniowe cyny [46]. Wyniki badań przedstawiono w tablicy 2.

Tablica 2. Wpływ dodatku Na na  $\sigma_{\text{Sn}}$

Stężenie Na % atom.	0,018	0,03	0,06	0,07	0,09	0,18	0,25	0,37	0,66	2,84
Obniżenie napięcia powierzchni. $\frac{\sigma_0 - \sigma}{\text{mN/m}}$	13	28	40	37	46	58	80	94	93	133



Można więc oczekiwać podobnego wpływu fosforu na napięcie powierzchniowe, a co za tym i krystalizację stopu SnPb. W badaniach nad krystalizacją spoiwa w złączu oraz własnościami lutowniczymi spoiwa, należy również uwzględnić (zwłaszcza przy wszelkiego rodzaju porównaniach) wpływ własności podłoża. Zagadnienie to w pewnym zakresie podjęte jest w pracach [47 - 48]. W badaniach nad rozptywnością cyny na podłożu miedzi ustalono znaczącą rolę orientacji krystalograficznej i stopnia dyspersji struktury podłoża. Według autorów tych prac zwiększenie chropowatości powierzchni pogarsza rozptywanie cieplej cyny, a na powierzchni polerowanej rozptywność gwałtownie wzrasta. Matematycznie charakter rozptywania cieczy na stałym podłożu badał Summ i inni [49.] Rozptywanie (pełna zwilżalność) zachodzi wówczas, gdy ciągle spełniony jest warunek termodynamiczny

$$k\sigma_{2,3} > k\sigma_{1,3} + \sigma_{1,2} \quad (14)$$

gdzie:

k - współczynnik chropowatości podłoża

pozostałe oznaczenia jak we wzorze (6)

Zwilżanie niepełne opisane jest wzorem

$$k\sigma_{2,3} > k\sigma_{1,3} + \sigma_{1,2} \cos \theta(t) \quad (15)$$

gdzie:

$\theta(t)$  - kąt graniczny, zmieniający się w procesie zwilżania ( $180^\circ > \theta(t) > \theta_r > 0^\circ$ )

t - czas

$\theta_r$  - kąt graniczny w stanie równowagi

Ruch warstwy cieczy po stałym podłożu odbywa się pod działaniem siły

$$f_1 = \frac{\partial}{\partial r} (\pi r^2 \Delta \sigma) \quad (16)$$

gdzie:

r - promień zwilżonej powierzchni

$\Delta \sigma$  - zmniejszenie jednostkowej swobodnej energii powierzchniowej układu podczas zwilżania.

W końcowym stadium zwilżania spełniony jest warunek  $\theta(t) \rightarrow \theta_r$ ,  $\Delta \sigma \rightarrow 0$ , lecz siły lepkości zachowują nadal swoje znaczenie, co jest jedną z przyczyn histerezy kąta zwilżania.

Analizując tematykę publikacji można stwierdzić, że chociaż istnieje bogata literatura w zakresie termodynamiki metali i ich stopów, utleniania i niektórych procesów lutowania, to brak jest danych źródłowych, omawiających wpływ fosforu na własności fizykochemiczne i lutownicze eutektycznego stopu SnPb.



### 3. ZAŁOŻENIA I TEZA PRACY

Dotychczasowe badania wpływu fosforu na własności stopów cyny - ołowiu były fragmentaryczne. Z jednej strony dotyczyły one stopów o różnych zawartościach cyny i ołowiu, wykonanych z metali o różnej czystości i dlatego nieporównywalnych, z drugiej zaś badano zazwyczaj jeden parametr stopu - jego własności lutownicze, a w jednym tylko przypadku utlenianie, wyłącznie jakościowo. Niemniej jednak, na podstawie literatury zagadnienia można przyjąć następujące założenia: dodatek fosforu do stopów SnPb zmniejsza ich utlenianie w stanie ciekłym, zmienia lutowność spoiw, nie jest natomiast znany wpływ fosforu na napięcie powierzchniowe, rezystywność, krystalizację i strukturę stopów oraz wytrzymałość mechaniczną złączy, lutowanych tymi stopami.

W niniejszej pracy przyjęto tezę, że dodatek fosforu do eutektycznego stopu SnPb korzystnie wpływa na jego własności fizykochemiczne i lutownicze w stanie ciekłym w temperaturze 673 K (400°C) poprzez własności powierzchniowych stopu, a nie pogarsza własności złączy, lutowanych tym spoiwem. Celem udowodnienia tej tezy wykonano eutektyczny SnPb o różnych zawartościach fosforu od 0,0026% at. do 0,1192% at. (0,0007% wag. do 0,032% wag.). Z kolei przebadano wpływ różnych zawartości fosforu na:

- utlenianie
- napięcie powierzchniowe
- lutowność
- rezystywność stopu
- wytrzymałość na ścinanie złączy lutowanych tym spoiwem
- strukturę stopu i złącza lutowanego spoiwem

Na podstawie prób ze stopem o różnej zawartości fosforu, w niniejszej pracy zostanie zaproponowany eutektyczny stop SnPb o optymalnej zawartości fosforu, przynoszący znaczne oszczędności w procesach lutowniczych w elektronice.

### 4. BADANIA WŁASNE

#### 4.1. Cel i program badań

Opierając się na dotychczas prowadzonych pracach własnych [58 - 61] i danych literaturowych [1 - 5] postanowiono przebadać stop eutektyczny SnPb o różnych zawartościach fosforu od 0,0026% at. do 0,1192% at. P (0,0007 - 0,032% wag. P).

Postanowiono wykonać następujące rodzaje badań:

- utleniania ciekłego stopu w temperaturze 673 K (400°C) na termoanalyzerze metodą termogravimetryczną,



- napięcia powierzchniowego stopu w warunkach j.w. na urządzeniu własnej konstrukcji metodą pomiaru maksymalnego ciśnienia w pęcherzyku gazowym,
- lutowności metodą pomiaru wysokości spoiwa przy rozplątaniu po 30 s oraz metodą filmowania i pomiaru powierzchni rozplątania spoiwa w czasie 62 s na podkładach miedzianych w temperaturze j.w.
- strukturalne spoiwa i złącza lutowanych przy pomocy mikroskopu optycznego i elektronowego,
- oporności właściwej (rezystancji) stopu,
- wytrzymałości na ścinanie złącza lutowanych spoiwem.

Celem badań było wykazanie, że dodatek fosforu do eutektycznego stopu SnPb znacznie obniża utlenianie, poprawia strukturę stopu, nie pogarszając jego własności technologicznych.

#### 4.2. Uzasadnienie wyboru stopu do badań

Do badań postanowiono użyć stop, wykonany ze składników o czystości co najmniej 99,999%, w celu wyeliminowania zanieczyszczeń, które w połączeniu z mikrododatkami fosforu mogłyby wywierać wpływ synergiczny na badane własności.

#### 4.3. Przygotowanie stopów do badań

Do wykonania stopów użyto następujące składniki:

- cynę o zawartości 99,999% Sn produkcji Huty Aluminium Skawina,
- ołów o zawartości 99,999% Pb produkcji Huty Aluminium Skawina,
- fosfor czerwony w kawałkach o zawartości 99,999% P produkcji Koch-Light Laboratories Ltd, Colnbrook, Wielka Brytania.

W celu wprowadzenia fosforu do stopu SnPb wykonano z cyny i fosforu zaprawę SnP o zawartości 4,23% P. Zaprawę wykonano w następujący sposób: Odważoną ilość cyny i fosforu załadowano do łódki kwarcowej i umieszczono w hermetycznym reaktorze ze stali nierdzewnej. Reaktor wraz z materiałem nagrzewano w elektrycznym piecu oporowym 1000 W, 220 V w temperaturze 873 K (600°C) przez 6 h. Z otrzymanego wlewka pobrano średnią próbkę do analizy chemicznej. Następnie z zaprawy, cyny i ołowiu wykonano stopy o składzie chemicznym jak w tabelicy 3.

Stopy wykonywano w piecu próżniowym VSG 02 f-my Balzers w tyglu kwarcowym. Po odpompowaniu komory pieca do próżni  $1,333 \cdot 10^{-3}$  kPa ( $10^{-2}$  Tr) napełniano komorę pieca argonem (zaw.  $O_2$  w Ar 8 vppm) do ciśnienia ok. 66 kPa (500 Tr) i topiono wsad w temperaturze ok. 773 K (500°C). Po stopieniu metal odlewano do wlewnicy stalowej. Po ostygnięciu wlewka do temperatury pokojowej otwierano piec, wyjmowano wlewek z wlewnicy, skórowano, a następnie przechowywano w suszarce próżniowej. W miarę potrzeb z wlewków



Tablica 3. Skład chemiczny stopów używanych w próbach

Nr stopu	Zawartość składników % wag.			Zanieczyszczenia
	P	Sn	Pb	
1	0,0007	61,9	reszta	10 <sup>-3</sup> - 10 <sup>-4</sup>
2	0,003	"	"	
3	0,007	"	"	
4	0,0095	"	"	
5	0,014	"	"	
6	0,032	"	"	

pobierano próbki do badań wierceniem lub obróbką wiórową. Każdorazowo próbki przemywano alkoholem etylowym. Wykonane metodą chemiczną moką analizy fosforu w stopach przeznaczonych do badań wykazały powtarzalność wyników. Wyniki przedstawiono w tablicy 4.

Tablica 4. Zawartość fosforu <sup>x/</sup>

Lp	Nr próbki	Zawartość % P wag.			
		analiza 1	analiza 2	średnia	odchylenia
1	1	0,0007	0,0007	0,0007	± 0
2	3	0,014	0,014	0,014	± 0
3	4	0,01	0,009	0,0095	± 0,0005

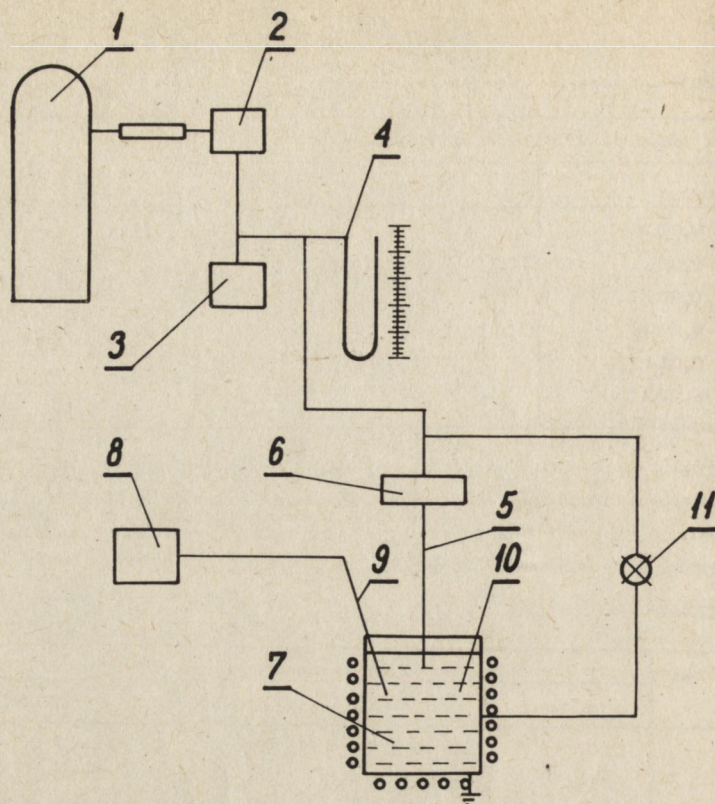
<sup>x/</sup> analizy chemiczne zostały wykonane w Zakładzie Analiz Chemicznych ITME

#### 4.4. Zaprojektowanie i zbudowanie stanowiska do badania napięcia powierzchniowego metodą max. ciśnienia w pęcherzyku gazowym

Na podstawie analizy literatury przedmiotu [50, 51, 53, 54], wybrano metodę pomiaru max. ciśnienia w pęcherzyku gazowym.

Dla przeprowadzenia badań zaprojektowano i zbudowano stanowisko badawcze, przedstawione na rysunku 4.

Atestowany argon Ar (zawartość tlenu O<sub>2</sub> = 8 vppm, punkt rosy 203 K (-70°C)) z butli (1) podawany jest poprzez zawór iglicowy (2) do kapilary kwarcowej (5), która przy pomocy mechanizmu mikrometrycznego (6) opuszczana jest do kąpieli metalowej w tyglu grafitowym (7) ogrzewanym elektrycznie do zadanej temperatury regulowanej regulatorem RE-5 (8). Pomiar temperatury metalu dokonuje się termoparą żelazo-konstantan (9) i termomotrem szklanym rtęciowym (10). Moment zanknięcia kapilary z powierzchnią metalu w tyglu sygnalizowany jest przez włączona do obwodu elektrycznego dioda świecąca (11).



Rys. 4. Stanowisko do badania napięcia powierzchniowego

Pomiar ciśnienia argonu w pęcherzyku gazowym dokonywany jest przy pomocy mikromanometru S1-WCD klasy 2,5 (zgrubnie) (3), a następnie dokładnie przy pomocy U-rurki (4) wypełnionej kwasem siarkowym (z dokładnością do 0,5 mm  $H_2SO_4$ ). Wszystkie połączenia gazowe wykonane zostały z gazoszczelnych przewodów tigenowych. Testowanie stanowiska wykonano na czystym cynie (99,999% Sn). Ustalono szybkość przepływu argonu, a co za tym idzie szybkość powstawania pęcherzyków gazowych (2 do 3 na min.). Sprawdzono dokładność regulacji temperatury kąpieli i porównano ze wskazaniami szklanego termometru rtęciowego. Różnica przy temperaturze pomiaru 673 K (400°C) wynosi  $\pm 2^\circ C$ . Przy niewielkiej zależności liniowej napięcia powierzchniowego od temperatury [4, 5] dokładność ta jest wystarczająca do przeprowadzenia badań.



#### 4.5. Badania utlenialności stopów na termoanalyzerze

Ze względu na stosunkowo niewielką szybkość utleniania stopów SnPb zastosowano termoanalyzer, charakteryzujący się dużym max. obciążeniem. Wstępne próby, prowadzona na wadze termograwimetrycznej "Setaram" o obciążeniu max. 2,0 g, wykazały wprawdzie oczekiwane zależności, lecz bezwzględne przyrosty masy próbek były niewielkie - w poszczególnych przypadkach poniżej skali rejestracji zmian [51]. Dopiero termoanalyzer f-my Mettler (Szwajcaria), spełnił wymagania programu badawczego.

Urządzenie działa na znanej zasadzie wagi termograwimetrycznej. Po próbach wstępnych i testowaniu urządzenia ustalono następujące parametry badań:

- tygiel:  $Al_2O_3$  Mettler nr ME 91774
- stojak: nr ME 91127
- atmosfera: powietrze bez przepływu
- piec: typu NT
- prędkość grzania 4 K/min.

Parametry przy których badano utlenialność były następujące:

- temperatura izotermicznego wygrzewania 673 K (400°C)
- temperatura termostatowana 298 K (25°C)
- przesuw papieru 3" /h
- zakres pomiarowy 0 - 10 mg
- czas badania w temp. 673 K (400°C) 3 h

Pomiary utleniania wykonano dla stopu nr 1 5-krotnie, dla pozostałych stopów 3-krotnie, za miarę utleniania przyjęto % przyrostu masy próbek, za wynik przyjęto średnią arytmetyczną pomiarów. Wyniki przedstawiono w tablicy 5.

Tablica 5. Utlenialność stopów SnPbP

Nr próbki	Średnia masa próbki g	Średni przyrost masy próbki mg	% przyrostu	$\bar{S}\%$	Przedział ufności PU 95%	% przyrostu masy w stosunku do próbki nr 1
1	7,3255	2,35	0,0298	0,0017	0,007	100,0
2	7,5260	0,97	0,0150	0,0022	0,009	50,3
3	7,4703	0,14	0,0019	0,0006	0,003	6,4
4	7,4818	0,14	0,0019	0,00001	0,00004	6,4
5	7,4401	0,26	0,0036	0,0009	0,004	12,1
6	7,3844	0,56	0,0076	0,0002	0,0009	25,5

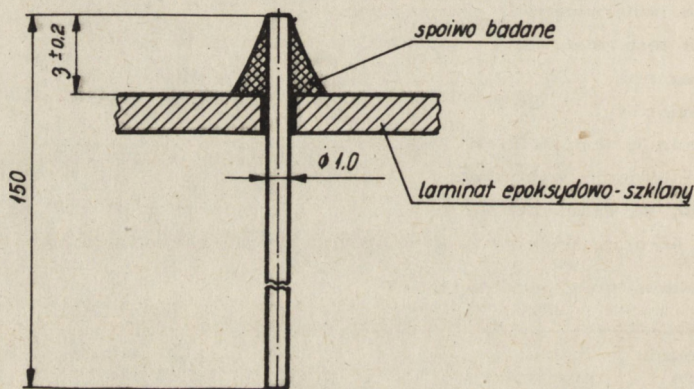
Wzrost zawartości fosforu powoduje zdecydowane zmniejszenie utleniania. Przy zawartości ok. 0,01% P utlenianie zmniejsza się 15-krotnie, następnie nieznacznie wzrasta, ale nadal, przy najwyższej badanej zawartości 0,032% P, jest niższe 4-krotnie, aniżeli stopu nr 1.



#### 4.6. Wyniki badań strukturalnych

##### 4.6.1. Badania metalograficzne

Przeprowadzono badania metalograficzne próbek nr 1 - 6 spoiwa i złączy, lutowanych tym spoiwem oraz zaprawy SnP4,23, użytej do wykonania spoiwa. Zgłady metalograficzne próbek i zaprawy po przygotowaniu trawiono 3% nitałem przez okres 15 s. Złącza do badań wykonano następująco: płytkę drukowaną z laminatu szklano-epoksydowego  $\pm 1,5$  mm jednostronnie foliowaną miedzią z otworami  $\phi 1,3$  mm trawiono w 25% (wag.) roztworze wodnym nadsiarczaru amonu  $\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$ , przemywano bieżącą wodą i suszono. W otworze umieszczono drut z miedzi MOOB  $\phi 1$  mm, nanoszono kroplę topnika kalafoniowego (25 cz.w. kalafonii + 75 cz.w. alkoholu etylowego czystego) i lutowano 4 s w temperaturze 673 K ( $400^\circ\text{C}$ ) lutownicą elektryczną firmy Weller (RFN) z grotem miedzianym żelazowanym. Lutownica wyposażona była w regulator temperatury. Następnie wykonywano zgłady metodą polerowania. Zmontowane złącze przedstawione jest na rysunku 5.



Rys. 5. Złącze lutowane do badań metalograficznych

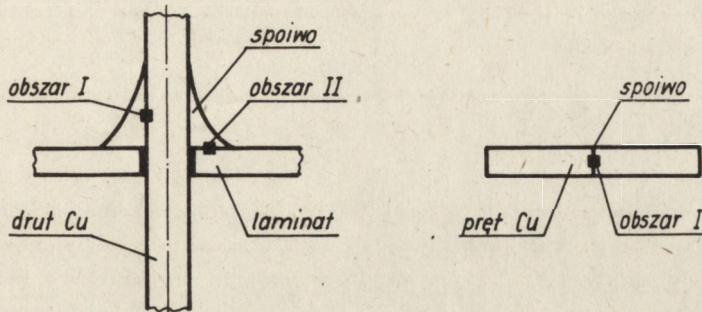
Wyniki badań metalograficznych przedstawiono na rysunku 6 i 7.

Na rysunku 6 i 7 widoczna jest mikrostruktura stopu eutektycznego SnPb o różnej zawartości fosforu, podanej w tabelicy 4. Równomierna mieszanina jasnych kryształów roztworu stałego granicznego  $\beta$  ołowiu w cynie i ciemnych kryształów roztworu stałego granicznego  $\alpha$  cyny w ołowiu tworzy eutektykę. Mikrostruktura eutektyki o zawartości 0,0007 P (rys. 6) jest chaotyczna, natomiast przy wyższych zawartościach fosforu 0,032% P (rys. 7) obserwuje się uporządkowanie eutektyki, występują cechy eutektyki typu pasemkowego.



#### 4.6.2. Badania dyfuzji miedzi i cyny w złączu lutowanym

Próbki złączy do badań przygotowano analogicznie jak do badań metalograficznych (punkt 4.6.1.). Badane obszary złączy przedstawiono na rysunku 8.



Rys. 8. Badane obszary w złączu

Obszar I - na granicy drut miedziany - spoiwo,

Obszar II - na granicy ścieżka drukowana - spoiwo.

Badania przeprowadzono mikrosondą elektronową JXA-3A, stosując  $i_a$  od 170 do 120 nA oraz zakres czułości od  $1 \cdot 10^3$  do  $1 \cdot 10^4$  cps. Obszar badania wynosił ok.  $80 \times 80 \mu\text{m}$ , a powiększenie  $1 \text{ cm} = 10 \mu\text{m}$ .

Na rysunkach 9 - 16 przedstawiono rozkłady liniowe i powierzchniowe Cu i Sn w złączach, wykonanych na płytce drukowanej, lutowanych spoiwami nr 1 i 6. W złączach lutowanych w czasie ok. 4 s dyfuzja miedzi do cyny sięga na głębokość ok.  $0,3 - 0,5 \mu\text{m}$ . Dyfuzja cyny do miedzi w złączu, lutowanym stopem bazowym nr 1 sięga na głębokość ok.  $8 \mu\text{m}$  i w miarę wzrostu zawartości fosforu zmniejsza się do ok.  $5 \mu\text{m}$ . Jak wynika z danych literaturowych [37] oraz przeprowadzonych w niniejszej pracy badań metalograficznych złączy w miejscu kontaktu spoiwa z podłożem miedzianym może tworzyć się warstwa związków międzymetalicznych  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  i  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ . Warstwa ta jest niezwilżalna spoiwem, krucha, co zmniejsza wytrzymałość mechaniczną złączy. Warunkiem powstania właściwego złącza lutowanego jest połączenie dyfuzyjne, które jak wynika z przeprowadzonych badań mikrosondą elektronową, ma miejsce we wszystkich badanych złączach. W badanych złączach nie wykryto występowania ciągłej warstwy międzymetalicznej.



#### 4.6.3. Badania strukturalne metodą elektronowej mikroskopii prześwietleniowej<sup>x/</sup>

W celu ustalenia wpływu dodatku fosforu na wielkość ziarn eutektyki SnPb i wyjawienia fosforu w strukturze stopu przeprowadzono badania próbek o krańcowych zawartościach fosforu - 0,0026% at./0,0007% wag./ P i 0,1192% at./0,032% wag./ P metodą mikroskopii prześwietleniowej.

Cienkie folie, o grubości poniżej 0,3  $\mu\text{m}$  wykonano trawieniem elektrolitycznym w roztworze o składzie:

25 ml  $\text{H}_2\text{O}$  dest.

300 ml kwas octowy lodowaty

50 ml kwas nadchlorowy 75%

przy napięciu  $U = 30\text{V}$ , prądzie  $I = 0,5 - 1,0 \text{ A}$  i katodzie Sn.

Badania wykonano przy użyciu elektronowego mikroskopu produkcji japońskiej JEM-120, o napięciu przyspieszającym 120 kV i zdolności rozdzielczej 10  $\text{\AA}$ . Mikroskop wyposażony był w goniometr do pochylania preparatów o kąt do  $30^\circ$ . Wyniki przedstawiono na rysunku 17 i 18. Na rysunkach jest widoczna mieszanina ziarn fazy  $\alpha$  i  $\beta$ , brak wydzielen w ziarnach i na granicach ziarn świadczy o rozpuszczalności fosforu w całym badanym zakresie zarówno w cynie, jak i w ołowiu.

Stwierdzono wzrost rozdrobnienia struktury w stopie o zawartości 0,032%P (wag.) w porównaniu ze stopem bazowym o zawartości 0,0007% P (wag.). Do badania ziarnistości zastosowano równanie Jeffriesa dla prostokąta.

$$N_W = N_T + 0,5 N_i + 1$$

gdzie:

$N_W$  - liczba ziarn w badanym polu prostokąta

$N_T$  - liczba ziarn leżących całkowicie wewnątrz prostokąta

$N_i$  - liczba ziarn przeciętych bokami

1 - współczynnik ziarn narożnych

Dla stopu nr 1  $N_W = 18 + 0,5 \cdot 9 + 1 = 23,5$  ziarn

Dla stopu nr 7  $N_W = 23 + 0,5 \cdot 15 + 1 = 31,5$  ziarn

W stopie nr 7 ilość ziarn jest większa o 34%.

Na rysunkach 19 - 21 przedstawiono mikrostrukturę stopów 1, 4, 7, o zawartości 0,0007% P, 0,095% P i 0,032% P odpowiednio.

W dużym powiększeniu widoczne poszczególne ziarna fazy  $\alpha$  i  $\beta$  oraz dyslokację na krawędziach ziarn. Brak wydzielen, świadczących o tworzeniu się odrębnej fazy związków cyny lub ołowiu z fosforem.

<sup>x/</sup> Metodę ścieniania preparatów opracował i badania wykonał mgr W. Rupniewski w Zakładzie Badań Strukturalnych ITME



#### 4.7. Wyniki badania lutowności

Badania lutowności przeprowadzono dwiema metodami: pomiaru rozptywności badanego spoiwa po 30 s ogrzewania w temperaturze 673 K (400°C), gdzie za wskaźnik rozptywności przyjęto wysokość spoiwa w najwyższym miejscu na krążku, oraz metodą pomiaru pola rozptywania spoiwa na krążku przy pomocy ciągłej rejestracji kamerą filmową w czasie 62 s w tej samej temperaturze.

Obie metody polegają na umieszczeniu testowej pastylki spoiwa na krążku miedzianym i grzaniu na łożni cynowej. Pastylka testowa posiada masę  $500 \pm 10$  mg i średnicę  $6 \pm 0,1$  mm. Krążek miedziany wykonany jest z miedzi beztlenowej MOOB i ma wymiary: średnica  $30 \pm 1$  mm i grubość  $0,3 \pm 0,01$  mm. Przez 60 s krążki były trawione w 25% (wag.) roztworze wodnym nadsiarczanu amonu  $\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$ , a następnie przemywane bieżącą wodą. Krążki i pastylki testowe były z kolei płukane w alkoholu etylowym i suszone. Stanowisko do badania lutowności przedstawiono na rysunku 22. Składa się ono z łożni cynowej (1) wykonanej ze stali żaroodpornej, ogrzewanej oporowymi elementami grzejnymi, z regulacją temperatury regulatorem (2), lamp halogenowych oświetlających badaną próbkę (3), kamery filmowej (4), uchwyty na badaną próbkę (5), dźwigni do opuszczania próbki na powierzchnię łożni (6) oraz zegara (7) włączającego się w momencie zetknięcia próbki z powierzchnią łożni. Krążek miedziany z pastylką testową umieszcza się w uchwycie, nanosi na powierzchnię pastylki 2 krople topnika (25% wag. kalafonii + 75% wag. alkoholu etylowego) i opuszcza na powierzchnię łożni. W przypadku pierwszej metody po upływie 30 s podnosi się próbkę w uchwycie i po ochłodzeniu do temperatury otoczenia mierzy wysokość spoiwa na krążku w najwyższym miejscu. Za miarę lutowności przyjmuje się współczynnik:

$$a = \frac{D - H}{D} \cdot 100$$

gdzie:

a - współczynnik lutowności w %,

H - wysokość spoiwa w najwyższym miejscu na krążku w mm,

D - średnica pastylki testowej w mm.

W przypadku filmowania postępuje się analogicznie, jak w metodzie poprzedniej - do momentu opuszczenia próbki na łożnię. W momencie rozpoczęcia topnienia pastylki testowej na krążku (co poznaje się po załamaniu się jej bocznej powierzchni) włącza się kamerę filmową i wykonuje zdjęcia z szybkością 12 klatek na sekundę w ciągu 15 s, a następnie po upływie 59 s jeszcze przez 3 s. Po ochłodzeniu próbek dokonuje się pomiaru powierzchni spoiwa na krążku przy pomocy czytnika i planimetru. Pomiaru powierzchni dokonuje się w następujących sekundach: 1 - 6, 8, 10, 15, 60 - 62.



W drugim przypadku miarą lutowności jest współczynnik

$$a = \frac{S_{\text{śr}} - S_0}{S_0}$$

gdzie:

a - współczynnik lutowności - bez miana,

$S_{\text{śr}}$  - powierzchnia zajęta przez spoiwo w czasie t liczonym od momentu rozpoczęcia topnienia próbki spoiwa -  $\text{mm}^2$ ,

$S_0$  - rzut płaski pastylki spoiwa o masie na powierzchnię krążka blachy -  $\text{mm}^2$ ,  
obliczony wg wzoru

$$S_0 = \pi \sqrt{\left(\frac{3m}{4d}\right)^2}$$

gdzie:

m - masa pastylki spoiwa w kg

d - masa właściwa spoiwa w  $\text{kg/m}^3$

Dla pierwszego przypadku wykonano po 3 pomiary, dla drugiego po 11 pomiarów, i za wynik przyjęto średnią arytmetyczną.

W drugim przypadku za kryterium lutowności przyjmuje się wielkość współczynnika a w 4 s badania (jest to maksymalny czas trwania operacji lutownia).

Wyniki badań przedstawiono w tablicach 6 i 7 oraz na rysunku 23.

Tablica 6. Lutowność spoiw badana metodą pomiaru wysokości spoiwa w czasie 30 s

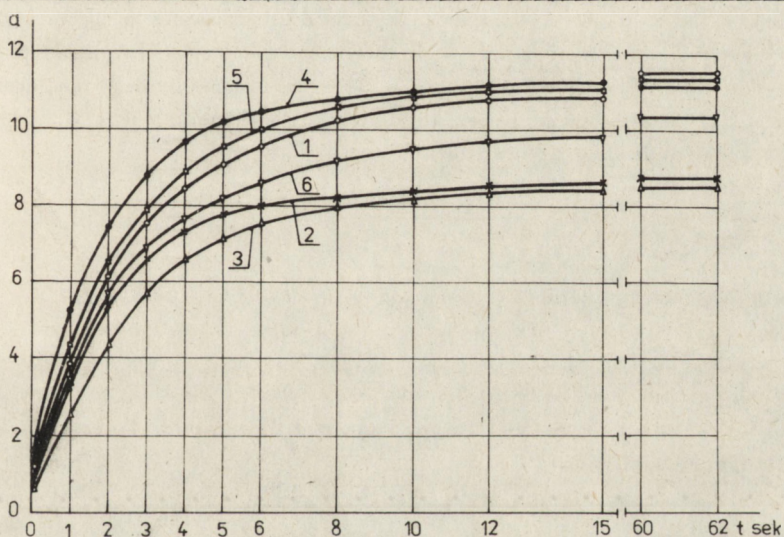
Nr próbki	Miara lutowności a %	% w stosunku do próbki nr 1 = 100
1	83,14 ± 0,40	100,0
2	83,77 ± 0,32	100,8
3	83,24 ± 0,24	100,1
4	83,40 ± 0,34	100,3
5	83,33 ± 0,44	100,2
6	81,07 ± 0,41	97,5

Max. błąd pomiaru wynosi 0,53%



Tablica 7. Lutowność spoiw badana metodą pomiaru pola rozptywania spoiwa w czasie 62 s

Nr próbki	Miara lutowności $a$ w sekundzie														
	0	1	2	3	4	5	6	8	10	12	15	60	61	62	
1	0,6	3,5	6,2	7,9	8,6	9,2	9,7	10,2	10,5	10,8	10,9	11,4	11,4	11,4	
2	0,5	3,2	5,2	6,4	7,2	7,6	7,7	8,0	8,1	8,1	8,4	8,7	8,7	8,7	
3	0,6	3,1	4,5	5,5	6,8	7,5	7,6	7,9	8,0	8,2	8,4	8,7	8,7	8,7	
4	0,5	4,3	7,3	8,8	9,8	10,2	10,5	10,8	10,8	10,9	10,9	11,1	11,1	11,1	
5	0,5	3,9	6,1	8,1	8,7	9,8	10,0	10,4	10,8	11,0	11,1	11,2	11,2	11,2	
6	0,7	3,1	5,4	6,8	7,6	8,2	8,8	9,2	9,6	9,7	9,7	10,4	10,4	10,4	



Rys. 23. Lutowność spoiw nr 1 - 6 badana metodą rozptywania w czasie 62 s

Metoda badania lutowności przez pomiar wysokości spoiwa na krążku miedzianym po upływie 30 s od momentu roztopienia spoiwa wykazała, że dopiero przy zawartości  $P = 0,032\%$  wag. w spoiwie, jego lutowność nieznacznie obniża się. Natomiast metoda badania lutowności przez pomiar pola rozptywania spoiwa w czasie 62 s wykazała nieznaczny spadek lutowności spoiw nr 2, 3 i 6 w porównaniu ze spoiwem nr 1. Ponieważ czas badania przy tej metodzie jest dwukrotnie dłuższy, niż przy metodzie pomiaru wysokości spoiwa, należy



przypuszczać, że tworząca się na granicy spoiwo-podłoże z miedzi warstwą związków międzymetalicznych  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  i  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  znacznie gorzej zwilżana spoiwem, aniżeli czysta miedź, zakłóca przebieg rozpytywania [37]. Stopy nr 4 i 5 posiadają w obydwu przypadkach własności lutownicze na poziomie stopu nr 1.

#### 4.8. Wyniki badania napięcia powierzchniowego

Badanie napięcia powierzchniowego stopów przeprowadzono metodą maksymalnego ciśnienia w pęcherzyku gazowym na zbudowanym stanowisku własnej konstrukcji, przedstawionym na rysunku 7 w rozdziale 4.4. Do wytwarzania pęcherzyków użyto oczyszczonego argonu o zawartości  $\text{O}_2 = 0,7$  vppm i punkcie rosy  $= 203 \text{ K } (-70^\circ\text{C})$ . Użyto kapilar kwarcowych o końcach stożkowych i średnicach wewnętrznych 1,92 i 2,15 mm. Zanurzenia kapilary na głębokość 5 i 10 mm do ciekłego stopu dokonywano przy pomocy urządzenia z mikromierzem, moment zetknięcia kapilary z powierzchnią metalu był sygnalizowany elektrycznie przez układ z diodą świecącą. Maksymalne ciśnienie w pęcherzyku gazowym odczytywano na manometrze cieczowym, wypełnionym kwasem siarkowym  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o gęstości  $\rho = 1,84 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ . Badania prowadzono w temperaturę  $673 \text{ K } (400^\circ\text{C})$  utrzymywanej przez regulator z dokładnością  $\pm 2^\circ\text{C}$ . Gęstość stopów obliczano ze wzorów

$$\sigma_i = \frac{(P_2 - P_1)}{x} \cdot 1,84 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$$

gdzie:

$\rho_i$  - gęstość danego stopu  $10^3 \text{ kg/m}^3$  w temp.  $673 \text{ K } (400^\circ\text{C})$

$P_1$  - wskazania manometru przy zanurzeniu kapilary na głębokość  $h_1 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m } (5 \text{ mm})$

$P_2$  - jw. na głębokość  $h_2 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ m } (10 \text{ mm})$

Głębokość zanurzenia była korygowana o poprawkę na średnicę zanurzonej kapilary wg wzoru

$$h_{\text{rzecz.}} = h_1 \left( 1 + \frac{r_z^2}{R^2 + r_z^2} \right)$$

gdzie:

$h_{\text{rzecz.}}$  - rzeczywista głębokość zanurzenia kapilary  $10^{-3} \text{ m } (\text{mm})$

$h_1$  - głębokość uzyskana mikromierzem odpowiednio  $5 \cdot 10^{-3} \text{ m } (5 \text{ mm})$  i  $1 \cdot 10^{-2} \text{ m } (10 \text{ mm})$

$r_z$  - zewnętrzna średnica kapilary  $10^{-3} \text{ m } (\text{mm})$

$R$  - wewnętrzna średnica tygła  $10^{-3} \text{ m } (\text{mm})$

$x$  - różnica zanurzenia kapilary - m

$h_1$  i  $h_2$  - mierzono z dokładnością  $- 1 \cdot 10^{-5} \text{ m } (0,01 \text{ mm})$

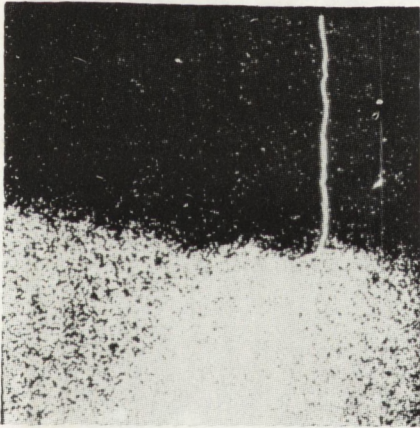




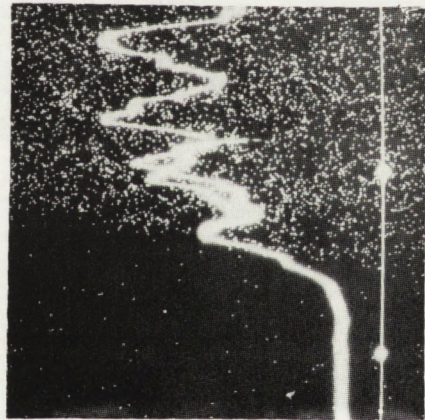
Rys. 6. Mikrostruktura stopu nr 1.  
Pow. 100x



Rys. 7. Mikrostruktura stopu nr 6.  
Pow. 100x

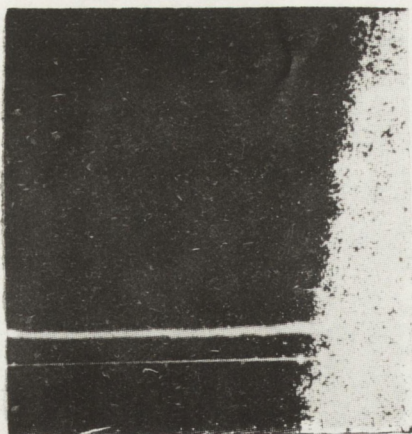


Rys. 9. Stop nr 1. Rozkład Cu.  
Obszar I.

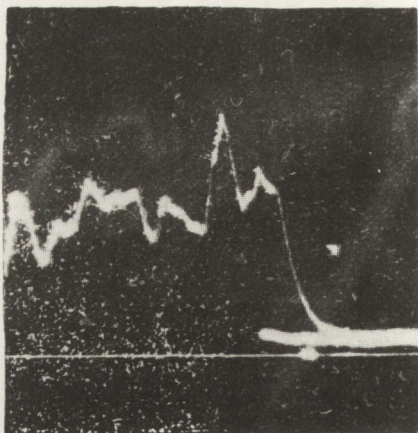


Rys. 10. Stop nr 1. Rozkład Sn.  
Obszar I.

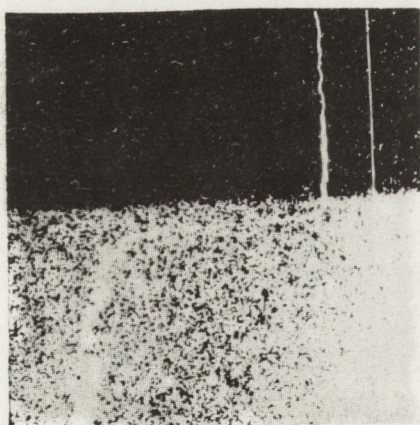




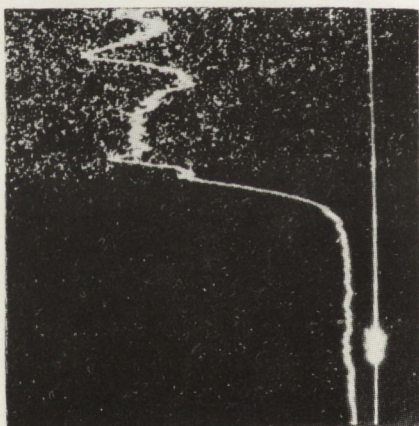
Rys. 11. Stop nr 1. Rozkład Cu.  
Obszar II.



Rys. 12. Stop nr 1. Rozkład Sn.  
Obszar II.

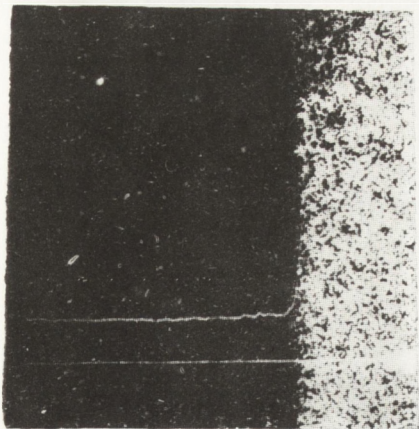


Rys. 13. Stop nr 6. Rozkład Cu.  
Obszar I.

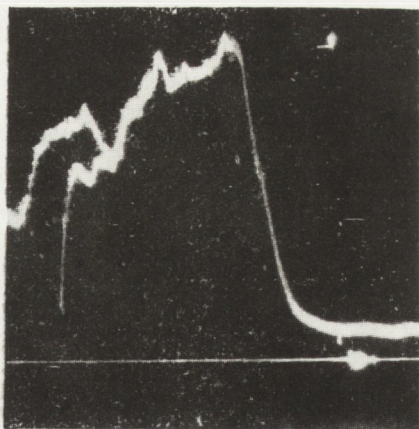


Rys. 14. Stop nr 6. Rozkład Sn.  
Obszar I.

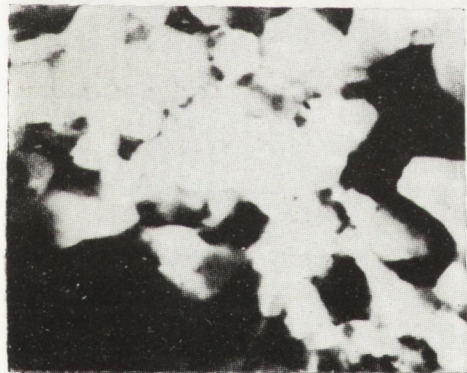




Rys. 15. Stop nr 6. Rozkład Cu.  
Obszar II.



Rys. 16. Stop nr 6. Rozkład Sn.  
Obszar II.



Rys. 17. Mikrostruktura stopu nr 1.  
Pow. 48000x



Rys. 18. Mikrostruktura stopu nr 6.  
Pow. 48000x





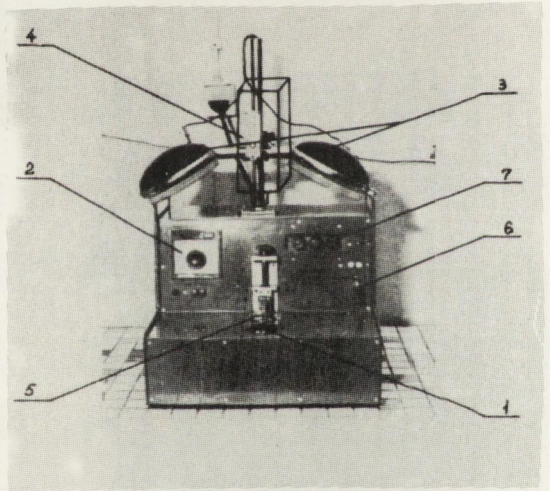
Rys. 19. Mikrostruktura stopu nr 1.  
Pow. 32000x



Rys. 20. Mikrostruktura stopu nr 4.  
Pow. 38000x



Rys. 21. Mikrostruktura stopu nr 6.  
Pow. 17000x



Rys. 22. Stanowisko do badania  
lutowalności. 1-łaźnia cynowa, 2-regu-  
lator temperatury, 3-lampy haloge-  
nowe, 4-kamera filmowa, 5-uchwyt  
próbki, 6-dźwignia, 7-zegar



$x$  - mierzono z dokładnością -  $1 \cdot 10^{-5}$  m (0,01 mm)

$P_1$  i  $P_2$  - mierzono z dokładnością -  $0,5 \cdot 10^{-3}$  m (0,5 mm)

Napięcie powierzchniowe obliczano ze wzoru

$$\sigma_i = \frac{r_w}{2} g (1,84 \cdot 10^3 P_i - \gamma x) \frac{mN}{m}$$

gdzie:

$r_w$  - promień wewnętrzny kapilary m (mm)

$g$  - przyspieszenie ziemskie  $m/s^2$

$\gamma$  - gęstość stopu -  $10^3 \text{ kg/m}^3$  ( $g/cm^3$ )

$P_i$  - wskazania manometru przy danym zanurzeniu kapilary m (mm)

$x$  - różnica zanurzenia kapilary m (mm)

Wykonano 10 pomiarów napięcia każdego stopu i za wynik przyjęto średnią arytmetyczną.

Błąd jakim obarczony jest pomiar jest mniejszy od 1,5%.

Równocześnie jako badania kontrolne przeprowadzono pomiary napięcia powierzchniowego cyny 99,999% Sn i ołowiu 99,999% Pb. Wyniki badania przedstawiono w tablicy 8.

Tablica 8. Napięcie powierzchniowe  $\sigma$  i gęstość  $\gamma$  cyny, ołowiu i stopów SnPb

Nazwa	$\sigma \frac{mN}{m}$	$\gamma \frac{10^3 \text{ kg}}{m^3}$	% w stosunku do stopu nr 1
Cyna Sn 99,999	493 $\pm$ 6	6,80	x
Ołów Pb 99,999	466 $\pm$ 6	10,56	x
Stop 1	462 $\pm$ 6	7,75	100
2	422 $\pm$ 6	7,68	91,3
3	427 $\pm$ 6	7,72	92,4
4	442 $\pm$ 6	7,61	95,7
5	444 $\pm$ 6	7,57	96,1
6	446 $\pm$ 6	7,57	96,5

Stopy nr 2 - 6 posiadają napięcie powierzchniowe niższe od stopu bazowego nr 1 o 3,5 - 8,7%.

Porównanie napięcia powierzchniowego Sn, Pb i eutektycznego stopu SnPb wg danych literaturowych i zmierzonych w niniejszej pracy przedstawiono w tablicy 9. Jak wynika z danych tablicy 9 napięcie powierzchniowe Sn, Pb i eutektycznego stopu SnPb są bliskie wielkościom literaturowym.



Tablica 9. Napięcie powierzchniowe Sn, Pb i eutektycznego stopu SnPb

Materiał	Napięcie powierzchniowe $\sigma \frac{mN}{m}$					
	źródło					
	[50]	[51]	[17]	[5]	[52]	zmierzone w pracy
Sn	490	505	-	-	-	493 ± 6
Pb	437	452	-	-	470	466 ± 6
Stop eutektyczny SnPb	-	-	470	476	-	462 ± 6

#### 4.9. Wyniki badania wytrzymałości na ścinanie złącz lutowanych

Przeprowadzono badania wytrzymałości złączy, lutowanych próbkami spoiwa nr 1 - 6. Złącza wykonano z drutu miedzianego  $\phi$  1 mm z miedzi MOOB i płytki drukowanej z laminatu epoksydowo-szklanego o grubości 1,5 mm, jednostronnie laminowanej miedzią przy użyciu topnika z kalafonii i alkoholu etylowego w stosunku 25 : 75 cz. wag. Lutowanie wykonano przy pomocy lutownicy firmy Weller (RFN) o mocy 50 W, napięciu 24 V, z grotem miedzianym żalazowanym, z regulatorem temperatury 0 - 450°C.

Do badań używano maszyny wytrzymałościowej firmy Lonis Schopper-Leipzig o zakresie pomiarowym 0 - 30 kg (0 - 294 N). Najmniejsza działka odczytu 0,1 kg (0,98 N), prędkość posuwu szczęki ruchomej - 50 mm/min. Próbki do badań wykonano z płytek drukowanych, typ jak w p. 4.4.2. o wymiarach 10x10x1,5 mm z otworem po środku płytki,  $\phi$  1,1 mm oraz drutu z miedzi MOOB  $\phi$  1,0 mm o długości 150 mm, a następnie trawiono płytki i druty przez ok. 120 s w 25% wodnym roztworze nadsiarczanu amonu, płukano pod bieżącą wodą i suszono. Złącze zmontowano jak na rysunku 5 i lutowano po naniesieniu 1 kropli topnika lutownicą w temperaturze 673 K (400°C) w czasie 3 - 4 sek. Po ostudzeniu złącza do temperatury otoczenia wyprowadzenie wyprostowano. Próbki mocowano w uchwytach maszyny tak, aby drut znajdował się w osi przesuwu uchwytu. Odległość między szczękami maszyny w momencie rozpoczęcia próby wynosiła 100 mm. Badania prowadzono na 10 próbkach lutowanych każdym rodzajem spoiwa i za wynik przyjęto średnią arytmetyczną. Wytrzymałość złącza na ścinanie wyliczono ze wzoru

$$R_t = \frac{F_m}{\pi ds} \quad \text{MPa (kg/mm}^2\text{)}$$



gdzie:

$F_m$  - największa siła uzyskana w czasie próby kG/N/

$d$  - średnica wyprowadzenia m/mm/

$s$  - długość czynna wyprowadzenia m/mm/

Wyniki przedstawiono w tabelicy 10.

Tablica 10. Wytrzymałość na ścinanie złączy lutowanych

Nr próbki	Zawartość fosforu % wag.	$R_t$ MPa (kG/mm <sup>2</sup> )	S MPa (kG/mm <sup>2</sup> )	Przedział ufności MPa (kG/mm <sup>2</sup> ) dla poziomu ufności 95%
1	0,0007	17,0 (1,73)	0,34 (0,03)	0,77 (0,07)
2	0,003	17,3 (1,76)	0,77 (0,08)	1,74 (0,17)
3	0,007	17,6 (1,79)	0,33 (0,03)	0,75 (0,07)
4	0,0095	18,4 (1,88)	0,58 (0,06)	1,31 (0,13)
5	0,014	16,5 (1,68)	0,60 (0,06)	1,36 (0,13)
6	0,032	16,2 (1,65)	0,75 (0,08)	1,70 (0,17)

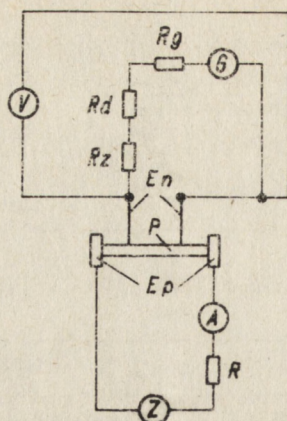
Złącza lutowane stopami 1 - 6 wykazują wytrzymałość na ścinanie na tym samym poziomie w granicach dokładności pomiarów.

#### 4.10. Wyniki badania oporności elektrycznej właściwej (rezystywności)

Przeprowadzono badania rezystywności próbek wykonanych ze stopów nr 1-6 oraz jako porównawcze badania rezystywności cyny 99,999% Sn. Stanowisko do badania rezystywności przedstawiono na rysunku 24. Badaną próbkę o wymiarach  $\phi$  6 mm i  $l = 80$  mm umieszczano między elektrodami prądowymi  $E_p$  i podawano prąd z zasilacza stabilizowanego Z, napięcie na elektrodach napięciowych  $E_n$  mierzono woltomierzem cyfrowym V i galwanometrem G. Odległość pomiędzy elektrodami napięciowymi ustalano, przesuując elektrodę ruchomą przy pomocy mikromierza. W czasie pomiarów ustalono następujące wielkości:

- odległość między elektrodami napięciowymi  $l = 20$  mm
- prąd badania  $I = 3,5$  A
- stała galwanometru  $C_i = 20,02 \cdot 10^{-9}$  A/działkę
- oporność galwanometru  $R_g = 21 \Omega$
- oporność dodatkowa  $R_d = 166 \Omega$





Rys. 24. Schemat stanowiska do badania rezystywności

$$R_g + R_z + R_d = 188,64$$

gdzie  $R_z$  - oporność zewnętrzna

Rezystywność wyliczono ze wzorów:

- dla wskazań woltomierza

$$\rho_v = \frac{U_v \sqrt{\pi} D \bar{d} r^2}{I \cdot 4 \cdot l}$$

gdzie:

$\rho_v$  - rezystywność wg wskazań woltomierza -  $\mu\Omega \cdot m$

$U_v$  - napięcie ustalone - V

$D \bar{d} r$  - średnia średnica próbki - mm

$I$  - prąd zasilania - A

$l$  - odległość między elektrodami napięciowymi - m

- dla wskazań galwanometru

$$\rho_G = \frac{D \bar{d} r^2 V_g C_i (R_g + R_z + R_d)}{I \cdot 4 \cdot l}$$

gdzie:

$\rho_G$  - rezystywność wg wskazań galwanometru -  $\mu\Omega \cdot m$

$V_g$  - napięcie ustalone - V

pozostałe wielkości jak dla pomiarów woltomierzem.

D próbek mierzono w 3 miejscach na początku, w środku i na końcu próbki i 2 prostopadłych kierunkach i obliczano  $D \bar{d} r$  - dokładność pomiaru  $1.10^{-5}$  m (0,01 mm).

$l$  - mierzono z dokładnością  $1.10^{-5}$  m (0,01 mm)

Każdy pomiar wykonywano 3 krotnie i za wynik przyjmowano średnią arytmetyczną. Błąd przy pomiarze galwanometrem nie przekracza 0,2%, przy pomiarze



woltomierzem 1,5%, tylko dla Sn wynosi odpowiednio 0,3% i 2,5%. Wyniki badań zestawiono w tablicy 11:

Tablica 11. Rezystywność cyny Sn 99,999 i stopów SnPbP

Nazwa stopu	Rezystywność $\rho$ $\mu\Omega\text{m}$			
	badana galwanometrem	%	badana woltomierzem	%
cyna Sn 99,999	$0,1197 \pm 0,0004$	-	$0,1137 \pm 0,0029$	-
stop nr 1	$0,1405 \pm 0,0002$	100	$0,1387 \pm 0,0015$	100
2	$0,1368 \pm 0,0002$	97,4	$0,1351 \pm 0,0015$	97,4
3	$0,1377 \pm 0,0001$	98,0	$0,1335 \pm 0,0014$	96,2
4	$0,1384 \pm 0,0002$	98,5	$0,1358 \pm 0,0015$	97,9
5	$0,1379 \pm 0,0002$	98,1	$0,1349 \pm 0,0017$	97,3
6	$0,1401 \pm 0,0002$	99,7	$0,1373 \pm 0,0015$	99,0

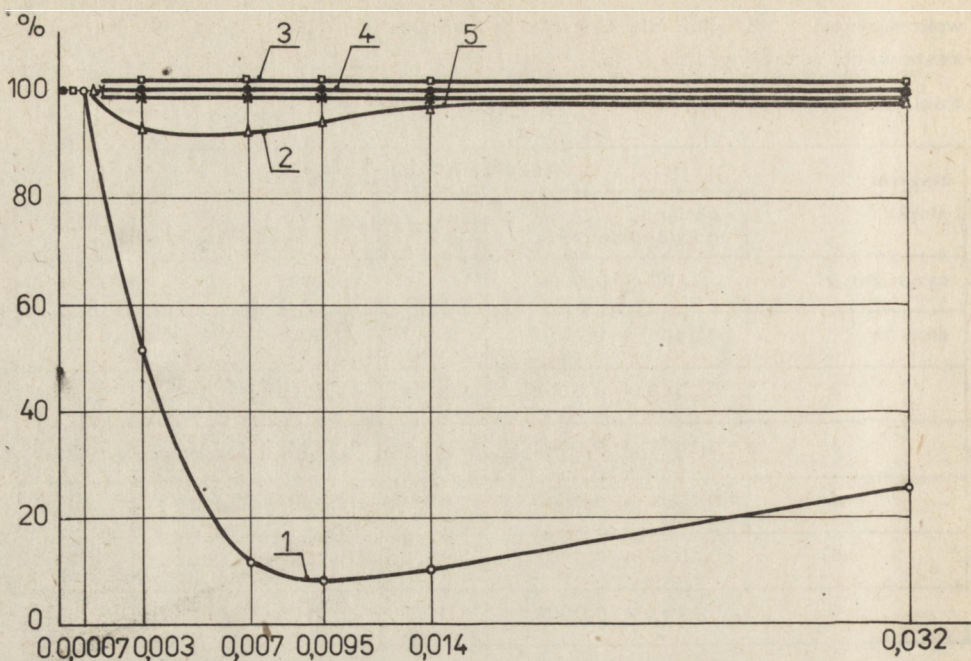
Wg danych literaturowych [50] rezystywność cyny wynosi  $0,115 \mu\Omega\text{m}$  zaś rezystywność eutektycznego stopu SnPb =  $0,145 \mu\Omega\text{m}$ , co dość dokładnie odpowiada wynikom, otrzymanym w niniejszych badaniach, po uwzględnieniu czystości stopów.

Rezystywność stopów nr 2 - 6 nie jest w żadnym przypadku wyższa od rezystywności stopu bazowego nr 1.

#### 4.11. Omówienie wyników badań

Zgodnie z tezą pracy stwierdzono znaczny wpływ fosforu na własności powierzchniowe eutektycznego stopu SnPb, a co za tym idzie na własności technologiczne tego stopu. Uzyskane wyniki przedstawione są na rysunku 25. Ze względu na specyficzny charakter procesu krystalizacji spoiwa w czasie lutowania, krótki czas trwania procesu, co powoduje brak równowagi oraz aktywne wzajemne oddziaływanie ciekłego spoiwa i stałego materiału podłoża, pomimo znacznego obniżenia energii powierzchniowej stopów z dodatkiem fosforu (obniżenie napięcia powierzchniowego wyniosło od 3,5 do 8,7%) stwierdzono niewielki wpływ dodatku fosforu na mikrostrukturę złącza lutowanego, oraz wytrzymałość złączy lutowanych.





Rys. 25. Wpływ fosforu na niektóre własności fizykochemiczne i technologiczne eutektycznego stopu SnPb

Interesujące wyniki otrzymano podczas badania wpływu dodatku fosforu na rezystancję stopu SnPb. Chociaż można było oczekiwać, że dodatek P spowoduje nieznaczny wzrost rezystancji, tak jak to dzieje się w znanym ogólnie przypadku miedzi, to zaobserwowano niewielkie zmniejszenie (od ułamków % do przeszło 2%) rezystancji w całym badanym zakresie dodatku fosforu. Zjawisko to wynika, jak można przypuszczać, z faktu, że dodatek fosforu obniża zawartość tlenu w stopie, działając jako bardzo silny odtleniacz oraz równocześnie następuje uporządkowanie struktury stopu, zmniejszenie defektów. Z drugiej strony ogólnie wiadomo, że wzrost zawartości tlenu jak i zakłócenia w budowie metali powodują zwiększenie ich rezystancji. Wyjaśnienie zjawiska można znaleźć na podstawie kwantowej teorii oporności metali [56]. Według prawa Mathiessena oporność metali  $R$  składa się z dwóch części

$$R = R_{id} + R_r$$

gdzie:

$R_{id}$  - oporność idealna, określana rozproszeniem elektronów wskutek ruchów cieplnych atomów

$R_r$  - oporność resztkowa, określana rozproszeniem elektronów na defektach sieci; fizycznych i chemicznych - zanieczyszczeniach.



W przypadku jednej domieszki oporność cząstkowa w pierwszym przybliżeniu jest proporcjonalna do stężenia tej domieszki. Praktycznie na oporność wpływa suma stężeń wszystkich domieszek

$$P = \sum_{i=1}^i S_i n_i$$

gdzie:

$S_i$  - część oporności, wznoszona atomami domieszki,

$n_i$  - atomowy % domieszki w metalu,

Wpływ różnych domieszek zależy od:

- promienia atomowego domieszki. Współczynnik  $S_i$  będzie tym większy, im większa jest różnica promieni atomowych metalu i domieszki. Wg Heslopa i Robinsona [57] promienie atomowe Sn, Pb, P i O wynoszą odpowiednio w Å: Sn - 1,41; Pb - 1,54; P - 1,10; O - 0,60.
- domieszki z jednej grupy układu okresowego wpływają na oporność w niewielkim stopniu, inne wpływają tym bardziej, im większa jest różnica między ich wartościowością, a wartościowością metalu. Wartościowość Sn, Pb, P i O wynosi odpowiednio: Sn<sup>4+</sup>, Pb<sup>4+</sup>, P<sup>5+</sup>, O<sup>2-</sup>.

Tlen zarówno pod względem wielkości promienia atomowego jak i wartościowości o wiele bardziej różni się od Sn i Pb aniżeli fosfor i dlatego zastąpienie tlenu fosforem w stopie SnPb winno wywierać znacznie mniejszy wpływ na zmianę oporności stopu.

Stwierdzono bardzo silny wpływ fosforu na swobodną powierzchnię eutektycznego stopu SnPb, a co za tym idzie, na zmianę tych jego własności, które bezpośrednio i w dużej mierze związane są z własnością warstwy powierzchniowej, jak: utlenianie i napięcie powierzchniowe. Utlenianie stopu zmniejszyło się od 2 do 15 razy, napięcie powierzchniowe uległo obniżeniu od 3 do blisko 9%.

#### 4.12. Opracowanie matematyczne wyników badań

W każdym przypadku badania, wyniki zostały opracowane matematycznie w celu ustalenia miary precyzji i dokładności pomiaru [58]. Przedział ufności obliczano dla poziomu ufności 95%. Obliczenia precyzji pomiaru dotyczyły zarówno występowania błędów przypadkowych, jak i systematycznych, wynikających z konstrukcji i dokładności stosowanych przyrządów i urządzeń.

#### 5. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań można wyciągnąć następujące wnioski:

5.1. Dodatek fosforu w ilości ok. 0,01% P (wag.) pozwala zmniejszyć utlenianie eutektycznego stopu SnPb blisko 15-krotnie.

5.2. Dodatek fosforu w ilości 0,007 - 0,014% P (wag.) zmniejsza napięcie



- powierzchniowe eutektycznego stopu SnPb o 4 do 8%.
- 5.3. Dodatek fosforu w zakresie 0,003 - 0,032% P (wag.) wywiera działanie modyfikujące na strukturę eutektycznego stopu SnPb, wpływa na rozdrobnienie ziarna i ujednorodnienie eutektyki.
  - 5.4. Dodatek fosforu wpływa na własności lutownicze eutektycznego stopu SnPb. Przy zawartości ok. 0,01% P własności lutownicze ulegają nieznacznej poprawie (w zależności od metody badania od 0,3 do ok. 14%).
  - 5.5. Stwierdzono, że w całym badanym zakresie dodatek fosforu nie powoduje zwiększenia oporności właściwej (rezystancji) stopu SnPb.
  - 5.6. Stwierdzono, że dodatek fosforu w badanym zakresie nie wpływa na zmianę wytrzymałości na ścinanie złącz lutowanych.
  - 5.7. Ocena skutków, jakie wywiera dodatek fosforu na pewne własności fizykochemiczne i technologiczne eutektycznego stopu SnPb pozwala stwierdzić, że fosfor w ilości około 0,01% P (wag.) w eutektycznym stopie SnPb w bardzo znacznym stopniu obniża utlenianie tego stopu w stanie ciekłym w temperaturze 673 K (400°C), nie wpływając na pogorszenie własności technologicznych stopu.
  - 5.8. Przeprowadzone badania stały się podstawą do opracowania technologii i wdrożenia do produkcji spoiwa o zawartości około 0,01% P (wag.) oraz opatentowania spoiw o składach optymalnych [50 - 62]. Zastosowanie ich w wielu zakładach w kraju (DIORA, ELTRA, LUMEL, OMIG, POLFER, DOLMEL itd) przyniosło znaczne oszczędności materiałów i poprawę jakości produkcji.

Autor wyraża podziękowanie mgr. W. Rupniewskiemu z Zakładu Badań Strukturalnych za opracowanie metodyki ścieniania preparatów i wykonanie badań metodą elektronowej mikroskopii prześwietleniowej, mgr inż. A. Krygielowi i techn. W. Siankowskiemu z Zakładu Metalurgii za pomoc w przeprowadzeniu badań elektrycznych oraz przygotowaniu złączy metalograficznych.



## LITERATURA

1. Hang K.T. Hart - und Weichlote. Dtsch.Maschinenwelt, 1976, 55, nr 1, s.12-16.
2. Polska Norma PN-76/M-69400 Spawalnictwo. Spoiwa cynowo-olowiowe. Gatunki. PN-76/M-69401 .... Wymagania PN-76/M-69402 .... Badania
3. Fasching G.M. Weichloten, Lote u. Flussmittel in der Elektrotechnik, Feinwerktechnik, 1969, nr 2, s.519-528
4. Wilson J.R. Metallurgical Rev., 1965, nr 40
5. White D.W.G. Surface Tension of Pb, Sn, and Pb-Sn Alloys, Metal Trans, 1971, 2, nr 11, s.3067-3071
6. Jefremov, V.J., Gorski F.K., Nauc.Trudy Bielorussk. in-L. mech.S.-ch., 1970, 14, s.10-13
7. Boyle M.N. i inn. Computer analysis and synthesis of solution thermodynamics and phase diagrams. Inf.Conf. Comput.Simul.Mater.Appl.Gaithersburg, 1976, cz.I, s.187-197
8. Chruscov B.I. Struktura zhidkich metallov. FAN, Taszkent, 1970
9. Fedorenko A.N. Brovkin V.G., Termodinamiceskije svoystva zhidkich svincovo - olovistych splavov. In-t Gipronikiel, Leningrad, 1976
10. Tyrtkiel E. Zastosowanie termodynamiki w metaloznawstwie, Śląsk, Katowice, 1971
11. Van Wazer J.R. Phosphorus and its compounds. cz.I. Interscience Publishers. N.Y, London, 1958
12. Korolkov, A.M., Litiejnyje svoystva metallov i splavov, AN SSSR, Moskwa, 1960
13. Glušenko V.G., i inn. Vlijanie osnovnykh strukturno-energetičeskikh parametrov na poverchnostnoje natiženie rassplava. Lit.Proizv. 1975, nr 12, s.3-4
14. Karamysev Je.P. i inn. Fiziko-chemičeskije svoystva i struktura PbSn rassplavov z različnymi metallicheskimi prisadkami. Nauc.soobsc. II Wses. Konf. po stroj. i svoystvam metall. i ślakov. rassplavov, Cz.II. Swierdowsk 1976
15. Kurz R., Kleiner E. Die oxidation von Zinnbleischmelzen. Lot. Zeitschrift für Werkstofftechnik, 1971, 2, nr 8, s. 418-422
16. Delavault R. Bull.de la Société Chimique de France. 1934. 1, s.419
17. Bircumshaw L., Preston G. Phil.Mag. a Jof Science, 1936, 21, s.689
18. Gruhl W., Wasserman G. Z. Metallkunde, 1951, 41, 178
19. Mrowec S. Zarys teorii utleniania metali, Śląsk, Katowice 1971
20. Pilling N., Bedworth R. J.Inst.Metals. 1923, 14, 530
21. Wagner C. Z.phys.Chemie. 1933, 21, 25
22. Murphy A. Non Ferrous Foundry Metallurgy. Pergamon Press, London, 1964
23. Rutherford N.B. The effect of Mould Material and Alloying Elements on Metal/Mould Reaction in Copper Base Alloys/. J.Inst.Metals. LXXIX. 1951
24. Chimušin A. Žaropročnyje stali i splavy. Metallurgia, Moskwa, 1960, s.552
25. Benárd J. Metallurgical Rev., 1961, 9, 473
26. Kubašchewski O., Hopkins B.: Oxidations of Metals and Alloys, Butterworth, London, 1962
27. Platteuw L.C., Meyer G. The system Tin-Oxygen.Trans. Faraday Soc. 1956, 52, s.1066-1073
28. Huebner U. Die Oxidation von Bleischmelzen, Erzmetall, 1976, 29, nr 1, s. 41-47
29. Hansen M., Anderko K. Constitutions of Binary Alloys, Mc Graw Hill N.Y. 1958
30. Distler G.I. i inn. Rannije stadii kristalizacii kak metod ustanowienia nieodnorodnosti kristalliczeskoj poverchnosti. Doklady AN SSSR, 1964, 154, nr 6
31. Šilbans L.S. Fizika poluprovodnikov. Sovietskoje radio, 1967
32. Novosadov V.S. i inn. Fiziko-chemičeskije uslovija pojavlenia adsorbcionnogo dejstwia rassplavov. Izd. AN SSSR, 1967
33. Swaleen R.A. Termodinamika tverdogo sostojania. Tlum. z ang. Moskwa, Metallurgizdat, 1968
34. Pietrunin I.E. Fiziko-chemičeskije processy pri pajkie. Izd.Wyššaja Škola. Moskwa, 1972
35. Stoneman A.M. Oxidation of molten solder alloys under simulated wave - soldering conditions. Metals Technol. 1978, 5, nr 4, s. 126-132
36. Maronna G. Probleme der Lotbarkeit von Beuelementen. VEM-Elek.-Anlagenbau, 1976, 12, nr 3, s. 107-108
37. Michalski J. Niektóre problemy lutowania wyprowadzeń podzespołów elektronicznych. Przegląd spawalnictwa 1976, nr 3; s. 63-65.
38. Shipley J.F. Influence of flux, substrate and solder composition on solder wetting. Weld Journ. 1975, 54, nr 10, s. 322-357
39. Dohi Nobuyasu i inn. J.Metal.Finish.Soc.Japan. 1976, 27, nr 3, s. 118-123
40. Lucas A.A. Tension superficielle de metaux. Rev. quest.sci. 1976, 147, nr 2, s. 145-173



41. Schwaneke A. i inn. Surface tension of liquid tin-lead solder alloys. J.Chem. and Eng.Data, 1978, 23, nr 4, s. 298-301
42. Ackroyd M.L., Mc Kay C.A. Contamination of solder bath: influence of wetting properties of some impurities in 60% tin - 40% lead solder. Electron Package and Prod. Surbiton, 1974, s. 96-108
43. Ackroyd M.L. i inn. Effect of ceratain impurity elements of the wetting properties of 60% tin - 40% lead solders. Metals Technology, 1975, nr 2, s. 73-85
44. Davies P.E. Duffek E.E. The proper use of tin and tin alloys. Electron Pack. and Prod. 1975, 15, nr 7, s. 86-94
45. Yasuhara H. Weld.Techn. 1976, 24, nr 4, s. 71-75
46. Pokrovski N.L., Galanina N.D. Ž.Fiz. Chim. 1948, 23, nr 3, s. 324
47. Golubov V.M. Rasprostranienie legkoplavkikh metalov po poverchnosti miedi. Fiz. i chim. obr. mater., 1975, nr 4, s. 46-48
48. Baranov M.S. i inn. Vlijanie mikroreliefa elektroliticheskikh pokrytii na ich smacivajemost židkim metallom. Fiz. i chim. obr. mater. 1975, nr 3, s. 74-76
49. Summ B.D. i inn. Kinetika ograničennogo smacivania židkikh tel. Dokl. AN SSSR, 1973, 205, nr 1, s.164-166
50. Metals Handbook. ASM Metals Park, Novelty, Ohio, 1960,
51. Kasama A. i inn. J.Jap. Inst. Metals, 1976, 40, nr 10, s. 1030
52. Egelstaff P.A., Widom J. Chem. Phys. 1970, 53, 2667
53. Adamson A.W. Chemia fizyczna powierzchni
54. Missol W. Energia powierzchni rozdział faz w metalach, Śląsk, Katowice, 1975
55. Ptak W., Kuchański M. Napięcie powierzchniowe stopów cynk-bismut. Archiwum Hutnictwa, 1971, XIV, nr 4, s. 375-383
56. Pr. zbior. Nouvelles propriétés physiques et chimiques des métaux de très haut pureté, Centre Nat.d.l. Recherche Scientifique, Paris, 1960
57. Heslop R.B., Robinson P.L. Inorganic Chemistry, N.Y. 1963
58. Strzałkowski A., Sliżyński A. Matematyczne metody opracowania wyników pomiarów, PWN, Warszawa, 1969
59. Tomasiak E. Opracowanie technologii wytwarzania dodatku antyutleniającego. Nr 16/80476/76 ITME, Warszawa, 1979, (nie publ.)
60. Patent PRL 95793. Spoiwo do lutowania elementów z miedzi lub jej stopów. Tomasiak E. Różycki T.
61. Patent PRL nr 100661. Spoiwo do lutowania elementów z miedzi lub jej stopów. Tomasiak E. i inn.
62. Zgłoszenie patentowe PRL nr P207319. Sposób ochrony spoiw miękkich przez utlenianiem. Tomasiak E. i inn.

Tekst dostarczony 15.III.1982

## SPIS NAZW TABLIC

- Tablica 1. Podstawowe własności fizykochemiczne eutektycznego stopu SnPb
- Tablica 2. Wpływ dodatku Na na  $\sigma_{Sn}$
- Tablica 3. Skład chemiczny stopów, używanych w próbach
- Tablica 4. Zawartość fosforu
- Tablica 5. Utlenialność stopów SnPb
- Tablica 6. Lutowność spoiw, badana metodą pomiaru wysokości spoiwa w czasie 30s
- Tablica 7. Lutowność spoiwa, badana metodą pomiaru pcla rozpytywania spoiwa w czasie 62s
- Tablica 8. Napięcie powierzchniowe  $\sigma$  i gęstość  $\delta$  cyny, ołowiu i stopów SnPb
- Tablica 9. Napięcie powierzchniowe Sn, Pb i eutektycznego stopu SnPb
- Tablica 10. Wytrzymałość na ścinanie złączy lutowanych
- Tablica 11. Rezystywność cyny 99,9999 i stopów SnPb



## SPIS TREŚCI

Wprowadzenie .....	5
Stan zagadnienia na podstawie literatury przedmiotu .....	6
2.1. Własności eutektycznego stopu SnPb z dodatkiem fosforu.....	6
2.1.1. Napięcie powierzchniowe stopu SnPb .....	9
2.1.2. Utlenianie stopu SnPb .....	10
2.2. Podstawy fizykochemiczne procesu lutowania spoiwem SnPb .....	13
2.2.1. Utlenianie spoiwa SnPb w procesie lutowania .....	15
2.2.2. Krystalizacja spoiwa w złączu i jej wpływ na własność złącza..	16
2.3. Przewidywany wpływ dodatku fosforu na optymalizację składu spoiwa i technologii lutowania .....	17
Założenia i teza pracy .....	21
Badania własne .....	21
4.1. Cel i program badań .....	21
4.2. Uzasadnienie wyboru stopu do badań .....	22
4.3. Przygotowanie stopów do badań .....	22
4.4. Zaprojektowanie i zbudowanie stanowiska do badania napięcia powierzchniowego metodą max. ciśnienia w pęcherzyku gazowym...	23
4.5. Badanie utleniałości stopów na termoanalyzerze .....	25
4.6. Wyniki badań strukturalnych .....	26
4.6.1. Badania metalograficzne .....	26
4.6.2. Badanie dyfuzji miedzi i cyny w złączu lutowanym .....	27
4.6.3. Badanie strukturalne metodą elektronowej mikroskopii prześwietleniowej .....	28
4.7. Wyniki badania lutowności .....	29
4.8. Wyniki badania napięcia powierzchniowego .....	32
4.9. Wyniki badania wytrzymałości na ścinanie złącz lutowanych .....	34
4.10. Wyniki badania oporności elektrycznej właściwej (rezystywności).	35
4.11. Omówienie wyników badań .....	37
4.12. Opracowanie matematyczne wyników badań .....	39
Wnioski .....	39
Literatura .....	41
Spis treści .....	43











