

The structure of functional coatings of tin-lead alloy on foil glass fiber deposited from the melt

Ushchapovskiy D.Yu., Linyucheva O.V., Motronyuk T.I., Pidvashetsky G.Yu.,
Zabaluev A.S., Aksonova O.V.

*National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»,
Kiev, Peremohy 37, 03056*

The structure of functional coatings of tin-lead alloy investigated by XRD and EDX methods. It was established that the composition and structure of Sn-Pb coatings are heterogeneous. The coating layer adjacent to the copper base is the intermetal of the approximate composition of Cu_6Sn_5 . The coating consist of two main phases: the α -phase is saturated with lead and the β -phase is saturated with tin. The multiphase non-eutectic composition of the coating may be due to the interaction between the copper base and the mother maturing coating at the temperatures of its deposition.

Key words: functional coating, lead-tin alloy, copper base, heterogeneous structure.

Структура функціональних покриттів зі сплаву олово-свинець на фольгованому склотекстоліті, нанесених із розплаву

Ущাপовський Д.Ю., Лінючева О.В., Мотронюк Т.І., Підвашецький Г.Ю.,
Забалуєв А.С., Аксьонова О.В.

*Національний Технічний Університет України «Київський політехнічний
інститут імені Ігоря Сікорського*

Покриття зі сплавів олово-свинець, а зокрема ПОС-61, набули широкого використання у технології виробництва плат друкованого монтажу. Такі покриття називаються фінішними, і наносяться на контактні площадки та металізовані отвори для монтажу радіоелементів методом паяння. Покриття зі сплаву ПОС-61 наносять двома способами – гальванічним та «гарячим» із розплаву (HASL технологія) [1, 2]. На даний момент гальванічний спосіб все рідше використовується у промисловості через екологічну небезпечність.

Нанесення покриттів із розплавів або HASL технологія, через відсутність високотоксичних стічних вод та коротшу тривалість технологічного процесу стає домінуючою. Основним недоліком HASL технології є високий перепад товщини покриття на різних ділянках плоских контактних площадок та, зокрема, наскрізних металізованих отворів [3]. Це унеможливило монтаж радіоелементів з планарними виводами методами групової пайки. Проте для друкованих вузлів із радіоелементами, що монтуються за допомогою штирьових виводів, HASL технологія є найбільш економічно виправданою. З точки зору промислового виробництва, актуальною науково-практичною задачею є визначення структури покриттів зі сплаву ПОС-61, отримуваних «гарячим» способом. Особливо важливим це є при валідації тих чи інших методів контролю якості та складу покриттів.

1. Методика досліджень

Покриття на заготовки друкованих плат наносили за стандартною HASL технологією [2]. Заготовку плати занурювали у розплавлений до 260 °С припой на час до 2 хв, після чого надлишок припою знімали обдуванням гарячим (290 – 300 °С) стисненим повітрям. В якості матеріалу покриття використовували евтектичний припой ПОС-61 повіреного складу, що відповідає ГОСТ 21930-76. Покриття наносили на зразки двостороннього фольгованого склотекстоліту (рис.1 а) та на заготовки однобічного фольгованого склотекстоліту зі сформованими контактним площадками квадратної форми розмірами 5x5 та 10x10 мм² (рис.1 а та б, відповідно).

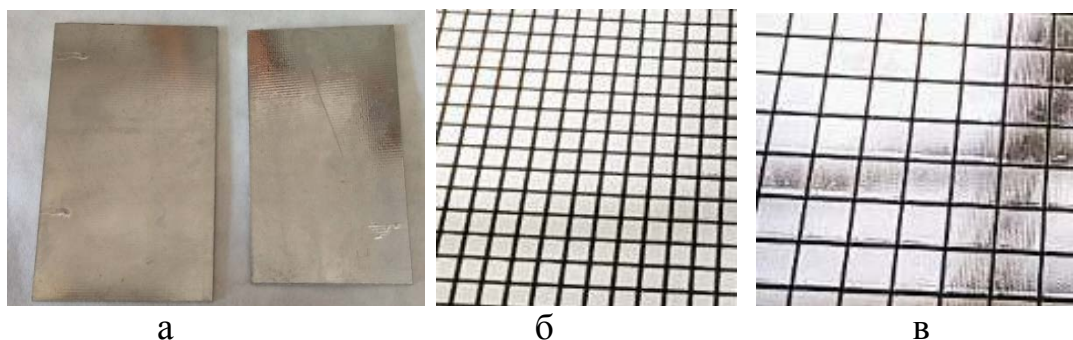


Рис.1. Зразки фольгованого склотекстоліту із покриттям олово-свинець.

Пряме вимірювання масової частки компонентів фінішних покриттів на поверхні заготовок друкованих плат здійснено методом неруйнівного енергодисперсійного рентгенофлуоресцентного аналізу (XRF) без використання еталонів. Дослідження проводились із використанням мультиелементного прецизійного експрес-аналізатора «EXPERT 3L». Аналізатор забезпечує визначення масових часток елементів від 12Mg до 92U в будь-яких типах сплавів.

Структуру та кількісний склад у поперечному перерізі покриттів досліджували за допомогою металографічних шліфів. Шліфи виготовляли шляхом вирізання характерної ділянки на зразках заготовок друкованих плат з подальшим запресовуванням їх у бакелітову основу. Шліфування та полірування здійснювали за стандартною методикою, на шліфувальній установці фірми Buhler з використанням абразивних паперових кругів із зернистістю 2500. Дослідження проводились із використанням растрового електронного мікроскопа РЕМ-106И, із вбудованим аналізатором, що давав можливість визначити кількісний склад покриття (EDX методом).

2. Результати та їх обговорення

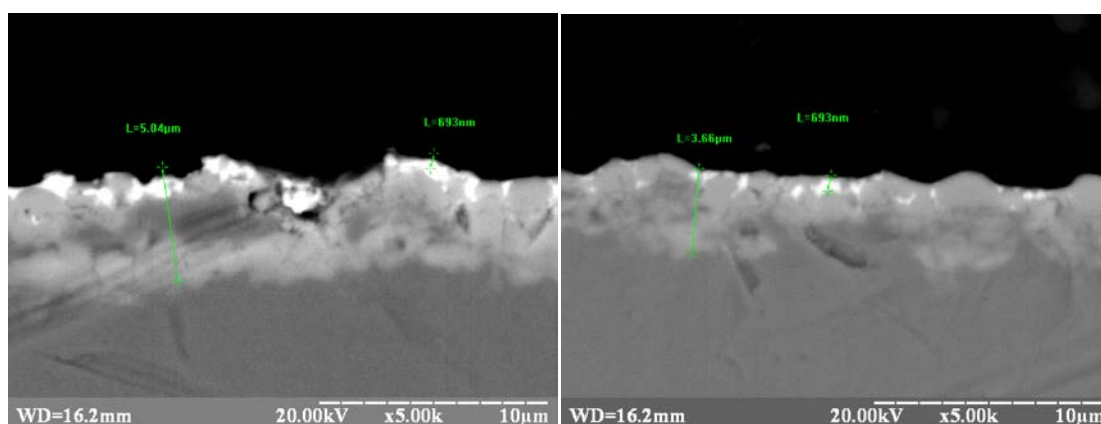
Результати визначення складу покриттів зі сплаву олово-свинець нанесених на заготовки фольгованого склотекстоліту (рис.1.а) наведено в табл.1. Не дивлячись на те, що покриття наносили із розплавленого припою ПОС-61, склад покриттів у значній мірі відрізняється від складу вихідного матеріалу. Однак, як видно склад покриттів (табл. 1, зразок №3), які не піддавали дії гарячого стисненого повітря є ближчим до складу вихідного матеріалу.

Надалі були проведені дослідження поперечного перерізу покриттів з використанням металографічних шліфів (рис.2.).

Таблиця 1. Склад покриттів сплавом олово-свинець отриманих із розплаву за даними ЕДРФА аналізу

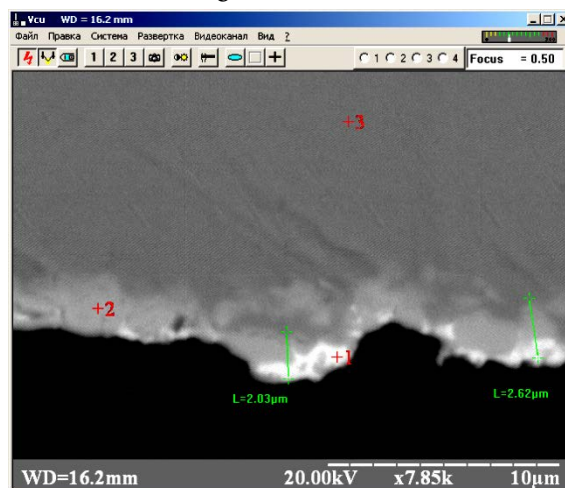
Вміст мас. %						
Елемент	Зразок №1		Зразок №2		Зразок №3*	
Sn	42,58	27,04	43,11	27,07	49,74	51,11
Pb	57,42	72,96	56,89	72,93	50,26	48,89

* - покриття нанесене без використання завершальної обробки (обдування гарячим стисненим повітрям)



а

б



в

Рис. 2. Мікрофотознімки шліфів зразків фольгованого склотекстоліту з покриттям зі сплаву олово-свинець.

Элемент	Инт.	С %
Ca	K 144	1.60
Ca	L 3	0.00
Cu	K 187	4.31
Cu	L -3	0.00
Sn	L 207	7.54
Sn	M 17	0.00
Pb	L 379	0.00
Pb	M 2845	86.55

а

Элемент	Инт.	С %
Ca	K 378	3.04
Ca	L 4	0.00
Cu	K 1287	45.61
Cu	L 5	0.00
Sn	L 2117	51.29
Sn	M 6	0.00
Pb	L -8	0.00
Pb	M 2	0.07

б

Элемент	Инт.	С %
Cu	K 3198	99.85
Cu	L 39	0.00
Sn	L 10	0.15
Sn	M 4	0.00
Pb	L -7	0.00
Pb	M 9	0.00

в

Рис. 3. Результати визначення складу зразка у точках позначених на рис.1: а – (+1); б – (+2); в – (+3).

Як видно з рис.2. покриття дійсно не є гомогенним, спостерігаються дві окремі металічні фази. Аналіз покриття у більш світлій зоні (рис.3, точка +1) показав, що дана фаза містить близько 86,55 % свинцю, 7,54 % олова, 4,3 % міді, у незначній мірі присутній кальцій (1,6%). Аналіз покриття у більш темній зоні (рис.3, точка +2) показав, що дана фаза містить близько 51,3 % олова та 45,6 % міді. Точка (рис.3, точка +3) – основа – мідна фольга. Тобто, на зовнішній поверхні покриття нерівномірно розподіляється насичена за свинцем фаза, у глибині покриття ближче до основи (точка +2, рис.2) знаходиться також мідь, що може свідчити про наявність інтерметалідів, які утворилися в наслідок взаємодії розплавленого сплаву з мідною основою склотекстоліту.

Результати дослідження складу покриття на шліфах зразків з контактними площадками квадратної форми показали наступне. На контактних площадках розміром 5x5 мм товщина покриття варіюється у межах 2 – 6 мкм (рис.4).

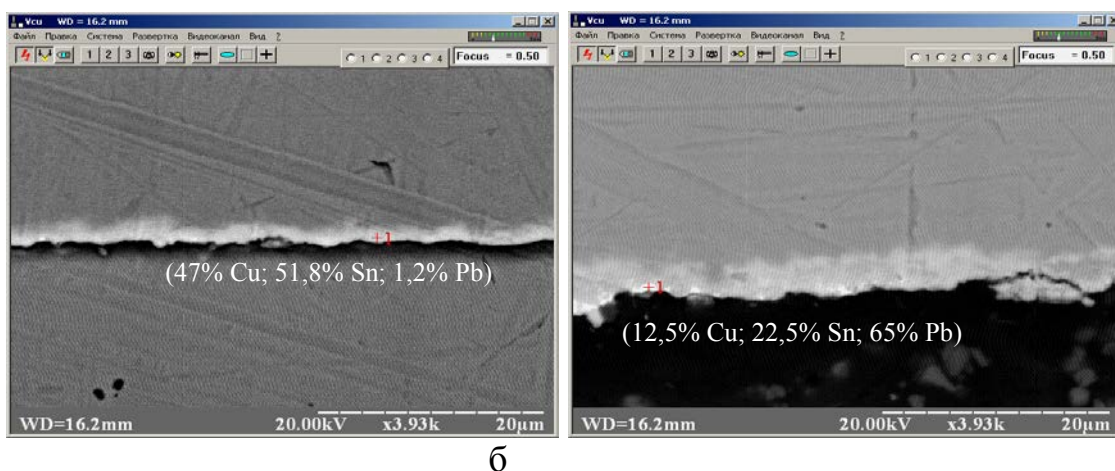


Рис. 4. Фотографії шліфів фрагментів контактних площадок розміром 5x5 мм з покриттям олово-свинець на верхній (а) та на нижній (б).

Структура і склад покриття є також неоднорідними. У верхній частині контактної площадки, де покриття має меншу товщину, міститься в основному мідь та олово (рис.4 а). У нижній частині контактної площадки, де товщина покриття є більшою (рис. 4 б) з'являється більше світлих крапель, які відповідають наявності переважно свинцевмісної фази, яка концентрується на зовнішній поверхні покриття.

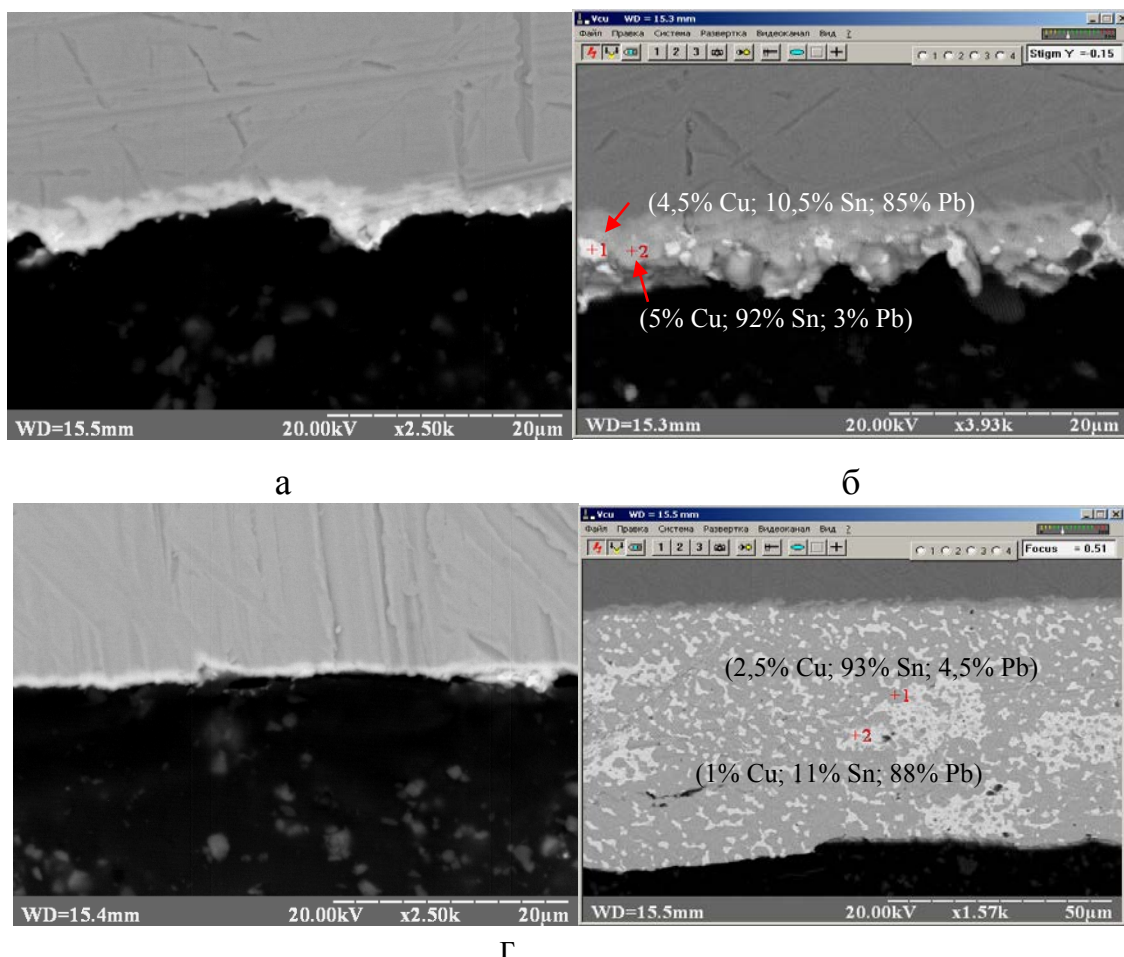


Рис. 5. Фотографії шліфів фрагментів контактних площадок розміром 10x10 мм з покриттям олово-свинець на верхній (а, в) та на нижній (б, г) частинах.

На контактних площадках розміром 10x10 мм товщина покриття варіюється в межах 2 – 80 мкм (рис.5). Товщина покриття 80 мкм відповідає напливу у нижній частині. Як видно з рис.5, чим більшою є товщина покриття, тим більше з'являється збагаченої на свинець фази і тим ця фаза більш рівномірно розподілена у об'ємі покриття.

Отримані результати пояснюються наступним. Значення температур при

нанесенні покриттів зі сплаву олово-свинець (200 °C) і при обдуванні гарячим стисненим повітрям (300 °C) та дані діаграми стану Cu-Pb-Sn (рис.6 а) відповідають умовам утворення інтерметаліда Cu_6Sn_5 , в якому міститься близько 60,5 мас.% Sn та 39,5 мас.% Cu. Визначений склад шару покриття, що прилягає до мідної основи (рис. 2 б та рис. 4 а) є близьким до складу інтерметаліда. Тобто, при нанесенні покриття із розплаву дійсно відбувається хімічна взаємодія мідної основи із розплавленим припоєм, яка може інтенсифікуватись при обдуванні покриття гарячим повітрям. Це призводить до зменшення вмісту олова та збільшення вмісту свинцю у об'ємі розплаву біля поверхні мідної основи. Відповідно до (рис. 6 б) у випадку коли вміст свинцю у сплаві стає більшим за евтектичний, структура сплаву стає неоднорідною. У сплаві з'являється багата на свинець α -фаза із вмістом свинцю близько 80 мас.%, яка буде одразу кристалізуватись на поверхні плати (температура кристалізації близько 300 °C). Це підтверджують отримані у даній роботі дані (рис. 2 – 5). Після кристалізації багатой на свинець α -фази, приповерхневий шар розплаву збіднюється на свинець і може почати викристалізовуватись багата на олово β -фаза.

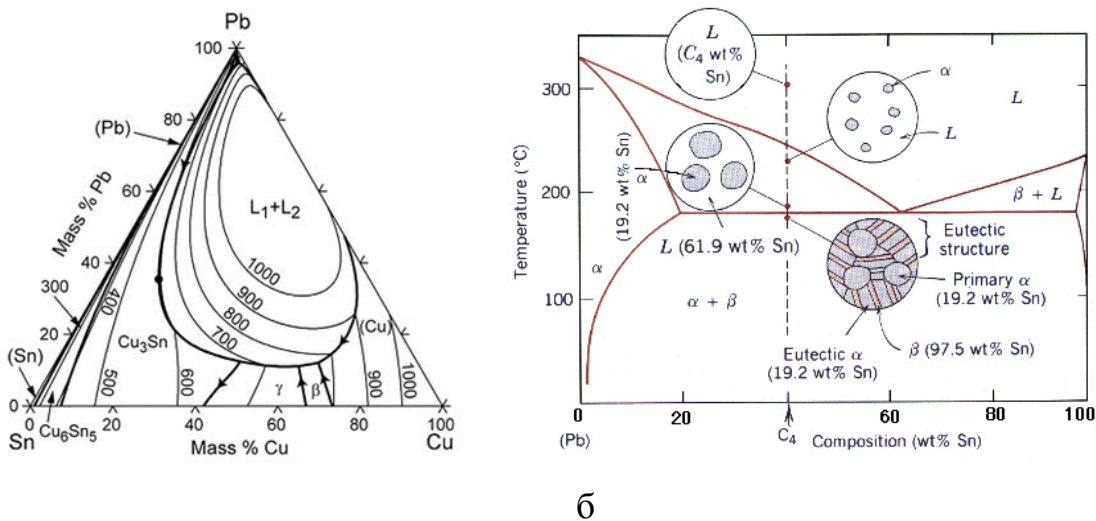


Рис. 6. Діаграми стану системи Cu-Pb-Sn (а) [4] та системи Pb-Sn [5, 6].

Надалі в процесі вилучення заготовки із розплаву (вертикальне витягування), розплавлений сплав під дією власної ваги стікає до нижньої частини контактної площадки, а його надлишок видаляється гарячим повітрям. Таким чином, на

верхній частині контактної площадки покриття являє собою в основному інтерметалід (Cu_6Sn_5) з насиченою на свинець α -фазою на поверхні, що підтверджується рис. 4 а, 5 а та 5 в. На нижній частині контактної площадки накопичується гетерофазний сплав, що містить α -фазу насичену свинцем та β -фазу насичену оловом (рис.5 б, г), що узгоджується з даними рис.6 б.

Відповідно до отриманих даних можна зробити висновок щодо валідації обраних методів для визначення усередненого складу досліджених покриттів. Оскільки структура покриття зі сплаву-олово свинець отриманого із розплаву є неоднорідною, методи XRD та EDX, придатні для визначення кількісного складу лише у певній дуже обмеженій області (область фокусу випромінювання). Точне визначення усередненого складу покриття на всій досліджуваній площині є можливим лише з використанням кількісного хімічного аналізу.

3. Висновки

Показано, що зі збільшенням розміру контактних площадок збільшується перепад товщини покриття зі сплаву олово-свинець, нанесеного «гарячим» способом.

Встановлено, що склад та структура покриттів Sn-Pb є неоднорідними. Шар покриття, що прилягає до мідної основи являє собою інтерметалід орієнтовного складу Cu_6Sn_5 . Основу покриття складають дві фази: α -фаза насичена свинцем та β -фаза насичена оловом. Багатофазний неоднорідний склад покриття може бути зумовлений взаємодією між мідною основою та вихідним матеріалом покриття за температур його нанесення, а також особливостями технологічного процесу.

Література

- [1] А.М. Медведев, Технология производства печатных плат, Техносфера, 2005, 300 с.
- [2] http://www.elinform.ru/articles_68.htm
- [3] Шкундина, С., 2011. Электроника. 2, 150.
- [4] R. Cayumil, [et all], 2014. Waste Management. 34, 1783.
- [5] <https://www.slideshare.net/RakeshSingh125/f-phasediagram>.
- [6] http://sv.rkriz.net/classes/MSE2094_NoteBook/96ClassProj/pics/Pb_Sn.GIF.