
Р а з д е л Ш

ПАЙКА. АДГЕЗИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ. АДГЕЗИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ

УДК 532.6:546.26

В. П. Красовский, Л. Р. Вишняков, Н. А. Красовская, Е. Г. Иванов*

БЕССВИНЦОВЫЕ ПРИПОИ ДЛЯ МЕТАЛЛИЗАЦИИ И ПАЙКИ МЕДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Методом лежащей капли с использованием способа капиллярной очистки расплава проведено изучение смачиваемости меди низкотемпературными припойными расплавами на основе олова. Для металлизации и пайки высокопористых проволочных конструкций из меди использовали припои системы Sn—Ag—Cu, а также сплавы на основе Sn—Bi. Технологический процесс проводили в вакууме или на воздухе, применяя органические флюсы.

Введение

В различных областях техники широко используются медь и ее сплавы. Наряду с компактными материалами из меди нашли применение высокопористые порошковые и сеточные конструкции. Так, например, в капиллярной структуре тепловых труб для интенсивного переноса тепла посредством испарения и конденсации теплоносителя, в токоотводящих системах химических источников тока, а также в системах молниезащиты полимерных композитов (углепластиков) в конструкциях летательных аппаратов в качестве экранирующего каркаса и в других применениях используются высокопористые медные материалы [1—4]. Такие системы, как правило, характеризуются развитыми межфазными поверхностями, высокодисперсным состоянием твердой фазы, наличием в ней полостей, каналов и пространств малого поперечного сечения, часто образующими

* В. П. Красовский — кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича; Л. Р. Вишняков — доктор технических наук, профессор, зав. отделом, там же; Н. А. Красовская — научный сотрудник, там же; Е. Г. Иванов — главный технолог, там же.

© В. П. Красовский, Л. Р. Вишняков, Н. А. Красовская, Е. Г. Иванов, 2008

капилляры. Реализация капиллярного эффекта позволяет регулировать ход, скорость и направление процесса переноса тепловой и электрической энергий и зависит от состояния и свойств границы раздела фаз. Во многих электротехнических и электронных технологических системах применяют металлизацию и пайку. При создании проводящих соединений из пористых медных объектов важное значение имеет характер смачивания металлическим расплавом поверхности твердой фазы. Интенсивность физико-химического взаимодействия определяет степень смачивания, которая характеризуется величиной краевого угла смачивания θ . Для каждой системы при данных внешних условиях равновесный краевой угол имеет определенное значение и, согласно уравнению Юнга [5—7], составляет

$$\sigma_{\text{жг}} \cos \theta = \sigma_{\text{тг}} + \sigma_{\text{тж}}, \quad (1)$$

где $\sigma_{\text{жг}}$, $\sigma_{\text{тг}}$, $\sigma_{\text{тж}}$ — поверхностное натяжение на границах раздела фаз жидкость—газ, твердое—газ, твердое—жидкость соответственно.

Определение величины краевого угла позволяет установить работу адгезии, которая рассчитывается по уравнению Дюпре

$$W_A = \sigma_{\text{тг}} + \sigma_{\text{жг}} - \sigma_{\text{тж}}. \quad (2)$$

Следует отметить, что металлические конструкции обычно плохо смачиваются припойными расплавами. Это объясняется, главным образом, наличием оксидной пленки, которая образуется на поверхности большинства жидких и твердых металлов. Оксидная пленка может иметь как аморфную, так и кристаллическую структуру [8]. Первичная оксидная пленка на меди имеет кристаллическое строение. При окислении металлам свойственна тенденция к сохранению в оксидных пленках атомной структуры металла. При этом чем тоньше оксидная пленка, тем полнее сходство в ориентации кристаллов металла и пленки. При дальнейшем окислении с увеличением толщины пленки в ее структуре происходят превращения, в результате которых образуются обычные оксиды с присущими им параметрами кристаллической решетки и плотностью. При комнатной температуре в атмосфере воздуха окисление металла вначале идет быстро, но при достижении определенной толщины пленки процесс окисления практически заканчивается. Так, при окислении меди приблизительно через 2 ч толщина пленки достигает $24 \cdot 10^{-10}$ м и затем почти не изменяется. Причем вначале образуется оксид меди CuO, который при дальнейшем взаимодействии с медью переходит в закись меди Cu₂O [9]. Оксидная пленка на поверхности меди состоит из очень тонкого наружного слоя оксида меди и толстого, плотного и прочно связанного с металлом внутреннего слоя закиси меди.

Наличие оксидной пленки на поверхности расплава и твердого металла препятствует взаимодействию расплава припоя с металлируемым металлом. Это особенно актуально при металлизации и пайке низкотемпературными припоями. Установлено, что пленку нужно удалять не только с поверхности паяемого (металлируемого) металла, но и с

жидкого припоя. Это достигается применением флюсов, активных газовых сред, вакуума, а также физико-механических способов разрушения оксидной пленки.

В качестве низкотемпературных припоев для пайки неметаллических материалов [10, 11] и металлов [12, 13], в том числе меди и ее сплавов, до последнего времени использовались сплавы на основе свинца. Такие припои обладают высокой жидкотекучестью, обеспечивают вакуумную плотность соединения, являются высокотехнологичными, коррозионно-стойкими, удобными в эксплуатации. Однако на Европейском рынке начиная с июля 2006 г. запрещается применение свинца в припоях для электронного оборудования и многие компании в настоящее время заинтересованы в применении бессвинцовых технологий.

Существуют две основные причины перехода к бессвинцовым технологиям. Первая заключается во вредности свинца, который при попадании в организм человека через дыхательные пути или пищевод накапливается в пищеварительном тракте. Это оказывает вредное воздействие на кровеносную и центральную нервную системы человека. Свинец также вредно влияет на репродуктивную функцию человека. Максимально допустимая концентрация свинца в крови — 130 мг/л. В США эта величина составляет 100 мг/л.

Вторая причина — ужесточение требований к работоспособности паяных узлов, которые эксплуатируются под воздействием больших термических нагрузок. Так, в конструкциях современных автомобилей все больше микросхем размещается в моторном отделении, температура которого может превышать 150 °С. При этом в свинецсодержащем припое типа Sn₆₃Pb₃₇ при циклических термических нагрузках прочностные характеристики ухудшаются уже при температуре 125 °С. Более высокая температура приводит к пластическим деформациям, диффузии, рекристаллизации и росту зерна внутри узла пайки.

Многими мировыми компаниями, в том числе и Украины (ИПМ НАНУ, ИЭС НАНУ), проводятся исследования по разработке бессвинцовых припоев и процессов пайки различных неметаллических материалов и металлов, что позволит заменить применяемые в промышленности припои на основе свинца и оловосвинцовые сплавы. В настоящее время используются следующие основные группы бессвинцовых припоев.

Система Sn—Cu. Медьсодержащие эвтектические припои изначально создавались для пайки печатных плат. Их недостаток — высокая температура плавления и худшие механические свойства по сравнению с другими бессвинцовыми припоями.

Система Sn—Ag. Серебросодержащие припои используются в качестве бессвинцовых припоев уже много лет. Они имеют хорошие механические свойства и лучше паяются, чем медьсодержащие припои. Эти припои также эвтектические, температура плавления — 221 °С. Сравнительные тесты пайки таким типом припоя и обычным припоем, содержащим свинец, показывают значительное преимущество бессвинцового припоя по надежности пайки.

Система Sn—Ag—Cu. Сплав олова, серебра и меди — эвтектический припой. Он использовался задолго до появления припоя Sn—Ag.

Преимущество такого припоя заключается в более низкой температуре плавления (217 °С). Припой марки SAC состава (% (мас.)) 95,5Sn + 3,8Ag + 0,7Cu обладает лучшей надежностью и паяемостью, чем бессвинцовые припои, содержащие только серебро и медь. Добавление в сплав 0,5% (мас.) сурьмы позволило сделать этот тип припоя более технологичным и использовать его в промышленности. Этот припой имеет промышленное название CASTIN.

Система Sn—Ag—Bi (Cu, Ge). Низкая температура плавления такого сплава составляет 200—210 °С и повышает надежность пайки. Этот тип припоев обладает лучшей паяемостью среди бессвинцовых припоев. Добавление Cu и/или Ge улучшает смачиваемость паяемых поверхностей припоем, а также прочность паяного соединения.

Система Sn—Zn—Bi. Этот тип припоев имеет температуру плавления, близкую к эвтектическим припоям, содержащим свинец. Однако наличие Zn осложняет их применение: малое время хранения припойной пасты, необходимость использования активных флюсов, чрезмерное шлакование и окислирование, потенциальные проблемы коррозии при сборке. Использование такого типа припоев рекомендуется для пайки в среде защитного газа.

Качество бессвинцового припоя обычно определяется долей вредных примесей в сплаве, снижающих прочность паяного соединения. Так, например, примесь никеля способствует образованию пустот в паяном соединении, примесь алюминия — тусклости и зернистости, железо увеличивает окалину, излишняя медь снижает смачиваемость, а излишняя сурьма приводит к хрупкости паяного соединения при низких температурах.

Цель настоящего исследования — изучение смачиваемости компактной меди некоторыми важными в практическом отношении бессвинцовыми припоями, сравнение результатов по смачиваемости с припоем ПОС-61, выбор оптимального состава припоя, отработка режимов и условий металлизации и пайки меди.

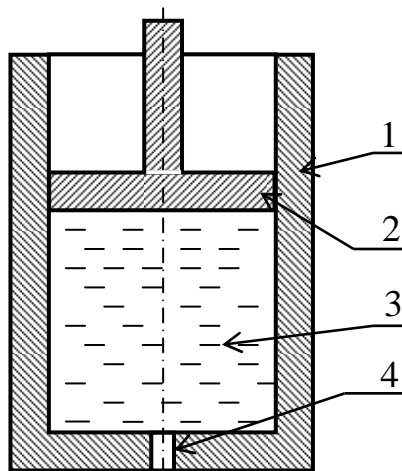
Методика исследований и материалы

Изучение смачивания может быть проведено методом лежащей капли при совместном нагреве припоя и твердого тела. Однако использование этого метода для исследования смачивания твердых тел легкоплавкими расплавами не позволяет получать результаты с хорошей воспроизводимостью из-за присутствия оксидной пленки, которая загрязняет расплав и препятствует формированию симметричной капли при низких температурах. Для удаления такой пленки необходим перегрев расплава до температуры около 700 °С.

Исследование выполняли методом лежащей капли с применением способа капиллярной очистки расплава в процессе эксперимента [14]. Выкапывание расплава через графитовый капилляр с отверстием диаметром до $\sim 10^{-3}$ м позволяло проводить отдельный нагрев капли и подложки, осуществлять капиллярную и термовакуумную очистку расплава и термовакуумную очистку подложки (рис. 1).

Рис. 1. Графитовая капельница для очистки металлического расплава: 1 — толкатель, 2 — капельница, 3 — металлический расплав, 4 — капиллярное отверстие

Fig. 1. Graphite dropper for clearing metal melts: 1 — pusher, 2 — dropper, 3 — metal melt, 4 — capillary aperture



Методика исследования состояла в следующем. Систему (подложку и графитовую капельницу со сплавом) нагревали со скоростью 25 °/мин до температуры 700 °С, выдерживали при этой температуре 10 мин и охлаждали до температуры эксперимента (выдержка при температуре эксперимента 10 мин — время достаточное, чтобы система достигла изостатического состояния). Потом расплав выкапывали через капилляр на подложку, измеряли краевой угол смачивания в необходимом временном интервале. После этого систему нагревали до следующей температуры и выкапывалась новая порция расплава таким образом, чтобы периметр капли изменялся. После исследований система охлаждалась естественным образом, скорость охлаждения в интервале температур 700—300 °С составляла 15 °/мин.

Краевой угол смачивания измеряли по профилю капли на фотопластинке, проводя касательную в точке контакта трех фаз. Если линейные размеры капли лежат в границах $(0,5—1,0) \cdot 10^{-2}$ м, то при увеличении ее изображения в 4—6 раз краевой угол смачивания измеряют по проекции капли на измерительном микроскопе УИМ-21 с точностью $\pm 1^\circ$ в интервале 160—20 град и с точностью $\pm 2^\circ$ в интервале 20—0 град. Исследована смачиваемость меди марки М1 бессвинцовыми расплавами (% (мас.)) олово—8% (мас.) висмута, припоем типа SAC (95,5Sn—3,8Ag—0,7Cu, а также стандартными припоями SAC (Sn—3,2Ag—0,7Cu, O-2 (олово — ~99,95% (мас.)) и для сравнения стандартным припоем ПОС-61 (олово — 61% (мас.), сурьма — $\leq 0,8\%$ (мас.), свинец — остальное). Изучение смачиваемости проводили в вакууме $2 \cdot 10^{-3}$ Па и на воздухе в температурном интервале 250—350 °С. Для исследований использовали металлы с содержанием основного компонента до 99,999% (мас.). Нестандартные припои готовили предварительным плавлением в графитовых тиглях в вакууме при температуре 350 °С. Точность измерения краевого угла смачивания составляла ± 2 град.

Применение метода лежащей капли с использованием способа капиллярной очистки позволило получить температурные и кинетические зависимости краевого угла смачивания с высокой воспроизводимостью результатов.

Результаты исследований и их обсуждение

Результаты исследований представлены на рис. 2—4. Смачиваемость бессвинцовыми припоями в интервале температур 250—350 °С несколько лучше смачиваемости ПОС–61. Краевые углы смачивания лежат в пределах 18—25 град при температуре 350 °С для припоев SAC и Sn—Bi и 27 град для припоя ПОС–61. Только стандартный припой O-2 на основе чистого технического олова с примесями имеет краевой угол смачивания

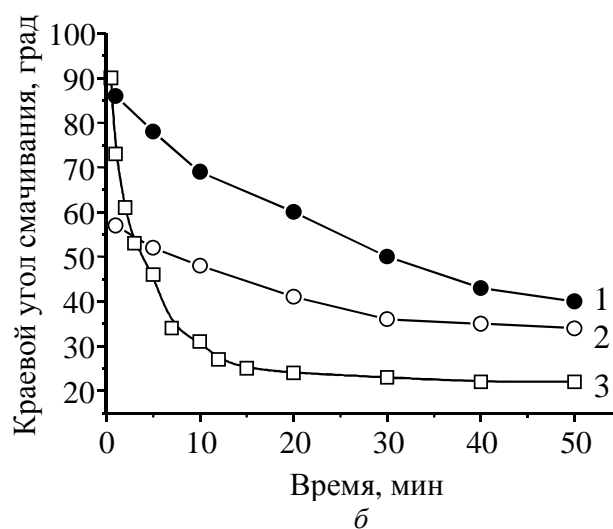
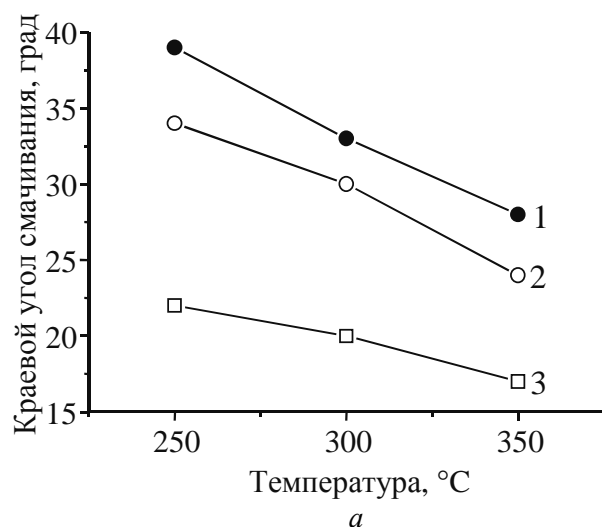


Рис. 2. Смачиваемость меди (а) и ее кинетическая зависимость при температуре 250 °С (б) расплавами ПОС–61 (1), Sn—8% (мас.) Bi (2) и Sn—3,8% (мас.) Ag—0,7% (мас.) Cu (3)

Fig. 2. Wetting Cu (a) and kinetic dependences of wettability at temperature 250 °С (b) of copper by ПОС-61 (1) и Sn—8% (mas.) Bi (2) и Sn—3,8% (mas.) Ag—0,7% (mas.) Cu (3) melts

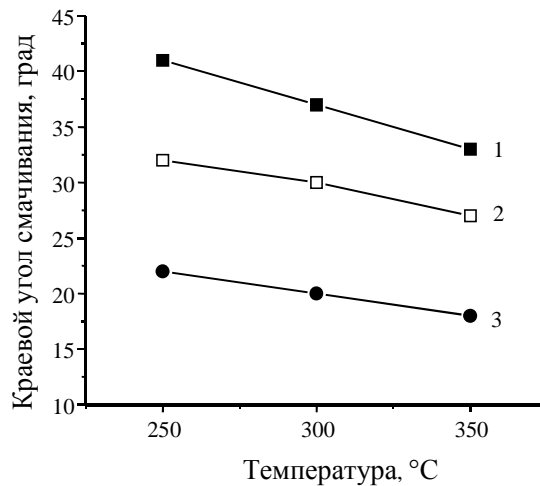


Рис. 3. Смачиваемость меди стандартными припоями: O-2 (99,95% (мас.) Sn) (1), Sn—3,2% (мас.) Ag—0,7% (мас.) Cu (2) и Sn—3,8% (мас.) Ag—0,7% (мас.) Cu, полученным плавлением чистых компонентов (3)

Fig. 3. Wetting of copper by standard solders: O-2 (99,95% (mas.) Sn) (1), Sn—3,2% (mas.) Ag—0,7% (mas.) Cu (2) and Sn—3,8% (mas.) Ag—0,7% (mas.) Cu which was made from pure components (3)

на меди несколько хуже, чем система олово—свинец (порядка 34 град при температуре 350 °C). Скорость растекания стандартных припоев SAC и O-2 по меди выше, чем припой олово—свинец.

Изучали смачиваемость подложек меди, предварительно отожженных в вакууме, расплавами Sn—39% (мас.) Pb и Sn—8% (мас.) Bi при температуре 250 °C в вакууме и на воздухе. В случае исследования смачиваемости на воздухе измерение краевого угла смачивания было затруднено из-за наличия оксидной пленки на припоях. Краевые углы смачивания, оказавшиеся близкими к 90 град, более точно измерить не удалось. На рис. 5, 6 представлены фотографии натуральных образцов после смачивания систем Cu—Sn—Bi и Cu—Sn—Pb в вакууме и на воздухе и профили капель, полученные на фотопластинках. Припой олово—висмут показал хорошие результаты при смачивании меди и может быть рекомендован к использованию вместо стандартного припоя ПОС-61 при пайке медных образцов.

В работе [15] представлены результаты термоциклирования паяных соединений меди, которые были получены с помощью ряда припойных сплавов (% (мас.)) Sn—0,7Cu, Sn—4Ag—0,5Cu и Sn—2,5Ag—0,7Cu—0,5Sb. Термоциклирование проводили по температурному режиму от -40 до +125 °C. Провели 300, 400 и 500 циклов в течение 15 мин, после чего соединения исследовали на наличие трещин. Осмотр образцов после

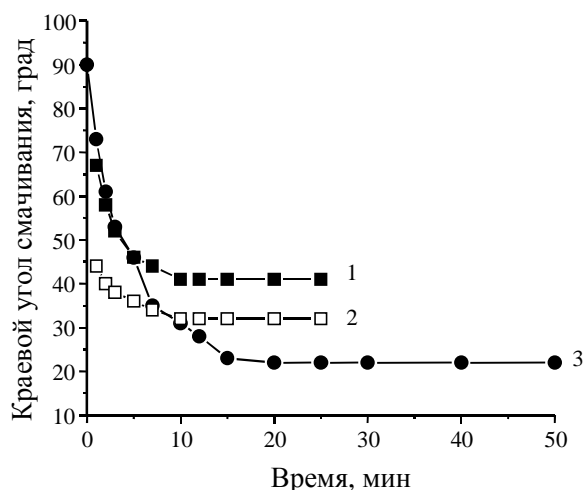


Рис. 4. Кинетическая зависимость смачиваемости меди при температуре 250 °С стандартными припоями О-2 (99,95% (мас.) Sn) (1), типа SAC (Sn—3,2% (мас.) Ag—0,7% (мас.) Cu) (2) и Sn—3,8% (мас.) Ag—0,7% (мас.) Cu, полученным плавлением чистых компонентов (3)

Fig. 4. Wettability kinetic dependences Cu of copper by O-2 (99,95% (mas.) Sn) (1), SAC (Sn—3,2% (mas.) Ag—0,7% (mas.) Cu) (2) and Sn—3,8% (mas.) Ag—0,7% (mas.) Cu which was made from pure components (3)



Рис. 5. Натуральные капли припоев ПОС-61 (а, в) и Sn—8% (мас.) Bi (б, з) после исследования смачиваемости в вакууме (а, б) и на воздухе (в, з)

Fig. 5. Real drops ПОС-61 (а, в) and Sn—8% (mas.) Bi (б, з) after wettability research in vacuum (а, б) and in air (в, з)

испытаний показал, что сплав Sn—Cu имеет некоторые дефекты паяного соединения в результате плохого смачивания, а также трещины после 500 циклов. Необходимо отметить, что сплавы (% (мас.)) Sn—4Ag—0,5Cu и Sn—2,5Ag—0,7Cu—0,5Sb не имели никаких трещин в течение испытания до 500 циклов, так как сплавы Sn—Ag—Cu имеют значительно превосходящее тепловое сопротивление усталости по сравнению с Sn—Cu. Однако сплав Sn—4Ag—0,5Cu показал некоторое изменение в структуре зерна во всем соединении после термоциклирования.



Рис. 6. Профили капель в системах медь—ПОС-61 (а) и медь—олово—висмут (б) при исследовании смачиваемости в вакууме при температуре 250 °С

Fig. 6. Profile drops in systems copper—ПОС-61 (а) and copper—tin—bismuth (б) at wettability research in vacuum at temperature 250 °С

Выводы

Для металлизации и пайки высокопористых порошковых и проволочных конструкций из меди можно использовать бессвинцовые припои типа SAC (Sn—4Ag—0,5Cu) и CASTIN (Sn—2,5Ag—0,7Cu—0,5Sb). Перспективными, на наш взгляд, являются сплавы на основе Sn—Bi, для которых необходимо продолжить исследования, в частности изучить их поведение при термоциклировании до температур –50 °С. При этом технологический процесс можно проводить в вакууме или на воздухе, используя органические флюсы на основе канифоли либо другие.

РЕЗЮМЕ. Методом лежачої краплі з використанням способу капілярного очищення розплаву проведено вивчення смачиваемости міді низькотемпературними припойними розплавами на основі олова. Для металізації і пайки високопористих дротових конструкцій з міді використовували припої системи Sn—Ag—Cu, а також сплави на основі Sn—Bi. Технологічний процес проводили у вакуумі або на повітрі, застосовуючи органічні флюси.

1. Семена М. Г., Косторнов А. Г., Зарипов В. К. и др. Каркасная теплопроводность металловолоконистых фитилей тепловых труб // Инж.-физ. журн. — 1976. — XXXI, № 4. — С. 581—586.
2. Ивановский М. Н., Сорокин В. П., Ягодкин И. В. Физические основы тепловых труб. — М.: Атомиздат, 1978. — 256 с.
3. Вишняков Л. Р., Коханая И. Н., Коханый В. А. Проволочные вязочные сетки для молниезащиты полимерных композиционных материалов // Технологические системы. — 2008. — № 4. — С. 30—33.
4. Эва В., Асакавичюс И., Гайгалис В. Низкотемпературные тепловые трубы. — Вильнюс: МОКСЛАС, 1982. — 185 с.
5. Найдич Ю. В. Контактные явления в металлических расплавах. — К.: Наук. думка, 1972. — 196 с.

6. *Найдич Ю. В.* Пайка неметаллических тугоплавких материалов. Достижения и перспективы // Современное материаловедение. XXI век. — К.: Наук. думка, 1998. — С. 529—562.
7. *Eusthatopolous N., Nicholas M. G., Drevet B.* Wettability at High Temperatures. — Pergamon Materials series, Pergamon, Amsterdam, 1999. — 420 p.
8. *Лоцманов С. Н., Петрунин И. Е.* Пайка металлов. — М.: Машиностроение, 1966. — 252 с.
9. *Эванс Ю. Р.* Коррозия и окисление металлов. Пер. с англ. — М.: Машгиз, 1962.
10. *Найдич Ю. В., Ищук Н. Ф., Журавлев В. С. и др.* Влияние капиллярной очистки припойного расплава свинца на температурную зависимость смачиваемости стекломатериалов с титансодержащими порошковыми покрытиями // Адгезия расплавов и пайка материалов. — 1984. — № 12. — С. 90—91.
11. *Сычев В. С., Журавлев В. С., Касьян Р. М. и др.* Стойкость к коррозии в морской воде металлокварцевых узлов, паянных низкотемпературными припоями // Там же. — 1983. — № 11. — С. 66—69.
12. *Петрунин И. Е.* Физико-химические процессы при пайке. — М.: Высш. школа, 1972. — 280 с.
13. *Гусев О. В., Яковлев Г. А., Чистяков Ю. Д.* Физико-химические аспекты, технология и перспективы применения композиционной пайки полупроводников и металлов припоями на основе свинца // Адгезия расплавов и пайка материалов. — 1982. — № 9. — С. 64—76.
14. *Найдич Ю. В., Чувашов Ю. Н., Ищук Н. Ф., Красовский В. П.* Смачиваемость некоторых неметаллических материалов алюминием // Порошковая металлургия. — 1983. — № 6. — С. 66—68.
15. *Seelig K., Suraski D.* Materials and process considerations for lead-free electronics assembly // AIM

Поступила 20.09.08

Krasovsky V. P., Vishnyakov L. R., Krasovskaya N. A., Ivanov E. G.

Free-lead solders for metallization and brazing of copper materials

The wettability of copper substrate by low temperature solders on basis of tin was studied. The sessile drop method with “capillary purification” method was applied Sn—Ag—Cu solders, and also Sn—Bi alloys for metallization and soldering of high porous copper net construction were used. Technological process out in vacuum or on air, using organic fluxes should be carried out.