

UDK: 669...5:621.791.3:669.22./872/.6(045)=861

ORIGINALNI NAUČNI RAD

Oblast: Materijali

EKOLOŠKI BEZOLOVNI LEM Ag-In-Sn

ECOLOGICAL LEAD-FREE SOLDER Ag-In-Sn

Aleksandra Milosavljević¹, Ana Kostov¹, Radiša Todorović¹

¹Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor

E-mail: aleksandra.milosavljevic@irmbor.co.rs

ana.kostov@irmbor.co.rs

Izvod

Iako su direktive Evropske Unije o zaštiti životne sredine, kao WEEE i RoHS direktive, sprovedene još u 2003. godini, olovni lemovi se još uvek upotrebljavaju u Srbiji. U cilju poštovanja evropskih i svetskih direktiva i zakona, neophodno je da se smanji količina toksičnih elemenata i da se uspostavi proizvodnja lemova bez olova i kadmijuma. U ovom radu je predstavljena bezolovna legura koja se koristi za proizvodnju ekoloških lemova sa različitim aplikacijama.

Ključne reči: ekološki bezolovni lem, srebro, indijum, kalaj

Abstract

Although the European Union's directive about environment protection as WEEE and RoHS have been carried out in 2003, lead solders are still in used in Serbia. In the aim to respect the European and world directives and laws, it is necessary to reduce a quantity of toxic element and to establish lead and cadmium free solders in production. In this paper it was presented lead-free alloy, which are used for ecological solders manufacturing and various applications.

Keywords: ecological lead-free solder, silver, indium, tin

1. UVOD

Svetska elektronska industrija koristi velike količine lemova na bazi olova. Međutim zbog svoje toksičnosti olovo predstavlja veliku pretnju životnoj sredini. Početkom dvadeset prvog veka, Kongres SAD-a je pokrenuo inicijativu da se olovo zameni drugim, manje štetnim metalima [1]. U Evropi i Japanu ova ideja je ne samo prihvaćena, nego i proširena. Prema WEEE direktivi, u Evropi iz upotrebe do 2010. godine treba izbaciti olovo, kadmijum, šestovalenti hrom i neke organske toksične supstance [1].

Iz tog razloga, u projektu koje finansira Evropska Unija u okviru IPA programa prekogranične saradnje Rumunija–Republika Srbija [2], se pristupilo razvoju novih ekoloških lemnih materijala koji ne sadrže toksične elemente i istovremeno ispunjavaju mnogobrojne uslove u pogledu mehaničkih i električnih osobina, korozione postojanosti i ekonomske isplativosti.

Obzirom da je cilj pronalaženja optimalne zamene za lemове koji sadrže olovo i kadmijum, proizvedeni ekološki lemovi moraju biti po osobinama slični standardnim lemovima, uz što manja odstupanja i odgovarajuću ekonomsku isplativost.

U ovom radu prikazan je osvojeni novi ekološki lemn materijal AgInSn, čije će karakteristike biti izložene u daljem tekstu.

2. PROBLEMATIKA I STANJE U OBLASTI RAZVOJA BEZOLOVNIH LEMOVA

Jedan od aktuelnih svetskih trendova poslednjih godina je tzv. lead-free pokret, obzirom na važeće zakonske regulative (WEEE, RoHS i sl.) koje se odnose na ograničene koncentracije toksičnih elemenata [1]. Među tim elementima čiji sadržaj treba ograničiti na minimalno dozvoljene koncentracije, nalazi se i olovo, koje je u širokoj upotrebi u industriji, posebno elektronskoj kao sastavni deo lemova [3]. Iz tih razloga neophodno je pronaći alternativu već postojećim lemovima na bazi olova i kalaja, koja će obuhvatiti zadovoljavajuću kombinaciju elemenata u vidu novog ekološkog lema. Takvi novi ekološki lemovi treba da pored ekološkog aspekta zadovolje i niz drugih osobina koje su od nepobitne važnosti za primenu u praksi, kao i ekonomsku isplativost.

Najširu primenu u oblasti niskotopivih lemova ima olovno-kalajni lem, prvenstveno zbog niske temperature topljenja, kvašljivosti, pouzdanosti i ekonomske isplativosti. Iz tih razloga veoma je teško odabrati adekvatnu zamenu, tj. leguru koja će u potpunosti moći da zameni ovaj standardni lem i da pri tom ima odgovarajuće osobine.

Naime, veliki broj bezolovnih legura (od kojih su neke patentirane) nalazi primenu u određenim oblastima elektronske industrije, ali uz izvesna ograničenja: visoka cena u odnosu na standardni lem, visoka temperatura topljenja, što povlači izvesne promene sadašnje tehnologije ili nedovoljna pouzdanost lema. Ono što se sa sigurnošću može tvrditi jeste da primenu nalaze kalajni lemovi sa dodatkom srebra, bakra, indijuma, zlata, itd. [4]

Bezolovne legure koje se u svetu najviše primenjuju su legure koja nalaze primenu u elektronici je Sn-In-Ag [5]. Najpoznatija od tih legura je Indalloy 227 (Sn77,2In20Ag2,8). Prema ispitivanjima Indium Corporation of America, Delphi

Delco Electronic Systems i drugih, kao moguće rešenje navode se legure sastava Sn(71,5–91,9)In(4,8–25,9)Ag(2,6–3,3), sa ili bez dodatka četvrtog elementa [5].

U oblasti niskotopivih lemova, od posebnog interesa su i lemovi na bazi kalaja sa dodatkom indijuma, srebra, bakra, i dr., pri čemu je posebna pažnja usmerena na što niži sadržaj indijuma u leguri sa aspekta ekonomske isplativosti, a sa druge strane dovoljno visok kako bi snizio tačku topljenja.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

U okviru novih lemnih bezolovnih legura, u okviru istraživanja niskotopivih bezolovnih lemova u okviru projekta [2] od selektovane Ag-In-Sn legure čiji je sadržaj kalaja iznad 50%, a indijuma 10 do 30%, izabrani su sledeći sastavi legura dati u tabeli 1.

Tabela 1. Sastavi odabranih Ag-In-Sn legura

| Legura | X_i | | | % at | | | % mas | | |
|--------|-------|------|------|------|----|----|-------|-------|-------|
| | Sn | In | Ag | Sn | In | Ag | Sn | In | Ag |
| L1 | 0,5 | 0,35 | 0,15 | 50 | 35 | 15 | 51,29 | 34,73 | 13,98 |
| L2 | 0,6 | 0,28 | 0,12 | 60 | 28 | 12 | 61,23 | 27,64 | 11,13 |
| L3 | 0,7 | 0,21 | 0,09 | 70 | 21 | 9 | 71,07 | 20,63 | 8,30 |
| L4 | 0,8 | 0,14 | 0,06 | 80 | 14 | 6 | 80,81 | 13,68 | 5,51 |
| L5 | 0,9 | 0,07 | 0,03 | 90 | 7 | 3 | 90,45 | 6,81 | 2,74 |

Tehnologija proizvodnje odabranog lema obuhvatila je sledeće faze: izradu predlegura, konstrukciju određene dimenzije profila, analizu potrebnih parametara livenja i definisanje adekvatnih tehnoloških rešenja, definisanje pokrivnih sredstava i dinamike legiranja, definisanje minimalno potrebne količine livene žice za proces plastične deformacije, poluindustrijski eksperiment, ispitivanje izlivenih ingota i profila (hemijska, metalografska, mehanička, fizička i tehnološka), definisanje termomehaničkog režima plastične deformacije i izbor mašina, ispitivanje gotovih proizvoda, analizu rezultata i ponavljanje eksperimenata sa eventualnom korekcijom uočenih nedostataka.

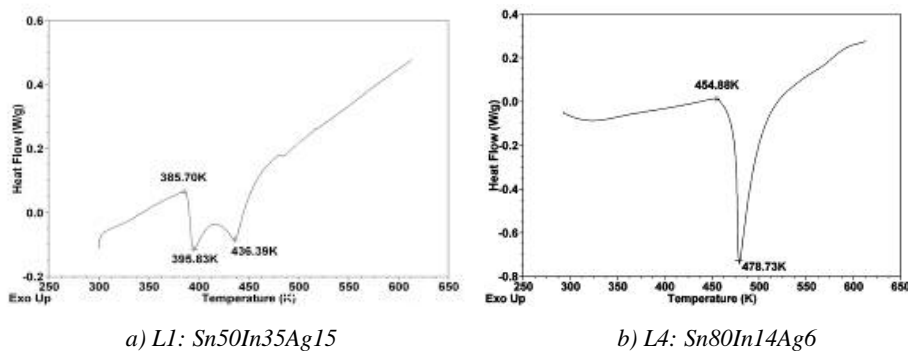
Predlegure odabranih sastava izrađene su od čistih metala (99,99%), pretapanjem u elektrootpornoj peći. Uzorci legure zadatog sastava su potom pravljene topljenjem predlegura u indukcionoj peći, u atmosferi vazduha, do 873 K. Dobijeni uzorci su zatim žareni na temperaturi 473 K sat vremena i hlađeni sa žarnom peći pri brzini hlađenja od 5 K/min. U cilju zaštite od oksidacije u svim slučajevima korišćena je pokrivka od ćumura.

Pripremljeni uzorci selektovanih sastava legura podvrgnuti su termijskim, strukturnim, mehaničkim i električnim ispitivanjima.

DSC analizom u cilju određivanja karakterističnih temperatura faznih transformacija (Tabela 2.) podvrgnute su sve odabrane legure. DSC snimci legura L1 i L3 prikazani su na slici 1.

Tabela 2. Karakteristične temperature za ispitivane Ag-In-Sn legure

| Legura | Temperatura, K | |
|--------|------------------------------|---------------|
| | Početak fazne transformacije | Maksimum pika |
| L1 | 386 | 396 i 436 |
| L2 | 386 | 393 i 455 |
| L3 | 428 | 465 |
| L4 | 455 | 479 |
| L5 | 470 | 489 |



a) L1: Sn50In35Ag15

b) L4: Sn80In14Ag6

Sl. 1. DSC krive Ag-In-Sn legura

Na osnovu prikazanih rezultata jasno se može videti da postoji razlika između legura sa višim sadržajem indijuma i legura sa nižim i to ne samo u odnosu na tačku topljenja. Generalno, što je veći sadržaj indijuma u leguri, to je niža tačka topljenja. Međutim, kao što se vidi na slici 1a), kod legura sa $\text{In} > 27\%$, endotermni pik ima dva maksimuma, što je uslovljeno prisustvom niskotopivih In-Sn jedinjenja u strukturi legure.

Mikrostruktura uzoraka određena je korišćenjem optičke mikroskopije i SEM-EDX analize, pri čemu su uzorci pripremljeni na standardni način, ispolirani i nagriženi. Mikrostruktura Ag-In-Sn legura karakteriše se kalajnom osnovom u koju su uloženi primarni kristali čvrstog rastvora bogatog na Ag i In. Upoređujući snimke ispitivanih Ag-In-Sn legura primećuje se razlika u tamnim konstituentima, što je posledica različitih koncentracija indijuma (slika 2).

Na slici 3 su predstavljeni rezultati optičke mikroskopije, dok su na slici 4 i u tabeli 3 prikazani rezultati SEM-EDX analize, na osnovu kojih se zaključuje da je osnova rastvor bogat na kalaju (tačke 2 i 3), uz prisustvo faze bogate srebrom i indijumom (tačke 1 i 4).

Ekperimentalno dobijeni rezultati u saglasnosti su sa optimiziranim vrednostima dobijenih korišćenjem pandat softvera (slika 5).

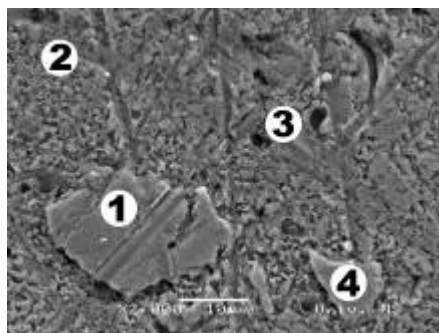


a) Legura L1: Sn50In35Ag15
uvećanje 200x



b) Legura L3: Sn70In21Ag9
uvećanje 125x

Sl. 3. Mikrostruktura Ag-In-Sn legura

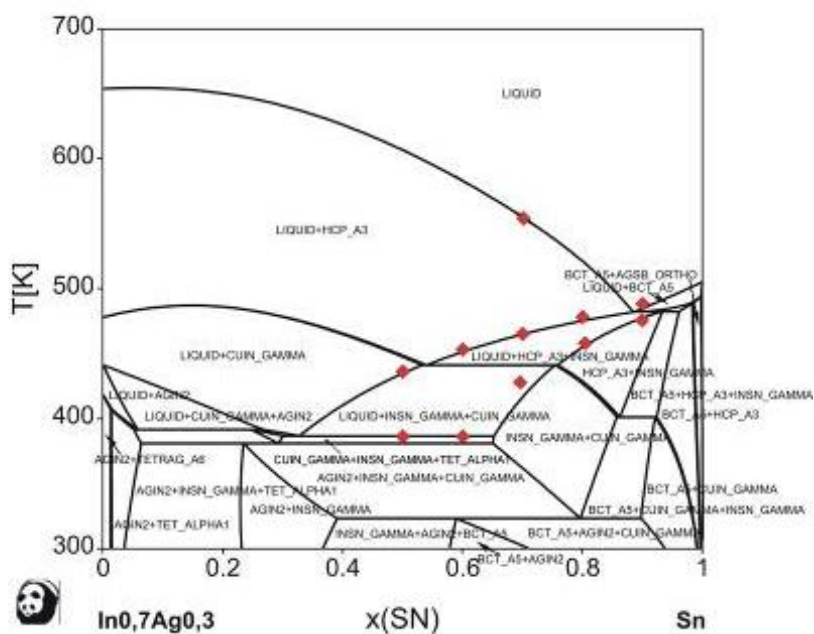


Sl. 4. SEM snimak legure L4 Sn80In14Ag6

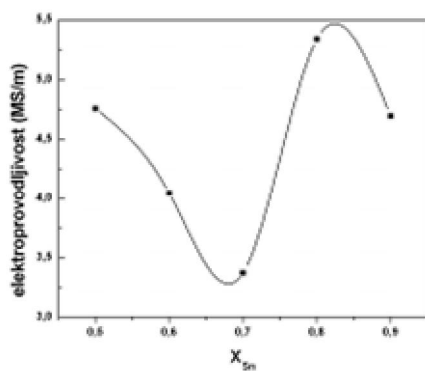
Tabela 3. Raspodela faza (EDX) u leguri L4 Sn80In14Ag6

| Spektar | mas%Ag | mas%In | mas%Sn |
|---------|--------|--------|--------|
| 1 | 69,58 | 30,42 | |
| 2 | | 14,49 | 85,51 |
| 3 | | 14,62 | 85,38 |
| 4 | 37,37 | 23,04 | 39,59 |

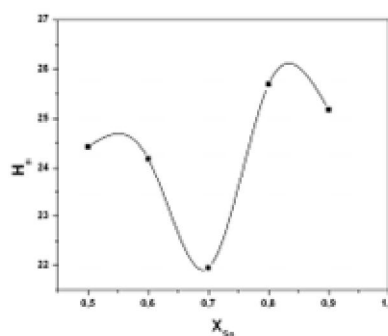
Na osnovu izmerenih vrednosti za elektroprovodljivost i mikrotvrdoću ispitivanih uzoraka, formirani su dijagrami zavisnosti ovih veličina od sastava, što se može videti na slikama 6 i 7. Zavisnosti su gotovo identične jer su uslovljene promenom u strukturi legura, tj. pojavom intermetalnog AgIn₂ jedinjenja.



Sl. 5. Vertikalni presek sistema Ag-In-Sn pri konstantnom molskom odnosu $\text{In:Ag} = 7:3$ u poređenju sa eksperimentalnim vrednostima dobijenih DSC metodom



Sl. 6. Elektroprovodljivost Ag-In-Sn legura u zavisnosti od sadržaja Sn u leguri



Sl. 7. Mikrotvrdoća Ag-In-Sn legura u zavisnosti od sadržaja Sn u leguri

4. ZAKLJUČAK

Prikazani rezultat – novi lemn materijal na bazi indijuma, srebra i kalaja, tipa od značaja je u proširenju asortimana ekoloških bezolovnih lemova, koji mogu biti konkurentni ne samo na domaćem, već i na svetskom tržištu.

Kao najbitniji aspekt izdvaja se ekološki, obzirom da ispitivana lemn legura ne sadrži toksične elemente za razliku od lemova koji su kod nas u širokoj upotrebi. Navedena legura je u odnosu na olovne lemове svakako skuplja, ali se njena viša cena može opravdati potrebom za postizanjem odgovarajućih osobina, a i uskladu je sa novim zakonskim regulativama koje su na snagu stupile u Evropskoj Uniji 1. jula 2008. godine.

Sa stanovišta praktične primene, jedan od najbitnijih faktora je temperatura topljenja, jer određuje maksimalnu dozvoljenu temperaturu kojoj proizvod može biti izložen, a što utiče i na mikrostrukturu lemnog spoja, debljinu intermetalnog sloja i broj prisutnih intermetalnih faza.

Takođe, važni faktor sa gledišta optimalnog hemijskog sastava prikazane lemne legure i njene ekonomske isplativosti, jeste i količina prisutnog indijuma u leguri, koja je dovoljno visoka kako bi obezbedilo sniženje tačke topljenja legure, ali i dovoljno niska kako ne bi došlo do pojave tzv. parcijalnog topljenja legure, što je nepoželjno u praksi.

ZAHVALNOST

Autori se zahvaljuju na finansijskoj podršci IPA programu prekogranične saradnje Rumunija–Republika Srbija u okviru projekta: Promocija novih ekoloških legura za lemljenje, na bazi obojenih metala iz ruda Rumunsko-Srpske prekogranične oblasti – ECOSOLDER, MIS ETC Code:1409.

LITERATURA

- [1] Official Journal of the European Union, Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment, p.24.
- [2] Romania-Republic of Serbia IPA Cross-Border Cooperation Programme, Project title: Promoting new ecologic filler alloys for soldering, based on the non-ferrous ore of the Romanian-Serbian cross border area – ECOSOLDER, MIS ETC Code: 1409, 2013-2014.

- [3] Information on <http://www.dtsc.ca.gov/HazardousWaste/EWaste>
- [4] A. Milosavljevic, Thermodynamic Investigation and Structural Characterization of Alloys in Ag-In-Sn Ternary System, Master Thesis, University of Belgrade, Technical Faculty Bor, Serbia, (2006).
- [5] H. S. Liu, C. I. Liu, C. Wang, Z. P. Jin and K. Ishida, J. Electron. Mater., 32 (2003) 81.