

Irodalom

- [1] Gácsi Zoltán, Simon Andrea, Pázmán Judit: Fémkompozitok, Miskolci Egyetem, 2011, ISBN 978-963-661-979-4
- [2] Omid Ghaderi, Mohammad Reza Toroghinejad, Abbas Najafizadeh: Investigation of microstructure and mechanical properties of Cu–SiC_p composite produced by continual annealing and rollbonding process, Materials Science & Engineering A 565 (2013) 243–249.
- [3] K. U. Kainer: Metal Matrix Composites. Custom-Made Materials for Automotive and Aerospace Engineering, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2006
- [4] K. K. Gan, N. Chen, Y. Wang and M. Y. Gu: SiC/Cu composites with tungsten coating prepared by powder metallurgy, Materials Science and Technology 2007 VOL 23 NO 1 119–122.
- [5] N. Chawla, K. K. Chawla: Metal Matrix Composites, Springer, 2006, ISBN 0-387-23306-7
- [6] D. Bozic, J. Stasic, B. Dimcic, M. Vilotijevic, V. Rajkovic: Multiple strengthening mechanisms in nanoparticle-reinforced copper matrix composites, Bull. Mater. Sci., Vol. 34, No. 2, April 2011, pp. 217–226.
- [7] P. Yih, D. D. L. Chung: Titanium diboride copper-matrix composites, Journal of Materials Science 32 (1997) 1703–1709.
- [8] Yongzhong Zhan, Guoding Zhang: The effect of interfacial modifying on the mechanical and wear properties of SiC_p/Cu composites, Materials Letters 57 (2003) 4583–4591.
- [9] Y. Hong, X. Chen, W. Wang, Y. Wu: Microstructure and properties of SiC particles reinforced copper based alloy composite; Modern Physics Letters B, Vol. 27. No. 19. 1341025 (7 pages) (2013)
- [10] F. Z. Dai, J. Z. Lu, Y. K. Zhang, D. P. Wen, L. Zhang, K. Y. Luo, X. J. Xu, L. Cai: Effect of submicron SiC particle on friction and wear properties of copper matrix composites under oil-lubricated condition; Advanced Composite Materials, Vol. 22. No. 3. pp. 191–202. (2013)
- [11] P. K. Deshpande, R.Y. Lin: Wear resistance of WC particle reinforced copper matrix composites and the effect of porosity, Materials Science and Engineering A 418 (2006) 137–145.
- [12] K. Raza, F. A. Khalid: Optimization of sintering parameters for diamond-copper composites in conventional sintering and their thermal conductivity; Journal of Alloys and Compounds, Vol. 615. pp. 111–118. (2014)
- [13] J. Dutkiewicz, P. Ozga, W. Maziarz, J. Pstrus, B. Kania, P. Bobrowski, J. Stolarska: Microstructure and properties of bulk copper matrix composites strengthened with various kinds of graphene nanoplatelets; Materials Science and Engineering A, (2015) Vol. 628. pp. 124–134.
- [14] H. Zhang, M. Chao, H. Zhang, A. Tang, B. Ren, X. He: Microstructure and thermal properties of copper matrix composites reinforced by chromium-coated discontinuous graphite fibers; Applied Thermal Engineering, Vol. 73. pp. 739–744. (2014)
- [15] S. M. Uddin, T. Mahmud, C. Wolf, C. Glanz, I. Kolaric, C. Volkmer, H. Höller, U. Wienecke, S. Roth, H. Fecht: Effect of size and shape of metal particles to improve hardness and electrical properties of carbon nanotube reinforced copper and copper alloy composites; Composites Science and Technology, Vol. 70. pp. 2253–2257. (2010)
- [16] L. Liu, Y. Tang, H. Zhao, J. Zhu, W. Hu: Fabrication and properties of short carbon fibers reinforced copper matrix composites; Journal of Material Science, Vol. 43. pp. 974–979. (2008)
- [17] M. Mikula, M. Lach, J. S. Kowalski: Copper Matrix Composites reinforced with volcanic tuff; Metalurgija Vol. 54. No.1. pp. 143-146 (2015)

GYÖKÉR ZOLTÁN – TERJÉK ANDREA – GYENES ANETT – GÁCSI ZOLTÁN

Az ezüst és a réz hatása az Sn-Ag-Cu forrasztóanyagok szövetszerkezetére és mechanikai tulajdonságaira

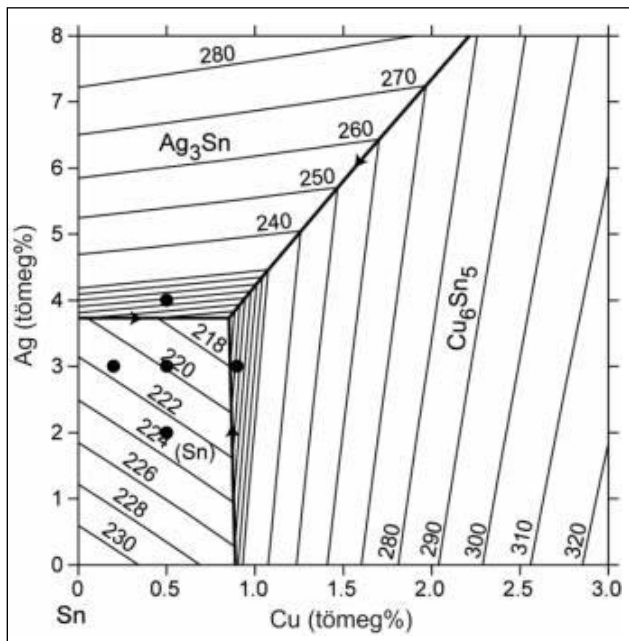
Az ólommentes átállást követően a forgalomban lévő alternatív forrasztóanyagok közül az Sn-Ag-Cu- (SAC-) ötvözetek bizonyultak a legmegfelelőbbnek az ólomtartalmú forrasztóanyagok kiváltása szempontjából. Az egyik legelterjedtebb SAC-ötvözet 3 tömeg% ezüstöt és 0,5 tömeg% rézet tartalmazó SAC305 jelű forrasztóanyag. Kutatómunkánk során öt különböző összetételű forrasztóanyagon keresztül vizsgáltuk az ezüst és a réz hatását az Sn-Ag-Cu ólommentes forrasztóanyagok szövetszerkezetére és mechanikai tulajdonságaira. Az ötvözők szövetszerkezetre gyakorolt hatásainak leírásához fény- és elektronmikroszkópos vizsgálatot, valamint mikroszondás analízist alkalmaztunk, továbbá a mechanikai tulajdonságok ($R_{p0,2}$, R_m , HV, nyúlás) meghatározásához szakítóvizsgálatot és keménységmérést végeztünk.

1. Bevezetés

Manapság egyre nagyobb figyelem összpontosul az ólommentes forrasztóanyagokra, hiszen az Európai Unió

több rendeletet is hozott annak érdekében, hogy a veszélyes anyagok használatát csökkentsék, illetve megszüntessék az iparban. Ilyen rendeletek az RoHS (Restriction of Hazardous

Substances) és a WEEE (Waste Electrical and Electronic Equipment) direktívák. Az előbbi rendelet az elektronikai iparban előállított termékekben felhasznált veszélyes anyagok, mint a higany-, a kadmium-, a krómszarmazékok és az ólom, valamint az elektronikai készülékekből származó hulladék mennyiségi korlátozásaira irányul. Ezek közül kivételt képeznek a nagy olvadáspontú forrasztóanyagok, mivel ezeknek nincs megfelelő ólommentes alternatívájuk. Az utóbbi rendelet az újrahasznosítással hozható kapcsolatba, melynek célkitűzése, hogy az elektromos és az elektronikus eszközökből keletkező hulladék mennyiségét minimalizálják, és ezeket újra



■ 1. ábra. Az Sn-Ag-Cu háromalkotós egyensúlyi fázisdiagram Sn-felőli részlete [6] a vizsgált ötvözetek jelölésével

felhasználhatóvá tegyék. Továbbá csökkenteni igyekeznek a viszonylag olcsóbb eljárások és a kidobott eszközök környezetkárosító hatását [1].

Az autóiparban kiemelkedően fontos a forraszkötések megbízhatósága, hiszen emberéletek múlhatnak rajta. Ebből következően számos kutatómunka folyik az ólomtartalmú forraszanyagok kiváltásával kapcsolatban, melynek eléréséhez többféle ötvözőt is kipróbáltak. A forgalomban lévő ólommentes forraszanyagok ónt, rezet, ezüstöt, bizmutot, indiumot, cinket, antimont és nyomokban más fémeket is tartalmazhatnak. Az ólomot mint ötvözőt tökéletesen még nem sikerült kiváltani, ezért az ólommentes forraszanyagok bizonyos tulajdonságokban eltérnek az ólomtartalmú ötvözetektől. Jelentős hátrányuk, hogy az ólomot kiváltó elemek sokkal drágábbak, valamint az ötvözeteknek nagyobb az olvadáspontjuk, amely nagymértékben megnöveli az előállítás és a felhasználás költségét. Az alternatív ötvözők közül a két legelterjedtebb elem az ezüst és a réz [2].

Ezüst hozzáadásával a forraszanyag jobb nedvesítőképességet mutat az ezüstöt nem tartalmazó ötvözetekhez képest, így széleskörű a felhasználhatósága. Továbbá csökkenti az ötvözet olvadáspontját, és szemcsefinomító hatása is van, valamint megnöveli a termikus kifradási

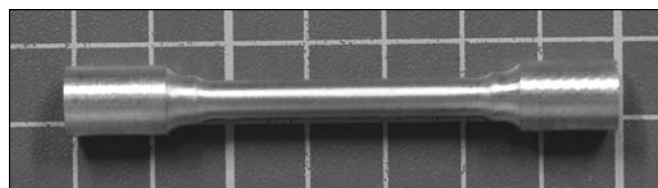
forraszanyagoknak, ami azt jelenti, hogy mechanikai sok hatására könnyebben tönkremehet az anyag [3]. A réz ötvözőként szintén csökkenti a forraszanyag olvadáspontját, emellett növeli a keménységét, a szilárdságát és a rugalmassági modulusát is. Továbbá szintén javítja a nedvesíthetőséget, valamint a hőszokkal szembeni ellenálló képességet [4].

Az elsődleges ólomtartalmú forraszanyagokat helyettesítő ötvözetrendszer az Sn-Ag-Cu (ún. SAC) háromalkotós rendszer, melynek ötvözetek közül a SAC305 jelű forraszanyag az egyik legelterjedtebb. A SAC jelölés után lévő számok sorrendjüknek megfelelően az ónt (Sn), az ezüst (Ag) és a réz (Cu) ötvözők mennyiségi arányát jelentik, tehát ez az ötvözet 3 tömeg% ezüstöt és 0,5 tömeg% rezet tartalmaz [5].

Az 1. ábra az Sn-Ag-Cu háromalkotós egyensúlyi fázisdiagram Sn-felőli részletét mutatja [6], amelyen fekete pontokkal jelöltük az általunk vizsgált ötvözeteket (1. táblázat). Az Sn-Ag-Cu fázisdiagramon látható, hogy a β -Sn szilárd oldat két intermetallikus vegyülettel tart egyensúlyt, melyek az Ag_3Sn és a Cu_6Sn_5 fázisok. $217^\circ C$ -on 3,7 tömeg% Ag- és 0,85 tömeg% Cu-tartalomnál (β -Sn+ Ag_3Sn + Cu_6Sn_5) ternér eutektikum keletkezik. A ternér eutektikus összetétellel kapcsolatban megjegyzendő, hogy kü-

1. táblázat. A vizsgált ötvözetek névleges összetétele

Ötvözet	Kémiai összetétel, tömeg%		
	Sn	Ag	Cu
SAC305	96,5	3	0,5
SAC302	96,8	3	0,2
SAC309	96,1	3	0,9
SAC205	97,5	2	0,5
SAC405	95,5	4	0,5



■ 2. ábra. A kimunkált szakítópróbatestről készült fotó

határát. A kompressziós modulusa viszont rosszabb az ezüsttartalmú

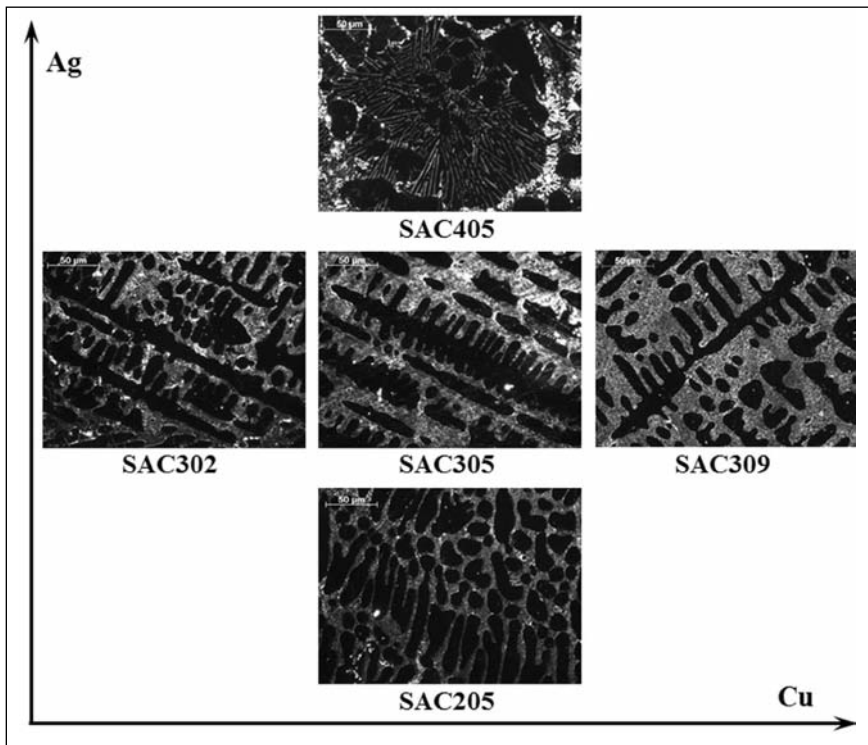
lőnböző értékeket találhatunk az egyes szakirodalmakban (pl. 3,6 tömeg% Ag; 0,96 tömeg% Cu [7]).

Kutatómunkánk során öt különböző összetételű Sn-Ag-Cu ólommentes forraszótvözet szövetszerkezeti és mechanikai tulajdonságait vizsgáltuk, különös tekintettel az Ag- és a Cu-tartalom változásának hatásaira. Továbbá cikkünkben kitérünk a szövetszerkezetben bekövetkező változások és a mechanikai tulajdonságok kapcsolatára is.

2. A vizsgálatok ismertetése

A vizsgálatokhoz szükséges forraszótvözetek – melyeket a Henkel Magyarország Kft. biztosított a számunkra – tömbi formában álltak a rendelkezésünkre. Az alapanyag feldarabolását követően kerámiatégelybe raktuk azokat, majd $400^\circ C$ -os kemencébe helyeztük. 20 perc hőntartást követően az olvadékot egy $200^\circ C$ -ra előmelegített acélkokillába öntöttük. A forraszanyag megszilárdulása után a kokillát szétszedtük és eltávolítottuk a hengeres próbatestet, amely a továbbiakban levegőn hűlt [8]. A szakítóvizsgálatokhoz ötvözetenként 5-5 szakítópálcát öntöttünk.

A szövetszerkezet-vizsgálatokat az öntött szerkezetű hengeres próbatestek keresztcsiszolatain végeztük el, melyhez Zeiss AxioVision Imager m1M típusú fénymikroszkópot és Zeiss EVO MA10 típusú pásztázó elektronmikroszkópot (SEM), illetve EDAX típusú mikroszondát használtunk.



■ 3. ábra. Az ezüst és a réz hatása az Sn-Ag-Cu forrasanyagok szövetszerkezetére

A mikroszkópos vizsgálatokhoz szükséges csiszolatokat több lépésben készítettük elő. A vizes csiszolást (P240, P320, P500, P800, P1200, P2000, P2400 csiszolópapíron) kétféle polírozás követte, először MD Mol és

MD Nap típusú posztókon Lubricant Blue folyadékkal, majd 0,02 μm -es SiO_2 -részecskéket tartalmazó kolloiddal [8]. A fénymikroszkópos vizsgálatok elvégzését követően a SEM-vizsgálatokhoz további maratásra volt

szükség, amelyhez a darabokat 38%-os HF gőzében 30 másodpercig marattuk.

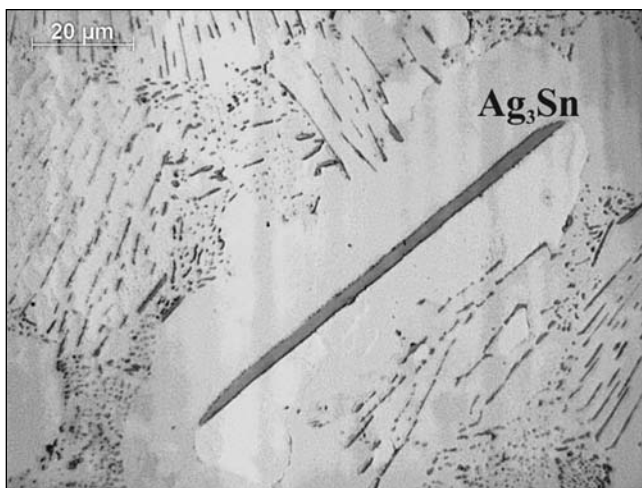
A leöntött hengeres mintákból a DIN EN 50125 szabványnak megfelelő 5 mm átmérőjű szakítópróbatesteket munkáltattunk ki (2. ábra). Minden ötvözet esetén 5-5 minta szakítóvizsgálatára került sor Instron 5982 típusú, 10 tonnás, padlótelepítésű univerzális anyagvizsgáló berendezéssel. A szakítások szobahőmérsékleten, 3 mm/perc szakítási sebességgel történtek, mely 10^{-3} s^{-1} alakváltozási sebességnek felelt meg. A nyúlást 25 mm jeltávon mértük.

A szövetszerkezet-vizsgálathoz használt mintákon Vickers (HV) keménységméréseket is végeztünk, 0,3 kg terhelőerőt és 10 s terhelési időt alkalmazva. A vizsgálathoz Instron Tucon 2100 B keménységmérő berendezést használtunk. Minden minta esetén 10 párhuzamos mérést végeztünk.

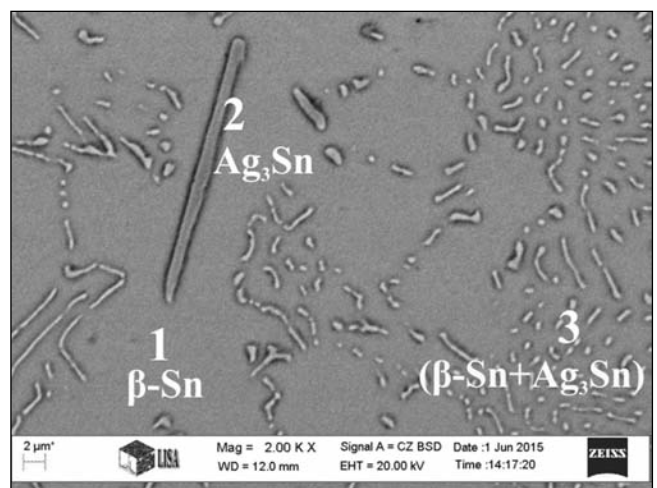
3. Eredmények

3.1. Az ezüst és a réz szövetszerkezetre gyakorolt hatásai

A forrasanyagok fénymikroszkópos vizsgálata során sötét és világos látó-



a)

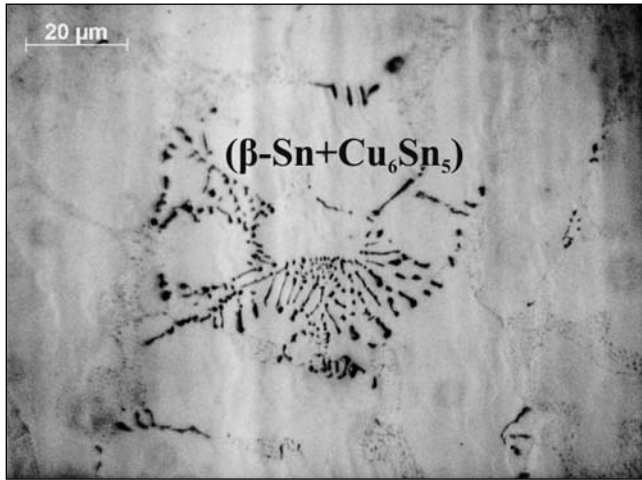


b)

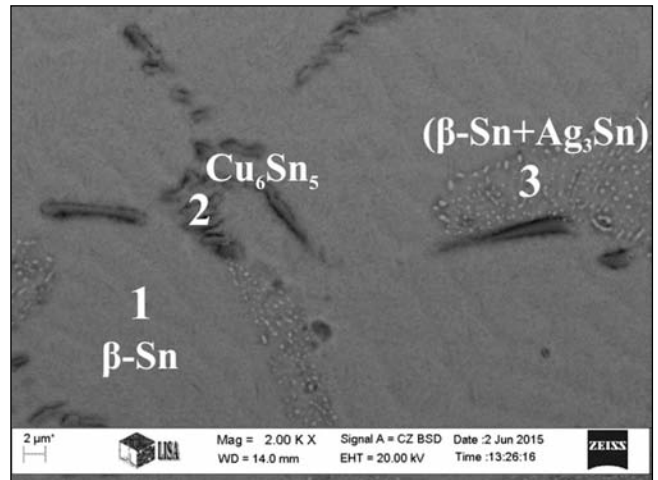
Elem	1. pont		2. pont		3. pont	
	tömeg%	atom%	tömeg%	atom%	tömeg%	atom%
Ag	0,00	0,00	60,93	62,96	24,98	26,82
Sn	99,69	99,42	38,65	36,30	74,56	72,34
Cu	0,31	0,58	0,42	0,74	0,46	0,84
Össz.	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

c)

■ 4. ábra. A SAC405 forrasanyag szövetszerkezetéről készült fénymikroszkópos (a) és elektronmikroszkópos (b) felvételek, valamint a mikroszondával elemzett pontok kémiai összetételei (c)



a)



b)

Elem	1. pont		2. pont		3. pont	
	tömeg%	atom%	tömeg%	atom%	tömeg%	atom%
Ag	0,13	0,14	0,75	0,69	9,68	10,51
Sn	99,67	99,49	77,38	64,99	89,91	88,72
Cu	0,20	0,37	21,87	34,32	0,42	0,77
Össz.	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

c)

■ **5. ábra.** A SAC205 forrasanyag szövetszerkezetéről készült fénymikroszkópos (a) és elektronmikroszkópos (b) felvételek, valamint a mikroszondával elemzett pontok kémiai összetételei (c)

2. táblázat. A vizsgált SAC ötvözetek mechanikai tulajdonságai

Ötvözet	R _{p0,2} , MPa		R _m , MPa		Nyúlás, %		HV0,3	
	Átlag	Szórás	Átlag	Szórás	Átlag	Szórás	Átlag	Szórás
SAC305	39,03	1,47	46,54	1,29	35,78	4,68	15,1	0,4
SAC205	27,83	0,50	34,94	0,59	38,20	1,03	12,1	0,4
SAC405	33,45	3,40	42,68	3,01	31,64	1,76	13,3	0,3
SAC302	31,34	1,31	39,49	1,01	40,11	4,77	13,4	0,4
SAC309	37,73	1,96	45,56	1,67	26,48	3,94	14,4	0,6

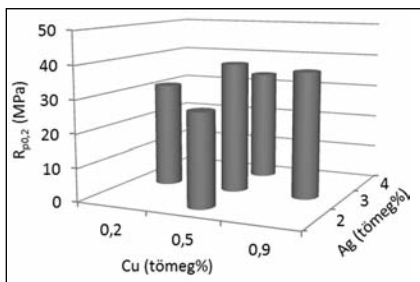
térben készítettünk felvételeket attól függően, hogy milyen fázisokat, illetve szövetelemeket tartalmazott a minta. A sötét látótér alkalmazása során sokkal jobban elkülönül az eutektikum a dendrites szerkezettől, ugyanakkor egyes vegyülefázisok kevésbé láthatóak vele, ezért ilyen esetekben

világos látótérben készítettünk felvételeket.

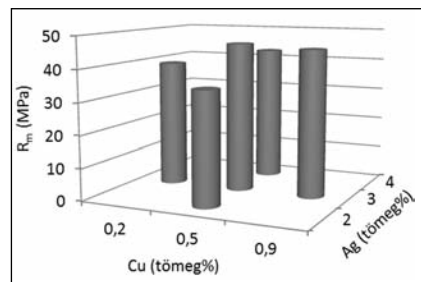
A 3. ábrán az ezüst- és a réztartalom változásának függvényében láthatók a vizsgált ötvözetekről sötét látótérben készült fénymikroszkópos felvételek, mely jól szemlélteti a két elem együttes hatását az Sn-Ag-Cu

forrasanyagok szövetszerkezetére. Mind az ezüst-, mind a réztartalom növekedésével nő a (β-Sn+Ag₃Sn+Cu₆Sn₅) ternér eutektikum (szürke) aránya, illetve ezzel párhuzamosan csökken a β-Sn dendritok (fekete) mennyisége a szövetben. Azonban 4 tömeg% Ag-tartalom (SAC405) esetén a szövetszerkezet jelentősen megváltozik, az addig hipoeutektikus szerkezet hipereutektikussá válik, és kis mennyiségben megjelenik a primer Ag₃Sn intermetallikus vegyület, mely a keresztmetszeti szövetképen tús alakban látható lemezes fázis (4a és 4b ábra). Továbbá jelentős mennyiségben megjelenik a szintén lemezes (β-Sn+Ag₃Sn) biner eutektikum, illetve ezen eutektikus cellák szélein a (β-Sn+Ag₃Sn+Cu₆Sn₅) ternér eutektikum. A SAC405 ötvözet egyes fázisainak mikroszondával elemzett kémiai összetételei a 4c ábrán láthatók.

A SAC205 és a SAC309 ötvözetek esetén a szövetszerkezetben helyenként megjelenik a (β-Sn+Cu₆Sn₅) biner eutektikum, mely az 5. ábrán látható a mikroszondás analízis eredményeivel.



■ **6. ábra.** A folyáshatár változása az Ag- és a Cu-tartalom függvényében



■ **7. ábra.** A szakítószilárdság változása az Ag- és a Cu-tartalom függvényében

3.2. Az ezüst és a réz mechanikai tulajdonságokra gyakorolt hatásai

A 2. táblázat tartalmazza a vizsgált Sn-Ag-Cu forrasanyagok szakítóvizsgálatának és keménységmérésének eredményeit. Az ötvöztartalom változásával, a szövetszerkezetben bekövetkező változások révén a mechanikai tulajdonságokban is eltérések figyelhetők meg.

A 6., illetve a 7. ábrán látható az Ag és a Cu folyáshatára, valamint szakítószilárdságra gyakorolt hatása. A vizsgált ötvözetek közül a legnagyobb folyáshatárral és szakítószilárdsággal a SAC305 és a SAC309 ötvözetek rendelkeznek közel azonos értékekkel, viszont a nyúlásban (8. ábra) már jelentős eltérés figyelhető meg, melynek oka feltehetően a SAC309 forrasanyagban megjelenő (β -Sn+Cu₆Sn₅) biner eutektikum.

Jól látható továbbá, hogy a kisebb ötvöztartalmú SAC205 és SAC302 forrasanyagok $R_{p0,2}$ és R_m értéke a legkisebb, nyúlásuk a legnagyobb. Az Ag- és a Cu-tartalom növekedésével a nyúlás egyértelműen csökken (8. ábra), aminek oka a β -Sn szilárd oldat mennyiségének csökkenése, valamint az eutektikum arányának növekedése.

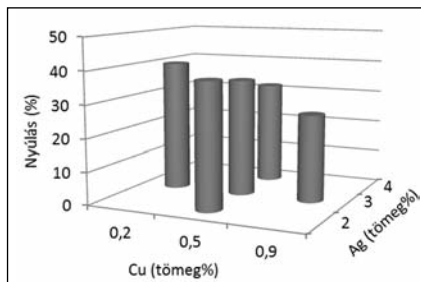
A legnagyobb ezüsttartalmú hiper-eutektikus SAC405 ötvözet szövetszerkezetének jelentős eltérése a mechanikai tulajdonságokban is látható, mely az összes érték esetén kisebb, mint a SAC305 forrasanyagé.

A keménység értékeinek változásában (9. ábra) nagyon hasonló tendencia figyelhető meg, mint a folyáshatár és a szakítószilárdság esetén, mely szintén a már leírt szövetszerkezeti változásokra vezethető vissza.

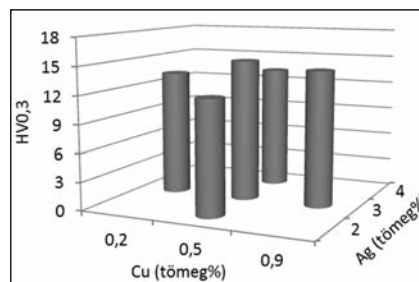
4. Összefoglalás

Kutatómunkánk során az ezüst és a réz hatását vizsgáltuk az Sn-Ag-Cu (SAC) ólommentes forrasanyagok szövetszerkezetére és mechanikai tulajdonságaira. Az elvégzett vizsgálatok alapján az alábbi megállapításokat tehetjük:

1. Az Ag- és a Cu-tartalom növekedésével csökken a β -Sn szilárd oldat mennyisége, mellyel párhuzamosan nő a (β -Sn+Ag₃Sn+Cu₆Sn₅)



8. ábra. A nyúlás változása az Ag- és a Cu-tartalom függvényében



9. ábra. A keménység változása az Ag- és a Cu-tartalom függvényében

ternér eutektikum aránya, ami a szilárdsági értékek ($R_{p0,2}$, R_m , HV) növekedését, míg a nyúlás csökkenését eredményezi.

2. 4 tömeg% Ag-tartalom (SAC405) esetén a szövetszerkezet jelentősen megváltozik, az addig hipoeutektikus szerkezet hipereutektikusává válik, és kis mennyiségben megjelenik a primer Ag₃Sn intermetallikus vegyület, valamint jelentősebb mennyiségben a (β -Sn+Ag₃Sn) biner eutektikum, illetve ezen eutektikus cellák széléin a (β -Sn+Ag₃Sn+Cu₆Sn₅) ternér eutektikum. Ezen változások a vizsgált mechanikai tulajdonságok ($R_{p0,2}$, R_m , HV, nyúlás) csökkenését eredményezik a SAC305 forrasanyaghoz képest.

3. A SAC205 és a SAC309 ötvözetek esetén a szövetszerkezetben a β -Sn szilárd oldat dendritok és a (β -Sn+Ag₃Sn+Cu₆Sn₅) ternér eutektikum mellett megjelenik a (β -Sn+Cu₆Sn₅) biner eutektikum is. Megállapítható tehát, hogy az általunk vizsgált öt forrasanyag közül – a szilárdsági értékek ($R_{p0,2}$, R_m , HV) és a nyúlás viszonyának függvényében – az iparban is az egyik legelterjedtebb SAC305 ötvözet rendelkezik a legjobb mechanikai tulajdonságokkal. Azonban gazdaságossági szempontokat figyelembe véve a kisebb ezüsttartalmú SAC205 ötvözet alkalmazása is szóba jöhet, amennyiben a felhasználás szempontjából kisebb szilárdsági értékek is megengedhetők. A nagyobb ezüsttartalmú hiper-eutektikus SAC405 ötvözet forrasanyagként történő alkalmazása viszont kerülendő, mert a megjelenő nagyméretű primer Ag₃Sn intermetallikus vegyületfázis kristallitjai rontják a forraszthatóságot.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnénk köszönetet mondani Kissné dr. Svéda Máriának és dr. Sycheva Annának a pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatokért, valamint Mikó Tamásnak a szakítóvizsgálatok elvégzéséért. Köszönet illeti továbbá a Henkel Magyarország Kft.-t a forrasötvözetek biztosításáért.

A kutatómunka a TÁMOP-4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0001 projekt eredményeire alapozva a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0019 jelű projekt részeként – az Új Széchenyi Terv keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

Irodalom

- [1] J. Bath: Lead-Free Soldering, Springer US, 2007
- [2] J. W. Evans: A Guide to Lead-free Solders: Physical Metallurgy and Reliability, Werner Engelmaier, 2007
- [3] R. Pandher, T. Lawlor: Cookson Electronics Assembly Materials, <http://alpha.alent.com> (letöltés: 2015. május 30.)
- [4] A. A. El-Daly, F. El-Tantawy, A. E. Hammad, M. S. Gaafar, E. H. El-Mossalamy, A. A. Al-Ghamdi: Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) pp. 7238–724.
- [5] K. S. Kim, S. H. Huh, K. Saganuma: Materials Science and Engineering: A Vol. 333 (2002) pp. 106–114.
- [6] <http://www.metallurgy.nist.gov/phase/solder/agcusn-ii.jpg> (2015.05.30.)
- [7] K. W. Moon, W. J. Boettinger: Vol. 56 (2004) pp. 22–27.
- [8] Gyenes A., Lanszki P., Nagy E., Gácsi Z.: BKL Kohászat, 147/2. (2014) pp. 12–17.