

ALEKSANDRA M. MITOVSKI
LJUBIŠA T. BALANOVIĆ
DRAGANA T. ŽIVKOVIĆ
SAŠA R. MARJANOVIĆ
BATA R. MARJANOVIĆ
SLADJANA O. NOVAKOVIĆ

Univerzitet u Beogradu,
Tehnički fakultet, Bor

NAUČNI RAD

621.791.35.004.12:669.35'6

ISPITIVANJE STRUKTURNIH I MEHANIČKIH KARAKTERISTIKA NEKIH BEZOLOVNIH LEMNIH LEGURA NA BAZI BAKAR-KALAJ SISTEMA*

U radu su prikazani rezultati ispitivanja strukturnih i mehaničkih karakteristika uzoraka bezolovnih lemnih legura na bazi sistema bakar–kalaj, proizvedenih u Kompaniji za proizvodnju, preradu i promet obojenih, rijetkih i plemenitih metala "11. mart" AD Srebrenica (Republika Srpska). Rezultati ispitivanja uzoraka – legura CuSn14, CuSn1Fe1Al0.5, CuSn10Fe1Al1Mn0.5 i CuAl10Fe3Mn dobijenih različitim načinima prerade, obuhvataju podatke dobijene optičkom mikroskopijom i merenjima tvrdoće, mikrotvrdoće i elektroprovodljivosti, u cilju karakterizacije navedenih legura i sagledavanja uticaja načina prerade na njihove strukturne i mehaničke karakteristike.

Razvoj u oblasti lemovi i lemnih legura ide u smeru ispitivanja i dizajna tzv. "ekoloških" lemovi, koji po svojim osobinama mogu predstavljati adekvatnu alternativu lemovima na bazi olova i kadmijuma, obzirom na ekološke zahteve Evropske Unije da se toksični metali izbace iz lemovi za elektroniku od 1. jula 2006. godine [1]. Imajući u vidu značajne istraživačke napore u ovoj oblasti u proteklih desetak godina u celom svetu, posebno u okviru evropskog projekta COST531 "Lead-free solder materials" [1], neke od mnogobrojnih ispitivanih bezolovnih lemnih legura iz širokog spektra višekomponentnog sistema Bi–Sn–Cu–In–Sb–Au–Ag–Ni–Zn su potvrđene kao najoptimalnija zamena komercijalnim, na tržištu najzastupljenijim, lemovima na bazi Pb–Sn. Radi se o grupi bezolovnih lemovi na bazi Cu–Sn sistema [1,2], i to pre svega Cu–Ag–Sn ili tzv. SAC legura.

Ovi novi lemovi baziraju se, dakle, na legurama bakra sa kalajem (bronze), koje se prema legirnim elementima dele na dve velike podgrupe [3,4]:

– kalajne bronze (sa kalajem kao osnovnim legirnim elementom), i

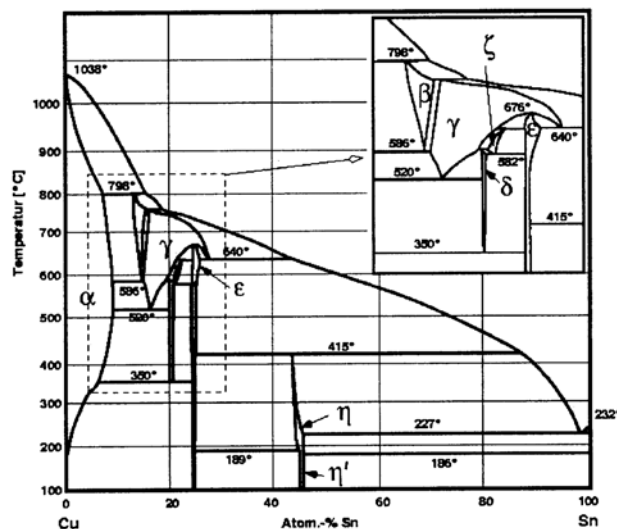
– specijalne bronze (gde su osnovni legirni elementi aluminijum, olovo, silicijum, nikl, mangan, berilijum, hrom...).

Kalajne bronze su dvojne legure bakra i kalaja sa obično ne više od 20% Sn u kojima mogu biti prisutni i drugi elementi (fosfor, cink, olovo, nikl i dr.). Dosađanja široka primena ovih legura zasnovana je na njihovim dobrim mehaničkim i antifrikcionim osobinama, dobroj korozionoj postojanosti, dobroj obradljivosti i jednostavnosti postupaka livenja detalja od kalajnih bronzi. Uz to, ove legure imaju male koeficijente trenja, pa se detalji liveni od ovog materijala

koriste u uslovima povećanog trenja. Kalajne bronze nalaze primenu i u mašingradnji zbog svoje izvanredne otpornosti prema koroziji, visoke tvrdoće i čvrstoće, kao i zbog velike otpornosti prema mehaničkom habanju. Kalajne bronze sa većim procentom legirajućeg elementa pogodne su u livenom stanju za klizne ležajeve.

Specijalne bronze po nekim osobinama prevazilaze kalajne bronze, uz nižu cenu koštanja. Mehaničke osobine kalajnih bronzi zavise prevashodno od procenta kalaja u leguri (obično ne više od 20% Sn). Sve specijalne bronze pokazuju visoku otpornost prema koroziji, dobre klizne osobine, visoku električnu provodljivost, a delimično i dobre osobine čvrstoće. Kalaj povećava čvrstoću i tvrdoću legure, smanjuje izduženje i specifičnu žilavost na udar. Upotreba specijalnih bronzi je višestruka: za izradu delova izloženih velikom pritisku i trenju, pužastih zupčanika, za rotore i kućišta turbina i pumpi, itd.

Dijagram stanja Cu–Sn sistema, prikazan na slici 1, pripada dijagramima sa ograničenom rastvorljivi-



Slika 1. Dijagram stanja sistema bakar–kalaj [3]
Figure 1. Phase diagram of the Cu–Sn system [3]

*Rad saopšten na skupu "Šesti seminar mladih istraživača", Beograd, 24.–26. decembar 2007.

Adresa autora: A. Mitovski, N.A. Spomenica 7/41, 19210 Bor

E-mail: amitovski@tf.bor.ac.yu

Rad primljen: Decembar 24, 2007.

Rad prihvaćen: Mart 19, 2008.

vošću legirajućeg elementa u osnovnom metalu i obeležen je sa tri peritektičke, jednom eutektičkom, četiri eutektoidne i dve peritektoidne reakcije [3,4]. Za ovaj rad značajna je oblast α -čvrstog rastvora (do 15,8 mas% Sn).

U realnim uslovima hlađenja, strukture legura koje očvršćavaju često ne odgovaraju onima koje se očekuju analizom ravnotežnog faznog dijagrama. Strukture koje nastaju pri realnim brzinama hlađenja pomeraju jednofazno α -područje ka nižim koncentracijama Sn. Ravnoteža u legurama sistema Cu-Sn na strani bakra postiže se veoma sporo, a kristalisanje u realnim uslovima je obično neuravnoteženo, što za posledicu ima pojavu izrazite unutardendritne segregacije.

U ovom radu su predstavljene i karakterizirane neke od legura na bazi opisanog Cu-Sn sistema, koje se u novije vreme javljaju kao potencijalni bezolovni lemovi i nova vrsta ekoloških metalnih materijala za upotrebu u elektronici.

EKSPERIMENTALNI DEO

U radu su prikazani rezultati ispitivanja strukturnih i mehaničkih karakteristika uzoraka bezolovnih lemnih legura na bazi Cu-Sn, proizvedenih u Kompaniji za proizvodnju, preradu i promet obojenih, rijetkih i plemenitih metala "11. mart" AD Srebrenica (Republika Srpska).

Rezultati ispitivanja odabranih legura – uzoraka, dobijenih različitim načinima prerade, obuhvataju podatke dobijene optičkom mikroskopijom i merenjima tvrdoće, mikrotvrdoće i elektroprovodljivosti, u cilju karakterizacije navedenih legura i sagledavanja uticaja načina prerade na njihove strukturne i mehaničke karakteristike.

Eksperimentalnom ispitivanju podvrgnuti su uzorci sastava datih u tabeli 1.

Navedeni uzorci dobijeni su na sledeći način:

a) Uzorak *CuSn1Fe1Al0,5* dobijen je pretapanjem sekundarnih sirovina – otpadnog bakra, te je stoga nedovoljno očišćen sa malim primesama Sn, Fe, Al. Temperatura livenja je oko 1250 °C. Livenje je vršeno u kokili uz naglo hlađenje vodom.

b) Uzorak *CuSn10Fe1Al1Mn0,5* je kalajna bronza kvaliteta CuSn10, dobijena pretapanjem otpadnog bakra i drugih sličnih sirovina, pa zato odstupa od standardnog kvaliteta. Prema standardu [3], učešće svih primesa, osim Ni, u kalajnim bronzama ne bi trebalo da bude veće od 1,5%.

c) Uzorak *CuSn14* dobijen livenjem u pesku je standardna kalajna bronza CuSn14 hemijskog sastava 85–87% Cu, 13–15% Sn, primeše osim Ni < 1,5%, livena u peščano-glinastom kalupu. Hlađenje legure bilo je postepeno, bez termičke obrade.

d) Uzorak *CuSn14* dobijen konti-livenjem je standardna kalajna bronza istog sastava kao i uzorak 3, s tim što se od njega razlikuje u načinu hlađenja. U

ovom slučaju legura je podvrgnuta termičkoj obradi u vidu naglog hlađenja gde se i kokila i liv hlade vodom. Temperatura livenja uzoraka CuSn14 leži u oblasti 1150–1200 °C

e) Uzorak *CuAl10Fe3Mn* spada u specijalne aluminijumska bronze i sledećeg je sastava: 9–11% Al, 2–4% Fe, 1–2% Mn, ostalo Cu. Temperatura topljenja je 1000–1050 °C. Livenje je kontinualno u kokilama, a temperatura livenja 1150–1200 °C.

Uzorci su pripremljeni po standardnoj proceduri – brušenje, poliranje (polir-mašina ROWAG KG) i nagrizanje (koncentrovanom HNO₃ u trajanju 5 sekundi). Optička mikroskopija vršena je na metalografskom mikroskopu EPY tip 2, pri uvećanju 200x. Merenje tvrdoće izvršeno je na uređaju za merenje tvrdoće po Vikersu pri opterećenju od 30 kg u tri tačke, uzimajući srednju vrednost. Merenje mikrotvrdoće vršeno je pri opterećenju 150 g u pet tačaka i takodje je uzeta srednja vrednost.

PRIKAZ REZULTATA

Odabrani uzorci (tabela 1) ispitivani su metodom optičke mikroskopije, merenjem tvrdoće, mikrotvrdoće i elektroprovodljivosti.

Tabela 1. Sastav ispitivanih legura (%)

Table 1. Composition of the investigated alloys (%)

	Cu	Sn	Fe	Al	Mn
CuSn1Fe1Al0,5	97,5	1	1	0,5	–
CuSn10Fe1Al1Mn0,5	87,5	10	1	1	0,5
CuSn14 (livenje-pesak)	85–87	13–15	–	–	–
CuSn14 (konti-livenje)	86	14	–	–	–
CuAl10Fe3Mn	83–88	–	2–4	9–11	1–2

Rezultati dobijeni optičkom mikroskopijom prikazani su na slici 2, kao mikrostrukturne fotografije ispitivanih uzoraka. U zavisnosti od sadržaja legiranih elemenata, načina livenja, očvršćavanja i primenjene termičke obrade, može se zaključiti da su dobijeni metalografski rezultati u skladu sa postojećim literaturnim podacima [6].

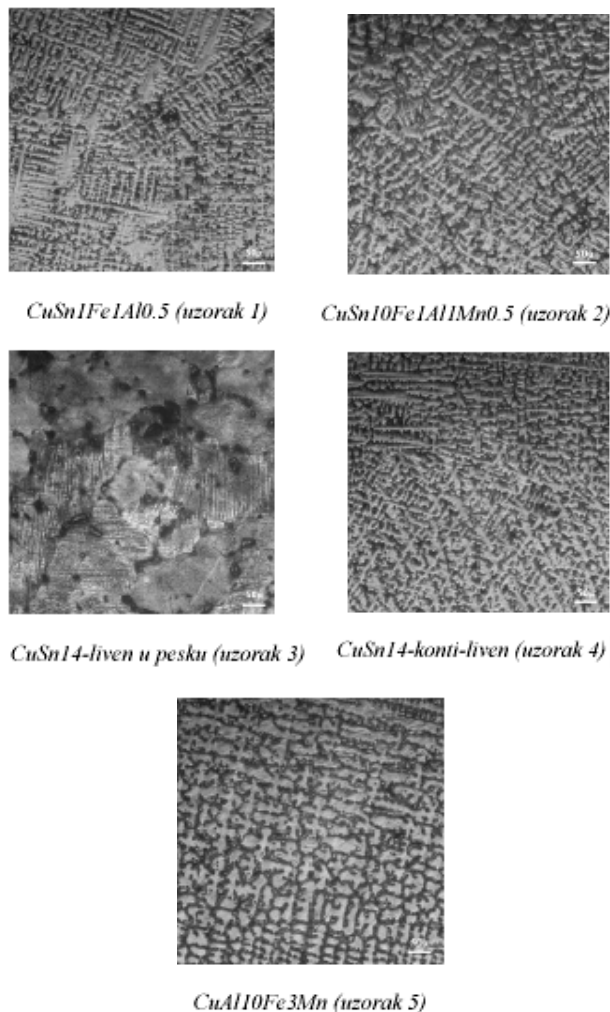
Praksa i iskustvo su pokazali da uzorak 3 i uzorak 4, pored različitog kvaliteta, imaju i različite tvrdoće, što se može videti i iz dobijenih eksperimentalnih rezultata predstavljenih u tabeli 2.

DISKUSIJA

Optička mikroskopija

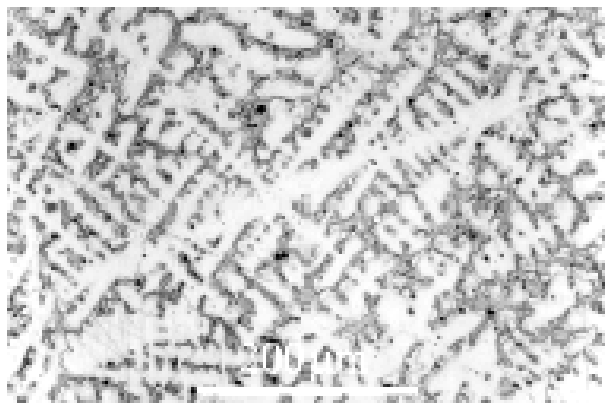
Svi uzorci, izuzev uzorka 3, liveni su u kokili i hlađeni vodom, pa stoga imaju oštro izraženu dendritnu strukturu. Zbog smanjene difuzije kalaja u bakru i širokog temperaturnog intervala očvršćavanja legure, izražena je pojava dendritne segregacije u kristalu.

Uzorci 1 i 2 karakterisani su oštrodendritnom strukturom kod koje je u osi dendrita sadržaj kalaja



Slika 2. Mikrostrukture ispitivanih uzoraka (uvećanje 200 ×)
Figure 2. Microstructures of the investigated samples (magnification 200×)

niži od onog u međudendritnim prostorima. U dvofaznim bronzama broj čvrstih čestica raste sa povećanjem količine eutektoida, tj. kalaja. Prisustvo železa utiče na usitnjavanje strukture.



Slika 3. Mikrostruktura legure CuSn20 prema Ref. [6]
Figure 3. Microstructure of the alloy CuSn20 according to Ref. [6]

Tabela 2. Mehaničke i električne osobine ispitivanih uzoraka bronzi

Table 2. Mechanical and electrical properties of investigated bronze samples

	Elektroprov. (m/Ωmm ²)	Tvrdoća (HV/30)	Mikrotvrdoća, Hμ
CuSn1Fe1Al0,5	5,3833	122,67	53,74
CuSn10Fe1Al1Mn0,5	5,45	138,00	65,00
CuSn14 (livenje–pesak)	8,00	89,27	45,86
CuSn14 (konti–livenje)	5,8333	137,33	57,07
CuAl10Fe3Mn	5,2333	130,67	71,73

Uzorak 3 (CuSn14 liven u pesku) karakteriše krupnokristalna struktura određena malom brzinom hlađenja–sporijim odvođenjem toplote, što ukazuje na slobodan, neometen rast kristala. Livena struktura obeležena je nehomogenim hemijskim sastavom primarnih kristala α–čvrstog rastvora i uključaka δ–faze. Zbog znatne oblasti očvršćavanja koja iznosi do 250 °C (slika 1) i male brzine difuzije kalaja, javljaju znatne segregacije u kristalu i koncentrisanje uključaka po granicama zrna. Pri livenju u peščano–glinaste kalupe očvršćavanje je zapreminskog tipa, uz obrazovanje rasejanih mikro–pora u zapremini odlivka.

Mikrostrukturu uzorka 4 (CuSn14 konti–liven) čine homogeni kristali supstitucijskog α–čvrstog rastvora bakra sa kalajem. Dendriti siromašniji kalajem i usled toga mekši, leže u osnovnoj masi koja je bogatija kalajem i tvrda. Ovakva struktura daje dobre anti-friktione osobine, jer pri radu detalja u uslovima većeg trenja tvrde čestice predstavljaju oslonce, a meke se habaju, stvarajući kanale po kojima cirkuliše mazivo.

Uklanjanje dendritne strukture legura i izjednačavanje sastava po zapremini kristalnog zrna uz dobijanje homogene poliedarske strukture kristala α–čvrstog rastvora vrši se postupkom homogenizaci-onog žarenja.

Mikrostrukturu uzorka 5 čini mešavina kristala α– i γ–faze (Cu₃₂Al₁₉)

Tvrdoća, mikrotvrdoća i elektroprovodljivost

Dobijeni rezultati pokazuju da sa porastom sadržaja kalaja dolazi do povećanja vrednosti tvrdoće. Najmanja vrednost i tvrdoće i mikrotvrdoće zapaža se kod legure livene u pesku, kao posledica načina očvršćavanja i odsustva termičke obrade. Osnovna otvrdnjavajuća mikrostrukturna komponenta uzoraka sa povišenim sadržajem kalaja je δ–faza (Cu₃₁Sn₈).

Što se tiče električnih osobina, najveću vrednost elektroprovodljivosti ima uzorak CuSn14 liven u pesku – 8,00 m/Ωmm², dok se vrednosti ostalih uzoraka nalaze u intervalu 5,2–5,8 m/Ωmm².

ZAKLJUČAK

U radu su predstavljena istraživanja nekih potencijalnih bezolovnih lemova na bazi Cu–Sn, dobijenih u industrijskim uslovima različitim načinima prerade. Dobijeni rezultati ispitivanja strukturnih, mehaničkih i električnih osobina navedenih legura upućuju na sledeće zaključke:

a) svi uzorci, izuzev uzorka 3, liveni u kokili i hlađeni vodom, poseduju jasno izraženu dendritnu strukturu;

b) sa porastom sadržaja kalaja dolazi do povećanja vrednosti tvrdoće, pri čemu se najmanja vrednost tvrdoće i mikrotvrdoće uočava kod legure livene u pesku, kao posledica načina očvršćavanja i odsustva termičke obrade;

c) najveću vrednost elektroprovodljivosti ima uzorak CuSn14 liven u pesku, dok su vrednosti za ostale uzorke znatno niže.

Navedeni rezultati ispitivanja mogu se, s jedne strane, smatrati doprinosom karakterizaciji bezolovnih lemova na bazi Cu–Sn, imajući u vidu da mnogi od novih potencijalnih bezolovnih lemova još uvek

nisu u potpunosti ispitani sa stanovišta određivanja njihovih strukturnih, mehaničkih i električnih osobina, a s druge strane su od značaja za ispitivanje uticaja načina proizvodnje na osobine ove klase metalnih materijala.

ZAHVALNOST

U radu su predstavljena istraživanja iz okvira projekta br. 142043 koje finansira Ministarstvo za nauku Republike Srbije, kao i projekta COST531 "Lead-free solder materials".

LITERATURA

- [1] <http://www.univie.ac.at/cost531>
- [2] A.T. Dinsdale, A. Kroupa, J. Vízdal, J. Vrestal, A. Watson, A. Zemanova: COST531 Database for Lead-free Solders, Ver. 2.0, (2006), unpublished research
- [3] L. Stuparević, B. Stanojević, Metalografija, Nauka, Beograd, 2000, 296–306.
- [4] B. Kočovski, Metalurgija legura obojenih metala II, Bor, 1999, 37–60.
- [5] C.J. Smithells, Metals Reference Book, Vol. 1, London, 1962, str. 374.
- [6] <http://doitpoms.ac.uk>

SUMMARY

STRUCTURAL AND MECHANICAL CHARACTERISTICS OF SOME LEAD-FREE Cu–Sn BASED SOLDER ALLOYS

(Scientific paper)

Aleksandra M. Mitovski, Ljubiša T. Balanović, Dragana T. Živković, Saša R. Marjanović, Bata R. Marjanović, Sladjana O. Novaković
Technical Faculty Bor, University of Belgrade, Bor

The results of structural and mechanical characteristics of lead-free Cu–Sn based solder alloys, produced in Company "11. mart" AD Srebrenica (Republic of Srpska), are presented in this paper. The results of investigation of samples – alloys CuSn14, CuSn1Fe1Al0.5, CuSn10Fe1Al1Mn0.5 and CuAl10Fe3Mn produced by different processing methods, include the data obtained by optical microscopy and measurements of hardness, microhardness and electroconductivity, in order to characterize mentioned alloys and define the influence of processing method applied on their structural and mechanical properties. Microstructural experimental results of samples produced by casting in a metal mould with fast water cooling showed clearly sharp dendritic structure. Samples obtained by casting in a sand mould, displayed structure with big crystals, higher amount of segregation and inclusions on the grain boundaries, as a result of the slow cooling process. Hardness and microhardness tests showed increasing values as the amount of tin rised. Sample 3 showed the lowest value, as a result of the crystallisation process and lackness of additional thermal treatment. Experimental results of the electroconductivity test showed that mentioned sample has got the highest value, which can be also explained by its production method. Results presented in this paper can contribute to investigations of copper–tin lead-free alloys, having in mind that various potential lead-free solders still haven't been completely investigated from the aspects of their structural, mechanical and electrical properties.

Key words: lead-free solders • Cu–Sn based alloys • Characterization •

Ključne reči: Bezolovni lemovi • Legure na bazi Cu–Sn • Karakterizacija •