

PROBLEMATIKA PROCESŮ NA ROZHŘANÍ GALVANICKÉ SN-VRSTVY A BRONZOVÉHO SUBSTRÁTU

Dagmar Jandová¹, Jaroslav Fiala², Daniel Beran², Zbyšek Nový², Zdeněk Kubeš¹

¹ Západočeská univerzita v Plzni, Katedra materiálu a strojírenské metalurgie

² Škoda Výzkum, s.r.o., Plzeň

Na galvanicky pocínovaných bronzových konektorech byly zkoumány příčiny zhoršení adheze vrstvy po několikaletém skladování. Studium struktury byla prokázána výrazná difúze atomů mědi do cínové vrstvy a tvorba křehkých intermetalických fází β a γ soustavy Cu-Sn v cínovém povlaku. Současně došlo v blízkosti rozhraní k tvorbě mikroředin v důsledku Kirkendallova efektu.

Úvod

Předložená práce vznikla na základě expertízy galvanicky pocínovaných bronzových konektorů s nízkou adhezí Sn-vrstvy. Všechny experimentální práce byly provedeny na hotových součástkách dodaných výrobcem, popř. na bronzovém plechu, z kterého jsou konektory lisovány. V důsledku toho bylo nezbytné uvažovat mnoho faktorů, které mohly v provozních podmínkách adhezi Sn-vrstvy ovlivnit a nebylo samozřejmě možné kontrolovat stav materiálu mezi jednotlivými výrobními operacemi a dodržení předepsaného technologického postupu. Nicméně studium struktury konektorů umožnilo objasnit příčiny špatné adheze výše uvedené vrstvy a přitom vyšly najevo zajímavé skutečnosti týkající se difúzních procesů na rozhraní vrstvy a bronzové matrice.

1 Technologie výroby konektorů

1.1 Výroba pasů z fosforového bronzu CuSn₆

Pasy 220 x 16 mm byly kontinuálně odlity, homogenně řehány při teplotě 680°C/3h a válcovány na konečnou tloušťku 0,4 mm. Válcování probíhalo třífázově s mezioperačním řeháním v poklopové peci 480°C/3h a v průběhu v peci 820°C/3,2m/min.

Z pasů rozdělených na pruhy o šířce 35 mm byly nastříhány a vylišovány konektory.

1.2 Příprava povrchu pro cínování

Oleje používané při lisování byly z povrchu pasů odstraněny oplachem a elektrolytickým katodickým odmaštěním. Následujícím dekapováním v 5% roztoku H₂SO₄ byly neutralizovány alkalické zbytky po

odmašťovací lázni a odstraněny oxidické povlaky na pokovovaném materiálu.

1.3 Galvanické cínování

Nastříhané a očištěné pasy byly kontinuálně cínovány v kyselém síranovém lázni a po oplachu postříkem sušeny při teplotě 110°C/45s. Předepsaná tloušťka povlaku je 3 a 4 μm.

1.4 Nalepení PE-PET fólie

Na pocínovaný povrch byla nalepena dvojitá PE-PET fólie za teplot 120°C/2s a 140°C/1s.

Z každé vyrobené série bylo náhodně vybráno několik součástek a podrobena výstupní kontrole jakosti, která spočívá ve sloupnutí vnější nosné fólie, přičemž vnitřní ochranná fólie musí spolu s cínovým povlakem zůstat neporušena.

2 Formulace problému a program experimentálních prací

Po dvou letech skladování docházelo u některých konektorů při jejich vyjmutí z nosné fólie k odlupování Sn-vrstvy. Po čtyřech letech se cínový povlak odděloval od matrice již u všech součástek. Úkolem našeho pracoviště bylo objasnění příčin zhoršení kvality konektorů při dlouhodobém skladování.

Při řešení daného problému byly uvažovány následující faktory působící na adhezi cínové vrstvy:

- kvalita bronzových pasů,
- příprava povrchu pasů před cínováním,
- podmínky při galvanickém nanášení vrstvy cínu,
- zakotvení cínového povlaku v PE-PET fólii,
- časově závislé strukturální změny v systému bronzová matrice - Sn-vrstva - PE-PET fólie.

Vlivy jednotlivých výše uvedených faktorů na kvalitu konektorů byly posuzovány na základě studia morfologie, fázového a chemického složení bronzového pasu, cínové vrstvy a oblasti jejich rozhraní. Byly použity metody světelné mikroskopie (SM), řádkovací elektronové mikroskopie (ŘEM) s energiově-disperzní rtg.



mikroanalýzy (EDX) a rtg. difrakční fázové analýzy (DFX).

Experimentální materiál:

- vzorky dobrých a špatných konektorů (označených DK a ŠK), tzn. vyhovujících a nevyhovujících uvedené kontrole jakosti po dvou letech skladování,
- vzorky nastříených bronzových pasů, vyrobených údajně ve stejném období jako materiál zkoumaných součástek,
- vzorky vyhovujících bronzových pasů z pozdější doby.

3 Výsledky

3.1 Světelná mikroskopie

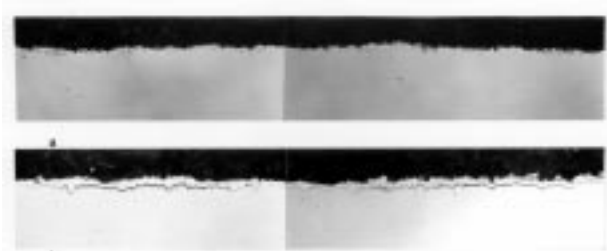
Pro zhotovení metalografických výbrusů byly konektory zality do Woodova kovu, zbrušeny a vyleštěny v podélných a příčných řezech vzhledem k operaci válcování bronzových pasů a kolmo k cínové vrstvě. V neleptaném stavu byla sledována zejména oblast rozhraní cínové vrstvy a matrice. Rozdíl mezi dobrými a špatnými konektory je dokumentován obr. 1a,b. U špatných konektorů je mezi vrstvou a substrátem ostré rozhraní, které místy přechází v úplné odtržení. Z hlediska adheze se rozhraní jeví velmi slabé, nelze však vyloučit, že k jeho poškození došlo při přípravě výbrusu. Povrch substrátu pod cínovou vrstvou je hrubý a tloušťka vrstvy se pohybuje v mezích 5 - 10 μm . Cínová vrstva u dobrých konektorů je rovnoměrnější než v předchozím případě, dosahuje tloušťky přibližně 5 μm , s bronzovou matricí je lépe spojena. Přesto lze i na těchto vzorcích najít místa s odtrženou vrstvou. Ze zkušeností s metalografickými výbrusy jiných typů vrstev obdobné tloušťky a technologie přípravy lze soudit, že vrstva je k odtržení a ke své destrukci extrémně náchylná. Nerovnosti povrchu substrátu tvořícího rozhraní s vrstvou dosahují maximálně 15 μm .

Při pozorování výbrusů byla dále zaměřena pozornost na válcovací vady. Ojedinele byly nalezeny v substrátu drobné přeloky. Metalurgické vady typu vycezenin ani častý výskyt vměstků nebyly zaznamenány.

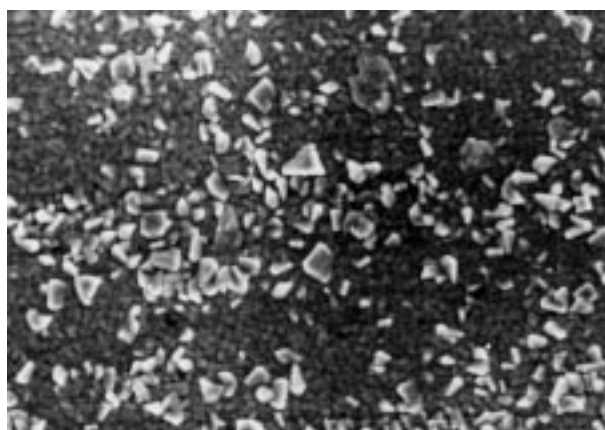
3.2 Řádkovací elektronová mikroskopie a energiově-disperzní mikroanalýza

Morfologie vzorků byla pozorována na mikroskopu TESLA BS 340 v režimu sekundárních elektronů, analýza chemického složení byla prováděna pomocí energiově-disperzního rtg. mikroanalýzátoru TESLA NL 2001A. Pro kvantitativní analýzy byla zvolena bezstandardní metoda ZAF.

Pro posouzení vlivu substrátu byl porovnáván povrch vyhovujících bronzových pasů a povrch nastříených necinovaných konektorů z období expedice vadných součástek. V souladu s pozorováním ve světelném mikroskopu byly jen vyjimečně přítomny drobné válcovací vady. Mezi



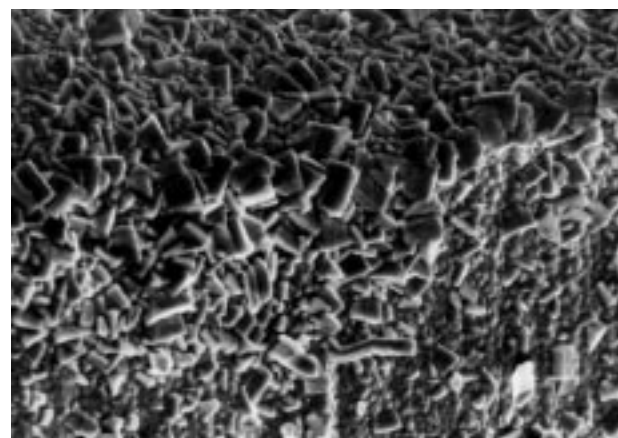
Obr.1: Příčný řez a/ dobrým, b/ špatným konektorem s cínovou vrstvou. Zv. 200x.



Obr.2: Cínová vrstva na rovinných plochách dobrého konektoru. Zv. 1000 x.

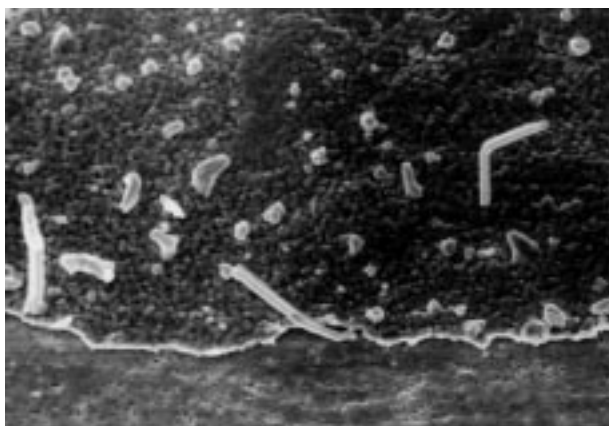
oběma skupinami vzorků nebyly zaznamenány výrazné rozdíly. Orientačně byly při zvětšení 1000x počítány vměstky na ploše 35 mm^2 . Podíl plochy jimi narušené představuje 0,03%.

Pozorování hotových konektorů v ŘEM znesnadňuje nevodivá polyetylenová fólie. U dobrých vzorků (DK) zůstává přilepena na vnějším povrchu a nepodařilo se ji beze zbytku odstranit. Po nabobtnání fólie v organických rozpouštědlech byla opatrně odškrábnuta, přitom však došlo k částečnému sloupení i cínové vrstvy. Porušení probíhalo většinou v samotné vrstvě, nikoliv na rozhraní se substrátem. To svědčí pro dobrou adhezi vrstvy. Na rovinných plochách vnitřní strany konektorů s neporušenou cínovou vrstvou lze pozorovat mezi jemnými krystaly řádově větší částice vyřádkované ve směru

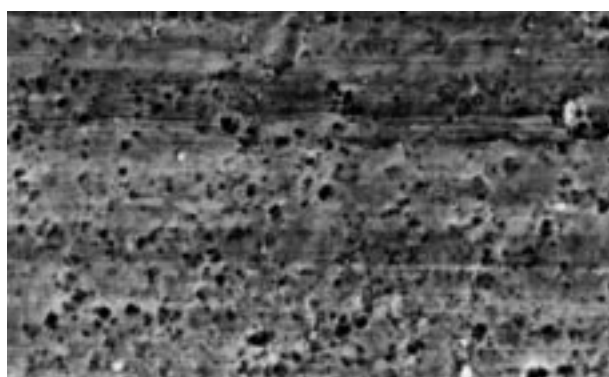


Obr.3: Cínová vrstva na hranách dobrého konektoru. Zv. 1000x.

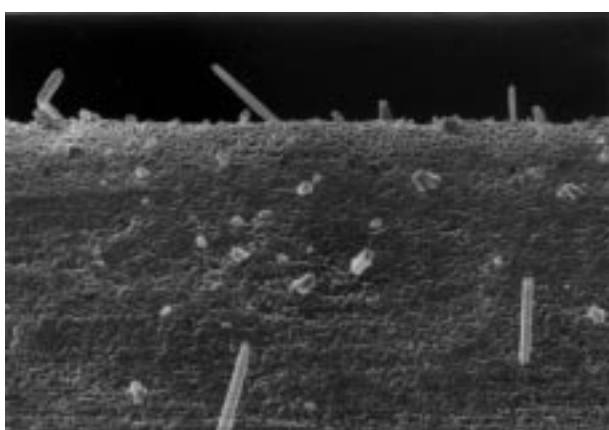
válcování (obr.2). Výrazně hrubozrnější cínová vrstva se nachází na hranách (obr.3). Je zřejmé, že na zakřivených plochách, kde se při galvanickém pokovování zvyšuje proudová hustota, narůstá vrstva rychleji a tvoří se větší krystality.



Obr.4: Částečně sloupaná cínová vrstva na vnějším povrchu špatného konektoru. Zv. 800x.



Obr.5: Detail povrchu substrátu pod sloupanou cínovou vrstvou. Zv. 2000x.

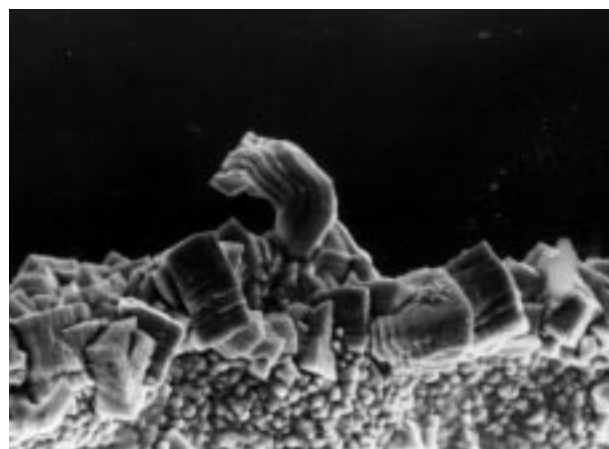


Obr.6: Cínová vrstva na vnitřní straně špatného konektoru. Zv. 500x.

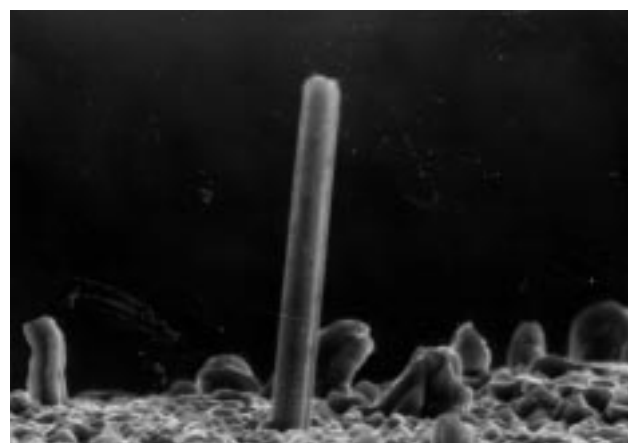
Při vyjímání špatných konektorů (ŠK) z nosné fólie byla str ena Sn-vrstva po téměř celé ploše (obr.4). Povrch pod odstraněnou cínovou vrstvou má důlkovaný reliéf (obr.5). EDX analýzou bylo určeno chemické slo ení povrchu substrátu tvořeného 3hm.% Sn a 97hm.% Cu.



Obr.7: Cínová vrstva na rovinných plochách špatného konektoru. Zv.1000x.



Obr.8: Hrana špatného konektoru. Zv.1200x.



Obr.9: Hrana špatného konektoru s whiskery. Zv.2000x.

Světlé útvary na snímku jsou zbytky cínového povlaku, které zůstaly uchyceny v rýhách a prohlubních substrátu. Pro porovnání s povrchem bronzového pasu upraveného pro cínování byl zkušební necínovaný pas s nastří enými konektory laboratorně očištěn a dekapován podle technologického předpisu uvedeného pod bodem 1.2. Tento pas se jeví podstatně hladší ne konektor pod sloupanou cínovou vrstvou. Na místech, kde fólie nedokonale přilnula k povrchu součástky, zůstala cínová vrstva neporušena a bylo mo ně pozorovat její morfologii na ŘEM. Vrstva je



jemnozrná s lokálně narostlými tyčinkovitými krystalitami - whiskery (obr.7). Ve whiskerech byl EDX analýzou identifikován pouze cín, v jemnozrném povlaku byla vedle cínu zaznamenána i měď. Na hranách konektoru se vyskytují relativně hrubé rovnoosé krystalitami cínové vrstvy, četné whiskery a útvary vzniklé srůstem několika protáhlých krystalitů (obr.8,9). Obdobný charakter má cínový povlak i na vnitřní straně špatných konektorů (obr.6). Četnost hrubších útvarů a délka whiskerů, dosahující a 90 μm, se liší u různých vzorků i v rámci jednoho konektoru.

Poslední skupina vzorků byla připravena z fólie se sloupnutou Sn-vrstvou z několika špatných konektorů. Fólie byla obrácena cínovou vrstvou směrem nahoru a upevněna na hliníkovou podložku. Obnovené části polyetylénu byly přelepeny uhlíkovou páskou, která jednak přikryla nevodivý materiál a jednak vodivě spojila cínovou vrstvu s dráhem. Na těchto vzorcích bylo možné pozorovat plochu rozhraní, na němž došlo k oddělení vrstvy od substrátu. Cínová vrstva je otiskem bronzového pasu s patrnými stopami po válcování a případném broušení. Četné EDX analýzy vykazují překvapivě vysoký obsah mědi. Průměrné chemické složení vrstvy do hloubky 0,8 μm určené pomocí EDX představuje 40hm.% Cu a 60hm.% Sn. Na mapách plošného rozložení prvků Sn a Cu nebyla nalezena žádná lokalita s výraznou převahou mědi, která by svědčila pro oddělení bronzové matrice na válcovacích vadách typu přelomek.

3.3 Rtg. difrakční fázová analýza

Výsledky kvalitativní rtg. difrakční fázové analýzy při použití fotoregistrace v Braggově - Brentanově semifokuzním uspořádání jsou uvedeny v následující tabulce.

Vzorek	Analyzovaná oblast	Přítomné fáze
1a - DK	vnější povrch	α , β , γ , Sn
1b - DK	vnitřní povrch	α , β , γ , Sn
2a - ŠK	vnější povrch	α
2b - ŠK	vnitřní povrch	α , β , γ , Sn
2c - ŠK	fólie s cínovou vrstvou	β , Al
3a - ŠK	vnější povrch	α
3b - ŠK	vnitřní povrch	α , γ
3c - ŠK	fólie s cínovou vrstvou	β , Al

Popis detekovaných fází:

α - primární tuhý roztok Sn v mědi s mřížkou f.c.c. odpovídající dle změřeného mřížkového parametru $a = (3,648 \pm 0,004) \text{ \AA}$ obsahu cínu $(6 \pm 0,5)\%$,

β - kubická fáze typu B2 s mřížkovým parametrem $a = 2,591 \text{ \AA}$,

γ - fáze typu DO_3 s uspořádanou kubickou strukturou s mřížkovým parametrem $a = 6,116 \text{ \AA}$,

Sn - tetragonální fáze cínu s mřížkovými parametry $a = 5,83 \text{ \AA}$, $c = 3,182 \text{ \AA}$,

Al - difrakční efekt od podložky fólie.

Obě intermediální fáze binárního systému Cu-Sn jsou v podmínkách termodynamické rovnováhy stabilní pouze za vysokých teplot - fáze β při teplotách $(586 - 798)^\circ\text{C}$ v intervalu chemického složení $(22 - 27) \text{ hm.\% Sn}$, fáze γ v teplotním oboru $(520 - 755)^\circ\text{C}$ při složení $(26 - 42) \text{ hm.\% Sn}$. V četných literárních pramenech však existují doklady o jejich výskytu i za pokojové teploty [1,2]. Pozoruhodné v daném případě je to, že se jedná o hydrometalurgické a nikoliv pyrometalurgické procesy a povlakované součástky nebyly během výroby ani později vystaveny teplotám odpovídajícím oblasti jejich stability.

4 Diskuse

Pro kvalitu bronzových pasů jsou ve výrobě stanoveny následující požadavky:

a) Chemické složení v mezích $(5,0 - 7,0)\% \text{ Sn}$, $(0,02 - 0,3)\% \text{ P}$ zbytek Cu, doprovodné prvky do celkového obsahu $0,5\%$.

b) Na 1% plochy povrchu jsou povoleny vady typu rýh, drobných zatlačených okujů, důlků a vypuklin nepřesahující mezní úchytku tloušťky $\pm 15 \mu\text{m}$, za nepřipustné jsou považovány trhliny, koroze, pleny, dvojitost. Dovoleno je začistění vad broušením na 4% povrchu.

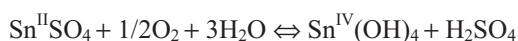
Na povrchu pasů bez cínové vrstvy bylo nalezeno několik přelomků o délce řádově $0,1 \text{ mm}$ a zanedbatelný podíl vměstků a zaválcovaných částic. Drsnost povrchu pasů představuje mezní povolenou hodnotu. Závažné narušení adheze cínové vrstvy může být způsobeno přítomností přelomků. Avšak malé množství a rozměr pozorovaných vad tohoto typu mohl být jen zřejmě příčinou celoplošného odlupování cínové vrstvy. V souladu s tímto závěrem jsou i výsledky mapování chemického složení vrstvy na polyetylenové fólii v ŘEM.

Pro adhezi galvanické vrstvy je dále podstatné očištění povrchu pasů od olejů používaných při nastřížení a lisování konektorů. Konečné elektrolytické odmaštění prováděné u barevných kovů obvykle katodicky je podpořeno vývinem plynových bublinek. Jako problematické se během očištění povrchu jeví odstranění zbytků používaných rostlinných olejů. Při odmaštění v alkalických prostředcích tyto tuky zmýdelňují [3], a přesto jsou mechanicky odstraněny vyvíjeným plynem, nelze jejich přítomnost zcela vyloučit. Monomolekulární vrstva mýdla může být příčinou nedokonalé přilnavosti galvanicky nanášených povlaků. Působení tohoto faktoru na adhezi vrstvy nelze vyloučit. Jeho vliv by se však projevil bezprostředně po cínování a v našem případě se vrstva projevila jako nekvalitní teprve po několikaletém skladování.



Dekapováním povrchu mědi pou itým způsobem v 5% roztoku H_2SO_4 se odstraní oxidy, povrch zůstává matný, základní kov není napadán. V literatuře [3,4,5] je tento postup uváděn jako postačující za předpokladu předcházejícího dokonalého odmaštění. Sledujeme-li příčiny důlkovaného reliéfu substrátu špatných konektorů pod sloupanou cínovou vrstvou, pak z porovnání s povrchem zkušební laboratorně očištěného a dekapovaného pasu, je zjevné, že zdrsnění povrchu nebylo důsledkem přípravy povrchu pasů pro cínování, ale muselo být způsobeno ještě jakýmsi dalším procesem.

Při povlakování konektorů použitá kyselá síranová lázně jsou vhodné pro tvarově nenáročné předměty a zejména pro kontinuální cínování pasů [6]. Nositel kovu je síran $SnSO_4$. V těchto lázních je žádoucí, aby byl cín přítomen ve formě dvojmocných kationtů. Dvojmocný cín ve vodě oxiduje na čtyřmocný, který podléhá hydrolyze podle reakce



Okyselením lázně se posunuje rovnováha reakce doleva, což potlačí oxidaci Sn^{II} na Sn^{IV} a hydrolyzu ciničitých iontů. Z tohoto důvodu pracují kyselá síranová lázně s přebytkem kyseliny sírové. Tato kyselina dále zvyšuje elektrickou vodivost a umožňuje vylučování jemně krystalických vrstev. Struktura vyloučeného cínu je ovlivněna prostřednictvím koncentrace čtyřmocných iontů. Jejich vysoký obsah vede k vytváření nekvalitních matných povlaků. Kvalitní cínové vrstvy lze získat jen v přítomnosti organických přísad. Jedná se o povrchově aktivní látky koloidní nebo nekoloidní povahy. Adsorbce koloidních látek na povrchu pokovovaného materiálu způsobuje, že povlaky z kyselých lázní mají menší přilnavost než vrstvy z lázní alkalických [3,7]. Za určitých podmínek se nanášený kov nevylučuje na kovovém podkladu kompaktně, ale ve formě jemných dlouhých krystalových vláken - whiskerů. Jejich přednostní růst na čelních plochách lze ovlivnit proudovou hustotou a vhodnou koncentrací organických přísad v elektrolytu [8]. Whiskery mohou na cínovém povlaku vznikat i bezprostředně po pokovení nebo dokonce po delších dobách skladování [7]. Příčiny jejich tvorby jsou různorodé a dají se těžko postihnout. Vliv mají např. velikost zrna, vnitřní pnutí, nečistoty, podmínky vlhkosti při skladování.

Z experimentálních výsledků jsou patrné rozdíly v morfologii cínové vrstvy u dobrých a špatných konektorů. Nerovnoměrnosti ve velikosti a tvaru jednotlivých krystalitů, dané různou rychlostí jejich růstu, jsou pozorovatelné u všech součástek. Jednoznačné je, že u špatných konektorů je vrstva jemnozrnější a obsahuje podstatně větší množství whiskerů než u konektorů dobrých.

Pokud se týká rozhraní cínového povlaku a dvojité PE-PET fólie, je zřejmé, že ve vrstvě s četnými dlouhými whiskery bude fólie lépe zakotvena než v případě relativně hladkého povrchu.

Rtg. difrakční fázovou analýzou byla zjištěna v cínovém povlaku na bronzovém substrátu kromě Sn přítomnost fáze α a intermedieálních fází β a γ systému Cu-Sn. Fáze α přísluší matici, fáze β a γ se vytvořily v

důsledku difúze mědi do cínového povlaku. Na replice s odloupenou cínovou vrstvou byla touto metodou detekována pouze fáze β . Výsledky EDX analýz na stejných vzorcích prokázaly vysoký obsah mědi, přesahující oblast stability této fáze. EDX analýza v daném případě zpracovává signál z povrchové oblasti do hloubky asi $0,8\mu m$, FDX získává informace z větších hloubek materiálu. Na replice je pravděpodobně přítomna tenká vrstva α fáze, zbytek je tvořen β fází. To by znamenalo, že k oddělení vrstvy došlo v substrátu. Pro tuto domněnku svědčí i důlkovaná morfologie povrchu substrátu pod sloupanou cínovou vrstvou.

Přítomnost uvedených fází lze vysvětlit difúzními procesy. V daném systému bronzový pás - cínová vrstva byla dominantní difúze mědi do cínu. Únik atomů Cu z pasu do vrstvy převládá nad přísunem Sn atomů do substrátu. Následkem toho došlo v oblasti rozhraní na straně substrátu k tvorbě mikroředin (Kirkendallův efekt), které vedou ke snížení pevnosti spojení vrstvy se substrátem. Dobrou adhezi dále narušují uvedené křehké intermetalické fáze.

Otevřenou otázkou zůstává, co umínilo za pokojových teplot tak výraznou difúzi. Ve prospěch uvedené hypotézy lze uvést následující skutečnosti:

- 1) Bod tání Sn je nízký a tedy jeho homologická teplota je při $20^\circ C$ relativně vysoká a lze očekávat v cínové vrstvě výraznou difúzi.
- 2) Křivka solidu u systému Cu-Sn strmě stoupá od $232^\circ C$ pro cín a na $1085^\circ C$ u mědi. Proto difúzní koeficient bude pro měď v cínu mnohem větší než pro cín v mědi.
- 3) Difúze mědi do cínu po hranicích zrn, která probíhá o několik dekadických řádů rychleji než difúze transkrystalická, bude v jemnozrné cínové vrstvě špatných konektorů rychlejší než u konektorů dobrých.
- 4) Difúzi podporuje napětí v bronzových pasech po posledním válcování.

Při dlouhodobém skladování konektorů je potřeba brát v úvahu strukturní změny v dvojité PE-PET fólii, které mají za následek její zkřehnutí a pevnější vzájemné spojení vnitřní ochranné a vnější nosné fólie. Potom snáze dojde při jejich oddělování i k odtržení cínové vrstvy, zejména je-li u špatných konektorů upevněna cínová vrstva ve fólii dlouhými whiskery.

5 Závěr

V příspěvku byly podrobně rozebrány možné příčiny odlupování cínového povlaku na povrchu bronzových konektorů. Bylo jednoznačně prokázáno, že degradace vlastností těchto součástek je způsobena strukturními změnami v průběhu několikaletého skladování.

Přítomnost intermetalických fází β a γ systému Sn-Cu, které se vytvořily v důsledku výrazné difúze atomů Cu přes rozhraní vrstva - substrát, svědčí pro dobré spojení povlaku



se substrátem. To vylučuje špatnou kvalitu povrchu bronzových pasů a jeho přípravu pro cínování.

Jako nevyhovující se jeví jemnozrnná struktura cínové vrstvy obsahující whiskery. Nelze posoudit, zda whiskery vznikly při cínování nebo se vytvořily teprve v průběhu skladování. V každém případě způsobily pevné ukotvení

Sn-vrstvy v polyetylenové fólii a bylo by žádoucí se jejich výskytu vyvarovat.

Na závěr lze uvést dvě hlavní příčiny zhoršení kvality zkoumaných součástek po dlouhodobém skladování:

- 1) snížení adheze cínové vrstvy v důsledku difúzních procesů,
- 2) pevnější zakotvení Sn-vrstvy ve stárnoucí PE-PET fólii.

Literatura:

1. Malcev, Borsukova, Borin - Metalografia ne elezných kovov a zliatin, Bratislava 1963
2. Píšek, Jeníček, Ryš - Nauka o materiálu, Praha 1973
 3. Krejčík V. - Technologie pro učební obor galvanizér, Praha 1963
4. Katalog výrobků Barvy laky n.p. Uhřetěves, 1982
5. Ruml V., Soukup M. - Galvanické pokovování, Praha 1981
6. Stüpel H. - Sintetičeskije mojuščije a očiščajuščije sredstva, Moskva 1960, přelad německého originálu
7. Strauch A. - Galvanotechnisches Fachwissen, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1987
8. Klaus J. Vetter - Elektrochemische Kinetik, Springer Verlag, Berlin, 1961

