

PENTAGAL Chemie und Maschinenbau GmbH
Bochum

Einsatz von Bleifreiloten für die Heißluft-Verzinnung

Abschlußbericht

**über ein Entwicklungsprojekt,
gefördert von der**

DBU Deutschen Bundesstiftung Umwelt

unter AZ: 22708 – 21/0

von

Hans-Georg Schlaeger

Februar 2007

11/95		Projektkennblatt der Deutschen Bundesstiftung Umwelt		 UMWELT STIFTUNG	
Az	22708	Referat	21/0	Fördersumme	100.000,00 €
Antragstitel		Einsatz von Bleifreiloten für die Heißluftverzinnung			
Stichworte		Verfahren, Leiterplatten, Blei			
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
18 Monate	13.07.2005	13.01.2007	keine		
Zwischenberichte:	alle 6 Monate Kurzbericht				
Bewilligungsempfänger	PENTAGAL Chemie und Maschinenbau GmbH		Tel	0234-523237	
	Carolinenglückstraße 35 44793 Bochum		Fax	0234-522989	
			Projektleitung Herr Hans-Georg Schlaeger		
			Bearbeiter		
Kooperationspartner					
Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens					
Die Heißluftverzinnung (HAL= Hot Air Leveling) mit bleihaltigen Loten ist nach wie vor das wichtigste Verfahren zur Vorbehandlung von Leiterplatten vor der anschließenden Bestückung.					
Daß die Heißluftverzinnung die Führungsposition innehalten konnte, hat eine Reihe von Gründen: es handelt sich um ein preiswertes Verfahren und die erreichbaren Oberflächeneigenschaften erfüllen die Anforderungen der meisten Anwendungen, und im Vergleich zu anderen Finishing-Verfahren weisen HAL-Oberflächen sogar die besten Löt- und Lagereigenschaften auf.					
Aufgrund des zwischenzeitlich in Kraft getretenen Bleiverbots in der Elektronikfertigung müssen die Anlagen und ihre peripheren Komponenten umgestellt werden auf die Verwendung von bleifreien Loten. Dies stellt eine Reihe von Entwicklungs-Herausforderungen an Werkstoffe, Hilfsstoffe und die Verfahrensführung. Inhalt des vorliegenden Projektes war die Ermöglichung des Einsatzes bleifreier Lote in HAL-Systemen, sodaß die systembedingten Vorteile					
<ul style="list-style-type: none"> • geringe Kosten, • hohe Produktivität, • gute Integration in bestehende Fertigungsprozesse 					
bestehen bleiben und Wettbewerbsnachteile durch die Einführung der bleifreien Lote vermieden werden können.					
Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden					
Arbeitsschritte:					
<ul style="list-style-type: none"> • Materialuntersuchungen und Materialauswahl – Versuche, metallurgische Auswertung als Grundlage für die Prozeßentwicklung (Materialien, Auslegung) • Prozeßentwicklung – Versuche für die Ermittlung einer geeigneten Parametrisierung des Verfahrens; Einbeziehung der Anlagenkomponenten und der Peripherie • Entwicklung Anlagenkomponenten – auf Basis vorgenannter Arbeiten: Entwicklung sämtlicher Anlagenbestandteile einschließlich Pre-/Postcleaning, Cu-Abreicherungsstufe, MSR mit Temperaturstabilisierung • Aufbau Erprobungsanlage – Beschaffung, Fertigung, Inbetriebnahme • Probetrieb – Verzinnung von unterschiedlichen Leiterplatten zur Verifizierung des Verfahrens • Workshop – Vorstellung/Anwendung des Verfahrens für Fachöffentlichkeit; Bearbeitung von praktischen Verzinnungsaufgaben 					
Deutsche Bundesstiftung Umwelt • An der Bornau 2 • 49090 Osnabrück • Tel 0541/9633-0 • Fax 0541/9633-190					

Ergebnisse und Diskussion

Das **wichtigste Ergebnis** des Projektes ist, daß das **Vorhabensziel**, das Heißluftverzinnungs-Verfahren **prozeßsicher** mit den **Bleifreiloten** betreiben zu können, **erreicht** werden konnte. Damit ist die Möglichkeit geschaffen, die **technischen und wirtschaftlichen Vorteile der Heißluftverzinnung** aufrechtzuerhalten und der Industrie damit ein Verfahren anbieten zu können, das die Verzinnung von Leiterplatten mit hoher **Produktivität** und **Qualität** unter **betriebsgerechten** Einsatz-Bedingungen erlaubt. Die Projektarbeiten haben im Ergebnis zu einer **werkstofflichen** und **verfahrenstechnischen** Auslegung geführt, die es künftig erlaubt, das **Bleifrei-Löten** in einer **Vielzahl von Branchen** – darunter die Bereiche **Automotive, Kommunikations- und Unterhaltungselektronik, MIL-Technik und Luft- und Raumfahrt** – einzusetzen. Die **Erwartungen der Nachfrager** aus der Leiterplatten-Industrie sind **erfüllt**, indem „übergangslos“ von der hergebrachten Bleilot- zur Bleifreilot-Verarbeitung gewechselt werden kann. Unter Verwendung der vom Projektdurchführer erprobten und zur Verwendung empfohlenen Zinn-Kupfer-Silber-Nickel-Germanium-Legierungen sind die erzielten Lotverbindungen gleichwertig mit herkömmlichen Bleilotverbindungen.

Das Verfahren wird nunmehr von der Zuwendungsempfängerin zur Serienreife ertüchtigt, da die Versuchsanlage sich nicht für die Praxis geeignet. Die bisher erzeugten Musterleiterplatten sind auf reges Echo in der Industrie gestoßen.

Mit dem Verfahren steht ein erprobtes **Basisverfahren** zur Verfügung, das beim Anwender die Herstellung **reproduzierbarer Bleifreilötverbindungen** erlaubt. Damit ist die Grundlage geschaffen für einen weit über das bisherige Maß hinausgehenden Einsatz **umweltfreundlicher Werkstoffe**.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Während der Entwicklung wurden zahlreiche Kontakte zu KMUs, Anwendern und industriellen Fertignern sowohl im In- als auch im Ausland aufgenommen. Im Rahmen eines Workshops mit End-usern wurde die Technologie demonstriert und ist auf reges Interesse gestoßen.

Fazit

Mit dem von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt geförderten Projekt konnte eine weitere wesentliche Grundlage zum verstärkten Einsatz von umweltfreundlichen Werkstoffen in industriellen Produktionsprozessen und Produkten geschaffen werden. Auf diese Weise kann die umweltentlastende Substitution von Blei durch umweltfreundliche Werkstoffe beschleunigt werden; dies ist von besonderer Bedeutung insofern, als damit eine Vielzahl von Produkten, die früher auf bleihaltige Lote zwingend angewiesen waren, nunmehr auf den Einsatz von Blei völlig verzichten können. Mit dieser Technologie tritt - neben den Umweltentlastungen - eine Stärkung der Wettbewerbssituation gerade für KMUs ein.

Inhalt

- 1 Verzeichnis von Bildern, Zeichnungen, Grafiken und Tabellen
- 2 Verzeichnis von Begriffen, Abkürzungen und Definitionen
- 3 Zusammenfassung
- 4 Einleitung
- 5 Hauptteil
- 6 Fazit

1 Verzeichnis von Bildern, Zeichnungen, Grafiken und Tabellen

- Abb. 1 Lackaufwölbungen an Bohrlöchern
Abb. 2 Detail aus Abb. 1
Abb. 3 Delaminierte Leiterplatte
Abb. 4 Kristallisationsverzögert erstarrte Zinnschicht (4 x 4mm²)
Abb. 5 Ungleichmäßig verzinnertes Pad
Abb. 6 Wie vor, polarisiertes Licht
Abb. 7 Wie vor, polarisiertes Licht
Abb. 8 Wie vor, polarisiertes Licht
Abb. 9 Die binären Systeme Fe – Sn und Fe – Pb
Abb. 10 Position des Lottiegels in der Anlage und Sicht auf den Tiegel von oben
Abb. 11 Versuchsanordnung zur Beurteilung der Krätzebildung mit unterschiedlichen Flußmitteln
Abb. 12 Versuchs-Anordnung für Flußmittelkorrosionstest
Abb. 13 Metallproben nach dem Korrosionstest
Abb. 14 Korrosion an Pumpenteilen
Abb. 15 Details aus Abb. 14
Abb. 16 Details aus Abb. 14
Abb. 17 Schnitt durch ein Flachstahlstück (austenitischer Edelstahl) mit anhaftender Krätze
Abb. 18 Schliffpräparat aus nebenstehendem Stahlstück. Länge: 35mm; Dicke: 5mm
Abb. 19 Schnitt durch Stahlblech (austenitischer Edelstahl) mit Biegekante und Schweißnaht
Abb. 20 Schliffpräparat aus nebenstehendem Stahlstück. Länge: 36mm; Dicke: 3mm
Abb. 21 Gesamtdarstellung des Schliffs nach Abb. 17 mit Korngrenzenätzung. Markierung der Ausschnittsvergrößerungen
Abb. 22 gesamter Querschnitt der Probe
Abb. 23 Interferenzkontrastbild. Korrosion (nur) unterhalb der Krätze
Abb. 24 Interferenzkontrastbild. Vergleichsstelle krätze- und korrosionsfrei
Abb. 25 Anhaftende Krätze mit eingeschlossenen Zinnkügelchen
Abb. 26 Gesamtdarstellung des Schliffs nach Abb. 20 mit Korngrenzenätzung, Markierung der Ausschnittsvergrößerungen
Abb. 27 Biegekante mit ankorrodierter Innenseite
Abb. 28 Querschnitt durch die Schweißnaht
Abb. 29 Detail Schweißnaht
Abb. 30 Prinzip der Kaskade zur Kupfer-Abreicherung des Lotbades
Abb. 31 Sektionale Anordnung der Heizelemente zur indirekten Tiegelbeheizung
Abb. 32 Elektrischer Prinzipschaltplan der Temperaturregelung

2 Verzeichnis von Begriffen, Abkürzungen und Definitionen

Es werden durchgängig die in der Physik üblichen Einheiten benutzt¹.

¹ Symbole, Einheiten und Nomenklatur in der Physik, Dt. Ausgabe von *Symbols, Units and Nomenclature in Physics*, Document U. I. P. 20 (1978), Physik Verlag, Weinheim, 1980

3 Zusammenfassung

Durchgeführte Untersuchungen, Entwicklungen, Modellanwendungen mit Angabe des Ziels

Ziel:

Entwicklung zur Umstellung des HAL²-Verfahrens auf Bleifreilote unter Beibehaltung der verfahrenstypischen Vorteile bei der Herstellung, Lagerung und Weiterverarbeitung von Leiterplatten

Grundlage für die Projektdurchführung war die langjährige Erfahrung der PENTAGAL GmbH bei der Entwicklung und Fertigung der HAL-Technologie für zahlreiche KMU-Anwender in sämtlichen Industrieländern weltweit. Gegenstand der Entwicklung war einerseits die Untersuchung werkstofflicher Fragen aufgrund der geänderten chemischen Eigenschaften des Bleifreilote-Ersatzes sowie die Ermittlung einer angepaßten Verfahrensführung, die die höheren Prozeßtemperaturen und damit einhergehenden Probleme betriebssicher beherrschbar macht.

Stark fluktuierende Einsatzbedingungen, wie sie in der täglichen Praxis der zumeist kleinen/mittelständischen Leiterplattenhersteller vorkommen, erschweren die Anforderungen an das Verfahren ebenso wie der teilweise nachlässige Umgang mit den Anlagen. Die heterogene Struktur der Anforderungen machte eine Vielzahl von Detailentwicklungen notwendig.

Das entwickelte Verfahren wurde an Leiterplatten aus der Praxis modellhaft erprobt und verifiziert. Vertreter aus der Industrie haben an hausinternen Workshops teilgenommen und Probanden aus der eigenen Fertigung mitgebracht, um sich von der Eignung des neuen Verfahrens zu überzeugen.

Erzielte Ergebnisse

Es konnte ein Prozeß entwickelt werden, der die Verzinnung von Leiterplatten im Heißluftverzinnungsverfahren unter Einsatz von bleifreien Loten – wie vom Gesetzgeber gefordert – ermöglicht.

Anlagenspezifische Probleme, die sich durch die Ersatzlote ergeben und über die von Anwendern aus den USA berichtet wurde, konnten gelöst werden. Dies betrifft in der Hauptsache werkstoffliche Fragen bezüglich verschiedener Maschinenkomponenten sowie steuerungstechnische Probleme, die sich aus der Notwendigkeit des

² HAL = Hot-Air-Levelling, Heißluftverzinnung

Einhaltens enger Temperaturfenster unter wechselnden Einsatzanforderungen ergeben, und die entscheidenden Einfluß auf die Verzinnungsergebnisse nehmen.

In einer Erprobungsanlage, die entsprechend der erzielten Erkenntnisse realisiert wurde, konnte anhand von Leiterplattenmustern aus der Praxis die Eignung des Verfahrens verifiziert werden.

Zum Zwecke der besseren Anschauung ist diesem Abschlußbericht ein Erprobungsmuster beigefügt.

Empfehlungen für das weitere Vorgehen

Nach der erfolgreichen Entwicklung der Heißluftverzinnungstechnologie unter Einsatz bleifreier Lote erfolgt nunmehr die Weiterentwicklung zu einer anwendergerechten Anlagen-Familie, die die unterschiedlichen Anforderungen in der Praxis - unterschiedliche Kapazitäten, Plattengrößen und Plattenstrukturen – berücksichtigt.

Um die Technologie in der bewährten Anwendungsbandbreite wie bei den bleihaltigen Loten einsetzen zu können und damit den umweltentlastenden Effekt flächendeckend entfalten zu können, sind Optimierungen in der Prozeßführung erforderlich. Es müssen aus den unterschiedlichen industriellen Einsatzbereichen weitere Anwendungen untersucht werden, um die Voraussetzungen für eine möglichst große Verbreitung zu schaffen.

Empfehlung:

Die Zusammenarbeit mit Entwicklern/Herstellern von Hilfsstoffen für die Verarbeitung – genannt seien Lötstopplacke, Fluxmittel, Leiterplattenmaterialien, Klebstoffe für die Leiterfolien sowie Lote – ist fortzusetzen, um eine weitere Optimierung der Beschichtungsergebnisse zu ermöglichen.

Angaben von Kooperationspartnern und Hinweis auf die Förderung durch die DBU

Wiewohl im Förderantrag Kooperationspartner nicht explizit genannt sind, wurde und wird im Rahmen der erfolgten und noch notwendigen Weiterentwicklung mit Entwicklern und Anwendern kooperiert. Zu nennen sind u. a.

- Lackwerke Peters,
- Rohstofflieferanten für Flußmittel (u. a. BASF)
- Lothersteller Cookson, Felder-Lot und Balver Zinn GmbH sowie
- Anwender,
unter ihnen KSG-Leiterplatten, Ruwel-Werke, Fuba, Würth Elektronik GmbH & Co. KG und AT&S.

Die begonnene Zusammenarbeit wird fortgesetzt zur weiteren Entwicklung (Seriensreifmachung und Ertüchtigung).

Im Rahmen der PRODUCTRONICA 2005 in München wurde die Entwicklung der HAL-Bleifrei-Technologie einer Fachöffentlichkeit zugänglich gemacht. Dabei wurde die DBU als Fördergeber für die Entwicklung selbstverständlich genannt (siehe Anlage).

4 Einleitung

Ausgangssituation

Das Kürzel **RoHS** (engl. *Restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment*: „Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten“) bezeichnet zusammenfassend die EG-Richtlinie 2002/95/EG zum Verbot bestimmter Substanzen bei der Herstellung und Verarbeitung von elektrischen und elektronischen Geräten und Bauteilen, sowie die jeweilige Umsetzung in nationales Recht.

Das Ziel ist dabei, im Zuge der massiven Ausweitung von Wegwerfelektronik äußerst problematische Bestandteile aus den Produkten zu verbannen. Dazu gehört unter anderem, die bleifreie Verlötlung elektronischer Bauteile durchzusetzen, giftige Flammhemmer bei der Herstellung von Kabeln zu verbieten sowie die Einführung entsprechender Ersatzprodukte zu verstärken. Des Weiteren müssen auch die verwendeten Bauteile und Komponenten selbst frei von entsprechenden Stoffen sein.³

Dies hat direkte Auswirkung auf beteiligte Firmen wie Importeure, Einzelunternehmen (auch kleine Hardwarefirmen) oder Geschäfte und Handelsketten und demzufolge in letzter Konsequenz auch für den Verbraucher.

Gängige giftige Substanzen der Elektronik gelten als höchst umweltgefährdend. Sie sind teilweise in den Deponien nicht vor einem Übertritt in die Natur zu schützen, sind schlecht abbaubar und reichern sich daher im Naturkreislauf an. Diese Substanzen sollen durch die RoHS aus den Produkten verbannt werden. Dazu gehört u. a. Blei.

Die Umsetzung von RoHS dürfte wohl das aufwendigste Projekt sein, mit dem die Elektro- und Elektronikindustrie jemals konfrontiert wurde.

Viele bewährte und teilweise in breiter Front standardmäßig eingesetzte Produktionsverfahren sind nicht mehr nutzbar. Eines der herausragenden Probleme ist die Verwendung von bleifreiem Lötzinn. Da Abschätzungen über die Langzeit-Zuverlässigkeit der neuen Verfahren kaum möglich sind und in sicherheitsrelevanten Bereichen, wie beispielsweise bei Autos, in der Medizin und beim Militär zu schwerwiegenden Problemen führen könnten, gibt es zumindest vorläufig eine Reihe von Ausnahmen. Die RoHS wird daher mit fortschreitenden Erfahrungswerten fortgeschrieben werden.

Zur Umstellung auf bleifreie Lötverbindungen wurde von vielen Herstellern eine Ablösung der üblichen Sn60Pb40-Lote und die Einführung von höherschmelzenden SnCu- oder SnAgCu-Loten getestet.

³ <http://wikipedia.org/wiki/RoHS>

Es gab zudem auch noch einige Adaptionprobleme bei den Prozessen. Hier wurde beim Einsatz silberhaltiger Legierungen eine Begutachtung der Maschinen dringend empfohlen.

Die Lote zur Verzinnung der Leiterplatten bestanden bisher im wesentlichen aus Zinn und Blei. Der Bleianteil trug dazu bei, daß sehr gute und leicht herstellbare Lötverbindungen entstehen. Außerdem sinkt durch die Bleibeimengung der Schmelzpunkt des Lots auf 186 °C.

Die verzinnten Leiterplatten, die vor ihrer Verwendung/Bestückung oft sehr lange zwischengelagert werden, behielten ihre guten Verwendungseigenschaften über einen langen Zeitraum. Blei und die Bleilote waren preiswert und die Anlagen und Maschinen waren seit langem auf diese Lote eingestellt. Das Handling war vergleichsweise einfacher, das Prozeßfenster größer und die Prozeßtemperatur zudem um 40 K geringer.

Aus diesen Gründen wurden die bleihaltigen Lote vorzugsweise eingesetzt.

Lote, die keinen Bleianteil enthalten, wurden bisher in der Massenfertigung nicht verwendet, weil bleifreie Lote schwierig in der Verarbeitung waren. Wegen der befürchteten Korrosionsschäden in den Anlagen und Maschinen durch die Verwendung von bleifreien Loten sowie wegen prozeßtechnischer Gründe zeigte die Industrie bisher wenig Neigung, bleifreie Lote einzusetzen.

Das Ergebnis war, daß es keine HAL-Verzinnungsautomaten gab, die Bleifreilote verwenden konnten.

Die Antragstellerin als ein weltweit operierendes Unternehmen zur Herstellung von HAL-Anlagen hat daher beabsichtigt, auf ihrer Erfahrung und ihren und anderweitigen Erkenntnissen aufbauend eine geeignete Technologie zu entwickeln.

Stand der Technik

Die Heißluftverzinnung (HAL= Hot Air Levelling) ist nach wie vor das wichtigste Verfahren zur Verzinnung von Leiterplatten.

Daß die Heißluftverzinnung die Führungsposition innehalten konnte, hatte eine Reihe von Gründen:

es handelt sich um ein preiswertes Verfahren, und die erreichbaren Oberflächeneigenschaften erfüllen die Anforderungen der meisten Anwendungen, und im Vergleich zu anderen Finishing-Verfahren weisen HAL-Oberflächen sogar die besten Löt- und Lagereigenschaften auf.

Aufgrund des Bleiverbots in der Elektronikfertigung mußten die Anlagen und ihre peripheren Komponenten umgestellt werden auf die Verwendung von bleifreien Loten. Dies stellte eine Reihe von Entwicklungs-Herausforderungen an Werkstoffe, Hilfs-

stoffe und die Verfahrensführung, ohne deren Lösung eine Einhaltung der gesetzlichen Auflagen nicht möglich gewesen wäre.

Zielsetzung

Das Ziel des Gesetzgebers besteht darin, Schwermetalle so weit wie möglich aus den Produktionsprozessen und den Produkten zu verbannen. Hierzu gehört auch das Blei.

In nahezu sämtlichen Lebensbereichen begegnen uns tagtäglich Leiterplatten in einer Vielzahl von Geräten wie Computern, Haushaltsgeräten, Fahrzeugen, Steuer- und Überwachungsanlagen etc., bei deren Fertigung bleihaltige Lote eingesetzt wurden.

Der Gesetzgeber verlangt, flächendeckend und weltweit ausschließlich Lote zu verwenden, die kein Blei mehr enthalten.

Damit soll die Exposition der Umwelt mit Blei und bleihaltigen Verbindungen drastisch gesenkt werden.

Ziel des Vorhabens war, diese Umweltschutzziele unter Beibehaltung der bekannten Vorteile der bisherigen Heißluftverzinnung in einem neuen System zu vereinen.

Aufgabenstellung

Die Aufgabenstellung gliederte sich wie folgt:

- Materialuntersuchungen und Materialauswahl
Korrosion in den Verzinnungsmaschinen
Flußmittel / Lötstop-Lacke
- Prozeßentwicklung
- Entwicklung Anlagenkomponenten
- Aufbau Probeanlage
- Probetrieb
- Workshop

5 Hauptteil

Darstellung Arbeitsschritte mit dabei angewandten Methoden und den erzielten Ergebnissen

5.1 Werkstoffe

Die Untersuchung von werkstofflichen Fragen bezüglich der Leiterplatten, der Hilfsstoffe sowie der Verzinnungsanlage stand neben der Erstellung der Versuchsanlage und dem Probetrieb im Vordergrund und bildete eine wichtige Grundlage für die Konstruktion einer Erprobungsanlage.

Die Untersuchungen bezogen sich auf

- Hilfsstoffe für den Fertigungsprozeß
- Werkstoffe Leiterplatten
- Untersuchung / Bewertung der Lagerfähigkeit der Zinnoberflächen in Abhängigkeit von Luftfeuchtigkeit und Temperatur
- Werkstoffe für die Anlage
- Auswirkung marktgängiger Flußmittel auf das Korrosionsverhalten bei Temperaturen zwischen 270 °C und 300 °C
- Auswirkung der Anwesenheit der Crackprodukte
- Verhalten der Schweißnähte und Biegekanten (Korrosion und Kornzerfall) gegenüber bleifreien Loten und Flußmitteln

und werden nachfolgend beschrieben.

● **Hilfsstoffe für den Fertigungsprozeß**

Verträglichkeit handelsüblicher **Lötstop- und Abdeck-Lacke** gegenüber hohen Temperaturen und verschiedenen Flußmitteln

Bei den Lötstopp- und Abdecklacken handelt es sich um thermisch aushärtende Lacksysteme, die als Schutzüberzüge auf die strukturierten Leiterplatten aufgebracht

werden zu dem Zweck, Kupferoberflächen, die nicht verzinkt werden sollen, vor der Berührung mit dem flüssigen Lot zu schützen.

Polymere haben im Vergleich zu Kupfer geringe Wärmeleitfähigkeit und einen großen Wärmeausdehnungskoeffizienten, was dazu führt, daß beim Verzinnungsvorgang mechanische Spannungen zwischen den verschiedenen Werkstoffen auftreten.

Dies tritt besonders an Kanten und Ecken von Kupferpads oder auch an Bohrlöchern auf. Durch die für die Bleifreiverzinnung notwendigerweise um 40 – 45 °C höheren Prozeßtemperaturen tritt dieser Effekt sehr viel stärker auf als früher. Ist die unter dem Lack liegende Kupferoberfläche außerdem sehr glatt, kann es durch die Zugspannung in der Lackschicht zu Aufwölbungen und Ablösungen kommen (siehe *Abb. 1* und ausschnittsvergrößert, *Abb. 2*).

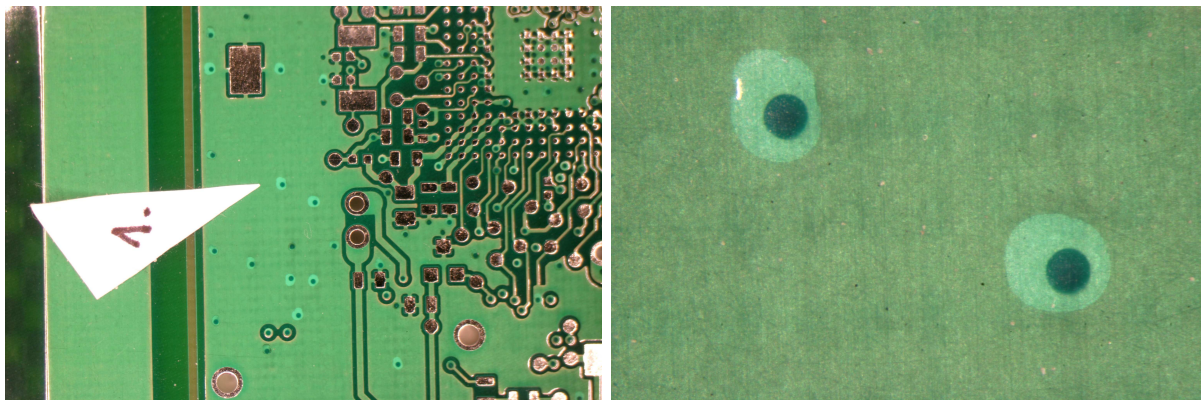


Abb. 1: Lackaufwölbungen an Bohrlöchern

Abb. 2: Detail aus Abb. 1

Diese Problematik wurde *und wird* intensiv mit Lackherstellern bearbeitet, denen die Einrichtungen der PENTAGAL Chemie für Versuche zur Verfügung gestellt werden.

Ähnlich empfindlich reagierten einige für die Verzinnung mit eutektischem Pb/Sn-Lot bislang ausreichende Basismaterialien, hier insbesondere Leiterplatten aus CEM-1 (Composite Epoxy Material), bei denen infolge einer Blasenbildung durch Verdampfung von Lösungsmittelresten eine Delaminierung auftrat, *Abb. 3*.

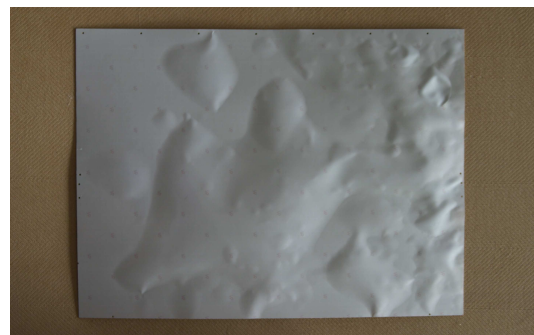


Abb. 3: Delaminierte Leiterplatte

- **Werkstoffe Leiterplatten**

Untersuchung der **Alterungsbeständigkeit der Lamine** unter Einwirkung von Schockerhitzungen bis 280 °C und der **Lötstop-Lacke** gegenüber Flußmitteln

Die Laminat-Hersteller haben zwischenzeitlich höherwertige, temperaturstabilere Qualitäten entwickelt und zum Einsatz gebracht.

- **Untersuchung / Bewertung der Lagerfähigkeit der Zinnoberflächen (in Abhängigkeit von Luftfeuchtigkeit und Temperatur)**

Die bleifreien Lote haben gegenüber den Pb/Sn-Loten eine stärkere Tendenz, nach dem Verzinnungsvorgang und dem Abblasen mit Heißluft zur *Unterkühlung* zu neigen.

Hierunter versteht man das Verhalten einer Schmelze, unter ihre Erstarrungstemperatur abgekühlt werden zu können, ohne daß es zu einer Erstarrung durch Kristallisation kommt.

Mit zunehmendem Abstand vom Erstarrungspunkt wird das System instabiler, so daß eine geringe Heterogenität auf, innerhalb oder unterhalb der Schmelze genügt, um von dieser Stelle ausgehend eine spontane Kristallisation auszulösen. Dabei entstehen dann wenige Einzelindividuen, die bei Betrachtung mit dem Polarisationsmikroskop ein charakteristisches Bild ergeben, wie in der nebenstehenden Aufnahme, *Abb. 4*, zu erkennen.

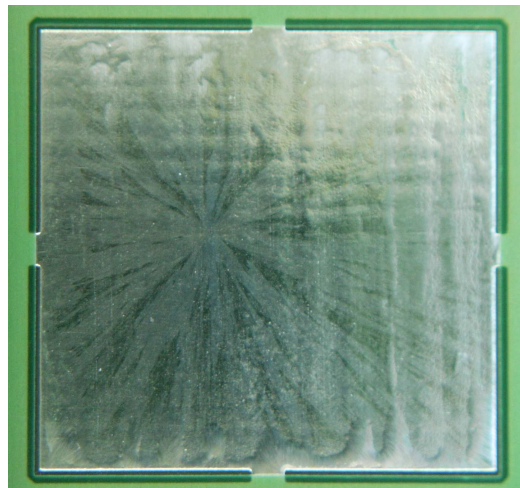


Abb. 4: Kristallisationsverzögert erstarrte Zinnschicht (4 x 4mm²)

Dieses Phänomen wurde zur Diagnose alterungsbedingter Oberflächenveränderungen genutzt. Hierzu wurden schlecht verzinnnte Pads durch Auslassen des Vorreinigungsschrittes erzeugt, auf denen sehr flache und damit lagerungsempfindliche Zinnschichten waren. *Abb. 5* zeigt ein solches Pad, bei dem bei polarisationsmikroskopischer Betrachtung, *Abb. 6*, deutlich eine trotz der sehr unterschiedlichen Dicke der Zinnschicht geschlossenen Verzinnung aufgrund der durchgehenden Kristallisation erkennbar ist.

Vergleichspads hierzu wurden bei einer Temperatur von 40 °C ausgelagert und in regelmäßigen Abständen kontrolliert, bis Verfärbungen auftraten. *Abb. 7* zeigt ein solches Pad nach einer Auslagerung von 30 Tagen, wobei erste Anzeichen schon nach 25 Tagen auftraten. Dasselbe Pad läßt im polarisierten Licht deutlich die ur-

spröde geschlossenen Kristallisation erkennen, die nach der Reaktion durch rote Partien unterbrochen wurde. Der Vorgang ist auf Diffusion der Metallatome Cu und Sn zurückzuführen, die zu einer Reaktion der roten intermetallischen Phase Cu_6Sn_5 geführt haben.



Abb. 5: Ungleichmäßig verzinntes Pad

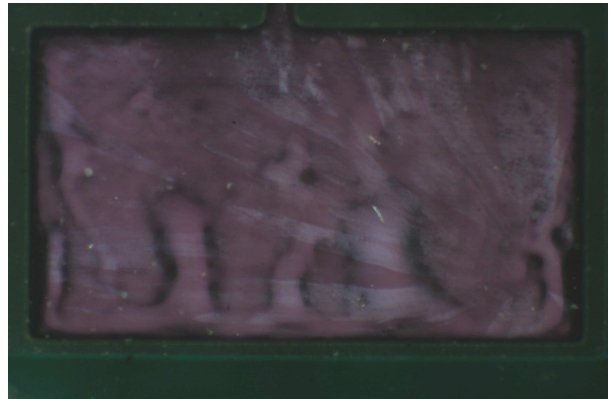


Abb. 6: Wie vor, polarisiertes Licht



Abb. 7: Gealterte Zinnschicht

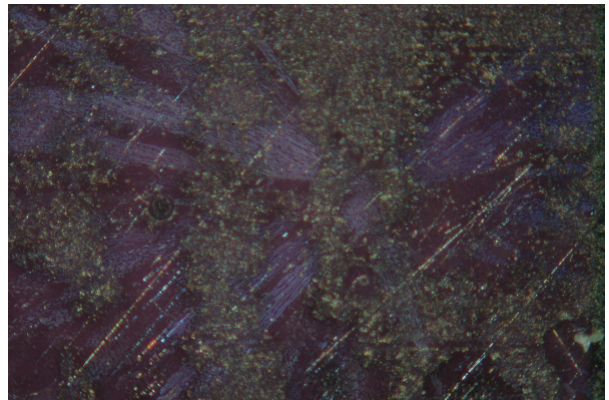


Abb. 8: Wie vor, im polarisierten Licht

● Werkstoffe für die Anlage

Versuche zur **Ermittlung des Abtrages auf Edelstahlblechen** mit verschiedenen Loten

Von bleihaltigen Loten war bekannt, daß unlegierter Stahl in Berührung mit dem flüssigen Lot einem gewissen Verschleiß unterlag. Wurden dagegen legierte Stähle verwendet, im einfachsten Fall der austenitische Stahl mit der Werkstoffnummer 1.4301 („V2A“), so war eine direkte Auflösung im Lotbad praktisch nicht mehr zu beobachten.

Aus dem Vergleich der beiden Zweistoff-Diagramme *Eisen-Zinn* und *Eisen-Blei*, *Abb. 9*, ist ersichtlich, daß der Bleianteil bei einem Ablegierungsvorgang praktisch keine

Rolle spielen kann, da Eisen mit Blei nicht reagiert, wohingegen die Zinnschmelze in der Lage ist, mit Eisen unter Bildung intermetallischer Verbindungen Reaktionen einzugehen.

Der Wechsel von bleihaltigen Lotlegierungen (in der Regel eine eutektische Legierung mit ca. 63 Gew% Zinn) zu bleifreien Lötloten mit ≥ 96 Gew% Zinn sollte dementsprechend einen stärkeren Verschleiß erwarten lassen, insbesondere deshalb, weil auch die Prozeßtemperaturen deutlich höher lagen.

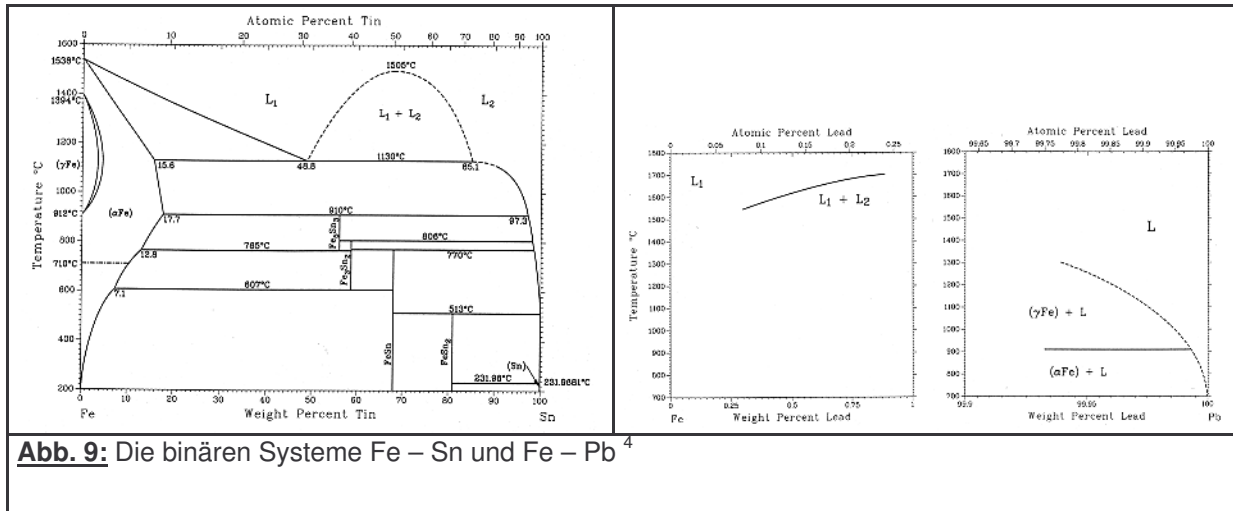


Abb. 9: Die binären Systeme Fe – Sn und Fe – Pb⁴

Ausgehend von dem günstigen Verschleißverhalten des V2A-Stahls wurde für den Einsatz des bleifreien Lots der Tiegel zunächst ebenfalls aus diesen Werkstoff hergestellt, um Erfahrungen damit zu sammeln. Während des Einsatzes wurden im Vergleich dazu Blechstreifen der beiden als höherwertig einzustufenden Werkstoffe 1.4571 und 1.4439 in das Lotbad gehängt. Die chemischen Daten sind in der nachstehende Tabelle zusammengestellt.

Es handelt sich ebenfalls um austenitische Stähle, die wegen ihrer besonderen chemischen Widerstandsfähigkeit im Anlagenbau bevorzugt Anwendung finden.

	Stahltyp	C	Si	Mn	P	S	N	Cr	Mo	Ni	Ti
1.4301	austenitisch	≤ 0,07	≤ 0,07	≤ 2,00	≤ 0,045	≤ 0,015	N ≤ 0,11	17,00 - 19,50		8,00 - 10,50	
1.4571	austenitisch	≤ 0,08	≤ 1,00	≤ 2,00	≤ 0,045	≤ 0,015		16,50 - 18,50	2,00-2,50	10,50 - 13,50	5xC – 0,700
1.4439	austenitisch	≤ 0,03	≤ 1,00	≤ 2,00	≤ 0,045	≤ 0,015	0,12-0,22	16,50 - 18,50	4,00 - 5,00	12,50 - 14,50	

Nach einem Test von vier Wochen, in denen das Bad fünf Tage pro Woche sieben Stunden täglich, d.h. insgesamt 140 Stunden betrieben wurde, zeigten alle drei Werkstoffe keinerlei erkennbare Reaktion auf den Flächen, die sich dauernd unter-

⁴ Diagramme aus : *Massalski* BINARY ALLOY PHASE DIAGRAMS

halb des Badspiegels befunden hatten, während die Partien unmittelbar oberhalb des Zinnbades angeraut erschienen.

Der Versuch wurde daher um weitere 140 Stunden nach demselben Betriebschema verlängert. Auch danach waren auf den vollständig im Lotbad eingetauchten Oberflächen keine Einwirkungen zu erkennen.

Da nicht nur die beiden höherwertigen sondern auch der einfachere Stahl 1.4301, aus dem der Lottiegel gefertigt war, offenbar gegen die Zinnschmelze unempfindlich zu sein schien, wurde im weiteren Verlauf nur noch das Langzeitverhalten am Tiegelmaterial selbst beobachtet.

Die oberhalb des Badspiegels beobachtete Einwirkung auf die drei Materialien erwies sich als (naß-)chemischer Angriff des auf dem Badspiegel ständig vorhandenen dünnen Films aus Flußmittel, das durch die zuvor damit behandelten Leiterplatten eingeschleppt wird. Die Flußmittelschicht ist notwendig und wird als Oxidationsschicht auf dem Zinnbad belassen. Wichtig ist allerdings, daß die Crackprodukte des organischen Trägers ständig entfernt werden.

- **Auswirkung marktgängiger Flußmittel auf das Korrosionsverhalten bei**
 - **Temperaturen zwischen 270 °C und 300 °C**
 - **Anwesenheit der Crackprodukte**

Flußmittel für den HAL-Prozeß, branchenintern auch „Fluxmittel“ oder „Fluxer“ genannt, bestehen üblicherweise aus einem thermisch und oxidativ stabilen organischen Träger und einer beigemischten wässrigen Phase, in der der eigentliche Aktivator gelöst ist. Hierbei handelt es sich um meist saure Elektrolyte, die die zu verzinnende Oberfläche von oxidischen Komponenten befreien. Darüber hinaus muß das Flußmittel eine gute Benetzung durch das flüssige Lot gewährleisten. Je aktiver ein Flußmittel ist, desto größer ist naturgegeben auch die Gefahr einer Korrosion auf den damit in Berührung stehenden Metalloberflächen, insbesondere bei erhöhten Prozeßtemperaturen.

Als korrosionsgefährdete Bereiche einer Verzinnungsanlage kommen besonders der Tiegelrand oberhalb des Badspiegels, Luftmesser, Klammern sowie die Einhausung in Frage. Die inneren Gehäuseoberflächen können hauptsächlich von Flußmitteltröpfchen sowie den verdampfenden gasförmigen Komponenten beaufschlagt werden. Sie werden hier von einem relativ dünnen Film überzogen, unter dem ein chemischer Angriff gleichmäßig und sehr langsam abläuft.

Im Gegensatz hierzu sind die Bereiche, auf denen sich die sog. Krätze absetzt, sehr viel stärker gefährdet, da hier aggressive Komponenten wesentlich länger verweilen,

wie aus den vorangegangenen Untersuchungen hervorgeht und in den nachfolgenden Bildern gezeigt. Hier markieren die blauen Pfeile die gefährdeten Bereiche.

Bei Krätze handelt es sich um verkracktes Flußmittel, das mit oxidischen Bestandteilen aus dem Bad, im wesentlichen Zinnoxide, als lederfester bis trocken-harter poröser Belag auf den badnahen Metalloberflächen anbackt.

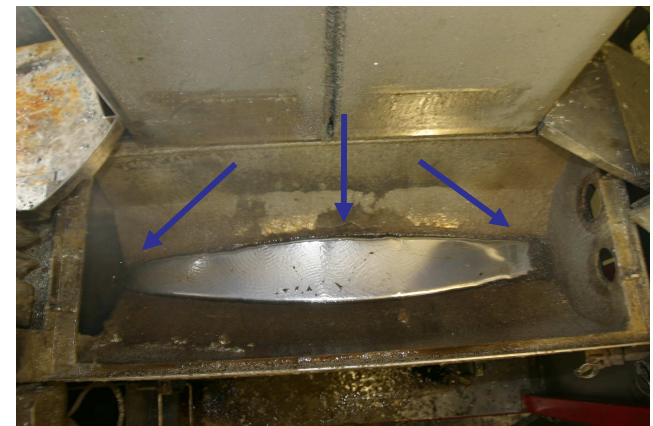
Durch die kontinuierliche Einschleppung von neuem Flußmittel bleibt diese Kruste ständig „chemisch aktiv“ und ermöglicht unterschiedliche Korrosionsmechanismen von reinem Säureangriff über Belüftungselemente bis zu Lokalelementen an der Berührungsgrenze zum Badspiegel.



Aufgeklappter unterer Bereich der Verzinnungsmaschine mit Lottiegel



Blick auf den oberen Lottiegelrand



Blick von oben auf den Lottiegel mit Badspiegel (Abdeckung entfernt)

Abb. 10: Position des Lottiegels in der Anlage und Sicht auf den Tiegel von oben

Da die Neigung zur Krätzebildung der bestimmende Faktor für die Korrosionsempfindlichkeit der Stähle gegenüber den Flußmitteln war, wurden in einem praxisnahen

Laborversuch drei handelsübliche Flußmittel im Vergleich zu dem hausinternen auf ihre thermische Beständigkeit unter Verzinnungsbedingungen untersucht. Sie wurden mit „H“ (hausintern), „A“, „B“, „C“ für Lieferant A usw. bezeichnet.

Dazu wurde nach nebenstehendem Schema ein Labor-Lottiegel mit einer Mineralfaserplatte abgedeckt, durch die ein oben und unten offenes Quarzglasrohr von 10mm Durchmesser eintauchte. In das Rohr wurden die oben erwähnten drei nichtrostenden Stähle als dünne Streifen eingehängt, so daß sie etwa zur Hälfte in die Schmelze tauchten. Diese wurde auf konstant 270°C gehalten und im Abstand von einer Stunde jeweils ein Milliliter Flußmittel zugegeben. Die Gesamtdauer des Versuchs betrug 13 Stunden.

Hiernach ergab sich folgendes Bild:

Die Neigung zur Krätzebildung war bei den verschiedenen Flußmitteln unterschiedlich stark ausgeprägt (Hinweis: dies sagt nichts über deren Wirksamkeit aus).

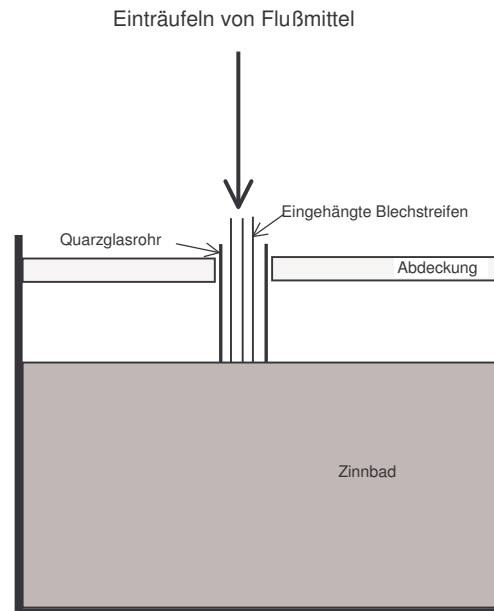


Abb. 11: Versuchsanordnung zur Beurteilung der Krätzebildung mit unterschiedlichen Flußmitteln

Es lag unabhängig von den Metall-Legierungen und Flußmitteln eine sehr geringe, jedoch erkennbar beginnende Korrosion nur unterhalb der Krätzebildung vor.

Abb. 12 zeigt Einzelheiten der Versuchsanordnung und Abb. 13 die Metallstreifen nach dem Versuch.

Die Ergebnisse bestätigten die eigenen Erfahrungen mit selbst- und fremdbetriebenen hausgefertigten Anlagen, die gezeigt hatten, daß der Angriff durch das Flußmittel auf den oberen Rand des Stahlriegels als dem am meisten gefährdeten Anlagenteil bei regelmäßiger Reinigung der Anlage beherrschbar war und die beschriebene Korrosion niemals zu einem Ausfall des Lottiegels führte.

Außerdem ergab eine Untersuchung der Ursachen mehrerer Anlagenbrände bei Kunden, daß das Feuer immer nur bei solchen Maschinen aufgetreten war, die nicht sorgfältig gereinigt waren. Die beobachtete Brandneigung ist darauf zurückzuführen, daß mit zunehmendem Alter und Dicke des Krätzebelages hochdisperse Verkockungsprodukte als sog. pyrophorer, d.h. selbst entzündlicher, Kohlenstoff entstehen.

Diese Brände sind also nicht, wie oft vorgegeben, auf ein „zum Brennen neigendes“ Flußmittel zurückzuführen - sie können oft sogar mit frischem Flußmittel gelöscht werden - sondern auf mangelnde Pflege der Verzinnungsanlage.

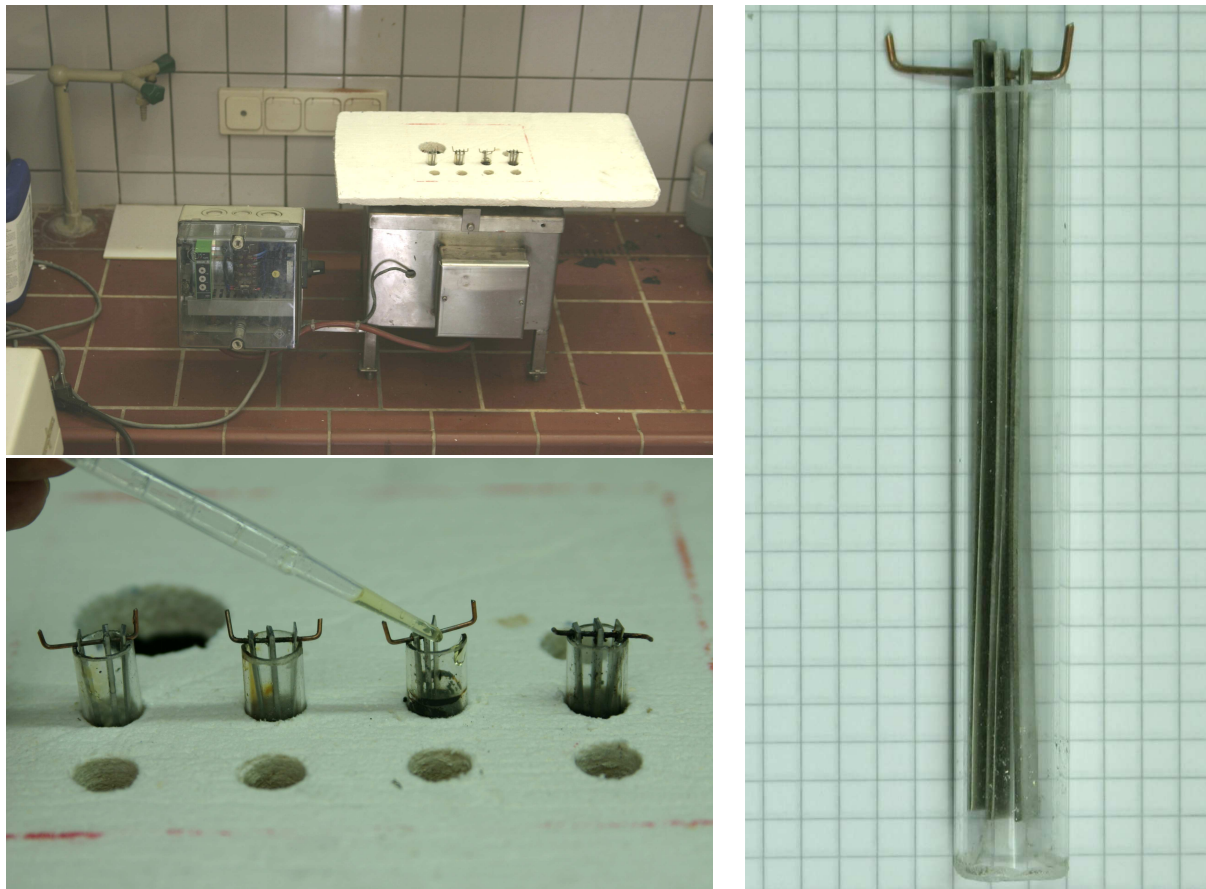


Abb. 12: Versuchs-Anordnung für Flußmittelkorrosionstest.

- oben: Labor-Lottiegel
- unten: Abdeckung mit den die Blechstreifen enthaltenden eingehängten Quarzglasrohren;
Einträufeln von Flußmittel mit einer Pipette
- rechts: Quarzglasrohr mit Blechstreifen

Eine ebenfalls oft beobachtete Korrosion an den Pumpenwellen ist dagegen nicht auf einen direkten chemischen Angriff des Flußmittels zurückzuführen, sondern wird durch einen hochkomplexen Erosionskorrosionstyp verursacht.

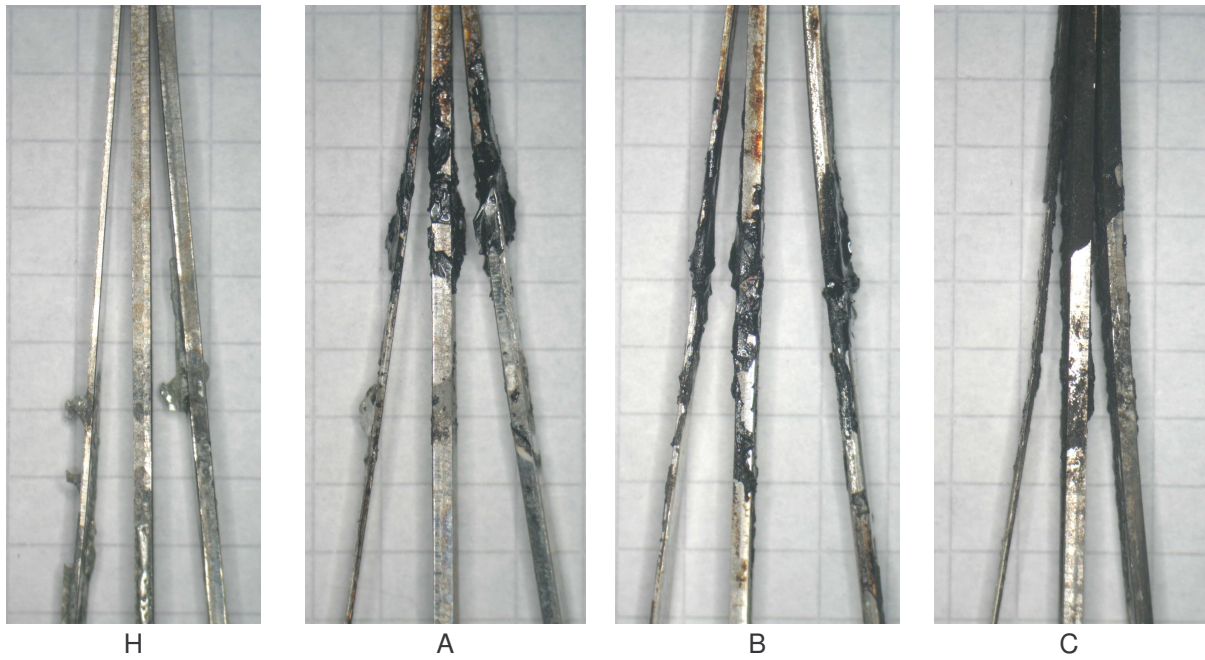


Abb. 13: Metallproben nach dem Korrosionstest

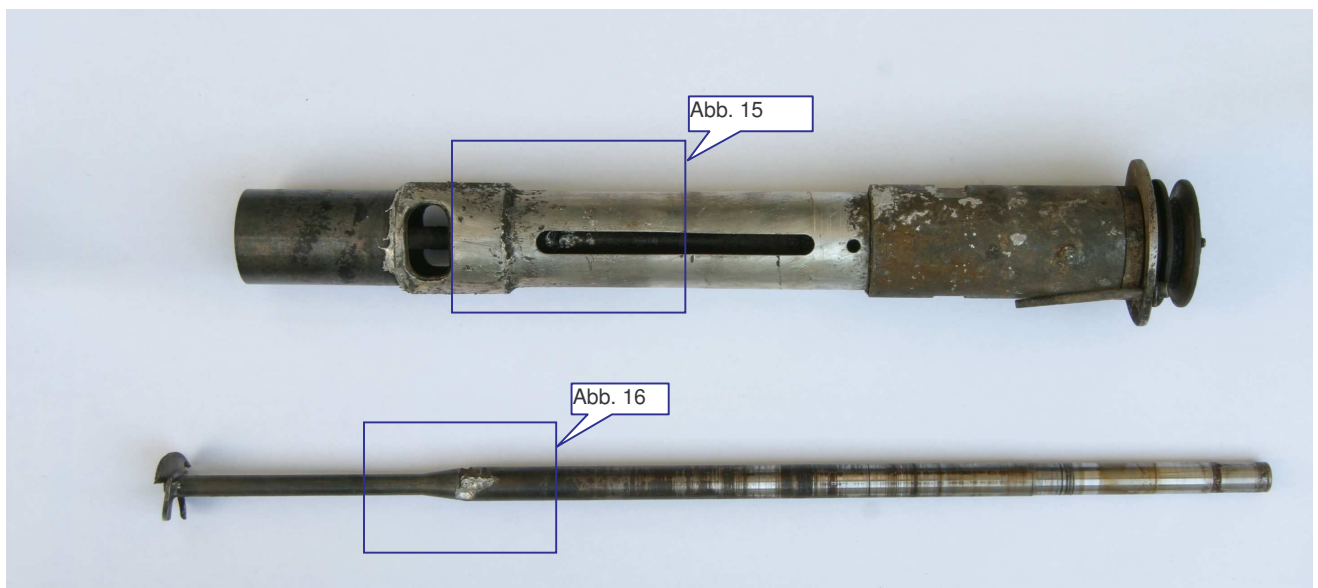


Abb. 14: Korrosion an Pumpenteilen

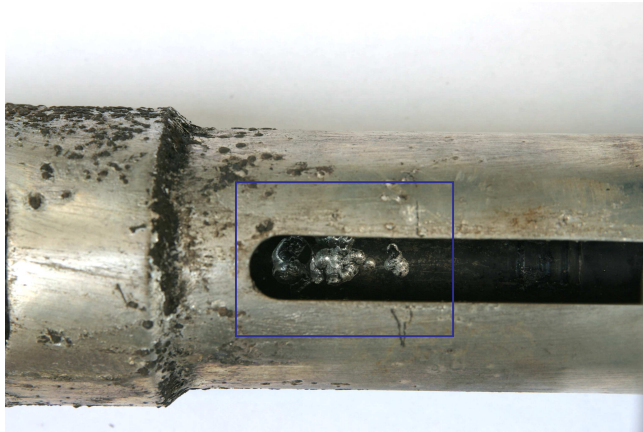


Abb. 15: Ausschnittvergrößerung aus Abb. 14



Abb. 15a:

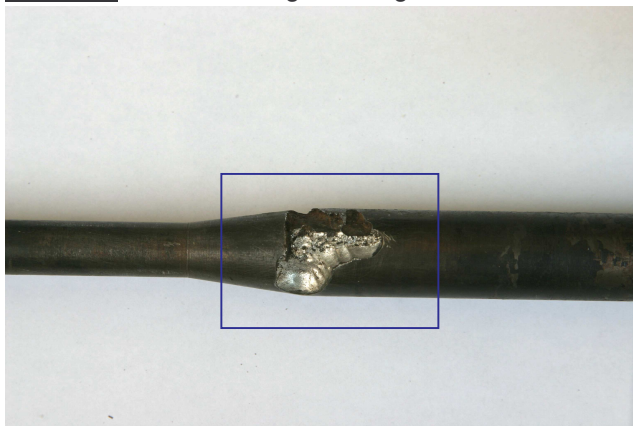


Abb. 16: Ausschnittvergrößerung aus Abb. 6



Abb. 16a:

In der *Abb. 14* ist im oberen Bereich eine komplette Zinnpumpe abgebildet. Sie hängt vertikal in einem an der schmalen Seite des Zinntopfes separat als Überlaufgefäß angebrachten Schacht. In der Pumpe läuft eine Welle mit einem Propeller am unteren Ende, *Abb. 14* unten (anderer Pumpentyp), der das durch eine seitliche Öffnung im Pumpenrohr eintretende flüssige Zinn unten wieder in den Lotbehälter zurückpumpt und so für die notwendige Zirkulation sorgt.

Die beiden in der *Abb. 14* erkennbaren typ-identischen Korrosionsstellen sind in den nachfolgenden *Abb. 15* und *16* ausschnittsvergrößert dargestellt.

Eine reine Einordnung der gezeigten Schäden als Erosion und damit verbundener Kavitationsbildung aufgrund der durch die hohen Fließgeschwindigkeiten im Pumpenrohr entstehenden Turbulenzen würde das Phänomen nur ungenügend beschreiben, da damit eine *einseitige* Ausbildung von Kavitationsgruben auf einer schnell rotierenden Welle nicht erklärbar wäre.

Hier kommt sehr wahrscheinlich zu der für diese Korrosion typischen Kombination aus

- Zerstörung einer passivierenden Deckschicht (bei unlegiertem Stahl $\text{Fe}(\text{OH})_2$) unter mittelbarer Beteiligung von abrasiver Krätze
- dadurch Bildung von anodischen Bereichen, die damit von den sauren Flußmittelkomponenten angreifbar werden

noch zusätzlich eine Unwucht der Welle, die durch die verschiedenen Anbackungen und hohe Umdrehungszahlen nicht vermeidbar ist. Daß hier eine Schutzschicht permanent zerstört wird, geht schon allein daraus hervor, daß die Gruben am Grund verzinkt sind im Gegensatz zu der übrigen Oberfläche der Welle.

Diese Schäden sind unabhängig von der Umstellung der Lote von Pb/Sn auf Sn verfahrensbedingt. Sie wurden durch resistenterere Werkstoffe mittlerweile deutlich verringert.

- **Verhalten der Schweißnähte und Biegekanten (Korrosion und Kornzerfall) gegenüber bleifreien Loten und Flußmitteln**

Schweißnähte und Biegekanten unterliegen gegenüber homogenen Gefügen immer höheren Beanspruchungen bei Korrosionsangriffen. So können beim Schweißvorgang in dem der Schweißnaht benachbarten Gefüge Seigerungsvorgänge auftreten, die zu Änderungen von ursprünglich gleich verteilten Legierungskomponenten führen. Bekanntes Beispiel ist hier die Chromcarbid-Bildung an den Korngrenzen durch unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten von Kohlenstoff und Chrom, wodurch die ursprüngliche Passivität von Cr-legierte Stählen beeinträchtigt bis aufgehoben werden kann.

Bei Biegekanten kommt es zu Zug- und Druckspannungen im Gefüge, die insbesondere bei chemischen Angriffen zu Spannungsrißkorrosion führen kann. Das trifft vor allem für Chlorid-haltige – d.h. die größte Gruppe der gängigen Flußmittel für den HAL-Prozeß – zu.

Grundsätzliche Erfahrungen mit diesen Problemen lagen zwar vor, es war jedoch zu befürchten, daß gerade beim chemischen Angriff durch die Flußmittelkomponenten wegen der deutlich höheren Temperaturen⁵ ein erhöhter Verschleiß auftrat, der, um die Haltbarkeit und Funktionsfähigkeit der Maschinenkomponenten gewährleisten zu können, zu anderen Materialkombinationen gezwungen hätte.

Die hierzu durchgeführten Untersuchungen wurden an zwei Anlagenteilen durchgeführt, die sich als Prallbleche bzw. Halterung hierfür im Überlaufsbereich des Pum-

⁵ Für eine temperaturbedingte Erhöhung von Reaktionsgeschwindigkeiten gilt allgemein eine Verdoppelung bis Vervierfachung alle 10°C. Nimmt man als Mittelwert eine Verdreifachung, so erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit für eine Temperaturerhöhung von 30°C etwa um das 25- bis 30fache.

penschachts ständig im Zinnbad und in Berührung mit Flußmittel befanden, *Abb. 17* und *19*. Von den Gegenständen wurden an den relevanten Stellen Schliffpräparate quer durch das ganze Gefüge für eine mikroskopische Untersuchung angefertigt.

Für die Beurteilung eines chemischen Angriffs war es wichtig, Bereiche mit oberflächlicher Krätzebelegung auszuwählen, *Abb. 17/18*, da hier sog. Belüftungselemente⁶ auftreten konnten.

Für spannungsgefährdete Stellen kamen Biegekanten und ggf. der benachbarte Bereich einer Schweißnaht in Frage und schließlich für die Gefügebewertung die Schweißnaht selbst, *Abb. 19/20*.

Beide Schliffe wurden einem speziellen Korngrenzen-Ätzverfahren unterzogen, um die für eine Beurteilung notwendigen Konturen erkennen zu können.

Die *Abb. 22* zeigt den Querschnitt durch das gesamte Gefüge. Das für den Walzvorgang des Stahlbandes typischverlaufende laminare Gefüge ist unverändert und gut zu erkennen. Hier hat keine Gefügeveränderung stattgefunden.

In *Abb. 23* ist eine leichte Oberflächenkorrosion unterhalb des sehr dichten Krätzebelages zu erkennen, der sicher unter wesentlicher Beteiligung von Belüftungselementbildung entstanden ist. Eine bedenklichen Korrosion oder gar Gefährdung liegt jedoch trotz der Einsatzzeit von über einem Jahr nicht vor. Im Vergleich dazu ist an der nicht bedeckten Oberflächenpartie, *Abb. 24*, keinerlei Reaktion erkennbar.

Die *Abb. 25* verdeutlicht den lockeren und damit wegen der Aufnahmefähigkeit für korrosive Lösungen gefährlichen Aufbau der Krätze. Die hellen Gefügekörner sind (in Zinnoxidschalen) eingeschlossene Zinnkügelchen.

In den *Abb. 18* bzw. *26* ist die polierte Schnittfläche des in *Abb. 19* gezeigten gebogenen Stahlstücks dargestellt mit der Biegekante links und der Schweißnaht rechts. Diese beiden typischen Stellen sind in den Aufnahmen *27* und *28* als Bildmontagen vergrößert gezeigt.

Noch deutlicher als auf der Außenseite der Biegekante ist die Innenkante ankorrodiert. Jedoch ist auch hier nicht von einer Gefährdung zu sprechen, und es ist die ursprüngliche Oberflächenkontur mit Kanteneindruck der Biegemaschine noch deutlich zu erkennen.

Die *Abb. 28* zeigt eine Bildmontage durch den Schweißnahtbereich mit einem typischen und offensichtlich unveränderten Gefüge. Rechts oben ist ein Schlackeeinschluß.

⁶ Hierbei handelt es sich Oberflächenpartien auf Metallflächen, die durch örtlich unterschiedlichen Sauerstoffzutritt eng benachbarte anodische (gefährdete) und kathodische (geschützte, edlere) Flächenpartien ausbilden, wie es immer bei Belagbildung entstehen kann.

Der gröbere Bereich in der Innenkehle der Schweißnaht ist in *Abb. 29* vergrößert dargestellt. Der ggf. als Kornvergrößerung zu deutende Bereich zeigt jedoch noch das ursprüngliche, durch den Schweißvorgang erzeugte Gefüge.

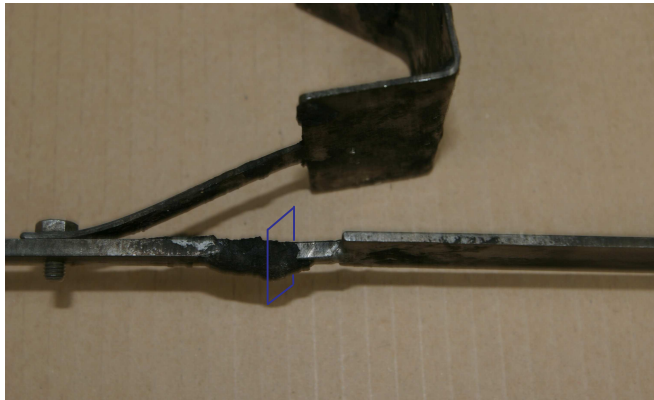


Abb. 17: Schnitt durch ein Flachstahlstück (austenitischer Edelstahl) mit anhaftender Krätze

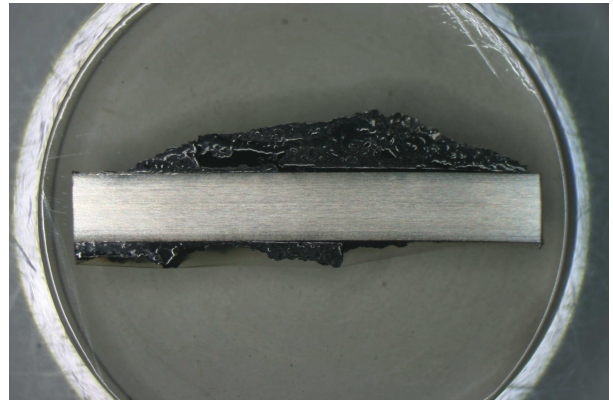


Abb. 18: Schliffpräparat aus nebenstehendem Stahlstück. Länge: 35mm; Dicke: 5mm

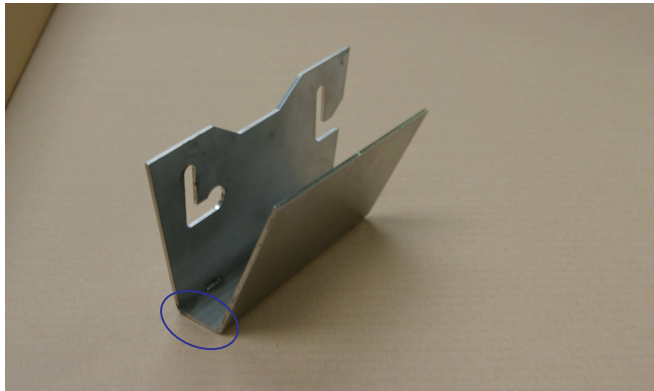


Abb. 19: Schnitt durch Stahlblech (austenitischer Edelstahl) mit Biegekante und Schweißnaht



Abb. 20: Schliffpräparat aus nebenstehendem Stahlstück. Länge: 36mm; Dicke: 3mm

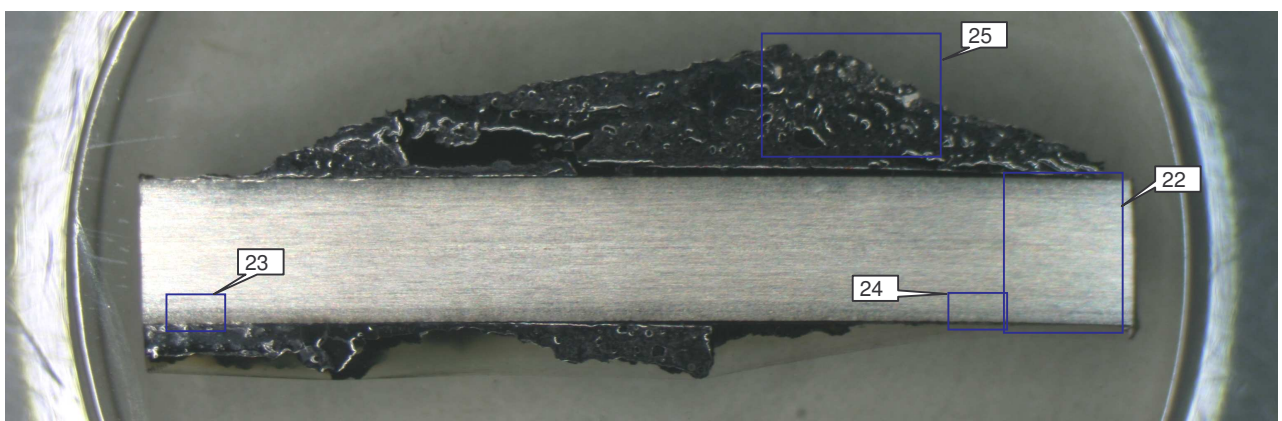


Abb. 21: Gesamtdarstellung des Schliffs nach *Abb. 17* mit Korngrenzenätzung. Markierung der Ausschnittsvergrößerungen.

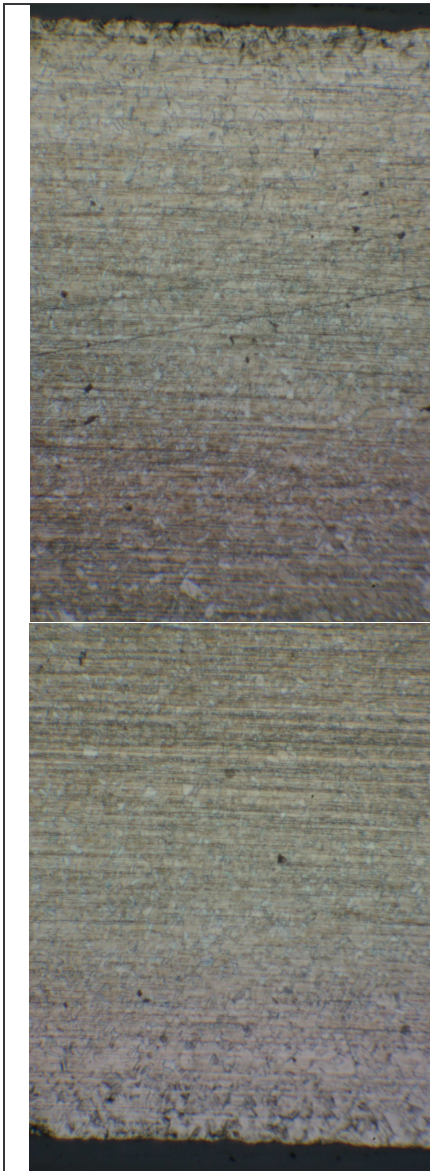


Abb. 22: gesamter Querschnitt der Probe

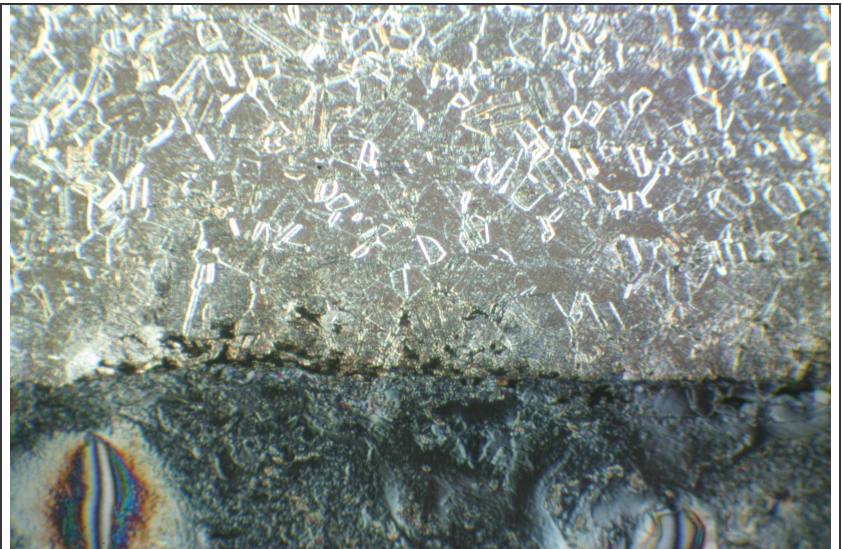


Abb. 23: Interferenzkontrastbild. Korrosion (nur) unterhalb der Krätze

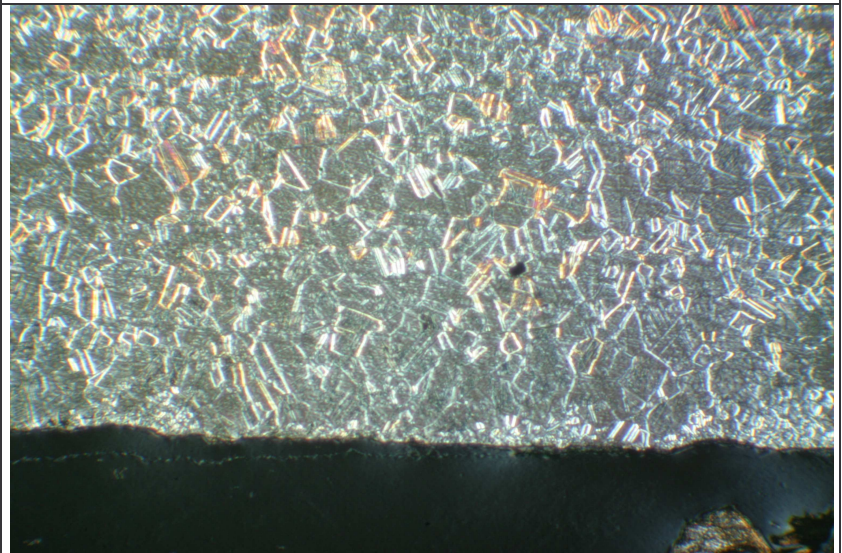


Abb. 24: Interferenzkontrastbild. Vergleichsstelle krätze- und korrosionsfrei

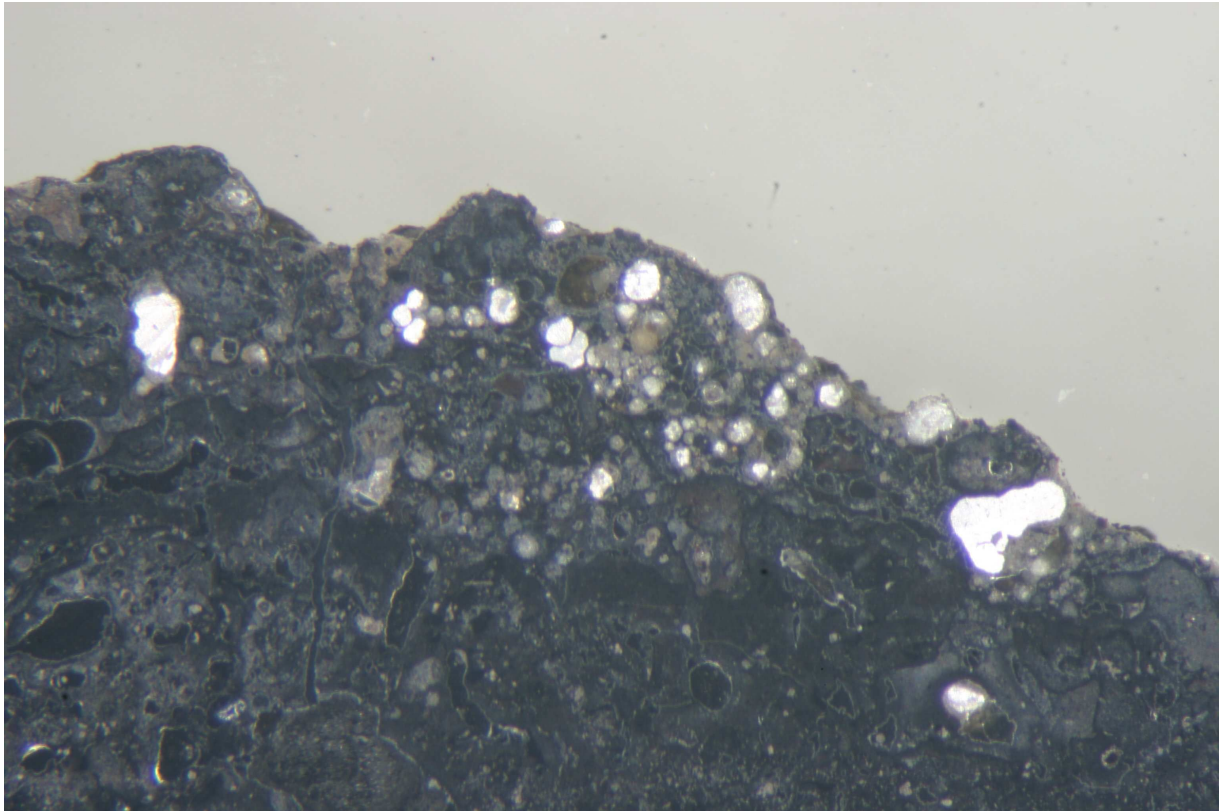


Abb. 25: Anhaftende Krätze mit eingeschlossenen Zinnkügelchen

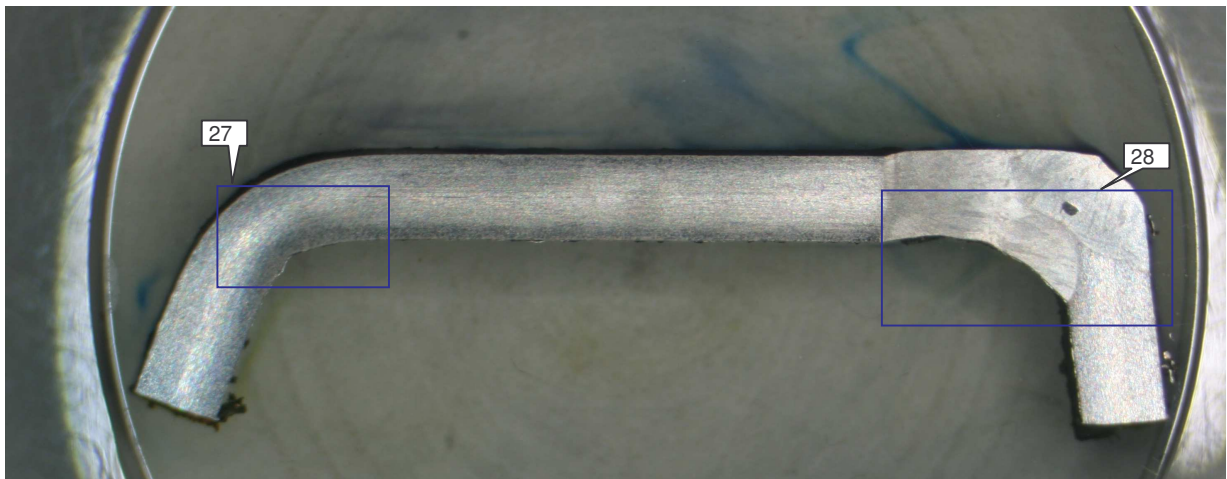


Abb. 26: Gesamtdarstellung des Schliffs nach Abb. 20 mit Korngrenzenätzung, Markierung der Ausschnittsvergrößerungen

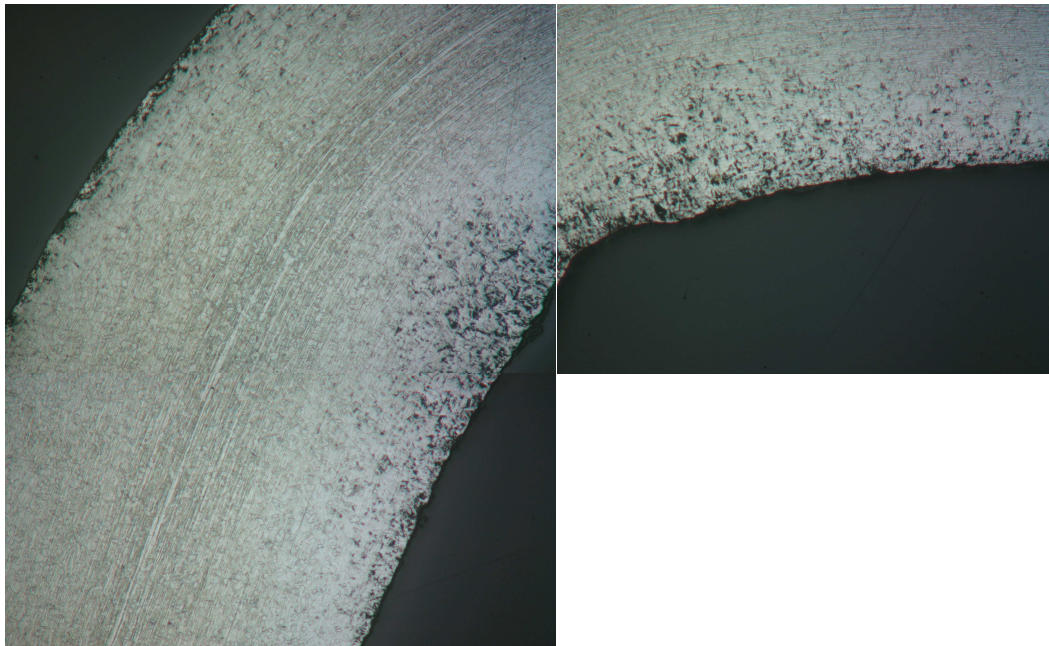


Abb. 27: Biegekante mit ankorrodiertes Innenseite

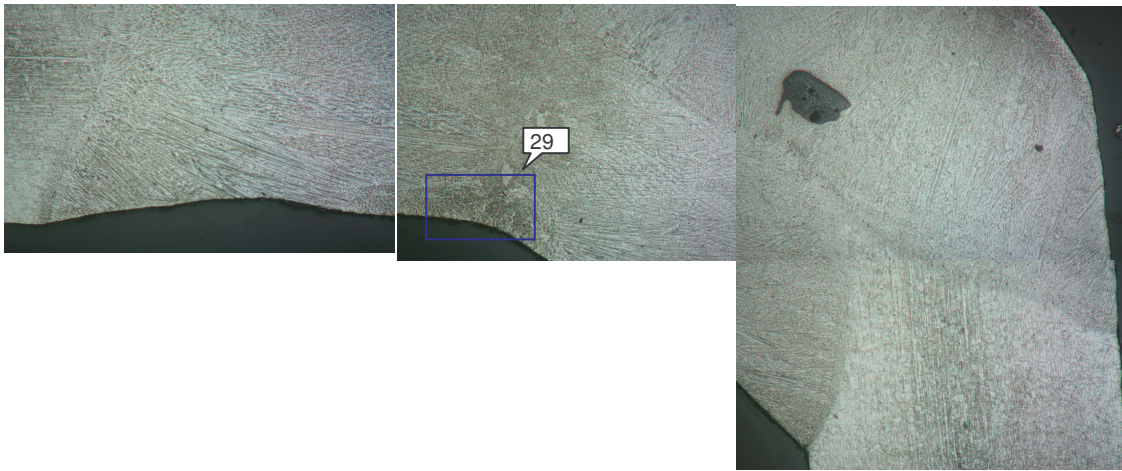


Abb. 28: Querschnitt durch die Schweißnaht

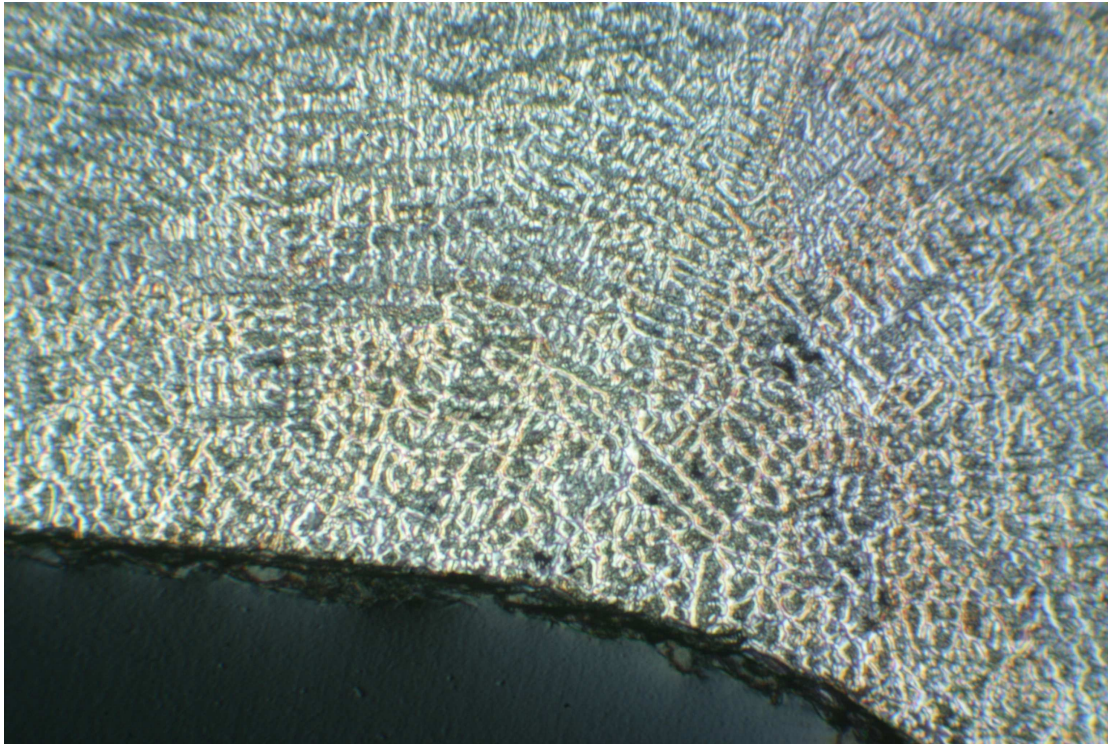


Abb. 29: Detail Schweißnaht

● Prozeßführung

Aufgrund der geänderten chemischen und physikalischen Parameter durch den Wechsel zu bleifreien Lötloten ist eine Änderung der Prozeßführung erforderlich.

Nachfolgend wird auf einzelne Aspekte eingegangen, die Auswirkungen auf die Auslegung der Versuchsanlage haben:

Ermitteln der optimalen Lufttemperatur

Mittels Thermoelementen, die am Austrittsspalt der Luftmesser angeordnet waren, konnte die Temperatur der Druckluft, mit der die aus dem Lot gezogenen Leiterplatten „abgeblasen“ werden, im Betrieb bestimmt werden.

Es stellte sich heraus, daß die Lufttemperatur zwischen 270 °C und 290 °C liegen muß. Der Temperaturabstand zur Verarbeitungstemperatur der Lote, die oberhalb 260 °C liegt (je nach Cu-Anteil auch höher!), ist erforderlich, damit verhindert wird, daß die Leiterplatten „kalt“ geblasen werden. Zur Erklärung: Leiterplatten, deren Lot

mit zu niedriger Temperatur abgeblasen wurden, wiesen erheblich schlechtere Verzinnungen auf den Pads auf (zu schnelle Unterkühlung).

Ermitteln der optimalen Austrittsgeschwindigkeit aus den Luftmessern

Die Ermittlung der Luftgeschwindigkeit ist schwierig und fluktuiert aufgrund der Strömungsverhältnisse an der Austrittsfläche. Turbulenzen durch verschiedene Effekte (Ablösewirbel etc.) lassen eine einfache Bestimmung der Luftgeschwindigkeit nicht zu.

Es stellte sich aber heraus, daß die installierte Kompressorleistung von 15 kW ausreicht, um zwei Schlitzdüsen zu versorgen, mit denen 250 Leiterplatten stündlich bearbeitet werden können bei Abblaszeiten von jeweils 2,5 s bis 3,5 s.

Ermitteln der optimalen Tauchzeiten

Die Tauchzeiten müssen einerseits so bemessen sein, daß die Verzinnung der Pads vollständig erfolgt und andererseits, daß die Leiterplatten nicht überhitzt bzw. zu lange den hohen Temperaturen ausgesetzt sind. Letzteres betrifft sowohl die Lötstopplacke (Lackempfindlichkeit über großen Kupferflächen ist größer) als auch die Kupferlamine (Ablösung vom Grundmaterial) auf den Platten.

Hinzu kommt, daß die Tauchzeit von der Größe der Leiterplatten, ihrer Dicke sowie den aufgetragenen Kupferstrukturen (viele große Pads oder wenige feine Leiterbahnen) abhängt.

Zusammenfassend gelten aufgrund der Versuche layout-abhängige Tauchzeiten zwischen 1,8 und 7 s als optimal.

Ermitteln des Strömungsverhaltens im Bad

Die Aufrechterhaltung der Strömung im Bad dient in erster Linie der Verhinderung von Temperatur- und Konzentrationsgradienten und kann durch die vorhandenen Pumpen sichergestellt werden.

Ermitteln der Möglichkeiten zur Abreicherung des Cu-Anteils im Lotbad

Das Zinnbad löst die Kupferschichten auf den Leiterplatten an, so daß es im Laufe des Betriebes zu einer Cu-Anreicherung im Bad kommt. Das Kupfer kristallisiert unterhalb der Liquidustemperatur in Form der intermetallischen Phase aus, wobei die Kristalle je nach Gehalt der zulegierten Lotbestandteile mal größer oder kleiner ausfallen.

Aus diesen Gründen war es erforderlich, ein separates Absetzbecken vorzusehen, aus dem nach einer Verweilzeit von etwa 2 Stunden das Kupfer ausgeschöpft werden kann. Eine Anlage zum Schöpfen – wie sie bei einer käuflichen Anlage realisiert werden wird – befindet sich noch in der Entwicklung.

Das Lot aus dem Zinntiegel wird nach dem Durchsatz von einigen hundert Leiterplatten teilweise in das vorgenannte beheizte Absetzbecken ausgelassen. Nach ca. 2 Stunden wird das Kupfer mechanisch ausgetragen, das verbleibende abgereicherte Lot wird sodann in ein beheiztes Vorratsgefäß geleitet und dient dazu, gemeinsam mit neuem Lot die Verzinnungsanlage zu versorgen, *Abb. 30*.

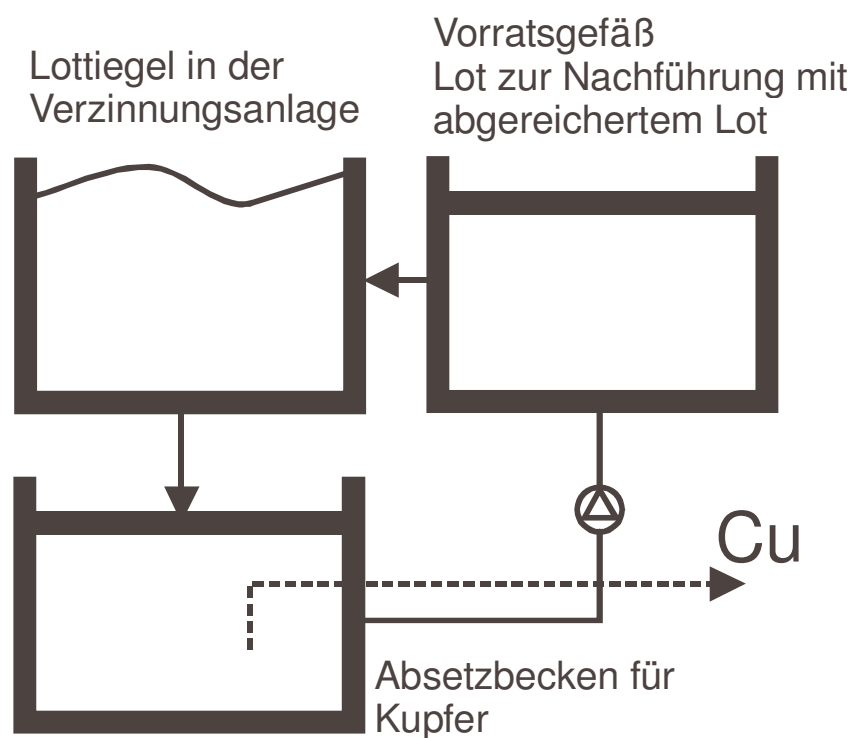


Abb. 30: Prinzip der Kaskade zur Kupfer-Abreicherung des Lotbades

Hysteresefreie Temperaturregelung

Das Temperaturfenster für einen einwandfreien Verzinnungsvorgang ist sehr eng und hängt u. a. von der Zusammensetzung des eingesetzten Lotes bzw. der während des Betriebes eingebrachten „Bad-Verunreinigungen“ ab.

Während sich die hierdurch verschiebenden Prozeßtemperaturen nur relativ langsam ändern – während der Verzinnung einiger hundert Leiterplatten – nehmen andere

nachfolgend beschriebene Vorgänge wechselnden Einfluß auf die Temperatur-Konstanthaltung:

Beim Eintauchen der Leiterplatten in das Zinn nehmen diese thermische Energie auf und führen sie fort: in der Folge nimmt die Temperatur des Zinnbades ab. Die Nachführung der zur Temperierung erforderlichen Wärme erfolgt über die indirekte Beheizung des Lottiegels und benötigt eine gewisse Zeit, bis das Lot seine Solltemperatur erreicht hat.

Zugleich besteht die Gefahr, daß infolge der thermischen Trägheit des Systems Heizung-Lottiegel-Bad die Lottemperatur überschwingt, da die Heizelemente und die ihnen nahen Tiegelwandungen wärmer sind als die Solltemperatur des Bades.

Wenn in der Phase „Soll-Temperatur erreicht“ Leiterplatten eingefahren werden, verringert sich das Problem der Überhitzung. Andererseits muß die Temperaturregelung sozusagen „voraussehen“, wieviele Leiterplatten anschließend verzinnt werden sollen und wieviel Energie diese dann dem Bad entziehen werden (zur Erinnerung: die von der Leiterplatte aufgenommene Energie hängt von ihrer Größe, dem Leiterplattenmaterial und den Kupferstrukturen ab).

Umfangreiche Versuche haben gezeigt, daß es nicht ausreicht, einen starren Regelalgorithmus anzuwenden.

Um den Einfluß der aufgrund der thermischen Trägheit des Systems und den wechselnden Wärmesenken auftretenden ausgeprägten Hystereseneigung auf die Badtemperatur zu begegnen, waren mehrere Maßnahmen erforderlich:

Strategie zur Badtemperierung

- die indirekte Beheizung des Lottiegels muß sektional erfolgen (*Abb. 31*), sodaß unterschiedliche Wärmemengen pro Zeit an unterschiedlichen Stellen der Tiegelwandung eingebracht werden können
- die Beheizung der Sektionen erfolgt getaktet, um möglichst feinfühlig bei nahender Erreichung der Solltemperatur nachregeln zu können („soft-knee“-Charakteristik)
- die Erfassung der nachfolgenden Leiterplatten und ihrer physikalischen Eigenschaften (Größe, Material, Kupfermenge) ist unumgänglich, um die Steuerung des Gesamtsystems betriebsgerecht (hohe Produktivität!) auslegen zu können.

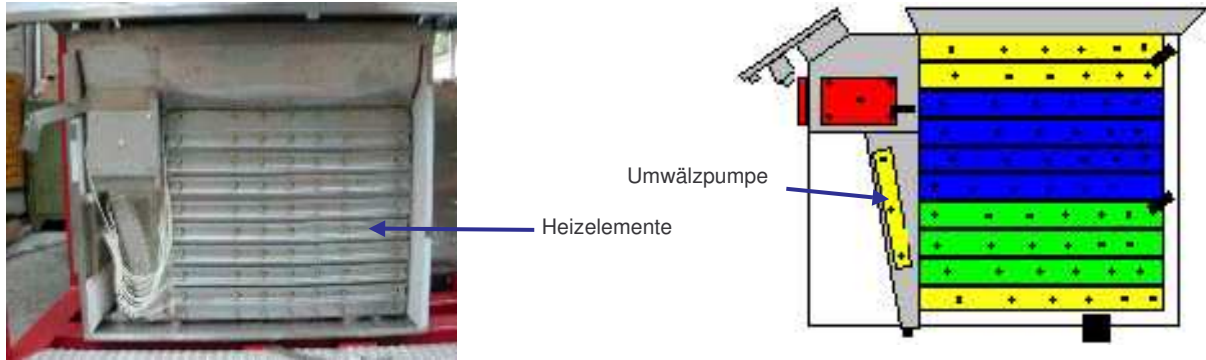
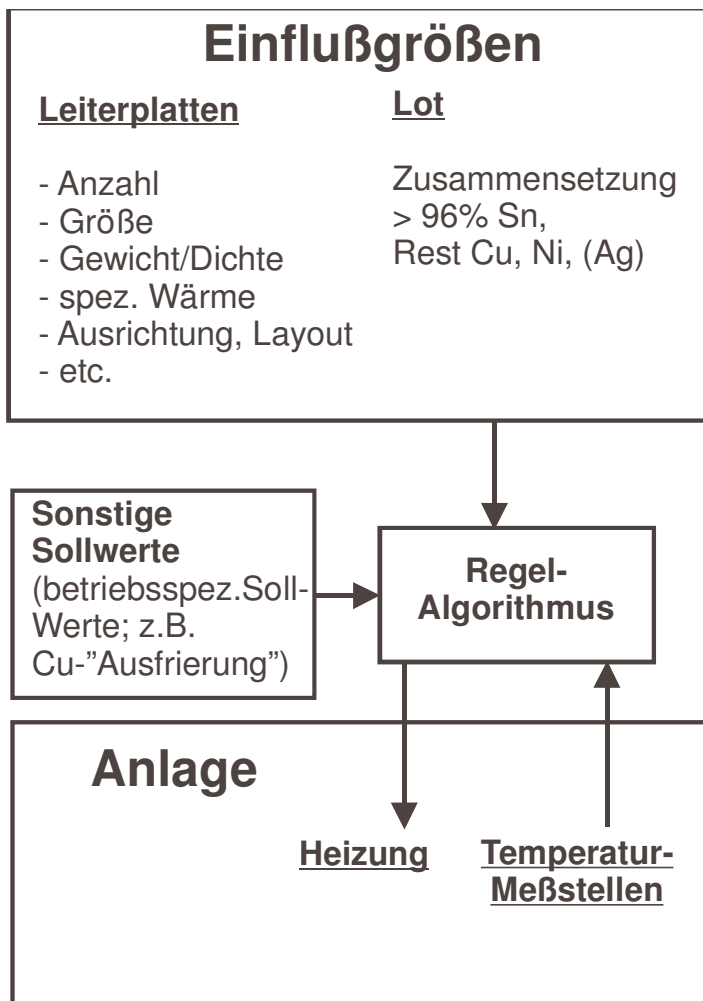


Abb. 31 Sektionale horizontale Anordnung der Heizelemente zur indirekten Tiegelbeheizung (auf dem linken Foto erkennt man Umwälz-Lotpumpe, die elektrischen Anschlußleitungen der Heizung sowie die horizontal verlaufenden Versteifungsprofile, unter denen sich die Heizelemente befinden)



Der nebenstehende Zusammenhang zwischen einflußnehmenden Größen und der Temperaturregelung ist für eine große Anzahl von Platten mit manueller Steuerung ermittelt, konnte aber im Rahmen des Vorhabens nicht in die entsprechende Hardware umgesetzt werden. Dies erfolgt im Anschluß an dieses Vorhaben im Rahmen der Serienreife-

Abb. 32 zeigt die prinzipielle Darstellung des MSR-Kreises.

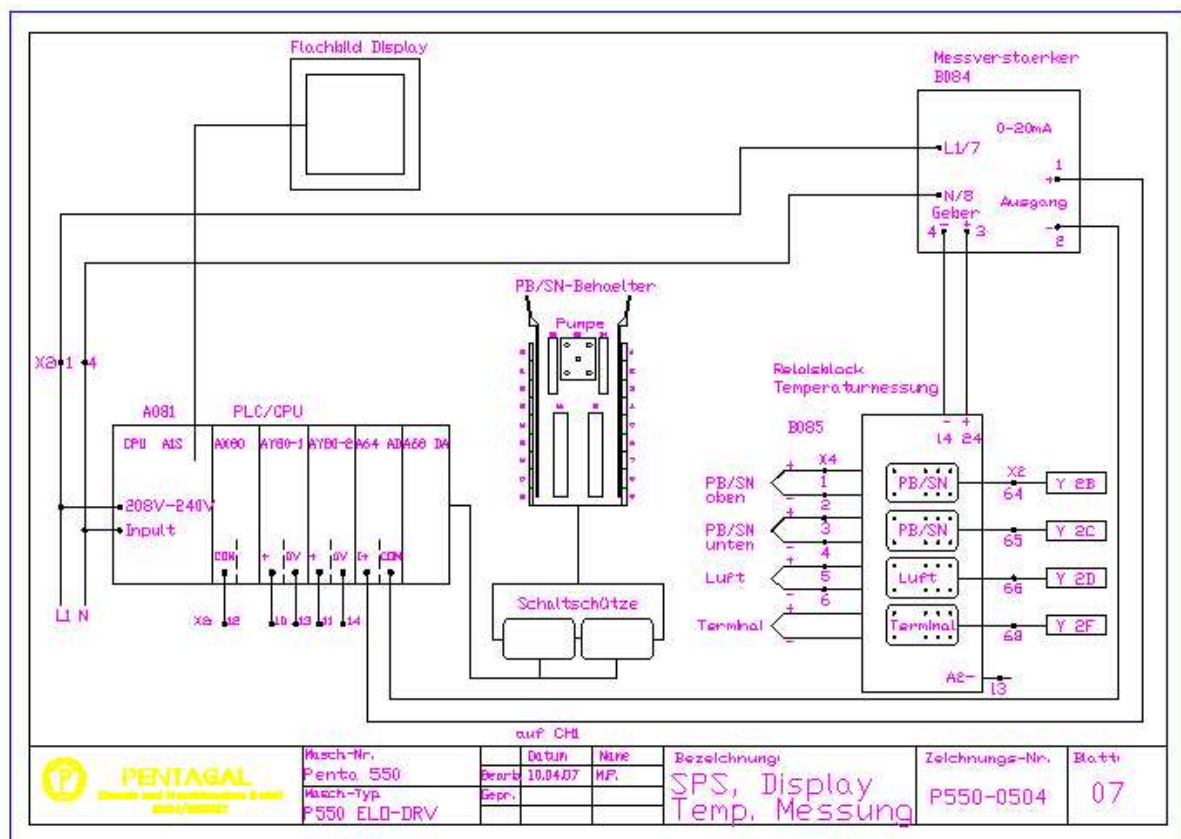


Abb. 32: Elektrischer Prinzipschaltplan der Temperaturregelung; die SPS erhält Soll- und Ist-Temperaturwerte und steuert über einen Regelalgorithmus die Heizungen über die Schaltschütze an

Anpassung weiterer Anlagenkomponenten

Die aus den USA vorgetragenen Metallaufösungen von Anlagekomponenten infolge des Silbergehaltes im Lot konnten nicht nachvollzogen werden. Offenbar haben andere, hier unbekannte Mechanismen zu den Auflösungen geführt.

Daher konnte der bewährte Pumpentyp der Umwälzanlage mit verbesserter Abriebbeständigkeit des Materials eingesetzt werden.

Am Lottiegel wurden weitere Versteifungen angebracht, um dem Verzug des Tiegels bei den erhöhten thermischen Belastungen durch die höheren Betriebstemperaturen entgegenzuwirken.

Versuchsaufbau

Auf der Grundlage der vorangegangenen werkstofflichen Untersuchungen und weiterer Erkenntnisse wurde eine Versuchsanlage gebaut, um Versuchsserien mit den bleifreien Loten und einer Vielzahl von Leiterplattenmuster durchzuführen. Ziel war dabei nicht nur, die werkstofflichen Erkenntnisse in der Praxis zu verifizieren, sondern auch, die Prozeßführung und Handhabung an die Anforderungen mit den bleifreien Loten anzupassen.

Die Versuchsanlage besteht aus folgenden Baugruppen:

- Beladungs-System
- Vorreinigungsstufe
Fluxer (Auftragen von Fluxmitteln)
- komplettes HAL-Modul mit Zuführung, Zinnbad, Heizung, Heißluft-Abblas-Messer, MSR-System
- Abkühl-Station
- Nachreinigung (postcleaning mit Trockner)
- Abstapler und
- Abluftsystem.

Die Auslegung der Versuchsanlage erlaubte, die einzelnen Prozeßparameter einzeln manuell einzustellen und zu variieren. Hierzu zählen

- Erfassung von leiterplattenspezifischen Größen
- Lufttemperatur und –menge an den Luftmessern,
- Tauchgeschwindigkeit
- Abblasdauer und –geschwindigkeit
- Lotbadumwälz-Geschwindigkeit und Kupfer-Abreicherung
- Berücksichtigung von betriebsspezifischen Parametern für die Steuerung (Vermeidung von Temperaturhysterese-Problemen).

Ausführliche ökologische, technologische und ökonomische Bewertung der Vorhabensergebnisse im Abgleich mit dem Stand des Wissens, der Technik, des Handelns und der gesetzlichen Mindestanforderungen; besonders darstellen: Umfang der zusätzlichen Umweltentlastung durch das Vorhabensergebnis

Angesichts der steigenden Konkurrenzsituation auf dem Gebiet der Leiterplattenherstellung und der vom Gesetzgeber vorgegebenen Notwendigkeit, auf bleifreie Lote zu wechseln – wodurch wiederum weitere Kostenerhöhungen eintreten –, ist der wirtschaftliche Druck auf sämtliche Schritte der Leiterplattenproduktion erheblich erhöht worden.

Dies betrifft insbesondere die Verzinnung der Leiterplatten, die vorzugsweise in KMUs durchgeführt werden und für die ein wirtschaftliches und prozeßsicheres Verfahren zu entwickeln war.

Dabei stand im Vordergrund, die bewährten Verfahren, die bisher zur Verzinnung – d.h. Vorbehandlung der Leiterplatten – eingesetzt wurden, und die auf bleihaltige Lote zwingend angewiesen waren, nach Möglichkeit zu erhalten durch eine entsprechende Adaption für den Einsatz von nunmehr bleifreien Loten.

Durch die Beratung zahlreicher in Europa ansässiger Leiterplattenhersteller im Verlaufe des Projektes bezüglich

- des Verfahrens,
- Einstellung betriebsspezifischer Verfahrensparameter,
- anwendungsgerechte Auswahl geeigneter Lote,
- Entwicklung angepaßter Flußmittel und
- geänderte Designvorgaben durch die Bleifrei-Technik (insbesondere bei Multilayer-Platten)

konnten Herstellungsfehler und Schäden durch die Zerstörung der Plattenmaterialien vermieden und Prozeßsicherheit erzielt werden.

Die mit der Verzinnung befaßten KMUs können auf diese Weise weiterhin und kostengünstig Leiterplatten in-house fertigen.

Stünde das neue hier entwickelte Verfahren nicht zur Verfügung, wäre eine Vielzahl der Betriebe gezwungen, die Verzinnungsaufträge zu vergeben mit der dann einhergehenden Verteuerung, die eine weitere Beeinträchtigung der Wettbewerbsfähigkeit mit nachteiligen Folgen für den Erhalt von Arbeitsplätzen bedeutet hätte.

Durch die Erreichung einer Verzinnungsqualität unter Einsatz von Bleifreiloten, die derjenigen mit den früheren Bleiloten entspricht, kann das vom Gesetzgeber verfolgte Ziel der in diesem Falle angesprochenen Reduzierung des Bleieintrag in die Umwelt flächendeckend erreicht werden.

Erzielte Hauptergebnisse aus den Versuchen	
Verzicht auf Blei	Es konnte ein Verfahren entwickelt werden, mit dem die prinzipbedingten Vorteile des HAL-Verfahrens, wie es zu Zeiten der bleihaltigen Lote bestens eingeführt war, beibehalten werden können unter gleichzeitigem und vollständigem Verzicht auf Blei in den Loten
Einhalten eines engen Prozeßtemperatur-Fensters	Das Temperaturfenster für die Verzinnung mit bleifreien Loten ist durch mehrere Forderungen gekennzeichnet: <ul style="list-style-type: none"> • höhere Schmelztemperatur des Lotes • Materialempfindlichkeit der Leiterplatten • unterschiedliche Anzahl Platten/Zeit • Cu-Einschleppungen im Lotbad verschieben Arbeitstemperatur. Die erforderliche Regelungsstrategie ist verstanden und kann nunmehr in Hardware umgesetzt werden.
Qualität der verzinn-ten Oberflächen	Durch die Entwicklung einer nahezu hysteresfreien Temperaturregelung in Verbindung mit der Möglichkeit der Kupfer-Abreicherung kann in einem engen Prozeßfenster eine reproduzierbare Beschichtungsqualität erreicht werden.
Nutzen für die Leiterplatten-Industrie (KMU)	Die Nutzer, bei denen bisher das HAL-Verfahren mit bleihaltigen Loten aus Kosten- und Qualitätsgründen eingesetzt wurde, können nunmehr den Auflagen des Gesetzgebers nachkommen und die bewährte Technologie mit Bleifreiloten fortführen.

Diskussion der Ergebnisse hinsichtlich ursprünglicher Zielsetzung

Die Ziele des Vorhabens wurden erreicht. Bisher offene Fragen metallurgischer Art, beispielsweise die

- Ausbildung der für die mechanische Haftung notwendigen intermetallischen Verbindungen zwischen Kupferleiterbahnen und Bauteilen
- Kupferanreicherung im Bad (Gefahr der partiellen Auflösung der Pads und damit verbundenen Kupferanreicherung des Bades mit der einhergehenden Verschiebung des Prozeßtemperaturfensters)

konnten geklärt und für die praktische Anwendbarkeit zufriedenstellend umgesetzt und verifiziert werden.

Im Ergebnis steht damit – vorbehaltlich einer noch erforderlichen Ertüchtigung des Systems für die Praxis – ein prozeßtechnisch sicheres Verfahren für die HAL-Verzinnung mit bleifreien Loten zur Verfügung.

Technologische Bewertung

Mit der neuen Technologie steht grundsätzlich ein Verfahren zur Verfügung, mit dem unter vollständigem Bleiverzicht Leiterplatten im kostensparenden HAL-Verfahren mit guter Qualität verzinkt werden können.

Damit kann diese Produktionsstufe von Leiterplatten vor der anschließenden Bestückung von den bisher mit der Verzinnung befaßten KMU umweltfreundlich durchgeführt werden.

Gleichzeitig werden geänderte Anforderungen an das Leiterplattenlayout gestellt.

Die im wesentlichen infolge der höheren Schmelztemperatur der Bleifreilote bedingten höheren Prozeßtemperaturen bringen eine erhöhte Belastung der Leiterplattenmaterialien mit sich. Tiefer liegende Leiterbahnen bei Multilayerplatten – die der für die jeweilige Lotbadzusammensetzung typischerweise erforderlichen Temperatur ausgesetzt sein müssen – führen bei ungünstigem Layout dazu, daß andere oberflächige Leiterstrukturen ggf. überhitzt werden.

Eine weitere das Layout betreffende Forderung besteht in der Reduzierung von Kupferkaschierungen, wie sie häufig an den Rändern der Leiterplatten auftreten. Infolge der höheren Kupferlöslichkeit in den Bleifrei-Bädern führt dies zu erhöhtem Kupfereintrag und damit zu einer zusätzlich erforderlichen Temperaturerhöhung, die zwar relativ gering ist, aber wegen des erreichten Temperaturniveaus beachtet werden muß.

Es hat sich im Verlaufe des Projektes im engen Kontakt mit den Leiterplatten-Entwicklern ein erforderliches Maß an technologischem Verständnis entwickelt, das erwarten lassen kann, daß sich die Leiterplatten-Layouts künftig an den geänderten Anforderungen orientieren werden.

Die Verzinnung kann durch das neue Verfahren weiterhin in-house betrieben werden. Die Unternehmen – in der Regel KMU – können ihre bisher gewonnenen Erfahrungen und Lieferbeziehungen aufrechterhalten.

Darlegung der Maßnahmen zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse (geplante Veröffentlichungen, Messe- oder Vortragspräsentation usw. und ggf. Quellenangabe im Text)

Das HAL-Verfahren unter Einsatz von bleifreien Loten ist auf der letzten PRODUCTRONICA in München der Fachöffentlichkeit vorgestellt worden und auf reges Interesse gestoßen. Ein Informationsblatt mit einer technischen Erläuterung stand den Besuchern zur Verfügung und ist hier im Anhang beigefügt.

6 Fazit

Kritische kurze Zusammenfassung der Vorhabensergebnisse und Feststellungen über künftige, für nötig erachtete Arbeiten

Das mit dem Projekt mit Unterstützung durch die DBU erreichte Ziel ist die Voraussetzung für die weitere Entwicklung und Umsetzung des neuen Verfahrens in die betriebliche Praxis. Es ist nunmehr erforderlich, das Verfahren serienreif zu machen. Dabei steht die **Optimierung** und **Ertüchtigung** bezüglich unterschiedlicher Einsatzfelder im Vordergrund:

- Entwicklung eines automatisierten Temperaturregel-Systems zur Konstanthaltung der erforderlichen Badtemperatur einschließlich der Berücksichtigung von betriebsabhängigen Systemzuständen (z.B. „Ausfrieren“ des Kupfers aus dem Bad)
- Entwicklung eines mechanischen Kupferaustrag-Moduls zur mechanischen Ausschöpfung des Kupfers (vgl. Abschnitt *Ermitteln der Möglichkeiten zur Abreicherung des Cu-Anteils im Lotbad*)
- Erarbeiten einer „Bleifreilot-Fibel“ für Anwender mit Tips für das Leiterplatten-Layout und praktischen Hinweisen für den Einsatz der HAL-Technologie.

Ausblick

Auch künftig wird das HAL-Verzinnungsverfahren Bestand haben, wenn es darum geht, kostengünstig Leiterplatten für unterschiedliche Anwendungen, darunter z.B. im Consumer-Bereich, in Teilen der Automobilindustrie, der Maschinenindustrie etc. zu verzinnen. Das mit Unterstützung durch die DBU entwickelte Verfahren soll durch ein selbstlernendes Datenerfassungs- und Steuerungssystem vervollständigt werden, um auch in Einsatzfällen, in denen das Personal einen geringeren Ausbildungsstand hat, verwendet werden zu können.

Einsatz von Bleifreiloten für die Heißluftverzinnung

Ein von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt gefördertes Forschungsprojekt

Die Bleifrei-Verzinnung

Kupfer/Zinn-Wechselwirkung

Während der Expositionszeit der Leiterplatte im Lotbad findet eine Wechselwirkung zwischen Zinn und Kupfer statt. Dabei diffundieren Zinn-Atome in das Kupfer ein und werden dort als feste Lösung im Kupfergitter aufgenommen, ohne daß zunächst eine Verbindungsbildung eintritt. Erst mit Überschreitung der Sättigung kommt es zur Bildung intermetallischer Verbindungen, in diesem Falle der so gen. ϵ -Phase.

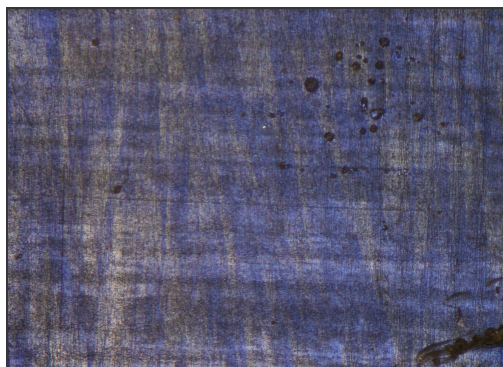
Diese Eigenschaft unterscheidet Zinn von Blei, welches *nicht* in Kupfer löslich ist und erklärt damit den geringeren Kupferabtrag bleihaltiger Lote, in denen nur der jeweilige Zinngehalt zur Lösung beiträgt.

Auf der anderen Seite des Kupfer/Zinn – Systems existiert kein Lösungsbereich. Hier ist an der Grenzfläche zum Zinn nur die Zinn-reichere η -Phase stabil. Während die ϵ -Phase als feste Schicht, deren Dicke von Temperatur und Verweilzeit abhängt, zwischen dem Grundmetall Kupfer und der Zinnschicht verbleibt, reichert sich die η -Phase in Form nadeliger Kristalle im flüssigen Lot an. Um den Kupfergehalt im Lot zu kontrollieren, können diese durch gezieltes Abkühlen angereichert und aus dem Bad entfernt werden.

Lösungsgeschwindigkeit und Kupferanreicherung nehmen mit steigender Temperatur stark zu.

Untersuchung der Zinnschicht

Die Ausbildung der kristallografischen Phasen in der Zinnoberfläche wird sehr stark von den Prozeßparametern beeinflusst. Ihre Identifizierung ermöglicht, den Verzinnungsvorgang gezielt zu beeinflussen.



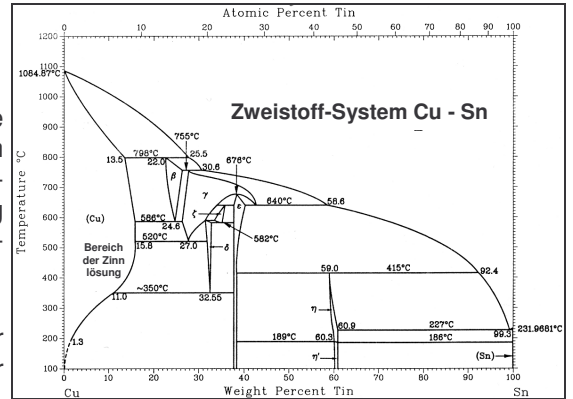
lange Bildkante: 12 mm

Bestimmung der Phasen in der Zinnoberfläche

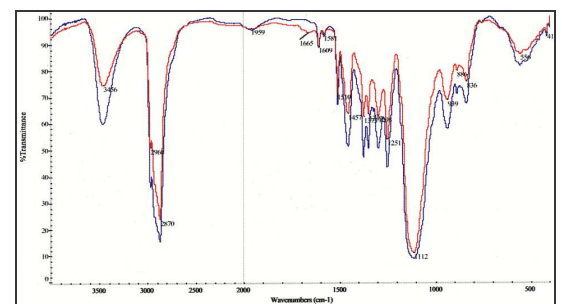
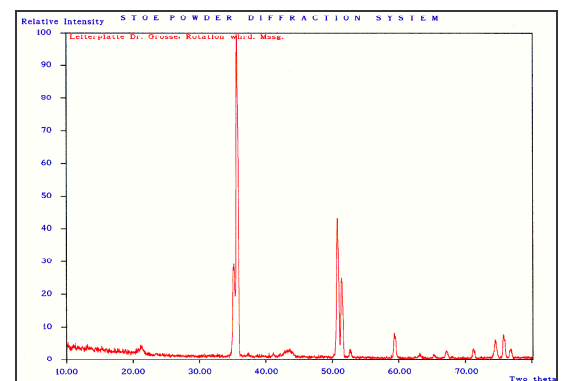
links
Im Auflichtmikroskop wird gerichtete Ausbildung der Zinnkristalle erkennbar

rechts Röntgenografische

Identifizierung der Verbindungen



Intermetallische Kupfer-Zinn – Verbindung (η -Phase)



Fluxmittel

Die Umstellung auf bleifreie Lote stellt an das Fluxmittel hinsichtlich Wirksamkeit und thermischer Stabilität zusätzliche Anforderungen. Die erhöhten Prozeßtemperaturen in Verbindung mit den katalytisch aktiven Metalloberflächen, insbesondere des Kupfers, beschleunigen den Abbau durch Oxidation, thermische Zersetzung und Verkrackung. Am Ende dieses Prozeßes steht die Bildung pyrophoren Kohlenstoffs, der die Ursache für Brandentstehung ist. Die Überwachung der Veränderungen von Fluxkomponenten in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur ermöglicht eine Aussage über Wirksamkeit und Standzeit.