

Relazione per seminario Selettra 27-28 Maggio 2004

***LEGHE LEAD-FREE PER UTILIZZO IN BAGNO AD ONDA
E PER SALDATURA CON FILO ANIMATO***

- POSSIBILI SOLUZIONI TECNICHE

- PROBLEMATICHE RELATIVE AI COSTI

INTRODUZIONE

Le direttive europee 2002/96/CE (WEEE), 2002/95/CE (RoHS) e la direttiva 2000/53/CE come modificata dall'emendamento 2002/525/CE (End Life Vehicles), indicano il 1° luglio 2006 come termine ultimo per l'eliminazione del piombo all'interno dei sistemi elettrici ed elettronici, e per l'individuazione della presenza di piombo nei veicoli automobilistici, in modo da prevenire un eventuale inquinamento ambientale a seguito della dismissione dell'utilizzo dei veicoli stessi. Il trend generale dunque è quello di sostituire ed eliminare completamente l'utilizzo del piombo.

Nel caso specifico delle leghe saldanti, si è ormai in grado di indicare le leghe maggiormente idonee alla sostituzione delle leghe Sn/Pb, a seconda delle differenti tipologie di processo. Le proprietà richieste sono le seguenti:

1. Bassa temperatura di fusione, paragonabile a quella delle leghe Sn/Pb e comunque non superiore a 220°C
2. Buona bagnabilità con il materiale di base
3. Scarsa tendenza alla formazione di composti intermetallici o strati fragili per reazione con il substrato
4. Scarsa tendenza alla formazione di composti ossidati, che determinerebbero, oltre ad una bassa bagnabilità, difetti quali "voids" o "bridges"
5. Facilità di lavorazione, in modo da potere fornire la lega nelle forme più adatte per i vari processi ed alimentazioni (es. Paste, sfere, etc.)
6. Mantenimento dei costi entro limiti accettabili

OMODEO A&S Metalleghe Spa

Laboratorio Analisi – settore ricerca

In generale, rispetto alle leghe Sn/Pb, le leghe LEAD-FREE rivelano migliori proprietà meccaniche, ma presentano minore bagnabilità, temperature di fusione più elevate, costi maggiori bilanciati, in parte, da una minore densità che comporta, a parità di volume, un minor peso del metallo applicato.

Nel seguito verranno trattati i problemi relativi all'applicazione in bagno ad onda e nelle saldature di ripresa con filo animato.

BAGNI AD ONDA

Nel caso del processo "wave soldering", che è apparentemente semplice, si presentano in realtà le maggiori difficoltà.

Ai problemi comuni alle applicazioni SMD di riduzione delle finestre di lavoro, a causa dell'innalzamento delle temperature, e di riduzione delle proprietà di bagnabilità delle leghe lead-free, si aggiungono altri fattori quali la maggiore tendenza alla scorificazione e l'eccezionale incremento di costo della materia prima rispetto al basso costo di trasformazione del materiale sotto forma di barra.

Attualmente la tendenza generale per questo tipo di applicazione è orientata verso le cosiddette SAC, leghe di composizione **SnAgCu**. Di questa famiglia di leghe sono state studiate innumerevoli varianti tra le quali se ne stanno affermando alcune: in Giappone è preferita la lega SNAG3.0CU0.5, a minor costo, in America sono utilizzate le leghe SNAG3.5CU0.7, SNAG3.8Cu0.7, SNAG3.9CU0.7.

Un recente lavoro metallografico da parte di ricercatori dell'Università dell'IOWA ha evidenziato la formazione di una struttura dendritica maggiormente pronunciata nelle leghe a composizione SnAg3.0Cu0.5, con una diminuzione del valore delle proprietà meccaniche come lo sforzo di taglio rispetto a quelle con composizione più vicina al valore eutettico, cioè con un maggiore tenore di argento.

Oltre alla composizione di base, appare di grande importanza lo studio di elementi che, pur presenti in tracce, sono in grado di modificare sostanzialmente le caratteristiche chimico-fisiche di questo tipo di leghe.

In passato, la notevole esperienza maturata nell'utilizzo delle tradizionali leghe saldanti a base di Sn/Pb, aveva permesso una approfondita conoscenza degli effetti causati dalla presenza di elementi inquinanti sulle proprietà delle leghe stesse, quali le proprietà di bagnabilità, la tendenza alla scorificazione, la fragilità. La norma internazionale ISO 9453 ha quantificato i valori limiti concessi per le varie impurità, in relazione agli effetti provocati dai singoli elementi. La presenza di alluminio nelle leghe Sn/Pb aumenta la produzione di scorie nei bagni, oltre a diminuire la brillantezza della lega e ad aumentarne la

OMODEO A&S Metalleghe Spa

Laboratorio Analisi – settore ricerca

fragilità; l'antimonio determina una diminuzione delle proprietà bagnanti; l'arsenico determina fenomeni di "dewetting"; il bismuto e l'argento presenti in tracce determinano un aumento della tendenza alla produzione di scorie, allo stesso modo del cadmio, che diminuisce inoltre le proprietà saldanti; il rame, il ferro, il nickel, lo zolfo e il fosforo determinano un infragilimento della lega; la presenza di zinco produce ossidi e aumenta quindi la produzione di scorie nei bagni.

Al presente tutte queste considerazioni sull'effetto delle impurità vanno riviste, infatti per quanto riguarda le leghe lead-free, la presenza di impurità, ad eccezione del piombo e del rame che meritano un discorso a parte, non si rivela critica, bensì in alcuni casi desiderabile per migliorare le proprietà delle leghe saldanti stesse. Recenti brevetti e studi hanno portato a modificare le attuali leghe mediante drogaggio con altri elementi. L'Al è stato indicato come migliorativo delle proprietà bagnanti e come inibente della scorificazione nella lega eutettica Sn/Zn; il Ni viene aggiunto nelle leghe a base rame per migliorarne la bagnabilità; Bi e Ga diminuiscono il valore del punto di fusione ed aumentano la bagnabilità; Se, Te, La inibiscono i processi di ossidazione, quindi la scorificazione; altri droganti, come Fe e Co, funzionano da affinatori di grana, migliorando le proprietà meccaniche delle leghe e conferendo una maggior brillantezza all'aspetto visivo delle stesse. Attualmente le norme esistenti prendono in considerazione solo le leghe binarie Sn-Ag e Sn-Cu, attribuendo la necessità di un livello di impurità paragonabile a quello delle tradizionali leghe Sn-Pb. Alla luce degli attuali studi tali valori restrittivi non risultano avere alcuna motivazione.

Per quanto riguarda il piombo, il valore attualmente ammesso, relativamente alle problematiche ambientali, è dello 0.1%. Per quanto riguarda le problematiche tecniche, la presenza di Pb è tollerabile fino ad una concentrazione dello 0.4-0.5%, anche in quelle leghe con presenza di Bi, che tende a formare con Sn e Pb eutettici ternari e binari a basse temperature. In ogni caso, la presenza di piombo causa un peggioramento delle proprietà meccaniche, con una diminuzione della plasticità e dell'affidabilità nel tempo della lega. Pertanto diventa fondamentale eseguire un controllo periodico della variazione della concentrazione del piombo in quei bagni dove la lega saldante venga a contatto con componenti ricoperti con leghe Sn/Pb.

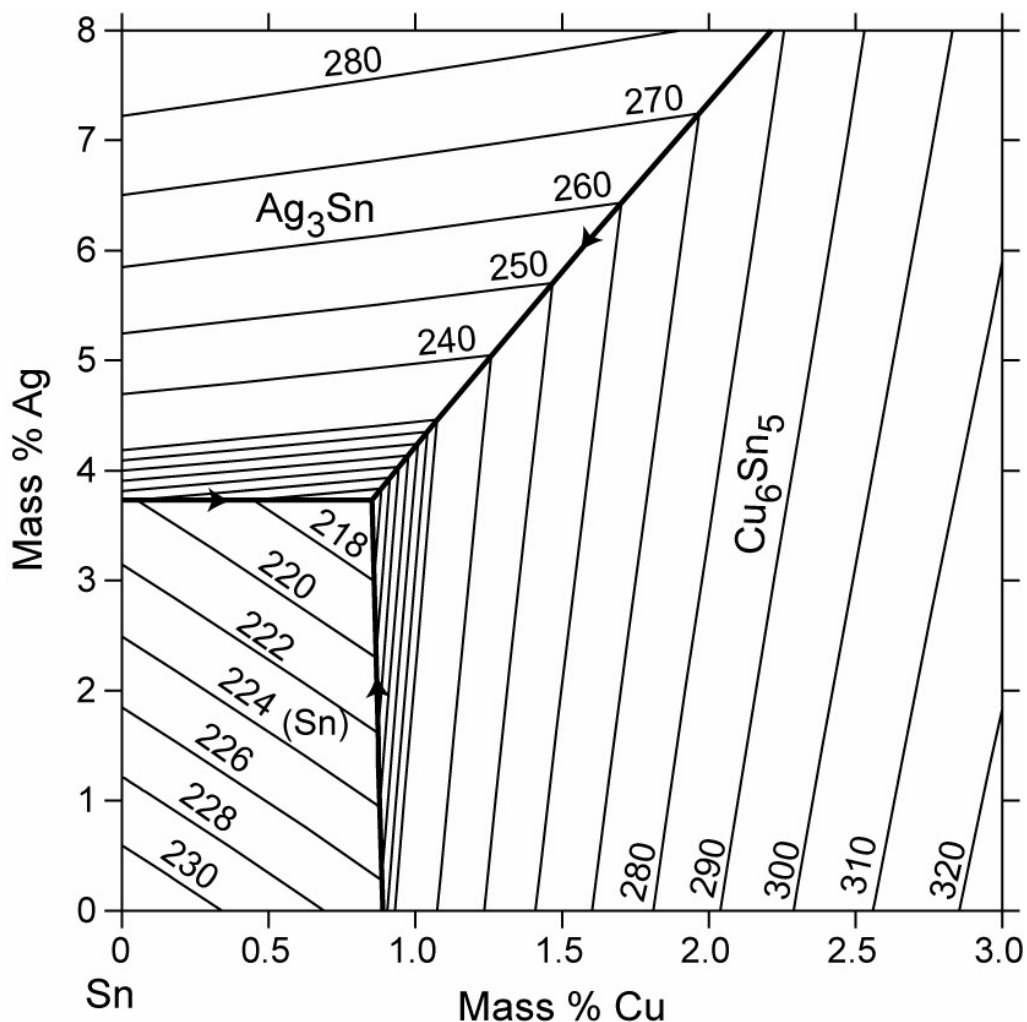
L'altro elemento che può determinare una variazione della composizione della lega nel bagno è il rame proveniente dalla dissoluzione dei circuiti.

I diagrammi di fusione non evidenziano una sostanziale differenza nel profilo termico per le leghe SAC con composizione dell'Ag variabile tra 2.5 e 4%. Come evidenziato dal diagramma di stato del ternario a

OMODEO A&S Metalleghe Spa

Laboratorio Analisi – settore ricerca

composizione SnAgCu, è necessario non superare la concentrazione dell'1% di Cu nel bagno, in modo da evitare l'aumento del punto di fusione, non modificare negativamente le proprietà



meccaniche della lega, ed evitare possibili fenomeni di dewetting e di formazione di bridges. Risulta tutto da verificare l'utilizzo nei bagni di leghe contenenti l'Ag in concentrazione pari o inferiore al 2.5%, dal momento che i nostri studi hanno evidenziato che con il passare del tempo il rame tende a migrare verso l'esterno, modificando la struttura della lega stessa. Se la concentrazione dell'Ag scende al di sotto del 2%, dall'analisi dei diagrammi termici DSC si nota la separazione di due picchi di fusione, per formazione dell'intermetallico Cu₆Sn₅, con un aumento di una decina di gradi centigradi del punto di fusione. Dalle considerazioni precedenti, risulta quindi evidente come sia necessario un controllo del tenore del rame ed anche dell'argento per questo tipo di bagni, in modo da garantire uniformità e riproducibilità nelle produzioni. Il mantenimento della corretta composizione della lega nel bagno sarà facilmente realizzabile tramite aggiunta di stagno puro o di lega eutettica stagno-argento.

OMODEO A&S Metalleghe Spa

Laboratorio Analisi – settore ricerca

Attualmente è stato brevettato in Giappone l'utilizzo nei bagni ad onda della lega eutettica Sn-Zn additivata con Al, a minore punto di fusione e costo rispetto alle leghe Sn-Ag-Cu.. Non si è in grado di valutare la concentrazione massima di rame permessa per questo tipo di lega; sicuramente risulterà difficile il recupero ed il trattamento delle leghe inquinate.

Un'altra lega che si può ritenere interessante dal punto di vista del costo, è l'eutettico Sn-Cu purchè addizionato con Ni, che determina un aumento delle proprietà bagnanti ed un miglioramento delle caratteristiche visive della lega..

FILI MASSICCI E ANIMATI

L'eliminazione del piombo nel caso dei fili animati presenta problemi sicuramente minori sia tecnologicamente che in relazione ai costi. L'aumento di temperatura di fusione e la diminuzione di bagnabilità sussistono anche in questo caso, tuttavia sono generalmente facilmente superabili mediante l'ottimizzazione dei tempi di contatto e della regolazione della temperatura delle punte dei saldatori.

L'utilizzo dei fili Sn-Ag e Sn-Cu, massicci o animati, da parte di nostri clienti è ormai decennale ed anche per quanto riguarda il comportamento dei flussanti incorporati non esistono problemi particolari.

Esiste un fattore di tipo psicologico da parte degli operatori, abituati alle eccellenti proprietà bagnanti delle leghe Sn-Pb, che rimangono delusi dal comportamento delle leghe esenti da piombo. In realtà la bagnabilità delle nuove leghe è comunque più che sufficiente a garantire una buona affidabilità delle saldature prodotte e, anche se l'aspetto esteriore della saldatura appare nettamente più scadente, nella maggioranza dei casi le caratteristiche meccaniche del giunto sono superiori.

Attualmente viene anche prodotta la lega SnAg3Cu0.5 sotto forma di filo animato e massiccio, dal momento che questa composizione presenta un minor punto di fusione e migliori proprietà bagnanti.

L'utilizzo di fili lead-free tipo SAC non presenta aspetti critici neanche per quanto riguarda il periodo di transizione, è infatti teoricamente possibile l'utilizzo per ripresa anche su schede finite in Sn/Pb, in quanto la miscibilità tra le diverse leghe non è particolarmente critica . Questa considerazione non è viceversa valida se le leghe lead-free sono a contenuto Zinco .

Per lavorazioni particolari a bassa temperatura sono utilizzabili fili massicci in lega Stagno-Bismuto e Stagno Indio con flussante aggiunto esternamente.

OMODEO A&S Metalleghe Spa

Laboratorio Analisi – settore ricerca

CONSIDERAZIONI SUI COSTI

Il passaggio alle leghe lead-free avrà un impatto notevole sia sull'incremento dei costi di produzione, per quanto riguarda il costo delle materie prime, sia per l'acquisto di nuove attrezzature compatibili con i nuovi materiali, sia per l'adeguamento di macchinari già esistenti.

Per quanto riguarda il costo delle materie prime è indubbio che la sostituzione del piombo, con incremento del tenore di stagno ed inserimento di un metallo costoso quale l'argento, avrà un effetto quantificabile schematicamente con la seguente tabella indicativa, in cui il valore della lega Sn63Pb37 è posto come riferimento pari ad 1.

Tipo Materiale	Sn63Pb37	Sn99Cu(Ni)	Sn96,5Ag3.5	Sn96,5Ag3Cu0,5
Verghe	1	1,60	2,80	2,60
Filo diametro medio	1	1,45	2,40	2,50
Filo diam. sottile	1	1,35	2,20	2,40
Pasta SMD	1	1,20	1,50	1,65

In pratica l'aumento di costo delle materie prime avrà una incidenza tanto maggiore quanto minore è il livello di trasformazione del semilavorato, con una moderata correzione in base alla maggiore o minore lavorabilità del tipo di lega ed al suo peso specifico.

I rapporti di valore indicati sono riferiti alle quotazioni attuali (aprile 2004) dei metalli base, ed ovviamente tali rapporti subiscono continue variazioni.

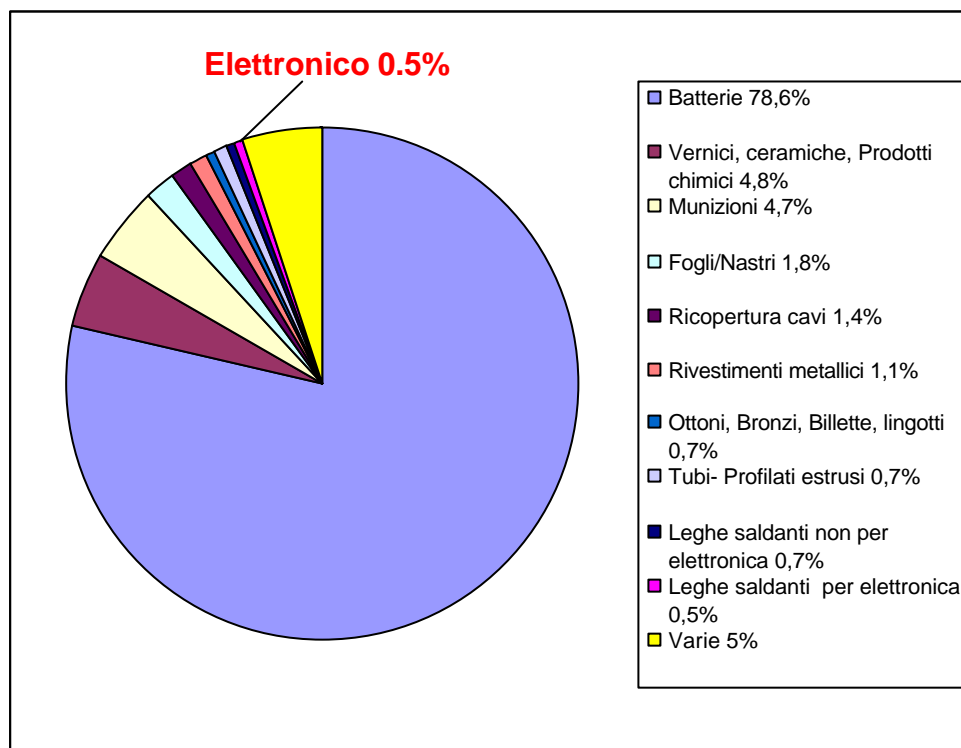
Negli ultimi mesi si è assistito ad un notevole aumento di molti metalli base, in generale attribuibili a movimenti speculativi, ed al fatto che il mercato Cinese sta tendenzialmente riducendo il proprio export di materie prime a favore della produzione interna. Stagno ed argento hanno seguito questa tendenza.

Come si può desumere dal grafico sottostante, rispetto al consumo globale di Piombo, la quota relativa al consumo prettamente elettronico appare quasi trascurabile. Tuttavia le nuove normative riguardano anche altri campi che vedranno a breve l'eliminazione del piombo; interi settori dove il piombo è utilizzato ampiamente vedranno la sua sostituzione con materiali alternativi tra i quali spesso unico candidato è lo stagno. Basti pensare ai

OMODEO A&S Metalleghe Spa

Laboratorio Analisi – settore ricerca

piombi da pesca , ai contrappesi di equilibratura pneumatici ed ai pallini da caccia , per i quali attualmente vengono utilizzate migliaia di tonnellate di piombo ogni mese.



Se da un lato la riduzione è trascurabile per quanto riguarda il consumo totale del piombo, l'incremento previsto per le leghe sostitutive non lo è affatto per il mercato dello stagno.

Negli ultimi anni la produzione di stagno, a livello mondiale, è stata approssimativamente di 250.000 tonnellate/anno, ed è prevedibile che nel prossimo anno la richiesta di questo metallo aumenterà di diverse decine di migliaia di tonnellate/anno, causando una sempre maggiore tensione sui prezzi nel breve periodo.

L'aumento di prezzo avrà come conseguenza una incentivazione della produzione, con riattivazione di impianti dismessi negli ultimi anni, e l'abbandono dell'uso di stagno in settori poveri, per i quali il prezzo diventa proibitivo, con un auspicabile riequilibrio delle quotazioni nel medio periodo.

Per quanto riguarda le attrezzature quali bagni ad onda e statici, il problema tecnico principale è dovuto alla maggiore aggressività delle leghe ad alto tenore di stagno, rispetto a quelle Sn/Pb, nei confronti delle superfici metalliche di tipo acciaiolo. Le apparecchiature più recenti vengono già progettate con pozzetti e parti in immersione trattate superficialmente per resistere a tale azione, ma macchinari meno recenti, con superfici non

OMODEO A&S Metalleghe Spa Laboratorio Analisi – settore ricerca

trattate e già parzialmente stagnate, potrebbero subire rapidamente danni per effetto della dissoluzione nella lega fusa. La sostituzione dell'intero gruppo pozzetto-pompa con uno di nuovo tipo è la migliore soluzione ma , ove questo non fosse possibile per indisponibilità delle parti, è ipotizzabile una riconversione dopo svuotamento e pulizia accurata dei residui piombosi e lavaggio preliminare con stagno puro , a minor costo delle leghe SAC.

Le società produttrici di leghe, come la Omodeo, si impegnerebbero al riacquisto dello stagno inquinato da piombo in modo da limitare il costo di questa operazione che, per pozzetti di grandi dimensioni, risulterebbe altrimenti gravoso .

Anche per la saldatura con filo mediante saldatori con punte in rame, più o meno protetto, la maggiore aggressività di questo tipo di leghe non va sottovalutata, soprattutto nei sistemi di saldatura automatici . L'attuale tipo di protezione non è tale da garantire una buona difesa dall'attacco delle leghe SAC , di conseguenza la durata delle punte subirà una drastica riduzione, con conseguente aumento di tempi di fermo macchina e di costo di sostituzione.

In questo tipo di macchine automatiche la miglior soluzione consiste nel passaggio alla saldatura ad induzione; in questo caso la spirale dell'induzione non ha contatto diretto con la lega fusa ,e quindi il tipo di lega utilizzato è ininfluenza. L'uso di capillare di rame protetto in teflon permette inoltre di evitare l'attacco da parte dei vapori di flussante sulla spirale stessa.

Altra possibilità di contenimento dei costi è attraverso il monitoraggio dell'inquinamento della lega mediante analisi chimiche frequenti, almeno nel primo periodo di lavoro. Il costo di tali analisi sarebbe rapidamente recuperato con l'ottimizzazione del processo ottenuto con la correzione del bagno, mediante stagno puro o lega stagno-argento, per compensare l' incremento di rame nel bagno, evitando in questo modo l'aumento di difetti su scheda e di successive costose riprese manuali.