

## Relación fluidez-microestructura de aleaciones eutécticas Sn (Ag, Cu) para soldadura. Parte I: Aleaciones Binarias.

### Correlation between fluidity-microstructure Sn (Ag, Cu) binary eutectic solder alloys.

Morando Carina<sup>1,2</sup>, Garbellini Olga<sup>1,3</sup> y Palacio Hugo<sup>1,3</sup>

1 IFIMAT, Facultad de Ciencias Exactas, UNCPBA, Pinto 399, B7000GHG Tandil, Pcia.Bs.As

2 Becaria Post Doctoral CONICET.

3 CICPBA

*e-mail: cmorando@exa.unicen.edu.ar*

#### Resumen

Uno de los factores que han contribuido al establecimiento de las aleaciones eutécticas Sn (Ag, Cu) como alternativas libres de Pb para soldadura es su fluidez a temperaturas cercanas al punto de fusión. En este trabajo se midió la fluidez de las aleaciones Sn-0.7%Cu y Sn-3.5%Ag como la distancia recorrida por el metal líquido, en un canal de sección transversal pequeña, hasta que se detiene por solidificación ( $L_f$ : largo de fluidez). Esta propiedad es muy importante sobre todo en la soldadura por onda, donde se requiere un llenado satisfactorio de los agujeros para obtener una buena soldadura de los componentes electrónicos. El estudio metalográfico de las muestras obtenidas provee una relación entre el comportamiento observado y las microestructuras resultantes.

**Palabras Clave:** sistemas eutécticos, estructuras de solidificación, fluidez, aleaciones libres de Pb

#### Abstract

One of the factors that has contributed to the establishment of the Sn (Ag, Cu) eutectic alloys as one of the major alternatives to the widely promoted SnAgCu alloys as Pb-free solder is the fluidity at temperatures close to the melting point. In this work the fluidity of Sn-0.7%Cu and Sn-3.5%Ag alloys were obtained measuring the distance that molten alloy flows in a small cross section channel before it is stopped by solidification,  $L_f$ . This is a situation which to some extent simulates through-hole penetration in wave soldering. The metallography of the resulting samples provides a further correlation between the observed behavior and the resultant microstructures.

**Keywords:** eutectic systems, solidification structures, fluidity, Pb free alloys.

#### Introducción

Tradicionalmente la aleación eutéctica Sn-37%Pb se viene utilizando para el ensamble de circuitos electrónicos y en telecomunicaciones desde hace más de 50 años. Sin embargo, el cuidado del medio ambiente y de la salud pública ha llevado a los gobiernos de distintos países a regular el uso del Pb por ser un material extremadamente tóxico. Su uso a través del tiempo ha generado una considerable contaminación ambiental originada por los desperdicios industriales y se ha vuelto un problema internacional muy serio<sup>1-3</sup>.

A comienzos de la década del '90 el Congreso de los Estados Unidos restringió el uso del Pb y la Unión Europea declaró que se debe eliminar su uso en aleaciones para soldadura para el año 2008<sup>4</sup>. Esto ha llevado a desarrollar aleaciones libres de Pb que cumplan con los requerimientos para una soldadura eficiente y que puedan utilizarse en los principales procesos de soldadura que se utilizan en la industria.

Varias aleaciones del sistema SnAgCu, o aleaciones SAC, de composición cercana a la composición eutéctica ternaria Sn-3.5%Ag-0.9%Cu están siendo ya utilizadas como alternativas libres de Pb en los distintos procesos para soldar, principalmente en la soldadura por onda y en aplicaciones a más altas

temperaturas que requiere la industria automotriz<sup>5</sup>. En estos últimos años se han realizado diversos estudios de microestructuras, comportamiento de solidificación y propiedades termomecánicas, sin embargo no hay datos sobre la fluidez de estas aleaciones propiedad que es muy importante sobre todo para la soldadura por onda, donde se requiere un llenado satisfactorio de los agujeros para obtener una buena soldadura de los componentes electrónicos. En este contexto, el desafío para la industria electrónica de alcanzar un buen llenado es similar al del metalurgista en lograr que el metal líquido fluya y llene todas las partes de un molde antes que solidifique. Esta propiedad se la conoce como fluidez y se la cuantifica como la distancia recorrida por el metal líquido, en un canal de sección transversal pequeña, hasta que se detiene por solidificación ( $L_f$ : largo de fluidez). Así, una baja fluidez resultará en un llenado incompleto o en la formación de puentes entre los componentes. Los factores que tienen mayor influencia sobre esta propiedad son el sobrecalentamiento y el modo de solidificación de la aleación<sup>6-8</sup>.

En este trabajo se midió la fluidez y la microdureza del Sn puro y de los eutécticos de los sistemas binarios Sn-Pb, Sn-Ag y Sn-Cu. Los resultados se relacionaron con las microestructuras resultantes.

De acuerdo con la literatura<sup>6, 9-11</sup> los sistemas eutécticos se clasifican, según la microestructura que presentan, en dos grupos: regulares e irregulares o anómalos. Los criterios utilizados para esto son: la entropía de fusión y la fracción de volumen de las fases. Si ambas fases tienen baja entropía de fusión el eutéctico exhibirá una morfología regular del tipo no facetada-no facetada (Sn-Pb). Si una de las fases tiene alta entropía y la otra baja entonces la morfología eutéctica será irregular del tipo facetada-no facetada (Sn-Ag y Sn-Cu).

En un sistema binario, dentro de un rango de composiciones en el cual puede ocurrir una reacción eutéctica: Líquido  $\rightarrow \alpha + \beta$ , donde  $\alpha$  es la fase no facetada y  $\beta$  es facetada, ocurre que la fase no facetada crece más fácilmente que la facetada. Como resultado de esto, se producen altos sobreenfriamientos que conducen a la formación de dendritas  $\alpha$  aún en aleaciones del lado  $\beta$  del eutéctico. Los sistemas Sn-Ag y Sn-Cu se comportan como estos sistemas genéricos  $\alpha/\beta$  siendo la fase no facetada Sn y las facetadas  $Ag_3Sn$  y  $Cu_6Sn_5$ . En ambos casos las microestructuras pueden contener dendritas de Sn.

La presencia en la microestructura de fase primaria en una aleación con composición eutéctica es un fenómeno conocido debido a una zona acoplada que, para los sistemas Sn-Ag y Sn-Cu, está sesgada hacia la zona rica en Ag (Cu). La alta velocidad de crecimiento de la fase no facetada Sn permite la formación de dendritas de esta fase en la composición eutéctica y aún del otro lado de la misma donde se esperaría encontrar fase primaria  $Ag_3Sn$  ( $Cu_6Sn_5$ ), ver Figura 1<sup>12</sup>.

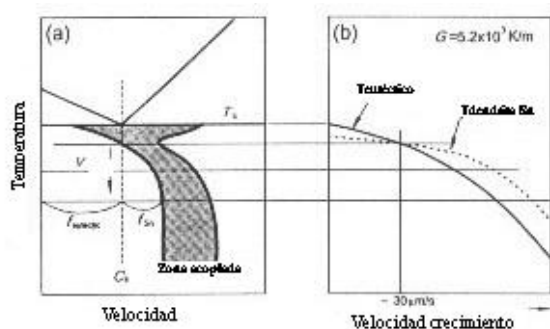


Figura 1: Diagrama esquemático de a) la zona acoplada del sistema Sn-Ag, Sn-Cu y b) velocidad de crecimiento para la transición eutéctico-dendritas de Sn.

### Materiales y Procedimiento experimental

Las aleaciones binarias del sistema Sn-Ag-Cu y la aleación eutéctica Sn-Pb utilizadas en la investigación se prepararon a partir de Sn, Ag, Cu y Pb de pureza 99.99%.

Se colocó el Sn en un crisol de carburo de silicio, cuyas paredes se pintaron con pintura cerámica a base de  $O_2Zr$ , y se lo fundió en un horno a resistencia eléctrica. Se lo sobrecalentó a  $400^\circ C$ , se le agregó el soluto correspondiente a cada caso particular agitando cada 15 minutos con una varilla de acero inoxidable hasta su disolución. Antes de la colada se removió la escoria formada en la superficie con una espátula de acero

inoxidable. La colada se realizó en moldes de acero inoxidable. Luego de solidificadas las aleaciones se las sometió a un análisis metalográfico para verificar sus microestructuras eutécticas.

Se determinaron las temperaturas de líquidus y sólidus realizando las correspondientes curvas de enfriamiento. La temperatura de líquidus se tomó igual a la máxima temperatura de la recalcificación al comienzo del plateau. Esto nos sirvió, en el momento de realizar las experiencias para determinar la temperatura de colada:

$$T_c = T_{líquidus} + \Delta T$$

con  $\Delta T = 20^\circ C$ .

Se utilizó un equipo para ensayos de fluidez lineal de llenado por aplicación de vacío<sup>13-14</sup> consistente en un par de placas paralelas. En una de las placas se maquinó el canal de fluidez de sección rectangular. La Figura 2 muestra una fotografía del mismo.

Como la microestructura depende de las condiciones de enfriamiento, se utilizaron dos moldes con distintos coeficientes de transferencia calórica en la interfaz metal-molde:  $h_i = 0.2 \times 10^3 J/m^2.s.K$  y  $5 \times 10^3 J/m^2.s.K$  para el de arena refractaria y el de cobre respectivamente.

En cada experiencia el metal líquido de composición y temperatura conocidas fue forzado a fluir en el canal bajo presión  $\Delta P$  constante.

El molde se enfrió en el aire. Se extrajo la probeta y se la seccionó longitudinalmente. Se midió la distancia que el metal fluyó hasta que se detuvo por solidificación:  $L_f$ . Posteriormente las muestras se prepararon para análisis metalográfico y test de microdureza mediante pulido mecánico con papel esmeril de distinta granulometría y con pasta de diamante hasta  $1/4\mu m$ , pulido electrolítico y ataque químico para revelar la microestructura.

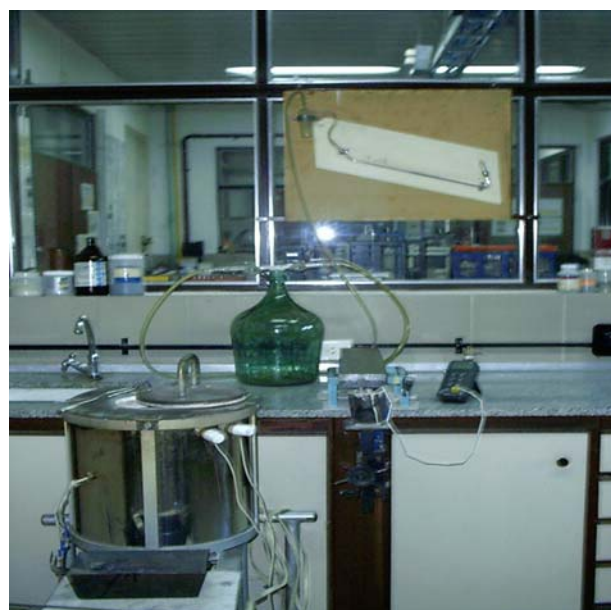


Figura 2: Equipo para ensayos de fluidez lineal de llenado por aplicación de vacío.

## Resultados y Discusión

La Figura 3 muestra micrografías ópticas de las aleaciones eutécticas a), b) Sn-3.5%Ag y c), d) Sn-0.7%Cu, a bajo y alto aumento, obtenidas en lingotera de arena refractaria.

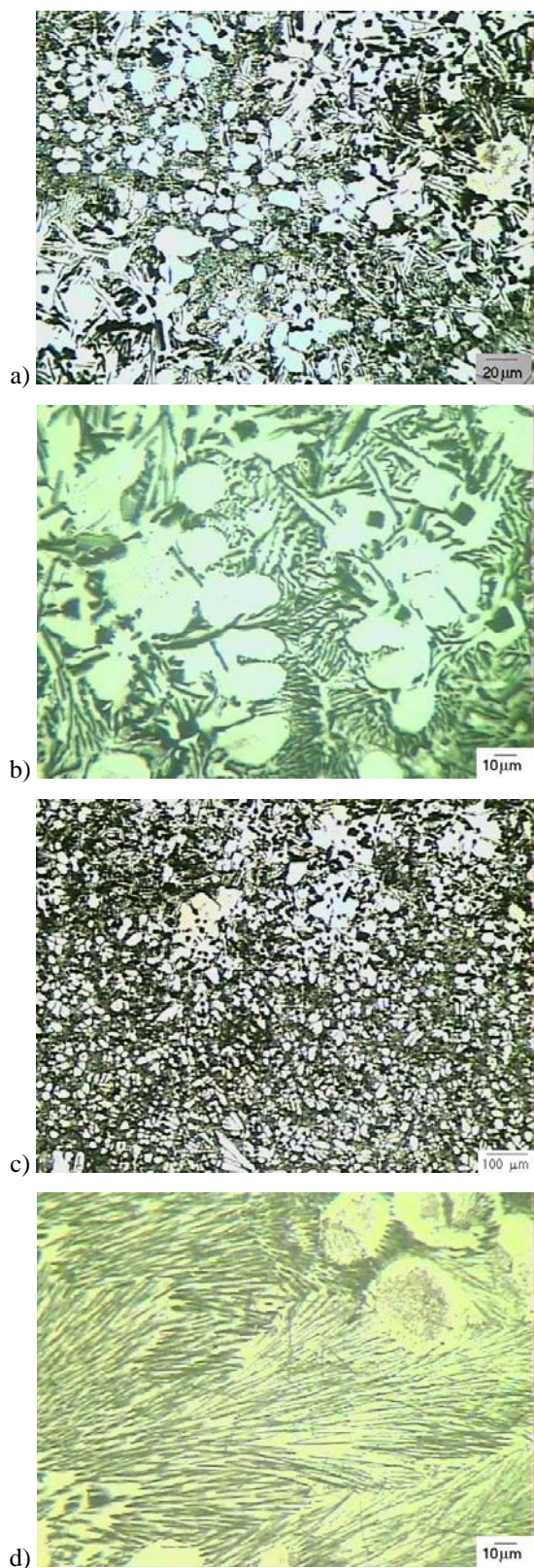


Figura 3: Micrografías ópticas de las aleaciones eutécticas a), b) Sn-3.5%Ag y c), d) Sn-0.7%Cu, lingotera de arena refractaria.

La microestructura consiste de una significativa cantidad de dendritas de fase primaria Sn y láminas intermetálicas de  $Ag_3Sn$  y  $Cu_6Sn_5$  respectivamente en los espacios interdendríticos.

La Figura 4 muestra una micrografía óptica correspondiente a la aleación eutéctica Sn-3.5%Ag obtenida en lingotera de Cu. Puede observarse una estructura eutéctica uniforme compuesta por la fase  $Ag_3Sn$  en una matriz de Sn.

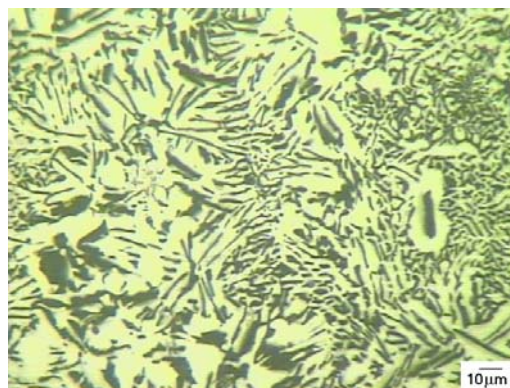


Figura 4: Micrografía óptica de la aleación Sn-3.5%Ag, lingotera deCu.

La TABLA 1 contiene la composición química de las aleaciones utilizadas en la investigación y los resultados de Largo de Fluidez ( $L_f$ ) obtenidos.

TABLA 1. Composición química y Largo de Fluidez, correspondiente a los dos valores de  $h_i$ .

Aleación	$L_f$ Lingotera Cobre (cm)	$L_f$ Lingotera Refractario (cm)
Sn puro	20.8	21.5
Sn-37%Pb	12.5	15
Sn-3.5%Ag	13.9	11.8
Sn-0.7%Cu	15.3	13

Se observa que: a) para el caso de la lingotera de arena refractaria, donde la solidificación se produce cercana al equilibrio debido al bajo coeficiente de extracción calórica en la interfaz metal-molde,  $h_i$ , la aleación Sn-37%Pb, de estructura eutéctica regular, fluye mejor que los eutécticos Sn-3.5%Ag y Sn-0.7%Cu que presentan una morfología del tipo facetada-no facetada correspondiente a eutécticos irregulares. Este comportamiento se debe al modo de solidificación. El primero solidifica con una interfaz plana como los metales puros y en los últimos la interfaz sólido-líquido es irregular. Estos resultados están de acuerdo a los obtenidos en trabajos previos para otros sistemas eutécticos<sup>13-14</sup>.

b) para la lingotera de Cu donde la solidificación se produce fuera del equilibrio debido al alto coeficiente de extracción calórica, el comportamiento es inverso: los eutécticos irregulares Sn-3.5%Ag y Sn-0.7%Cu fluyen más que el eutéctico regular

Sn-37%Pb. Esto se puede relacionar con las microestructuras correspondientes: en el caso de la aleación Sn-37%Pb no es completamente eutéctica sino que contiene una gran cantidad de dendritas de fase primaria Sn lo que hace que se comporte como hipoeutéctica y por lo tanto presente menor fluidez<sup>13-15</sup>, mientras que las aleaciones libres de Pb presentan una estructura eutéctica más homogénea (como muestra la Figura 4) presentando mejor fluidez.

En la TABLA 2 se presentan los resultados de microdureza Vickers obtenidos sobre las muestras pulidas utilizando un Microdurómetro Mitutoyo MVK H11. Las mediciones se realizaron según el siguiente procedimiento: se tomaron 15 medidas en 3 áreas separadas de la probeta a lo largo de la dirección de fluidez con una pesa de 50g durante 10 segundos. Se determinaron en cada caso los valores medios y las desviaciones standard.

TABLA 2. Resultados de Microdureza Vickers, carga aplicada 50g durante 10seg.

Aleación	H <sub>v</sub> : Lingotera Cobre (g/μm <sup>2</sup> )	H <sub>v</sub> : Lingotera Refractario (g/μm <sup>2</sup> )
Sn puro	9.94 ± 0.2	9.28 ± 0.4
Sn-37%Pb	16.9 ± 0.6	15.24 ± 0.5
Sn-3.5%Ag	15.03 ± 0.5	13.46 ± 0.5
Sn-0.7%Cu	14.09 ± 0.5	11.26 ± 0.4

La información que se obtiene con esta técnica se relaciona directamente con el comportamiento microestructural de un material dado y permite comparar distintos elementos y evaluar su comportamiento.

Para ambos casos los valores obtenidos de microdureza para las aleaciones libres de Pb son ligeramente menores a los de la aleación Sn-Pb. Esto es importante para los procesos de soldaduras blandas en los que se requiere una baja microdureza. Los valores de microdureza obtenidos para la lingotera de refractario son menores en todos los casos a los obtenidos para la lingotera de Cu. Esto se atribuye a la estructura más fina que se observa para las muestras obtenidas en esta última debido al alto coeficiente de extracción calórica que presenta.

## Conclusiones

Se midió la fluidez y la microdureza del Sn puro y de los eutécticos Sn-Pb, Sn-Ag y Sn-Cu. Los resultados obtenidos se relacionaron con las microestructuras resultantes:

Los eutécticos Sn-Ag y Sn-Cu presentan una morfología del tipo facetada-no facetada correspondiente a eutécticos irregulares, donde la fase no facetada es Sn y la facetada es Ag<sub>3</sub>Sn y Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> respectivamente.

Para las muestras obtenidas en la lingotera de arena refractaria el eutéctico regular Sn-Pb tiene mayor fluidez que los eutécticos libres de Pb, mientras que para

las muestras obtenidas en la lingotera de Cu se observa un comportamiento inverso. Este comportamiento se relaciona con las microestructuras resultantes.

Los valores obtenidos de microdureza para las aleaciones libres de Pb son ligeramente menores a los de la aleación Sn-Pb.

La microdureza de las muestras obtenidas en la lingotera de arena refractaria es menor a la de las muestras obtenidas en la lingotera de Cu, esto se atribuye al refinamiento en la microestructura.

## Agradecimientos

Este trabajo ha sido desarrollado en el IFIMAT (Instituto Física de Materiales de Tandil) gracias a los aportes financieros de la CICPBA, CONICET y SeCyT-UNCPBA.

## Referencias

- 1.-H.Ohtani, I.Satoh, M.Miyashita and Kiyohito Ishida, *Materials Transactions*, 42, 5, p.722, 2001.
- 2.-C.Lee, S.Jung, Y.Shin and C.Shur, *Materials Transactions*, 42, 5, p.751, 2001.
- 3.-W.K.Choi, S.Wook Yoon and H.Mo Lee, *Materials Transactions*, 42, 5, p.783, 2001.
- 4.-T.Miki, N.Ogawa, T.Nagasaka and M.Hino, *Materials Transactions*, 42, 5, p.732, 2001.
- 5.-Moon K.W, Boettinger W, Kattner U, Biancaniello F and Handwerker C, *Journal of Electronic Materials*, 29, 10, p.1122, 2000.
- 6.-H.Biloni and W.J.Boettinger, *Physical Metallurgy*, Volume 1, Chapter 8. 4<sup>th</sup> edition. R.W.Cahn and P.Haasen editors. North Holland (1996).
- 7.-B.C. Pai and H.Jones, *Solidification Processing*, Sheffield, 319, September 1987.
- 8.-O.Garbellini, H.Palacio and H.Biloni, *Solidification Processing*, Sheffield, 328, September 1987.
- 9.-J.D.Hunt and K.A.Jackson, *Trans. of the Metallurgical Society of AIME*, 236, 843 (June 1966).
- 10.-K.A.Jackson and J.D.Hunt, *Trans. of the Metallurgical Society of AIME*, 236, 1129 (August 1966).
- 11.-R.Elliot, *International Metals Reviews*, 161 (September 1977).
- 12.-Esaka H, Shinozuka K and Tamura M, *Solidification Processes and Microstructures- A Symposium in Honor of Wilfried Kurz*, TMS, p.263, 2004.
- 13.- O.Garbellini, H.Palacio and H.Biloni, *Cast Metals*, 3, 2, 82, 1990.
- 14.-C.Morando, O.Garbellini y H.Palacio, *Anales AFA*, 16, p.194, 2004.
- 15.-D. Ragone, "Factors affecting the fluidity of metals", *Doctoral Thesis*, Massachusetts Institute of Technology, <http://hdl.handle.net/2027.42/7200>.