

## EVOLUCION DE LA MICROESTRUCTURA DE ALEACIONES SnAgCu SOMETIDAS A ENVEJECIDO A ALTA TEMPERATURA

**C.Morando<sup>(1,2)</sup>, O.Garbellini<sup>(1,3)</sup>, O.Fornaro<sup>(1,2)</sup> y H.Palacio<sup>(1,3)</sup>**

(1) IFIMAT, DEP. DE FÍSICA, FAC. DE CS. EXACTAS, UNCPBA, PINTO 399, B7000GHG TANDIL- Buenos Aires - Argentina

(2) CONSEJO NACIONAL DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS Y TÉCNICAS CONICET

(3) Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires CICPBA

E-mail: cmorando@exa.unicen.edu.ar

### RESUMEN

*Se investigó la evolución microestructural y su relación con la microdureza durante un tratamiento térmico de envejecido desde la condición proveniente de colada hasta 408 hs a 180°C en aleaciones libres de Pb de composición Sn-3.5%Ag y Sn-3.5%Ag-0.9%Cu cercanas a la composición eutéctica, utilizando microscopia óptica (OM) y electrónica de barrido (SEM). En ambos casos se observó una disminución de hasta el 20% en la microdureza comparado con el valor de la aleación as-cast, alcanzando un valor mínimo a las 48hs del tratamiento térmico. Este ablandamiento se relaciona con el engrosamiento de las dendritas de Sn y de la fase Ag<sub>3</sub>Sn. Después de las 48hs de envejecimiento se produce un incremento en la microdureza hasta mantenerse constante luego de las 100hs, efecto que podría estar relacionado con la dispersión de las partículas Ag<sub>3</sub>Sn en los cristales ricos en Sn los cuales inicialmente no contenían estos precipitados.*

Tópico 2: Materiales Metálicos.

**Palabras clave:** aleaciones libres de Pb para soldadura, aleaciones eutécticas SnAgCu, cambios microestructurales, microdureza.

### 1. INTRODUCCIÓN

La introducción de aleaciones para soldadura libres de plomo (ALP) en la industria electrónica ha planteado muchas preguntas sobre la fiabilidad de las uniones soldadas hechas con distintas aleaciones propuestas como sustitutas de la ya tradicional eutéctica SnPb. En particular, la fiabilidad es de interés para diversas aplicaciones en las cuales las uniones soldadas operan a temperaturas elevadas. En muchas aplicaciones, las uniones están sometidas a temperaturas cercanas a 80°C, particularmente en la industria automotriz o en la aviación pueden estar sometidas a temperaturas de servicio de 150°C. Por este motivo el estudio del envejecimiento a alta temperatura de los materiales de aporte para soldadura puede utilizarse para interpretar la modificación de la microestructura en condiciones de servicio. Estos cambios pueden modificar significativamente las propiedades mecánicas de la soldadura e influir en el comportamiento del material durante la fatiga térmica [1]. El envejecimiento tanto natural como artificial y su efecto sobre la microestructura y las propiedades mecánicas se están estudiando ampliamente en las ALP [2-5].

Una serie de aleaciones para soldadura que se han propuesto como sustitutas de la aleación SnPb se basan en diversas composiciones cercanas a las eutécticas del sistema SnAgCu (aleaciones SAC). Dado que la Ag y el Cu son ambas especies atómicas que difunden rápidamente en el Sn, se espera que ocurran cambios microestructurales relativamente rápidos cuando se envejecen a alta temperatura aleaciones SnAgCu [6].

Con el fin de desarrollar modelos físicos del fenómeno y de esta manera prever los cambios que se producirán con el tiempo, es importante conocer la microestructura inicial de la unión soldada y entender como se produce la evolución de la misma. Este conocimiento se podrá tomar en cuenta para diseñar normas que permitan mejorar

la fiabilidad de las uniones soldadas libres de Pb y predecir la vida útil de las mismas. Diversas investigaciones han demostrado que el tiempo de vida característico debido a la fatiga de las juntas de soldadura depende de la evolución microestructural, suponen que durante el proceso ocurre recristalización y engrosamiento de la microestructura. Se propone que las variaciones en la microestructura de las juntas soldadas sean mínimas para que las propiedades mecánicas se mantengan estables y en consecuencia, la fiabilidad y la predicción del tiempo de vida sean más precisos [7].

En el presente trabajo se investigó la evolución de la microestructura y sus correspondientes valores de microdureza durante el envejecido isotérmico a 180°C hasta 408 hs de dos aleaciones libres de Pb de composición cercana a la eutéctica binaria Sn-3.5%Ag y ternaria Sn-3.5%Ag-0.9%Cu, expresada en porcentaje en peso de soluto, utilizando microscopía óptica (OM) y electrónica de barrido (SEM) y análisis de composición por dispersión de rayos X (EDAX).

## **2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

Las aleaciones Sn-3.5%Ag y Sn-3.5%Ag-0.9%Cu, de composiciones cercanas a la eutéctica, fueron preparadas a partir de materiales de pureza 99.99%, en un crisol de carburo de silicio colocado en un horno a resistencia eléctrica bajo atmósfera de Ar. La colada se realizó en moldes de arena refractaria y de Cu con coeficientes de transferencia calórica en la interfaz metal-molde:  $h_i = 0.2 \times 10^3 \text{ J/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K}$  y  $5 \times 10^3 \text{ J/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K}$  respectivamente. Se cortaron probetas rectangulares de 20mm de largo por 10mm de ancho. La composición nominal de las aleaciones está expresada como % en peso del soluto.

Las muestras para análisis metalográfico y test de microdureza se prepararon mediante pulido mecánico con papel de alúmina de distinta granulometría, pulido y ataque electrolítico y ataque químico con Cloral al 2% (HCl al 2% en alcohol). La microestructura se observó utilizando microscopía óptica (OM), electrónica de barrido (SEM) y análisis de composición por dispersión de rayos X (EDAX). Las observaciones comenzaron una hora después de realizada la colada. El área de observación fue cuidadosamente seleccionada para poder estudiar la evolución microestructural. Luego de tomadas las micrografías las muestras se trataron térmicamente en una mufla a 180°C hasta 408 hs, extrayendo las probetas en períodos de tiempo intermedios. Las probetas extraídas fueron templadas en un baño de agua y hielo. Después de cada período de envejecido se volvieron a pulir y a atacar.

La microdureza se determinó utilizando la técnica Vickers con un Microdurómetro Mitutoyo MVK H11. Los valores presentados, para cada intervalo de tiempo, corresponden al promedio de 15 medidas tomadas en 3 áreas a lo largo de la muestra con una pesa de 50g durante 10seg.

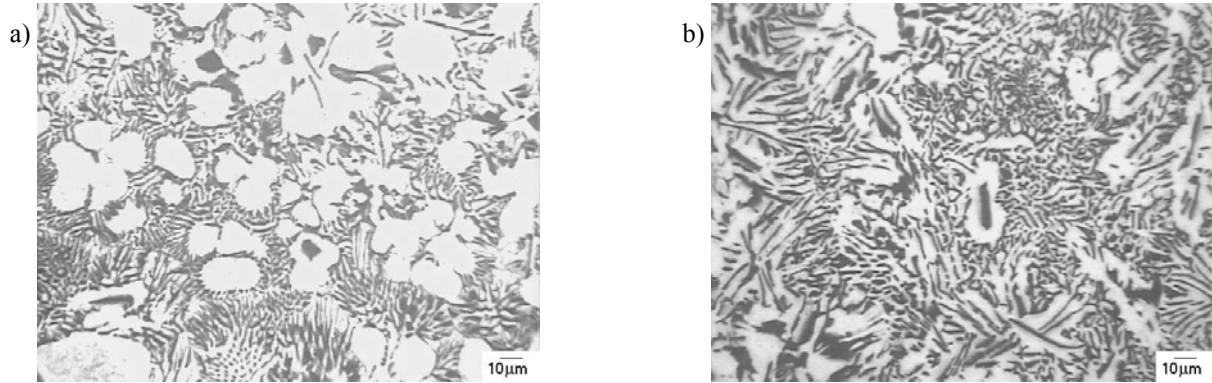
## **3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **3.1. Microestructuras de solidificación**

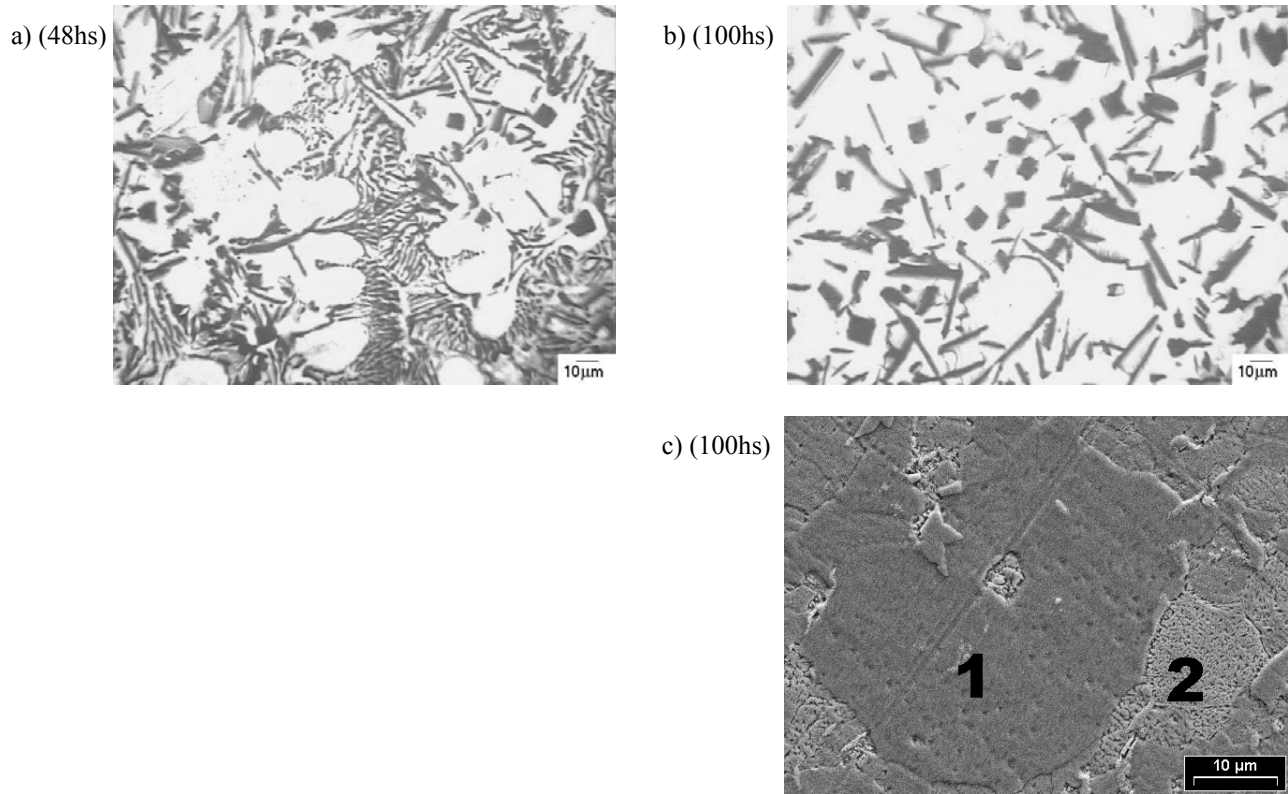
Las Figuras 1 a) y b) muestran micrografías ópticas de la microestructura de la aleación eutéctica binaria Sn-3.5%Ag obtenida en el molde de arena refractaria y de Cobre respectivamente en condición de colada. En ambos casos, se observa una estructura compuesta por una significativa cantidad de dendritas de fase primaria Sn (fase clara) rodeada de una estructura eutéctica irregular compuesta por láminas intermetálicas de  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  (fase oscura) en una matriz de Sn.

En las Figuras 2 y 3 se puede observar la estructura de probetas sometidas a envejecimiento isotérmico de 180°C luego de 48 y 100hs de envejecimiento para ambas condiciones de colada. En estas figuras se observa un cambio notable en la microestructura, se produce una estructura de grano más grande producto de la recristalización y el engrosamiento de las dendritas de Sn en ambos casos, Figuras 2 a) y 3 a). Las Figuras 2 b) y 3 b) muestran que la microestructura cambia significativamente luego de 100hs de tratamiento térmico, observándose una dispersión de partículas intermetálicas de  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  en los cristales ricos en Sn los cuales inicialmente no contenían estos precipitados.

Mayor detalle puede observarse en las micrografías electrónicas de barrido (SEM) de las Figuras 2 c) y 3 c) respectivamente, en la que aparecen marcadas las distintas fases cuyas composiciones se determinaron mediante dispersión de rayos X (EDAX), fase 1:  $\beta\text{-Sn}$ , fase 2:  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ .



**Figura 1.** Microestructura de colada de la aleación Sn-3.5%Ag obtenida en a) molde de arena refractaria y b) molde de Cobre.

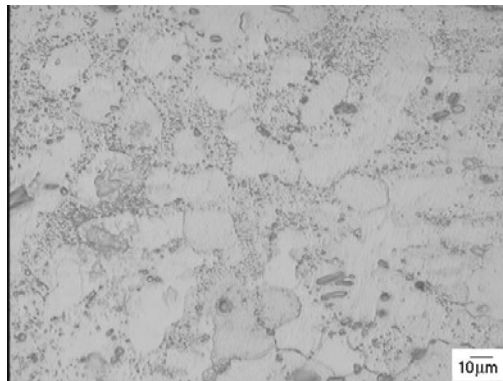


**Figura 2.** Cambio microestructural de la aleación Sn-3.5%Ag colada en molde de arena refractaria, sometido a tratamiento térmico de envejecimiento a 180°C durante a) 48 hs y b) 100 hs de envejecimiento, c) micrografía SEM correspondiente a 100hs de envejecido.

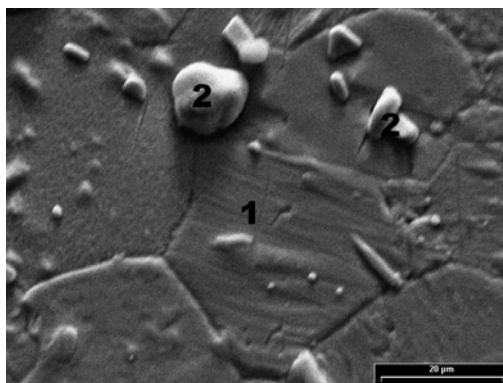
a) (48hs)



b) (100hs)

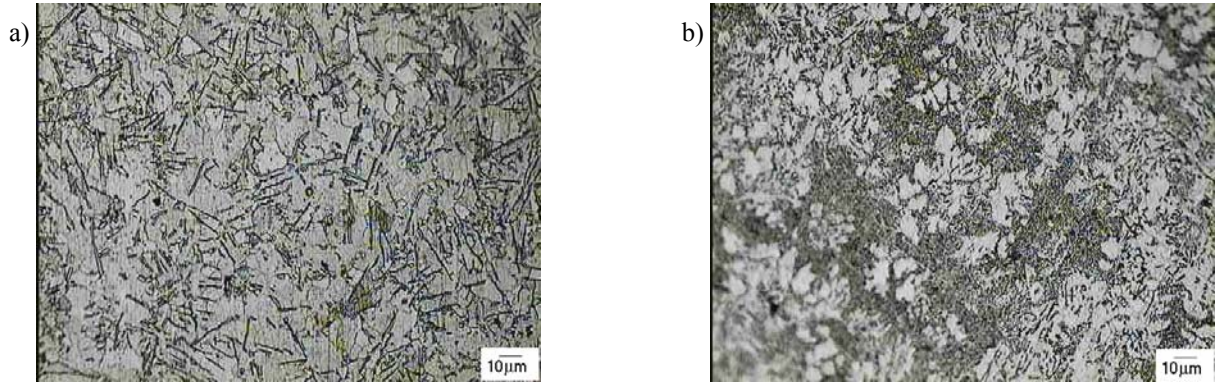


c) (100hs)

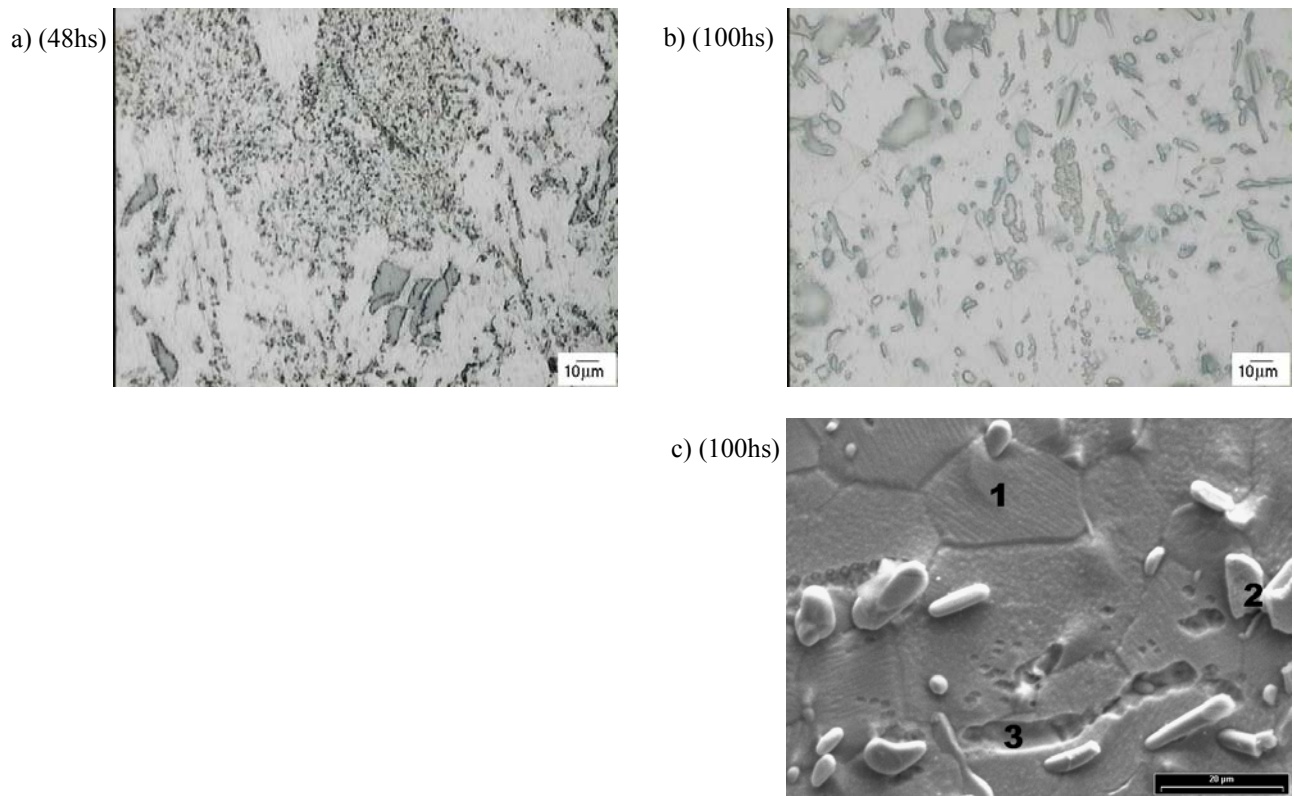


**Figura 3.** Idem Figura 2, para probetas coladas en molde de Cobre.

Las Figuras 4 a) y b) muestran micrografías ópticas de la microestructura de la aleación Sn-3.5%Ag-0.9%Cu obtenida en el molde de arena refractaria y de Cobre respectivamente en condición de colada. De acuerdo a la sección isotérmica del diagrama eutéctico ternario Sn-Ag-Cu calculado por Moon *et al.* [8] se observa una reacción eutéctica ternaria a 217°C y composición Sn-3.5%Ag-0.9%Cu en la que están presente cuatro fases en equilibrio: solución sólida  $\beta$ -Sn,  $Ag_3Sn$ ,  $Cu_6Sn_5$  y una fase líquida. Debido a la composición eutéctica de la aleación, la fase líquida desaparece completamente a la temperatura de 217°C dando lugar a una microestructura compuesta por las siguientes fases:  $\beta$ -Sn (fase clara) rodeadas por eutéctico binario SnAg y un eutéctico ternario Sn-Ag-Cu de estructura muy fina. Las Figuras 5 y 6 muestran la evolución de la microestructura de probetas obtenidas bajo las condiciones mencionadas, después de 48 y 100hs de tratamiento térmico isotérmico a 180°C. Las fases intermetálicas  $Ag_3Sn$  y  $Cu_6Sn_5$  están distribuidas al azar en una matriz de Sn. En las muestras envejecidas 48hs a 180°C se observa un engrosamiento de las dendritas de Sn y de la fase  $Ag_3Sn$ , Figuras 5 a) y 6 a). Este engrosamiento de la microestructura durante el envejecimiento se produce por el mecanismo de crecimiento de Ostwald (Ostwald Ripening) [6]. Luego de 100hs de tratamiento térmico a esta temperatura las muestras exhiben una estructura precipitada más dispersa, lo que indica que a esta temperatura de envejecimiento la fase Ag difunde rápidamente desde la región eutéctica en los cristales ricos en Sn formando nuevos precipitados, Figuras 5 b) y 6 b) [9].

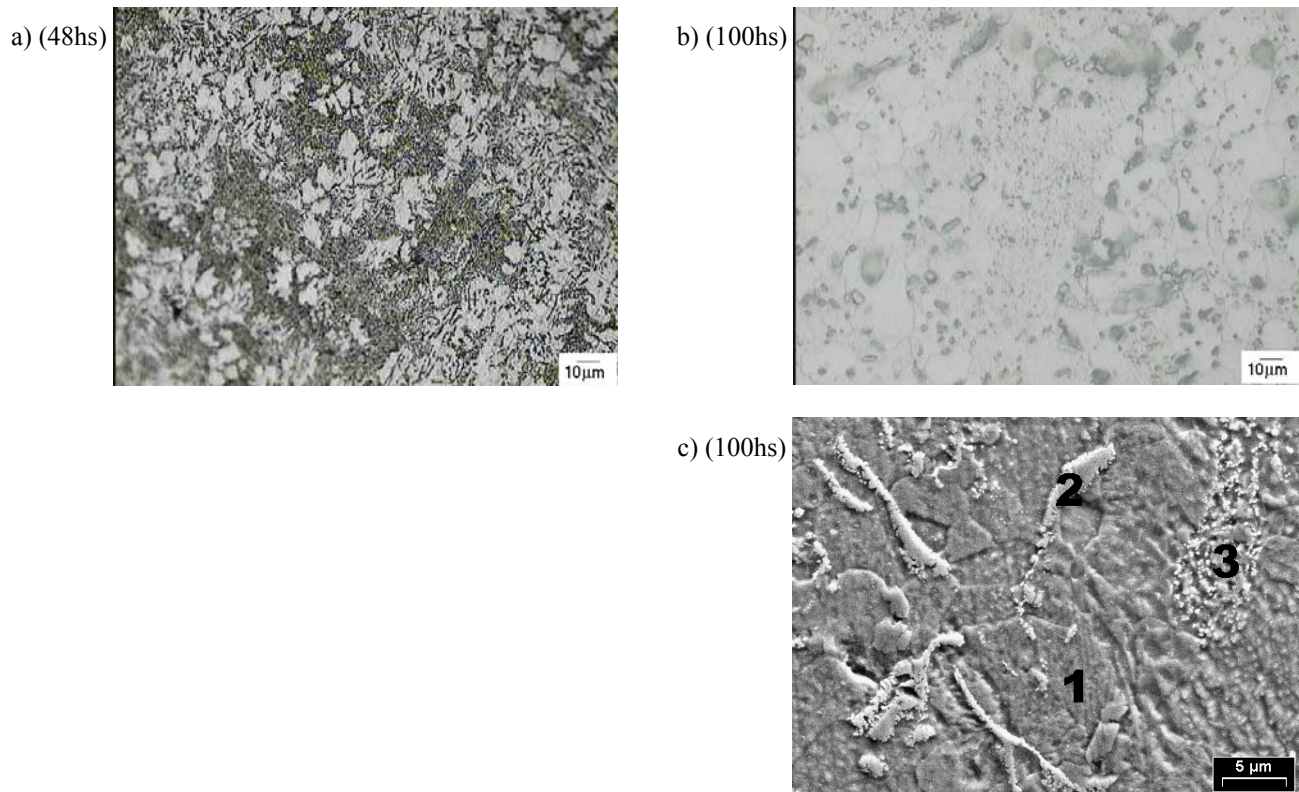


**Figura 4.** Estructura de colada de la aleación Sn-3.5%Ag-0.9%Cu en a) molde de arena refractaria y b) molde de Cobre.



**Figura 5.** Evolución microestructural del eutéctico Sn-3.5%Ag-0.9%Cu molde de arena refractaria, a y b) MO luego de 48 y 100hs del tratamiento de envejecido a 180°C y c) SEM luego de 100hs de envejecido.

El detalle de esta microestructura se muestra en las micrografías SEM de las Figuras 5 c) y 6 c) en la que aparecen marcadas las distintas fases cuyas composiciones se determinaron mediante dispersión de rayos X (EDAX), fase 1:  $\beta$ -Sn, fase 2:  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  y fase 3:  $\text{Sn-Ag}_3\text{Sn-Cu}_6\text{Sn}_5$ .



**Figura 6.** Evolución microestructural del eutéctico Sn-3.5%Ag-0.9%Cu molde de Cobre, a) MO de la muestra envejecida a 180°C durante 48hs, b) MO luego 100hs del tratamiento de envejecido y c) SEM luego de 100hs.

### 3.2. Microdureza Vickers

En la TABLA 1 se presentan las denominaciones de las probetas obtenidas para las dos aleaciones libres de Pb, Sn-3.5%Ag y Sn-3.5%Ag-0.9%Cu, de composiciones cercanas a la eutéctica, correspondientes a las dos condiciones de colada consideradas. En la TABLA 2 se presentan los valores de Microdureza Vickers ( $H_v$ :  $g/\mu m^2$ ) obtenidos en función del tiempo de envejecido (hs) a 180°C. 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 de microdureza correspondientes para el molde de arena refractaria son menores a los obtenidos para el molde 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. Del mismo modo, la aleación eutéctica ternaria Sn-3.5%Ag-0.9%Cu presenta valores más altos de microdureza que la aleación eutéctica binaria.

En todos los casos, se obtuvo una disminución de la microdureza alcanzando un mínimo de hasta un 20% comparado con el valor de la aleación con estructura de colada, a las 48hs de tratamiento térmico a 180°C. Estos resultados sugieren que la recrystalización y el engrosamiento de las dendritas de Sn y de la fase  $Ag_3Sn$  debido al envejecido, producen un ablandamiento de las aleaciones. Después de las 48hs de envejecimiento se produce un incremento en la microdureza hasta alcanzar valores constantes luego de las 100hs, efecto que estaría relacionado con la dispersión de las partículas  $Ag_3Sn$  en los cristales ricos en Sn que inicialmente no contenían estos precipitados. Este comportamiento puede verse en detalle en la Figura 7.

**TABLA 1.** Denominaciones de las probetas obtenidas para las aleaciones estudiadas correspondientes a las dos velocidades de enfriamiento consideradas.

Probeta	Composición	Molde
REB	Sn-3.5%Ag	arena
CEB	Sn-3.5%Ag	Cobre
RET	Sn-3.5%Ag-0.9%Cu	arena
CET	Sn-3.5%Ag-0.9%Cu	Cobre

**TABLA 2.** Valores de Microdureza Vickers ( $H_v$ :  $g/\mu m^2$ ) en función del tiempo de envejecido (hs) con carga aplicada de 50g durante 10seg.

Probeta	$H_v$ ( $g/\mu m^2$ )										
	0 hs	24hs	48hs	72hs	96hs	120hs	144hs	192hs	216hs	240hs	408hs
REB	12.9	11.8	11.1	11.5	12.1	12.6	12.6	12.5	12.4	12.6	12.7
CEB	14.1	12.7	11.7	12.3	12.9	13.4	13.3	13.4	13.4	13.3	13.4
RET	17.7	16.3	15.1	15.9	16.2	16.8	16.9	16.8	16.8	16.7	16.8
CET	18.1	17.2	15.8	16.5	17.1	17.6	17.6	17.7	17.7	17.6	17.7

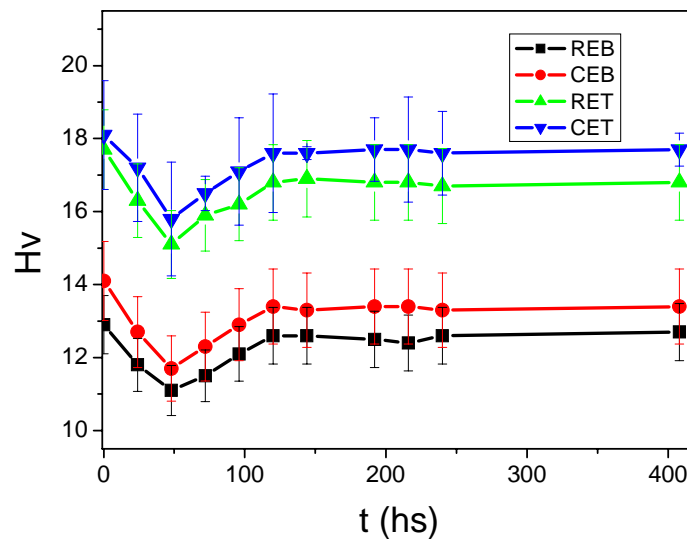


Figura 7. Microdureza Vickers vs. tiempo de envejecido para las aleaciones estudiadas.

#### 4. CONCLUSIONES

Se estudiaron los cambios microestructurales y de la microdureza en función del tiempo de envejecido durante un tratamiento térmico desde la condición inicial de colada hasta 408 hs a 180°C en aleaciones libres de Pb de composición cercana a la eutéctica binaria Sn-3.5%Ag y ternaria Sn-3.5%Ag-0.9%Cu.

Para ambas aleaciones los valores de microdureza obtenidos para el molde de arena refractaria son menores a los obtenidos para el molde de Cu. Las velocidades de enfriamiento influyen en la microestructura de solidificación y por lo tanto en las propiedades mecánicas, a menor velocidad de enfriamiento (molde de arena) la estructura dendrítica es de mayor tamaño y por lo tanto se obtiene menor valor de microdureza.

Se puede observar que la aleación eutéctica ternaria presenta valores de microdureza mayor que la aleación binaria. Los cambios en la microdureza pueden explicarse considerando los cambios microestructurales: engrosamiento y recristalización de las dendritas de Sn observados en las microestructuras.

## REFERENCIAS

1. C.M.Lawrence Wu and Mingliang L.Huang, "Microstructural Evolution of Lead-Free Sn-Bi-Ag-Cu SMT joints during aging"; IEEE Transactions on Advanced Packaging, Vol. 28 (2005), p. 128-133.
2. R.A.Islam, B.Y. Wu, M.O. Alam, Y.C. Chan, W. Jillek, " Investigations on microhardness of Sn-Zn based lead-free solder alloys as replacement of Sn-Pb solder"; Journal of Alloys and Compounds, Vol. 392 (2005), p. 149-158.
3. T.Ch.Hsuan, K.L. Lin, " Effects of aging treatment on mechanical properties and microstructure of Sn-8.5Zn-0.5Ag-0.01Al-0.1Ga Solder" ; Materials Science and Engineering A, Vol. 456 (2007),p. 202-209.
4. Ch. Wei, Y. Liu, Z. Gao,R.Xu, K.Yang," Effects of aging on structural evolution of the rapidly solidified Sn-Ag-Zn eutectic solder"; Journal of Alloys and Compounds, Vol. 468 (2009),p. 154-157.
5. S.K.Seo, S.K.Kang, D.Y. Shih, H.M.Lee, "The evolution of microstructure and microhardness of Sn-Ag and Sn-Ag-Cu solders during high temperature aging"; Microelectronics Reliability, Vol. 49 (2009),p.288-295.
6. L.Snugovsky, D.D.Perovic and J.W.Rutter, "Experiments on the aging of Sn-Ag-Cu solder alloys"; Materials Science and Technology, Vol. 20 (2004), p. 1049-1054.
7. Andreas R.Fix, Wolfgang Nuchter and Furgun Wilde, "Microstructural changes of Lead-Free solder joints during long term aging, thermal cycling and vibration fatigue"; Soldering & Surface Mount Technology, Vol. 20 (2008), p. 13-21.
8. K.W.Moon, W.J.Boettinger, U.R.Kattner, F.S.Biancaniello and C.A.Handwerker; J.Electron.Mater, Vol. 29 (2000), 1122.
9. Qiang Xiao, Luu Nguyen and William D.Armstrong, "Aging and Creep Behavior of Sn-3.9Ag-0.6Cu Solder Alloy"; Electronic Components and Technology Conference, (2004), p.1325-1332.