

CARACTERIZACION DE ALEACIONES EUTECTICAS BASE Sn PARA SOLDADURA

C.Morando^(1,2), O.Garbellini^(1,3), O.Fornaro^(1,2) y H.Palacio^(1,3)

(1) IFIMAT, Fac. 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 (autor de contacto): cmorando@exa.unicen.edu.ar

RESUMEN

La sustitución de las aleaciones eutécticas SnPb por aleaciones sin contenido de Pb para ser utilizadas como aporte de soldadura en la industria electrónica será posible en un futuro cercano. Se han identificado diversas aleaciones libres de Pb, candidatas a sustituir al tradicional eutéctico SnPb. Estas aleaciones están basadas en Sn, con elementos aleantes tales como Ag, Bi, Cu, Zn, todas ellas con punto de fusión entre 170°C y 230°C y recomendables para los distintos procedimientos para soldar incluyendo tecnología de montaje superficial (surface mount technology SMT), plated-through-hole (PTH), ball grid array (BGA), flip-chip bumping, etc. A pesar de la considerable cantidad de información sobre aleaciones base Sn libres de Pb disponible en la literatura, algunas propiedades como la estabilidad de la microestructura, comportamiento de la microdureza o de fluidez no han sido investigados aún en detalle. En este trabajo se presenta un análisis experimental de distintas aleaciones binarias base Sn libres de Pb. Se ha estudiado la fluidez lineal, microdureza Vickers, caracterización de la microestructura mediante microscopía óptica, electrónica de barrido y determinación de propiedades térmicas mediante análisis térmico pseudodiferencial y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se realiza la comparación de los resultados con los de la aleación eutéctica Sn-37% Pb.

Tópico: Tópico 2: Materiales Metálicos

Palabras clave: aleaciones eutécticas base Sn libres de Pb, fluidez lineal, propiedades térmicas, caracterización microestructural.

1. INTRODUCCIÓN

Las aleaciones para soldadura del sistema Sn-Pb, han sido las más utilizadas en forma casi exclusiva durante décadas en el ensamble de circuitos electrónicos debido a su bajo costo y a la combinación única de propiedades eléctricas, químicas, físicas, térmicas y mecánicas necesarias para la interconexión de los componentes de estos circuitos. Sin embargo la naturaleza tóxica de plomo y la creciente conciencia de sus efectos adversos para el medio ambiente y la salud [1-2] han llevado a que los gobiernos tomen medidas para controlar su uso. Recientes regulaciones internacionales, dentro de EU, Japón y EE UU, obligan a la industria a eliminar el plomo en las aleaciones para soldar [3], por lo que, es imperativo el desarrollo de aleaciones alternativas libres de plomo (ALP) para soldadura que cumplan o excedan con los requisitos de desempeño y confiabilidad. Estas nuevas aleaciones deberán tener propiedades semejantes a las de SnPb, tales como baja temperatura de fusión, buena mojabilidad y excelentes propiedades mecánicas. Una propiedad apreciable para los materiales utilizados en los procesos de soldadura, especialmente en la soldadura por onda, es la habilidad del metal fundido a continuar fluyendo mientras pierde temperatura y aún mientras comienza a solidificar, ya que es determinante en el buen llenado de las uniones a través de los agujeros evitando la formación de defectos tales como puentes y proyecciones de soldadura. A esta propiedad se la denomina fluidez y ha sido estudiada

extensamente para aleaciones de fundición [4-6], donde se la define y cuantifica como la máxima distancia que un metal líquido puede fluir en un canal usado como molde hasta que solidifica (Maximo largo de fluidez: L_f).

Se han identificado diversas ALP, todas de base Sn, con elementos aleantes tales como Ag, Bi, Cu y Zn, con puntos de fusión entre 170°C y 230°C y recomendables para los distintos procedimientos para soldar incluyendo tecnología de montaje superficial (surface mount technology SMT), plated-through-hole (PTH), ball grid array (BGA), flip-chip bumping, etc.,

El presente trabajo describe los análisis realizados sobre una serie de seis aleaciones base Sn consideradas como candidatas para sustituir a las de SnPb como material de aporte para soldadura en un esfuerzo por caracterizar sus propiedades térmicas, y microestructuras de solidificación y su relación con propiedades como fluidez y microdureza.

Las propiedades térmicas se determinaron por análisis térmico pseudodiferencial y calorimetría diferencial de barrido (DSC). La caracterización de la microestructura se realizó mediante microscopía óptica (OM) y electrónica de barrido (SEM) y análisis de los rayos X característicos dispersados (EDAX). Los valores de fluidez se determinaron bajo dos condiciones distintas de interfaz metal-molde para evaluar el efecto de la velocidad de enfriamiento sobre la microestructuras de solidificación. Se realiza la comparación de los resultados con los de la aleación eutéctica Sn-37% Pb.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

Las aleaciones utilizadas en la investigación se generaron 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 y se colaron en pequeños moldes cerámicos de donde se extrajeron las muestras para análisis de propiedades térmicas. Las diferentes composiciones estudiadas fueron los eutécticos binarios Sn-3.5%Ag, Sn-0.7%Cu, Sn-9%Zn, Sn-57%Bi y la aleación Sn-6%Ag (expresadas como % en peso del soluto). Adicionalmente, también se estudió el Sn puro y el eutéctico Sn-37%Pb, por motivos de comparación.

2.2. Ensayos de fluidez

Se llevaron a cabo en un equipo para ensayos de fluidez lineal de llenado por aplicación de vacío [5,7] consistente en un par de placas paralelas con un canal de fluidez de sección rectangular. Las experiencias se realizaron bajo dos condiciones de enfriamiento. Para ello, se utilizaron dos moldes con distintos coeficientes de transferencia calórica en la interfaz metal-molde: $h_i = 0.2 \times 10^3 \text{ J/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K}$ (enfriamiento lento) para el molde de arena refractaria y $h_i = 5 \times 10^3 \text{ J/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K}$ (enfriamiento rápido) para el molde de cobre. En cada experiencia, la aleación líquida es forzada a fluir en el canal con un sobrecalentamiento de 20°C bajo presión metalostática constante. El molde se enfría al aire, se extrae la probeta y se la secciona longitudinalmente. Se mide la distancia que la aleación fluye hasta que se detiene por solidificación, y se toma como medida de largo de fluidez (L_f). Cada dato representa el promedio de al menos 5 experiencias realizadas bajo las mismas condiciones experimentales. El rango de dispersión fue del 5%.

2.3. Observación de las microestructuras

Las muestras de fluidez se prepararon para análisis metalográfico y test de microdureza mediante pulido mecánico con papel de alúmina de distinta granulometría utilizando agua como lubricante y con pasta de alúmina utilizando alcohol como lubricante. Con el objetivo de revelar la microestructura se pulieron y atacaron electrolíticamente con el reactivo constituido por 80cc de butilcelosolve, 10cc de glicerina y 10cc de ácido perclórico. Posteriormente se las atacó químicamente con el reactivo Cloral al 2% (HCl al 2% en alcohol). Los cambios microestructurales se observaron utilizando microscopía óptica (OM), electrónica de barrido (SEM) y análisis de los rayos X característicos dispersados (EDAX).

2.4. Test de Microdureza

Se determinaron 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.

2.5. Curvas de Enfriamiento y determinación de propiedades térmicas

Las curvas de enfriamiento fueron realizadas disponiendo pequeñas muestras entre 50 y 80 g en un horno eléctrico estanco de 1500W. Este sistema posee controles electrónicos de potencia que le permiten generar rampas de temperatura ascendente o descendente en la zona de estudio. Las temperaturas de la muestra y de la cámara fueron tomadas con termocuplas tipo K, conectadas a una interfase National Instruments NI-USB 9211 conectada a una PC. Para la determinación del calor latente de fusión se utilizó un calorímetro de barrido Heat Flux DSC Rheometric Scientific, modelo SP, utilizando como referencia una muestra de zafiro. El equipo consiste de una cámara cerrada en cuyo interior se encuentra el horno. Este tiene una plataforma de plata donde se ubican la muestra y la referencia. El sistema calefactor se encuentra arrollado sobre la plataforma de plata lo que reduce retrasos en la respuesta. Para producir rápidas transferencias de calor entre los arrollamientos del horno y la región de la muestra, se trabaja bajo atmósfera de argón, obteniendo una estabilidad de línea inferior a 1mW en el rango de medición utilizado.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Curvas de enfriamiento y análisis calorimétrico por DSC

La Figura 1 es un resumen de las curvas de enfriamiento obtenidas para las distintas aleaciones estudiadas en condiciones controladas. Se puede observar el aspecto típico de la curva Temperatura (T) en función del tiempo (t) característica de la solidificación. Es llamativo el salto de aproximadamente 10°C correspondiente al sobreenfriamiento inicial en las aleaciones eutécticas Sn-Cu, Sn-Ag y Sn-Ag-Cu así como a la correspondiente al Sn de pureza. En esta Figura pueden observarse las diferentes temperaturas de solidificación de cada sistema. La mayor de estas corresponde al Sn puro, luego los eutécticos binarios Sn-Cu y Sn-Ag, el eutéctico ternario Sn-Ag-Cu, los eutécticos binarios Sn-Zn, Sn-Pb y por último la más baja es la correspondiente a la aleación eutéctica binaria Sn-Bi, menor aún que la del Sn-37%Pb. Estos datos se encuentran resumidos en la segunda columna de la TABLA 1 en la que se presentan las propiedades medidas de los sistemas estudiados.

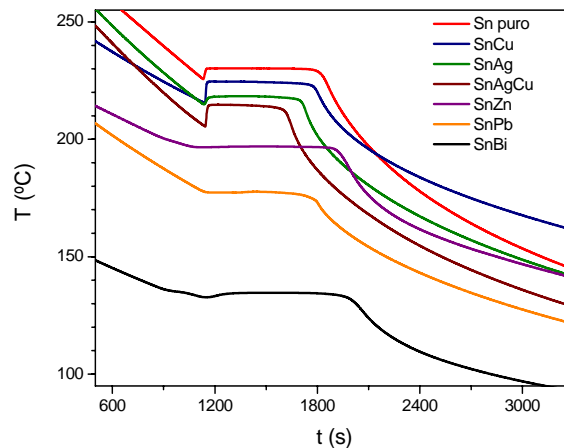


Figura 1. Curvas de Temperatura-tiempo para las aleaciones eutécticas libres de Pb, Sn puro y Sn-Pb

TABLA 1: Propiedades térmicas medidas de los sistemas estudiados

Aleación	Temperatura de fusión ± 0.5 (°C)	Calor Latente ± 0.05 (J/g)
Sn	230.1	53,85
Sn-0.7%Cu	224.5	56,28
Sn-3.5%Ag	218.3	56,07
Sn-3.5%Ag-0.9%Cu	214.7	55,09
Sn-9%Zn	196.9	56,20
Sn-37%Pb	177.7	42,4
Sn-57%Bi	134.7	52,10

3.2. Microestructuras de solidificación

La Figura 2 muestra micrografías a) ópticas (MO) y b) electrónica de barrido (SEM) correspondiente a la composición eutéctica Sn-3.5%Ag. La microestructura consiste de una significativa cantidad de dendritas de fase primaria Sn (fase clara) y láminas intermetálicas de Ag_3Sn (fase oscura) en una matriz de Sn. En la Figura 3b) aparecen marcadas las distintas fases cuyas composiciones se determinaron mediante dispersión de rayos X (EDAX).

La Figura 3 muestra micrografías ópticas (MO) y SEM de la aleación de composición eutéctica Sn-0.7%Cu. La microestructura está compuesta por dendritas de fase primaria Sn (fase clara) y láminas intermetálicas de Cu_6Sn_5 (fase oscura) en los espacios interdendríticos. El detalle de esta microestructura se muestra en la micrografía SEM (Figura 3b) en la que aparecen marcadas las distintas fases cuyas composiciones se determinaron mediante dispersión de rayos X (EDAX).

Los eutécticos binarios 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_3Sn y Cu_6Sn_5 respectivamente. Es destacable que en ambos casos la microestructura se desarrolle en primera instancia como dendritas de la fase primaria, permitiendo el posterior desarrollo de eutéctico a su alrededor, pese a que la composición nominal sea la eutéctica.

La Figura 4 muestra micrografías ópticas (MO) y SEM de la aleación de composición eutéctica Sn-9%Zn. La microestructura consiste de una estructura acicular formada por cristales de Zn en una matriz eutéctica muy fina constituida por soluciones sólidas ricas en Zn (fase oscura) y Sn, como se ve con mayor detalle en la micrografía SEM (Figura 4b) en la que aparecen marcadas las distintas fases cuyas composiciones se determinaron mediante dispersión de rayos X (EDAX). La microestructura de este eutéctico muestra un mayor grado de dispersión de las dos fases constituyentes del mismo, por lo que es más homogénea en este sentido que las anteriores.

La Figura 5 muestra micrografías ópticas (MO) y SEM de la aleación de composición eutéctica Sn-57%Bi. La misma consiste de una mezcla de cristales ricos en Bi en una matriz eutéctica compuestas por Sn (fase clara) y Bi (fase oscura). El detalle de esta microestructura se muestra en la micrografía SEM (Figura 5b) en la que aparecen marcadas las distintas fases cuyas composiciones se determinaron mediante dispersión de rayos X (EDAX). Este eutéctico es del tipo regular, lo que resulta en la formación de una estructura laminar de dos fases, como el que presenta la aleación Sn-37%Pb.

La Figura 6 muestra micrografías MO y SEM de la microestructura de la aleación de composición eutéctica Sn-37%Pb. Presentan una estructura eutéctica laminar regular formada por una mezcla de soluciones sólidas ricas en Sn (fase clara) y Pb (fase oscura) muy finas. El detalle de esta microestructura se muestra en la micrografía SEM (Figura 6b) en la que aparecen marcadas las distintas fases cuyas composiciones se determinaron mediante dispersión de rayos X (EDAX).

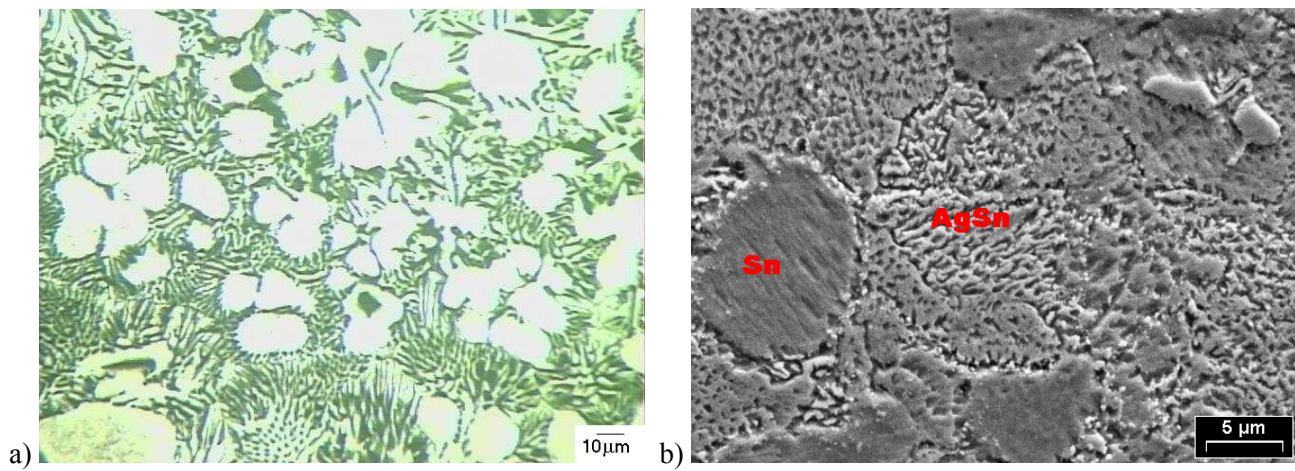


Figura 2 Micrografías a) óptica y b) electrónica de barrido (SEM) de la aleación eutéctica Sn-3.5%Ag.

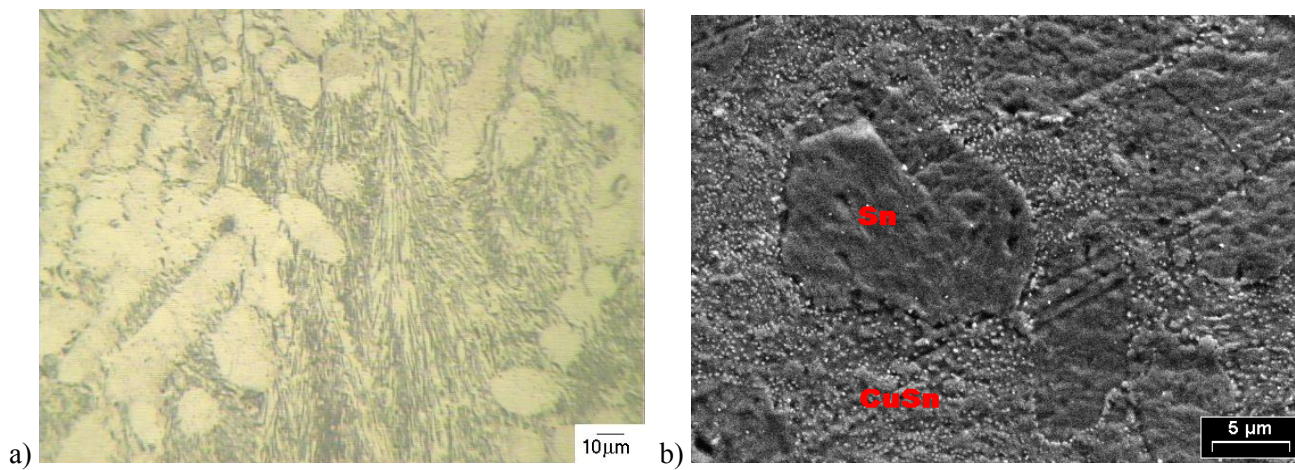


Figura 3 Micrografías a) óptica y b) electrónica de barrido (SEM) de la aleación eutéctica Sn-0.7%Cu.

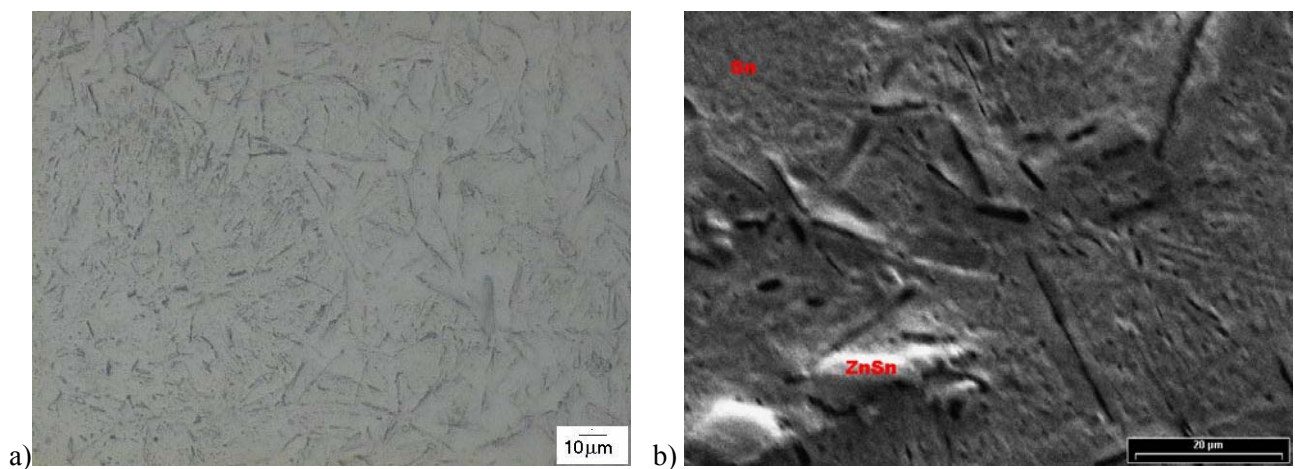


Figura 4: Micrografías a) óptica y b) electrónica de barrido (SEM) de la aleación eutéctica Sn-9%Zn.

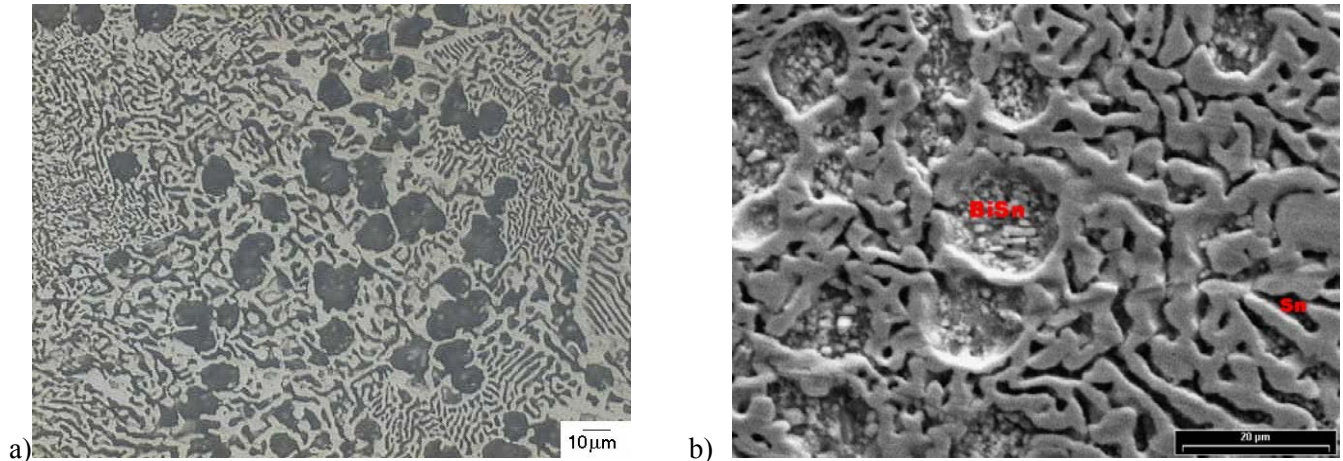


Figura 5. Micrografías a) óptica y b) electrónica de barrido (SEM) de la aleación eutéctica Sn-57%Bi.

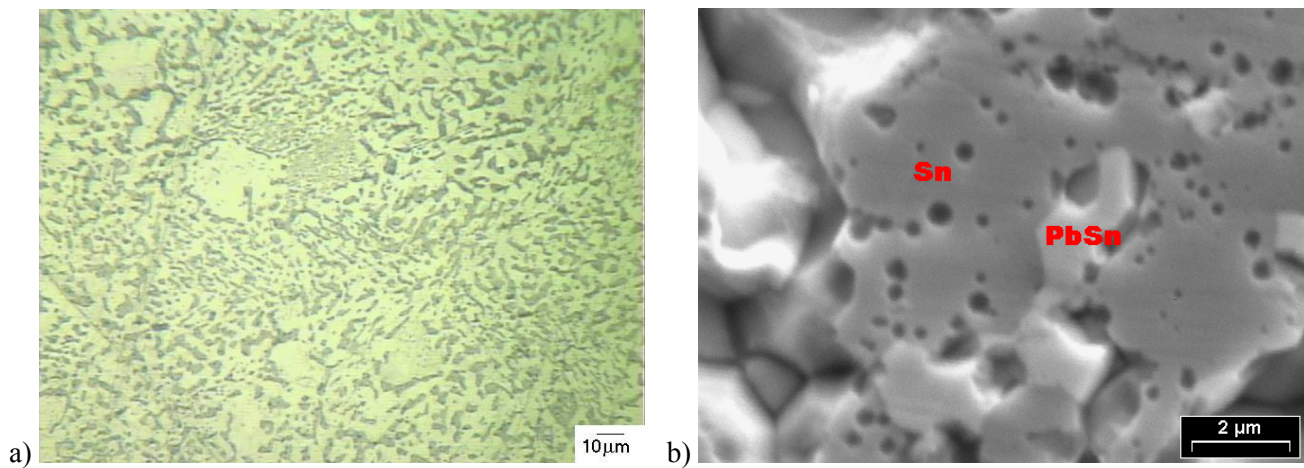


Figura 6 Micrografías a) óptica y b) electrónica de barrido (SEM) de la aleación eutéctica Sn-0.7%Cu.

3.3. Ensayos de fluidez

La TABLA 2 contiene la composición nominal (% en peso de soluto) de las aleaciones utilizadas en la investigación y los resultados de Largo de Fluidez (L_f) obtenidos para molde de arena refractaria y de cobre.

TABLA 2 Composición nominal (% en peso de soluto) y Largo de Fluidez

Composición	L_f (cm)	
	Molde Cu $\Delta P= 15\text{mmHg}$	Molde Arena $\Delta P= 2 \text{ mmHg}$
Sn	21.5	20.8
Sn-37%Pb	17.6	15
Sn-3.5%Ag	13.9	12.5
Sn-0.7%Cu	13.5	11.8
Sn-9%Zn	16.4	14
Sn-57%Bi	21.5	20.5

Se observa que para ambos casos, el comportamiento general es similar, pudiéndose destacar que las aleaciones eutécticas Sn-3.5%Ag, Sn-0.7%Cu tienen los valores de fluidez más bajos de este conjunto de aleaciones. Como se mencionó anteriormente, ambas presentan una estructura similar, con formación de la fase primaria con eutéctico a su alrededor. La fluidez de la aleación Sn-9%Zn es mayor, presentando una microestructura de agujas de Zn en una matriz eutéctica. Su morfología es del tipo irregular, facetada-no facetada como en los casos de Sn-3,5%Ag y Sn-0,7%Cu, aunque en este caso presenta mayor porcentaje de fase eutéctica, lo que podría explicar su mayor fluidez. La aleación Sn-37%Pb, es de estructura eutéctica regular, y posee una fluidez mayor que los eutécticos Sn-3.5%Ag, Sn-0.7%Cu y Sn-9%Zn. Estos resultados están de acuerdo a los obtenidos en trabajos previos para otros sistemas eutécticos [5-6,8]. La aleación eutéctica Sn-57%Bi presenta un valor alto de fluidez, que resulta similar al de la aleación Sn-37%Pb. Ambas tienen un diagrama de fases relativamente simétricos, con composición eutéctica con alto contenido de soluto y microestructura eutéctica laminar correspondiente a una morfología regular. Esto podría justificar que el comportamiento de ambas aleaciones sea similar, sumado a que para el caso de la aleación Sn-57%Bi, el sobrecalentamiento es mayor en términos comparativos con las otras aleaciones, debido a su menor temperatura de fusión, como se ve en la Tabla 1.

3.4. Microdureza Vickers

En la TABLA 3 se presentan los valores de Microdureza Vickers obtenidos para las distintas aleaciones libres de Pb y para la aleación eutéctica Sn-37%Pb correspondientes a las dos condiciones de enfriamiento consideradas.

Los valores obtenidos de microdureza para las aleaciones libres de Pb son comparables a los de la aleación Sn-Pb para ambas condiciones de enfriamiento. Puede observarse que, en todos los casos, los valores de microdureza correspondientes a velocidades de enfriamiento más rápidas (lingotera de Cu) son mayores a los obtenidos para la lingotera de refractario (enfriamiento lento). Esto se debe a que, una velocidad de enfriamiento rápida da lugar a una microestructura de grano más fina y a un refinamiento del eutéctico, proporcionando así mayores obstáculos al movimiento de dislocaciones y por lo tanto, las microestructuras se vuelven más duras. Los valores promedio de microdureza se incrementan en orden desde Sn puro, Sn-0.7%Cu, Sn-3.5Ag, Sn-6%Ag, Sn-9%Zn, Sn-37%Pb y Sn-57%Bi como puede verse en la TABLA 3.

TABLA 3 Valores de Microdureza Vickers (H_v) con carga aplicada de 50g durante 10seg.

Aleación	H_v (g/ μm^2)	
	Molde Cu	Molde Arena
Sn	9.44	9.28
Sn-37%Pb	16.9	15.24
Sn-3.5%Ag	14.09	12.96
Sn-6%Ag	15.03	13.46
Sn-0.7%Cu	13.1	11.26
Sn-9%Zn	15.76	15.4
Sn-57%Bi	17.2	16.3

4. CONCLUSIONES

Se estudiaron la fluidez lineal, la microdureza vickers, los cambios microestructurales, y las propiedades térmicas de aleaciones libres de Pb: Sn puro, Sn-3.5%Ag, Sn-0.7%Cu, Sn-9%Zn y Sn-57%Bi además de la aleación eutéctica Sn-37%Pb para su comparación.

Los valores de fluidez obtenidos para la lingotera de refractario son similares a los obtenidos para la lingotera de Cu. La aleación Sn-37%Pb, de estructura eutéctica regular, fluye mejor que los eutécticos Sn-3.5%Ag, Sn-0.7%Cu y Sn-9%Zn que presentan una morfología del tipo facetada-no facetada correspondiente a eutécticos irregulares. En general la fluidez de las aleaciones libres de Pb es menor a la de la aleación Sn-37%Pb, salvo la de Sn-Bi que alcanza el valor del Sn puro. Otra interpretación resulta de observar que las aleaciones de mayor fluidez son aquellas que poseen una estructura eutéctica más homogénea, mostrando menor fluidez cuando presentan una fase primaria dendrítica, por lo que tienden a mostrar un comportamiento similar al de las aleaciones hipoeutécticas. Una excepción es la aleación Sn-57%Bi, en la que la fase primaria es Bi y no Sn como en los otros casos, comportándose como una aleación hipereutéctica.

Respecto a la microdureza, esta se incrementa en las aleaciones eutécticas respecto al Sn puro. La microdureza de las aleaciones libres de Pb es comparable a la de la aleación eutéctica Sn-Pb. Los valores obtenidos para la lingotera de Cu son mayores a los de las muestras obtenidas para la lingotera de arena refractaria, esto se atribuye al refinamiento en la microestructura.

La recalcancia de casi 10°C observada en el Sn puro y las aleaciones eutécticas del sistema Sn-Ag-Cu (aleaciones SAC) no está presente en los eutécticos Sn-Bi, Sn-Zn ni en el Sn-Pb. Se determinaron experimentalmente las temperaturas de solidificación, siendo la mayor la correspondiente al Sn puro y la más baja la correspondiente al Sn-Bi.

REFERENCIAS

1. J.Glazer, International Materials Reviews ,Vol.40 (1995),p.65-93.
2. J.W.Kim, D.J.Kim, W.S.Wong, S.B.Jung, "Evaluation of solder joint reliability in flip-chip packages during accelerated testing"; Journal of Electronic Materials Vol 34 (2005), p.1550-1556.
3. Proposal for a directive on waste electrical and electronic equipment (WEEE) and proposal for a directive on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (RoHS): COM (2000) 347 final, Commission of the European Communities, Brussels, (2000), 79.
4. M.C.Flemings, "Solidification Processing", 1974, Mc Graw Hill Inc. London.
5. O.Garbellini, H.Palacio and H.Biloni, "Correlation between Fluidity and Solidification-Microstructure at the Aluminium-rich corner of the Al-Cu-Si System"; Cast Metals, Vol.3 (1990),p-82-90.
6. M. Di Sabatino, F.Syversten, L.Arnberg and A. Nordmark, International Journal of Cast Metals Research, Vol.18, (2005), p-59-62.
7. H.Biloni&W.J.Boettinger,"Physical Metallurgy", Chapter 8, 1996, North Holland,Amsterdam, p. 795-797.
8. O.Garbellini, H.Palacio and H.Biloni, "The solidification microstructure of Al-Cu-Si alloys Metal Matrix Composites", MRS Symposium Proceedings, 1977, Vol. 481. p.77-82.