

Un alliage, sans plomb, universel et performant ?

LE MATCH Sn - Ag - Cu contre Sn - Cu +

Depuis l'entrée en vigueur de la réglementation ROHS, l'industrie s'est orientée essentiellement sur deux types d'alliages exempts de plomb: les alliages étain-argent-cuivre et les alliages étain-cuivre proches de l'eutectique Sn/Cu auquel ont été ajoutés différentes éléments en très faibles quantités.

Aucun de ces alliages ne peut être considéré comme parfaitement satisfaisant pour tous types d'application, en particulier en ce qui concerne la fiabilité à long terme.

La principale considération est celle du prix de revient. Dans tous les cas ces matières premières sont plus coûteuses que celle des alliages contenant du plomb. Le tableau suivant résume les prix des différents métaux (base cours du LME):

Métal	cours au 03-08-2012	unité	soit en €/kg
Ag	27.25	US \$ / oz	741.80
Cu	7327	US \$ / tonne	5.98
Sn	17900	US \$ / tonne	14.62
Pb	1866	US \$ / tonne	1.52
Cours monétaire: 1 € = 1,2245 US \$			

On voit que la teneur en Argent a une incidence très forte sur le coût des matières premières. Pour les alliages courants on obtient:

Alliage	Prix au kg en €
Eutectique 63Sn/37Pb	9.78
Eutectique ternaire 62Sn/36Pb/2Ag	24.45
Eutectique 96.5Sn/3.5Ag	40.07
Eutectique 99.3Sn/0.7Cu	14.55

Les deux premiers alliages étant bannis par la directive ROHS, l'industrie s'est tournée vers les 2 autres, en les adaptant pour différentes raisons que nous détaillons plus loin.

L'alliage 96.5Sn/3.5Ag bénéficiait d'un a priori favorable, étant utilisé depuis longtemps et offrant de bonnes caractéristiques ainsi qu'un bon niveau de fiabilité. Mais le prix de l'ordre de 4 fois celui du Sn/Pb utilisé couramment était considéré comme prohibitif. En baissant la teneur en Argent et en ajoutant une petite quantité de cuivre dans l'alliage, on obtient presque les mêmes caractéristiques en ce qui concerne les propriétés mécaniques et la température d'utilisation, mais à moindre coût. Ainsi on a vu sur le marché toute une série d'alliages Sn/Ag/Cu

dont le plus connu a le nom de code SAC305. Le prix de l'alliage est plus faible, mais on arrive quand même à plus de 35 €/ kg.

L'alliage Sn/Cu est également utilisé depuis longtemps avec succès dans de nombreuses applications exemptes de variations thermiques importantes et de vibrations. C'est le cas du brasage des tuyaux de cuivre destinés à l'alimentation en eau potable. Pour cette application l'alliage Sn/Cu est imposé depuis plusieurs années dans différents pays (en particulier en Allemagne et en Alsace).

Cet alliage reste à un prix raisonnable bien que environ 50% plus cher que le Sn/Pb. Pour pallier à certaines objections techniques que nous évoquerons plus loin, les fabricants ont ajouté des éléments en très faible quantité dans l'alliage afin d'en modifier la structure cristalline.

Le prix des produits de brasure peut être décomposé en "valeur matière" (essentiellement cout du métal) + valeur ajoutée (overage en anglais) (qui prend en compte le cout de fabrication, les traitements divers, les contrôles, l'emballage et les frais de financement). L'overage dépend pour tous les produits des quantités fabriquées et baisse d'autant plus que les quantités sont importantes. Cette notion sert souvent de base aux contrats importants de fourniture de produits de brasage, en particulier pour les barres et lingots.

Pour les barres et lingots utilisés dans les machines à souder à la vague et les bains morts, l'overage est faible par rapport au prix de vente total (actuellement moins de 20%).

Pour les fils à âme décapante et les préformes, l'overage est plus élevé et dépend des diamètres de fil et du bobinage (les fils de plus petit diamètre sont plus chers) ainsi que des quantités.

Pour les crèmes, l'overage est beaucoup plus élevé. Ceci résulte des nombreux traitements et transformations nécessaires lors de l'élaboration des crèmes. Il en résulte que les prix de vente dépendent plus des caractéristiques techniques (granulométrie, viscosité, conditionnement, ...) et des quantités produites et livrées que du cout des métaux utilisés dans l'alliage. En d'autres termes, une augmentation des cours des métaux se traduit par un impact plus faible sur les prix de vente des crèmes.

Sur le plan métallurgique on sait que la mouillabilité du cuivre par l'étain est excellente. Mais on sait aussi que ces deux métaux diffusent l'un dans l'autre, même à l'état solide [1]. Cette diffusion du cuivre dans l'étain peut entraîner la formation de composés intermétalliques (Cu_3Sn et Cu_6Sn_5), qui correspondent à des proportions particulières de chacun des métaux et qui forment des sortes d'aiguilles dans la masse de l'alliage rendant les joints de brasure cassants [2].

La fragilisation des joints est un phénomène aléatoire qui est plus fréquent lorsque le montage est soumis à des cycles thermiques (qui augmentent la probabilité de formation d'intermétalliques) et à des vibrations ou des chocs.

Pour cette raison, lorsque l'on utilisait des alliages Sn/Pb, on se fixait une limite à la teneur en cuivre dans l'alliage. Généralement pour l'eutectique 63Sn/37Pb dans le pot d'alliage des vagues, on considérait

que la teneur en cuivre ne devait pas dépasser 0.3 à 0.4 % [3]. Dans ces conditions la probabilité de fractures des joints, même dans des conditions difficiles, est très faible.

Ce phénomène est particulièrement inquiétant pour les alliages Sn/Cu. Afin de limiter les effets des intermétalliques, plusieurs fabricants d'alliage ajoutent des éléments divers (nickel, germanium, indium, métaux rares, terres rares, souvent appelés *microalliages*) en quantité infinitésimale dans l'alliage [4]. Il semble que ceci modifie l'apparence des intermétalliques qui deviennent moins visibles dans une coupe micrographique. On est tenté de penser que ceci réduit aussi les risques de fractures, mais on manque de recul pour pouvoir en être certain.

Par ailleurs on sait que la présence d'impuretés dans un alliage à base d'étain entraîne une baisse du mouillage [5]. Les éléments d'addition doivent donc être en suffisamment faible quantité pour ne pas trop réduire le mouillage.

Ce phénomène d'intermétalliques apparaît tant pour les alliages Sn/Cu que pour les alliages Sn/Ag/Cu (SAC 305 entre autres).

La fiabilité des joints est également un paramètre particulièrement important dans le choix de l'alliage de brasure.

De nombreux tests ont été mis au point pour simuler le vieillissement des joints (*vieillissement accéléré*) et par là même la fiabilité des joints. Mais ces tests reposent tous sur l'utilisation d'alliages contenant du plomb. Rien ne permet de dire qu'ils sont valables pour les "nouveaux" alliages sans plomb. Il faudrait pour cela comparer les résultats après vieillissement accéléré à des joints ayant vieilli dans leur environnement "normal" de fonctionnement pendant plusieurs années. Du fait des évolutions prévisibles dans la structure microscopique du joint (intermétalliques) en fonction de paramètres tels que cycles thermiques, fatigue mécanique, vibrations, chocs, on est amené à considérer que la notion de fiabilité dépend du produit électronique fabriqué. Par exemple tel alliage pourra être considéré comme fiable pour le programmateur d'un lave-linge (vibrations mais faibles cycles thermiques) mais pas pour un capteur situé sous le capot d'une automobile (vibrations **et** cycles thermiques importants).

Il en résulte que l'on ne peut pas recommander un alliage de brasure (sans plomb) universel.....à moins de ne pas prendre en considération l'aspect cout des matières premières. Dans tous les cas il est recommandé de procéder à la qualification de l'alliage et des produits associés (flux) pour chaque application envisagée.

Avant l'apparition de la directive ROHS, les alliages Sn/Pb étaient considérés comme adaptés à la plupart des applications. Pour le brasage de céramiques argentées on préférait utiliser l'alliage eutectique ternaire 62Sn/36Pb/2Ag, la présence d'argent empêchant le *leaching* (dissolution de l'argenture dans l'étain).

Lorsque l'on est contraint d'appliquer la directive ROHS, le choix de l'alliage dépendra de l'application finale du sous-ensemble électronique.

Pour des applications sans cycle thermique et sans vibration (ex électronique industrielle de contrôle, informatique de bureau,) on pourra utiliser sans risque l'alliage le meilleur marché, à savoir l'eutectique Sn/Cu. Pour ces mêmes applications comprenant des composants argentés, on préférera un des alliages Sn/Ag/Cu (tel le SAC305) afin de minimiser le *leaching*.

L'alliage eutectique 96.5Sn/3.5Ag, dont la fiabilité est connue depuis de nombreuses années sera utilisé si on a affaire à des assemblages électroniques soumis à des vibrations, des chocs ou des cycles thermiques importants. Le prix de cet alliage est notablement plus élevé mais reste dérisoire par rapport au prix de la plupart des ensembles électroniques professionnels (avions, automobiles, certains appareils électroménagers, ...).

Jean LEPAGNOL - Septembre 2012.
General Business Services

Remerciements

Je remercie les personnes suivantes qui ont apporté une contribution utile à ce document: Pierre-Jean ALBRIEUX (président du GFIE), Christian CHARLES (Xetix), Francis ANGLADE (Metronelec), Emmanuelle GUENE (Inventec), Anne Marie LAUGHT (Inventec).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Article sur l'étain et les whiskers par Sabine Schroeder, présenté à Brasage 2005 par Jean H. Lepagnol.
- [2] Solders and Soldering, 1^o édition 1964, par H. Manko. Editeur McGraw-Hill. Page 27 et suivantes.
- [3] Article "Paramètres critiques...." Par J. Lepagnol. Publié dans le mensuel Technologie Electronique, Volume 4, N°43, Décembre 1997. Article disponible chez CDS ELECTRONIQUE.
- [4] Article "N'ayons pas peur des mots..." par J. Lepagnol. Publié par CIEN MAG en Décembre 2010.
- [5] "Importance de la pureté des alliages..." par J. Lepagnol. Présenté à la conférence de l'Institut de l'Etain à Paris le 21 Novembre 1991.