

## Wpływ wielkości kropli na kinetykę zwilżania w układzie SAC305/Ni

### The influence of the drop-size effect on the wetting kinetics in SAC305/Ni system

Patrycja Turalska<sup>1</sup>, Natalia Sobczak<sup>1,2</sup>, Artur Kudyba<sup>1</sup>, Rafał Nowak<sup>1</sup>, Marta Homa<sup>1</sup>, Aleksandra Siewiorek<sup>1</sup>,  
Łukasz Boroń<sup>1</sup>, Adam Klasik<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instytut Odlewnictwa, Centrum Badań Wysokotemperaturowych, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków

<sup>2</sup>Instytut Transportu Samochodowego, ul. Jagiellońska 80, 03-301 Warszawa

<sup>1</sup>Foundry Research Institute, Centre for High-Temperature Studies, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Krakow, Poland

<sup>2</sup>Motor Transport Institute, ul. Jagiellońska 80, 03-301 Warszawa, Poland

E-mail: patrycja.turalska@iod.krakow.pl

#### Streszczenie

Badania wpływu efektu wymiarowego kropli na kinetykę zwilżania niklu bezołowiowym stopem na bazie cyny przeprowadzono metodą kropli leżącej w próżni w temperaturze 260°C.

Do badań użyto komercyjny stop lutowniczy na bazie cyny SAC305 (Ag – 3,0% wag., Cu – 0,5% wag.) oraz wypolerowane podłoże niklowe o czystości 99,8%. Podczas testu zwilżalności stosowano osobne nagrzewanie badanej pary materiałów do temperatury badań, umieszczając próbkę stopu w kroplówce grafitowej nad powierzchnią podłoża niklowego. Po osiągnięciu wymaganej temperatury z kapilary wyciskano kroplę stopu i osadzano ją na podłożu. Po 30 sekundach wyciskano kolejną kroplę i osadzano ją na pierwszej, zwiększając tym samym objętość kropli dwukrotnie. Proces dokrapiania powtarzano 9 razy co 30 sekund, osiągając 10-krotną objętość kropli w porównaniu do stanu pierwotnego.

Po badaniach zwilżalności schłodzoną parę materiałów kropla/podłoże przecinano prostopadle do badanej powierzchni podłoża i poddano badaniom na ścinanie oraz analizie strukturalnej poprzecznego przekroju próbki metodami mikroskopii optycznej i skaningowej mikroskopii elektronowej w połączeniu z lokalną analizą składu chemicznego.

Badania zwilżalności nie wykazały istotnych różnic wartości kąta zwilżania ciekłego stopu SAC305 na podłożu niklowym po wielokrotnym dokrapianiu, albowiem wartości kąta zwilżania każdorazowo mierzone w 30. sekundzie kontaktu z podłożem Ni były dla wszystkich 10 kropli zbliżone i wynosiły  $\theta = 35 \pm 2^\circ$ . Stwierdzona wysoka powtarzalność pomiarów  $\theta$  świadczy zarówno o braku występowania efektu wymiarowego w badanym zakresie objętości kropli SAC305, jak i o chemicznej i fizycznej jednorodności powierzchni podłoża.

#### Abstract

The studies of the drop-size effect on the wetting kinetics of the nickel substrate by lead-free solder were performed by the sessile drop method in a vacuum at a temperature of 260°C.

In this work, Sn-based alloy SAC305 (Ag – 3.0 wt. %, Cu – 0.5 wt. %) and polished nickel substrate (99.8%) were used. During the wettability tests, a separate heating of the couple of materials to a test temperature was performed by placing a sample of SAC305 alloy in a graphite capillary above the nickel substrate. After reaching the test temperature, the SAC305 drop was squeezed from the capillary and deposited on the Ni substrate. After 30 seconds, the second drop was squeezed and deposited on the first one, thereby increasing the volume of the drop twice. The process was repeated 9 times every 30 seconds reaching a 10 times larger drop volume, compared to the first drop.

After wettability tests, the solidified drop/substrate couple was cooled, cut and subjected to a shear test and structural analysis by optical microscopy, scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy analysis.

Wettability studies have not shown a significant difference between the values of the contact angle obtained for each drop produced by subsequent adding of nine drops despite their different size of ten drops produced on the substrate, their contact angle values formed after 30 second contact time were similar showing  $\theta = 35 \pm 2^\circ$ . High repeatability of the measured contact angle value  $\theta$  demonstrates not only physical homogeneity of the substrate surface but it presents a lack of size effect over a range of SAC305 drop volume used in this study.

Uzyskane wyniki wskazują na przydatność metody kropli leżącej do oceny jakości powierzchni, szczególnie przydatnej do badań jakości cienkich warstw i pokryć technologicznych stosowanych w procesach łączenia różnorodnych materiałów.

**Słowa kluczowe:** kinetyka zwilżania, kąt zwilżania, lutowanie bezołowiowe, SAC305, nikiel, efekt wymiarowy kropli

The obtained results demonstrate the suitability of the sessile drop method for surface quality evaluation, particularly for quality tests of thin technological layers or coatings used in joining dissimilar materials.

**Key words:** wetting kinetics, contact angle, lead-free soldering, SAC305, nickel, drop-size effect

## 1. Wprowadzenie

Postępująca miniaturyzacja układów elektronicznych stwarza nowe problemy dotyczące łączenia różnorodnych materiałów technikami lutowania. Niezawodność połączeń lutowanych jest uwarunkowana wieloma czynnikami, z których do najważniejszych należą dobra zwilżalność i lutowalność powierzchni lutowanych [1]. Z kolei nie wiadomo, czy miniaturyzacja układów elektronicznych nie skutkuje zakłóceniem procesu zwilżania i czy można w tym przypadku wykorzystywać znane dane dotyczące zwilżalności różnych materiałów do opracowania rekomendacji praktycznych lutowania połączeń zminiaturyzowanych.

Wykonanie złącza lutowanego wymaga starannego przygotowania łączonych powierzchni przez zapewnienie optymalnych warunków dla procesu lutowania. Dlatego tak ważną rolę odgrywają pokrycia funkcjonalne nanoszone na przewodzące ścieżki miedziane płytek PCB (*Printed Circuit Board*) [2]. Ze względu na zbyt dużą reaktywność miedzi w kontakcie z ciekłym lutem na bazie cyny, nawet przy bardzo krótkich procesach lutowania natychmiast tworzą się na granicy kontaktu powłoka/lutowie ciągłe warstwy kruchych związków międzymetalicznych, które wpływają nie tylko na zmianę właściwości mechanicznych i elektrycznych połączenia lutowanego, ale także powodują pogorszenie lutowalności [3–5]. W przemyśle elektronicznym w obwodach drukowanych PCB, w celu zmniejszenia negatywnego efektu wynikającego z nadmiernej reaktywności w układzie Sn/Cu na ścieżki przewodzące oraz pola lutowicze (tzw. mozaika przewodząca) wykonane z miedzi (18–35  $\mu\text{m}$ ) nanoszone jest pokrycie niklowe (4–6  $\mu\text{m}$ ) [2]. Uzasadnia to konieczność prowadzenia systemowych i kompleksowych badań w celu uzyskania pełnej informacji na temat jego właściwości.

W pracy [6] autorzy przeprowadzili badania kinetyki zwilżania podłoża niklowego świeżo polerowanego i oczyszczonego z powłoki tlenkowej (Ni) oraz po utlenieniu ( $\text{Ni}^{\text{ox}}$ ) czystą cyną (Sn). Do badań zastosowali procedurę CP (*Capillary Purification*) polegającą na osobnym nagrzewaniu badanej pary materiałów przy jednoczesnym, mechanicznym usunięciu pierwotnej powłoki tlenkowej z kropli ciekłego metalu przez wyciskanie metalu z kapilary. Badania te wykazały, że obecność powłoki tlenkowej na podłożu Ni spowodowała wzrost wartości kąta zwilżania ( $\theta = 42^\circ$ ), a tym samym pogorszenie zwilżalności badanego układu Sn/ $\text{Ni}^{\text{ox}}$

## 1. Introduction

Significant progress in miniaturization of electronic circuits creates new problems related to the joining of various materials by soldering techniques. Reliability of soldered joints depends on many factors, the most important include good wettability and solderability of the soldered surfaces [1]. On the other hand, there is still a high number of unknown issues, whether miniaturization of electronic circuits acting negatively on the wetting process or not, or whether in this case, in order to develop practical recommendations concerning soldering of miniaturized joints we could use known information regarding wettability of different materials.

Execution of a soldered joint requires careful preparation of the surfaces to be joined, in order to ensure optimal conditions for the soldering process. In this sense, functional coatings deposited on the conductive copper tracks of PCB (*Printed Circuit Board*) are very important [2]. However, due to high reactivity of copper in contact with Sn-based liquid solder, even during very short soldering processes, continuous layers of brittle intermetallic compounds immediately form at the coating/solder interface, and not only impact on the changing mechanical and electrical properties of solder joints, but also cause worsening of solderability [3–5]. In the electronic industry, in order to reduce the negative effect resulting from high reactivity in the Sn/Cu system, on the conductive tracks and soldering fields in the PCBs, (so called conductive mosaic) made of copper (18–35  $\mu\text{m}$ ), a layer of nickel is deposited with a thickness ranging from 4–6  $\mu\text{m}$  [2]. This process justifies the necessity of systemic and comprehensive studies to be conducted in order to obtain reliable information concerning its properties.

In the study [6], the authors conducted the wetting kinetics tests of liquid pure tin (Sn) on the freshly polished nickel substrate (Ni) and those after oxidation ( $\text{Ni}^{\text{ox}}$ ) using the CP (*Capillary Purification*) technique, where primary oxide film is removed from the surface of liquid metal by squeezing the metal from a capillary. The tests carried out demonstrated that the oxide film present on Ni substrate causes an increase in the contact angle value ( $\theta = 42^\circ$ ), and, consequently, worsened in wettability of the Sn/ $\text{Ni}^{\text{ox}}$  system in relation to the Sn/Ni ( $\theta = 32^\circ$ ) system. Moreover in the study [6], the authors investigated the drop-size effect with both pure tin (Sn) and lead-free SAC305 solder, using the

w stosunku do układu Sn/Ni ( $\theta = 32^\circ$ ). Następnie w kolejnych testach pracy [6] autorzy przeprowadzili badania mające na celu sprawdzenie efektu wymiarowego kropli, stosując tę samą procedurę (CP). Badania wykonano zarówno z czystą cyną, jak i lutem bezolowiowym SAC305, stosując dwuetapową procedurę: w pierwszym etapie pierwszą kroplę wyciskano w  $T = 300^\circ\text{C}$  i po 5 min badań obniżano temperaturę do  $250^\circ\text{C}$ ; w drugim etapie w  $250^\circ\text{C}$  wyciskano drugą kroplę i osadzano ją na pierwszej kropli, zwiększając tym samym objętość kropli; w taki sam sposób dokraplano w odstępach co 5 sekund na podłoża Ni oraz Ni<sup>ox</sup> jeszcze trzy krople i po 5 minutach badań układ schładzano do temperatury pokojowej. W przypadku nieutlenionych podłoży badania [6] wykazały stabilizację wartości kąta zwilżania dla każdej z 4 kropli (1 kropla i 3 dokraplania) już po pięciu sekundach od wykroplenia pierwszej kropli. Uzyskane wyniki wykazały brak występowania efektu wymiarowego kropli, a wartość kąta zwilżania dla każdej z kropli po 5 sekundach kontaktu z podłożem wynosiła odpowiednio  $\theta_{5s} = 40\text{--}42^\circ$  dla układu Sn/Ni i  $\theta_{5s} = 45^\circ$  dla układu SAC305/Ni.

W przypadku utlenionych podłoży niklowych podobnie zachowywał się układ SAC305/Ni<sup>ox</sup>, wykazując  $\theta_{5s} = 45^\circ$ . Czysta cyna wykazała w układzie Sn/Ni<sup>ox</sup> tendencję malejącą, albowiem kąt zwilżania  $\theta_{5s}$  obniżał się przy każdym kolejnym dokraplaniu z  $50^\circ$  do  $42^\circ$ .

W niniejszej pracy w celu wyjaśnienia wpływu wielkości kropli na zwilżalność w układzie lutowie/Ni oraz weryfikacji wyników otrzymanych w pracy [6] wykonano badania porównawcze z tym samym stopem SAC305 na podłożu Ni, lecz w temperaturze  $260^\circ\text{C}$ , dla dłuższego czasu kontaktu (30 s zamiast 5 s) oraz znacznie większej ilości dokropleń pozwalających na uzyskanie większej objętości ciekłego metalu (objętość zwiększono 10-krotnie, a nie 5-krotnie jak w pracy [6]).

## 2. Materiały do badań

Do badań stosowano podłoże niklowe o czystości 99,8% Ni oraz średnicy  $\varnothing = 17$  mm i grubości  $s = 5$  mm (producent – firma Stalchem, Polska). Bezpośrednio przed badaniami powierzchnię podłoża Ni szlifowano na papierach ściernych o maksymalnej gradacji 1000, a następnie polerowano do chropowatości  $R_a \approx 50$  nm na płótnach z naniesioną pastą diamentową o grubości ziarna  $0,25 \mu\text{m}$ . Wypolerowane podłoże czyszczono w alkoholu  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$  (izopropanol) przez 5 minut przy użyciu płuczki ultradźwiękowej SONIC 2 firmy Polsonic w celu usunięcia zanieczyszczeń oraz odłuszczenia badanej powierzchni. Tak przygotowany materiał podłoża wykorzystano do badań zwilżalności komercyjnym lutowiem bezolowiowym SAC305 (producent – Alpha Metals), którego skład chemiczny zamieszczono w [tabeli 1](#) [7]. Bezpośrednio przed badaniami, przed włożeniem do kapilary grafitowej próbkę lutowia SAC305 czyszczono

same techniką (CP) and the two-stage procedure: in the first stage, the first drop was squeezed out at a temperature of  $300^\circ\text{C}$  and after 5 min, the temperature was decreased to  $250^\circ\text{C}$ ; in the second stage at  $250^\circ\text{C}$ , the second drop was squeezed out and deposited on the first one, thereby increasing the drop volume twice; in the same way, at intervals of 5 seconds, three additional drops were squeezed on the top of previously shaped drop on Ni and Ni<sup>ox</sup> substrates. The last drop formed was kept for 5 minutes on the substrate and next the system was cooled down to room temperature. For non-oxidized substrates, the results obtained in the work [6] suggested a lack of the drop-size effect because of the similar values of contact angle for each of 4 drops of different sizes measured after their 5-second contact with the Ni substrate showing  $\theta_{5s} = 40\text{--}42^\circ$  for Sn/Ni system and  $\theta_{5s} = 45^\circ$  for SAC305/Ni system.

In the case of oxidized nickel substrates Ni<sup>ox</sup>, SAC305 solder exhibited similar behavior to SAC305/Ni with the same  $\theta_{5s} = 45^\circ$  after each drop while the contact angle of pure tin on oxidized nickel substrate showed a declining tendency, because the contact angle  $\theta_{5s}$  decreased with each subsequent drop depositing from  $50^\circ$  to  $42^\circ$ .

In this work, in order to explain the impact of drop size on wettability in the solder/Ni system and to verify the results obtained in the study [6], comparative tests were conducted with the same SAC305 alloy on the Ni substrate at  $260^\circ\text{C}$ , however, for longer contact time (30 s instead of 5 s) and for an increased number of drops which allowed for a larger volume of liquid metal drop (the volume was increased up to ten times instead of up to five times in [6]).

## 2. Tested materials

The nickel substrate of 99.8% purity (Stalchem, Poland) was used in the form of a plate having a diameter of 17 mm and a thickness of 5 mm. Directly prior to the test, the Ni substrate surface was grounded using SiC papers with maximum gradation of 1000, and then polished to a roughness of  $R_a \approx 50$  nm on fine polishing cloths using diamond paste with a grain size of  $0.25 \mu\text{m}$ . The polished substrate was ultrasonically cleaned in  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$  alcohol (isopropanol) for 5 minutes using the Polsonic SONIC 2 device. For wettability tests, commercially available lead-free Sn-based solder SAC305 (manufacturer – Alpha Metals) was used of which the chemical composition is shown in [Table 1](#) [7]. Prior putting into the graphite capillary, the solder sample (SAC305) was cleaned both mechanically and ultrasonically in  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$  alcohol according to the same procedures as in the case of the Ni substrate.

no mechanicznie oraz w alkoholu  $C_3H_8O$  według tych samych procedur jak w przypadku podłoża Ni.

Tabela 1. Skład chemiczny lutowia SAC305, % wag. [7]  
Table 1. Chemical composition of SAC305 solder, wt. % [7]

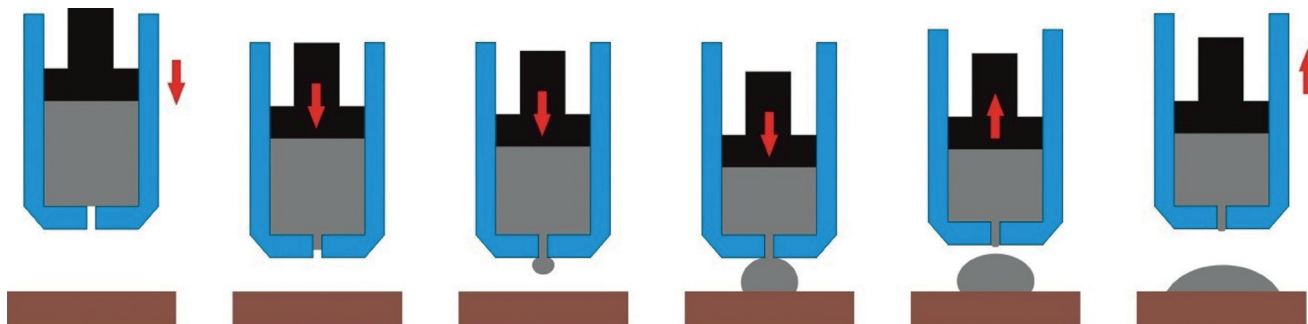
Ag	Cu	Pb	Sb	Zn	Fe	As	Ni	Bi	Cd	Al	In	Sn
3,0 ±0,2	0,5 ±0,1	0,07 max.	0,10 max.	0,001 max.	0,02 max.	0,03 max.	0,01 max.	0,10 max.	0,001 max.	0,001 max.	0,05 max.	reszta/ matrix balance

### 3. Metodyka i procedury badawcze

Badania zwilżalności wykonano w próżni (ciśnienie w komorze próżniowej podczas testu wynosiło od  $1,99 \times 10^{-6}$  hPa do  $1,85 \times 10^{-6}$  hPa) metodą kropli leżącej z zastosowaniem procedury wyciskania kropli z kapilary CP (*Capillary Purification*), schematycznie przedstawionej na rysunku 1. Polega ona na osobnym nagrzewaniu badanej pary materiałów i jednocześnie pozwala na mechaniczne usunięcie pierwotnej powłoki tlenkowej z kropli ciekłego metalu przez wyciskanie metalu z kapilary grafitowej [8, 9].

### 3. Experimental procedures

Wettability tests were performed in vacuum (pressure in the vacuum chamber during the test was between  $1.99 \times 10^{-6}$  hPa and  $1.85 \times 10^{-6}$  hPa) by the sessile drop method, using the CP procedure (*Capillary Purification*) schematically demonstrated in Figure 1. The CP procedure allows to combine the separate heating of the tested couple of materials with the mechanical removal of the primary oxide film from the surface of a metal drop directly in the vacuum chamber by squeezing the metal from the graphite capillary [8, 9].



Rys. 1. Schemat wyciskania kropli z kapilary w procedurze CP (*Capillary Purification*), polegającej na osobnym nagrzewaniu badanej pary materiałów przy jednoczesnym mechanicznym oczyszczaniu kropli metalu z powłoki tlenkowej przez wyciskanie kropli z kapilary [8, 9]

Fig. 1. The scheme showing the squeezing a drop from the capillary in the CP procedure, consisting in the separate heating of tested couple of materials and mechanical purification of a metal drop from the oxide film by squeezing a drop from the capillary [8, 9]

Materiały do badań (podłoże niklowe i kroplówkę grafitową wraz z próbką stopu SAC305) umieszczano w komorze próżniowej i nagrzewano przez 135 min z prędkością  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ , aż do uzyskania temperatury badań  $260^\circ\text{C}$ . Następnie z kapilary grafitowej wyciskano pierwszą kroplę (objętość kropli  $v_{\text{kropli}}$  około  $0,016 \text{ cm}^3$ ) i osadzano ją na podłożu niklowym. Po 30 sekundach wyciskano kolejną kroplę, ale tym razem osadzano ją na powierzchnię pierwszej kropli, zwiększając tym samym jej objętość dwukrotnie. Kolejno w odstępach czasowych, co 30 sekund, wyciskano jeszcze 9 kropeł stopu SAC305. W taki sposób uzyskano 10-krotne zwiększenie objętości kropli względem pierwszej kropli, natomiast całkowity czas kontaktu pierwszej kropli

Materials for the tests (nickel substrate and SAC305 alloy sample placed in graphite capillary) were located in the vacuum chamber and heated for 135 min at the rate of  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ , until the test temperature of  $260^\circ\text{C}$  was reached. Then the first drop was squeezed from the graphite capillary (the drop volume  $v_{\text{drop}}$  approximately  $0.016 \text{ cm}^3$ ) and deposited on the nickel substrate. After 30 seconds, the next drop was squeezed out and deposited on the surface of the first drop, thereby increasing the drop volume twice. In 30-second intervals, an additional 9 drops of SAC305 alloy were subsequently squeezed out in the same way. Thus finally, the drop volume was increased 10 times with corresponding 30 s contact for each of 10 drops formed resulting in

z podłożem wynosił 5 min. Po tym czasie parę materiałów kropla/podłoże wytrzymywano w temperaturze 260°C przez 15 min. Przy czym czas testu zwilżalności odliczano od momentu wykroplenia z kapilary ostatniej kropli stopu SAC305, a więc dla obszaru odpowiadającego kontaktowi pierwszej kropli z podłożem czas testu wynosił 20 min. Po zakończeniu badań próbkę chłodzono przez 30 min do temperatury pokojowej z prędkością 3,3°C/min.

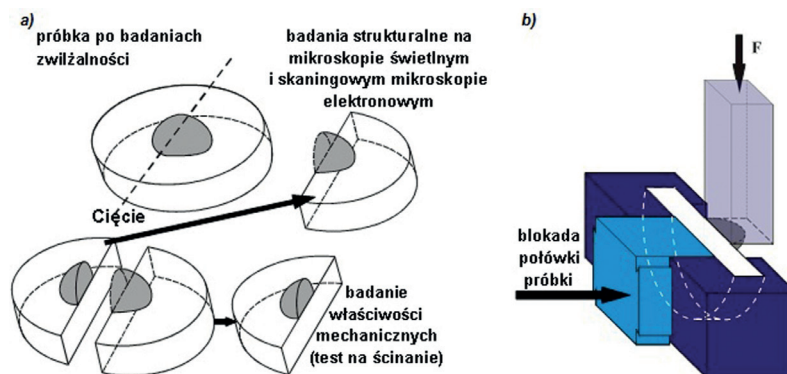
Podczas badań zwilżalności stosowano ciągłą rejestrację obrazu badanej pary materiałów z prędkością 50 klatek na sekundę za pomocą wysokorozdzielczej kamery cyfrowej Microtron 1310. Uzyskane obrazy poddawano analizie komputerowej za pomocą oprogramowania ASTRView® opracowanego przez IENI-CNR, Genua, Włochy [10] i służącego do obliczenia wielkości kąta zwilżania  $\theta$ . Na bieżąco obliczono lewy, prawy i średni kąt zwilżania zarówno po wykropleniu pierwszej, jak i każdej kolejnej kropli.

Po badaniach zwilżalności wytworzoną parę materiałów SAC305/Ni poddano badaniom wytrzymałościowym i strukturalnym. W tym celu przecinano próbkę w centralnej części w kierunku prostopadłym do badanej powierzchni podłoża, co schematycznie przedstawiono na rysunku 2a [11]. Jedną połówkę próbki poddano badaniom na ścinanie na maszynie wytrzymałościowej hydraulicznej INSTRON 8874. W tym celu zastosowano metodę *improved push-off shear test* (rys. 2b) zaproponowaną po raz pierwszy przez N. Sobczak i in. [12] do wyznaczania wytrzymałości na ścinanie połączeń modelowych *metal/ceramika*, wykorzystując próbki po badaniach zwilżalności metodą kropli leżącej, szczególnie przydatną dla badań na ścinanie układów wykazujących zwilżalność, tj.  $\theta \leq 90^\circ$ . W pracy [13] metoda *improved push-off shear test* była po raz pierwszy z powodzeniem zastosowana również do badań układów typu metal/metal, a później posłużyła ona do zbadania szerokiej grupy stopów w modelowych połączeniach lutowanych, co zostało szczegółowo przedstawione w pracy [3].

300 s total contact time of the first drop with the substrate. After this period of time, the drop/substrate couple formed was held for an additional 15 min at a temperature of 260°C. In consequence, for the surface area corresponding to the first drop contact with the substrate the test duration was 20 minutes. After completion of the tests, the sample was cooled for 30 minutes to room temperature at the rate of 3.3°C/min.

During the wettability tests, drop image capturing was performed at the rate of 50 frames per second, using a Mikrotron 1310 high resolution digital camera. The collected images were used for the computer-aided analysis by means of the ASTRView® software developed by IENI-CNR, Genua, Italy [10] and serving for calculation of the contact angle value  $\theta$ . The left, right and average contact angles were systematically calculated after depositing of the first and each subsequent drop.

After the wettability tests, the SAC305/Ni couple was subjected to mechanical test and structural characterization. In order to do that, the couple was cut in its central part in the direction perpendicular to the substrate surface, as it is schematically shown in Figure 2a [11]. One half of the sample was subjected to a shear test on the INSTRON 8874 hydraulic testing machine. For this purpose, the improved push-off shear test technique (Fig. 2b) was applied. This technique was initially proposed by N. Sobczak et al. [12] for determination of the shear strength of model *metal/ceramics* joints using solidified sessile drop couples because contrary to conventional technique, it allows the measurements of shear strength of sessile drop metal/ceramic couples showing the wettability, i.e., when the contact angle formed between two materials is  $\theta \leq 90^\circ$ . In the later study [13], the improved push-off shear test was for the first time successfully applied for testing metal/metal couples with good wettability; experimental data obtained by the improved push-off shear test technique for a broad group of solder alloys are discussed in detail in the study [3].



Rys. 2. Schemat procedury badań próbki po testach zwilżalności: a) przecinanie próbki w części centralnej na dwie połówki, b) schemat testu na ścinanie metodą *improved push-off shear test* [11]

Fig. 2. Scheme of the sample testing procedure after the wettability tests: a) cutting of a sessile drop couple in its central part into two halves, b) shearing a half of the drop by *improved push-off shear test* method [11]

Drugą połówkę próbki kropla/podłoże zainkludowano w żywicy epoksydowej, a następnie szlifowano i polerowano na szlifierko-polerce firmy Struers. Szlifowanie przeprowadzono na dysku kompozytowym o gradacji 220  $\mu\text{m}$ , a polerowanie na zawieszinach diamentowych o kolejnych gradacjach 9, 3, 1 oraz 0,25  $\mu\text{m}$ . W etapie końcowym próbka została wypolerowana z wykorzystaniem zawiesiny  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Tak przygotowany zgład poddano badaniom mikrostrukturalnym na mikroskopie świetlnym Zeiss Axio Observer Z1m w jasnym polu widzenia przy powiększeniach 50 $\times$  i 1600 $\times$ . Szczegółowe obserwacje strukturalne wykonano z zastosowaniem skaningowego mikroskopu elektronowego TM3000 firmy Hitachi (SEM) wraz z lokalną analizą składu chemicznego (EDS) przy powiększeniu 2000 $\times$ .

#### 4. Wyniki badań

Na [rysunku 3](#) zaprezentowano krzywe kinetyki zwilżania pierwszej ([rys. 3a](#)) i drugiej ([rys. 3b](#)) kropli stopu SAC305 na podłożu Ni po wykraplaniu z kapilary w temperaturze badań 260°C oraz zestawienie krzywych kinetyki zwilżania dla pojedynczych kropli odpowiadających 9 dokraplaniom ([rys. 3c](#)). Zestawienie danych eksperymentalnych jednego całego testu z uwzględnieniem każdego dokraplania ([rys. 3d](#)), a także podczas testu (20 min) i chłodzenia (30 min) przedstawiono na [rysunku 3e](#).

Po wykropleniu pierwszej kropli stopu SAC305 ([rys. 3a](#)) w badanym układzie natychmiast zachodzi oddziaływanie, a wartość kąta zwilżania w chwili pierwszego kontaktu kropli ciekłego stopu ze świeżo wypolerowanym podłożem Ni wynosi  $\theta_0 = 67^\circ$ . Już po pierwszej sekundzie kąt zwilżania pierwszej kropli zmniejsza się, osiągając wartość  $\theta_{1s} = 44^\circ$ . Układ osiąga stan równowagi termodynamicznej po około dwudziestu sekundach, albowiem kąt zwilżania stabilizuje się na poziomie  $\theta_{20s} = 37^\circ$ . Natomiast wartości końcowego kąta zwilżania dla kropli pierwszej po czasie trzydziestu sekund wynosi  $\theta_{30s} = 36^\circ$ .

Po wykropleniu drugiej kropli ([rys. 3b](#) – pierwsze dokraplanie), niemal natychmiast obserwuje się stabilizację wartości kąta zwilżania, a jego końcowa wartość wynosi  $\theta_{30s} = 37^\circ$ . Analogiczne zachowanie układu obserwowane jest po każdym kolejnym dokraplaniu ([rys. 3c](#)). Przy tym duże wahania wartości kątów zwilżania od  $\theta_0 = 67^\circ$  do  $\theta_0 = 23^\circ$  stwierdzono w pierwszym momencie kontaktu kropli z podłożem, widoczne zarówno na zestawieniu dokraplania 9 kropel ([rys. 3c](#)), jak i na krzywej kinetyki zwilżania dla całego testu obejmującego wykraplanie 10 kropel ([rys. 3d](#)). Są one wynikiem falowania powierzchni kropli po osadzeniu na podłożu niklowym (a właściwie po jej spadaniu z wysokości około 10 mm), co rejestrują obrazy kropli zestawione na [rysunku 4](#). Skutkuje to nagłym wzrostem lub spadkiem

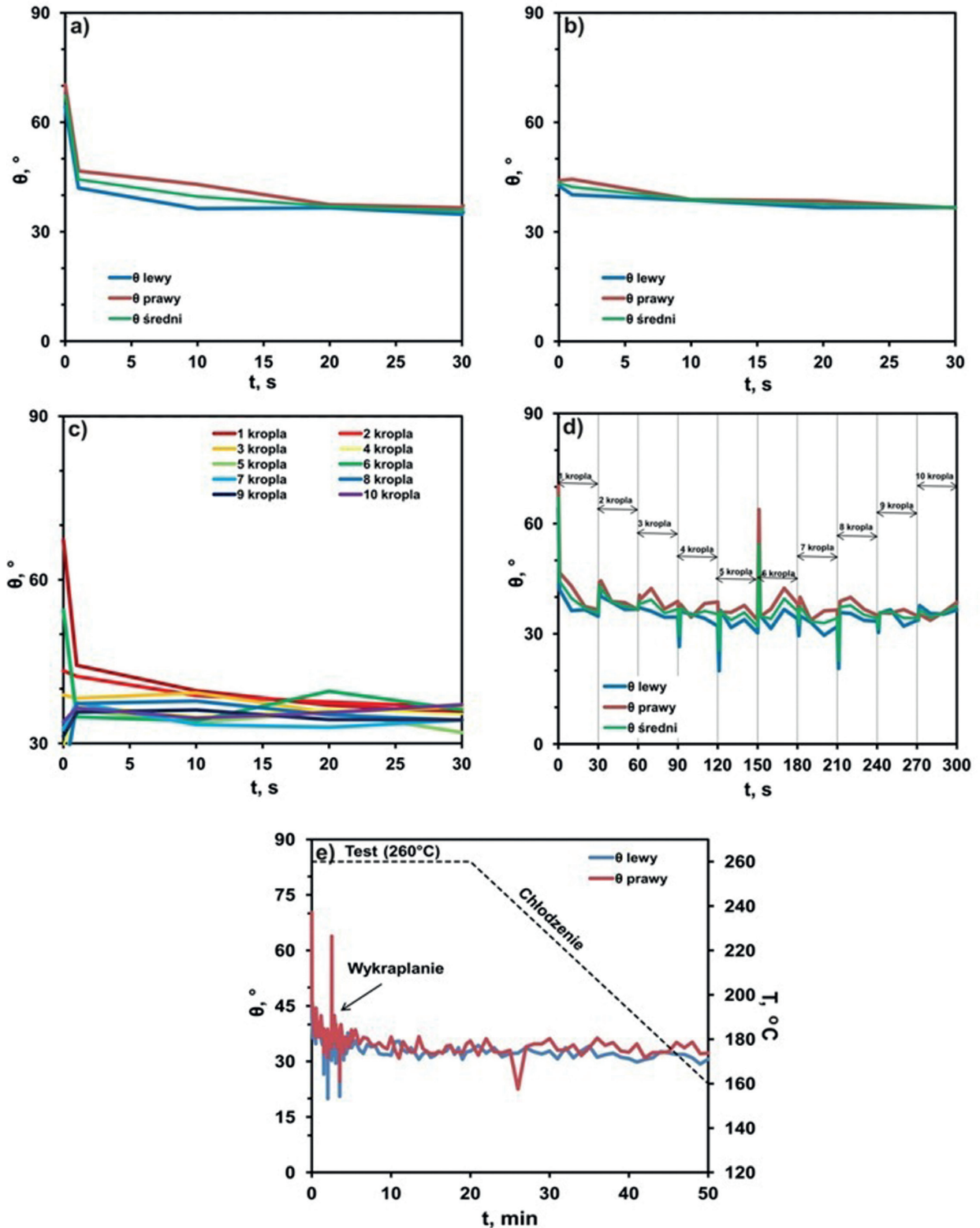
The second half of the drop/substrate couple was mounted in epoxy resin, and then ground and polished on the grinding and polishing STRUERS machine. Grinding was performed on a composite disc with gradation of 220  $\mu\text{m}$ , and polishing on the diamond suspensions with subsequent gradations 9, 3, 1 and 0.25  $\mu\text{m}$ . At the final stage, the sample was polished using  $\text{Al}_2\text{O}_3$  suspension. The polished section prepared in this way was subjected to a microstructural examination on the Zeiss Axio Observer Z1m optical microscope under conventional light and magnifications of 50–1600 $\times$ . Detailed structural observations were performed using the scanning electron microscope TM3000 Hitachi equipped with Bruker analyzer for local characterization of chemical composition by Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) under 2000 $\times$  magnification.

#### 4. Results

[Figure 3](#) shows the wetting kinetic curves of SAC305 alloy on Ni substrate at test temperature of 260°C after the first ([Fig. 3a](#)) and second ([Fig. 3b](#)) squeezing the metal from the capillary, compared to the wetting kinetics curves of all drops produced, i.e. of the 1<sup>st</sup> drop and 9 additional drops ([Fig. 3c](#)); [Figure 3d](#) summarizes the whole experimental data obtained in one wettability test that include the measurements of contact angles for 10 drops produced; [Figure 3e](#) shows the change in contact angle with time both through the test (20 min) and throughout the cooling period (30 min).

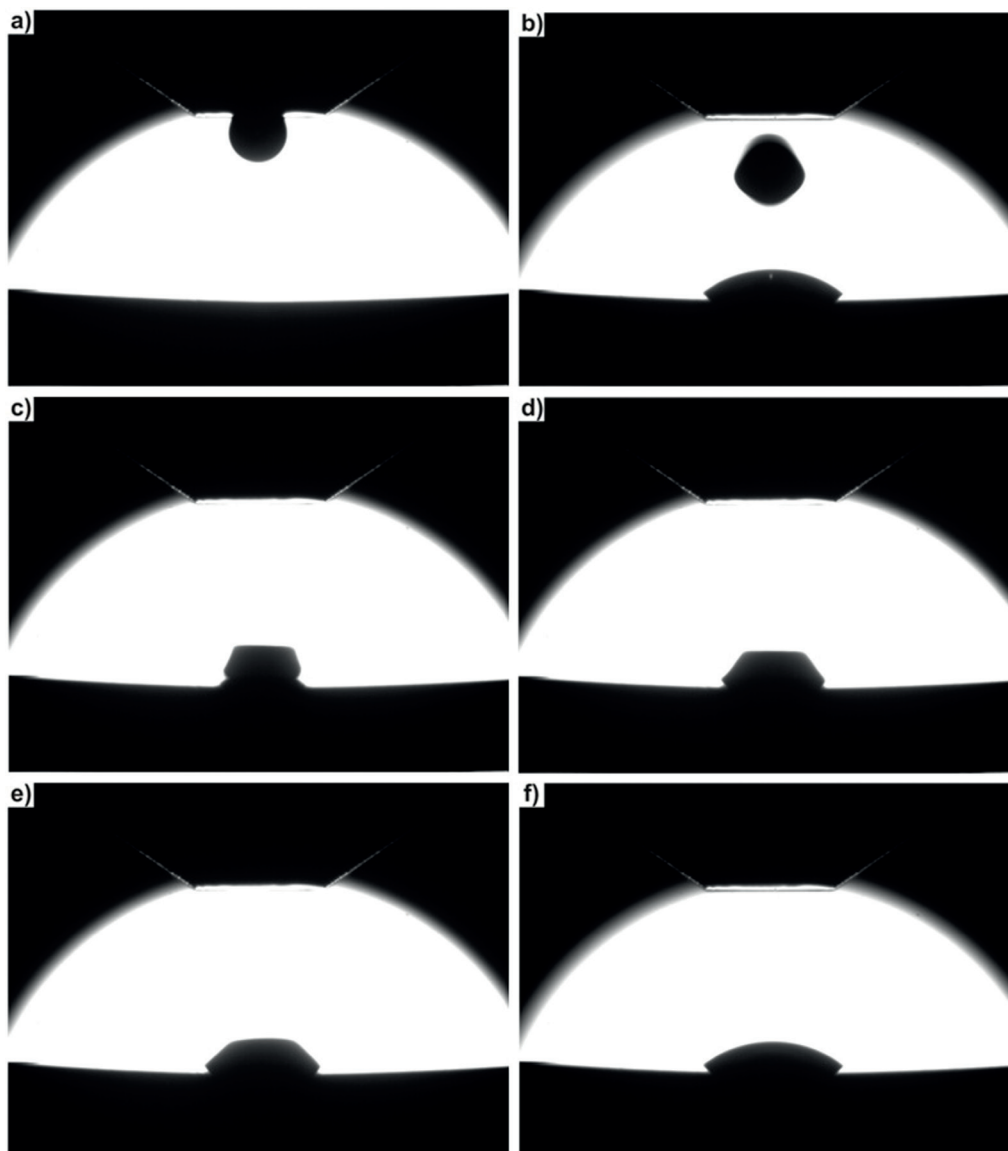
Immediately after dropping of the first drop of SAC305 alloy ([Fig. 3a](#)), its interaction with Ni substrate takes place, and the contact angle value at the moment of first contact of the liquid alloy drop with the freshly polished Ni substrate shows  $\theta_0 = 67^\circ$ . Already after the first second, the contact angle of the first drop decreases, reaching the value  $\theta_{1s} = 44^\circ$ . The system achieves the thermodynamic equilibrium after approximately twenty seconds, because the contact angle stabilizes at the level  $\theta_{20s} = 37^\circ$  and the final contact angle formed by the first drop after the lapse of thirty seconds is  $\theta_{30s} = 36^\circ$ .

After squeezing the second drop and its addition to the first drop ([Fig. 3b](#) – first drop addition), the stabilization of the contact angle value was observed almost immediately, with its value of  $\theta_{30s} = 37^\circ$ . Similar behavior of the system was observed after the addition of each subsequent drop ([Fig. 3c](#)). Moreover, significant variation of wetting angle values from  $\theta_0 = 67^\circ$  to  $\theta_0 = 23^\circ$  were found at the first moment of the drop and substrate contact, visible both in the comparison of the 9 drops after subsequent metal adding ([Fig. 3c](#)), and on the wetting kinetics curve for the entire test covering 10 drops ([Fig. 3d](#)). A high scatter of measured contact angles is the result of a wavy motion of the drop surface after being deposited on the nickel substrate (or rather after its falling from the height of about 10 mm), which is recorded



Rys. 3. Wykres kinetyki zwilżania stopu SAC305 na podłożu niklowym: a) kinetyka zwilżania pierwszej wykruplonej kropli (30 s), b) kinetyka zwilżania drugiej kropli powstałej w wyniku osadzenia drugiej kropli na pierwszej kropli (30 s), c) zestawienie dokraplania 9 kropel (razem 10 zbadanych kropel), d) stabilizacja kąta zwilżania dla każdej wykruplonej kropli, e) zmiana kąta zwilżania podczas wykruplania, testu i chłodzenia

Fig. 3. Wetting kinetics of SAC305 alloy on nickel substrate: a) the 1<sup>st</sup> drop (30 s), b) the 2<sup>nd</sup> drop produced by addition of a new drop to the 1<sup>st</sup> one (30 s), c) comparison of wetting behavior of 10 drops during 30 s (1<sup>st</sup> drop and 9 subsequent droppings to form 9 larger drops), d) summary of all measurements performed for 10 drops, e) change in contact angle values during droppening, holding at the test temperature (20 min) and cooling (30 min)



Rys. 4. Obrazy zarejestrowane kamerą cyfrową podczas wykraplania pierwszej kropli ciekłego stopu SAC305 na podłożu Ni: a) kropla wisząca na końcu kapilary, b) spadająca kropla, c–e) trzy wybrane obrazy kropli w pierwszej sekundzie kontaktu, f) kropla w dwudziestej szóstej sekundzie kontaktu

Fig. 4. Images recorded with the digital camera during squeezing of the first drop of liquid SAC305 alloy onto Ni substrate: a) a drop hanging at the end of the capillary, b) a falling drop, c–e) three selected images of the drop in the first second of contact, f) the drop in 26<sup>th</sup> second of contact

wartości kąta zwilżania  $\theta_0$  zarejestrowanego natychmiast po dokraplaniu ciekłego stopu (tabela 2). Jednakże bardzo szybko układ osiąga stan równowagi zarówno mechanicznej, jak i termodynamicznej, co przejawia się w ustabilizowaniu kąta zwilżania, ponieważ jego średnia mierzona wartość po trzydziestu sekundach od wykroplenia waha się od  $\theta_{30s} = 34^\circ$  do  $\theta_{30s} = 37^\circ$  i nie zależy od ilości kolejno dodawanych kropli. Można to uznać za eksperymentalny dowód braku występowania efektu wymiarowego w układzie SAC305/Ni dla stosowanego zakresu objętości kropli od  $0,016 \text{ cm}^3$  do  $0,16 \text{ cm}^3$ . Uzyskane dane potwierdzają wcześniejsze wyniki autorów otrzymane w pracy [6] dla tego samego

on the drop images in Figure 4. It results in a sudden change (increase or decrease) of the contact angle value  $\theta_0$  recorded immediately after the liquid alloy addition by dropping (Table 2). However, the system achieves both mechanical and thermodynamic equilibrium very quickly, which is demonstrated in the stabilization of the contact angle, because its average value measured after thirty seconds from adding drops varies from  $\theta_{30s} = 34^\circ$  to  $\theta_{30s} = 37^\circ$  and does not depend on the number of subsequently added drops. This can be considered as experimental evidence of the absence of “the drop-size effect” at the applied range of the drop volume from  $0.016 \text{ cm}^3$  to  $0.16 \text{ cm}^3$  used in this study. The obtained results confirm



układu i takiej samej procedury badań, lecz dla mniejszej ilości dodawanych kropli oraz krótszego czasu oddziaływania ciekłego stopu SAC305 z podłożem Ni.

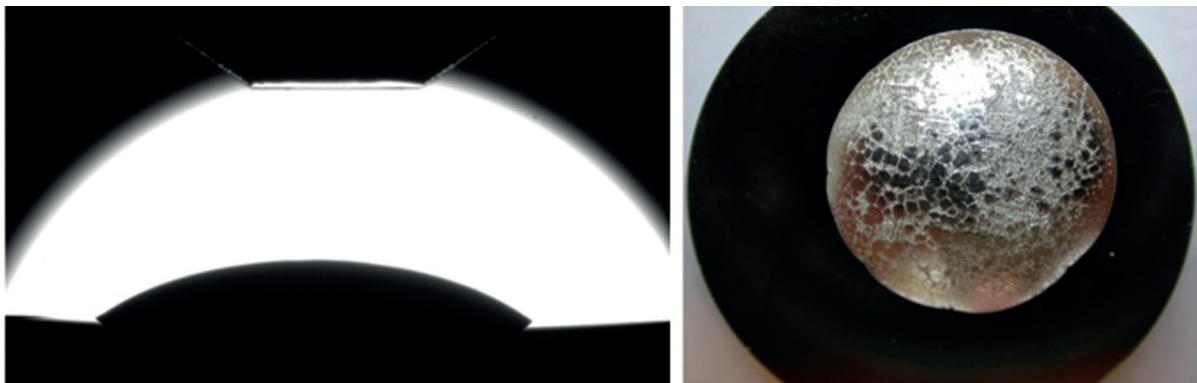
the earlier observations of the authors, as reported in the study [6] for the same system and testing procedure, but for the smaller number of added drops and shorter time of interaction of liquid SAC305 alloy with Ni substrate.

Tabela 2. Wyniki badań zwilżalności układu SAC305/Ni ( $\theta$  – kąt zwilżania, mierzony dla czasu kontaktu 0–30 s)  
Table 2. Results of wettability tests of SAC305/Ni system ( $\theta$  – contact angle, measured for the contact time of 0–30 s)

Nr kropli / Number of droppings	Kąt zwilżania $\theta$ , ° / Contact angle $\theta$ , °					
	$\theta_{0s}$ , °	$\theta_{1s}$ , °	$\theta_{5s}$ , °	$\theta_{10s}$ , °	$\theta_{20s}$ , °	$\theta_{30s}$ , °
1	67	44	42	40	37	36
2	43	42	41	39	38	37
3	39	38	38	39	36	37
4	29	37	36	35	36	35
5	25	36	35	34	36	34
6	54	35	34	34	40	36
7	33	37	36	33	33	34
8	23	37	37	38	35	34
9	31	36	36	36	34	34
10	34	37	36	35	36	37

Próbkę SAC305/Ni po badaniach zwilżalności przedstawia rysunek 5.

The sample SAC305/Ni after wettability shows Figure 5.

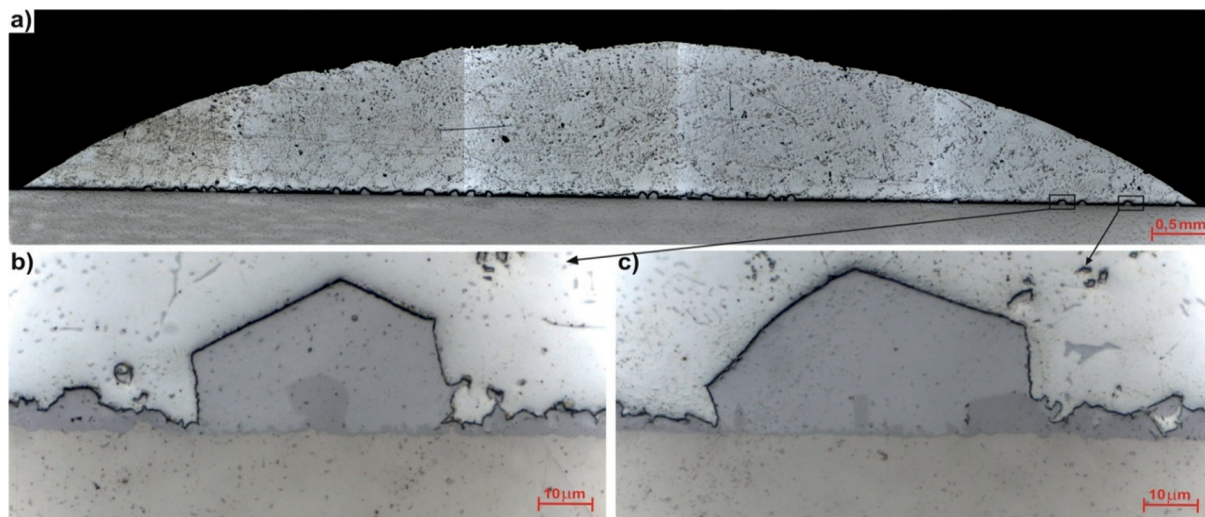


Rys. 5. Próbkę po badaniach zwilżalności: a) ostatni obraz zarejestrowany kamerą cyfrową podczas trwania testu po 20 min w temperaturze 260°C, b) widok z góry zakrzepłej kropli

Fig. 5. A sample after wettability test: a) the last image recorded by digital camera after 20 min testing at a temperature of 260°C, b) top view of solidified sessile drop couple

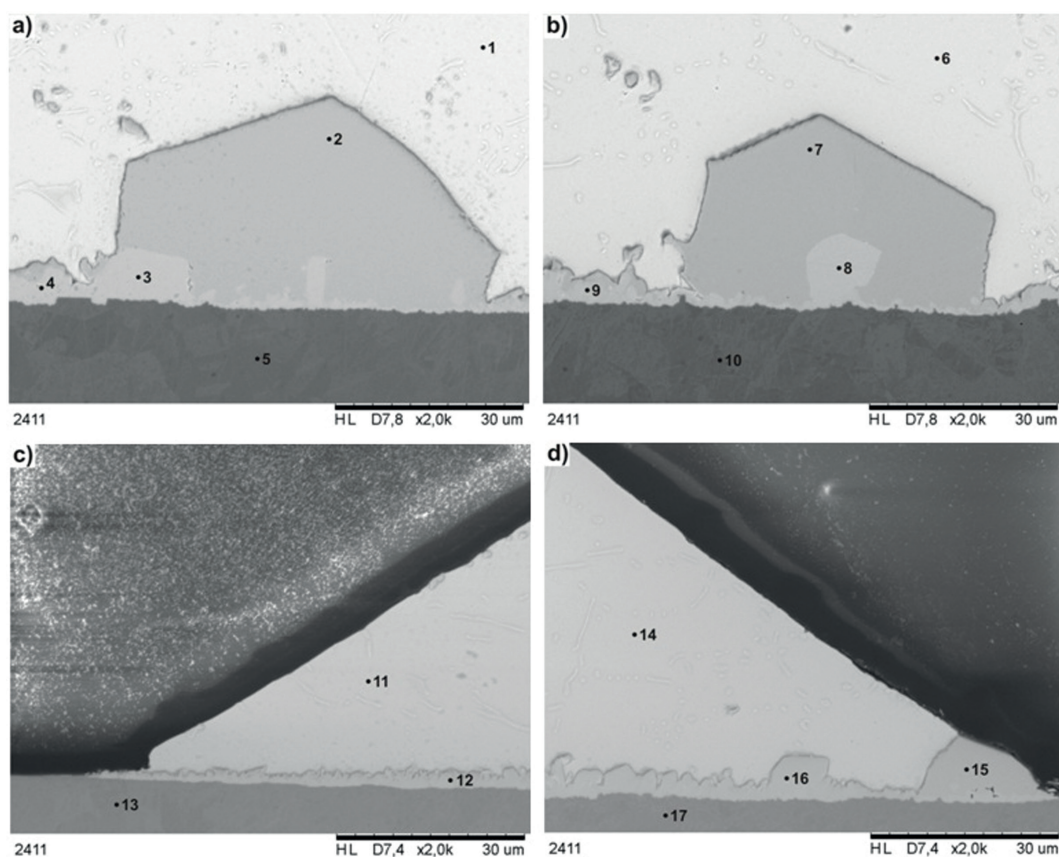
Wyniki obserwacji na mikroskopie świetlnym poprzecznego przekroju próbki SAC305/Ni zaprezentowano na rysunkach 6–7. Na ich podstawie stwierdzono występowanie na granicy rozdziału kropla/podłoże faz o różnym odcieniu szarości. Od strony kropli widoczne są duże wydzielania (faza jasna), w których przy dużych powiększeniach (1600×) zaobserwowano obecność wydzielań innej fazy o ciemnym odcieniu szarości (rys. 6a–c).

The results of observation of the cross-sectioned SAC305/Ni sample under the optical microscope are presented in Figures 6–7. They evidence the occurrence of phases with different shades of grey at the drop/substrate interface. From the drop side, we can see large precipitates of light phase, in which under large magnification (1600×), the presence of the precipitates of another phase with a darker shade of grey is also observed (Fig. 6a–c).



Rys. 6. Mikrostruktura przekroju poprzecznego próbki po badaniach zwilżalności: a) panorama kropli, b, c) prawy brzeg kropli – mikroskop świetlny

Fig. 6. Microstructure of the cross-sectioned sessile drop sample: a) panorama of the drop, b, c) right side of the drop (optical microscope)



Rys. 7. Obrazy SEM mikrostruktury poprzecznego przekroju próbki po badaniach zwilżalności pokazanej na rysunku 6: a, b, d) prawy brzeg kropli, c) lewy brzeg kropli

Fig. 7. SEM images of the cross-sectioned sessile drop couple shown in Fig. 6a: a, b, d) right side of a drop, c) left side of the drop

Na [rysunku 7](#) przedstawiono wyniki analizy strukturalnej wykonanej z użyciem metody SEM wraz z lokalną analizą składu chemicznego EDS, której wyniki zestawiono w [tabeli 3](#). Potwierdziły one występowanie kilku faz na granicy rozdziału kropla/podłoże, których obecność wykryto również stosując metodę mikroskopii świetlnej.

[Figure 7](#) shows the results of the structural analysis performed using the SEM method coupled with the local EDS analysis of chemical composition. The EDS results are collected in [Table 3](#) and they confirm the occurrence of several phases at the drop/substrate interface, the presence of which was discovered by using optical microscopy.

Tabela 3. Wyniki badań lokalnej analizy składu chemicznego w poprzecznym przekroju próbki SAC305/Ni  
Table 3. Test results of local analysis of chemical composition in the SAC305/Ni couple

Punkt/ Point	Sn		Ag		Cu		Ni		Faza/Phase
	% wag./ wt. %	% at./ at. %	% wag./ wt. %	% at./ at. %	% wag./ wt. %	% at./ at. %	% wag./ wt. %	% at./ at. %	
1	92,5	86,8	1,2	1,2	0,5	0,8	5,8	11,2	Sn(Ni)
2	61,5	45,0	0,9	0,8	18,8	26,1	18,8	28,1	(Cu,Ni) <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub>
3	66,8	50,6	1,1	0,9	4,3	6,1	27,8	42,4	(Ni,Cu) <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub>
4	62,6	46,7	3,0	2,4	9,0	12,5	25,4	38,4	(Ni,Cu) <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>
5	8,4	4,3	0,6	0,3	2,9	2,8	88,1	92,6	Ni
6	92,8	87,8	1,7	1,8	0,0	0,0	5,5	10,4	Sn(Ni)
7	65,6	49,8	1,0	0,8	16,4	23,3	17,0	26,1	(Cu,Ni) <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub>
8	68,2	52,1	1,0	0,8	4,8	6,8	26,0	40,3	Ni <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub>
9	65,5	49,0	0,9	0,8	5,5	7,7	28,1	42,5	Ni <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub>
10	9,4	4,9	–	–	1,9	1,9	88,7	93,2	Ni
11	89,4	82,8	3,2	3,2	–	–	7,4	14,0	Sn(Ni)
12	56,6	39,6	0,4	0,3	6,4	8,4	36,6	51,7	Ni <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>
13	2,4	1,2	0,0	0,0	1,9	1,8	95,7	97,0	Ni
14	87,2	80,2	4,9	4,9	0,1	0,1	7,8	14,8	Sn(Ni)
15	57,6	41,3	0,7	0,6	22,0	29,5	19,7	28,6	Ni <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>
16	65,4	48,7	0,4	0,3	4,1	5,7	30,1	45,3	Ni <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub>
17	6,5	3,4	0,5	0,3	2,4	2,3	90,6	94,0	Ni

Struktura stopu SAC305 w stanie dostawy składa się z roztworu stałego srebra i miedzi w cynie Sn(Ag,Cu) oraz wydzielań bogatych w srebro (Ag<sub>3</sub>Sn) i miedź (Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>) [14]. Na skutek wzajemnego oddziaływania w układzie SAC305/Ni zachodzi dyfuzja niklu do kropli ciekłego stopu. Ze względu na to, iż miedź i nikiel mają nieograniczoną wzajemną rozpuszczalność, nikiel może zastępować miedź, tworząc stały roztwór niklu, miedzi i srebra w cynie Sn(Ni,Cu,Ag).

Na [rysunkach 7a](#) i [7b](#) przedstawiono strukturę kropli od strony podłoża. Składa się ona głównie z roztworu stałego niklu w cynie Sn(Ni). Widoczne są w niej produkty reakcji stopu SAC305 z podłożem Ni w postaci wydzielań fazy (Cu,Ni)<sub>5</sub>Sn<sub>6</sub>. Stanowi ona fazę Cu<sub>5</sub>Sn<sub>6</sub>, w której rozpuszcza się nikiel dostarczany z podłoża. Wydzielenia (Cu,Ni)<sub>5</sub>Sn<sub>6</sub> mają charakter nieciągły i występują w postaci dużych ziaren, których powierzchnia jest znacznie bardziej rozwinięta od strony kropli ciekłego lutownia. Morfologia oraz lokalizacja tych wydzielań na granicy rozdziału od strony kropli sugeruje, że

The structure of SAC305 alloy in as-delivered state consists of a solid solution of silver and copper in tin Sn(Ag,Cu) and two types of precipitates rich in silver (Ag<sub>3</sub>Sn) and copper (Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>) [14]. During high temperature interaction in the SAC305/Ni system, the diffusion of nickel into the liquid alloy drop takes place but because Cu and Ni have unlimited mutual solubility, Ni can substitute Cu in the Sn(Ag,Cu) phase to form the Sn(Ni,Cu,Ag) phase that represents a solid solution of Ni, Cu and Ag in tin.

In [Figures 7a](#) and [7b](#), the structure of a drop from the substrate side is presented. It consists mainly of the Sn(Ni,Cu,Ag) phase. The reaction products formed due to the interaction of SAC305 alloy with the Ni substrate are visible in the form of precipitates corresponding to (Cu,Ni)<sub>5</sub>Sn<sub>6</sub> phase that represents the Cu<sub>5</sub>Sn<sub>6</sub> phase with dissolved Ni from the substrate. The precipitates (Cu,Ni)<sub>5</sub>Sn<sub>6</sub> occur in the form of large crystals, the surface of which is much more developed from the drop side. The morphology and location of these precipitates

powstały one raczej podczas procesu chłodzenia, a nie bezpośrednio w trakcie reakcji pomiędzy kroplą a podłożem. W centralnej części kropli, gdzie czas kontaktu ciekłego stopu SAC305 z podłożem wynosił 20 minut, wydzielenia fazy  $(\text{Cu,Ni})_5\text{Sn}_6$  są znacznie większe, niż na brzegach kropli, gdzie czas kontaktu kropli z podłożem wynosił 15 minut.

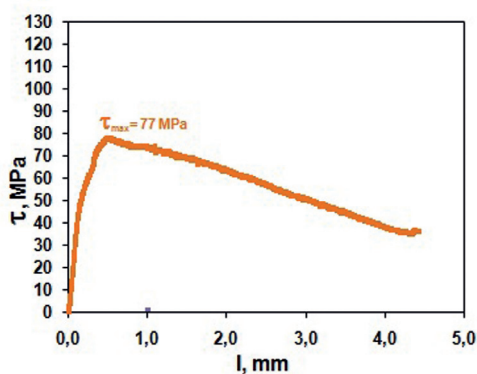
W badanym układzie wykazano również obecność ciągłej warstwy produktów reakcji na granicy kropla/podłoże zbudowanej z faz  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  (rys. 7a, 7b i 7d) i  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  (rys. 7a, 7c i 7d). Fazę  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  zidentyfikowano również poza obszarem kropli, co sugeruje, że zwilżalność w układzie SAC305/Ni ma charakter reaktywny, a mierzony kąt zwilżania odpowiada zwilżalności kropli lutownia wzbogaconego w Ni na powierzchni związków międzymetalicznych, powstających w wyniku reakcji ciekłego metalu z podłożem. Powstawanie wydzieleni  $\text{Cu}_5\text{Sn}_6$ ,  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  oraz  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  jest charakterystyczne w procesach z udziałem lutowni bezołowiowych typu SAC [15].

Rozpatrywany układ poddano również badaniom na ścinanie celem oceny odporności wytworzonego połączenia kropla/podłoże na odkształcenie i zniszczenie pod wpływem działających na nie obciążeń. Wynik testu na ścinanie przedstawiono na rysunku 8.

at the interface suggest that they were formed rather during the cooling process, and not directly at the time of reaction between the drop and the substrate. In the central part of the drop, where the contact time of liquid SAC305 alloy with the substrate was 20 minutes, the precipitates of  $(\text{Cu,Ni})_5\text{Sn}_6$  phase are much larger than those on the drop edges, where the duration of the drop contact with the substrate was 15 minutes.

In the examined system, the presence of a continuous layer of the reaction products at the drop/substrate interface built from  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  (Fig. 7a, 7b and 7d) and  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  (Fig. 7a, 7c and 7d) phases, was demonstrated. The  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  phase was also identified outside the drop area, which suggests that wettability in the SAC305/Ni system is of a reactive nature, and the measured contact angle corresponds to the wettability of the solder drop enriched with Ni on the surface of intermetallic compound, formed due to chemical reaction of the liquid metal with the substrate. The formation of  $\text{Cu}_5\text{Sn}_6$ ,  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  and  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  precipitates is characteristic for the processes involving lead-free solders of SAC type [15].

The sessile drop couple produced was also subjected to a shear test in order to evaluate the resistance of the formed drop/substrate joint to deformation and destruction under the impact of loads acting upon them. The shear test curve is shown in Figure 8.



Rys. 8. Krzywa ścinania próbki SAC305/Ni metodą improved push-off shear test ilustrująca zmianę naprężenia ścinającego  $\tau$  (MPa) w funkcji przemieszczenia  $l$  (mm)

Fig. 8. Shear test curve of SAC305/Ni sample by the improved push-off shear test method illustrating the shear stress change  $\tau$  (MPa) in function of displacement  $l$  (mm)

Na podstawie przeprowadzonych badań wytrzymałościowych określono maksymalne naprężenie ścinające  $\tau_{\max}$ , którego wartość dla wytworzonego połączenia SAC305/Ni wynosiła 77 MPa, tj. była ponad trzykrotnie wyższa w porównaniu do  $\tau_{\max}$  około 20 MPa dla układu Sn/Ni [3].

W tabeli 4 podano porównanie wartości maksymalnego naprężenia ścinającego  $\tau_{\max}$  dla połączeń Sn/Ni i SAC305/Ni wytworzonych w różnych temperaturach i czasach kontaktu lutownia z podłożem według różnych procedur badawczych. Sugerują one, że większa wartość  $\tau_{\max}$  dla układu SAC305/Ni stwierdzona w niniejszej

For the SAC305/Ni couple, the maximum shear stress  $\tau_{\max}$  was 77 MPa, i.e., over three times higher, compared to that of Sn/Ni system ( $\tau_{\max} \sim 20$  MPa) [3].

Table 4 provides the comparison of the values for the maximum shear stress  $\tau_{\max}$  for Sn/Ni and SAC305/Ni sessile drop couples produced at different temperatures and time of interaction using various research techniques. They suggest that the higher value  $\tau_{\max}$  for the SAC305/Ni system stated in this study in comparison with the earlier data reported in the study [3] is not related with the size effect of the solder drop because the dominating role is played by the duration

Tabela 4. Wyniki badań na ścinanie układów typu Sn/Ni (metoda improved push-off shear test)  
 Table 4. Effects of testing conditions on contact angles and shear strength of Sn/Ni sessile drop couples

Układ/System	Warunki badań / Test conditions							$\theta_{0^{\circ}}$	$\theta_{35^{\circ}}$	$\theta_{t^{\circ}}$	$\tau_{max}$ , MPa
	T, °C	t, min	p, hPa	Procedura/ Procedure	Nr kropli / Drop No.						
Sn/Ni <sup>(*)</sup> [6]	(1) 300	5	$3,03 \times 10^{-6}$ – $2,88 \times 10^{-6}$	CP	1	39	35,5	35,5	35,5	18,70	
	(2) 250	5	$2,37 \times 10^{-6}$ – $2,35 \times 10^{-6}$		2	46,5	40,5	39,5			
					3	44,5	42	40,5			
					4	78	40	36			
Sn/Ni [6]	300	5	$1,87 \times 10^{-7}$ – $1,60 \times 10^{-7}$	CH	1	138	95	88	17,07		
Sn/Ni <sup>(**)</sup>	230	5	topnik, kalafonia / solder flux, rosin	CH	1	–	–	58 [3]	19 [3]		
Sn/Ni <sup>(**)</sup>	230	30	topnik, kalafonia / solder flux, rosin	CH	1	–	–	37 [3]	23 [3]		
Sn/Ni <sup>(ox)(*)</sup> [6]	(1) 300	5	$3,30 \times 10^{-6}$ – $2,59 \times 10^{-6}$	CP	1	54	50	42,5	19,78		
	(2) 250	5	$1,81 \times 10^{-6}$ – $1,76 \times 10^{-6}$		2	50	49	47			
					3	75	42	38			
					1	150	140	140			
Sn/Ni <sup>(ox)</sup> [6]	300	5	$1,30 \times 10^{-6}$ – $1,31 \times 10^{-6}$	CH	1	145	98	70	27,95		
SAC305/Ni <sup>(ox)</sup> [6]	325	5	$3,09 \times 10^{-7}$ – $3,60 \times 10^{-7}$	CH	1	145	98	70	27,95		
SAC305/Ni <sup>(ox)(*)</sup> [6]	(1) 300	5	$4,18 \times 10^{-6}$ – $3,70 \times 10^{-6}$	CP	1	51	46	46	26,38		
	(2) 250	5	$3,01 \times 10^{-6}$ – $2,94 \times 10^{-6}$		2	77	46	46			
					3	73	46	46			
					4	68	46	46			
Sn/Ni <sup>(*)</sup> [6]	300	5	$4,62 \times 10^{-6}$ – $4,57 \times 10^{-6}$	CP	1	55	45	45	35,04		
(2) 250	5	$2,46 \times 10^{-6}$ – $2,43 \times 10^{-6}$	2		53	48	45				
			3		62	48	45				
			4		68	45	45				
<b>SAC305/Ni</b>	<b>260</b>	<b>20</b>	<b><math>1,99 \times 10^{-6}</math>–<math>1,85 \times 10^{-6}</math></b>	<b>CP</b>	<b>1</b>	<b>38</b>	<b>37</b>	<b>37</b>	<b>77,00</b>		

$\theta_0$  – kąt zwilżania, mierzony dla czasu kontaktu 0 s / contact angle, measured for contact duration 0 s

$\theta_{35}$  – kąt zwilżania, mierzony dla czasu kontaktu 5 s / contact angle, measured for contact duration 5 s

$\theta_t$  – kąt zwilżania, mierzony dla czasu kontaktu t / contact angle, measured for contact duration t

(\*) – test prowadzony etapowo: (1) pierwszą kroplę wyciskano w T = 300°C i po 5 min badań obrabiano temperaturę do 250°C, (2) drugą i kolejne krople wyciskano w 250°C i po 5 min badań układ schładzano do temperatury pokojowej / test conducted in stages: (1) first drop was squeezed out at T = 300°C and after 5 min of tests temperature was decreased to 250°C, (2) the second and subsequent drops were squeezed out at 250°C and after 5 min of tests the system was cooled down to room temperature

(\*\*) – ponieważ stosowany topnik nie był przezroczysty, pomiar kąta zwilżania wykonano na schłodzonych próbkach po testach zwilżalności / as the solder flux was not transparent, measurement of the contact angle was performed on the cooled samples after the wettability test

pracy w porównaniu do wcześniejszych badań w pracy [3] nie jest związana z efektem wymiarowym kropli lutownia, a dominującą rolę w tym przypadku odgrywa czas kontaktu ciekłego lutownia z podłożem oraz zastosowana procedura badawcza (wpływ powłoki tlenkowej kropli lutownia). Dla lutownia SAC305 jego wydłużenie z 5 min do 20 min powoduje wzrost  $\tau_{\max}$  z 27,95 MPa do 77 MPa.

## 5. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań kinetyki zwilżania podłoża Ni przez ciekłe lutownie SAC305 w temperaturze 260°C metodą kropli leżącej w połączeniu z osobnym nagrzewaniem badanej pary materiałów i oczyszczaniem kropli metalu z powłoki tlenkowej stwierdzono, że:

1. Dla objętości kropli w zakresie od 0,016 cm<sup>3</sup> do 0,16 cm<sup>3</sup> wielkość kropli nie wpływa istotnie na kinetykę zwilżania podłoża niklowego ciekłym lutowniem SAC305.
2. Wartości kąta zwilżania mierzone w 30. sekundzie kontaktu stopu SAC305 z podłożem Ni po każdorazowym dokrapianiu nie zależą od ilości kolejno dodawanych kropli i wynoszą  $\theta = 35 \pm 2^\circ$ .
3. Wysoka powtarzalność pomiarów  $\theta$  świadczy o braku występowania efektu wymiarowego w badanym zakresie objętości kropli SAC305 oraz o chemicznej i fizycznej jednorodności powierzchni podłoża.
4. Uzyskane wyniki wskazują na przydatność metody kropli leżącej do oceny jakości powierzchni, co znajdzie szczególne zastosowanie do badań jakości cienkich warstw i pokryć technologicznych stosowanych w procesach łączenia różnorodnych materiałów.

## Podziękowania

Pracę wykonano w ramach projektu strukturalnego Nr WND-POIG.01.03.01-00-103/09 pt.: „Poprawa niezawodności bezołowiowych połączeń lutowanych w pakietach elektronicznych”, współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w Ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka 2007–2013 oraz Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

of contact of the liquid solder with the substrate and by the testing procedure applied. For the SAC305 solder, the extension of interaction time from 5 min to 20 min coupled with the application of the capillary purification technique (allowing the removal of native oxide film from the solder drop) instead of conventional contact heating procedure causes the increase of  $\tau_{\max}$  from 27.95 MPa to 77 MPa.

## 5. Conclusions

On the basis of the wettability tests on the Ni substrate by liquid solder SAC305 at a temperature of 260°C using the sessile drop method combined with separate heating of the tested couple of materials and in-situ cleaning of a metal drop from the native oxide film, it was found as follows:

1. For the drop volume within the range from 0.016 cm<sup>3</sup> to 0.16 cm<sup>3</sup>, the influence of the drop size on the wetting kinetics of liquid solder SAC305 on the Ni substrate is negligible.
2. The values of the contact angle measured in the 30<sup>th</sup> second of contact of SAC305 alloy with the Ni substrate are the same independently on the drop size showing  $\theta = 35 \pm 2^\circ$  for the first drop and after each metal adding to increase finally the drop volume ten times, compared to the first drop.
3. High repeatability of the measured contact angle values presents experimental evidence of a lack of the drop-size effect over a range of SAC305 drop volume and indicates the chemical and physical homogeneity of the substrate surface used in this study.
4. The results obtained indicate suitability of the sessile drop method for the evaluation of materials' surface quality, which may find particular application in testing of technological coatings used in liquid-assisted processes related to jointing dissimilar materials.

## Acknowledgments

This study was performed within the structural project No. WND-POIG.01.03.01-00-103/09 titled „Improving the reliability of lead-free soldered joints in electronic devices”, co-financed from the means of the European Regional Development Fund within the Framework of the Innovative Economy Operational Program 2007–2013 and the Ministry of Science and Higher Education.

## Literatura/References

1. Sobczak, N. et al. (2007). The factors affecting wettability and bond strength of solder joint couples. *Pure Appl. Chem.*, 79(10), 1755–1769.
2. Siewiorek, A. et al. (2013). Effect of PCB substrate surface finish and flux on solderability of lead-free SAC305 alloy. *J. Mater. Eng. Perform.*, 22(8), 2247–2252.
3. Sobczak, N. et al. (2007). *ATLAS of microstructures of solder alloys and solder/metal interfaces. Part I: Optical Microscopy*. Warsaw: Motor Transport Institute, Cracow: Foundry Research Institute.
4. Sobczak, N. et al. (2012). *Examination of early stage of intermetallic compound formation during interaction between liquid tin and solid copper substrates*. [In:] Kroupa, A. (ed.), *Handbook of High-Temperature Lead-Free Solders*, vol. 3: Group project reports, COST office, 143–148.
5. Kroupa, A. et al. (2012). Current problems and possible solution in high-temperature lead-free soldering. *J. Mater. Eng. Perform.*, 21(5), 629–637.
6. Sobczak, N. et al. (2008). *Sprawozdanie z realizacji projektu „Nowoczesne techniki pomiarowe kompleksowych badań ciekłego metalu i wysokotemperaturowego oddziaływania w kontakcie z materiałami stałymi”* (zlec. 7013/00), Kraków: Instytut Odlewnictwa.
7. <http://alpha.alent.com/en/Products/Soldering-Alloys/Vaculoy-SAC-305-387-405>.
8. Sobczak, N. et al. (2008). Experimental complex for investigations of high-temperature behavior of molten metals in contact with refractory materials. *Mat. Sci. Eng. A*, 495(1), 43–49.
9. Sobczak, N., Singh, M., Asthana, R. (2006). High-temperature wettability measurements in ceramic-metal systems – some methodological issues. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 9, 241–253.
10. *ASTRA Reference Book*, IENI, Report, Oct. 2007.
11. Kudyba, A. et al. (2013). Wpływ utleniania podłoża niklowego na zwilżanie w układzie stop przemysłowy 226D/Ni / Effect of substrate oxidation of nickel on wetting behaviour in industrial alloy 226D/Ni system. *Prace Instytutu Odlewnictwa / Transactions of FRI*, 53(3), 27–44.
12. Sobczak, N. et al. (2001). Wetting-bond strength relationship in Al-AlN system. *Transactions of JWRI*, 30, 125–130.
13. Sobczak, N. et al. (2005). Application of push-off shear test for evaluation of wetting – interface structure – bonding relationship of solder joints. *J. Mater. Sci.*, 40, 2547–2551.
14. Kim, K.S., Huh, S.H., Sukanuma, K. (2002). Effects of intermetallic compounds on properties of Sn–Ag–Cu lead-free soldered joints. *J. Alloys Compd.*, 352(1–2), 1–11.
15. Mahat, M.M. et al. (2011). Interfacial reactions between lead-free solders and Ni/Au surface finishes. *Can. J. Mechanical Sciences & Engineering*, 2(3), 37–41.

