

---

**EFEECTO DE LA ADICION DE TIERRAS RARAS EN LA SOLDADURA LIBRE DE PLOMO Sn-Ag-Bi, SOBRE LA MICROESTRUCTURA DE LA SOLDADURA, Y LA CINÉTICA DE CRECIMIENTO DE LA CAPA DE INTERMETALICO.**

**M.A. Neri <sup>(1)</sup>, C. Carreño <sup>(1)</sup> y A. Martinez-Villafañe <sup>(1)</sup>**

(1) Departamento de Física de Materiales, Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C., Chihuahua, México.

E-mail: miguel.neri@cimav.edu.mx

**RESUMEN**

A una aleación de Sn-Ag-Bi se le adicionaron tierras raras (Nd, Pr), para determinar el efecto que tienen sobre su microestructura, y sobre la cinética de crecimiento de la capa de intermetálico estaño-cobre. Para ello se prepararon 3 aleaciones de prueba: Sn-Ag-Bi como base, Sn-Ag-Bi + Nd, y Sn-Ag-Bi+Pr. Estas aleaciones fueron aplicadas sobre un sustrato de cobre electrolítico, y se les dieron tratamientos térmicos de envejecimiento a temperaturas de 50, 100, 120, y 150°C, a diferentes tiempos de permanencia (0,50,150, 250, y 500 horas), para determinar la cinética de crecimiento de la capa del intermetalico estaño-cobre, y para determinar la evolución de la microestructura de la soldadura. A las diferentes muestras de soldadura se les preparó metalográficamente para medir el espesor de la capa de intermetalico estaño-cobre, y para observar el engrosamiento de la microestructura en función de la temperatura y tiempo del tratamiento térmico aplicado, utilizando microscopia óptica y microscopia electrónica de barrido. El espesor de la capa de intermetalico creció al aumentar la temperatura y el tiempo del tratamiento térmico aplicado, mientras que la microestructura se fue engrosando al aumentar la temperatura y el tiempo del tratamiento térmico aplicado.

## Introducción

Se han realizado estudios intensivos sobre el desarrollo de aleaciones para soldadura sin plomo, debido a los problemas ambientales y preocupaciones de la salud acerca de los productos que contienen plomo. Las aleaciones de la familia Sn-Ag-Bi se espera que sean de las más fiables de las soldaduras libres de plomo [1-3].

Durante el proceso de soldadura, la aleación reacciona con el material del sustrato para formar un compuesto intermetálico en la interfase de la unión, formándose una capa delgada de compuesto intermetálico. Es deseable que exista una reacción entre la soldadura y el sustrato para lograr una buena unión metalúrgica, sin embargo un espesor excesivo de la capa de intermetálico puede tener un efecto perjudicial [4-6]. En otras palabras, la gruesa capa de compuesto intermetálico degrada la integridad de la interfaz, debido a los desajustes de la naturaleza frágil de los compuestos intermetálicos de estas propiedades físicas, tales como el coeficiente de expansión térmica y módulo de elasticidad. Por lo tanto, es necesario comprender los factores que controlan la cinética de la reacción interfacial [7]. Hay muchos estudios sobre el crecimiento de  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  y  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  compuestos intermetálicos durante el envejecimiento [1, 3, 6]. El compuesto intermetálico (IMC) con un espesor de 1 a 2  $\mu\text{m}$  durante la soldadura se considera un indicador de una buena unión metalúrgica.

Se reporto en las referencias [8-9] que la adición de una pequeña cantidad de elementos de tierras raras, como el Lantano, a una soldadura de Sn-40Pb, reduce la fuerza impulsora para la formación de compuestos intermetálicos de Cu-Sn en sustratos de cobre. En consecuencia, el compuesto intermetálico  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  reduce su espesor. Es razonable creer que un efecto similar puede ocurrir cuando el elemento Neodimio o Praseodimio se añaden a un sistema de soldadura libre de plomo Sn-3.3Ag-4.8Bi. Por lo tanto, el objetivo de este estudio se centra en la cinética del crecimiento del compuesto intermetálico Cu-Sn, en la aleación Sn-3.3Ag-04.8Bi-X(Pr-Nd) ( $x = 0, 0,1$ ) para soldar el sistema soldadura / Cu, durante el envejecimiento en estado sólido.

### Desarrollo experimental

Se prepararon aleaciones de soldadura Sn-Ag-Bi, Sn-Ag-Bi-Nd y Sn-Ag-Bi-Pr, a partir de lingotes de metales puros de Sn y Bi (99,95% de pureza en peso), y polvo de plata (malla 100). Las tierras raras en polvo también tenían una pureza de 99,95% en peso. La composición química de las aleaciones de soldadura preparadas se muestra en la tabla 1.

Solder alloys	Chemical Composition (wt.%)			
	Sn	Bi	Ag	Nd
Sn-Ag-Bi	91.84	4.83	3.33	0
Sn-3.33Ag-4.83Bi-XNd	91.74	4.83	3.33	0.1
Sn-3.33Ag-4.83Bi-XPr	91.74	4.83	3.33	0

**Tabla N° 1.- Composición química de las aleaciones analizadas.**

Las materias primas de Sn, Ag, y bi se colocaron en un crisol de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y se fundieron a 550-600 ° C durante 20 min. Después de que las tierras raras fueron añadidas, la aleación se mantuvo a esta temperatura durante 40 minutos para homogeneizar la aleación de soldadura. Durante la fundición, una mezcla eutéctica de sales de KCl + LiCl se utilizó en la superficie de la soldadura líquida, para evitar la oxidación. Después la soldadura fundida se enfrió dentro de un molde cilíndrico.

Se pesaron 0.5 gramos de soldadura y se depositaron en un sustrato de cobre, utilizando un fundente del tipo RMA, calentando ambos en una parrilla a una temperatura de 260 °C durante 30 segundos, y posteriormente se enfrió al aire.

Después se realizó un envejecimiento isotérmico de las muestras de soldadura a las temperaturas de 323, 373, 393 y 423 °K, de 50 a 150 horas respectivamente.

Las muestras se montaron en resina epoxica para su preparación metalografica, fueron pulidas con una solución de silica coloidal hasta lograr un acabado final de 0.05 µm. Posteriormente fueron atacadas químicamente para revelar su microestructura y observar mejor las características de la capa de intermetalico.

La microestructura fue analizada por medio de microscopia óptica y microscopia electrónica de barrido. Se determinó el espesor promedio de la capa de intermetalico, dividiendo el área total de la región del intermetalico, entre la longitud de la región paralela a la interfase en la región transversal. La medición de la capa de intermetalico se realizó por medio de un software analizador de imágenes.

Por medio de microscopia electronica de barrido y EDX se determinaron los elementos contenidos en la capa de intermetalico, y por medio de un barrido de línea se determino el cambio de concentración de los elementos en las uniones soldadas, de las muestras envejecidas.

## Resultados y discusión

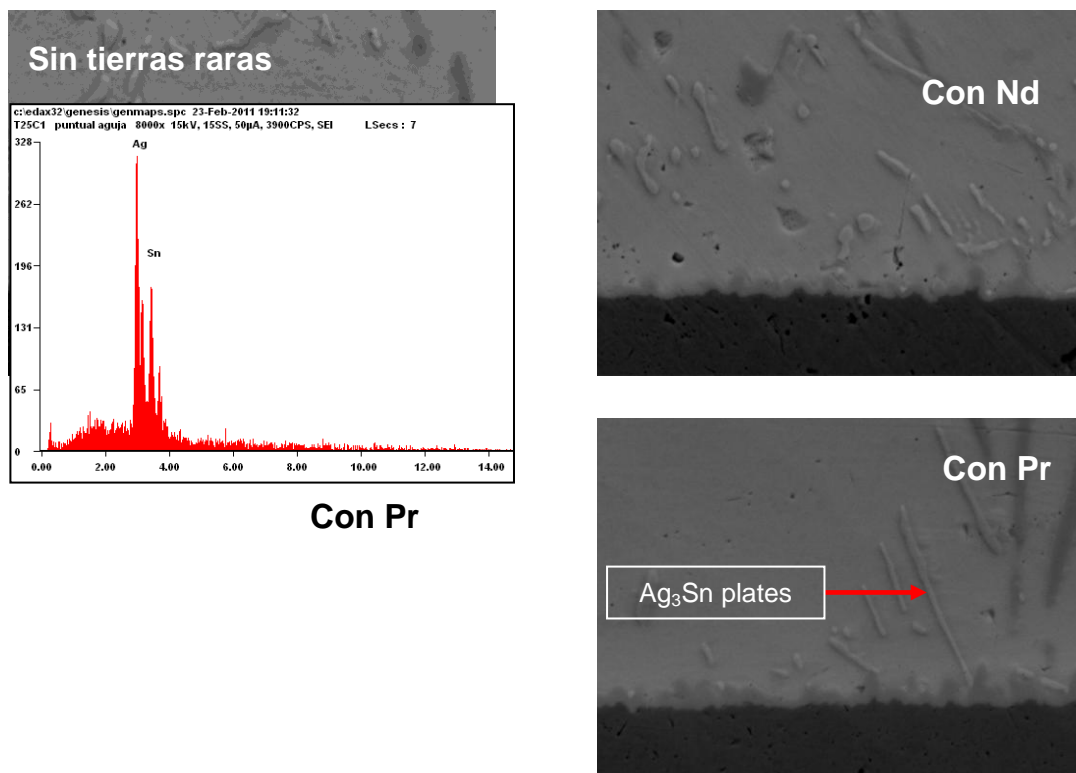
### Evolución de la capa de intermetalico

Las figuras N° 1,a, 1b, y 1.c muestran las imágenes de microscopia electrónica de barrido, de la capa de intermetalico formada entre la soldadura aplicada de Sn-Ag-Bi, y el sustrato de cobre, después de realizar las uniones soldadas, y el envejecimiento de las mismas a los diferentes tiempos y temperaturas de exposición.

Las figura 1.a , 1.b y 1.c muestran la capa de intermetalico inicial sin envejecimiento en las aleaciones Sn-Ag-Bi, Sn-Ag-Bi- Nd, y Sn-Ag-Bi- Pr respectivamente.

Las figura 2.a , 2.b y 2.c muestran la capa de intermetalico inicial sin envejecimiento en muestras envejecidas a 423 °K durante 50 horas en las aleaciones Sn-Ag-Bi, Sn-Ag-Bi- Nd, y Sn-Ag-Bi- Pr respectivamente.

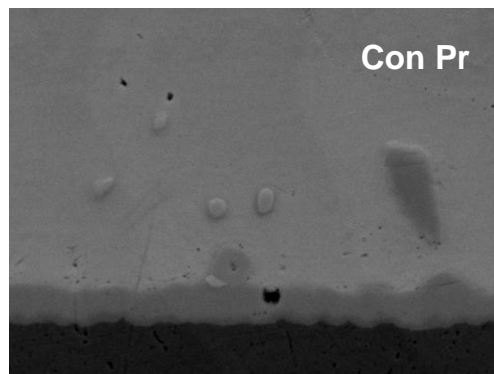
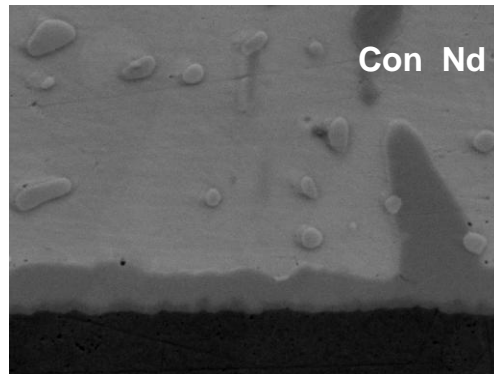
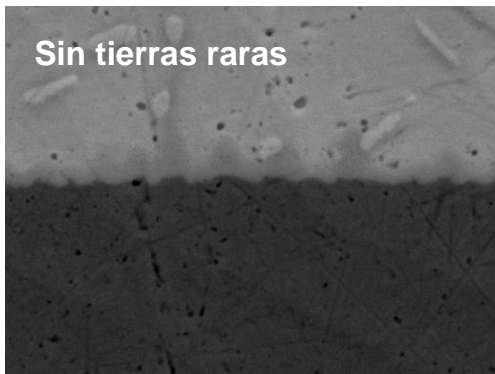
Las figura 3.a , 3.b y 3.c muestran la capa de intermetalico inicial sin envejecimiento en muestras envejecidas a 423 °K durante 150 horas en las aleaciones Sn-Ag-Bi, Sn-Ag-Bi- Nd, y Sn-Ag-Bi- Pr respectivamente.



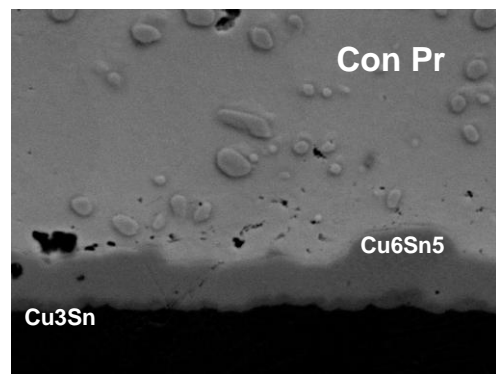
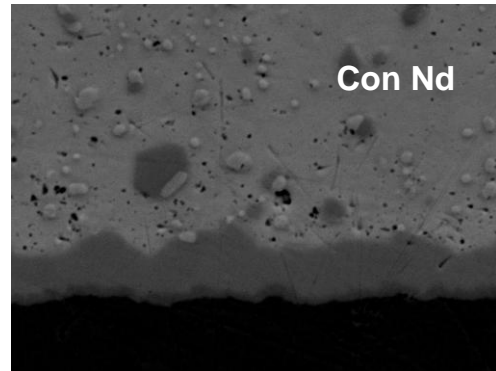
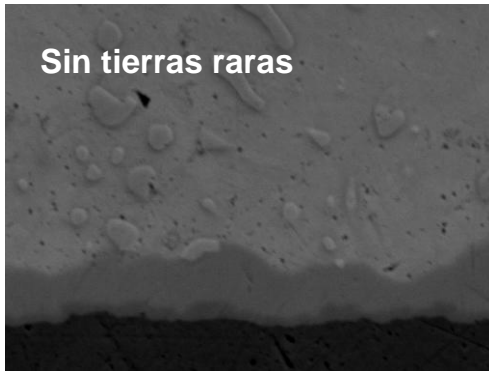
1.c

T = 298 °K Tiempo = 0 hrs

Figuras 1.- Capa de intermetalico inicial, en las aleaciones a).- Sn-Ag-Bi, b).- Sn-Ag-Bi-Nd, y c).- Sn-Ag-Bi-Pr.



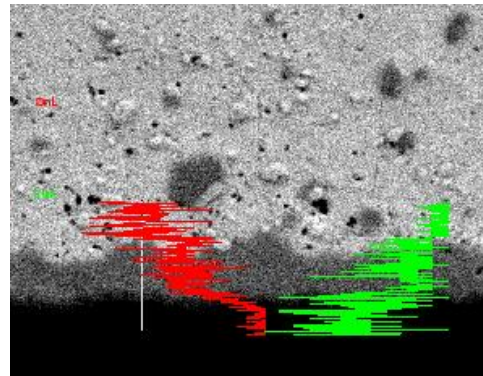
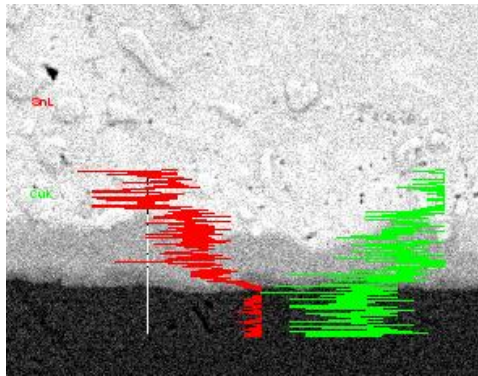
Figuras 2.- Capa de intermetalico en muestras envejecidas a 423 °K durante 50 horas, en las aleaciones a).- Sn-Ag-Bi, b).- Sn-Ag-Bi-Nd, y c).- Sn-Ag-Bi-Pr.





Figuras 3.- Capa de intermetalico en muestras envejecidas a 423 °K durante 150 horas, en las aleaciones a).- Sn-Ag-Bi, b).- Sn-Ag-Bi-Nd, y c).- Sn-Ag-Bi-Pr.

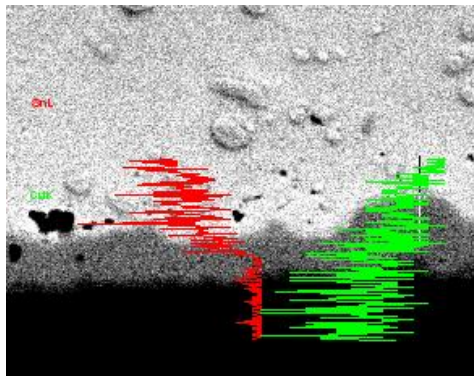
Sin tierras raras  
T = 423 °K Time = 150hrs

Con Nd  
T = 423 °K Time = 150hrs



 Cu  
 Sn

Con Pr  
T = 423 °K Time = 150hrs



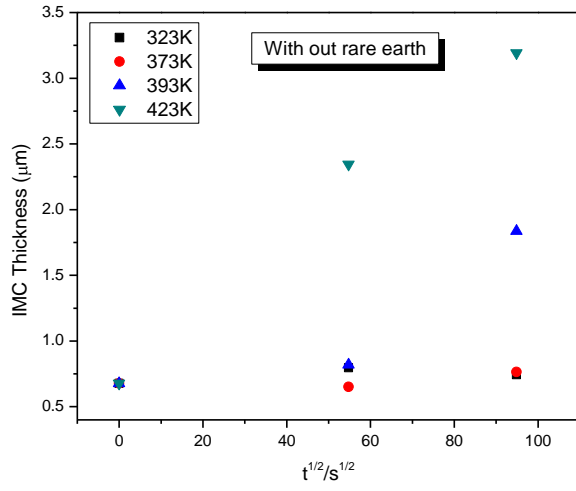
Figuras 4.- Perfil de línea de la capa de intermetalico en muestras envejecidas a 423 °K durante 150 horas, en las aleaciones a).- Sn-Ag-Bi, b).- Sn-Ag-Bi-Nd, y c).- Sn-Ag-Bi-Pr.

Temperatura	Tiempo = 0 horas	Tiempo = 50 horas	Tiempo = 150
-------------	------------------	-------------------	--------------

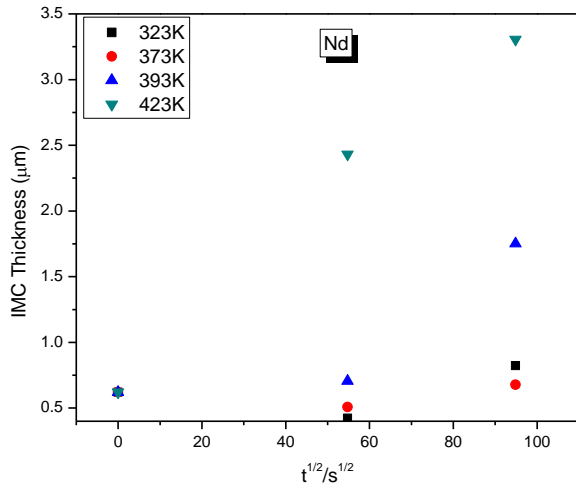
°C (°K)			horas
<b>Sin tierras raras</b>	<b>Espesor <math>\mu\text{m}</math></b>		
25 (298)	0.677966		
50 (323)		0.7971	0.7427
100 (373)		0.651725	0.764121
120 (393)		0.819209	1.836864
150 (423)		2.345275	3.19209
<b>Con Neodimio</b>			
25 (298)	0.621469		
50 (323)		0.423729	0.822055
100 (373)		0.508475	0.677966
120 (393)		0.706215	1.752118
150 (423)		2.431259	3.305085
<b>Con Praseodimio</b>			
25 (298)	0.566979		
50 (323)		0.56731	0.960452
100 (373)		0.762712	0.847458
120 (393)		1.129944	1.214689
150 (423)		<b>1.751412</b>	<b>2.683616</b>

**Tabla N° 2.- Espesor de la capa de intermetalico de las muestras de soldadura expuestas a diferentes tiempos y temperaturas de envejecimiento.**

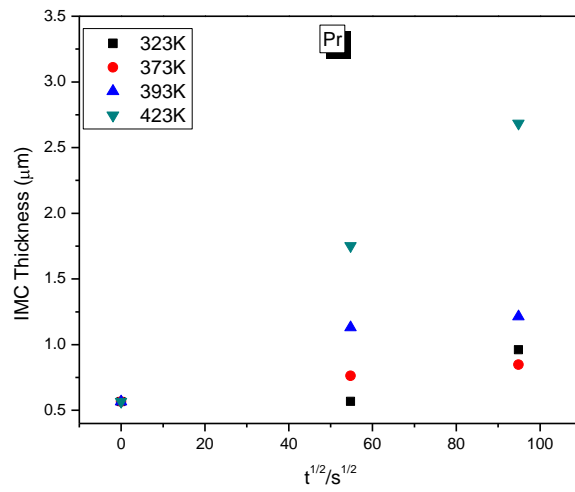




**a**

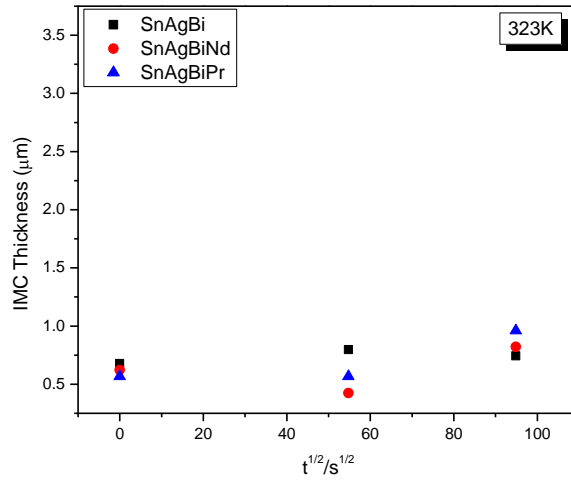


**b**

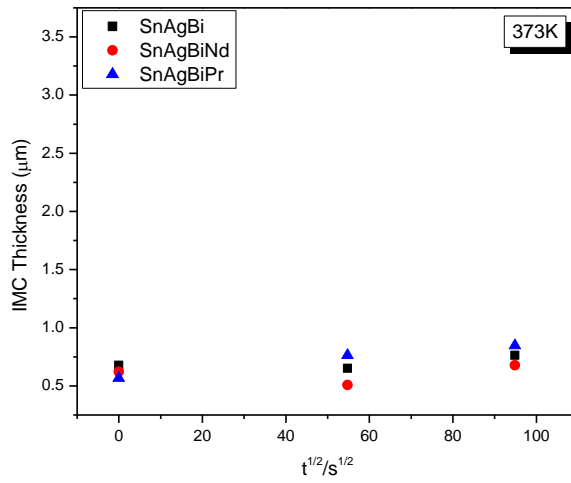


**c**

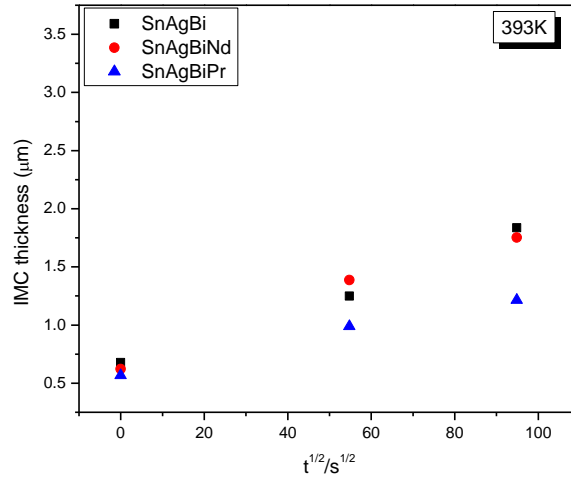
Figura 5.- Espesor de la capa de intermetalico en función del tiempo y temperatura de envejecimiento en las aleaciones: a).- Sn-Ag-Bi, b).- Sn-Ag-Bi-Nd c).- Sn-Ag-Bi-Pr.



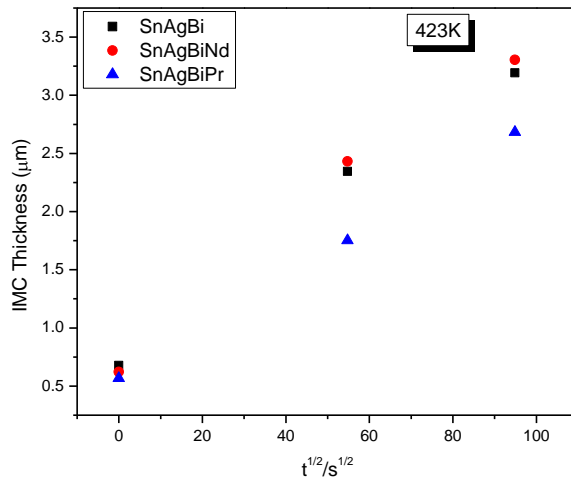
a



b



c



d

**Figura 6.-** Espesor de la capa de intermetalico en función del tiempo y temperatura de envejecimiento en las 3 aleaciones: a).- Envejecidas a 323°K, b).- Envejecidas a 373°K, c).- Envejecidas a 393°K, y d).- Envejecidas a 423°K.

El espesor total del compuesto intermetalico, formado en el proceso de envejecimiento puede ser expresado por la ecuación parabólica simple  $Y = kt^n$ , donde Y es el espesor de la capa del intermetalico, k es la velocidad de crecimiento constante, “n” es el exponente del tiempo, y “t” es el tiempo de reacción.

Si el proceso de crecimiento es controlado por el mecanismo de difusión, el aumento en el espesor de la capa del compuesto intermetálico, después del envejecimiento, debe seguir la ley de la raíz cuadrada del tiempo. Se ha encontrado empíricamente

que “n” toma el valor de 0,5 cuando la reacción es controlada principalmente por el mecanismo de difusión.

Las figuras 5 y 6 muestran el espesor total del compuesto intermetálico, vs. la raíz cuadrada del tiempo de envejecimiento.

El espesor promedio de la capa del compuesto intermetálico (IMC), en función de la raíz cuadrada del tiempo de reacción, sugiere que un proceso de difusión térmicamente activada, ha tenido lugar por el crecimiento de la capa del intermetálico en el sistema Sn-3.33Ag-4.83Bi / Cu.

La velocidad de crecimiento del IMC en el sistema Sn-3.33Ag-4.83Bi/Cu, es más rápida que en los sistemas Sn-3.33Ag-4.83Bi-0.1Nd/Cu y Sn-3.33Ag-4.83Bi-0.1Pr/Cu, por lo que podemos deducir que la adición de tierras raras en las aleaciones anteriormente mencionadas, retarda el crecimiento de la capa del intermetálico.

## Conclusiones

- Con el aumento del tiempo de envejecimiento y de la temperatura, el espesor del IMC aumenta en la interfaz en el sistema de Sn-3.33Ag-4.83Bi/Cu.
- La velocidad de crecimiento de la capa de intermetálico (IMC) en el sistema Sn-3.33Ag-4.83Bi/Cu, es más rápido que en el sistema Sn-3.33Ag-4.83Bi-0.1Nd/Cu.
- El espesor de la capa de intermetálico en el sistema Sn-3.33Ag-4.83Bi/Cu, es mayor que en el sistema Sn-3.33Ag-4.83Bi-0.1Pr/Cu.
- Mediante la adición de 0,1% Pr (elemento de tierras raras) en la aleación de soldadura Sn-3.33Ag-4.83Bi, el espesor de la capa del intermetálico se ve reducido.
- El proceso de crecimiento del compuesto intermetálico en el sistema Sn-3.33Ag-4.83Bi/Cu, es controlado por el mecanismo de difusión, el crecimiento de la capa del compuesto intermetálico, después de envejecimiento, sigue la ley de la raíz cuadrada del tiempo:  $Y = kt^{0.5}$

## AGRADECIMIENTOS

Los autores externan al TTC Jair M. Lugo Cuevas su gratitud por el incondicional apoyo técnico otorgado para el desarrollo de esta investigación.

## Referencias

- [1] KIM K S, HUH S H, SUGANUMA K. Effects of fourth alloying additive on microstructures and tensile properties of Sn-Ag-Cu alloy and joints with Cu [J]. *Microelectronics Reliability*, 2003, 43(2): 259\_267.
- [2] CHEN W T, LEE S W, YIP M C. Mechanical properties and intermetallic compound formation at the Sn/Ni and Sn-0.7wt%/Ni joints [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2003, 32(11): 1284\_1289.
- [3] YU D Q, WANG L. The growth and roughness evolution of intermetallic compounds of Sn-Ag-Cu/Cu interface during soldering reaction [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 458(4/2): 542\_547.
- [4] GHOSH G. Interfacial microstructure and the kinetics of interfacial reaction in diffusion couples between Sn-Pb solder and Cu/Ni/Pd metallization [J]. *Acta Materialia*, 2000, 48(14): 3719\_3738.
- [5] LI Xiao-yan, YAN Yong-chang, SHI Yao-wu. Influence of IMC on the interface failure of Sn-Ag-Cu/Cu solder joint [J]. *Journal of Mechanical Strength*, 2005, 27(5): 666\_671.
- [6] YU D Q, WU C M L, LAW C M T, WANG L, LAI J K L. Intermetallic compounds growth between Sn-3.5Ag lead-free solder and Cu substrate by dipping method [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 392(1/2): 192\_199.
- [7] YOON J W, KIM S W, JUNG S B. Interfacial reaction and mechanical properties of eutectic Sn-0.7Cu/Ni BGA solder joints during isothermal long-term aging [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 391(1/2): 82\_89.
- [8] MA X, QIAN Y Y, YOSHIDA F. Effect of La on the Cu-Sn intermetallic compound (IMC) growth and solder joint reliability [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, 334(1/2): 224\_227.
- [9] WUA C M L. Properties of lead-free solder alloys with rare earth element additions [J]. *Materials Science and Engineering Report*, 2004, 44: 1\_44.