



**INSTITUTO TECNOLÓGICO
de saltillo**

**Congreso
Internacional de
Metalurgia y
Materiales**



ARTÍCULO 44

**SOLDADURAS LIBRES DE PLOMO MODIFICADAS CON
TIERRAS RARAS PARA MEJORAR SUS PROPIEDADES
FÍSICAS Y MECÁNICAS**

M. A. Neri-Flores, A. Martínez Villafañe, y C. Carreño-Gallardo

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS, S. C. (CIMAV)

SALTILLO, COAHUILA 17, 18 Y 19 DE OCTUBRE DEL 2007.

“SOLDADURAS LIBRES DE PLOMO MODIFICADAS CON TIERRAS RARAS PARA MEJORAR SUS PROPIEDADES FÍSICAS Y MECÁNICAS”

M. A. Neri-Flores, A. Martínez Villafañe, y C. Carreño-Gallardo

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C. (CIMAV)

Miguel de Cervantes # 120, Complejo Industrial Chihuahua, C.P. 31109. Chihuahua, Chih. México.

miguel.neri@cimav.edu.mx

RESUMEN

Se investigó el efecto de la adición de tierras raras (Nd y Pr) sobre las propiedades físicas y mecánicas de la aleación Sn-Ag-Bi, en especial la humectabilidad de las soldaduras evaluadas a través de mediciones del ángulo de contacto, aplicadas sobre un sustrato de cobre, utilizando dos diferentes tipos de fundentes del tipo RMA, con mayor actividad química que los utilizados en la soldadura de plomo-estaño eutéctica. Se determinaron los puntos de fusión de las aleaciones con y sin adiciones de tierras raras, utilizando la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se determinó la resistividad eléctrica de las mismas aleaciones siguiendo el procedimiento indicado en la norma ASTM B 193. Se investigó el efecto de las adiciones de tierras raras en aleaciones Sn-Ag-Bi sobre la microestructura de las mismas, así como su efecto sobre la resistencia a la tensión. La adición de 0.5% en peso de tierras raras de Nd y Pr refinó la microestructura de las aleaciones Sn-Ag-Bi obteniéndose partículas más finas de los compuestos intermetálicos formados, así como una distribución más uniforme de los mismos en las aleaciones. La adición de Pr en la aleación Sn-Ag-Bi aumentó su resistencia a la tensión hasta 113 Mpa, mientras que la adición de Nd aumentó su resistencia a 97 MPa. La adición de tierras raras en la aleación Sn-Ag-Bi no tuvo efecto significativo sobre el punto de fusión, ni sobre la resistividad eléctrica.

ABSTRACT

The effect of rare earth element addition (Nd and Pr) on the Physical and mechanical properties of the Sn-Ag-Bi alloy was investigated, specially the solders wettability, evaluated through the contact angle measurements, applied on a copper substrate using two different RMA fluxes, with a higher chemical activity than the used on eutectic lead-tin solders. The melting points of the alloys with and without rare earth element additions were determined using the Differential Scanning Calorimetry technique (DSC). The electrical resistivity of the same alloys was determined following the procedure indicated on the ASTM B 193 standard. The effect of rare earth addition on the microstructure and tensile strength of the alloy Sn-Ag-Bi was investigated. Addition of 0.5 weight percent of rare earth elements Nd and Pr, refines the microstructure of the modified alloy Sn-Ag-Bi, obtaining finer particles of the formed intermetallic compounds, uniformly distributed on the alloy. The Pr addition on the Sn-Ag-Bi alloy increase the tensile strength up to 113 MPa, meanwhile the Nd addition on the alloy increase the tensile strength to 97 MPa. The rare earth additions do not affect the melting point and the electrical resistivity of the alloys.

INTRODUCCIÓN

En vista de la toxicidad del plomo y de los prospectos de la prohibición de utilizar soldaduras que contengan plomo, dentro de la Unión Europea y de los Estados Unidos, la investigación en soldaduras libres de plomo es un tópico actual en el mundo entero ⁽¹⁾. Se han realizado esfuerzos para desarrollar soldaduras libres de plomo debido al efecto nocivo del plomo de la soldadura convencional de Sn-Pb, sobre el medio ambiente y la salud humana ⁽²⁻³⁾.

Se ha reportado que las soldaduras libres de plomo presentan propiedades mecánicas y comportamiento frente a la fatiga, superiores a las de las soldaduras de Sn-Pb ⁽³⁻⁶⁾. Debido a que la humectabilidad es crucial en la eficiencia de los procesos de manufactura, y a la confiabilidad de los dispositivos electrónicos ⁽⁷⁾, se han realizado esfuerzos para mejorar la propiedad de humectabilidad en las soldaduras libres de plomo. Vaynman y Fine ⁽⁸⁾ desarrollaron fundentes para soldaduras libres de plomo que contienen Zinc. Suganuma ⁽⁹⁾ y colaboradores reportaron que la humectabilidad de las aleaciones Sn-Ag sobre un sustrato de cobre, fue ligeramente mejorada por las adiciones de plata. Vianco y Rejent ⁽¹⁰⁾ indicaron que las adiciones de Bismuto mejoraban la humectabilidad de la soldadura en un sustrato de cobre. Sin embargo muchas soldaduras libres de plomo tienen una pobre humectabilidad comparadas con la soldadura convencional Sn-Pb ⁽¹¹⁾.

Dentro de las aleaciones libres de plomo la aleación Sn-Ag-Bi tiene buenas propiedades físicas ⁽¹²⁾, mientras que su punto de fusión (217°C) es cercano al de la aleación eutéctica Sn-Pb (180 °C), sin embargo una gran cantidad de compuestos intermetálicos en la aleación puede perjudicar sus propiedades mecánicas. La aleación Sn-Ag-Bi es policristalina y está constituida por muchos límites de grano granos con diferentes energías superficiales ⁽¹³⁾. Los elementos de tierras raras son de superficie activa y son casi insolubles en muchos metales, como el estaño, plata y bismuto. Tienden a ser enriquecidos en los límites de grano, o en las fronteras de fases debido a su radio atómico grande ⁽¹⁴⁾.

En el presente trabajo se adicionaron pequeñas cantidades de tierras raras a una aleación de Sn-Ag-Bi, para tratar de mejorar sus propiedades físicas como son el punto de fusión, la resistividad eléctrica y la humectabilidad, y sus propiedades mecánicas como la resistencia a la tensión, y el porcentaje de deformación a la fractura. También se estudió el efecto que tiene la adición de tierras raras sobre la microestructura de las mismas aleaciones.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Inicialmente se prepara una mezcla de sales de cloruro de sodio y cloruro de potasio (50% en peso de c/u) en un crisol de alúmina, calentándolas a una temperatura de 657 °C para su fusión, una vez fundidas se eleva su temperatura a 740 °C y se agregan los elementos de estaño y bismuto con una pureza de 99.5%, y posteriormente se adiciona la plata en polvo y las tierras raras con una pureza de 99.95%. Se remueve la cubierta protectora de sales fundidas y la soldadura se vacía en moldes de acero para formar barras cilíndricas, las cuales una vez enfriadas se extrudirán para formar barras de 6 mm de diámetro.

Para la determinación del punto de fusión se utilizó la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) con un equipo marca TA Instruments modelo 2920, y una muestra de 48 mg de peso. El rango de temperatura de prueba fue de 30 a 280 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C / min en una atmósfera estática.

La determinación de la resistividad eléctrica se realizó en barras cilíndricas de 5.2 mm de diámetro con una longitud de 30 cm. Las mediciones se realizaron siguiendo las indicaciones de la norma ASTM B 193-95, que se refiere a la medición de la resistividad de materiales en conductores eléctricos. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente con un micro-ohmetro marca Hewlet Packard modelo 34420A.

La humectabilidad de la soldadura se determinó con respecto al ángulo de contacto final formado entre el menisco de la soldadura y el sustrato de cobre electrolítico. La prueba consistió en colocar 0.5 gr de soldadura en un sustrato de cobre, utilizando dos tipos de fundente líquido del tipo RMA, calentando ambos en un horno a 260 °C durante 30 segundos después de que la soldadura había fundido, para enfriar posteriormente al aire a temperatura ambiente. Los ángulos de contacto fueron medidos directamente después de realizar un corte transversal en las muestras de sustrato-soldadura preparadas metalográficamente, con la ayuda de un analizador de imágenes y el software Image PRO Plus.

A partir de estas barras se obtuvieron muestras para analizarlas metalográficamente por microscopía óptica, puliéndolas y atacándolas con un reactivo a base de agua destilada, ácido clorhídrico y cloruro de hierro, para observar su microestructura. La forma y distribución de los compuestos intermetálicos con y sin las adiciones de tierras raras, fueron estudiadas mediante microscopía óptica.

En la figura N° 1 se muestran las dimensiones de las probetas de tensión maquinadas a partir de las barras de 6mm de diámetro obtenidas por extrusión. Los ensayos de tensión se realizaron en una máquina Universal Marca INSTRON modelo 4469, a una velocidad de cabezal de 12 mm/min.

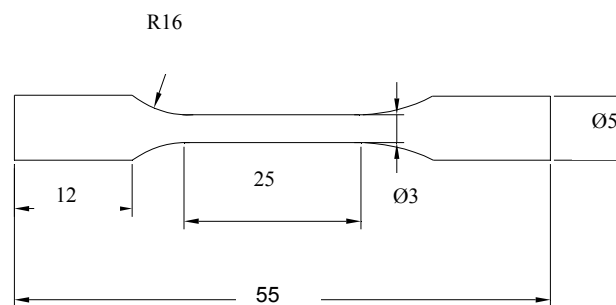


Figura N° 1.- Dimensiones en milímetros de la probeta de tensión utilizada en los ensayos.

RESULTADOS Y DISCUSION

En la tabla N° 1 se muestra la composición química nominal de las soldaduras Sn-Ag-Bi ensayadas.

| Soldadura | Sn % | Ag % | Bi % | *Tierras raras % |
|---------------|---------|------|------|------------------|
| Sn-Ag-Bi | Balance | 3.33 | 4.83 | 0 |
| Sn-Ag-Bi + Nd | Balance | 3.33 | 4.83 | 0.001 |
| Sn-Ag-Bi + Pr | Balance | 3.33 | 4.83 | 0.001 |

Tabla N° 1.- Composición química nominal de las soldaduras ensayadas.

**El porcentaje de tierras raras mostrado en la tabla N° 1 es el observado después de la fusión, ya que inicialmente se agregó un 0.5% en peso de tierras raras.*

En cuanto al punto de fusión de la aleación Sn-Ag-Bi este no se vió afectado por la adición de tierras raras como el Nd y el Pr. Dentro de las aleaciones examinadas no se observó una disminución en la temperatura de fusión, como puede observarse en el pico endotérmico de las curvas DSC, lo cual indica que la adición de tierras raras no induce la formación de menores temperaturas de fusión. Esto se puede apreciar en la Figura N° 2 correspondiente a la aleación Sn-Ag-Bi + Pr, donde se muestran los valores de las temperaturas de solidus (203 °C) y la de liquidus en el pico de la curva (224 °C). En la tabla N° 2 se muestran los valores obtenidos de las temperaturas de solidus y de liquidus para las 3 aleaciones analizadas, los cuales son muy parecidos.

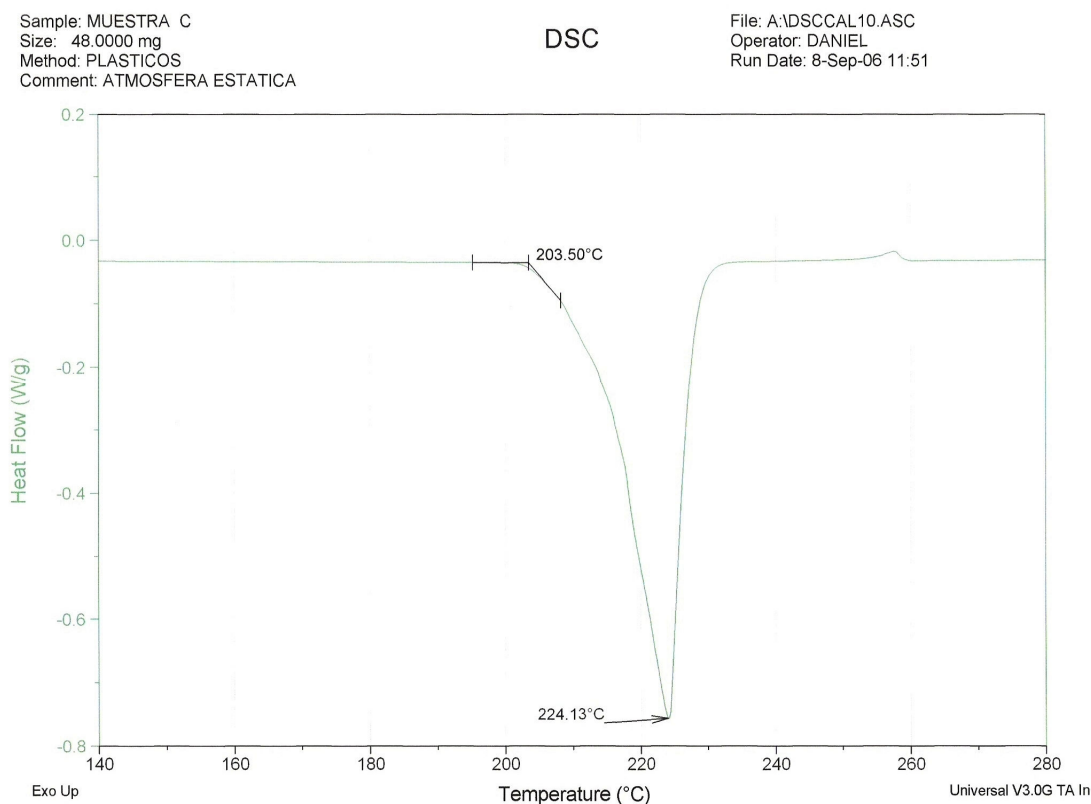


Figura N° 2.- Curva DSC de la aleación Sn-Ag-Bi + Pr indicando los valores de las temperaturas de sólidos y de líquidos .

| Aleación | Temperatura de solidus (°C) | Temperatura de liquidus (°C) |
|---------------|-----------------------------|------------------------------|
| Sn-Ag-Bi | 203 | 222 |
| Sn-Ag-Bi + Nd | 204 | 223 |
| Sn-Ag-Bi + Pr | 203 | 224 |

Tabla N° 2.- Valores de las temperaturas de liquidus y de solidus obtenidos en las aleaciones analizadas.

Los valores obtenidos de resistividad eléctrica en las 3 muestras analizadas son mostrados en la Tabla N° 3, los cuales indican que no hubo variación significativa al agregar las tierras raras en las muestras.

| Aleación | Resistividad Eléctrica (Ω -cm) |
|---------------|----------------------------------------|
| Sn-Ag-Bi | 15.20×10^6 |
| Sn-Ag-Bi + Nd | 15.10×10^6 |
| Sn-Ag-Bi + Pr | 14.90×10^6 |

Tabla N° 3.- Valores de resistividad eléctrica obtenidos en la aleaciones analizadas.

En cuanto a la humectabilidad de las aleaciones ensayadas se tomaron fotografías de la soldadura sobre el sustrato de cobre aplicando los dos tipos de fundentes, se observó que el fundente 2 limpia mejor al sustrato de cobre, pero el fundente 1 cubre una mayor área del sustrato, presentando menores ángulos de contacto. En la figura 3 se muestran las fotografías de las 3 aleaciones ensayadas, mostrando en el lado izquierdo la aleación sin fundente, en el centro el fundente 1, y en el lado derecho el fundente 2. En la Tabla N° 4 se muestran los valores de los ángulos de contacto obtenidos con los 2 tipos de fundentes utilizados.



Muestra Sn-Ag-Bi



Muestra Sn-Ag-Bi + Nd



Muestra Sn-Ag-Bi + Pr

Figura N° 3.- Muestras de las 3 aleaciones ensayadas.

| Aleación y fundente | Angulo de contacto medido (°) |
|----------------------------|-------------------------------|
| Sn-Ag-Bi + Fundente 1 | 11.32 |
| Sn-Ag-Bi * Fundente 2 | 30.54 |
| Sn-Ag-Bi + Nd + Fundente 1 | 11.29 |
| Sn-Ag-Bi + Nd + Fundente 2 | 25.01 |
| Sn-Ag-Bi + Pr + Fundente 1 | 17.45 |
| Sn-Ag-Bi + Pr + Fundente 2 | 26.54 |

Tabla N° 4.- Valores de los ángulos de contactos obtenidos en las 3 aleaciones analizadas.

Las microestructuras observadas en las 3 muestras analizadas se muestran en la figura N° 4 observándose primeramente la microestructura de la aleación Sn-Ag-Bi compuesta por una fase clara como base la cual está compuesta de 100% estaño (fotografía 4a), mientras que la fase oscura embebida en la fase clara, está compuesta de estaño y bismuto. En el diagrama de fases de Bi-Sn no se forman compuestos intermetálicos entre el estaño y el bismuto. La fase oscura es principalmente una solución sólida de estaño-bismuto. Otra fase granular y lenticular gruesa de forma irregular en el sustrato, esta compuesta por estaño y plata, formando Ag_3Sn . Después de la adición de los elementos de tierras raras, la matriz de la soldadura está compuesta de estaño, y de una solución sólida de estaño-bismuto (fotografías 4b y 4c). Sin embargo la fase gruesa irregular de los compuestos intermetálicos fue reemplazada con partículas granulares y lenticulares finas, las cuales están distribuidas uniformemente en la aleación.





Fotografías 4.- Microestructuras de las aleaciones: 4a) Sn-Ag-Bi sin tierras raras, 4b). Sn-Ag-Bi + Nd, y 4c). Sn-Ag-Bi + Pr

En cuanto a las pruebas de resistencia a la tensión, se obtuvieron los valores de resistencia máxima, límite elástico y porcentaje de alargamiento para cada una de las aleaciones ensayadas, la Tabla N° 5 muestra los valores antes mencionados, siendo el más elevado el de la aleación de Sn-Ag-Bi + Pr (113.88 MPa). La modificación en la microestructura de las aleaciones con tierras raras produce una mejora en sus propiedades mecánicas, en particular su resistencia a la tensión, siendo ésta mayor en las aleaciones con tierras raras, comparada con la aleación sin tierras raras.

| Aleación | Resistencia máxima a la tensión (MPa) | Límite Elástico (MPa) | % de alargamiento |
|-----------------|----------------------------------------------|------------------------------|--------------------------|
| Sn-Ag-Bi | 90.12 | 65.93 | 6.6 |
| Sn-Ag-Bi + Nd | 97.27 | 67.55 | 9.20 |
| Sn-Ag-Bi + Pr | 113.88 | 81.87 | 31.60 |

Tabla N° 5.- Valores obtenidos en las pruebas de resistencia a la tensión en las 3 aleaciones ensayadas.

CONCLUSIONES

- El punto de fusión de las aleaciones Sn-Ag-Bi no se ve afectado significativamente por la adición de las tierras raras.
- La resistividad eléctrica no se ve afectada significativamente por la adición de las tierras raras en la aleación de Sn-Ag-Bi.
- La humectabilidad medida a través del ángulo de contacto es mejor cuando se utilizó el fundente 1, en las 3 aleaciones analizadas.
- La microestructura en las aleaciones con adiciones de tierras raras se modificó a una estructura con compuestos intermetálicos más finos, comparada con la microestructura de la aleación que no fue modificada con tierras raras.
- La resistencia a la tensión fue mejorada en las aleaciones con adiciones de tierras raras, comparadas con la aleación que no fue modificada con tierras raras.

REFERENCIAS

- (1) Zhigang Chen, Yaowu Shi, Zhidong Xia and Yanfu Yan, "Properties of lead-free solder SnAgCu containing minute amounts of rare earth", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 32, N°4, 2003.
- (2) P.T. Vianco, D. R. Frear, *JOM* 45 (1993) 14.
- (3) J. Glazer, *International Materials Reviews* 40 (1995) 65.
- (4) H.D. Solomon, *Journal of Electronic Packaging* 113 (1991) 102.
- (5) J. Zhao, Y. Mutoh, Y. Miyashita, T. Ogawa, A.J. Mc. Evily, *Journal of Electronic Materials* 30 (2001) 415.
- (6) J. Zaho, Y. Miyashita, Y. Mutoh, *International Journal of Fatigue* 23 (2000) 723.
- (7) S.W. Yoon, W.K. Choi, H.M. Lee, *Scripta Materiala* 40 (1999) 297.
- (8) S. Vaynman, M.E. Fine, *Scripta Materiala* 41 (1999) 1269.
- (9) K. Suganuma, S.H. Huh, K. Kim, H. Nakase, Y. Nakamura, *Materials Transactions* 42 (2001) 286.
- (10) P.T. Vianco, J.A. Rejent, *Journal of Electronic Materials* 28 (1999) 1138.
- (11) Y. Toyoda, *Proceedings of the Fourth International Symposium on Electronic Packaging Technology*, IEEE, Beijing, 2001, p. 434.
- (12) Z. Xia, Y. Shi, and Z. Chen, *J. Mater. Perf. Eng.*, 11, 107 (2002).
- (13) Z. B. Goldschmidt, *Atomic Properties (Free atom)*, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, ed. K.A. Gschneider Jr. and L. Eyring (Amsterdam, New York, Oxford: North-Holland Publishing Company, 1978), pp.3-171.
- (14) Z. Xia, Z. Chen, Y. Shi, N. Mu, and N. Sun, "Effect of Rare Earth Element Additions on the Microstructure and Mechanical Properties of Tin-Silver-Bismuth Solder", *Journal of Electronic Materials*, Vol.31, N° 6, 2002.