

## MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES MECANICAS DE SOLDADURAS ESTAÑO-BISMUTO-PLATA, MODIFICADAS CON TIERRAS RARAS

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

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.  
*Departamento de Física de Materiales*  
*Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua,*  
*31109. Chihuahua, Chih., México.*  
*Tel: 439-11-02, Fax: 439-11-12*

### ABSTRACT

The present study investigates the effect of adding rare earth (Nd and Pr) on the microstructure and mechanical properties of the alloy Sn-Ag-Bi. We investigated the effect of adding rare earth (Nd and Pr) on the microstructure of the alloy silver-bismuth-tin, as well as their mechanical properties in terms of tensile strength, tensile strength and percentage strain to fracture. The addition of 0.1% by weight of rare earth Nd and Pr refine the microstructure of the alloys Sn-Ag-Bi, obtaining finer particles of intermetallic compounds, and a more uniform distribution of them on the alloys. By optical microscopy and scanning electron microscopy were determined that the intermetallic compounds particles with multiple shapes, are present on the alloy for tin-silver bismuth solder. The minimal amounts addition of rare earth on the solders, make the intermetallic compounds particles finer, and more uniform on their distribution, causing an increase in mechanical properties of the solder.

**Keywords:** Lead-free solders, rare earths, microstructure, mechanical properties.

### RESUMEN

En el presente trabajo se investigó el efecto de la adición de tierras raras (Nd y Pr) sobre la microestructura y las propiedades mecánicas de la aleación Sn-Ag-Bi. Se investigó el efecto de la adición de tierras raras (Nd y Pr) sobre la microestructura de la aleación estaño-plata-bismuto, así como sus propiedades mecánicas en cuanto a resistencia a la tensión, límite elástico y porcentaje de deformación a la fractura. 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. Por medio de microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido se determinó que las partículas de compuestos intermetálicos con formas variadas están presentes en la aleación para soldadura de estaño-plata bismuto. La adición de cantidades mínimas de tierras raras, hacen a las partículas de los compuestos

intermetálicos mas finas, y su distribución es más uniforme lo cual ocasiona un incremento en las propiedades mecánicas de la soldadura.

**Palabras clave:** Soldaduras libres de plomo, tierras raras, microestructura, propiedades mecánicas.

## INTRODUCCION

Las soldaduras libres de plomo han sido desarrolladas debido a los efectos adversos sobre la salud humana que tiene el plomo en el medio ambiente. Las aleaciones potenciales incluyen a las de las familias estaño-cobre, estaño-cobre-plata, y estaño-plata-bismuto (1-2). Por ejemplo la aleación estaño-plata-bismuto tiene buenas propiedades físicas (3), mientras que su temperatura de fusión (217 °C) esta cerca al de la aleación eutectica de estaño-plomo (183 °C). Sin embargo una cantidad significativa de compuestos intermetalicos formados en la soldadura, pueden deteriorar el comportamiento mecánico de la aleación.

La aleación de soldadura estaño-plata-bismuto es usualmente policristalina y esta constituida por muchas fronteras de grano con diferentes energías superficiales (4). Los elementos de tierras raras están activos en las superficies, y son casi insolubles en muchos metales, como el estaño, plata, bismuto, etc., y tienden a enriquecerse en las fronteras de grano, o en las fronteras de fases, debido a su radio atómico grande (5). Las adiciones de los elementos de tierras raras pueden refinar los granos a través de su absorción hacia las fronteras de grano, lo cual ocasiona la formación de partículas más finas y una distribución mas uniforme de ellas en la aleación. Estas partículas más finas hacen a la aleación más resistente y más dúctil, a través de un endurecimiento por dispersión (6-9).

El objetivo principal del presente trabajo, es investigar las propiedades mecánicas y microestructurales de tres diferentes soldaduras libres de plomo Sn-Bi-Ag, Sn-Bi-Ag-Nd y Sn-Bi-Ag-Pr. El efecto del Nd y Pr fue discutido basado sobre los resultados experimentales.

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

### Materiales

Se utilizaron tres aleaciones diferentes de soldadura libre de plomo en el experimento, Sn-3.33Ag-4.83Bi, Sn-3.33Ag-4.83Bi-XNd y Sn-3.33Ag-4.83Bi-XPr.

Los elementos primarios utilizados para la elaboración de las aleaciones fueron pequeños lingotes de estaño con una pureza de 99.95%, al igual que el bismuto, el polvo de la plata utilizada presentaba un tamaño de malla 100 y las tierras raras una pureza del 99.95%. La composición de las aleaciones de las soldaduras libres de plomo se muestra en la tabla 1. Se utilizo una mezcla de sales fundidas para la elaboración de las aleaciones de las soldaduras, para evitar la oxidación de

las mismas, se utilizaron KCl y NaCl en una concentración eutéctica, alcanzando este punto a una temperatura de 657°C, esto se llevo a cabo en un crisol de alumina. Una vez fundidas las sales se agregaron los lingotes de estaño y bismuto, haciendo una aleación primaria, posteriormente se agregaron los polvos de plata a dicha aleación, para después elevar la temperatura a 740°C por un tiempo de 30min, por ultimo se introducen las tierras raras al metal fundido constituido por estaño, bismuto y plata, manteniéndose la temperatura de 720°C por una hora, una vez concluido este tiempo por diferencia de densidad de las sales y de los metales fundidos de la aleación se separan las sales, y se retiran para después colar la aleación en una lingotera de acero, con una forma cilíndrica, dando como producto final un tocho de aproximadamente 40mm de diámetro por 40mm de altura, el tocho se sometió a un proceso de extrusión, con el objetivo de obtener una varilla (diámetro 6mm) que servirá para la preparación de las probetas de tensión.

### **Ensayos**

Se maquinaron probetas para la realización de ensayos de tensión, de la forma de hueso de perro, con las siguientes dimensiones (mm), figura 1.

Las microestructuras de todas las aleaciones fueron observadas, utilizando microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica de barrido (MEB).

Para la observación de las microestructuras, las aleaciones se prepararon metalográficamente, utilizando lijas con un tamaño de grano de 180 hasta 1200 en la etapa de desbaste, posteriormente se pulieron con alumina de 0.3µm, se utilizó una solución de agua destilada, ácido clorhídrico y cloruro de hierro como reactivo químico de ataque para revelar la microestructura de las aleaciones. La técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB) se empleó para identificar la forma y composición química (EDS) de las diferentes fases que se pudieran formar por la adición de las tierras raras.

## **RESULTADOS Y DISCUSION**

### **Resistencia a la tensión**

La figura 2, muestra el comportamiento del esfuerzo máximo de las soldaduras libres de plomo, comparadas con el valor que presenta la soldadura tradicional Pb-Sn (52 MPa), esta última presenta un valor mucho más bajo que las soldaduras libres de plomo. Para el caso de las soldaduras libres de plomo, la aleación Sn-Ag-Bi, es la que muestra el valor más bajo de esfuerzo máximo (90.1 MPa), pero aun así esta por arriba del valor de la soldadura de plomo-estaño. Al adicionar tierras raras como el Neodimio y Praseodimio a la aleación Sn-Ag-Bi, se genera un aumento en la resistencia máxima a la tensión de 97.2 MPa y 113.8 MPa respectivamente. La diferencia entre la resistencia de la aleación Sn-Ag-Bi cuando se le adiciona Neodimio, comparada con la misma aleación cuando se le adiciona Praseodimio es de un 26.4% mayor.

Sin embargo la diferencia es más notable si se compara la resistencia a la tensión de estas aleaciones, con la soldadura tradicional de Pb-Sn (52 MPa).

La figura 3, muestra el esfuerzo de cedencia para las soldaduras libres de plomo Sn-Ag-Bi con y sin tierras raras, y la tradicional de Pb-Sn (40.8 MPa). El comportamiento de la curva del esfuerzo de cedencia es muy similar al de la resistencia máxima a la tensión, en este caso las soldaduras libres de plomo, presentan valores más altos del esfuerzo de cedencia, en comparación con la aleación de Pb-Sn. Al adicionar tierras raras como el Neodimio y Praseodimio a la aleación Sn-Ag-Bi, se genera un aumento en el esfuerzo de cedencia de 67.5 MPa y 81.87 MPa respectivamente. Entre las aleaciones Sn-Ag-Bi (65.9 MPa) y la Sn-Ag-Bi-Nd, no se observan cambios significativos en esta propiedad (67.5 MPa), sin embargo la aleación que contiene Praseodimio, el esfuerzo se incrementa considerablemente hasta 81.8MPa.

### **Microestructura**

Las imágenes obtenidas por microscopía óptica, tomadas en la microestructura de las soldaduras libres de plomo, son mostradas en las figuras 5, 6 y 7, la figura 5, corresponde a la aleación Sn-Ag-Bi, donde se aprecian fases ricas en estaño, no hay una disolución completa de este metal en la matriz de la soldadura. Para el caso de las aleaciones con adición de tierras raras, estas presentan una microestructura mas fina y homogénea, haciéndose más notable en la microestructura que corresponde a la aleación Sn-Ag-Bi-Pr, es decir las tierras raras (Nd y Pr) refinan la estructura cristalina de las soldaduras libres de plomo.

A través de microscopía electrónica de barrido (MEB) y Espectroscopia de dispersión de Rayos-X (EDS) se obtuvieron las micrografías y los espectros correspondientes a las zonas analizadas, de las soldaduras libres de plomo. La figura 8, muestra la micrografía de la aleación Sn-Ag-Bi, donde los compuestos intermetálicos de  $Ag_3Sn$  tienden a formarse en los límites de grano, de acuerdo a los análisis por EDS, dichos precipitados presenta una composición química de estaño (10.66% en peso) y plata (1.89% en peso), esto mismo ocurre con las soldaduras libres de plomo que contienen tierras raras (Nd y Pr).

Los intermetálicos de  $Ag_3Sn$  tienden a formarse en los límites de grano (figura 9), también se identificó a las tierras raras en los límites de grano, como se puede observar en las microestructuras de las aleaciones con neodimio y praseodimio en las cuales tiende a refinarse la microestructura. Este efecto se aprecia más cuando la soldadura contiene praseodimio en la matriz (figura 10).

En la figura 11 se muestran los espectros obtenidos mediante EDS, de la composición química de los precipitados localizados en los límites de grano de las aleaciones Sn-Ag-Bi-Nd, y Sn-Ag-Bi-Pr. Estos precipitados finamente dispersos en la matriz de las aleaciones, y en los límites de grano, son los responsables de mejorar las propiedades mecánicas de las aleaciones Sn-Ag-Bi-Nd, y Sn-Ag-Bi-Pr.

## CONCLUSIONES

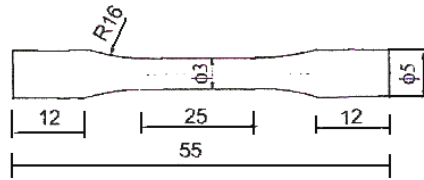
- La adición de Pr en la aleación estaño-plata-bismuto aumento su resistencia a la tensión hasta 113.8 Mpa.
- La adición de Nd aumento su resistencia a 97.2 MPa.
- El esfuerzo de cedencia ó limite elástico de la aleación con praseodimio aumento hasta 81.8 MPa, mientras que con la adición de Neodimio aumento hasta 67.5 MPa.
- Los precipitados intergranulares formados con la adición de neodimio y praseodimio, son los responsables de mejorar la resistencia mecánica de las aleaciones Sn-Ag-Bi-Nd y Sn-Ag-Bi-Pr.

## AGRADECIMIENTOS

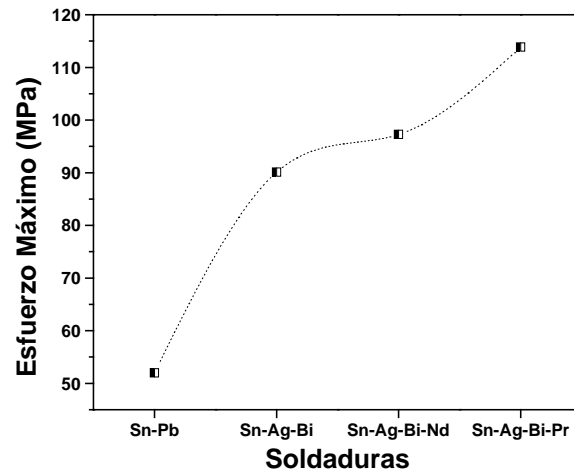
Se agradece al CONACYT y al CIMAV. S.C. por el apoyo recibido a través del proyecto N° 67648

## REFERENCIAS

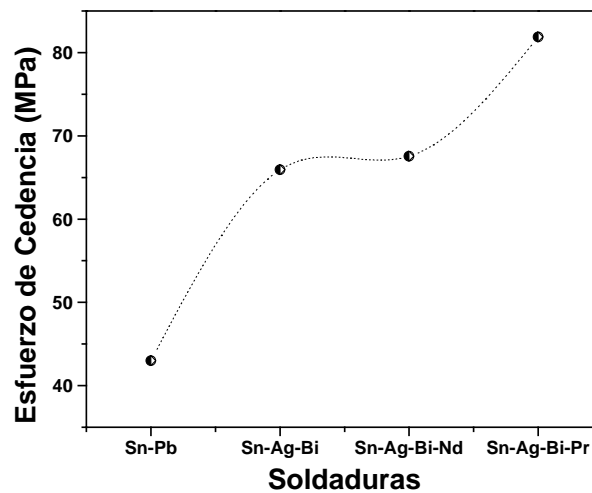
- (1) Kil-Won Moon, William J. Boettinger and Ursula R. Kattner. *Electron Mater.* 30 (2001) 45-52.
- (2) W. Winterbottom, *JOE* 45-5, 20 (1993).
- (3) Lead-free solder Project final Report, NCMS Report 0401RE96 (Ann Arbor, MI: National Center for Manufacturing Sciences, Aug. 1997).
- (4) Fay Hua, Zequn Mei, and Judy Glazer, *IEEE Electron Compon, and Technol. Conf.* (Piscataway, NJ: IEEE, 1997), pp. 277-283.
- (5) J. Glazer, *Int. Mater. Rev.* 40, 65 (1995).
- (6) C.M.L. Wu, D.Q. Yu, C.M.T. Law, L. Wang, The properties of Sn-9Zn lead-free solder alloys doped with trace rare earth elements, *J. Electron. Mater.* 31 (9) (2002) 921-927.
- (7) Zhidong Xia, Zhigang Chen, Yaowu Shi, Nan Mu, and Na 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, p.564-567.
- (8) 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, p. 235-243
- (9) Bo Li, Yaowu Shi, Yongping Lei, Fu Guo, Zhidong Xhia, and Bin Zong, "Effect of rare Earth Element Addition on the Microstructure of Sn-Ag-Cu Solder Joint", *Journal of Electronic materials*, Vol. 34, N° 3, 2005, p.217-224.



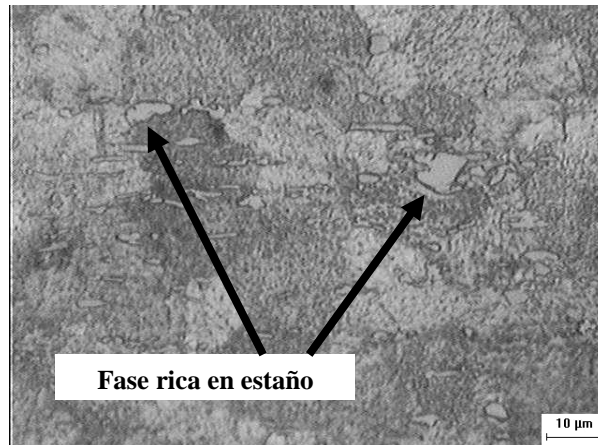
**Figura 1.** Esquema de las probetas de tensión.



**Figura 2.** Valores de esfuerzo máximo de las soldaduras libres de plomo, comparado con la aleación eutéctica Pb-Sn.



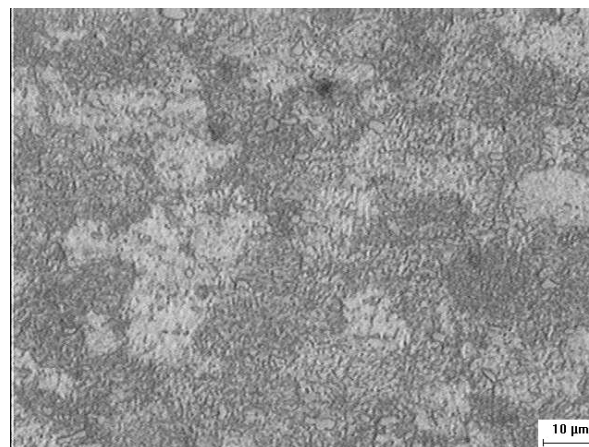
**Figura 3.** Esfuerzo de cedencia de las soldaduras libres de plomo, comparado con la aleación eutéctica Pb-Sn.



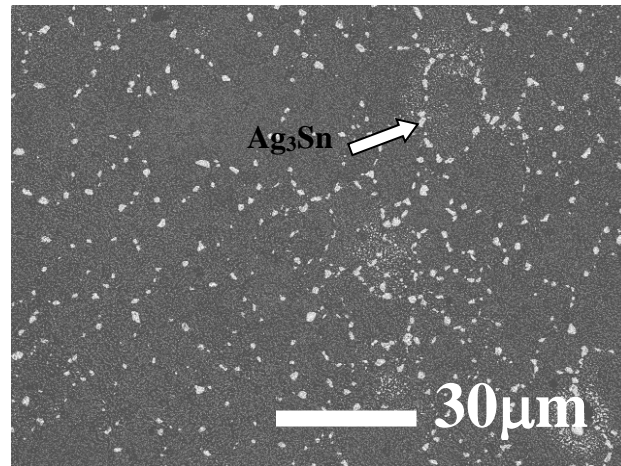
**Figura 5.** Microestructura de la aleación Sn-Ag-Bi, 500X.



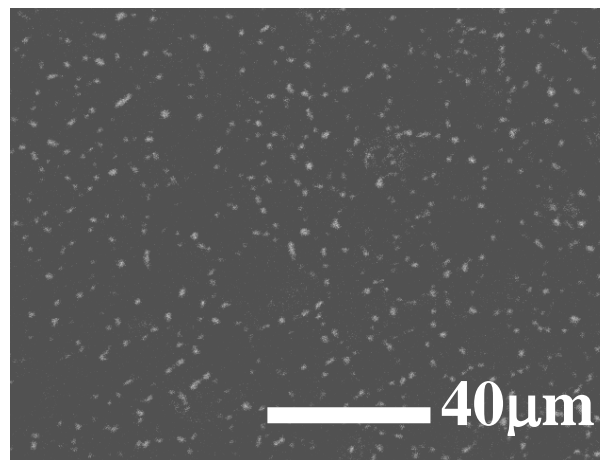
**Figura 6.** Microestructura de la aleación Sn-Ag-Bi-Nd, 500X.



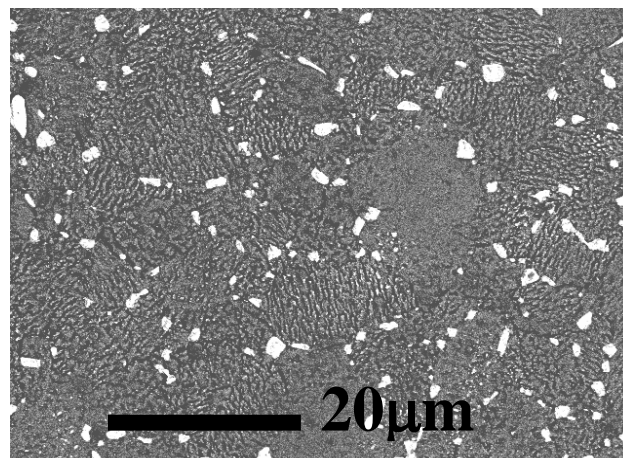
**Figura 7.** Microestructura de la aleación Sn-Ag-Bi-Pr, 500X.



**Figura 8.** Microestructura de la aleación Sn-Ag-Bi, indicando la fase de Ag<sub>3</sub>Sn.

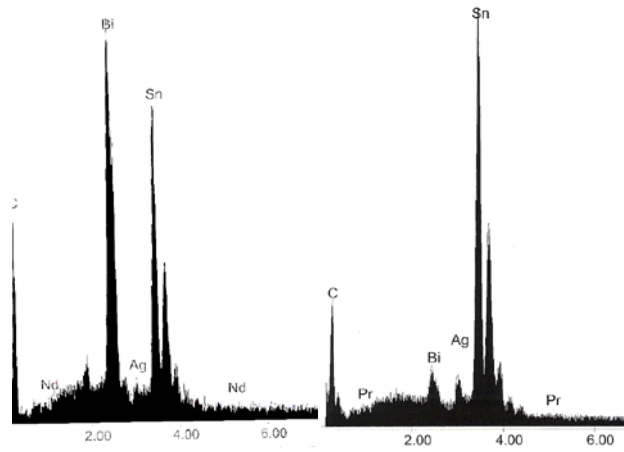


**Figura 9.** Micrografía de la aleación Sn-Ag-Bi-Nd



**Figura 10.** Micrografía de la aleación Sn-Ag-Bi-Pr





**Figura 11.** Elementos detectados por EDS en los precipitados intergranulares de las aleaciones Sn-Ag-Bi-Nd y Sn-Bi-Ag-Pr

**Tabla 1.** Composición química de las soldaduras libres de plomo utilizadas.

Soldadura	Composición (%)				
	Sn	Bi	Ag	Nd	Pr
Sn-Ag-Bi	91.8	4.83	3.3	0	0
	4		3		
Sn-3.33Ag-4.83Bi-XNd	91.7	4.83	3.3	0.1	0
	4		3		
Sn-3.33Ag-4.83Bi-XPr	91.7	4.83	3.3	0	0.1
	4		3		