

## PROPIEDADES FISICAS Y MECANICAS DE SOLDADURAS LIBRES DE PLOMO MODIFICADAS CON TIERRAS RARAS

Miguel. A. Neri-Flores <sup>1\*</sup>, Alberto Martinez-Villafañe <sup>1</sup>, Caleb Carreño-Gallardo <sup>1</sup>

- ✓ Este artículo forma parte del “Volumen Suplemento” **S1** de la *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM)*. Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso “X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)” celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del X IBEROMET, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La RLMM no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las “Instrucciones para Autores” establecidas por la RLMM para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del X IBEROMET.



## PROPIEDADES FISICAS Y MECANICAS DE SOLDADURAS LIBRES DE PLOMO MODIFICADAS CON TIERRAS RARAS

Miguel. A. Neri-Flores<sup>1\*</sup>, Alberto Martinez-Villafañe<sup>1</sup>, Caleb Carreño-Gallardo<sup>1</sup>

1: Dpto. de Física de Materiales, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., Miguel de Cervantes # 120  
Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua, México, C.P. 31109

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

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET  
Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008  
Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 29-Jul-2009  
Disponibile en: [www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html](http://www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html)

---

### Resumen

En el presente trabajo 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 del contacto entre la soldadura y el sustrato de cobre donde se aplicó esta última, utilizando dos diferentes tipos de fundentes del tipo RMA, con mayor actividad química que los utilizados en la soldadura de plomo-estaño eutéctica.

También 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), y 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 resistencia a la tensión. 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 en la resistividad eléctrica.

**Palabras Claves:** Soldaduras libres de plomo, tierras raras, propiedades físicas, propiedades mecánicas.

### Abstract

The present work investigate the effect of rare earth additions (Nd and Pr) on the physical and mechanical properties of the Sn-Ag-Bi alloy, specially the wettability of the evaluated solders trough the contact angle measurements, between copper substrate and applied solder, using two different kind of fluxes type RMA, having a greater chemical activity, compared with the fluxes used on tin-lead eutectic solders.

Also were determined the melting points of the alloys with and without rare earth additions, using Differential Scanning Calorimetric technique (DSC). The Electrical Resistivity of these alloys was determined using the procedure described on ASTM B 193 standard. It was investigated the effect of the rare earth additions on Sn-Ag-Bi alloys on the Ultimate tensile strength (UTS). Pr additions on the Sn-Ag-Bi alloy increase the UTS up to 113 MPa, on the other hand Nd additions increase the UTS up to 97 MPa. Rare earth additions on the Sn-Ag-Bi alloy don't have a significant effect on the melting point and electrical resistivity.

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

---

### 1. INTRODUCCION

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 eutectica 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 esta constituida por muchos límites de grano con diferentes energías superficiales [13].

El bismuto a menudo es añadido al estaño con plata para asegurar una buena humectabilidad y punto de fusión. El bismuto se disuelve en el estaño para formar el estaño  $\beta$  el cual tiene una estructura cúbica centrada en el cuerpo. Las tierras raras han sido llamadas las vitaminas de los metales, lo cual significa que con la adición de una pequeña cantidad de los elementos de tierras raras, se pueden mejorar significativamente las propiedades de los metales [14].

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 [15].

En el presente trabajo se adicionaron pequeñas cantidades de tierras raras a una aleación de Sn-Ag-Bi, para 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.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 Materiales

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 alumina, 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 extruirán para formar barras de 6 mm de diámetro.

### 2.1 Ensayos

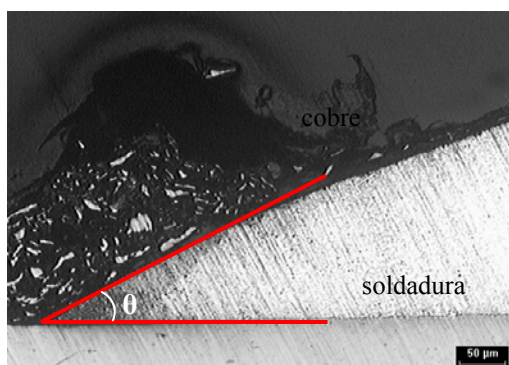
Para la determinación del punto de fusión se utilizó la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) con un equipo marca TA instruments modelo 2920, y una muestra de 48 mg de peso. El rango de temperatura de prueba fue de 30 a 280 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C / min en una atmósfera 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 Hewlett 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 (Figura 1). 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.

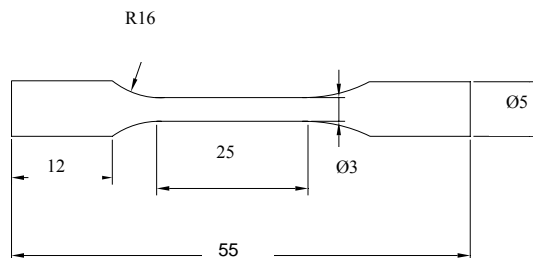
A partir de las barras extruidas se obtuvieron muestras para analizarlas metalográficamente por medio de microscopía óptica. Primeramente se pulieron las muestras para después atacarlas con un reactivo a base de agua destilada, ácido clorhídrico y cloruro de hierro, para observar su microestructura. La forma y distribución de los

compuestos intermetálicos con y sin las adiciones de tierras raras, fueron estudiadas mediante microscopía óptica.



**Figura 1.** Angulo de contacto formado entre la soldadura y el sustrato de cobre.

En la figura 2 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 maquina Universal Marca INSTRON modelo 4469, a una velocidad de cabezal de 12 mm/min.



**Figura 2.** Dimensiones de la probeta de tensión en milímetros.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSION

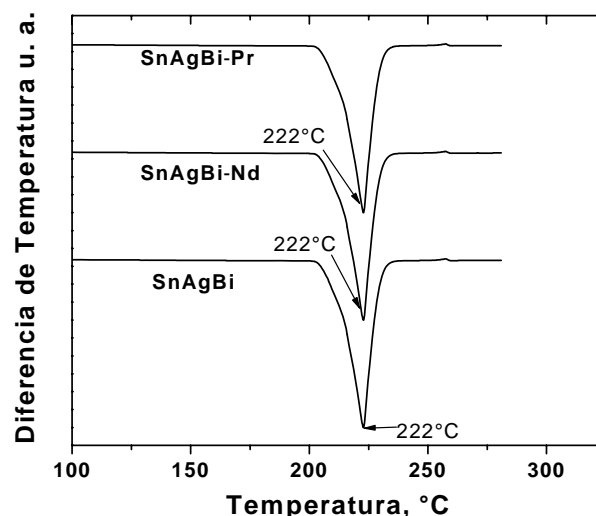
En la tabla 1 se muestra la composición química nominal de las soldaduras Sn-Ag-Bi ensayadas.

**Tabla 1.** Composición química nominal de las soldaduras 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

En cuanto al punto de fusión de la aleación Sn-Ag-Bi este no se vio 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 3 correspondiente a las 3 aleaciones ensayadas.



**Figura 3.** Curva DSC de las aleaciones Sn-Ag-Bi, Sn-Ag-Bi-Nd, y Sn-Ag-Bi-Pr.

En la tabla 2 se muestran los valores obtenidos de las temperaturas de solidus y de liquidus para las 3 aleaciones analizadas, los cuales son muy parecidos.

**Tabla 2.** Valores obtenidos de las temperaturas de solidus y liquidus en las aleaciones analizadas.

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

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

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 4 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 4 se muestran los valores de los ángulos de contacto obtenidos con los 2 tipos de fundentes utilizados.

**Tabla 3.** Valores obtenidos de resistividad eléctrica en las aleaciones analizadas

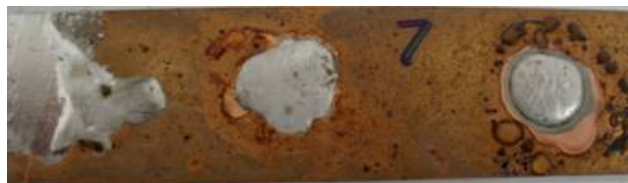
Aleación	Resistividad Eléctrica (Ω-cm)
Sn-Ag-Bi	15.20 x 10 <sup>6</sup>
Sn-Ag-Bi + Nd	15.10 x 10 <sup>6</sup>
Sn-Ag-Bi + Pr	14.90 x 10 <sup>6</sup>



Soldadura de Sn-Bi-Ag



Soldadura de Sn-Bi-Ag + Nd



Soldadura de Sn-Bi-Ag + Pr

**Figura 4.** Muestras de las 3 aleaciones ensayadas

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 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.

**Tabla 4.** Valores obtenidos de los ángulos de contacto

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 5** Valores obtenidos en las pruebas de resistencia a la tensión en las 3 aleaciones ensayadas.

Aleación	Resistencia máxima a la tensión (MPa)	Límite Elástico (MPa)	% de deformación
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

#### 4. 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 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.

## 5. AGRADECIMIENTOS

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

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.

## 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [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, p. 235-243
- [2] P.T. Vianco, D. R. Frear, *JOM* 45 (1993) 14.
- [3] J. Glazer, *International Materials Reviews* vol. 40 N° 2 (1995) p.65-93.
- [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] C.M.L. Wu, D.Q. Yu, C.M.T. Law, L. Wang, "Properties of lead-free solder alloys with rare earth element additions", *Materials Science and Engineering*, R 44 (2004) p.p. 1-44.
- [15] Z. Xia, Z. Chen, Y. Shi, N. Mu, and N.