

Comportamiento de la Resistividad Eléctrica en las Aleaciones del sistema Pb-Sn Obtenidas por Aleado Mecánico por Compactación Múltiple Cerrada

Hugo Rojas Chávez^a, David Jaramillo Vigueras

Centro de Investigación e Innovación Tecnológica - IPN

Cerrada CECATI s/n, C.P. 02250 México D.F.

(Recibido: 28 de septiembre de 2007; Aceptado: 14 de enero de 2008)

La resistividad eléctrica (ρ_T) de los solderings depende de su composición química, los obtenidos por proceso convencional (fusión-extrusión) requieren de tratamientos térmicos de envejecido o variar la composición química para incrementar la ρ_T . Con la técnica de Aleado Mecánico por Compactación Múltiple Cerrada (AM-CMC) sólo es necesario variar los ciclos de compactación (cc) para incrementar la resistividad eléctrica del soldering de composición química constante.

Palabras clave: Resistividad eléctrica, Composición química constante, Soldering.

Mechanical alloys of 40Pb-60Sn (eutectic) and 34Pb-65Sn-1Zn (ternary) were produced through multiple closed die compaction. Differential thermal analysis (DTA) revealed melting temperatures of studied materials. A eutectic like behavior, during melting, was observed in the mechanical alloys formed, even for the first compaction cycle (cc). Electrical resistivity measurements (ρ_T) were carried out on eutectic, ternary and commercial soldering. For the eutectic MA, an increase in the electrical resistivity of 54% was observed, when compared to commercial soldering. For the ternary alloy such increase was 69%.

Keywords: Electrical resistivity, Multiple closed die compaction, Soldering.

1. Introducción

El plomo combinado con estaño forma aleaciones de bajo punto de fusión que son ampliamente utilizadas como solderings en conexiones electrónicas, debido a su combinación única de propiedades eléctricas, químicas, físicas, térmicas y mecánicas [1-2]. Los solderings facilitan la unión de partes electrónicas sin causar daño por calor y proporcionan una unión rápida en circuitos impresos. Las principales aleaciones para solderings son del sistema Pb-Sn [1], tienen un punto eutéctico (61.9% Sn) a una temperatura de 183 °C y su resistividad eléctrica (ρ_T) \approx 15 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$. Las impurezas, trabajo en frío y la segregación de los elementos afectan el diseño de las aleaciones y otras de sus principales propiedades [3-6]. La resistividad eléctrica, ρ_T , de una aleación es aproximadamente la suma de dos términos de acuerdo con la regla de Matthiessen

$$\rho_T = \rho_t(T) + \rho_r \quad (1)$$

Un componente térmico $\rho_t(T)$, y otro residual ρ_r [7-8]. Conforme aumenta la temperatura incrementa la resistividad eléctrica, $\rho_t(T)$. La componente residual es casi independiente de la temperatura y es significativa sólo a temperatura ambiente o bajas temperaturas, ρ_r es afectada por la dispersión de los electrones debidas a las impurezas e imperfecciones, también es influenciada por cambios en la distribución de los átomos en solución así como por su concentración y por el trabajo enfrío [7].

El Aleado Mecánico (AM) es un proceso que involucra una amplísima cantidad de deformación plástica, fractura y soldadura en frío de los componentes sólidos [9]. El

refinamiento extremo del grano es una de las características más importantes del AM. Un método alternativo cuyo propósito es mejorar el control del AM es la Compactación Múltiple Cerrada (CMC) [10] esta técnica tiene las ventajas de evitar la contaminación de las aleaciones, evita la formación de gradientes de composición química y no presenta porosidad.

2. Experimentación

Se estudiaron los sistemas Pb-Sn y Pb-Sn-Zn para la obtención de las muestras por AM-CMC. Las composiciones en porcentaje en peso fueron 40Pb-60Sn (composición eutéctica) y 34Pb-65Sn-1Zn. Se utilizaron Pb (99.9% +) y Sn (99.58% +) en forma de lingotes, y Zn (99.99% +) en polvo (0.436 μm).

2.1. Preparación de las muestras

El Pb y Sn se laminaron y troquelaron hasta obtener láminas con los espesores requeridos, manteniendo constantes las dimensiones de largo y ancho, 14 x 6 mm. El espesor inicial de las láminas se determinó a partir de las dimensiones de las láminas, las densidades de los elementos, y las composiciones químicas específicas, para satisfacer el balance químico deseado en la aleación, en el caso del Zn se obtuvo el peso según la muestra, tabla 1.

^ahrojasc@ipn.mx

Tabla 1. Espesor calculado de las láminas empleadas en las muestras.

Sistema	Espesor Pb (mm)	Espesor Sn (mm)	Peso Zn (g)
40Pb-60Sn	0.5	1.26	-
34Pb-65Sn- Zn	0.5	1.48	0.0280

2.2. Compactación múltiple cerrada

La compactación de las muestras se realizó a temperatura ambiente en una prensa hidráulica Daniels Stroud, se aplicó una carga de 5.0 MPa. El procedimiento para la obtención de las muestras consistió en aplicar diferentes cc, los cuales consisten en:

- Se inició con un sándwich de 10 pares de láminas alternadas del sistema a compactar y se le aplicó la carga establecida. Para la aleación ternaria, el Zn quedó homogéneo entre las láminas de Pb y Sn.
- Posteriormente la muestra se cortó transversalmente en dos partes simétricas y se apilaron para repetir la operación, observando que las láminas permanecieran siempre alternadas. Es importante resaltar que en los primeros cc las láminas presentaron poca adhesión.

La rebaba obtenida de los cortes se utilizó para el análisis térmico de las muestras a diferentes cc.

2.3. Caracterización de las muestras

Para corroborar y establecer las temperaturas de fusión (T_f), se realizó Análisis Térmico Diferencial (ATD) en un calorímetro diferencial de barrido SETARAM DSC92. Las muestras obtenidas por AM-CMC, eutéctica y ternaria, así como la comercial se calentaron a 300 °C con la finalidad de asegurar la fusión completa, posteriormente se enfriaron a temperatura ambiente. Se empleo Ar como atmósfera y la velocidad de calentamiento fue 10 °C / min. La cantidad de muestra se mantuvo constante, 4mg.

La medición de la resistencia eléctrica, R, para las muestras a diferentes cc se realizó en un electrómetro de alta resistencia (Keithley 6517A). Con los valores de R y de acuerdo con la ecuación (2), se obtuvo la resistividad eléctrica de las muestras a diferentes cc [7-8]:

$$\rho_T = \frac{RA}{l} \quad (2)$$

donde R; es la resistencia, A; el área transversal y l la longitud de la muestra.

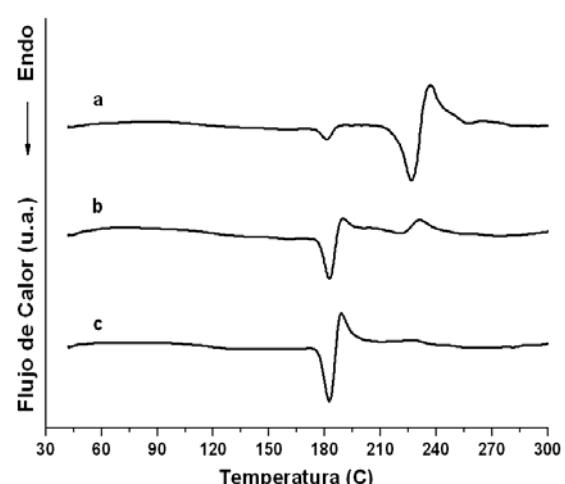


Figura 1. Curvas de calentamiento de ATD correspondientes para la muestra 40Pb-60Sn: a) 1cc, b) 6cc y c) 9cc. Velocidad de calentamiento 10 C min⁻¹

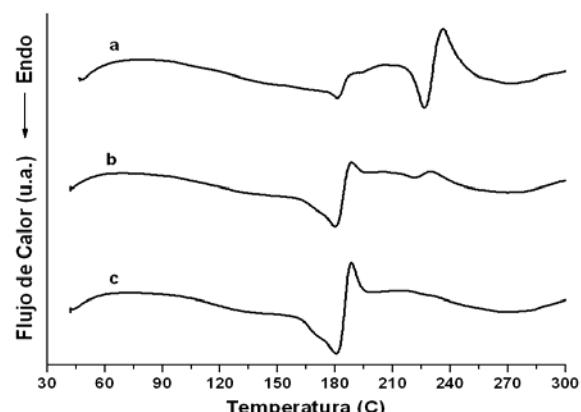


Figura 2. Curvas de calentamiento de ATD correspondientes para la muestra 34Pb-65Sn-1Zn: a) 1cc, b) 6cc y c) 9cc. Velocidad de calentamiento 10 C min⁻¹

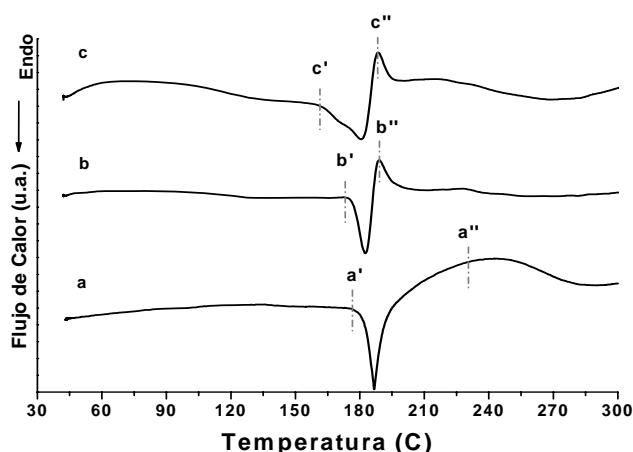


Figura 3. Curvas de calentamiento de ATD correspondientes para la muestra: a) Comercial, b) 40Pb-60Sn y c) 34Pb-65Sn-1Zn. b) y c) a 9cc. Velocidad de calentamiento 10 C min⁻¹

3. Resultados y discusión

3.1. Análisis Térmico Diferencial

El estudio térmico se realizó por ATD. La figura 1 muestra las curvas de calentamiento de ATD para la muestra eutéctica: a) 1cc, b) 6cc y c) 9cc. La muestra obtenida por AM-CMC con 1cc presenta dos picos endotérmicos a 181.19 °C y 226.93 °C, temperaturas que se asocian con la temperatura eutéctica (T_E) y con la T_f del Sn. Con un 1cc las láminas de Pb y Sn, pese a no tener buena adhesión es suficiente para generar puntos de contacto con comportamiento eutéctico, posteriormente funde el Sn y al estar en mayor contenido moja al Pb y propicia su fusión. Conforme aumentan los cc hay más puntos (intercaras Pb-Sn) con comportamiento eutéctico, por ello el pico de comportamiento eutéctico comienza a crecer, y la cantidad el Pb se agota para satisfacer la composición eutéctica, en cambio el pico de Sn restante va disminuyendo cada vez más. Finalmente a partir de 9cc desaparece el pico de fusión del Sn y se observa un solo pico a 182.65 °C, temperatura que corresponde con la T_E del diagrama de equilibrio del sistema Pb-Sn, comportamiento cien porciento eutéctico.

En la figura 2, se muestran las curvas de calentamiento de ATD para el sistema 34Pb-65Sn-1Zn. La curva 1cc presenta sólo dos picos endotérmicos en 180.32 °C y 226.30 °C, temperaturas que se asocian a la T_E y la T_f del Sn. El pico de Zn desde 1cc no aparece, debido a que por mojabilidad de la mezcla eutéctica se funde con el Sn y Pb remanentes. En la medida que aumentan los cc hay más intercaras Pb-Sn que tienen comportamiento eutéctico, como el Pb está en menor cantidad se agota en la fusión de la reacción eutéctica quedando Sn sin reaccionar, por ello se observa que el pico que presenta comportamiento eutéctico comienza a crecer. Al igual que en la aleación eutéctica en 9cc desaparece por completo el pico más pequeño (Sn), a partir de este ciclo sólo aparece un pico a 180 °C.

En la figura 3, se aprecian las curvas de calentamiento del soldering comercial, muestra eutéctica (9cc) y ternaria (9cc) cuyas T_f son: 187, 182.65 y 180 °C respectivamente. De acuerdo con el diagrama de fases del sistema Pb-Sn @ $T_E = 183$ °C. Por consiguiente, podemos mencionar que las impurezas presentes en la composición química del soldering comercial afectan la T_f hasta en 4 °C. En las curvas de calentamiento de la figura 3, la diferencia entre la T_f final (a'', b'' y c'') y la T_f inicial (a', b' y c') determina el intervalo pastoso de las muestras (ΔT). Los ΔT de las aleaciones: eutéctica, ternaria y comercial fueron 13, 17 y 19 respectivamente, esto indica que las partes o componentes que se sueldan con el soldering comercial requieren un mayor tiempo de exposición, por ello se hacen más propensas al daño por calor [11].

Tabla 2. Resistividad eléctrica de los elementos puros [6].

Elemento	ρ ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)
Pb	21
Sn	11
Zn	5.92

Tabla 3. Resistividad eléctrica de las muestras comerciales, calculada según la ecuación (3).

Sistema	ρ ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)
40Pb-60Sn	15
34Pb-65Sn-1Zn	14.3492

3.2. Resistividad Eléctrica

El comportamiento de ρ_T de las aleaciones se describe por la regla de Matthiessen, de acuerdo con la ecuación (1), y la parte residual de una aleación se puede determinar a partir de la siguiente expresión [8]:

$$\rho_r = \rho_A X_A + \rho_B X_B \quad (3)$$

donde, ρ_A y ρ_B son las resistividades eléctricas de las fases A y B, y X_A y X_B son las fracciones volumétricas de las fases A y B. A partir de los datos de la tabla 2 y la ecuación (3) se determinaron las resistividades eléctricas teóricas para las aleaciones 40Pb-60Sn y 34Pb-65Sn-1Zn, tal y como se muestra en la tabla 3.

La figura 4, muestra el comportamiento de los resultados obtenidos en resistividad eléctrica para la aleación eutéctica. Como se aprecia ρ_T para la aleación (comercial) obtenida por el proceso convencional está por debajo de los resultados obtenidos de las muestras obtenidas por AM-CMC. El valor teórico de ρ_T para la aleación 40Pb-60Sn también está por debajo de los resultados obtenidos por la técnica propuesta. El ligero incremento en ρ_T de la aleación comercial respecto al valor teórico se debe a la presencia de impurezas en la composición química. En las aleaciones obtenidas por la técnica propuesta, es evidente que en los primeros cc los valores tienden a los del Pb, debido al efecto combinado de la compactación y la presencia de las intercaras de Pb en ambos extremos del sándwich, conforme se incrementan los cc aumenta ρ_T y esto es debido a la forma y distribución de las fases en la aleación, el valor máximo de ρ_T se obtiene en 12cc.

En la figura 5 se aprecia el porcentaje de incremento en ρ_T de la técnica propuesta respecto al valor teórico (ecuación 3) de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_o} = \frac{\rho_{tec} - \rho_o}{\rho_o} \quad (4)$$

donde ρ_{tec} , es la resistividad eléctrica obtenida por la técnica propuesta y ρ_o , es la resistividad eléctrica teórica.

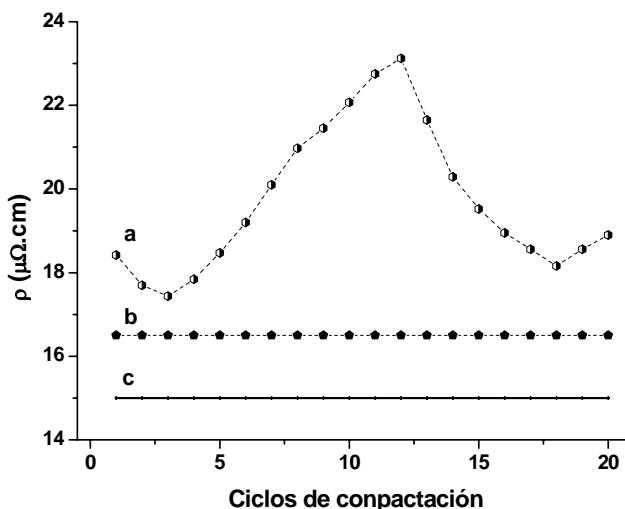


Figura 4. Comportamiento de la resistividad eléctrica: a) aleación binaria obtenida por la técnica propuesta, b) soldering comercial y c) valor teórico (ecuación 3).

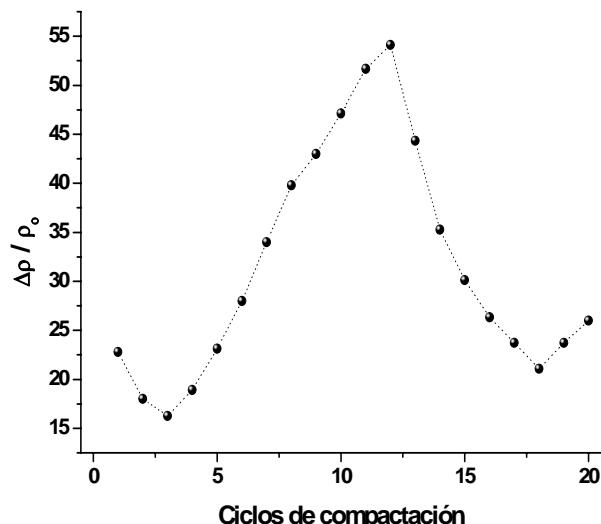


Figura 5. Incremento en la resistividad eléctrica para la aleación eutéctica obtenida por la técnica propuesta respecto a su valor teórico (ecuación 3).

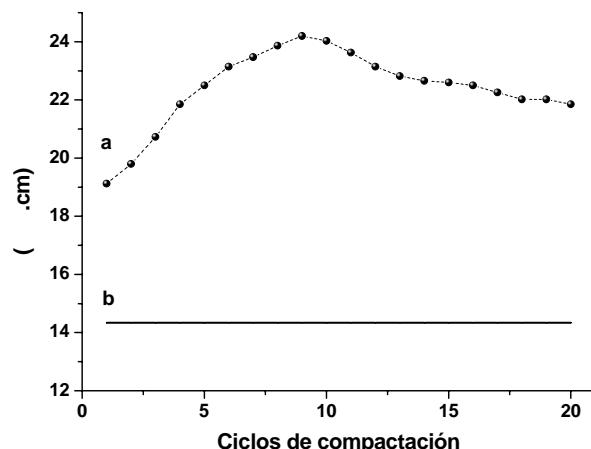


Figura 6. Comportamiento de la resistividad eléctrica: a) aleación ternaria obtenida por la técnica propuesta, b) valor teórico (ecuación 3).

Queda de manifiesto que existe un incremento (16% mínimo) en el valor obtenido en la resistividad eléctrica por la técnica propuesta hasta del 54%.

La figura 6, muestra los resultados de resistividad eléctrica para la aleación 34Pb-65Sn-1Zn. Se observa que ρ_T para la aleación obtenida por el proceso convencional [6] es el mismo que el obtenido por la ecuación (3) y están por debajo de los valores obtenidos por la técnica propuesta. De igual forma que en la aleación eutéctica, para los primeros cc el valor de ρ_T tiende al del plomo, posteriormente conforme se aumentan los cc incrementan los valores de ρ_T , el valor máximo se obtiene en 9cc. Para $cc > 9$ la ρ_T decrece ligeramente.

En la figura 7 se muestra el porcentaje de incremento en la resistividad eléctrica (ecuación 4) de la aleación 34Pb-65Sn-1Zn obtenida por la técnica propuesta respecto al valor teórico (ecuación 3) y al del proceso convencional [6]. El incremento máximo se alcanza en 9cc y es del 69%, para $cc > 9$ el incremento es superior al 50%. Es precisamente en estos incrementos en la resistividad eléctrica en donde se aprecia el papel que juega la distribución y forma de las fases y sobre todo la adición del Zn (1% en peso) así como la técnica propuesta.

4. Conclusiones

En este estudio mostramos que la técnica de aleado mecánico por compactación múltiple cerrada puede ser utilizada para obtener los solderings 40Pb-60Sn y 34Pb-65Sn-1Zn, para ambos solderings se determinó por ATD que a partir de 9cc se tiene un comportamiento en fusión similar al de los solderings obtenidos por el proceso convencional.

Ambos solderings presentan comportamiento eutéctico desde 1cc y dicho comportamiento es más definido en 9cc.

Los solderings obtenidos por la técnica propuesta son menos propensos a causar daño por calor, debido a que presentan un intervalo pastoso más pequeño respecto al del soldering comercial.

Los incrementos de resistividad eléctrica son del 54% para la aleación eutéctica y 69% para la ternaria, ambas respecto de sus valores teóricos. Estos incrementos se deben a la evolución en morfología y distribución de las fases en la microestructura, así como de la técnica propuesta y en el caso de la aleación ternaria a la adición del Zn.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México (CONACyT) y al Programa Institucional de Formación de Investigadores (PIFI) del IPN.

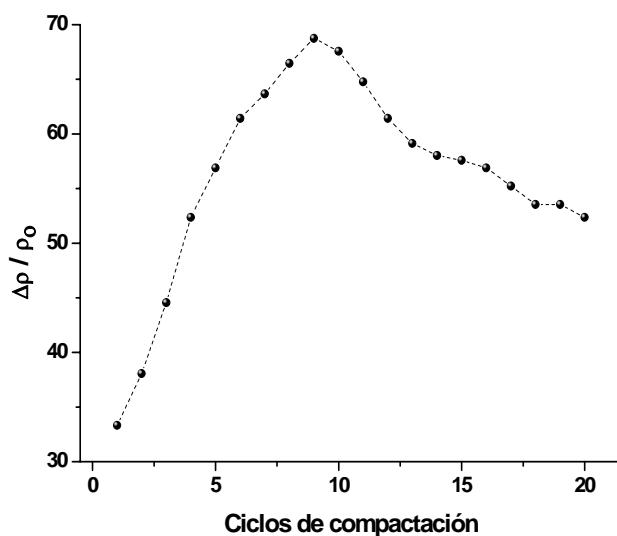


Figura 7. Incremento en la resistividad eléctrica para la aleación ternaria obtenida por la técnica propuesta respecto a su valor teórico (ecuación 3).

Apéndice

En el presente trabajo se utilizó el término **soldering** para precisar un tipo de unión específica, ya que este tipo de aleación no está bien delimitada entre soldadura blanda y soldadura dura. De acuerdo con la Sociedad Americana de Soldadura (AWS por sus siglas en inglés) la define como: la unión por medio de un metal que funde por debajo de 427 °C.

Referencias

- [1] B. Barry and Thwaites C. J., Tin and its Alloys and Compounds, (Ellis Howood, Great Britain, 1983).
- [2] W. J. Patton, Ciencia y técnica de las Soldaduras, (Urmo S.A., España, 1975).
- [3] M. John M., et al., Metallurgical and Materials Transactions A **29**, 843 (1998).
- [4] S.N. Tewari and R. Shah, Metallurgical and Materials Transactions A **27**, 1353 (1996).
- [5] M. T. McCormack et al., JOM **48**, 54 (1996).
- [6] A. A. El-Daly, et al., Materials Chemistry and Physics **78**, 73 (2003)
- [7] P. L. Rossiter, The electrical resistivity of metals and alloys, (Cambridge, USA, 2003)
- [8] M. Rose R, et al., Propiedades Electrónicas, (Limusa Wiley Vol. III, México, 1968)
- [9] Benjamin J. S., Scientific American **234**, 40 (1976).
- [10] Shingu et al., Materials Science Forum, **235**, 35 (1997).
- [11] D. Gupta, K. Vieregge et al., Acta mater. **47**, 5 (1999).