



Univesidad Nacional Autónoma
de México

Facultad de ingeniería

UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

"Caracterización microestructural, térmica
y mecánica de aleaciones
para soldadura libres de plomo"

TESIS

Que para obtener el grado:
INGENIERO MECÁNICO

Presenta

NAVARRO GÓMEZ
JOSÉ MANUEL

DIRECTOR DE TESIS:
DR. GABRIEL ÁNGEL LARA RODRÍGUEZ

MEXICO, D.F.

2011



Contenido

i.	Antecedentes	6
a.	Plomo en el mundo	6
ii.	Soldaduras	8
•	Objetivos	17
•	Objetivo general	17
•	Objetivos particulares	17
1.	Capítulo 1 Bases teóricas	18
1.1.	Sistema Sn-Pb	18
1.1.1.	Diagrama de fases Sn-Pb	18
1.1.2.	Compuestos intermetálicos de la soldadura Sn-Pb sobre un sustrato de Cu (Sn-Pb/Cu) 24	
1.1.3.	Ángulo de contacto del sistema Sn-Pb	26
1.2.	Sistema Sn-Zn	28
1.2.1.	Diagrama de Fases Sn-Zn	29
1.2.2.	Microestructura	30
1.2.3.	Sn-Zn sobre un sustrato de Cu (Sn-Zn/Cu)	30
1.3.	Elementos aleantes para la aleación Sn-9Zn-X	32
1.3.1.	Aluminio [Al]	32
1.3.2.	Plata [Ag]	34
1.3.3.	Cobre [Cu]	37
2.	Capítulo 2. Técnicas Experimentales	39
2.1.	Fundición	39
2.1.1.	Horno de fundición	39
2.1.1.1.	Hornos eléctricos	39
2.2.	Curvas de enfriamiento	41
2.3.	Dureza	43
2.4.	Caracterización microestructural	45
2.4.1.	Microscopía electrónica de barrido SEM	45
2.4.2.	Difracción de rayos X	47
2.5.	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	48
2.6.	Análisis termo gravimétrico (TGA)	49

2.7.	Características de humectación	49
3.	Capitulo 3 Experimentación	52
3.1.	Fundición	52
3.2.	Curvas de enfriamiento	52
3.3.	Dureza	53
3.4.	Microscopia electrónica de barrido (SEM) y Difracción de Rayos X (DRX)	54
3.5.	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	54
3.6.	TGA	55
3.7.	Ángulo de contacto	55
4.	Resultados y discusión	57
4.1.	Microestructura y difracción de rayos X	57
4.1.1.	Sn-9Zn.....	57
4.1.2.	Sn-9Zn-0.5Ag	58
4.1.3.	Sn-9Zn-0.5Al	59
4.1.4.	Sn-9Zn-0.5Cu	60
4.2.	Análisis Térmicos	61
4.2.1.	Curvas de enfriamiento	61
4.2.1.1.	Sn-9Zn.....	62
4.2.1.2.	Sn-9Zn-0.5Ag	63
4.2.1.3.	Sn-9Zn-0.5Cu	63
4.2.1.4.	Sn-9Zn-0.5Al	63
4.2.2.	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	64
4.2.3.	Tiempo local de solidificación (Pasty time)	68
4.2.1	Análisis termo gravimétrico (TGA)	70
4.3.	Propiedades físicas (dureza, ángulo de contacto e Interface)	72
4.3.1.	Dureza	72
4.3.2.	Ângulo de contacto e interface.....	73
5.	Conclusiones.....	78
	Anexo no.1 [36].....	79
	Anexo no.2 [26].....	84
	Anexo no.3 [27].....	85
	Bibliografía	87

Índice de figuras

Fig. 1 Esquema representativo de la contaminación en mantos acuíferos por Pb [3]	8
Fig. 2 Temperaturas de operación de las soldaduras blandas y duras [7]	9
Fig. 3 BGA [5]	10
Fig. 4 Diagrama de equilibrio Sn-Pb [8]	19
Fig. 5 Evolución microestructural de la composición 85Sn-15Pb [8]	19
Fig. 6 microestructura celular de la composición 85Sn-15P [9]	21
Fig. 7 Composición eutéctica 61.9Sn-38.1Pb [9]	21
Fig. 8 micrografía de aleación hipoeutéctica Sn-Pb [9]	23
Fig. 9 Diagrama de Fases Sn-Pb, línea amarilla composición eutéctica, línea azul composición hipoeutéctica [8]	23
Fig. 10 Diagrama de la unión de una pieza a unir por medio de soldadura a un sustrato.....	24
Fig. 11 Soldadura eutéctica Sn-Pb, crecimiento de la capa de intermetálicos para tiempos de: 5, 60, 300 y 900 [s] a una temperatura de 215 [C] [10]	25
Fig. 12 Distribución de las capas de intermetálicos para una soldadura eutéctica Sn-Pb, sobre un sustrato de Cu [11]	25
Fig. 13 Ángulo de contacto para: 100Pb, 5Sn95Pb, 10Sn90Pb, 40Sn60Pb, 63Sn37Pb, 80Sn20Pb y 100Sn [11]	27
Fig. 14 Grafica del ángulo de contacto Vs el contenido de Pb [11]	27
Fig. 15 Diagrama de fases Sn-Zn, línea amarilla composición eutéctica Sn-9Zn [8]	29
Fig. 16 Micrografía típica de Sn9Zn [13]	30
Fig. 17 Capa intermetálica para Sn9Zn a 200 [°C] durante 60 [s] [15]	31
Fig. 18 Sn9Zn con envejecimiento [15]	31
Fig. 19 Sn9Zn con un envejecimiento a 150 [°C] y un tiempo de 250 [hrs] donde se aprecia las capas de compuestos intermetálicos [15]	32
Fig. 20 Micrografía de la aleación Sn9Zn0.5Al donde se aprecian los precipitados de Al [16] ...	33
Fig. 21 Curva esfuerzo-deformación: Sn9Zn y Sn9Zn0.5 Ag [16]	34
Fig. 22 Micrografía de la aleaciones Sn-9Zn-xAg (x = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 wt. %) [17]	35
Fig. 23 Curva esfuerzo-deformación: Sn9Zn y Sn9Zn0.5Ag [13]	36
Fig. 24 micrografía para la aleación Sn-9Zn-0.5Cu [16]	37
Fig. 25 Diagrama esfuerzo-deformación: Sn9Zn y Sn9Zn0.5Cu [19]	38

Fig. 26 Morfología de Sn-9Zn-2Cu: a) distribución de compuesto intermetálicos, b) morfología de compuestos intermetálicos de Cu ₅ Zn ₈ y Cu ₆ Sn ₅ [19].....	38
Fig. 27 Horno de inducción [21]	40
Fig. 28 Esquema de una curva de enfriamiento típica de una aleación eutéctica.....	42
Fig. 29 Señales emitidas por una muestra debido a la incidencia de un haz de electrones.....	45
Fig. 30 Intensidad de los electrones retrodispersados debido al número atómico.....	46
Fig. 31 Ley de Bragg.....	47
Fig. 32 Ángulo de contacto y representación esquemática de las condiciones de equilibrio propuestas por la ecuación de Young-dupre	50
Fig. 33 Esquema del sistema montado para la obtención de las curvas de enfriamiento.....	53
Fig. 34 Disco de soldadura, sobre un sustrato de cobre, cubierto de flux soluble en agua.....	55
Fig. 35: a) Micrografía por SEM de la aleación Sn ₉ Zn donde se observan, la fase eutéctica Sn-Zn y agujas de la fase rica en Zn, b) Difractograma de la aleación Sn ₉ Zn donde se presentan los planos correspondientes a la fases observadas en la micrografía.....	57
Fig. 36: a) Micrografía por SEM de la aleación Sn ₉ Zn _{0.5} Ag que presenta la reacción de solidificación: Fase eutéctica Sn-Zn + fases dendríticas binarias Zn-Ag (gris oscuro), b) Difractograma perteneciente a la aleación Sn ₉ Zn _{0.5} Ag donde se corrobora la existencia de las fases Ag-Zn	58
Fig. 37: a) Micrografía presentada por SEM de La aleación Sn ₉ Zn _{0.5} Al donde se pueden observar zonas correspondientes a una fase eutéctica + zonas romboédricas de composición Al_6Zn_3Sn [13], b) Difractograma de la aleación microaleada con 0.5 Al, donde no se observa un ángulo de difracción correspondiente a la fase romboédrica	59
Fig. 38: a) Micrografía de SEM para la aleación microaleada con 0.5 Cu, donde se aprecia fases Zn-Cu y zonas eutécticas además de una matriz β -Sn, b) Difractograma de la aleación Sn ₉ Zn _{0.5} Cu, donde se observa la existencia de la fase CuZn ₅ y la disminución en la intensidad de la fase rica en Zn.....	60
Fig. 39 Curvas de enfriamiento de las aleaciones Sn ₉ Zn _{0.5} x (x=Al, Ag, Cu) donde se parecían las temperaturas de solidificación y pasty time correspondientes a la transformación de estado.	62
Fig. 40 Curvas obtenidas por medio de DSC para los fenómenos de transformación de estado sólido a líquido y viceversa.....	64
Fig. 41 Zonas con discontinuidades asociadas a transformaciones de fases de los sistemas base Sn-Zn.....	66

Fig. 42 diagrama de fases ternario del sistema Sn-Zn-Cu isoterma a (a, b) donde se ubica la composicion Sn-9Zn-0.5Cu [30]	67
Fig. 43 diagrama de fases ternario Sn-Zn-Cu ,isoterma a 180°C , donde se ubica la aleación Sn-9Zn-0.5 en su correspondiente equivalencia atómica [31].....	68
Fig. 44 Ganancia de peso Vs tiempo, Sn9Zn0.5%(Al, Ag, Cu)	70
Fig. 45 Dureza de los sistemas Sn9Zn0.5%(x=Cu, Ag, Al).....	72
Fig. 46 a) Ángulo de contacto de la aleación Sn-40Pb 21.127° b) Interface Sn-40Pb	74
Fig. 47 a) Ángulo de contacto de La aleación Sn3Ag0.5Cu 25.7° b) Interface Sn3Ag0.5Cu	74
Fig. 48 a) Ángulo de contacto de la aleación Sn9Zn0.5Cu 34.775° b) Interface Sn9Zn0.5Cu 0.18066 μm	75
Fig. 49 a) Ángulo de contacto de la aleación Sn9Zn 35.325° b) Interface Sn9Zn 0.47336 μm....	75
Fig. 50 a) Ángulo de contacto de la aleación Sn9Zn-0.5Ag 55.425° b) interface Sn9Zn-0.5Ag 0.28475 μm	76
Fig. 51 a) Ángulo de contacto de la aleación Sn9Zn-0.5Al 89.5° b) interface 3.10883 μm	76

Índice de tablas

Tabla no. 1 Usos y consumo de Pb en el mundo [1]	6
Tabla no. 2 Aplicaciones donde se utilizan soldaduras especiales [3]	10
Tabla no. 3 Criterios y características de una soldadura libre de Pb [6]	12
Tabla no. 4 Disponibilidad y precio de elementos candidatos a sustituir al Pb [12]	13
Tabla no. 5 Costo relativo de candidatos a sustituir al Pb [6]	13
Tabla no. 6 Temperatura de fusión y rango de solidificación de Soldaduras libres de Pb [6]	14
Tabla no. 7 Características de eliminación [13]	16
Tabla no. 8 Sistemas Candidatos y características [11].....	16
Tabla no. 9 Aplicaciones de la escala Rockwell [23].....	44
Tabla no. 10 indentadores de la escala Rockwell [23]	44
Tabla no. 11 ángulos de contacto de soldaduras libres de plomo	51
Tabla no. 12 Tabla de composiciones de las soldaduras base Sn-Zn	52
Tabla no. 13: Ángulo de contacto a e interfaces, presentados por las aleaciones Sn40Pb, Sn3Ag0.5Cu y Sn9Zn0.5%(x=Al, Ag, Cu).....	74

i. Antecedentes

a. Plomo en el mundo

Aproximadamente 5 millones de toneladas de *Plomo [Pb]*, se consumen anualmente en todo el mundo, el 81% de este consumo se utiliza en la creación de baterías, el 10% en la elaboración de *óxidos de Pb*, para uso en vidrios, productos cerámicos, químicos, municiones etc. Solo el 0.5% del *Pb* es utilizado por la industria de la electrónica (Tabla no. 1). A pesar de que el consumo máximo de *Pb*, es para baterías, esto no representa un problema de contaminación, debido aun supuesto 100% de reciclaje y reutilización.

Del 0.5% utilizado por la industria de la electrónica, sólo la decima parte (0.05%) es utilizado en aleaciones para soldadura [1].

Productos	Consumo [%]
Baterías (para diversos productos)	80.81
Óxidos de Pb para elaborar (Cerámicos, vidrio pigmentos, químicos, etc.)	4.78
Municiones	4.69
Lamina de Pb	1.79
Cubierta para cable	1.40
Usos para fundición metálica	1.13
Latón, bronce, tochos y lingotes.	0.72
Productos para extrusión	0.72
Soldadura General (no electrónica)	0.70
Soldadura para Electrónica	0.49
Otros	2.77

Tabla no. 1 Usos y consumo de Pb en el mundo [1]

Debido a su alto grado de toxicidad, el *Pb* representa un peligro para la salud humana, ya que puede generar trastornos al sistema nervioso, reproductivo, afectar al desarrollo neurológico y físico. Por ello sean tomado medidas para eliminar o reducir el *Pb* en diversas aplicaciones tales como: soldaduras para plomería, gasolinas y aditivos en pinturas, todo ello desde finales de 1970, pero no es hasta 1990 que en *Estados Unidos de América (E.U.)*, se piensa en una legislación que prohíba el uso de *Pb* en diversas aéreas y entre ellas la soldadura para electrónicos, la cual nunca llevo a promulgarse debido en gran parte por la presión ejercida de la industria electrónica.

Sin embargo debido al creciente movimiento mundial por la eliminación del *Pb* en diversos productos, *El Consejo de la Comunidad Europea* ha creado, *La Directiva sobre Residuos de Componentes Eléctricos y Electrónicos (WEEE)* y *La Directiva de Restricción de Sustancias Peligrosas (RoHS)*.

La *WEEE* establece la recolección, reciclado y desecho de aparatos electrónicos por parte de la empresa fabricante, lo cual indica que la industria debe establecer un mecanismo, para que el usuario de los dispositivos pueda devolverlos al final de su vida útil y la empresa sea la encargada de la eliminación ecológica o reutilización de los dispositivos.

La Directiva de Restricción de Sustancias Peligrosas (RoHS) adoptada en 2003 y entrada en vigor el 1 de julio de 2006, establece la restricción del uso de seis materiales peligrosos, tanto para uso humano como para el medio ambiente [2].

Los seis materiales restringidos son:

- *Plomo [Pb]*
- *Mercurio[Hg]*
- *Cadmio[Cd]*
- *Cromo Hexavalente [C⁺⁶]*
- *Bifenilos polibromados[PBB]*
- *Difenil Éter Polibromado [PBDF]*

Por esto la industria electrónica ha decidido eliminar al *Pb* como aleante en las soldaduras para ensamblajes electrónicos, debido a las normativas presentes en *Europa, Japón* y *E.U.*, y en gran medida por la contaminación que produce un desecho inadecuado de los residuos electrónicos en los basureros municipales, donde metales como el *Pb*, permean a los mantos acuíferos y llegan a los sistemas de agua potable, produciendo, efectos negativos en la salud humana (Fig. 1).

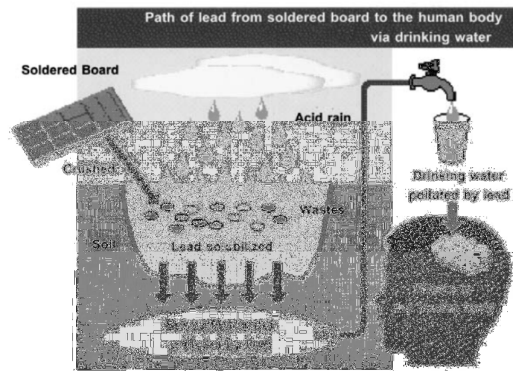


Fig. 1 Esquema representativo de la contaminación en mantos acuíferos por Pb [3]

Un ejemplo de estas normativas, es la legislación presente en Japón, la cual ha ejercido gran presión en las industrias para que reduzcan o eliminen el *Pb* en diversas aplicaciones y/o productos, por ello empresas como *Panasonic*, *Ford Motor Company* han creado productos libres de *Pb*, artículos verdes identificados, como en el caso de *Panasonic* por un símbolo de una hoja verde o la línea verde de vehículos *Ford* creada en 2002 y que en 2004 no contenían un solo componente con presencia de *Pb* [3].

ii. Soldaduras

a. Definición y clasificación

Al no existir un procedimiento que reúna los requerimientos necesarios para realizar un ensamblaje efectivo en los dispositivos electrónicos, debido a las áreas tan reducidas, condiciones mecánicas, necesidades específicas de temperatura y condiciones eléctricas, la soldadura sigue siendo el procedimiento más efectivo para esta función.

La soldadura es el procedimiento por el cual dos o más piezas de metal, se unen por aplicación de calor, presión, o una combinación de ambos, con o sin el aporte de otro material, al que se le conoce como material de aporte, cuya temperatura de fusión es inferior a la de las piezas que se han de unir [4].

Las soldaduras se clasifican según su temperatura de fusión:

- Soldaduras blandas

Estas soldaduras cuentan con un punto de fusión inferior a $450 [^{\circ}\text{C}]$, y son muy dúctiles, las aleaciones *Sn-Pb* tiene un punto de fusión que inicia desde los $183 [^{\circ}\text{C}]$, son muy suaves en comparación con las aleaciones sin contenido de plomo, que por lo general son mas duras, mas rígidas y menos dúctiles, como ejemplo encontramos a las que contiene *Cobre [Cu]*, *Zinc [Zn]*, *Aluminio [Al]* y *Silicio [Si]*.

Las soldaduras blandas son las utilizadas por la industria de la electrónica, debido a la no exceden la temperatura de seguridad de los circuitos integrados y demás sistemas electrónicos.

- Soldaduras duras

Estas soldaduras cuentan con una temperatura de fusión superior a $450 [^{\circ}\text{C}]$ y tiene aplicaciones en la área de la manufactura.

En la Fig. 2 se aprecia los puntos de operación para diversas aleaciones de soldadura.

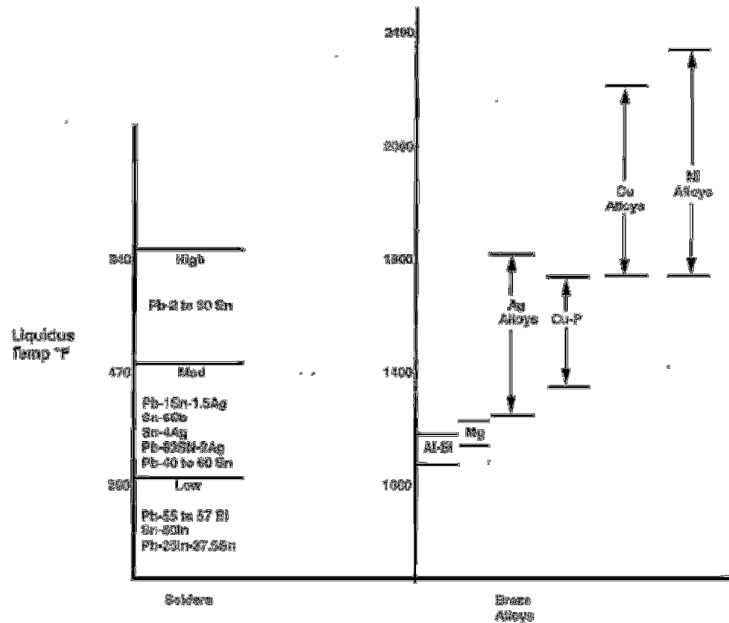


Fig. 2 Temperaturas de operación de las soldaduras blandas y duras [7]

Las soldaduras blandas utilizadas tradicionalmente por la industria electrónica son las aleadas con *Pb* y en especial la aleación *Sn-Pb* en su composición *eutéctica 63Sn-37Pb* y la casi eutéctica *60Sn-40Pb*.

El punto de fusión o el rango de temperatura líquida de estas aleaciones, es lo suficientemente baja, para mantener la integridad de los componentes y materiales de plastificación, habitualmente usados para los PCB (*Printed Circuit Board*).

Existen aleaciones especiales con alto contenido en *Pb* (Tabla no. 2) como la utilizada para flip-chip (*97Pb-Sn*, *95Pb-Sn*), además de existir otras de común uso para aplicaciones muy especializadas con metales preciosos.

Aplicación	Soldadura
Flip-Chip	Pb-3Sn, Pb-5Sn, Pb-50In, (E) Sn-Cu
BGA	Pb-10Sn, (E) Sn-37Pb, (E) Sn-Pb-2Ag, (E) Sn-Ag-Cu
Soldadura de metalizaciones de película gruesa (Por ejemplo, de Au-Pd, Au-Pt, Ag-Pd)	Pb-10Sn, Pb-50In
Soldadura de láminas delgadas (por ejemplo, Cu, Ni, Au)	(E) Sn-37Pb, Au-20Sn
Ensamblajes con baja temperatura de operación (juntas de último nivel)	(E) Sn-Bi

Tabla no. 2 Aplicaciones donde se utilizan soldaduras especiales [3]

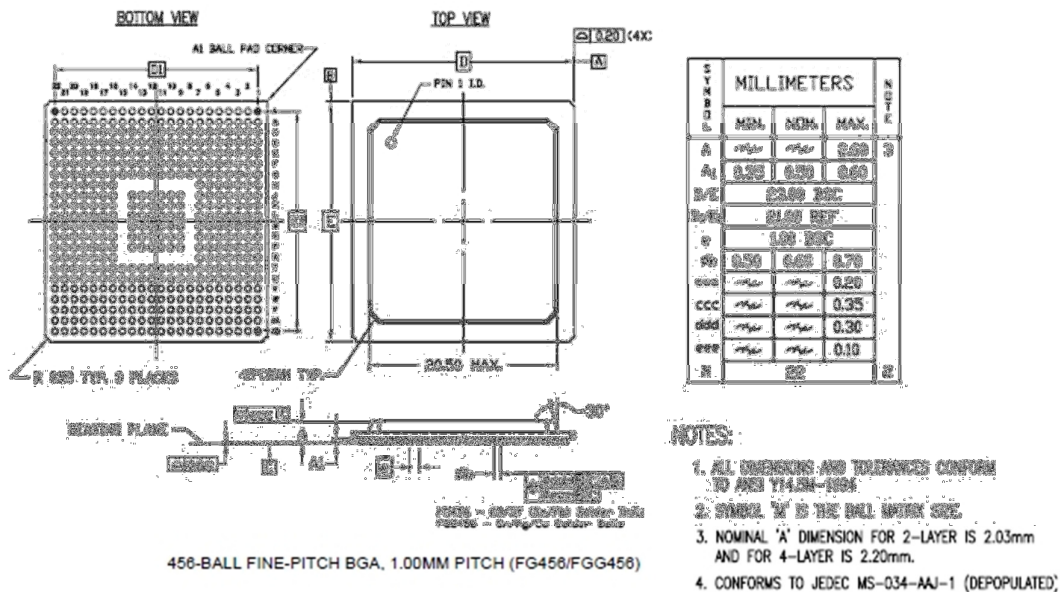


Fig. 3 BGA [5]

Como ejemplo de las necesidades que debe cumplir la soldadura, podemos observar la imagen de un circuito integrado (Fig. 3) el cual mide 20.5 [mm] y fue unido a un sustrato de *Cu*, que contiene 456 BGA (*Ball grid array*), las cuales son pequeñas bolitas de soldadura de composición *Sn-37Pb* y de un diámetro de 0.50 [mm].

b. Soldadura libre de Plomo (lead-free)

Como consecuencia de la prohibición de uso del *Pb* en circuitos integrados y productos electrónicos, la industria busca alternativas para sustituir al sistema *Sn-Pb* como soldadura para las uniones. Por ello se tiene un nuevo concepto en soldadura al cual se conoce como soldadura libre de *Pb*. Estas soldaduras son aquellas que contengan una cantidad inferior a 0.1 % de *Pb* residual.

c. Criterios de selección para una soldadura libre de *Pb*.

Las soldaduras sin *Pb*, deben ajustarse a una amplia gama de propiedades y características, para poder ser consideradas como candidatas idóneas a suplir a las aleaciones *Sn-Pb*.

Las candidatas deben ser compatibles con las tendencias cambiantes de ensamble, densificación para satisfacer una mayor funcionalidad y portabilidad.

Una consecuencia de la miniaturización de los dispositivos, requiere que las juntas de unión por soldadura sean confiables frente a mayores esfuerzos mecánicos debido a los coeficientes térmicos de expansión, así como el uso rutinario, estabilidad térmica y requerimientos eléctricos. Ya que de no ser así se vería comprometida la confiabilidad de los sistemas electrónicos.

Existen dos requisitos básicos para las soldaduras libres de *Pb*. El primero de ellos es que la soldadura, debe ser capaz de formar compuestos intermetálicos con el sustrato (base donde se deposita la soldadura), el segundo de los requerimientos se encuentra en el punto de fusión, el cual que debe permanecer bajo, a fin de no dañar los componentes y que en durante la fusión la soldadura debe tener un periodo pastoso (pasty time o tiempo local de solidificación), a fin de dar tiempo para unir a los sistemas antes de la solidificar.

La Tabla no. 3 en lista las características que las soldaduras libres de *Pb* deben cumplir [6].

Criterios y atributos deseados

No toxico
Abundancia y disponibilidad
Buena conductividad eléctrica y térmica
Propiedades mecánicas: tenacidad, resistencia a la fatiga y a la fluencia.
Compatibilidad con los metales de terminales (Cu, Ni, Ag, Sn, etc.)
Económicamente viable
Temperatura de operación
No muy diferentes al Sn-Pb y que no dañen PCB y/o a otros componentes.

Tabla no. 3 Criterios y características de una soldadura libre de Pb [6]

- Toxicidad.

Es evidente que no se utilizaran como aleante para soldadura a metales tóxicos como *Cadmio [Cd]*, *Antimonio [Sb]*, *Talio [Tl]* y *Mercurio [Hg]*, los cuales tienen serios efectos en la salud humana [7].

- Abundancia y disponibilidad.

El número de elementos viables para reemplazar al *Pb*, se reduce significativamente cuando se toma en cuenta la condición de la abundancia y la disponibilidad suficiente.

La disponibilidad se refiere a la cantidad de material que se produce y por lo tanto en la mayoría de los casos, está disponible para la fabricación de productos, mientras que la abundancia alude a las reservas mundiales del material en la corteza Terrestre.

Estos dos factores están a sujetos a cuestiones políticas y económicas.

La disponibilidad es una consideración importante, como puede verse en la Tabla no. 4 que proporciona una comparación de los elementos con mayor probabilidad de sustituir al *Pb*. Cabe señalar que no se puede utilizar a un elemento donde el costo sea muy elevado debido a su poca disponibilidad [3].

Metal	Reservan mundiales (10 ³ [T])	Precio [US\$/lb]
Antimonio	3,200	0.68
Bismuto	260	3.50
Cobre	650,000	0.89
Oro	77	4480
Indio	6	85.45
Plomo	130,000	0.44

Níquel [Ni]	150,000	3.91
Paladio [Pd]	79,000	5700
Platino [Pt]	-----	8602
Plata [Ag]	420	76.54
Estaño [Sn]	12,000	3.70
Zinc [Zn]	440,000	0.65

Tabla no. 4 Disponibilidad y precio de elementos candidatos a sustituir al Pb [12]

- Costo.

Debido a que el *Pb* es uno de los elementos mas baratos en la tierra, cualquier sustituto representara un incremento significativo en los costos sobre todo por que el candidato probablemente proviene de un grupo de elementos conformados por *Sn*, *Ag*, *Cu* o *In*. Los cuales son metales preciosos o alto valor agregado, debido a diversos factores económicos y políticos. En la Tabla no. 5 se enumera el costo relativo con respecto al *Pb* de los candidatos a sustituirlo.

Elemento para remplazo del Pb	Costo Relativo
Plomo [Pb] (referencia)	1
Zinc [Zn]	1.3
Antimonio [Sb]	2.2
Cobre [Cu]	2.5
Estaño[Sn]	6.4
Bismuto [Bi]	7.1
Indio [In]	194
Plata [Ag]	212

Tabla no. 5 Costo relativo de candidatos a sustituir al Pb [6]

- Temperatura de fusión

Metales con un bajo punto de fusión como *Mercurio [Hg]* o el *Galio [Ga]* no pueden ser considerados como metales base, lo mismo que metales con altos puntos de fusión *Plata [Ag]*, *Cobre [Cu]*, *Níquel [Ni]*, *Oro [Au]*, además de que algunos de ellos son demasiado caros. Existen dos metales con un punto de fusión y características adecuadas ser considerados como metales base el *Estaño [Sn]* e *Indio [In]*, pero dado que el *In* es de muy elevado costo para esta clase de aplicaciones, sólo queda como candidato idóneo al *Sn*.

En la Tabla no. 6, se muestran el punto de fusión para las composiciones eutécticas o el rango de solidificación de las soldaduras libres de *Pb* [6].

Composición	Rango de solidificación [°C]
Bi-33In	109 (E)
Sn-52In	118 (E)
Sn-50In	118-125

Sn-58Bi	138 (E)
Sn-57Bi-0.1Ag	138-140
Sn-20Bi-10In	143-193
Sn-20In-2.8Ag	175-186
Sn-8Zn-3Bi	189-199
Sn-9Zn	198.5 (E)
Sn-3.4 Ag-4.8 Bi	205-210
Sn-7.5Bi-2.0Ag	207-212
Sn-7.5Bi-2.0Ag-0.5Cu	186-212
Sn-3.5Ag-3.0Bi	206-213 ^a 216-220 ^a
Sn-3.5Ag-5.0Bi-0.7Cu	210-215
Sn-2.0Ag-3.0Bi-0.75Cu	210-215
Sn-2.0Ag-4.0Bi-0.5Cu-0.1Ge	216
Sn-3.4Ag-4.8Bi	208-216 ^a 200-216 ^a
Sn-3.5Ag-0.7Cu	217 (E)
Sn-3.0Ag-0.7Cu	217-218
Sn-3.5Sb-2.0Bi-1.5Cu	218 (E)
Sn-3.5Ag-1.5In	218 (E)
Sn-3.2Ag-0.5Cu	217-218
Sn-4.7Ag-1.7Cu	216-218
Sn-2.5Ag-0.8Cu-0.5Sb	213-218
Sn-3.8Ag-0.7Cu	217-219 ^a
Sn-2.0Ag-0.8Cu-0.5Sb	213-219 ^a 216-222
Sn-2.0Ag-0.75Cu	217-219
Sn-4.0Ag-0.5Cu	217-219
Sn-4.0Ag-1.0Cu	217-219
Sn-3.5Ag-1Zn	218-221
Sn-3.5Ag	221 (E)
Sn-2.0Ag	221-226
Sn-0.7Cu	227 (E)
Sn-2.0Cu-0.8Sb-0.2Ag	226-228
Sn-5Sb	232-240 ^a 236-240 ^a

(E) composición Eutéctica
(a) valores diferentes referidos en la literatura

Tabla no. 6 Temperatura de fusión y rango de solidificación de Soldaduras libres de Pb [6]

Actualmente la mayoría de los equipos utilizados para soldar utiliza como temperatura de referencia $183 [^{\circ}\text{C}]$, la cual es la temperatura eutéctica del sistema *Sn-Pb* y pueden incrementar en un rango de $50 [^{\circ}\text{C}]$ su temperatura de operación, lo cual indica que las soldaduras pueden operar como máximo a ese punto, sin la necesidad de hacer un cambio en los equipos que represente un incremento en los gastos de producción.

Otra de las razones para mantener el punto de fusión bajo en las aleaciones se debe a que el material polimérico utilizado para empaquetado de la microelectrónica, tiene una estabilidad térmica máxima de $230 [^{\circ}\text{C}]$ durante 90 [s] y que es el tiempo que le lleva al BGA solidificar [14].

- Humectabilidad.

Humectabilidad es la capacidad de una aleación en estado líquido (fundido) a extenderse sobre una superficie sólida. Esta propiedad es la precursora de la soldabilidad, la cual describe la capacidad de la soldadura para formar una unión soldada sobre un *PCB*. Esto incluye aspectos tales como el ángulo de contacto asociado que responde a condiciones termodinámicas, así como a la difusión de un líquido sobre un sólido, además del flujo capilar de la soldadura para cubrir los agujeros o brechas.

- Propiedades mecánicas

Debido a la disminución en el tamaño de los dispositivos y por ende en los ensamblajes, las propiedades mecánicas de la soldadura *Sn-Pb* ya no son las suficientes, así que sus sustitutos deben satisfacer estas necesidades.

Es vital que las uniones sean confiables satisfaciendo propiedades mecánicas como: esfuerzos que se presenta debido a las variaciones térmicas, al movimiento, la fatiga presentada por esfuerzos cíclicos, endurecimiento por trabajo, tenacidad, maquinabilidad para procesos de manufactura, resistencia a la oxidación y estabilidad térmica, entre otras

- El mejor candidato.

Como hemos visto existen varios candidatos para sustituir a la aleación eutéctica *Sn-Pb* de los ensamblajes electrónicos, pero dado que existen una diversidad de factores que potencializan a unos con respecto a otros, los cuales tienen que ver con su costo, abastecimiento, punto de fusión y otros aspectos de carácter metalúrgico, dejan como mejor candidato para ser en elemento base en las aleaciones libres de *Pb*, al *Sn*, del que a demás se tiene gran conocimiento de su comportamiento en esta aplicación.

El *Sn* tiene un punto de fusión muy elevado así que debe alearse con otro elemento para poder reducir este punto de fusión y así estar dentro de las temperaturas de adecuadas para los ensamblajes, pero no solo se cuenta con el problema de la temperatura de fusión, sino que además, aparecen aspectos relacionados con la humectabilidad, oxidación, formación de intermetálicos y propiedades mecánicas, así que lo mas evidente es que existan aleaciones con tres, incluso cuatro elementos a fin de buscar solucionar y obtener las características adecuadas para los ensamblajes.

En la Tabla no. 7, se muestran los criterios de eliminación para obtener un elemento idóneo para base de las soldaduras libres de *Pb*.

Factor de eliminación	Metal	Símbolo	Punto de fusión [°C]
inestable	Cesio	Cs	29
	Rubidio	Rb	39
	Potasio	K	64
	Sodio	Na	98
	Litio	Li	179
Toxico	Magnesio	Mg	651
	Mercurio	Hg	-39
	Talio	Tl	304
	Cadmio	Cd	321
	Plomo	Pb	327
Abundancia	Galio	Ga	29.8
	Indio	In	157
	Bismuto	Bi	271
Alto costo	Cobre	Cu	1083
	Níquel	Ni	1453
	Plata	Ag	960
	Oro	Au	1063
Finales	Estaño ^a	Sn	630
	Zinc ^b	Zn	232
	Antimonio ^c	Sb	419

^aEstaño (Sn) es la mejor elección teniendo como base los criterios de eliminación

^bZinc (Zn) es muy activo químicamente, presenta problemas de oxidación

^cAntimonio (Sb) existen algunos componentes muy tóxicos

Tabla no. 7 Características de eliminación [13]

Según diversas investigaciones, los sistemas con mejores resultados para incluirse como candidatos en la unión de los sistemas electrónicos, se muestran en la Tabla no. 8 donde también se incluye una descripción del sistema. [14].

Aleación	Comentarios
Binaria	
Sn-Ag	Alto punto de fusión (221 °C), alto costo, problemas con el crecimiento intermetálico Ag ₃ Sn
Sn-Cu	Alto punto de fusión (227), mediana humectabilidad pero suficiente para aplicaciones.
Sn-Bi	Alto costo, baja temperatura de fusión (138 °C), disponibilidad, buena temperatura para ensambles de último nivel.
Sn-Zn	Baja temperatura de fusión cercana a Sn-Pb, el Zn es muy activo, problemas de oxidación.
Ternario	
Sn-Ag-Cu	Humectación adecuada, bajo punto de fusión, buenas propiedades mecánicas.
Sn-Ag-Bi	Baja temperatura de fusión, resistencia a la fatiga, problemas con la fiabilidad.
Otros	
Ag, Al, Bi, Ga, In, Cu	Reducen el punto de fusión de aleaciones base-Sn, mejoras mecánicas
Ni, Sb	Mejora las propiedades de las soldaduras base-Sn

Tabla no. 8 Sistemas Candidatos y características [11]

- **Objetivos**

- **Objetivo general**

- Caracterización microestructural, térmica y mecánica de aleaciones para soldadura libres de *Plomo*, base *Sn-9%Zn*.

- **Objetivos particulares**

- Fabricación de aleaciones para soldadura libres de *Plomo* base *Sn-9%Zn-0.5%x* ($x = Ag, Al, Cu$) microaleadas con 0.5% en peso de *Ag, Al, Cu*.
- Analizar y determinar las microestructuras que se forman, al microalea el sistema base *Sn-9%Zn* con 0.5%x ($x = Ag, Al, Cu$).
- Determinar el efecto de los microaleantes (*Ag, Al, Cu*) sobre la microestructura, temperatura y tiempo de solidificación, en el sistema *Sn-9%Zn-0.5%x* ($x = Ag, Al, Cu$).
- Definir el efecto de los compuestos intermetálicos, formados en el sistema *Sn-9%Zn-0.5%x* ($x = Ag, Al, Cu$) sobre la propiedad *mecánica-dureza*.
- Determinar la confiabilidad de las uniones hechas por las soldaduras libres de *Plomo*, en función del ángulo de humectabilidad y cuantificación de la oxidación por ganancia de peso.
- Proponer el sistema más viable para aplicaciones de soldadura según, los estudios realizados en el presente trabajo.

1. Capítulo 1 Bases teóricas

1.1. Sistema Sn-Pb

La importancia de las aleaciones para soldadura *Sn-Pb*, radica en que su uso se extiende en varios sectores industriales y un cambio que derive en el uso de nuevas aleaciones, representara modificaciones importantes.

Es claro que las aleaciones de *Sn-Pb* tiene propiedades particulares, que debemos conocer para tener un referente acerca de lo que se busca mejorar en la nuevas aleaciones, por ello, se muestra la relación que existe entre la microestructura y las propiedades del material.

1.1.1. Diagrama de fases Sn-Pb

Debido a la relación existente entre la microestructura y las propiedades mecánicas es de suma importancia, conocer los cambios que se producen en la microestructura con la modificación de temperatura y composición. Estos cambios son evidentes en un diagrama de equilibrio o de fases, el cual es una representación bidimensional de la evolución de la microestructura que depende de la composición y temperatura [8].

Las microestructura en un diagrama de fases, se construyen en condiciones de equilibrio, las cuales necesitan un tiempo muy elevado para desarrollarse, sin embargo las soldaduras sufren cambios de temperatura en tiempos muy cortos, debido a la naturaleza de los procesos, lo que indica que las microestructura presente no estará en condiciones de equilibrio termodinámico.

Para conocer el comportamiento microestructural del sistema *Sn-Pb* debemos conocer el diagrama de fases (Fig. 4) el cual explicaremos en con los siguientes ejemplos:

- Diagrama de fases *Sn-Pb*
- Temperatura de fusión de Plomo [*Pb*] 327.5[°C]
- Temperatura de fusión de Estaño [*Sn*] 231.968[°C]
- Solubilidad máxima de *Pb-Sn* es de 3.3%*Pb* a 183 [°C]
- Solubilidad máxima de *Sn-Pb* es de 26.1%*Sn* a 183 [°C]
- Composición *Eutéctica* 73.9%*Sn*, temperatura *Eutéctica* 183 [°C]

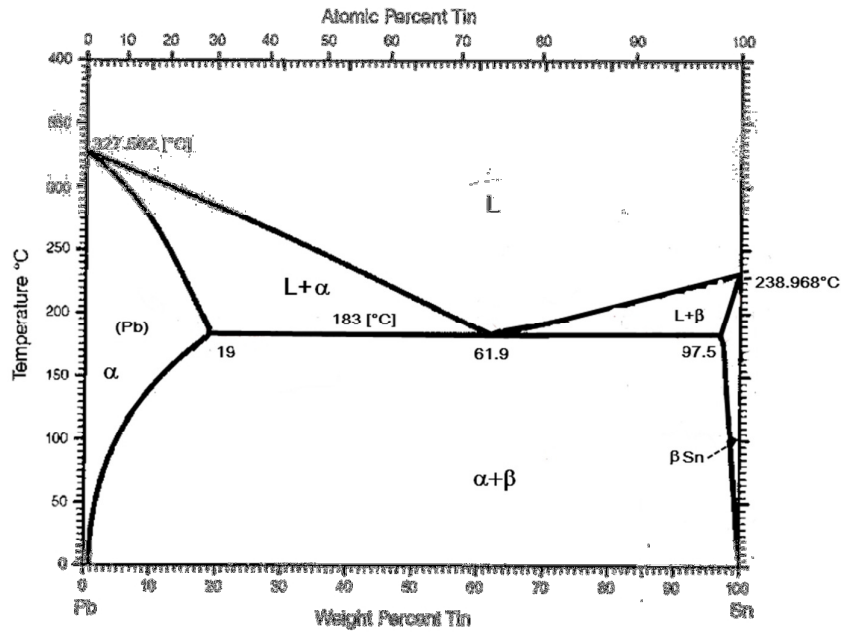


Fig. 4 Diagrama de equilibrio Sn-Pb [8]

Ejemplos:

Composición 85Sn-15 Pb

Esta aleación se muestra en el diagrama de fases (Fig. 5) con una línea roja, que corresponde a una composición hipereutética

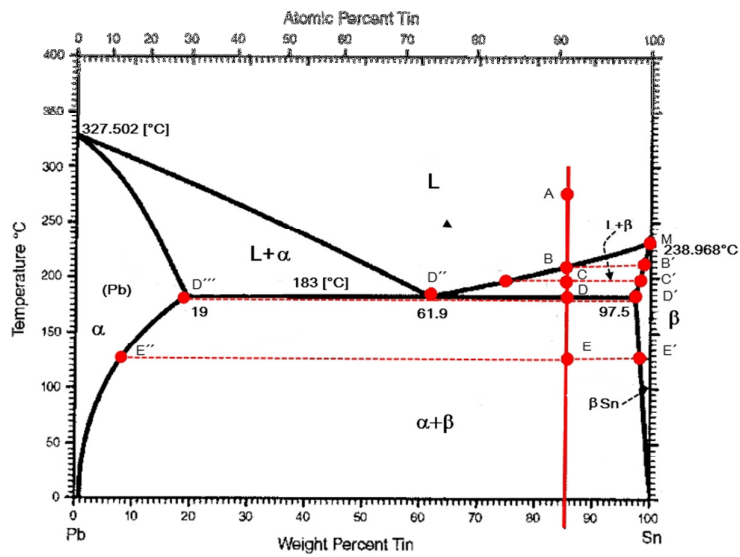


Fig. 5 Evolución microestructural de la composición 85Sn-15Pb [8]

Una condición hipereutéctica se presenta en una concentración de Sn en el intervalo $61.8 < Sn \text{ (wt\%)} < 97.5$, el equilibrio de fases se describe sobre una línea vertical en función de la temperatura, iniciando en el punto A , zona líquida (L) y a una correspondiente temperatura de $275 \text{ [}^\circ\text{C]}$, en este punto la aleación se encuentra totalmente líquida y por tanto presentar una sola fase, pasamos al punto B que se encuentra a la temperatura de *líquidus* $210 \text{ [}^\circ\text{C]}$ y que presenta dos fases ($L + \beta$), donde L es líquido residual de composición ($85Sn-15Pb$) y β es una fase sólida de recién formación que es rica en Sn y de composición B' ($1.5Pb-98.5Sn$) estas zonas ricas en Sn son conocidas como proeutécticas.

Al disminuir la temperatura suceden dos fenómenos; el primero el tamaño de la proporción sólida aumenta y el segundo que la fluidez de la aleación disminuye se vuelve pastosa como consecuencia del aumento de zonas sólidas, estos dos fenómenos ocurren en el punto C a una temperatura de $195 \text{ [}^\circ\text{C]}$, la composición de la fase sólida se encuentra en el punto C' y lo restante de fase líquida en el punto C'' . La composición de la fase sólida varía sobre la línea de sólidos que corresponde al punto MD' y la fase líquida sobre la línea de líquidos que corresponde a la línea MD'' . La nueva microestructura se dará a temperatura eutéctica, el punto D se encuentra a esta temperatura de $183 \text{ [}^\circ\text{C]}$, en este punto la fase de sólida corresponde a un 65% y tiene una composición ubicada en el punto D' ($2.5Pb-97.5Sn$) y la fase líquida 35% tiene composición de D'' ($38Pb-62Sn$), si se disminuye un poco la temperatura de $183 \text{ [}^\circ\text{C]}$ la fase líquida restante (L) empezará a solidificarse formando la fase α que será rica en Pb y tendrá composición de D''' ($81Sn-19Pb$), como consecuencia de esto la fase α y β forman una solución sólida.

En el punto E la temperatura es de $125 \text{ [}^\circ\text{C]}$ y las fases α y β solo sufren pequeñas variaciones en su composición a temperatura de $25 \text{ [}^\circ\text{C]}$, la fase α tiene una composición de $1Sn-99Pb$ y la fase β es de $100Sn$.

Como fin de estos procesos la microestructura resultante a una velocidad de enfriamiento de $10 \text{ [}^\circ\text{C/min]}$ es una estructura celular (Fig. 6) donde las regiones de gris claro son fases β ricas en Sn y las regiones que delimitan a las zonas de gris claro son pertenecientes a la fase α ricas en Pb [9]

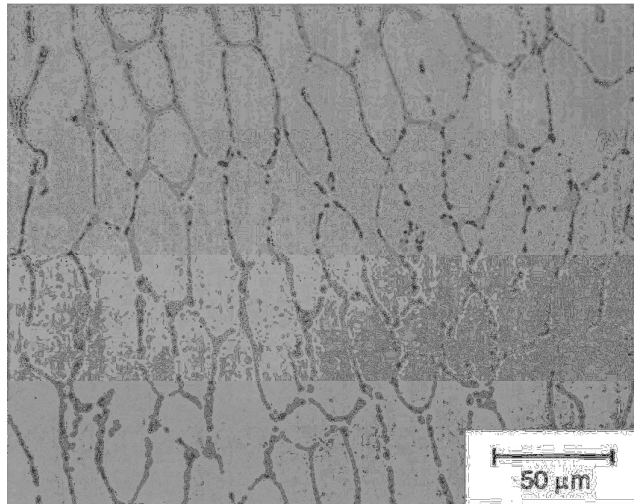


Fig. 6 microestructura celular de la composición 85Sn-15Pb [9]

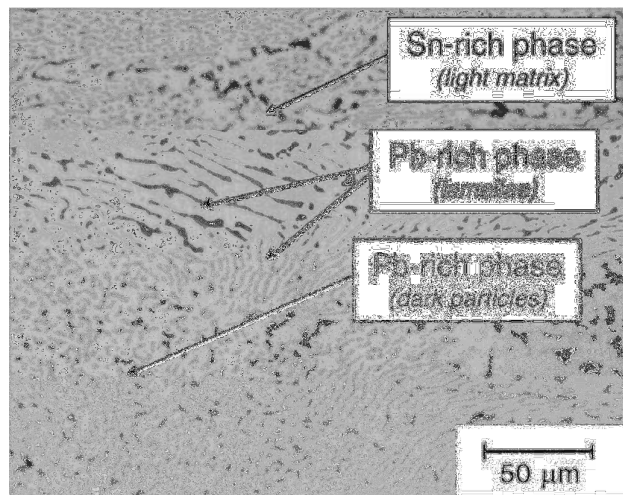


Fig. 7 Composición eutéctica 61.9Sn-38.1Pb [9]

Composición Eutéctica 61.9Sn-38.1

La línea amarilla en la Fig. 9 representa la composición eutéctica la cual se ubica de manera práctica en el punto 63Sn-37Pb.

La solidificación de la composición eutéctica se realiza solo a través de dos regiones del diagrama de fases, de la zona líquida (L) hasta la zona de la solución sólida ($\alpha + \beta$) sin pasar por los regiones pastosas ($L + \alpha$) y ($L + \beta$) durante la solidificación.

Dado que la microestructura depende de la velocidad de enfriamiento en Fig. 7 se desarrolla una estructura laminar donde se crean zonas ricas en *Pb* dentro de una matriz rica en *Sn*, la microestructura se obtuvo a una velocidad de 10 [°C/min].

Composición 5Sn-95Pb

Esta aleación corresponde a una composición hipoeutéctica ya que se encuentra en un intervalo de $19 < Sn (\%Wt) < 61.8$, en la Fig. 9, línea azul se muestra la evolución de la microestructura al descender la temperatura, la particularidad con la que cuenta la composición hipoeutéctica es que cuando el contenido de *Pb* supera el 81% de peso, la solidificación se da desde una zona pastosa ($L + \alpha$) hasta una zona bifásica ($\alpha + \beta$) sin pasar por una reacción eutéctica.

En el punto *Z* (350 [°C]) la aleación está completamente en un estado líquido (*L*), para el punto *Y*, la temperatura presente es de la de líquido ($315 [^{\circ}C]$) y la solidificación entra en una zona pastosa ($L + \alpha$), donde la fase sólida tiene una composición en el punto *Y'* (97.5*Pb*–2.5*Sn*), la aleación permanece así hasta el punto *X* (307 [°C]), donde la fracción sólida tiene una composición de 95*Pb*-5*Sn* y la fracción líquida de 92*Pb*-8*Sn*, cuando la aleación desciende por debajo de los 307 [°C] se entra en una región de solución sólida de *Pb* ubicada entre el punto *X* y *W* (95 [°C]) a la temperatura *W* la microestructura cambia de una monofase a una bifase ($\alpha + \beta$) por medio de difusión, la fase α tiene una composición 95*Pb*-5*Sn* y la recién formada fase β se compone 2*Pb*–98*Sn*, la variación de la composición de la fase α se dará a lo largo de la línea de *solvus* y la cantidad de cada una de las fases estará determinada por la regla de la palanca. En la Fig. 8 se muestra la microestructura de la aleación 95*Pb*-5*Sn* a una velocidad de enfriamiento de 10 [°C/min]. Las zonas ricas en *Sn* (β) se han formado alrededor de los granos ricos en *Pb* (α) [9].

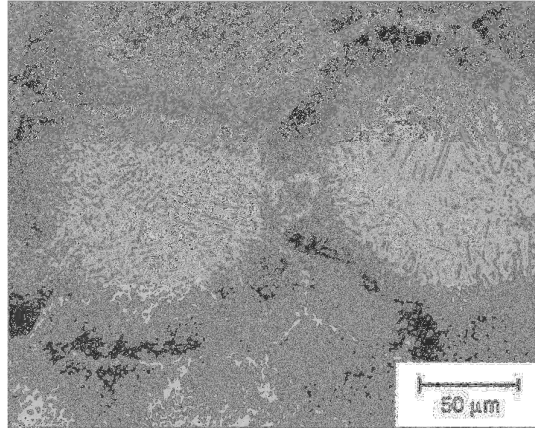


Fig. 8 micrografía de aleación hipoeutética Sn-Pb [9]

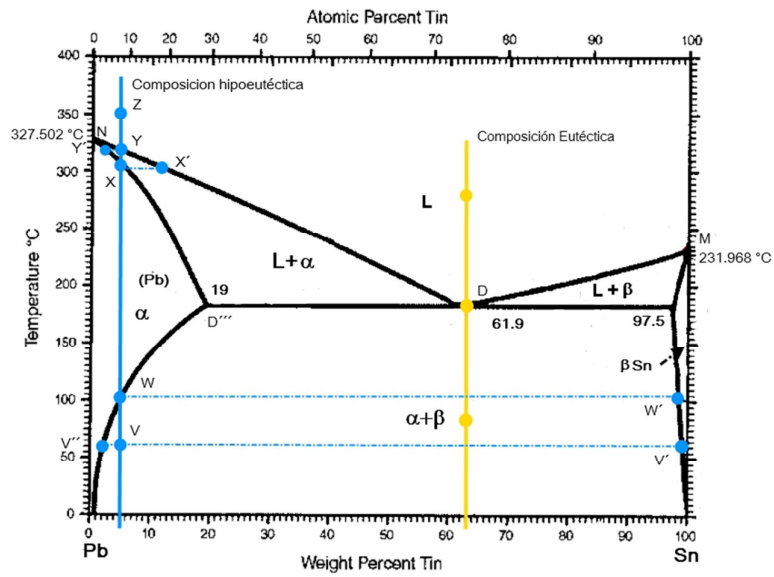


Fig. 9 Diagrama de Fases Sn-Pb, línea amarilla composición eutéctica, línea azul composición hipoeutética [8]

1.1.2. Compuestos intermetálicos de la soldadura *Sn-Pb* sobre un sustrato de *Cu* (*Sn-Pb/Cu*)

En la Fig. 10, se muestra el método por el cual se crean las uniones de los sistemas electrónicos. El método consiste en la existencia de un metal base o sustrato y un metal de aporte o soldadura.

La soldadura es fundida sobre la base y en estado líquido se pone encima la pieza a unir, la unión de estos metales se debe a la existencia de una interacción metalúrgica en la cual se producen reacciones durante la fundición y solidificación que derivan en la formación de compuestos intermetálicos.

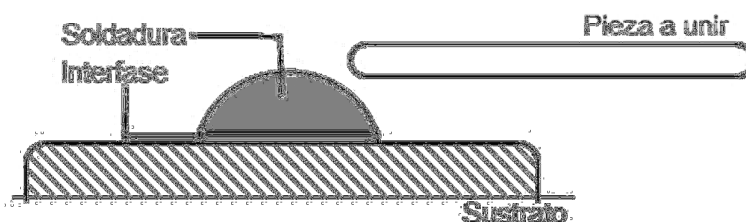


Fig. 10 Diagrama de la unión de una pieza a unir por medio de soldadura a un sustrato

De los constituyentes de la aleación *Sn-Pb* solo el *Sn* forma compuestos intermetálicos, el *Pb* se mantiene neutral, pero su papel es fundamental en las aleaciones debido a que es encargado de reducir el punto de fusión del *Sn*, disminuye la tensión superficial, mejora la humectación, y reduce el costo de la soldadura.

En la mayoría de las aplicaciones el material base utilizado es *Cobre [Cu]*, los dos compuestos intermetálicos observados en la reacción *Sn-Cu* son: η con una estequiometría de Cu_6Sn_5 y ϵ de composición Cu_3Sn .

La formación del intermetálico Cu_6Sn_5 se ve favorecido en las soldaduras con altos contenidos en *Sn*, como la soldadura eutéctica $63Sn-37Pb$, estos intermetálicos forman una capa, la cual presenta un espesor que varía entre $0.5-1.5 [\mu m]$, sea observado que al aumentar el tiempo de refundición de la soldadura sobre el *Cu* a temperaturas altas como $292 [^{\circ}C]$, la capa intermetálica crece, en la Fig. 11 se muestra este crecimiento para tiempos de $5, 60, 300$ y $900 [s]$ a una temperatura de $215 [^{\circ}C]$.

El intermetálico Cu_3Sn , se forma en soldaduras con contenidos menores 27 %Sn, debido a que, en la capa intermetálica se forman zonas ricas en Cu , pero también se ha observado que la capa de Cu_3Sn se forma a partir de una subcapa de Cu_6Sn_5 [10].

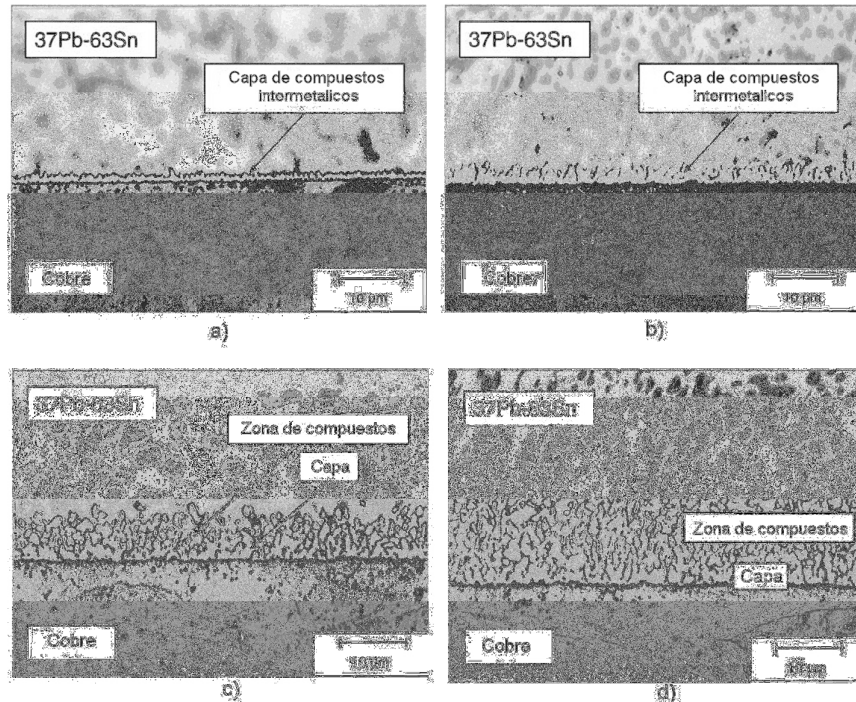


Fig. 11 Soldadura eutéctica Sn-Pb, crecimiento de la capa de intermetálicos para tiempos de: 5, 60, 300 y 900 [s] a una temperatura de 215 [C] [10]

En la Fig. 12 se observa la distribución de las capas de los compuestos intermetálicos, y dado que el Pb no reacciona con el Cu , forma zonas ricas en Pb .

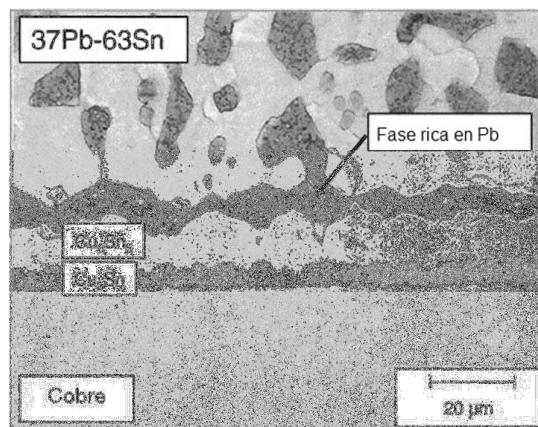


Fig. 12 Distribución de las capas de intermetálicos para una soldadura eutéctica Sn-Pb, sobre un sustrato de Cu [11]

La capa de intermetálicos de Cu_3Sn se forma en la parte inferior debido a una mayor concentración de Cu y por encima de ella esta la capa Cu_6Sn_5 con un mayor contenido de Sn [11].

1.1.3. Ángulo de contacto del sistema Sn-Pb

Uno de los factores importantes relacionados con la fiabilidad de las soldaduras, está ligado a la formación del ángulo de contacto entre el sustrato y la soldadura, debido a su relación con la humectabilidad.

En un estudio realizado por *Liu et al* se analizaron siete composiciones: $100Pb$, $5Sn95Pb$, $10Sn90Pb$, $40Sn60Pb$, $63Sn37Pb$, $80Sn20Pb$ y $100Sn$ con puntos de fusión de 327, 305, 299, 245, 183, 205 y 232 [°C] respectivamente.

Para determinar los ángulos de contacto, sobre un sustrato de Cu se fundió la soldadura, la cual fue bañada en un *Flux tipo RMA (Rosin Mildly Activated)* con el fin de aumentar la actividad y evitar la oxidación, la fundición de las soldaduras se hizo a 10 [°C] por encima de su temperatura de fusión y se mantuvo así un minuto, los ángulos medidos muestran una tendencia cuando se varía el contenido de Pb en la aleación. En la Fig. 13 se muestran imágenes de los ángulos formados por las siete composiciones, se observa que al incrementarse el contenido de Sn , el ángulo decrece, el ángulo más bajo se obtiene con una composición con contenido de 60 % en Pb , en la gráfica (Fig. 14) ángulo de humectación contra contenido de Pb se observa que el ángulo de contacto es mayor para 100% de Pb y que la interface sólido-líquido, presenta el mayor tamaño y menor ángulo de contacto para la aleación 40Sn-60Pb [11].

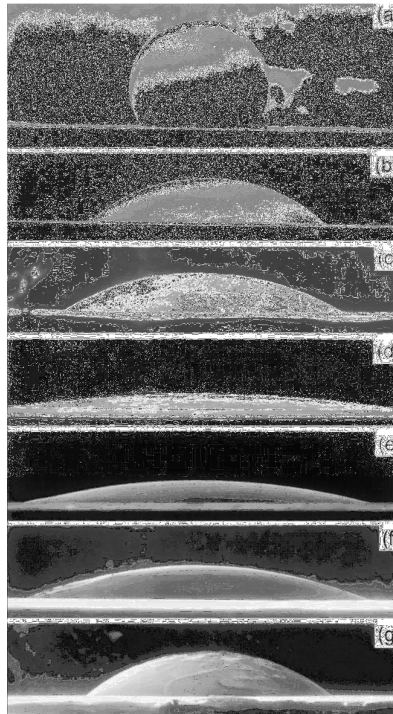


Fig. 13 Ángulo de contacto para: 100Pb, 5Sn95Pb, 10Sn90Pb, 40Sn60Pb, 63Sn37Pb, 80Sn20Pb y 100Sn [11]

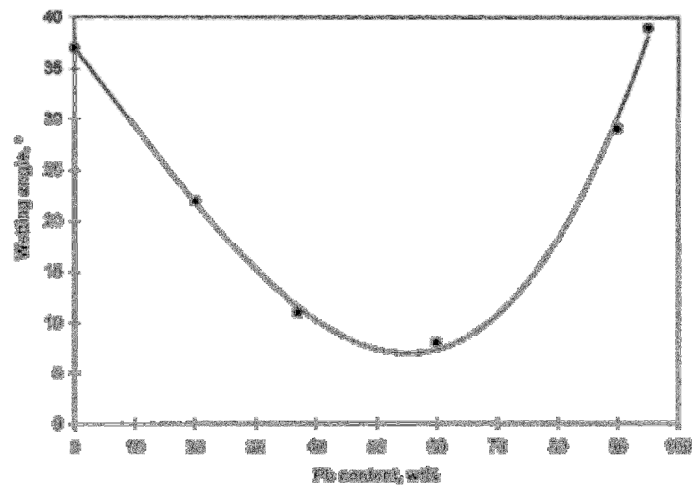


Fig. 14 Grafica del ángulo de contacto Vs el contenido de Pb [11]

1.2. Sistema Sn-Zn

Para ser considerada como una de las mejores soldaduras libres de *Pb* y sustituir a las aleaciones *Sn-Pb*, se debe considerar la fiabilidad y la compatibilidad con los procesos de fabricación de los sistemas electrónicos, esto quiere decir que las líneas de producción no deben sufrir modificaciones importantes para aplicar la nueva aleación ya que esto representaría un aumento en los costos de producción.

La humectabilidad de las nuevas aleaciones debe ser similar o mejor a la del sistema *Sn-Pb*, las soldaduras deben funcionar con fundentes solubles en agua o no clean, los puntos de fusión, deben ser los adecuados para mantener la integridad de los sistemas electrónicos.

Sean desarrollado muchas aleaciones libres de plomo, la mayoría de ellas ricas en *Sn*, y aleantes tales como *Ag*, *Cu*, *Zn*, *Bi*, (*Sn-Ag*, *Sn-Cu*, *Sn-Zn*, *Sn-Bi*), la mayoría de estas aleaciones, son consideradas como candidatas idóneas para sustituir al eutéctico *Sn-Pb*, otras aleaciones ternarias como *Sn-Ag-Cu* se han apreciado debido al bajo punto de fusión.

Las microestructuras de estos sistemas son similares, sin embargo aunque su composición es eutéctica o cercana, sus microestructuras no son uniformes, debido a que la formación de la fase β -*Sn*, que depende de la velocidad de enfriamiento [12].

Una de las aleaciones de mayor potencial para sustituir a la aleación de *Sn-Pb eutéctica*, por su bajo punto de fusión, excelentes propiedades mecánicas, es la aleación *eutéctica Sn-9Zn*. Sin embargo presenta problemas relacionados, con la oxidación, que presenta el *Zn* durante el proceso de fusión y la baja humectabilidad como resultado de esto.

Por ello actualmente se busca la mejora de las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas a través de la inclusión de un tercer elemento *In*, *Bi*, *Al*, *Ag* *Ce/La* [13].

El papel que desempeña el *Sn*, en las soldaduras esta determinada por las características de las dos estructuras cristalinas que presenta, debido condiciones termodinámicas, la estructura β -*Sn* que es una tetragonal de cuerpo centrado, la cual es estable a condiciones ambientales y es de color blanco y la fase α -*Sn* que es una estructura de diamante (cuerpo centrado en la caras), la cual es estable por debajo de los 13 [°C].

Existe una transformación de fase de β -Sn A α -Sn a temperaturas menores a $13 [^{\circ}\text{C}]$, la cual se presenta con un aumento de volumen de la estructura tetragonal, debido a, su anisotropía por lo tanto el coeficiente de expansión térmica es anisotrópico, lo que indica que en aplicaciones de baja de temperatura, derivara en una transformación de fase, que se manifiesta en la fractura de las fronteras de grano. La inclusión de un aleante suprime la transformación de fase y algunos de estos aleantes son $0.5\% \text{Sb}$, $0.1\% \text{Bi}$ o $5\% \text{Pb}$ [14].

1.2.1. Diagrama de Fases Sn-Zn

La aleación Sn-9Zn tiene un punto de fusión de $198.5 [^{\circ}\text{C}]$ (Fig. 15), que es cercana a el punto de fusión de la composición eutéctica de Sn-Pb la cual funde a $183 [^{\circ}\text{C}]$.

- Diagrama de fases Sn-Zn
- Temperatura de fusión del Zinc [Zn] $419.56 [^{\circ}\text{C}]$
- Temperatura de fusión de Estaño [Sn] $231.968 [^{\circ}\text{C}]$
- Solubilidad máxima es de 0.05% de Sn-Zn
- Solubilidad máxima es de $\approx 2\%$ de Zn-Sn
- Composición Eutéctica $91.2\% \text{Sn}$, temperatura Eutéctica $183 [^{\circ}\text{C}]$

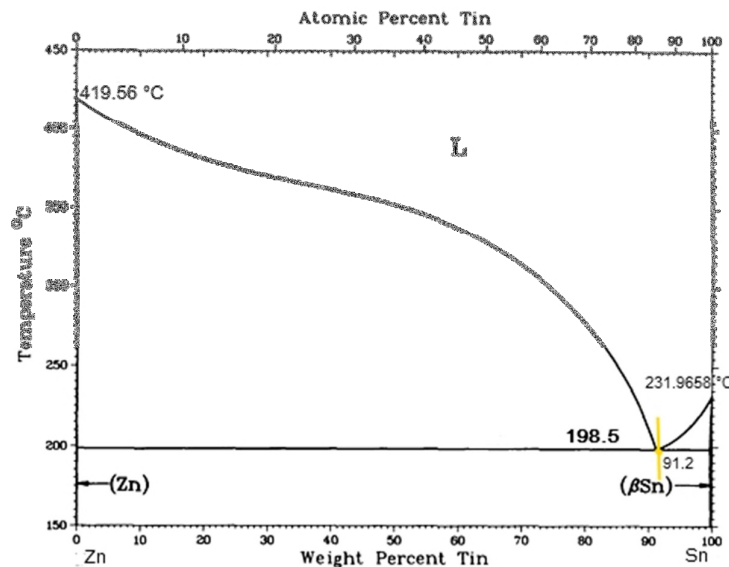


Fig. 15 Diagrama de fases Sn-Zn, línea amarilla composición eutéctica Sn-9Zn [8]

1.2.2. Microestructura

La microestructura presente en la composición eutéctica de *Sn-Zn* consiste en dos fases: una estructura tetragonal centrada en el cuerpo correspondiente a la matriz de β -*Sn* y una fase rica en *Zn*.

Debido a la baja solubilidad de *Zn* en *Sn*, la mayoría de los átomos de *Zn*, precipitan fuera de la estructura eutéctica, en forma de agujas alargadas durante la solidificación [9].

La micrografía típica de la *Sn-9Zn* presenta una forma de agujas alargadas ricas en *Zn* y zonas laminares eutécticas en una matriz rica en *Sn* [9], las cuales se muestran en la Fig. 16

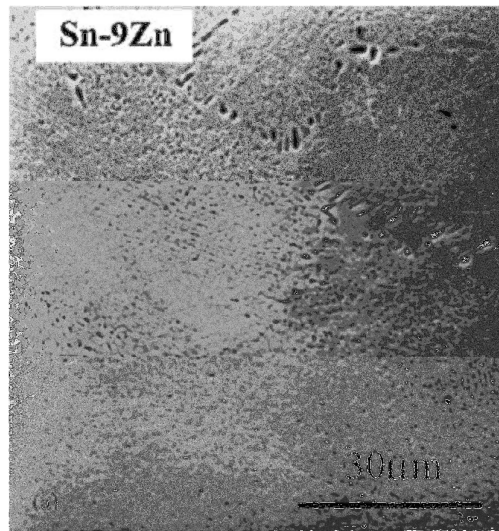


Fig. 16 Micrografía típica de Sn9Zn [13]

1.2.3. *Sn-Zn* sobre un sustrato de *Cu* (*Sn-Zn/Cu*)

El compuesto intermetálico encontrado con la deposición de las soldaduras *Sn-9Zn* sobre un sustrato de *Cu*, a una temperatura de $200\text{ [}^\circ\text{C]}$ en un tiempo de 60 [s] tiene una estequiometría de Cu_5Zn_8 , el cual presenta un espesor de capa intermetálica de $1\text{ [}\mu\text{m]}$ aproximadamente (Fig. 17) [15].

En la Fig. 17 se observa que se conserva la estructura eutéctica, con las zonas en forma de agujas ricas en Zn y la matriz de Sn , en la parte inferior se encuentra la capa de Cu_5Zn_8 , este intermetálico presenta una buena capacidad de unión con el sustrato.

En este estudio [15] también se realizaron pruebas de envejecimiento donde se observó que para una temperatura de $150 [^{\circ}C]$ y un tiempo que va de 24 a $1000 [hrs]$ el espesor de la capa intermetálica sufre un crecimiento, dado que el intermetálico Cu_5Zn_8 a partir de $100 [hrs]$, empieza a formarse en la matriz cercana, a la capa intermetálica y esto provoca el engrosamiento [15].

En la Fig. 18 se observa este crecimiento.

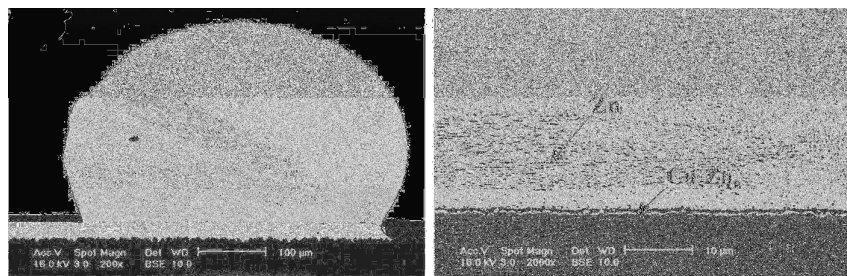


Fig. 17 Capa intermetálica para Sn9Zn a $200 [^{\circ}C]$ durante $60 [s]$ [15]

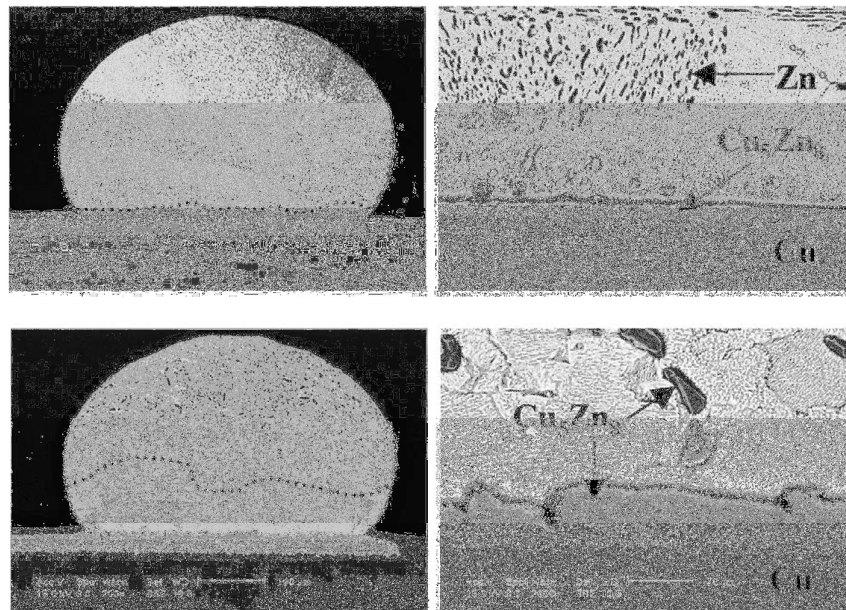


Fig. 18 Sn9Zn con envejecimiento [15]

Para la condición de $150 [^{\circ}\text{C}]$ y $250 [\text{hrs}]$, se empieza a formar una nueva fase de Sn-Cu , por debajo de la capa de Cu_5Zn_8 por medio de EDX se confirmó que la estequiometría del compuesto intermetálico es Cu_6Sn_5 , la formación de esta fase es debido al mayor tiempo de difusión, para un tiempo de $1000 [\text{hrs}]$, en la Fig. 19 se muestra la distribución de las capas de los compuestos intermetálicos sobre el sustrato de Cu y la aparición de huecos (regiones oscuras) los cuales degradan la unión de la región soldada [15]. El crecimiento de la región de compuestos intermetálicos está relacionado con el tiempo que se le da a las fases de llegar a un equilibrio termodinámico, pero es importante señalar que en la mayoría de los procesos de soldadura estas velocidades lentas no se presentan.

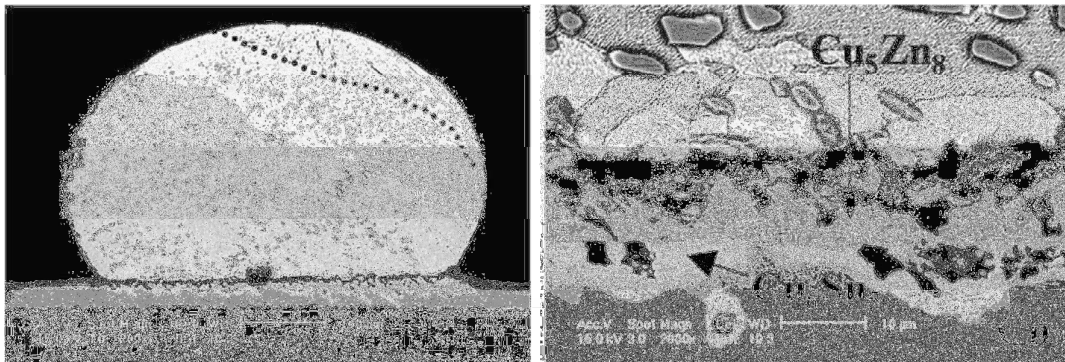


Fig. 19 Sn9Zn con un envejecimiento a $150 [^{\circ}\text{C}]$ y un tiempo de $250 [\text{hrs}]$ donde se aprecia las capas de compuestos intermetálicos [15]

1.3. Elementos aleantes para la aleación Sn-9Zn-X

1.3.1. Aluminio [Al]

Sea pensado en que para poder reducir la oxidación del Zn, en la soldadura Sn-9Zn se agregue un tercer elemento, con mejores propiedades anticorrosivas, con este fin sea utilizado Al como aleante, debido al comportamiento encontrado en la adición al Zn para galvanizados de acero [16], pero también es necesario observar si la adición de Al provoca cambios en el punto de fusión o en las propiedades mecánicas, es por ello que en el estudio realizado por *S.K. Das et al.*, se analizan estos datos.

Por medio de calorimetría diferencial de barrido DSC (Differential scanning calorimetry por sus siglas en inglés) se encontró que el punto de fusión de la aleación Sn-9Zn es

de $197.59 [^{\circ}\text{C}]$ y el de la aleación Sn-9Zn-0.5Al sufre una ligera baja para situarse en $197.48 [^{\circ}\text{C}]$ se cree que esta disminución en el punto de fusión de Sn-9Zn es provocada por la solubilidad que presenta el Al en el Zn a esos porcentajes esto expuesto en el diagrama Al-Zn .

La microestructura encontrada para la aleación Sn-9Zn-0.5Al presenta la siguiente reacción eutéctica, la distribución de estas fases ricas en Al, es uniforme dentro de la matriz eutéctica de Sn-9Zn , con un análisis por medio de EDX, se determino que las nuevas fases presentan una estequiometria $\text{Al}_6\text{Zn}_3\text{Sn}$, en la Fig. 20 se muestra la micrografía obtenida, las fase ricas en Al presentan una forma romboédrica [16, 13].

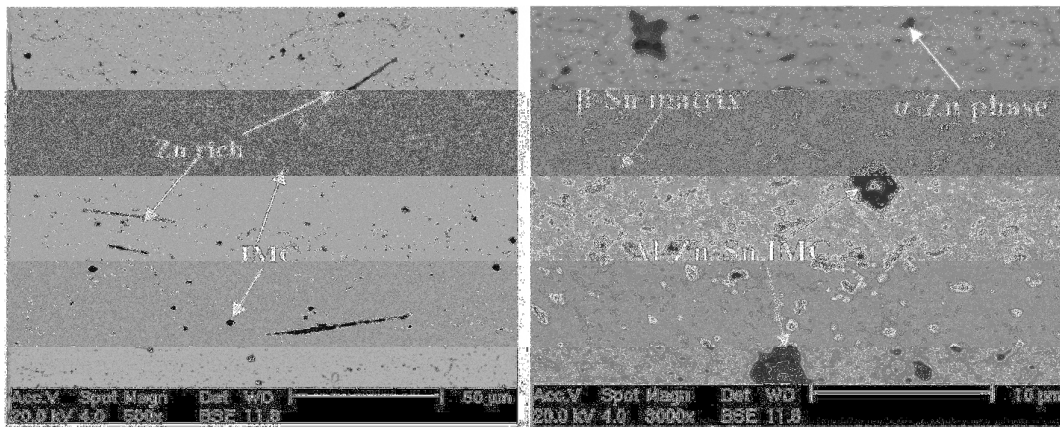


Fig. 20 Micrografía de la aleación Sn9Zn0.5Al donde se aprecian los precipitados de Al [16]

El esfuerzo ultimo a la tensión se determino de manera convencional utilizando un ensayo de tracción y los resultados obtenidos se aprecian en la grafica esfuerzo-deformación (Fig. 21), donde el valor de la aleación Sn-9Zn es menor que para la microaleada con Al, $52 [MPa]$ y $63 [MPa]$ respectivamente, sin embargo la elongación es menor en la aleación Sn-9Zn-0.5Al , debido a que el intermetálico $\text{Al}_6\text{Zn}_3\text{Sn}$ aumenta la resistencia pero disminuye la elongación de manera significativa [16].

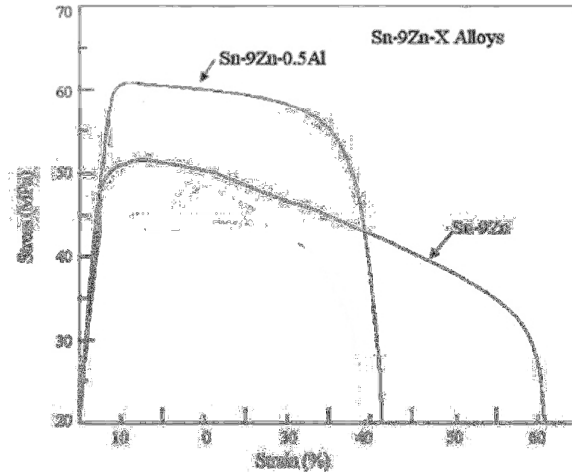


Fig. 21 Curva esfuerzo-deformación: Sn9Zn y Sn9Zn0.5 Ag [16]

1.3.2. Plata [Ag]

Las aleación *Sn-Zn* microaleadas con *Ag* sufren una mejora en la ductilidad, mejoras en la humectación y cuando la cantidad de *Ag* es elevada se traduce en la formación de precipitados que no incrementan la resistencia [17].

La microestructura de las aleaciones $Sn-9Zn-xAg$ ($x = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5$ %) se muestra en la Fig. 22 donde se observa que los compuestos intermetálicos, los cuales están formados por *Ag-Zn*, varían de acuerdo a la cantidad presente de *Ag*, lo que indica que las zonas ricas en *Zn* disminuyen como consecuencia del aumento en la cantidad de *Ag*, las zonas eutécticas de *Sn-Zn* también disminuyen al aumentar el contenido de *Ag*, quedando solo una fase $\beta-Sn$.

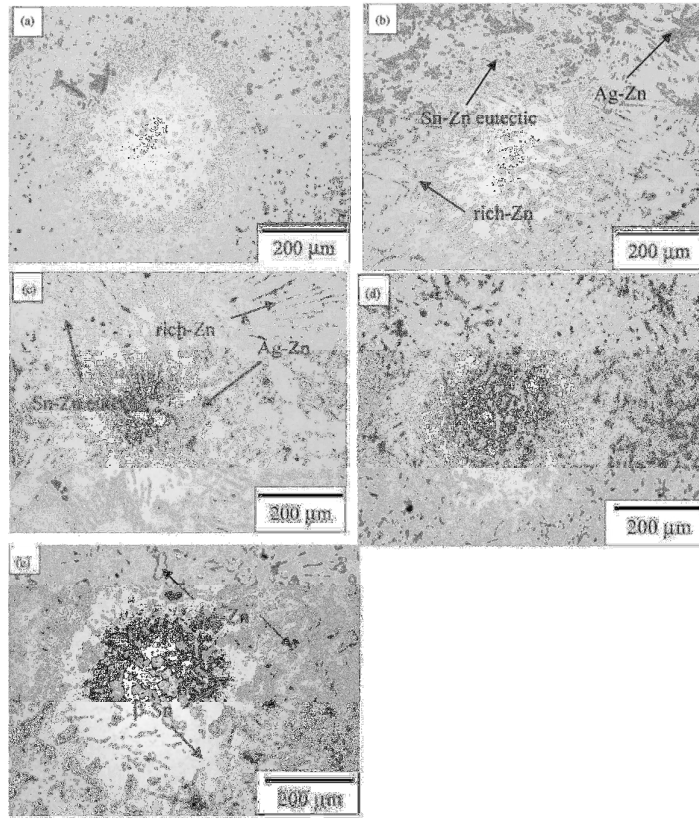


Fig. 22 Micrografía de la aleaciones Sn-9Zn-xAg ($x = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5$ wt. %) [17]

De la Fig. 22 a) hasta la Fig. 22 e) se observa la disminución de la zona eutéctica Sn-Zn y de cómo las fase rica en Zn (agujas alargadas) disminuye para formar el compuesto Ag-Zn [17].

Según lo determinado por J.M. Song et al [18]. Los compuestos intermetálicos Ag-Zn obedecen a la velocidad de enfriamiento, la estequiometría encontrada es $AgZn_3$ y Ag_5Zn_8 , estos dos compuestos reemplazan a las fases ricas en Zn, aumentan la ductilidad, reducen la resistencia y el módulo elástico.

El efecto de agregar un tercer elemento al sistema eutéctico Sn-9Zn se refleja en un ensayo de tracción, así que las pruebas realizadas determinaron que el esfuerzo último a la tensión, se ubico en 62 [MPa] y un porcentaje de elongación del 37 %, en la Fig. 23, se observa la curva esfuerzo-deformación para el sistema Sn-9Zn y Sn-9Zn-0.5Ag, donde es claro que es mayor el esfuerzo último a la tensión para Sn-9Zn, así como la deformación, la cual corresponden a 78 [MPa] y 41 %, respectivamente [13].

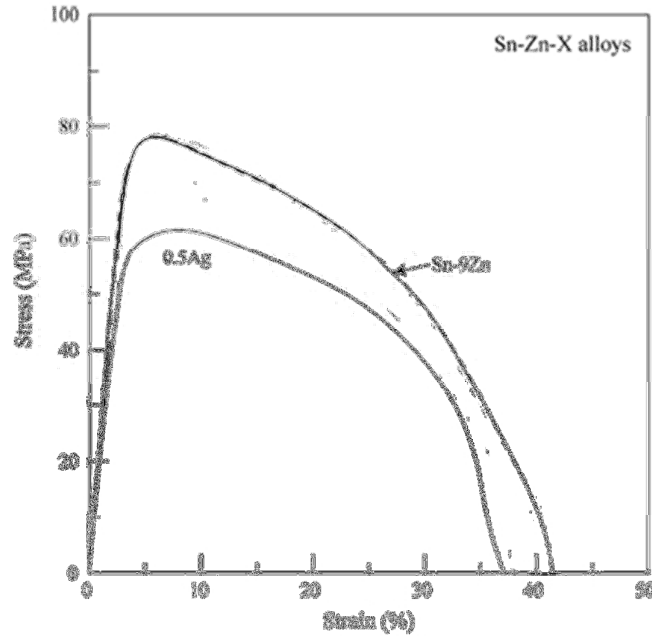


Fig. 23 Curva esfuerzo-deformación: Sn9Zn y Sn9Zn0.5Ag [13]

La soldadura $Sn-9Zn-0.5Ag$ sobre Cu deriva en la formación de una capa de compuestos intermetálicos formados por $Cu-Sn$, $Cu-Zn$ y $Ag-Sn$.

El intermetálico Ag_3Sn el cual se forma en las soldaduras $Sn-3.5Ag$ y da excelentes propiedades mecánicas, se forma también en las soldaduras $Sn-9Zn-XAg$. En las aleaciones con un contenido de 0.5% de Ag este intermetálico es muy escaso ya que la interface esta compuesta principalmente por una capa de compuestos de Cu_5Zn_8 y Cu_6Sn_5 , para soldaduras con altos contenidos de Ag como 1.5% la fase Ag_3Sn tiene un presencia mayor, sin embargo este intermetálico tiende a deteriorar las uniones la ductilidad de las uniones soldadas [13].

1.3.3. Cobre [Cu]

Chou et al, a encontrado que la adición de *Cu* en las soldaduras *Sn-9Zn* disminuye la actividad del *Zn*, así como la segregación de las fases ricas en este elemento [19].

El punto de fusión de la aleación *Sn-9Zn-0.5Cu* es $199.33 [^{\circ}\text{C}]$, el cual fue determinado por medio de *DSC*.

La micrografía para la aleación *Sn-9Zn-0.5Cu* se forma por una matriz rica en $\beta\text{-Sn}$, zonas eutécticas *Sn-Zn* y unas zonas en forma de flores (Fig. 24a), las cuales por medio de *EDX*, se determino que son compuestos intermetálicos de *Cu-Zn* y *Cu-Sn*, la estequiometria de estos dos compuestos intermetálicos corresponde a Cu_5Zn_8 (Fig. 24b) y Cu_6Sn_5 (Fig. 24c) respectivamente [19]

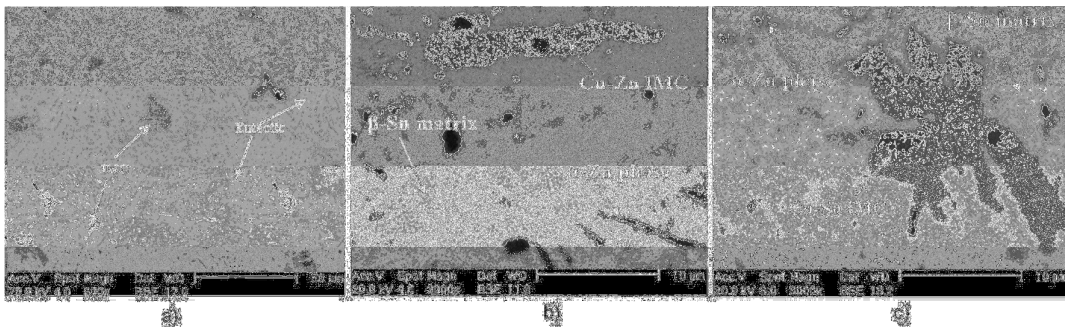


Fig. 24 micrografía para la aleación *Sn-9Zn-0.5Cu* [16]

Las pruebas mecánicas determinaron que el esfuerzo último a la tensión para *Sn-9Zn-0.5Cu* es de $48 [\text{MPa}]$ el cual se ubica por debajo de la aleación *Sn-9Zn* ($52 [\text{MPa}]$) y que la elongación es de 38% y 62% respectivamente (Fig. 25).

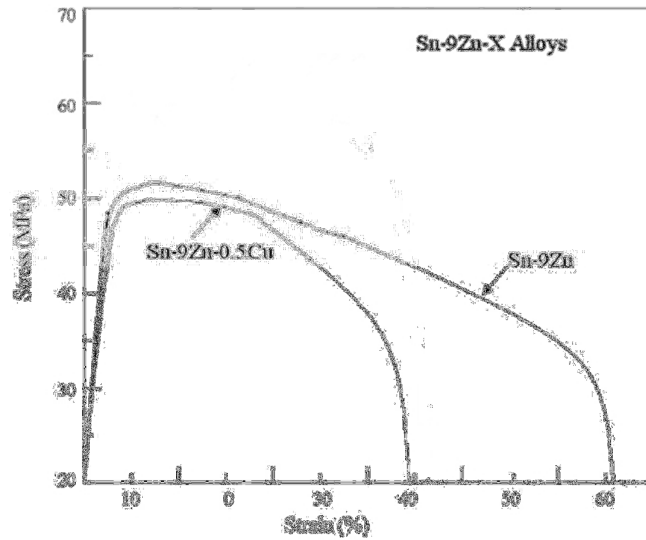


Fig. 25 Diagrama esfuerzo-deformación: Sn9Zn y Sn9Zn0.5Cu [19]

La distribución de los compuestos intermetálicos formados por la soldadura aleada con *Cu*, sobre un sustrato de *Cu*, es una capa que contiene a dichos compuestos y algunas partículas de *Cu-Zn* migran hacia el interior de la soldadura (Fig. 26). La morfología de los compuestos intermetálicos Cu_5Zn_8 y Cu_6Sn_5 tiene una apariencia granular (Fig. 26b) y están mezclados en la interface (Fig. 26 a). Cabe señalar que tanto la distribución de los compuestos intermetálicos como la morfología pertenecen a una soldadura *Sn-9Zn-2Cu* [19].

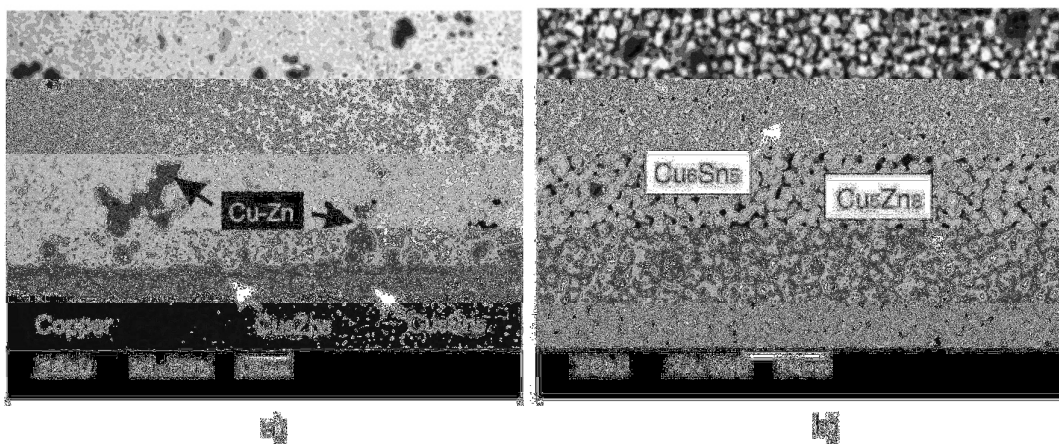


Fig. 26 Morfología de Sn-9Zn-2Cu: a) distribución de compuesto intermetálicos, b) morfología de compuestos intermetálicos de Cu_5Zn_8 y Cu_6Sn_5 [19]

2. Capitulo 2. Técnicas Experimentales.

2.1. Fundición

La fusión es un cambio de estado, sólido a líquido, por un incremento en la energía de los enlaces atómicos, los cuales se rompen, como consecuencia de esto la estructura cristalina en el material se pierde y los átomos presenta mayor libertad, lo que da lugar a un estado liquido, la cantidad de energía necesaria para romper los enlaces será función de la naturaleza del material.

2.1.1. Horno de fundición.

Para llevar a cabo, el cambio de estado de materiales con elevado punto de fusión se requiere de hornos de fundición, los cuales se clasifican según su principio de funcionamiento, capacidad, tamaño y aplicación.

Existen hornos de crisol, hornos eléctricos, rotativos, de reverbero, convertidores y cubilotes [20].

2.1.1.1. Hornos eléctricos

Los hornos eléctricos de fusión se clasifican en tres grupos fundamentales: hornos de arco, hornos de inducción y hornos de resistencia [20].

- Hornos eléctricos de inducción [21]

El principio de funcionamiento del horno de inducción sin núcleo consiste en una bobina de *Cobre [Cu]*, que rodea a un contenedor de material refractario y la circulación de una corriente alterna a través de la bobina genera un alto campo magnético variable, el cual induce corrientes parasitas al interior del material a fundir, las corrientes parasitas provocan movimiento en los átomos, parte de este movimiento o energía cinética debida al movimiento de los electrones, se transforma en calor por el choque, que los átomos presentan como resultado del movimiento de los electrones y a este fenómeno se le conoce como efecto Joule. El calor despedido durante el choque de los átomos eleva la temperatura hasta fundir el material.

En la Fig. 27 se muestra un esquema de los componentes básicos del horno de inducción.

La bobina de inducción mantiene su temperatura, debido a espiras de enfriamiento por las cuales circula agua, se cuenta con una agitación magnética y mecánica, además de una atmosfera controlada de Argón [Ar]. Se cuenta con yugos de sujeción para mantener sellada la cámara.

- Cavity de del horno: en ella se depositan los materiales a ser fundidos.
- Bobina: es donde se circula la corriente y genera el campo magnético
- Unidad de carga: en ella se encuentra el sistema de potencia y de control de frecuencia para la bobina.
- Sistema refractario: protege la cámara de fundición de los efectos de calor e inducción provocados por la bobina

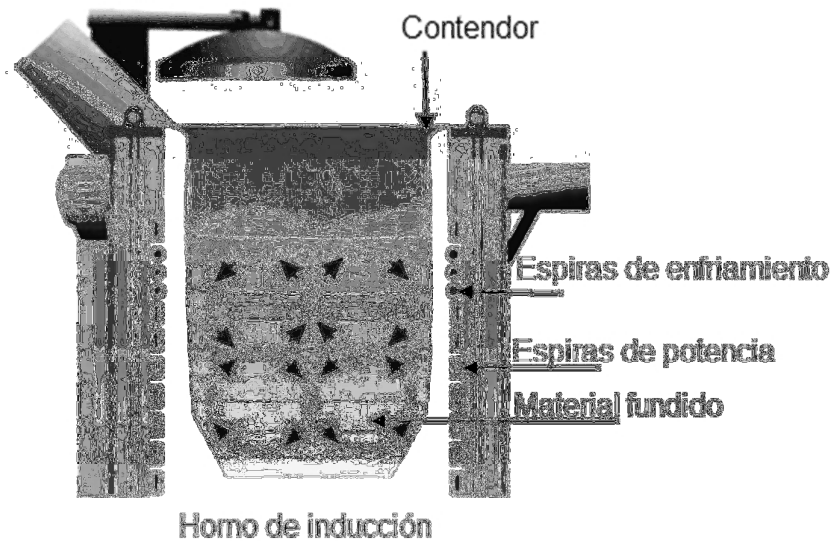


Fig. 27 Horno de inducción [21]

El horno de inducción opera a baja mediana y alta frecuencia de *60 a 10,000 ciclos*, puede arrancarse en frío y generalmente es vaciado completamente, simplificando cambios de aleaciones y permitiendo parar cuando se desee. [21]

2.2. Curvas de enfriamiento

Una curva de enfriamiento, muestra como cambia la temperatura de un material en función del tiempo.

La técnica de caracterización, consiste en elevar la temperatura del material por encima del punto de fusión, este sobrecalentamiento permitirá tener completamente el metal en estado líquido, posterior a esto se vaciara en un molde donde se monitoreara la evolución de la temperatura en función de tiempo, esta evolución será registrada con un termopar y una tarjeta de adquisición de datos.

La curva de enfriamiento de la Fig. 28, es una curva representativa de un metal puro o de una aleación de composición eutéctica, en la curva podemos apreciar que existe una pendiente asociada a una rapidez de enfriamiento, la meseta de transformación de fase y la pendiente de enfriamiento.

Si el metal presenta núcleos heterogéneos efectivos, el cambio de estado se presenta a la temperatura de solidificación. Debido a la generación del calor latente de fusión se produce la meseta o estabilización térmica. El calor latente mantendrá el líquido restante a la temperatura de solidificación, hasta que todo el líquido se haya solidificado y no se pueda extraer más calor. En estas condiciones, el crecimiento es planar [24].

El tiempo de solidificación total de la fundición es el tiempo requerido para eliminar tanto el calor específico del líquido sobrecalentado como el calor latente de fusión y se mide a partir del momento del vaciado, hasta que se completa la solidificación. El tiempo de solidificación local (pasty time) es el requerido para eliminar solo el calor latente de fusión, y se mide partir del momento que comienza la solidificación hasta que termina.

La pendiente de la curva de enfriamiento antes de que inicie la solidificación se conoce como la rapidez de enfriamiento [22].

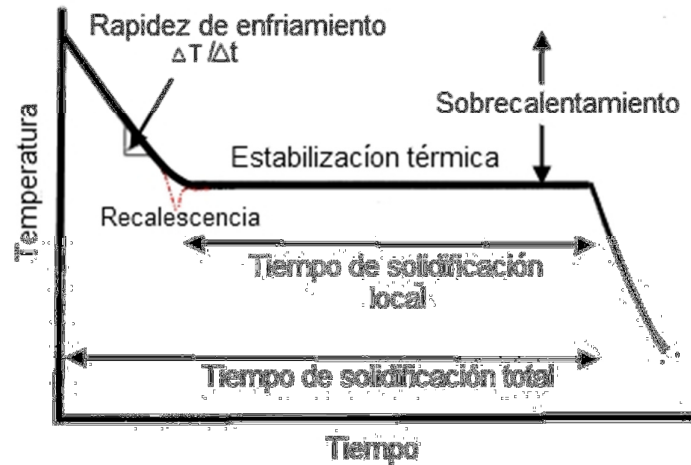


Fig. 28 Esquema de una curva de enfriamiento típica de una aleación eutéctica

En el caso de una aleación, la curva de enfriamiento presenta otro comportamiento, para el caso de una aleación binaria debe llevarse a una temperatura de vaciado pero ocurrirá que a una temperatura T_1 iniciara primero la solidificación de la aleación con el punto mas alto de fusión, después de ello existirá una pequeña región con descenso de temperatura donde la aleación será una mezcla líquida con nucleaciones, cuando se llegue a una temperatura T_2 (punto de fusión más bajo) se iniciara el tiempo de solidificación local o pasty time.

En algunas aleaciones se presenta un fenómeno conocido como **recalescencia** (Fig. 28), el cual consisten en un subenfriamiento por debajo de la temperatura de solidificación, debido a que no se presenta la formación de núcleos sólidos, lo cual mantiene al material en estado líquido y en cuanto empiezan a existir núcleos sólidos los cuales se extienden rápidamente por todo el material ocurre un incremento de temperatura, mientras el calor latente de fusión es emitido, entonces la muestra cambia de estado líquido a sólido.

2.3. Dureza

La dureza es la propiedad mecánica de un material a ser rayado o penetrado. También se puede definir como la habilidad de un material a resistir una deformación permanente como consecuencia de la penetración de un indentador.

Para evaluar esta propiedad se utiliza una prueba de dureza la cual consiste en un indentador de geometría y propiedades mecánicas conocidas, el cual será incidido sobre la muestra.

La dureza del material es determinada usando una o varias escalas, las cuales indicaran de manera directa o indirecta, la cantidad de presión involucrada para provocar deformación en una cara de la muestra, debido a que el material presentara una resistencia a la compresión.

Los indentadores tiene variadas geometrías: esféricos (ensayo *Brinell*), piramidal (ensayo *Vickers* y *Knoop*) o cónico (ensayo *Rockwell*). En los ensayos *Brinell*, *Vickers* y *Knoop* la dureza será evaluada como la carga por unidad de área (Kgf/mm^2). En el ensayo *Rockwell* la profundidad de la penetración será directamente transformada a una medida de dureza sin unidades, la cual será inversamente proporcional a la profundidad de penetración. Existen propiedades mecánicas relacionadas con la dureza las cuales se han establecido de manera teórica y empírica, tales relaciones establecen que propiedades como el último esfuerzo a la tensión y el esfuerzo de cedencia, tienen relación proporcional con la dureza [23].

La dureza en ciertos procesos de manufactura, es un método de ajuste para diversos parámetros, debido a la facilidad que presenta para ser determinada y por ser un ensayo no destructivo, además porque presentar relaciones con propiedades mecánicas.

Para medir la dureza de un material se utiliza un Durómetro, el cual realiza penetraciones que depende de un factor geométrico referido por el tipo de indentador y la carga utilizada, la cual estará en función del tipo de material a ser penetrado.

La escala de *Dureza Rockwell*, que consiste en un indentador cónico de diamante y diversos indentadores esféricos de acero endurecido, con diámetros de $1/16, 1/8, 1/4, 1/2$ [in]. Serán utilizados en función del material a ser evaluado. En la

Tabla no. 10 y Tabla no. 9 se muestran los diámetros y sus aplicaciones respectivamente.

Debido a la naturaleza de los materiales utilizados para las aleaciones de soldadura libres de *Pb*, la escala que se empleara para determinar la dureza de los sistemas será Rockwell R.

Escala	Aplicaciones típicas
B	Aleaciones de Cobre y Aluminio, Aceros blandos, Hierros dúctiles etc.
C	Hierro colado duro, Hierro perlítico dúctil, Titanio, Acero templado, Acero duro
A	Carburos cementados- Acero delgado y capas delgadas de Acero.
D	Acero delgado y templado de capa media, Hierro perlítico dúctil.
E	Hierro fundido y aleaciones de Aluminio y Magnesio, metales para cojinetes.
F	Aleación de Cobre recocidas, chapas de metal delgadas y blandas
G	Bronce fosforado, Cobre-Berilio, Hierro dúctil, limite superior 98RG
H,K,L,M, P,R,S,V	Metales para cojinetes y otro materiales muy blandos y delgados, Aluminio, Zinc, Plomo

Tabla no. 9 Aplicaciones de la escala Rockwell [23]

Escala	Penetrador Diámetro [in]	Carga [Kg]
B	1/16	100
C	Cono de diamante	150
A	Cono de diamante	60
D	Cono de diamante	100
E	1/8	100
F	1/16	60
G	1/16	150
H	1/8	60
K	1/8	150
L	1/4	60
M	1/4	100
P	1/4	150
R	1/2	60
S	1/2	100
v	1/2	150

Tabla no. 10 indentadores de la escala Rockwell [23]

2.4. Caracterización microestructural

2.4.1. Microscopia electrónica de barrido *SEM*

El microscopio electrónico de barrido (*SEM* por sus siglas en inglés), es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales orgánicos e inorgánicos. El principio de funcionamiento del equipo consiste en generar un haz delgado de electrones acelerados de alta energía, el cual se hace incidir sobre la muestra para generar un barrido, el resultado de esta interacción genera diversos tipos de señales: electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones transmitidos, radiación X, electrones Auger, catodoluminiscencia y energía absorbida por la muestra. La utilización de una u otra nos permite obtener distintas informaciones sobre la muestra. (Fig. 29).

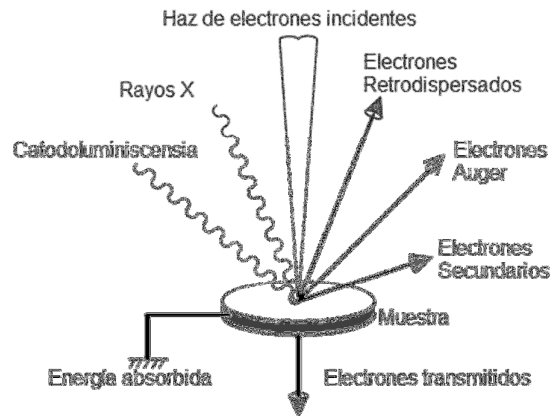


Fig. 29 Señales emitidas por una muestra debido a la incidencia de un haz de electrones

Las dos señales más importantes para el propósito del *SEM* son la cuantificación de electrones, secundarios y retrodispersados

Los electrones secundarios se generan al colisionar los electrones de haz incidente con los electrones de la capa de valencia de los átomos de la muestra, debido a su baja energía (menor a 50 [KeV]) solo los electrones que se encuentran en la superficie del material son capaces de escapar y llegar hasta el detector, en cambio los que se generan al interior del material son absorbidos por la muestra. Los electrones secundarios son los utilizados para generar una imagen tridimensional de la superficie de la muestra

Los electrones retrodispersados pertenecen al haz incidente y han interactuado (colisionado) con la muestra por ello han sido reflejados estos electrones son alta energía (superior a $50 [KeV]$). La intensidad de la señal de retrodispersados para una energía dada del haz, depende del numero atómico (Z) del material. Con esta información, la cual depende de la composición de la muestra se pueden distinguir las fases presentes, debido a, el contraste de que se genera por el número atómico. Los materiales con un numero atómico bajo se verán mas oscuras que las zonas con un numero atómico mayor (Fig. 30).

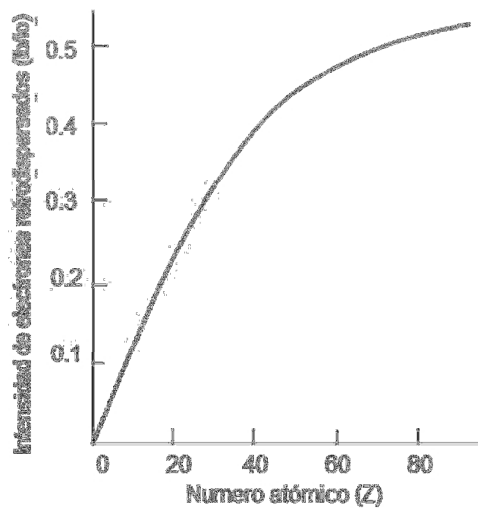


Fig. 30 Intensidad de los electrones retrodispersados debido al número atómico

La señal emitida por los electrones y radiación resultantes del impacto se recoge mediante un detector y se amplifica para cada posición de la sonda. Las variaciones en la intensidad de la señal que se producen conforme la sonda barre la superficie de la muestra, se utilizan para variar la intensidad de la señal en un tubo de rayos catódicos, que se desplaza en sincronía con la sonda. De esta forma existe una relación directa entre la posición del haz de electrones y la fluorescencia producida en el tubo de rayos catódicos. El resultado es una imagen topográfica muy ampliada de la muestra.

Los componentes básicos de un microscopio electrónico de barrido, se ubican dentro de la columna de electrones, la cual esta integrada por: un cañón de electrones, la cual es una fuente termoiónica, los termoelectrones son emitidos por un filamento (cátodo) hecho de un delgado alambre de tungsteno ($0.1 [mm]$) que alcanza altas

temperaturas ($2800 [K]$), los termoelectrones son recogidos como un haz de electrones en una placa metálica (ánodo) y son dirigidos al sistema óptico-electrónico, el cual funciona haciendo pasar una corriente a través de una bobina para generar un campo magnético, el cual ejercerá un control sobre el flujo y el enfoque de haz electrónico sobre la muestra, la cual se encuentra en una zona de posicionamiento con movimiento en los ejes coordenados (x,y,z) , más ligeras rotaciones en la eje Z. la señal generada por este impacto es recogida por los detectores antes mencionados.

2.4.2. Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X se utiliza para conocer la naturaleza química de un material, así como la estructura cristalina presente en cada una de las fases.

La técnica consiste en generar rayos X, los cuales son una forma de radiación electromagnética de alta energía y corta longitud de onda del orden de los espacios interatómicos. Cuando un haz de rayos X incide en un material, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos que encuentra en su trayecto, cuando estas ondas se refuerzan se conoce como interferencia constructiva y se genera el fenómeno de difracción, el cual expresa sus relaciones en la *ley de Bragg*.

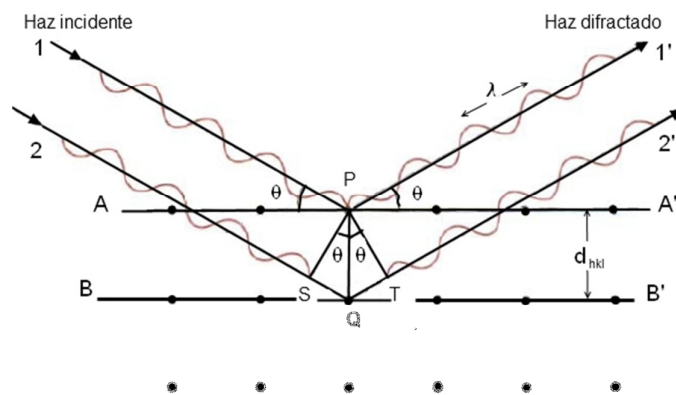


Fig. 31 Ley de Bragg

En la Fig. 31 se consideran dos plano A-A' y B-B', los cuales tiene los mismos índices de Miller y están separados por una distancia interplanar d_{hkl} , cuando un haz paralelo y monocromático de rayos X, de longitud de onda λ incide en estos dos planos según un

ángulo θ . Dos rayos de este haz señalados como 1 y 2 son dispersados por los átomos P y Q. Según un ángulo θ con los planos, ocurre una interferencia constructiva de rayos dispersados 1' y 2' siempre que las diferencias de recorrido entre 1-P-1' y 2-Q-2' ($\overline{SQ} + \overline{QT}$) equivalgan a un número entero n , longitud de onda. Es decir, la condición para la difracción es:

$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT} \quad (1)$$

$$n\lambda = d_{hkl} \sin \theta + d_{hkl} \sin \theta = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2)$$

La ecuación (2) es la ley de Bragg:

n puede ser cualquier número entero ($n=1,2,3\dots$)

d_{hkl} es la distancia interatómica la cual se relaciona con la estructura del material con el parámetro de red a .

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Donde $h, k, y l$ son los índices de Miller, asociados a los planos de difracción [24].

2.5. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las técnicas de análisis térmico, miden las propiedades físicas de los materiales como función de la temperatura. Exponen a que temperatura existen un cambio físico en el material, además se puede medir la energía endotérmica o exotérmica como resultado de un cambio de fase o reacción química.

Las técnicas permiten la variación de las condiciones ambientales (vacío, inerte o composición controlada de gases) así como el control en la tasa de calentamiento de 0.1 a 500 [$^{\circ}\text{C min}^{-1}$] disponibles para temperaturas de -190 a 1400 [$^{\circ}\text{C}$]. De las técnicas de análisis térmico, debido a la variación de las condiciones ambientales se pueden obtener una gran cantidad de datos como: estabilidad térmica, flamabilidad, puntos de fusión, capacidad calorífica, coeficientes de expansión térmica, entre otras.

El DSC (calorimetría diferencial de barrido) por sus siglas en inglés se utiliza para investigar las propiedades térmicas de materiales orgánicos e inorgánicos. El DSC consiste en registrar una diferencia de energía, entre la muestra y un material de referencia, en un mismo régimen de temperatura.

El principio básico de esta técnica es que, cuando la muestra experimenta una transformación física tal como una transición de fase, se necesitará que fluya más o menos calor a la muestra que a la referencia para mantener ambas a la misma temperatura. El que fluya más o menos calor a la muestra depende de si el proceso es exotérmico o endotérmico.

El propósito del DSC en este trabajo será observar las transformaciones de fase en cada aleación y ver a qué temperatura se presentan estos cambios. [25]

2.6. Análisis termo gravimétrico (TGA)

El TGA (análisis termo gravimétrico) monitorea los cambios de masa de una sustancia en función de la temperatura o el tiempo que la muestra se someta a una temperatura constante.

La instrumentación con la que cuenta el TGA es:

- Una microbalanza con resolución para detectar cambios de masa de $1 \text{ } (\mu\text{g})$.
- Un horno y espacio adecuado para calentar la muestra de manera homogénea. Con un rango de calentamiento de $20 \text{ a } 1000 \text{ } [^{\circ}\text{C}]$.
- Un programador de temperatura diseñando para calentamiento lineal y velocidades altas de enfriamiento, sistemas electrónicos de monitoreo
- Sistema hidráulico para control de atmósfera.
- Sistema de adquisición de datos.

La utilización de esta técnica, en el presente trabajo, será ver la oxidación en una atmósfera de aire que presenta cada uno de los sistemas de soldadura evaluados, a una temperatura de $250 \text{ } [^{\circ}\text{C}]$ y determinar cuál de las aleaciones gana más peso como consecuencia de la formación de óxido [25]

2.7. Características de humectación

La humectación es una referencia de la capacidad metalúrgica que existe entre dos metales para formar una unión, es la interacción específica de una soldadura en estado líquido con la superficie sólida de las partes a soldar, la capacidad de una soldadura fundida a fluir o propagarse durante un proceso de soldadura es de primordial importancia para la formación de una unión metálica apropiada.

Por definición, la humectación de la soldadura es una medida de la capacidad de un material, generalmente un líquido, para difundir sobre otro material, por lo general un sólido.

El grado de humectación o adherencia de una soldadura se mide por el ángulo de contacto que se forma en la unión de un sólido y con un líquido en un entorno determinado, como se muestra en la Fig. 32.

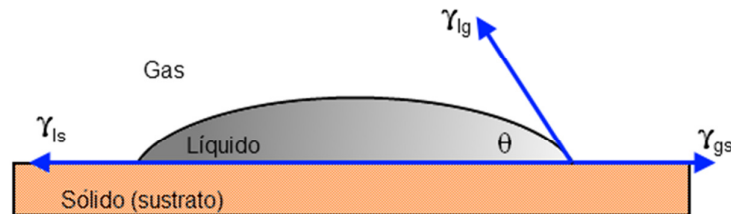


Fig. 32 Ángulo de contacto y representación esquemática de las condiciones de equilibrio propuestas por la ecuación de Young-dupre

En general, si el ángulo de contacto se encuentra entre 0° y 90° ; se dice que el sistema tiene buena humectabilidad y adherencia, si el ángulo de humectación es entre 90° y 180° ; el sistema se considera no adherente.

El ángulo de contacto (θ) está determinado por la relación en equilibrio que guardan las tensiones superficiales según la ecuación de Young-dupre:

Donde γ_{ls} es la tensión superficial del sólido en un ambiente particular, γ_{lg} es la energía de la interface (tensión superficial) entre el líquido y sólido, y γ_{gs} es la tensión superficial del líquido en el entorno.

La característica fundamental de la humectación está dada por considerar la termodinámica de las fuerzas de adherencia de la soldadura. En términos de energía libre, buena humectación se producirá si existe una reducción de la energía libre total, es decir, la energía de superficie de la soldadura baja por la formación de una interfaz que se encuentra en una superficie de más baja de energía interfacial.

Las fuerzas interfaciales (tensión superficial) entre la soldadura, flux y sustrato influyen en el grado de humectación, que a su vez se ve reflejado en la confiabilidad de las uniones soldadas. La tensión superficial es la propiedad crítica que determina el

comportamiento de la humectación, además de esto, la capilaridad así como el flujo y el radio natural de curvatura.

La tensión superficial de un líquido es una magnitud termodinámica y se define como el trabajo necesario para aumentar isométricamente la superficie líquida. En una soldadura rara vez es alcanzado este equilibrio, debido a que existen muchos factores de operación que no lo permiten como lo es: la temperatura de operación, la disolución de la soldadura fundida en el sustrato, la oxidación entorno al flujo de soldadura, la rugosidad de la superficie; en consecuencia no es sencillo determinar el ángulo de contacto en una soldadura, por la gran cantidad de variables. Sin embargo se conocen algunos los cuales están especificados en la Tabla no. 11 [14].

Ángulo de contacto de soldaduras libres de Pb

Aleación	Angulo de contacto (°)	Temperatura (°C)	Características
Bi-42Sn	43 (+/- 8)	195	sustrato de Cu, flux A611
Sn-9Zn	37 (+/- 7)	215	Sustrato de Cu
Sn-5Sb	34 < x < 51	260	Flux A611, A260HF y OFHC.
SN-50In	33 (+/- 5)	245	Substrato de Cu flux A611
Sn-10Bi-0.8Cu	32	250	Flux: kester #197
Sn-1Ag-1Sb	38	250	Flux: kester #197
Sn-20In-2.8Ag	44 (+/- 8)	220	Substrato de Cu, flux RMA

Tabla no. 11 ángulos de contacto de soldaduras libres de plomo

3. Capitulo 3 Experimentación

3.1. Fundición

Se realizo la fundición de cuatro aleaciones para soldadura libres de *Pb*, con las composiciones mostradas en la Tabla no. 12, estas composiciones pertenecen al punto eutéctico del diagrama binario *Sn-Zn*

Elemento	Sn (% wt)	Zn (% wt)	X (%wt)
Base	91	9	0
Aluminio [Al]	90.5	9	0.5
Cobre [Cu]	90.5	9	0.5
Plata [Ag]	90.5	9	0.5

Tabla no. 12 Tabla de composiciones de las soldaduras base Sn-Zn

Las cuatro aleaciones fueron fundidas en un horno de inducción sin núcleo *Leybold-Heraeus*, en un crisol de grafito, con una atmosfera de *Argón [Ar]* de alta pureza a una presión de vacío de *66 600 [Pa]*, frecuencia de inducción *500 y 4000 [Hz]* y un tiempo de termalización *10 [min]*, la agitación fue electro-magnética y mecánica.

Posterior a la fundición las aleaciones se colaron en un molde de acero de dimensiones *210 [cm³]*, con paredes interiores recubiertas de *Nitruro de Boro [NB]*, la solidificación se realizo condiciones ambientales.

3.2. Curvas de enfriamiento

Posterior a la fabricación de las aleaciones, se cortaron secciones de geométrica rectangular de un peso aproximado de *100 [g]*, las cuales fueron colocados dentro de un crisol de acero inoxidable recubierto en sus paredes con *nitruro de boro [NB]*.

Se dispuso de una parrilla eléctrica, sobre la cual se colocó el crisol y se introdujo un termopar tipo *K*, conectado a un sistema de adquisición de datos *DT9805 Series USB Thermocouple Measurement Modules* [26], que es el encargado de registrar la evolución de la temperatura en función del tiempo.

En la Fig. 33 se describe el sistema dispuesto.

Las aleaciones fueron sobrecalentadas a una temperatura de $300 [^{\circ}\text{C}]$ con el fin de asegurar que toda la masa dispuesta se encontrara en estado líquido, llegada esta temperatura se retiraron de la fuente de energía, con la finalidad de obtener curvas de enfriamiento en condiciones ambientales.

Las temperaturas registradas por las curvas de enfriamiento en el presente trabajo, se realizaron en un intervalo de tiempo de 0 a $250 [s]$.

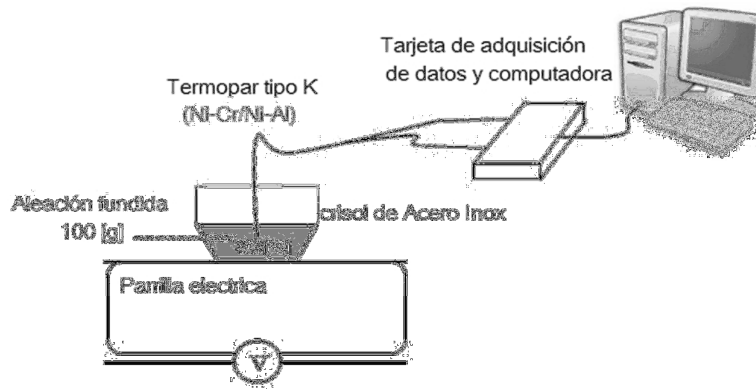


Fig. 33 Esquema del sistema montado para la obtención de las curvas de enfriamiento.

3.3. Dureza

La dureza de las aleaciones fue obtenida cortando muestras, para ser sometidas a un proceso de pulido con lijas de *SiC*, de un número de grano 250 hasta 1500 , posterior a esto y teniendo como consecuencia una superficie de rugosidad uniforme, las muestras fueron colocadas en un Durómetro [*Buehler electronico*] con un indentador de bola de $0.5 [in]$ una carga de $60 [Kg]$ y una estabilización propia de $20 [s]$, los parámetros corresponden a una dureza del tipo *Rockwell-R [HR]*, se hicieron 10

penetraciones para cada uno de los sistemas y se obtuvo el valor medio así como el error asociado a la medición.

3.4. Microscopia electrónica de barrido (SEM) y Difracción de Rayos X (DRX)

Para obtener las micrografías a través de un microscopio electrónico de barrido *Leica-Cambridge Stereoscan 44*, se obtuvieron muestras de geometría rectangular con dimensiones de $1 [cm] \times 1 [cm]$ y $0.5 [cm]$ de altura, pulidas por una técnica de metalografía, la cual consiste en pulir de manera gradual con lijas de *SiC* de un tamaño de grano de 250 hasta 1500 y con ello se obtiene una superficie de baja rugosidad, sin embargo con la finalidad de presentar frente al microscopio un acabado superficial tipo espejo se procedió a pulir con Al_2O_3 , con un tamaño de partícula de $3 [\mu m]$, con ello se pudieron obtener micrografías de mayor calidad.

Para obtener las fases observadas en las micrografías se utilizó difracción de rayos X [DRX], los perfiles de difracción se registraron con un *Bruker AXS modelo D8 Advanced diffractometer*. El cual utiliza tiene una radiación del tipo $K\alpha$ de *Cu* y un monocromador de grafito que opera a $35 [kV]$.

3.5. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Con la intención de registrar y determinar de manera precisa, a que temperatura podía existir una transformación de fase visible por un proceso exotérmico o endotérmico, se hizo un análisis a través de *Calorimetría Diferencial de Barrido [DSC]*. Para el análisis se utilizó un *DSC Q600 TA Instruments*, en el que se depositó una muestra de soldadura con una masa de $80 [mg]$ en celda de alúmina.

El registro de temperaturas se realizó en un escaneo de $20 [^{\circ}C]$ a $300 [^{\circ}C]$ a una velocidad de $10 [^{\circ}C] / [min]$ en una atmósfera de inerte de nitrógeno [N_2]. Se obtuvieron gráficas de temperatura Vs flujo de calor para los cuatro sistemas analizados.

3.6. TGA

Con la intención de observar la ganancia de peso en las soldaduras, debido a la oxidación sufrida por el *Zinc* o fases en las que se encuentra presente, se decidió hacer un análisis termogravimétrico (*TGA*), para poder observar estas ganancias en peso como función del tiempo, se crearon muestra de circulares de un de un diámetro de $4.5 [mm]$ y un espesor de $1 [mm]$, estas muestras se sometieron a una isoterma de $250 [^{\circ}C]$, durante un tiempo de $250 [min]$ en una atmosfera de aire común, en un dispositivo *DSC Q600 TA Instruments*.

3.7. Ángulo de contacto

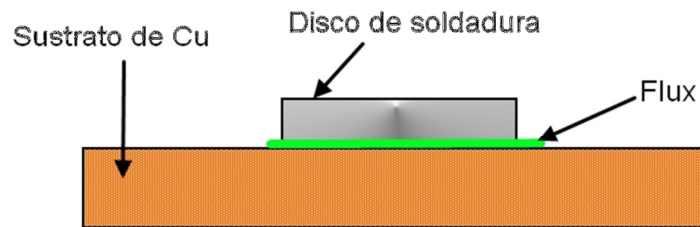


Fig. 34 Disco de soldadura, sobre un sustrato de cobre, cubierto de flux soluble en agua.

La determinación del ángulo de contacto se realizó a través de la formación de gotas de soldadura, procedentes de muestras con forma circular de una medida de $2 [mm]$ de diámetro y espesor de $0.2 [mm]$.

Las muestras fueron decapadas en una solución consistente en $50 \%HCl$ y alcohol. Posterior a esto fueron fundidas sobre un sustrato de *Cu*, con una pureza del 99% de dimensiones de $1 [cm] X 1 [cm]$ al cual se le realizó un pulido con lijas de *SiC* y Al_2O_3 de tamaño de partícula de $3 [\mu m]$, con el fin de obtener una superficie acabado espejo.

La formación de las gotas, consistió en elevar de manera gradual la temperatura del sustrato y la muestra, hasta llegar a $230 [^{\circ}C]$ registrados a través de un sistema de adquisición de datos consistente en un termopar tipo *K*.

La fundición se realizó sobre un calentador eléctrico y el sistema dispuesto se observa en el diagrama de la Fig. 34.

Previamente a la fundición o formación de las gotas, las muestras y la superficie del sustrato fueron sumergidos en un *flux para soldaduras libres de plomo soluble en agua* y de *pH* neutral marca *kester #2231-zx* [27]. Las propiedades dispuestas por el flux son un pH neutro, estabilidad química, no tóxico, no daña los sustratos además de aumentar la actividad de la superficie y evitar la oxidación durante la formación de las gotas de soldadura.

Las gotas fueron formadas a una temperatura de fundición de $230 [^{\circ}\text{C}]$ y se mantuvieron en una isoterma durante $1 [\text{min}]$, posterior a la fundición se procedió a retirar las muestras de la fuente de energía (parrilla eléctrica) y el enfriamiento de la muestra y el sustrato se realizó a condiciones ambientales.

Ya solidificadas, las gotas de soldadura depositadas sobre los sustratos de cobre, fueron encapsuladas en cilindros de resina, con el fin de ser cortadas transversalmente y pulidas con lijas de *SiC* y *Al₂O₃*.

Posterior a esto, se observó en un microscopio electrónico de barrido *Leica-Cambridge Stereoscan 44*, la morfología de la soldadura y se tomaron fotos del ángulo de contacto que forma la gota de soldadura sobre el sustrato de *Cu*, así como la interface formada entre el sustrato y la soldadura (Fig. 32).

4. Resultados y discusión

4.1. Microestructura y difracción de rayos X

Para hacer una descripción y cuantificación más detallada acerca de las fases observadas en las micrografías y posteriormente corroboradas por los ángulos de difracción, pertenecientes a los patrones de difracción de rayos X, se presentan los resultados y análisis, de las fases encontradas por estas dos técnicas en cada uno de los sistemas:

4.1.1. Sn-9Zn

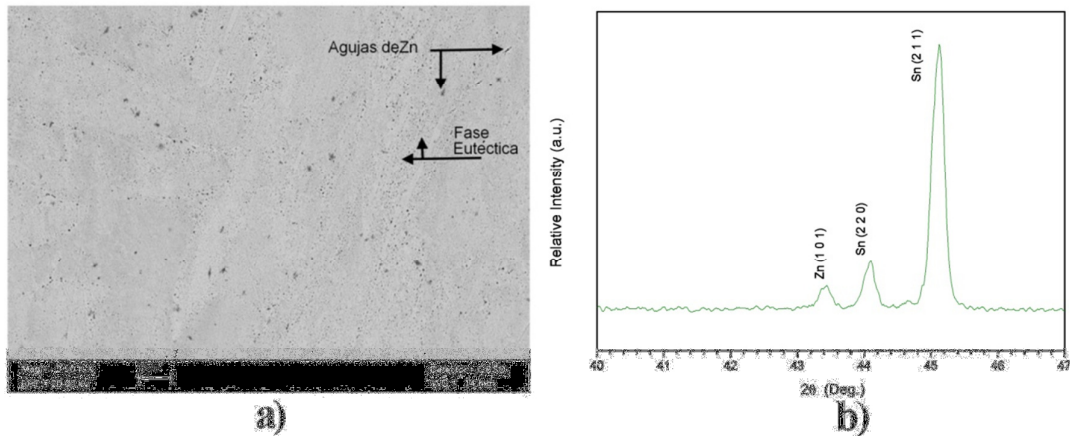


Fig. 35: a) Micrografía por SEM de la aleación Sn9Zn donde se observan, la fase eutéctica Sn-Zn y agujas de la fase rica en Zn, b) Difractograma de la aleación Sn9Zn donde se presentan los planos correspondientes a las fases observadas en la micrografía

La composición binaria *Sn-9Zn* sólo muestra como elementos presentes *Sn* y *Zn* los cuales corresponden a las fases observadas en la micrografía (Fig. 35a), como una fase eutéctica *Sn-Zn* en forma de laminillas alternadas la cual consiste en agujas muy finas de *Zn* embebidas en una matriz de β -*Sn* (fase en tonalidad gris claro).

La indexación Fig. 35b, realizada en este trabajo, es igual a la correspondiente con el difractograma presentado por *Kang-I Chen et al* [13]. Donde al igual que nosotros asociamos, a los ángulos de difracción, los planos de miller (101), para la fase hexagonal de *Zn* y (220) y (211) para la fase tetragonal de *Sn* [13].

4.1.2. Sn-9Zn-0.5Ag

Para la composición $Sn-9Zn-0.5Ag$, se observa una estructura eutéctica (Fig. 36a), y la presencia de compuestos intermetálicos de forma dendrítica (gris oscuro, Fig. 36a), los cuales fueron identificados, por medio de difracción de rayos X (Fig. 36b), como fases de composición Ag_5Zn_8 (49.23% de Zn) y $AgZn_3$ (64.52% de Zn) con planos de reflexión (330) y (101) respectivamente.

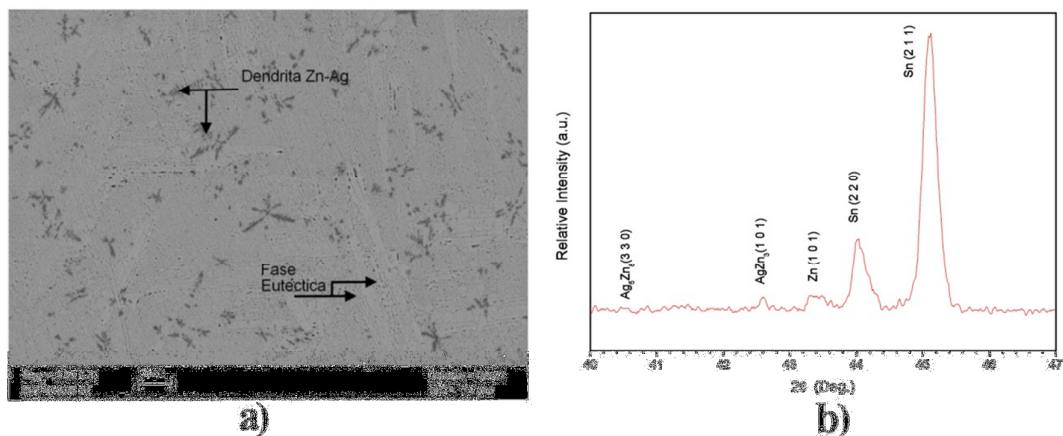


Fig. 36: a) Micrografía por SEM de la aleación Sn9Zn0.5Ag que presenta la reacción de solidificación: Fase eutéctica Sn-Zn + fases dendríticas binarias Zn-Ag (gris oscuro), b) Difractograma perteneciente a la aleación Sn9Zn0.5Ag donde se corrobora la existencia de las fases Ag-Zn

Estas fases fueron determinadas también por Ying-Ling Tsai et. al. [28] y en sus difractogramas se muestra la existencia de la fase β -Sn, la fase de Zn y los compuestos intermetálicos Ag_5Zn_8 y $AgZn_3$. Además de ello en su estudio se analizó la variación de Ag, en la composición eutéctica $Sn-9Zn-X\%Ag$ donde $X = 0.5, 1.5, 2.5$ y 3.5 , donde se aprecia una mayor intensidad de los picos asociados a las fases de los compuestos intermetálicos en función del contenido de Ag; a mayor contenido mayor intensidad. Como resultado de este incremento, se observa una disminución en la intensidad de difracción de la fase de Zn, lo cual indica, según lo reportado por Fei-Yi Hung et. al. [17], la disminución en las zonas eutécticas y la migración de las zonas ricas en Zn (agujas alargadas) hacia la formación de estos compuestos intermetálicos

4.1.3. Sn-9Zn-0.5Al

El sistema $Sn-9Zn-0.5Al$, esta integrada por una estructura eutéctica $Sn-Zn$, la cual se puede observar en la micrografía de la Fig. 37a, además existe un compuesto en forma de diamantes o romboedros, del cual no pudimos obtener una señal en difractograma que nos indicara la naturaleza de la fase, por lo tanto los únicos picos observados son los correspondientes a la matriz de Sn y a las agujas de Zn.

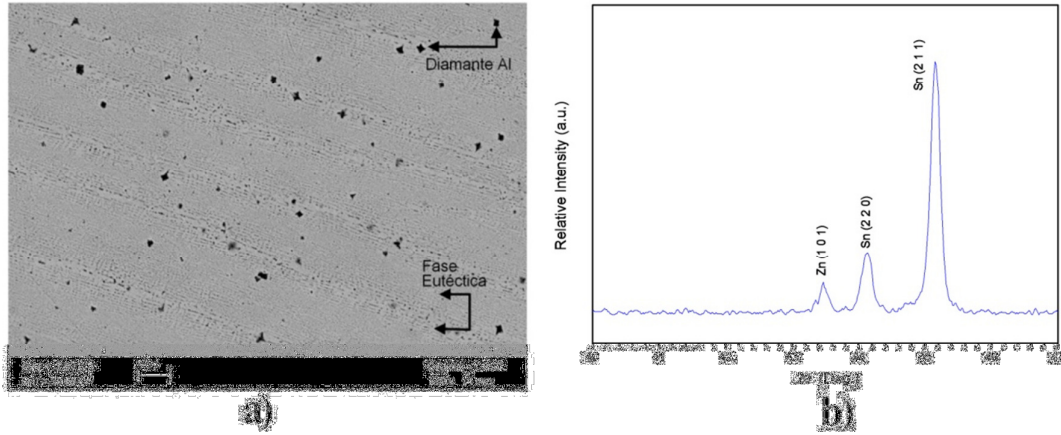


Fig. 37: a) Micrografía presentada por SEM de La aleación $Sn9Zn0.5Al$ donde se pueden observar zonas correspondientes a una fase eutéctica + zonas romboédricas de composición Al_6Zn_3Sn [13], b) Difractograma de la aleación microaleada con 0.5 Al, donde no se observa un ángulo de difracción correspondiente a la fase romboédrica

Según lo reportado por *Kang-I Chen et. al* [13], la fase no identificada en este trabajo, corresponde aun compuesto de estequiometría Al_6Zn_3Sn , este reporte menciona que por medio de electrones retrodispersados y mapeo EDS, se ha observado que pequeñas cantidades de Al se segregan alrededor de los límites de grano de las fases ricas en Zn, de acuerdo al diagrama de fases $Zn-Al$, la solubilidad máxima en solución sólida de la fase de Al en Zn es de 16.5 % a 277 [°C], en cambio la solubilidad de Al en Sn es prácticamente cero y la de Sn en Al a 300 [°C] es de 0.025 %, por lo tanto el Al tiene una menor solubilidad en Sn que en Zn, lo cual indica que el Al y el Zn formaran un compuesto. Si se agrega una mayor cantidad de Zn en el sistema $Sn-9Zn-0.5Al$, las zonas romboédricas no presenta un crecimiento, lo cual indica que la solubilidad máxima sea alcanzado y que estas zonas romboédricas son ricas en Al [13], sin embargo debido a que la estequiometría de la fase se determino a través de un EDS puntual, en este trabajo se cree que no es concluyente la afirmación de *Kang-I Chen et. al*; acerca de la composición del intermetálico, con esto se propone que en un estudio posterior, realicemos una análisis a través de microscopia electrónica de

transmisión, con el fin de obtener la información cristalográfica necesaria, para definir la naturaleza del intermetálico.

4.1.4. Sn-9Zn-0.5Cu

La aleación *Sn-9Zn-0.5Cu* presenta una estructura eutéctica, con compuestos intermetálicos en forma de pequeñas flores de variado tamaño (Fig. 38a gris oscuro), las cuales fueron identificadas en el difractograma (Fig. 38b) como un compuesto intermetálico de estequiometría $CuZn_5$, este compuesto tiene un porcentaje de 83.72% de Zn [29], lo cual indica que existe una reducción en las zonas ricas en Zn y zonas eutécticas. Sin embargo comparada con la composición de *Sn-9Zn-0.5Ag* la reducción del Zn en la matriz es menor, esto también se puede apreciar en la intensidad de los picos de reflexión asociados a la fase de Zn, en el difractograma Fig. 36b la intensidad la fase de Zn es menor que en la Fig. 38b, asociada a la misma fase, lo cual puede indicar aunque no de manera concluyente, debido a diferentes factores que interviene en la intensidad de los picos de reflexión, que existe una mayor migración del Zn hacia la Ag, para la formación de compuestos Ag-Zn.

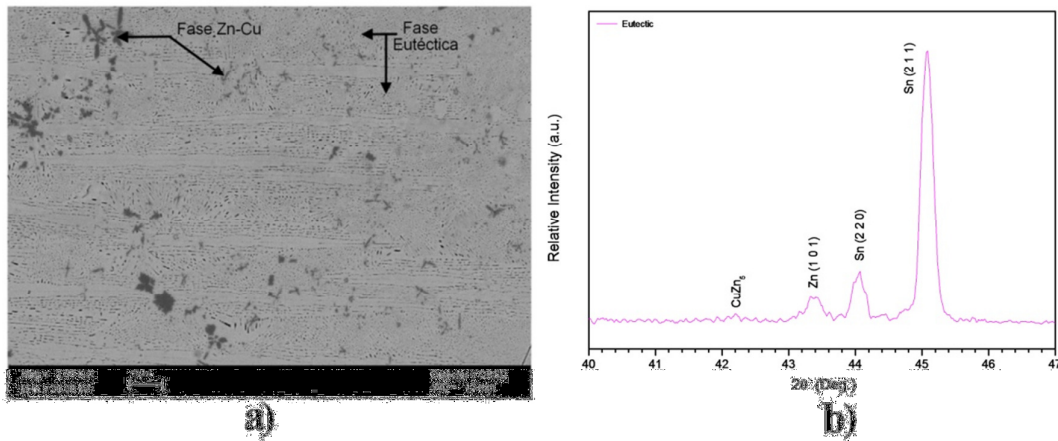


Fig. 38: a) Micrografía de SEM para la aleación microaleada con 0.5 Cu, donde se aprecia fases Zn-Cu y zonas eutécticas además de una matriz β -Sn, b) Difractograma de la aleación Sn9Zn0.5Cu, donde se observa la existencia de la fase $CuZn_5$ y la disminución en la intensidad de la fase rica en Zn

4.2. Análisis Térmicos

4.2.1. Curvas de enfriamiento

La Fig. 39, muestra las curvas de enfriamiento registradas para las cuatro aleaciones analizadas, donde podemos apreciar las variaciones sufridas en las temperaturas de solidificación, así como el tiempo local de solidificación, correspondiente a las transformaciones de fase de los diferentes sistemas.

En la Fig. 39, se presentan las temperaturas de solidificación de los sistemas microaleados. Estas temperaturas resultaron ser ligeramente inferiores con respecto a la temperatura del sistema eutéctico $Sn-Zn$, esto a pesar de existir una disminución de Sn en la aleación (90.5%), debido a la inclusión del 0.5% del aleante, y que un diagrama de fases binario resultaría en un incremento de la temperatura de fusión, por el corrimiento del Sn, hacia la composición hipoeutéctica. Sin embargo este punto se retomara en el análisis por medio de DSC de apartado siguiente.

Lo que se pudo concluir de manera parcial con los resultados, es que la disminución de la fase de Zn y además la reducción en composición de la matriz $\beta-Sn$, así como, la formación de compuestos intermetálicos de estequiometría con contenido de Zinc, ayudan a reducir la cantidad de energía necesaria para realizar una transformación de estado.

A continuación se realiza un análisis puntual de cada uno de los fenómenos presentes en las curvas mostradas por las aleaciones:

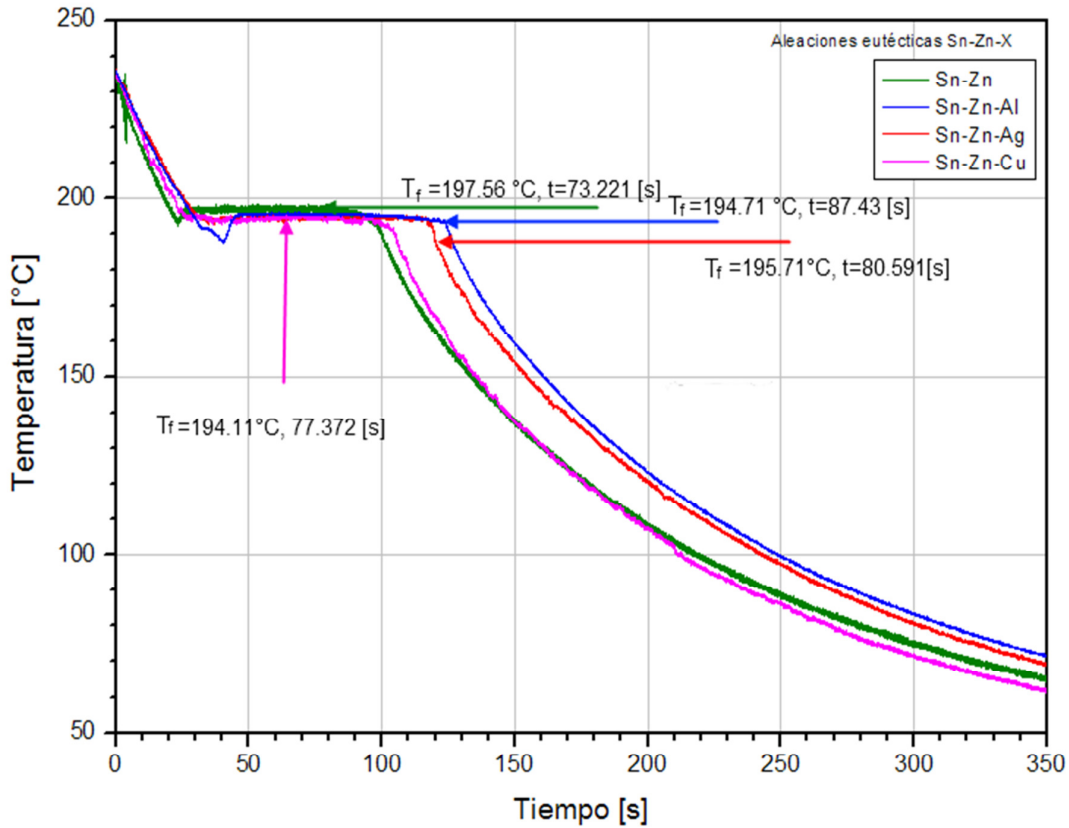


Fig. 39 Curvas de enfriamiento de las aleaciones Sn9Zn0.5x (x=Al, Ag, Cu) donde se parecían las temperaturas de solidificación y pasty time correspondientes a la transformación de estado.

4.2.1.1. Sn-9Zn

La Fig. 39 Correspondiente a la curva de enfriamiento de la aleación eutéctica *Sn-9Zn*, sólo *muestra* un cambio de pendiente, debido a la formación de la fase eutéctica, la temperatura a la que se realiza la transformación de fase y se libera el calor latente de fusión es de 197.56 [°C], existe un subenfriamiento de 4 [°C], asociado a la recalcificación de la formación de la estructura eutéctica.

La curva de enfriamiento es característica de una transformación eutéctica: transformación total del estado líquido a dos fases sólidas: ().

4.2.1.2. Sn-9Zn-0.5Ag

La curva de enfriamiento de la aleación con adición de *Ag* (Fig. 39), presenta un comportamiento similar al del sistema binario, sin embargo existe subenfriamiento y la temperatura de fusión presenta un decremento de $2.85 [^{\circ}\text{C}]$, con respecto al sistema binario, situándose en $194.71 [^{\circ}\text{C}]$.

No pudimos observar ninguna irregularidad en la caída de la pendiente ni en la meseta correspondiente a la transformación de fase, debido a esto, la técnica no da información acerca de la temperatura de formación, de los dos compuestos intermetálicos registrados en los patrones de difracción (Fig. 36 b).

4.2.1.3. Sn-9Zn-0.5Cu

Para la aleación con $0.5\%Cu$ (Fig. 39) la temperatura de fusión se encuentra a $194.11 [^{\circ}\text{C}]$, no presenta subenfriamiento y no se observa cambio alguno asociado a un transformación de fase ni a la formación de los compuestos intermetálicos de *Cu-Zn*, sin embargo la disminución de la fase rica en Zn y la creación del compuesto CuZn_5 deriva en la disminución del punto de fusión.

4.2.1.4. Sn-9Zn-0.5Al

El sistema *Sn-9Zn-0.5Al* (Fig. 39), sufre un cambio en la pendiente y se aprecia una pequeña región asociada a una transformación de fase, debido al compuesto intermetálico rico en *Al*, el cual inicia su transformación a $191.80 [^{\circ}\text{C}]$ y termina a una temperatura de subenfriamiento de $187.36 [^{\circ}\text{C}]$, lo cual es un descenso en $8 [^{\circ}\text{C}]$ con respecto a la temperatura de solidificación, la cual se ubica en $195.71 [^{\circ}\text{C}]$, siendo el sistema mas cercano a la temperatura de la composición eutéctica *Sn-Zn*.

La composición del sistema *Sn-9Zn-0.5Al* es muy cercana a la composición eutéctica del sistema ternario *Sn-Zn-Al* [16], por lo cual la transformación queda representada como: $L(\text{liquido}) \rightarrow \text{fase eutectica (Sn - Zn)} + \text{fase rica en Al}$, debido a esto la curva de enfriamiento, Fig. 39 (línea azul) puede representar de manera parcial una transformación eutéctica el sistema ternario Sn-Zn-Al, esto porque, la supuesta fase de *rica en Al*, precipitan antes que la reacción eutéctica, cuando deberían hacerlo al mismo tiempo [16].

Debido a que uno de los criterios exigidos a las soldaduras libres de plomo, radica en que su punto de fusión se debe de ubicar lo más cercano a la temperatura eutéctica del sistema *Sn-Pb* (183. [°C])[6], podemos decir que los sistemas microaleadas con *Cu* y *Ag* son los mas cercanos a esta temperatura.

4.2.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

En las graficas de la Fig. 40, se encuentran las curvas obtenidas por medio de DSC para las cuatro aleaciones analizadas, la técnica nos presenta, picos exotérmicos y endotérmicos de flujo de calor Vs Temperatura.

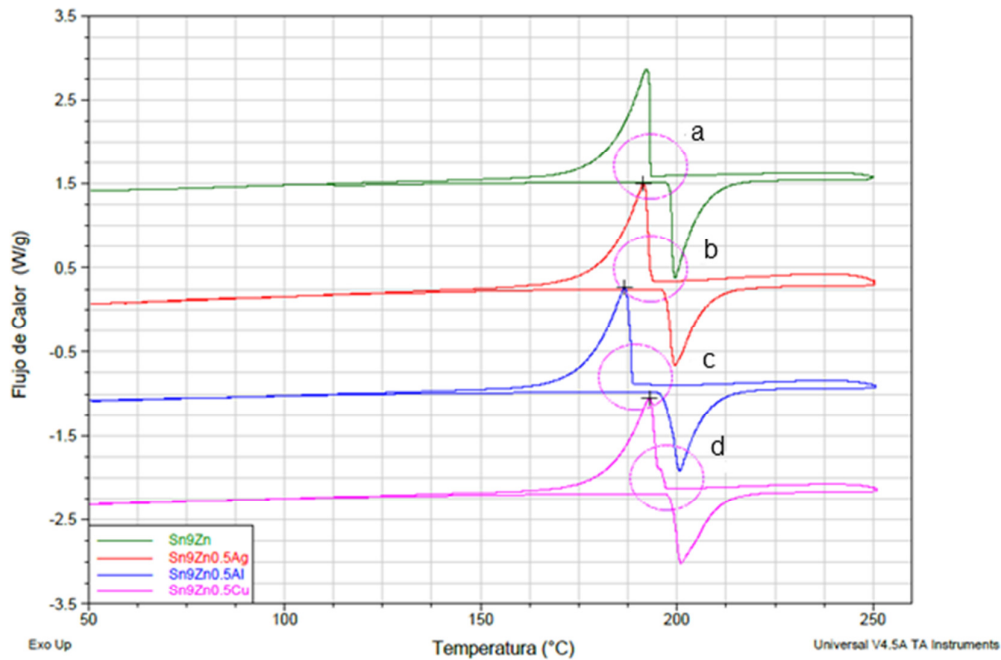
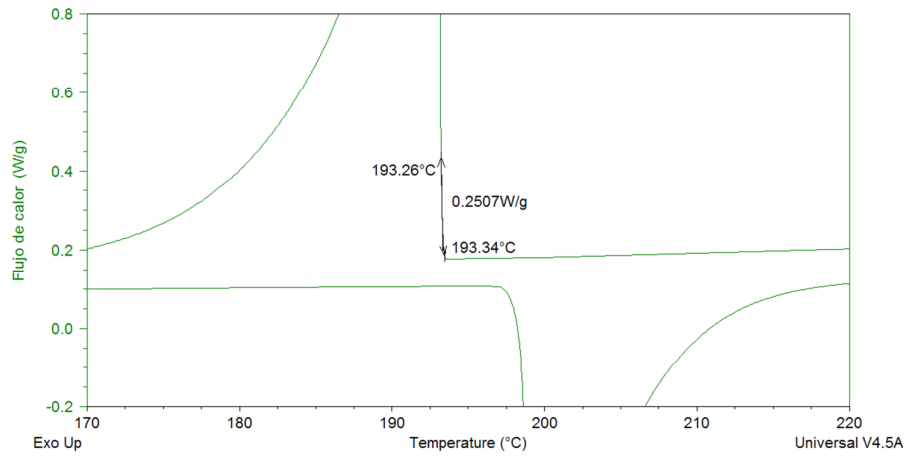


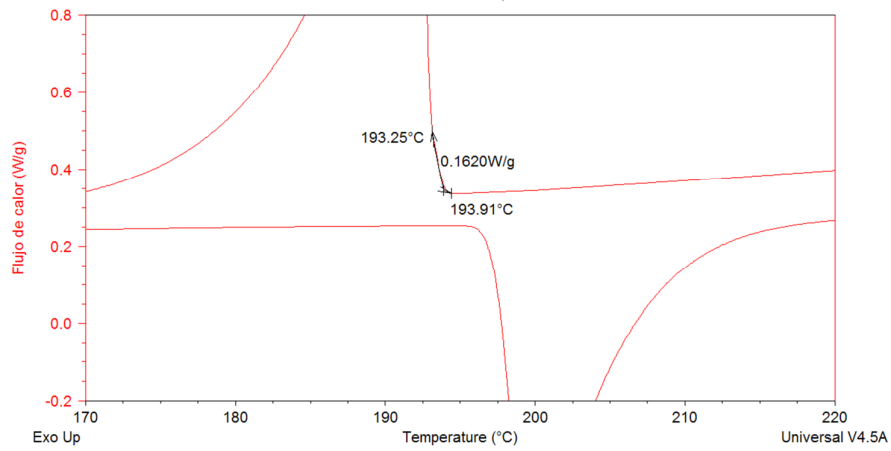
Fig. 40 Curvas obtenidas por medio de DSC para los fenómenos de transformación de estado sólido a líquido y viceversa

Estas curvas presenta un fenómeno de histéresis, debido a, que el pico exotérmico el cual corresponde a la temperatura y cantidad de calor expendida durante la transformación de un estado liquido a un estado solido, no es igual y además es ligeramente mayor con respecto a la cantidad de energía absorbida por el pico endotérmico, él cual aparece a una temperatura superior. Sin embargo el pico exotérmico el cual corresponde con la transformación del estado liquido a solido se

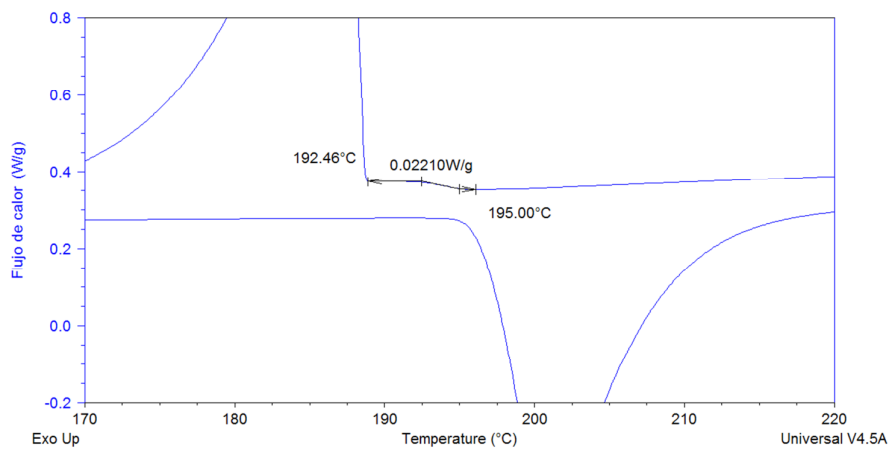
ubica a la misma temperatura de solidificación, obtenida por las curvas de enfriamiento, esto es debido a que ambas técnicas registran el mismo fenómeno.



Sn9Zn a)



Sn9Zn0.5Ag b)



Sn9Zn0.5Al c)

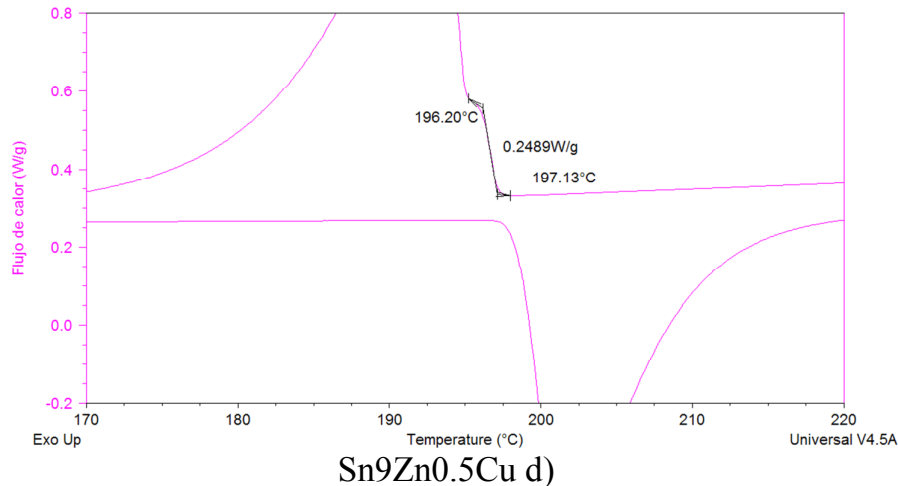


Fig. 41 Zonas con discontinuidades asociadas a transformaciones de fases de los sistemas base Sn-Zn

Dentro de las graficas de la Fig. 40, existen zonas de interés las cuales enmarcamos con un círculo, el análisis del comportamiento de estas zonas tiene como resultado apreciar la existencia de discontinuidades en el flujo a ciertas temperaturas; donde se manifiesta la existencia de los compuestos intermetálicos encontrados.

Para el caso de la aleación binaria Fig. 41a, se aprecia que al inicio del pico exotérmico, el flujo calor incrementa de manera vertical sin discontinuidades, indicando sólo la transformación eutéctica.

Para la aleación con contenido de 0.5% Ag (Fig. 41b), al inicio del pico exotérmico de transformación, se da un cambio de pendiente, que finaliza a 193.25 [°C], esta temperatura es igual a la reportada por *Ohtani et al* [30] la cual, es indicativa de la reacción de transformación de *liquido + AgZn₃*, posterior a esto, el ascenso en el pico exotérmico es vertical, debido a la transformación eutéctica.

Por lo tanto las microestructuras observadas en las micrografías Fig. 36a y las fases encontradas en los patrones de difracción Fig. 36b, así como los resultados de DSC, confirman lo esperado en el diagrama de fases ternario *Sn-Zn-Ag* (Fig. 42), puesto que, la composición *Sn-9Zn-0.5Ag*, se ubica en la zona perteneciente a *Sn+Zn+AgZn₃* y *Ag₅Zn₈* [30], siendo las microestructuras encontrados en presente trabajo.

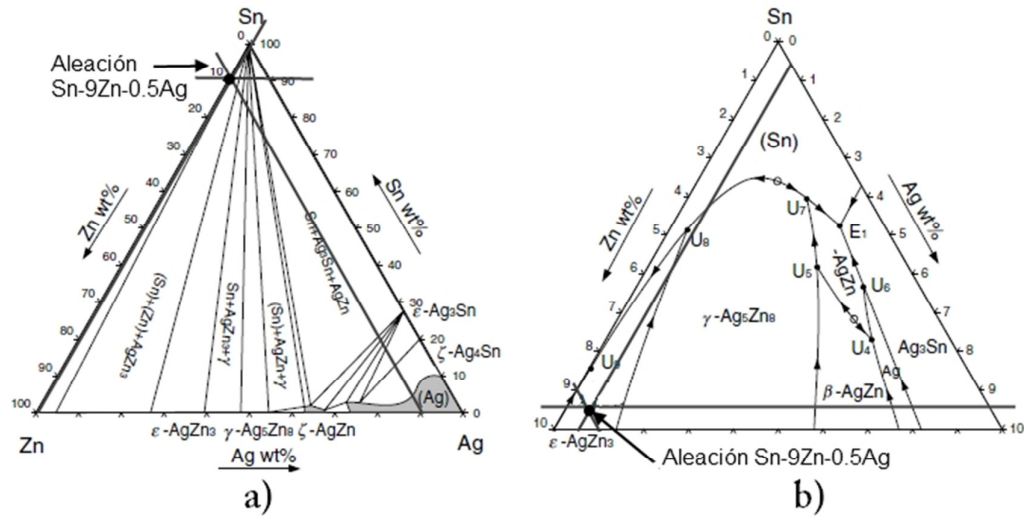


Fig. 42 diagrama de fases ternario del sistema Sn-Zn-Cu isoterma a (a, b) donde se ubica la composicion Sn-9Zn-0.5Cu [30]

En la aleación con 0.5% Cu (Fig. 41d), se presenta una pendiente que finaliza a una temperatura de 196.20 [°C], que corresponde a la formación del intermetálico $CuZn_5$ y un asenso vertical de la transformación eutéctica, lo que indica que intermetálico $CuZn_5$ precipita antes que la reacción eutéctica, esto debido a la alta afinidad del Cu con el Zn [19].

En el diagrama de fases ternario Sn-Zn-Cu (Fig. 43), se verifica que la composición Sn-9Zn-0.5Cu (porcentaje atómico 83.976 Sn-15.15 Zn-0.866 Cu), se ubica en la región perteneciente, al eutéctico Sn-Zn + $CuZn_5$ [31], que identificamos en micrografías de la Fig. 38a y en el difractograma Fig. 38b.

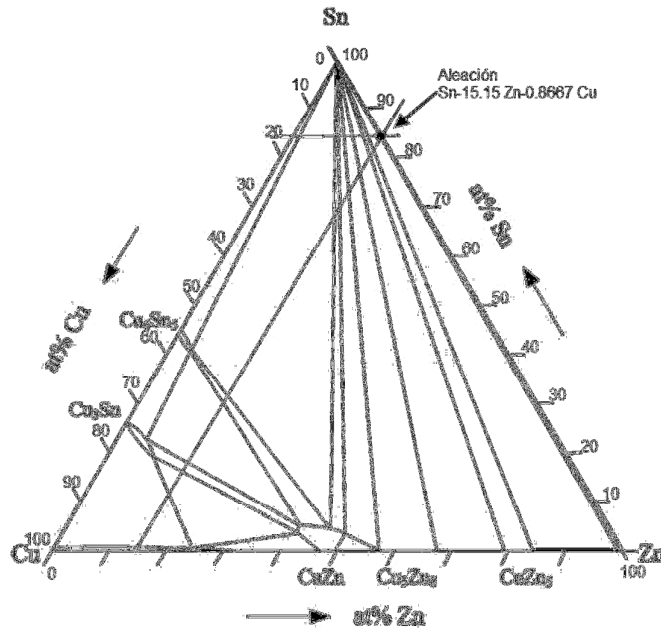


Fig. 43 diagrama de fases ternario Sn-Zn-Cu ,isoterma a 180°C , donde se ubica la aleación Sn-9Zn-0.5 en su correspondiente equivalencia atómica [31].

La aleación $Sn-9Zn-0.5Al$, Fig. 41c, presenta el mayor cambio, en principio la reducción del ancho del pico, una región al inicio de la transformación de estado con una discontinuidad, la cual esta asociada con la formación de la fase rica en Al , cuya morfología romboédrica pueden ser apreciada en la micrografía obtenida por SEM (Fig. 37a). Y que no pudo ser identificada por medio de difracción de rayos X.

4.2.3. Tiempo local de solidificación (Pasty time)

Dado que en una transformación de fase no existe un cambio en la temperatura, el calor latente queda definido como la magnitud de calor requerido (), por unidad de masa () [32]:

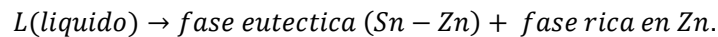
$$\text{---} \text{---}$$

Al utilizar la misma cantidad de masa para realizar las curvas de enfriamiento, podemos medir y comparar el tiempo local de solidificación (pasty time) y determinar el

tiempo que le lleva a cada una de las aleaciones solidificar y como se ve afectado, por las fases presentes en los sistemas.

En la Fig. 39, donde están superpuestas las curvas de enfriamiento de los cuatro sistemas analizados, podemos observar las diferencias existentes tanto en temperatura de solidificación, como en tiempo local de solidificación.

Las transformaciones microestructurales son las responsables de estas diferencias, por ello podemos decir que la aleación eutéctica *Sn-Zn* (Fig. 39), presenta el menor tiempo de solidificación debido a que la reacción de transformación presentada en un diagrama de equilibrio binario *Sn-Zn* (Fig. 15), sólo exhibe que de un estado líquido se transforma a dos fases solidas:



La curva correspondiente a la aleación con *Sn-9Zn-0.5Cu* (Fig. 39) sufre un incremento en el tiempo local de solidificación de aproximadamente 4 [s], con respecto al sistema binario y un inicio de transformación similar al presentado por la composición eutéctica, ya que lo reportado por Jin-Yi Wang et. al [33], en sus investigaciones dice que la alta actividad del *Zn* por el *Cu* forman de manera inmediata, después de la fundición, la fase CuZn_5 , estas dos aleaciones son las que cuenta con el menor tiempo de solidificación y temperaturas mas bajas de fusión.

Las dos aleaciones restantes la microaleada con *Ag* y *Al*, cuentan con un mayor tiempo de solidificación, debido a la formación de compuestos intermetálicos. La secuencia de precipitación en la aleación *Sn-9Zn-0.5Ag* indica que es necesaria una menor energía para que la fase AgZn_3 precipite, sin embargo la formación del compuesto Ag_5Zn_8 , requiere un mayor tiempo y energía para su formación, según lo indicado por Teng-Chun Hsuan et. al. [34]. Esta condición de crecimiento la podemos apreciar en el patrón de difracción de la Fig. 36 b), debido a que la intensidad de la fase AgZn_3 es mayor con respecto a la intensidad del compuesto Ag_5Zn_8 el cual necesita un mayor tiempo para su formación.

La aleación *Sn-9Zn-0.5Al* (Fig. 39) a pesar de contar un menor tiempo de solidificación (80.591 [s]) que la microaleada con *Ag* (87.43 [s]) presenta un periodo largo de recalcencia y sumado al tiempo de formación de la fase *rica en Al*, provocan que el *pasty time* se incremente con respecto al sistema microaleado con *Ag*.

La importancia del *pasty time* radica en que durante este tiempo se realiza la transformación de un estado líquido a uno sólido, si modificamos el tiempo que tarda en solidificar permitiremos la aparición de nuevas fases o modificares las existentes esto se reflejara en las propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas y de confiabilidad en las uniones de estas aleaciones.

4.2.1 Análisis termo gravimétrico (TGA)

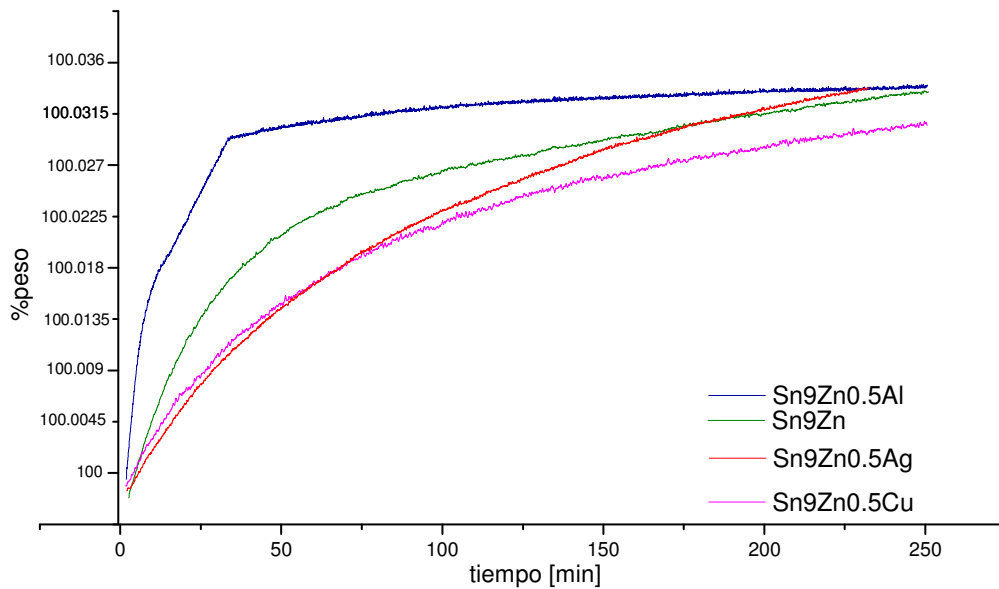


Fig. 44 Ganancia de peso Vs tiempo, Sn9Zn0.5%x(Al, Ag, Cu)

La relación que existe entre la resistencia a la oxidación y la inhibición de actividad del *Zinc*, a través de la formación de compuestos intermetálicos, debido a los microaleantes agregados a aleación binaria *Sn-9Zn*, puede observarse en la Fig. 44

Fig. 44 Ganancia de peso Vs tiempo, Sn9Zn0.5%x(Al, Ag, Cu), donde podemos apreciar una mayor resistencia, debido a una menor ganancia de peso por parte de las aleaciones *Sn-9Zn-0.5Ag* y *Sn-9Zn-0.5Cu*, estas dos aleaciones presentan un comportamiento similar hasta el minuto 75, posterior a esto la curva de aleación microaleada con Ag sufre un incremento hasta ubicarse en 100.314 %.

La ganancia de peso en la aleación binaria es superior al mostrado por las aleaciones $Sn-9Zn-0.5Ag$ y $Sn-9Zn-0.5Cu$ e inferior al de la aleación $Sn-9Zn-0.5Al$. Tres de los sistemas analizados con exclusión del microaleado con Cu , presentan una tendencia a la estabilización cerca al 0.03 % en ganancia de peso.

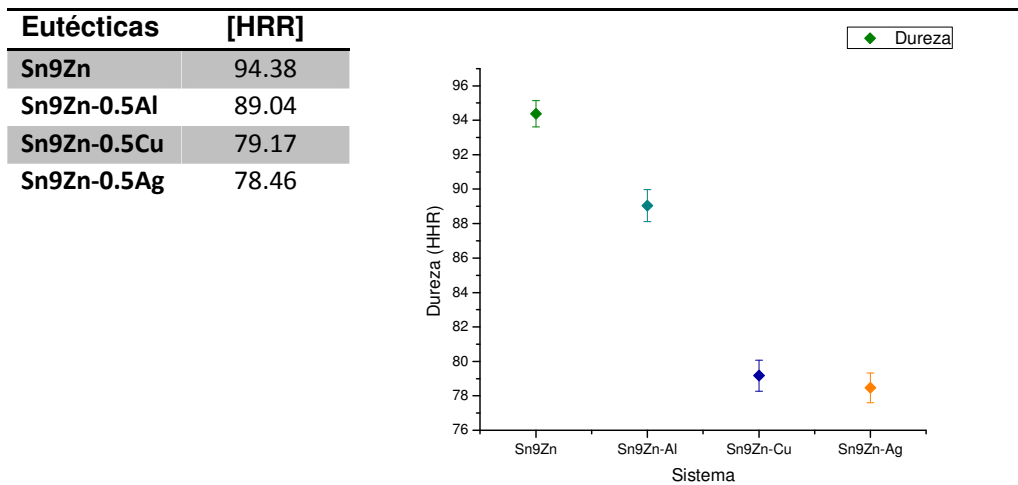
La reducción de la fase eutécticas y las zonas ricas en Zn , así como la formación de compuestos intermetálicos que para el aleación $Sn-9Zn-0.5Ag$, presenta una estequiometría de Ag_5Zn_8 (49.23% de Zn) y $AgZn_3$ (64.52% de Zn), influyen en la ganancia de peso, debido a una mayor inhibición de la actividad del zinc, sin embargo a tiempo elevados esta actividad se vuelve creciente, por el contrario al comportamiento presentado con el compuesto $CuZn_5$ en la aleación con 0.5% de Cu , él cual presenta un comportamiento estable y mantiene la ganancia de peso por debajo de la aleación binaria.

La ganancia de peso por parte de la aleación $Sn-9Zn-0.5Al$, se presenta de manera muy rápida puesto que para un tiempo cercano a los 35 [min], la aleación cuenta con la mayor ganancia de peso y una estabilización total, lo que indica que el intermetálico supuesto de *rico en Al*, no inhibe de ninguna forma la actividad del *Zinc*, debido a, que en el presente trabajo no se hizo un análisis de óxidos, no podemos asegurar que el *Al* se este protegiendo así mismo y por ello no podemos aseverar que la ganancia de peso sea por el *Aluminio*, sin embargo es clara la ganancia de peso de esta aleación.

4.3. Propiedades físicas (dureza, ángulo de contacto e Interface)

4.3.1. Dureza

En la grafica Fig. 45 se muestran las durezas obtenidas para los diversos sistemas. Para la aleación binaria, la dureza determinada es de $94.38HRR$, para el sistema aleado con *Al*, la dureza se ubica en $89.04HRR$, para los sistemas con *Cu* y *Ag* en $79.17HRR$ y $78.46HRR$, respectivamente.



La disminución de la dureza macrométrica en las aleaciones microaleadas puede ser atribuida a distintos factores, tales como: a una pérdida de coherencia de los planos reticulares entre la matriz y los compuestos intermetálicos formados, otro de los posibles mecanismos, relacionados con la disminución de la dureza, se asocia a el tamaño de partícula, debido a que, la dureza máxima se alcanza, al tener un gran número de partículas de dimensiones optimas, pero si se sobre pasan estas dimensiones, la cantidad de partículas disminuye y por lo tanto la dureza.[35].

Cabe señalar que los resultados obtenidos no son concluyentes, por ello en este trabajo se presenta la posibilidad de que en un estudio posterior, un análisis de propiedades mecánicas y cristalográficas de los intermetálicos, podría corroborar que

la dureza macrométrica de la aleación a disminuido, debido al tamaño de estas las fases, así como, a la pérdida de coherencia con la matriz β -Sn.

La importancia de la dureza estará determinada por la aplicación o el proceso de manufactura, debido a que los sistemas de conformado mecánico exigirán parámetros de dureza y resistencia específicos.

4.3.2. Ángulo de contacto e interface.

Las aleaciones Sn-9Zn microaleadas con 0.5%*x* en peso (*x*=Cu, Al, Ag), presentaron ángulos menores a 90°; la aleación microaleada con Cu (Fig. 48a), presenta el ángulo mas bajo de los sistemas estudiados 34.775°; la aleación binaria Sn-9Zn (Fig. 49a), presenta un ángulo similar 35.323°; la aleación con contenido de 0.5%Ag (Fig. 50a) aumenta hasta 55.425° y la aleación 0.5%Al (Fig. 51a) presenta el ángulo mas alto de todo los sistemas 89.5°

Se evaluaron también dos sistemas comerciales Sn-40Pb (Fig. 46a) y Sn-3Ag-0.5Cu (Fig. 47a) que tuvieron ángulos de contacto de 21.127° y 25.7° respectivamente.

Los ángulos de contacto presentados por los sistemas evaluados, están dentro de los 90° referenciados para contar con una buena humectabilidad, sin embargo es claro que la tensión superficial y energía libre son mayores en las soldaduras con contenido de Al y Ag, las cuales presentaron los mayores ángulo de contacto, como resultado de una menor área entre la soldadura y el sustrato de Cu.

Las interfaces medidas en las micrografías de SEM, para las distintas aleaciones se encuentran en la Tabla no. 13, donde las soldaduras comerciales no presentaron una interface medible (Fig. 46b, Fig. 47b) debido a una completa adherencia entre soldadura y sustrato, a demás de que su energía superficial sea reducido al máximo, porque la soldadura a creado una interface de mayor tamaño entre el sustrato y la soldadura, al contrario de la aleación Sn-9Zn-0.5Al que presenta la interface de mayor tamaño y no se aprecia difusión entre sustrato y soldadura.

Sistema	Ángulo (°)	Interface (μm)
Sn40Pb	21.1275	0
Sn3Ag0.5Cu	25.7	0
Sn9Zn-0.5Cu	34.775	0.18066
Sn9Zn	35.325	0.47336
Sn9Zn-0.5Ag	55.425	0.28475
Sn9Zn-0.5Al	89.5	3.10883

Tabla no. 13: Ángulo de contacto a e interfaces, presentados por las aleaciones Sn40Pb, Sn3Ag0.5Cu y Sn9Zn0.5%*x* (*x*=Al, Ag, Cu).

La morfología de las gotas de soldadura sobre el sustrato de *Cu*, de las aleaciones comerciales *Sn-40Pb* (Fig. 46a) y *Sn-3Ag-0.5Cu* (Fig. 47a), presentan una constitución homogénea y sin presencia de poros, debido a una mayor adherencia, cabe mencionar que el flux utilizado para reducir la oxidación durante la fundición, ha sido diseñado para soldaduras libres de *Pb* con una relación directa para el uso de aleaciones base *Sn-Ag-Cu*, pero con el fin de observar el comportamiento de las soldaduras estudiadas frente a las mismas condiciones, se decidió utilizar este tipo de flux soluble en agua marca *kester #2231-zx* [27].

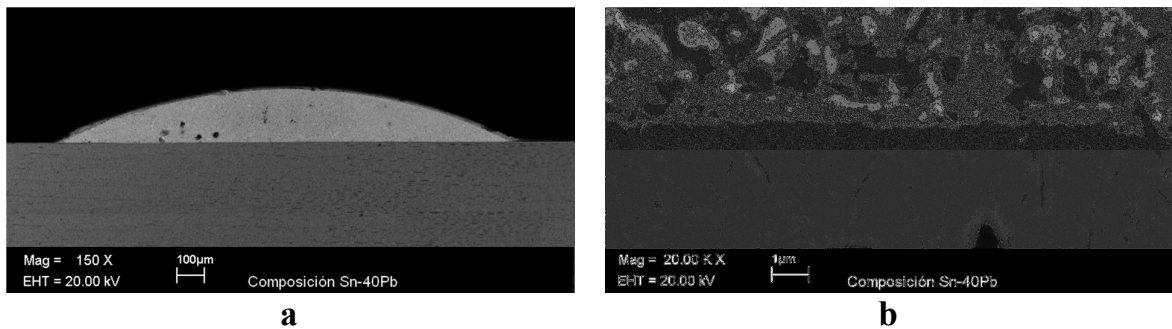


Fig. 46 a) Ángulo de contacto de la aleación Sn-40Pb 21.127° b) Interface Sn-40Pb

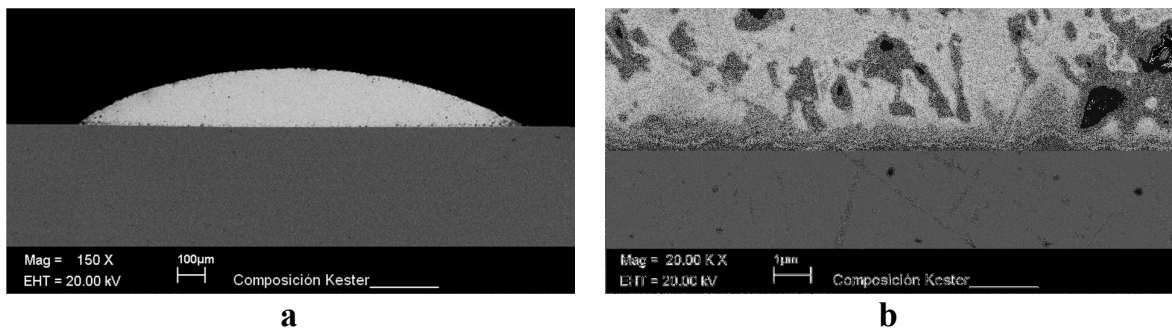


Fig. 47 a) Ángulo de contacto de La aleación Sn3Ag0.5Cu 25.7° b) Interface Sn3Ag0.5Cu

Las aleaciones *0.5%Cu* (Fig. 48a) y *Sn-9Zn* (Fig. 49a), son similares en ángulo de contacto y se observan pequeños poros resultantes del desprendimiento de vapores procedentes de la deposición de la soldadura, del flux o de la reactividad de la fase rica en Zn en la aleación eutéctica o en el compuesto $CuZn_5$ de la aleación *0.5%Cu*.

La interface en la aleación $Sn-9Zn-0.5Cu$ (Fig. 48b), presenta una constitución irregular y agrietamiento debido a una transformación de fase, la cual fue reportada por Jin-Yi Wang et. al.[33] y que consiste en que en cuanto es depositada la soldadura, se presentan en la interface dos compuestos el $CuZn_5$ y en menor presencia el Cu_5Zn_8 , sin embargo, si la velocidad de enfriamiento es muy alta, sucede que la fase $CuZn_5$ desaparece y la fase Cu_5Zn_8 , aumenta de tamaño disminuyendo la cantidad de Zn presente en la matriz de Sn , esto provoca un agrietamiento de la interface, debido a esta disminución de Zn , el sustrato de Cu empieza a interactuar con el Sn , formando dos fases Cu_6Sn_5 y Cu_3Sn las cuales presenta gran fragilidad para las uniones.[33]

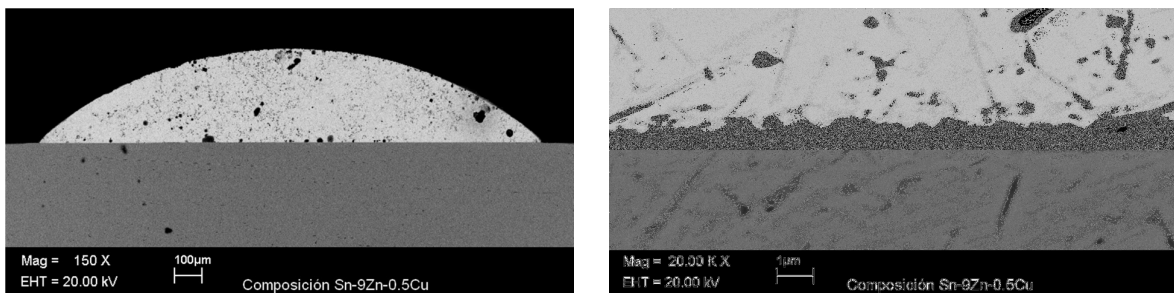


Fig. 48 a) Ángulo de contacto de la aleación Sn9Zn0.5Cu 34.775° b) Interface Sn9Zn0.5Cu 0.18066 μm

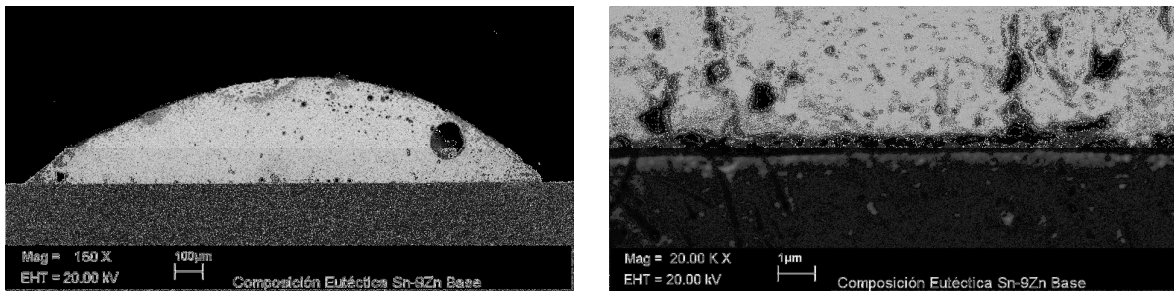


Fig. 49 a) Ángulo de contacto de la aleación Sn9Zn 35.325° b) Interface Sn9Zn 0.47336 μm

El sistema $Sn-9Zn-0.5Ag$ (Fig. 50b), tiene una cantidad menor de poros y un mayor ángulo de contacto, a demás de que el flux utilizado para la deposición esta diseñado para soldaduras con contenidos de plata, debido a esto se mejora la humectación, en los estudios realizados por Teng-Chun Hsuan et. al. [34] se observa que la fase $AgZn_3$ al ser sometida a un proceso de envejecimiento aproximado de $1000 [h]$ a $150 [^{\circ}C]$, aumenta de tamaño y existe una segregación rica en Zn en los limites del compuesto $AgZn_3$, lo cual modifica el comportamiento mecánico de la fase, debido a esto es importante revisar la estabilidad del compuesto durante periodos prolongados al ser

depositada sobre el sustrato de *Cu* ya que esto podría comprometer la unión en la interface.

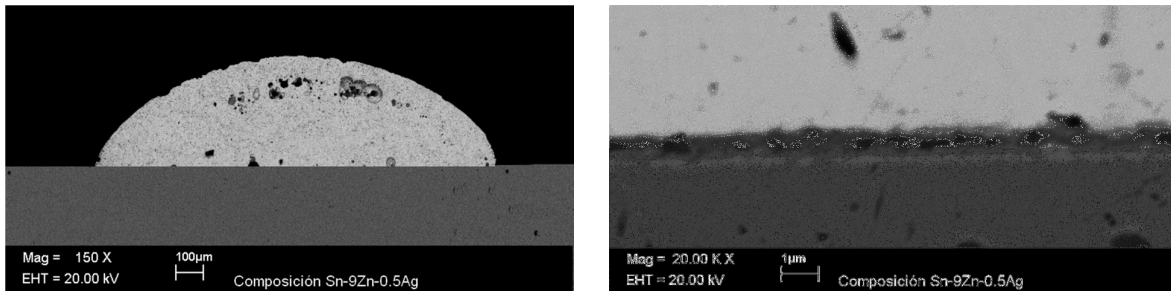
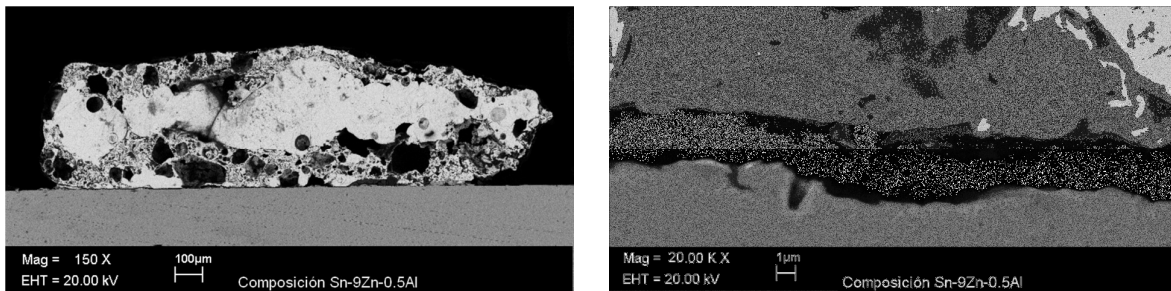


Fig. 50 a) Ángulo de contacto de la aleación Sn9Zn-0.5Ag 55.425° b) interface Sn9Zn-0.5Ag 0.28475 µm

La aleación microaleada con 0.5% de *Al* (Fig. 51b), presenta una forma irregular y una gran cantidad de poros de diversos tamaños, además de una interface donde no se aprecia ningún tipo de adherencia entre el sustrato y la soldadura, lo cual indica que las uniones realizadas con el flux *kester* #2331-zx y una velocidad de enfriamiento alta o a condiciones ambientales, no proporcionarían confiabilidad.



f) Sn9Zn0.5Al

l) Sn9Zn0.5Al

Fig. 51 a) Ángulo de contacto de la aleación Sn9Zn-0.5Al 89.5° b) interface 3.10883 µm

La oxidación observada en la gotas de soldadura corresponde con la ganancia de peso reportada en análisis termo gravimétrico de la aleación eutéctica *Sn-Zn* y microaleadas *Sn-9Zn-0.5%*x** (*x*= *Ag*, *Al*, *Cu*) donde la aleación eutéctica *Sn-Zn* presenta una ganancia de peso mayor a la obtenida por aleaciones microaleadas con 0.5%*Cu* y 0.5%*Ag*, las cuales crearon fases *Cu-Zn* y *Ag-Zn* respectivamente que inhibieron la actividad la fase rica en *Zn* en la matriz de *Sn*.

En el TGA (Fig. 44), también mostramos que la ganancia de peso en la aleación *Sn-9Zn-0.5Al* es la mayor de los cuatro sistemas analizados, esto se ve reflejado en la morfología de su interface, la cual como ya mencionamos presenta una gran cantidad de poros y baja adherencia.

5. Conclusiones

Se fabrico una aleación *para aplicaciones de ensamblaje electrónico base Sn-9Zn* que fue microaleada con *0.5% en peso de Ag, Al, y Cu*, estos cuatro sistemas son utilizados como soldaduras libres de plomo y se caracterizaron, para determinar su comportamiento térmico, mecánico y microestructural.

Las aleaciones analizadas, tanto la base como las tres aleaciones microaleadas, mostraron la presencia de compuestos intermetálicos. Estos compuestos intermetálicos presentaron estequiometrias bien definidas en los sistemas *Sn-9Zn*, *Sn-9Zn-0.5Ag* y *Sn-9Zn-0.5Cu*.

El efecto de los microaleantes en la aleación base *Sn-9Zn* radica en la formación de distintas **microestructuras**, que disminuyen de manera ligera, **la temperatura de solidificación** de la aleación eutéctica *Sn-Zn*, además el tiempo local de solidificación, muestra un aumento en cada uno de los sistemas.

La aleación base con sus distintos microaleantes, presento una disminución de la **dureza** macrométrica, la cual relacionamos con el mecanismo de endurecimiento de Rowan.

La soldadura *Sn-9Zn*, *Sn-9Zn-0.5Cu* y *Sn-9Zn-0.5Ag* al ser unidas con el sustrato de cobre, presentaron una **humectación** adecuada e interfaces regulares donde se observa poca presencia de **oxido** debido a la deposición.

La aleación *Sn-9Zn-0.5Al*, mostro un comportamiento no adecuado en las condiciones analizadas, esto debido a su baja adherencia en la deposición con el sustrato, además de una alta porosidad causada por oxidación.

Las pruebas, parámetros y criterios utilizados en el presente trabajo, señalan que las aleaciones *Sn-9Zn*, *Sn-9Zn-0.5Ag*, y en especial *Sn-9Zn-0.5Cu*, cumple con las exigencias impuestas para su aplicación en uniones electrónicas.

Anexo no.1 [36]

EXCELSIOR

México se inunda de tecnobasura; produce 300 mil toneladas al año.

Sólo se recicla uno de cada diez kilos de desechos tecnológicos. El país es el segundo mercado en aparatos electrónicos en AL

CIUDAD DE MÉXICO, 27 de febrero.-Cada año, los mexicanos desechan 300 mil toneladas de aparatos tecnológicos, y esta cantidad crece a un ritmo de 6% anual. Esas montañas de computadoras viejas, televisores y celulares podrían llenar 100 albercas olímpicas.

De acuerdo con el Instituto Nacional de Ecología, sólo se recicla uno de cada diez kilos de estos desechos, y la ONU ha detectado que la mayor parte de los municipios del país no tienen la infraestructura para tratar esta basura.

El problema es que los desperdicios electrónicos contienen compuestos o metales pesados como mercurio, plomo, cadmio, níquel, selenio, arsénico, cromo y bromo, que si no son tratados se convierten en un riesgo para la salud y el ambiente.

Buena parte de los habitantes del país colabora en este fenómeno.

En promedio, en el transcurso de diez años, cada mexicano cambió una vez de televisor, dos veces de computadora y cinco veces de teléfono celular.

Las zonas urbanas en las que se concentra la generación de tecnobasura son las del Valle de México (94 mil toneladas cada año), la frontera Tijuana-Ciudad Juárez (con 36 mil toneladas), Nuevo León (20 mil toneladas) y Tamaulipas (con 15 mil toneladas).

Basura electrónica amenaza al país

Un informe de Business Monitor Internacional, empresa de investigación de mercados y análisis de riesgo, establece que después de Brasil, nuestro país es el principal mercado de aparatos electrónicos de América Latina.

La economía de escala (producir más a menor costo), el rápido avance de la tecnología y la migración de los aparatos analógicos a los digitales, así como el surgimiento de las televisiones y los monitores de pantalla plana, provocaron un aumento en la generación de basura electrónica.

Dispositivos más baratos y con menos tiempo de vida útil.

“Tenemos ahí una especie de bomba de tiempo, que todos sabemos que está ahí, que está haciendo clic, clic, clic y no estamos sabiendo cómo entrarle al tema”, advirtió la coordinadora del Programa Universitario de Medio Ambiente (PUMA), Mireya Imaz Gispert.

Según un estudio del Instituto Nacional de Ecología (INE), elaborado el año pasado, México genera 300 mil toneladas de basura electrónica al año con una tasa de crecimiento de 6 por ciento. Una cantidad suficiente para llenar 100 albercas olímpicas.

Las regiones y estados del país con mayor producción de desechos tecnológicos son: la Zona Metropolitana del Valle de México (94 mil 203 toneladas al año), Tijuana–Ciudad Juárez (36 mil 166 mil toneladas al año), Nuevo León (20 mil 835 toneladas por año), Tamaulipas (15 mil 749 toneladas por año) y Coahuila (12 mil 665 toneladas anuales).

En número, los aparatos que más se desechan son los teléfonos celulares, y por volumen son los televisores y las computadoras; “10 por ciento de la basura que se genera es captada por empresas que hacen un reciclaje formal de los residuos electrónicos —uno de cada diez kilos—”, reconoció el subdirector de Estudios sobre Sustancias Químicas del INE, Arturo Gavilán García.

El resto de los desechos tiene un destino incierto. En algunas ocasiones los dispositivos terminan en tiraderos a cielo abierto.

Cuando la basura electrónica no recibe un tratamiento y una disposición adecuada se convierte en un peligro para la salud y el medio ambiente, debido a que contiene compuestos o metales pesados como el mercurio, plomo, cadmio, níquel, selenio, arsénico, cromo hexavalente y retardantes de flama bromados.

“La descomposición y las sustancias que se generan en un tiradero pueden hacer que los metales o algunas de las otras sustancias que están en los aparatos electrónicos se liberen y se vayan hacia la atmósfera o los mantos acuíferos”, advirtió Arturo Gavilán García, también maestro en Ingeniería Química.

Por ejemplo, un monitor de computadora conocido también como tubo de rayos catódicos (CRT) contiene cadmio y plomo, que son extremadamente tóxicos y pueden afectar el sistema nervioso central, riñones y huesos.

El mercurio, que se utiliza en la iluminación de las pantallas planas, daña el cerebro, el sistema nervioso y los riñones. El cromo hexavalente de las cubiertas de metal es altamente cancerígeno.

La obligación también es estatal

El artículo 9 de la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos establece que la “recolección, acopio, almacenamiento, transporte, tratamiento y disposición final” de la basura electrónica es responsabilidad de las entidades federativas.

La propia legislación señala que los estados deben elaborar planes de manejo integral para estos residuos considerados como de “manejo especial”, con el fin de evitar cualquier tipo de contaminación.

De acuerdo con el estudio “Innovación Sostenible y Transferencia de Tecnología”, elaborado por el Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), la mayor parte de los dos mil 443 municipios del país carecen de infraestructura jurídica, medios económicos o humanos para tratar los residuos sólidos urbanos.

“Muchos aparatos electrónicos se mantienen en los hogares o en las tiendas al final de su ciclo de vida. Los propietarios de los equipos obsoletos creen que pueden tener un valor adicional; sin embargo, la tendencia a acumular crea dificultades a la hora de diseñar un programa de recolección”, señala el PNUMA.

Imaz Gispert lamentó que no existan espacios “evidentemente conocidos o públicos” donde la población pueda llevar la basura electrónica para su disposición final o reciclaje.

La maestra en Ecología y Ciencias Ambientales explicó que la basura electrónica contiene también materiales valiosos que provienen de la minería como el oro, cobre y aluminio “que podríamos estar recuperando en lugar de tirarlos y volverlos un peligro ambiental”.

En tanto, Gavilán García destacó que lo más importante es que los estados y municipios cuenten con programas de recolección y reciclaje de basura electrónica que sean sustentables y continuos, “para que la gente vaya adquiriendo una cultura del manejo adecuado de los desechos”.

Es negocio reciclar

“No los tires ni los guardes, mejor recíclalos”, es el lema con el que la empresa Recicla Electrónicos México (REMSA), asentada en Querétaro, llama a la ciudadanía a participar en una campaña permanente de recolección y reúso de televisores, computadoras, impresoras, teléfonos celulares, aparatos de sonido y reproductores de video.

A través de puntos verdes —que son los sitios de acopio de estos desechos electrónicos— y reciclones, que son jornadas para reutilizar los aparatos desechados por otros, esta firma recorre todo el país para recopilar la basura electrónica y extraer sus partes útiles.

“En el año 2010 reciclamos cerca de mil toneladas de residuos electrónicos. Lo que nosotros obtenemos con este proceso son cuatro materias primas: plástico, vidrio, tarjetas electrónicas y metales ferrosos y no ferrosos”, detalló el director de REMSA, Álvaro Núñez Solís.

El también maestro en Ciencias, con especialidad en Sistemas de Manufactura, detalló que se logra reciclar 98 por ciento de los materiales y el restante se reutiliza.

Con teclas, cables, partes de mouse y entradas USB, la Asociación Civil “Manos Capaces”, conformada por un grupo de personas discapacitadas, elabora adornos de oficina y bisutería.

El directivo de REMSA expuso que actualmente se recibe toda la basura electrónica sin ningún costo, “porque lo que estamos tratando de hacer es crear una cultura de reciclaje”.

Preparan propuesta

La Asamblea Legislativa del Distrito Federal (ALDF) trabaja en una iniciativa que busca generar apoyos fiscales para las empresas dedicadas al reciclaje de basura electrónica.

El presidente de la Comisión de Ciencia y Tecnología de la ALDF, Sergio Eguren Cornejo, dijo que la propuesta será presentada entre junio y julio próximos.

El panista indicó que el proyecto, que debe tener la aprobación de la Comisión de Medio Ambiente, contempla también la instalación de Centros Integrales de Reciclaje y Energía a los que se comprometió el gobierno capitalino.

“A la obligación de separar la basura en orgánica e inorgánica, vamos a agregar una nueva categoría, como en algunos países donde hay botes azules, que contienen la basura electrónica”, explicó.

De esa manera, propuso que los camiones de basura pasen un día de la semana para recoger exclusivamente aparatos y dispositivos electrónicos almacenados en los hogares.

El diputado local consideró que falta mucho por hacer para recolectar, almacenar y dar un tratamiento adecuado a la basura electrónica en la Ciudad de México, a pesar de que la Secretaría de Medio Ambiente local tiene registrados 353 puntos de acopio del programa “Manejo Responsable de Pilas y Celulares Usados”, instalados en las 16 delegaciones.

“Yo creo que es necesario intensificar una campaña para que la gente tenga la cultura de la separación de basura, y, además, imponer las sanciones respectivas”, agregó el panista.

Alertan de cementerios ilegales

El director de Recicla Electrónicos México, Álvaro Núñez Solís, alertó que en el norte del país existen “cementerios clandestinos” de monitores de computadoras y televisores que, por su composición química, son muy difíciles de reutilizar.

Aseguró que estos equipos inservibles que llegan procedentes de Estados Unidos son enterrados ilegalmente en México.

“Hay una norma que permite que Estados Unidos nos exporte residuos electrónicos de segunda mano que teóricamente sirven y se pueden vender, pero sabemos que estos monitores no funcionan y lo que está pasando es que nos están mandando su basura”, acusó.

Al respecto, el Instituto Nacional de Ecología (INE) reconoció que existen una serie de denuncias sobre “cementeros clandestinos” de monitores y televisores en estados fronterizos.

El subdirector de Estudios sobre Sustancias Químicas del INE, Arturo Gavilán García, afirmó que actualmente se realiza un estudio conjunto entre los gobiernos de México, Estados Unidos y Canadá para conocer el flujo de aparatos electrónicos usados que se mueven a través de los tres países.

El maestro en Ingeniería Química explicó que es muy complicado establecer el tiempo de vida útil de los dispositivos. Cuándo sirven y cuándo deben ser desechados, aunque todavía enciendan y sean usados un par de meses.

“Porque si bien es cierto que puede haber aparatos que se están pasando y ya son chatarra, hay los que todavía tienen suficiente calidad y pueden durar un tiempo adecuado y con precios bastante económicos, por ser precisamente dispositivos de segunda mano”, expuso Gavilán García.

Estadísticas de la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (Profepa) indican que en 2010 se registraron 73 movimientos transfronterizos por la cantidad de mil 408 toneladas de tubos de rayos catódicos (CRT), monitores y televisores que tuvieron como destino nuestro país. “Las inspecciones de este material se realizaron en los lugares de destino final para verificar que existiera un manejo ambientalmente sustentable y un método eficaz de reciclaje y tratamiento”.

Ernesto Méndez
2011-02-27
Excélsior.

DT9805 Series USB Thermocouple Measurement Modules

DT9805 Series

USB Thermocouple Measurement

Key Features:

- Easy plug-and-play thermocouple measurements outside of the PC using USB 2.0 or 1.1.
- Up to 7 differential thermocouple channels and one CJC channel per module*.
- Scalable design for adding more channels (up to 889 thermocouples). Simply add more modules to your system using a single USB port and one or more USB hubs.
- Software support for multiple thermocouple types (B, E, J, K, N, R, S, T). Mix and match thermocouple types by configuring each channel separately.
- Free DT Thermocouple Measurement application for immediate temperature measurements with no programming. Just connect to the PC, connect your thermocouple inputs, and run linearized temperature measurements, based on the thermocouple types you specify, are returned in degrees C, F, or K.
- Thermocouple break detection.
- Programmable gains of 1, 10, 100, and 500 per channel for input ranges of ± 10 V, ± 1 V, ± 0.10 V, and ± 0.020 V. Autoranging is also available (for single-value operations) to automatically select the gain based on your input range.
- Two 16-bit analog output channels (DT9806 only).
- 8 Digital Input lines. The digital lines can also be clocked synchronously at the analog input rate for time-stamping analog data and digital events.
- 9 Digital output lines, including one dynamic digital output line that can be updated synchronously at the analog input rate for synchronizing external devices.
- Two 16-bit counter/timer channels for event counting, frequency measurement, continuous pulse output, one-shot, and repetitive one-shot operations.
- 500 Volt galvanic isolation maximizes analog signal integrity and protects your computer.
- Flexible acquisition modes (single-value, continuous, and triggered scan).
- High resolution 16-bit A/D converter with throughputs as high as 50 kSamples/second (gains of 1 or 10).
- Selectable trigger and clock sources (software and digital) for acquiring analog data.
- Combines with Measure Foundry, Data Translation's powerful software for creating test and measurement, control, and analysis applications.
- Ships with the Data Acquisition Omni CD, which includes Ready-to-Measure™ applications, DT-Open Layers for .NET Class Library, an evaluation version of Measure Foundry, and more.

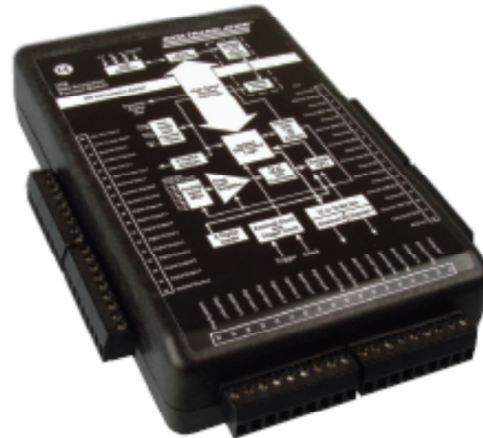


Figure 1. The DT9805 Series modules are ideally suited for plug-and-play thermocouple measurements. Pluggable screw terminal blocks allow you to connect thermocouples and other sensor types directly to the module.

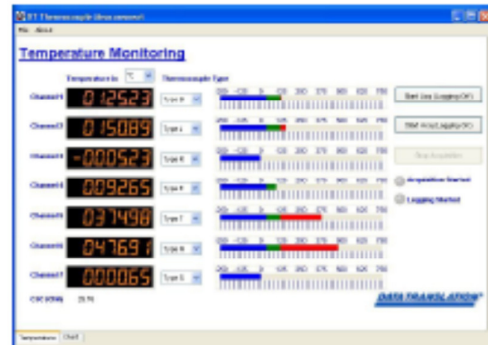


Figure 2. Use a DT9805 Series module with the free Thermocouple Measurement application for immediate linearized temperature measurements without programming. Simply connect the module to the PC using the supplied USB cable, connect your thermocouple inputs, and run the application. This view shows the temperature measurements of all 7 thermocouple inputs and the CJC channel in a digital display.



2331-ZX Organic Water-Soluble Liquid Flux

Product Description

Kester 2331-ZX is an innovation in organic acid water-soluble flux chemistry for soldering circuit board assemblies. This unique, neutral pH chemistry flux provides the best ionic cleanliness of any organic water-soluble flux available to the electronics industry. This popular flux has been used for soldering critical assemblies in the computer, telecommunications and other industries. No offensive odors will be emitted during soldering. Kester 2331-ZX will not create excessive foaming in standard water cleaning systems. Kester 2331-ZX has good soldering properties for improved productivity without sacrificing reliability of the assembly. This flux does not attack properly cured solder masks or FR-4 epoxy-glass laminate. Kester 2331-ZX is not detrimental to the surface insulation resistance of the soldered assembly. Use of this flux minimizes cleaning costs while complying with environmental regulations.

Performance Characteristics:

- High activity
- Minimizes icling and bridging
- Chemically compatible with most solder masks and board laminates
- pH Neutral Chemistry
- Classified as ORH1 per J-STD-004

RoHS Compliance

This product meets the requirements of the RoHS (Restriction of Hazardous Substances) Directive, 2002/95/EC Article 4 for the stated banned substances.

Physical Properties

Specific Gravity: 0.899 ± 0.005

Antoine Paar DMA 35 @ 25°C

Percent Solids (typical): 33

Tested to J-STD-004, IPC-TM-650, Method 2.3.34

Flash Point: 16°C (60°F)

Reliability Properties

Copper Mirror Corrosion: High

Tested to J-STD-004, IPC-TM-650, Method 2.3.32

Corrosion Test: High

Tested to J-STD-004, IPC-TM-650, Method 2.6.15

Silver Chromate: Fail

Tested to J-STD-004, IPC-TM-650, Method 2.3.33

Chloride and Bromides: 2.2%

Tested to J-STD-004, IPC-TM-650, Method 2.3.35

Fluorides by Spot Test: Pass

Tested to J-STD-004, IPC-TM-650, Method 2.3.35.1

SIR, IPC (typical): Pass

Tested to J-STD-004, IPC-TM-650, Method 2.6.3.3

	<u>Blank</u>	<u>2331-ZX</u>
Day 1	1.2 × 10 ¹⁰ Ω	3.4 × 10 ⁸ Ω
Day 4	8.7 × 10 ⁹ Ω	1.4 × 10 ⁸ Ω
Day 7	8.6 × 10 ⁹ Ω	1.8 × 10 ⁸ Ω

Application Notes

Flux Application:

Kester 2331-ZX can be applied to circuit boards by a dip, foam or wave process. An air knife after the flux tank is recommended to remove excess flux from the circuit board and prevent dripping on the preheater surface.

Process Considerations:

The optimum preheat temperature for most circuit assemblies is 82-88°C (180-190°F) as measured on the top or component side of the printed circuit board. Dwell time in the wave is typically 2-4 seconds. The wave soldering speed should be adjusted to accomplish proper preheating and evaporate excess solvent, which could cause spattering. For best results, speeds of 1.1-1.8 m/min (3½-6 ft/min) are used. The surface tension has been adjusted to help the flux form a thin film on the board surface allowing rapid solvent evaporation.

Flux Control:

Specific gravity is normally the most reliable method to control the flux concentration. To check concentration, a hydrometer should be used. Control of the flux in the foam flux tank during use is necessary for assurance of consistent flux distribution on the circuit boards. The complex nature of the solvent system for the flux makes it imperative that Kester 4662 Thinner be used to replace evaporative losses. When excessive debris from circuit boards, such as board fibers and from the air line build up in the flux tank, these particulates will redeposit on the circuit boards which may create a build up of residues on probe test pins. It is, therefore, necessary to clean the tank and then replenish it with fresh flux when excessive debris accumulates in the flux tank.

Cleaning:

No neutralizer, saponifiers or detergents are necessary in the water wash system for complete removal of flux residues. It is not recommended to use high mineral content tap water. Otherwise, tap, deionized or softened water may be used for cleaning. The optimum water temperature is 54-66°C (130-150°F), although lower temperatures may be sufficient.

Storage and Shelf Life:

Kester 2331-ZX is flammable. Store away from sources of ignition. Shelf life is 2 years from date of manufacture when handled properly and held at 10-25°C (50-77°F).

Health & Safety:

This product, during handling or use, may be hazardous to health or the environment. Read the Material Safety Data Sheet and warning label before using this product.

World Headquarters: 800 W. Thorndale Avenue, Itasca, Illinois, 60143 USA
Phone: (+1) 630 616-4000 • **Email:** customerservice@kester.com • **Website:** www.kester.com

Asia Pacific Headquarters
 500 Chai Chee Lane
 Singapore 469024
 (+65) 6449-1133
 customerservice@kester.com.sg

European Headquarters
 Zum Plom 5
 08541 Neuensalz
 Germany
 (+49) 3741 4233-0
 customerservice@kester-eu.com

Japanese Headquarters
 20-11 Yokokawa 2-Chome
 Sumida-Ku
 Tokyo 130-0003 Japan
 (+81) 3-3624-5351
 jpsales@kester.com.sg

The data recommendations presented are based on tests, which we consider reliable. Because Kester has no control over the conditions of use, we disclaim any responsibility connected with the use of any of our products or the information presented. We advise that all chemical products be used only by or under the direction of technically qualified personnel who are aware of the potential hazards involved and the necessity for reasonable care in their handling. The technical information contained herein is consistent with the properties of this material but should not be used in the preparation of specifications as it is intended for reference only. For assistance in preparing specifications, please contact your local Kester office for details.

Rev: 10Feb10

Bibliografía

- [1] Lee N-C. *Lead-free soldering where the world is going*, *Adv. Microelectron.* September/October 1999, 29–35.
- [2] Reed, G. *The greening of SMT*, *Surf. Mount Technol.* June 2000, 14 (6), 16.
- [3] Jones, G. *The effect of lead-free assembly on the semiconductor industry*. *Chip.Scale Rev.* March/April 2000, 49-55
- [4] GROOVER,MP,*Fundamentals of Modern Manufacturing: Materials, Processes, and Systems*, 3d ed., John Wiley & Sons.
- [5] www.xilinx.com
- [6] Harrison, M.R. Vincent, J.H. Steen, H.A.H. *Lead-free reflow soldering for electronics assembly* *Solder. Surf. Mount Technol.* 2001, 21–38.
- [7] Vincent, J.H.; Humpston, G. *Lead-free solders for electronics assembly*. *GEC J. Res.* 1994, 11 (2), 76-89.
- [8] *ASM international metals handbook, Alloy phase diagrams, volume 3*, 1992.
- [9] Puttlitz Karl J, Stalter Kahtleen A; *Handbook of lead-free solder technology for microelectronic assemblies, 1ed* 2004 U.S.A.
- [10] J.O. Suh, K.N. Tu, G.V. Lutsenko, A.M. Gusak, *Size distribution and morphology of Cu₆Sn₅ scallops in wetting reaction between molten solder and copper*, *Acta Mat.*, 56, 1075-1083 (2008).
- [11] C. Y. Liu and K. N. Tu, *Morphology of wetting reactions of SnPb alloys on Cu as a function of alloy composition*, *Journal of Materials Research*, October 1997.
- [12] 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) 1–44.
- [13] Kang-I Chen, Shou-Chang Cheng, Sean Wu, Kwang-Lung Lin, *Effects of small additions of Ag, Al, and Ga on the structure and properties of the Sn–9Zn eutectic alloy*, *Journal of Alloys and Compounds* 416 (2006) 98–105.
- [14] Mulugeta Abteu, Guna Selvaduray, *Lead-free Solders in Microelectronics, Materials Science and Engineering*, 27 (2000) 95-141.
- [15] Jeong-Won Yoon, Seung-Boo Jung, *Reliability studies of Sn–9Zn/Cu solder joints with aging treatment*, *Journal of Alloys and Compounds* 407 (2006) 141–149.
- [16] S.K. Das, A. Sharif, Y.C. Chan, N. B. Wong, W.K.C. Yung, *Influence of small amount of Al and Cu on the microstructure, microhardness and tensile properties of Sn–9Zn binary eutectic solder alloy*, *Journal of Alloys and Compounds* 481 (2009) 167–172.
- [17] Fei-Yi Hung, Chih-Jung Wang, Sung-Min Huang, Li-Hui Chen, Truan-Sheng Lui, *Thermoelectric characteristics and tensile properties of Sn–9Zn–xAg lead-free solders*, *Journal of Alloys and Compounds* 420 (2006) 193–198.

-
- [18] J.M. Song, G.F. Lan, T.S. Lui, L.H. Chen, Microstructure and tensile properties of Sn–9Zn–xAg lead-free solder alloys, *Scripta Materialia* 48 (2003) 1047–1051.
- [19] D.Q. Yu, H.P. Xie, L. Wang, Investigation of interfacial microstructure and wetting property of newly developed Sn–Zn–Cu solders with Cu substrate, *Journal of Alloys and Compounds* 385 (2004) 119–125.
- [20] Serope Kalpakjian, Steven R. Schmid, Gabriel tr Sánchez García, Ulises rev. téc Figueroa López, *Manufactura, ingeniería y tecnología, Prenticel Hall 4ed 1997*
- [21] George Harris, Inductotherm Corp., Rancocas, New Jersey *Guías de Referencia para el Mantenimiento Apropiado del Horno de Inducción sin Núcleo*
- [22] Askelan Donald R. *Ciencia e ingeniería de los materiales. International Thompson 3ed México.*
- [23] the ASM Handbook *Mechanical Testing and Evaluation* was published in 2000 as Volume 8
- [24] William D. Callister, *Materials Science and Engineering: An Introduction, 5ed.*
- [25] Pradyot Patnaik, *Dean's Analytical Chemistry Handbook, McGraw-Hill 2ed, 2004.*
- [26] Anexo no.2 ftp://ftp.datx.com/Public/Web/Docs/DT9805/DT9805_Datasheet.pdf
- [27] Anexo no.3 <http://www.kester.com/SideMenu/DataSheets/tabid/142/Default.aspx>
- [28] Ying-Ling Tsai a, Weng-Sing Hwang, Solidification behavior of Sn–9Zn–xAg lead-free solder alloys, *Materials Science and Engineering A* 413–414 (2005) 312–316.
- [29] Jae-Ean Lee, Keun-Soo Kimb, Masahiro Inoue, Junxiang Jiang, Katsuaki Sukanuma, Effects of Ag and Cu addition on microstructural properties and oxidation resistance of Sn–Zn eutectic alloy, *Journal of Alloys and Compounds* 454 (2008) 310–320.
- [30] Sinn-Wen Chen, Chao-Hong Wang, Shih-Kang Lin, Chen-Nan Chiu, Phase diagrams of Pb-free solders and their related materials systems, *Lead-Free Electronic Solders* 19–37 (2006).
- [31] Chin-yi Chou, Sinn-wen Chen, Phase equilibria of the Sn–Zn–Cu ternary system, *Acta Materialia* 54 (2006) 2393–2400.
- [32] Jerry D. Wilson, Anthony J Buffa, *Física, Pearson 5ed 2003.*
- [33] Jin-Yi Wang, Chih-Fan Lin and Chih-Ming Chen, Retarding the Cu₅Zn₈ phase fracture the Sn-9wt%Zn/Cu interphase, *Scripta Materialia* xxx (2010) xxx–xxx.
- [34] Teng-Chun Hsuan, Kwang-Lung Lin, Microstructural evolution of ϵ -AgZn₃ and η -Zn phase in Sn-8.5Zn-0.5Ag-0.01Al-0.1Ga solder during aging treatment, *Journal of Alloys and Compounds* 469 (2009) 350–356.
- [35] Reed-Hill, *Principios de Metalurgia Física, Compañía editorial continental, 4ed 1972.*
- [36] Anexo no. 1 *Excelsior* 4 de abril de 2011.