



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**Estudio de aleaciones libres
de plomo para su aplicación en la
industria**

TESIS

Que para obtener el título de

Ingeniero Mecánico

P R E S E N T A

Alfredo Martínez Torres

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Carlos Alberto González Rodríguez



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2025



**PROTESTA UNIVERSITARIA DE INTEGRIDAD Y
HONESTIDAD ACADÉMICA Y PROFESIONAL
(Titulación con trabajo escrito)**



De conformidad con lo dispuesto en los artículos 87, fracción V, del Estatuto General, 68, primer párrafo, del Reglamento General de Estudios Universitarios y 26, fracción I, y 35 del Reglamento General de Exámenes, me comprometo en todo tiempo a honrar a la institución y a cumplir con los principios establecidos en el Código de Ética de la Universidad Nacional Autónoma de México, especialmente con los de integridad y honestidad académica.

De acuerdo con lo anterior, manifiesto que el trabajo escrito titulado ESTUDIO DE ALEACIONES LIBRES DE PLOMO PARA SU APLICACION EN LA INDUSTRIA que presenté para obtener el título de INGENIERO MECÁNICO es original, de mi autoría y lo realicé con el rigor metodológico exigido por mi Entidad Académica, citando las fuentes de ideas, textos, imágenes, gráficos u otro tipo de obras empleadas para su desarrollo.

En consecuencia, acepto que la falta de cumplimiento de las disposiciones reglamentarias y normativas de la Universidad, en particular las ya referidas en el Código de Ética, llevará a la nulidad de los actos de carácter académico administrativo del proceso de titulación.

ALFREDO MARTINEZ TORRES
Número de cuenta: 315031344

Agradecimientos

Se les extiende un gran agradecimiento a todas las personas que hicieron este trabajo posible, por todo el apoyo y conocimiento brindado. Un agradecimiento especial al Dr. Carlos Alberto Gonzáles Rodríguez por ser el primero en creer en mi y fortalecer mi conocimiento.

Un agradecimiento especial a mi hermana Yaddith Guadalupe Cruz Martínez por ser un pilar en mi vida, a mi hermana Arandxa Monserrat Cruz Martínez por su apoyo como familia y a mi madre Minerva Martínez Torres por hacer todo lo que estuvo en sus manos para que yo llegara a este punto y, donde sea que estes, en el viento escuchare tu voz, en el cielo sentiré tu mirada y en el sol el calor de tus brazos.

Objetivo general

Estudiar las aleaciones libres de plomo para determinar cuáles son las mejores opciones como candidatas para reemplazar a la aleación Sn-Pb en la industria electrónica.

Objetivos particulares

Análisis de las aleaciones libres de plomo en la industria.

Determinar las diferentes variables de importancia en el diseño de aleaciones para soldaduras blandas.

Desarrollo de una metodología para la creación de aleaciones libres de plomo.

Justificación

La prohibición del uso del plomo como elemento aleante para las aleaciones destinadas a soldadura blanda trajo consigo el desarrollo de muchas de éstas que buscaban, en medida de lo posible, igualar las propiedades físicas y químicas de la aleación clásica Sn- Pb, ya que ésta es una de las aleaciones con mayores ventajas dentro de la industria electrónica.

Cabe destacar que a lo largo de este trabajo cada que se haga mención de soldadura, se hace referencia específicamente a la soldadura blanda, la cual se caracteriza debido a que se realiza a temperaturas por debajo de los 450 °C.

Cada una de las aleaciones descubiertas hasta la fecha muestran importantes ventajas y desventajas dependiendo de la aplicación se le quiera dar, por lo que es de importancia establecer de manera clara cuáles son sus propiedades y establecer las aplicaciones más adecuadas a éstas en la industria.

La creación de nuevas aleaciones para soldadura blanda puede ser planteada a través de una secuencia basada en fundamentos teóricos y resultados reportados de las aleaciones libres de plomo creadas hasta la fecha. Esto ayudaría a los diseñadores a plantear de manera más sencilla las propuestas para una nueva aleación para soldadura, haciendo más eficiente el proceso de diseño.

El desarrollo de una secuencia teórica para la selección de los elementos que forman parte de una aleación para soldadura blanda, además de traer consigo mayor eficiencia en el diseño, brinda la posibilidad de proponer una nueva aleación para soldadura, lo cual serviría como un primer peldaño para el desarrollo de una nueva tecnología en materiales.

Cabe destacar que la revisión de las aleaciones, junto con la combinación de conceptos teóricos relacionados con la solidificación y la caracterización de los materiales, son piezas clave para el desarrollo de una secuencia teórica para el establecimiento de nuevas aleaciones de manera teórica.

Con lo anterior dicho se establece el siguiente trabajo. Partiendo de una revisión teórica de conceptos y con la mención de las diferentes aleaciones para soldaduras libres de plomo, cada una con sus características principales documentadas, se establecerá una secuencia para la selección de los elementos que conforman una aleación para soldadura blanda libre de plomo.

Introducción

Las aleaciones destinadas a usarse en los procesos de soldadura han tomado una gran importancia, especialmente en la industria de los componentes electrónicos debido a las características que deben de tener para poder ser consideradas como apropiadas. No hace mucho tiempo las aleaciones Sn-Pb eran ampliamente utilizadas en todo el mundo ya que ofrecían una serie de propiedades mecánicas y químicas que las hacían extremadamente viables en la industria electrónica, sin embargo, en 2006 la Unión Europea, junto con la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos, prohibieron el uso del plomo en aleaciones para soldadura, esto debido a que resultaba bastante dañino para el ambiente y el ser humano. Debido a se han llevado a cabo muchas investigaciones que han tenido como objetivo encontrar aleaciones que asemejen las propiedades de las aleaciones Sn-Pb es necesaria la revisión detallada de las mismas que se han descubierto hasta la fecha, prestando especial atención en aquellas que reúnen las características adecuadas para poder sustituir a la aleación Sn-Pb.

En la literatura se ha planteado que una aleación binaria es el primer paso para la creación de una aleación para soldadura, atendiendo a esta estrategia de diseño, se ha encontrado que la mayoría de las aleaciones para soldadura que han mostrado tener buenas propiedades físicas y químicas, son en su mayoría eutécticas, esto debido que estas aleaciones tienen un menor punto de fusión y, en algunos casos, mejores propiedades mecánicas, todo ello comparado con la aleación Sn-Pb.

Sin bien la cantidad de aleaciones binarias descubiertas que se han colocado como buenas candidatas para la creación de una aleación para soldadura son innumerables, el objetivo de este trabajo es establecer las mejores aleaciones para poder sustituir a la aleación eutéctica Sn-Pb. Atendiendo a lo anterior, es importante mencionar que, a pesar de que las aleaciones binarias planteadas muestran tener buenas características, estas son insuficientes, por lo que, en la mayoría de las investigaciones, se ha optado por introducir un tercer elemento, la razones de esto puede variar dependiendo de la aleación y de los elementos involucrados.

Otro aspecto que es importante considerar es que la mayoría de las investigaciones de aleaciones para soldadura se han realizado considerando sustratos de Cu, siendo que este es uno de los elementos más utilizados en la industria electrónica y el principal para la fabricación de tarjetas electrónicas en todo el mundo, esto justifica que la humectabilidad de todas a las aleaciones para soldadura se haya probado sobre este.

Las condiciones de temperatura, así como la concentración de los elementos en las diferentes aleaciones, han traído consigo la aparición de compuestos intermetálicos, los cuales, en la mayoría de los casos, han significado un problema en las aleaciones binarias y en las aleaciones ternarias. Esta condición puede ser tomada como una justificación de la incorporación de un tercer elemento en una aleación binaria o el establecimiento de restricciones de uso en una aleación determinada. Dentro de las aleaciones binarias que se han descubierto para ser utilizadas como soldadura, una de las que ha mostrado mayores ventajas, es la aleación Sn-Zn, derivándose muchas investigaciones, todas ellas con el fin de mejorar las propiedades mecánicas y la humectabilidad, siendo que estas propiedades son las dos más importantes dentro de las aleaciones para soldadura. En este punto se justifica la adición de un tercer elemento, como podría ser Ag, Cu, Bi, Al, etc.

Si bien, de manera bastante generalizada, se han descrito algunas de las características de las aleaciones para soldadura, además de que se ha señalado en varias ocasiones que la elección de una soldadura depende de las condiciones del sistema del cual formara parte, hay un punto que es de importancia dentro de la industria, el cual es el costo de la soldadura. Además, también en la literatura se ha reportado que materiales como el In, Sb, Ag y Au pueden formar aleaciones con propiedades bastante buenas, el costo es algo que puede frenar la elección de estas mismas aleaciones, especialmente si se consideran para producciones en masa. Por esta razón se han buscado diferentes opciones, ejemplos como el Al, Cu y Ni han demostrado compensar las carencias de las aleaciones binarias eutécticas, siendo que tienen un menor costo que otros elementos, sin embargo, en este punto es importante considerar las restricciones que estos elementos traen consigo, que van desde rangos de temperatura de trabajo, porcentaje en peso limitado y condiciones de esfuerzo específico.

Este trabajo tiene como objetivo establecer de manera específica las características de todas las aleaciones libres de plomo descubiertas hasta la fecha, de manera que sean visibles las desventajas y ventajas de cada una, además de describir y sugerir en que entorno estas serían adecuadas. Como conclusión del trabajo se establecerán cuáles son las mejores opciones, tomando en cuenta todos los puntos anteriores y se establecerá una metodología para el diseño de aleaciones libres de Pb, la cual estará basada en las variables de mayor importancia.

ÍNDICE

Objetivo	2
Introducción	3
Capítulo 1. Generalidades	6
1.1 Características de los elementos de la aleación Sn-Pb.	6
1.1.1 Estaño	6
1.1.2 Plomo	7
1.2 Fundamentos teóricos	7
1.2.1 Configuración de los elementos	8
1.2.2 Metales de transición	8
1.2.3 Elementos electronegativos y electropositivos	8
1.2.4 Radio atómico	9
1.2.5 Enlaces atómicos primarios	9
1.2.6 Enlace iónico	9
1.2.7 Punto de fusión	11
1.2.8 Relación entre el punto de fusión y el tipo de enlace	13
1.2.9 Enlace mixto metálico-covalente	14
1.2.10 Enlace mixto metálico-iónico	14
1.2.11 Numero de coordinación	14
1.2.12 Estructura sólida	15
1.2.13 Simetría de los cristales	17
1.2.14 Simetría en el patrón atómico	17
1.2.15 Direcciones y planos cristalográficos	17
1.2.16 Nucleación homogénea y heterogénea	18
1.2.17 Solidificación en metales puros	21
1.2.18 Solidificación en aleaciones binarias	23
1.2.19 Diagramas de fase en aleaciones binarias	25
Capítulo 2. Selección de materiales para el diseño de aleaciones para soldadura	26
2.1 Importancia de la selección de los elementos para las aleaciones para soldadura	26
2.2 Elementos de uso común para las aleaciones para soldadura blanda	31

Capítulo 3. Aleaciones binarias y sus características	34
3.1 Aleaciones binarias descubiertas para ser utilizadas como soldadura y sus características	
3.1.1 Aleación Sn-Pb	34
3.1.2 Aleación Sn-Bi	35
3.1.3 Aleación Sn-Zn	40
3.1.4 Aleación Sn-Cu	45
3.1.5 Aleación Sn-In	50
3.1.6 Aleación Sn-Ag	54
3.1.7 Aleación Sn-Sb	58
3.1.8 Aleación Sn-Au	63
3.2 Compuestos intermetálicos presentes en las soldaduras	64
3.3 Análisis de los problemas microestructurales en las aleaciones	65
3.4 Parámetros de importancia dentro de las aleaciones para soldaduras	69
3.4.1 Enfriamiento en equilibrio	71
3.4.2 Mezcla líquida completa sin solución sólida	71
3.4.3 Difusión sólida durante la solidificación	72
3.4.4 Enfriamiento controlado por difusión en estado estacionario	72
3.4.5 Efectos convectivos-Enfriamiento con mezcla parcial de líquido (capa límite aproximada)	73
3.4.6 Velocidad de solidificación	74
3.4.7 Estabilidad de la morfología en la intercara planar	75
3.4.8 Sobreenfriamiento constitucional	76
Capítulo 4. Aleaciones ternarias para ser usadas como soldaduras	78
4.1 Aleaciones descubiertas y sus propiedades	78
4.1.1 Aleación Sn-Zn-Cu	78
4.1.2 Aleación Sn-Ag-Cu	82
4.1.3 Aleación Sn-Zn-In	84
4.1.4 Aleación Sn-Zn-Bi	85
Capítulo 5. Análisis de resultados	89
5.1 Importancia de la electronegatividad, el radio atómico y la estructura cristalina	89
5.2 Importancia de la solidificación en las aleaciones para soldadura	90

5.3 Control de la microestructura en aleaciones para soldadura	92
5.4 Uso de metodologías para la estabilidad de la microestructura	92
Conclusiones	94
Bibliografía	95
Anexos	99

Capítulo 1

1.1 Características de los elementos de la aleación Sn-Pb

Una de las industrias más importantes en el mundo es la electrónica, siendo que el desarrollo tecnológico se ha acelerado de manera exponencial los últimos diez años, no es extraño que esta industria tuviera un auge mucho mayor. Si bien el diseño de los componentes electrónicos es un campo bastante amplio y complejo, hay una parte que es sustancial en todas las características que hacen que un componente pueda ser calificado como óptimo, y estos son los materiales usados en el mismo. Si bien los componentes electrónicos que constituyen un componente son importantes, hablando desde el punto de vista de los materiales, los dos materiales más utilizados para la fabricación de componentes electrónicos son el silicio y el germanio, esto por razones de disponibilidad, costo y por sus propiedades físicas, las cuales son muy importantes dentro del diseño. Hay otro factor que es bastante importante, el cual es la unión de dichos componentes con la tarjeta electrónica. Los métodos de fijación en la ingeniería son bastante diversos y dentro de los más efectivos es la unión por soldadura. Sin bien, la unión por soldadura es uno de los métodos más utilizados en varios ámbitos de la industria, es importante decir que el proceso mismo involucra varios fenómenos físicos y químicos que pueden implicar cambios en los materiales involucrados en la sujeción, por lo que los materiales que constituyen la aleación que es destinada para ser usada como soldadura son de vital importancia.

Las aleaciones para soldadura que contienen plomo eran algo bastante común hace algunos años, siendo que este elemento junto con el estaño hacía una excelente aleación que reunía todas las características para ser considerada como una soldadura apropiada. Para poder tener un mayor entendimiento de la aleación Sn-Pb, la cual era la más utilizadas en la industria de la electrónica, se mencionarán las características propias de cada uno de los elementos que la constituyen.

1.1.1 Estaño

El estaño es un elemento clasificado como metal del bloque p, esto indica que es un metal blando y tiene un punto de fusión bajo. Este metal es obtenido de la casiterita, la cual es la forma mineral del óxido de estaño (SnO_2).

El estaño es un elemento que se encuentra en estado sólido a temperatura ambiente, es maleable blando, dúctil y propenso a oxidarse, esto hace que sea resistente a la corrosión mediante la pasivación, por lo que se utiliza para recubrir otros metales. El estaño se funde a una temperatura aproximada de $232^{\circ}C$, posee una estructura cristalina tetragonal, esto es visto desde el mineral del cual proviene este elemento. El estaño posee un radio atómico de 145pm y una electronegatividad de 1.96 bajo la escala de Pauling [1]. Los datos antes mencionados serán una justificación de la elección del plomo como elemento en la aleación Sn-Pb.

El estaño puro tiene dos variantes alotrópicas [2], de manera ordinaria el estaño es un metal blanco, sin embargo, a temperaturas debajo de $13^{\circ}C$ se transforma en una forma alotrópica conocida como estaño gris, cada variedad presenta diferentes características.

Estaño gris: Polvo no metálico, amorfo de color grisáceo, semiconductor, con una estructura cristalina cúbica y estable a temperaturas inferiores a $13.2^{\circ}C$, este es muy frágil y posee un peso específico más bajo que el estaño blanco o estaño común.

Estaño blanco (común): Metálico, conductor eléctrico, de estructura tetragonal y estable a temperaturas por encima de $13.2^{\circ}C$. Se funde a abajas temperaturas, es maleable y muy dúctil, resistente a la corrosión por la formación de una capa pasiva [1]. Establecido lo anterior es importante decir que por evidentes razones en este trabajo se hablará completamente sobre la segunda variante

alotrópica del estaño, la cual es el estaño común.

1.1.2 Plomo

Al igual que el estaño, el plomo pertenece a los metales de bloque p, siendo que es un metal blando y con bajo punto de fusión. El plomo se presenta comúnmente como sulfuro de plomo en la galena, es un metal de color gris azulado, brillante en las superficies recientes, es blando, maleable y es el menos tenaz de todos los metales, posee una gran densidad y un bajo punto de fusión, el cual es 327°C, su estructura cristalina es cúbica centrada en las caras, posee un radio atómico de 154pm y una electronegatividad de 2.33 en la escala de Pauling.

El plomo en contacto con el ambiente se oxida superficialmente, recubriéndose de una capa de color gris (óxido de plomo Pb_2O), esta capa hace que se vuelva resistente a la corrosión, formando una película pasiva [3].

Una de las características químicas más peculiares del plomo, es que en presencia de agua de lluvia y del CO_2 del aire, el plomo se altera, cubriéndose de una capa de carbono hidratado, el cual se disuelve poco en el agua lo cual hace que le transfiera propiedades tóxicas.

Por esta razón es que este elemento no puede ser usado en la industria alimenticia ni en ninguna que involucre el consumo humano [3].

Algunas otras afecciones provocadas por el plomo son [4]:

- Perturbación de la biosíntesis de hemoglobina y subsecuentemente anemia
- Incremento de la presión sanguínea
- Daño a los riñones
- Aborto espontáneo
- Perturbación del sistema nervioso
- Daño al cerebro

Siendo que se han mencionado, de manera muy general, las diferentes características de los dos elementos más importantes en las aleaciones para la industria electrónica, es posible en este punto dar razones por las cuales estos dos elementos forman una aleación tan óptima y, en base a este análisis, poder sentar las bases de la creación de otras aleaciones libres de Pb.

Antes de realizar la justificación, es preciso un recordatorio de una serie de conceptos teóricos, los cuales servirán como guía para un entendimiento completo de las aleaciones para soldadura.

1.2 Fundamentos teóricos

Los elementos, como ya se mencionó, están clasificados en ciertos grupos, los cuales varían dependiendo de las características de los elementos en cuestión. Es importante recalcar que en este trabajo se prestará atención a los elementos metálicos del bloque “p” y los metales de transición. Debido a que ya se ha mencionado la definición de los metales del bloque p en la sección anterior, queda solamente mencionar la definición de los metales de transición. Antes de explicar lo que son los metales de transición, es importante entender la configuración electrónica de los elementos, ya que la diferencia de esta familia de elementos a las demás radica en la misma.

1.2.1 Configuración electrónica de los elementos

Debido a que la configuración electrónica de los elementos establece la manera en que los electrones están dispuestos en un átomo, es conveniente recordar que la energía y el movimiento de un electrón esta caracterizado no solo por un solo número cuántico principal sino por cuatro. Estos números cuánticos son: el numero cuántico principal n , este corresponde a la n de la ecuación de Bohr y representa el nivel electrónico principal del electrón interpretándose como una zona en la que la probabilidad de encontrar al electrón con un determinado valor de n es mayor. El número cuántico secundario l , especifica el subnivel dentro de los comprendidos entre los niveles principales, es decir la subcapa donde es alta la probabilidad de encontrar al electrón si ese nivel energético está ocupado. Los valores permitidos de l son $l = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1$. Las letras s, p, d, f se utilizan para designar a los subniveles energéticos l como sigue:

Tabla 1.1 Subniveles energéticos s, p, d, f de un electrón se denominan orbitales [6].

Numero de Designación de l	0	1	2	3
Letra de designación	s	p	d	f

El tercer número cuántico, es llamado número cuántico magnético m_l , especifica la orientación espacial de un orbital atómico e influye muy poco en la energía de un electrón. El cuarto número cuántico se denomina número cuántico de spin electrónico m_s , este especifica la dirección de entre las dos direcciones de spin permitidas de un electrón que gira en torno a su propio eje [6]. La configuración electrónica de los elementos químicos será de importancia en la elección de estos para formar aleaciones utilizada como soldadura, siendo que se demostrará en capítulos posteriores que la configuración electrónica puede dar un indicio para determinar si un elemento, en combinación con otro, puede dar origen a una aleación adecuada.

1.2.2 Metales de transición

Los metales de transición son aquellos elementos químicos que incluyen en su configuración electrónica el orbital d , parcialmente lleno de electrones, siendo que estos elementos químicos se caracterizan por tener una configuración d^{10} [5]. Estos elementos son de gran importancia en la creación de aleaciones para soldadura, ya que se han encontrado numerosas investigaciones, las cuales serán mencionadas más adelante, en las que se utilizan elementos que pertenecen a este grupo, obteniendo así buenos resultados que compiten de manera óptima con las características de la aleación Sn-Pb.

1.2.3 Elementos electronegativos y electropositivos

Los elementos electropositivos son metálicos por naturaleza y ceden electrones en las reacciones químicas para dar iones positivos o cationes. El número de electrones cedido por un átomo de un elemento electropositivo se le conoce como numero de oxidación positivo. Los elementos electronegativos son no metálicos por naturaleza y aceptan electrones en las reacciones químicas para producir iones negativos, o aniones. El número de electrones aceptados por un átomo de un elemento electronegativo se conoce como numero de oxidación negativo.

La electronegatividad muestra la capacidad de un átomo de atraer hacia sí a los electrones de enlace. La tendencia comparativa de un átomo de mostrar un comportamiento electropositivo o electronegativo se puede cuantificar asignando a cada elemento un número de electronegatividad. La escala de Linus Pauling explica la polaridad de los enlaces, estableciendo el intervalo de electronegatividad de los elementos que se encuentran en un intervalo de 0 a 4.0 [6].

1.2.4 Radio atómico

Aunque no es posible determinar el tamaño real del átomo debido a que no hay límites definidos para la ubicación de los electrones, los núcleos de los átomos tienen una posición fija, entonces se puede medir (mediante difracción de rayos X) la distancia entre los dos núcleos atómicos cuando están químicamente enlazados. La distancia entre los núcleos se utiliza para determinar el tamaño de los átomos. Debido a que los enlaces químicos pueden ser iónicos, covalentes o metálicos, se le asigna un radio covalente, iónico o metálico [6].

1.2.5 Enlaces atómicos primarios

Los enlaces atómicos primarios son aquellos que desarrollan grandes fuerzas interatómicas, pueden dividirse en las tres clases siguientes:

Enlaces iónicos: En este tipo de enlace actúan fuerzas intermoleculares relativamente grandes, por transferencia electrónica se producen iones positivos y negativos que se mantienen unidos por fuerzas de Coulomb (atracción entre iones con carga positiva y negativa). En enlace iónico es un enlace no direccional y relativamente fuerte.

Enlaces covalentes: Actúan fuerzas interatómicas relativamente grades causadas por la compartición de electrones entre átomos. Dando lugar a un enlace direccional.

Enlaces metálicos: Actúan fuerzas interatómicas relativamente grades causadas por la compartición de electrones deslocalizados que conducen a la formación de un fuerte enlace no direccional entre átomos [6].

1.2.6 Enlace iónico

Los enlaces iónicos se pueden formar entre elementos altamente electropositivos (metálicos) y elementos altamente electronegativos (no metálicos). En el proceso de ionización se transfieren electrones desde los átomos del elemento electropositivo a los átomos del elemento electronegativo, produciendo cationes, cargados positivamente, y aniones, cargados negativamente. Las fuerzas de enlace iónico son debidas a la acción de fuerzas de atracción electrostáticas o de Coulomb entre iones de carga opuesta. A medida que los iones se van acercando serán atraídos por las fuerzas de Coulomb. De forma que, el núcleo de un ion atraerá la carga de la nube electrónica del otro, y viceversa. La fuerza neta entre un par de iones con carga opuesta es igual a la suma de fuerzas atractivas y fuerzas repulsivas [6]. Tal como se muestra:

$$F_{neta} = F_{atractiva} + F_{repulsiva} \dots (1.1)$$

Es posible hacer una relación entre la distancia de separación entre dos iones de carga opuesta y las fuerzas involucradas, siendo que esta relación es más evidente si se representa gráficamente (ver figura 1.1).

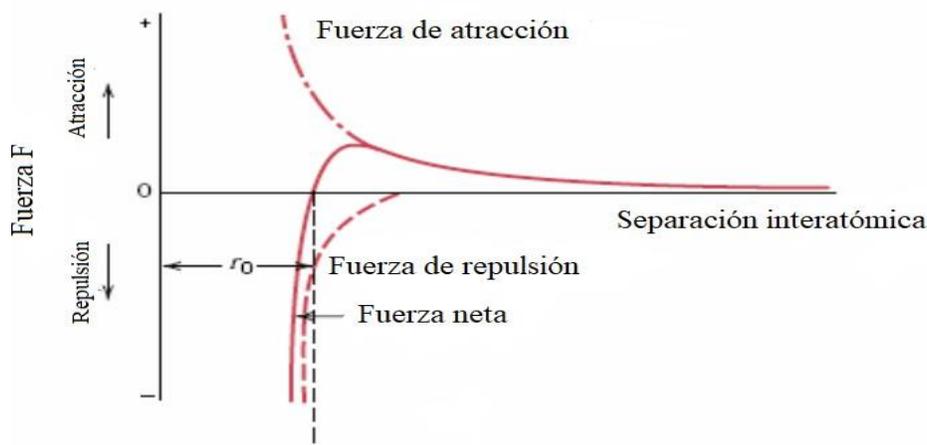


Figura 1.1. Fuerza dependiente de la distancia de separación, la distancia interatómica de equilibrio es r_0 [6].

Cabe señalar que el enlace iónico son las energías interatómicas para un par de iones. La energía potencial total E entre un par de iones de carga opuesta es igual a la suma de las energías asociadas con la atracción y la repulsión entre los iones, lo que puede describirse conforme a la siguiente ecuación:

$$E_{neta} = E_{atractiva} + E_{repulsiva} \dots (1.2)$$

El término de energía de atracción representa la energía liberada cuando los iones se acercan y es negativa. Por otro lado, el término de energía repulsiva representa la energía absorbida cuando los iones se aproximan y es positiva. La energía total, como se muestra en la ecuación 1.2, es la suma de la energía de atracción y repulsión, esta es mínima cuando la distancia de separación entre los iones es igual a la distancia de equilibrio r_0 . Nótese que se ha planteado que existe una relación entre la distancia de separación y la energía total, de tal forma que también es posible representar esta relación gráficamente, lo cual corresponde a la figura 1.2 [6].

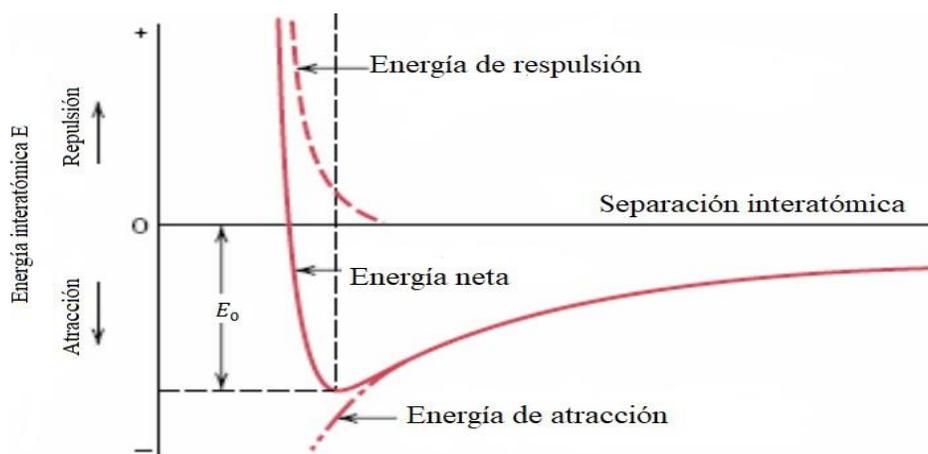


Figura 1.2 Energía dependiente de la distancia de separación, la distancia interatómica de equilibrio es r_0 [6].

Este se presenta en los metales sólidos, en estos los átomos están empaquetados relativamente juntos en un orden sistemático que también es llamado estructura cristalina. Los sólidos metálicos se encuentran formados por núcleos de iones positivos (átomos sin sus electrones de valencia) y por electrones de valencia dispersados en forma de una nube electrónica que cubre una gran extensión del espacio. Los electrones de valencia están débilmente unidos a los núcleos de los iones positivos y pueden separarse fácilmente del metal cristalino, por lo que se les denominan electrones libres. La alta conductividad térmica y eléctrica de los metales se basa en la teoría de que los electrones libres se mueven a través de la celda cristalina. Debido a que los electrones de valencia son compartidos por muchos átomos circundantes, el enlace metálico es no direccional. Cuando los átomos metálicos se enlazan juntos compartiendo los electrones de valencia para formar un sólido cristalino, la energía total de los átomos individuales disminuye en el proceso de enlace. Como en el caso del enlace iónico, el mínimo de energía para un par de átomos se alcanza cuando se llega a la distancia de separación atómica de equilibrio [6].

1.2.7 Punto de fusión

El punto de fusión es la fase de transición en la cual se pasa de un estado sólido a líquido. A una presión fija, el punto de fusión de un sólido correspondiente a una sustancia pura es la temperatura, en la cual la fase cristalina y la fase líquida están en equilibrio termodinámico. El calor requerido para poder derretir un sólido es absorbido a una temperatura constante (o aproximadamente de manera constante), este calor es llamado calor latente de fusión. Desde que el derretimiento toma lugar a una presión constante, el calor latente de fusión es equivalente al cambio de entalpía de fusión.

Cuando un sólido se derrite, hay un incremento en su entropía y entalpía. El cambio de entalpía de fusión es una medida de la cantidad de energía requerida para convertir el sólido a líquido. El cambio de entropía de fusión es una medida del incremento en la aleatoriedad o el desorden de las moléculas cuando estas son liberadas de las condiciones de frontera que se les impone en el estado sólido al estar relativamente en libertad en estado líquido. El cambio en la entalpía y entropía de fusión son convenientemente medidos sobre una base molar [7].

Debido a que la fase sólida se convierte reversiblemente a una fase líquida en el punto de fusión, el cambio de entropía molar de fusión ΔS_{fus} es igual al cambio de entalpía molar de fusión ΔH_{fus} dividido entre la temperatura de fusión T_{fus} . Lo anterior dicho se muestra en la ecuación 1.3.

$$\Delta S_{fus} = \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}} \dots (1.3)$$

La ecuación 1.3 puede escribirse de la siguiente manera:

$$T_{fus} = \frac{\Delta H_{fus}}{\Delta S_{fus}} \dots (1.4)$$

La ecuación anterior representa que el punto de fusión puede ser expresado como un valor de dos cantidades que son, en cierta medida, independientes una de la otra y que expresan diferentes aspectos del punto de fusión.

La ecuación 1.4 muestra que un alto punto de fusión puede ser causado por una alta entalpía de fusión ΔH_{fus} , una baja entropía de fusión ΔS_{fus} o por ambas. Es de utilidad considerar la razón de esto con

mayor detalle. El punto de fusión ocurre cuando la energía libre de Gibbs molar del estado sólido es equivalente a la energía libre de Gibbs molar del líquido. Si la energía libre de Gibbs de la fase sólida y la líquida se grafican en función de la temperatura, el punto de fusión es la temperatura en la cual las dos curvas se intersecan [7].

La relación de la variación de la energía molar libre de Gibbs con respecto a la temperatura de una substancia en una fase particular es igual a la entropía, esto se muestra en la ecuación 1.5.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \dots (1.5)$$

Cuando la entropía molar S es positiva, la gráfica de la temperatura en función de la energía molar libre de Gibbs G posee una pendiente negativa, la cual se incrementa al aumentar la entropía. De acuerdo con la tercera ley de la termodinámica, la entropía de un sólido se aproxima a cero a muy bajas temperaturas, por lo cual la pendiente de la gráfica de la energía libre de Gibbs se aproximaría a cero cuando la temperatura se aproxime a cero. Por lo tanto, se establece que al incrementar la temperatura la entropía también lo hace, por lo que la pendiente de la curva se vuelve más negativa [7].

Considerando una substancia hipotética, para la cual su entalpía en estado sólido varia, pero puede mantenerse constante tres cantidades, las cuales son su entropía en estado sólido, su entropía y entalpía en estado líquido. En una gráfica de temperatura en función de la energía libre de Gibbs, el cambio de la entalpía de una sustancia en su estado sólido, manteniendo su entropía constante, corresponde a un desplazamiento de la curva sin cambiar su forma. La figura 1.3 muestra el comportamiento de la energía libre de Gibbs tanto para el estado líquido, como para el estado sólido, que corresponden a dos valores de entalpía hipotéticos. La figura 1.3 muestra que la disminución de la entalpía en el estado sólido trae consigo el incremento de la temperatura a la cual, la curva del estado sólido se interseca a la curva del estado líquido, por lo tanto, aumenta el punto de fusión. El caso contrario, al aumentar la entalpía del estado sólido hay una disminución en el punto de fusión [7].

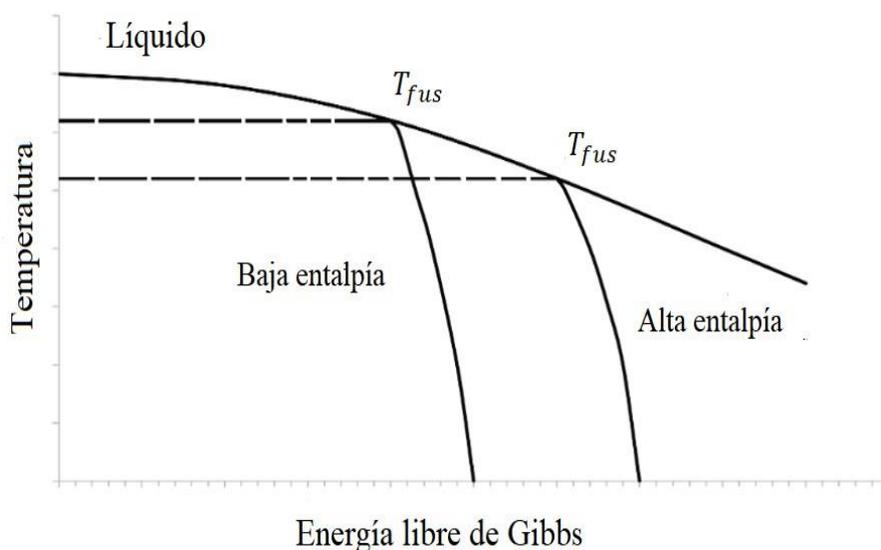


Figura 1.3. Gráfica para substancia hipotética considerando un cambio en su entalpía en estado sólido [7].

Ahora es preciso considerar el cambio de entropía de fusión en el punto de fusión. Para poder realizar lo anterior, es posible tomar en cuenta otra sustancia hipotética, para la cual su entropía varía en estado sólido, mientras que su entalpía en estado sólido, así como su entropía y entalpía en estado líquido, varían. De igual manera, se puede representar el cambio de entropía en el sólido mediante dos gráficas correspondientes a dos valores hipotéticos de entropía, mientras que una gráfica será para representar la energía libre de Gibbs del líquido. La figura 1.4 muestra que, al aumentar la entropía en estado sólido, la temperatura a la cual la curva del sólido interseca a la curva del estado líquido es mayor, por lo cual aumenta el punto de fusión. Para el caso contrario en el cual se disminuye la entropía del sólido, se tiene que la temperatura en el cual las dos curvas se intersecan es menor, por lo que el punto de fusión es menor [7].

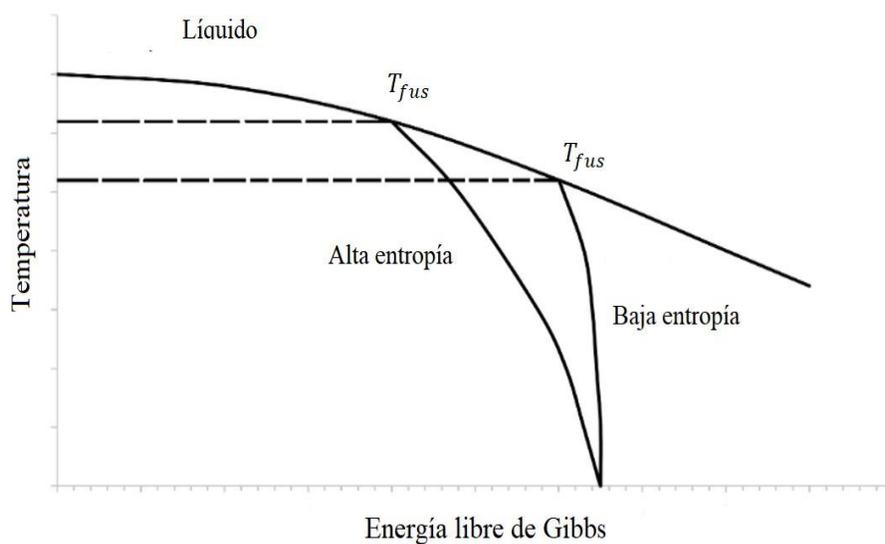


Figura 1.4. Gráfica para sustancia hipotética considerando un cambio en su entropía en estado sólido [7].

En la literatura se ha establecido la relación entre el punto de fusión, la entropía y entalpía de las sustancias en su estado líquido y sólido, siendo que el cambio de entalpía de fusión es una medida de la energía requerida para que una sustancia pase del estado sólido al líquido, mientras que el cambio de entropía de fusión es una medida de la aleatoriedad de las moléculas dentro de las sustancias. *Esto lleva a concluir que el punto de fusión guarda una relación en la forma en que los átomos se enlazan, siendo que el orden en que estos se acomodan en la materia y la energía requerida para su cambio de estado, son enteramente factores dependientes de los enlaces que poseen en su interior* [7].

1.2.8 Relación entre el punto de fusión y el tipo de enlace

En el caso de los sólidos con enlaces iónicos, las energías reticulares y los puntos de fusión son relativamente altos. Cuando el tamaño del ion se incrementa la energía reticular disminuye. La razón de esta disminución es porque los electrones de enlace en los iones más grandes se encuentran más lejos de la influencia atractiva de los núcleos positivos.

Para los sólidos con enlaces metálicos, las energías de enlace y los puntos de fusión de los diferentes metales varían mucho. En general, a menor número de electrones de valencia por átomo implicados en el enlace metálico mayor es el carácter metálico del enlace. Es decir, los electrones de valencia son más libres para moverse. Por ejemplo, el enlace de mayor carácter metálico se presenta en los

metales alcalinos, ya que por perder un solo electrón de enlace alcanza la configuración electrónica de un gas noble. Así, las energías de enlace y los puntos de fusión de los metales alcalinos son relativamente bajos. Sin embargo, a medida que el número de electrones de enlace aumenta, las energías de enlace y los puntos de fusión de los metales también aumentan. Con la ocupación del nivel $3d$ en los metales de transición del cuarto período, las energías de enlace y los puntos de fusión de estos elementos se elevan mucho más. El aumento de las energías de enlace y los puntos de fusión de los metales de transición se atribuye al enlazamiento por hibridación dsp que incluye una fracción significativa de enlace covalente. Se sabe que la energía de enlace en metales es bastante complicada de calcular; sin embargo, es posible obtener cierta información acerca del problema a partir de un examen cualitativo de los sistemas de bandas. En primera instancia, se dice que, en una molécula los orbitales de un átomo se solapan produciendo un número discreto de orbitales. Cuando se une un gran número de átomos, como en las estructuras sólidas, el número de orbitales de valencia (los niveles de energía más altos) es tan grande, y la diferencia de energía entre cada uno de ellos es tan pequeña, que se puede considerar como si los niveles de energía formaran bandas continuas, en vez de niveles de energía como ocurre en los átomos aislados. Se ha mencionado la importancia que tienen en los metales de transición la capa d , siendo que estas se encuentran parcialmente llenas, y como sólidos tienen bandas d parcialmente llenas. Debido a que la capa d en los átomos se encuentra protegida por los electrones más externos, la banda d es muy estrecha comparada con la banda sp . Cuanto menor sea la energía de los electrones del metal, más estable será el sistema y mayor la energía de enlace. Una banda d parcialmente vacía de un metal, es indicativo de una energía de enlace grande, ya que la energía promedio de los electrones es baja. La adición de electrones a la banda sp tiene como resultado el aumento de la energía promedio de los electrones, esto trae consigo la disminución de la energía de enlace [8].

Cuando los orbitales $3d$ y $4s$ están llenos, los electrones más externos participan más libremente en el enlace y tanto las energías de enlace como los puntos de fusión de los metales disminuyen nuevamente. Un ejemplo de esto es el Zn, el cual presenta una configuración electrónica $3d^{10}4s^2$, indicando la presencia de una energía de enlace y una temperatura de fusión relativamente baja [6].

1.2.9 Enlace mixto metálico-covalente

El enlace mixto metálico-covalente se presenta frecuentemente. Por ejemplo, los metales de transición tienen enlaces mixtos metálicos-covalentes que involucran orbitales enlazantes dsp . Los elevados puntos de fusión de los metales de transición se atribuyen al enlace mixto metálico-covalente [6].

1.2.10 Enlace mixto metálico-iónico

Este enlace se presenta cuando hay una diferencia significativa de electronegatividad entre los elementos que forman un compuesto intermetálico, puede haber una cantidad significativa de transferencia electrónica (enlace iónico en el compuesto) [6].

1.2.11 Número de coordinación

En física y química del estado sólido, el número de coordinación de un átomo en un compuesto químico es el número de átomos unidos directamente a él. En ciencia de materiales es el número de vecinos que están en contacto directo con un átomo o ion en particular en una red o estructura cristalina.

Se han mencionado de manera generalizada algunos aspectos de los sólidos metálicos, haciendo hincapié en la manera en cómo estos se enlazan y las características que guardan debido a estos enlaces. Sin embargo, es momento de mencionar como los átomos de los metales se ordenan y las razones por las cuales lo hacen, siendo que estas menciones teóricas serán de gran importancia en la metodología para la creación de aleaciones para soldadura [5].

1.2.12 Estructura sólida

Estructuralmente, las partículas constituyentes de un sólido cristalino (átomos, moléculas o iones) están dispuestas en un patrón ordenado y repetitivo en tres dimensiones. Si se observa ese patrón en una región pequeña del cristal, se pueden predecir con precisión las posiciones de las partículas en cualquier región del cristal con independencia de la distancia hasta la región de observación. El cristal tiene ordenamiento de largo alcance. La manera en que disponen los átomos o las moléculas de una manera regular para construir un cristal son numerosas. Si bien existe gran número de disposiciones posibles solo un pequeño número de estas se presenta una y otra vez. Un factor que limita las posibilidades es la disposición debe ser la más estable energéticamente. Se permite cierta desviación de este principio, pero, en general, las diferentes formas cristalinas no difieren mucho en energía. Es posible considerar aquellos cristales en los cuales la energía de interacción entre las partículas no depende de la dirección de aproximación. Según se aproximan dos partículas, la energía del sistema disminuye y alcanza un mínimo a alguna distancia. El sistema de dos partículas tiene su mayor estabilidad en ese punto. Si se introduce una tercera partícula la energía del sistema disminuye aún más. La máxima estabilidad se logra cuando cada partícula del agregado está rodeada por el mayor número posible de vecinos. Es decir, las partículas deben de estar empaquetadas lo más densamente posible, si las partículas son esferas del mismo tamaño, el problema se reduce a como empaquetar el mayor número de esferas en un espacio dado [8].

Es claro que las esferas deben acomodarse en capas, y que cada una de ellas debe de estar densamente empaquetada. La manera en que las capas se acomodan unas sobre otras, se ha clasificado dependiendo de los patrones que se forman en los apilamientos. La disposición de las capas densamente empaquetadas en el patrón ABAB... es la estructura hexagonal de empaquetamiento denso (HC); el patrón ABCABC... es la estructura cubica de empaquetamiento denso o cubica centrada en las caras (CCC). En estas estructuras cada esfera está en contacto con otras doce, seis en su propia capa, tres en sus capas inferior y superior, tal y como se muestra en la figura 1.5. El alto número de coordinación de esta estructura genera un cristal de densidad comparativamente grande [8].

Otra disposición común que se presenta en algunos metales es la cubica centrada en el cuerpo (CCI), que se construye con capas dispuestas como se muestra en la figura 1.6. La segunda capa se acomoda en los huecos de la primera y el patrón de capas es ABAB...

En estas capas el número de primeros vecinos alrededor de cualquier esfera es cuatro, en comparación con seis para las capas densamente empaquetadas. En la estructura centrada en el cuerpo, el número de coordinación total es ocho; hay cuatro primeros vecinos dentro de la capa más densamente empaquetada, dos en la capa superior y dos en la capa inferior [8].

Las posiciones de los centros de los átomos de las tres estructuras se muestran de otra manera en la figura 1.7. Para describir completamente las estructuras mencionadas, es necesario especificar la longitud de la arista a del cubo fundamental en las disposiciones centrada en la cara y centrada en el cuerpo. La estructura hexagonal de empaquetamiento denso necesita la especificación de dos longitudes, la distancia de primeros vecinos a dentro de la capa densamente empaquetada y la distancia c entre las dos capas que se repiten. Si las esferas fueran verdaderamente esferas rígidas, la

geometría exigiría que $c = 1.633a$. Como las partículas de un cristal no son exactamente esferas rígidas, esta relación no se cumple exactamente; a y c deben especificarse por separado. En metales que tiene la estructura HC, la relación casi se cumple [8].

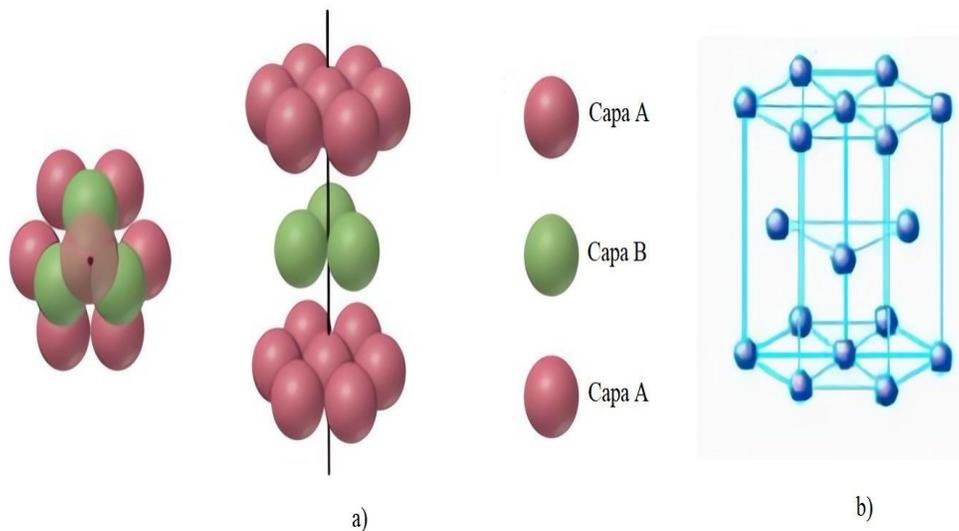


Figura 1.5. (a) Manera en que se apilan las capas de átomos unas sobre otras, (b) Vista completa de la estructura cristalina hcp [8].

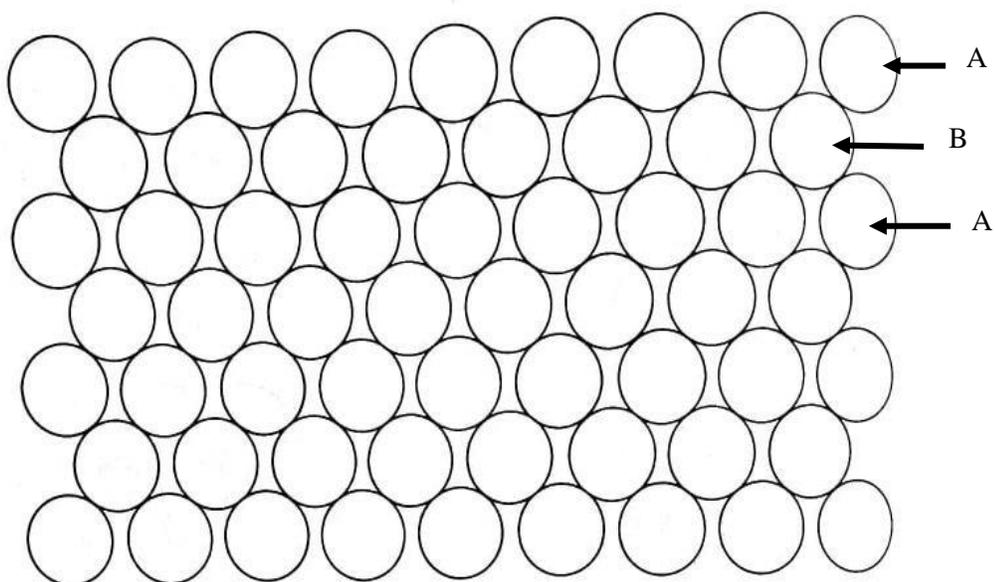


Figura 1.6. Patrón de empaquetamiento en la estructura CCI [8].

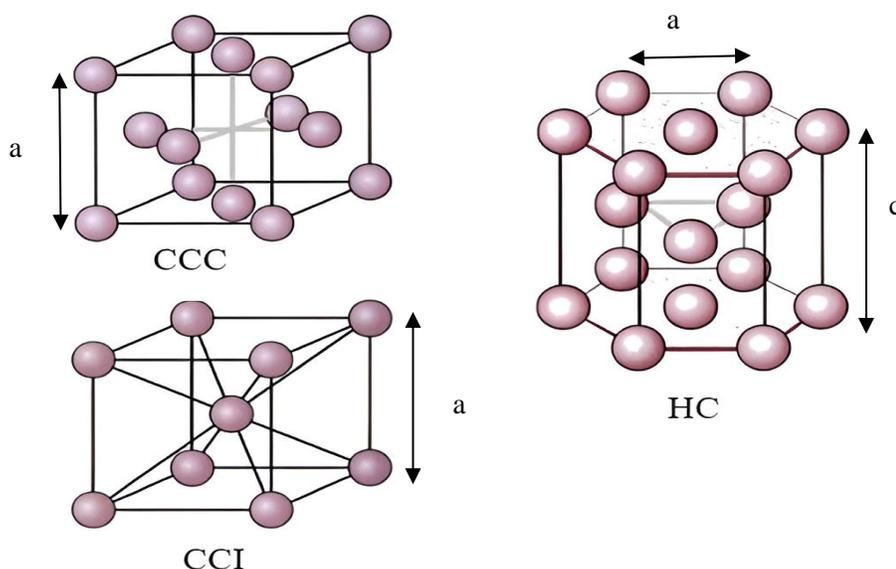


Figura 1.7. Localización de los centros atómicos en las estructuras CCC, HC y CCI [8].

1.2.13 Simetría de los cristales

La simetría que presenta un cristal macroscópico es consecuencia de la disposición simétrica de las unidades estructurales que componen el cristal [8].

Existen siete paralelepípedos distintos, que pueden generar mediante traslación cualquier patrón repetitivo en tres dimensiones. Los cristales se clasifican en siete sistemas cristalinos de acuerdo con la forma de la celda unitaria (las longitudes e inclinaciones de los vectores) [8].

1.2.14 Simetría en el patrón atómico

La división de los cristales en sistemas y clases cristalinas se basa en la simetría del cristal como un objeto finito, es decir, la simetría de la celda unitaria. En una celda unitaria, todas las esquinas son puntos equivalentes, ya que por medio de traslaciones a lo largo de los ejes puede generar el patrón completo. Mediante la traslación de la celda unitaria, llamada malla puntual, se genera el patrón completo de puntos equivalentes. Sin embargo, no es posible obtener todas las mallas puntuales posibles si se colocan puntos solo en las esquinas de las celdas unitarias de los siete sistemas. Bravais demostró que hay otras siete celdas unitarias necesarias para producir todas las disposiciones posibles de puntos equivalentes en el espacio, esto es, todas las mallas puntuales [8].

Estas mallas puntuales se describen de manera conveniente en términos de mallas centradas. Estas catorce celdas unitarias se denominan mallas o redes de Bravais [8].

1.2.15 Direcciones y planos cristalográficos

Cuando se correlacionan varias propiedades y estructuras cristalinas, es necesario identificar la dirección específica de los cristales. Esto puede hacerse relativamente simple si se usa la celda unitaria como base [9].

Un cristal contiene planos de átomos, y estos planos influyen en las propiedades y comportamiento de estos. Esta forma será apropiada para identificar los varios planos atómicos que existen en un cristal. Los números h, k, l son números racionales o cero, esto debido a que se encuentran en función.

de las ordenadas de los planos atómicos y la longitud de la celda unitaria, esto hace que se tome los recíprocos de las intersecciones sobre los ejes coordenados. Como las ordenadas de cualquier plano son múltiplos racionales de la longitud de la celda unitaria, las ordenadas de dos planos son múltiplos racionales entre sí. Si h, k, l son fracciones, todo el conjunto se multiplica por el mínimo común denominador para obtener el conjunto de enteros h, k, l , denominados índices Miller de la cara.

1.2.16 Nucleación homogénea y heterogénea

Si bien la nucleación es un concepto básico, es importante recalcar que dependiendo del mecanismo de nucleación que se esté llevando a cabo es que se tendrá diferencia en la temperatura de sobreenfriamiento, esta toma un papel de suma importancia en las aleaciones para soldadura, ya que una de las principales características de éstas es la rapidez y temperatura a la cual se solidifican por completo. Adicionalmente se analizará que el sobreenfriamiento está fuertemente relacionado con la microestructura (definida como la estructura interna del material compuesta a su vez de áreas cristalinas individuales denominadas “granos”) en una aleación eutéctica, y que esta a su vez se relaciona con los elementos involucrados en la aleación.

La nucleación homogénea parte de la idealización de núcleos pequeños que comienzan a formarse en el líquido, considerándose por simplicidad que son esféricos. Debido a que habrá una energía libre asociada a la formación de los núcleos antes mencionados, esta energía actuará como una barrera para la formación de núcleos pequeños. Por lo mencionado, es de suma importancia poder describir el cambio de la energía libre para formar un núcleo [11].

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma \dots (1.6)$$

En este caso se considera a el término γ como la energía superficial, lo cual es correcto para metales puros, pero introduce un pequeño error en las aleaciones. La energía antes mencionada toma un papel de suma importancia, esto es debido a que esta es uno de los parámetros más importantes al momento de pretender conseguir una estabilidad en la intercara, siendo que, a su vez, ésta será uno de los parámetros más importantes para lograr la estabilidad de la microestructura [11].

Es posible dejar claro la relevancia de la energía superficial con la relación que guarda con la energía libre de Helmholtz, siendo que se ha comprobado que el cambio de la energía libre de Helmholtz, debe ser mínimo en las zonas más cercanas a la intercara, así como en los alrededores de esas zonas más cercanas. Se presenta a continuación la ecuación que describe la variación de la energía libre de Helmholtz respecto al cambio de área en la intercara en metales puros (ecuación 1.7) y en aleaciones (ecuación 1.8).

$$\gamma = \frac{dF}{dA} \dots (1.7)$$

$$\gamma = \frac{dF}{dA} - \sum_i \mu_i \left(\frac{dn_i}{dA} \right) \dots (1.8)$$

Donde i se refiere a todos los componentes constantes de la aleación. La cantidad dn_i/dA se refiere al cambio del número de átomos del componente i en los granos debido a un cambio en el área A del límite de grano. A partir de esta ecuación es posible calcular la variación de la energía libre de Helmholtz en las zonas más cercanas a la intercara, así como en los alrededores de esas zonas más cercanas, esto se plantea de la siguiente manera:

$$dF_{Sistema} = \gamma dA + \sum_i \mu_i (dn_i)_{Sistema} \dots (1.9)$$

$$dF_{alr} = \sum_i \mu_i (dn_i)_{alr} \dots (1.10)$$

$$dF_{Total} = dF_{Sistema} + dF_{alr} = \gamma dA \dots (1.11)$$

Es importante recalcar que se le llama “Sistema” a las zonas más cercanas a la intercara. Con las ecuaciones anteriores es posible establecer la variación total de la energía libre de Helmholtz. Este resultado es de suma importancia, ya que indica que para poder considerar a un sistema en equilibrio esta variación total de la energía debe ser mínima, esta explicación ayuda a dimensionar la importancia de la energía superficial en la intercara y como, cuando esta disminuye, la nucleación es más sencilla. *A pesar de que la energía libre de Helmholtz no es un parámetro de interés en las ecuaciones que describen el comportamiento de las aleaciones para soldadura, funciona como un “Potencial termodinámico” que, en conjunto con otras consideraciones, determinan el equilibrio de la intercara [11].*

Se ha mencionado que la energía superficial es una de las principales limitantes en la nucleación homogénea, siendo que esta no se da tan fácilmente en las aleaciones. Por tal motivo se menciona la nucleación heterogénea.

La nucleación heterogénea parte de la premisa de que la razón por la cual no existe nucleación inmediatamente después de haber alcanzado la temperatura de transformación es debido a la barrera que genera la energía superficial en los núcleos. Los sistemas físicos sufren transformaciones de fase que intentan reducir esta barrera de la energía libre superficial, haciendo que la nucleación se presente sobre una cara preexistente. De esta manera la intercara “desaparece” y entonces el cambio neto de energía libre superficial se reduce un poco [11]. Lo antes mencionado se puede representar esquemáticamente en la figura 1.8.

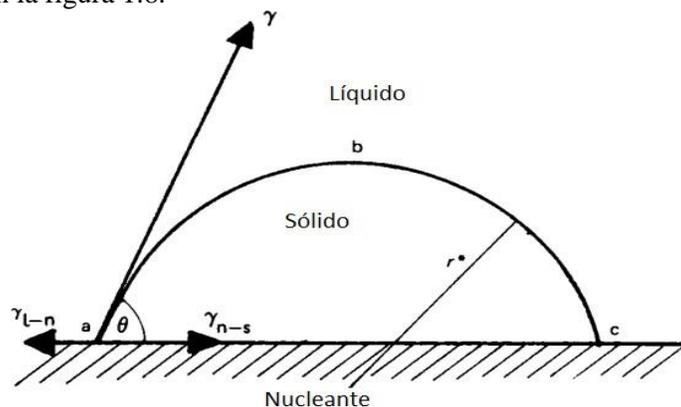


Figura 1.8. Representación esquemática de la nucleación en forma de gota [11].

El cambio de la energía libre de Gibbs para este caso es representado por la siguiente ecuación:

$$\Delta G = \pi r^2 [(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2] \left(\gamma - \frac{1}{3} \Delta G_V r \right) \dots (1.12)$$

De la misma forma que en la nucleación homogénea, debe de poder alcanzarse un radio de curvatura crítico, el cual determina una variación de la energía libre de Gibbs. La ecuación que determina la energía libre de Gibbs cuando este radio de curvatura es alcanzado es la siguiente:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta G_V^2} \left[\frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \right] \dots (1.13)$$

Es posible comprobar que cuando el ángulo θ tiende a cero, la energía superficial que se opone a la nucleación disminuye y por lo tanto la intercara “desaparece”. La relación que guarda el ángulo de contacto entre el sólido y el nucleante, tal como son nombrados en la figura 1.8 es de suma importancia, esto debido a que guarda una relación lineal con la temperatura de subenfriamiento, definida como la temperatura a la cual el metal líquido debe enfriarse por debajo de la temperatura de solidificación antes de que ocurra la nucleación, siendo que mientras más grande es el ángulo θ , la temperatura de subenfriamiento aumenta. Se muestra la figura 1.9, la cual describe perfectamente lo antes dicho [12]. Nótese que en la figura 1.9 se menciona la velocidad de nucleación heterogénea, a su vez que se relaciona con el ángulo de contacto y el subenfriamiento.

Si bien se ha mencionado que el subenfriamiento guarda una relación directa con la energía superficial, esta también se relaciona con las impurezas presentes en las aleaciones, siendo que se ha comprobado que los líquidos voluminosos solo pueden ser subenfriados unos pocos grados y esto es debido a que en estos líquidos de gran tamaño siempre habrá impurezas. Esto se explica con el hecho de que, si se subdivide una muestra voluminosa de alta pureza en pequeñas gotas de líquido, es razonable pensar que algunas de las gotas estén libres de partículas de impureza. De tal manera que estas gotas de líquido manifestaran nucleación homogénea si no se nuclean en la superficie o por algún otro efecto. Cabe destacar que se han logrado grandes subenfriamientos en líquidos voluminosos cuando están contenidos en vidrio fundido [11].

Lo anterior tendrá relevancia cuando se mencione el efecto de las impurezas en las aleaciones binarias eutécticas, siendo que estas son las de mayor interés cuando se trata de aleaciones para soldadura.

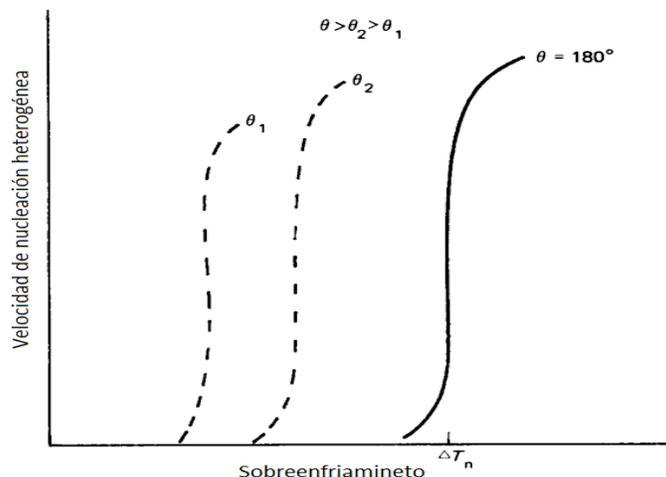


Figura 1.9. Representación de la relación entre el subenfriamiento, el ángulo de contacto y la velocidad de nucleación heterogénea [12].

1.2.17 Solidificación en metales puros

Si bien se han mencionado los aspectos más relevantes de la nucleación, la solidificación en metales puros involucra una serie de parámetros que determinan su estabilidad. Primero se comienza describiendo la cinética de los procesos atómicos en la intercara. Si bien es evidente que la velocidad de los átomos que solidifican debe ser mayor que la velocidad de los átomos que pasan del sólido al líquido, cumplir con esta sencilla característica condiciona que la temperatura de la intercara no puede ser igual a la temperatura de solidificación, esto es debido a que la intercara debe moverse y para ello deberá de estar a una temperatura por debajo de la temperatura de solidificación. A esta temperatura se le denomina temperatura de subenfriamiento, $\Delta T_k = T_s - T_l$. Este subenfriamiento es requerido para producir un flujo de átomos neto de líquido a sólido [11].

La influencia de la temperatura en la intercara es bastante clara, sin embargo, la distinción entre el gradiente positivo y negativo de temperatura que se presenta durante la solidificación es importante. El gradiente es positivo cuando la temperatura del sólido es menor que la del líquido, siendo negativo en el caso contrario [11].

El gradiente de temperatura presente en la solidificación determina los cambios en la morfología de la intercara, así como otras características de importancia.

La morfología que presentará la intercara tendrá una repercusión directa en el subenfriamiento cinético, y por lo tanto en la microestructura. Se sabe que existen dos principales morfologías en la intercara, las cuales dependen principalmente del tipo de metal del cual se esté haciendo referencia [11].

Las dos morfologías principales mencionadas anteriormente son la planar y no planar, estas pueden ser nombradas también como facetada y no facetada. Tal como se muestra en la figura 1.10.

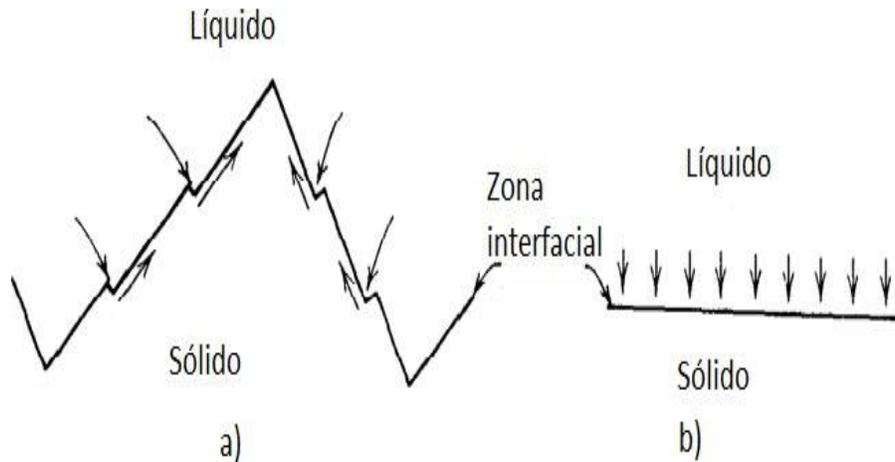


Figura 1.10. Representación de la morfología de la intercara, a) Intercara no planar y b) Intercara planar [11].

Se sabe que existe una relación entre la entropía de fusión, ΔS_{fus} , de un material y el hecho de que solidifique con una intercara facetada o con una no facetada. Siendo que mediante una relación entre la entropía antes mencionada y la constante de los gases es posible establecer si un metal solidificará con una morfología de intercara planar o no planar. Este criterio se aplica en la tabla 1.2 [11].

Tabla 1.2. Correlación de la morfología de la intercara con el cambio de entropía de fusión (R = constante de los gases) [11].

Materiales	$\Delta S_{fus}/R$	Morfología
Todos los metales regulares	< 2	Planar
Semimetales y semiconductores	2.2-3.2	Morfología no planar

La morfología de la intercara también determina el subenfriamiento cinético que se presenta en esta, siendo que se ha establecido que, para un crecimiento con intercara planar, $\Delta T_k \approx 0.01 - 0.05^\circ\text{C}$, mientras que, para un crecimiento con intercara no planar, $\Delta T_k \approx 1 - 2^\circ\text{C}$. Estas diferencias son determinantes en la elección de metales que pueden constituir una aleación óptima, siendo que el tipo de microestructura dependerá directamente de la morfología de la intercara y el subenfriamiento cinético, esto es verdad en las aleaciones eutécticas, siendo que estas son de principal interés en el diseño de aleaciones para soldadura por su bajo punto de fusión.

Existe otra diferencia importante entre las dos morfologías que se pueden presentar en la intercara, esta diferencia recae en la orientación preferencial de los planos que forman la misma. Los planos que forman la intercara no planar son ciertos planos cristalográficos preferenciales. Por lo tanto, las intercaras con una morfología no planar exhiben una orientación preferencial definida por la estructura del cristal sólido con relación al plano de la intercara. Por otro lado, la intercara con morfología planar puede yacer sobre cualquier plano cristalino. Esto hace que el crecimiento planar exhiba una débil orientación preferencial, la cual se ha encontrado que es sensible a adiciones muy pequeñas de impurezas [11]. Esta sensibilidad será de gran importancia cuando se pretenda lograr la estabilidad de la microestructura, más precisamente en aleaciones binarias eutécticas cuando se añade un tercer elemento, cuando esto sucede la estabilidad se ve afectada, por lo cual se han desarrollado métodos de análisis que ayudan a relacionar la cantidad de este tercer elemento con el cambio de forma de la microestructura, temperatura de sobreenfriamiento y otros parámetros propios de la aleación, siendo estos los indicadores de la factibilidad de la misma.

El gradiente de temperatura es determinante en los cambios de la morfología de la intercara. Cuando se tiene un gradiente de temperatura negativo en materiales con morfología planar, el líquido se sobreenfría al frente de la intercara que avanza, se ha determinado experimentalmente que cuando el gradiente del sobreenfriamiento es positivo, la intercara se vuelve inestable y degenera en una intercara detrítica. Las dendritas describen las proyecciones tipo arbóreo que se forman sobre la superficie sólida después de hacerse inestable. Para el caso en el que el sobreenfriamiento es bastante pequeño, se obtienen las morfologías intermedias de intercaras entre planares y detríticas llamadas morfologías celulares. Para el caso de materiales con morfología no planar que crecen en un gradiente negativo. El que las dendritas se formen o no depende del valor de $\Delta S_{fus}/R$. Los materiales con morfología no planar, de acuerdo con la tabla 1.2, del intervalo inferior de $\Delta S_{fus}/R$, que va desde 2 a 2.2, forman dendritas en un gradiente negativo, mientras que los materiales con la misma morfología del intervalo superior de $\Delta S_{fus}/R$, para valores mayores a 3.2, solidifican con la morfología no planar en lugar de la detrítica [11]. La figura 1.11 muestra la forma de las dendritas que ilustran una rama principal y algunas ramas laterales secundarias.

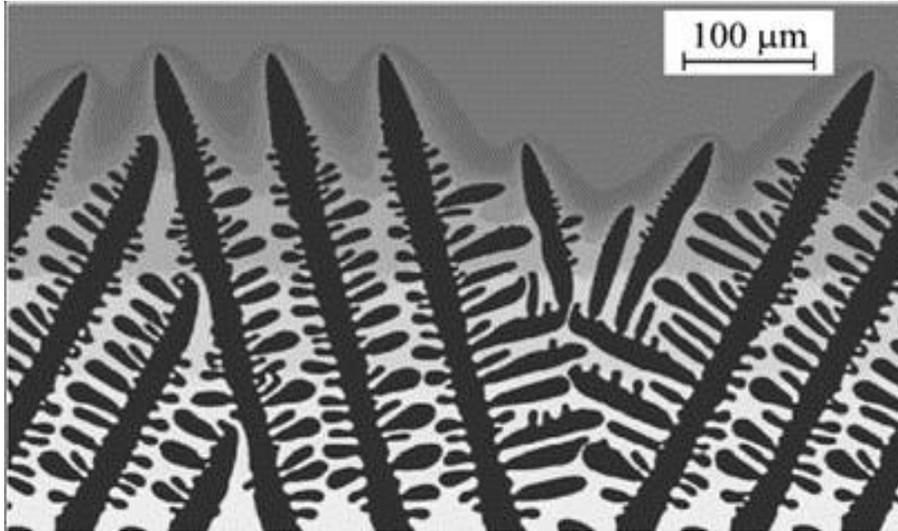


Figura 1.11. Simulación de la estructura dendrítica de la fase primaria δ -ferrita en un sistema Fe-0.15wt%C [13].

Las dendritas exhiben una orientación preferencial. Cada dendrita es un monocristal, y se ha encontrado que en cada sistema cristalino la dirección cristalográfica paralela al eje de la dendrita es la misma siempre.

La velocidad de la intercara sólido-líquido controla varios de los aspectos más importantes dentro de la solidificación en metales puros y aleaciones. Por esa razón es que se ha determinado la relación de esta velocidad con el flujo de térmico. Por ello se ha concluido que la velocidad de solidificación se controla por el flujo térmico. Esto es verdadero en metales puros y en aleaciones eutécticas, siendo que esta cualidad de las aleaciones eutécticas será de utilidad para la determinación de una microestructura óptima [11].

1.2.18 Solidificación en aleaciones binarias

Se ha mencionado que la descripción de la solidificación en metales puros está restringida por varias simplificaciones que hacen más sencillo el modelado y su entendimiento; esto mismo se repite al describir la solidificación en aleaciones binarias.

En la sección anterior se resaltó la importancia de la velocidad de la intercara, el subenfriamiento cinético y el gradiente de temperatura, siendo que estos tres parámetros determinarían la morfología de la intercara en la solidificación de elementos puros. Para el caso de aleaciones binarias, la velocidad de intercara sigue siendo un parámetro de gran importancia, no obstante, la temperatura de la intercara, T_i , la composición del sólido y el líquido en la intercara, C_S^* y C_L^* el coeficiente de

distribución de equilibrio, k_0 , también toman un papel bastante importante para la descripción del proceso de solidificación en aleaciones binarias. En la sección anterior, se plantearon dos diferentes morfologías de intercara y se concluyó que la morfología ideal es la planar.

En términos bastante generales, es posible describir las condiciones de la interfaz por medio de dos funciones de respuesta. La ecuación 1.14 describe la temperatura en la intercara y la ecuación 1.15 describe la composición del sólido en la misma.

$$T_i = T(V, C_L^*) - T_m \Gamma K_m \dots (1.14)$$

$$C_S^* = C_L^* k(V, C_L^*) \dots (1.15)$$

Donde la ecuación 1.14 involucra el efecto Gibbs-Thomson para determinar los cambios en el equilibrio debidos a la curvatura de la intercara sólido-líquido. Donde T_m es la temperatura de fusión del solvente puro, Γ es la relación entre la energía superficial líquido-sólido y el calor latente por unidad de volumen, K_m es la curvatura media de la interfaz y V es la velocidad local de la intercara. Las funciones $T(V, C_L^*)$ y $k(V, C_L^*)$ deben de ser determinadas por un modelo cinético detallado para la intercara [14].

Uno de los parámetros más importantes es el coeficiente de distribución en equilibrio k_0 , el cual es definido, de manera muy básica, como la proporción entre las composiciones de equilibrio del sólido y del líquido. Sin embargo, algunas teorías predicen que el coeficiente de distribución de equilibrio puede cambiar debido a la velocidad de la intercara. En estos modelos, el cambio del coeficiente de distribución de su estado de equilibrio, k_0 , está relacionado con la velocidad adimensional de crecimiento, V/V_D , siendo que el cambio en el coeficiente de distribución se da cuando la velocidad adimensional de crecimiento se aproxima a la unidad. Donde V_D es la velocidad de difusión de los átomos entre el sólido y el líquido.

Con lo establecido anteriormente, es conveniente poder calcular el valor del coeficiente de distribución:

$$k = \frac{k_0 + \frac{V}{V_D}}{1 + \frac{V}{V_D}} \dots (1.16)$$

Siendo que la ecuación 1.16 es válida para un crecimiento con morfología planar, para aleaciones diluidas donde la composición no depende de k_0 , siendo que en una solución diluida la concentración del soluto es menor al límite de solubilidad del soluto en el solvente. De acuerdo con el modelo anterior, se establece que los procesos que consiguen la formación de la estructura cristalina del líquido y el proceso que establece la composición en la intercara son distintos. En metales, el primer proceso mencionado solo puede ser limitado por la frecuencia con la que los átomos golpean la intercara, mientras que el segundo proceso requiere un intercambio difusivo entre el sólido y el líquido para alcanzar la partición de equilibrio. Es esta separación de escalas de tiempo lo que permite la integración del soluto a altas velocidades donde hay insuficiente tiempo para el reordenamiento difusivo antes de que el soluto sea puesto bajo cristal adicional [14].

Es posible establecer expresiones analíticas para la temperatura, la composición del sólido y del líquido en la intercara en función del coeficiente de distribución. Donde V_C es considerada en este caso como la velocidad del sonido.

$$T_i = T_m + m_L(V)C_L^* - \frac{RT_m^2 V}{L_m V_C} \dots (1.17)$$

Donde $m_L(V)$ esta dado por:

$$m_L(V) = m_L \left\{ 1 + \frac{k_0 - k(1 - \ln k/k_0)}{1 - k_0} \right\} \dots (1.18)$$

Donde L_m es el calor latente fusión

Nótese que, para una intercara con cierta curvatura, la ecuación 17 debería tener un término más por la consideración del efecto Gibbs-Thomson. De acuerdo con lo mencionado anteriormente, el coeficiente

de distribución tendera a cambiar desde el valor de equilibrio, k_0 , hasta llegar a la unidad por el incremento de la velocidad, esto lleva a un cambio en la pendiente de la curva liquidus del valor de equilibrio $m_L = \{(lnk_0)/(k_0 - 1)\}$. Por último, el ultimo termino en la ecuación 1.17 es considerado en sobreenfriamiento necesario para impulsar la formación de la red cristalina

Para el caso de aleaciones concentradas, las expresiones no son simples debido a la dependencia de la composición con el coeficiente de distribución de equilibrio [14].

Al igual que para la solidificación de elementos puros, la estabilidad de la intercara es de suma importancia para la obtención de estructuras cristalinas estables. Si bien las variables de las cuales depende la estabilidad antes mencionada son muy diferentes en caso de aleaciones binarias, se verá más adelante que el gradiente de temperatura y la velocidad de la intercara son dos parámetros centrales que determinarán la validez de ciertas condiciones, que permitirán saber la concentración del sólido y del líquido en la intercara, el incremento o decremento en el subenfriamiento cinético, etc.

Un detalle importante sobre lo antes mencionado es el hecho de que muchas de las condiciones para controlar la estabilidad de la morfología de la intercara sólido-líquido en aleaciones binarias, cambian o son despreciadas en caso de la solidificación de aleaciones eutécticas, las razones por las cuales sucede este hecho serán descritas más adelante.

1.2.19 Diagramas de fase de aleaciones binarias

Los diagramas de fase representan el rango de la composición y la temperatura sobre la cual varias fases son estables. El término “fase” se refiere a un estado separado e identificable de la materia, en el cual la substancia puede existir. Siendo aplicable para materiales cristalinos y no cristalinos, su uso da una manera conveniente de expresar la estructura de un material. Cuando se hace referencia a una fase en particular en la estructura de un material, implica una región que comprende un gran número de átomos, iones o moléculas y la existencia de una superficie límite que lo separa de las fases contiguas [15].

La solubilidad sólida, es una cualidad de muchos sistemas metálicos y cerámico, siendo favorecida cuando los componentes tienen similitudes en la estructura cristalina y el radio atómico. Es importante decir que hay otros parámetros que rigen a la solubilidad sólida, estos serán mencionados más adelante.

.Capítulo 2

2.1 Importancia de la selección de los elementos para las aleaciones para soldadura

Se ha establecido que las aleaciones para soldadura deben de tener características específicas para considerarse óptimas. La humectabilidad, un mínimo sobreenfriamiento, bajo punto de fusión, son algunas de las principales características que debe de tener una aleación para soldadura. Numerosas investigaciones demuestran que es posible lograr las características anteriores en una misma soldadura, sin embargo, si se toma en cuenta el mejoramiento de las propiedades mecánicas, el problema se torna más difícil. Es por ello que se ha revisado una gran variedad de aleaciones libres de plomo, con el fin de encontrar la mejor aleación que sustituya a la soldadura eutéctica clásica 63Sn-37Pb.

Las aleaciones binarias libres de plomo que han sido propuestas hasta la fecha utilizan metales de transición con metales del bloque p de la tabla periódica de los elementos químicos. Este es un hecho relevante, debido a que varias de las aleaciones que se han desarrollado, tales como las que contienen aluminio, níquel o antimonio, poseen un bajo punto de fusión y una buena humectabilidad, pero con deficiencias en propiedades las mecánicas, las cuales se ha mitigado de diferentes formas.

Las deficiencias de ciertas propiedades de las aleaciones para soldadura hacen que surja la necesidad de la inclusión de un tercer elemento químico, el cual se integra en pequeñas cantidades, de tal manera que pueda mejorar las carencias que presentan las aleaciones binarias.

Los elementos químicos utilizados en el diseño de aleaciones para soldadura, como se mencionó anteriormente, pertenecen a los grupos del bloque p y metales de transición de la tabla periódica. Las características generales de estos ya han sido mencionadas en el capítulo anterior, cabe señalar que la mayoría de las aleaciones binarias y ternarias para soldadura, han surgido a partir de investigaciones experimentales, donde se obtiene comportamientos específicos en cada una de las aleaciones propuestas.

Con el objetivo de señalar que los elementos involucrados en las aleaciones para soldadura guardan una relación estrecha y que las propiedades de las aleaciones para soldadura están sujetas a parámetros los cuales pueden controlarse, es necesario establecer en primera instancia las leyes básicas de la solubilidad sólida, las reglas de Hume-Rothery, las cuales son un peldaño básico al momento de seleccionar los elementos químicos que constituirán la nueva aleación para soldadura.

1. Diámetro atómico: Al momento de establecer los elementos que constituirán la aleación, el diámetro atómico del soluto difiere más de un 15% que el diámetro del solvente, la extensión de la solución sólida primaria es pequeña. En este caso se dice que es desfavorable para la solución sólida extensa.

2. Electronegatividad: los elementos seleccionados para formar una aleación, la electronegatividad debe ser bastante parecida, con el fin de evitar la formación de compuestos Intermetálicos, puesto que la formación de estos, generan los problemas más comunes al momento de llevar a cabo el proceso de unión por soldadura blanda.

3. Efecto de la valencia: Es un parámetro importante, ya que es muy probable que un metal de mayor valencia se disuelva en uno de menor valencia que viceversa.

Sumado a lo anterior, es importante considerar la estructura cristalina de los elementos involucrados [15].

Si bien, se ha demostrado que la valencia es uno de los parámetros más importantes a considerar en la elección de los elementos que constituyen una aleación para soldadura, es propósito de este trabajo, tomar en cuenta todos los factores posibles que pueden ayudar a establecer el comportamiento de los elementos que la constituyen. Por lo que se propone, como uno de los primeros pasos antes de seleccionar los elementos que constituirán una aleación para soldadura, realizar una revisión de la configuración electrónica de cada uno.

Este análisis puede ser un complemento de utilidad junto con las reglas de Hume-Rothery. Si bien no se afirma que la configuración electrónica sea un punto determinante al elegir los elementos que constituirán la aleación para soldadura, si pueden llegar a predecir la estabilidad de estas.

Para poder explicar lo anterior mencionado se presenta la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Configuraciones electrónicas de los elementos usados en aleaciones para soldadura libres de plomo.

Elemento	Configuración electrónica
Estaño (Sn)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^2$
Plomo (Pb)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$
Cobre (Cu)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$
Plata (Ag)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^1$
Antimonio (Sb)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^3$
Bismuto (Bi)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$
Níquel (Ni)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$
Zinc (Zn)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$
Indio (In)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^1$
Aluminio (Al)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
Oro (Au)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$

La importancia de la configuración electrónica en los metales de transición radica, en que se podrían comparar la energía de enlace con el punto de fusión del metal, la importancia de los orbitales 3d y 4s va más allá de vincularse con los puntos de fusión de los elementos puros.

Para poder demostrar la relación de los orbitales antes mencionados, con el comportamiento de los elementos dentro de una aleación para soldadura, es posible mencionar algunos de los resultados que se han obtenido con las aleaciones binarias y ternarias consideradas.

Las aleaciones eutécticas Sn-Bi, han demostrado ser una de las mejores candidatas para sustituir la soldadura eutéctica base de plomo. La aleación binaria eutéctica Sn-Bi tiene un punto de fusión más bajo que la aleación Sn-Pb, además de tener una mayor resistencia a la tracción, pero también presenta un engrosamiento en la microestructura durante el envejecimiento térmico, lo cual es una desventaja. Por lo que, en este caso, preocupa las fases ricas en Bi, sabiendo que en la naturaleza este es frágil y presenta propiedades mecánicas bajas. El envejecimiento térmico en este caso es el causante del engrosamiento de Bi, ya que induce la precipitación de una fase sobresaturada de Bi [16]. Por otro lado, las aleaciones Sn-Ag-Cu, han sido analizadas ampliamente y son recomendadas para sustituir las aleaciones Sn-Pb. Sin embargo, presentan un costo bastante elevado, así como un punto de fusión bastante alto que es una de las características que deben de evitarse en las aleaciones para soldadura [17].

Las aleaciones binarias Sn-In, considerando la aleación eutéctica, presenta uno de los puntos de fusión más bajos de todos, incluso por debajo de las aleaciones eutécticas Sn-Pb y Sn-Bi. Sin embargo, es una de las aleaciones binarias más suaves de todas, con propiedades mecánicas bajas en comparación con las aleaciones que contienen Ag y Cu [19].

Si bien las aleaciones que contienen Cu y Ag demuestran tener excelentes propiedades mecánicas, aunado a una buena humectabilidad, su costo podría ser una desventaja en muchos casos. Las aleaciones eutécticas Sn-Zn son capaces de tener propiedades mecánicas igual de adecuadas con un costo más bajo, no obstante, la humectabilidad en este caso es afectada, ya que es muy deficiente [18].

En los casos dichos anteriormente se mencionan algunas de las ventajas y desventajas de las aleaciones binarias y ternarias libres de plomo. A lo largo de este trabajo se analizará las carencias de estas aleaciones binarias, las cuales se solucionarán con la adición de un tercer elemento, el cual debe ser tratado con cuidado, ya es este elemento puede tener una afectación negativa hasta cierto punto en los sistemas eutécticos establecidos.

Para relacionar la configuración electrónica de los elementos por separado y establecer que resultado obtiene la aleación, se puede ejemplificar el caso de la aleación eutéctica Sn-Bi, la cual es una aleación prometedora y que guarda una configuración electrónica muy parecida a la del plomo, que es el elemento del cual se quiere dejar de depender, esta similitud en la configuración electrónica solo repite con la aleación Sn-Au, más precisamente la aleación eutéctica 70Sn-30Au. Las aleaciones eutécticas Sn-Au son de las aleaciones más populares para soldadura en el campo de la optoelectrónica, siendo que tiene una alta resistencia a la oxidación durante el proceso de soldadura, presenta una conductividad térmica alta y una resistencia mecánica considerable, todo lo anterior hace que este tipo de soldaduras sean una de las más confiables y adecuadas. Sin embargo, el alto costo de ella es una gran desventaja [20].

Con la comparación anterior se establecen las razones, desde el punto de las configuraciones electrónicas de cada uno de los elementos, por las cuales el Bismuto y Oro forman aleaciones tan buenas con el estaño. De esta manera se plantea que, mientras más parecida sea la configuración electrónica de los elementos con la del plomo, se tendrán mejores propiedades y una aleación más parecida a la elección clásica eutéctica Sn-Pb.

Esto se justifica con la revisión de las propiedades de aleaciones binarias como Sn-Au y Sn-Bi, si bien en el caso de la aleación Sn-Bi se tienen algunos inconvenientes al nivel microestructural, lo cual se analiza en secciones posteriores, se verá que esto se relaciona con el comportamiento de la intercara al momento de solidificar, así como también las condiciones que es posible seguir para evitar inestabilidad en la microestructura eutéctica en general.

En el caso de las aleaciones Sn-Cu y Sn-Ag, se planteó que están tienen buenas propiedades en general; sin embargo, estableciendo la relación que tiene el comportamiento de las aleaciones libres de plomo con la configuración electrónica de los elementos por separado, se debe de analizar la factibilidad de los elementos Ag y Cu.

En el caso de la plata y el cobre, se observa que la configuración electrónica de la plata se asemeja más a la del plomo, mientras que la del cobre no lo hace. Esta diferencia en las configuraciones podría ser justificación del por qué la aleación ternaria Sn-Ag-Cu parece ser más factible que en la mayoría de los casos, y también podría justificar el por qué, en algunas ocasiones, se ha recurrido a adicionar bismuto a las aleaciones Sn-Cu y Sn-Ag.

En el caso del indio, es posible ver que su configuración electrónica es más parecida a la del plomo en comparación con la plata. Esta cualidad se ve reflejada en una aleación con un punto de fusión incluso más bajo que el de la aleación eutéctica Sn-Pb. Por otro lado, la aleación eutéctica Sn-In, presenta propiedades mecánicas inferiores comparada con las otras mencionadas. Si bien es un hecho que las propiedades mecánicas guardan una relación directa con la microestructura, la estabilidad de esta dependerá no solo de las reglas básicas de la solubilidad antes mencionadas, ni tampoco de las configuraciones electrónicas de los elementos, si no de una serie de características relacionadas con la interacción en la solidificación, las cuales se plantearán en secciones posteriores.

La importancia de los orbitales $3d$ y $4s$ ha sido mencionada con anterioridad, esto debido a que, si estos están completamente llenos, en el caso de los metales de transición, el punto de fusión se reduce. Si bien esto se debe al carácter de tendencia covalente de los enlaces, este hecho puede ser un indicativo del comportamiento de los elementos cuando son usados en aleaciones para soldadura.

Retomando el caso de las aleaciones binarias eutécticas Sn-Ag y Sn-Cu, la literatura menciona que el punto de fusión para las aleaciones eutécticas Sn-Ag y Sn-Cu es 221°C y 227°C respectivamente [18]. Si bien es posible notar que existe una diferencia de 6 grados entre ambas aleaciones, se plantea que esta diferencia se debe a que la configuración electrónica de la plata, ya que además de ser la más cercana a la del plomo tiene los orbitales $3d$ y $4s$ completamente llenos de electrones; en cambio el cobre solo tiene lleno el orbital $3d$, lo que hace que su punto de fusión en estado puro y, como consecuencia, en aleación sea mayor que aquellos elementos, como la plata, que tiene llenos los orbitales antes mencionados.

Si bien se ha mencionado que la cercanía de la configuración electrónica del plomo con la de los elementos candidatos, es importante la revisión de los orbitales $3d$ y $4s$ parece ser de gran importancia. Para mostrar la importancia de esto, se plantea la revisión de lo que sucede cuando se agrega un tercer elemento en una aleación de eutéctica Sn-Zn: Si bien ésta tiene grandes defectos respecto a la humectabilidad, en la literatura establecen que es posible mejorar la humectabilidad y otras propiedades con la adición de un tercer elemento, el cual debe de ser cuidadosamente agregado, ya que, como se ha mencionado la mayoría de las aleaciones base son eutécticas, lo que conlleva la estabilización de la aleación para que la microestructura no se vean comprometida.

Si bien existe un método que será de ayuda para calcular hasta que nivel es posible agregar un tercer elemento sin comprometer la estabilidad de la aleación eutéctica, la configuración electrónica parece dar bastante información sobre la viabilidad de la aleación ternaria resultante.

Como ejemplo, está el caso de la aleación ternaria Sn-5Sb-Ni. En la literatura se ha establecido que las aleaciones binarias Sn-Sb, específicamente la elección Sn-5Sb, tienen una alta resistencia a la fractura y una excelente resistencia a la fatiga, pudiéndose alcanzar aun mejores propiedades con la adición de un tercer elemento. Si bien, se ha intentado agregar a esta aleación Au, Ag y Cu, estos terminan por disminuir el punto de fusión de la aleación. Debido a que es una aleación que se utiliza a temperaturas más altas de lo normal es muy importante conservar el punto de fusión elevado. Si bien se comprobó que con una cantidad de 0.1% en peso de Ni, en la aleación ternaria Sn-5Sb-0.1Ni, muestra un aumento en la resistencia a la fatiga, las otras propiedades mecánicas quedan sujetas a rangos de temperatura más específicos, así como cantidades de Ni diferentes al 0.1% [21].

Otro caso en el que se busca mejorar las propiedades es la aleación eutéctica Sn-Zn, involucrando la adición de Al, lo que resulta en un aumento considerable en la resistencia a la corrosión, además de tener relaciones lineales entre el aumento de la cantidad de aluminio con algunas propiedades eléctricas de interés.

A pesar de esto, las aleaciones que contienen Al presentan una humectabilidad mucho menor que algunas aleaciones binarias, por lo que se ha concluido que estas se preferirán sobre las aleaciones ternarias que contengan aluminio [22].

Los dos casos mencionados anteriormente resaltan el hecho de que los elementos agregados a las aleaciones binarias ya existentes, si bien resultan en el incremento de varias de las propiedades que son importantes en las soldaduras, estas palidecen ante las restricciones de temperatura, cantidad en peso y otros factores que las vuelven difíciles de aplicar.

La configuración electrónica del níquel, además de estar bastante alejada de la configuración del plomo, muestra su orbital $3d$ parcialmente lleno, provocando que el punto de fusión de la aleación sea alto, esto es el principal propósito al agregarlo a una aleación como Sn- Sb, sin embargo, las propiedades mecánicas quedan bastante sujetas a la temperatura.

Para el caso de las aleaciones ternarias del tipo Sn-Zn-Al, la configuración electrónica del zinc no es cercana a la del plomo, presentando los orbitales $3d$ y $4s$ llenos, esto hace que su punto de fusión sea bajo, lo cual es heredado cuando forma parte de la aleación. En cambio, las consecuencias de la diferencia en la configuración electrónica es la pobre humectabilidad en las aleaciones que contienen Zn.

La adición de Al a la aleación Sn-Zn parece ser una buena opción, sin embargo, las desventajas son mayores. Se ha concluido que la presencia del aluminio en las aleaciones para soldadura reduce la soldabilidad [22]. Revisando la configuración electrónica del aluminio, se observa que está bastante alejado de parecerse a la del plomo, además de que a pesar de ser un metal del bloque p, el aluminio no tiene los orbitales $3d$ y $4s$, siendo que elementos que pertenecen al mismo bloque como lo es el indio y el bismuto, los cuales sí que presentan estos orbitales y muestran puntos de fusión bastante bajos de manera individual y como aleación.

Si bien no puede ser tomado como un punto determinante, el análisis de la configuración electrónica de los elementos involucrados en las aleaciones para soldadura muestra que no puede ser ignorado y que, al menos en el diseño de aleaciones para soldadura, puede ser un complemento bastante útil junto con las reglas de Hume-Rothery.

Los defectos mencionados en las aleaciones binarias, si bien son causados por la inestabilidad de la microestructura, esta depende directamente de las condiciones a las cuales fue manufacturada la aleación, y a su vez la composición que presente, en capítulos posteriores se establecerán las razones que causan la inestabilidad en las aleaciones de tipo eutéctica y cómo es posible evitarla.

El primer paso para lograr la estabilidad en la microestructura de las aleaciones en general es establecer las propiedades y características de los elementos que la constituyen, siendo que estas, además de ser determinantes al momento de la solidificación como elementos puros y en forma de aleación, muestran un estimado de su viabilidad y de su aplicación en diferentes sectores de la industria.

2.2. Elementos de uso común en aleaciones para soldadura blanda.

Si bien al inicio de esta investigación se mencionó las diferentes características del estaño y del plomo, con el fin de establecer que estos dos materiales son los peldaños principales para el desarrollo de aleaciones que sustituyan a las de plomo.

Se ha mencionado que una de serie características propias de cada uno de los elementos involucrados en las aleaciones, como lo es el número de valencia, electronegatividad, radio atómico y estructura cristalina, influyen directamente que la solubilidad sólida. Además de lo anterior, se estableció que la configuración electrónica de cada uno de éstos es un indicativo de la viabilidad de las aleaciones resultantes.

Conocer las características de cada uno de los elementos que conforman las aleaciones binarias y ternarias para soldadura, son una herramienta valiosa para evitar inconvenientes a nivel microestructural, siendo que la naturaleza de algunos de los elementos que son usados en aleaciones para soldadura es bastante peculiar al momento de la solidificación, lo que trae consigo diferentes consideraciones si es que se pretende que las aleaciones en cuestión sean viables.

Zinc

El Zinc es un metal que pertenece al grupo de metales de transición de la tabla periódica, este presenta una resistencia notable a la corrosión debido a la aparición de una capa de óxido al estar expuesto a condiciones que promuevan la misma.

La solubilidad en estado sólido del estaño en zinc es baja y contenidos de 0.001% pueden producir una fase eutéctica en el límite de grano, la cual funde aproximadamente a 200°C. El cobre es el elemento de aleación más ampliamente usado con el zinc. Como el cadmio, la adición de cobre produce mayor dureza, resistencia a la termofluencia, a su vez aumenta la temperatura de recristalización. La adición de aluminio y magnesio del orden 0.9% disminuye el tamaño de grano, probablemente debido a que esto se oxida rápidamente y estos óxidos promueven la recristalización, evitando el crecimiento de grano [23].

Cobre

El cobre es metal maleable y dúctil, es un excelente conductor de calor y de electricidad. Debido a sus propiedades eléctricas más del 75% del cobre que se produce, se utiliza en la industria eléctrica. Las aleaciones no ferrosas más ampliamente utilizadas son la base cobre-zinc (latón), cobre-estaño (bronce), cobre- níquel (monel), así como el aluminio, oro, plomo, cadmio, cromo, berilio, silicón o fósforo. Si bien con anterioridad se ha dicho que las aleaciones Sn-Cu son una de las aleaciones más importantes dentro de las que son usadas en soldadura, estas no son recomendadas para usos generales. En secciones posteriores se describirán a detalle estas aleaciones y en cuales casos son la mejor opción para ser usadas en el proceso de soldadura [23].

Plata

La plata pura es un metal brillante, resistente, dúctil y maleable, de todos los metales tiene el color blanco óptico más alto y la conductividad térmica y eléctrica más alta. Desde el punto de vista químico, es uno de los metales pesados y nobles. Desde el punto de vista comercial, es un metal precioso. Si bien, al igual que pasa con el cobre, las aleaciones binarias Sn-Ag no se recomiendan para usos generales, estas tienen una prioridad en el sector electrónico, esto se describiría a detalle en secciones posteriores [24]

Antimonio

El antimonio es un elemento estable a temperatura ambiente, pero cuando se calienta, arde brillantemente, desprendiendo un humo blanco y denso característico del óxido de antimonio. Desde el punto de vista químico, el antimonio está relacionado con el arsénico. Se combina fácilmente con él, así como el plomo, el estaño, el zinc, el hierro y el bismuto. El antimonio con un grado alto de pureza se utiliza en la fabricación de semiconductores. El antimonio de pureza normal es ampliamente utilizado en la producción de aleaciones, a las que proporciona dureza, resistencia mecánica, resistencia a la corrosión y un bajo coeficiente de fricción [23].

Bismuto

En la naturaleza, el bismuto está presente en forma de metal libre y en minerales como la bismutita (carbonato) y la bismutinita (doble sulfuro de bismuto y telurio), en los que se encuentra acompañado de otros elementos, fundamentalmente de plomo y antimonio. El bismuto se utiliza en metalurgia para desarrollar un gran número de aleaciones, con bajo punto de fusión [23].

Indio

El indio es un elemento químico que se encuentra distribuido ampliamente en la naturaleza, casi siempre en combinación con minerales de zinc (esfalerita, marmatita, cristophita), su fuente principal desde el punto de vista comercial. El indio es utilizado en la industria para la protección de superficies o de aleaciones. Un fino revestimiento de indio aumenta considerablemente la resistencia a la corrosión y al desgaste. Aleado con antimonio y germanio, tiene un amplio uso en la fabricación de transistores y otros componentes electrónicos [23].

Oro

Elemento que exhibe un color amarillo en bruto, es considerado como el metal más maleable y dúctil que se conoce. Como es un metal blando, son frecuentes las aleaciones con otros metales con el fin de proporcionarle dureza. Es un buen conductor del calor y de la electricidad, no le afecta el aire ni la mayoría de los agentes químicos [23].

Níquel

El níquel puro es un metal de transición, blanco-plateado, que tiene propiedades que lo hacen deseable para combinarse con otros metales y formar aleaciones. Una de sus principales bondades es su resistencia a la corrosión, por lo que en su mayoría se utiliza para la fabricación de acero inoxidable [25].

Aluminio

El aluminio es el metal más abundante en la corteza terrestre, y junto con el hierro, uno de los más usados en el mundo para muchas aplicaciones. Es muy dúctil y presenta cierta resistencia a la corrosión, esto hace que existan bastante aleaciones que se basan en aluminio y se aplican en diferentes áreas de la ingeniería [23].

Si bien la mención de las características generales de cada uno de los elementos es de suma importancia, los datos que son de gran relevancia apelan las reglas básicas de la solubilidad sólida, son el radio atómico, los estados de oxidación, la electronegatividad, la estructura cristalina y el punto de fusión. Para fines prácticos de consulta se ha resumido todos estos datos de cada uno de los elementos mencionados en la tabla 2.2.

Tabla 2.2. Características básicas de los elementos usados en aleaciones para soldadura

Elemento	Radio atómico [pm]	Estados de oxidación	Electronegatividad de Pauling	Estructura cristalina	Punto de fusión [°C]
Estaño (Sn)	145	4,2	1.96	Tetragonal centrada en el cuerpo	232
Plomo (Pb)	154	4,2	2.33	Cúbica centrada en las caras	327
Cobre (Cu)	145	+1, +2, +3, +4	1.9	Cúbica centrada en las caras	1085
Plata (Ag)	165	+1, +2, +3, +4	1.93	Cúbica centrada en las caras	962
Antimonio (Sb)	133	±3, 5	2.05	Romboédrica	631
Bismuto (Bi)	143	3, 5	2.02	Romboédrica	271
Níquel (Ni)	149	+2, +3, 0	1.91	Cúbica centrada en las caras	1455
Zinc (Zn)	142	2	1.6	Hexagonal	420
Indio (In)	156	3	1.78	Tetragonal	157
Aluminio (Al)	1431	3	1.61	Cúbica centrada en las caras	660
Oro (Au)	174 [pm]	3,1	2.54	Cúbica centrada en las caras	1064

Si bien, es evidente que los datos de la tabla 2.2 son los primeros que deben considerarse antes de elegir elementos para formar una aleación, la importancia de estos recae en cómo son aplicados en el caso de aleaciones para soldadura. Esto debido a que, como ya se ha mencionado, las similitudes de las características propias del plomo con las del elemento en cuestión son las que permiten determinar que elemento es el mejor reemplazo, además de considerar la solubilidad sólida del elemento en cuestión en el estaño. De este par de consideraciones ha resultado una lista de los elementos más viables para reemplazar al plomo con base en lo reportado en la literatura. Se revisará que cada una de las aleaciones mencionadas puede ser aplicada en áreas específicas de la ingeniería, siendo que la generalización o la búsqueda de una aleación única que reemplace a las aleaciones de plomo de manera general es más complicado.

Capítulo 3. Aleaciones binarias y sus características

3.1 Aleaciones binarias descubiertas para ser utilizadas como soldadura y sus características.

Si bien, en capítulos anteriores se mencionaron varias aleaciones binarias que han sido estudiadas, la implementación de cada una de ellas es un caso de análisis individual debido a que en cada caso existen diferentes ventajas y desventajas, lo que hace difícil la implementación de éstas. Por lo tanto, la descripción de estas aleaciones es de suma importancia al tener diversas posibilidades en diferentes sectores de la industria. Además de señalar las diferentes aleaciones binarias, en este capítulo se explicarán los diferentes defectos que presentan cada una de las soldaduras estudiadas, de tal manera que pueda servir como una guía al momento de establecer las condiciones para su desarrollo.

3.1.1 Aleación Sn-Pb

Una de las aleaciones para soldadura blanda más comunes dentro de la industria electrónica es la constituida de estaño y plomo, siendo que esta presenta características importantes como bajo punto de fusión, unión resistente, buena conductividad térmica y bajo costo [26].

Las aleaciones con plomo, especialmente aquellas que son eutécticas y cercanas a ésta concentración, han sido las aleaciones predominantes en la industria debido a su bajo punto de fusión (aproximadamente 183°C), una humectabilidad y propiedades mecánicas muy buenas. Si bien, se ha mencionado en reiteradas ocasiones que las aleaciones eutécticas son de mayor interés en el mundo de las aleaciones para soldadura blanda, el uso de aleaciones de plomo con cantidades mayores a la concentración eutéctica es muy común, siendo que existen aleaciones con cantidades en peso de plomo entre 85-97%. Estas aleaciones son usadas típicamente en aeronaves, satélites espaciales, en la industria automotriz y en la explotación de petróleo y gas donde se requiera aplicaciones a altas temperaturas [26].

Las aleaciones con alta concentración de plomo presentan un mayor punto de fusión (aproximadamente 300-314°C), bajo costo, excelente humectabilidad y buena maquinabilidad. Además de lo anterior las aleaciones con contenido de plomo presentan ventajas técnicas, como la reducción en la superficie de tensión del estaño puro, previene la transformación de estaño blanco a gris y sirve como un elemento solvente [26].

Estas aleaciones presentan un gran impacto al ambiente y a la salud humana, debido a la toxicidad del plomo, que es la principal razón por la cual se han buscado alternativas.

Debido a que se han descrito las características de las aleaciones con contenido de plomo, es posible establecer las características que deben cumplir las aleaciones que buscan ser sustitutos efectivos de las aleaciones con plomo.

En general se puede decir que la principal dificultad de desarrollar aleaciones libres de plomo es obtener la óptima combinación entre humectabilidad, propiedades mecánicas, características eléctricas y resistencia a la corrosión.

Es importante mencionar que las propiedades físicas y mecánicas de la aleación eutéctica Sn-Pb se enlistan en orden en la tabla 1 en el anexo 1 .

Esto conlleva a que existan una gran cantidad de aleaciones binarias y ternarias en la industria, cada una de ellas creada con un fin específico y con ventajas y defectos específicos. Es por ello que a partir de este momento se comenzará con la descripción de las aleaciones más relevantes.

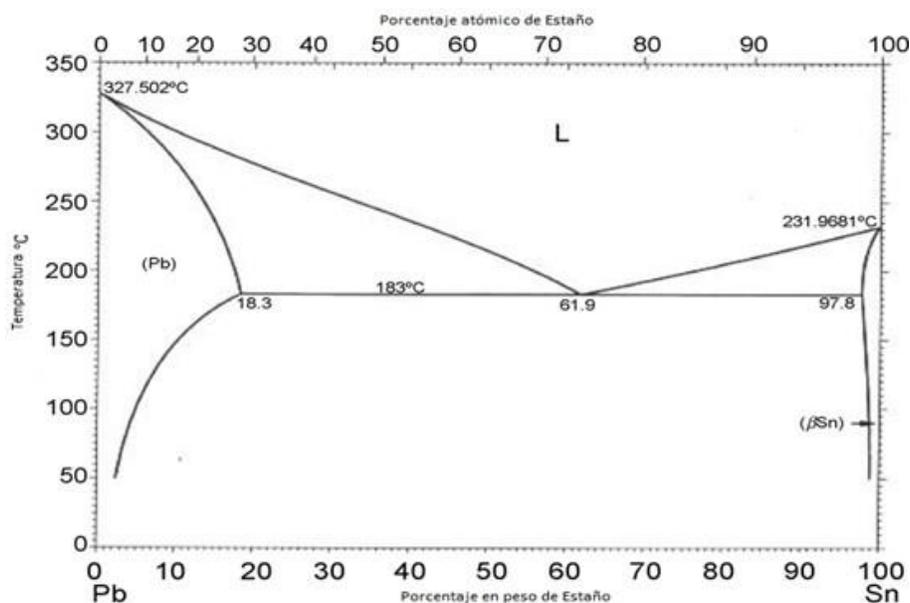


Figura 3.1. Diagrama de fase de la aleación binaria Sn-Pb [18].

3.1.2 Aleación Sn-Bi

Esta aleación presenta un bajo punto de fusión en el punto eutético. Lo primero que se destaca de este sistema binario, es el gran parecido que tiene con el sistema Sn-Pb [18], tal como se observa en las figuras 3.1 y 3.2.

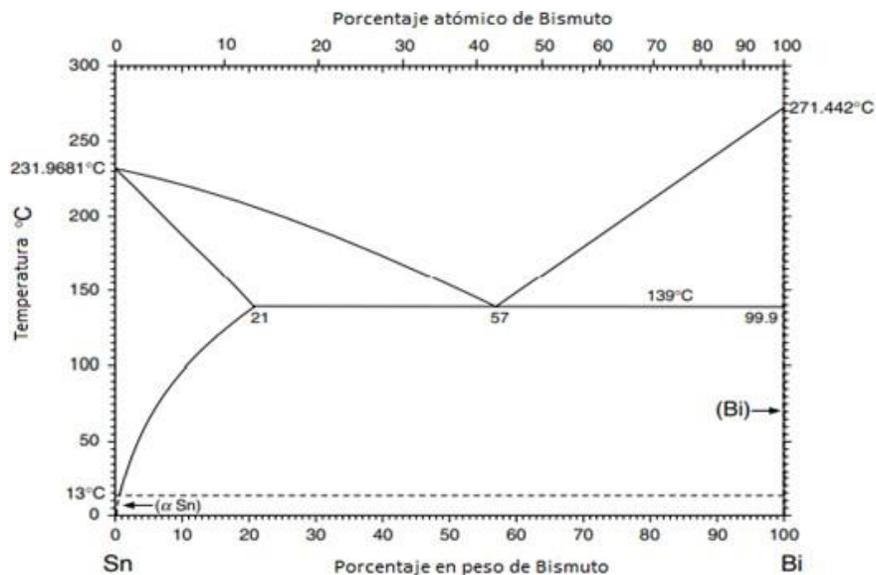


Figura 3.2. Diagrama de fase de la aleación binaria Bi-Sn [18].

La aleación eutéctica Sn-58wt%Bi, que tiene un punto de fusión aproximadamente de 139°C, ha sido usada por largo tiempo como fundición y aleación patrón, ya que se distingue por su excelente movilidad en estado fundido y su nula contracción al solidificarse [30].

La aleación en cuestión tiene una resistencia al corte y una vida operativa larga, en comparación con la aleación eutéctica Sn-Pb cuando opera a temperaturas entre los 20°C-70°C. Estudios sobre la resistencia a la fatiga de esta aleación, han demostrado que posee una resistencia menor que la aleación eutéctica Sn-Pb [30]. Algunas de las propiedades físicas más relevantes de esta aleación se tienen en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Propiedades físicas de la aleación eutéctica Sn-Bi [30]

Dureza (HB) [MPa]	Punto de fusión (°C)	Resistencia al corte [MPa]	Resistencia al corte [MPa]
22	139	50 (a 20°C)	19.5 (a 100°C)

Está claro que esta aleación sobresale de las demás por su alta resistencia y su bajo punto de fusión, también por su baja ductilidad y una buena resistencia a la fatiga [30].

Para establecer la resistencia de la aleación, se han realizado pruebas de fluencia a diferentes temperaturas siendo comparadas con otras aleaciones de bajo punto de fusión y con la misma aleación eutéctica Sn-Pb. Los resultados más contundentes demostraron que la aleación eutéctica Sn-Bi es la más resistente a 65°C en comparación con otras aleaciones de punto de fusión bajo y con la misma aleación eutéctica Sn-Pb. Además, de que a la temperatura de 20°C, la aleación eutéctica Sn-Bi muestra una menor velocidad de deformación al corte con un esfuerzo aplicado mayor de los 6.895 MPa (1000psi) [30]. Tal como se muestra en la figura 3.3 y 3.4.

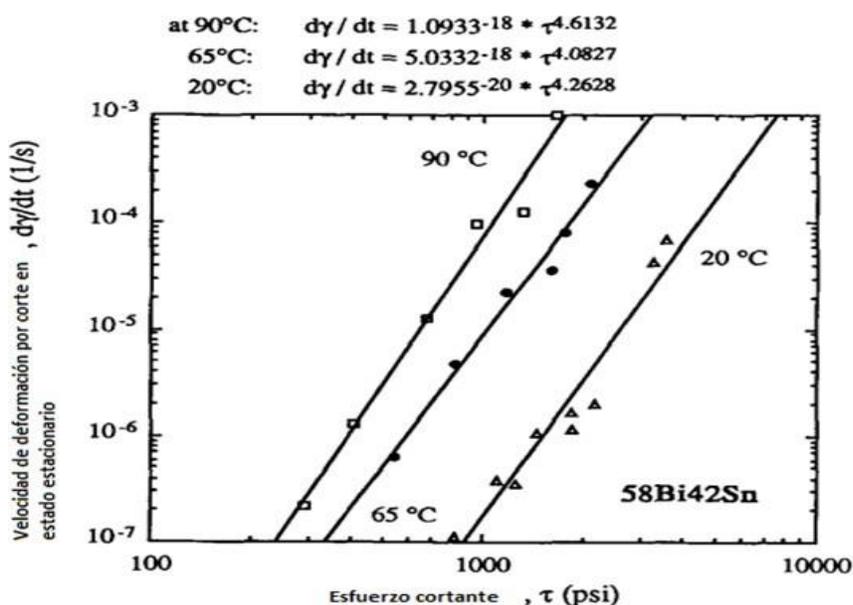


Figura 3.3. Gráfica comparativa entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación a diferentes temperaturas [30]

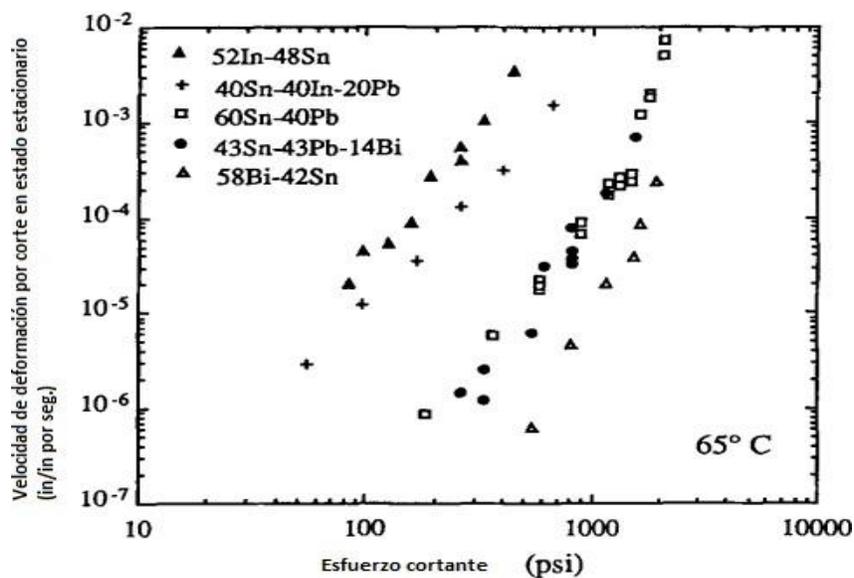


Figura 3.4. Gráfica comparativa entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación para diferentes aleaciones [30].

Otro punto importante dentro de las características de la aleación eutéctica Sn-Bi, es su resistencia a la fatiga, ya que es menor ante la que tienen otras aleaciones de bajo punto de fusión o la misma aleación eutéctica Sn-Pb. Para ilustrar este hecho se presenta la figura 3.5, en la cual se compara entre diferentes aleaciones y la vida de éstas a fatiga.

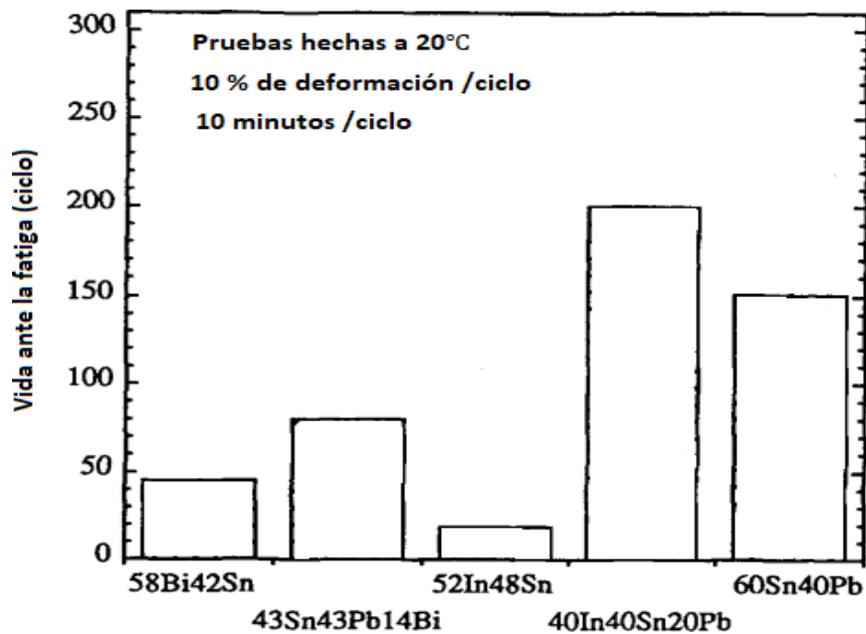


Figura 3.5. Gráfica comparativa de la vida de algunas aleaciones ante la fatiga [30].

De lo observado en la figura 3.5, puede concluirse que la aleación eutéctica Sn-58wt%Bi, no es recomendable cuando se necesitan que las aleaciones sean resistentes a la fatiga. Por ello, es fácil establecer que la aleación eutéctica Sn-Bi guarda su importancia en las propiedades mecánicas y en el bajo punto de fusión. La resistencia tan grande y la fragilidad de esta aleación está relacionada con la solidificación de la microestructura y con su morfología laminar. La deformación de una aleación a altas temperaturas homologas ($T/fusión$ T) puede ser lograda por los movimientos de las dislocaciones o por los movimientos de los límites de grano, así como de la intercara [30].

En una unión solidificada de soldadura eutéctica Bi-Sn, las fases ricas en estaño y bismuto se forman de tal manera que las laminillas de la microestructura se entretejen formando distintos arreglos, lo cual hace que el movimiento de las dislocaciones de una fase a otra sea difícil. El movimiento relativo en las fronteras de la interfase es también difícil debido a la afinidad entre ciertos planos cristalográficos de las fases ricas en estaño y bismuto que se desarrolla durante el crecimiento eutéctico en la solidificación [30].

Para esta aleación es posible realizar un análisis de la microestructura de aleación, para ello se presentan las figuras 3.6 y 3.7, las cuales presentan las micrografías de dos uniones soldadas de Sn-58wt%Bi. La figura 3.6 muestra la unión previamente pulida, mientras que la figura 3.7 fue tomada después de realizar el ataque químico, con una solución de 93% de metanol, 5% de HNO_3 y 2% HCl, el cual afecta solamente a la fase rica en Sn. Por lo tanto, las áreas oscuras e iluminadas de la figura 3.7, son las regiones de las fases ricas en estaño y bismuto respectivamente. Otro aspecto que es visible en las micrografías, es que en las esquinas superior izquierda o inferior derecha de ambas existe la presencia de algunos pequeños y redondos puntos; los cuales probablemente se tratan de partículas de bismuto precipitado en la fase rica en estaño [30].



10 μ m

Figura 3.6. Micrografía óptica de unión soldada Sn-58wt%Bi previamente pulido [30].

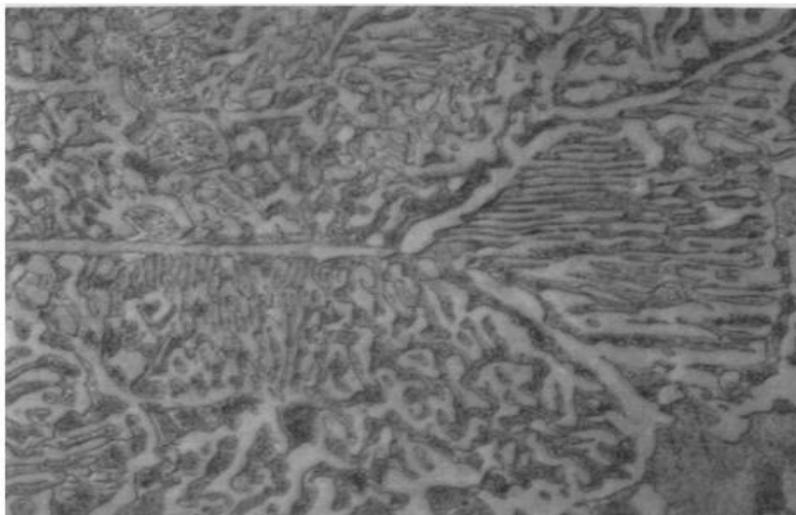
10 μm 

Figura 3.7. Micrografía óptica de unión soldada Sn-58wt%Bi atacado químicamente con una solución de 93% de metanol, 5% de HNO_3 y 2% HCl [30].

La estructura laminar de la aleación eutéctica Bi-Sn tiene algunas similitudes a la de la aleación eutéctica 37Pb- 63Sn. En la aleación eutéctica Sn-Pb la relación de volumen de la fase rica en plomo a la fase rica en estaño es aproximadamente 27:73, mientras que la relación de volumen entre la fase rica en estaño y la rica en bismuto en la aleación eutéctica 42Sn-58Bi es aproximadamente 49:51. Lo anterior es un diferenciador contundente que influye en la microestructura final de la aleación. En una micrografía óptica de la aleación eutéctica Sn-Pb, la fase rica en plomo reside en una matriz de una fase rica en estaño, mientras que en las imágenes para la aleación eutéctica Bi-Sn, la fase rica en bismuto y la rica en estaño están mayormente relacionadas. Los límites de grano son más difíciles de reconocer en la aleación eutéctica Bi-Sn [30].

Mas adelante se establecerán las razones por las cuales estos defectos microestructurales pueden ser predichos solo con la consideración de las fases que formaran la aleación.

Por último, otro de los aspectos más sobresalientes que debe cumplirse en las aleaciones para soldadura es la humectabilidad. Pruebas realizadas en diferentes aleaciones con bajo punto de fusión obtuvieron los diferentes ángulos de humectabilidad sobre sustrato de cobre con su respectiva desviación estándar (tabla 3.2).

Tabla 3.2. Ángulos de humectabilidad de diferentes aleaciones de punto de fusión bajo [30].

Aleación	Ángulo de humectabilidad y su desviación
58Bi-42Sn	$35.42^\circ \pm 1.95^\circ$
43Sn-43Pb-14Bi	$15.93^\circ \pm 1.72^\circ$
40In-40Sn-20Pb	$27.58^\circ \pm 3.04^\circ$
52In-48Sn	$28.13^\circ \pm 1.72^\circ$

Como es posible observar, la tabla anterior indica que la aleación eutéctica Bi-Sn, tiene uno de los más grandes ángulos de humectabilidad de todas las aleaciones con bajo punto de fusión. Si bien es un

hecho que si el ángulo de humectabilidad es menor de 90° todas las soldaduras proveen unión con el cobre, lo adecuado y lo más viables es tener el menor ángulo de humectabilidad posible.

3.1.3 Aleación Sn-Zn

La aleación eutéctica Sn-Zn, ha sido y sigue siendo una de las aleaciones más investigadas para su aplicación a nivel industrial, estas presentan un alto punto de fusión, en comparación con la aleación eutéctica Sn-Pb, y requieren una preparación precisa en términos de la composición química, lo que conlleva a realizar algunas modificaciones dentro de las plantas de producción ya existentes [31].

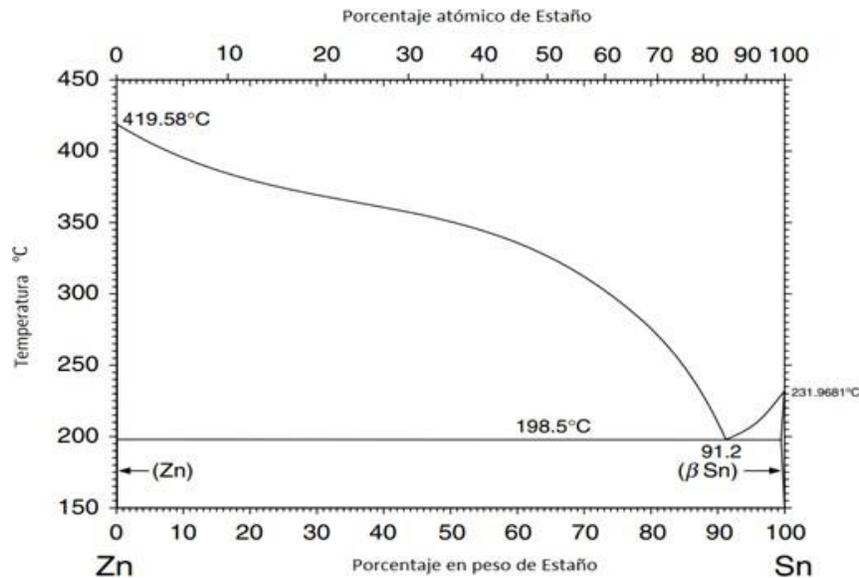


Figura 3.8. Diagrama de fase de la aleación binaria Sn-Zn [18].

Las investigaciones realizadas para esta aleación establecieron las propiedades mecánicas que poseen las de tipo hipoeutéctica, hipereutéctica y eutéctica, comparadas con una aleación eutéctica de plomo.

Una de las ventajas de estas aleaciones Sn-Zn, especialmente la aleación eutéctica Sn-9wt% Zn, es su bajo punto de fusión 193°C [31], el cual es cercano al punto de fusión que posee la aleación eutéctica Sn-40wt%Pb, que es 183°C .

Si bien, esta aleación es una de las que posee un punto de fusión más alto que la aleación eutéctica Sn-Pb, su punto fuerte y por el cual ha sido considerada como una de las candidatas para sustituir a algunas de las aleaciones Sn-Pb, son las propiedades mecánicas que estas poseen.

Estudios han demostrado la fuerte relación entre la microestructura de las aleaciones Sn-Zn con las propiedades mecánicas de estas mismas. También se estableció la solidificación unidireccional de algunas aleaciones con el fin de relacionar su historia térmica y la microestructura, para ello es que se desarrollaron 4 aleaciones base de metales comerciales puros, añadiendo una serie de termopares en diferentes posiciones de la fundición (considérese que los termopares se colocan de manera vertical al crisol)[31].

Las mediciones obtenidas en el proceso de solidificación de cada una de las aleaciones permitieron trazar diferentes graficas de la posición de la interfaz metal/molde en función del tiempo correspondiente la frente liquidus (o eutéctico) que pasa por cada termopar. Una técnica de ajuste en estos puntos experimentales produjo una función de potencia de la posición en función del tiempo.

La derivada de esta función con respecto al tiempo dio como resultado valores para la velocidad de la isoterma de liquidus, V_L (para las aleaciones hipoeutécticas y hipereutécticas) y para la tasa de crecimiento, V (para las aleaciones eutécticas) [31].

La descripción precisa del experimento anterior es indispensable para establecer las características principales de cada una de las microestructuras, así como para poder establecer una relación con las propiedades mecánicas. Otro aspecto de suma importancia en la microestructura es la morfología que esta presenta y que esta influenciada por composición de la aleación, la temperatura y los elementos seleccionados.

El espaciamiento entre las laminillas de la microestructura eutéctica es un tema de suma importancia, debido a que existe una relación con la velocidad de solidificación. Por esta razón los estudios han demostrado el espaciamiento adecuado para conservar la estabilidad de la microestructura y evitar la formación de dendritas, esto será abordado con mayor detalle más adelante.

Si bien, teóricamente las dendritas no son algo benéfico en la microestructura, las condiciones de temperatura, así como la composición de la aleación, no son suficientemente buenas para evitarlas por completo, por lo que establecer diferentes parámetros que sean útiles para determinar que tanto afectan a la microestructura es indispensable. El espaciamiento dendrítico secundario (λ_2) es uno de los parámetros que pueden ser relacionado con la velocidad de la isoterma liquidus (V_L), para las aleaciones Sn-4wt% Zn y Sn-12wt% Zn, tal como se muestra en figura 3.9. El espaciamiento dendrítico secundario es un parámetro de gran importancia debido a que se ha demostrado que, además de tener relación con la velocidad de la isoterma liquidus, está íntimamente relacionada con las propiedades mecánicas de la aleación estudiada [31].

La microestructura resultante para la aleación eutéctica Sn-9wt% Zn, considerando la parte de la aleación que se encuentra cerca del fondo de la fundición, resulta en una combinación de partículas con morfología globular de Zn, las cuales presentan un diámetro aproximado de $5\mu\text{m}$, en una matriz rica en Sn. Se ha reportado que estas partículas de morfología globular de Zn pueden ser observadas a 15mm de distancia a partir del fondo de la fundición, coexistiendo con partículas de Zn en forma de aguja entre los 15mm y 30mm desde el fondo. La fase rica en partículas con morfología de aguja de Zn con un espesor promedio de $16\mu\text{m}$, ha sido asociada con la mezcla eutéctica para las posiciones mayores a los 30mm desde el fondo de la fundición [31].

Es un hecho que las aleaciones Sn-Zn con concentraciones fuera del eutéctico, presentan un mayor espaciamiento dendrítico secundario, que su vez conlleva a menores velocidades de la isoterma liquidus. El rechazo de Zn en el líquido da como resultado una zona enriquecida de líquido Zn cerca del frente de solidificación. Esto puede causar el movimiento del líquido enriquecido de Zn hacia las partes superiores de la fundición debido a las diferencias de densidad, resultando en un incremento de Zn desde la parte inferior hasta la parte superior de la fundición [31].

Si bien, ya se estableció que, debido a las condiciones de la solidificación, la cantidad de Zn varía respecto a la posición, esto conlleva que la morfología de la aleación también lo haga. Por lo anterior, es lógico suponer que la velocidad de crecimiento también puede ser relacionada con la morfología de la aleación. De tal manera que bajo cierto conjunto de condiciones que permitan controlar la velocidad de solidificación, a su vez que la consideración de la posición en la fundición, una microestructura con una morfología adecuada es posible de conseguirse.

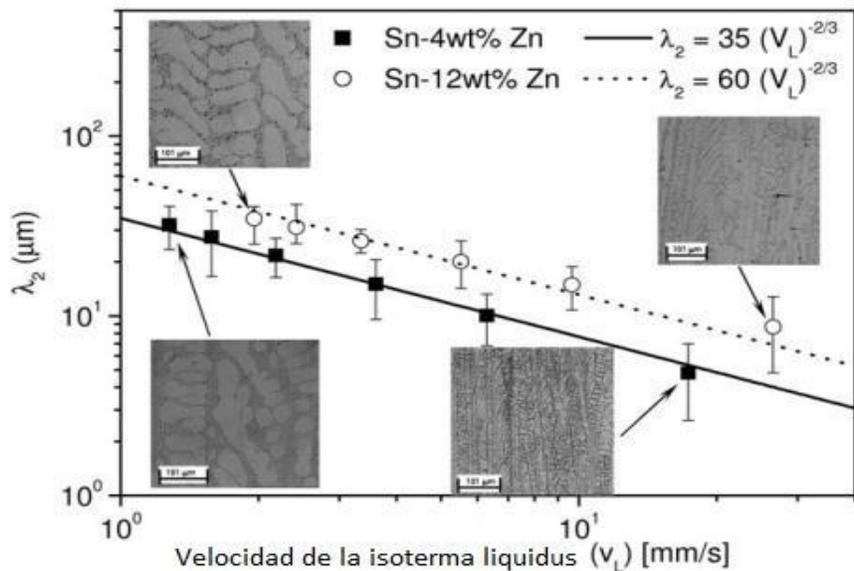


Figura 3.9. Relación entre la velocidad de la isoterma líquida y el espaciamiento dendrítico secundario, nótese que, en este caso, una ley de potencia $-2/3$ caracteriza la variación experimental de λ_2 con v_L [31].

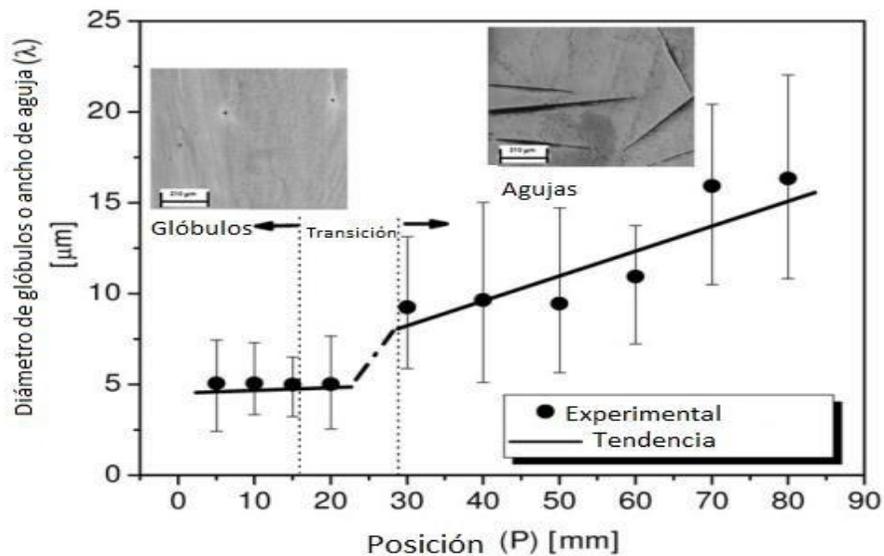


Figura 3.10. Relación entre la posición en la fundición y la morfología de la microestructura [31].

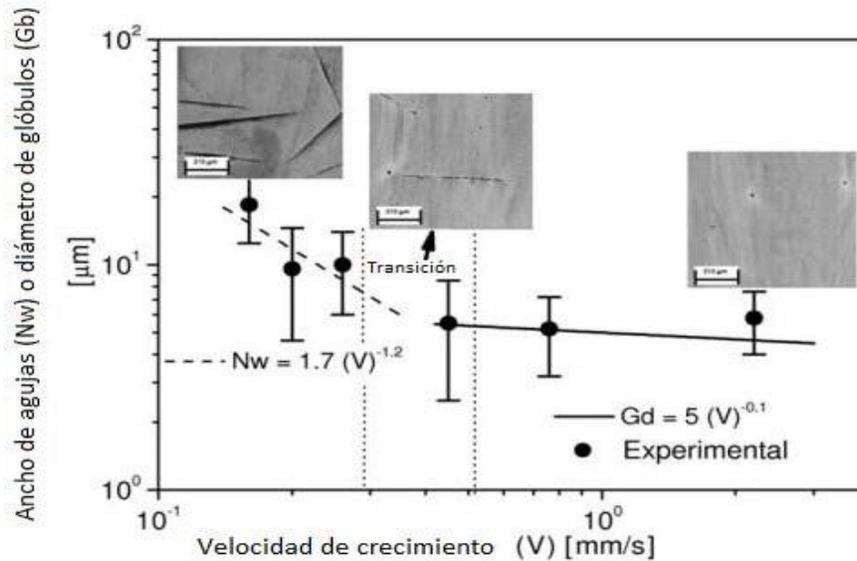


Figura 3.11. Relación entre la velocidad de crecimiento con la morfología de la microestructura [31].

Es claro que la relación de la posición con la morfología en la microestructura es muy importante. La resistencia a la tracción más alta conseguida, en el caso de aleaciones Sn-Zn, son para aquellas que son extraídas cerca del fondo de la fundición. Esto debido a la formación de agujas conforme la distancia entre el fondo de la fundición y el punto más alto de ésta se incrementa, tal como se aprecia en la figura 3.10. Si bien este fenómeno ya fue explicado con detalle, el comportamiento que se presenta en la aleación Sn-Pb es completamente opuesto, esto debido a que la resistencia a la tracción aumenta con el incremento de la distancia desde el fondo de la fundación hasta el punto más alto de la misma.

La figura 3.10 y 3.11 permiten establecer una serie de condiciones bajo las cuales es posible obtener la morfología más adecuada que, a su vez, estará relacionada con propiedades mecánicas viables.

Las propiedades mecánicas obtenidas en el estudio descrito durante esta sección para las aleaciones Sn-Zn se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 3.3. Propiedades mecánicas de las aleaciones Sn-Zn [31]

	Sn-4wt% Zn	Sn-9wt% Zn	Sn-12wt% Zn
Esfuerzo último [MPa]	30 a 32	60	28-32
Elongación [%]	25-40	30	30-50

Si bien, el esfuerzo último es uno de los parámetros más importantes dentro de las características que deben de tener estas aleaciones para salvaguardar la unión de los componentes electrónicos, el valor de éste puede variar dependiendo de la manufactura y, como se analizó en esta sección, de otros parámetros que ayudan a obtener la aleación con la mayor resistencia. Existen compilaciones de investigaciones de esta aleación para soldadura en la cual se han registrado diferentes valores para el esfuerzo último para aleaciones eutécticas Sn-Zn, las cuales se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 3.4. Comparación de los diferentes valores del esfuerzo ultimo registrados en diferentes investigaciones [33].

Composición (wt. %)	Esfuerzo último [MPa]
Sn-8.8Zn	54.0-74.9
Sn-9.0Zn	58.2-65.4
Sn-9.0Zn	41

Sn-9.0Zn	43-60
Sn-9.0Zn	78
Sn-9.0Zn	81-88

Cabe destacar que en la tabla 3.4, se registran diferentes valores del esfuerzo último para la aleación eutéctica Sn-Zn, así como para una composición bastante cercana del eutéctico. Las diferencias tan grandes entre los valores del esfuerzo último para las aleaciones eutécticas presentadas son debidas al tratamiento térmico que se les ha aplicado, siendo que algunos otros estudios han establecido de manera precisa los parámetros de temperatura y tiempo necesarios para alcanzar dichos valores de esfuerzo en la aleación eutéctica Sn-Zn [34].

Las propiedades mecánicas superiores en las aleaciones eutécticas parecen estar relacionadas con la mezcla resultante en la morfología de la microestructura de pequeñas partículas globulares de Zn y una mezcla eutéctica resultado de una alta velocidad de enfriamiento.

La presencia de las partículas de Zn con morfología globular o esferoide en la microestructura de las aleaciones eutécticas Sn-Zn evita el movimiento de las líneas de dislocación proporcionando un mejor comportamiento mecánico. Por otra parte, se ha asociado que la morfología de aguja rica en Zn distribuida en una mezcla eutéctica disminuye el esfuerzo último de la aleación en cuestión [31].

Con lo anteriormente mencionado se establece que, a bajas velocidades de crecimiento, en conjunto con posiciones cercanas al fondo de la fundición y una velocidad alta de enfriamiento, la presencia de partículas con morfología globular ricas en Zn en una matriz rica en Sn será más probable de obtener. Por lo que las propiedades mecánicas de este tipo de aleación serán óptimas.

La presencia de partículas con morfología de aguja ricas en Zn es perjudicial para el esfuerzo último de la aleación, su aparición es inevitable, de tal manera que estas siempre tendrán presencia en la microestructura, siendo que la cantidad de ellas debe ser mínima en comparación con las de morfología globular [34].

Si bien se ha mencionado que las aleaciones binarias Sn-Zn poseen propiedades mecánicas bastante buenas, el Zn de estas aleaciones tiende fácilmente a oxidarse en el estado fundido y formar escoria, lo cual hace que sea susceptible a la corrosión.

Por último, una distribución homogénea de la mezcla eutéctica, la cual ocurre para espaciamentos dendríticos más pequeños, parece contribuir al incremento de la resistencia a la tracción [31].

Mas adelante se analizará la influencia de la velocidad de enfriamiento que presenta las aleaciones en cuestión con el esparcimiento dendrítico y como este puede ser controlado y fijado en el óptimo para el beneficio de las propiedades mecánicas.

En la tabla 3.4 se hace la mención de una aleación cuya concentración se obtiene del eutéctico, de tal manera que, con un tratamiento térmico, esta aleación puede alcanzar la resistencia de una aleación eutéctica Sn-Zn que no ha sido tratada térmicamente.

Lo anterior, indica que es posible plantear aleaciones con concentraciones ligeramente diferentes a la eutéctica, esto podría ser de utilidad en aquellas situaciones en las cuales no es posible llegar ciertas concentraciones y se requieren propiedades mecánicas óptimas. Esto ha sido investigado ampliamente, de tal forma que se han fijado concentraciones y velocidades de calentamiento a las cuales aleaciones Sn-Zn, que no son eutécticas, parecen tener un mejor comportamiento al estar fundidos, una mejor humectabilidad y una microestructura más estable, esto debido a que, como fue

mencionado antes, la aparición de partículas con morfología de agujas ricas en Zn puede significar la disminución de algunas propiedades mecánicas, en el caso de aleaciones que tiene una concentración menor de Zn que la eutéctica, es evidente que la microestructura de estas presentarían menos la morfología de aguja en comparación con las de tipo eutéctico [38]. Se ha concluido que la aleación Sn-6.5Zn, posee una mejor humectabilidad que las aleaciones Sn-9Zn, esto hace que, junto con el análisis de la microestructura, la aleación Sn-6.5Zn sea más benéfica que la aleación eutéctica Sn-9Zn [38].

Por último, la consideración de la fatiga en las aleaciones binarias Sn-Zn ha sido también ampliamente investigada; estudios recientes que caracterizan los parámetros de la fatiga, han seguido un método de fatiga a bajos ciclos, que ha sido modificado (*modified low cycle fatigue method*) [32].

En estas investigaciones se ha notado que durante el ensayo de fatiga en las aleaciones binarias Sn-4.5Zn, Sn-9Zn y Sn-13.5Zn tiende a ocurrir un ablandamiento de éstas. Por lo que estos mismos estudios han concluido que las aleaciones binarias de este tipo no son buenas candidatas para sistemas sometidos a fatiga [32].

Uno de los puntos más importante en esta aleación fue el análisis de la microestructura y su relación estrecha con las propiedades mecánicas, estableciendo que las velocidades del enfriamiento son el parámetro más importante que permite controlar la microestructura y su estabilidad. A partir de la revisión de esta aleación sobresalta el hecho de que la solidificación de las aleaciones binarias para soldadura y el control de sus parámetros, es necesaria para obtener resultados óptimos.

3.1.4 Aleación Sn-Cu

Se ha mencionado que las aleaciones libres de plomo deben de presentar una serie de características para ser consideradas óptimas. La aleación eutéctica Sn-Cu es de bajo costo, lo cual la hace que crezca el interés hacia propiedades físicas que esta aleación presenta [35].

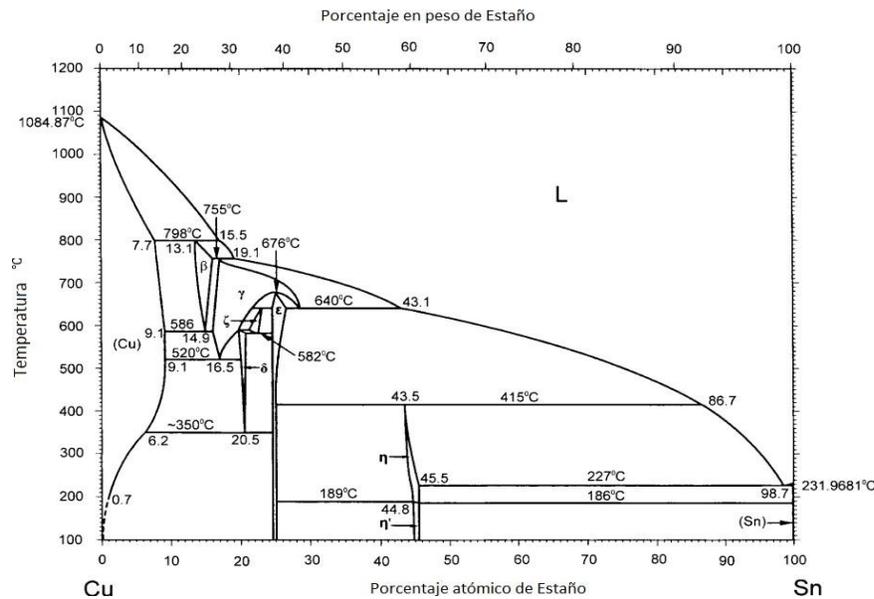


Figura 3.12. Diagrama de fase de la aleación Sn-Cu [18]

La aleación eutéctica Sn-Cu es conocida por tener propiedades mecánicas deficientes en cuanto a las que debe de tener una aleación para soldadura. Por esto, se ha optado la inclusión de un tercer elemento en la aleación o, en otros casos, con concentraciones más elevadas que la eutéctica, a su vez que se establece un control de los parámetros principales al momento de su desarrollo con el fin de mejorar las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión [39].

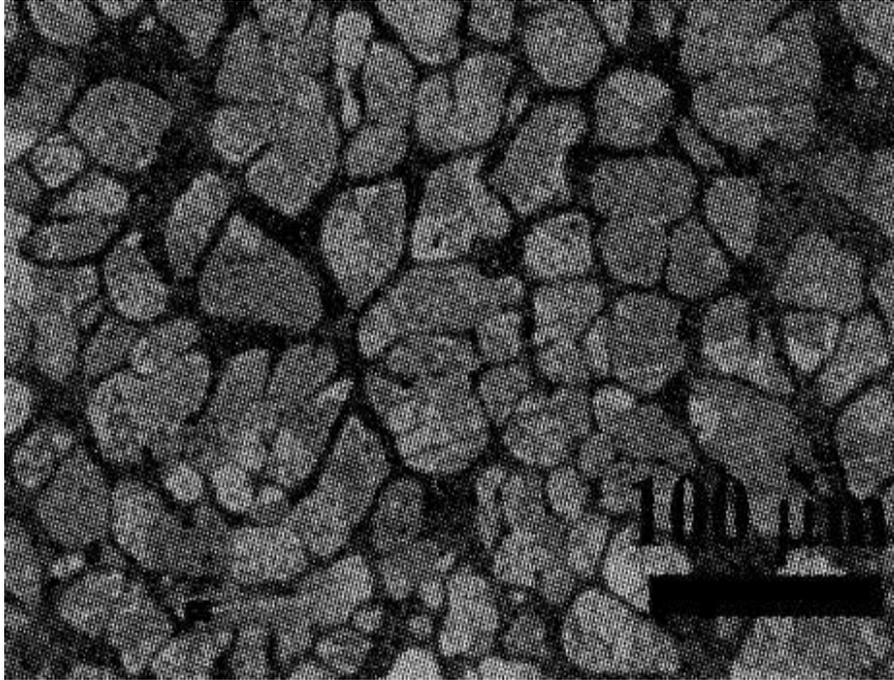


Figura 3.13. Microestructura de la aleación eutéctica Sn-Cu [39].

Se ha establecido que la microestructura de las aleaciones binarias para soldadura y las propiedades mecánicas que estas poseen están íntimamente relacionadas. En el caso de la aleación eutéctica Sn-0.7Cu, la microestructura que se observa por microscopía óptica muestra regiones blancas rodeadas de una red gris, donde las zonas de color blanco corresponden a la fase β -Sn, mientras que la red gris corresponde a la fase eutéctica β -Sn/Cu₆Sn₅ [39], como se muestra en la figura 3.13.

La fase eutéctica mostrada en la figura 3.13, las partículas de compuesto intermetálico Cu₆Sn₅ tiene una morfología de aguja. El ancho de las partículas de Cu₆Sn₅, con morfología de aguja, ha sido reportado con un tamaño menor de 1 μ m. Se ha reportado también que, al agregar un tercer elemento, como es la plata, se promueve la formación de otros intermetálicos, pero también a un engrosamiento de las partículas de Cu₆Sn₅, repercutiendo directamente en las propiedades mecánicas [39].

Es importante mencionar que esta aleación binaria tiene un interés industrial, a pesar que las propiedades mecánicas no son tan buenas en comparación con otras aleaciones binarias para soldadura blanda. Por esta razón se le han agregado otros elementos para poder compensar estas deficiencias. Bajo este argumento se han llevado a cabo investigaciones buscando, como objetivo principal, incrementar las propiedades físicas de la aleación binaria Sn-Cu. En la tabla 3.5 se muestra una comparación entre algunas de las propiedades físicas entre la aleación eutéctica Sn-Cu y otras a las que se les ha agregado un tercer elemento.

Tabla 3.5. Comparación de las propiedades físicas de la aleación eutéctica Sn-Cu con otras aleaciones [41].

Aleación	HV [MPa]	σ_y [MPa]	T_m [°C]	$\rho(x 10^{-8}\Omega \cdot m)$
Sn-0.7Cu	196.21 \pm 0.54	61.31 \pm 0.17	227.4 \pm 0.5	11.14 \pm 0.2
Sn-0.7Cu-0.5Zn	231.71 \pm 1.3	72.4 \pm 0.41	223.04 \pm 0.5	13.05 \pm 0.2
Sn-0.7Cu-0.5Bi	201.14 \pm 1.5	62.85 \pm 0.47	225.55 \pm 0.5	15.68 \pm 0.2

Donde HV es la microdureza Vickers, σ_y es el esfuerzo de cedencia, T_m es la temperatura de fusión y ρ es la resistividad eléctrica.

Si bien es bastante evidente que la aleación eutéctica Sn-Cu tienen las propiedades mecánicas más bajas y un punto de fusión alto. Respecto a su resistividad, ésta es la más baja presente en la tabla 3.5, lo cual es una característica importante, siendo que una resistividad eléctrica baja significa una mayor conductividad eléctrica.

El agregar un tercer elemento a la aleación eutéctica Sn-Cu trae consigo un aumento en las propiedades mecánicas, a lo largo de este capítulo se ha mencionado que la aleación binaria Sn-Zn es una de las mejores en cuanto a propiedades mecánicas se refieren, un tercer elemento contribuye a una disminución en la temperatura de fusión de la aleación, al igual que en el caso donde se agregó bismuto. Esto puede deberse a que el Zn y el Bi son elementos con puntos de fusión más bajos que el cobre, por lo que al ser agregados a la aleación Sn-Cu podrían repercutir sobre el punto de fusión, sin embargo, cuando se agrega Zn o Bi, aumenta la resistividad eléctrica. Por lo anterior se concluye que la aleación eutéctica Sn-Cu no es viable por sí misma.

Con fines de establecer la relación entre la velocidad de enfriamiento durante la solidificación, la morfología de la microestructura y como está afecta algunas de las propiedades físicas más importantes de la aleación Sn-Cu, se han puesto a prueba aleaciones con concentraciones mayores a la eutéctica, como es la aleación Sn-2.8wt% Cu, la cual fue investigada para establecer una relación entre la morfología obtenida, la resistencia a la corrosión y la dureza. [35].

De la misma forma, se analizó la aleación Sn-Zn, donde se estableció la relación entre la velocidad de crecimiento, la velocidad de enfriamiento y el punto de fusión. Para la aleación Sn-2.8wt% Cu, se establece que existe una macrosegregación inversa a lo largo del perfil de la fundición. Algo parecido sucede en el caso de la aleación Sn-Zn, pero la diferencia es que la mayor concentración de Cu es en el fondo de la fundición. Con lo anterior dicho es evidente que la microestructura varía dependiendo de la posición en la fundición. Bajo la premisa de que esta morfología cambia dependiendo de la posición y del espacio entre las ramificaciones de ésta, es posible establecer una relación entre el espaciado con la velocidad de crecimiento (V_L) y la velocidad de enfriamiento (dT/dt), como se muestra en las figuras 3.14 y 3.15.

Tomando en cuenta que la velocidad de enfriamiento puede ser mayor en el fondo de la fundición, esto depende de las condiciones a las cuales se les someta, específicamente en un enfriamiento unidireccional, donde la microestructura, en el caso de la aleación Sn-2.8wt% Cu, se caracterizará por ser más fina en las zonas más cercanas al fondo de la fundición y más gruesa conforme la distancia se incrementa. Es importante mencionar que cuando se habla de grosor en la microestructura, se habla del grosor de las partículas Cu_6Sn_5 o de espaciado entre las ramificaciones mencionadas anteriormente [35].

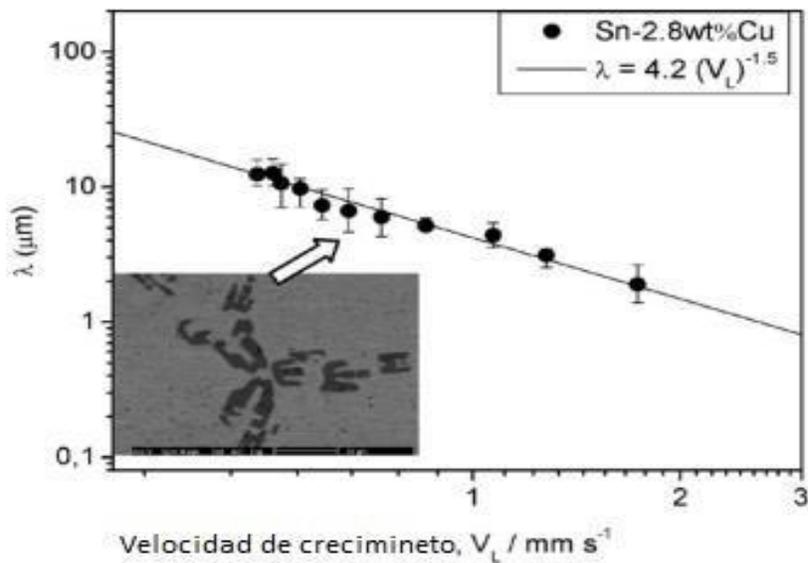


Figura 3.14. Relación entre el espaciamento entre las ramificaciones (λ) de la microestructura y la velocidad de crecimiento [35].

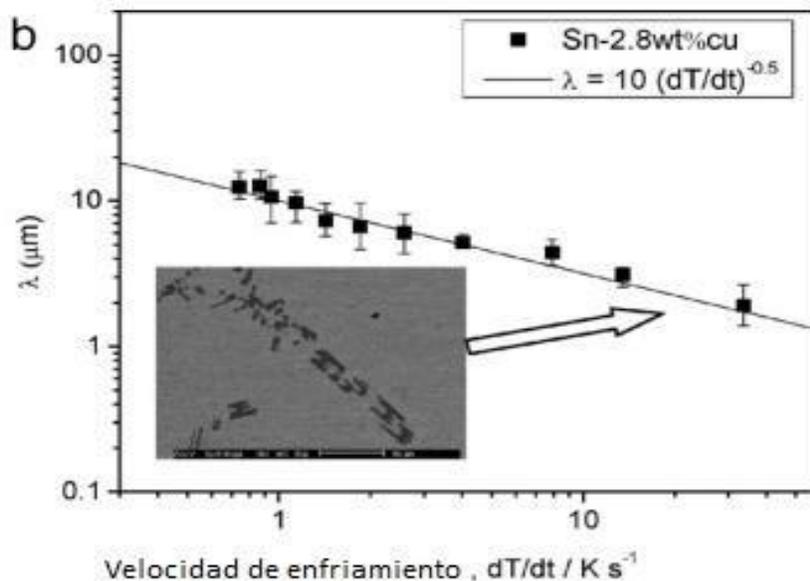


Figura 3.15. Relación entre el espaciamento entre las ramificaciones de la microestructura (λ) y la velocidad de enfriamiento [35].

Si bien se ha explicado y descrito la morfología de la microestructura de la aleación eutéctica Sn-Cu, para la aleación Sn-2.8wt% Cu se ha observado una matriz rica en estaño y partículas intermetálicas Cu_6Sn_5 distribuidas de manera aleatoria en la matriz. En la figura 3.16 se muestran tres diferentes vistas de la microestructura tomadas de alturas diferentes de la fundición.

Las regiones iluminadas son áreas ricas en estaño, mientras que las regiones oscuras están formadas por partículas intermetálicas, las cuales poseen una morfología parecida a una letra H [35].

Si bien la morfología de la aleación Sn-2.8wt% Cu es distinta a la presentada en la aleación eutéctica Sn-Cu (figura 3.13), parámetros como el grosor de las partículas intermetálicas Cu_6Sn_5 en la misma y el espaciamiento entre las ramificaciones (λ), también mencionados para la aleación eutéctica Sn-0.7wt% Cu, repercuten directamente en las propiedades físicas de ambas aleaciones. Es claro que es importante controlar la morfología de la microestructura. Siendo que se ha reportado que la aleación Sn-2.8wt% Cu aumenta su dureza cuando esta posee una microestructura más fina. Sin embargo, un espaciamiento entre las ramificaciones muy fino ($\pm 3\mu\text{m}$), el cual puede ser conseguido a altas velocidades de enfriamiento durante la solidificación, está asociado a un deterioro en la resistencia a la corrosión de la aleación, mientras que, por el contrario, un espaciamiento más grueso ($\pm 10\mu\text{m}$), conseguido a bajas velocidades de enfriamiento, proporciona una mayor resistencia a la corrosión [35].

Para el caso de la humectabilidad de la aleación eutéctica Sn-0.7Cu, se reportaron ángulos de contacto de entre 19° a 30° , estos valores fueron obtenidos usando el flujo RMA y el flujo RA. De acuerdo con los autores de las investigaciones, los valores grandes para ángulos de contacto pueden ser debidos al incremento de la tensión interfacial soldadura-vapor causada por la ausencia de plomo [36].

Es importante mencionar que la aleación Sn-Cu, por sí misma parece ser una mala opción al momento de requerir propiedades mecánicas altas, aunque, en otros casos, esta puede llegar a ser una buena opción por sus propiedades térmicas y eléctricas, así como su resistencia a la corrosión, la cual, depende de la concentración de la aleación y de otros parámetros como la velocidad de enfriamiento y la velocidad de crecimiento.

De nueva cuenta es evidente que la solidificación y los parámetros que controlan la misma, son de suma importancia para controlar de las propiedades físicas de la aleación para soldadura Sn-Cu.

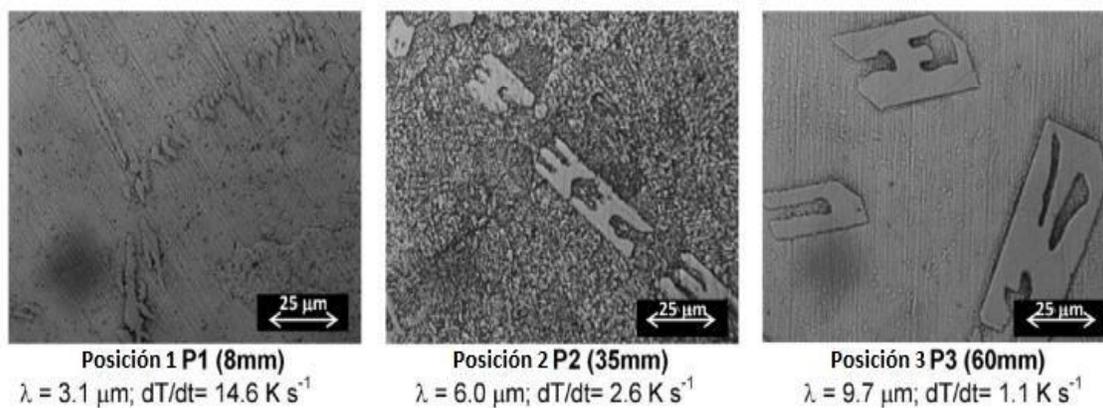


Figura 3.16. Variación de la microestructura con la diferencia de alturas en la fundición medidas desde el fondo de la misma [35].

3.1.5 Aleación Sn-In

Se ha mencionado con anterioridad que la aleación eutéctica 52In-48Sn posee un punto de fusión muy bajo, en comparación con la aleación eutéctica Sn-Pb, además de que posee una buena unión sobre sustratos de níquel, cobre y oro [19].

En la figura 3.17 se muestra el diagrama de fase de la aleación Sn-In, donde es posible observar que el punto de fusión de la aleación eutéctica 52In-48Sn se encuentra en 118°C. Las fases de equilibrio terminan en soluciones sólidas de In y Sn, dos fases intermedias β y γ , y la eutéctica en medio de las dos fases anteriores. Las fases intermedias son mayormente similares a soluciones sólidas, en lugar de compuestos intermetálicos. Estas fases intermedias están altamente desordenadas y tienen un alto grado de solubilidad. Se ha reportado también que las propiedades mecánicas de estas fases intermedias corresponden al comportamiento de soluciones sólidas, en lugar de compuestos intermetálicos [19].

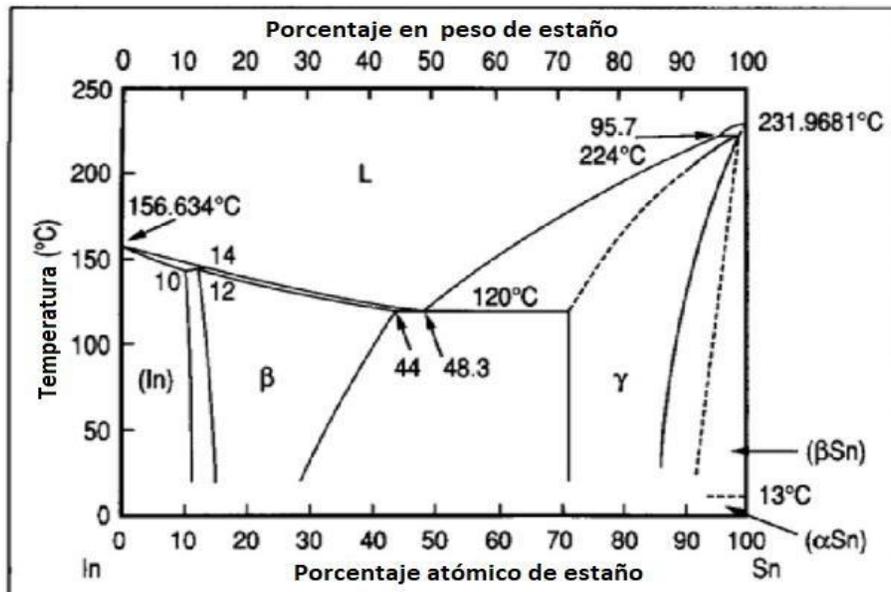


Figura 3.17. Diagrama de fase de la aleación Sn-In [19].

La microestructura que se ha registrado para aleaciones Sn-In cerca de la composición eutéctica, como lo es la aleación Sn50-In50, muestra una morfología eutéctica parcialmente laminar y parcialmente irregular. Mediante difracción de rayos X se ha determinado que están compuestos de una fase rica en Sn, otra fase rica en In y compuestos intermetálicos In_3Sn [19].

Atendiendo a las características mencionadas que deben cumplir las aleaciones para soldadura, para el análisis de las propiedades mecánicas de Sn-In es importante mencionar que la aleación eutéctica, presentan propiedades físicas de importancia para ser una aleación para soldadura considerada adecuada.

La tabla 3.6 establece los diferentes puntos de fusión registrados para aleaciones Sn-In.

Tabla 3.6. Diferentes puntos de fusión registrados para aleaciones Sn-In [44].

Aleación	Temperatura de fusión [°C]
In-12.5Sn	143.5
In-30Sn	129.2
In-35Sn	126.7
In-50Sn	119.3
In-60Sn	119.2
In-80Sn	194.9

De las aleaciones que aparecen en la tabla 3.6 la de mayor interés es la aleación In-50Sn. Cabe señalar que las aleaciones de tipo hipoeutéctico, además de que se ha observado que la solidificación de soluciones sólidas es rica en In, ocurre la formación y solidificación de β -In₃Sn. En el caso de la aleación eutéctica y las más cercanas a esta concentración, tal como lo es la aleación In-50Sn, solo la reacción eutéctica se hace presente.

Por último, para el caso de las aleaciones de tipo hipereutéctico, se ha registrado la formación de la fase primaria γ -InSn₄ seguida de la formación de una gran fracción de las fases β -In₃Sn + γ -InSn₄ eutéctico. De estos elementos comunes producto de la solidificación en las aleaciones Sn-In, es posible relacionarles con las características físicas de cada una. En primera instancia, es conveniente mencionar las propiedades mecánicas de la aleación eutéctica Sn-In, estas se muestran en la tabla 3.7.

Tabla 3.7. Propiedades mecánicas de la aleación eutéctica Sn-In [44].

Aleación	Esfuerzo último [MPa]	Elongación [%]
In-48Sn	13	34
In-48Sn	10.5	32

Se ha establecido que la variación en el contenido del indio en estas aleaciones tiene una repercusión en las propiedades mecánicas, siendo que se ha observado un incremento en el esfuerzo último con la disminución del contenido de In, mientras que, al aumentar el contenido de Sn en la aleación existen variaciones en la elongación, estas variaciones indican que la ductilidad se ve beneficiada por la presencia de la fase β -In₃Sn. Por último, la variación de la dureza respecto a cantidad de Sn en la aleación, estableciendo que la dureza se incrementa al aumentar la concentración de Sn [44]. Las propiedades mencionadas anteriormente, se resumen en la tabla 3.8.

Tabla 3.8. Propiedades mecánicas de diferentes aleaciones Sn-In [44].

Aleación	Esfuerzo último [MPa]	Elongación [%]	Dureza HV [MPa]
In-12.5Sn	4.2±0.2	43.8±13.5	1.95±0.04
In-30Sn	4.7±0.1	39.8±1.2	2.68±0.17
In-35Sn	12.4 ±0.3	45.6±6.1	2.98 ± 0.07
In-50Sn	15.3±0.7	37.8±7.7	4.27 ± 0.37
In-60Sn	17.3 ±0.2	46.2±12.6	7.49 ± 0.29
In-80Sn	36.1 ±0.8	17.5±2.1	11.43±0.34

Se ha observado que el esfuerzo último mantiene una estrecha relación con la cantidad de la fase γ en la microestructura. La relación con las diferentes fases presentes, que la fase $\gamma - \text{InSn}_4$ es relativamente más dura y menos dúctil, mientras que la fase $\beta - \text{In}_3\text{Sn}$ es más suave y excepcionalmente más dúctil [44].

El análisis de la microestructura de las aleaciones presentadas en las tablas 3.7 y 3.8 establece que, para In-12.5Sn muestra un fondo con partículas dispersas a lo largo de toda la matriz, las cuales probablemente sean puramente de In. La fase γ está presente en la microestructura cuando el contenido de Sn se incrementa a 30 wt%, la fracción de volumen y el tamaño de grano de la fase γ se incrementan de manera proporcional con el aumento de la cantidad de Sn. En comparación con la microestructura eutéctica laminar obtenida en otras aleaciones, cabe señalar que se ha reportado una morfología irregular con granos en forma de isla para las aleaciones In-30Sn, In-35Sn, In-40Sn y In-50Sn. La fase dominante en la microestructura se obtiene cuando el contenido de Sn alcanza el 60 wt% y es la fase γ y algunas pequeñas aéreas de $\beta - \text{In}_3\text{Sn}$ son visibles. Las imágenes para las aleaciones mencionadas se muestran en la figura 3.18, 3.19 y 3.20.

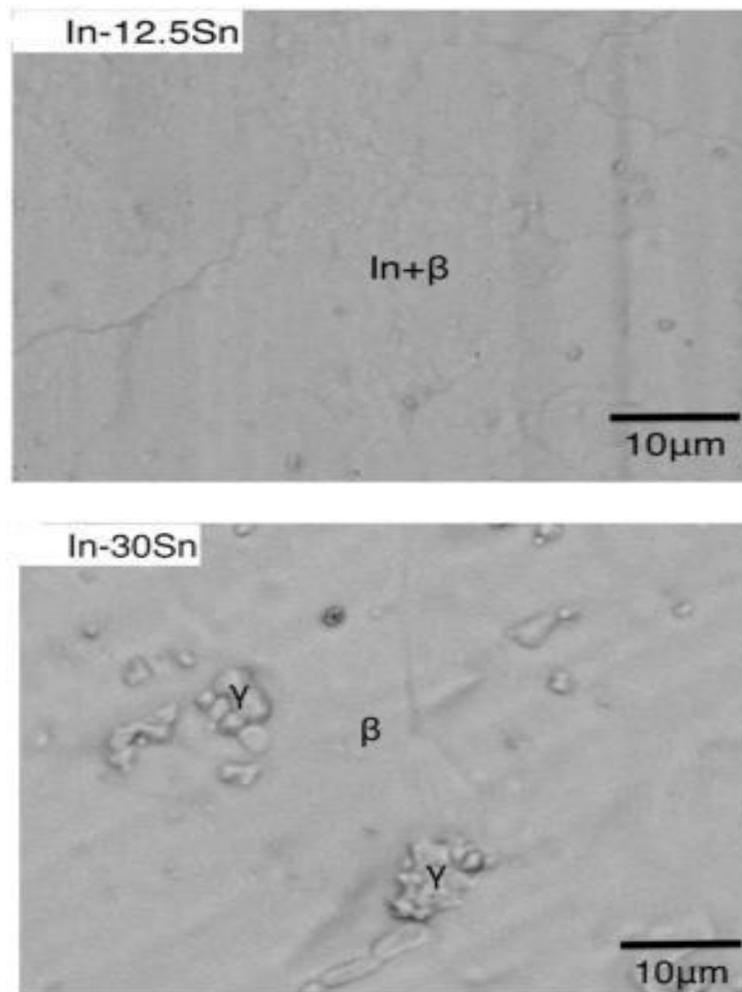


Figura 3.18. Microestructuras de las aleaciones In-12.5Sn y In-30Sn [44].

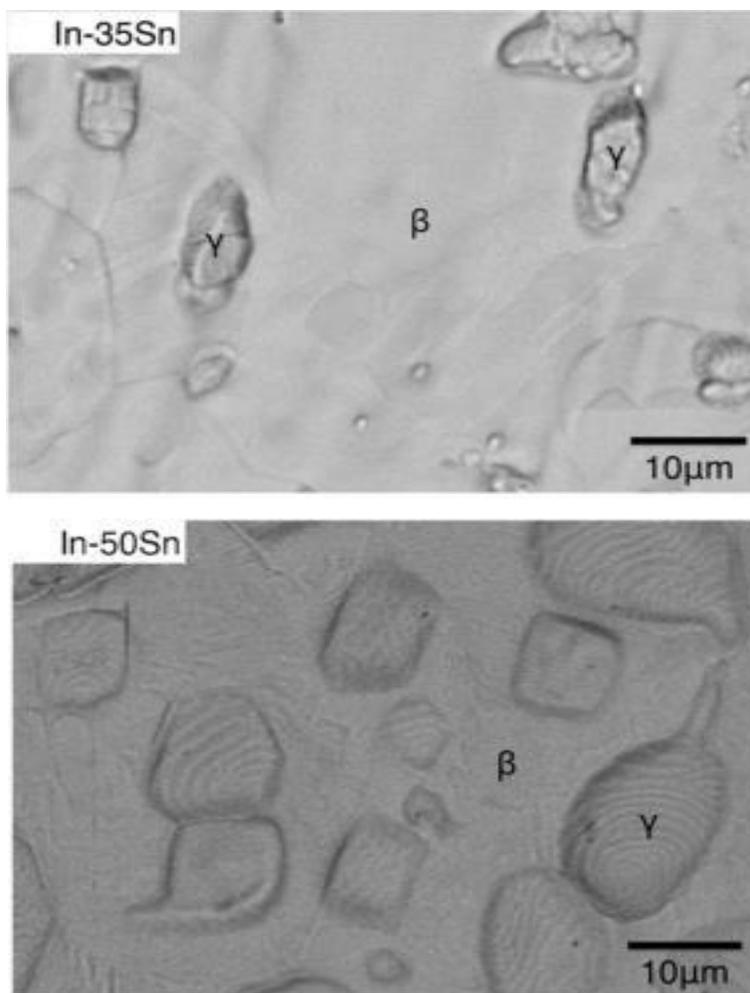


Figura 3.19. Microestructuras de las aleaciones In-35Sn y In-50Sn [44].

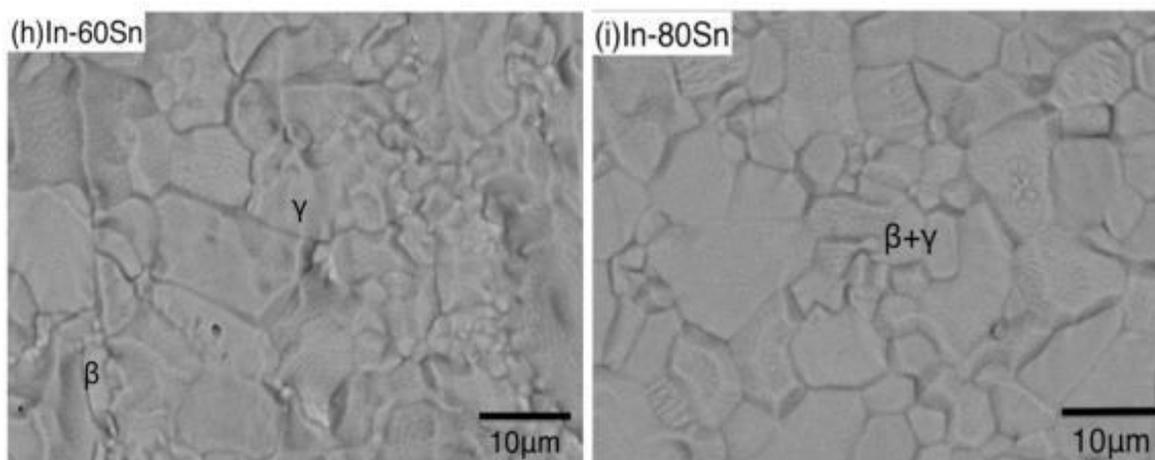


Figura 3.20. Microestructuras de las aleaciones In-60Sn y In-80Sn [44].

Se ha mencionado que la humectabilidad de las aleaciones binarias como Sn-Zn y Sn-Bi son bastante deficientes, esto es debido a las características físicas que estas poseen por sí mismas. En el caso de la aleación eutéctica Sn-In, el ángulo de humectabilidad se ha reportado en la tabla 3.2, siendo que su valor es de 28.13° , con una desviación estándar de 1.72° . A pesar de ser un ángulo bajo, este es opacado por otros obtenidos para aleaciones ternarias. Por lo anterior se puede decir que la humectabilidad de la aleación eutéctica Sn-In no es su mejor cualidad [30].

Otro parámetro importante de las aleaciones para soldadura es la resistencia a la fatiga térmica. Para la aleación eutéctica Sn-In ésta es muy baja en comparación con la aleación eutéctica Sn-Bi y la aleación 40Sn- 10In-20Pb según lo reportado en la literatura [45].

Si bien existen numerosas aplicaciones para aleaciones con bajo punto de fusión, como lo es el satisfacer las tendencias de los avances computacionales, siendo que muchos de los componentes pueden sufrir deformación durante el proceso de soldadura, las características físicas propias de las aleaciones binarias Sn-In parecen ser insuficientes en algunas situaciones. Por esto se ha optado por la adición de un tercer elemento, el cual, como en las demás aleaciones mencionadas, tiene como objetivo incrementar alguna de las propiedades físicas deficientes.

3.1.6 Aleación Sn-Ag

La aleación eutéctica Sn-3.5Ag ha extendido su uso debido a las propiedades mecánicas que posee y a su buena humectabilidad sobre el cobre [47]. En la figura 3.21 se muestra el diagrama de fase de la aleación Sn-Ag.

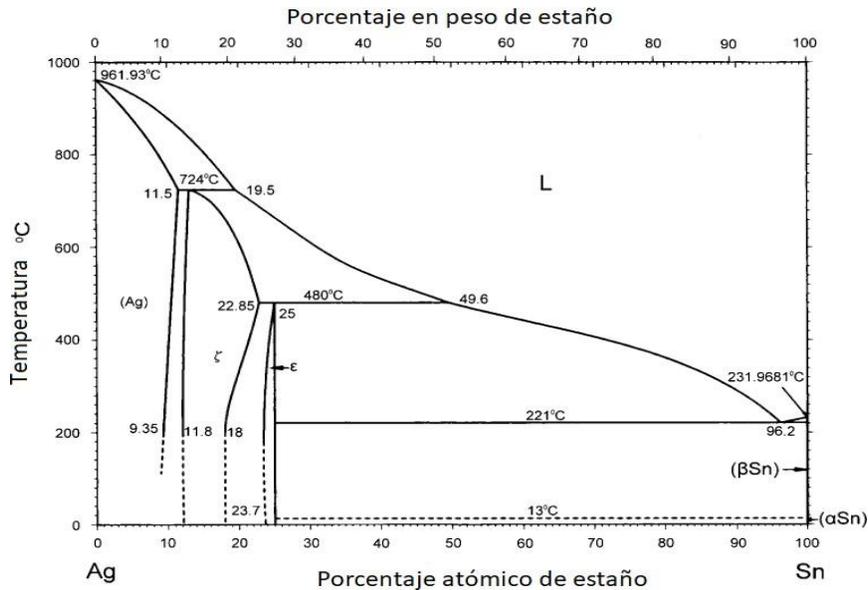


Figura 3.21. Diagrama de fase de la aleación Sn-Ag [18].

La microestructura de la aleación Sn-Ag consiste en una fase primaria β -Sn y una mezcla eutéctica de Sn-Ag, la cual se muestra en la figura 3.22. En la microestructura también son visibles compuestos intermetálicos de tipo hipoeutéctico con morfología de hojuelas de Ag_3Sn . Estas variaciones se pueden explicar por el proceso de solidificación desarrollado, ya que en él se lleva a cabo la nucleación y crecimiento de los cristales Ag_3Sn , esto ocurre antes de que la reacción eutéctica comience.

La soldadura Sn-Ag del tipo hipoeutéctico, la fase β -Sn requiere de mayores subenfriamientos, teniendo como consecuencia un incremento en la cantidad de intermetálicos Ag_3Sn [46].

A lo largo de este capítulo se ha mencionado la relación de la microestructura con la solidificación direccional, tratándose que esta ocurre de abajo hacia arriba, también se han establecido relaciones entre la distancia desde el fondo de la fundición con la variación de la microestructura de ésta. Para el caso de la aleación Sn-3.5 wt% Ag, las velocidades de enfriamiento son más altas y se reportan en el fondo de la fundición, se ha concluido que existe una relación proporcional entre el incremento de la distancia del fondo de la fundición hasta la parte superior de ella con la disminución de la velocidad de enfriamiento, esto debido al incremento de la resistencia térmica de la capa solidificada con la distancia desde el fondo de la fundición [37].

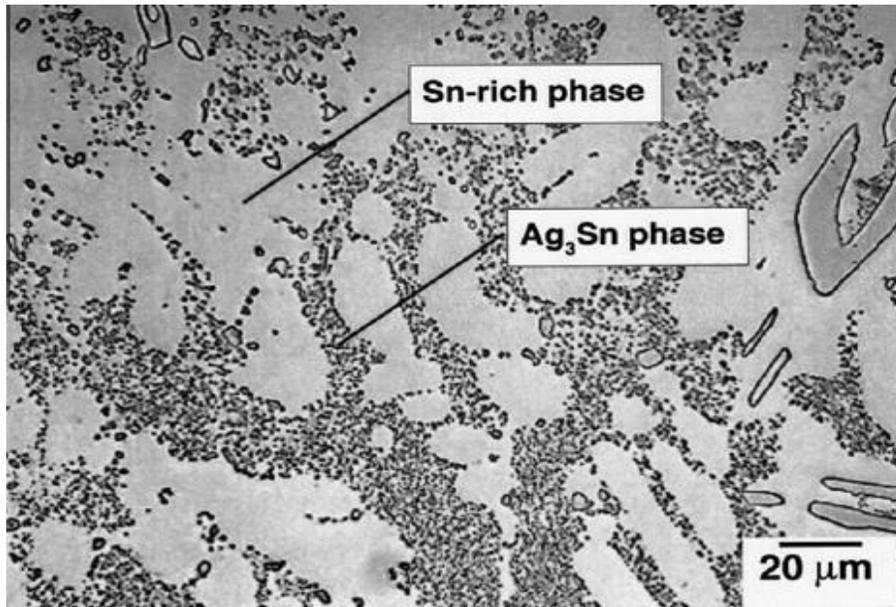


Figura 3.22. Microestructura de la aleación Sn- 3.5 wt% Ag [46].

Esta diferencia se traduce en la microestructura con espaciamentos dendríticos más pequeños en el fondo de la fundición, y espaciamentos más grandes conforme la distancia del fondo de la fundición hacia la parte superior aumenta. Tal como se hizo mención para aleaciones anteriores, la velocidad de crecimiento es un parámetro que se encuentra íntimamente relacionado con el espaciamento dendrítico secundario, de esta manera se establece una relación lineal entre los dos, de esta manera se obtiene una gráfica como la mostrada en la figura 44 [37].

Con la consideración de la posición en la fundición es que se obtendrá un tipo distinto de microestructura, de esta manera se establece las relaciones entre la velocidad de crecimiento, la velocidad de enfriamiento y el espaciamento dendrítico secundario. Se ha mencionado que en fondo de la función la velocidad de enfriamiento es más alta, esto aunado a que en el fondo de ha reportado que el espacio dendrítico secundario es más pequeño, lo cual significa una distribución homogénea de fases secundarias y mezcla eutéctica. Esto contribuye al incremento del esfuerzo de cedencia. De esta manera es posible afirmar que una microestructura más estable puede obtenerse en el fondo de la fundición, esto debido a que se ha afirmado que en esta zona la velocidad de enfriamiento es mayor, los espaciamentos dendríticos secundarios son mínimos y por lo tanto la velocidad de crecimiento es alta [37].

En la tabla 3.9 se muestran las propiedades mecánicas de la aleación Sn-3.5wt% Ag, donde se presentan variaciones dependiendo de la posición.

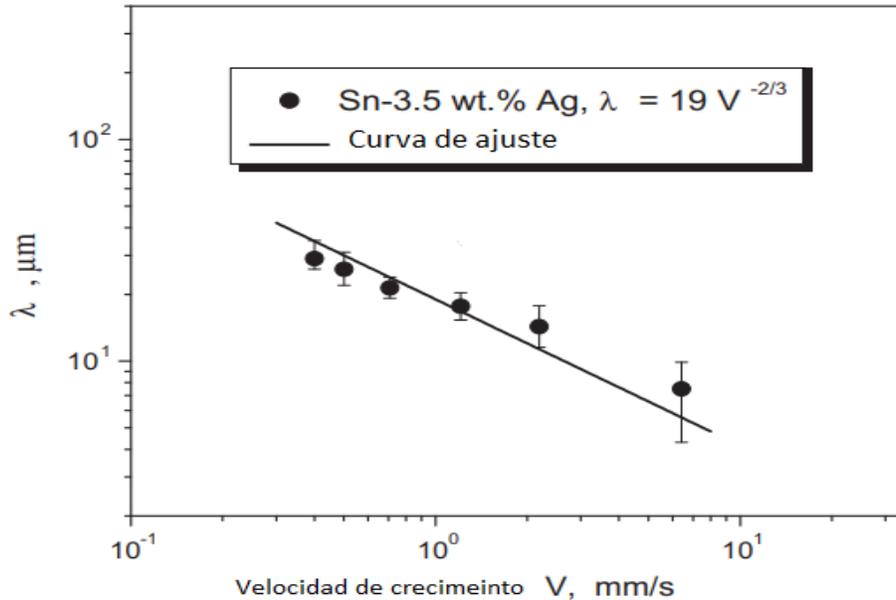


Figura 3.23. Relación entre el espaciamiento dendrítico secundario (λ) y la velocidad de crecimiento de la aleación Sn- 3.5 wt% Ag [37].

Tabla 3.9. Propiedades mecánicas de la aleación Sn- 3.5 wt% Ag con variaciones debidas a la posición [37].

Posición en la aleación Sn-3.5 wt% Ag [mm]	Esfuerzo último σ_u [MPa]	Esfuerzo cedencia σ_y [MPa]	Elongación [%]
7	34 (± 0.8)	28 (± 0.5)	26 (± 3)
24	29 (± 1.0)	22 (± 1.0)	20 (± 3)
42	30 (± 1.2)	22 (± 1.0)	22 (± 2)
60	31 (± 1.5)	22 (± 1.0)	22 (± 2)
80	32 (± 0.5)	23 (± 0.5)	36 (± 2)

La obtención de una microestructura que aporte las mejores propiedades mecánicas está totalmente relacionada con la posición en la fundición, tal como se muestra en la tabla 3.9. De nueva cuenta se recalca el hecho de que los parámetros de solidificación son contundentes en la manufactura de aleaciones para soldadura, sin embargo, el alto punto de fusión de la aleación Sn-3.5Ag, el cual es de 221°C, y su relativa buena humectabilidad comparada con otras aleaciones ya mencionadas, hace que por sí misma esta aleación binaria sea una gran candidata para que se le agregue otros elementos, para mejorar las propiedades ya mencionadas.

La humectabilidad en aleaciones binarias ha sido un tema recurrente en esta sección, si bien se ha mencionado que varias aleaciones binarias poseen una buena humectabilidad sobre el cobre, la mejora de esta propiedad siempre se busca. Estudios respecto a la mejora de la humectabilidad de la aleación Sn-3.5Ag han mostrado que la adición de cobre mejora en gran medida esta propiedad. A su vez, se ha establecido que la adición de tierras raras, como lo es el Lantano (La) y el Cerio (Ce), pueden mejorar en gran medida la humectabilidad de la aleación Sn-3.5Ag, así como también se la mejora de algunas de las propiedades mecánicas importantes.

Se han realizado pruebas para poder determinar el ángulo de contacto y la fuerza humectante de la aleación Sn-3.5Ag sobre sustrato de cobre, esto con el fin de realizar una comparativa entre la aleación Sn-3.5Ag, Sn-40Pb, Sn-Ag-0.25RE y, Sn-Ag-0.5RE, siendo que a las últimas dos aleaciones se les ha agregado una mezcla de tierras raras de Ce y La.

Las pruebas de humectabilidad de las aleaciones antes mencionadas fueron realizadas a 250 y 235°C para Sn-Ag-RE y Sn-Pb respectivamente, y se reportan en la figura 45.

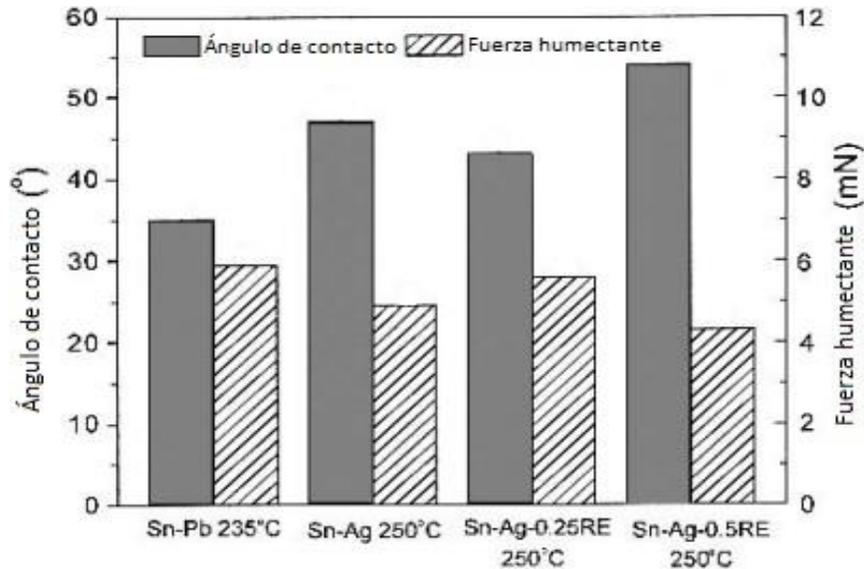


Figura 3.24. Comparativa entre los ángulos de contacto y las fuerzas humectantes de diferentes aleaciones [47].

Si bien es evidente que un ángulo de contacto pequeño es signo de una buena humectabilidad, la figura 45 demuestra que al agregar una cantidad de 0.25% de RE (del inglés *Rare Earth*) a la aleación binaria Sn- 3.5Ag, el ángulo de contacto y la fuerza humectante de la aleación mejoran, mientras que al agregar una cantidad mayor de RE disminuye la fuerza humectante y se incrementa el ángulo de contacto, lo cual no es viable [47].

Por último, se ha determinado que las aleaciones Sn-Ag (Sn-3.5Ag y Sn-5Ag) muestran una mejor resistencia a la fatiga térmica que la aleación eutéctica Sn-Pb. Cabe señalar que la falla en la aleación eutéctica Sn-Pb debida a la fatiga térmica, es originada por el engrosamiento microestructural localizado, el cual no sucede en las aleaciones Sn-Ag [45].

Hasta este momento se han revisado las aleaciones Sn-Cu y Sn-Ag, se han establecido las características físicas más importantes de estas y en ambos casos, la adición de un tercer elemento sería necesario para completar las propiedades físicas de estas.

3.1.7 Aleación Sn-Sb

Si bien se ha mencionado que las aleaciones de tipo eutéctico son las de mayor interés cuando se habla de aleaciones para soldadura, se ha reportado en varias ocasiones a lo largo de este capítulo que la aleación eutéctica a veces no es la mejor opción, esto dependiendo de la aplicación para la cual se esté diseñando dicha aleación. El diagrama de fase de la aleación Sn-Sb se muestra en la figura 3.25

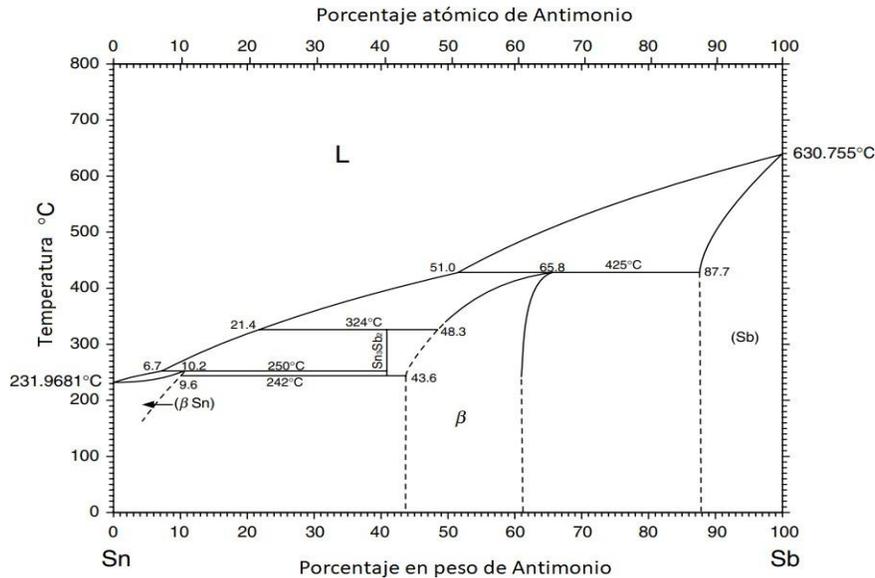


Figura 3.25. Diagrama de fase de la aleación Sn-Sb [18].

En caso de la aleación binaria Sn-Sb, se ha tenido un particular interés en la aleación Sn-5wt%Sb, siendo que esta es candidata para ser sustituto de aleaciones con alto contenido de Pb, como lo es la aleación Sn-95wt%Pb y Sn-90wt%Pb [18].

Las aleaciones con un alto contenido de plomo son utilizadas en aplicaciones en las cuales las condiciones de trabajo exigen un alto punto de fusión. El punto de fusión de la aleación para soldadura Sn-5Sb se ha registrado en 245°C [48]. Es posible realizar un análisis de la microestructura de la aleación Sn-5Sb, de tal manera que, como en caso de las aleaciones binarias mencionadas, se encuentre una relación entre la misma y las propiedades mecánicas de la aleación en cuestión.

En las aleaciones de tipo Sn-Pb, presentan una microestructura laminar y una laminar degenerada. En el caso de las aleaciones con un alto contenido de Sb, presentan una dispersión de partículas intermetálicas, tales como SbSn, las cuales se precipitan y se distribuyen dentro de la matriz [48]. De manera más específica, es posible reconocer lo anteriormente mencionado en la figura 3.26, donde se muestran los precipitados de SbSn dispersos dentro de la matriz β -Sn [48].

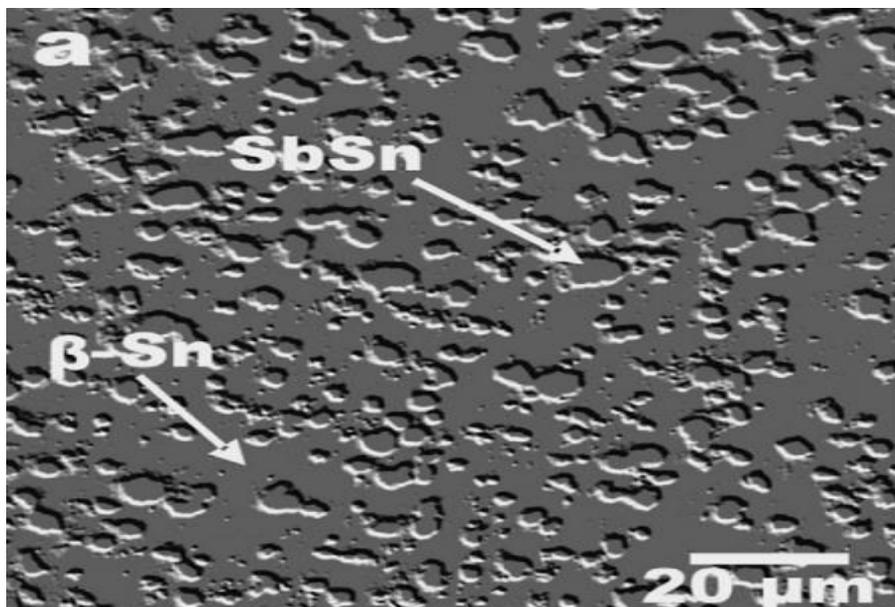


Figura 3.26. Microestructura de la aleación para soldadura Sn-5Sb [48].

Los precipitados intermetálicos SbSn presentes en la microestructura de la aleación Sn-5Sb, proveen de un refuerzo compuesto significativo que reduce la velocidad de fluencia a temperaturas inferiores de 100°C. Una de las maneras de mejorar el rendimiento de la soldadura es introducir una segunda fase de partículas. Estas pueden evitar el engrosamiento de la microestructura de la soldadura e inhibir el crecimiento de grano [48].

Las propiedades mecánicas y eléctricas de la aleación Sn-5Sb han sido reportadas y comparadas en diferentes investigaciones con los resultados obtenidos para la misma aleación, pero sometida a un recocido a diferentes temperaturas [50]. Los resultados de estas comparativas y los detalles de cada una de las aleaciones resultantes se muestran en la figura 3.27 y en la tabla 3.10.

Tabla 3.10. Propiedades físicas de la aleación Sn-5Sb con y sin tratamiento térmico [50].

Aleación	Esfuerzo de cedencia [MPa]	HV [MPa]	Resistividad eléctrica [$\mu\Omega\text{cm}$]
Sn-5wt. %Sb	43	12.9	15.3
Sn-5wt. %Sb – Recocida a 393 K	49	14.7	16.2
Sn-5wt. %Sb – Recocida a 473 K	63.7	19.1	17

En la tabla 3.10, registra a la aleación Sn-5Sb recocida, se observa que se incrementan las propiedades mecánicas en general, sumando que el tratamiento térmico beneficia la resistencia a la fluencia. Cabe destacar que, la aleación sin tratamiento térmico presenta una baja resistencia a la fluencia, esto puede deberse a la deformación en la red cristalina generada en el trabajo en frío sometida durante su manufactura [50].

Otro hecho visible, es el incremento de la resistividad eléctrica, la cual se condiciona por el tratamiento térmico [50].

La aleación Sn-5wt%Sb, presenta altas propiedades mecánicas, sin embargo, es de gran importancia mencionar que la aleación, Sn-5.5wt%Sb, ha reportado que posee una buena resistencia mecánica y buena resistencia a la fluencia [49]. Con la finalidad de establecer la relación que existe entre las propiedades mecánicas y la morfología de la microestructura, de Sn-5.5wt%Sb se establece lo siguiente. En primera instancia la manufactura de esta soldadura se realizó por fundición y se promueve la solidificación direccional desde el fondo de la fundición hacia su punto más alto. Para ello la colocación de termopares en la fundición es un factor importante para establecer el perfil de temperaturas dependientes del tiempo. La información recabada se utiliza para establecer graficas de posición de la intercara metal-molde en función del tiempo. Posteriormente, con la ayuda de una técnica numérica, se ajusta a una función matemática de potencia de la forma $P(t) = at^b$ ($a; b$ son constantes), en la gráfica la derivada de esta función con respecto al tiempo establece los valores de la velocidad de crecimiento, tal como se observa en la figura 3.28.

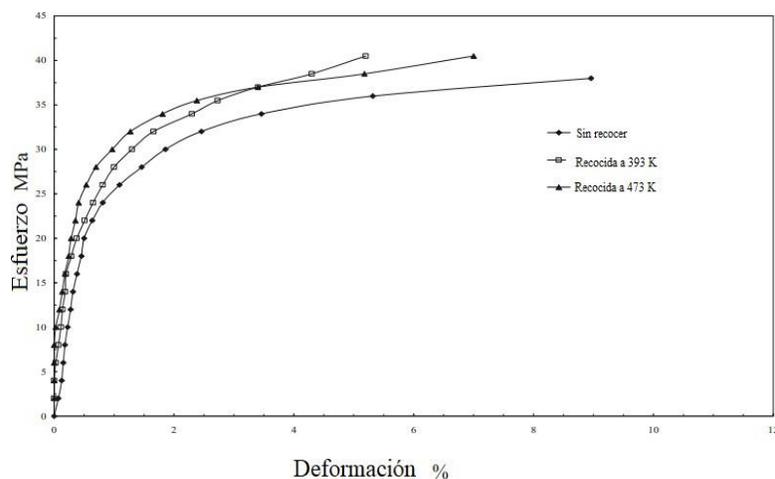


Figura 3.27. Curva esfuerzo-deformación de la aleación Sn-5Sb con y sin tratamiento térmico [50].

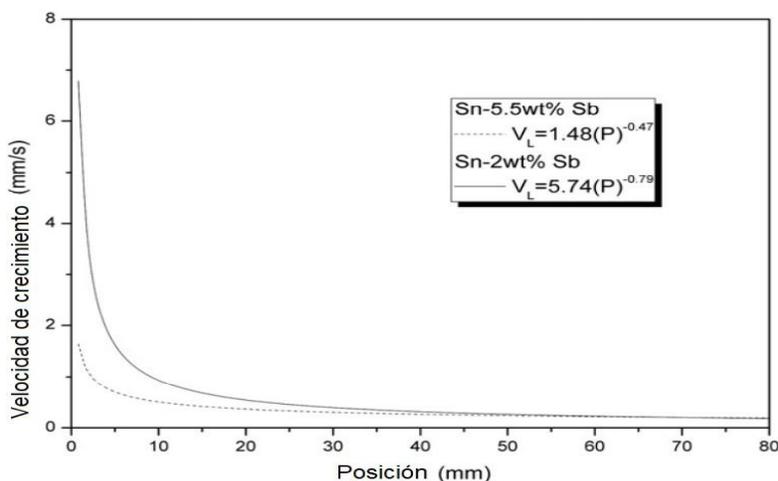


Figura 3.28. Velocidad de crecimiento, V_L , como función de la posición (P) medida desde el fondo de la fundición [51].

La determinación de la velocidad de enfriamiento (\dot{T}) a lo largo de las diferentes longitudes de la fundición fue posible por los datos recabados por los termopares en cada una de las posiciones correspondientes en la fundición.

Tal como se ha mencionado para otras aleaciones para soldadura, la microestructura de la aleación es uno de los puntos más importantes de la misma, el cual se relaciona directamente con la posición en la fundición durante la manufactura. En la figura 3.29 se muestra algunas microestructuras transversales y longitudinales de la aleación Sn-5.5wt%Sb obtenidos a diferentes longitudes de la fundición. La presencia de una matriz rica en estaño (Sn- β) y partículas intermetálicas de estaño y antimonio prevalecen en el caso de las dos aleaciones mostradas en la figura 3.29 [51].

La microestructura que se muestra en las zonas más cercanas al fondo de la fundición se aprecia una matriz con una morfología celular seguida de una transición a una morfología dendrítica, caracterizando una inesperada transición inversa dendrítica/celular. La teoría menciona que las transiciones de una morfología a otra en la microestructura están relacionadas con la velocidad de crecimiento, siendo que a altas velocidades de crecimiento se dan transiciones del tipo celular/dendrítica. En el caso de las transiciones inversas, se ha reportado que estas suceden por el incremento adicional en la velocidad de crecimiento, esto hace que se presenten transiciones inversas del tipo celular/dendrítica [51].

Para este caso en específico, la reacción inversa que se presenta en las zonas más cercanas al fondo de la fundición con las altas velocidades de crecimientos, las cuales son apreciadas en la figura 3.29. Es posible establecer los rangos de velocidad de crecimiento y enfriamiento a los cuales la transición inversa se hace presente.

La importancia de la microestructura para soldadura recae en la relación que existe entre el espaciamiento celular (λ_c) y el espaciamiento dendrítico primario (λ_1) con la velocidad de enfriamiento y de crecimiento, además de que, existe un espaciamiento óptimo para la obtención de buenas propiedades mecánicas.

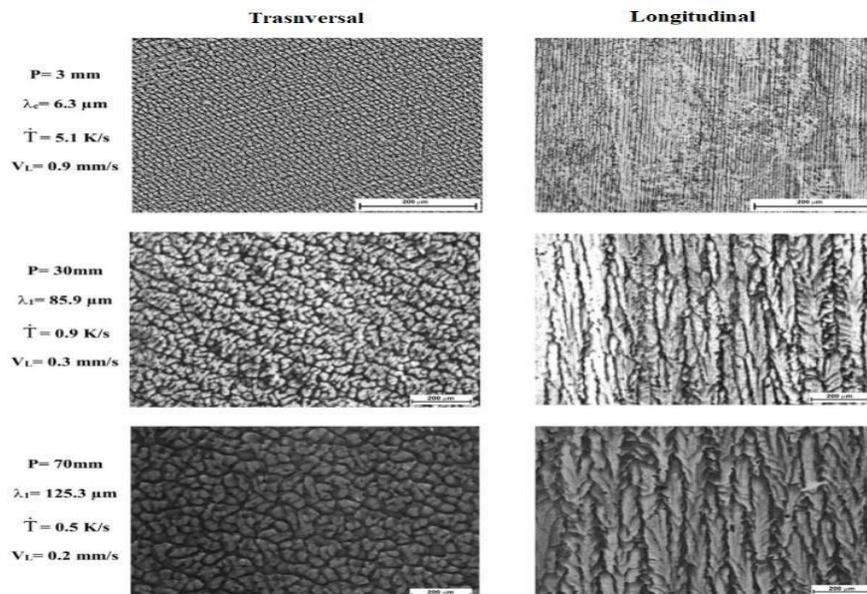


Figura 3.29. Microestructura de la aleación Sn-5.5wt%Sb, considerada a diferentes posiciones de la fundición [51].

El incremento del contenido de soluto presente en la aleación está asociado con la disminución del espaciado celular. La mayoría de los procesos de solidificación a nivel industrial ocurren bajo un régimen de estado estacionario, donde el gradiente de temperatura y la velocidad de crecimiento no puede ser controlada y varía libremente con el tiempo. Correlaciones entre la λ_1 , λ_C han sido establecidas, estas son mostradas en la figura 3.30 y 3.31, la cuales son caracterizadas por las leyes de potencia 0.55 y 1.1, las cuales ha sido aplicadas en la literatura para cierto número de aleaciones. Los estudios experimentales han demostrado que la relación entre la microestructura y las propiedades mecánicas de la aleación puede ser representadas mediante las fórmulas de Hall-Petch, las cuales dependen de los espaciados de las interfaces celular, dendrítica y eutéctica [51].

Para el caso del presente estudio citado, se observó que un espaciado celular más fino trae consigo la mejora de la elongación, del esfuerzo último y del esfuerzo de cedencia, un efecto opuesto se da con el engrosamiento de las células. Para la aleación Sn-5.5wt%Sb, la disminución en el espaciado celular (λ_C), trae consigo el incremento en el esfuerzo de cedencia y último, además de un decremento en la elongación. Sin embargo, después de la transición de microestructura celular a dendrítica, las propiedades mecánicas antes mencionadas no son afectadas por la escala de la estructura dendrítica (la cual es más gruesa que el celular). La fase SnSb se localizó a lo largo de regiones intercelulares/interdendríticas y, como se mencionó antes, actúa como un refuerzo. Mientras más pequeño sea el espaciado que caracteriza la escala de la matriz β – Sn, más homogéneamente distribuida será la fase SnSb, consecuentemente esta fase cumplirá con mayor eficiencia su rol como obstáculo para las dislocaciones [51].

Un aumento de la velocidad de enfriamiento la microestructura de la aleación experimenta una transición inversa de morfología dendrítica a celular. Se han asociado valores aproximados de las propiedades mecánicas de la aleación cuando esta transición sucede y se ha concluido que la morfología celular es capaz de mejorar las propiedades mecánicas en la aleación Sn-5.5wt%Sb [51].

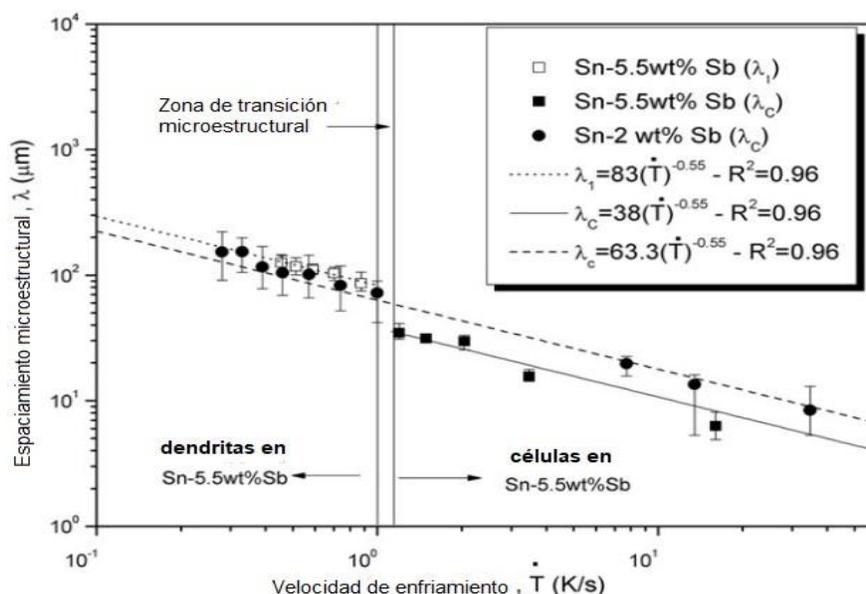


Figura 3.30. Relación entre el espaciado microestructural y la velocidad de enfriamiento [51].

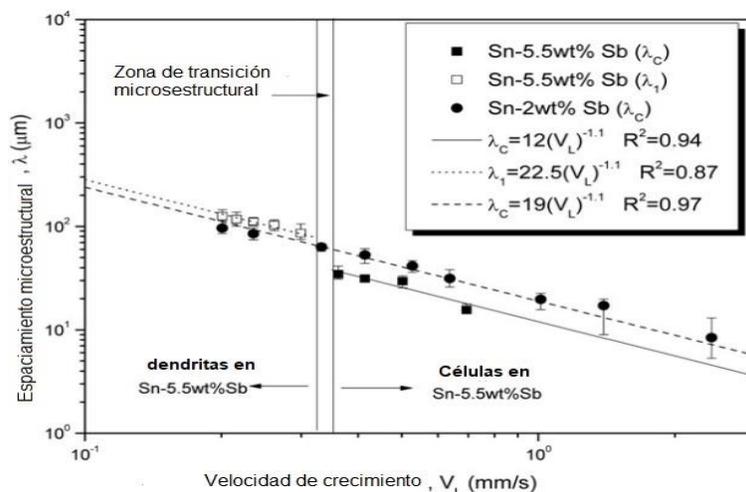


Figura 3.31. Relación entre el espaciamiento microestructural y la velocidad de crecimiento [51].

En cuanto a la humectabilidad de las aleaciones Sn-Sb, se ha reportado que para la aleación Sn-5wt%Sb el ángulo de contacto sobre sustratos de cobre y níquel ha sido de 13° y 14° , es posible decir a partir de esto que esta aleación en específico posee una buena humectabilidad, esto en comparación con aleaciones que poseen una mayor concentración de Sb, tal es el caso de la aleación Sn-10wt%Sb, la cual ha reportado ángulos de contacto sobre cobre y níquel de 46° y 28° [49], lo cual concluye que el incremento en la cantidad de Sb aumenta el ángulo de contacto y por lo tanto una peor humectabilidad.

3.1.8 Aleación Sn-Au

En el capítulo anterior se hizo mención, de manera bastante simplificada, de algunos de los aspectos más importantes de la aleación Sn-Au. Tal como se ha dicho para las demás aleaciones de este capítulo, la aleación eutéctica Sn-Au es la de mayor interés, a pesar de que esta aleación tiene una temperatura de fusión de 278°C , es una de las aleaciones libres de plomo más populares para la optoelectrónica. Sin embargo, la aleación 30Au-70Sn, es una aleación de alto costo y bajo rendimiento en relación con la deformación plástica [20].

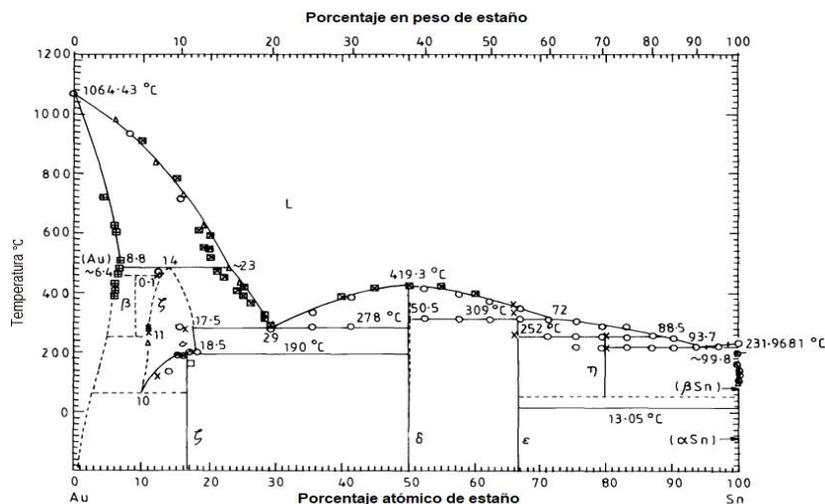


Figura 3.32. Diagrama de fase de la aleación Sn-Au [51].

Otra aleación de tipo eutéctico es Au₂₀Sn (wt. %), esta es una soldadura de gran importancia en la optoelectrónica por su alto esfuerzo de cedencia, lo cual hace que tenga mayor resistencia a la fluencia. Consecuentemente, Au₂₀Sn es una aleación útil para dispositivos que son sensibles a las altas temperaturas de procesamiento, pero necesitan una buena resistencia a la fluencia. Por último, la alta conductividad térmica de la aleación Au₂₀Sn (57 w/m°C) la hace particularmente útil para uniones en dispositivos de alta potencia, los cuales demandan una buena disipación del calor [52].

Debido a que la resistencia mecánica, humectabilidad y otras propiedades físicas de las aleaciones Sn-Au son insuficientes en muchos de los casos, se ha optado por incluir un tercer elemento, tal es el caso de Ag y Cu. Sin embargo, las aleaciones de Sn-Au todavía presentan desventajas, tales como una pobre resistencia a la oxidación y humectabilidad, baja resistencia al esfuerzo cortante y formación de vacíos en las juntas de soldadura [20].

Es importante señalar que la gran cantidad de compuestos intermetálicos presentes en las aleaciones Sn-Au y en las aleaciones ternarias reducen el rendimiento de la deformación plástica en estas aleaciones [20].

Debido a las desventajas que presenta las aleaciones Sn-Au, se ha optado por el diseño de nuevas aleaciones de Sn-Au, uno de los métodos que se ha aplicado sobre estas aleaciones es el diseño basado en cúmulos, este método es uno de los más efectivos para desarrollar nuevos materiales. Aleaciones ternarias de Sn-Au-Ag y Sn-Au-Cu han sido desarrolladas mediante este método dando mejoras notables en cuanto a la humectabilidad en sustratos de níquel y un aumento en la resistencia al esfuerzo cortante en comparación con las aleaciones binarias Sn-Au [20].

3.2 Compuesto intermetálicos presentes en las soldaduras

A lo largo de este capítulo se ha mencionado la presencia de compuestos intermetálicos, estos son una parte muy importante cuando se analizan las propiedades mecánicas de las aleaciones para soldadura. La repercusión directa que tienen estos compuestos puede ser dentro de la microestructura de la aleación o cuando esta es aplicada sobre un sustrato de Cu o Ni, cabe resaltar que en este trabajo se resaltó la humectabilidad de las aleaciones considerando su aplicación sobre Cu.

Es preciso mencionar que los compuestos intermetálicos se presentan en cada una de las aleaciones mencionadas a lo largo de este capítulo.

En el caso de la aleación eutéctica Sn-Bi, se ha demostrado que la capa de compuestos intermetálicos formada entre el sustrato de cobre y la aleación es producto del cobre y el estaño, pero no de bismuto y el cobre.

El diagrama de fase de la aleación Cu-Bi muestra que no existen fases intermetálicas ya que son mutuamente insolubles debajo de los 270°C. Solo compuestos metaestables, Cu₆Bi₂, han sido reportados previamente. Por otro lado, Sn y Cu pueden formar los intermetálicos Cu₃Sn y Cu₆Sn₅ [30].

En el caso de las aleaciones Sn-Zn, cuando son soldadas sobre sustratos de cobre, la morfología de los compuestos Cu₅Zn₈ parece tener una apariencia granular. Una capa de compuestos intermetálicos de Cu₅Zn₈ tiende a formarse en este tipo de soldaduras [54].

Las aleaciones de tipo Sn-Cu también contiene partículas intermetálicas Cu₆Sn₅, la formación de compuestos intermetálicos durante el proceso de soldadura es inevitable. En estas aleaciones se ha

registrado que la aleación Sn-0.7Cu sobre sustrato de cobre tiende a formar compuestos intermetálicos del tipo Cu_6Sn_5 y Cu_3Sn [36].

Para las aleaciones de Sn-In, se mencionó la formación de fases intermedias en la solidificación, tal como lo es el In_3Sn , sin embargo, la reacción en la intercara cuando la soldadura interactúa con el sustrato de cobre, esto debido a la alta solubilidad del Cu en Sn-In, traen como resultado la formación de capas intermetálicas de $\text{Cu}_2(\text{In}, \text{Sn})$ y $\text{Cu}_2\text{In}_3\text{Sn}$. Otros estudios similares han reportado la aparición de dos capas de compuestos intermetálicos, las cuales consisten en Cu_2In [19].

En el caso de las aleaciones Sn-Ag, se mencionó la presencia de compuestos intermetálicos Ag_3Sn en la microestructura, sin embargo, se ha reportado para la aleación Sn-3.8wt. %Ag sobre sustrato de cobre la presencia de Cu_3Sn y Cu_6Sn_5 que aparecen con más frecuencia en las aleaciones binarias [46].

En caso de las aleaciones de Sn-Sb, los compuestos intermetálicos ha sido investigados a mayor profundidad. El diagrama de fase del sistema ternario Sn-Sb-Cu ha mostrado una región de solubilidad mutua existiendo entre dos fases isomorfas, Cu_3Sn y Cu_4Sb , las cuales han sido nombradas como δ . La reacción interfacial en el proceso de soldadura ha sido investigada para estas aleaciones sobre sustratos de cobre a 260°C . Se ha detectado la presencia de Sb en Cu_6Sn_5 y las fases δ , y Sb no tiende a formar compuestos intermetálicos [55].

Por último, el comportamiento de las aleaciones Sn-Au en el proceso de soldadura muestra variaciones dependiendo de las condiciones en el proceso. Por ejemplo, se ha registrado que, a una temperatura de 240°C por dos minutos, las capas de compuestos intermetálicos que tienden a formarse en la intercara son AuSn y Au_3Sn . Cabe destacar que estos compuestos intermetálicos tienden a estar también cuando la soldadura es aplicada sobre un sustrato de Ni [52].

Si bien la existencia de los compuestos intermetálicos en las aleaciones para soldadura es inevitable, la adición de diferentes elementos a ciertas aleaciones binarias ya mencionadas es uno de los métodos más efectivos para disminuir la aparición de los compuestos intermetálicos en cuestión.

3.3 Análisis de los problemas microestructurales en las aleaciones

A lo largo de este capítulo se han mencionado los problemas que se presentan en la microestructura de las aleaciones para soldadura, de tal forma que se han establecido relaciones entre la escala de esta con parámetros de importancia en la solidificación.

Si bien la solidificación es uno de los temas más estudiados cuando se trata de aleaciones, la consideración de un par de cuestiones importantes puede ser bastante útil cuando se está diseñando una aleación que será posteriormente utilizada en soldaduras.

Si bien la nucleación es uno de los temas que ya se ha mencionado en este trabajo repetidas veces, la consideración de las diferencias entre la nucleación homogénea y heterogénea es de gran importancia, y esto se debe principalmente al sobre enfriamiento y el subenfriamiento cinético.

La morfología dendrítica, celular y globular, así como la presencia de partículas intermetálicas en las aleaciones antes mencionadas son resultado del control de los parámetros en la solidificación.

Para las aleaciones Sn-Bi se ha reportado que, durante la solidificación de concentraciones eutécticas, existe un subenfriamiento promedio de $10\text{-}20^\circ\text{C}$ mientras que para aleaciones que no son eutécticas presentan un subenfriamiento muy cercano a cero.

Recordando lo descrito en este capítulo, la microestructura de la aleación eutéctica Sn-Bi es laminar con algunas partículas de Bi precipitado, de tal forma que cuando el porcentaje en peso del Bi aumente la cantidad de partículas aumentará y viceversa.

Las razones por las cuales el subenfriamiento está dado de manera general ya han sido mencionadas, en este caso es posible teorizar que la formación de las partículas en el proceso de solidificación es la causante del subenfriamiento llevado a cabo en la aleación eutéctica. Si bien se ha mencionado que el subenfriamiento es casi nulo en aleaciones Sn-Bi que no son eutécticas, la razón principal sería la disminución de la cantidad de Bi, esto traería consigo el decremento en la cantidad de partículas precipitadas, por lo que las alteraciones en la morfología de la intercara serían menores, exceptuando parámetros como lo son el gradiente de temperatura, la velocidad de crecimiento y la velocidad de enfriamiento, darían como resultado subenfriamientos muy bajos.

La segregación es uno de los puntos más importantes en el proceso de solidificación, de tal manera que la redistribución del soluto producida en este proceso es la causante de la mayoría de los problemas en las aleaciones binarias. En el caso de las aleaciones Sn-Bi, se reporta que la solubilidad de Bi en Sn se reduce drásticamente de 21 wt. % en el punto de fusión eutéctico (139°C) hasta aproximadamente 4 wt. % a 20°C. Esta reducción en la solubilidad es otra razón por la cual la estabilidad de la intercara se ve alterada, lo que trae consigo, si bien no un cambio en la morfología de la microestructura en general, si la aparición de partículas precipitadas de Bi y por lo tanto va a generar un mayor subenfriamiento.

El subenfriamiento en la intercara está íntimamente relacionado con la morfología de esta; en el caso de aleaciones eutécticas, se han establecido ciertas pautas, las cuales han ayudado a determinar la morfología de la intercara de ciertas aleaciones, para ello se presenta la tabla 3.11.

Tabla 3.11. Morfología de las aleaciones eutécticas [11].

Microestructura	Morfología de crecimiento de fases eutécticas	Ejemplos
Regular	No facetada/ No facetada	Sn-Pb, Al-Zn
Complejo-regular	No facetada/facetada	Al-Si, Sn-Bi
a) Irregular	No facetada/facetada	Al-Si, Fe-C
b) Irregular	Facetada/facetada	

En la tabla 1.3 se estableció una correlación basada en la entropía de fusión de los metales y la constante de los gases, siendo que en esta tabla se han establecido rangos en los cuales esta correlación puede predecir la morfología de la intercara. Sin embargo, la tabla 3.11 establece la morfología de los metales regulares en conjunto con los semimetales y semiconductores. Todos los metales regulares solidifican con intercara no facetadas. Aunque los semimetales y los semiconductores solidifican usualmente con intercara facetada, solidificarán con una cara no facetada en ciertas condiciones de velocidad de solidificación y de gradiente de temperatura.

Las aleaciones eutécticas compuestas de una fase metálica y de una de semiconductor tienen generalmente una estructura de tipo complejo-regular o irregular, por ejemplo, Al-Si o Al-Ge. La razón para la correlación de la tabla 3.11 es probablemente el subenfriamiento cinético que hay entre los materiales facetados y no facetados. Cuando ambas fases son no facetadas, el subenfriamiento cinético es de aproximadamente 0.02°C, lo cual es bastante cercano a la temperatura eutéctica y la

intercara solido-liquido es generalmente isotérmica y desde luego planar. Sin embargo, para el caso facetado-no facetado el subenfriamiento cinético alcanza valores de 1 a 2°C.

En el caso de las aleaciones Sn-Bi, corresponden a una microestructura compleja regular, por lo cual presentan subenfriamiento, sin embargo, en este capítulo se mencionó una microestructura laminar con partículas precipitadas de Bi. La presencia de partículas es un hecho que se repite en aleaciones binarias, como lo es la aleación Sn-Zn, la cual presenta una microestructura con algunas partículas con morfología de aguja y globulares, las cuales están constituidas de Zn.

Si bien ambas aleaciones para soldadura se consideran resistentes, sobre todo la aleación Sn-Zn, su desventaja recae en la fragilidad de ambas, causada principalmente por las partículas precipitadas, las cuales a su vez son un indicio temprano de mala humectabilidad por parte de la aleación.

Haciendo hincapié en las reglas básicas de la solubilidad sólida, la consideración de las estructuras cristalinas de los elementos en las aleaciones es muy importante. Esto debido a que la morfología de la microestructura de las aleaciones crea bastantes conflictos respecto a la humectabilidad, siendo que en las aleaciones de Sn-Bi y Sn-Zn, y las demás citadas en este capítulo, se observa la discrepancia en las electronegatividades y la estructura cristalina de cada elemento, siendo factores que se relacionan con los enlaces químicos presentes en la aleación, la morfología de los granos, la tensión superficial, la energía de superficial y por tanto la humectabilidad que se espera de la aleación.

La descripción de los límites de grano entre dos cristales se ha definido por cinco grados de libertad, tres de ellos especifican la orientación de un grano respecto al otro y dos grados especifican la orientación del límite respecto a uno de los granos [11]. Si la discordancia en la orientación entre dos cristales es bastante pequeña, el límite entre ellos se llama límite ángulo pequeño, en el caso contrario, cuando la discordancia en la orientación entre dos granos es bastante grande, el límite entre ellos se llama límite de ángulo alto. En los metales policristalinos más del 90% de todos los límites de grano son de ángulo alto, ya que la probabilidad de que los tres ángulos de orientación sean bajos es muy pequeña [11].

La energía de intercara es una medida de la energía por unidad de área de la región de la intercara menos la energía por unidad de área de esa región sin una intercara. Frecuentemente es útil considerar la energía de intercara dividida en dos formas, energía de deformación elástica y energía química. Cuando un átomo es desplazado de su sitio reticular por alguna fuerza o esfuerzo se produce energía de deformación. La energía química corresponde a la energía de los enlaces químicos no deformados y su magnitud depende del número y resistencia de estos enlaces.

La energía de química del límite de ángulo alto es grande, ya que el número y resistencia de los enlaces químicos para un átomo en el límite son bastantes diferentes de aquellos para un átomo que no pertenece al límite [11].

La tensión superficial mencionada en el capítulo 1, es uno de los factores más importantes para la minimización de la energía libre Helmholtz, se relaciona directamente con el número de enlaces químicos rotos por unidad de área, la energía de enlace y con la energía superficial. Parte de lo anterior descrito queda representado de la siguiente manera:

$$\gamma = \left[\frac{\text{No. de enlaces químicos rotos}}{\text{unidad de área de superficie formada}} \right] \cdot \text{energía/enlace}$$

La tensión superficial en un cristal es anisotrópica. Generalmente los planos de más alta densidad atómica presentan valores de tensión superficial más bajos [11].

Por todo lo anterior mencionado, queda claro la relación de la tensión superficial con la energía de los enlaces químicos, y por lo tanto con los límites de grano de ángulo alto, lo que a su vez está relacionado con los metales policristalinos.

Debido a que la tensión superficial parece ser la parte central al analizar el crecimiento de los granos, es posible teorizar como minimizar la misma, ya que, al minimizar la energía libre superficial, disminuye el subenfriamiento, la energía libre de Helmholtz, y al ser mínima, condiciona la naturaleza de la conjunción de los límites de grano en los bordes.

La elección de metales con una electronegatividad y una estructura cristalina similar condiciona el carácter de los enlaces químicos en la aleación, como ejemplo la aleación Sn-Zn, muestra la formación de partículas de diferentes morfologías en la microestructura, las cuales aportan resistencia mecánica, pero también dejan ver que la tensión superficial entre la matriz y las partículas es alta, esto consecuentemente afecta la formación de los granos y deja en evidencia la mala humectabilidad que la aleación tendrá.

Para las aleaciones Sn-Cu y Sn-Ag la presencia de partículas intermetálicas en la microestructura es una constante en ambas aleaciones, a pesar de que la electronegatividad de Ag y Cu son similares a la de Sn, la formación de compuestos intermetálicos tiene lugar, esto podría deber a la discrepancia en las estructuras cristalinas y al radio atómico de los elementos involucrados, el gradiente de temperatura, la velocidad de enfriamiento, la velocidad de crecimiento y de la concentración de Cu o Ag en la aleación. Una manera de comprobarlo anterior dicho es la comparativa que se realizó en este capítulo de la aleación eutéctica Sn-0.7wt%Cu con la aleación Sn-2.8wt%Cu, la presencia de compuestos intermetálicos en ambas aleaciones era inevitable, sin embargo, la morfología de las partículas intermetálicas en la aleación Sn-2.8wt%Cu es distinta a la de la aleación eutéctica, a su vez, cuando la concentración de Cu va disminuyendo en la fundición está en función de la posición debido a la macrosegregación inversa. Por lo que los compuestos intermetálicos van disminuyendo conforme se aumenta la altura, lo cual se relaciona con la velocidad de crecimiento, la velocidad de enfriamiento y la escala de la microestructura. La influencia de los compuestos intermetálicos en la humectación de la microestructura es evidente en ambos casos, y es un indicio de la medianamente buena humectabilidad que tendría la aleación. El caso es el mismo para la aleación eutéctica Sn-Ag, la variación de las propiedades físicas con la posición en la fundición es un hecho, la formación de compuestos intermetálicos a lo largo de la matriz se da y es un indicio de la mala humectabilidad, en comparación con otras aleaciones aquí presentadas.

Para el caso de las aleaciones Sn-In y Sn-Sb, demostraron tener ángulos de contacto bajo, con microestructuras en la que los compuestos intermetálicos estaban presentes, sin embargo para la aleación Sn-In, la concentración de Sn demostró ser uno de los factores de mayor influencia en la microestructura, debido que a la concentración de compuestos intermetálicos aumentan de manera proporcional a la cantidad de Sn en la aleación, lo que resulta en la deformación de los granos y una microestructura más inestable.

Para las aleaciones Sn-Sb, la microestructura presenta partículas intermetálicas, sin embargo, la dependencia de la posición en la fundición y la obtención de las mejores propiedades mecánicas en estas aleaciones sigue presente, a pesar de ello, los intermetálicos no parecen tener una afectación en la misma.

En este punto y realizando una comparativa de las características básicas de los elementos involucrados en cada aleación, se puede teorizar lo siguiente:

La electronegatividad entre los elementos involucrados en las aleaciones para soldadura debe de ser bastante parecida, es visible, para la aleación Sn-Pb, que esta no repercute en gran medida con la obtención de bajas tensiones superficiales y por lo tanto posee buena humectación en la microestructura, sin embargo, la valencia del plomo es idéntica a la del estaño, su estructura cristalina es muy distinta, el radio atómico guarda una diferencia de 9 [pm], esto se repite en elementos como lo es el indio y el antimonio, estos guardan una diferencia 11[pm] y 12[pm] en los radios atómicos, diferentes electronegatividades y estructuras cristalinas que no discrepan tanto a la del estaño. No obstante, la discrepancia en la valencia del indio y del antimonio con el estaño es notable.

La buena humectabilidad en las aleaciones para soldadura es prevista desde la microestructura, siendo el factor central de la humectación es la tensión superficial y esta es mínima cuando hay una gran densidad atómica, se establece que la diferencia en los radios atómicos ideal, esta entre 10 y 11pm, la valencia condiciona los enlaces químicos, por lo que tendrá repercusión en los límites de grano de la aleación, y la similitud de las estructuras cristalinas condicionará una menor discrepancia en los límites de grano, esto afectara directamente la densidad atómica en todas direcciones por lo que habrá una mayor probabilidad de que haya más planos con una mayor densidad atómica, lo que se traduce en una menor tensión superficial y todas las repercusiones que tiene esta en la microestructura.

Así como se ha encontrado un punto central que repercute en un problema que permanece constante en todas aleaciones binarias para soldadura. El control de otros parámetros ya mencionados afecta directamente las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas. Por lo que el establecimiento de ecuaciones y condiciones que permitan obtener la mejor aleación para soldadura se vuelve una necesidad latente.

3.4 Parámetros de importancia dentro de las aleaciones para soldadura

La implementación de la solidificación unidireccional hacia arriba es una constante en la manufactura de todas las aleaciones binarias para soldadura. Lo anterior es debido a la relación entre la morfología de la microestructura y la posición en la fundición, está siendo medida siempre desde el fondo de esta.

Los parámetros de la solidificación que muestran una relación directa con las propiedades físicas de la aleación resultante son:

- Gradiente de temperatura
- Velocidad de crecimiento
- Velocidad de enfriamiento
- Composición específica de la aleación

Estas relaciones pueden ser directa o inversamente proporcionales y toman como referencia en la microestructura al espaciamiento dendrítico secundario, ancho de partículas intermetálicas, diámetro aproximado de partículas con morfología globular, espaciamiento celular y espaciamiento interlaminar. En términos generales, cuando se habla de la microestructura de las aleaciones o para soldadura, en la mayoría de los casos se han observado en la microestructura redes dendríticas o celulares de contenido de soluto que varía continuamente. Aunque siempre se debe de considerarse la presencia de porosidades y de inclusiones en la microestructura generada [51].

Se ha establecido de manera general que las dos morfologías pueden ocurrir bajo un gran rango de velocidades de crecimiento, con una transición de morfología celular a dendrítica. Normalmente ocurriendo a la par de un incremento en la velocidad de crecimiento. Un incremento adicional en la velocidad de crecimiento puede traer consigo el cambio de la morfología dendrítica de nueva cuenta a una morfología celular, caracterizando una transición inversa que conduce a la llamada alta velocidad celular [51].

La fatiga térmica es una de las propiedades más importantes dentro de las aleaciones para soldadura, si bien no se han realizado muchas investigaciones tomando en cuenta la mejora de esta propiedad en específico, su consideración en las aleaciones binarias está presente y se establece que esta mejora con la adición de un tercer elemento en la aleación binaria.

Se ha reportado que la humectabilidad en las aleaciones binarias en sí misma, es deficiente en comparación con la que es posible obtenerse con aleaciones ternarias, siendo que la adición de ciertos elementos que mejoran la humectabilidad y las cantidades pueden estar sujetos a como este tercer elemento afecta las demás propiedades de la aleación, de tal forma que es necesario establecer reglas, varias de ellas relacionadas con la morfología de la microestructura, las cuales establecen hasta que nivel es adecuado introducir un tercer elemento sin perder la estabilidad.

Se mencionó en el capítulo 1 los modelos matemáticos de interés para la determinación de la temperatura de intercara, la composición del sólido y el líquido en la intercara, así como el coeficiente de distribución. Para lograr un crecimiento planar, es necesario obtener una intercara sólido-líquido que sea microscópica y macroscópicamente planar. La forma en que esto se logra es por medio de una solidificación direccional controlada con un horno con condiciones favorables y evitando la convección en la fusión. Lo último mencionado es alcanzado evitando la inestabilidad en la interfase debida al sobreenfriamiento constitucional [14].

En general el transporte de soluto durante la solidificación direccional en la ausencia de convección y con una intercara planar puede ser descrita, en dirección de “z”, por una ecuación difusiva unidimensional.

$$\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = \frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} \dots (3.1)$$

La ecuación 3.1 debe ser resuelta para la composición C en el líquido y en sólido sujetas a las condiciones en la intercara dadas por:

$$C_s = k_0 C_L \dots (3.2)$$

$$D_S \frac{\partial^2 C_S}{\partial z^2} - D_L \frac{\partial^2 C_L}{\partial z^2} = V(C_L - C_S) \dots (3.3)$$

Donde D_S y D_L son el coeficiente de difusión del sólido y el líquido. El uso de k_0 en la ecuación 3.2 corresponde a que se asume un equilibrio local y puede ser modificado por solidificación rápida utilizando la ecuación 1.17.

Cuatro casos limitantes del transporte difusional y la distribución del soluto pueden ocurrir durante la solidificación frontal del plano unidireccional [14].

3.4.1 Enfriamiento en equilibrio

En este caso la intercara sólido-líquido avanza tan lentamente que la difusión en ambas fases mantiene un equilibrio global todo el tiempo. Si el diagrama de fase predice que el sólido será de una sola fase, cualquier diferencia en la composición del sólido y líquido ocurriendo durante el proceso de solidificación desaparecerá después de que la solidificación este completa. En términos cuantitativos, un número Peclet (Pe), definido por:

$$Pe = \frac{L_0 V}{D} \dots (3.4)$$

Donde V corresponde a la velocidad de solidificación. Para cada una de las fases, especialmente la sólida, debe ser más pequeño que la unidad, donde L_0 es el largo de la muestra [14].

3.4.2 Mezcla líquida completa sin solución sólida

Las condiciones consideradas en este caso limitante son:

- Mezcla completa del líquido
- Sin difusión en estado sólido
- Densidades iguales y constantes en el sólido y el líquido
- Equilibrio local en la zona de la intercara sólido-líquido

El asumir una mezcla completa en el líquido y la ausencia de difusión sólida es debido a que la difusión en el líquido es típicamente de un orden de magnitud mayor que en el sólido.

Si se toma en cuenta el modelo de solidificación en una barra, cuando una fracción de esta barra, f_s , se solidifica, la concentración del líquido remanente es obtenida a partir de la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{dC_L}{C_L} = \frac{1 - k_0}{1 - f_s} df_s \dots (3.5)$$

La cual es fácilmente integrada si se considera que k_0 como una constante:

$$C_L = C_0(1 - f_s)^{k_0-1} \dots (3.6)$$

Donde C_0 es la composición nominal de la aleación. Después de que el enfriamiento es completado, este proceso deja una distribución del soluto en el sólido dado por:

$$C_S = k_0 C_0(1 - f_s)^{k_0-1} \dots (3.7)$$

Donde f_s es tomado como una distancia fraccionaria de la barra. En este modelo, la geometría planar de la intercara no es una consideración indispensable si el efecto Gibbs-Thomson es despreciado, y las ecuaciones son válidas para cualquier morfología en la intercara siempre y cuando f_s sea tomado como fracción de volumen. Las ecuaciones 3.6 y 3.7 pueden ser consideradas en un número limitado de casos, ya que en la mayoría de los sistemas reales se tiene al menos algo de difusión sólida y algún nivel de mezcla líquida incompleta. Para aleaciones eutécticas, la composición del líquido puede alcanzar la composición eutéctica. En este caso, el líquido remanente se enfriará como una mezcla eutéctica. Para casos donde k_0 depende de la composición, la ecuación 3.7 puede ser integrada numéricamente [14].

3.4.3 Difusión sólida durante la solidificación

Si se considera que hay difusión sólida durante la solidificación y una mezcla completa en el líquido, la aproximación del gradiente de concentración del soluto en la intercara sólido-líquido este dado por las siguientes ecuaciones:

$$C_s^* = k_0 C_0 \left[1 - \frac{f_s}{(1 + \alpha_\theta k_0)} \right]^{k_0 - 1} \dots (3.8)$$

y

$$C_s = k_0 C_0 [1 - f_s (1 - 2\alpha_\theta k_0)]^{\frac{(k_0 - 1)}{(1 - 2\alpha_\theta k_0)}} \dots (3.9)$$

La ecuación 3.8 considera el caso en el que la velocidad de solidificación es constante y la ecuación 3.9 considera el caso en el que se da un crecimiento parabólico. El parámetro α_θ es una medida de la extensión de la difusión del soluto en el sólido y se define como:

$$\alpha_\theta = \frac{D_s t_f}{L_0^2} \dots (3.10)$$

Donde t_f es el tiempo local de solidificación, que, en el caso más simple donde la velocidad de solidificación es constante, está dado por V/L_0 .

Las ecuaciones 3.8 y 3.9 son buenas aproximaciones solo cuando $\alpha_\theta \ll 1$, con una difusión sólida limitada durante el proceso de solidificación. Sin embargo, los problemas ocurren cuando α_θ toma valores mayores. Se ha postulado una variable empírica, Ω , aplicable para un crecimiento parabólico, dada por:

$$\Omega = \alpha_\theta \left[1 - \exp\left(-\frac{1}{\alpha_\theta}\right) - \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{1}{2\alpha_\theta}\right) \right] \dots (3.11)$$

El valor Ω es entonces utilizado para reemplazar α_θ en las ecuaciones 3.8 y 3.9 [14].

3.4.4 Enfriamiento controlado por difusión en estado estacionario.

En este caso las consideraciones son las siguientes:

- Sin difusión en estado sólido
- Densidades iguales y constantes en el sólido y el líquido
- Equilibrio local en la zona de la intercara sólido-líquido

Para este caso específico, la mezcla en el líquido no es completa y es gobernada por la difusión. En este caso tres distintas regiones ocurren: una transitoria inicial, una región de estado estacionario y una transitoria final. La primera región es requerida para establecer la capa límite en estado estacionario de soluto que se encuentra delante de la intercara y la tercera región surge de la interacción de la capa límite en estado estacionario con la parte final del espécimen. La capa límite difusiva en el líquido que se encuentra delante de la intercara sólido-líquido es una región del sistema que transporta el soluto faltante desde transitorio inicial en el sólido y mantiene una composición sólida constante en la zona central de la barra, nótese que se estableció que la mayoría de los modelos matemáticos y explicaciones se han planteado tomando como ejemplo la solidificación en una barra [14].

El movimiento de la capa límite cambia la composición del líquido de la intercara de C_0 a C_0/k_0 , y desaparece la final del proceso de solidificación por “deposición” del soluto en el transitorio final.

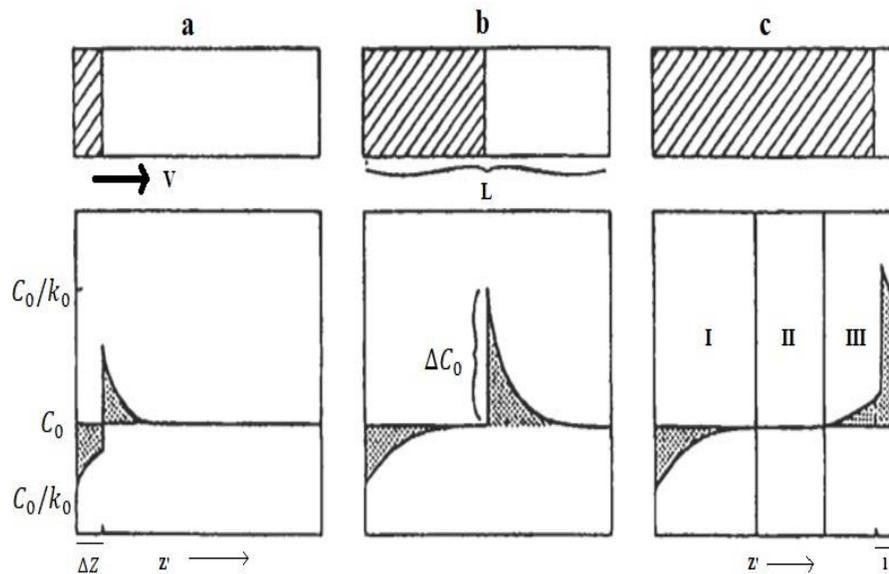


Figura 3.33. Desarrollo del transitorio inicial y final durante la solidificación planar controlada por difusión en estado estacionario para una aleación de composición C_0 [14].

Cuando la condición del estado transitorio ha sido alcanzada en la región central de la barra, la distribución del soluto en el líquido en el frente de la intercara está dada por:

$$C_L = C_0 \left[1 + \frac{1 - k_0}{k_0} \exp\left(-\frac{V}{D_L} z\right) \right] \dots (3.12)$$

Donde D_L es el coeficiente de difusión del soluto en el líquido y z es la distancia medida desde la intercara. Es importante recalcar que cuando concentración del líquido en la intercara es C_0/k_0 se produce una composición sólida de C_0 . En la ecuación 3.12, el grosor de capa rica en soluto está dado por la distancia característica, D_L/V [14].

3.4.5 Efectos convectivos-Enfriamiento con mezcla parcial de líquido (capa límite aproximada)

La convección natural es muy difícil de eliminar de las aleaciones metálicas líquidas debido a su baja viscosidad y alta densidad, así que se podría esperar que se obtuviera generalmente una composición uniforme en el líquido. Sin embargo, por la condición de no deslizamiento, la velocidad de un fluido que pasa por una tubería en la zona de contacto entre la pared y el fluido debe caer siempre a cero. Por esta condición siempre está presente en la pared una capa límite de fluido fluyendo laminarmente. Una capa límite tal está siempre presente en el líquido y en la intercara sólido-líquido, e inhibe una composición uniforme del líquido [11].

La convección natural debida al soluto o a los gradientes de temperatura en el líquido, o la convección forzada, debida a la rotación del cristal o fuerzas electromagnéticas, difícilmente influyen en la segregación. El flujo de fluidos tiene consecuencias tecnológicas importantes para todo el procesamiento de materiales para la electrónica debido a que la distribución del soluto determina la calidad de los componentes [14].

Para esta aproximación, una capa difusiva de grosor δ_F , es considerada cerca de la intercara fuera de la cual la composición de líquido se considera uniforme por la convención. Una expresión general para un coeficiente de distribución efectivo ha sido obtenida:

$$k_{eff} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp\left[\left(\frac{-V}{D_L}\right) \frac{\rho_S}{\rho_L}\right]} \dots (3.13)$$

La distribución del soluto está dada por la siguiente ecuación:

$$C_S = k_{eff} C_0 (1 - f_s)^{k_{eff}} - 1 \dots (3.14)$$

El flujo de fluido afecta la distribución del soluto a través del parámetro $V\delta_F/D_L$ en la ecuación. Para una convención vigorosa en el líquido, $\delta_F \rightarrow 0$ y $k_{eff} \rightarrow k_0$. Para considerar como despreciable la convección, $\delta_F \rightarrow \infty$ y $k_{eff} \rightarrow 1$, y la ecuación 3.14 da un perfil de soluto constante. Estos modelos han tenido bastante éxito en el modelado de segregación axial en presencia de convección laminar o turbulento durante el crecimiento del frente de solidificación planar [14].

3.4.6 Velocidad de solidificación

La velocidad de solidificación se controla por el flujo térmico. Esto puede ilustrarse por un balance térmico simple en la intercara de una barra de solidificación, un ejemplo ya conocido.

El balance térmico implica tres términos.

- Flujo térmico difusivo desde el líquido hacia la intercara $-k_l(dT/dZ)_l$.
- Flujo térmico difusivo desde la intercara hacia el sólido $-k_s(dT/dZ)_s$.
- Flujo térmico generado por el calor latente de la intercara, $-L\rho V$, donde L es el calor latente por gramo, ρ es la densidad, V es la velocidad de la intercara, y k_l y k_s son las conductividades térmicas del sólido y del líquido, respectivamente:

$$-k_s \left(\frac{dT}{dZ}\right)_s = -k_l \left(\frac{dT}{dZ}\right)_l - L\rho V \dots (3.15)$$

Los tres térmicos se escriben con un signo negativo, ya que los flujos están todos en la dirección negativa y cada uno de los términos individuales son cantidades positivas [11]. Resolviendo para la velocidad de la intercara se tiene:

$$V = \frac{k_s(dT/dZ)_s - k_l(dT/dZ)_l}{L\rho} \dots (3.16)$$

3.4.7 Estabilidad de la morfología en la intercara planar

Los perfiles de temperatura y de soluto para $k_0 < 1$, como función de la distancia, z, desde la intercara planar sólido-líquido para un crecimiento a una velocidad V (crecimiento restringido) son mostrados en la figura 3.33. Un análisis lineal de estabilidad en la intercara fue aplicado considerando una esfera en crecimiento para posteriormente aplicar este análisis a un plano, todo esto bajo condiciones de equilibrio local en la intercara y considerando isotrópica la energía de superficie. Una extensión de este análisis se da cuando se considera la cinética anisotrópica y la energía superficial.

El análisis comienza por la perturbación de la forma planar de la intercara sólido-líquido creciendo en dirección de z expresado de la siguiente manera:

$$z = \delta \exp\left(\sigma t + \frac{2\pi i x}{\lambda}\right) \dots \quad (3.17)$$

Donde δ es la amplitud de la perturbación, λ es la longitud de onda, y σ es el crecimiento (o decaimiento) de la tasa de perturbación. El valor de σ es determinado por la solución de las ecuaciones en estado estacionario de flujo de calor y de difusión con las condiciones de frontera apropiadas para valores pequeños de δ (teoría lineal). La intercara planar permanece estable si la parte real de σ es negativa para todos los valores de λ . Las condiciones que dan la demarcación estabilidad-inestabilidad ($\sigma = 0$) reducen a una ecuación con tres términos que corresponden a los tres factores que contribuyen a la estabilidad de la intercara en general, los cuales son el campo térmico, el campo de soluto y las fuerzas de capilaridad donde Γ es la capilaridad. La ecuación de estabilidad es:

$$G - m_L G_C \xi_C + \frac{4\pi^2 T_m \Gamma}{\lambda^2} = 0 \dots \quad (3.18)$$

El parámetro G es el gradiente de temperatura ponderado por conductividad y está dado por:

$$G = \frac{K_S G_S + K_L G_L}{2\bar{K}} \dots \quad (3.19)$$

Donde $\bar{K} = (K_S + K_L)/2$ es la media de las conductividades térmicas líquida y sólida. El parámetro G_C es el gradiente de composición en el líquido, el cual para una intercara planar que se mueve a una velocidad constante, es obtenido con ayuda de la ecuación 3.12 y da como resultado lo siguiente:

$$G_C = \frac{V C_0 (k_0 - 1)}{k_0 D_L} \dots \quad (3.20)$$

El parámetro ξ_C es usualmente iguala a la unidad. Sin embargo, ξ_C puede desviarse significativamente de la unidad bajo condiciones de solidificación rápida, donde $V\lambda/2D_L \gg 1$. En general este valor esta dado por:

$$\xi_C = 1 + \frac{2k_0}{1 - 2k_0 - \left[1 + \left(\frac{4\pi D_L}{V\lambda}\right)^2\right]^{1/2}} \dots \quad (3.21)$$

Técnicamente la ecuación 3.18 es correcta cuando $V\lambda/2a$ es pequeño, donde a es la difusividad térmica solida o liquida. Esta condición casi nunca es quebrantada incluso si se presenta una rápida solidificación. En la ecuación 3.18, al realizar las respectivas sustituciones, si del lado derecho de la ecuación tiene un signo positivo, la intercara es estable. El primer término es de estabilización para gradientes de temperatura positivos: si el gradiente de temperatura es negativo (crecimiento dentro de una aleación fundida sobreenfriada), este término es desestabilizante. En conclusión, una intercara planar en materiales puros es solo inestable para el crecimiento en una masa fundida sobreenfriada. El segundo termino representa el efecto de la difusión del soluto en el líquido y, tiene un efecto desestabilizante. El tercer termino, envuelve la capilaridad, tienen una influencia estabilizante para todas las longitudes de onda, aunque su efecto es mayor en las longitudes de onda cortas. Este es el

tipo de efecto estabilizador que se espera de la energía superficial que tiende a promover una intercara con menor área y una morfología planar [14].

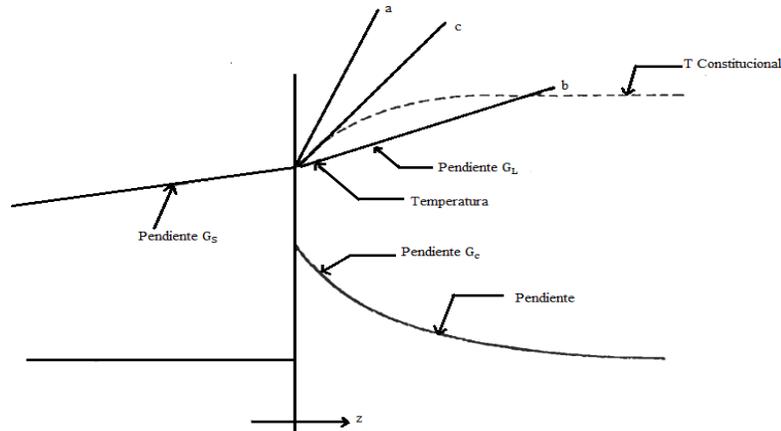


Figura 3.34. Perfiles de temperatura y soluto para $k_0 < 1$ como función de la distancia z medida desde la intercara sólido- líquido cuando el crecimiento está restringido a una velocidad [14].

Existen dos casos para el crecimiento de la intercara:

- Si el crecimiento de la intercara sucede a bajas velocidades, las fuerzas capilares son pequeñas y pueden ser despreciadas; el criterio de estabilidad es:

$$G \geq m_L G_C \dots (3.22)$$

- Si la intercara crece a una alta velocidad, las longitudes de onda inestables se vuelven pequeñas y domina la capilaridad. En este caso, la estabilización debida al gradiente de temperatura es despreciable y se obtiene la condición absoluta de estabilidad [14]:

$$m_L G_C \leq k_0 T_m \Gamma \left(\frac{V}{D_L} \right)^2 \dots (3.23)$$

ó

$$V \geq \frac{m_L C_0 (k_0 - 1) D_L}{k_0^2 T_m \Gamma} \dots (3.24)$$

3.4.8 Sobreenfriamiento constitucional

La teoría determina que si cualquier parte del líquido, que esta delante de una intercara en movimiento, esta sobreenfriado con respecto a la temperatura local liquidus. Se considera que la distribución de soluto enfrente de la intercara está dada por la ecuación 3.12 y la temperatura liquidus para la composición de cada uno de los puntos enfrente de la intercara está dada por:

$$T_L(z) = T_m + m_L C_0 \left[1 + \frac{1 - k_0}{k_0} \exp \left(-\frac{V}{D_L} z \right) \right] \dots (3.25)$$

La temperatura del líquido que se encuentra delante de la intercara no perturbada debido al gradiente de temperatura, G_L , es:

$$T_L(z) = T_m + \frac{m_L C_0}{k_0} + G_L z \dots (3.26)$$

En la figura 3.34 se muestran tres diferentes perfiles de temperatura. Para el caso (b), la temperatura es menor que la temperatura local de liquidus $T_L(z)$ (nombrada como $T_{\text{constitucional}}$) para un rango de valores de z se dice que el líquido está constitucionalmente sobreenfriado. Como consecuencia la intercara sólido-líquido se vuelve inestable. Para el caso (a), donde la temperatura excede $T_L(z)$, corresponde a una intercara sólido-líquido estable. Para el caso (c), se trata de un caso crítico [14]. La intercara será estable para:

$$\frac{G_L}{V} \geq \frac{m_L C_0 (k_0 - 1)}{D_L k_0} \dots (3.27)$$

Se han llevado a cabo experimentos, en los cuales se han controlado la concentración del sólido y el gradiente de temperatura del líquido y la forma de la intercara ha sido determinada por una variedad de técnicas. Estos experimentos demuestran que el modo de transición de una intercara plana a una dendrítica depende de la composición de la aleación [14].

En términos generales se ha mencionado los parámetros y las ecuaciones para preservar la estabilidad en le procesos de solidificación. Se llegó a la conclusión de que la velocidad de solidificación es uno de los parámetros más contundentes dentro de las ecuaciones que sirven para determinar la estabilidad de la intercara. Siendo que esta velocidad de solidificación está relacionada con la forma en que la capilaridad afecta los criterios de estabilidad, lo que a su vez se relaciona con la consideración o no del gradiente de temperatura en cada uno de los criterios de estabilidad.

Es un hecho que la capilaridad está relacionada con la tensión superficial, y se ha planteado que la tensión superficial es uno de parámetros más importantes en cuestión de la estabilidad de los granos y del subenfriamiento.

De manera más real, teorías recientes han incluido en los criterios de estabilidad la condición de no atrapamiento de soluto en equilibrio. Se han encontrado inestabilidades oscilatorias temporales complejas. Un primer orden de aproximación de los resultados sugiere que la condición de estabilidad absoluta es modificada por la sustitución de $k(V)$ de la expresión 1.17 dentro de la ecuación 3.24 y resolver implícitamente para la velocidad crítica, siendo que en la teoría se plantea que hay dos posibles velocidades críticas de solidificación, la alta velocidad y la baja velocidad. Otras modificaciones realizadas en la teoría lineal incluyen la extensión a aleaciones multicomponente, consideración de conductividades térmicas anisotrópicas, modificación del calor latente debido al calor de los efectos de mezcla [14].

El flujo de fluidos puede ser causado por la diferencia de densidades entre el líquido y el sólido, o por la acción de gravedad sobre los gradientes de densidad dentro de la propia fase fluida. Los gradientes de temperatura, así como los gradientes de composición debidos al rechazo de soluto en la intercara inducen gradientes de densidad. El flujo de fluido puede alterar la estabilidad de la intercara planar y alterar la composición dentro de la zona interdendrítica de las fundiciones [14].

Capítulo 4. Aleaciones ternarias para ser usadas como soldaduras

4.1 Aleaciones descubiertas y sus propiedades

En la sección anterior, se establecieron las principales propiedades físicas de las aleaciones para soldadura, para concluir de manera certera que la propiedad más importante y que se busca mejorar es la humectabilidad. Uno de los ejemplos más importantes es la aleación Sn-Zn, la cual demostró tener propiedades mecánicas superiores al resto de las aleaciones mencionadas. Sin embargo, la humectabilidad de esta aleación es bastante mala. Este es solo un ejemplo de varias aleaciones que presentan propiedades bastante buenas, pero que su humectabilidad es mala (es posible visualizar las principales propiedades documentadas de cada aleación mencionada en las tablas presentadas en el Anexo 1.). La solución en la mayoría de los casos ha sido la adición de un tercer elemento en cantidades controladas, de tal manera que este no repercuta en las demás propiedades de la aleación.

En la investigación se han encontrado varias aleaciones ternarias de interés, algunas de ellas, han sido fabricadas para una función específica, lo cual hace que sea muy grande el número de aleaciones ternarias libres de plomo existentes.

Sin embargo, existe un reducido número de aleaciones ternarias que han sido consideradas en la industria para usos generales. Cabe destacar que la premisa de agregar un tercer elemento a las aleaciones binarias existentes tiene como condición mantener la estabilidad de la microestructura.

En este capítulo se dispone a mencionar las aleaciones ternarias de mayor interés en la industria, así como establecer algunas sugerencias basadas en la compilación realizada en el capítulo anterior, en busca de la mejora de propiedades específicas.

Una lista de elementos se ha establecido como mejores opciones para ser utilizados como tercer elemento en las aleaciones binarias. Entre los principales elementos se encuentra el Cu, Ag, Bi y In.

4.1.1 Aleación Sn-Zn-Cu

Se hizo mención en el capítulo anterior que la aleación Sn-Zn era una de las mejores en cuanto a propiedades mecánicas se refiere. De manera específica, la aleación eutéctica Sn-Zn tiene un punto de fusión 198°C, mala humectabilidad y una baja resistencia a la corrosión. La humectabilidad de la aleación ha sido medida sobre sustratos de Cu y de Ni, siendo uno de los principales problemas al realizar la soldadura fue la aparición de precipitados $ZnCl_2$.

Se ha demostrado que la mala humectabilidad y la baja resistencia a la corrosión de la aleación Sn-9Zn, es la existencia de la fase rica en Zn en la matriz de la soldadura. Durante la humectación, los átomos de Zn se oxidan más fácilmente en la superficie de la soldadura líquida, lo cual incrementa la tensión superficial y disminuye la humectabilidad. Este suceso acontece en la corrosión de este sistema: la fase rica en Zn pierde fácilmente átomos y empeora la resistencia de este tipo de deterioro [54].

Todo se resume, en que debe haber una manera de “almacenar” el elemento Zn para prevenir los problemas. De acuerdo con el diagrama de la aleación binaria Zn-Cu, se sabe que el elemento Zn puede formar compuestos intermetálicos del tipo Cu-Zn con un amplio intervalo de composiciones de Cu. Para las aleaciones Sn-Zn-Cu, se ha observado que, al incrementar el contenido de Cu en la soldadura, el Cu y el Sn presentes en la capa de compuestos intermetálicos se vuelve muy alto y mientras que el contenido de Zn disminuye. En la superficie Sn-9Zn/Cu, la morfología de los compuestos Cu_5Zn_8 tiende ser granular. Ambos compuestos Cu_5Zn_8 y Cu_6Sn_5 están presentes en

diferentes cantidades de Cu, los compuestos intermetálicos Cu_6Sn_5 aparecen cuando el contenido de Cu es de 2%. Cuando el contenido de Cu aumenta al 8%, Cu_6Sn_5 es el único compuesto que tiene un tamaño de grano grande ($6\ \mu\text{m}$) y el compuesto Cu_5Zn_8 desaparece. Cuando el contenido de Cu en la aleación es mayor de 6%, capas en forma de ondas del compuesto Cu_6Sn_5 emergen debido al decremento en la cantidad del compuesto Cu_5Zn_8 en la intercara.

Cuando aleaciones ternarias del tipo Sn-Zn-Cu se sueldan sobre Cu el Zn compite con Sn para la reacción con el sustrato. Se ha identificado que en las soldaduras del tipo Sn-Zn sobre sustratos de Cu, la capa de la interfaz debe consistir en compuestos intermetálicos del tipo Zn-Cu.

La adición de Cu en las aleaciones Sn-Zn trae consigo un comportamiento alternativo. El Sn reacciona fácilmente con Cu provocando que los átomos activos de Zn en la soldadura en estado líquido decrezcan con la adición de Cu en la soldadura.

Se han investigado las estructuras de aleaciones Cu-Al y Al-Ni, se ha reportado que, si se forman compuestos intermetálicos, existiría no solo una estructura de orden de corto alcance, sino que también una de orden de medio alcance, en el metal líquido bajo ciertas condiciones. En adición, la temperatura tiene una gran influencia en la formación de estructuras de orden de medio alcance.

En soldaduras del tipo Sn-Zn, los átomos de estaño y zinc están distribuidos de manera aleatoria, mientras que en las soldaduras del tipo Sn-Zn-Cu, una estructura de orden de corto alcance Cu-Zn se hace presente. Con el incremento de Cu en la soldadura, la formación de estructuras de corto alcance prevalecerá y al mismo tiempo, la actividad de los átomos de Zn disminuirá aún más. En el compuesto Cu_5Zn_8 , el contenido de Cu puede variar entre 30 y 50%. Eso significa que cuando el contenido Cu es 6%, la mayoría de los átomos Zn pueden ser almacenados en la estructura de orden de corto alcance Cu-Zn. Bajo esta condición, los átomos de Sn son dominantes para reaccionar con el sustrato de Cu (en lugar de los átomos de Zn) para formar el compuesto Cu-Sn.

Cuando el contenido de Cu del 2 al 6%, hay átomos libres de Zn en la soldadura líquida y parece que los átomos de Zn y Sn pueden reaccionar con el sustrato de Cu [54].

Con la intención de evaluar la soldabilidad de la aleación Sn-9Zn-xCu, la medición del ángulo de contacto generado por diferentes aleaciones, en las cuales se varió la cantidad de Cu ha sido realizada, mostrando que, al aumentar la cantidad de Cu, el ángulo de contacto disminuye. En la tabla 3.12 se muestra la variación del ángulo de contacto el cual es proporcional al cambio en el contenido de Cu.

Tabla 3.12. Ángulos de contacto obtenidos con la variación de en contenido de Cu [54].

Aleación	Ángulo de contacto [°]
Sn-9Zn	120 ± 8
Sn-9Zn-0.5Cu	124 ± 6
Sn-9Zn-1Cu	105 ± 5
Sn-9Zn-2Cu	75 ± 3
Sn-9Zn-4Cu	72 ± 6
Sn-9Zn-6Cu	63 ± 4
Sn-9Zn-8Cu	59 ± 5
Sn-9Zn-10Cu	54 ± 6

A partir de lo mencionado anteriormente, se ha planteado que la mala humectabilidad de la aleación Sn-Zn es causada principalmente por la oxidación severa. También se mencionó en el capítulo

anterior, que el rechazo de Zn en el líquido provoca la acumulación de este en el frente de solidificación, lo que a su vez causa el movimiento de líquido enriquecido hacia las partes superiores de la fundición, en este caso, de la soldadura en estado líquido.

Por lo tanto, basando en la tabla 3.12 y por lo mencionado en el párrafo anterior, se puede establecer que es necesario incrementar la cantidad de Cu para mejorar de la humectabilidad en la aleación eutéctica Sn-9Zn, debido a que los átomos de Zn tienden a formar estructuras de corto alcance, lo que causa a su vez la disminución de la actividad de estos átomos.

Por lo tanto, la humectabilidad de la aleación eutéctica Sn-9Zn ha sido cubierta, sin embargo, es preciso establecer las afectaciones ya sean sinérgicas o antagónicas de las demás propiedades mecánicas.

Se han realizado investigaciones que han determinado la relación que existe entre la cantidad de Cu añadida en la aleación Sn-9Zn, con las propiedades mecánicas, la resistencia a la corrosión y la humectabilidad de la aleación ternaria. En ellas se varió los porcentajes en peso de Cu, desde 2.3 a 20.2 wt%, y el contenido de Sn desde 74.4 a 92.8 wt%.

La variación del porcentaje en peso de Cu determina la presencia de distintos compuesto intermetálicos en la aleación. Las aleaciones de 7 a 20.2wt% de Cu mostraron tener una matriz compuesta por Sn, Cu_6Sn_5 y Cu_5Zn_8 . Para 2.3 a 7 wt% , la matriz se encuentra conformada por los compuesto intermetálicos Cu_5Zn_8 y por supuesto Sn, en este caso es difícil ver la aparición de los compuestos intermetálicos Cu_6Sn_5 , sin embargo, es posible que estos compuestos intermetálicos aparezcan, tal como se muestra en la figura 3.36.

Se ha determinado que el incremento en la cantidad de Cu disminuye el módulo de Young, esto evidentemente trae consigo una repercusión en el esfuerzo de cedencia, debido a la relación directa entre este con el módulo de Young. De la misma forma, se establece que la deformación disminuye con el decremento en la cantidad del porcentaje en peso de Cu en la aleación eutéctica Sn-9Zn [56]. Esto es visible de manera esquemática en la figura 3.35, que describe la relación inversa entre la concentración de Cu y el módulo de Young.

La distribución de los elementos O, Sn, Zn y Cu, es relativamente uniforme. Se concluye que la distribución del contenido de Oxígeno se reduce con el decremento del Cu, especialmente cuando el contenido de Cu se reduce a 7wt%. La resistencia a la oxidación se incrementa con la disminución de la cantidad de Cu, esto debido a que la matriz de la soldadura está compuesta por tres fases (Sn, Cu_6Sn_5 y Cu_5Zn_8), provocando una resistencia a la corrosión menor que las soldaduras que presentan una matriz compuesta por solo dos fases (Sn y Cu_5Zn_8) [56].

Entonces es posible concluir que el bajo contenido de Cu tiene una repercusión menos remarcada en las propiedades mecánicas y en la resistencia a la oxidación de la aleación eutéctica Sn-9Zn.

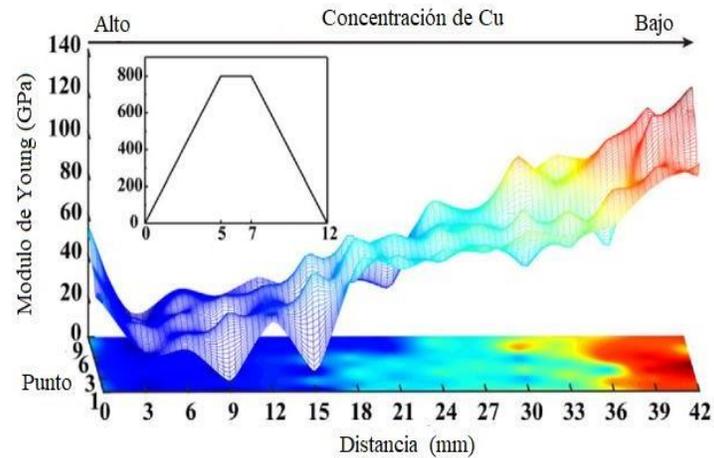


Figura 3.35. Representación gráfica de la relación inversa que existe entre la concentración de Cu y el módulo de Young [56].

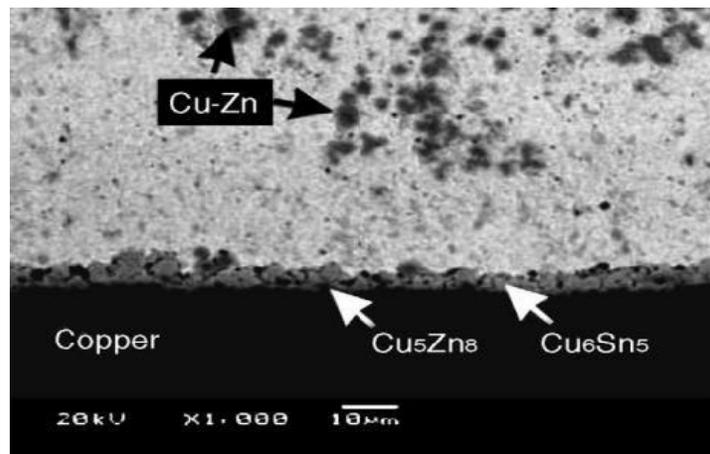


Figura 3.36. Microestructura de la interfaz de la soldadura Sn-9Zn-6Cu [54].

Analizando la información de los párrafos anteriores es posible concluir de manera certera que: mientras más bajo sea el contenido de Cu en la aleación, las propiedades mecánicas se verán menos afectadas al igual que la resistencia a la oxidación y que el aumento en la cantidad de Cu la humectabilidad aumenta. Entonces es preciso establecer la cantidad ideal de porcentaje en peso de Cu para que la afectación de las propiedades mecánicas sea mínima y que la humectabilidad sea mejorada en la aleación Sn-9Zn.

Al reducir el Cu a 7wt%, proporciona una disminución en la distribución del Oxígeno en la soldadura, lo que a su vez aumenta la resistencia a la oxidación de la aleación con respecto a otras aleaciones con una mayor concentración de Cu. Por esta razón y analizando los datos de la tabla 3.12, se concluye que la cantidad ideal en peso de Cu es de 6% asegurando una afectación mínima en las propiedades mecánicas y a su vez una buena humectabilidad.

4.1.2 Aleación Sn-Ag-Cu

En este trabajo, en repetidas ocasiones se ha hecho mención de que la aleación ternaria Sn-Ag-Cu es una de las aleaciones más versátiles y es el reemplazo perfecto de la tradicional soldadura S-Pb en distintas aplicaciones. La aleación Sn-Ag-Cu presentan buena soldabilidad, buena humectabilidad y propiedades mecánicas y eléctricas bastante favorables [57]. Además de ser amigable con el ambiente por la ausencia de elementos pesados. Al igual que otras aleaciones mencionadas, se ha concluido que las propiedades de la aleación eutéctica supera a las de las demás.

Distintas investigaciones se han dedicado exclusivamente a verificar que aleaciones eutécticas ternarias presentan las mejores propiedades como es el caso de Sn-3.5Ag-0.7Cu. En una de las investigaciones se realizó una comparativa de cuatro aleaciones Sn-0.3Ag-0.7Cu, Sn-1.0Ag-0.8Cu, Sn-1.5Ag-0.8Cu y Sn-3.5Ag-0.7Cu. Estas se sometieron a pruebas para medir sus propiedades mecánicas, eléctricas, así como las diferencias que se presentan respecto al punto de fusión y entalpía de fusión.

De manera general en las aleaciones se reportó la presencia de la fase β -Sn y de los compuesto intermetálicos Cu_6Sn_5 Ag_3Sn [57]. Un análisis de calorimetría diferencial demostró las diferencias de cada una de ellas, así como las diferentes entalpías de fusión que se presentaron. Lo anterior mencionado se muestra en la figura 3.37.

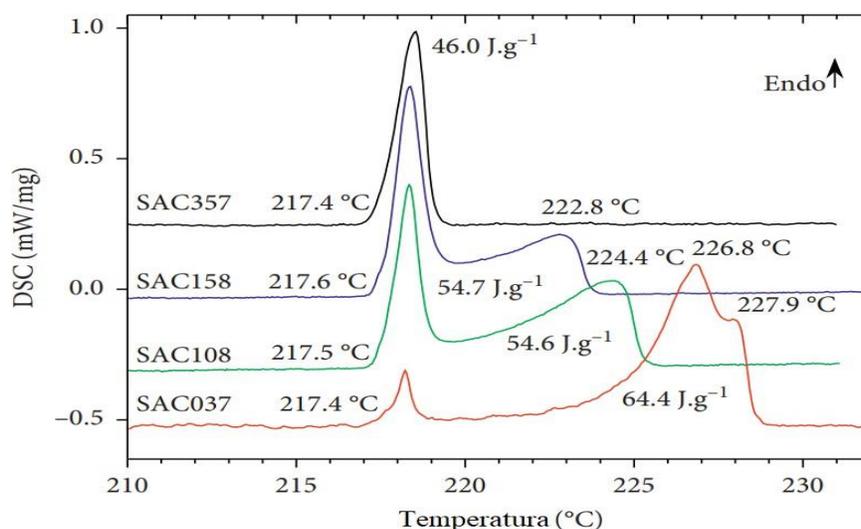


Figura 3.37. Escaneo diferencial de calorimetría de las diferentes aleaciones ternarias Sn-Ag-Cu [57].

Cabe destacar que las aleaciones mencionadas son denotadas en la figura 3.37 de la siguiente manera.

Tabla 3.13. Notación para las aleaciones ternarias Sn-Ag-Cu [57].

Aleación	Notación
Sn-0.3Ag-0.7Cu	SAC037
Sn-1.0Ag-0.8Cu	SAC108
Sn-1.5Ag-0.8Cu	SAC158
Sn-3.5Ag-0.7Cu	SAC357

Analizando la figura 3.37 se puede mencionar que la aleación eutéctica Sn-3.5Ag-0.7Cu posee el menor punto de fusión, así como la entalpía de fusión más baja de las cuatro aleaciones analizadas, lo cual

supone una ventaja sobre las demás. Los picos presentes en las curvas de las aleaciones representan el punto de fusión de la solución sólida β – Sn y la fase intermetálica Cu_6Sn_5 . En el caso específico de la aleación SAC037, el tercer pico presente representa solamente el punto de fusión de la solución sólida β – Sn. En cuanto a la resistividad eléctrica, las aleaciones poseen una baja resistividad eléctrica. Sin embargo, esta varía dependiendo del proceso de soldadura que se utilice. Para el caso de uniones soldadas por inducción se tiene una resistividad promedio de $2.8 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ y para uniones soldadas por reflujo se tiene una resistividad promedio de $1.8 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ [57]. De la misma forma se denotó una diferencia importante en la resistencia de las uniones soldadas por reflujo y por inducción, que se representa en la figura 3.38.

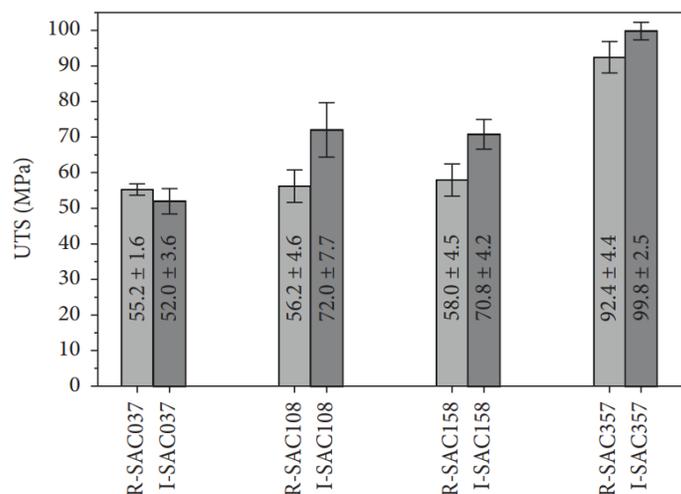


Figura 3.38. Valores de esfuerzo de cada una de las aleaciones soldadas por reflujo y por inducción [57].

En la figura 3.38 es posible observar que la aleación con el mayor valor de esfuerzo último es Sn-3.5Ag-0.7Cu, siendo que mediante los dos métodos de unión esta presenta una resistencia mecánica superior a las demás aleaciones. Por último, es importante mencionar las características microestructurales de las uniones con la soldadura SAC357, esta es mostrada en la figura 3.39.

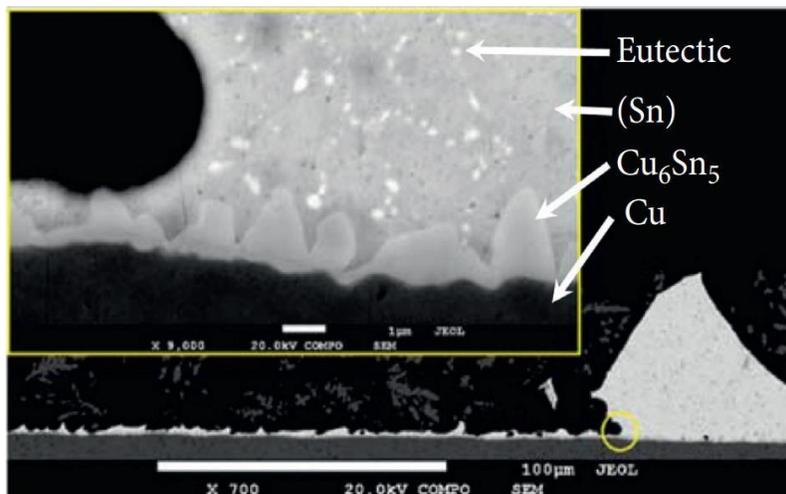


Figura 3.39. Microestructura de la unión hecha con la soldadura Sn-3.5Ag-0.7Cu, soldada mediante reflujo y posteriormente sometida a un ensayo de tracción [57].

La microestructura de las soldaduras consiste en granos de Sn y granos eutécticos localizados alrededor de los límites de grano de Sn. La microestructura no muestra una deformación plástica. Por lo tanto, es posible mencionar que las grietas pudieron haberse formado sin un impacto significativo en la deformación. Esta observación concuerda con que la soldadura SAC357, tenga una resistencia mecánica superior a las demás aleaciones, incluso con la técnica de unión de reflujo [57].

Por todo se puede concluir que la soldadura eutéctica Sn-3.5Ag-0.7Cu, es la mejor opción debido a sus propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas superiores a las demás aleaciones para soldaduras que contienen Ag y Cu, además de tener una buena humectabilidad y soldabilidad.

Se hizo alusión en capítulos anteriores sobre que los elementos como Bi y In mejoraban la humectabilidad de las aleaciones a los cuales fueran añadidos. Si bien se concluyó que la aleación binaria con mejores propiedades mecánicas era la aleación eutéctica Sn-9Zn, el mejorar la humectabilidad de esta ha sido una labor ardua. Por lo que a continuación se muestran dos aleaciones basadas en la aleación binaria Sn-Zn a las cuales se la han añadido Bi y In.

4.1.3 Aleación Sn-Zn-In

La tecnología en soldaduras hoy en día ha implementado la utilización de atmosferas inertes para minimizar la formación de escoria, así como mejorar la soldabilidad y el rendimiento en la fabricación. La formación de escoria y los problemas de humectación asociados con la soldadura Sn-Zn al aire, ya no serían prohibitivos con la implementación de estas nuevas tecnologías [58].

La adición de In a la soldadura Sn-Zn parece ser la solución a los problemas comunes que esta presenta, los cuales tiene que ver con la humectación y la temperatura de fusión, la cual a pesar de ser baja y muy cercana a la de la soldadura eutéctica Sn-60Pb, sigue siendo alta para algunas aplicaciones.

El resultado de la adición de In a la aleación eutéctica Sn-9Zn es un decremento en el punto de fusión de aleación de 198°C a 188°C, muy cercana a la temperatura de fusión de la aleación eutéctica Pb-60Sn la cual es de 183°C. Esto es significativo porque a menudo no es posible reducir el punto de fusión eutéctico con adiciones ternarias sin complicar los equilibrios de fases, tal como introducir fases indeseables con bajos puntos de fusión [58]. Esto es especialmente preocupante en el sistema ternario Sn-Zn-In, debido a la conocida existencia de la composición ternaria 52In-46Sn-2Zn con punto de fusión de 108°C. Las propiedades mecánicas de la soldadura, así como la confiabilidad de la junta podrían ser severamente comprometidas si la segregación de esta composición de bajo punto de fusión ocurre a lo largo de la microestructura de solidificación; por ejemplo, a lo largo de límites de grano [58].

Para realizar una comparativa de la humectabilidad de la soldadura ternaria y como esta muestra una mejoría se ha realizados pruebas usando cuatro diferentes fundentes:

- Soluble en agua, fundente orgánicamente activado (*A water soluble, organically activated- OA flux*).
- Nano activado, fundente colofonia blanca como el agua (*water-white rosin-WWR flux*).
- Colofonia ligeramente activada (*A mildly activated rosin-RMA flux*).
- Haluro libre “no limpio” (*A halide-free, “no clean”-NC flux*).

El comportamiento respecto a la humectabilidad de la aleación 86Sn-9Zn-5In fue comparado con el de las aleaciones binarias 91Sn-9Zn y 40Pb-60Sn. En la figura 3.40 se muestra la comparativa entre estas aleaciones respecto a la fuerza de humectante y el tiempo [58].

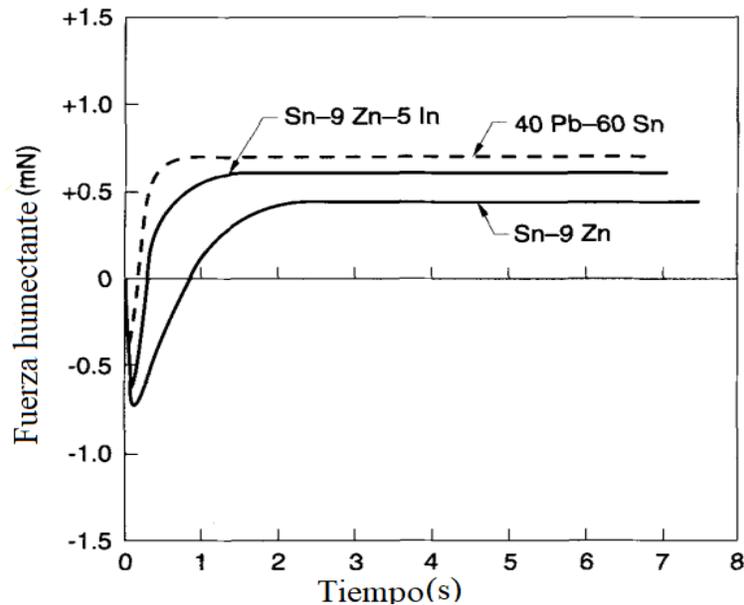


Figura 3.40. Curvas de balance de humectación que muestran el comportamiento de las tres soldaduras usando el método OA [58].

De acuerdo con la figura 3.40, la aleación Sn-9Zn-5In muestra una fuerza humectante mayor, pero todavía menor a la aleación eutéctica 40Pb-60Sn, esta comparativa fue realizada con el fundente OA, el cual es usado de manera comercial activamente.

Con base en lo anterior se concluye que la adición de In mejora notablemente la humectabilidad de la aleación eutéctica Sn-9Zn, sin embargo, puede ser inducida bajo ciertas circunstancias la segregación de una pequeña cantidad de la composición ternaria In-Sn-Zn con punto de fusión de 108°C, el cual podría perjudicar gravemente las propiedades mecánicas. Un hecho casi evidente es que la adición de In en mayores cantidades disminuiría el punto de fusión de la aleación Sn-9Zn, lo cual es comprobado con la aleación 81Sn-9Zn-10In presentando un punto de fusión de 178°C. Sin embargo, hay un pequeño pozo de absorción de calor en la composición de punto de fusión de 108°C. Esta presenta el 0.5% en peso de la composición eutéctica de 52In-46Sn-2Zn. La presencia del compuesto con punto de fusión de 108°C parece ser eliminada cuando se añade 6% de In. Si bien la aparición de compuesto de punto de fusión puede no comprometer de manera definitiva las propiedades mecánicas de la aleación, es preciso realizar pruebas termo mecánicas para asegurar la integridad mecánica de la aleación [58]. La adición de Bi en las aleaciones binarias tiene un efecto directo en la mejora de la humectabilidad y en el punto de fusión de la aleación al cual sea agregado. Para en caso en el cual es agregado a la aleación ternaria Sn-Zn-In, este es capaz de reducir el punto de fusión hasta 175°C y de reducir la cantidad de la fase eutéctica ternaria de punto de fusión de 108°C de 0.5% a 0.02% en peso [58].

4.1.4 Aleación Sn-Zn-Bi

La elección de la aleación para soldadura va a depender principalmente de la aplicación para la cual sea requerida, a lo largo de este trabajo se resaltó el hecho de que la aleación binaria que tenía las mejores propiedades mecánicas es la aleación eutéctica Sn-9Zn, que además de tener un punto de fusión bastante cercano a la aleación eutéctica 40Pb-60Sn, tiene una ventaja en cuestiones económicas sobre otras aleaciones binarias.

Es por lo anterior que de nueva cuenta se han explorado opciones para poder mejorar la humectabilidad de la aleación, así como la resistencia a la corrosión y el punto de fusión.

Investigaciones han mostrado de manera específica que cuando se tienen aleaciones muy cerca del eutéctico como lo son Sn-8Zn-2Bi y Sn-8Zn-4Bi, el punto de fusión de la aleación binaria Sn-Zn disminuye. Para el caso de la aleación binaria Sn-8Zn el punto de fusión se reportó en 197°C, mientras que la aleación ternaria con 2% en peso de Bi tuvo un punto de fusión de 195°C y la aleación con 4% tuvo un punto de fusión de 194°C [59].

Es posible asociar directamente el decremento del punto de fusión de la aleación con el incremento en la cantidad de Bi en la misma. El beneficio de la disminución del punto de fusión en la aleación, esta dado por que mientras baja sea la temperatura liquidus, menos posibilidades hay de que los componentes y placas electrónicos se vean dañados al momento de colocar la soldadura.

La humectabilidad también mejora con la adición de Bi a la aleación Sn-Zn, en este caso el aumento de Bi en la aleación está directamente relacionado con la disminución del ángulo de contacto sobre sustratos de Cu, siendo que se han reportado ángulos entre 34° y 31°. Esto debido a que no reduce la tensión de la soldadura sobre el sustrato de cobre, pero si reduce la tensión en la interfase solido-liquido.

Es posible visualizar la relación anterior de la cantidad de Bi en la aleación con la disminución del ángulo de contacto en la figura 3.41.

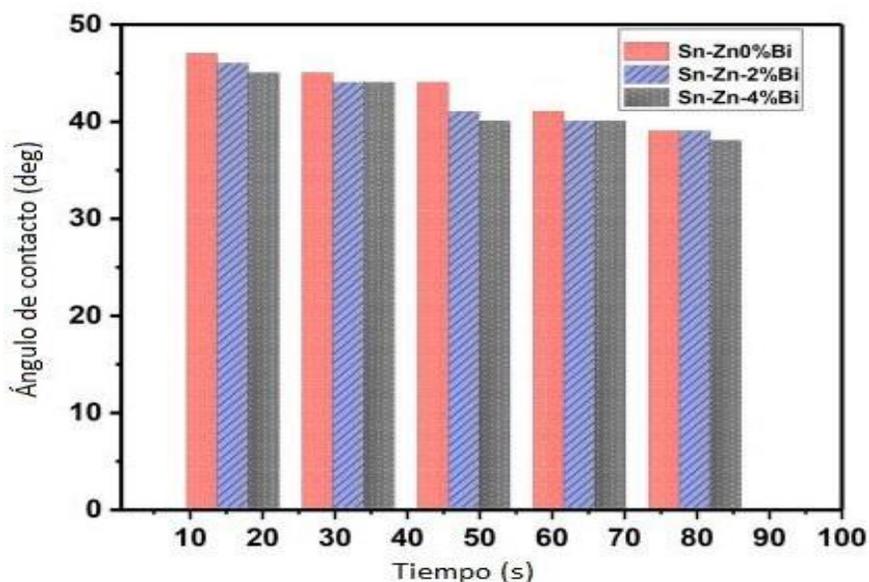


Figura 3.41. Relación entre el tiempo y el ángulo de contacto de las diferentes soldaduras [59].

La repercusión del aumento en la cantidad de Bi en la aleación es también un punto que considerar para determinar la cantidad adecuada de Bi en la aleación. Se reportó que con el aumento de Bi en la aleación Sn-8Zn, el módulo de elasticidad disminuye, lo que condiciona consecuentemente una disminución en el esfuerzo de cedencia de la aleación.

Tabla 3.14. Variación de las propiedades mecánicas con la adición de Bi [59].

Aleación	E (MPa)	G (MPa)	τ_{max} (MPa)	$Q^{-1} \times 10^{-2}$	Hv (MPa)
Sn-8wt%Zn	47	16.8	26.82	1.3	89.4
Sn-8wt%Zn-2wt%Bi	46	16.4	28.59	1.2	95.3
Sn-8wt%Zn-4wt%Bi	59	20.7	28.35	0.9	94.5

La fricción interna (Q^{-1}) del material, de acuerdo con la tabla 3.14 es sensible a la cantidad de Sn, Zn y Bi. Un objeto sólido tiene una frecuencia de resonancia mecánica que se relaciona con el tamaño, la masa y las propiedades elásticas de la mismo en cuestión. Cabe destacar que se le denomina frecuencia de resonancia a aquella frecuencia característica de un cuerpo o de un sistema que alcanza el máximo grado de oscilación. Cuando un sistema es excitado a una frecuencia característica, su vibración es la máxima posible. La vibración puede ser analizada como la fricción interna (Q^{-1}), la disipación de la energía de vibración. También puede ser referida como la pérdida del amortiguamiento mecánico (Q^{-1}). Entonces si la fricción interna es analizada como vibración, el decremento o incremento de esta es de importancia en el diseño de aleaciones para soldadura, con el fin de evitar la llegada de esta a la frecuencia de resonancia. Esto es especialmente útil en aquellas soldaduras que están sometidas a fatiga y vibración. La fricción interna (Q^{-1}) se reduce con el aumento en la cantidad de Bi en la aleación Sn-Zn [59].

La adición de Bi a la aleación Sn-Zn, como ya se mostró, tiene un efecto sobre la resistencia del material, y la precipitación a nivel cristalino termina por endurecer la superficie. El endurecimiento sólido se debe a la interacción de los átomos de soluto con las dislocaciones con el interior del patrón cristalino. Por lo que se concluye que la adición de Bi mejora la dureza de la aleación [59].

Por último, al analizar la microestructura se revela un incremento en la distribución uniforme. Sin embargo, al ser las aleaciones Sn-8wt%Zn, Sn-8wt%Zn-2wt%Bi y Sn-8wt%Zn-4wt%Bi sometidas a un recocido a 75.85 °C por 1hr, se muestra un crecimiento de grano anormal, lo que trae consigo la disminución de la ductilidad y de la resistencia [59]. En la figura 3.42 se observa la microestructura de la aleación Sn-8wt%Zn-2wt%Bi y Sn-8wt%Zn-4wt%Bi, en una de las imágenes se aprecia la microestructura sin recocido y en otra con el recocido mencionado anteriormente [59].

Por lo anterior y por la comparativa de las aleaciones binarias de Sn-Zn y Sn-Bi, se concluye que la aleación ternaria Sn-Zn-Bi muestra una remarcada mejoría en la humectabilidad, una buena resistencia cuando la cantidad de Bi no excede un límite para que las propiedades mecánicas se vean comprometidas y un punto de fusión bastante cercano a la de la aleación eutéctica 40Pb-60Sn. Aunque comparando esta aleación con las otras mencionadas en este capítulo esta parece ser una de las más inestables, pero una de las más importantes por hecho de juntar elementos y características que a lo largo de este trabajo se han establecido como importantes.

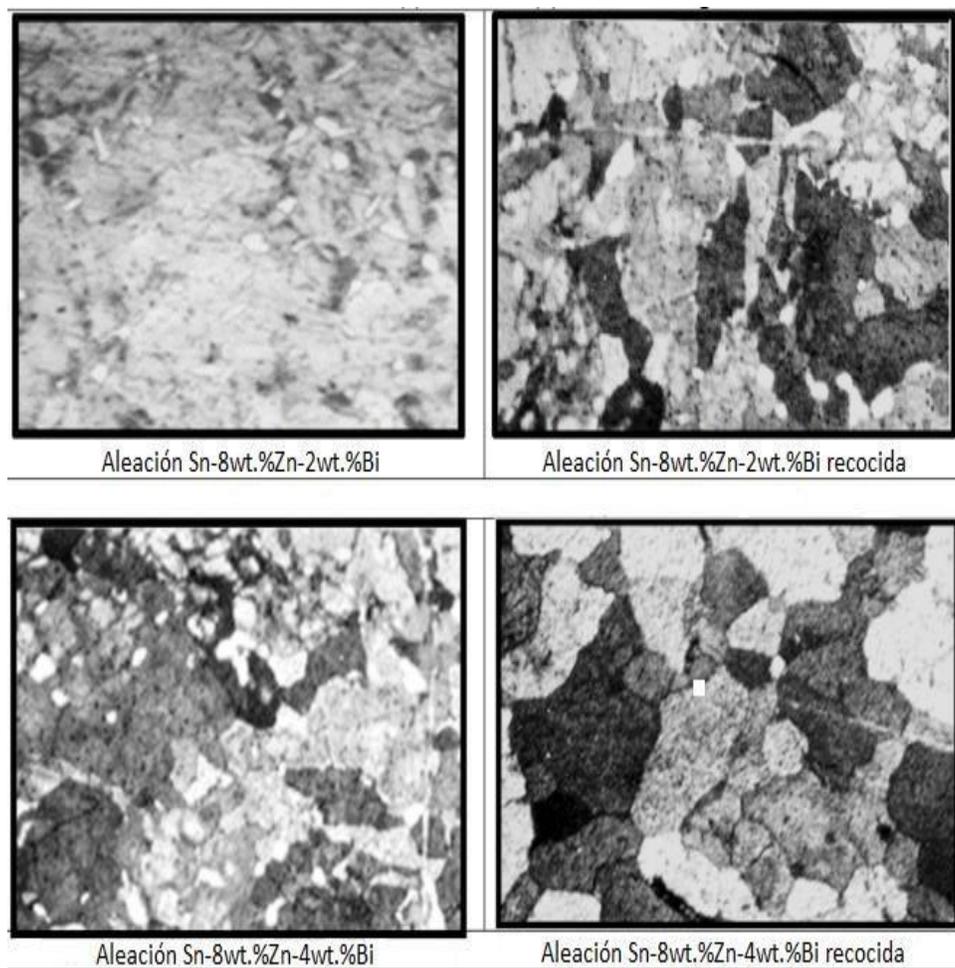


Figura 3.42. Diferencia entre las microestructuras recocidas y sin recocer [59].

Capítulo 5. Análisis de resultados

Analizar los aspectos principales y de mayor interés industrial de las aleaciones libres de plomo que pueden utilizarse en la soldadura de componentes electrónicos, lleva a formular la siguiente pregunta: ¿Cuál es la aleación libre de plomo mejor adaptada para la industria? Se podría decir que aún no hay una respuesta contundente.

La gran mayoría de investigaciones citadas en este trabajo apuntaban a que la aleación ternaria Sn-Ag-Cu eutéctica era la mejor y la más versátil para la industria, sin embargo, esta presenta problemas cuando se somete a ambientes donde la temperatura es alta, debido a este comportamiento es posible adicionar antimonio (Sb) a la aleación, ya que este elemento puede aumentar el punto de fusión de la aleación, incluso de manera más óptima que el Pb en las aleaciones Sn-Pb.

Las cuatro aleaciones mencionadas en el capítulo anterior, al adicionar un tercer elemento, compensan parámetros que les afectan en el proceso de soldadura como aleaciones binarias.

La versatilidad de la aleación descansa en el cuidado de las propiedades que se determinan en la solidificación.

Debido a que la microestructura de una aleación se relaciona estrechamente con sus propiedades, el cuidado de ciertos parámetros durante la solidificación es muy importante. Se mencionó que la naturaleza de algunos elementos al solidificar, tienden a presentar inestabilidades en la intercara, esta se puede determinar con ayuda de la entropía de fusión.

De la misma manera, se mencionó como algunas aleaciones presentaban irregularidades en la solidificación.

La meta principal en la manufactura de una aleación para soldadura es la estabilidad, que se asegura mediante una microestructura y a su vez propiedades estables. Una buena elección utilizada en la soldadura presenta una repercusión directa en el subenfriamiento, en la morfología de la intercara y en la microestructura final. Por lo tanto, la consideración del gradiente de temperatura y la velocidad de crecimiento son de gran importancia, ya que de estos dependen principalmente los criterios de estabilidad de la intercara.

A partir de lo anterior, se plantea llevar una serie de pasos para determinar tanto los elementos químicos óptimos, así como los parámetros en la solidificación adecuados; todo con el fin de diseñar la aleación para soldadura con mejores características sin la necesidad de plantear varios ensayos ni desperdiciar material.

5.1 Importancia de la electronegatividad, el radio atómico y la estructura cristalina

Para ello es preciso decir que las reglas generales de la solubilidad sólida son un buen punto de partida para establecer aleaciones para soldadura que tengan una buena compatibilidad.

Sin embargo, como se mencionó en el capítulo tres de este trabajo, se presta especial atención en la electronegatividad de los elementos involucrados de la aleación, la estructura cristalina y los radios atómicos.

Si bien la cercanía entre los valores de electronegatividad de los elementos evita, en la medida de lo posible, la formación de compuestos intermetálicos en la aleación, la consideración del radio atómico y la estructura cristalina son parámetros relevantes relativos al diseño de las aleaciones para soldadura, ya que, la diferencia en los radios atómicos y la estructura cristalina tiene una repercusión directa en el acomodamiento y la forma de los granos. Evidentemente el factor más importante es la valencia de los elementos, la cual condiciona contundentemente los enlaces químicos, pero al tratar de asegurar un buen acomodamiento en toda la red, también hace más probable que en todas direcciones haya planos con una gran densidad atómica, lo que provoca que la tensión superficial disminuya.

Darken y Gurry sugirieron que la solubilidad de un metal determinado puede ser evaluada comparando simultáneamente el radio atómico como la electronegatividad entre elementos solventes y solutos. Para ello se propuso el uso de la gráfica de Darken-Gurry (figura 3.43), en la cual se considera la electronegatividad de los elementos y del radio atómico. En esta gráfica cada uno de los elementos es representado por un punto. Cuanto más cerca estén los puntos en la gráfica, más probable será que exista un nivel alto de solubilidad sólida entre los elementos involucrados. La gráfica antes mencionada puede ser de utilidad para asegurar un buen acomodamiento en la microestructura y un carácter metálico-covalente [14].

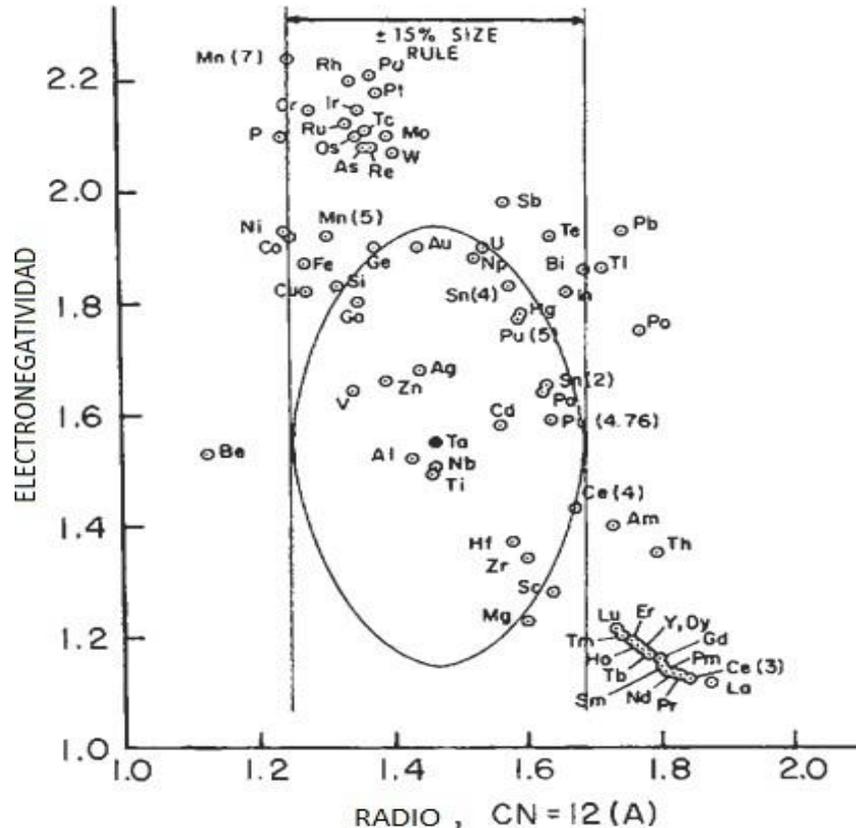


Figura 3.43. Gráfica de Darken-Gurry, en este se observa dibujada una elipse alrededor del solvente el cual es el tantalio, las dos líneas delimitan el eje menor de la elipse, el cual representa un rango de aceptación de $\pm 15\%$ respecto al radio atómico del tantalio [14].

Se ha reportado que, mediante un análisis estadístico, donde se consideraron 1455 sistemas para los que existen datos experimentales, en más del 75% de estos sistemas obedecieron la predicción de la solubilidad sólida evaluada sobre la gráfica de Darken-Gurry [14].

Al tener en cuenta la electronegatividad que influye sobre los enlaces que se formaran en la aleación y la consideración del radio atómico que influirá en el acomodamiento de las redes cristalinas a su vez que en la densidad atómica y por ende en la tensión superficial, se puede asegurar una buena solubilidad sólida entre elementos.

Cabe señalar que una tensión superficial baja asegura microestructuras con humectación, que es indicativo de buena humectabilidad en las aleaciones para soldadura. También influye en la energía superficial, la cual es uno de los más grandes obstáculos para una nucleación homogénea y una de las razones principales por las cuales se genera sobre enfriamiento en las aleaciones.

5.2 Importancia de la solidificación en las aleaciones para soldadura

Si bien la elección de elementos que, en medida de lo posible, nos aseguren una solubilidad sólida entre ellos es de utilidad, la morfología de la intercara y la estabilidad en la misma influye en el sobreenfriamiento y a su vez dará como resultado morfologías que pueden ser consideradas

como inestables o que tendrán diferentes repercusiones sobre las propiedades de la aleación.

En el capítulo tres se mencionó una serie de criterios los cuales sirven para salvaguardar la estabilidad de la intercara al momento de la solidificación. Si bien cada una de las ecuaciones mencionadas es de importancia, resumiendo rápidamente, existen dos variables que sobresalen cuando se trata de controlar la estabilidad de la intercara, la velocidad de crecimiento y el gradiente de temperatura.

Al establecer ciertas condiciones, como lo son, una mezcla total en el líquido, densidades iguales en el líquido y sólido, equilibrio local en la zona de la intercara sólido-líquido y una nula difusión en estado sólido es posible aplicar modelos para poder obtener buenas aproximaciones. Uno de estos modelos, el cual considera la mayoría de los criterios anteriores, excepto la condición de una mezcla total en el líquido.

El análisis de estabilidad lineal en la intercara, el cual dio como resultado varios criterios de estabilidad.

Existen dos casos para el crecimiento de la intercara:

- Si el crecimiento de la intercara sucede a bajas velocidades, las fuerzas capilares son pequeñas y pueden ser despreciadas; el criterio de estabilidad es:

$$G \geq m_L G_C \dots (3.22)$$

- Si la intercara crece a una alta velocidad, las longitudes de onda inestables se vuelven pequeñas y domina la capilaridad. En este caso, la estabilización debida al gradiente de temperatura es despreciable y se obtiene la condición absoluta de estabilidad [14]:

$$m_L G_C \leq k_0 T_m \Gamma \left(\frac{V}{D_L} \right)^2 \dots (3.23)$$

ó

$$V \geq \frac{m_L C_0 (k_0 - 1) D_L}{T_m k_0^2 \Gamma} \dots (3.24)$$

Tomando en cuenta el sobreenfriamiento constitucional se obtuvo el criterio de estabilidad siguiente:

$$\frac{G_L}{V} \geq \frac{m_L C_0 k_0 - 1}{D_L k_0} \dots (3.27)$$

Si bien en todos los casos se involucran tanto la velocidad de crecimiento como el gradiente de temperatura, ya sea del líquido, el gradiente de composición del líquido o el gradiente de temperatura ponderado, la relación que guarda la velocidad de crecimiento con la capilaridad es resaltada, ya que, según los criterios, estas dos variables están directamente relacionadas.

Entonces, debido a que se estableció que la velocidad de crecimiento se relaciona con la capilaridad y esta misma con la tensión superficial, se concluye que la velocidad de crecimiento está relacionada directamente con la tensión superficial.

Esta teoría trae consigo la posibilidad de controlar tanto la tensión superficial como la velocidad de crecimiento en la intercara. Para establecer una ecuación que relacione estas dos variables, es necesario la realización de experimentos, pero de manera teórica la relación parece estar dada. Esta podría dar como resultado la búsqueda de una velocidad de crecimiento adecuada dependiendo de la tensión superficial que se requiera y con ello obtener la estabilidad de la

intercara en la solidificación, así como morfologías en la microestructura que serían estables y con humectación, además de minimizar el sobreenfriamiento de la aleación. No obstante, el cuidado del gradiente de temperatura también será de gran importancia, debido a que la estabilidad en la intercara en la solidificación no es posible, por lo que morfologías como la dendrítica o celular se hacen presentes.

5.3 Control de la microestructura en aleaciones para soldadura

Con las consideraciones anteriores, se esperaría que la microestructura de la aleación resultante sea estable y sin irregularidades, sin embargo, por diversas situaciones muchas veces esto no es posible, por lo que es necesario plantear criterios de estabilidad para morfologías dendríticas o celulares, las cuales son comunes encontrar en diferentes textos. No obstante, el parámetro que sigue siendo de gran ayuda cuando se trata de morfologías dendríticas o en las cuales se encuentran partículas involucradas sigue siendo la velocidad de crecimiento.

Todas las aleaciones binarias mencionadas en este trabajo guardan una relación inversamente proporcional entre la velocidad de crecimiento y el espacio interdendrítico secundario o primario, el ancho de las partículas presentes en la microestructura o el espaciamiento en la morfología celular. Esta relación hace que la velocidad de crecimiento sea un punto central en la obtención de propiedades mecánicas óptimas en la aleación, ya que es evidente que a una velocidad adecuada de crecimiento es posible obtener escalas en la microestructura que sean adecuadas para favorecer las propiedades mecánicas. Otro punto importante respecto a la velocidad de crecimiento y el gradiente de temperatura es que estos jugarán un papel determinante en los criterios de estabilidad de una morfología dendrítica, ya que las ecuaciones planteadas para condicionar la estabilidad en la microestructura están en función de estos parámetros, el caso es el mismo cuando se trata de una morfología celular.

Si bien en este trabajo se hizo mención de aleaciones que eran catalogadas como eutécticas y la microestructura obtenida no era la que idealmente se espera, es posible obtener estabilidad en las microestructuras de estas mismas, así como control en el sobreenfriamiento, siendo que por presentar una morfología dendrítica el sobreenfriamiento es mayor que si en la solidificación se presentara una intercara planar. Una de las características más importantes de estas aleaciones es la humectabilidad y la soldabilidad. Uno de los problemas constantes dentro de las aleaciones para soldadura sin plomo es la poca o a veces nula humectabilidad, siendo que es la propiedad de mayor importancia. Esto hizo que se buscaran alternativas en cuestiones de mejorar esta humectabilidad, ya sea con un tercer elemento, en algunas ocasiones, y como lo es para la aleación Sn-Zn, con la disminución en la cantidad en peso de alguno de los elementos involucrados, por mencionar las alternativas más relevantes.

Con el fin de evitar desperdicio de recursos en la creación de nuevas aleaciones para soldadura, es que se propone el uso de metodologías creadas para salvaguardar la estabilidad de la microestructura, esto en presencia de un tercer elemento.

5.4 Uso de metodologías para la estabilidad de la microestructura

Si bien la cantidad del tercer elemento en algunas de las aleaciones para soldadura fue obtenida de manera satisfactoria, la manera en que se obtuvo fue a prueba y error. Esto requiere bastantes recursos que podrían ser ahorrados, en medida de lo posible, por la aplicación de metodologías que son capaces de establecer la cantidad de tercer elemento adecuada para lograr el incremento de ciertas propiedades sin comprometer la estabilidad de la microestructura.

El análisis planteado por Mathis Plapp and Alain Karman [60] cumple con este propósito; si bien este ha sido planteado para salvaguardar la estabilidad de colonias eutécticas, llámese colonias eutécticas a la microestructura compuesta por células bifásicas, este análisis involucra todas las variables mencionadas a lo largo de este trabajo. Como resultado, obtiene velocidades de crecimiento, enfriamiento, gradientes de temperatura y espacios interlaminares que, de acuerdo con las ecuaciones planteadas en el mismo análisis, prometen salvaguardar la estabilidad de la microestructura. Evidentemente, todo lo anterior mencionado es teniendo en cuenta una cierta cantidad de impureza, que en el caso de aleaciones para soldadura es el tercer elemento que se desea agregar.

Entonces es preciso decir que la secuencia teórica adecuada para la creación de aleaciones para soldadura blanda libre de plomo puede ser resumida en los cuatro pasos siguientes:

- Durante el seguimiento de las reglas generales de la solubilidad sólida, la atención se debe centrar en la electronegatividad, por razones del carácter que tendrá la aleación en cuestión de los tipos de enlaces presentes, los cuales influirán directamente en la energía de enlace; y en el radio atómico. El orden en el que los átomos se acomodan en la materia y la energía requerida para su cambio de estado, son enteramente factores que dependen de los enlaces que poseen en su interior. Un mejor acomodamiento trae consigo una alta densidad atómica de los planos en la red, lo que también es un factor de importancia en la obtención de una tensión superficial baja. Los valores en las diferencias de los radios atómicos con respecto al estaño han sido planteados anteriormente.
- Una vez que se han seleccionado los elementos que se sabe guardan cierta compatibilidad, el siguiente paso es el cuidado en la solidificación de la aleación para soldadura, es posible hacer una revisión previa de cómo los elementos seleccionados tienden a solidificar, siendo que se planteó un análisis con ayuda de la entropía de fusión, el gradiente de temperatura y la velocidad de crecimiento de la intercara; todo con ayuda de los criterios propuestos anteriormente, los cuales dependen de una velocidad de crecimiento baja o alta. La determinación de una velocidad de crecimiento alta o baja también dependerá de las propiedades mecánicas que se deseen, ya que ambas están inversamente relacionadas.
- La consideración de las condiciones para el modelado del proceso de enfriamiento debe de realizarse de acuerdo a las limitantes del experimento, sin embargo, se espera que se tome aquella que se ha mencionado da la mejor aproximación, esta es el modelo de enfriamiento controlado por difusión en estado estacionario.
- La importancia del gradiente de temperatura radica en que se deben realizar las consideraciones necesarias para que no se genere un subenfriamiento constitucional, el cual genera inestabilidad en la intercara.
- Aunado al paso anterior la estabilidad en la microestructura es de gran importancia después de la solidificación, ya sea que se obtengan las morfologías estables que se esperan, como lo es la eutéctica regular, o que se obtengan morfologías irregulares, como los son la dendrítica y celular. La consideración de los primeros dos puntos es de suma importancia debido a que una baja entropía de fusión es signo de una baja temperatura de fusión y de un buen acomodamiento de los átomos lo que a su vez aumenta la probabilidad de una baja tensión superficial y por tanto una microestructura con humectación.
- El éxito de una aleación para soldadura esta sostenido en su punto de fusión, la humectabilidad de ésta y en la soldabilidad. Estas características, de acuerdo con el análisis planteado a lo largo de todo este trabajo, muy raramente se consiguen con una aleación binaria, por lo que se plantearon varias aleaciones ternarias que, bajo criterios más amplios, juntaban todas las características para ser consideradas como óptimas. Sin embargo, la adición de un tercer elemento en las aleaciones planteadas se realizó de manera experimental, lo cual conlleva recursos y tiempo para poder averiguar cuál sería la cantidad correcta de este tercer elemento. Ha habido numerosas investigaciones que han planteado un análisis para establecer la estabilidad de la microestructura, sin embargo, hay que destacar en análisis planteado por Mathis Plapp and Alain Karman [60], este

menciona las ecuaciones y parámetros para poder lograr la estabilidad de colonias eutécticas. El análisis realizado muestra la alteración de los parámetros ya mencionados en este trabajo al momento de la solidificación y en presencia de una impureza o, en todo caso, de un tercer elemento en una aleación binaria, lo que justamente es lo que se busca al momento de plantear una aleación ternaria destinada a la soldadura.

Conclusiones

Con este trabajo se analizaron las aleaciones para soldadura blanda más importantes de reciente creación dentro de la industria.

Se hizo mención específica de las propiedades, así como de las deficiencias que cada una de ellas tiene. Siendo que de manera generalizada se encuentra en el Anexo 1 las propiedades disponibles hasta la fecha de cada aleación.

A partir de este análisis se logró establecer una secuencia teórica para la elección de los elementos que forman parte de una aleación para soldadura blanda, además de formas en las que se puede lograr una estabilidad en la solidificación y en la microestructura. Tomando en cuenta las referencias experimentales citadas y la teoría a fin correspondiente.

Con todo lo mencionado anteriormente se establecieron las siguientes conclusiones respecto al diseño de aleaciones:

- La baja entropía de fusión es un indicativo directo de una tensión superficial baja, un bajo punto de fusión y por lo tanto de una microestructura estable y con humectación. Una microestructura con humectación será un indicio de que la aleación tendrá una buena humectabilidad.

- La alta velocidad de crecimiento trae consigo buenas propiedades mecánicas, considerando el equilibrio con los efectos de las fuerzas capilares, siendo que mayores efectos de las fuerzas capilares conllevan valores de tensión superficial grandes, lo cual es perjudicial para la aleación

- La generación de gradientes negativos de temperatura traen consigo inestabilidad en la solidificación.

- La consideración de elementos que generan morfologías no planares en la intercara es de importancia debido a que se forman planos cristalográficos con orientaciones preferenciales definidos por la estructura cristalina sólida con relación al plano de la intercara. La aleación Sn-Bi es un ejemplo en el cual, debido a la orientación preferencial de los planos cristalográficos existe una afinidad entre los mismos, lo cual es signo de un buen acomodo en la red cristalina.

- Debido a que existe una relación directa entre la velocidad de crecimiento y la tensión superficial es posible establecer una relación matemática entre ambas variables. Lo anterior requiere evidencia experimental y la comprobación de la secuencia para el diseño de aleaciones planteada en este trabajo, debido a que ello va más allá de los alcances de este mismo, se plantea como un área de oportunidad en la investigación.

Bibliografía

- 1.-Rionda, A. R. Martínez Vera, A. Alba Infante, H. A. & Granados Delgado, B. (2012). Monografía del estaño. Recuperado el día 8 de diciembre de 2022, de http://www.sgm.gob.mx/pdfs/monografias/metalicos/Monografia_de_Estano_2012.pdf
- 2.- García Pérez, J.A. Olmo López, R. M. Teijón Rivera, J. M. & García Albendea C. (1996). Química: Teoría y problemas. Madrid: Tébar Flores.
- 3.-Ubillus Limo, J. (2003). Estudio sobre la presencia del plomo en el medio ambiente de Talara. Recuperado el 6 de diciembre de 2022, de https://sisbib.unmsm.edu.pe/bibvirtualdata/Tesis/Ingenie/ubillus_lj/cap2.pdf
- 4.-Augusto Ramírez, V. (2005). El cuadro clínico de la intoxicación ocupacional por plomo [versión electrónica]. SciELO. Vol. 66 (1).
- 5.-IUPAC. (1997). Compendium of Chemical and Terminology. Recuperado el día 6 de diciembre de 2022, de <https://web.archive.org/web/20070927031245/http://www.iupac.org/goldbook/T06456.pdf>
- 6.-Smith, W. F. (2019). Foundations of Materials Science and Engineering. (6th ed.) NY: McGraw Hill.
- 7.-Brown, R. J. C. (2000). Melting Point and Molecular Symmetry [versión electrónica]. Journal of Chemical Education. Vol. 77 (6), 724-731.
- 8.- Gilbert, W. C. & University of Maryland (1983). Physical Chemistry. (3rd ed.) Canada: Addison-Wesley Publishing Company.
- 9.- Van Vlack, L. H. (1989). Elements of Material Science Engineering. (6^a ed.) EU: Addison Wesley Publishing Company.
- 10.- Tilley, J. D. R. (2006). Crystals and Crystal Structures. Inglaterra: JOHN WILEY & SONS, LTD.
- 11.-Verhoeven, J. D. (1987). Fundamentos de metalurgia física. México: LIMUSA.
- 12.- Roy, E. (1983). Eutectic Solidification Processing. Recuperado el 19 de enero de 2023, de <https://doi.org/10.1016/C2013-0-04144-8>
- 13.- Pavlyk, V. (2004). Modelling and Direct Numerical Simulation of Dendritic Structures under Solidification Conditions during Fusion Welding. Alemania: Deutsche Bibliothek.
- 14.- Cahn, W. R. & Haasen, P. (1996). Physical Metallurgy. (4^a ed.) Los países bajos: NORTH-HOLLAND.
- 15.- Smallman, R. E. & Ngan, A. H. W. (2014). Modern Physical Metallurgy. (8^a ed.) Inglaterra: Butterworth-Heinemann.
- 16.- Mokhtari, O. & Nishikawa, H. (Enero, 2016) Correlation between microstructure and mechanical properties of Sn-Bi-X solders [versión electrónica]. Materials Science and Engineering. Vol 651, 831-839.

- 17.- Yu, D.Q. Xie, H.P. & Wang, L. (Diciembre,2004) Investigation of interfacial microstructure and wetting property of newly developed Sn-Zn-Cu solders with Cu substrate [versión electrónica]. *Journal of Alloys and Compounds*. Vol 385,119-125.
- 18.- Subramanian, K.N. (2007). Lead-free electronic solders. Recuperado el 27 de octubre de 2022, de <https://doi.org/10.1007/978-0-387-48433-4>
- 19.-Tu, K.N. & Liu, Y. (Diciembre, 2020) Low melting point solders based on Sn, Bi, and In elements [versión electrónica]. *Materialstoday advances*. Vol 8.
- 20.- Huang, M.L. Yang, Y.C. Chen, Y. & Dong, C. (Mayo, 2016) Microstructure and mechanical properties of Sn-rich Au-Sn solders designed using cluster-plus-glue-atom model [versión electrónica]. *Materials Science and Engineering*. Vol 664, 221-226.
- 21.- Kobayashi, T. Mitsui, K. & Shohji, I. (Abril, 2019) Effects of Ni Addition to Sn-5Sb High-Temperature Lead-Free Solder on Its Microstructure and Mechanical Properties [version electrónica]. *Materials transactions*. Vol 60(6), 888-894.
- 22.- Drápala, J. Kostíuková, G. & Losertová, M. (2017) Contribution to aluminum-tin-zinc ternary system. Recuperado el 16 de febrero de 2023, de <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/266/1/012002>
- 23.- Nordberg, G. & Sunderman, F.W (1998). **METALES: PROPIEDADES QUIMICAS Y TOXICIDAD**. (3ª). Madrid, España: Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales Subdirección General de Publicaciones.
- 24.- Hernández Medina, P & Mejía Silva, M. T. (2017). Monografía de la Plata. <https://www.sgm.gob.mx/Web/MuseoVirtual/pdfs/Monografia%20PLATA.pdf>
- 25.- Agencia para las Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. (2005). **RESUMEN DE SALUD PUBLICA** Níquel. https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs15.html#:~:text=condici%C3%B3n%20de%20salud,-,1.1%20%C2%BFQu%C3%A9%20es%20el%20n%C3%ADquel%3F,%2C%20cobre%2C%20cromo%20y%20cinc
- 26.- Adetunji, R. O. Ashimolowo, A. R. Aiyedun, O. P. Adesusi, M. O. Adeyemi, O. H. & Oloyede, R. O. (2020). Tensile, hardness and microstructural properties of Sn-Pb solder alloys. *Materials Today: Proceedings*, 1-5. Recuperado el 2 de marzo de 2023 de la base de datos ELSEVIER.
- 27.- Mishra, P. (2014). Determination and characterization of lead free solder alloys. Tesis de maestría. National Institute of technology Rourkela Orissa-769008, India.
- 28.- Osório, R. W. Peixoto, C. L. Garcia, R. L. Mangelinck-Noël, N. & Garcia, A. (2013). Microstructure and mechanical properties of Sn-Bi, Sn-Ag and Sn-Zn lead-free solder alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 572(2013), 97-106.
- 29.- Wang, J. Wen, L. Zhou, J. & Chung, M. (2011). Mechanical Properties and Joint Reliability Improvement of Sn-Bi Alloy. *Samsung Semiconductor (China)*, 492-496. Recuperado el 2 de marzo de 2023 de la base de datos 13th Electronics Packaging Technology Conference.
- 30.- Mei, Z. & Morris, J. W., Jr. (1992). Characterization of Eutectic Sn-Bi Solder Joints. *Journal of Electronic Materials*, Vol. 21(6), 599-607.

- 31.- García, R. L. Osório, R. W. Peixoto, C. L. & García, A. (2009). Mechanical properties of Sn–Zn lead-free solder alloys based on the microstructure array. *Materials characterization*, 61(2010), 212-220.
- 32.- Pietrzak, K. Klasik, A. & Maj, M. (2017). Microstructural Aspects of Fatigue Parameters of Lead-Free Sn-Zn Solders with Various Zn Content. *Archives of Foundry Engineering*, Vol. 17(1), 131-136.
- 33.- Karakurt, F. & Şahin, M. (2018). The effect of the solidification rate on the physical properties of the Sn-Zn eutectic alloy. *Physica B: Physics of Condensed Matter*, 1-35.
- 34.- Klasik, A. Sobczak, N. Pietrzak, K. Makowska, K. Wojciechowski, A. Kudyba, A. & Sienicki, E. (2011). Relationship Between Mechanical Properties of Lead-Free Solders and Their Heat Treatment Parameters. *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 21(5), 620-628.
- 35.- Osório, R. W., Spinelli, E. J., Afonso, C. R. M., Peixoto, C. L. & Garcia, A. (2011). Microstructure, corrosion behaviour and microhardness of a directionally solidified Sn–Cu solder alloy. *Electrochimica Acta*, 56 (2011), 8891-8899.
- 36.- Prabhu, K. N. S. (2011). Reactive wetting, evolution of interfacial and bulk IMCs and their effect on mechanical properties of eutectic Sn–Cu solder alloy. *Advances in Colloid and Interface Science*, 166 (2011), 87-118.
- 37.- Osório, R. W. Peixoto, C. L. García, R. L. Mangelinck-Noël, N. & García, A. (2013). Microstructure and mechanical properties of Sn–Bi, Sn–Ag and Sn–Zn lead-free solder alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 572 (2013), 97-106.
- 38.- Wei, X. Huang, H. Zhou, L. Zhang, M. & Liu, X. (2007). On the advantages of using a hypoeutectic Sn–Zn as lead-free solder material. *Materials Letters*, 61 (2007) 655–658.
- 39.- Huh, S. H. Kim, K. S. & Sukanuma, K. (2001). Effect of the Ag addition on the Microstructural and Mechanical Properties of Sn-Cu Eutectic Solder. *Materials Transactions*, Vol.42(5), 739-744.
- 40.- Plumbridge, W. J. (1996). Review: Solder in electronics. *Journal of Materials Science* (2501-2514). Reino Unido: Springer.
- 41.- El-Ashram, T. & Shalaby, R. M. (2005). Effect of Rapid Solidification and Small Additions of Zn and Bi on the Structure and Properties of Sn-Cu Eutectic Alloy. *Journal of Electronic Materials*, Vol.34 (2), 212-215.
- 42.- Nogita, K. Read, J. Nishimura, T. Sweatman, K. Suenaga, S. & Dahle, K. A. (2005). Microstructure Control in Sn–0.7 mass%Cu Alloys. *Materials Transactions*, Vol. 46(11), 2419-2425.
- 43.- Huh, S. H. Kim, K. S. & Sukanuma, K. (2001). Effect of the Ag addition on the Microstructural and Mechanical Properties of Sn-Cu Eutectic Solder. *Materials Transactions*, Vol.43(2), 230-245.
- 44.- Zhou, J. Tan, F. X. McDonald, D. S. & Nogita, K. (2022). Mechanical Properties and Microstructure of Binary In-Sn Alloys for Flexible Low Temperature Electronic Joints. *Materials* 2022, 15, 8321, 1-12.
- 45.- Glazer, J. (1994). Microstructure and Mechanical Properties of Pb-Free Solder Alloys for Low-Cost Electronic Assembly" A Review. *Journal of Electronic Materials*, Vol. 23 (8), 693-700.

- 46.- Kotadia, R. H. Howes, D. P. & Mannan, H. S. (2014). A review: On the development of low melting temperature Pb-free solders. *Microelectronics Reliability*, 1-21.
- 47.- Wu, C.M.L. Yu, D.Q. Law, C.M.T. & Wang, L. (2002). Improvements of microstructure, wettability, tensile and creep strength of eutectic Sn–Ag alloy by doping with rare-earth elements. *Journal Cambridge*. 3146-3147.
- 48.- El-Daly, A. A. Swilem, Y. & Hammad A. E. (2008). Creep properties of Sn–Sb based lead-free solder alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 471(2009), 98-104.
- 49.- Días, M. Costa, A. T. Silva, L. B. Spinelli, E. J. Cheung, N. & García, A. (2018). A comparative analysis of microstructural features, tensile properties and wettability of hypoperitectic and peritectic Sn-Sb solder alloys. *Microelectronics Reliability*, 81(2018), 150-158.
- 50.- Gouda, E. S. Ahmed, E.M. & Saad Allah, F.A. (2009). Electrical and mechanical properties of Sn-5wt.%Sb alloy with annealing temperature. *The European Physical Journal Applied Physics*, Vol. 45(10901), 1-5.
- 51.- Marcelino, D. Thiago, C. Octávio, R. Spinelli, E. J. Cheung, N. & Garcia, A. (2015). Interconnection of thermal parameters, microstructure, and mechanical properties in directionally solidified Sn–Sb lead-free solder alloys. *Materials Characterization*, 106 (2015), 52-61.
- 52.- Tsai, Y. J. Chang, W. C. Ho, C. E. Lin, L. Y. & Kao, C. R. (2006). Microstructure Evolution of Gold-Tin Eutectic Solder on Cu and Ni Substrates. *Journal of Electronic Materials*, Vol. 35 (1), 65-71.
- 53.- Matijasevic, S. G. Lee, C. C. & Wang, Y. C. (1993). Au-Sn alloy phase diagram and properties related to its use as a bonding medium. *Thin Solid Films*, 223 (1993), 276-287.
- 54.- Wang, L. Xie, H.P. & Yu, D.Q. (2004). 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.
- 55.- Chiapyn, L. Chung-Yung, L. & Yee-Wen, Y. (2007). The 260 °C phase equilibria of the SnSbCu ternary system and interfacial reactions at the SnSb/Cu joints. *Intermetallics*, 15(2007), 1027-1037.
- 56.- Chuan, G. Yandong, J. Xindi, M. Yuefei, J. Yongkun, M. Gang, W. Caiju, L. Jubo, P. Qinghuang, B. (2021). Mechanical properties and oxidation resistance of Sn-Zn-xCu ($2.3 \leq x \leq 20.2$) solder alloys prepared by high-throughput strategy. *Manufacturing Letters*, 27(2021) 47-52.
- 57.- Drienovsky, M. Palcut, M. Priputen, P. Cuninková, E. Bošák, O. Kubliha, M. & Trnková, R. L. (2020). Properties of Sn-Ag-Cu Solder Joints Prepared by Induction Heating. *Hindawi*. Vol. 2020, 1-9.
- 58.- McCormack, M. Jin, S. & Chen, H.S. (1994). New Lead-Free, Sn-In Solder Alloys. *Journal of Electronic Materials*, Vol. 23 (7), 687-690.
- 59.- Attia Negm, S. E. Abdel Moghny, A. S. & Ahmad, I. S. (2022). Investigation of thermal and mechanical properties of Sn-Zn and Sn-Zn- Bi near-eutectic solder alloys. *Results in Materials*, 15 (2022), 1-8.

60.- Plapp, M. & Karma, A. (1999). Eutectic colony formation: A stability análisis. The American Physical Society. Physical Review E (6865-6889). Boston, Massachusetts 02115.

Anexo 1.

Tabla 1. Propiedades documentadas de las aleaciones binarias para soldadura blanda.

Aleaciones Binarias	Punto de fusión [°C]	Resistencia al corte [MPa]	Dureza	Angulo de humectabilidad	Esfuerzo ultimo [MPa]	Elongacion [%]	Esfuerzo de cedencia [MPa]
Sn-58Bi	139	50	22 HB	35.42°	-	-	-
Sn-9Zn	193	-	14.22 HB	59°	60	30	
Sn-0.7Cu	227.4	43.333	196.21 HV	33.008°	-	-	61.31
52In-48Sn	118	-	4.27 HV	28.13°	10.5	32	28
Sn-3.5Ag	221	-	15 HV	47°	34	26	43
Sn-5Sb	245	-	12.9 HV	46°	32.4	60	170
Sn-40Pb	183	42.7	17 HB	61.5°	51.7	37	28

Tabla 2. Propiedades documentadas de aleaciones ternarias para soldadura blanda.

Aleaciones ternarias	Punto de fusión [°C]	Dureza	Angulo de humectabilidad	Esfuerzo ultimo [MPa]	Elongación [%]	Esfuerzo de cedencia [MPa]
Sn-9Zn-0.7Cu	196.8	11 HV	105°-124°	33.6	19.9	28
Sn-3.5Zn-0.7Cu	217.4	14.4 HV	32.1°	92.4	-	195
Sn-9zn-4Bi	194	94.5 HV	34°	80	30	60