



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

## "FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ALEACIONES PARA SOLDADURAS LIBRES DE PLOMO BASE SN-ZN MICROALEADAS"

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
INGENIERO MECÁNICO  
P R E S E N T A :

**CARLOS VLADIMIR SÁNCHEZ GALICIA**

DIRECTOR DE TESIS

**DR. OMAR NOVELO PERALTA**



CIUDAD UNIVERSITARIA, MÉXICO D.F.

FEBRERO DE 2013

# **DEDICADA A:**

## **A Dios**

Por esta oportunidad llamada vida,  
por las oportunidades y fracasos certeros,  
y por entender que todo es parte del plan final.

## **A mis padres**

*CONSUELO Y ENRIQUE*

Con cariño y admiración. Por enseñarme que para conquistar el mar primero se tiene que perder de vista la playa. Por el amor, confianza y el respeto brindado en toda mi vida. Y porque siempre han estado conmigo en las adversidades.

## **A mis hermanos y primos**

*GABRIELA, LUIS ENRIQUE, ROBERTO Y JUAN MANUEL*

Por su amistad y por darme su apoyo para seguir luchando siempre hacia adelante, en las buenas y en las malas, pero sobre todo por siempre creer en mí.

## **A mi novia**

*NAYELI*

Por impulsarme a terminar esta tesis en los momentos más complicados, por su cariño y amor incondicional, por estar siempre a mi lado.

## **A los que se nos adelantaron en el camino**

*MI ABUELA CARMEN Y MI TÍO JUAN*

Por brindarme principios y valores sólidos, por ser los precursores de la persona en la que me he convertido.

# RECONOCIMIENTOS

*Al Dr. Omar Novelo Peralta, director de esta tesis. Por compartir sus conocimientos, su amistad, su infinita paciencia, y por la confianza que siempre me ha brindado. Con respeto y admiración.*

*A mis sinodales: Ing. Moisés Mendoza Linares, Dr. Arturo Barba Pingarrón, Dr. Gabriel Ángel Lara Rodríguez y al Dr. Ignacio Alejandro Figueroa Vargas por sus valiosas observaciones y comentarios hechos a este trabajo.*

*A mis tutores: Dr. Omar Novelo Peralta y al Dr. Gabriel Ángel Lara Rodríguez por su valioso apoyo durante la elaboración de esta tesis.*

*A la Universidad Nacional Autónoma de México, a la Facultad de Ingeniería y al Instituto de Investigaciones en Materiales por los conocimientos adquiridos durante mi formación.*

# AGRADECIMIENTOS

A mis amigos de la Facultad: Olinca, Rocío, Paulina, Nicolás, Juan Pablo, Charly, Oscar, Adrián, Guillermo, Bruno, Fermín, Marcos, Pedro, Carlos, José y Salomón, por todo el tiempo compartido, y por acompañarme en las buenas y en las malas.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM por facilitarme sus instalaciones y equipos para la realización de esta Tesis.

Al personal del Instituto de Investigaciones en Materiales:

Al Dr. Gabriel Ángel Lara Rodríguez por su apoyo en los procesos de fundición, para la elaboración de las muestras.

Al Dr. Omar Novelo Peralta por su apoyo en la obtención y análisis de imágenes en el microscopio electrónico de barrido.

A la M. en C. A. Tejada Cruz por su profesionalismo y ayuda brindada en los estudios de Rayos X.

A la Q. F. B. Damaris Cabrero Palomino por apoyo en el análisis térmico.

Al Ing. J.J. Camacho, Ing. G. Arámburo, Sr. E. A. Caballero, Fis. R. Reyes. C. Flores, E. Sánchez, J. Morales, C. Gonzalez y M.J. Arellano por su apoyo y colaboración técnica.

Al Dr. Ignacio Alejandro Figueroa Vargas, por el apoyo económico recibido a través del Proyecto PAPIIT No. IB 100 712.

A mis amigos(as) de la Comisión Nacional del Agua, por su apoyo y amistad; al Ing. Jorge A. Argueta Spínola y al Ing. Jorge Colchero García por las facilidades brindadas para la realización de esta tesis.

**NUESTRO DESTINO EJERCE SU INFLUENCIA SOBRE NOSOTROS INCLUSO CUANDO TODAVÍA NO HEMOS APRENDIDO SU NATURALEZA; NUESTRO FUTURO DICTA LAS LEYES DE NUESTRA ACTUALIDAD.**

*FRIEDRICH NIETZSCHE*

# Introducción

## INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la tecnología de la soldadura se ha convertido en indispensable para la interconexión y el ensamblaje de prácticamente todos los dispositivos electrónicos y circuitos. La soldadura eutéctica Sn-Pb se ha utilizado extensivamente en el ensamblaje de circuitos electrónicos. Sin embargo, el plomo y sus compuestos han sido citados por la Agencia de Protección Ambiental (EPA) como una de las 17 sustancias químicas que plantean la mayor amenaza para los seres humanos y el medio ambiente. Por lo tanto, es una cuestión muy importante desarrollar alternativas viables de soldaduras libres de plomo para ensamblaje electrónico.

Un gran número de soldaduras libres de plomo, hasta ahora han sido propuestas. De hecho, todas estas aleaciones para soldadura se desarrollaron a partir de aleaciones binarias base Sn.

La aleación eutéctica Sn-Zn ha sido considerada para su uso como una aleación de soldadura libre de plomo debido a su bajo punto de fusión de 198°C (cerca del de la aleación eutéctica Sn-Pb de 183°C), excelentes propiedades mecánicas y bajo costo. Sin embargo, la existencia de la fase rica en Zn en la matriz de la soldadura, tiene el problema de oxidación y humectabilidad. Durante la humectación, estos átomos activos de Zn oxidan fácilmente en la superficie de la soldadura líquida que aumentan considerablemente la tensión superficial y la disminución de la humectabilidad. Es lo mismo con el problema de la corrosión: la fase rica en Zn fácilmente pierde átomos y empeora la resistencia a la corrosión de la aleación en conjunto.

Con el fin de mejorar las propiedades de las soldaduras Sn-Zn, una gran cantidad de esfuerzos se han hecho. Elementos aleantes tales como In, Bi, Ag, Al y Cu se han añadido en el sistema binario. La posible formación de compuestos intermetálicos podría ser una forma eficaz de "almacenar" el elemento Zn y evitar su oxidación, de esta manera dichos problemas podrían superarse.

Esta tesis tiene como objetivo general: ***Determinar la influencia que tiene el contenido de Zn sobre la microestructura y el comportamiento de solidificación de aleaciones Sn-Zn microaleadas con Ag, Al y Cu.***

Para aportar información adicional que ayude a comprender la secuencia en esta tesis, se plantearon los siguientes objetivos particulares:

- 1) **Describir el efecto del contenido de Zn sobre la microestructura de la aleación binaria Sn-Zn.**
- 2) **Describir la influencia del contenido de Zn sobre el crecimiento, morfología y distribución de compuestos intermetálicos en aleaciones microaleadas.**
- 3) **Determinar el comportamiento de solidificación en función de la evolución microestructural de las aleaciones Sn-Zn sin microaleantes.**
- 4) **Determinar el comportamiento de solidificación en función de la evolución microestructural de las aleaciones Sn-Zn con microaleantes (Ag, Al y Cu).**

Tomando en cuenta los objetivos planteados para el desarrollo de esta tesis, dicho trabajo se dividió de la manera siguiente:

**Capítulo 1. Antecedentes.** En este capítulo se detalla lo siguiente:

- ❖ Se da un panorama general sobre los tipos de soldaduras y sus características.
- ❖ Se presentan los diagramas de fases, microestructuras y características del sistema Sn-Pb en sus composiciones hipoeutéctica, eutéctica e hipereutéctica.
- ❖ Se mencionan las características, requisitos y los sistemas de soldaduras libres de plomo más importantes reportados en la literatura.
- ❖ Por último se da a conocer el diagrama de fases y las características del sistema binario Sn-Zn, en sus composiciones hipoeutéctica, eutéctica e hipereutéctica.

**Capítulo 2. Técnicas experimentales.** En este capítulo se detallan las técnicas experimentales empleadas para dar respuesta a los objetivos planteados en este trabajo. Se explica la manera en que se fabricaron las aleaciones, los principios físicos de las técnicas, la información que es posible obtener de ellas, la interpretación de los resultados, así como la preparación de las muestras.

**Capítulo 3. Resultados y Discusiones.** En este capítulo se muestran los principales resultados obtenidos de acuerdo a las técnicas experimentales siguientes:

- ❖ Difracción de Rayos X
- ❖ Microscopía electrónica de barrido
- ❖ Curvas de enfriamiento

Además, se discuten los resultados de los análisis llevados a cabo en este estudio, tomando en cuenta los objetivos planteados y los resultados existentes hasta la fecha en la literatura.

**Conclusiones.** En esta sección se enuncian de manera puntual los principales resultados obtenidos en esta tesis. También se incluyen las perspectivas para continuar este estudio.



# ÍNDICE

<b>CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES.....</b>	<b>2</b>
<b>1.1 Aleaciones para soldaduras base Sn .....</b>	<b>2</b>
1.1.1 <i>Características de las soldaduras.....</i>	<i>2</i>
1.1.2 <i>Soldaduras Sn-Pb.....</i>	<i>5</i>
1.1.3 <i>Soldaduras Sn libres de Pb .....</i>	<i>11</i>
<b>1.2 Generalidades de aleaciones Sn-9Zn .....</b>	<b>17</b>
1.2.1 <i>Características .....</i>	<i>17</i>
<b>1.3 Diagrama de fases Sn-Zn .....</b>	<b>18</b>
<b>CAPÍTULO 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES .....</b>	<b>21</b>
<b>2.1 Fabricación de las aleaciones.....</b>	<b>21</b>
2.1.1 <i>Fundición .....</i>	<i>21</i>
2.1.2 <i>Composición .....</i>	<i>21</i>
<b>2.2 Difracción de Rayos X .....</b>	<b>22</b>
2.2.1 <i>Descripción de la Técnica (Ley de Bragg).....</i>	<i>22</i>
2.2.2 <i>Interpretación de Resultados.....</i>	<i>24</i>
2.2.3 <i>Preparación de muestras.....</i>	<i>25</i>
<b>2.3 Microscopia electrónica de barrido .....</b>	<b>26</b>
2.3.1 <i>Descripción de la Técnica.....</i>	<i>26</i>
2.3.2 <i>Interpretación de Resultados.....</i>	<i>28</i>
2.3.3 <i>Preparación de muestras.....</i>	<i>30</i>
<b>2.4 Curvas de enfriamiento .....</b>	<b>31</b>
2.4.1 <i>Descripción de la Técnica.....</i>	<i>31</i>
2.4.2 <i>Interpretación de Resultados.....</i>	<i>31</i>
2.4.3 <i>Preparación de muestras.....</i>	<i>35</i>
<b>CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....</b>	<b>37</b>
<b>3.1 Caracterización microestructural (DRX y MEB).....</b>	<b>37</b>
<b>3.2 Solidificación (Curvas de enfriamiento).....</b>	<b>47</b>
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>57</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>59</b>



## Capítulo 1. Antecedentes

### 1.1 Aleaciones para soldaduras base Sn

#### 1.1.1 Características de las soldaduras

La soldadura (del latín *solidare*, hacer sólido) puede definirse como un proceso de unión entre metales en el que la adherencia se produce, con aporte de calor, con aplicación de presión o sin ella y con la adición o no de metal. <sup>[1]</sup>

Generalmente se consideran dos tipos de soldaduras: **a) soldadura blanda**, caracterizada por que las aleaciones que emplea tienen una temperatura de fusión inferior a los 450°C y su resistencia mecánica es muy baja. **b) soldadura fuerte**, en la que la temperatura de fusión de las aleaciones empleadas para soldar es superior a 450°C. Con esta soldadura se consigue una mayor resistencia mecánica de la unión. <sup>[1]</sup>

A pesar de que ambos procesos son similares, hay grandes diferencias en el material de aporte, la selección de la pasta de soldar o fundente y la fuente de calor, dependiendo del tipo de unión a realizar. También influyen las consideraciones económicas cuando se trata de definir el proceso adecuado (blanda ó fuerte) puesto que las aplicaciones son tan variadas, que van desde las aplicaciones comunes en gasfitería del hogar, hasta el uso en la electrónica aeroespacial. <sup>[2]</sup>

En esta tesis se abordarán las soldaduras blandas, específicamente las aleaciones base Estaño.

La soldadura blanda consiste en unir dos fragmentos de metal (habitualmente cobre, latón o hierro) por medio de un metal de aporte (aleaciones de Sn) con el fin de procurar una continuidad eléctrica entre los metales que se van a unir. Esta unión debe ofrecer la menor resistencia posible al paso de la corriente eléctrica; para ello, la soldadura debe cumplir una serie de normas con el fin de conseguir una unión eléctrica óptima. Por ejemplo, la elección correcta de la aleación, la limpieza en la superficie de los metales a soldar para realizar una buena unión, etc. <sup>[2]</sup>

Algunas características que deben de cumplir los sistemas de soldadura blanda son las siguientes:

#### **Capilaridad**

El flujo capilar o capilaridad es el fenómeno físico que asegura una buena soldadura, cuando las superficies a unir tienen buena recepción al material de aporte (soldadura). La capilaridad resulta de la mayor atracción que ejerce el metal base sobre la soldadura fundida y que vence su atracción intermolecular. Puesto que la capilaridad es el resultado de la menor atracción intermolecular en el líquido (soldadura fundida) en relación a la atracción con las moléculas de los sólidos a unir, la unión debe tener una separación correcta para que se produzca el proceso (entre 0,08 mm. y 0,12 mm. para las soldaduras de estaño). El llenado capilar también está influenciado por factores como la viscosidad, fluidez, gravedad y especialmente las reacciones metalúrgicas entre el material de aporte y los metales base. La forma en que este fenómeno se produce (como escurre la soldadura) es importante, y en una unión bien ejecutada, con una separación correcta, con las condiciones de limpieza y preparación de las superficies, la unión quedará perfectamente sellada una vez solidificada y resistirá presión, incluso sujeta a vibraciones. <sup>[2]</sup>

### Soldabilidad

Se entiende por soldabilidad la facilidad con que un metal se puede conformar por soldadura de sus partes, así como la habilidad de la unión soldada para resistir las condiciones de servicio. Existe la soldabilidad operatoria, la soldabilidad metalúrgica y la soldabilidad constructiva.

La **soldabilidad operatoria** es indispensable y determina el que un material pueda o no ser soldado. Ésta está relacionada con el enlace de los átomos, de las moléculas o de los iones que forman el material. El enlace metálico tiene elevada soldabilidad operativa.

La **soldabilidad metalúrgica** determina hasta qué punto pueden soldarse dos metales sin que su composición represente inconvenientes graves por fusión, oxidación, tratamiento térmico, etc.

La **soldabilidad constructiva** se refiere a la facilidad con que pueden unirse dos metales para lograr formas que resistan los esfuerzos a que van a estar sometidos, garantizando su duración. Esta depende de las transformaciones que ocurren en las piezas durante la soldadura, que pueden incluso afectar sus características mecánicas y sus propiedades.

Para manejar el factor soldabilidad de cada metal al tratar de su soldadura, se designa con un número variable entre 0 y 10, llamado *coeficiente de soldabilidad*. Este coeficiente es el producto de multiplicar el coeficiente de compatibilidad por el grado de homogeneidad de la unión. [3]

La [tabla 1.1](#) muestra la capacidad de soldabilidad en diferentes metales.

Fácil de Soldar	=	Oro, Cobre, Plata, Estaño
No tan fácil	=	Plomo, Bronce
Difícil	=	Fierro galvanizado, Acero
Muy difícil	=	Cromo, Acero inoxidable
Lo más difícil	=	Aluminio
No soldable con soldaduras blandas	=	Titanio

Tabla 1.1 Soldabilidad en diferentes metales. [2]

### Humectabilidad

Al depositar una gota de metal líquido sobre una superficie metálica sólida aparece un determinado valor del radio de la gota ([figura 1.1](#)), que dependerá de las tensiones de las fases existentes.

R: radio de la gota.

$\gamma_s$ : tensión superficial del sólido.

$\gamma_{L/V}$ : tensión superficial de la interfase líquido-vapor.

$\gamma_{S/L}$ : tensión superficial de la interfase sólido-líquido.

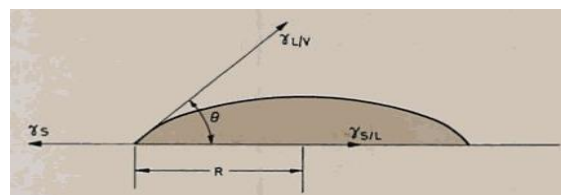


Figura 1.1 Fuerzas aplicadas en la humectabilidad de una superficie sólida metálica por una gota de metal líquido. [3]



La **tensión superficial** de un líquido se define por el exceso de energía libre, por cada centímetro cuadrado, que poseen las moléculas de la superficie con respecto a las del interior. En el interior de un líquido la cohesión molecular es uniforme, pero en la superficie existe una resultante que las arrastra al interior, lo que produce una contracción superficial, tendiendo el área de la superficie al valor mínimo (para la relación área/volumen: la esfera).

La condición necesaria para que el líquido moje a la superficie sólida es que el ángulo de contacto se anule; es decir:

$$\gamma_s > \gamma_{s/L} + \gamma_{L/V}$$

La tensión superficial ( $\gamma_{L/V}$ ) del metal en estado líquido disminuye por la presencia de grasas, líquidos, gases y partículas metálicas en la superficie. Decir que un metal líquido tiene menos tensión superficial equivale a facilitar el cumplimiento de la desigualdad anteriormente apuntada, lo que equivale a aumentar la humectabilidad. En la [figura 1.2](#) se muestran las características de la humectabilidad en función del ángulo de contacto entre la gota de soldadura y una superficie metálica, (A) cuando el ángulo  $\theta$  es menor de  $90^\circ$  se obtiene una buena humectabilidad, en los casos (B) y (C) se puede observar que cuando el ángulo  $\theta$  es igual o mayor de  $90^\circ$  la humectabilidad va decreciendo hasta llegar a un valor mínimo. <sup>[3]</sup>

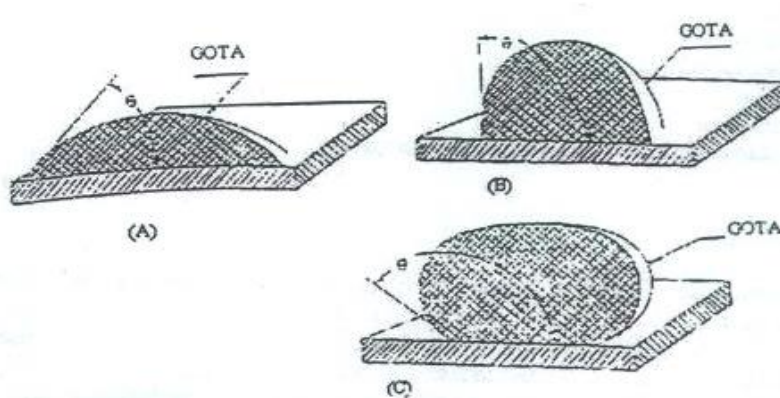


Figura 1.2 Condiciones para la humectabilidad de las superficies metálicas: (A) buena humectabilidad; (B) y (C) mala humectabilidad. <sup>[3]</sup>

### **Metalurgia de la soldadura**

En la soldadura convencional, en que tiene lugar la fusión del metal, el calor del sistema de soldar se desarrolla en una zona muy localizada y crea un gradiente elevado de temperatura. Parte del metal a soldar se funde y origina el metal líquido que formará el cordón.

La soldadura por fusión crea ciclos de calentamiento y de enfriamiento en el metal base, adyacente al cordón, y los efectos dependerán de la naturaleza del metal soldado y de las condiciones de la operación. El metal del cordón se sobrecalienta siempre algo en todos los procesos; la cantidad de calor que cede al metal adyacente dependerá del proceso, velocidad de calentamiento y conductividad térmica del metal soldado. <sup>[3]</sup>



### 1.1.2 Soldaduras Sn-Pb

El diagrama de fases de la aleación Sn-Pb se muestra la [figura 1.3](#). Se observa la presencia de dos fases sólidas, alfa ( $\alpha$ ) y beta ( $\beta$ ). La fase  $\alpha$  es una solución sólida de estaño en plomo, al lado izquierdo del diagrama; y la fase  $\beta$  es una solución sólida de plomo en estaño que ocurre solamente a temperaturas elevadas alrededor de 200°C, a la derecha del diagrama. Entre las dos soluciones sólidas se encuentra una mezcla de dos fases sólidas,  $\alpha + \beta$ . El estaño puro funde a 232°C y el plomo puro funde a 327°C. La aleación de estos dos elementos funde a temperaturas más bajas. El diagrama muestra dos líneas de *líquidus*, que empiezan en los puntos de fusión de los metales puros y se encuentran a una composición de 61.9% de estaño. <sup>[4]</sup> Ésta es la composición eutéctica del sistema estaño-plomo. <sup>i</sup>

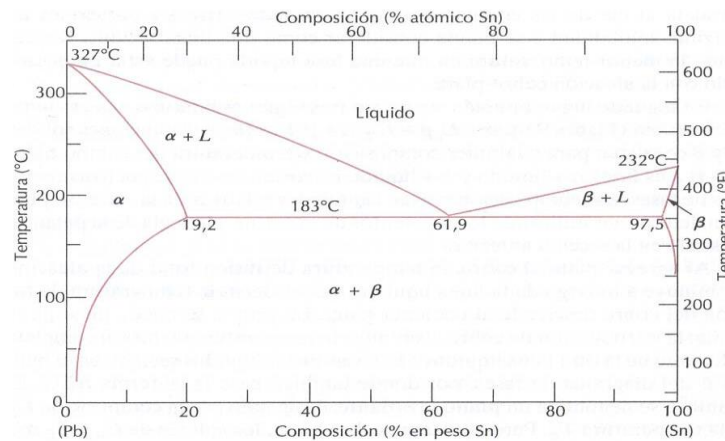


Figura 1.3 Diagrama de fases de la aleación Sn-Pb. <sup>[4]</sup>

En la [figura 1.4](#) podemos apreciar la manera en que la aleación eutéctica Pb-Sn solidifica, así como su respectiva microestructura.

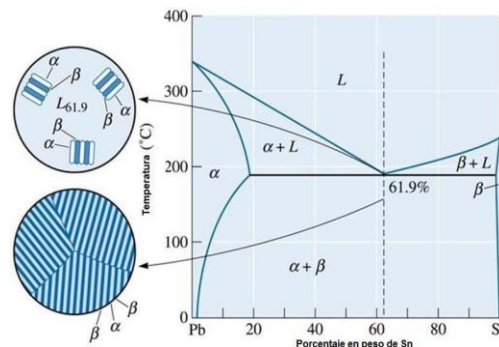


Figura 1.4 Solidificación y microestructura de la aleación eutéctica Pb-Sn. <sup>[5]</sup>

<sup>i</sup> En general, una *aleación eutéctica* es la composición particular de una aleación donde la temperatura *solidus* y *líquidus* es la misma. La *temperatura eutéctica* correspondiente (la temperatura de fusión de la aleación eutéctica) para este caso es de 183°C. La temperatura eutéctica es el punto más bajo de fusión para un sistema de aleación (eutéctico se deriva de la palabra griega *eutektos* que significa fusión fácil).



Las figuras 1.5 y 1.6 muestran para la aleación eutéctica Pb-Sn, la manera en que los átomos se reacomodan después de la solidificación, así como su respectiva microestructura. Se observa claramente una estructura laminar de la mezcla eutéctica (Pb+Sn), perfectamente bien distribuida en toda la matriz del sistema.

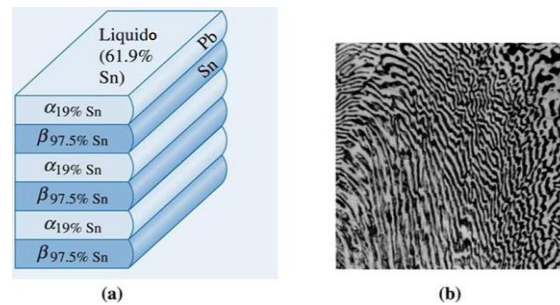


Figura 1.5 (a) Redistribución atómica durante el crecimiento laminar del eutéctico Pb-Sn. Los átomos de estaño de la difusión preferencial líquida a las placas  $\beta$ , y los átomos de plomo difunden a las placas  $\alpha$ , (b) Micrografía del microconstituyente eutéctico Pb-Sn (x400).<sup>[5]</sup>

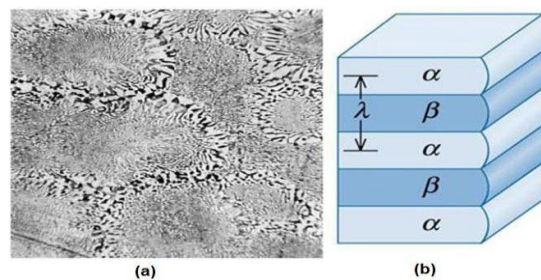


Figura 1.6 (a) Colonias en el eutéctico Pb-Sn (x300), (b) Espacio interlaminar de una microestructura eutéctica.<sup>[5]</sup>

### Sistema hipoeutéctico

A continuación se describirá que es una aleación hipoeutéctica y sus principales características durante la solidificación, considerando una mezcla de A y B, en la cual existe miscibilidad por parte de los dos elementos y por tanto dos zonas de solución sólida, como se observa en la figura 1.7.

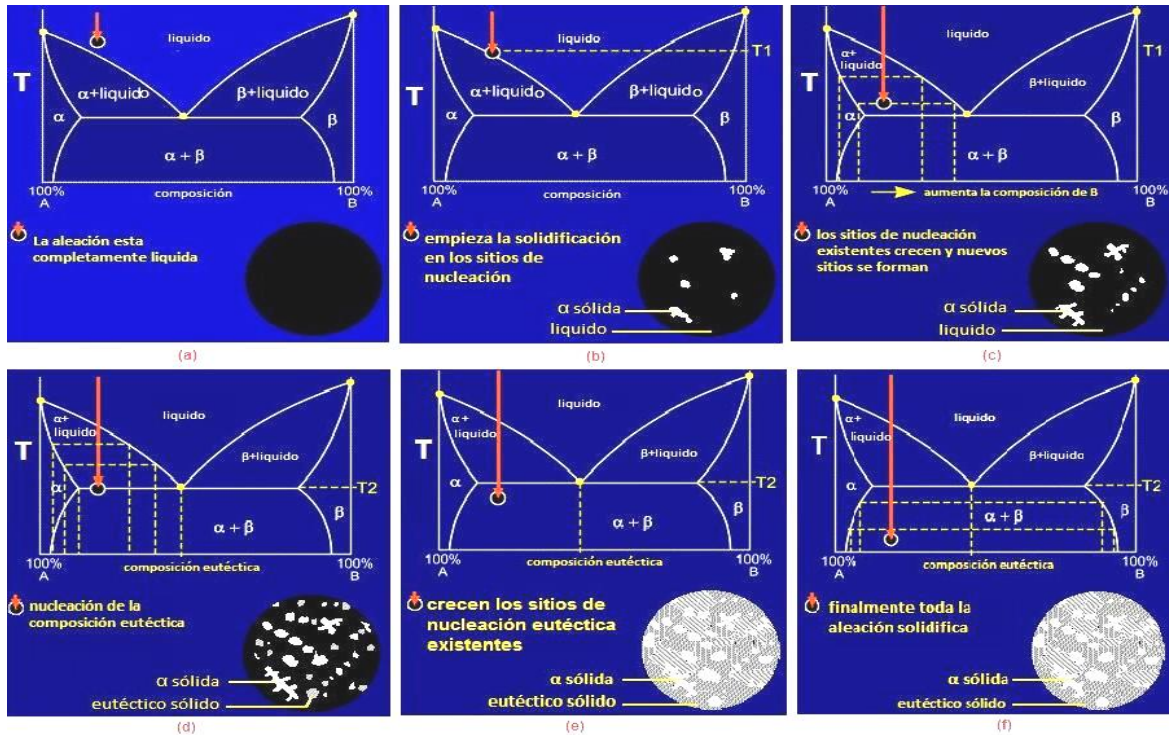


Figura 1.7 Solidificación paso a paso de una aleación hipoeutética. [6,7]

- (a) Consideremos que la composición general de la aleación se coloca a la izquierda del punto eutético. Inicialmente, la aleación está a una temperatura suficientemente alta para garantizar que la mezcla esté totalmente líquida. El diagrama está marcado con una flecha en la composición correcta e indica la temperatura actual (la temperatura de inicio en este caso). El círculo de abajo da una representación estilizada de la microestructura de la aleación (la aleación es totalmente líquida). Cuando la composición de una aleación se encuentra en lugares a la izquierda del punto eutético se denomina por convención hipoeutética.
- (b) La mezcla se enfría lentamente, no es sometida a ningún cambio en su estado hasta que llega a la temperatura  $T_1$ , cuando llega a la línea de *líquidus*. Aquí, alfa comienza a solidificarse en todos los sitios de nucleación favorables.  $\alpha$  se solidifica como dendritas que crecen hasta convertirse en granos de  $\alpha$ . El primer sólido a formar (*sólido primario*), se denomina  $\alpha$ -primaria.
- (c) Como la aleación se sigue enfriando los sitios de nucleación existentes crecerán y lugares de nucleación seguirán desarrollándose formándose dentro de la parte líquida de la mezcla. Estas regiones de nucleación y el crecimiento de aleación  $\alpha$  sólida forma granos y cuando esto se cumple las *fronteras de grano* se forman. Las dendritas  $\alpha$ -primarias crecen, como se muestra en la microestructura. Como el líquido restante se enfría, su composición se vuelve más rica en B (se desliza efectivamente debajo de la línea de *líquidus*). La composición del sólido  $\alpha$  también se vuelve más rica en B, como se muestra en el diagrama de fases. Si el enfriamiento no es lo suficientemente lento (es decir, de no equilibrio) entonces los átomos de B no serán capaces de difundir en los centros de los granos de  $\alpha$ .



- (d) Dado que  $\alpha$  solidifica elimina los átomos A y B del líquido restante.  $\alpha$  es en su mayoría A (con una pequeña cantidad de B) por lo que el líquido restante es relativamente rico en B. Esto continúa hasta que suficiente A se ha eliminado de modo que el resto de líquido que se desliza hacia la línea de *líquidus* es de composición eutéctica. Esta composición se logra a la temperatura T2, en el punto donde la temperatura cruza la línea eutéctica, como se muestra en el diagrama. En este punto se detiene la formación de  $\alpha$  como un sólido discreto y el líquido restante comienza a solidificarse en rayas (laminar) composición eutéctica de  $\alpha$  y  $\beta$ .
- (e) Los sitios de nucleación eutéctica existentes crecerán, adicionando  $\alpha$  a las franjas de  $\alpha$  y  $\beta$  en las franjas de  $\beta$  en las regiones eutécticas, como se muestra en la microestructura. Nótese que, a diferencia de la solidificación de  $\alpha$ , no es necesario que siga disminuyendo la temperatura para alcanzar la solidificación total. El líquido eutéctico solidifica de la misma forma que un sólido puro, a una temperatura específica.
- (f) Toda la aleación se ha solidificado en una mezcla de granos de  $\alpha$  y granos de la mezcla eutéctica ( $\alpha$  y  $\beta$ ), como se observa. [6,7]

A continuación se muestra en la [figura 1.8](#), como ejemplo de aleación hipoeutéctica, el sistema Pb-Sn.

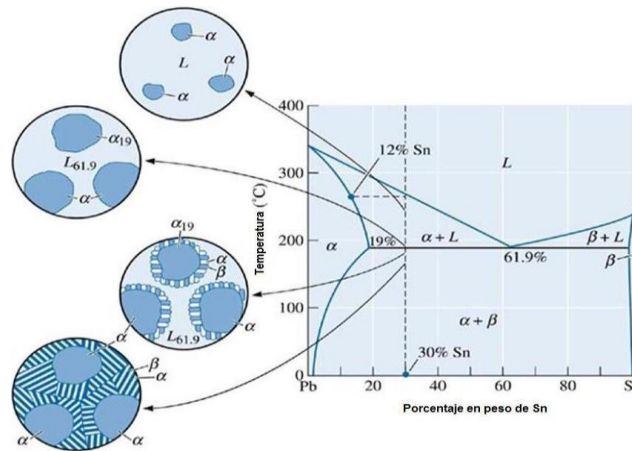


Figura 1.8 Solidificación y microestructura de la aleación hipoeutéctica Sn-30%wt.Pb. [5]

La [figura 1.9](#) muestra empalmadas la curva de enfriamiento y el diagrama de fases eutéctico Pb-30%wt.Sn.

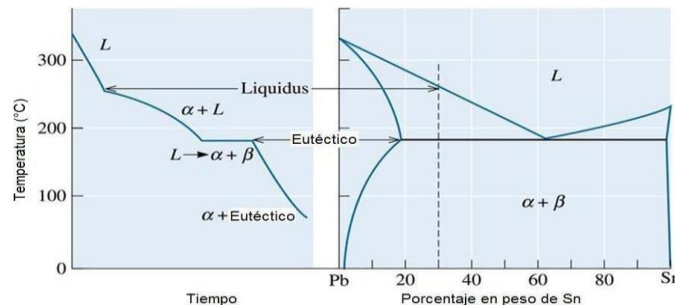


Figura 1.9 Curva de enfriamiento para una aleación hipoeutéctica Pb-30%wt.Sn. [5]





### Sistema hipereutético

A continuación se describirá que es una aleación hipereutética y sus principales características durante la solidificación, considerando una mezcla de A y B, en la cual existe miscibilidad por parte de los dos elementos y por tanto dos zonas de solución sólida, como se observa en la [figura 1.10](#).

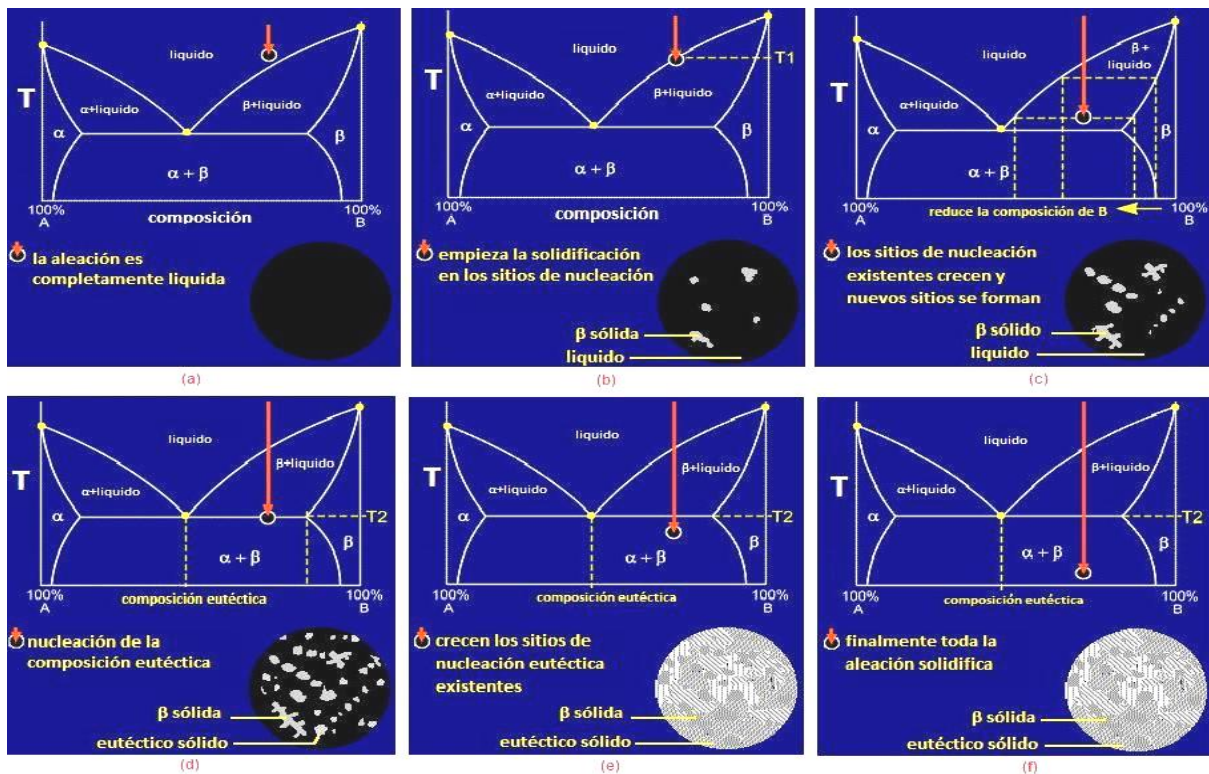


Figura 1.10 Solidificación paso a paso de una aleación hipereutética. [6,8]

- Consideremos que la composición general de la aleación se coloca a la derecha del punto eutético. Inicialmente, la aleación está a una temperatura suficientemente alta para garantizar que la mezcla esté totalmente líquida. El diagrama está marcado con una flecha en la composición correcta e indica la temperatura actual (la temperatura de inicio en este caso). El círculo de abajo da una representación estilizada de la microestructura de la aleación (la aleación es totalmente líquida). Cuando la composición de una aleación se encuentra en lugares a la derecha del punto eutético se denomina por convención hiper-eutética.
- La mezcla se enfría lentamente, no es sometida a ningún cambio en su estado hasta que llega a la temperatura  $T_1$ , cuando llega a la línea de *liquidus*. Aquí,  $\beta$  comienza a solidificarse en todos los sitios de nucleación favorables.  $\beta$  se solidifica como dendritas que crecen hasta convertirse en granos de  $\beta$ . El primer sólido a formar (*sólido primario*), se denomina  $\beta$ -primario.
- Como la aleación se sigue enfriando los sitios de nucleación existentes crecerán y lugares de nucleación seguirán desarrollándose formándose dentro de la parte líquida de la mezcla. Estas regiones de nucleación y el crecimiento de aleación  $\beta$  solida forma granos y cuando esto se cumple las *fronteras de grano* se forman. Las dendritas  $\beta$ -primarias crecen, como se muestra en la microestructura. Como el



- líquido restante se enfría, su composición se vuelve más rica en A (se desliza efectivamente debajo de la línea de *líquidus*). La composición del sólido  $\beta$  también se vuelve más rica en A, como se muestra en el diagrama de fases. Si el enfriamiento no es lo suficientemente lento (es decir, de no equilibrio) entonces los átomos de A no serán capaces de difundir en los centros de los granos de  $\beta$ .
- (d) Dado que beta solidifica elimina los átomos A y B del líquido restante.  $\beta$  es en su mayoría B (con una pequeña cantidad de A) por lo que el líquido restante es relativamente rico en A. Esto continúa hasta que suficiente B se ha eliminado de modo que el resto de líquido que se desliza hacia la línea de *líquidus* es de composición eutéctica. Esta composición se logra a la temperatura T2, en el punto donde la temperatura cruza la línea eutéctica, como se muestra en el diagrama. En este punto se detiene la formación de  $\beta$  como un sólido discreto y el líquido restante comienza a solidificarse en rayas (laminar) composición eutéctica de  $\alpha$  y  $\beta$ .
- (e) Los sitios de nucleación eutéctica existentes crecerán, adicionando  $\alpha$  a las franjas de  $\alpha$  y  $\beta$  en las franjas de  $\beta$  en las regiones eutécticas, como se muestra en la microestructura. Nótese que, a diferencia de la solidificación de  $\beta$ , no es necesario que siga disminuyendo la temperatura para alcanzar la solidificación total. El eutéctico solidifica de la misma forma que un sólido puro, a una temperatura específica.
- (f) Toda la aleación se ha solidificado en una mezcla de granos de  $\beta$  y granos de la mezcla eutéctica ( $\alpha$  y  $\beta$ ).<sup>[6,8]</sup>

La [figura 1.11](#) muestra las diferentes microestructuras de una aleación Pb-Sn, hipoeutéctica e hipereutéctica.

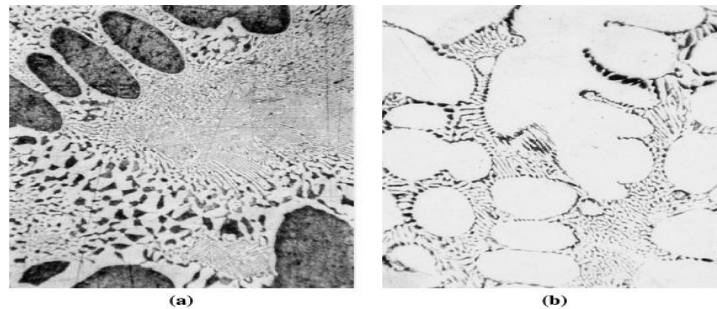


Figura 1.11 (a) Una aleación hipoeutéctica Pb-Sn, (b) Una aleación hipereutéctica Pb-Sn. La componente oscura es el sólido  $\alpha$  rico en plomo, la componente clara es el sólido  $\beta$  rico en estaño, y la estructura fina es la placa eutéctica (x400).<sup>[5]</sup>

### **Aleaciones para soldadura base Sn-Pb**

Casi todas las soldaduras son aleaciones de estaño y plomo, dado que ambos metales tienen bajos puntos de fusión. Sus aleaciones poseen un intervalo de temperaturas líquidas y sólidas para obtener un buen control del proceso de soldadura blanda para diversas aplicaciones. El plomo es tóxico y su porcentaje se minimiza en la mayoría de los compuestos para soldante. El estaño es químicamente activo a temperaturas para soldadura blanda y promueve la acción de humectabilidad requerida para una unión exitosa.<sup>[4]</sup> La [tabla 1.2](#) muestra diferentes composiciones de aleaciones Sn-Pb, así como su punto de fusión y sus aplicaciones principales.



Metal de aporte	Composición aproximada	Temperatura de fusión aproximada		Aplicaciones principales
		°F	°C	
Estaño - Plomo	63 Sn, 37 Pb	361	183	Electrónica
	60 Sn, 40 Pb	370	188	Electrónica
	50 Sn, 50 Pb	390	199	Propósito general
	40 Sn, 60 Pb	405	207	Radiadores de automóviles

Tabla 1.2 Diferentes composiciones de aleaciones Sn-Pb. <sup>[4]</sup>

La estructura y comportamiento de la temperatura eutéctica de las aleaciones de soldadura, son importantes en las reacciones metalúrgicas que se producen con los metales base, y que resulta en una delgada capa de material llamado compuesto intermetálico que se asemeja más a un compuesto químico que a uno metálico y representa el “adhesivo” que unirá la soldadura con el metal base. Para eso, al menos uno de los componentes de la aleación debe ser compatible metalúrgicamente con los metales base. <sup>[2]</sup> Cuando se une una soldadura de plomo-estaño con cobre como metal base, el estaño es el metal que reacciona con el cobre, y el que forma esta capa intermetálica que permitirá la adherencia de la soldadura.

La soldadura Sn-Pb se ha empleado de forma exclusiva en la industria electrónica debido a:

- Su bajo costo.
- Alta confiabilidad en un amplio intervalo de condiciones de operación.
- Características únicas: bajo punto de fusión, resistencia a la fatiga, etc.

Debido a su toxicidad se procederá a su sustitución en los casos donde sea técnicamente posible:

El plomo de las soldaduras no representa un peligro para la salud del usuario inmediato de un algún aparato de soldadura, sin embargo, cuando éste se convierte en residuo, su contenido en plomo supone un riesgo para la salud humana y para el medio ambiente debido a su capacidad de transmisión y su alta toxicidad.

### 1.1.3 Soldaduras Sn libres de Pb

En la actualidad, la tecnología de la soldadura se ha convertido en indispensable para la interconexión y el ensamblaje de prácticamente todos los dispositivos electrónicos y circuitos. <sup>[21]</sup> En vista de la toxicidad del plomo y de los prospectos de la prohibición de utilizar soldaduras que contengan plomo, dentro de la Unión Europea y de los Estados Unidos, la investigación en soldaduras libres de plomo es un tópico actual en el mundo entero. <sup>[9]</sup> El plomo y sus compuestos han sido citados por la Agencia de Protección Ambiental (EPA) como una de las 17 sustancias químicas que plantean la mayor amenaza para los seres humanos y el medio ambiente. <sup>[10]</sup> Se han realizado esfuerzos para desarrollar soldaduras libres de plomo debido al efecto nocivo del plomo de la soldadura convencional de Sn-Pb, sobre el medio ambiente y la salud humana. <sup>[11,12]</sup> Se ha reportado que las soldaduras libres de plomo presentan propiedades mecánicas y comportamiento frente a la fatiga, superiores a las de las soldaduras de Sn-Pb. <sup>[13]</sup> Debido a que la humectabilidad es crucial en la eficiencia de los procesos de manufactura, y a la confiabilidad de los dispositivos electrónicos <sup>[14]</sup>, se han



realizado esfuerzos para mejorar la propiedad de humectabilidad en las soldaduras libres de plomo. Vaynman y Fine <sup>[15]</sup> desarrollaron fundentes para soldaduras libres de plomo que contienen Zinc. Suganuma <sup>[16]</sup> y colaboradores reportaron que la humectabilidad de las aleaciones Sn-Ag sobre un sustrato de cobre, fue ligeramente mejorada por las adiciones de plata. Vianco y Rejent <sup>[17]</sup> indicaron que las adiciones de Bismuto mejoraban la humectabilidad de la soldadura en un sustrato de cobre. Sin embargo, muchas soldaduras libres de plomo tienen una pobre humectabilidad comparadas con la soldadura convencional Sn-Pb. <sup>[18]</sup>

Las soldaduras libres de plomo pueden ser las aleaciones ricas en estaño con elementos aleantes como son Bi, Ag, Cu, In, Zn, Sb, etc. Un gran número de soldaduras libres de plomo, hasta ahora han sido propuestas. De hecho, todas estas aleaciones para soldadura se desarrollaron a partir de aleaciones binarias base Sn. Estas aleaciones incluyen Sn-0.7Cu, Sn-3.5Ag, Sn-9Zn, Sn-58Bi, y Sn-52In, etc. Dado que las propiedades de las soldaduras binarias libres de plomo no pueden satisfacer plenamente los requisitos para aplicaciones en empaquetado electrónico, elementos adicionales se agregan a la aleación para mejorar su rendimiento. Por lo tanto, soldaduras libres de plomo ternarias e incluso cuaternarias se han desarrollado. <sup>[21]</sup>

### **Requisitos para soldaduras libres de plomo**

Debido a los anteriores requisitos legales en todo el mundo, es importante desarrollar alternativas viables de soldaduras libres de plomo para ensamblajes electrónicos. Los principales requisitos para una aleación de soldadura alternativa son <sup>[21]</sup>:

1. **Bajo punto de fusión:** El punto de fusión debe ser lo suficientemente bajo para evitar el daño térmico del ensamble a soldar, y lo suficientemente alto para que la unión de soldadura soporte las temperaturas de operación. La soldadura debe conservar las propiedades mecánicas adecuadas a estas temperaturas.
2. **Humectabilidad:** La unión entre la soldadura y el metal base se forma únicamente cuando la soldadura se humecta adecuadamente en éste. Un alto contenido de Sn garantiza esto y por lo tanto constituye un vínculo fuerte.
3. **Disponibilidad:** Debe haber un suministro adecuado de las reservas disponibles de los metales candidatos. Estaño (Sn), Zinc (Zn), Cobre (Cu) y Antimonio (Sb) están disponibles mientras que existe un suministro limitado del Indio (In).
4. **Costo:** Es poco probable que los fabricantes de sistemas electrónicos cambien a una alternativa de soldadura con un costo mayor a menos que demuestren mejores propiedades.

Aunque existen varias aleaciones de soldadura libres de plomo base Sn comerciales y experimentales, no pueden cumplir todos los requisitos anteriores, si el punto de fusión de la aleación candidata debe ser muy cercano a la de SnPb. Sin embargo, también deben poseer las propiedades del material deseadas, confiabilidad y manufacturabilidad. Sabiendo esto, y junto con un calendario ajustado para cumplir con los requisitos legales, la industria está preparada para sortear los problemas, proporcionando apoyo a los equipos de procesamiento y componentes para satisfacer el aumento de la temperatura de procesamiento. Se ha informado que las empresas japonesas han proporcionado una poderosa fuerza impulsora para la fabricación sin plomo y han acelerado el uso de soldaduras libres de plomo. <sup>[19]</sup> Para ayudar a asegurar que la soldadura electrónica puede



ser implementada con un proceso libre de Pb, la Asociación Internacional de Circuito Impreso (IPC) de los EE.UU. examinó la disponibilidad de aleaciones de soldadura libres de plomo e indicó dos opciones para los fabricantes de electrónica.<sup>[20]</sup> Estas dos aleaciones son la adoptada por los japoneses Sn-3.0Ag-0.5Cu y la aleación de la Iniciativa de Fabricación Electrónica de América del Norte (NEMI) Sn-3.9Ag-0.6Cu. Las asociaciones de fabricación japonesa y la de EE.UU. cada una cree que su elección en particular es el mejor candidato para la sustitución de soldaduras que contienen plomo. Ambas aleaciones han sido objeto de importantes investigaciones y desarrollo. Por ejemplo, las propiedades físicas básicas y mecánicas han sido estudiadas, y se han llevado a cabo pruebas de confiabilidad a largo plazo. La IPC propone estas dos aleaciones con el fin de esperar que la industria los utilice ampliamente, de modo que más experiencia y esfuerzo se dirigirá a su mejora. Si bien estas aleaciones tienen muchos méritos, todavía hay margen para reemplazarlas con mejores aleaciones.

También está claro que, aparte de la elaboración de composiciones de la aleación adecuada para los nuevos sistemas de soldadura, flujos adecuados y procesos de ensamblaje para soldaduras libres de plomo también son necesarios.<sup>[21]</sup>

Para el desarrollo de una soldadura libre de plomo, los cálculos termodinámicos son herramientas importantes en el diseño y evaluación de los diferentes materiales de soldadura, ya que disminuyen significativamente la cantidad de trabajo experimental. En relación con esto, algunos investigadores construyeron una base de datos termodinámica basada en el método CALPHAD para aleaciones de microsoldadura con elementos aleantes de Pb, Bi, Sn, Cu, Ag, Zn e In.<sup>[21]</sup>

Las llamadas “*tierras raras*” (Neodimio Nd, Praseodimio Pr, etc.) han sido llamadas las “vitaminas de los metales”, lo cual significa que con la adición de una pequeña cantidad de los elementos de tierras raras, se pueden mejorar significativamente las propiedades de los metales.<sup>[21]</sup>

Los elementos de tierras raras son de superficie activa y son casi insolubles en muchos metales, como el estaño, plata y bismuto. Tienden a ser enriquecidos en los límites de grano, o en las fronteras de fases debido a su radio atómico grande.<sup>[22]</sup> La adición de tierras raras supone mejoras de la soldadura respecto a sus propiedades físicas como son el punto de fusión, la resistividad eléctrica y la humectabilidad, y sus propiedades mecánicas como la resistencia a la tensión, y el porcentaje de deformación a la fractura.

La adición de tierras raras a los sistemas de soldadura libres de plomo, no es el objetivo de esta tesis, sin embargo se menciona como otra posibilidad actual y factible para la mejora de las propiedades de estos sistemas.

A continuación se describirán algunas soldaduras libres de plomo y sus características más importantes.

#### Aleación Sn-Cu

Los problemas principales asociados con esta aleación de bajo costo son su alta temperatura de fusión (alrededor de 227°C para el eutéctico Sn-0.7%wt.Cu), pobre humectabilidad, baja resistencia a esfuerzos térmicos, y pobre factor de creep (termofluencia). Recientemente, debido a su bajo costo, la aleación Sn-Cu ha comenzado a encontrar popular aplicación en soldadura de flujo de tablas de circuitos impresos de una sola cara que consumen grandes cantidades de soldadura. Se han realizado estudios en esta aleación con niveles de trazas de Ni, P, y Ge para mejorar su oxidación característica. Estos elementos, sin embargo, tienden a

reaccionar negativamente con otros elementos en la superficie de la soldadura. Como resultado, su cantidad tiende a disminuir como la cantidad de los aumentos de óxidos. La adición de Ge hace el control de la composición de la aleación aún más difícil. [23]

### Aleación Sn-Ag

El punto de fusión de la aleación eutéctica Sn-3.5%wt.Ag es 221°C, bastante alto comparado con otros sistemas libres de plomo, lo cual es una desventaja importante de este sistema. Los sistemas ternarios más importantes de esta aleación son Sn-Ag-Cu y Sn-Ag-Bi, a continuación se describirán éstos brevemente.

1) La aleación Sn-Ag-Cu juega el papel más importante en las soldaduras libres de plomo, puede ser utilizada para montar partes por reflujo y soldadura manual. Tiene una característica excelente de resistencia al calor. Su resistencia al creep (termofluencia) a 125°C es 3849 horas comparado con 1hr para la aleación SnPb, como se muestra en la figura 1.12(b), esto indica su buen balance térmico fatiga/creep. La aleación es fácilmente trabajable en varias formas, y se provee en muchas presentaciones, incluyendo barras, pasta, alambres, alambre base, bolas y preformas. La aleación Sn-Ag-Cu es una opción casi perfecta de soldadura.

Sus problemas potenciales son un punto de fusión muy alto, (36°C más alto que las aleaciones convencionales SnPb), y en adición, su contenido de plata significa que su precio es dependiente de los contenidos de ésta. [23]

La figura 1.12 muestra las mejoras en las propiedades resistencia y creep (termofluencia) de soldaduras Sn-Ag ternarias en comparación con la aleación Sn-Pb.

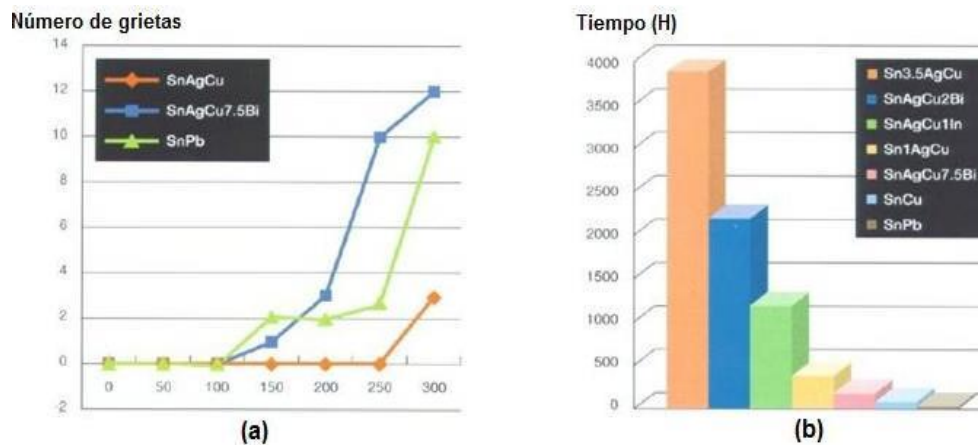


Figura 1.12 (a) Fuerza de soldadura en prueba de ciclo térmico, (b) características de fluencia de diferentes sistemas. [23]

Otras soldaduras comerciales de este sistema, y algunas de sus propiedades, se muestran en la tabla 1.3.

	Composición de la aleación	Temperatura de fusión (°C)	Resistencia a la tracción (MPa)	Elongación (%)	Módulo de Young (GPa)	Peso específico	Coefficiente de expansión térmica
M705	Sn-3Ag-0.5Cu	217 - 220	53.3	46	41.6	7.4	21.69
M31	Sn-3.5Ag-0.75Cu	217 - 219	53	47	45.1	7.1	21.32

Tabla 1.3 Características de las soldaduras M705 y M31. [23]



2) Dentro de las aleaciones libres de plomo la aleación Sn-Ag-Bi tiene buenas propiedades físicas <sup>[24]</sup>, mientras que su punto de fusión (217°C) es cercano al de la aleación eutéctica Sn-Pb (180 °C), sin embargo, una gran cantidad de compuestos intermetálicos en la aleación puede perjudicar sus propiedades mecánicas. La aleación Sn-Ag-Bi es policristalina y está constituida por muchos límites de grano con diferentes energías superficiales. <sup>[25]</sup> El Bi a menudo es añadido al estaño con plata para asegurar una buena humectabilidad y punto de fusión. El bismuto se disuelve en el estaño para formar la fase  $\beta$  el cual tiene una estructura cúbica centrada en el cuerpo.

#### Aleación Sn-Bi

El eutéctico Sn-57%wt.Bi tiene una temperatura baja de fusión de 139°C y es por lo tanto muy adecuado para las piezas de montaje teniendo baja resistencia al calor. El bismuto, sin embargo, no es muy dúctil. En la aleación Sn-Bi, se ha reportado también la fractura de pared a pared, que es aparentemente una forma de rotura frágil, [figura 1.13\(b\)](#). Aunque todas las soldaduras basadas en esta aleación no tienen el mismo problema, el usuario de una aleación Sn-Bi debe considerar esto cuando se decida a utilizarlas. Cuando es añadido a una aleación, el Bi puede disminuir la temperatura de fusión y mejorar la humectabilidad mediante la reducción de la tensión superficial. En años recientes, un creciente número de productos de soldadura con Bi desde 1% hasta 3% han sido comercializados, aunque la confiabilidad y humectabilidad deben ser consideradas si se van a utilizar.

Cabe mencionar un caso parecido al sistema Sn-Bi, tal es el caso del sistema ternario Sn-Ag-Cu, el cual también presenta en algunos casos *superficie gastada (despegada)*, la cual revela una apariencia con hoyuelos en la aleación, lo que indica que la *superficie gastada* es una forma de fractura dúctil causado por una fuerza superior a los límites dúctiles del material, como se muestra en la [figura 1.13\(a\)](#). <sup>[23]</sup>



Figura 1.13 (a) Área pelada de la aleación Sn-Ag-Cu, (b) Área pelada de la aleación Sn-58%wt.Bi. <sup>[23]</sup>

Existen otras aleaciones de soldadura eutécticas libres de plomo, las cuales no se describirán a detalle. Sólo se mencionarán en la [tabla 1.4](#) con su respectivo punto de fusión y composición química. El sistema eutéctico Sn-9Zn tiene su propio apartado en esta tesis.



Sistema	Temperatura eutéctica (°C)	Composición eutéctica (wt.%)
Sn-Cu	227	Sn-0.7Cu
Sn-Ag	221	Sn-3.5Ag
Sn-Au	217	Sn-10Au
Sn-Zn	199	Sn-9Zn
Sn-Bi	139	Sn-57Bi
Sn-In	120	Sn-51In

Tabla 1.4 Soldaduras binarias eutécticas libres de plomo. <sup>[21]</sup>

La tabla 1.5 muestra una ayuda para la elección de la soldadura libre de plomo óptima, según el proceso de ensamblado a realizar en la industria electrónica.

Aleación	Nomenclatura	Soldadura por flujo	Soldadura por reflujo	Soldadura de mano
Sn-Cu	M12	○	△	—
	M20	○	△	○
	M35	○	△	○
Sn-Ag	M30	○	○	○
Sn-Ag-Cu	M31	○	○	○
	M34	△	○	○
	M702	○	○	—
	M704	○	○	—
	M705	○	○	○
Sn-Ag-Cu-Bi	SA2515	○	○	○
	M41	○	○	※
	M42	△	○	※
Sn-Bi	L20	○	△	—
Sn-Bi-Ag	L23	○	△	—
Sn-Ag-Cu-In	M51	—	○	—
Sn-Zn	L10	—	○	—
Sn-Zn-Bi	L11	—	○	—

○: Recomendada      △: Dificultad para lograr óptimos resultados      ※: Productos especiales requeridos

Tabla 1.5 Soldadura libre de plomo óptima para distintos procesos de soldadura. <sup>[23]</sup>

La tabla 1.6 muestra características de algunas soldaduras libres de plomo, incluido su punto de fusión, composición química y sus presentaciones disponibles.





Nomenclatura	Composición de las aleaciones	Puntos de fusión Fase sólida / Fase líquida		Barra	Alambre	Flujo- Contenido	Bola	Pasta
Series-M (temperatura en fase sólida: 200 a 250 °C)								
M10	Sn/5.0Sb	240	243	○	○			
M12	Sn/0.7Cu/0.3Sb	227	229	○	○			
M20	Sn/0.75Cu	227		○	○	○	○	○
M30	Sn/3.5Ag	221		○	○	○	○	○
M31	Sn/3.5Ag/0.75Cu	217	219	○	○	○	○	○
M34	Sn/1.0Ag/0.5Cu	217	227	○	○		○	○
M35	Sn/0.7Cu/0.3Ag	217	227	○	○		○	
SA2515	Sn/2.5Ag/1.0Bi/0.5Cu	214	221	○				○
M41	Sn/2.0Ag/0.5Cu/2.0Bi	211	221	○				※
M42	Sn/2.0Ag/0.75Cu/3.0Bi	207	218	○				※
M51	Sn/3.0Ag/0.7Cu/1.0In	214	217	○	○		○	○
M702	Sn/3.0Ag/0.7Cu	217	219	○	○	○	○	○
M704	Sn/3.35Ag/0.7Cu/0.3Sb	218	220	○			○	○
M705	Sn/3.0Ag/0.5Cu	217	220	○	○	○	○	○
Series-L (temperatura en fase sólida: debajo de 200 °C)								
L11	Sn/7.5Zn/3.0Bi	190	197	○				○
L20	Sn/58Bi	139		○				○
L21	Sn/2.0Ag/0.5Cu/7.5Bi	189	213	○				○
L23	Sn/57Bi/1.0Ag	138	204	○				○

○: Recomendada    Δ: Dificultad para lograr óptimos resultados    ※: Productos especiales requeridos

Tabla 1.6 Composición de aleaciones libres de plomo, puntos de fusión y presentaciones disponibles. <sup>[23]</sup>

## 1.2 Generalidades de aleaciones Sn-9Zn

### 1.2.1 Características

El beneficio más notable de esta aleación es su temperatura de fusión. Aunque hay muchas soldaduras libres de plomo en el mercado, la temperatura de fusión de la aleación Sn-Zn es la más cercana a la de la aleación Sn-Pb. La temperatura de fusión del eutéctico Sn-9%wt.Zn es 198.5°C. La aleación Sn-Zn es por lo tanto ventajosa, al igual que los componentes que son usados actualmente con la soldadura Sn-Pb, éstos también se pueden utilizar con la aleación Sn-Zn. Teniendo en cuenta la cuestión económica, la mejor aleación de soldadura debe estar compuesta por elementos como Sn y Zn. <sup>[23]</sup> Por lo tanto, mucho del trabajo de investigación se ha llevado a cabo en este sistema. <sup>[26,27]</sup>

Sin embargo como el Zn ha sido tradicionalmente tratado como una impureza en la soldadura Sn-Zn, sigue habiendo muchos problemas por resolver. La fuerte tendencia de ionización del Zn significa una fuerte reactividad con ácidos orgánicos, y esto degrada la estabilidad de almacenamiento. Estas propiedades también producen una vida corta. La humectabilidad es un problema del Zn, por que forma una fuerte película estable de óxido <sup>[23]</sup>.

Se ha investigado sobre la corrosión electroquímica de soldaduras Sn-Zn en una solución de NaCl. Se observó que la razón esencial para la mala humectabilidad y propiedades de corrosión fue la existencia de la fase rica en Zn en la matriz de la soldadura. Durante la humectación, estos átomos activos de Zn oxidan fácilmente en la superficie de la soldadura líquida que aumentan considerablemente la tensión superficial y la disminución de la humectabilidad. Es lo mismo con el problema de la corrosión: la fase rica en Zinc fácilmente



pierde átomos y empeora la resistencia a la corrosión de la aleación en conjunto. Si hay una forma eficaz de "almacenar" el elemento Zn y evitar su oxidación, estos problemas podrían superarse. De acuerdo con el sistema binario Zn-Cu, el Zn puede formar compuestos intermetálicos Cu-Zn con Cu en un intervalo de composición amplio y el Cu fue también un elemento de aleación que se utiliza en la soldadura libre de plomo. [28,29]

Con el fin de mejorar las propiedades de las soldaduras Sn-Zn, una gran cantidad de esfuerzos se ha hecho. La microestructura básica de las aleaciones binarias Sn-Zn y sus interfases con Cu y Ni son investigadas. Elementos aleantes tales como In, Bi, Al y Ag se han añadido en el sistema binario. Algunos investigadores estudiaron el comportamiento a la corrosión de soldaduras que contienen Zn. Vincent and Richards probaron Bi, Zn, Ag, Cu y Sb con el eutéctico Sn en un entorno que contenía mezcla de gases. [30]

Ohnuma [31] ha investigado el equilibrio de fase del sistema Sn-Zn-Ag. El diagrama de fases calculado muestra que la fase primaria en la solidificación de equilibrio podría ser Ag, Zn, o compuesto Ag-Zn, Ag-Sn dependiendo de la composición. Para la aleación Sn-9Zn-3.66Ag el compuesto principal se prevé que sea  $Ag_5Zn_8$ . Sin embargo, la microestructura en los casos prácticos es más complicada. En lugar de la formación de compuestos Ag-Sn, experimentos recientes indican que la aleación de Ag en la soldadura eutéctica Sn-Zn conduce a la formación de intermetálicos multifase Ag-Zn y posteriormente fuera de la estructura eutéctica. [31] Un estudio reciente [28] reveló que estos intermetálicos de Ag-Zn se ubican en la parte inferior de la soldadura fundida de Sn-Zn cuando se calienta isotérmicamente a 250°C. Esto implica que la sedimentación de estas partículas Ag-Zn puede ocurrir durante el proceso de reflujo cuando las aleaciones Sn-Zn-Ag son aplicadas para usos prácticos.

Considerando que el reflujo en aire usando pasta de soldadura es el método de soldadura utilizado más comúnmente hoy en día, una serie de estudios sobre reflujo en atmósfera de  $N_2$  se están realizando. [23]

Un punto importante en la aplicación de la aleación Sn-Zn es el establecimiento de un sistema de reciclado. Cuando se contamina de otros metales, el Zinc impide el reciclaje. Por consiguiente, es necesario establecer un sistema de reciclaje para la aleación Sn-Zn poner en uso práctico, y proporcionar una ruta de recolección confiable para productos básicos y los equipos que usan la aleación. [23]

### 1.3 Diagrama de fases Sn-Zn

El diagrama de fases de la aleación Sn-Zn se muestra la [figura 1.14](#). Se observa la presencia de la fase sólida beta ( $\beta$ ). La fase  $\beta$  es una solución sólida de zinc en estaño que ocurre solamente a temperaturas elevadas alrededor de 200°C, a la derecha del diagrama. Otra característica importante en el sistemas Sn-Zn es la forma en que varía la fusión para diferentes composiciones. El estaño puro funde a 232°C y el zinc puro funde a 420°C. La aleación de estos dos elementos funde a temperaturas más bajas. El diagrama muestra dos líneas de *líquidus*, que empiezan en los puntos de fusión de los metales puros y se encuentran a una composición de 9% de estaño. Ésta es la composición eutéctica del sistema Sn-Zn, es la composición particular de la aleación donde la temperatura *solidus* y *líquidus* es la misma. La temperatura eutéctica correspondiente (la temperatura de fusión de la aleación eutéctica) para este caso es de 198.5°C, como se ha mencionado anteriormente en esta tesis.

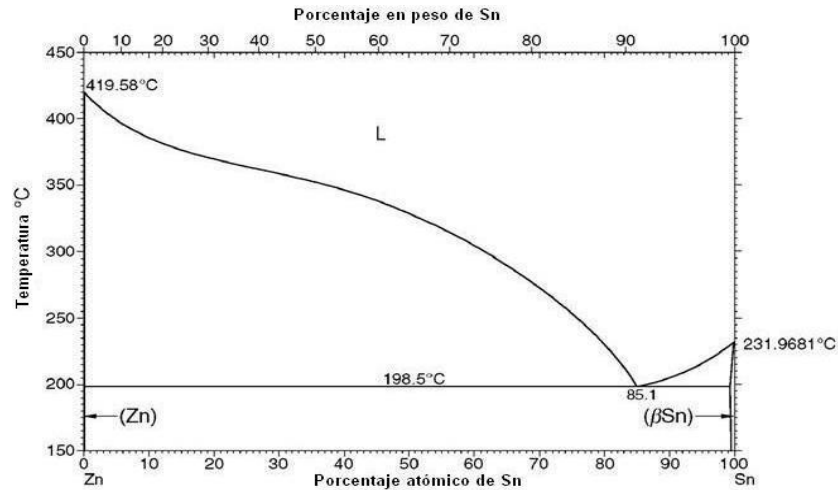


Figura 1.14 Diagrama de fases de la aleación Sn-Zn. [32]

La microestructura de la aleación eutéctica Sn-Zn se muestra en la figura 1.15. Consta de dos fases: una fase tetragonal de matriz Sn centrada en el cuerpo y una fase secundaria de Zn hexagonal que contiene menos de 1%wt.Sn en solución sólida. La microestructura solidificada presenta granos grandes con una colonia eutéctica fina uniforme de dos fases. [21]

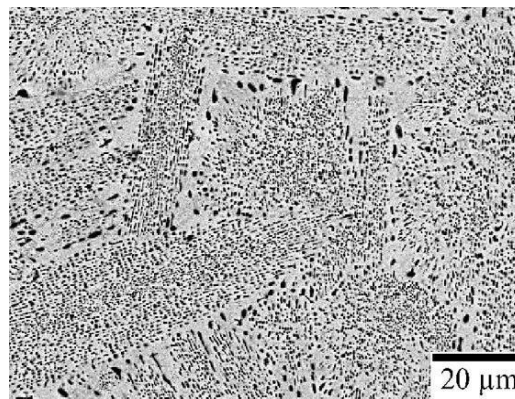


Figura 1.15 Microscopía electrónica secundaria de Sn-9Zn. [31]

En el apartado 1.1.2 se describen las aleaciones hipoeutéctica e hipereutéctica, así como sus características principales, para una mezcla A y B en la cual existe miscibilidad por parte de los dos elementos y por tanto dos zonas de solución sólida. Como se ha mencionado anteriormente, el sistema en que se basa esta tesis es el Sn-Zn, en el cual sólo existe miscibilidad por parte del Zn en el Sn, formando así la fase  $\beta$ Sn. A continuación se describirán brevemente las microestructuras esperadas para dicho sistema, tomando en cuenta lo observado en el sistema Sn-Pb descrito en el apartado 1.1.2:



- En una **aleación hipoeutética del sistema Sn-Zn** solidificada completamente, se observarán zonas de  $\beta$ Sn rodeadas de la fase eutética (Sn+Zn).
- En una **aleación hipereutética del sistema Sn-Zn** solidificada completamente, se observarán zonas de Zn (libre) rodeadas de la fase eutética (Sn+Zn)



## Capítulo 2. Técnicas experimentales

### 2.1 Fabricación de las aleaciones

#### 2.1.1 Fundición

Se seleccionó como base de las aleaciones al sistema binario Sn-Zn debido a los requisitos que debe tener una soldadura libre de plomo, mencionados en el [apartado 1.1.3](#) de esta tesis, estos son: bajo punto de fusión, humectabilidad, disponibilidad y costo. Las soldaduras libres de plomo base Sn-Zn son de particular interés debido a que su beneficio más notable es su temperatura de fusión (ésta se observa en su Diagrama de Fases del [apartado 1.3.1](#)), que es la temperatura más cercana al punto de fusión de la soldadura Sn-Pb, comparada con otras soldaduras sin plomo. La unión entre la soldadura y el metal base se forma únicamente cuando la soldadura se humecta adecuadamente en éste, es por eso que se pretende lograr una mejoría visible de esta propiedad y algunas otras (propiedades mecánicas, disminución de la oxidación y tensión superficial), en las aleaciones base Sn-Zn dopadas por microaleantes como Ag, Al, Cu; esto debido a la formación de Compuestos Intermetálicos. Además se variará el contenido de Zn en los sistemas a estudiar <sup>[32]</sup>, para observar su efecto sobre la formación de dichos Intermetálicos.

Una vez determinada la cantidad a pesar de los elementos (Sn, Zn, Ag, Al ó Cu), éstos fueron fundidos. Las muestras fueron fundidas en un Horno de Resistencias Eléctricas marca Linn High Therm ([figura 2.1](#)), empleando un crisol de grafito, a una temperatura de 450 °C y se mantuvieron por 24 horas a esa temperatura para homogenizar las aleaciones. Las aleaciones fundidas fueron coladas en una lingotera de acero y enfriadas al aire.



Figura 2.1 Horno de resistencias eléctricas del Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

#### 2.1.2 Composición

Las aleaciones empleadas tienen las composiciones mostradas en la [tabla 2.1](#).



	Sn	Zn	Al	Ag	Cu
Hipoeutético → Sn-Zn	93.5	6.5			
Eutético → Sn-Zn	91	9			
Hipereutético → Sn-Zn	90.9	9.1			
Hipoeutético → Sn-Zn-Al	93	6.5	0.5		
Eutético → Sn-Zn-Al	90.5	9	0.5		
Hipereutético → Sn-Zn-Al	90.4	9.1	0.5		
Hipoeutético → Sn-Zn-Cu	93	6.5			0.5
Eutético → Sn-Zn-Cu	90.5	9			0.5
Hipereutético → Sn-Zn-Cu	90.4	9.1			0.5
Hipoeutético → Sn-Zn-Ag	93	6.5		0.5	
Eutético → Sn-Zn-Ag	90.5	9		0.5	
Hipereutético → Sn-Zn-Ag	90.4	9.1		0.5	

Tabla 2.1 Clasificación y composición de las aleaciones empleadas en este estudio en % peso.

La selección de los microaleantes Ag, Al y Cu, se hizo conforme a datos reportados en trabajos de investigación anteriores (apartado 1.2.1).

## 2.2 Difracción de Rayos X

### 2.2.1 Descripción de la Técnica (Ley de Bragg)

La Difracción de Rayos X tiene una importante aplicación en el campo de los materiales sólidos, debido a que es posible identificar las fases presentes en el material, así como su estructura cristalina. Mediante la DRX se puede identificar una gran cantidad de materiales debido a que cada compuesto tiene una estructura cristalográfica propia, la cual produce un patrón de difracción propio. La condición para que la difracción de rayos X ocurra, está determinada por la ecuación de Bragg.

#### Ley de Bragg

La difracción ocurre cuando la radiación interactúa con una estructura regular cuya repetición en distancias es casi la misma que la longitud de onda de la radiación incidente. Esto significa que los rayos X pueden ser difractados por materiales sólidos cristalinos, tienen estructuras atómicas que se repiten regularmente, con una separación atómica del orden de  $1\text{\AA}$ .

Cuando ciertas condiciones geométricas son satisfechas, el haz de rayos X difractado por un sólido cristalino puede presentar interferencia constructiva y, como consecuencia se observarán, picos máximos en los difractogramas. En 1912, W.L. Bragg estudió la difracción de rayos X e identificó los siguientes factores <sup>[33]</sup>:

1. La distancia similar entre planos en un material cristalino es la distancia interplanar ( $d$ ), medida en Angstroms ( $\text{\AA}$ ).
2. El ángulo de difracción  $\theta$  es medido en grados. Por razones prácticas del difractómetro, el ángulo  $\theta$  se repite en dos ocasiones; por lo que el ángulo que se mide es en realidad  $2\theta$ .
3. La longitud de onda de la radiación X incidente, está representada por  $\lambda$ .



De acuerdo con Bragg, la difracción de rayos X puede ser vista como un proceso similar a la reflexión de planos de átomos en un cristal. Los cristales son iluminados en un ángulo  $\theta$  y los rayos X son desviados con un ángulo también igual a  $\theta$ , figura 2.2.

Desviación del rayo  $= 2\theta$

Diferencia de la trayectoria  $= 2x = 2d_{hkl} \sin \theta$

Condición para que ocurra interferencia constructiva:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (1)$$

Esta ecuación conocida como la *Ley de Bragg* y representa la condición para que la difracción tenga lugar en un material. [33]

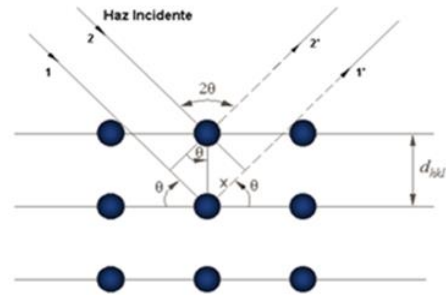


Figura 2.2 Reflexión de planos cristalinos con espaciamiento  $d_{hkl}$ . [33]

### Difractómetro de rayos X

El Difractómetro de rayos X es un aparato utilizado para determinar los ángulos en que ocurre la difracción en las diversas muestras de materiales analizadas. En la figura 2.3 se esquematiza un Difractómetro de rayos X y se indican sus partes principales.

En la figura 2.4, una muestra **M**, en forma de lámina plana, se coloca de modo que gire alrededor de un eje **O**. En el punto **E** (emisor) se genera un haz monocromático (sólo un valor de  $\lambda$ ) de rayos X y las intensidades de los haces difractados se registran con un detector **D**. La muestra, la fuente de rayos X y el detector se encuentran en un mismo plano. [33]

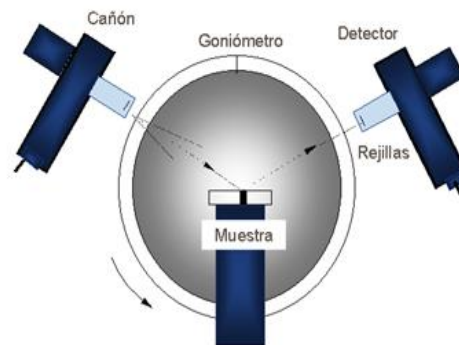


Figura 2.3 Difractómetro de rayos X, con geometría Bragg Brentano. [33]

Las posiciones del detector con respecto a la muestra pueden girar en torno al eje **O**, y la posición del detector, en función del ángulo  $2\theta$ , se determina mediante un instrumento llamado goniómetro. La muestra y el detector están acoplados mecánicamente de modo que una rotación  $\theta$  de la muestra provoca un giro de  $2\theta$  del detector, figura 2.4. A lo largo del trayecto del haz se incorporan rejillas para delimitarlo y enfocarlo. [33]

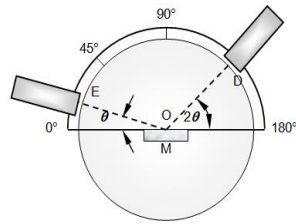


Figura 2.4 Esquema de un Difractómetro de Rayos-X. **E:** Fuente de Rayos-X, **M:** Muestra, **D:** Detector, **O:** Eje de giro de la muestra y del detector. [33]

El detector, el cual se mueve a una velocidad angular constante, registra la intensidad del haz difractado en función del ángulo  $2\theta$ , denominado como ángulo de difracción.

Como resultado de la medición se obtiene un difractograma el cual muestra los picos de alta intensidad que aparecen cuando un conjunto de planos cristalográficos cumple con la condición de difracción de Bragg.

La información obtenida es procesada y, con la ayuda de un banco de datos que contiene la información de las estructuras cristalográficas de una gran gama de materiales (JCPDS Base de Datos de Patrones de Difracción), se revisa y compara para identificar al material estudiado. [33]

### 2.2.2 Interpretación de Resultados

Los rayos difractados son recibidos por el detector y son transformados en pulsos eléctricos los cuales se registran análogamente; con los datos obtenidos y con la ayuda de una computadora se obtienen graficas de intensidad relativa en función del ángulo  $2\theta$  como se muestra en la figura 2.5. En éste se debe verificar tanto la posición de los picos como sus intensidades. Por esto, es una técnica muy poderosa para la identificación de compuestos e incluso de mezclas.

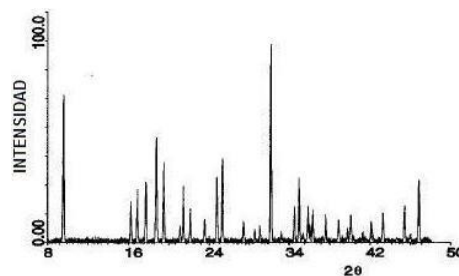


Figura 2.5 Difractograma de polvo típico. [34]

Con la ayuda de algún software especializado en DRX (DIFFRACT<sup>plus</sup> versión 2000, por ejemplo) se mide el ángulo  $2\theta$  (eje de abscisas) de cada reflexión, así como su intensidad (altura). Con los valores de espaciado de las tres reflexiones más intensas, se consultan las fichas JCPDS, viendo cual es la que más se ajusta a la sustancia estudiada y confirmando con el resto de las reflexiones medidas. [35] En general las fichas de consulta (tabla 2.2), constan de las siguientes áreas de información:



d	ESPACIADOS MAS INTENSOS	ESP. CARACTERISTICO	COMPUESTO		
I/I <sub>1</sub>					
CONDICIONES DE OBTENCION DEL DIFRACTOGRAMA			d Å	I/I <sub>1</sub>	hkl
PARAMETROS DE LA CELDILLA UNIDAD DEL COMPUESTO					
OTRAS INFORMACIONES DE INTERES					

Tabla 2.2 Información proporcionada por las fichas JCPDS. [35]

Con toda la información obtenida se puede calcular los valores de espaciado  $d_{hkl}$  (separación de los planos), a partir de los valores de  $2\theta$ , mediante la expresión de Bragg ( $2d \sin\theta = n\lambda$ ). Generalmente los difractómetros de polvo emplean radiación  $\text{CuK}\alpha$ , con intensidad  $I = 1.5405 \text{ \AA}$ . [35]

Se puede observar en la figura 2.6 los difractogramas de los reactivos por separado. Cuando se mezclan físicamente pero todavía no han reaccionado se observa la superposición de los difractogramas (a). A medida que avanza la reacción para dar la espinela  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , se observan nuevos picos que corresponden al producto final de la reacción que coexisten con los de los reactivos que todavía no han reaccionado (b). Finalmente, cuando la reacción es completa solo se detectan los picos del compuesto final. [34]

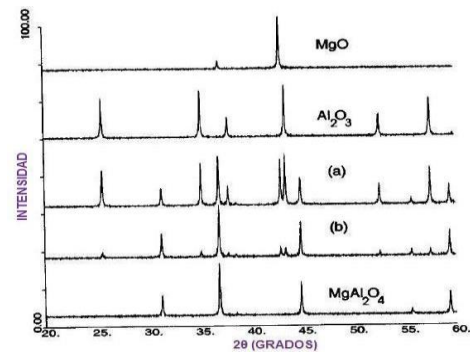


Figura 2.6 Estudio de la reacción entre  $\text{MgO}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mediante difracción de rayos-X de polvo. [34]

### 2.2.3 Preparación de muestras

Para llevar a cabo este estudio, las muestras se prepararon de la siguiente manera:

Los especímenes pertenecientes a cada uno de los sistemas fueron acondicionados empleando una preparación metalográfica estándar, la cual consiste en desbastar la superficie de las muestras empleando lijas de carburo de silicio de distintos calibres 300, 600, 1000, 1200, 1500. Posteriormente, se empleó para pulir alúmina de  $1\mu\text{m}$ ,  $0.5\mu\text{m}$  y finalmente de  $0.03\mu\text{m}$ , hasta llevarlas a un acabado espejo. Una vez llevadas hasta el pulido espejo se analizaron por el Método de Polvos.

El equipo de DRX empleado en este estudio, fue un Bruker AXS modelo D8 Advance equipado con monocromador de grafito y con radiación  $\text{K}\alpha$  de Cobre, figura 2.7. Los datos fueron adquiridos empleando el software Diffrac Plus versión 2000 y posteriormente analizados con Origin 8.



Figura 2.7 Difractómetro de polvos del Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

## 2.3 Microscopia electrónica de barrido

### 2.3.1 Descripción de la Técnica

Un MEB moderno consta esencialmente de las siguientes partes:

- Una unidad óptica-electrónica, que genera el haz que se desplaza sobre la muestra.
- Un portamuestra, con distintos grados de movimientos.
- Una unidad de detección de las señales que se originan en la muestra, seguida de un sistema de amplificación adecuado.
- Un sistema de visualización de las imágenes (tubo de rayos catódicos).
- Un sistema de vacío, un sistema de refrigeración y un sistema de suministro eléctrico, relativamente similares a los del MET.
- Un sistema de registro fotográfico, magnético o de video.
- Un sistema de procesamiento de la imagen con ayuda computacional (optativo).

El MEB funciona de una forma similar a la de la televisión comercial; véase la [figura 2.8](#). Se hace que un haz de diámetro pequeño de electrones trace (barra) una región cuadrada (un patrón de rastreo) sobre la superficie de la muestra. Al mismo tiempo, se traza un patrón de rastreo en sincronía sobre un tubo de rayos catódicos (TRC). Los electrones de baja energía son expelidos desde la superficie de la muestra por el haz de electrones, siendo la intensidad una función del ángulo entre el haz y la superficie local de la muestra. La intensidad del haz sobre el TRC se varía electrónicamente en proporción al número de electrones de baja energía lanzados desde la muestra. Esto provoca la formación de una imagen de la topografía de la superficie sobre el TRC conforme se traza el patrón de rastreo, y esta imagen puede ser vista y fotografiada. Entonces, mientras que un MET (Microscopio Electrónico de Transmisión) produce una imagen directa de la muestra, en un MEB se ve una imagen indirecta. El poder de resolución del MEB se determina por medio del tamaño del haz en la superficie, por lo cual es de desear el tamaño más pequeño posible del haz. El cañón de electrones actúa como una lente electrostática formando una imagen del filamento de casi 60  $\mu\text{m}$  de diámetro. Esta imagen actúa como el objeto de la primer lente condensadora, y las tres lentes en el MEB tienen la función de reducir el tamaño de haz. (Algunos MEB utilizan solamente dos lentes). También, es función de la tercera lente, L3, enfocar el haz sobre la superficie del espécimen, y en este punto, el diámetro del haz ha sido disminuido por

las tres lentes a tamaños tan pequeños como 10 nm (100 Å). El haz se muestra en la [figura 2.8](#) como una línea y, como consecuencia, no se ve la acción de enfoque de las lentes. Sin embargo, la [figura 2.8](#) ilustra como deflecan el haz las dos bobinas de rastreo para generar el patrón de rastreo sobre la superficie de la muestra. El aumento es igual al ancho del patrón de rastreo en el TRC dividida entre el ancho del patrón de rastreo en la superficie de la muestra. El ancho sobre el TRC es constante, mientras que la anchura del patrón de rastreo sobre la superficie de la muestra se controla por la corriente de las bobinas de rastreo. <sup>[33]</sup>

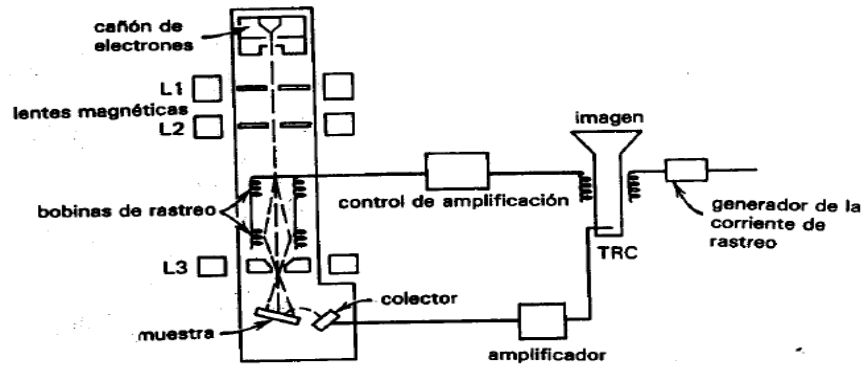


Figura 2.8 Descripción esquemática de un MEB. <sup>[33]</sup>

En MEB se trabaja siempre en el vacío. Esto se debe a que como se opera con electrones que viajan con una trayectoria prefijada desde la fuente hasta su destino es imprescindible que esta trayectoria no sea desviada por la presencia de átomos o moléculas que no sean las de la muestra a analizar. Por ello la columna debe estar lo más libre posible de moléculas de gas, esto se consigue con potentes bombas de vacío. Las presiones a las que se trabaja oscilan entre los  $10^{-7}$  y los  $10^{-10}$  bares, es decir, se reduce la presión por debajo de una millonésima parte de la presión atmosférica. <sup>[34]</sup>

En las imágenes obtenidas por MEB se puede apreciar la estructura de muestras microscópicas detallando sus características morfológicas y topográficas. Se puede observar cualquier tipo de espécimen o de materiales orgánicos (crustáceos, plantas, parásitos, hongos, invertebrados, plancton, protozoarios, bacterias, tejidos, músculo, células, neuronas, cabello y pelo) y materiales inorgánicos (industria petroquímica, biodeterioro de obras y artes, pintura, papel, enlatados, balística, material geológico, material de electrónica y computación, **metales**, **aleaciones**, plásticos, vidrios, etc.).

La [tabla 2.3](#) ilustra el poder de resolución de los tres microscopios de mayor uso entre la comunidad científica.

Microscopio	Distancia mínima de resolución en la práctica	Aumento máximo, arriba del cual no se define ningún detalle adicional
Óptico	0.2 $\mu\text{m}$ (200 nm)	1,000 X
MEB	100 Å (10 nm)	20,000 X
MET	10 Å (1 nm)	200,000 X

Tabla 2.3 Características de resolución de los microscopios. <sup>[33]</sup>



El MEB ofrece dos ventajas principales sobre el microscopio óptico: a)  *aumentos mayores hasta veinte veces, y b) una profundidad mayor de campo* <sup>ii</sup>  *de alrededor de 300 veces.*

La profundidad de campo, mucho mayor del MEB, es extremadamente valiosa para examinar superficies con gran relieve, en particular superficies con fractura. La mayor profundidad de campo es consecuencia del modo de formación de la imagen como un haz de pequeña divergencia. <sup>[33]</sup>

### 2.3.2 Interpretación de Resultados

**Interacción del haz de electrones incidentes con la muestra: origen de los distintos tipos de señales.**

Como se mencionó anteriormente el MEB utiliza un fino haz de electrones para explorar la muestra y conseguir la formación de una imagen. Los tipos de imágenes se pueden obtener son variadas y dependen, básicamente, de las señales que producen por la interacción entre los electrones de la muestra. Estas son: electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones transmitidos, radiación X, electrones Auger, catodoluminiscencia y energía absorbida (por la muestra), como se muestra en la [figura 2.9](#). La utilización de una u otra nos permite obtener distintas informaciones sobre la muestra. <sup>[35]</sup>

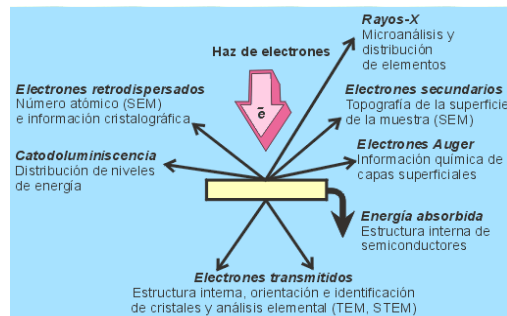


Figura 2.9 Origen de los distintos tipos de señales. <sup>[34]</sup>

De todas las formas de radiación resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra hay dos realmente fundamentales en el MEB: los **electrones secundarios (ES)** y los **electrones retrodispersados (ER)**, [figura 2.10](#).

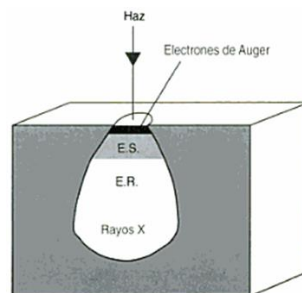


Figura 2.10 Corte a través del espécimen para mostrar el aspecto piriforme (en forma de pera) del volumen de excitación primaria y las zonas donde se producen las distintas señales. ER, electrones retrodispersados; ES, electrones secundarios. <sup>[35]</sup>

<sup>ii</sup> **Profundidad de campo.** Se entiende en óptica y fotografía, como la zona en la cual la imagen captada por el objetivo es nítida (es decir enfocada), de manera que en la fotografía que se realice, las personas y objetos que se encuentren dentro de esa zona aparecerán también nítidos.



Los **ES**, son electrones de baja energía (decenas de eV) que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente. La intensidad de los **ES** varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material (topografía de la muestra), es decir, con la distribución angular de los electrones que dejan en la superficie de la muestra. Con los **ES** se obtiene una imagen de apariencia tridimensional de la muestra, [figura 2.11\(a\)](#).

Los **ER**, son electrones del haz incidente que han interactuado (colisionado) con los núcleos atómicos de la muestra y son desviados. Para la intensidad de los **ER** se tiene dos informaciones, la topografía del material y el **contraste de fase**, en el cual el contraste depende del número atómico medio de los átomos de la muestra, así los átomos más pesados producen mayor cantidad de electrones retrodispersados. Una imagen originada por los **ER** revela diferencias en la composición química por diferencias de contraste, [figura 2.11\(b\)](#).

[34]

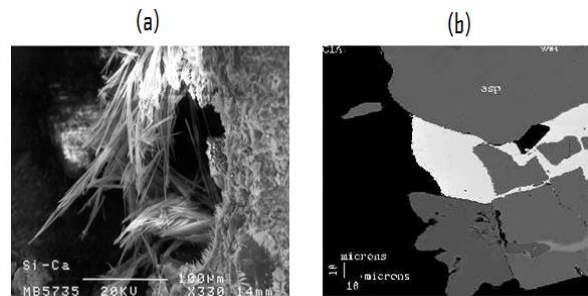


Figura 2.11 Ejemplos de imágenes obtenidas por MEB. (a) electrones secundarios, (b) electrones retrodispersados. [34]

**Debido a lo anterior se justifica porque en esta tesis se emplearon electrones retrodispersados para la obtención de imágenes del apartado 3.1. Identificación, distribución y tamaño de fases presentes.**

**Composición química.** El espectro de radiación X emitido en el proceso puede ser utilizado para hacer un microanálisis químico semicuantitativo. Cuando el haz de electrones choca con la superficie del metal puede provocar que los electrones internos de los átomos (o sea los electrones en K y en L). Al regresar los electrones a sus orbitas vacías, se emite radiación X con cierta longitud de onda, la cual es característica del número atómico de los átomos implicados. Se añade un espectrómetro de rayos X a la cámara de la muestra en un MEB. Explorando las longitudes de onda de los rayos X producidos por el haz de electrones de una partícula dada, se puede determinar los elementos que están presentes en la partícula. Comparando la intensidad de la radiación característica de un elemento dentro de una partícula con modelos, se puede determinar cuantitativamente la cantidad de elemento presente en dicha partícula. Con esta técnica es posible determinar la composición de regiones tan pequeñas como son unas pocas micras. Esta técnica es particularmente útil para determinar las variaciones de la composición química en una microestructura dada e identificar las diferentes fases en una microestructura. [33] La [figura 2.12](#) muestra un ejemplo de este fenómeno.

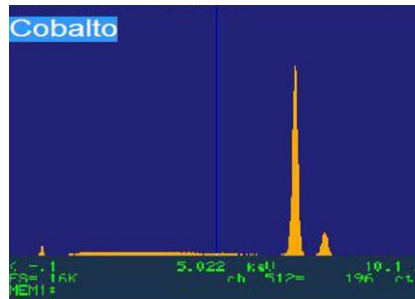


Figura 2.12 Ejemplo de un microanálisis químico obtenido mediante MEB. [34]

El barrido de la muestra por el haz de electrones está sincronizado con el barrido de la pantalla por el haz de rayos catódicos, de tal manera que existe una correspondencia punto a punto entre la posición del haz sobre la muestra y la posición del haz catódico sobre la pantalla. De esta manera, los puntos de la muestra donde se *liberan pocos electrones aparecen negros en la pantalla*, mientras que los puntos en los que se *libera un gran número de electrones aparecen blancos en la pantalla*. De este modo, puede graduarse una *escala de grises* que construye la imagen en la pantalla.

Para comprender la razón de por qué cada punto de la superficie de la muestra libera una cantidad diferente de electrones, o dicho de otra manera, de qué depende el número de electrones que llegan al detector procedentes de cada punto de la muestra, se debe establecer los conceptos de brillo y contraste.

El *brillo de la imagen* de un punto de la muestra en la pantalla del tubo de rayos catódicos depende del número de electrones que procedentes de este punto llegan al detector, de tal manera que si *el número es elevado la imagen del punto será muy luminosa (brillante)*, y por el contrario si *el número es bajo la imagen es poco brillante*. [35]

Realmente en una imagen de MEB lo que es relevante es el brillo relativo de los diferentes puntos que forman la imagen, es decir *el contraste*.

El contraste representa la información de la señal que puede relacionarse con *las propiedades que tiene la muestra*, propiedades que el observador desea determinar. Existen dos mecanismos básicos de formación del contraste: a) *contraste composicional*; b) *contraste topográfico*. [35]

- a) El *contraste composicional* viene determinado por el número atómico de los átomos que componen la muestra.
- b) El *contraste topográfico* aparece por que el número de electrones que se generan en cada punto de la muestra depende del ángulo de incidencia del haz de electrones sobre cada punto de la muestra y por los obstáculos que los electrones encuentran en su trayectoria hasta el detector.

### 2.3.3 Preparación de muestras

Para llevar a cabo este estudio, las muestras se prepararon de la siguiente manera:



Los especímenes pertenecientes a cada uno de los sistemas fueron acondicionados empleando una preparación metalográfica estándar, la cual consiste en desbastar la superficie de las muestras empleando lijas de carburo de silicio de distintos calibres 300, 600, 1000, 1200, 1500. Posteriormente, se empleó para pulir alúmina de  $1\mu\text{m}$ ,  $0.5\mu\text{m}$  y finalmente de  $0.03\mu\text{m}$ , hasta llevarlas a un acabado espejo.

Una vez llevadas hasta el pulido espejo se montaron en un portamuestras de acrílico y se analizaron por MEB. El equipo empleado en este estudio fue un Leica-Sterescan 440, equipado con fuente termoiónica, con filamento de Tungsteno, detector EDS y WDX para análisis químico y con presentación de imágenes bajo ambiente Windows y OIM para textura, [figura 2.13](#).



Figura 2.13 MEB del Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

## 2.4 Curvas de enfriamiento

### 2.4.1 Descripción de la Técnica

Una curva de enfriamiento indica la evolución temporal de la temperatura de un material desde el estado líquido, material fundido, al estado sólido a temperatura ambiente dejándolo enfriar lentamente o con la ayuda de algún mecanismo, todo esto en función del tiempo. <sup>[36]</sup>

Normalmente se emplea la Técnica de Análisis de Curva de Enfriamiento Asistido por Computadora (CA-CCA) para investigar las características de solidificación de las aleaciones (obtención de las curvas de enfriamiento). Ésta consiste básicamente en la inserción de un termopar en cierta masa de aleación fundida colocada en un crisol de acero inoxidable. La aleación se calienta hasta cierta temperatura (esto depende del punto de fusión de cada aleación) antes de la medición de la curva de enfriamiento. Existe una tasa de enfriamiento de las muestras, la cual se mide al punto de solidificación. La técnica CA-CCA es una herramienta importante para determinar la relación entre la fracción sólida y la temperatura en el **intervalo pastoso** <sup>iii</sup> de la aleación. <sup>[37]</sup>

### 2.4.2 Interpretación de Resultados

El comportamiento de las curvas de enfriamiento refleja la validez de la regla de las fases y los distintos cambios térmicos que ocurren durante el enfriamiento. La regla de las fases de Gibbs describe el número de

<sup>iii</sup> **Intervalo pastoso.** Momento en el cual un metal o aleación líquida (soldadura), comienza a pasar al estado sólido.



grados de libertad (L) en un sistema cerrado en equilibrio, en términos del número de fases separadas (F) y el número de componentes químicos (C) del sistema. [38] Esta regla establece la relación entre esos 3 números enteros dada por:

$$L = C - F + 2$$

El líquido se vierte en un molde a la temperatura de vaciado, punto A, figura 2.14(a). La diferencia entre la temperatura de vaciado y la de solidificación es el **sobrecalentamiento** <sup>iv</sup>. El líquido se enfría cuando el molde extrae su **calor específico** <sup>v</sup> (entre los puntos A y B), hasta que llega a la temperatura de solidificación (punto B). Si el líquido no está bien **inoculado** <sup>vi</sup>, debe **subenfriarse** <sup>vii</sup> (punto B a C). La pendiente de la curva de enfriamiento antes de que inicie la solidificación es la **velocidad de enfriamiento**,  $\Delta T/\Delta t$ . Cuando comienza la **nucleación** <sup>viii</sup> (punto C), se desprende el **calor latente de fusión** <sup>ix</sup>, causando un aumento en la temperatura del líquido. Este aumento de temperatura del **líquido subenfriado** como resultado de la nucleación se llama **recallescencia** (punto C a D). La solidificación avanza isotérmicamente,  $T_{\text{fusión}} = T_{\text{solidificación}}$  (punto D a E), a medida que el **calor latente** cedido de la solidificación continua se contrarresta con el calor perdido por enfriamiento. La región entre los puntos D y E, donde la temperatura es constante, se llama **meseta térmica**. Se produce una meseta térmica debido a que el desprendimiento de **calor latente de fusión** se equilibra con el calor que se pierde por el enfriamiento. En el punto E, la solidificación ha finalizado y la pieza colada sólida se enfría desde el punto E hasta la temperatura ambiente. [39]

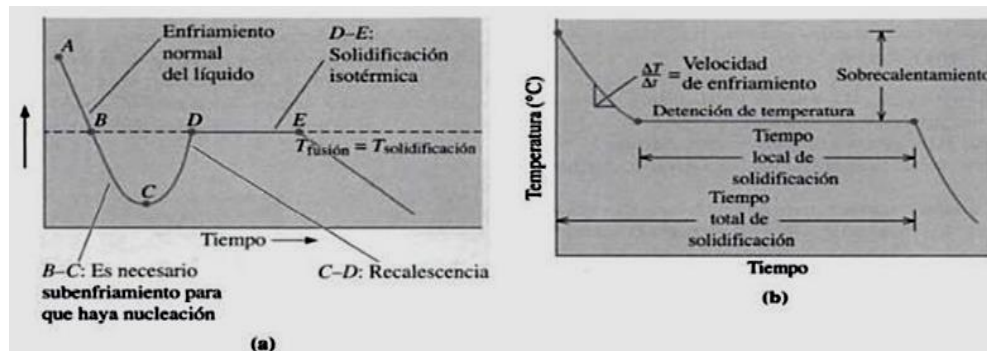


Figura 2.14 (a) Curva de enfriamiento de un metal puro que no fue bien inoculado, (b) Curva de enfriamiento para un metal bien inoculado. [39]

Como se muestra en la figura 2.14(b), si el líquido está bien **inoculado**, el grado de **subenfriamiento** suele ser muy pequeño. El **subenfriamiento** y la **meseta térmica** son muy pequeños, y se puede observar en

<sup>iv</sup> **Sobrecalentamiento.** Condición de una aleación líquida que se halla a una temperatura superior a la de su punto de fusión.

<sup>v</sup> **Calor específico.** Es la cantidad de calor que debe ceder o absorber la unidad de masa de un cuerpo para que este cambie su temperatura en un grado.

<sup>vi</sup> **Inoculación.** Durante el proceso de fabricación de una aleación se recomienda utilizar técnicas de inoculación eficientes con el objetivo de obtener mayor refinamiento de la estructura de solidificación, microestructuras más homogéneas y mejores propiedades mecánicas.

<sup>vii</sup> **Subenfriamiento.** Condición de una aleación líquida que se halla a una temperatura inferior a la de su punto de fusión.

<sup>viii</sup> **Nucleación.** Comienzo de un cambio de estado en una región pequeña pero estable. El cambio de estado puede ser la formación de gas o cristal a partir de un líquido.

<sup>ix</sup> **Calor latente de fusión.** Cantidad de calor que se necesita para transformar 1 g de una sustancia sólida en líquida.





las curvas de enfriamiento sólo con mediciones muy cuidadosas. Casi en todos los casos, la solidificación comienza a la temperatura de solidificación. El calor mantiene el líquido restante a la temperatura de solidificación, hasta que se ha solidificado todo y ya no se puede desprender más **calor latente**. El crecimiento en estas condiciones es plano. El **tiempo total de solidificación** de la pieza es el necesario para eliminar tanto el **calor específico** del líquido como el **calor latente de fusión**. El **tiempo local de solidificación** de la pieza es el necesario para eliminar solo el **calor latente de fusión** en determinado lugar en la fundición; se mide a partir del momento en que comienza la solidificación hasta que ésta termina. <sup>[39]</sup> Las partes llanas de la curva de enfriamiento indican un cambio de fase sin ningún cambio de composición.

En el caso de una aleación tenemos un elemento base con un punto de fusión A y un elemento aleante con un punto de fusión B, y así sucesivamente dependiendo del número de elementos aleantes. En la aleación, la curva de enfriamiento varía, ya que al tener elementos con distinta temperatura de solidificación primero se solidifica el de mayor temperatura de fusión  $T_{s1}$  y a continuación el otro elemento  $T_{s2}$ , etc. <sup>[36]</sup>

Como podemos observar en la curva de la [figura 2.15](#), en el tramo BC (material aleado), en el cual se supone que se forma una solución sólida al solidificar (es el mismo caso se presenta en esta tesis), disminuye bruscamente la inclinación de la curva para desprender calor del sistema. De este modo, la solidificación de la aleación se verifica en un intervalo de dos temperaturas:  $\theta_B$  y  $\theta_C$ .

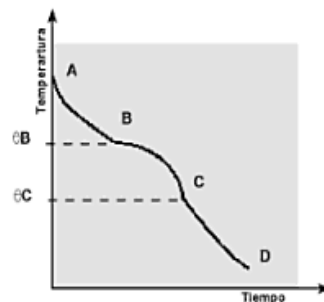


Figura 2.15 Curva de enfriamiento de una aleación que forma una fase sólida. <sup>[36]</sup>

En la [figura 2.16](#) se muestra el comportamiento de un sistema de dos componentes A y B cuyas fases sólidas que son totalmente inmiscibles forman un eutéctico simple (izquierda) y la curva de enfriamiento correspondiente (derecha).

En este diagrama,  $T_A$  y  $T_B$  son las temperaturas de fusión de las sustancias puras A y B respectivamente. En la región I, cualquier punto del diagrama corresponde al sistema constituido por una solución homogénea. En la región II, un punto en el diagrama corresponde con una situación donde el sólido A puro coexiste en equilibrio con una solución líquida de B disuelto en A. Una situación análoga se presenta en la región III, pero involucrando sólido B con una solución líquida de A disuelto en B. Por debajo de la temperatura  $T_e$ , región IV, existen sólido A y sólido B y no puede observarse ninguna solución líquida. Las curvas (a) y (b) dan la dependencia de la composición de la solución líquida con la temperatura. En términos generales, estas curvas indican cómo varía la solubilidad de A en B o viceversa como función de la temperatura.



Para comprender el manejo de un diagrama de este tipo y de los equilibrios involucrados, consideremos que se parte de una solución de composición  $x_1$  que se encuentra a una temperatura  $T_1$  y se le enfría. De esta manera se observará que a la temperatura  $T_2$  comenzará a aparecer la fase sólida A. En un punto  $j$  de la región II estarán en equilibrio el sólido A con una solución de composición  $x_L$ . A la temperatura eutéctica  $T_e$  la fase líquida tendrá la composición del eutéctico y estará en equilibrio con los sólidos A y B. [38]

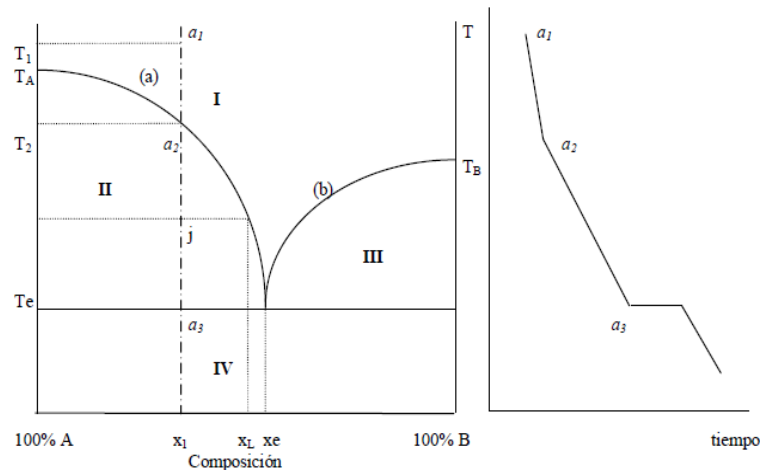


Figura 2.16 Temperatura de fusión y curva de enfriamiento para un sistema de dos componentes con un eutéctico simple. [38]

El sistema que se indica en la figura 2.17 corresponde a un sistema de 2 componentes A y B donde los sólidos que se separan forman soluciones sólidas de B en A (solución sólida  $\alpha$ ) o de A en B ( $\beta$ ).

Considérese un sistema representado por el punto (1). Si este sistema se enfría, la temperatura descende a lo largo de la línea de puntos hasta alcanzar la curva (a) a la temperatura  $T_1$ . Aquí están dadas las condiciones para que se separe sólido  $\alpha$  de composición  $x_{\alpha}^1$ . Si se continúa con el enfriamiento, las composiciones de las soluciones líquida y sólida  $\alpha$  evolucionarán a lo largo de las curvas (a) y (a') respectivamente. Así, a la temperatura  $T$ , las composiciones de las fases en equilibrio son  $x_{\alpha}$  y  $x$  respectivamente. A medida que el enfriamiento prosigue la composición de las fases continúa evolucionando sobre estas curvas hasta que la temperatura alcanza el valor  $T_e$ . Aquí, se dan las condiciones para que aparezca solución sólida  $\beta$  de composición  $x_{\beta}^e$  en equilibrio con solución sólida  $\alpha$  de composición  $x_{\alpha}^e$  y un líquido de composición  $x_e$ .

Al desaparecer la última gota de líquido de composición  $x_e$ , el sistema continúa su enfriamiento ingresando en la región donde  $\alpha$  y  $\beta$  forman soluciones sólidas conjugadas. Un análisis similar puede realizarse considerando un sistema de composición  $x_2$  a la temperatura  $T$ . [38]

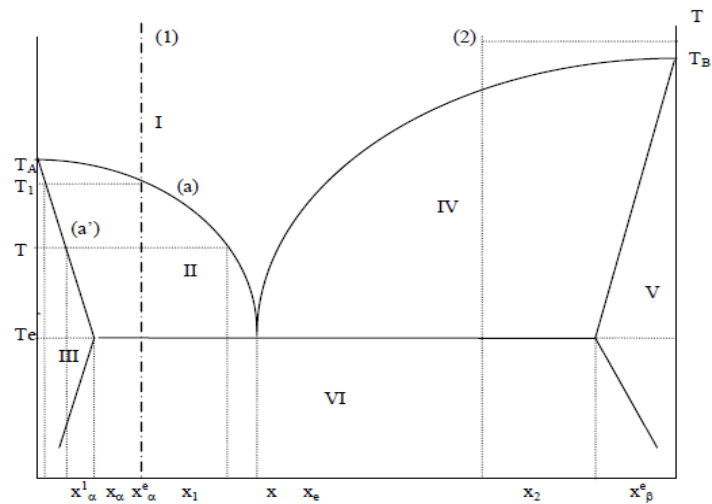


Figura 2.17 Diagrama de fases de un sistema que forma soluciones sólidas. [38]

Consideremos los sistemas que se muestran en la figura 2.16 y 2.17. Si se parte del punto  $a_1$  o 1 y se estudia el comportamiento de la temperatura del mismo como una función del tiempo, se debe observar que esta evoluciona de la forma que se indica en la figura 2.18.

Cada una de las partes de la figura 2.18, representa: (a) enfriamiento de la solución líquida en la región I; (b) enfriamiento del sistema en la región II. El cambio de pendiente obedece a que se separa una solución sólida con desprendimiento de calor. (c) el sistema está constituido por tres fases en equilibrio. Este es invariante y por lo tanto la temperatura se debe mantener constante. (d) enfriamiento en la región VI. [38]

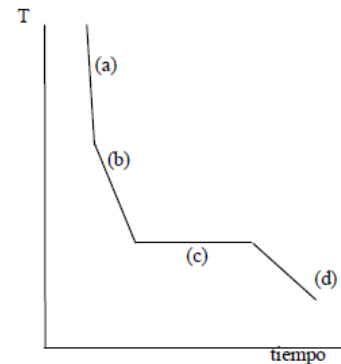


Figura 2.18 Curva de enfriamiento. [38]

### 2.4.3 Preparación de muestras

Para llevar a cabo este estudio, las muestras se prepararon de la siguiente manera:

Se cortó de cada uno de los lingotes de fundición una masa de 10g y por separado se analizaron los 12 sistemas empleando la técnica CA-CCA descrita en el apartado 2.4.1. Cada una de las muestras fue calentada en un crisol de acero inoxidable, con la ayuda de un electro-calefactor, hasta llegar al estado líquido, a una

temperatura aproximada de 250°C. Esta temperatura dependió del punto de fusión de cada sistema. Una vez alcanzado el estado líquido se analizaron las muestras en el proceso de solidificación, con la ayuda de un Termopar, una Tarjeta de Adquisición de Datos (Serie DT9800) <sup>x</sup> y un Ordenador, [figura 2.19](#).

El sistema empleado se adaptó en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. Los datos fueron analizados empleando el software Origin 8.

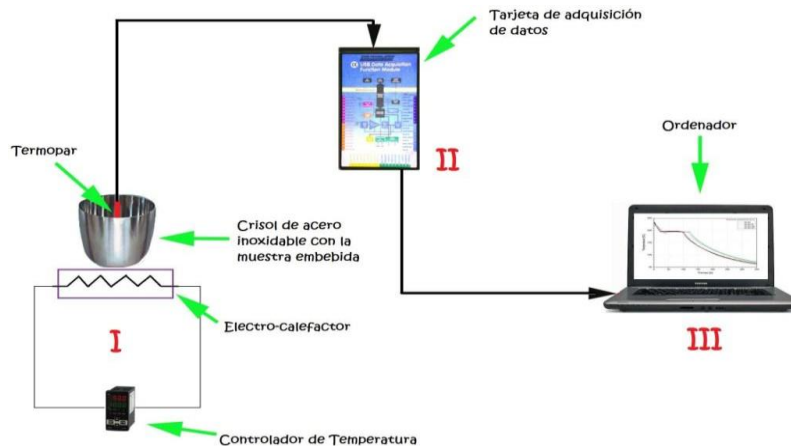


Figura 2.19 Diagrama esquemático de la Técnica CA-CCA.

<sup>x</sup> CARACTERÍSTICAS DE LA TARJETA DE ADQUISICIÓN DE DATOS:

- Alta precisión, entradas analógicas de 12 - ó 16-bit, 100 kS / s de rendimiento, E / S digital, contador de temporizadores.
- Plug-and-play con cable incluido, fácil conexión, capacidad de intercambio en caliente, 500 V de aislamiento, proporciona medidas de poco ruido y protege PC. No necesita alimentación.
- Se suministra con controladores WDM, módulos compactos.

## Capítulo 3. Resultados y Discusiones

### 3.1 Caracterización microestructural (DRX y MEB)

#### Sistema Sn-Zn

La [figura 3.1](#) muestra el patrón de DRX de la aleación binaria Sn-Zn, a las diferentes composiciones Hipoeutéctica ( $Sn-6.5Zn$ ), Eutéctica ( $Sn-9Zn$ ) e Hipereutéctica ( $Sn-9.1Zn$ ).

Como se observa en la [figura 3.1](#), los patrones de difracción únicamente muestran los picos correspondientes al Zn y el Sn, es decir, no se observan picos los cuales puedan estar relacionados con la presencia de compuestos intermetálicos (CIM), la [tabla 3.1](#) muestra las fichas JCPDS del Sn y Zn resumidas para los cinco picos más intensos. Los picos de mayor intensidad del Zn corresponden a los planos (1 0 1), a un ángulo  $2\theta$  de  $43.44^\circ$  aproximadamente. Mientras que para el Sn, los picos de mayor intensidad corresponden a los planos (2 2 0) y (2 1 1), a un ángulo  $2\theta$  de  $44.09^\circ$  y  $45.11^\circ$ , respectivamente. Estos tres picos se observan claramente en los tres patrones de DRX. En la [figura 3.2](#) se muestra un acercamiento en la zona en la cual se presentan los picos de mayor intensidad.

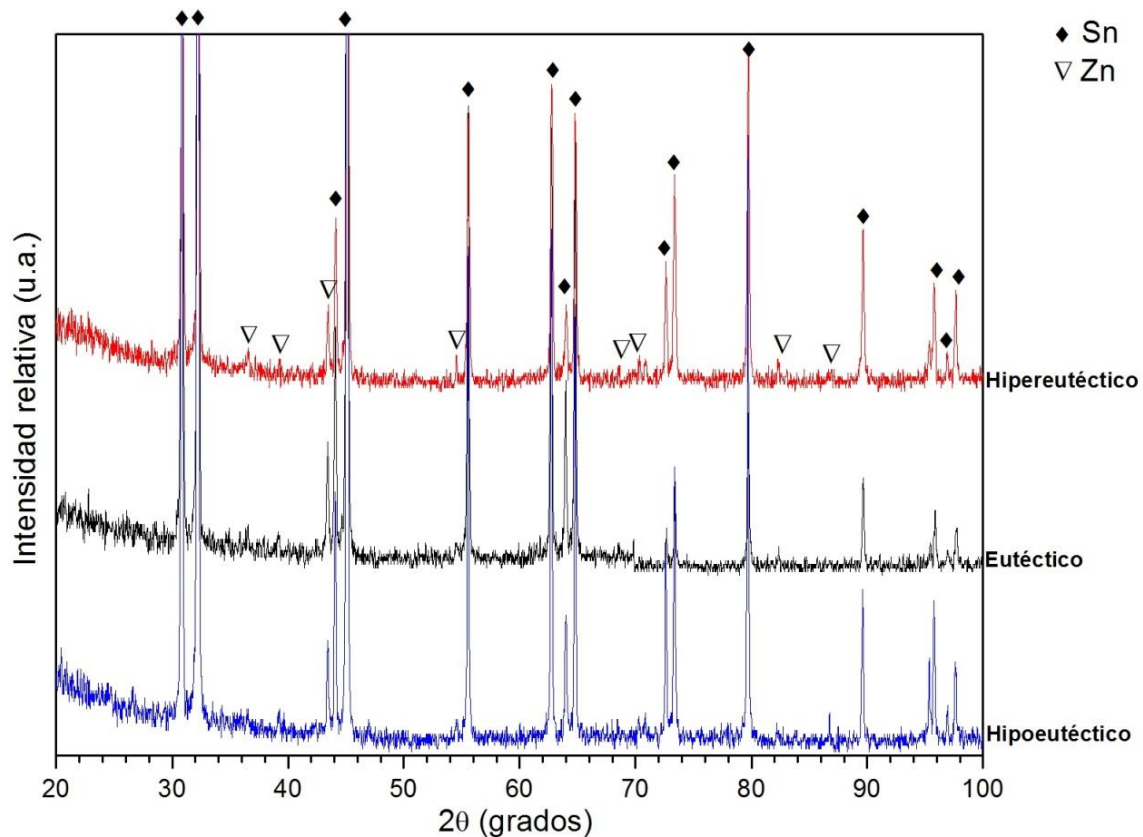


Figura 3.1 Patrones de DRX obtenidos para la aleación binaria Sn-Zn en la composición hipoeutéctica, eutéctica e hipereutéctica.

Sn, $\lambda = 1.54056$ [Å], Patrón: 00-004-0673						Zn, $\lambda = 0.70900$ [Å], Patrón: 00-001-1238					
<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$2\theta$	Intensidad Relativa (u.a.)	<i>d</i> [Å]	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$2\theta$	Intensidad Relativa (u.a.)	<i>d</i> [Å]
2	0	0	30.65	100	2.9149	1	0	1	43.47	100	0.9572
1	0	1	32.02	90	2.7929	0	0	2	36.5	25	1.1321
2	1	1	44.9	74	2.017	1	0	0	39.13	20	1.0585
2	2	0	43.87	34	2.0619	1	1	0	70.79	18	0.6121
1	1	2	62.	23	1.484	1	0	2	54.58	14	0.7732

Tabla 3.1 Fichas JCPDS del Sn y Zn.

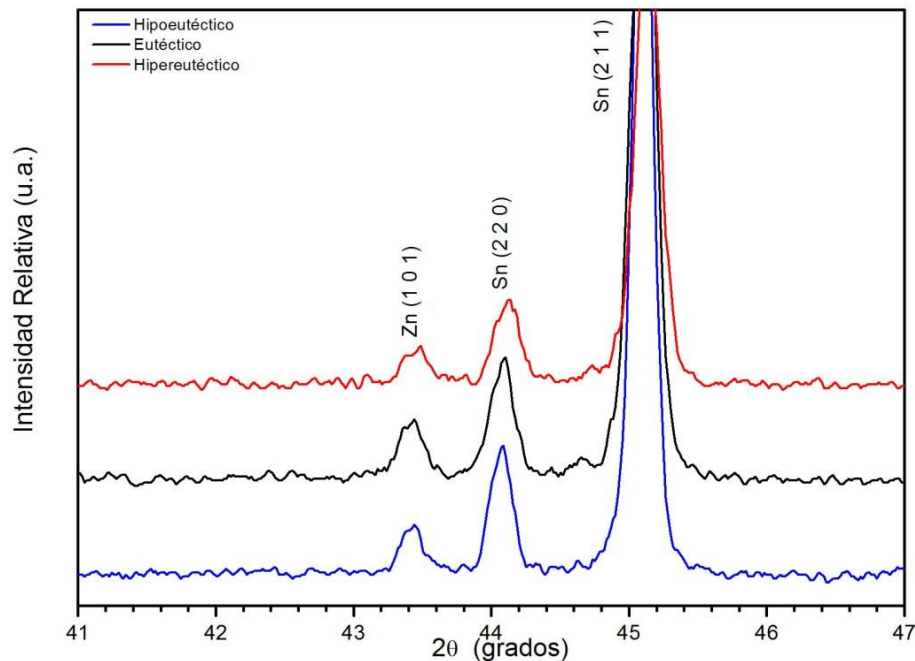


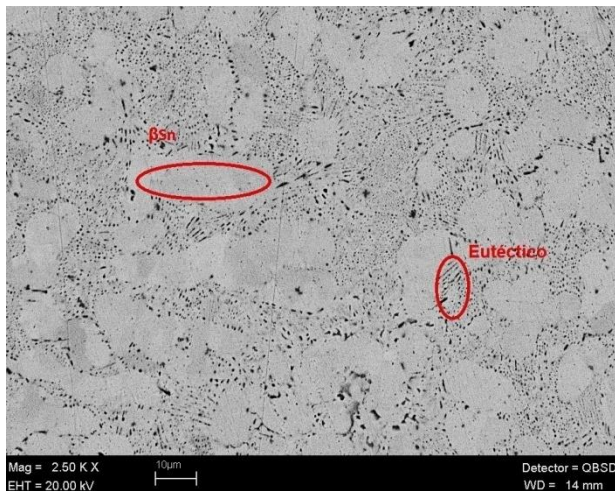
Figura 3.2 Patrón de DRX de Sn-Zn con acercamiento a los picos de mayor intensidad.

Para determinar la diferencia entre las microestructuras para las aleaciones en las 3 composiciones (Hipoeutética, Eutéctica e Hipereutéctica) se empleó la técnica de MEB, por medio de la cual podemos identificar las fases presentes. En la [figura 3.3](#), se muestran las micrografías del sistema Sn-Zn para cada una de las composiciones estudiadas.

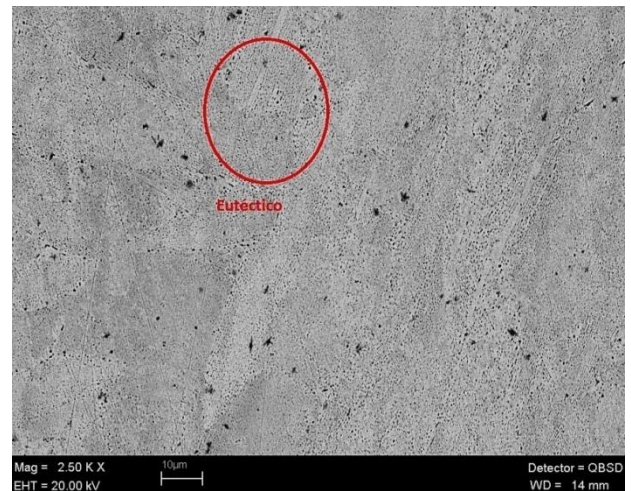
En la [figura 3.3\(a\)](#) se muestra la microestructura para la **composición hipoeutética**, en la cual se observa la presencia de dos fases: la fase  **$\beta$ -Sn** y la fase **eutéctica** ( $\beta$ -Sn+Zn). Ambas fases están bien distribuidas en todo el sistema. La fase  **$\beta$ -Sn**, zona gris clara (libre de Zn), tiene una morfología elíptica y de tamaño aproximado de 20-30  $\mu\text{m}$ , mientras que la fase eutéctica se observa en forma de finas agujas de **Zn** (color negro) dispersas en una matriz de  **$\beta$ -Sn**.

Al incrementar el contenido de Zn en la aleación hasta la **composición eutéctica**, se puede observar (figura 3.3(b)) que las zonas de  **$\beta$ -Sn** (libres de Zn) desaparecen por completo y únicamente se observa la **fase eutéctica**, la cual se describió anteriormente como finas agujas de **Zn** (color negro) dispersas en una matriz de  **$\beta$ -Sn** (gris claro).

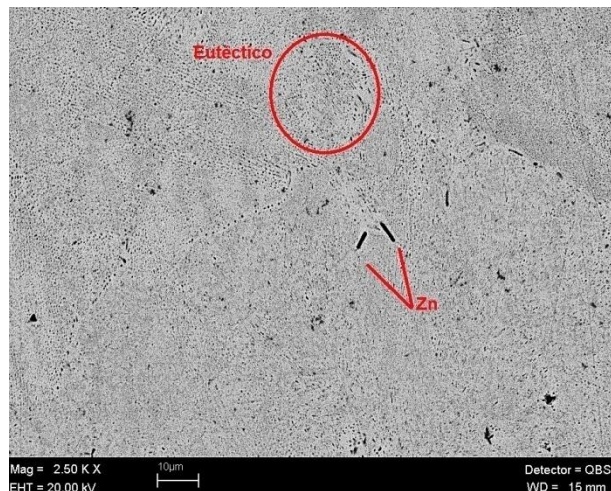
Finalmente, al incrementar el contenido de Zn hasta la **composición hipereutéctica** (figura 3.3(c)), se observa la presencia de dos fases: zonas ricas en **Zn** y la **fase eutéctica** ( $\beta$ -Sn+Zn). La fase eutéctica se encuentra perfectamente distribuida en todo el sistema, mientras que las zonas ricas en Zn sólo se observan en forma de agujas negras gruesas de aproximadamente 5 [ $\mu$ m] de largo.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.3 Imagen de electrones retrodispersados donde se muestra la microestructura del sistema Sn-Zn en las composiciones: a) Hipoeutéctica, b) Eutéctica y c) Hipereutéctica.

### Sistema Sn-Zn-Ag

De manera similar al análisis realizado para las aleaciones binarias se realizó el estudio para las aleaciones con sus respectivas microaleaciones.

En la [figura 3.4](#) se muestra un acercamiento de los picos de mayor intensidad de Sn y Zn en los patrones de DRX de la aleación ternaria Sn-Zn-Ag en las composiciones hipoeutéctica, eutéctica e hipereutéctica, respectivamente. A diferencia del sistema binario, se observa la aparición de dos picos los cuales están relacionados con la presencia de los CIM:  $\gamma$ -Ag<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub> en el plano (3 3 0), a un ángulo 2 $\theta$  de aproximadamente 41.44° y la fase  $\epsilon$ -AgZn<sub>3</sub> en el plano (1 0 1), a un ángulo 2 $\theta$  de aproximadamente 42.67°. A medida que el contenido de Zn en la aleación se incrementa, los picos correspondientes a estas fases se observan con mayor intensidad, indicando que se encuentran en mayor proporción. La [tabla 3.2](#) muestra las fichas JCPDS de estos compuestos resumidas para los cinco picos más intensos.

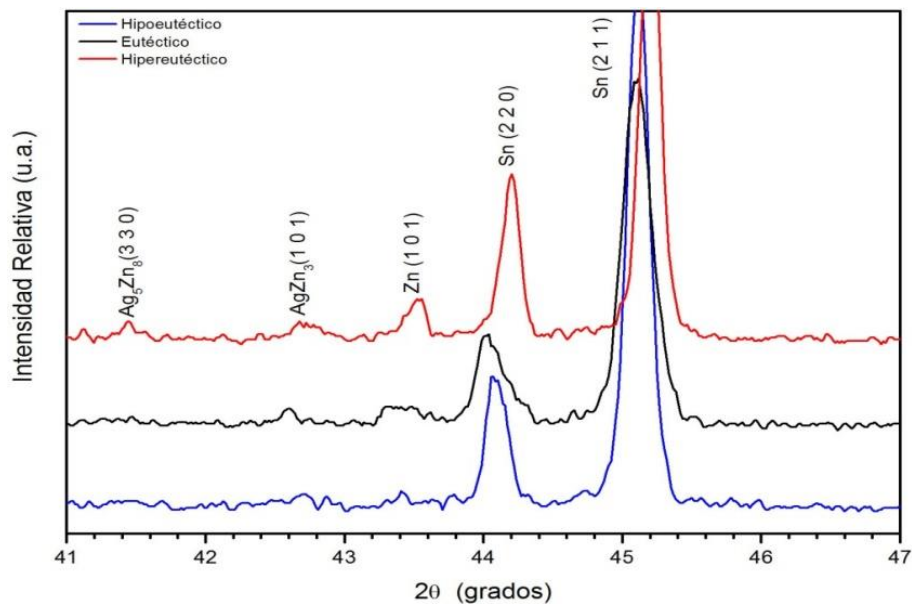


Figura 3.4 Patrón de DRX de Sn-Zn-Ag con acercamiento a los picos de mayor intensidad.

$\gamma$ -Ag <sub>5</sub> Zn <sub>8</sub> , $\lambda = 1.54060$ [Å], Patrón: 00-065-1794						$\epsilon$ -AgZn <sub>3</sub> , $\lambda = 1.54056$ [Å], Patrón: 00-025-1325					
h	k	l	2 $\theta$	Intensidad Relativa (u.a.)	d [Å]	h	k	l	2 $\theta$	Intensidad Relativa (u.a.)	d [Å]
3	3	0	41.40	999	2.1792	1	0	1	42.235	100	2.138
5	5	2	74.603	151	1.2711	1	1	0	66.174	50	1.411
2	1	1	23.308	130	3.8133	1	0	3	75.022	40	1.265
6	0	0	59.314	101	1.5568	0	0	2	40.758	35	2.212
7	4	1	84.129	68	1.1498	1	0	2	55.953	35	1.642

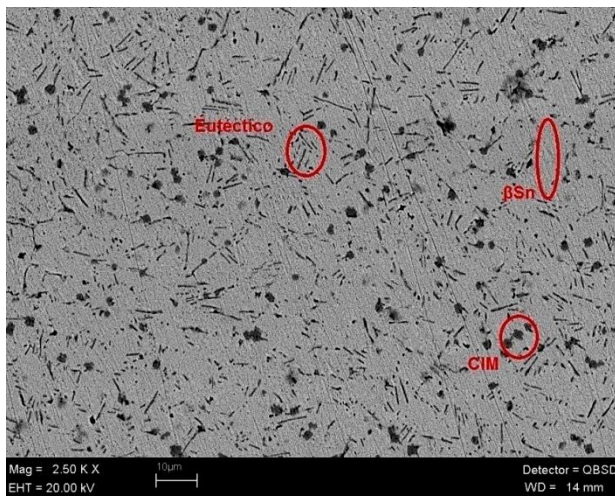
Tabla 3.2 Fichas JCPDS correspondientes a la fases  $\gamma$ -Ag<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub> y  $\epsilon$ -AgZn<sub>3</sub>.



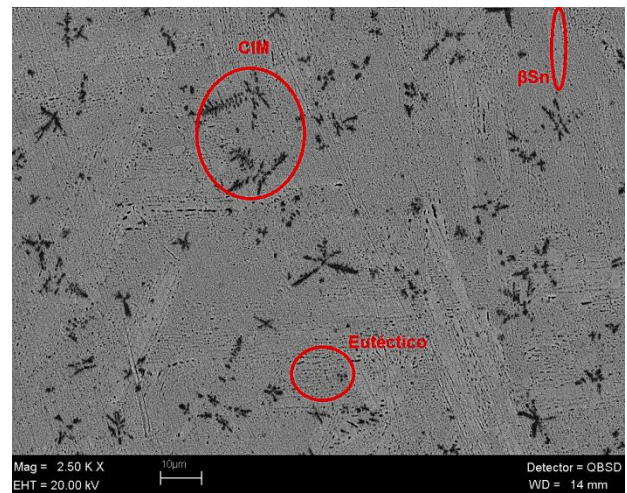
En la figura 3.5 (a-c) se muestran las micrografías de la aleación Sn-Zn-Ag en sus distintas composiciones. Como se puede observar para la microestructura de aleación Sn-Zn-Ag en la **composición hipoeutéctica** (figura 3.5(a)), además de la presencia de las fases  $\beta$ -Sn y la fase eutéctica ( $\beta$ -Sn+Zn) presentes en la aleación binaria, también se observa la aparición de pequeñas zonas (gris oscuro) correspondientes a los CIM ( $\gamma$ -Ag<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub> y  $\epsilon$ -AgZn<sub>3</sub>) detectados mediante la técnica de DRX. **A diferencia de la aleación binaria, la fase eutéctica es más gruesa, es decir, las agujas finas de Zn crecen de tamaño. Por otra parte, con la adición de Ag se incrementa la concentración de la fase  $\beta$ -Sn.**

En las figuras 3.5 (b) y 3.5 (c), se muestran las micrografías para la aleación Sn-Zn-Ag en las **composiciones eutéctica e hipereutéctica**, respectivamente. En las cuales se pueden observar principalmente, la fase eutéctica y los CIM (gris oscuro). **Sin embargo, para la aleación en la composición eutéctica se observan pequeñas zonas alargadas de  $\beta$ -Sn. Al incrementar el contenido de Zn libre en la aleación, los CIM incrementan su tamaño.** Estos compuestos se encuentran homogéneamente distribuidos en la aleación. **En el caso de la aleación hipereutéctica no se observa la presencia de agujas de Zn como en el caso de la aleación binaria.**

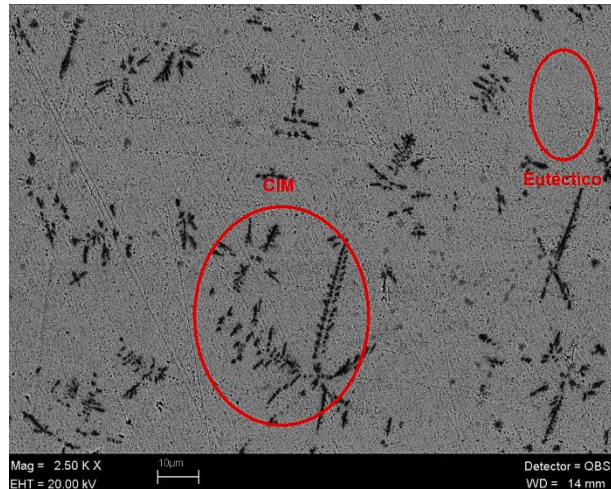
**Al reaccionar el contenido de Ag con el Zn para formar los CIM se reduce el contenido de Zn libre en la aleación provocando un corrimiento con respecto a las composiciones binarias. Esto se ve reflejado en el incremento de la fase  $\beta$ -Sn en la composición hipoeutéctica, la aparición de pequeñas zonas de  $\beta$ -Sn en la composición eutéctica. Así como, en la desaparición de las agujas de Zn en la composición hipereutéctica.**



(a)



(b)



(c)

Figura 3.5 Imagen de electrones retrodispersados donde se muestra la microestructura del sistema Sn-Zn-Ag en las composiciones: a) Hipoeutéctica, b) Eutéctica y c) Hipereutéctica.

### Sistema Sn-Zn-Al

Para el caso de las aleaciones microaleadas con Al, en la [figura 3.6](#) se muestra el patrón de DRX de la aleación ternaria Sn-Zn-Al, a las diferentes composiciones. De la misma manera que en el sistema binario, los picos de mayor intensidad corresponden al Sn y al Zn. Como se observa en la [figura 3.6](#), los espectros únicamente muestran los picos correspondientes al Sn y al Zn, es decir, no se observa la presencia de picos los cuales puedan estar relacionados con la presencia de **CIM**, tampoco se observan picos correspondientes a Al, **lo cual podría indicar que el Al no reaccionó con el Zn, esto no significa que no existan otras fases, sino que puede que éstas no sean detectables mediante la técnica de DRX.** Aunque el contenido de Zn libre en la aleación se incremente, no se observan más que los picos antes mencionados. La [tabla 3.3](#) muestra la ficha JCPDS del Al resumida para los cinco picos más intensos.

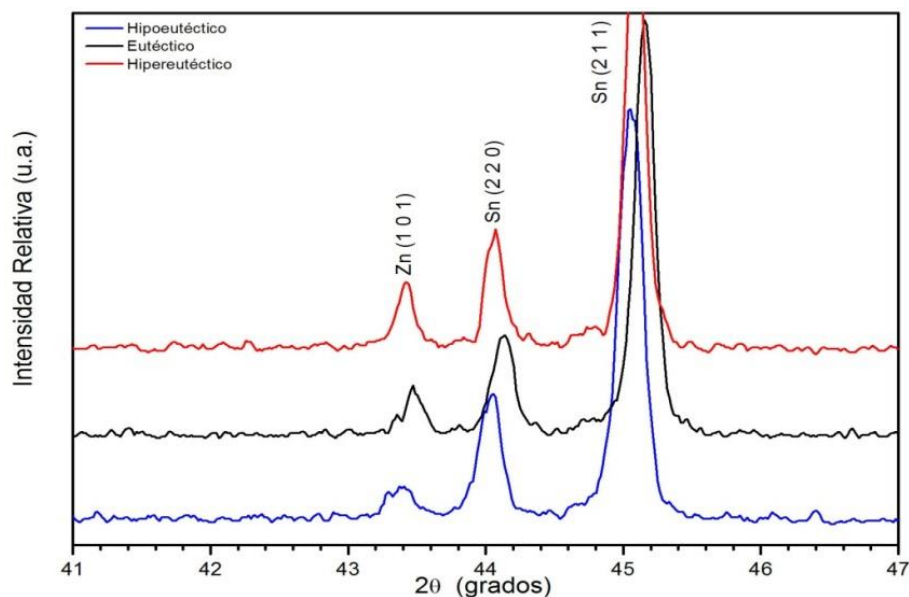


Figura 3.6 Patrón de DRX de Sn-Zn-Al con acercamiento a los picos de mayor intensidad.



<b>Al, <math>\lambda = 1.54056</math> [Å], Patrón: 00-004-0787</b>					
<b><i>h</i></b>	<b><i>k</i></b>	<b><i>l</i></b>	<b><math>2\theta</math></b>	<b>Intensidad Relativa (u.a.)</b>	<b><i>d</i> [Å]</b>
1	1	1	38.473	100	2.3379
2	0	0	44.74	47	2.0239
3	1	1	78.23	24	1.221
2	2	0	65.135	22	1.431
3	3	1	112.046	8	0.9289

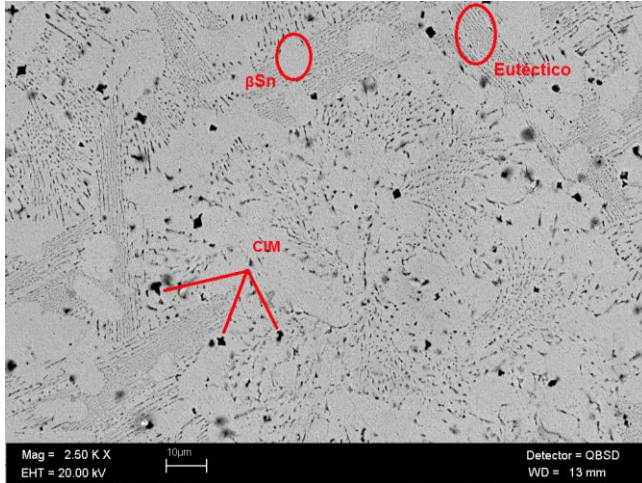
Tabla 3.3 Ficha JCPDS del Al.

Para determinar la influencia del Al sobre la microestructura de las aleaciones binarias Sn-Zn se obtuvieron micrografías con el MEB. En la [figura 3.7 \(a-c\)](#) se muestran las micrografías de la aleación Sn-Zn-Al en sus distintas composiciones. Como se puede observar en la aleación Sn-Zn **hipoeutética** microaleada con Al ([figura 3.7\(a\)](#)), además de la presencia de las dos fases:  **$\beta$ -Sn** y la **fase eutética** ( $\beta$ -Sn+Zn) presentes en la aleación binaria, se observa la aparición de pequeñas fases en forma de **rombos** (rombos negros). Para la aleación Sn-Zn microaleada con Al en la **composición eutética** mostrada en la [figura 3.7\(b\)](#) se puede observar la **fase eutética** ( $\beta$ -Sn y Zn) y las pequeñas zonas en forma de **rombos** también observadas en la aleación hipoeutética microaleada con Al. Sin embargo, para la aleación hipereutética microaleada con Al mostrada en la [figura 3.7\(c\)](#) se observa la **fase eutética**, los **rombos** y se incrementa el contenido de **agujas de Zn**.

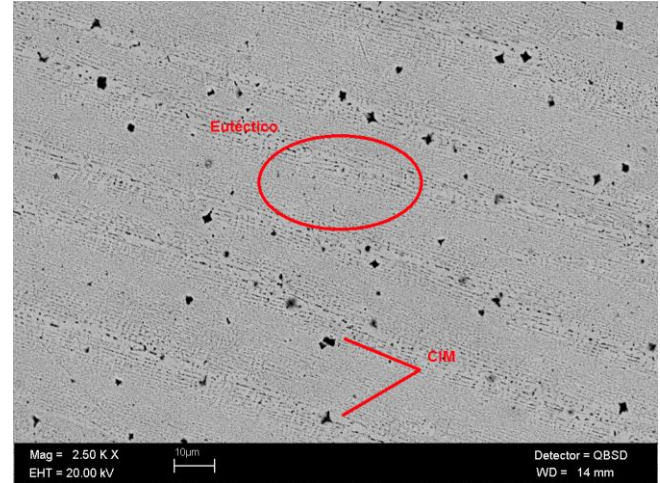
Se ha reportado que los rombos son compuestos intermetálicos con una composición de  **$Al_6Zn_3Sn$**  (**fase rica en Al**) <sup>[40]</sup>. Sin embargo, estos estudios se realizaron empleando la **técnica de EDS (Espectroscopia por Dispersión de Energía)**, uno de los problemas asociados con esta técnica es que los estudios son volumétricos lo que trae por consecuencia que al realizar el estudio sobre los rombos, no sólo se obtiene información del compuesto intermetálico sino que también se obtiene información de la matriz de  **$\beta$ -Sn con Zn** por lo que la composición reportada podría no ser del todo correcta. Al incrementar el contenido de Zn en la aleación no se incrementa el tamaño de los rombos lo que hace suponer que el **Zn** no interviene en la formación de dichos intermetálicos y estos podrían ser únicamente ricos en Al.

***Al no reacciona el contenido de Al con el Zn y no formar CIM, no se reduce el contenido de Zn libre en la aleación, y por lo tanto no existe un corrimiento con respecto a las composiciones binarias. Esto se observa claramente al no incrementarse la fase  $\beta$ -Sn en la aleación hipoeutética, al no aparecer la fase  $\beta$ -Sn en la aleación eutética, y con el incremento de las agujas de Zn en la aleación hipereutética.***

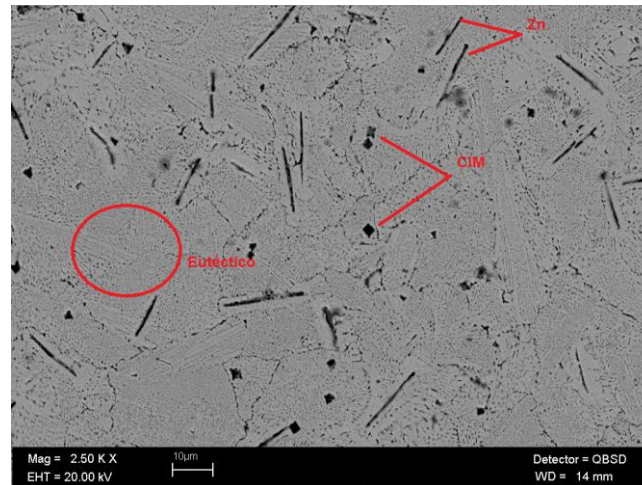
***Por otra parte se observa que el CIM  $Al_6Zn_3Sn$ , en los tres sistemas, presenta la misma morfología y tamaño aproximado, 2 [ $\mu$ m].***



(a)



(b)



(c)

Figura 3.7 Imagen de electrones retrodispersados donde se muestra la microestructura del sistema Sn-Zn-Al en las composiciones: a) Hipoeutética, b) Eutética y c) Hipereutética.

### Sistema Sn-Zn-Cu

En la figura 3.8 se muestra el patrón de DRX de la aleación ternaria Sn-Zn-Cu, a las diferentes composiciones. Los picos de mayor intensidad corresponden al Sn y el Zn. Sin embargo, se observa la aparición de un pico el cual está relacionado con la presencia de la fase  $\epsilon\text{-CuZn}_5$  a un ángulo  $2\theta$  de aproximadamente  $41.92^\circ$ . A medida que el contenido de Zn libre en la aleación se incrementa, el pico correspondiente a esta fase se observa con mayor intensidad, indicando que se encuentra en mayor proporción. La tabla 3.4 muestra la ficha JCPDS de este compuesto resumida para los cinco picos más intensos (no incluye información de los planos, debido a que la ficha está aún en etapa de desarrollo).

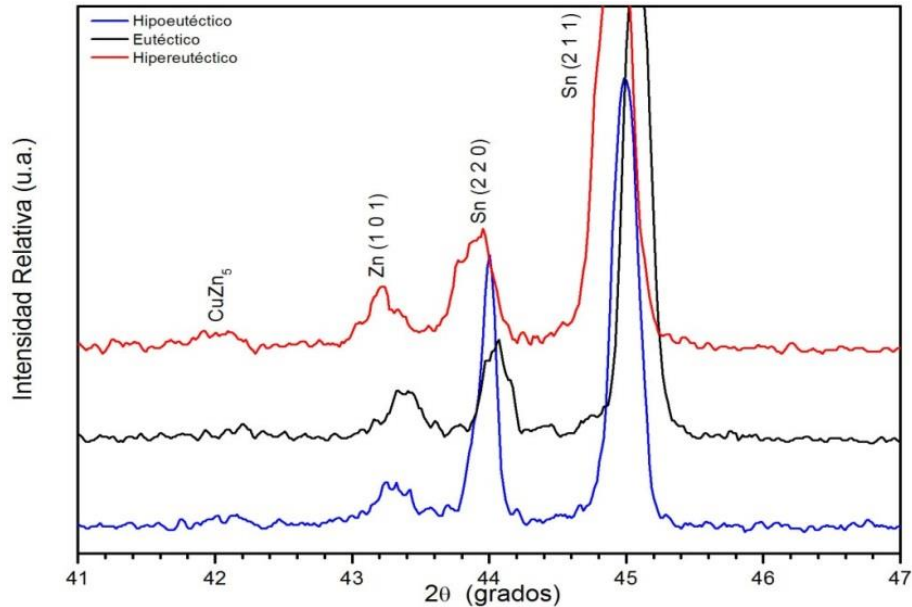


Figura 3.8 Patrón de DRX de Sn-Zn-Cu con acercamiento a los picos de mayor intensidad.

$\epsilon$ -CuZn <sub>5</sub> , $\lambda = 1.54184$ [Å], Patrón: 00-035-1152					
<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	Intensidad Relativa (u.a.)	<i>d</i> [Å]
			42.195	100	2.1417
			43.363	65	2.0867
			37.686	9	2.3869
			57.559	9	1.6013
			77.775	9	1.228

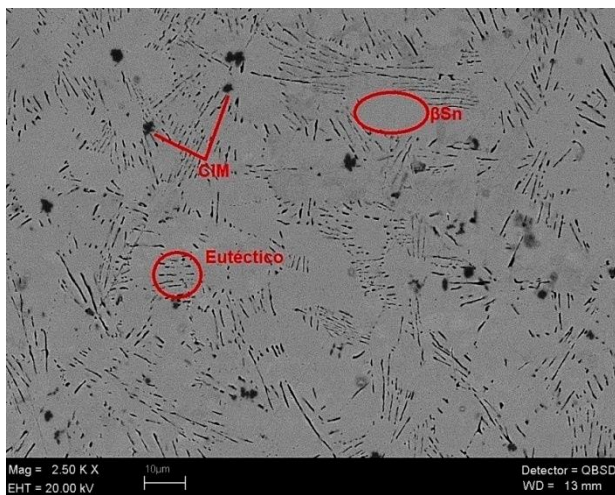
Tabla 3.4 Ficha JCPDS correspondiente a la fase  $\epsilon$ -CuZn<sub>5</sub>.

En la figura 3.9 (a-c) se muestran los micrografías de la aleación Sn-Zn-Cu en sus distintas composiciones. Como se puede observar en la aleación Sn-Zn **hipoeutéctica** microaleada con Cu (figura 3.9(a)), además de la presencia de las dos fases:  **$\beta$ -Sn** y la **fase eutéctica** ( $\beta$ -Sn+Zn) presentes en la aleación binaria, se observa la aparición de pequeñas zonas (**gris oscuro**), correspondientes al CIM  $\epsilon$ -CuZn<sub>5</sub>, con un tamaño aproximado de 2-4 [μm], identificado en estudios realizados por **Jae-Ean Lee** <sup>[41]</sup>, observados en esta Tesis por DRX. **A diferencia de la aleación binaria, la fase eutéctica es más gruesa y larga, es decir, las agujas finas de Zn aumentan su tamaño.** Por otra parte, con la adición de Cu se incrementa la concentración de la fase  **$\beta$ -Sn**, 25-30 [μm] en general, con respecto a la aleación binaria.

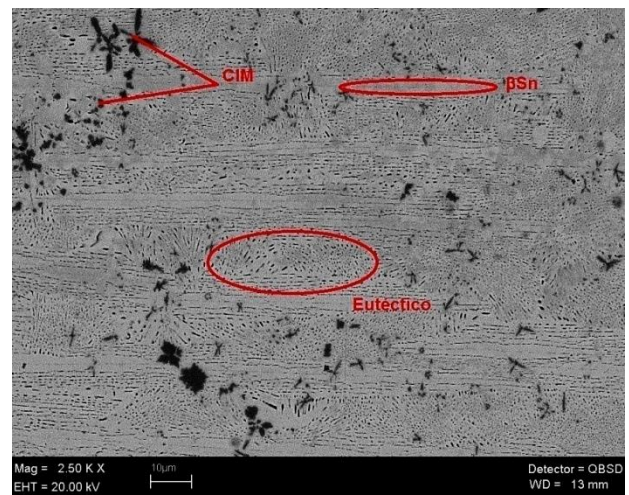
En las figuras 3.9(b) y 3.9(c) se muestran las micrografías para la aleación Sn-Zn microaleada con Cu en la **composición eutéctica e hipereutéctica**, respectivamente, en las cuales se puede observar la **fase**

eutéctica ( $\beta$ -Sn+Zn) y el CIM (espigas gris oscuro). Al incrementar el contenido de Zn libre en la aleación, los CIM incrementan su tamaño, de 5-10 [ $\mu$ m] en la aleación eutéctica y de 5-15 [ $\mu$ m] en la aleación hipereutéctica. Estos compuestos se encuentran homogéneamente distribuidos en la aleación. En el caso de la aleación eutéctica, se observa que la adición de Cu favorece la aparición de la fase  $\beta$ -Sn, la cual no se observa en la aleación binaria. En el caso de la aleación hipereutéctica, se observa sólo en ciertas zonas la presencia de agujas de Zn, en menor proporción que en la aleación binaria, con un tamaño de 5-8 [ $\mu$ m] en general, son más grandes que en la aleación binaria.

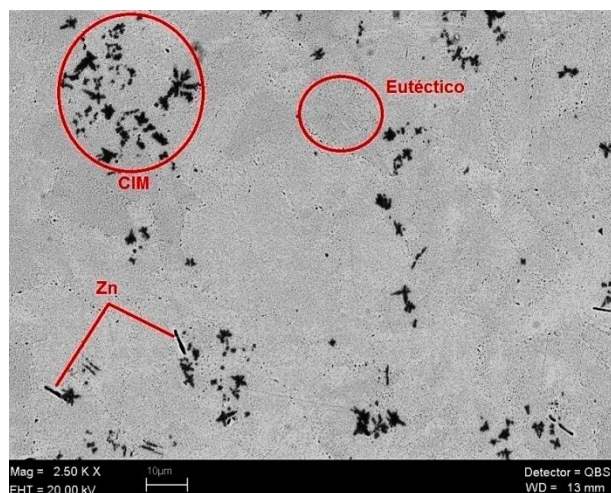
*Al reaccionar el Cu con el Zn para formar los CIM, se reduce el contenido de Zn libre en la aleación, lo que ocasiona un corrimiento de las composiciones con respecto a las composiciones binarias. Este corrimiento, hacia la zona rica en Sn, se observa claramente al incrementarse el contenido de la fase  $\beta$ -Sn en la aleación hipoeutéctica, con la aparición de pequeñas zonas la fase  $\beta$ -Sn en la aleación eutéctica, y con la disminución de las agujas de Zn en la aleación hipereutéctica, de la misma manera en que sucede con las aleaciones microaleadas con Ag.*



(a)



(b)



(c)

Figura 3.9 Imagen de electrones retrodispersados donde se muestra la microestructura del sistema Sn-Zn-Cu en las composiciones: a) Hipoeutéctica, b) Eutéctica y c) Hipereutéctica.

Como se encontró mediante las técnicas de DRX y MEB, la presencia de los distintos microaleantes (Ag, Al y Cu) tienen un efecto sobre la microestructura de las aleaciones binarias, mediante la aparición de compuestos intermetálicos (CIM). Además, la variación en el contenido de Zn en la aleación tiene un efecto sobre el tamaño, morfología y distribución de estos CIM. La evolución de la microestructura al variar los microaleantes y el contenido de Zn en la aleación se muestra en la [tabla 3.5](#).

Sistema	Composición	Fases Observadas
Sn-Zn	HIPOEUTÉCTICO	$\beta$ -Sn + Fase eutéctica
	EUTÉCTICO	Fase eutéctica (pequeñas agujas de Zn dispersas en una matriz de $\beta$ -Sn)
	HIPEREUTÉCTICO	Fase eutéctica + Agujas de Zn
Sn-Zn-Ag	HIPOEUTÉCTICO	$\beta$ -Sn + Fase eutéctica + CIM ( $\gamma$ -Ag <sub>5</sub> Zn <sub>8</sub> + $\epsilon$ -AgZn <sub>3</sub> )
	EUTÉCTICO	$\beta$ -Sn + Pequeñas zonas de Fase eutéctica + CIM ( $\gamma$ -Ag <sub>5</sub> Zn <sub>8</sub> + $\epsilon$ -AgZn <sub>3</sub> )
	HIPEREUTÉCTICO	Fase eutéctica + CIM ( $\gamma$ -Ag <sub>5</sub> Zn <sub>8</sub> + $\epsilon$ -AgZn <sub>3</sub> )
Sn-Zn-Al	HIPOEUTÉCTICO	$\beta$ -Sn + Fase eutéctica + rombos de Al
	EUTÉCTICO	Fase eutéctica + rombos de Al
	HIPEREUTÉCTICO	Agujas de Zn + Fase eutéctica + rombos de Al
Sn-Zn-Cu	HIPOEUTÉCTICO	$\beta$ -Sn + Fase eutéctica + CIM ( $\epsilon$ -CuZn <sub>5</sub> )
	EUTÉCTICO	Pequeñas zonas de $\beta$ -Sn + Fase eutéctica + CIM ( $\epsilon$ -CuZn <sub>5</sub> )
	HIPEREUTÉCTICO	Agujas de Zn + Fase eutéctica + CIM ( $\epsilon$ -CuZn <sub>5</sub> )

Tabla 3.5 Fases encontradas en los 12 sistemas estudiados

### 3.2 Solidificación (Curvas de enfriamiento)

#### Sistema Sn-Zn

En las [figuras 3.10\(a\) – 3.12 \(a\)](#) se muestran las Curvas de Enfriamiento obtenidas para la aleación binaria a las distintas composiciones estudiadas. Mientras que en las [figuras 3.10\(b\) – 3.12\(b\)](#), se muestra un segmento del Diagrama de Fases del sistema binario Sn-Zn (descrito a detalle en el [apartado 1.3](#)) por conveniencia de análisis para este estudio.

En la curva de enfriamiento obtenida para la aleación Sn-Zn en la **composición hipoeutéctica**, mostrada en la [figura 3.10\(a\)](#), se puede observar un primer **segmento AB**, el cual corresponde al enfriamiento de la aleación en estado líquido. La temperatura disminuye con una velocidad de enfriamiento  $\Delta T/\Delta t$ , de **1.64 [°C/s]**. La solidificación de la aleación se observa en el **segmento BD** (intervalo pastoso). La temperatura en que el sistema comienza a solidificarse y experimenta un cambio de estado, es **T<sub>s</sub> de 196.85 [°C]** a un tiempo de 31.52 [s], aproximadamente (**punto B**). En el **segmento BC** se observa una curvatura que inicia a un tiempo



de 31.52 [s] y finaliza a los 50 [s], aproximadamente. Como se puede observar en el diagrama de fases de la [figura 3.10\(b\)](#) esta desviación corresponde a la formación de la **fase  $\beta$ -Sn**. La temperatura máxima en este segmento es de 198.96 [°C], previo a este existe un decremento de la temperatura 196.85 [°C] mismo que se presenta por un fenómeno de **recalescencia**. Por otra parte, el segmento horizontal isotérmico (**segmento CD**), el cual abarca de 50.97 [s] a 100.02 [s] a una temperatura de 196.85 [°C] aproximadamente, corresponde a la formación de la **fase eutéctica** ( $\beta$ -Sn+Zn). Se aprecia en los dos diagramas que  $T_{\text{fusión}} = T_{\text{solidificación}}$ . El tiempo de solidificación local (**segmento BD**) es de 68.49 [s], mientras que el tiempo de solidificación total (**segmento AD**), es de 100.02 [s]. Hasta que no se ha completado la transformación de la fase líquida en la fase sólida, no se observa ninguna disminución de la temperatura, 196.85 [°C]. El sistema tiende al equilibrio a partir del **punto D**, se observa como desciende la temperatura hasta temperatura ambiente (**E**) con el material ya solidificado totalmente.

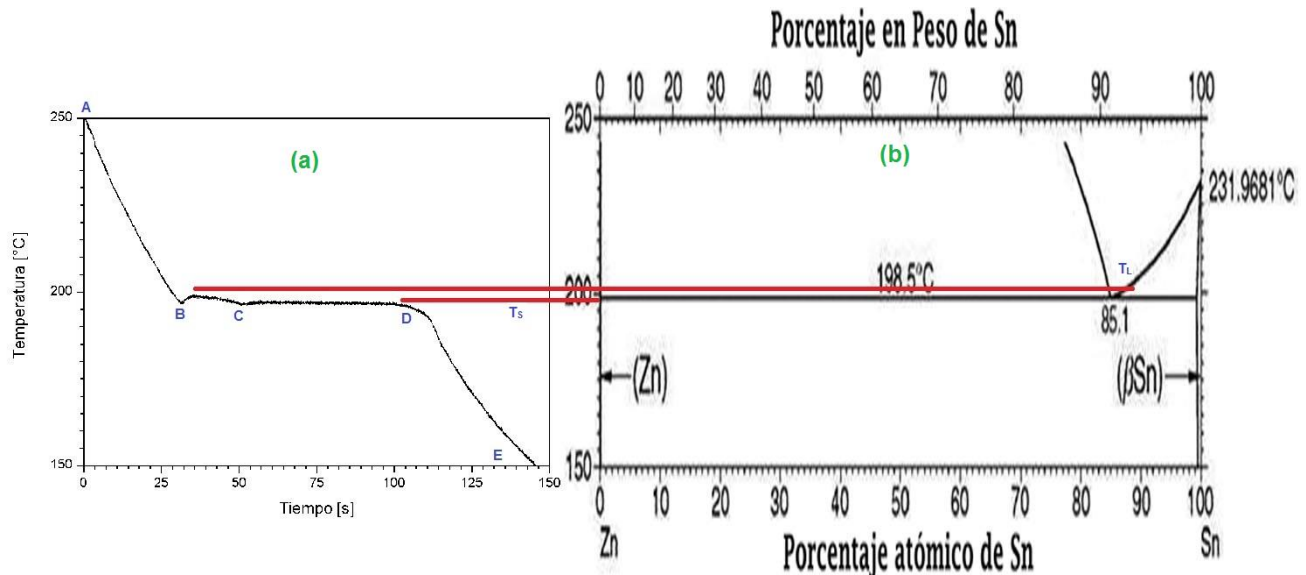


Figura 3.10 Curva de enfriamiento del sistema Hipoeutéctico Sn-6.5Zn.

La curva de enfriamiento obtenida para la aleación Sn-Zn en la **composición eutéctica** se muestra en la [figura 3.11\(a\)](#). Como se puede observar, el **segmento AB** corresponde al enfriamiento cuando todavía toda la aleación está líquida, la temperatura disminuye rápidamente antes de la aparición de cualquier fase sólida. La velocidad de enfriamiento  $\Delta T/\Delta t$ , es 1.67 [°C/s]. La solidificación de la aleación se observa en el **segmento DE** (intervalo pastoso). Se observa en el **segmento BC subenfriamiento**, en el **punto C** inicia la nucleación y en el **segmento CD** existe **recalescencia**, fenómenos explicados a detalle en el [apartado 2.4.2](#). La temperatura en que el sistema comienza a solidificarse y experimenta un cambio de estado, es  $T_s$  de 196.78 [°C] a un tiempo de 41.69 [s], aproximadamente (**punto D**). El segmento horizontal isotérmico (**segmento DE**) abarca de 41.69 [s] a 80.50 [s], a una temperatura de 196.78 [°C], aproximadamente y corresponde con la formación de la **fase eutéctica** ( $\beta$ -Sn+Zn). El tiempo de solidificación local (**segmento DE**) es de 38.81 [s], mientras que el tiempo de solidificación total (**segmento AE**) es de 80.50 [s]. Hasta que no se ha completado la transformación de la fase



liquida en la fase sólida, no se observa ninguna disminución de la temperatura, 196.78 [°C]. El sistema tiende al equilibrio a partir del **punto E**, se observa como desciende la temperatura hasta temperatura ambiente (**punto F**) con el material ya solidificado totalmente.

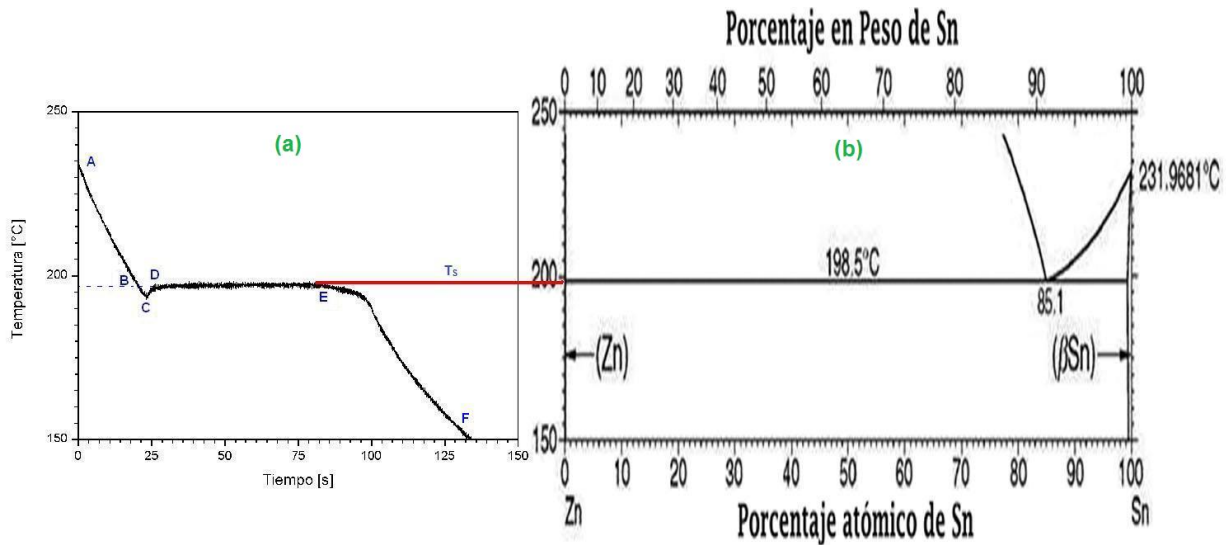


Figura 3.11 Curva de enfriamiento del sistema Eutéctico Sn-9Zn.

En el caso de la aleación Sn-Zn en la **composición hipereutéctica** mostrada en la [figura 3.12\(a\)](#), se observa el **segmento AC** que corresponde con el enfriamiento cuando todavía toda la aleación está líquida. La temperatura disminuye rápidamente antes de la aparición de cualquier fase sólida. Se observa en el **segmento AC** un sutil cambio de pendientes, indicadas como dos líneas en la figura (**segmentos AB y BC**). Este cambio de pendientes corresponde con la formación de las **agujas de Zn**, la temperatura en el punto B es de **214.75 [°C]**. Esta temperatura se observa como  $T_L$  (**Temperatura de Líquidus**) en el Diagrama de Fases (ver [figura 3.12\(b\)](#)). La velocidad de enfriamiento  $\Delta T/\Delta t$ , es **1.52 [°C/s]**. La solidificación de la aleación se observa en el **segmento EF** (intervalo pastoso). Se observa en el **segmento CD** un **subenfriamiento**, mientras que en el **punto D** inicia la **nucleación** y en el **segmento DE** existe **recalcescencia**, fenómenos explicados a detalle en el [apartado 2.4.2](#). La temperatura en que el sistema comienza a solidificarse y experimenta un cambio de estado, es  $T_s$  de **197.06 [°C]** a un tiempo de 41.61 [s], aproximadamente (**punto E**). El segmento horizontal isotérmico (**segmento EF**) correspondiente a la **fase eutéctica** ( $\beta$ -Sn+Zn) se presenta de 41.61 [s] a 83.26 [s] a una temperatura de 197.06 [°C]. El tiempo de solidificación local (**segmento EF**) es de 41.65 [s], mientras que el tiempo de solidificación total (**segmento AF**) es de 83.26 [s]. El sistema tiende al equilibrio a partir del **punto F**, se observa como desciende la temperatura hasta temperatura ambiente (**G**) con el material ya solidificado totalmente.

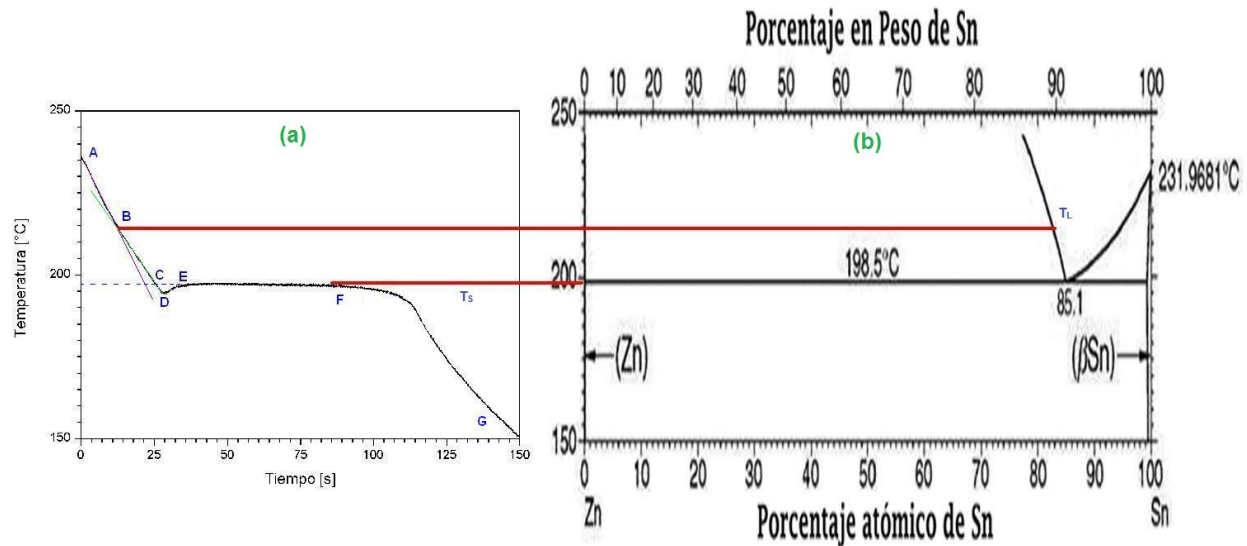


Figura 3.12 Curva de enfriamiento del sistema Hipereutético Sn-9.1Zn.

### Sistema Sn-Zn-Ag

Como se mencionó en [sección 3.1](#), en el sistema Sn-Zn-Ag se detectaron, mediante DRX y MEB, la presencia de los CIM ( $\gamma$ -Ag<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub> y  $\epsilon$ -AgZn<sub>3</sub>). **Mediante la Técnica de Curvas de Enfriamiento no es posible detectar efectos relacionados con la formación de dichos CIM, sin embargo, si es posible detectar la influencia de estos CIM en el comportamiento de solidificación de la aleación.**

Como se muestra en la [figura 3.13](#) correspondiente a la curva de enfriamiento de la aleación Sn-Zn-Ag en la **composición hipoeutética**, se observa un **segmento AB** correspondiente al enfriamiento de la aleación en estado líquido. La velocidad de enfriamiento  $\Delta T/\Delta t$ , es **1.76 [°C/s]**. De la misma manera que en la aleación binaria, la solidificación de la aleación se observa en el **segmento BD** (intervalo pastoso). La temperatura en que el sistema comienza a solidificarse y experimenta un cambio de estado, es **T<sub>s</sub> de 199.21 [°C]** a un tiempo de 30.94 [s], aproximadamente (**punto B**). En el **segmento BC** se observa una curvatura desde 30.94 [s] hasta 63.42 [s]. Como se mencionó para la aleación binaria este segmento es debido a la formación de la fase **β-Sn**, la temperatura más alta de este segmento es de **202.57 [°C]**, T<sub>L</sub> (**Temperatura de Líquidus**). **A diferencia de la aleación binaria, la región correspondiente a la formación de la fase β-Sn es más grande lo que indica que dicha fase se encuentra en mayor proporción como se observó en los resultados de MEB** (ver [figura 3.5\(a\)](#)). Por otra parte, el segmento correspondiente a la formación de la **fase eutética (segmento CD)** se presenta desde 63.42 [s] hasta 97.26 [s] a una temperatura T<sub>s</sub> de **195.59 [°C]**. El tiempo de solidificación local (**BD**) es de 66.32 [s], mientras que el tiempo de solidificación total (**AD**), es de 97.26 [s]. Una vez terminada la transformación de la fase líquida en sólida (**punto D**), se observa el descenso de la temperatura hasta temperatura ambiente (**E**).

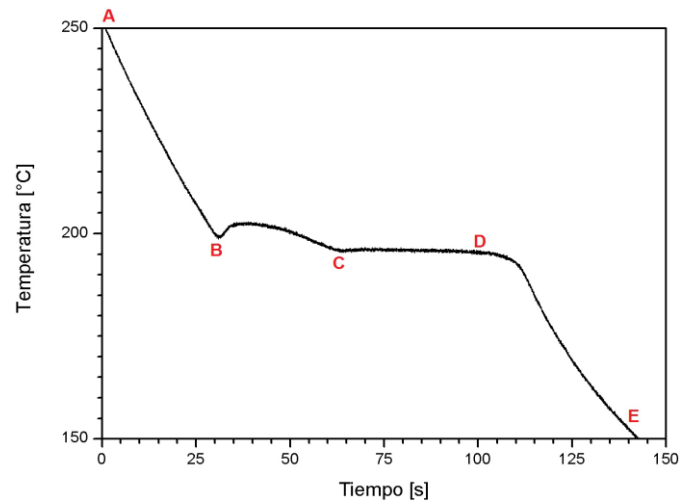


Figura 3.13 Curva de enfriamiento del sistema Hipoeutéctico Sn-6.5Zn-0.5Ag.

En el caso de la curva de enfriamiento obtenida para la aleación Sn-Zn-Ag en la **composición eutéctica** mostrada en la [figura 3.14](#), la velocidad de enfriamiento  $\Delta T/\Delta t$ , de la aleación en estado líquido (**segmento AB**) es de **1.47 [°C/s]**. La solidificación de la aleación se observa en el **segmento DE** (intervalo pastoso). **Empleando MEB se observaron pequeñas zonas de  $\beta$ -Sn, sin embargo, empleando esta técnica no se observó un cambio relacionado a la formación de estas zonas.** La temperatura a la cual el sistema comienza a solidificarse y experimenta un cambio de fase, es  **$T_s$  de 198.79 [°C]** a un tiempo de 39.60 [s], aproximadamente (**punto D**). La formación de la **fase eutéctica (segmento DE)** abarca desde 39.60 [s] hasta 114.36 [s] y se da a una temperatura  **$T_s$  de 198.79 [°C]**. El tiempo de solidificación local (**DE**) es de 74.76 [s], mientras que el tiempo de solidificación total (**AE**), es de 114.36 [s].

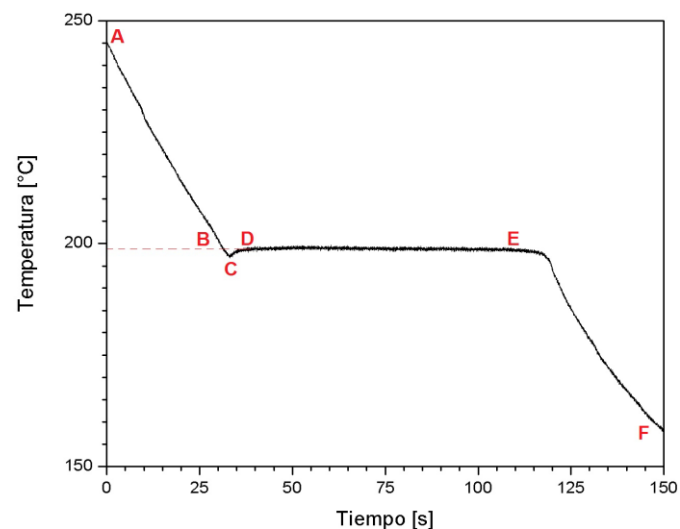


Figura 3.14 Curva de enfriamiento del sistema Eutéctico Sn-9Zn-0.5Ag.



Para la aleación en la **composición hipereutética** mostrada en la [figura 3.15](#). Se observa en el **segmento AC** un sutil cambio de pendientes (apenas perceptible), indicadas como dos líneas en la figura (**segmentos AB y BC**). Este cambio de pendientes podría estar relacionado con la formación de las **agujas de Zn** al solidificar. La temperatura en el **punto B** es de **211.5 [°C]**,  $T_L$  (**Temperatura de Líquidus**). Mientras que, la velocidad de enfriamiento  $\Delta T/\Delta t$ , es **1.51 [°C/s]**. La solidificación de la aleación se observa en el **segmento EF**. La temperatura en que el sistema comienza a solidificarse y experimenta un cambio de estado, es  $T_s$  de **197.29 [°C]** a un tiempo de 43.76 [s] (**punto E**). La formación de la **fase eutética (segmento EF)** abarca desde 43.76 [s] hasta 96.63 [s] y se da a una temperatura  $T_s$  de **197.29 [°C]**. El tiempo de solidificación local (**segmento EF**) es de 52.87 [s], mientras que el tiempo de solidificación total (**segmento AF**) es de 96.63 [s].

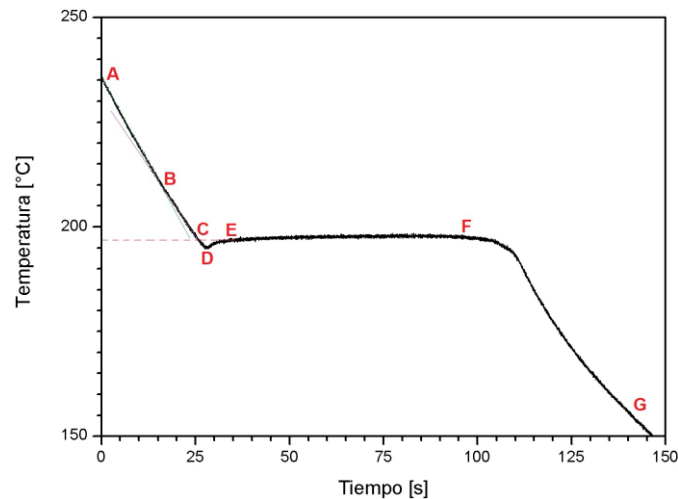


Figura 3.15 Curva de enfriamiento del sistema Hipereutético Sn-9.1Zn-0.5Ag.

### Sistema Sn-Zn-Al

La curva de enfriamiento obtenida para la aleación microaleada con Al en la **composición hipoeutética** se muestra en la [figura 3.16](#). En donde el enfriamiento de la aleación líquida (**segmento AB**) se da a una velocidad  $\Delta T/\Delta t$ , de **1.64 [°C/s]**. La solidificación de la aleación se observa en el **segmento BD** (intervalo pastoso). La aleación comienza a solidificarse en el **punto B**, a un tiempo aproximado de 36.55 [s]. En el **segmento BC** se observa un efecto que va de 36.55 [s] a 58.63 [s] aproximadamente, **este efecto térmico está relacionado con la formación de las islas de  $\beta$ -Sn. A diferencia de la aleación binaria el efecto relacionado con la formación de las islas de  $\beta$ -Sn no es tan notorio**, la temperatura más alta de este segmento es de **195.40 [°C]**,  $T_L$  (**Temperatura de Líquidus**). Por otra parte, la formación de la **fase eutética (segmento CD)**, que va de 58.63 [s] a 112.96 [s], se da a una temperatura  $T_s$  de **194.25 [°C]**. El tiempo de solidificación local (**segmento BD**) es de 76.31 [s], mientras que el tiempo de solidificación total (**AD**), es de 112.96 [s].

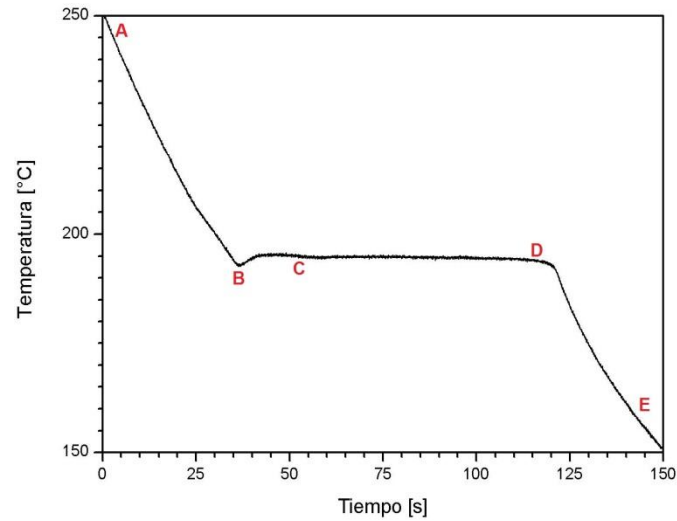


Figura 3.16 Curva de enfriamiento del sistema Hipoeutéctico Sn-6.5Zn-0.5Al.

Como se muestra en la figura 3.17 para la aleación microaleada con Al en la **composición eutéctica**, La velocidad de enfriamiento  $\Delta T/\Delta t$  de la aleación en estado líquido es de **1.37 [°C/s]**. **Se observa encerrado en el ovalo verde (zona de recalentamiento), un efecto muy diferente a lo reportado en los curvas de enfriamiento anteriores. Este comportamiento no se ha reportado anteriormente en la literatura, y podría estar relacionado con la reactividad del Al con el Zn y el Sn para formar los CIM** (rombos de color negro observados por MEB, ver figura 3.7(b)). La temperatura  $T_s$  a la cual se comienza a formarse la **fase eutéctica (segmento CD)** es de **195.62 [°C]** y se lleva a cabo de 48.81 [s] a 111.66 [s]. El tiempo de solidificación local (**segmento CD**) es de 62.85 [s], mientras que el tiempo de solidificación total (**segmento AD**), es de 111.66 [s].

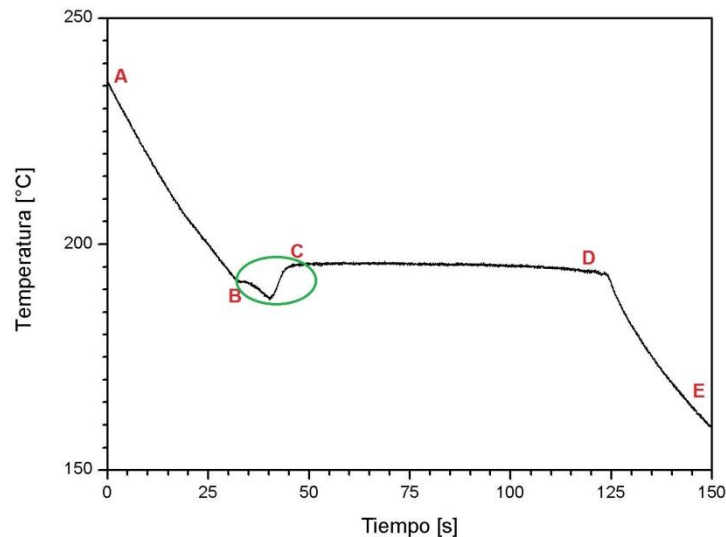


Figura 3.17 Curva de enfriamiento del sistema Eutéctico Sn-9Zn-0.5Al.



En la [figura 3.18](#), se muestra la curva de enfriamiento obtenida para la aleación en la **composición hipereutética** microaleada con Al. Se observa en el **segmento AC**, correspondiente al enfriamiento de la aleación en estado líquido, un sutil cambio de pendientes (apenas perceptible) indicado en el **punto B**. Este cambio de pendientes podría estar relacionado con la formación de las **agujas de Zn** observadas mediante la técnica de MEB (ver [figura 3.7\(c\)](#)). La temperatura en el **punto B** es de **226.62 [°C]**,  $T_L$  (Temperatura de **Líquidus**), mientras que la velocidad de enfriamiento  $\Delta T/\Delta t$  promedio en el **segmento AC** es **1.58 [°C/s]**. La solidificación de la aleación se observa en el **segmento DE**. **Se muestra en el ovalo verde (zona de recalcancia), un comportamiento similar al presentado para la muestras en la composición eutética microaleada con Al** (ver [figura 3.17](#)). **Esta zona es bastante rara y no se ha reportado nada al respecto en la literatura, y como se mencionó anteriormente podría estar relacionado con la reactividad del Al con el Zn y el Sn para formar los CIM** (rombos de color negro observados por MEB, ver [figura 3.7\(c\)](#)), **sin embargo, es necesario realizar más estudios para entender lo que realmente está sucediendo con el Al al ser adicionado a la aleación binaria Sn-Zn**. Por otra parte, la temperatura en que la aleación comienza a solidificarse es en el **punto D**, a un tiempo aproximado de 50.71 [s] para terminar de formarse la **fase eutética** a los 103.03 [s], a una temperatura  $T_s$  de **196.06 [°C]**. El tiempo de solidificación local (**DE**) es de 52.59 [s], mientras que el tiempo de solidificación total (**AE**) es de 103.03 [s].

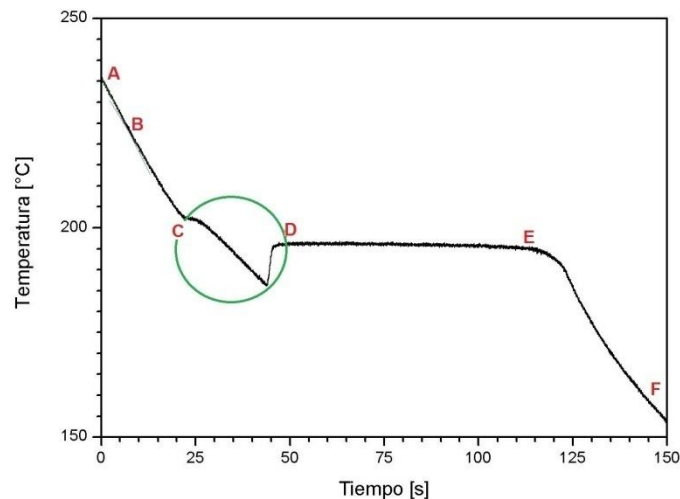


Figura 3.18 Curva de enfriamiento del sistema Hipereutético Sn-9.1Zn-0.5Al.

### Sistema Sn-Zn-Cu

Para la aleación en la **composición hipoeutética** Sn-Zn microaleada con Cu se obtuvo la curva de enfriamiento mostrada en la [figura 3.19](#), en donde la velocidad de enfriamiento  $\Delta T/\Delta t$  de la aleación en estado líquido es de **1.59 [°C/s]** (**segmento AB**). El comportamiento observado en esta aleación es similar al observado para la aleación binaria Sn-Zn en la composición hipoeutética. En donde de la misma manera que en la aleación binaria, se observa una curvatura (**segmento BC**) que inicia a un tiempo de 30.69 [s] y



corresponde a la formación de la fase  $\beta$ -Sn siendo la temperatura máxima en este segmento de **202.21 [°C]**,  $T_L$  (**Temperatura de Líquidus**). La formación de la **fase eutéctica** se lleva a cabo en el **segmento CD** a una temperatura  $T_s$  de **195.47 [°C]**. El tiempo de solidificación local (**segmento BD**) es de 86.13 [s], mientras que el tiempo de solidificación total (**segmento AD**), es de 116.82 [s].

**Se observa que el intervalo BC es más notorio que en la aleación binaria Sn-Zn, lo que comprueba que el Zn reaccionó con el Cu para formar  $\epsilon$ -CuZn<sub>5</sub>. Además esto evidencia que también se incrementa la fase  $\beta$ -Sn, como se había reportado en MEB.**

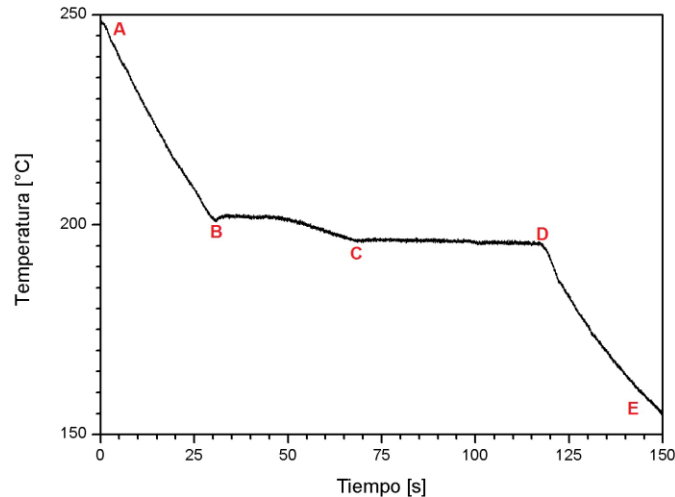


Figura 3.19 Curva de enfriamiento del sistema Hipoeutéctico Sn-6.5Zn-0.5Cu.

El comportamiento de la aleación en la **composición eutéctica** microaleada con Cu se muestra en la [figura 3.20](#). Para esta aleación se observa que la velocidad de enfriamiento  $\Delta T/\Delta t$  aun en estado líquido (**segmento AB**) es de **1.65 [°C/s]**. **A diferencia de la aleación binaria Sn-Zn en la composición eutéctica, en la solidificación de la aleación microaleada con Cu (segmento BD) se observa una pequeña curvatura (segmento BC)**, la cual comienza a 26.08 [s] y termina a 31.37 [s]. **Este segmento se ha asociado a la presencia de pequeñas zonas alargadas de  $\beta$ -Sn, mismas que fueron observadas mediante la técnica de MEB**, como se muestra en la [figura 3.9\(b\)](#). La temperatura más alta de este segmento es de **199.10 [°C]**,  $T_L$  (**Temperatura de Líquidus**). Por otra parte el segmento horizontal isotérmico (**segmento CD**) asociado a la formación de la **fase eutéctica** inicia a 31.37 [s] y finaliza a 100.72 [s]. Esta transformación se da a una temperatura  $T_s$  de **198.41 [°C]**. El tiempo de solidificación local (**segmento BD**) es de 74.64 [s], mientras que el tiempo de solidificación total (**segmento AD**), es de 100.72 [s].

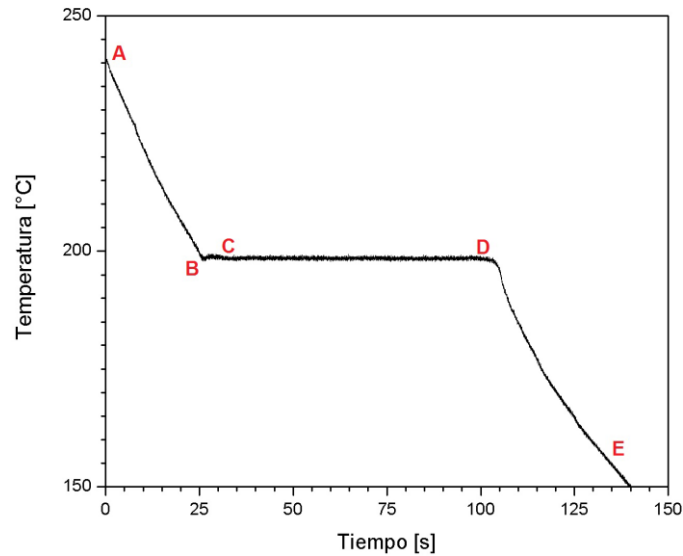


Figura 3.20 Curva de enfriamiento del sistema Eutéctico Sn-9Zn-0.5Cu.

Finalmente, el comportamiento de la aleación en la **composición hipereutéctica** microaleada con Cu se muestra en la [figura 3.21](#). En donde, el **segmento AC** correspondiente al enfriamiento cuando todavía toda la aleación está líquida, presenta un sutil cambio de pendientes en el **punto B**. Este cambio de pendientes podría estar relacionado con la formación de las **agujas de Zn** también observadas por MEB. La temperatura en el **punto B** es de **209.01 [°C]**,  $T_L$  (**Temperatura de Líquidus**), mientras que la velocidad de enfriamiento  $\Delta T/\Delta t$  promedio del **segmento AC** es de **1.56 [°C/s]**. La solidificación de la aleación se observa en el **segmento EF**. Mientras que en el **segmento CE** se observa un fenómeno de **subenfriamiento (segmento CD)**, en el **punto D** inicia la **nucleación** y en el **segmento DE** se presenta la **recalencia**. En el **segmento EF** se da la formación de la **fase eutéctica** y se presenta a una temperatura  $T_s$  de **197.92 [°C]**, la cual comienza en 31.59 [s] para finalizar a 95.98 [s]. El tiempo de solidificación local (**EF**) es de 64.39 [s], mientras que el tiempo de solidificación total (**AF**) es de 95.98 [s].

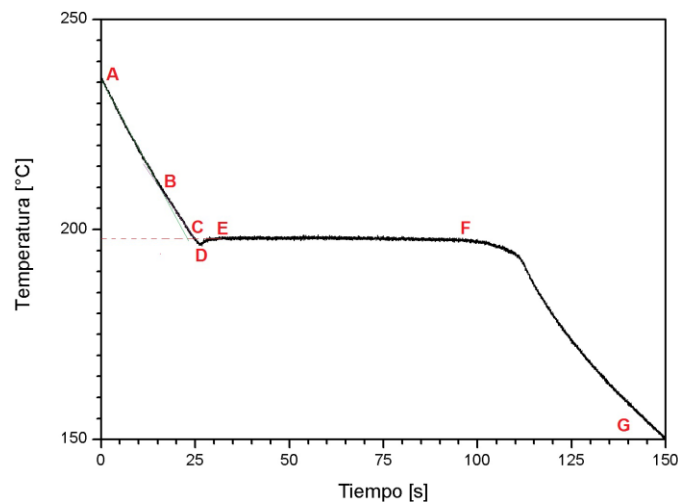


Figura 3.21 Curva de enfriamiento del sistema Hipereutéctico Sn-9.1Zn-0.5Cu.





## Conclusiones

- **La variación del contenido de Zn afecta considerablemente la evolución de las fases presentes en la aleación Sn-Zn.**

Como se observó en el análisis microestructural de las aleaciones binarias, la microestructura es influenciada por el contenido de Zn; en el caso de las aleaciones hipoeutécticas, se observaron zonas de  $\beta$ -Sn rodeadas por la estructura eutéctica; mientras que en las aleaciones con composición hipereutéctica se desarrollan agujas ricas en Zn rodeadas de la estructura eutéctica.

- **El tamaño de los intermetálicos ( $\gamma$ - $\text{Ag}_5\text{Zn}_8$  ,  $\epsilon$ - $\text{AgZn}_3$ ) y  $\epsilon$ - $\text{CuZn}_5$ , en las aleaciones microaleadas con Ag y Cu respectivamente, aumenta al incrementarse el contenido de Zn libre en la aleación.**

Al incrementarse el contenido de Zn libre en la aleación los picos de DRX asociados a la presencia de los CIM se incrementan sin que exista un cambio en las fases presentes; mientras que en las micrografías de MEB de las aleaciones microaleadas con Ag y Cu, se observó que los CIM presentes incrementan en tamaño mientras que su proporción y distribución permanecen sin variación.

- **El contenido de Zn no influye en el tamaño de los intermetálicos  $\text{Al}_6\text{Zn}_3\text{Sn}$ , en las aleaciones microaleadas con Al.**

En el caso de las aleaciones microaleadas con Al, no se observaron picos de DRX los cuales pudieran ser asociados con la presencia de CIM. Por otra parte, mediante MEB fue posible observar CIM con morfología de rombos distribuidos uniformemente en la aleación. A diferencia de los CIM presentes en la aleaciones microaleadas con Ag y Cu, los CIM en estas aleaciones permanecen del mismo tamaño al variar el contenido de Zn, lo que indica que estos CIM podrían ser ricos en Al. Sin embargo, no fue posible determinar la composición química de estos CIM mediante las técnicas empleadas.

- **La temperatura de fusión de las aleaciones binarias se incrementa al variar el contenido de Zn de la composición eutéctica.**

La evolución microestructural de las aleaciones influye en el comportamiento de solidificación de las mismas. La aleación con composición eutéctica tiene un punto de fusión de  $196.85^\circ\text{C}$ , al disminuir o incrementar el contenido de Zn existe un corrimiento de la composición eutéctica provocando la aparición de una desviación en la curva de enfriamiento mismo que ocasiona un incremento en la temperatura de fusión de la aleaciones.



Este incremento en la temperatura de fusión es ocasionado por la formación de las zonas de  $\beta$ -Sn en el caso de las aleaciones en composición hipoeutéctica y las agujas de Zn en el caso de las aleaciones en la composición hipereutéctica.

- **La adición de elementos a la aleación binaria influye en el comportamiento de solidificación con respecto a la aleación binaria.**

Como se pudo observar mediante MEB y DRX, la adición de Ag y Cu influyen en la evolución de la microestructura de las aleaciones debido a la formación de los CIM. Los elementos aleantes (Ag y Cu) reaccionan con el Zn para formar los CIM provocando un corrimiento de las composiciones binarias hacia la zona rica en Sn, este corrimiento ocasiona una variación en las temperaturas de fusión con respecto a las composiciones binarias. En el caso de la aleaciones microaleadas con Al el comportamiento de la solidificación es completamente distinto al de las otras aleaciones.



## Bibliografía

- <sup>1</sup> Cembrero Cil Jesús, F. Giménez Carlos, P. Guillamón Manuel, P. Puig Miguel Ángel, "Ciencia y tecnología de materiales" Problemas y cuestiones, p. 51.
- <sup>2</sup> Indepp; "CAPACITACIÓN DE GASFITERIA"; Introducción, Teoría y Práctica.
- <sup>3</sup> Molera Solá Pere, "Soldadura industrial: clases y aplicaciones", © MARCOMBO S.A. 1992.
- <sup>4</sup> P. Groover Mikell, "Fundamentos de manufactura moderna: materiales, procesos y sistemas", PRENTICE-HALL HISPANOAMERICANA, S.A.
- <sup>5</sup> R. Askeland Donald, P. Phulé Pradeep, "The Science and Engineering of Materials", 4th Ed, Chapter 10 – Dispersion Strengthening and Eutectic Phase Diagrams.
- <sup>6</sup> Easterling, Edward (1992). Phase Transformations in Metals and Alloys. CRC. ISBN 0-7487-5741-4.
- <sup>7</sup> Phase Diagrams, Hypo-eutectic alloys. Engineering Materials, [en línea]. Adam Warren, University of Southampton. Dirección URL: <<http://www.soton.ac.uk/~pasr1/hypo.htm>>. [Consulta: 11 enero 2010].
- <sup>8</sup> Phase Diagrams, Hyper-eutectic alloys. Engineering Materials, [en línea]. Adam Warren, University of Southampton. Dirección URL: <<http://www.soton.ac.uk/~pasr1/hyper.htm>>. [Consulta: 11 enero 2010].
- <sup>9</sup> Zhigang Chen, Yaowu Shi, Zhidong Xia and Yanfu Yan. "Properties of lead-free solder SnAgCu containing minute, amounts of rare earth". Journal of Electronic Materials, Vol. 32, N°4, 2003, p. 235-243.
- <sup>10</sup> K. Zeng, K.N. Tu, Mater. Sci. Eng. Rep. 38 (2002) 55.
- <sup>11</sup> P.T. Vianco, D. R. Frear, JOM 45 (1993) 14.
- <sup>12</sup> J. Glazer, International Materials Reviews vol. 40 N° 2 (1995) p.65-93.
- <sup>13</sup> Miguel. A. Neri-Flores, Alberto Martínez-Villafañe, Caleb Carreño-Gallardo. "PROPIEDADES FISICAS Y MECANICAS DE SOLDADURAS LIBRES DE PLOMO MODIFICADAS CON TIERRAS RARAS". 0255-6952 ©2009 Universidad Simón Bolívar (Venezuela). Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; S1 (2): 785-789.
- <sup>14</sup> S.W. Yoon, W.K. Choi, H.M. Lee, Scripta Materiala 40 (1999) 297.
- <sup>15</sup> S. Vaynman, M.E. Fine, Scripta Materiala 41 (1999) 1269.
- <sup>16</sup> K. Sukanuma, S.H. Huh, K. Kim, H. Nakase, Y. Nakamura, Materials Transactions 42 (2001) 286.
- <sup>17</sup> P.T. Vianco, J.A. Rejent, Journal of Electronic Materials 28 (1999) 1138.
- <sup>18</sup> Y. Toyoda, Proceedings of the Fourth International Symposium on Electronic Packaging Technology, IEEE, Beijing, 2001, p. 434.
- <sup>19</sup> J. Cannis, Green IC packaging, Adv. Packaging (8) (2001) 33–38.



- <sup>20</sup> International Printed Circuit Association Solder Products Value Council, White Paper: IPC-SPVC-WP-006 Round Robin Testing and Analysis, Lead Free Alloys: Tin, Silver, Copper, 12 August 2003.
- <sup>21</sup> C.M.L. Wu, D.Q. Yu, C.M.T. Law, L. Wang. "Properties of lead-free solder alloys with rare earth element additions". Science @ direct. Reports: a review journal. Materials Science and Engineering R 44 (2004) 1–44.
- <sup>22</sup> Z. Xia, Z. Chen, Y. Shi, N. Mu, and N. Sun, "Effect of Rare Earth Element Additions on the Microstructure and Mechanical Properties of Tin-Silver- Bismuth Solder", Journal of Electronic Materials, Vol.31, N° 6, 2002.
- <sup>23</sup> ECO SOLDER Lead-Free Soldering Technology, "Features of Lead-Free Alloys and their Process Characteristics", Senju Metal Industry Co., Ltd.
- <sup>24</sup> Z. Xia, Y. Shi, and Z. Chen, J. Mater. Perf. Eng., 11, 107 (2002).
- <sup>25</sup> Z. B. Goldschmidt, Atomic Properties (Free atom), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, ed. K.A.Gschneider Jr. and L Eyring (Amsterdam, New York, Oxford: North- Holland Publishing Company, 1978), pp.3- 171.
- <sup>26</sup> K. Suganuma, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 5 (2001) 55.
- <sup>27</sup> K. Suganuma, Y. Nakamura, K. Niihara, J. Mater. Res. 13 (1998) 2859.
- <sup>28</sup> I. Ohnuma, X.J. Liu, H. Ohtani, K. Ishida, J. Electron. Mater. 28 (1999) 1164–1171.
- <sup>29</sup> I. Ohnuma, X.J. Liu, H. Ohtani, K. Ishida, Electronics Packaging Technology Conference, 2000, pp. 91–96.
- <sup>30</sup> D.Q. Yu, H.P. Xie, L. Wang. "Investigation of interfacial microstructure and wetting property of newly developed Sn–Zn–Cu solders with Cu substrate". ELSEVIER. Journal of Alloys and Compounds 385 (2004) 119–125.
- <sup>31</sup> Ying-Ling Tsai, Weng-Sing Hwang. "Solidification behavior of Sn–9Zn–xAg lead-free solder alloys". ELSEVIER. Materials Science and Engineering A 413–414 (2005) 312–316.
- <sup>32</sup> Xiuqin Wei, Huizhen Huang, Lang Zhou, Meng Zhang, Xiaodong Liu. "On the advantages of using a hypoeutectic Sn–Zn as lead-free solder material". ELSEVIER. Materials Letters 61 (2007) 655–658.
- <sup>33</sup> Manfred L. Ristig, Klaus A. Gernoth, "Particle Scattering, X-Ray Diffraction, and Microstructure of Solids and Liquids", Springer, 1 edition (April 28, 2003), ISBN: 354044386X, 196 pages.
- <sup>34</sup> Métodos de análisis mineralógico, Microscopía y Microsonda Electrónica. UNED, [en línea]. Dirección URL: <<http://www.uned.es/cristamine/mineral/metodos/sem.htm>>. [Consulta: 30 marzo 2010].
- <sup>35</sup> Ojeda Sahagún, José L. "Métodos de microscopia electrónica de barrido en Biología", Servicio de Publicaciones de la Universidad de Cantabria, D.L. 1997, ISBN 84-8102-164-4.
- <sup>36</sup> Tratamientos térmicos, Conformado de chapa en frío [en línea]. © Edicions UPC, 2001. Dirección URL: <<http://www.edicionsupc.es/ftppublic/pdfmostra/EM02702M.pdf>>. [Consulta: 07 febrero 2010].
- <sup>37</sup> Y.L. Tsai, W.S. Hwang, Mater. Trans. 45 (6) (2004) 1949–1957.



<sup>38</sup> Cátedra de Físicoquímica, Curvas de enfriamiento [en línea]. CIBEX. Dirección URL: <  
<http://catedras.quimica.unlp.edu.ar/fisicoquimica/tp/Curvas%20de%20Enfriamiento.pdf>>. [Consulta: 07 febrero 2010].

<sup>39</sup> R. Askeland Donald, "Ciencia e Ingeniería de los Materiales", 3era Edición, Capítulo 8 – Principios de endurecimiento por solidificación y procesamiento, Curvas de Enfriamiento. Universidad de Missouri-Rolla. Internacional Thomson Editores.

<sup>40</sup> Kang-I Chen, Shou-Chang Cheng, Sean Wu, Kwang-Lung Lin, "Effects of small additions of Ag, Al, and Ga on the structure and properties of the Sn-9Zn eutectic alloy", Journal of alloys and compounds 416(2006) 98-105, ELSEIVIER.

<sup>41</sup> Jae-Ean Lee, Keun-Soo Kim, Masahiro Inoue, "Effects of Ag and Cu addition on microstructural properties and oxidation resistance of Sn-Zn eutectic alloy", Journal of alloys and compounds, ELSEIVIER.