



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

“ESTUDIO MICROESTRUCTURAL Y ELECTROQUÍMICO DE LAS ALEACIONES
SN-9ZN-0.5X (X=AL, CU, NI)”

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
ING. JOSÉ MANUEL NAVARRO GÓMEZ

TUTOR
DR. GABRIEL ÁNGEL LARA RODRIGUEZ
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

COMITÉ TUTOR
DR. ARTURO BARBA PINGARRÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA
DR. IGNACIO ALEJANDRO FIGUEROA VARGAS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

MÉXICO, D. F.

MARZO 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A mi mamá Valeria y a mi papá Abel,
a mis hermanos Carlos y Marco, por
estar siempre ahí, apoyándome.

A mis amigos, Jorge, Fer, Sarai, Pablo y el Morro
por una larga amistad e ilusiones compartidas
durante estos años.

Y a mí mismo porque siempre se puede.

Sólo se puede luchar por aquello que se quiere,
se quiere lo que se respeta y se puede respetar
únicamente lo que por lo menos, se conoce.

Mi lucha

A.H.

Agradecimientos.

De la manera más atenta quiero agradecer al personal del IIM que me apoyo para la elaboración de este trabajo en sus respectivos campos del conocimiento; **I.Q. Damaris Cabrero** por el apoyo en el área de análisis térmicos, **M en C. Adriana Tejeda** por su ayuda en el área Difracción de Rx, al **Dr. Omar Novelo** y **M. en I. Gerardo Aramburo** en el área de microscopia y un especial agradecimiento al **Dr. Francisco Javier Rodríguez**, al **Dr. Sergio López León**, al **M.Q Carlos Rodríguez Rivera** y al **Dr. Miguel Ángel Hernández Gallegos** por dejarme hacer uso de sus instalaciones y equipo para la elaboración de la parte electroquímica de este trabajo en la Facultad de química y Facultad de Ingeniera.

También quiero agradecer al proyecto **SEP-CONACYT "178289"** por el apoyo brindado para llevar cabo la presente investigación.

Y por supuesto este trabajo no hubiera sido posible sin la ayuda y atención prestada por parte del **Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, UNAM** y mi comité tutor el **Dr. Gabriel A. Lara, Dr. Ignacio A. Figueroa** y el **Dr. Arturo Barba Pingarrón**.

Índice	
1	Introducción..... 1
1.1	Hipótesis..... 2
2	Objetivos 4
2.1	Objetivo General 4
2.2	Objetivos particulares 4
3	Antecedentes. 5
3.1	Soldaduras libres de plomo (Lead-free)..... 5
3.1.1	Estaño (Sn)..... 7
	La base de las soldaduras libres de Pb. 7
3.2	Soldadura de baja temperatura, 9
	Sn-9Zn una alternativa. 9
4	Marco teórico..... 12
4.1	Sn-9Zn, Microestructura. 12
4.2	Aluminio (Al)..... 13
4.3	Cobre (Cu)..... 14
4.4	Níquel (Ni). 15
4.5	Corrosión..... 15
4.6	Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)..... 23
4.7	Interfase metal-solución análisis por medio de impedancia 27
4.7.1	Instrumentación [26]..... 31
5	Método Experimental. 32
6	Resultados y Análisis. 35
6.1	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Difracción de rayos X (XRD) 35
6.2	Curvas de enfriamiento y DSC..... 40
6.3	Corrosión..... 43

6.3.1	Microestructura y pares galvánicos.....	43
6.3.2	E_{ecs} Vs Tiempo.....	44
6.3.3	Espectroscopia de Impedancia electroquímica (EIS)	46
7	Conclusiones	56
8	Referencias.....	57

Figuras

Fig. 3.1a)	Esquema de la disposición de un componente electrónico a través de una soldadura sobre una PCB, b) las interacciones microestructurales generadas entre el componente electrónico-soldadura-PCB [7].	6
Fig. 3.2	Estructuras cristalinas presentadas por el Sn a diferentes temperaturas, Sn blanco y Sn gris [8].	8
Fig. 4.1	Diagrama de fases del sistema Sn-Zn, donde se muestra la composición eutéctica Sn-9Zn con una temperatura de transformación de 198.5 °C [4].	12
Fig. 4.2	Reacción anódica del Fe [24].	17
Fig. 4.3	Reacción Catódica del H_2 [24]	17
Fig. 4.4	Diversos defectos (puntuales, de línea y superficie) presentes en un material metálico que propician las reacciones de óxido-reducción [24].	18
Fig. 4.5	Celda electroquímica.	19
Fig. 4.6	Interfase polarizada [24].	21
Fig. 4.7	Doble capa electroquímica donde se aprecia la disposición de iones y moléculas solvatadas, también la variación de potencial en función de la distancia.	22
Fig. 4.8	Circuito equivalente.....	23
Fig. 4.9	Fasor correspondiente al potencial alterno de la ecuación c), [26].	25
Fig. 4.10	Fasores de corriente (I) y potencial (E), separados por un ángulo de fase \emptyset [26]	26
Fig. 4.11	Resistencia y corriente alterna, ángulo de fase = 0	26
Fig. 4.12	circuito equivalente metal y solución.....	28
Fig. 4.13	Diagrama de Nyquist con centro en $(R_s + Rp2, 0)$ [26].	29
Fig. 4.14	diagrama de bode.....	30
Fig. 4.15	Instrumentación celda electroquímica.....	31

Fig. 5.1 celda electroquímica dispuestas para las pruebas de EIS	34
Fig. 6.1 a) microestructura de la aleación eutéctica Sn-9Zn, donde se aprecia una estructura laminar formada por las fase $\beta - Sn$ y la fase rica en Zn, b) difractograma obtenido para la aleación Sn9Zn.	35
Fig. 6.2 a) micrografía obtenida para Sn-9Zn-0.5Cu donde se aprecia la estructura eutéctica más el intermetálico $CuZn_5$, b) patrón de difracción de la aleación con 0.5Cu donde se aprecia la fase $CuZn_5$	36
Fig. 6.3 a) microestructura presentada por la aleación con 0.5%Ni, donde se aprecian grandes zonas en gris claro de la fase $\beta - Sn$ y la fase Ni_5Zn_{21} , b) difractograma de las fases encontradas en Sn-9Zn-0.5Ni.....	37
Fig. 6.4 a) microestructura de la aleación Sn9Zn0.5Al donde se aprecia la forma romboédrica del compuesto rico en Al, b) difractograma de la aleación Sn9Zn0.5Al donde solo se observa picos correspondientes a la fase eutéctica.	38
Fig. 6.5 micrografías de SEM a 5000X donde se pueden observan los cambios en sufridos en la formación eutéctica debido a la presencia de compuesto intermetálicos y el espaciamiento generados por estos.....	39
Fig. 6.6 Curvas de enfriamiento a) Sn9Zn 199°C, b) Sn9Zn0.5Al 198.5 °C, c) Sn9Zn0.5Cu 200 °C, d) Sn9Zn0.5Ni 201 °C.....	40
Fig. 6.7 DSC para las aleaciones Sn-9Zn-0.5X donde podemos apreciar también la temperatura de formación de los compuestos intermetálicos.....	42
Fig. 6.8 E_{ecs} Vs Tiempo, la aleación base Sn-9Zn es más noble que la aleación aleada con 0.5 Ni, 0.5 Cu y 0.5 Al en orden descendente	45
Fig. 6.9 Grafico de Nyquist de la aleación Sn9Zn	47
Fig. 6.10 Gráficos de Nyquist de la aleación Sn9Zn0.5Al	48
Fig. 6.11 Gráficos de Nyquist para la aleación Sn9Zn0.5Cu	49
Fig. 6.12 Gráficos de Nyquist de la aleación Sn9Zn0.5Ni	50
Fig. 6.13 Diagramas de Bode para los sistemas Sn9Zn0.5X=Al, Cu, Ni.....	51
Fig. 6.14 Velocidad de Corrosión de las aleaciones Sn9Zn y Sn9Zn0.5X (X=Al, Cu, Ni).....	54

Tablas

Tabla 1 Composiciones de las aleaciones Sn9Zn0.5X (X=Al, Cu, Ni)	32
Tabla 2 Valores de Rp obtenidos a través del diagrama de Bode para las aleaciones base Sn9Zn ..	52
Tabla 3 Corriente de corrosión de las aleaciones Sn9Zn0.5X.	53
Tabla 4 Parámetros utilizados para calcular la velocidad de corrosión.	54
Tabla 5 Velocidades obtenidas para las aleaciones Sn9Zn0.5X	54

1 Introducción.

En 2006 como parte de la creciente preocupación por el desarrollo de productos amigables con el medio ambiente diversos organismos internacionales relacionados con el cuidado y legislación de materiales peligrosos o contaminantes tales como: *Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE)*, *Restriction of Hazardous Substances (RoHS)* y *US EPA (Environmental Protection Agency)*; promueven el desuso de plomo en distintas áreas industriales (pinturas, baterías, soldaduras, etc.). Dentro de las principales aplicaciones industriales del plomo está el ser componente en aleaciones para soldadura de sistemas eléctricos y electrónicos [1].

Por ello, desde 1994 hasta la actualidad diversas compañías e investigadores se han enfocado en encontrar aleaciones con la capacidad de sustituir a las soldaduras con contenido de plomo, sin embargo, para realizar esta acción las nuevas aleaciones llamadas libres de plomo o Lead-free (por su nombre en inglés) deben de contar con mejores propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas, químicas y satisfacer de manera contundente criterios de confiabilidad y de costo propiciadas por las mayores y nuevas exigencias surgidas de los diseños y materiales con los que son construidos en la actualidad los dispositivos eléctricos-electrónicos [2].

Las investigaciones surgidas para sustituir a las aleaciones Sn-Pb de su aplicación en la industria electrónica donde típicamente han sido las de mayor uso, han generado aleaciones de relevancia formadas por: sistemas binarios Sn-Bi, Sn-Ag, Sn-Cu, Sn-Sb, Sn-Zn y aleaciones ternarias como Sn-Ag-Cu, no obstante cada una de estas aleaciones muestra ciertas inconveniencias para su aplicación como soldadura blanda de baja temperatura, tales como: elevados puntos de fusión comparados con las aleaciones Sn-Pb, baja humectabilidad con diversos sustratos como Cu y Ni los cuales son típicamente usados por la industria electrónica, baja resistencia a la oxidación, propiedades termo-mecánicas no adecuadas, altos costos de producción, entre otros [3].

La aleación Sn-9%Zn (% en peso, en lo subsecuente se omitirá) se ha posicionado como una de las más importantes para sustituir a la aleación eutéctica Sn-Pb debido a sus

excelentes propiedades mecánicas y térmicas, pero también son claros los problemas relacionados con su baja resistencia a la oxidación lo cual produce una ineficiente humectación o adherencia en diversos sustratos.

Es por ello que en este estudio, se realizaron tres modificaciones del sistema Sn-9Zn, micro-aleándolo con 0.5% en peso de Al, Cu, y Ni para analizar las afectaciones a la microestructura, temperaturas de transformación y comportamiento electroquímico.

1.1 Hipótesis

Los elementos seleccionados para ser microaleantes en la aleación base Sn-9Zn han mostrado en diversos estudios que su integración a aleaciones con altos contenidos de Sn y Zn modifican de forma benéfica el comportamiento microestructural, mecánico y térmico. La intención de este trabajo es analizar y determinar las afectaciones que sufran éstas en una composición cerca a la eutéctica.

La literatura muestran que la adición de Al mejora las propiedades mecánicas de la aleación base Sn-Zn además de mejorar la resistencia a la corrosión por la formación de óxido de aluminio, debido a esto sea elegido incluir Al en el sistema Sn-9Zn esperando que el compuesto intermetálico que se genere mejore la resistencia a la corrosión de la aleación y además conserve la temperatura de fusión, debido a que el diagrama de fases ternario Sn-Zn-Al muestra que la composición eutéctica ternaria es cercana a Sn-9Zn-0.5Al con una temperatura similar a la de la transformación eutéctica de Sn-9Zn. Las soldaduras base Sn-Zn con contenidos de Cu han mostrado ligeros incrementos en la temperatura de fusión dependientes del contenido de Cu pero una mejor humectabilidad, lo cual es indicativo de un decremento en la tensión superficial producto probablemente de una mejor resistencia a la oxidación, lo que señala la formación de compuestos intermetálicos en la matriz β – Sn de potencial de corrosión similar a ésta y que pueden reducir la velocidad de corrosión.

Para el caso de la aleación con 0.5 Ni se espera una mejora en la resistencia a la corrosión de la aleación pero también un aumento en la temperatura de fusión así como precipitados ricos en Ni debió a que el diagrama de fases y muestra que existe una formación primaria de compuestos intermetálicos rica en Ni.

En resumen se espera que las cuatro aleaciones conserven una temperatura de fusión cercana a la eutéctica Sn-9Zn (198.5 C) y una mejora en la resistencia a la corrosión así como modificaciones en la microestructura reduciendo la cantidad de Zn libre en la matriz $\beta - Sn$.

2 Objetivos

2.1 Objetivo General

Identificar, estudiar, evaluar microestructural y electroquímicamente la aleación 91%Sn-9%Zn en su forma eutéctica, además, tres aleaciones de composición 90.5%Sn-9%Zn-0.5X (X=Al, Cu, Ni), las cuales, son modificaciones de la composición eutéctica.

2.2 Objetivos particulares

1.- Caracterizar e identificar las fases intermetálicas provocadas por la adición de los elementos microaleantes (Al, Cu y Ni), en el sistema Sn-9Zn-0.5X.

2.- Determinar el efecto sobre la temperatura de transformación eutéctica de la aleación base Sn-9Zn por las fases intermetálicas generadas al agregar 0.5% de Al, Cu y Ni.

3.- Estudiar el comportamiento electroquímico de las aleaciones Sn-9Zn-0.5X (X=Al, Cu, Ni) por medio de Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés) en un electrolito conductor de 3.5% NaCl con el propósito de determinar la velocidad de corrosión de las aleaciones microaleadas para verificar los efectos de la incorporación de Al, Cu y Ni en la aleación base Sn-9Zn.

3 Antecedentes.

3.1 Soldaduras libres de plomo (Lead-free).

La aleación eutéctica Sn-37Pb fue la de mayor uso por parte de la industria electrónica (sigue siendo según sea la legislación activa del país en cuestión) ya que tiene un bajo punto de fusión (183 °C) [4], una excelente capacidad de humectación sobre la mayoría de los sustratos, fluidez en estado de fundición, buenas propiedades mecánicas, térmicas, corrosivas, además, de un bajo costo de producción es por ello que durante décadas mantuvo el papel predominante como la principal soldadura en la industria electrónica, pero debido al carácter contaminante del plomo, organismos internacionales han iniciado acciones regulatorias contra el uso de plomo como material de aplicación [5].

Actualmente sólo algunos estudios han logrado generar nuevas aleaciones con propiedades similares o superiores a las que se tienen en el sistema Sn-Pb. La industria electrónica por su parte aún no está de acuerdo con la implementación masiva de muchas de estas nuevas soldaduras, debido al alto costo que presentan en sus materiales de fabricación, tales como, Bismuto, Indio, Plata, entre otros. La soldadura sigue siendo el método preferente para las uniones en los componentes electrónicos y debido a la creciente demanda por artículos electrónicos el costo seguirá siendo un factor de importancia para la selección de una soldadura para sustituir al sistema Sn-Pb, además de esto existe la condición de que un proceso de soldadura en circuitos eléctricos debe realizarse a una temperatura menor de 250 °C, para evitar el daño térmico de los materiales poliméricos de los que están hechas la mayoría de los PCB (Printed circuit board) o componentes electrónicos que serán unidos a ella (diodos, capacitores, resistencias, transistores, etc).

La confiabilidad dentro del campo de la soldadura se define como la unión permanente de dos secciones y esta unión desde el punto de vista de la ciencia de materiales dependerá de manera substancial de la generación de compuestos intermetálicos y su difusión entre las

secciones a unir. La Fig. 3.1a, muestra dos secciones que se desean unir y que para este caso estarán definidas por un circuito integrado y una PCB, la unión confiable de ambos dependerá de los compuestos intermetálicos que se generen, de la difusión y por supuesto de las propiedades mecánicas de ésta.

Las características dimensiones actuales de los dispositivos electrónicos (celulares, cámaras, computadoras, etc.) ha sido producto de la reducción de los circuitos integrados, PCB entre otros, es por ello y debido a estas características dimensionales y de diseño que es necesario desarrollar aleaciones con propiedades similares y superiores a las presentadas por la composición eutéctica Sn-Pb, ya que las exigencias mecánicas, térmicas y físicas son muy variadas y la confiabilidad de estos dispositivos en sus diversas áreas de aplicación no debe estar comprometida por el desempeño de la soldadura [6].

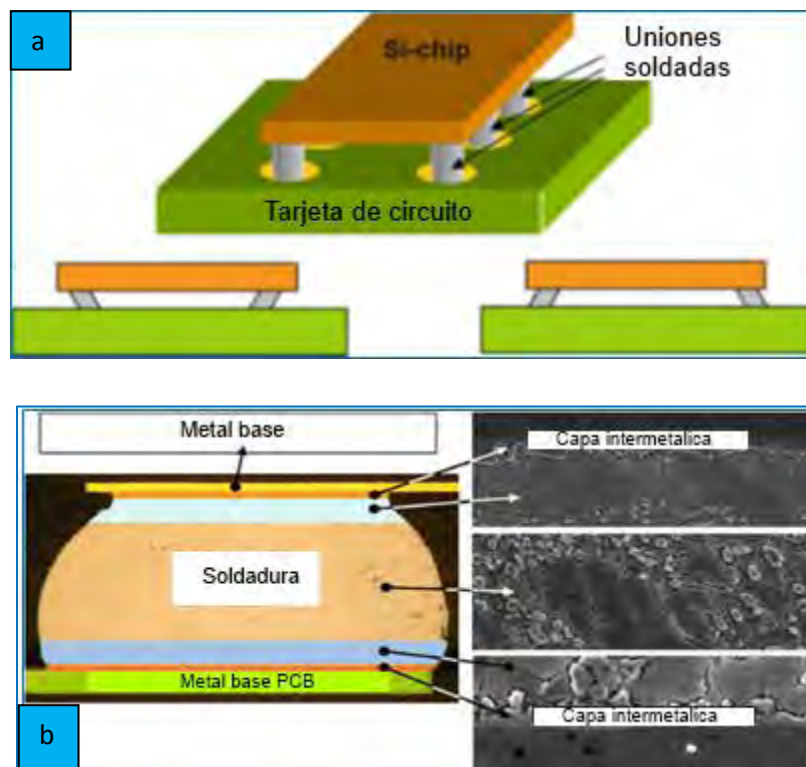


Fig. 3.1a) Esquema de la disposición de un componente electrónico a través de una soldadura sobre una PCB, b) las interacciones microestructurales generadas entre el componente electrónico-soldadura-PCB [7].

3.1.1 Estaño (Sn)

La base de las soldaduras libres de Pb.

Las investigaciones realizadas con el fin de desarrollar aleaciones libres de plomo han coincidido en que el material sobre el cual se deben desarrollar estas nuevas soldaduras es Estaño (Sn), ya que su tradicional uso ha permitido conocer profundamente su comportamiento en esta aplicación; las razones económicas también han sido determinantes para la continuidad del Sn, además, siendo Sn la matriz para las nuevas soldaduras se puede variar el contenido porcentual lo cual permite desarrollar aleaciones con puntos de fusión inferiores a 232 °C, los cuales cubrirían los diversos niveles de ensamble electrónico otra de las razones para el uso de aleaciones base Sn es la alta conductividad que presenta en aleaciones con porcentajes mayores de 95% de Sn en peso.

El Sn es un metal poco común debido a las transformaciones que presenta con la temperatura ya que entre su punto de fusión de 232 °C a 161 °C tiene una estructura romboédrica llamada γ -Sn; debajo de 161 °C hasta temperatura ambiente es una estructura tetragonal centrada en el cuerpo (β -Sn), o llamada también Estaño “Blanco”, a temperaturas menores de 13.2 °C la estructura β -Sn sufre una transformación alotrópica que resulta en una estructura cúbica tipo *diamante*, conocida como α -Sn (Estaño gris), la cual es un semiconductor no dúctil que produce fragilización de las uniones soldadas.

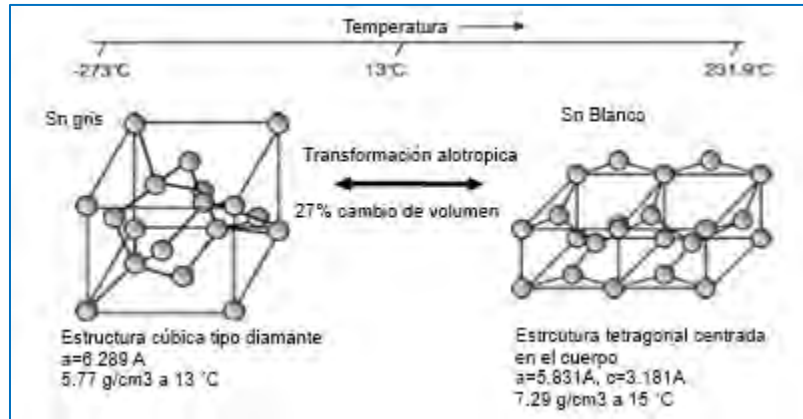


Fig. 3.2 Estructuras cristalinas presentadas por el Sn a diferentes temperaturas, Sn blanco y Sn gris [8].

Los parámetros de red de las estructuras cristalinas presentes en Sn se muestran en la Fig. 3.2 donde para β -Sn son: $a = 5.831 \times 10^{-10} \text{ m}$ y $c = 3.181 \times 10^{-10} \text{ m}$, y para α -Sn son $a = 6.489 \times 10^{-10} \text{ m}$.

La transformación alotrópica de Sn- β a α -Sn relaciona un cambio volumétrico en la estructura cristalina de aproximadamente 27%. Como consecuencia de este cambio volumétrico se han observado facturas en los límites de grano y erupciones superficiales de Sn blanco que comprometen el desempeño mecánico de la unión [8].

La cinética de transformación de β -Sn a α -Sn se da como un proceso de nucleación y crecimiento el cual puede llevar desde unos pocos meses hasta varios años, no obstante esta transición se puede prevenir, ya que existen reportes que indican con fuerte evidencia que ciertos metales suprimen la transformación de fase a α -Sn; el Pb, Bi y Sb, los cuales son solubles en Sn suprimen la transformación debido a una disminución en la temperatura de transición de fase, metales como Cd, Au y Ag también pueden generar disminución de la velocidad de transformación de estas fase [9].

Los reportes indican que niveles extremadamente bajos de soluto como 0.0035% para el caso de Bismuto son suficientes para la supresión de una transformación $\beta \rightarrow \alpha$, por otra parte existen elementos los cuales son insolubles en Sn tales como Zn, Al, Mg y Mn, que aceleran la transformación por aumentar la temperatura a la cual ocurre ésta. El Cu, Fe y Ni han sido reportados con baja influencia en la transformación. Por otra parte, reportes

posteriores sugieren que Cu y Zn promueven la formación de Sn gris, también que la conjunción de diversos aleantes puede promover o inhibir la transformación, esta inconsistencia o variabilidad en la promoción o no de la transformación puede estar vinculada con el hecho de que el Sn comercial usado para la fabricación de las soldaduras contiene alrededor de 0.2% de impurezas, las cuales podrían ser causantes de estas afectaciones [8].

3.2 Soldadura de baja temperatura, Sn-9Zn una alternativa.

Las aleaciones ternarias Sn-Ag-Cu han sido tomadas en cuenta con especial atención debido a sus excelentes propiedades termo-mecánicas y de humectabilidad, esto las ha posicionado como algunas de las aleaciones lead-free más importantes para sustituir a la convencional Sn-Pb, pero sus altos puntos de fusión algunos cercanos a 217 °C no les ha permitido ser completamente implementadas en ciertos procesos donde los componentes electrónicos son altamente sensibles a la temperatura, tales como, módulos optoelectrónicos o Printed Wiring Boards (PWBs) entre otros, esta exigencia ha llevado a la industria por la adopción de sistemas con baja temperatura de fusión, por ejemplo: Sn-Zn, Sn-Zn-Bi y Sn-Ag-In.

El uso de materiales como Sn y Zn ha reflejado beneficios económicos en los costos de producción es por esto que la aleación eutéctica Sn-9Zn ha sido tomada en cuenta con especial interés por parte de la industria ya que cuenta con una temperatura de fusión de 198 °C lo que es 20 °C menos que el sistema Sn-Ag-Cu. Sin embargo, a pesar de contar con buenas propiedades mecánicas y térmicas, es necesario resolver los problemas relacionados con la baja resistencia a la oxidación del Zn y fragilidad que en ciertas condiciones presenta el Sn por la transformación alotrópica $\beta \rightarrow \alpha$, con la finalidad de obtener mejoras en la humectabilidad, resistencia a la oxidación, propiedades mecánicas e inhibir la transformación alotrópica, ciertos elementos han sido seleccionados para ser

microaleados con el sistema Sn-Zn [10]. Por ejemplo, de acuerdo con los resultados obtenidos en las pruebas de tensión superficial y humectabilidad echas por J. Zhou et al [11], existe una reducción en la tensión superficial de la aleación Sn-9Zn microaleada con Bi más Nd, La o In debido a que incrementan el área de humectación de las aleaciones Sn-Zn-Bi, también existen reportes que indican que contenidos de 0.3% Ag, 0.005-0.02% Al y 0.5 Ga en Sn-9Zn-X pueden mejorar la humectabilidad y que además, si se realiza el proceso en atmosferas controladas de N₂ y con fundentes para soldadura base ZnCl₂-NH₄Cl, existe una disminución en los valores de tensión superficial mojando una mayor área de contacto, las tierras raras son otros elementos que han mostrado contribuir a estas propiedades al ser incluidas en la aleaciones base Sn-9Zn-X [12,13].

La temperatura de fusión de la aleación es un factor determinante para implementación de una soldadura, esto debido a que dicta la temperatura mínima de operación del proceso y la cual no debe ser mayor a la temperatura de transición vítrea de los materiales poliméricos constituyentes de los dispositivos electrónicos, ya que si así fuera produciría un severo daño al componente electrónico [14], es de suma importancia que los aleantes que sean agregados a la composición eutéctica del sistema Sn-Zn no influyan en un incremento substancial de la temperatura eutéctica del sistema, ya ésta es su principal ventaja frente a los otros sistemas que se han desarrollo también con la intención de sustituir al sistema Sn-Pb de la aplicación, además, las propiedades mecánicas, térmicas, y de humectabilidad deben verse favorecidas por estos aleantes.

Algunos de los elementos utilizados para la mejorar la humectabilidad en diversos sustratos, han provocado un incremento en la temperatura de fusión de la aleación Sn-9Zn como Ag en cantidades de 1.5%, 2.5% y 3.5% que provocaron un incremento en las temperatura de la línea de liquidus 225.3 °C, 221.7 °C y 223 °C respectivamente; este incremento en la temperatura se debe a la formación de una segunda fase que para soldaduras con altos contenidos de Ag como 1.5 %, la fase Ag₃Sn tiende a deteriorar la ductilidad de las uniones soldadas [15].

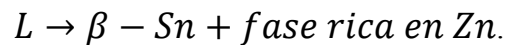
Por otra parte aleaciones cuaternarias como Sn-9Zn-0.5Ag-1In han podido disminuir la temperatura de fusión hasta 187 °C, la cual es muy cercana a la del sistema eutéctico Sn-

Pb, en el caso de las aleaciones Sn-8.8Zn-XBi, se ha observado que la variación de X=1,3% y 6 %Bi, reduce hasta en 4 °C la temperatura de fusión de Sn-8.8Zn, pero que precipita de la microestructura al Zn, lo cual genera una decaimiento en el esfuerzo último a la tensión (UTS) [10]. La inclusión y cantidad de un tercer elemento implica no sólo la modificación de una sino de varias propiedades, lo cual hace necesario realizar distintas pruebas para determinar la confiabilidad de la aleación para ser usada como soldadura.

4 Marco teórico.

4.1 Sn-9Zn, Microestructura.

La composición eutéctica Sn-9Zn Fig. 4.1 Muestra un secuencia de precipitación donde a temperaturas superiores de 183 °C la aleación se encuentra en un estado líquido y por debajo de esta temperatura la aleación sufre una precipitación bifásica conformada por $\beta - Sn$ que constituye a la matriz y un fase rica en Zn que solidifica en forma de pequeñas laminillas alargadas que rodean áreas de la matriz $\beta - Sn$, la reacción de transformación eutéctica se define de la siguiente manera.



En la Fig. 4.1 se puede apreciar la secuencia de precipitación de la reacción eutéctica Sn-9Zn y la cual está formada por una fase rica de Zn y otra de Sn, esto producto de la baja solubilidad que existe de ambos materiales y que provoca esta separación de fases. [16].

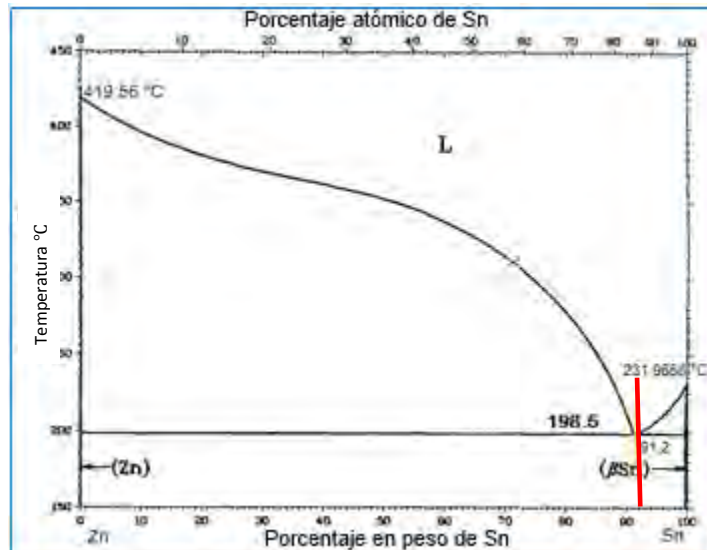


Fig. 4.1 Diagrama de fases del sistema Sn-Zn, donde se muestra la composición eutéctica Sn-9Zn con una temperatura de transformación de 198.5 °C [4].

Diagrama de fases Sn-Zn

- Temperatura de fusión del Zinc [Zn] 419.56 °C.
- Temperatura de fusión de Estaño [Sn] 231.968 °C.
- Solubilidad máxima es de 0.05% de Sn-Zn.
- Solubilidad máxima es de $\approx 2\%$ de Zn-Sn.
- Composición Eutéctica 91.2% Sn-Zn, temperatura Eutéctica 183 °C.

Las aleaciones Sn-Zn han sido utilizadas como soldaduras durante muchos años, pero principalmente para la unión de aleaciones base Aluminio, la industria electrónica aún no ha hecho un uso de ésta como material de soldadura para las uniones eléctricas debido a la alta oxidación que presenta durante su aplicación y que provoca una insuficiente adherencia de la soldadura con el sustrato.

The National Center for Manufacturing Sciences (NCMS de U.S.A.), la clasifico dentro de las 79 principales soldaduras, sin embargo, fue eliminada de esta lista debido a su baja resistencia a la oxidación y humectabilidad. En cuanto a sus propiedades mecánicas se ha encontrado que a temperatura ambiente tiene una resistencia a la deformación del doble que la aleación Sn-37Pb [16].

4.2 Aluminio (Al).

La facilidad que tiene el Zn para formar películas de oxidó durante el proceso de soldadura provoca que la aleación eutéctica Sn-9Zn presente graves problemas de humectabilidad sobre el sustrato que se desee aplicar es por ello que tomando como base el conocido comportamiento de Zn aleado con Al en galvanizados para aceros ha motivado intentar replicar estas propiedades en la capacidad de resistencia a la corrosión de la soldadura Sn-9Zn agregando Al como microaleante. Ya que cuando una molécula de oxígeno es atraída a la superficie el Zn reacciona para formar un óxido, sin embargo, este óxido de Zinc permite la difusión de oxígeno a través de la capa de óxido hacia el interior del material generando

deterioro. Para el caso de Aluminio la formación de la capa de óxido de aluminio (Al_2O_3) no permite la difusión de oxígeno hacia el interior del material, bloqueando el contacto de oxígeno con Zn y creando una capa protectora [17].

Los estudios realizados por Kwang-Lung Lin et al. [18] muestran que la composición eutéctica del sistema Al-Zn-Sn se encuentra muy cercana a la composición eutéctica Sn-9Zn y que la temperatura eutéctica de la aleación ternaria es cercana a los 197 °C. Lo cual es indicativo que no sólo se mejoraría la resistencia a la oxidación de la aleación sino que también se conservaría la temperatura de fusión del sistema binario Sn-9Zn. En cuanto al comportamiento microestructural las investigaciones realizadas por Kang-I Chen et. al. [15] han demostrado que a nivel microestructural la adición de 0.45% de Al en Sn-9Zn se traduce en compuestos intermetálicos que precipitan en forma de compuestos romboédricos de estequiometría Al_6Zn_3Sn , y mapeos realizados para observar la distribución de Al en la matriz muestran precipitados de Al alrededor de las fases ricas en Zn [15,19].

4.3 Cobre (Cu).

Con la intención de reducir la alta actividad de reacción que presenta la fase rica en Zn del sistema Sn-9Zn, frente al oxígeno y disminuir la formación de óxidos, la inclusión de un tercer elemento dentro del sistema Sn-9Zn que forme compuestos intermetálicos con este Zn libre ha surgido como una posible solución, y uno de los elementos capaces de formar compuestos intermetálicos para reducir la cantidad de Zn libre en la matriz $\beta - Sn$ es el Cu, puesto que se han identificados Cu_5Zn_8 y $CuZn_5$ como compuestos intermetálicos en las interacciones de sustratos base Cu y soldaduras con contenido de Zn, mayoritariamente la aparición de la fase Cu_5Zn_8 , se da en composiciones con alto contenido de Cu. Las aleaciones Sn-9Zn con composiciones superiores al 4% Cu forman una gran cantidad de estos compuestos intermetálicos que reducen la cantidad de Zn libre desapareciendo prácticamente la fase eutéctica. Se tiene conocimiento de que estas fases solidifican antes de la reacción eutéctica y que la temperatura de fusión se incrementa en relación directa

con la cantidad de Cu, por medio de DSC se ha determinado que la temperatura de fusión de la aleación Sn-9Zn-0.5Cu es 199.33 °C [20, 21].

4.4 Níquel (Ni).

La mayor parte de la información con la que se cuenta acerca de las reacciones entre Sn-Zn-Ni proviene de las interacciones sucedidas entre las soldaduras base Sn-Pb y substratos base Ni, se ha encontrado la existencia de un compuesto intermetálico primario Ni_3Sn_4 [22]. Actualmente se estudian directamente las interacciones en un diagrama de fases Sn-Zn-Ni donde se han encontrado diversas fases, algunas metaestables y de estequiometría desconocida.

La fase sólida con mayor presencia en la reacción eutéctica del sistema Sn-Zn-Ni que se da a 190 °C es Ni_5Zn_{21} [23]

4.5 Corrosión.

Como ya se ha mencionado el principal problema relacionado con el sistema Sn-9Zn es su baja resistencia a la corrosión esto se debido a las condiciones del medio presente, además, de factores que potencializan las reacciones anódicas (oxidación) tales como: la temperatura de operación del dispositivo electrónico, esfuerzos termo mecánicos sufridos por coeficientes de dilatación, corrosión galvánica producida por el contacto entre la soldadura y el sustrato de PCB, entre otros.

Con la finalidad de conocer el comportamiento de la resistencia a la corrosión y la velocidad de corrosión resultante de los procesos electroquímicos sufridos por el sistema Sn-9Zn y microaleados en presencia de un electrolito conductor, se realizó una prueba de

carácter electroquímico conocida como Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS por sus siglas en inglés).

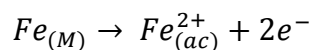
La corrosión y los procesos que están involucrados en su desarrollo pueden definirse como un ataque destructivo a un metal por su reacción con el entorno, este tipo de ataque puede ser químico, electroquímico o ambos, además, de que puede involucrar otros fenómenos de carácter físico tales como fracturas, fatiga, fricción, cavitación, entre otros los cuales potencializan su desarrollo [24]

La corrosión electroquímica es el factor principal que afecta al desempeño de una soldadura ya que se presenta a condiciones de temperatura ambiente y resulta de la sola reacción entre una superficie metálica y un ión conducido en un medio, es por ello que se revisaran los procesos presentes en el desarrollo de la corrosión electroquímica

La corrosión involucra dos procesos de media celda donde existen procesos de ganancia y pérdida material, estos procesos de media celda se conocen como reacciones anódicas y catódicas.

- Reacción anódica:

Durante una reacción anódica existe una pérdida de metal es decir se oxida, como ejemplo de esto podemos observar la siguiente reacción.



Donde la especie metálica $Fe_{(M)}$ se ha transformado en una forma iónica ($Fe_{(ac)}^{2+}$) como resultado de la interacción con una solución conocida como medio, esto ha provocado una pérdida de electrones, es decir, se ha oxidado, esto se ve reflejado en el incremento de su estado de oxidación, esta reacción se puede apreciar de manera esquemática en la Fig. 4.2.

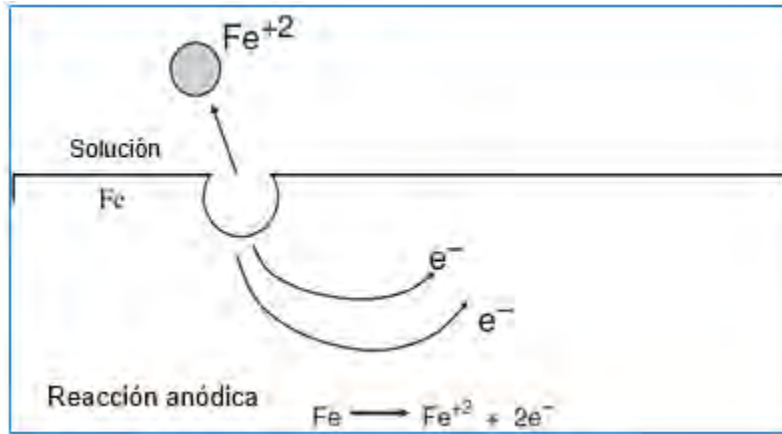


Fig. 4.2 Reacción anódica del Fe [24].

- Reacciones catódicas.

En una reacción catódica la especie sufre reducción, es decir, tiene una disminución en su número de oxidación debido a una ganancia de electrones, los cuales proceden de una reacción anódica como ejemplo de una reacción anódica en la Fig. 4.3 se aprecia la reducción de dos iones de hidrógeno en una superficie para formar una molécula de hidrógeno gas.

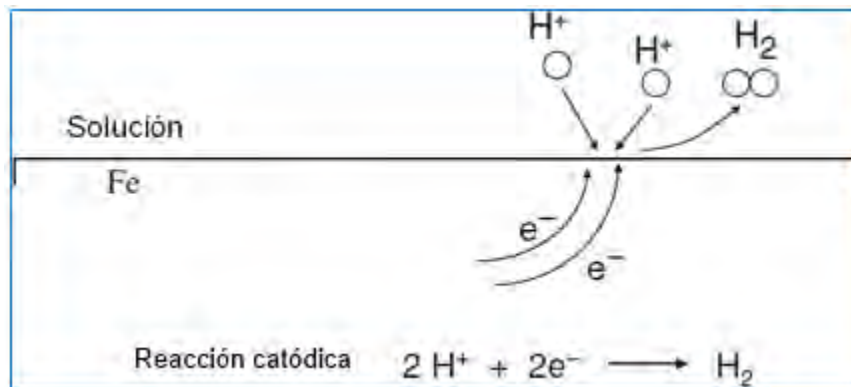
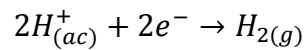


Fig. 4.3 Reacción Catódica del H₂ [24]

Estas dos reacciones son inseparables, la ausencia de uno de los procesos significa la ausencia de ambos. En una superficie metálica de manera natural y local se están llevando a cabo ambos procesos tanto de reducción como de oxidación, esto se debe a la naturaleza heterogénea de la superficie metálica, consecuencia de la orientación policristalina, límites de grano, compuestos intermetálicos, defectos puntuales y defectos de línea, entre otros (Fig. 4.4).

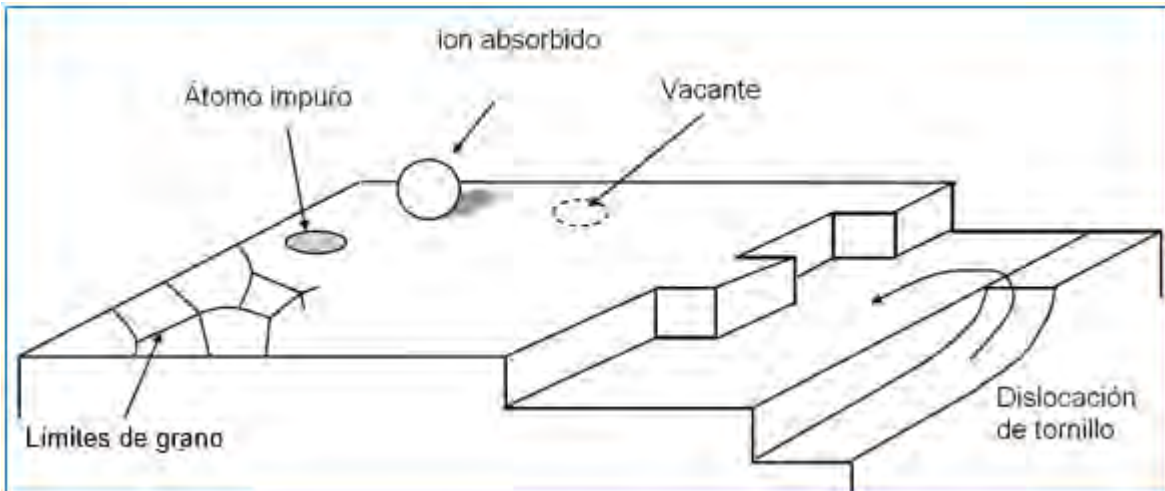


Fig. 4.4 Diversos defectos (puntuales, de línea y superficie) presentes en un material metálico que propician las reacciones de óxido-reducción [24]

Sobre una superficie metálica o cualquier sistema que sufra corrosión electroquímica encontraremos un ánodo el cual sufrirá corrosión, un cátodo que se reducirá, un medio conductor el cual podrá ser líquido, sólido o gas y por el cual se llevara a cabo el transporte de iones, una diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo, además un contacto físico entre el ánodo y cátodo por el cual circulara una corriente (transporte de electrones). Una esquematización de los elementos necesarios para un proceso de óxido reducción puede ser apreciada en la Fig. 4.5.

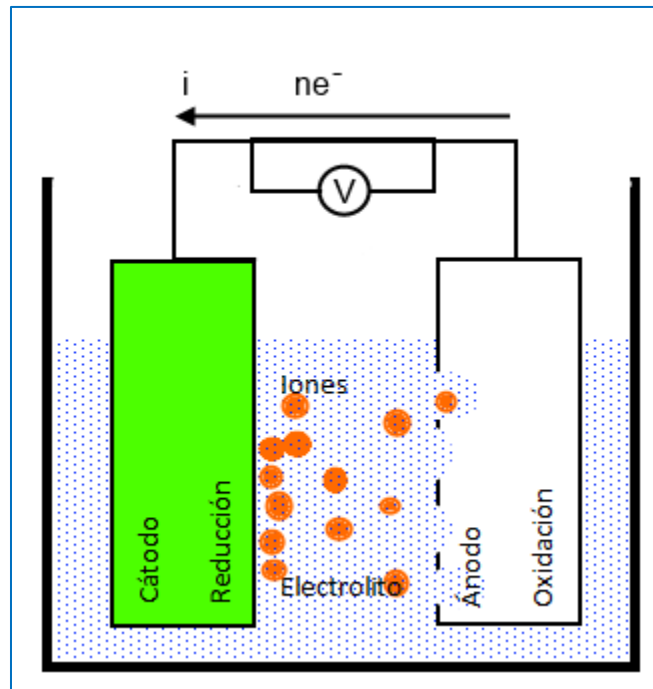


Fig. 4.5 Celda electroquímica.

La interfase es el límite físico que relaciona al sólido metálico con la solución electrolítica y donde los procesos corrosivos se llevan a cabo, por ello es necesario hacer una revisión de los fenómenos que ocurren ahí.

El electrolito es un sustancia la cual contiene iones disueltos capaces de conducir corriente. Dentro del electrolito existen una variedad de especies las cuales pueden o no poseer carga, una solución acuosa puede contener moléculas de agua, iones de sodio, de cloro o moléculas orgánicas entre otras.

En el seno de una solución electrolítica, los iones positivos y negativos se encuentran distribuidos de manera uniforme, debido a que debe prevalecer la electroneutralidad, sin embargo en los límites de la solución donde existe contacto con un material de naturaleza diferente, las propiedades del electrolito cambiarán o se interrumpirán. Ahora bien se considerara como ejemplo de esto a un ión el cual se encuentra muy cercano a la frontera con electro de trabajo (material de trabajo), el ión sentirá un cambio en las fuerzas a su

alrededor, debido a la influencia de la frontera con el electrodo, estas fuerzas serán anisotrópicas debido a que sus magnitudes serán función de la distancia.

Las nuevas fuerzas surgidas en la interfase electrodo-electrolito originan nuevas distribuciones de los dipolos del disolvente y de las especies cargadas. Al mismo tiempo que incitan a las partículas del electrolito a no seguir quedando gobernadas por las características de la situación interior del electrolito, es decir, una orientación al azar de los dipolos y una distribución igual de las cargas positivas y negativas. De esta forma se presenta una orientación neta de los dipolos del disolvente y una carga neta o en exceso en una sección paralela a la superficie del electrodo (dado el desigual número de cargas positivas y negativas presentes en la misma).

Cuando la región de la interfase correspondiente al electrolito adquiere una carga neta o en exceso, a través del límite actúa una fuerza eléctrica o campo. Todas las partículas cargadas notan este campo. Pero la otra fase (electrodo de trabajo) también estará formada por partículas cargadas. Por lo tanto, las cargas de la segunda fase responden al estímulo del campo que surge del proceso de la carga de la interfase constituida por el electrolito. La naturaleza de su respuesta dependerá de que la fase no electrolito sea conductor, semiconductor o aislante, pero existirá esta respuesta cualquiera que sea el caso. El caso de interés para este trabajo será la interacción de un electrolito conductor con un metal conductor el cual está formado por una red tridimensional y periódica de iones positivos y conjuntos de electrones móviles pertenecientes a todo el conjunto. Los iones positivos de la red metálica notarán un campo generado por la presencia de un exceso de carga en la parte de la frontera formada con electrolito, por ello, se moverán acercándose al límite o alejándose de él, según sea el sentido del campo. Así se induce una carga sobre un material que es igual y de signo contrario a la del electrolito que es quien forma la otra parte de la interfase (Fig. 4.6).

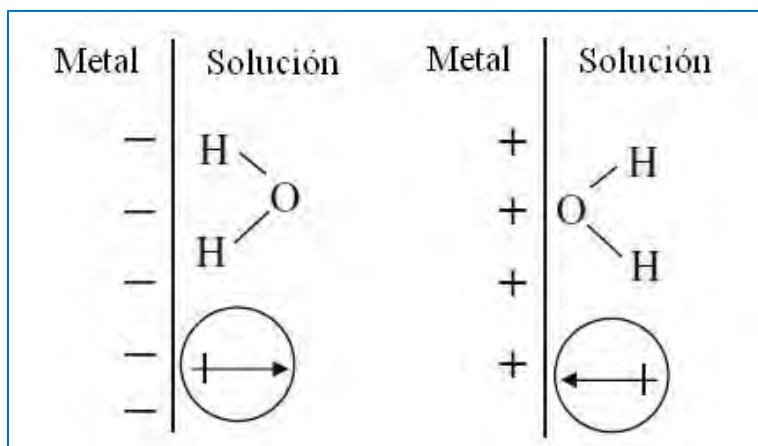


Fig. 4.6 Interfase polarizada [24].

El producto de esta inducción de carga sobre un metal es la separación de cargas en la interfase electrodo-electrolito, con lo cual ha aparecido una carga neta de un signo en la parte de la interfase formada por el electrodo y una carga de signo opuesto en la parte formada por el electrolito, con la separación de cargas se produce una diferencia de potencial a través de la interfase. Las fuerzas eléctricas que operan entre el metal y la disolución constituyen un campo eléctrico a través del límite electrodo-electrolito. La diferencia de potencial generada por esta separación de cargas se conoce como “doble capa electroquímica” es de aproximadamente 1 V y tiene un separación aproximada de 10 Å por lo tanto la fuerza del campo generada es enorme de $10 \frac{V}{cm}$. El efecto de este enorme campo en la interfase es en cierto sentido la esencia de la electroquímica [24,25].

Ya que el metal está constituido por iones de la red cristalina y electrones libres y se carga con un exceso de densidad de carga negativa (exceso de electrones libres), las moléculas dipolares de agua se adhieren a la superficie, la orientación neta de los dipolos varía con la carga existente sobre el metal e incluso es posible que los dipolos giren y se oriente de otra forma, por encima de las moléculas de agua; en una segunda fila se acomodan los iones solvatados. El centro geométrico de estos iones solvatados recibe el nombre de plano exterior de Helmholtz (OHP), en el modelo más simple este plano OHP es de igual magnitud, pero de signo contrario a la densidad de carga existente sobre el metal (Fig. 4.7). La caída de potencial entre estas dos placas se comporta de manera lineal. Esta situación es

la que originó el término de doble capa, donde el equivalente en teoría de circuitos se refiere a un capacitor (Fig. 4.7).

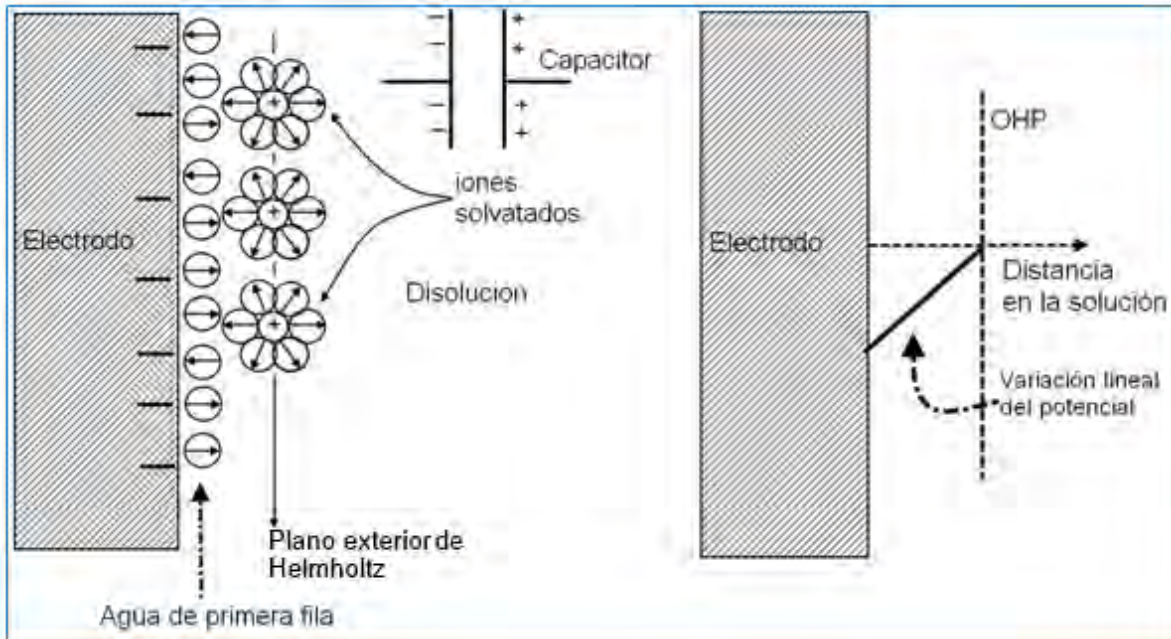


Fig. 4.7 Doble capa electroquímica donde se aprecia la disposición de iones y moléculas solvatadas, también la variación de potencial en función de la distancia.

La diferencia de potencial existente en la doble capa y la modelación de su comportamiento como un capacitor es de gran importancia debido a que los cambios existentes en la superficie del material se verán reflejados como variaciones en el potencial acelerando o disminuyendo la tasa de los procesos anódicos o catódicos, ya que las especies en el electrolito y en el electrodo tendrán que interactuar con esta doble capa [25].

La doble capa electroquímica se modela como un capacitor (C_{dl}) y un resistencia (R_{ct}) en paralelo la cual representa la transferencia de carga a través de la doble capa, además se debe agregar la resistencia óhmica de la solución (electrolito) (R_s). Por lo tanto el modelado de la interfase resulta como el mostrado en la Fig. 4.8 [24].

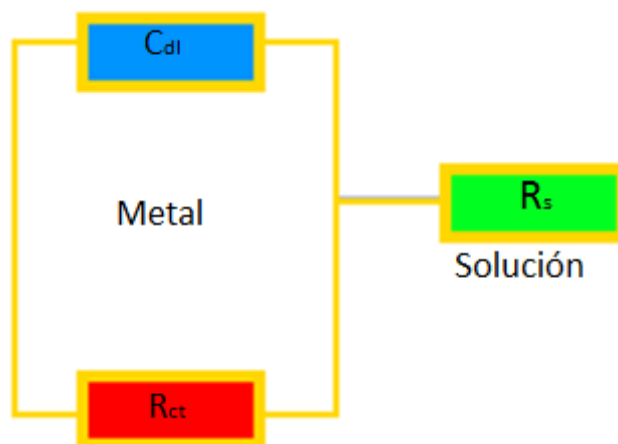


Fig. 4.8 Circuito equivalente

4.6 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

La Espectroscopía de Impedancias Electroquímica (EIS) se comenzó a aplicar en los años setenta, debe su existencia a la aparición de circuitos electrónicos suficientemente rápidos y sensibles para generar y analizar una señal de frecuencia y fase variable. Se trata de una técnica no destructiva bajas frecuencias y particularmente sensible a pequeños cambios en el sistema lo cual permite caracterizar las interacciones en la superficie de un metal/solución, películas de óxido y tratamientos superficiales, además permite conocer el comportamiento de la corrosión de los recubrimientos orgánicos sobre metales [26].

La técnica consiste en la aplicación de una perturbación sinusoidal de potencial eléctrico (E) de frecuencia variable al material estudiado (electrodo de trabajo (ET)) y medir la respuesta en corriente (I) a distintas frecuencias. No obstante en ciertas circunstancias, es posible aplicar una señal de corriente (I) y medir la respuesta en potencial (E) del sistema. Así el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial-tiempo y corriente-tiempo dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancias y frecuencias se denomina “Espectro de impedancias”.

La impedancia se define como el cociente entre el potencial aplicado y la intensidad de corriente medida a la salida. En muchos materiales y sistemas electroquímicos la impedancia varía según la frecuencia del potencial en relación con las propiedades de dichos materiales. Esto se debe a la estructura física del material, a los procesos electroquímicos que tengan lugar o a una combinación de ambos. Por consiguiente, si se hace una medida de impedancias en un rango de frecuencias adecuado y los resultados se representan en ejes acorde a los datos obtenidos es posible relacionar los resultados con las propiedades físicas y químicas de los materiales y sistemas electroquímicos. A partir de las mediciones de desfase y de amplitud de la respuesta, es posible obtener la impedancia de transferencia electroquímica del material estudiado (Z) [26].

La impedancia (Z) es un término que describe la resistencia eléctrica (R), utilizada en circuitos de corriente alterna (CA). En un circuito de corriente directa (CD) la relación entre la corriente (I) y el potencial (E) está dada por la ley de Ohm:

$$a) E = I * R$$

En donde E está en volts (V), I en amperes (A) y R en (ohms). En el caso de una señal de corriente alterna la expresión equivalente es la siguiente:

$$b) E = I * Z$$

Donde Z representa la impedancia del circuito, con unidades de ohm. Es necesario hacer notar que a diferencia de la resistencia, la impedancia de un circuito de CA depende de la frecuencia de la señal que sea aplicada. La frecuencia (f) de un sistema de CA se expresa en unidades de hertz (Hz) o un número de ciclos por segundo (s^{-1}).

Para la comprensión de la teoría que soporta la técnica de EIS, es conveniente describir a la corriente y al voltaje como vectores giratorios o “fasores” los cuales pueden ser representados en un plano complejo o “Diagrama de Argand”.

Un voltaje sinusoidal puede ser representado por la siguiente expresión:

$$c) E = \Delta E * \text{sen}(wt)$$

En donde E es el valor instantáneo del potencial, ΔE es la amplitud máxima y w es la frecuencia angular, misma que se relaciona con la frecuencia f de acuerdo a:

$$d) w = 2\pi f$$

El ΔE puede entenderse como la proyección, sobre el eje 0 del fador E en un diagrama polar (Fig. 4.9)

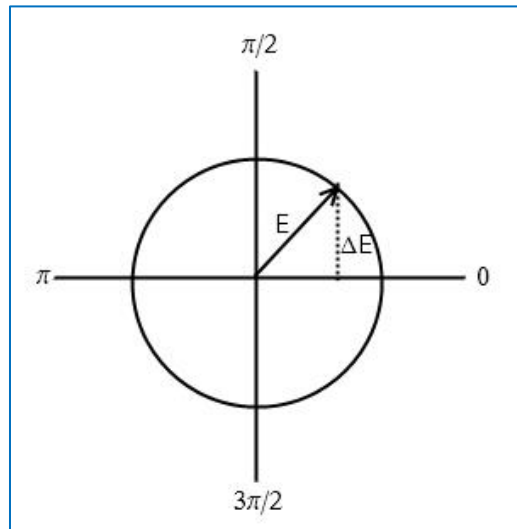


Fig. 4.9 Fador correspondiente al potencial alterno de la ecuación c), [26].

En la mayoría de los casos, la corriente (I) asociada a una señal de potencial sinusoidal, es también sinusoidal de la misma frecuencia angular (ω), pero de amplitud y fase diferente a la del potencial. Esto puede ser representado de acuerdo a la siguiente expresión.

$$e) I = \Delta I * \text{sen} (\omega t + \phi)$$

Lo anterior significa que en términos de fasores, los vectores giratorios están separados en el diagrama polar por un ángulo ϕ esta situación se ilustra en la Fig. 4.10.

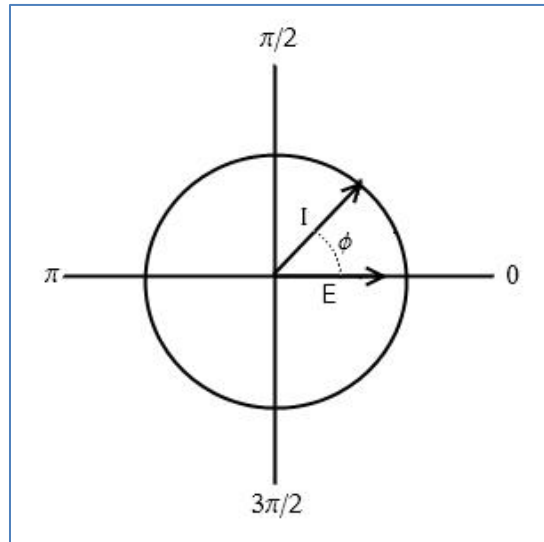


Fig. 4.10 Fasores de corriente (I) y potencial (E), separados por un ángulo de fase ϕ [26]

La respuesta a un potencial E de un circuito simple con una resistencia pura R, puede ser descrita por la ley de ohm (a)). Esto, en términos de fasores, corresponde a una situación en donde el ángulo de fase $\phi = 0$ (Fig. 4.11)

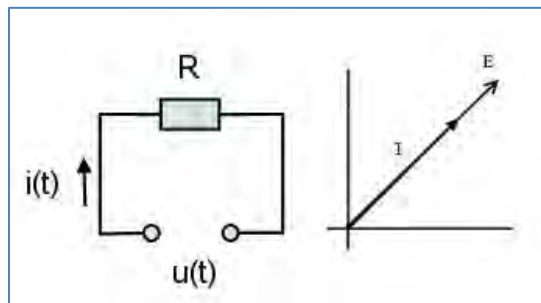


Fig. 4.11 Resistencia y corriente alterna, ángulo de fase = 0

Por lo tanto la impedancia de una resistencia es:

$$f) \quad Z_R = R$$

Cuando un capacitor se considera en el circuito eléctrico, diferentes aspectos deben de tomarse en cuenta. El concepto de “capacitancia” (C) puede definirse a partir de la relación entre el potencial E aplicado entre las placas del capacitor y la carga (q) en las mismas, de acuerdo a:

$$g) \quad q = CE$$

Y con la finalidad de realizar de manera más sencilla el cálculo de la impedancia de un capacitor definiremos al potencial de CA como:

$$h) \quad E = \Delta E e^{j\omega t} \quad j = \sqrt{-1}$$

Y a la corriente que circula por un capacitor como:

$$i) \quad I = \frac{dq}{dt}$$

Si sustituimos la ecuación g) en i) tenemos que:

$$j) \quad I = C \frac{dE}{dt}$$

Si derivamos la ecuación h) y la sustituimos en j) tenemos que:

$$k) \quad I = C [\Delta E * e^{j\omega t} * j\omega]$$

Debido a que la impedancia está dada como:

$$l) \quad Z = \frac{E}{I} = \frac{\Delta E e^{j\omega t}}{C [\Delta E * e^{j\omega t} * j\omega]} = \frac{1}{jC\omega}$$

Por lo tanto la ecuación l), representa la impedancia en un capacitor [24,26].

4.7 Interfase metal-solución análisis por medio de impedancia

El conocer los fenómenos que suceden en la Interfase de un metal y una solución, da como resultado el poder modelar la interfase presente entre un metal y una solución electrolítica ya que la doble capa electroquímica puede ser analizada como un capacitor en paralelo

(C_{dl}) con una resistencia (R_p). Además se debe agregar una resistencia en serie correspondiente a la solución electrolítica (R_s), este circuito equivalente es representativo de la interfase y como tal puede ser analizado por medio de impedancia, y así conocer los valores del modelado.

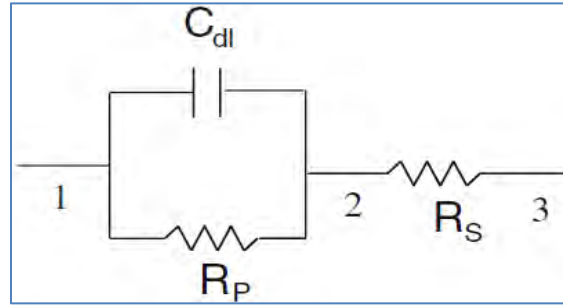


Fig. 4.12 circuito equivalente metal y solución

Para conocer la impedancia resultante del circuito equivalente mostrado en la Fig. 4.12, en necesario utilizar las ecuaciones f) y l). La impedancia entre los puntos 1 y 2 (Z_{12}) es:

$$m) \quad \frac{1}{Z_{12}} = \frac{1}{R_p} + j\omega C_{dl}$$

O

$$n) \quad Z_{12} = \frac{R_p}{1 + j\omega R_p C_{dl}}$$

Ahora la impedancia entre los puntos 1 y 3 es:

$$o) \quad Z = R_s + \frac{R_p}{1 + j\omega R_p C_{dl}}$$

Multiplicando el numerador y el denominador de la ecuación o) por el término $(1 - j\omega R_p C_{dl})$ resulta:

$$p) \quad Z = R_s + \frac{R_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C_{dl}^2} - j \frac{\omega R_p^2 C_{dl}}{1 + \omega^2 R_p^2 C_{dl}^2}$$

Escribiendo la impedancia Z como un número complejo y separando su componente real e imaginaria:

$$q) \quad Z' = R_s + \frac{R_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C_{dl}^2}$$

$$r) \quad Z'' = -j \frac{\omega R_p^2 C_{dl}}{1 + \omega^2 R_p^2 C_{dl}^2}$$

Estas dos últimas ecuaciones se pueden combinar para eliminar ω y aplicando las operaciones algebraicas correspondientes se llega a:

$$s) \quad [Z' - (R_s + \frac{R_p}{2})]^2 + (Z'')^2 = (\frac{R_p}{2})^2$$

La ecuación s) representa un semicírculo con centro en $(R_s + \frac{R_p}{2}, 0)$ como el mostrado en la Fig. 4.13 este semicírculo intersecta al eje Z' en los valores de R_s y $(R_s + R_p)$, el valor de la frecuencia está dada como:

$$t) \quad \omega = \frac{1}{R_p C_{dl}}$$

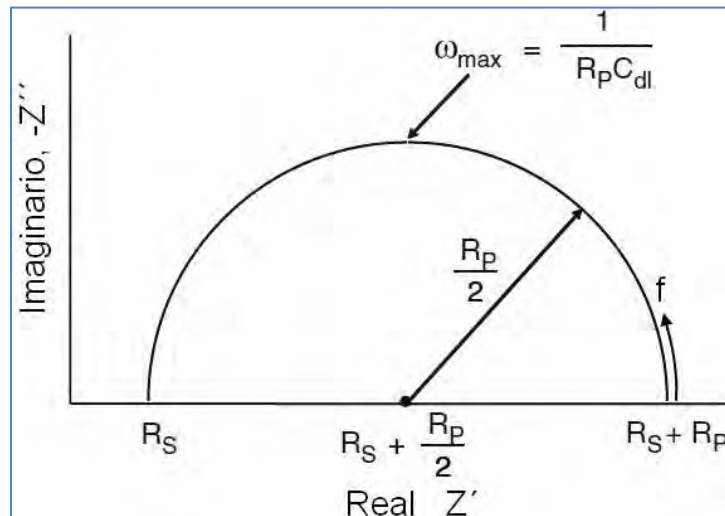


Fig. 4.13 Diagrama de Nyquist con centro en $(R_s + \frac{R_p}{2}, 0)$ [26]

La Fig. 4.13 recibe en nombre de diagrama de Nyquist, otra forma de obtener los parámetros del circuito de impedancias es a través de graficar el $\log(|Z| = (Z'^2 + Z''^2)^{\frac{1}{2}})$ vs $\log \omega$, esta gráfica es conocida como diagrama de Bode (Fig. 4.14) [26].

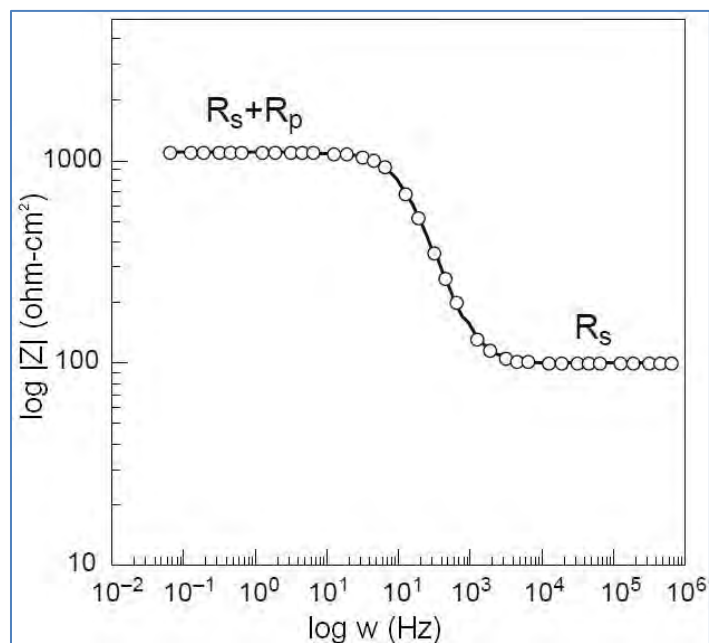


Fig. 4.14 diagrama de bode

Con estas dos gráficas se puede obtener el valor de R_p , el cual indica la velocidad de corrosión de cada uno de los sistemas analizados a través de la Ley de Faraday (la cual será explicada con el cálculo de la velocidad de corrosión) y el comportamiento de la resistencia a la corrosión de las aleaciones base Sn-9Zn.

4.7.1 Instrumentación [26]

La instrumentación básica que permite obtener el espectro de impedancia de un sistema electroquímico está constituida por un generador/analizador de funciones (conocido como FRA por sus siglas en inglés “frequency response analyser” o “lock-in amplifier”), el cual puede analizar o aplicar señales sinusoidales, en un amplio rango de frecuencias, a un potenciostato de alta velocidad de respuesta y sensibilidad (Fig. 4.15).

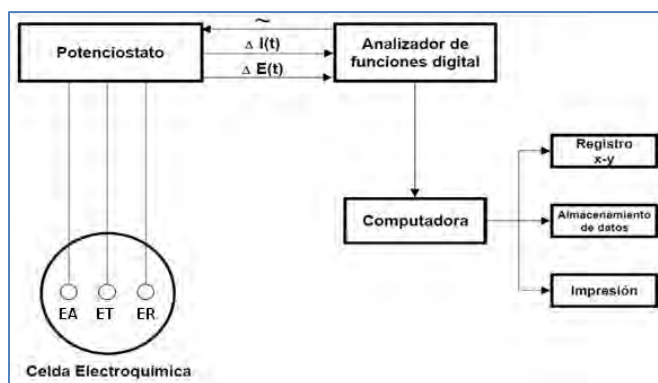


Fig. 4.15 Instrumentación celda electroquímica.

El potenciostato aplica la señal sinusoidal correspondiente al electrodo de trabajo (ET) en la celda electroquímica. La respuesta del electrodo de trabajo es medida y está alimentada al analizador de funciones digital, el cual determina la respuesta de impedancia y el ángulo de fase correspondiente a cada frecuencia estudiada. El electrodo de trabajo es el sistema de análisis donde se lleva a cabo el proceso de oxidación mientras que en el electrodo auxiliar (EA) será donde los procesos de reducción se lleven a cabo, el electrodo de referencia (ER) estará encargado de dar testimonio de los cambios de potencial e interacciones eléctricas que sucedan en el electrodo de trabajo.

El rango de frecuencias recomendable para poder obtener un espectro de impedancias va de 10^{-2} a 10^5 Hz, aunque esta recomendación se sujeta a la naturaleza de los sistemas a analizar.

5 Método Experimental.

Para obtener las aleaciones base Sn-9Zn-X (X= Al, Cu, Ni), se procedió a la fabricación de 4 aleaciones lead-free con un peso de 500 g con composiciones porcentuales especificadas en la Tabla 1.

Aleación(%en peso)	Sn (g)	Zn (g)	X= Al, Cu, Ni (g)
91Sn-9Zn	455	45.0	----
90.5Sn-9Zn-0.5Al	452.5	45.0	2.5
90.5Sn-9Zn-0.5Cu	452.5	45.0	2.5
90.5Sn-9Zn-0.5Ni	452.5	45.0	2.5

Tabla 1 Composiciones de las aleaciones Sn9Zn0.5X (X=Al, Cu, Ni)

Las aleaciones fueron preparadas utilizando Sn comercial y con un 99.9% de pureza se utilizó Zn, Al, Cu y Ni, respectivamente. Las fundiciones se realizaron en un horno de inducción sin núcleo Leybold-Heraeus, dentro de un crisol de grafito en una atmósfera controlada de Argón de alta pureza, a una presión de vacío de 66.6 kPa a una frecuencia de inducción de 500 Hz a 4 kHz con un tiempo de termalización de 600 s, la agitación fue mecánica y electro-magnética. Posterior a la fundición las aleaciones fueron coladas en un molde de acero sin precalentamiento a temperatura ambiente, con paredes interiores recubiertas de Nitruro de Boro (NB). Las aleaciones sufrieron un proceso de solidificación a condiciones ambientales.

Para conocer la microestructura en cada uno de los sistemas, se cortaron muestras de geometría cuadrada de 0.5 cm de lado x 0.4 cm de espesor, las cuales fueron tratadas metalográficamente con lijas de SiC de 250 hasta 2000 granos por pulg², el acabado superficial final se obtuvo a través de una pasta de diamante con un tamaño de grano de 0.01µm, después del proceso metalográfico las muestras fueron observadas a través de un microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés) marca JEOL-7100F .

Posterior a la observación microestructural por SEM y con la finalidad de conocer la fases presentes en la microestructura, las muestras fueron analizadas a través de un difractor de rayos X, marca Bruker AXS modelo D8 Advanced diffractometer que utiliza una radiación tipo $K\alpha$ de Cu y un monocromador de grafito que opera a 35 kV. Se llevó a cabo un registro de temperatura con la intención de observar una transformación de fase por un proceso exotérmico o endotérmico, esto se llevó a cabo a través de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC por sus siglas en inglés), utilizando un DSC Q600 TA Instruments en el que se depositó una muestra de cada aleación con una masa de 80 mg en una celda de alúmina. El barrido de temperaturas se realizó de 25 °C a 250 °C a una velocidad de 5 °C/min, en una atmósfera de inerte de N_2 , aunado a lo anterior también se realizaron curvas de enfriamiento con la finalidad de observar las desviaciones de la reacción eutéctica ($L \rightarrow \alpha + \beta$), estas curvas fueron hechas con una masa de 10 g y sobrecalentadas a 250 °C para monitorear el proceso de solidificación.

La prueba electroquímica a la cual las aleaciones fueron sometidas fue Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS por sus siglas en inglés), para realizar esta prueba, la preparación de las muestras consistió en un proceso metalográfico con muestras de 2 cm² de superficie x1 cm de espesor, con un acabado superficial obtenido a través de lijas de SiC con un tamaño de grano de 250 hasta 2000 por pulg², también se utilizó Alúmina (AlO) con un tamaño de partícula de 5 μm.

La celda electroquímica utilizada para la implementación de las pruebas se puede observar en la Fig. 5.1, esta celda electroquímica cuenta con una área de exposición de 0.785 cm², las mediciones fueron obtenidas a través de un electrodo de referencia de calomel saturado (E_{ecs}), un contra-electrodo de grafito (E_A), y la aleación a evaluar correspondiera al electrodo de trabajo (E_T). Todos ellos conectados a un potenciostato Biologic. El electrolito utilizado fue una solución al 3.5% de NaCl. Los parámetros para esta prueba se enuncian a continuación:

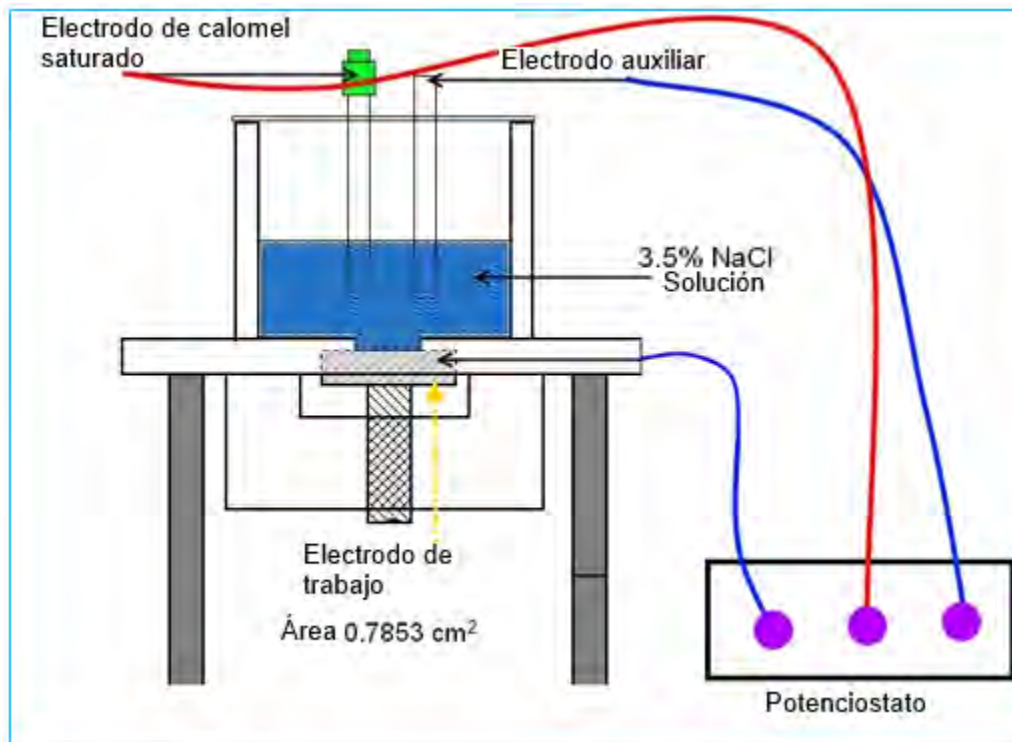


Fig. 5.1 celda electroquímica dispuestas para las pruebas de EIS

- Espectroscopía de impedancia electroquímica

Debido a que la EIS es una técnica de bajo campo y que el software utilizado por el potenciostato EC. Lab Software V.10.18 permite la creación de un árbol de secuencia de pruebas, se programó una secuencia para cada aleación, como primer punto se tuvo el monitoreo del (E_c) E_{ecs} Vs t, esperando a que E_c estuviera en una variación menor a ± 10 mV durante un tiempo aproximado de 4 hrs, posterior a esto se realizó la primera medición de EIS de 200 kHz a 10 mHz con 6 puntos por década. Se dio un seguimiento de la evolución de la EIS, durante cinco días con mediciones cada 24 hrs en su correspondiente solución al 3.5% de NaCl.

6 Resultados y Análisis.

6.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Difracción de rayos X (XRD)

Las micrografías obtenidas por medio de SEM muestran que cada uno de los sistemas analizados presenta diferencias en su constitución microestructural, la aleación base Sn-9Zn al ser una composición eutéctica se constituye como una estructura laminar derivada de la reacción eutéctica $L \rightarrow \beta\text{-Sn} + \text{fase rica Zn}$, en la Fig. 6.1 se puede observar esta estructura laminar donde la fase en gris claro corresponde a $\beta\text{-Sn}$ y la fase rica en Zn a gris oscuro. En el difractograma asociado a esta aleación se pueden observar los picos de difracción correspondientes a ambas fases, las cuales fueron corroboradas e indexadas de manera similar a la presentada por Kang-I Chen et. al.[15].

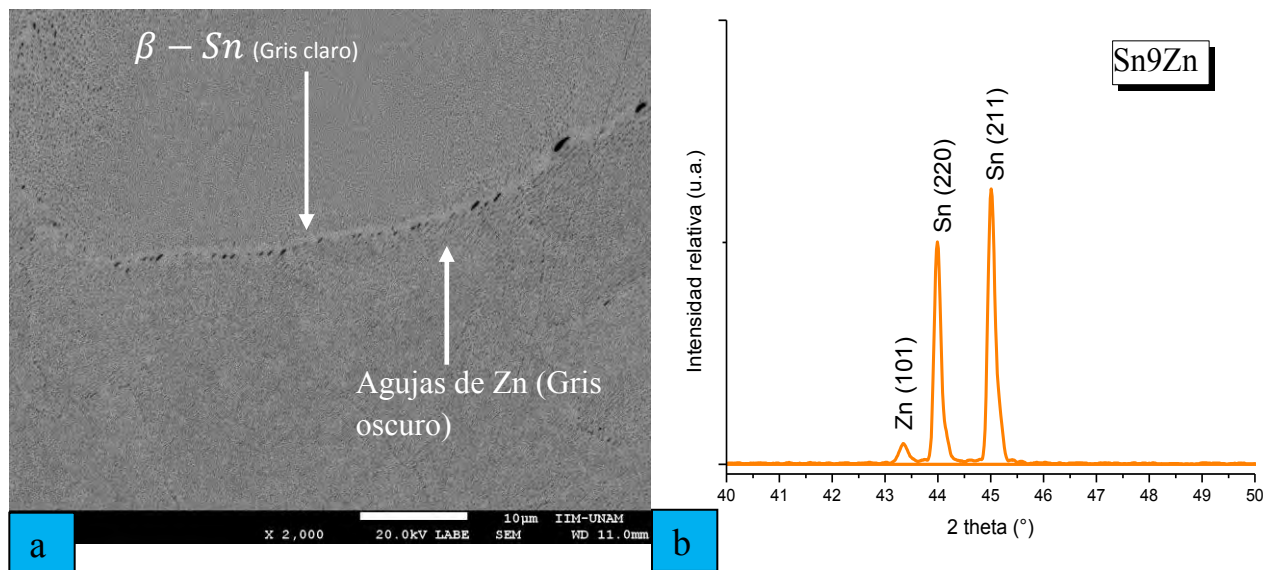


Fig. 6.1 a) microestructura de la aleación eutéctica Sn-9Zn, donde se aprecia una estructura laminar formada por las fase $\beta\text{-Sn}$ y la fase rica en Zn, b) difractograma obtenido para la aleación Sn9Zn.

Las micrografías de las aleaciones Sn-9Zn-0.5Cu (Fig. 6.2 a), Sn-9Zn-0.5Ni (Fig. 6.3 a) y Sn-9Zn-0.5Al (Fig. 6.4 a) exhiben la existencia de compuestos intermetálicos de variada

forma, que fueron identificados como CuZn_5 (Fig. 6.2 b) los cuales han sido reportados por Jae-Ean Lee et. al [27] y que ha observado en sus investigaciones que el incremento en la cantidad de Cu genera una mayor densidad de compuestos CuZn_5 en la matriz $\beta - \text{Sn}$, reduciendo el Zn disponible para la reacción eutéctica. El diagrama de fases del sistema ternario Sn-Zn-Cu [28] muestra que a esa composición existen dos fases presentes CuZn_5 y Cu_5Zn_8 , en el difractograma de la Fig. 6.2 b sólo es observable la aparición de la fase CuZn_5 ya que como fue investigado por Sinn-Wen Chen et al [28], la fase Cu_5Zn_8 es una fase secundaria que y rica en Cu que probablemente no llegó a ser detectada por medio de Rayos X por su baja concentración dentro de la matriz. Para el caso de compuesto intermetálico generado por Ni de estequiometría $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ (Fig. 6.3 b) ha sido reportada por V.D. Gandova et. al [29].

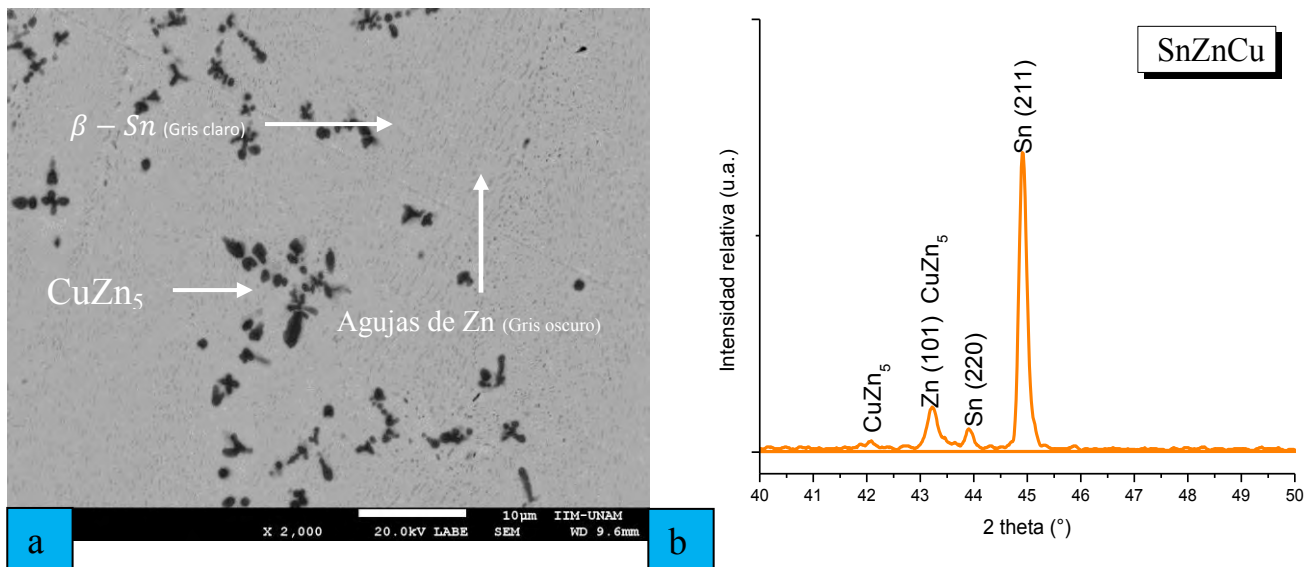


Fig. 6.2 a) micrografía obtenida para Sn-9Zn-0.5Cu donde se aprecia la estructura eutéctica más el intermetálico CuZn_5 , b) patrón de difracción de la aleación con 0.5Cu donde se aprecia la fase CuZn_5 .

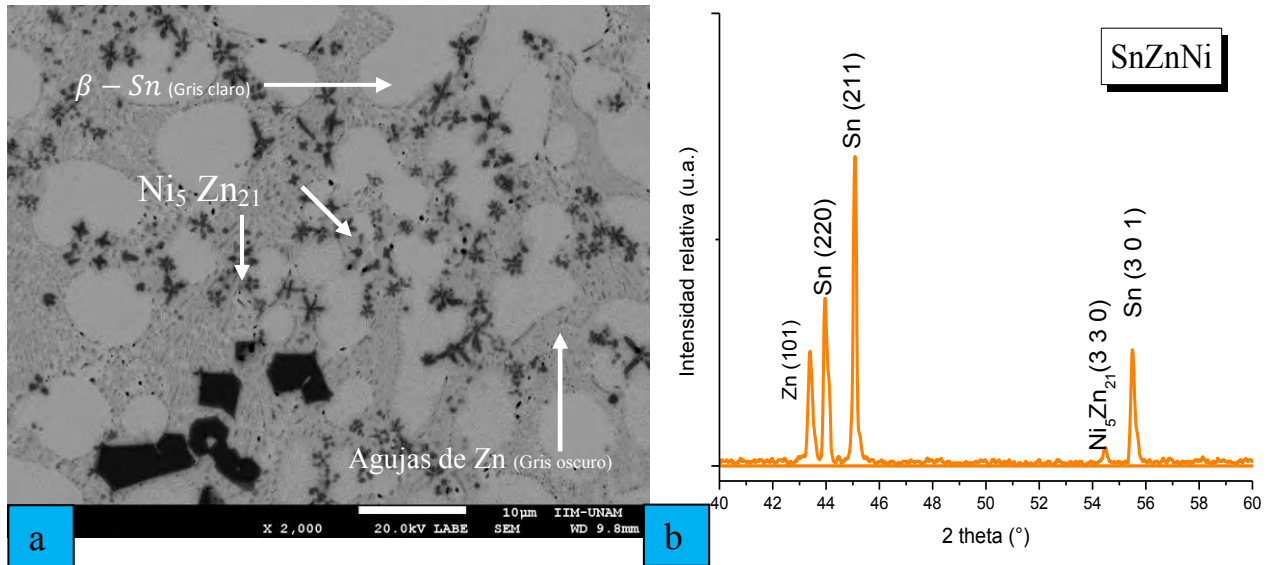


Fig. 6.3 a) microestructura presentada por la aleación con 0.5%Ni, donde se aprecian grandes zonas en gris claro de la fase $\beta - Sn$ y la fase Ni_5Zn_{21} , b) difractograma de las fases encontradas en Sn-9Zn-0.5Ni.

Por otra parte para el caso de la aleación con 0.5%Al, la fase romboédrica mostrada en la micrografía (Fig. 6.4 a) no fue identificada por medio de difracción de rayos X aunque es referida por la literatura como Al_6Zn_3Sn [15, 30] procedente de una reacción $L \rightarrow$ fase eutectica Sn/Zn + fase rica en Al, cabe mencionar que este análisis hecho por S. K. Das et. al. [30] no es concluyente debido al hecho de que sólo fue realizado por medio de EDS, aunque por otra parte la solubilidad de Al y Zn en Sn son prácticamente nulas como lo muestran sus diagramas de fases Sn-Al y Sn-Zn, en cambio la solubilidad máxima en solución sólida de Al en Zn es de 16.5% a 277 °C, es probable que la fase romboédrica esté formada por Al y Zn, y una vez alcanzada la solubilidad máxima exista la precipitación de Al en los límites de grano [15] como podemos apreciar en la Fig. 6.4 a.

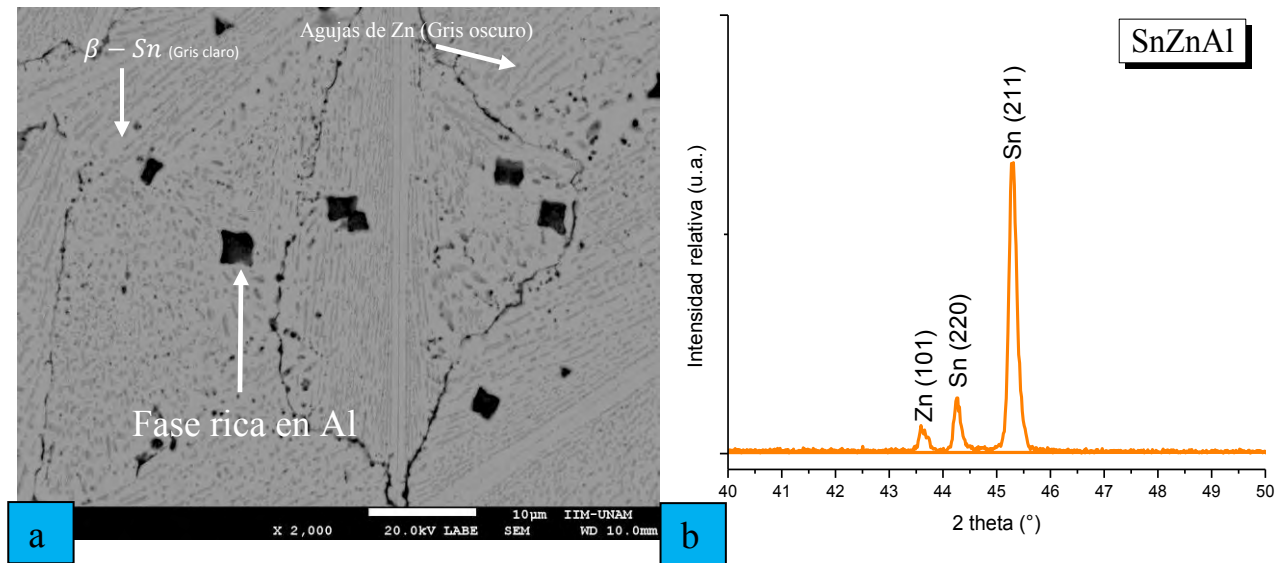
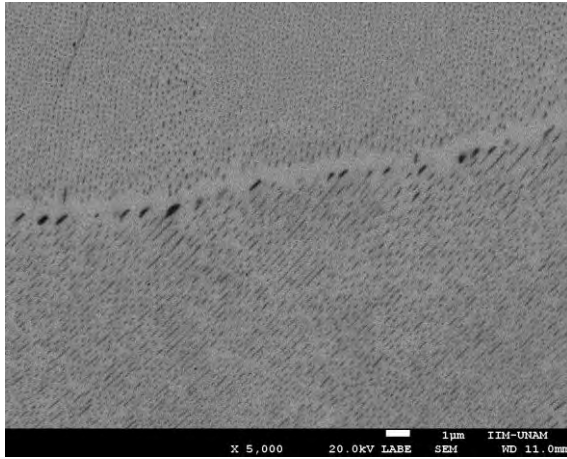


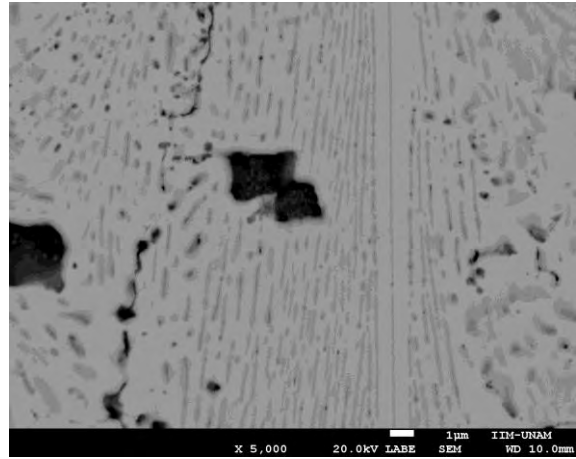
Fig. 6.4 a) microestructura de la aleación Sn9Zn0.5Al donde se aprecia la forma romboédrica del compuesto rico en Al, **b)** difractograma de la aleación Sn9Zn0.5Al donde solo se observa picos correspondientes a la fase eutéctica.

La presencia del compuesto intermetálico CuZn_5 disminuye la cantidad de la fase rica de Zn dentro de la matriz $\beta\text{-Sn}$, lo cual provoca un mayor espaciamiento de la estructura eutéctica laminar (Fig 6.5 c). Para el caso del compuesto rico en Al de la aleación Sn-9Zn-0.5Al, éste altera de la misma forma la concentración de Zn dentro de la matriz, además, en la micrografía Fig 6.5 b) se puede observar que la insolubilidad de Al y Zn en la matriz $\beta\text{-Sn}$ que se manifiesta como la precipitación de estos elementos en los límites de grano, lo cual podría generar consecuencias negativas para el comportamiento mecánico de la aleación, este mismo fenómeno es referido por Kang-I Chen [15] donde se menciona que esta situación se debe a la cercanía del Sn-9Zn-0.5Al con la reacción eutéctica del sistema ternario Sn-Zn-Al.

Por otra parte las micrografías de la microestructura perteneciente a la aleación Sn-9Zn-0.5Ni exhiben compuestos intermetálicos de gran tamaño ($\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$), rodeados de zonas con una fina estructura eutéctica y grandes regiones sin presencia de Zn, esta microestructura indica que la línea de transformación sea recorrida a una composición hipereutéctica generando grandes zonas de $\beta\text{-Sn}$.



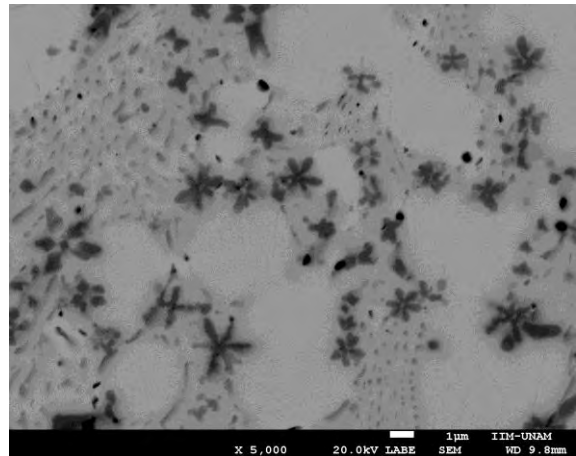
a) Sn9Zn



b) Sn9Zn0.5Al



c) Sn9Zn0.5Cu



d) Sn9Zn0.5Ni

Fig. 6.5 micrografías de SEM a 5000X donde se pueden observar los cambios en sufridos en la formación eutéctica debido a la presencia de compuesto intermetálicos y el espaciamiento generados por estos.

6.2 Curvas de enfriamiento y DSC.

Las temperaturas de solidificación fueron obtenidas a través de curvas de enfriamiento en estas se puede observar que la aleación eutéctica Sn-9Zn tiene una temperatura de solidificación aproximadamente de 199 °C y las aleaciones microaleadas Sn-9Zn-0.5Al, Sn-9Zn-0.5Cu, Sn-9Zn-0.5Ni una temperatura de 198.5 °C, 200 °C y 201 °C respectivamente (Fig. 6.6 a-d), lo cual indica un incremento máximo de aproximadamente 3°C sobre la temperatura eutéctica mostrada en el diagrama de fases Sn-Zn (Fig. 4.1).

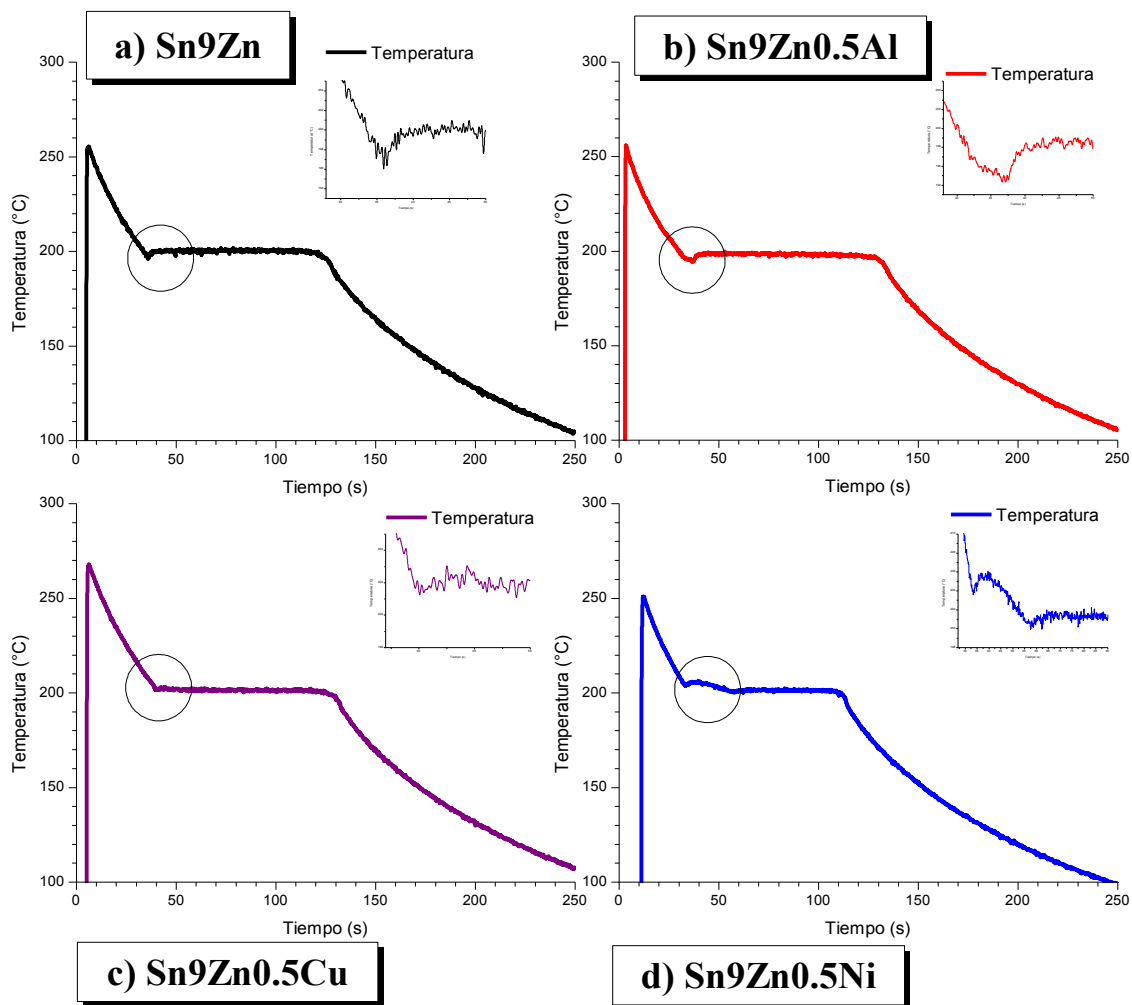


Fig. 6.6 Curvas de enfriamiento a) Sn9Zn 199°C, b) Sn9Zn0.5Al 198.5 °C, c) Sn9Zn0.5Cu 200 °C, d) Sn9Zn0.5Ni 201 °C.

Dentro de las curvas de solidificación se observan la aparición de distintos fenómenos relacionados con la formación de las microestructuras obtenidas en las micrografías de SEM; para el caso de la aleación Sn-9Zn (Fig. 6.6 a), la curva exhibe una típica transformación eutéctica con un ligero subenfriamiento relacionado con la nucleación. Lo mismo para el caso de la aleación Sn-9Zn-0.5Al que muestra una región de subenfriamiento de aproximadamente de 5 °C (Fig. 6.6 b), este comportamiento el cual es similar al de la aleación eutéctica Sn-9Zn se debe según estudios mencionados [15] a que la aleación con 0.5Al es muy cercana a la reacción eutéctica del sistema ternario Sn-Zn-Al.

Como se observó en las micrografías pertenecientes a la aleación Sn-9Zn0.5-Cu la presencia del compuesto intermetálico CuZn_5 (Fig 6.5 c) aumenta el espaciamiento de la estructura eutéctica, esto puede ser apreciado también en el inicio de la curva de enfriamiento donde no existe un periodo de subenfriamiento y sí un ligero incremento en la temperatura debido a la formación de la fase intermetálica (Fig. 6.6 c). La inclusión de un tercer elemento en el sistema Sn-9Zn, provoca una disminución de 0.5% de Sn en la matriz, aunque esto debería de provocar un ligero corrimiento de la composición hacia la parte hipoeutéctica de la aleación binaria, la formación de compuestos intermetálicos ricos en Zn disminuyen la cantidad de Zn disponible para la formación de la fase eutéctica, lo cual genera que la aleación presente una mayor cantidad de Sn dentro de la matriz, desviando la composición hacia la parte hipereutéctica del sistema Sn-Zn, esto es apreciable en la micrografía de la aleación Sn-9Zn-0.5Ni (Fig. 6.5 d), donde existen grandes zonas de β -Sn, las cuales son resultado de esta disminución de Zn dentro de la matriz. Al inicio de la transformación de fase en la curva de enfriamiento existe un incremento de la temperatura por la formación de estas zonas ricas en β -Sn y la generación del compuesto intermetálico $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$, posterior a esto, se presenta la formación de la fase eutéctica, la cual ha disminuido como consecuencia de la formación del compuesto intermetálico, esta disminución también es apreciable en la curva de enfriamiento (Fig. 6.6 d) ya que según lo mencionado por R. E. Smallman et. al. [31], la duración de la meseta donde se lleva a cabo la transformación de fase en una curva de enfriamiento es proporcional a la cantidad de fase eutéctica formada. Las temperaturas de solidificación obtenidas por medio de DSC para los sistemas Sn-9Zn y Sn-9Zn-0.5Al confirman que las temperaturas de transformación son

muy cercanas a los 198.5 °C (Fig. 6.7 c,d) lo cual según el diagrama de fases del sistema Sn-Zn indica una línea de transformación eutéctica para Sn-9Zn y muy cerca para Sn-9Zn-0.5Al debido a que se observa al inicio de la solidificación un ligera ondulación de temperatura posiblemente atribuible a la formación del compuesto rico en Al y seguido a esto el fenómeno de

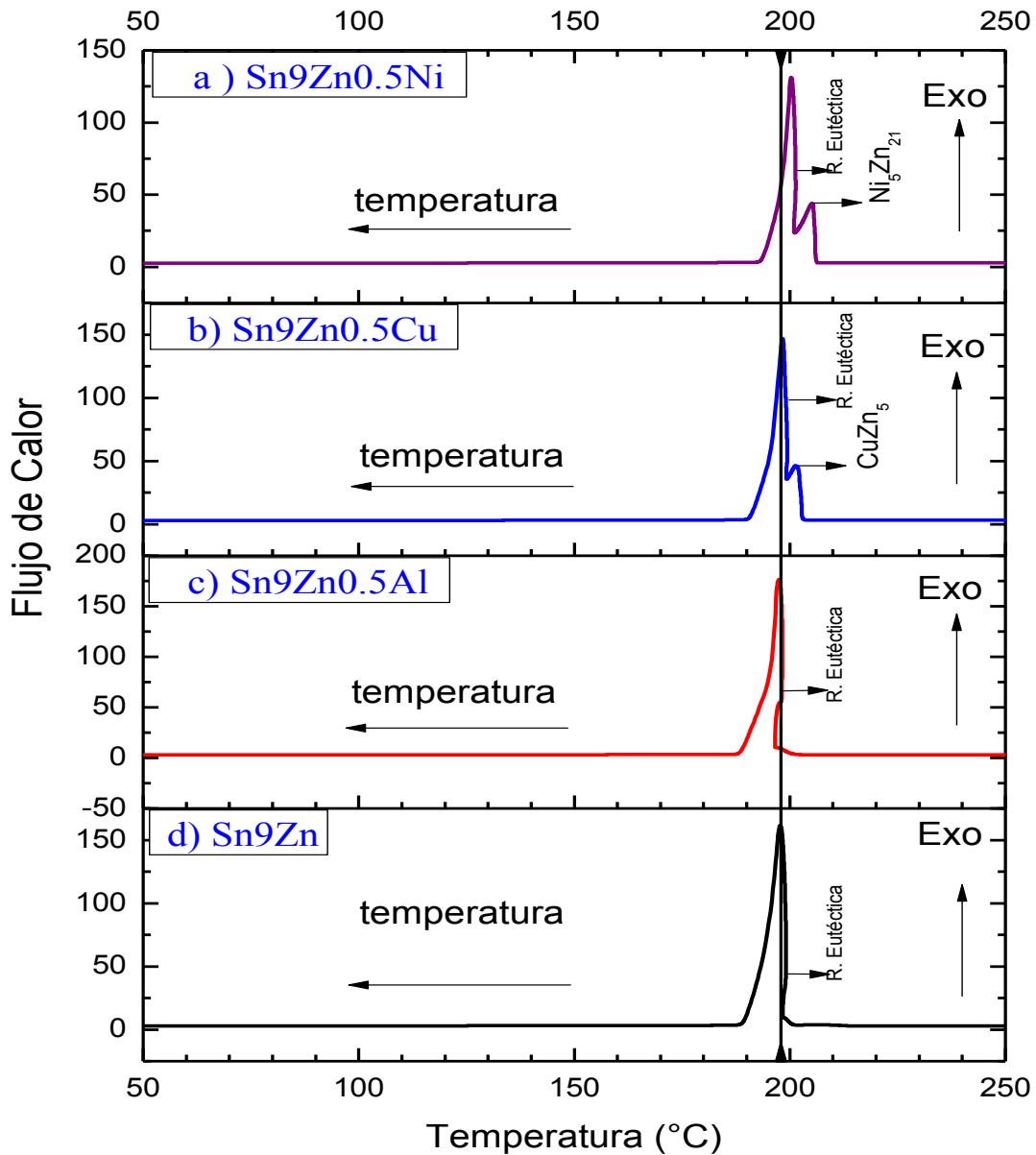


Fig. 6.7 DSC para las aleaciones Sn-9Zn-0.5X donde podemos apreciar también la temperatura de formación de los compuestos intermetálicos.

recalcescencia o subenfriamiento encontrado en la curva de enfriamiento de la Fig. 6.6 b). Para los casos de las aleaciones con 0.5Ni y 0.5Cu (Fig. 6.7 a, b) se puede apreciar al inicio de la solidificación, la temperatura de formación de los compuestos intermetálicos 202 °C y 205 °C para Cu₅Zn y Ni₅Zn₂₁ respectivamente; posteriormente se inicia la transformación eutéctica restante, quedando la temperatura de transformación en 200 °C para Sn-9Zn-0.5Cu y 201 °C para Sn-9Zn-0.5Ni, las cuales son similares a las registradas en las curvas de enfriamiento.

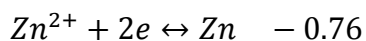
6.3 Corrosión.

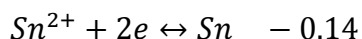
6.3.1 Microestructura y pares galvánicos.

Debido al gran interés que se tiene del sistema Sn-9Zn como soldadura de baja temperatura, se han realizado una gran cantidad de esfuerzos por mejorar su resistencia a la corrosión, es por ello que antes de mostrar y discutir el análisis por impedancia electroquímica, se analizara de manera cualitativa la microestructura presentada por cada una de las aleaciones a través de los pares galvánicos generados entre la matriz $\beta - Sn$ y los compuestos intermetálicos, con la finalidad de otorgar una hipótesis acerca de su comportamiento frente a la oxidación.

Los compuestos intermetálicos identificados en el sistema Sn-9Zn, fueron una matriz $\beta - Sn$ y una fase rica en Zn, los cuales si son comparados a través de la serie electroquímica en condiciones estándar (electrodos sumergidos en una disolución de actividad unidad) [25] se observa que existe un potencial de celda el cual indica que la fase rica en Zn actúa como un material anódico por su potencial de corrosión.

Los valores tomados de la serie electroquímica de potencial normal tomado a 25°C que ilustran de manera cualitativa esto son:





Lo cual ratifica que el potencial de oxidación del Zn es más negativo que el Sn y por lo tanto se promueve la oxidación del Zn que actúa como ánodo de sacrificio.

La aleación microaleada con 0.5% de Al, está compuesta por la matriz $\beta - \text{Sn}$, y compuestos ricos en Al, el potencial de corrosión del Al es mayor al de Zn y también al de Sn y dada la estequiometría $\text{Al}_6\text{Zn}_3\text{Sn}$ (Potencial del Aluminio según la serie electroquímica en una disolución unidad a 25°C es: $\text{Al}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Al} \quad - 1.66$), el potencial predominante debido a la estequiometría del compuesto intermetálico sería más cercano al de Al, lo cual generaría un compuesto con un potencial de corrosión mayor al sólo presentado por Zn [15]. Por otra parte, el compuesto identificado en las micrografías de la aleación Sn-9Zn-0.5Ni genera grandes zonas de β -Sn y una disminución considerable de la fase rica en Zn debido a la formación de un compuesto $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$, el cual podría tener una mayor resistencia a la corrosión que la fase rica en Zn debido al potencial normal del Ni el cual es $\text{Ni}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Ni} \quad - 0.23$, pero que debido a la estequiometría del compuesto $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ y al potencial de corrosión del Sn podría ser que el compuesto $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ no disminuye el potencial de corrosión de la aleación.

Por último siendo el Cu un elemento con un potencial de corrosión positivo ($\text{Cu}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Cu} \quad 0.34$), podría generar un compuesto intermetálico de potencial superior al que por sí sólo presenta el Zn inmerso en la matriz y esté ser más cercano al potencial del Sn, generando una diferencia de potencial menor y por lo tanto una resistencia a la corrosión mayor.

6.3.2 E_{ecs} Vs Tiempo

Durante la realización de las pruebas de EIS se monitoreó la evolución del potencial de corrosión (E_{ecs}) en función del tiempo con una variación de $\pm 10\text{mV}$, en la Fig. 6.8 se puede observar que el potencial de corrosión de la aleación Sn-9Zn se mantuvo durante el periodo de pruebas con el potencial de corrosión más bajo de los cuatro sistemas, mientras que las

aleaciones microaleadas con 0.5Ni y 0.5Cu mostraron tener un potencial de corrosión aproximadamente de 100 a 150 mV superiores al de la aleación eutéctica, por otra parte la aleación con 0.5% de Al mantiene un potencial de corrosión de 900 a 950 mV lo que representan aproximadamente 300 mV más que la aleación Sn-9Zn, lo que deriva en ser la aleación con el mayor potencial de corrosión de los cuatro sistemas analizados, esta tendencia en orden descendente indica que la aleación base Sn-9Zn es más noble que las aleaciones microaleadas con 0.5Ni y 0.5Cu y que la aleación con 0.5Al presenta la mayor actividad de los cuatro sistemas (Fig. 6.8)

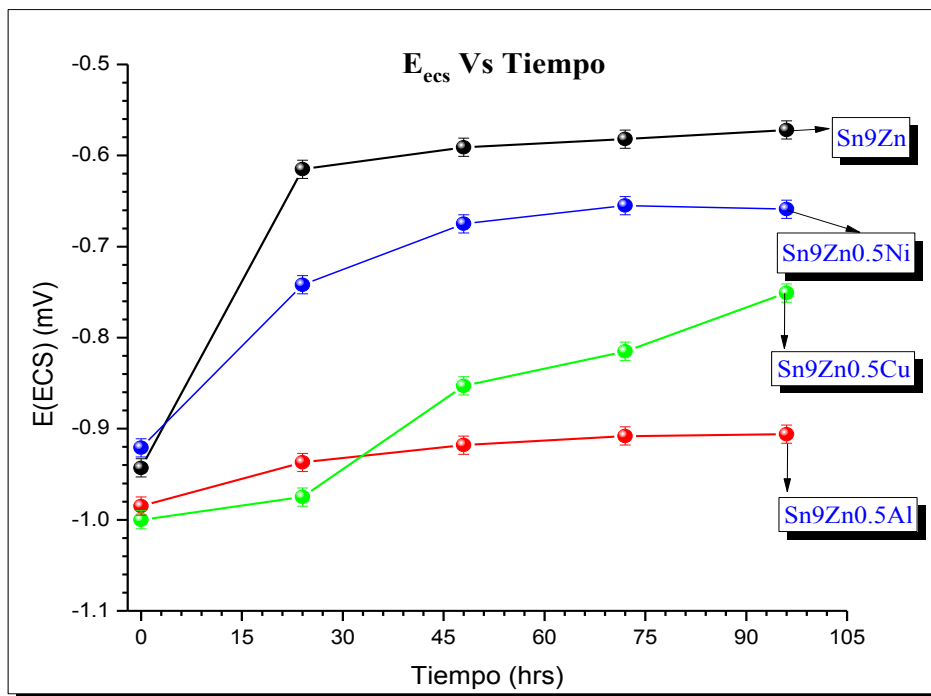


Fig. 6.8 E_{ecs} Vs Tiempo, la aleación base Sn-9Zn es más noble que la aleación aleada con 0.5 Ni, 0.5 Cu y 0.5 Al en orden descendente

6.3.3 Espectroscopia de Impedancia electroquímica (EIS)

El análisis por Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) realizado a las cuatro aleaciones durante 5 días no muestra en los gráficos de Nyquist (Fig. 6.9-Fig. 6.12) que la resistencia a la solución (R_s) sea considerable esto es apreciable también en los gráficos de Bode (Fig. 6.13) puesto que la meseta correspondiente a la resistencia a la solución se ubica en valores similares para los cuatro sistemas (28 ohm cm^2), esto debido a la naturaleza conductora del electrolito (3.5% NaCl).

Los gráficos de Nyquist de los cuatro sistemas muestran solamente fenómenos asociados al proceso farádico de transferencia de carga o resistencia a la polarización (R_p) donde la cantidad de carga transferida es igual a la cantidad de reacción química, esto se refiere a la cantidad de masa pérdida o ganada en un proceso de óxido-reducción y al proceso capacitivo generado por los iones acumulados en la cercanía de la superficie del material (C_{dl}).

El gráfico de Nyquist Fig. 6.9 y Fig. 6.10 perteneciente a la aleación Sn-9Zn y Sn-9Zn-0.5-Al muestran un comportamiento casi constante durante los cinco días de la medición ya que no se observa ninguna otra constante de tiempo y los valores de R_p se mantienen en un intervalo de 800 ohm cm^2 a 4000 ohm cm^2 .

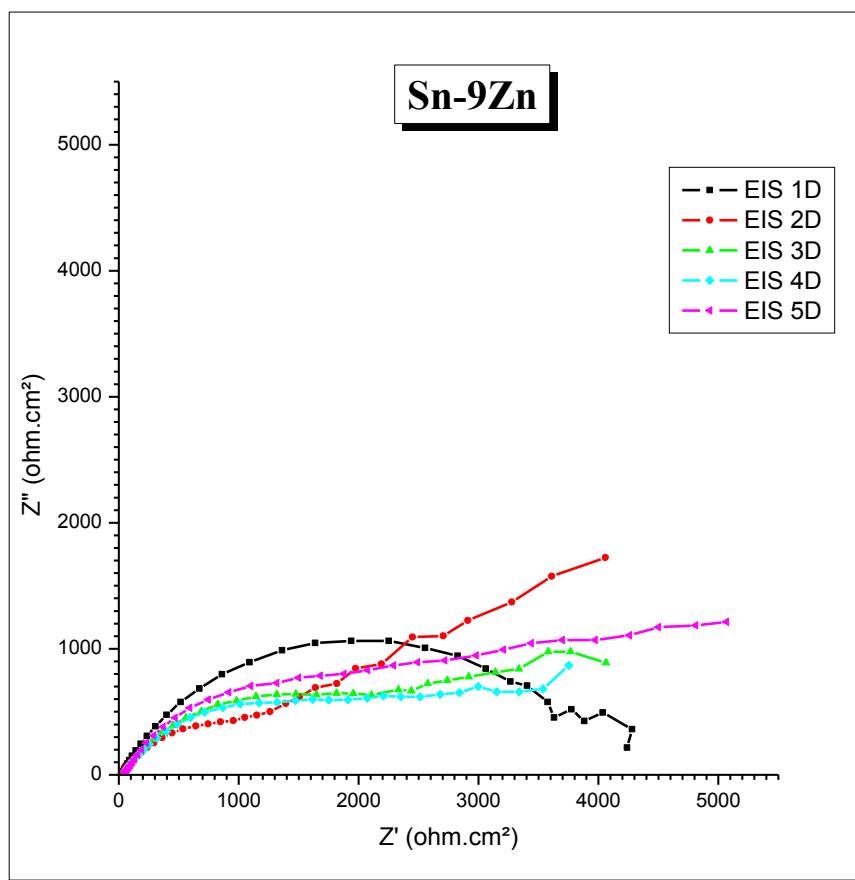


Fig. 6.9 Grafico de Nyquist de la aleación Sn9Zn

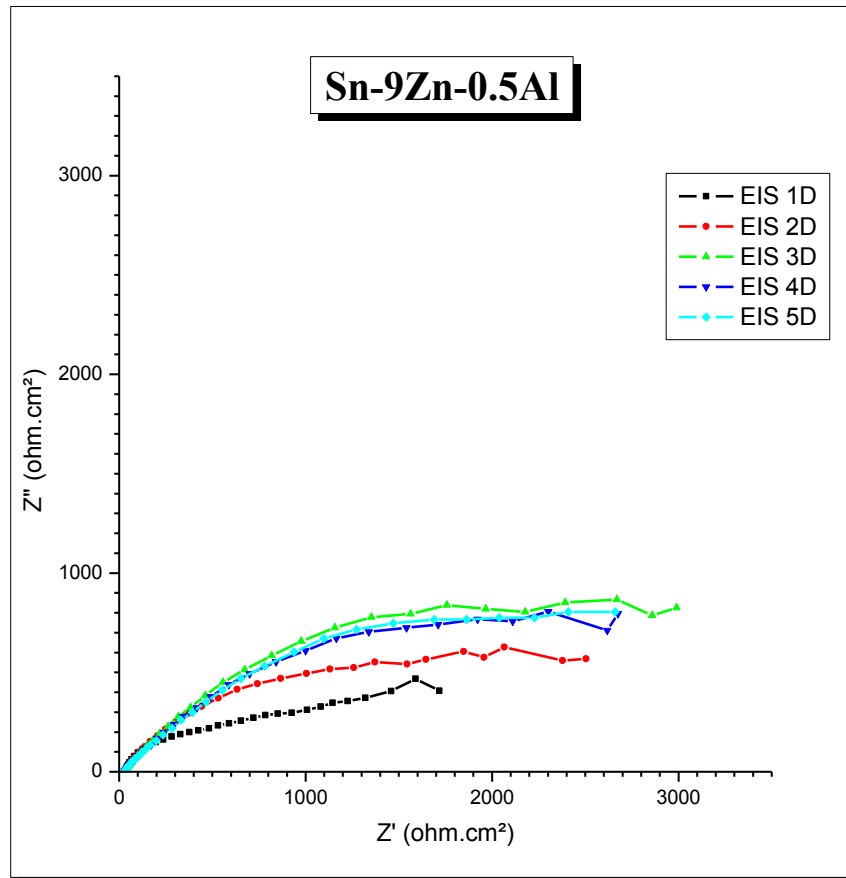


Fig. 6.10 Gráficos de Nyquist de la aleación Sn9Zn0.5Al

Los gráficos de Nyquist de Sn-9Zn-0.5Cu muestran un comportamiento constante durante los cinco días que las lecturas fueron tomadas y es apreciable que el intervalo en que recae la R_p se encuentra entre 6000 ohm cm² y 18000 ohm cm², en el caso de la aleación Sn-9Zn-0.5Ni los 3 primeros días muestra un comportamiento similar al de la aleación Sn-9Zn-0.5Cu, y valores de R_p entre 7500 y 8500 ohm cm², sin embargo para el cuarto y quinto día se puede observar la formación de un primer semicírculo a altas frecuencias y posterior a este la intención de formarse un segundo semicírculo, lo cual indica dos constantes de tiempo y hace suponer la existencia de algún tipo de capa protectora que se encuentra sobre la superficie de la soldadura y genera esta resistencia.

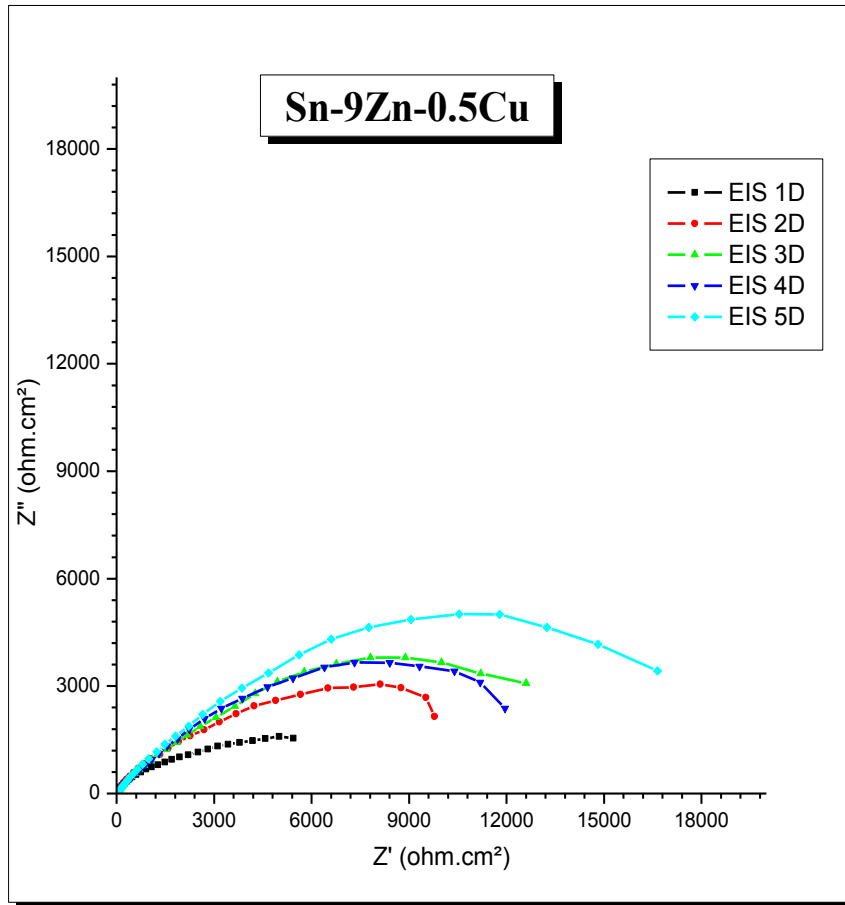


Fig. 6.11 Gráficos de Nyquist para la aleación Sn9Zn0.5Cu

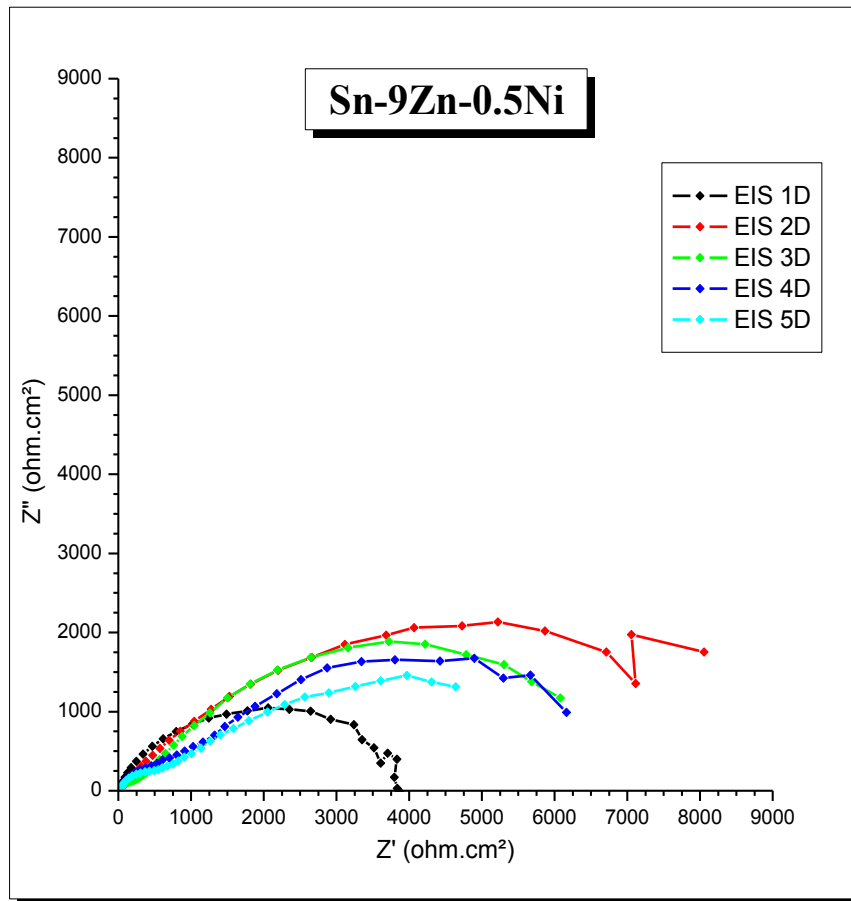


Fig. 6.12 Gráficos de Nyquist de la aleación Sn9Zn0.5Ni

Debido a que los gráficos de Nyquist no intersectan el eje Z real en un valor claro se utilizó el diagrama de Bode con la finalidad de calcular el valor de la R_p para cada uno de los sistemas durante los cinco días de la medición.

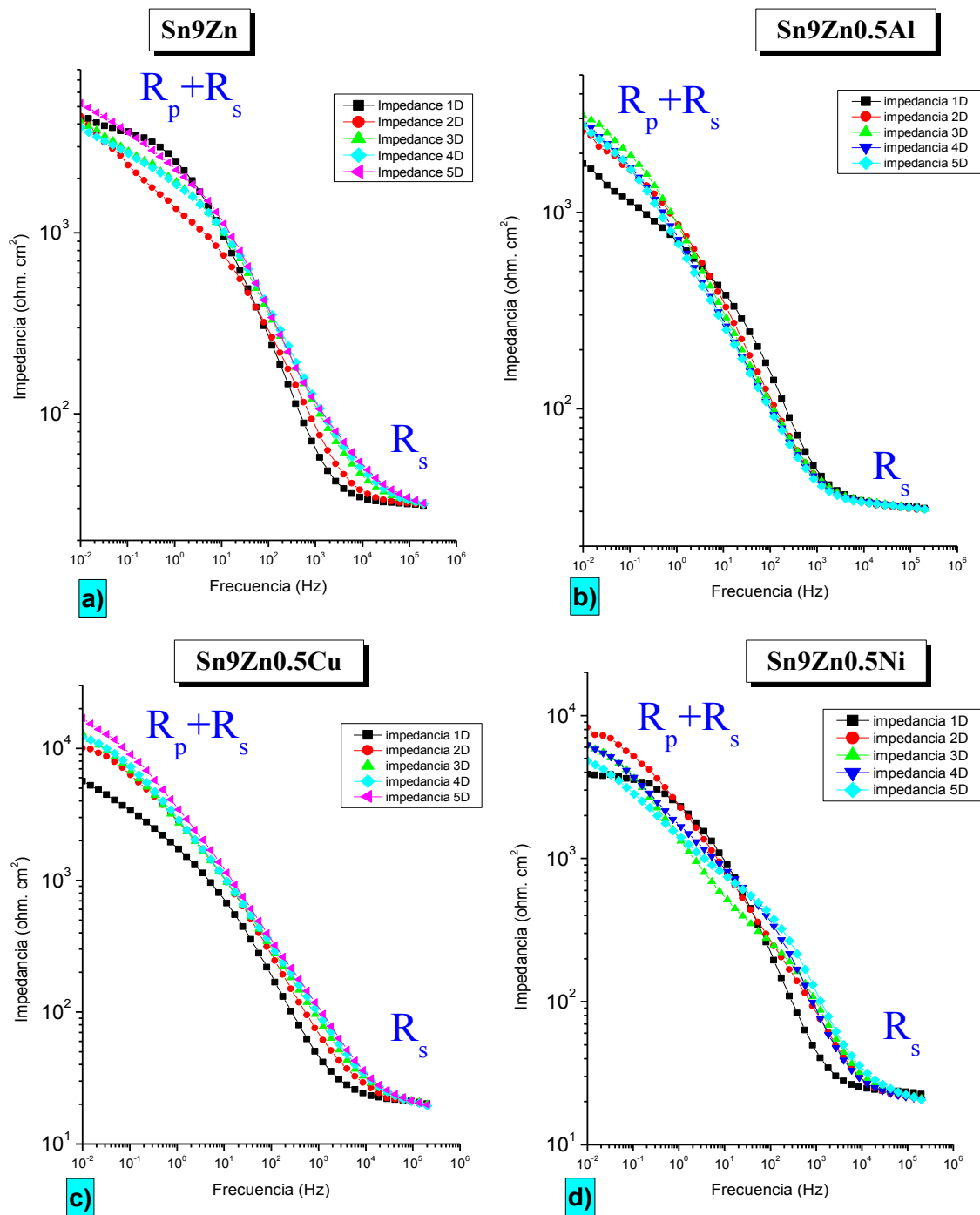


Fig. 6.13 Diagramas de Bode para los sistemas Sn9Zn0.5X=Al, Cu, Ni

Los diagramas de Bode muestran de manera más clara los valores de R_p para cada sistema, en el caso de las aleaciones Sn-9Zn y Sn-9Zn-0.5Al los valores de R_p son prácticamente constantes de 4000 a 5000 ohm cm² y 1500 a 3000 ohm cm² respectivamente, lo cual hace

suponer que el agregar 0.5% de Al a la aleación eutéctica no tiene un efecto positivo en la resistencia a la corrosión del sistema Sn-9Zn. Para el caso de las aleaciones microaleadas con 0.5% Cu y 0.5%Ni los valores de R_p son superiores a los casos anteriores ya que estos se llegan a ubicar de 5000 a 16000 ohm cm^2 para el caso de Cu, y para Ni de 3000 a 6000 ohm cm^2 .

Lo cual en el caso de Cu representa una mejora en la resistencia a la corrosión de la aleación base.

Tabla 2 Valores de R_p obtenidos a través del diagrama de Bode para las aleaciones base Sn9Zn

Sistema	1D (ohm* cm^2)	2D (ohm* cm^2)	3D (ohm* cm^2)	4D (ohm* cm^2)	5D (ohm* cm^2)
Sn9Zn	4242.16	4407.81	4171.07	3834.55	5205.64
Sn9Zn0.5Al	1757.44	2563.81	3078.71	2783.06	2782.05
Sn9Zn0.5Cu	5653.69	9967.37	12857.27	12199.51	16773.54
Sn9Zn0.5Ni	3861.72	8255.21	6198.52	4847.98	6234.28

La Tabla 2 muestra los valores de R_p obtenidos a través de los diagramas de Bode a bajas frecuencias durante los cinco días que se realizó la prueba. La ecuación de Stern y Geary relaciona la R_p con i_{corr} para calcular la Velocidad de Corrosión (V.C.).

La ecuación de Stern y Geary [26] establece que:

$$u) \quad i_{corr} = \frac{B}{R_p}$$

Donde i_{corr} es corriente de corrosión (amp), B puede ser tomada como una constante la cual manifiesta un comportamiento Tafeliano con un valor de 26 mV y utilizando las leyes de Faraday se pueden calcular los valores de velocidad de corrosión. La siguiente expresión

contempla dichas leyes, las cuales indican que la corriente involucrada y la pérdida de peso del material por corrosión están directamente relacionados.

v)

$$V_{corr} = i_{corr}(amp) * \left(\frac{C}{1(amp * s)}\right) * \frac{1}{F} \left(\frac{1eq}{9500 C}\right) * \frac{1}{n} \left(\frac{1mol}{\#eq}\right) * P.M \left(\frac{g}{mol}\right) * \frac{1}{\rho} \left(\frac{1cm^3}{gr}\right) * \frac{1}{A} \left(\frac{1}{cm^2}\right) = \frac{cm}{s}$$

- i_{corr} = corriente de corrosión (amp).
- C = coulomb.
- F = constante de Faraday.
- n = número de equivalentes electroquímicos por mol.
- P.M. peso molecular de la especie que se corroe (g/mol).
- ρ = densidad (g/cm³).
- A = área de exposición (cm²).

Los valores obtenidos de la i_{corr} a través de aplicar la ecuación u) se enumeran en la Tabla 3. En la Tabla 4 se encuentran los parámetros utilizados en el la ecuación v) y, la Tabla 5 muestra la velocidad de corrosión de los cuatros sistemas durante cinco días en unidades de milímetros por año (mmpa).

Tabla 3 Corriente de corrosión de las aleaciones Sn9Zn0.5X.

	i_{corr}				
Sn9Zn	6.129E-06	5.8986E-06	6.2334E-06	6.7805E-06	4.9946E-06
Sn9Zn0.5Al	1.4794E-05	1.0141E-05	8.4451E-06	9.3422E-06	9.3456E-06
Sn9Zn0.5Cu	4.5988E-06	2.6085E-06	2.0222E-06	2.1312E-06	1.5501E-06
Sn9Zn0.5Ni	6.7328E-06	3.1495E-06	4.1945E-06	5.3631E-06	4.1705E-06

Tabla 4 Parámetros utilizados para calcular la velocidad de corrosión.

Aleación	ρ (g/cm ³)	P.M.	área	#eq. De Sn
Sn9Zn	7.285	113.89	0.785	2
Sn9Zn0.5Al	7.262	113.43		
Sn9Zn0.5Cu	7.293	113.61		
Sn9Zn0.5Ni	7.293	113.59		

Tabla 5 Velocidades obtenidas para las aleaciones Sn9Zn0.5X

Velocidad de Corrosión (mmpa)					
Sn9Zn	0.1994	0.1919	0.2028	0.2206	0.1625
Sn9Zn0.5Al	0.4809	0.3297	0.2745	0.3037	0.3038
Sn9Zn0.5Cu	0.1491	0.0845	0.0655	0.0691	0.0502
Sn9Zn0.5Ni	0.2182	0.1021	0.1359	0.1738	0.1352

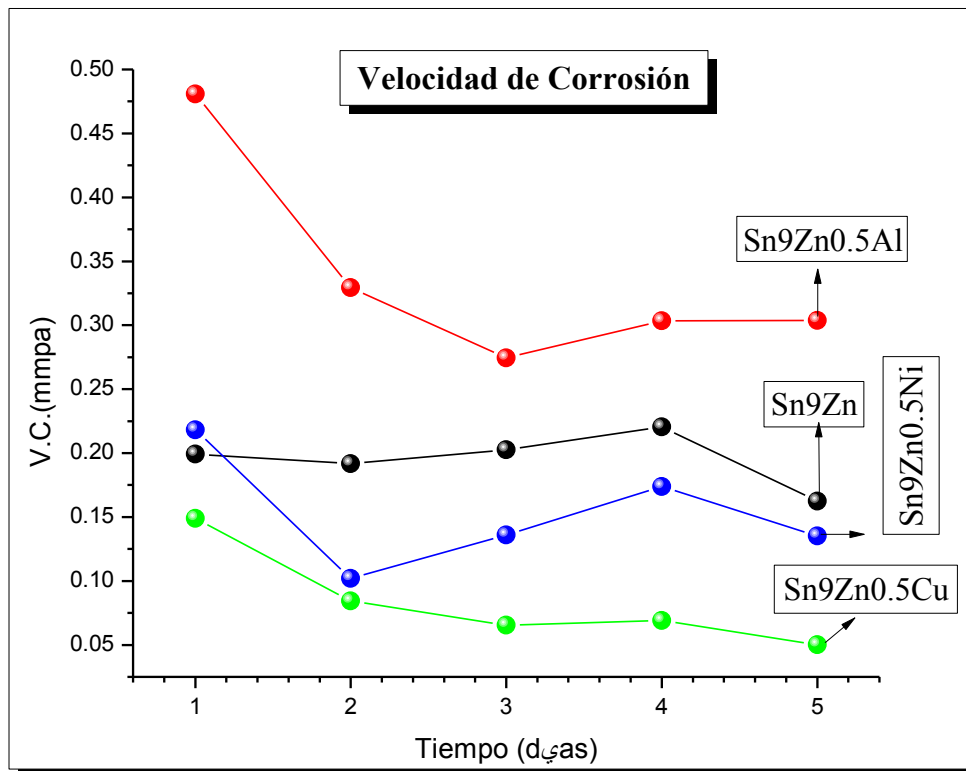


Fig. 6.14 Velocidad de Corrosión de las aleaciones Sn9Zn y Sn9Zn0.5X (X=Al, Cu, Ni).

La Fig. 6.14, muestra las velocidades de corrosión obtenidas a través de la R_p de los diagramas de Bode. La aleación Sn-9Zn-0.5Al muestra tener la mayor V.C. de los cuatro sistemas al inicio de la prueba y en los subsecuentes cuatro días la V.C. se estabiliza cercana a los 0.3 mmpa, lo cual parece indicar que la fase rica en aluminio Al_6Zn_3Sn ha formado una capa protectora estabilizando la V.C. esto tal vez generado por la capacidad protectora del óxido de aluminio Al_2O_3 como así lo indican los resultados mostrados por Masayuki Kitajima [17]

La aleación Sn-9Zn durante los primeros cuatro días mantuvo su velocidad de corrosión aproximadamente en 0.2 mmpa, el quinto día de la prueba exhibe un ligero decaimiento, sin embargo el comportamiento en general parece indicar una velocidad de corrosión constante en el consumo de la fase de Zn.

El caso de 0.5%Ni se muestra prácticamente sin cambios para la V.C. ya que sólo existe una ligera disminución a la presentada por la base Sn-9Zn, el intermetálico Ni_5Zn_{21} por su composición parece comportarse de manera similar a la fase rica en Zn esto debido a la cantidad de átomos de Zn por átomos de Ni, lo indica que el potencial de corrosión del compuesto intermetálico es similar al potencial de Zn, lo cual genera una diferencia de potencial similar al de la matriz $\beta - Sn$ contra la fase rica en Zn en la aleación eutéctica.

La aleación Sn-9Zn-0.5Cu tiene la menor V. C. de las aleaciones, ésta se ubica al inicio en 0.15 mmpa, pero posterior al segundo día disminuye en un orden de magnitud llegando al final de la prueba con una velocidad aproximada de 0.05 mmpa, lo cual indica que la diferencia de potencial entre intermetálico $CuZn_5$ y la matriz $\beta - Sn$ es menor que el entre Zn puro y $\beta - Sn$ presentes en la fase eutéctica, lo cual indica que la micropila formada entre $CuZn_5$ y la matriz $\beta - Sn$ es benéfica para la aleación.

7 Conclusiones

Conforme a los objetivos postulados al inicio de este estudio se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- Las fases identificadas por las diversas técnicas de caracterización microestructural, fueron CuZn_5 en la aleación **Sn-9Zn-0.5Cu**, $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ en **Sn9Zn0.5Ni** y una fase no determinada pero similar a la reportada por diversas investigaciones como $\text{Al}_6\text{Zn}_3\text{Sn}$. Estas fases intermetálicas modificaron la constitución microestructural de la composición base **Sn-9Zn**. La adición de estos compuestos intermetálicos modifica de manera clara la microestructura presente en la composición eutéctica Sn-Zn.
- El diagrama de equilibrio de **Sn-9Zn** muestra una temperatura de solidificación de **198.5 °C**, la temperatura de solidificación determinada en nuestro estudio fue de **199 °C** para la misma composición. El sistema **Sn-9Zn-0.5Al** mantiene su temperatura de solidificación muy cercana a la temperatura de la transformación eutéctica Sn-Zn (**198.5 °C**), lo cual confirma los resultados obtenidos por Kwang-Lung Lin et al. [18] donde se expone que la temperatura eutéctica del sistema ternario Sn-Zn-Al es similar a la temperatura eutéctica del sistema binario Sn-Zn. La formación de los compuestos intermetálicos CuZn_5 y $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ en sus respectivas aleaciones incrementaron ligeramente la temperatura de solidificación de la aleación base **Sn-9Zn** esto por el ligero corrimiento hipereutéctico de la temperatura de transformación por la disminución de Zn libre dentro de la matriz $\beta - \text{Sn}$, **200 °C** para **Sn-9Zn-0.5Cu** y **201 °C** para **Sn-9Zn-0.5Ni**.
- La EIS realizada a las aleaciones en una solución **3.5% de NaCl**, muestra sólo procesos Farádicos de transferencia de carga, los diagramas de Nyquist sólo exhiben una constante de tiempo para todos sistemas aunque para el caso de la aleación con 0.5% de Ni se muestra en cuarto y quinto día un ligero semicírculo a altas frecuencias tal vez producto de una ligera capa protectora sobre la superficie del material. Los compuestos intermetálicos encontrados en cada una de las aleaciones y sus potenciales de corrosión influyen de manera directa en la V.C de la matriz $\beta - \text{Sn}$ acelerando, estabilizando o disminuyendo ésta. La aleación **Sn-9Zn-0.5Cu** y el intermetálico CuZn_5 ayuda a la disminución de la V.C. del sistema eutéctico Sn-Zn, lo cual es benéfico para la aplicación de este material como soldadura libre de plomo.

8 Referencias

- [1] Liang Zhang, Song-bai Xue, Li-li Gao, et al, Development of Sn-Zn lead-free solders bearing alloying elements, *J Mater Sci: Mater Electron* (2010) 21: 1-15.
- [2] Jasbir Bath, *Lead-free soldering*, editorial Springer, ed. 2007.
- [3] Mustafa Kamal, El Said Gouda, Effect of zinc additions on structure and properties of Sn–Ag eutectic lead free solder alloy, *J Mater Sci: Mater Electron* (2008) 19:81–84.
- [4] ASM International Metals handbook, Alloy phase diagrams, Vol. 3, 1992.
- [5] C. Y. Liu and K. N. Tu, Morphology of wetting reactions of SnPb alloys on Cu as a function of alloy composition, *Journal of Materials Research*, October 1997.
- [6] J. W. Morris, H. J. Reynolds, “The Influence of Microstructure on the Failure of Eutectic Solders” in *Design and Reliability of Solders and Solder Interconnections*, Edited by References 67 R. K. Mahidhara, S.M.L. Sastry, P.K. Liaw, K.L. Murty, D.R. Frear, and W.L. Winterbottom, The Minerals, Metals & Materials Society, Gaithersburg, MD, 1997, 49–58.
- [7] Liu Johan, Salmela, et al. *Reliability of Microtechnology*, Ed. Springer, 2010.
- [8] W. J. Plumbridge, Tin pest issues in lead-free electronic solders, *Lead-Free Electronic Solders* 307–318.
- [9] W. G. Burgers and L. J. Groen, Mechanism and kinetics of the allotropic transformation of tin, 1957, Laboratory of Physical Chemistry, Technological University, Delft, Netherlands.
- [10] Katsuaki Suganuma, Kuen-Soo Kim, Sn–Zn low temperature solder, *J Mater Sci: Mater Electron* (2007) 18:121–127.
- [11] J Zhou, Y.S. Sun, F. Xue, Effect of Nd and La on surface tension and wettability of Sn-8Zn-Bi, *Trans. Nonferr. Met. Soc China* 15(5), 1161-1165 (2005)
- [12] H. Wang, S.B. Xue, W.X. Chen, J.X. Wang, Effect of Ag, Al, Ga addition on wettability of Sn-9Zn lead-free solder. *Trans. China Weld. Inst.* 28(8), 33–36 (2007).
- [13] H. Wang, S.B. Xue, Z.J. Han, J.X. Wang, Research status and prospect of Sn-Zn based lead free solders. *Weld. Join.* (2), 31–35 (2007).

- [14] J. Glazer, Microstructure and mechanical properties of Pb-free solder alloys for low-coat electronic assembly: A review. *J. Elec. Materi.* 23 (8), 693–700 (1994).
- [15] 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
- [16] Sung K. Kang, Bi–Sn, Sn–Sb, Sn–Cu, Sn–Zn, and Sn–In Solder-Based Systems and Their Properties, handbook of lead-free solder and technology for microelectronic assemblies.
- [17] Masayuki Kitajima, Tadaaki Shono, Reliability study of new SnZnAl lead free solders used in CSP packages, *Microelectronics Reliability* 45 (2005) 1208–1214.
- [18] Kwang-Lung Lin, Tzy-Pin Liu, The electrochemical corrosion behaviour of Pb-free Al-Zn-Sn solders in NaCl solution.
- [19] S.K. Das, A. Sharif, Y.C. Chan, N.B.Wong, W.K.C. Yung, Influence of small amount of Al and Cu on the microstructure, microhardness and tensile properties of Sn–9Zn binary eutectic solder alloy, *Journal of Alloys and Compounds* 481 (2009) 167–172.
- [20] Chin-yi Chou, Sinn-wen Chen, Phase equilibria of the Sn–Zn–Cu ternary system, *acta Materialia* 54 (2006) 2393–2400.
- [21] Jae-Ean Lee, Keun-Soo Kim, Masahiro Inoue, Junxiang Jiang, Katsuaki Suganuma, Effects of Ag and Cu addition on microstructural properties and oxidation resistance of Sn–Zn eutectic alloy, *Journal of Alloys and Compounds* 454 (2008) 310–320.
- [22] Paul T. Vianco, *The Metallurgical Aspects, Properties, and Applications of Solders from the Lead Tin System*, Sandia National Laboratories, Albuquerque, New Mexico, U.S.A.
- [23] V.D. Gandova, P. Broz, J. Buršik, G.P. Vassilev, Thermochemical and phase diagram studies of the Sn–Zn–Ni system, *Thermochimica Acta* 524 (2011) 47–55.
- [24] E. McCafferty, *Introduction to Corrosion Science*, Ed. Springerlink 2010.
- [25] John O'M. Bockris, Amulya K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry 2B: Electrodics in Chemistry*, Plenum Publishing Corporation.

- [26] Juan Genescá Llongueras, Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión, Facultad de Química UNAM.
- [27] Jae-Ean Lee,*, Keun-Soo Kim, Masahiro Inoue, Junxiang Jiang, Katsuaki Suganuma, Effects of Ag and Cu addition on microstructural properties and oxidation resistance of Sn–Zn eutectic alloy, *Journal of Alloys and Compounds* 454 (2008) 310–320.
- [28] Sinn-Wen Chen, Chao-Hong Wang, Shih-Kang Lin, Chen-Nan Chiu, Phase diagrams of Pb-free solders and their related materials systems, *Lead-Free Electronic Solders* 19–37
- [29] V.D. Gandova, P. Broz, J. Buršik, G.P. Vassilev, Thermochemical and phase diagram studies of the Sn–Zn–Ni system, *Thermochimica Acta* 524 (2011) 47– 55.
- [30] S.K. Das, A. Sharif, Y.C. Chan, N.B.Wong, W.K.C. Yung, Influence of small amount of Al and Cu on the microstructure, microhardness and tensile properties of Sn–9Zn binary eutectic solder alloy, *Journal of Alloys and Compounds* 481 (2009) 167–172.
- [31] R. E. Smallman, A. H.W. Ngan, *Physical Metallurgy and Advanced Materials* Seventh edition, B. H. Elsevier