



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y
APLICADAS

**ESTUDIOS DE OXIDACIÓN Y CRECIMIENTO
INTERMETÁLICO EN MATERIALES
Y COMPONENTES ELECTRÓNICOS**

TESIS PROFESIONAL
PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
CON OPCIÓN TERMINAL EN TECNOLOGÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
JOSÉ MARÍA SERVÍN OLIVARES

ASESOR: **DRA. ELSA CARMINA MENCHACA CAMPOS**
COASESOR: **DR. JORGE URUCHURTU CHAVARÍN**

CUERNAVACA MOR.

DICIEMBRE 2019

RESUMEN

En esta tesis se presentan dos tópicos recurrentes en los ensamblajes electrónicos. El primero, intermetálicos, específicamente el intermetálico estaño-cobre (Sn-Cu). Su impacto en la confiabilidad es bien conocido en la industria electrónica debido a que, si crece demasiado, las uniones electrónicas se fragilizan y se puede separar o romper. En nuestro caso, nos interesa conocer su crecimiento con diferentes condiciones de temperatura, debido a que el crecimiento de este en tablillas electrónicas hace que el cobre se difunda hacia la superficie de las tablillas, cambiando las condiciones de soldado por la presencia de óxidos de cobre.

El segundo tópico abordado en esta tesis es el estudio del crecimiento de óxidos en materiales de los ensamblajes electrónicos, específicamente, cobre, estaño, y níquel. Se quiere entender el crecimiento de sus óxidos con la presencia de ciertos elementos, azufre (S^{-2}) y cloro (Cl^{-1}) que se encuentran en muchos rechazos de manufactura por su falta de formación de la unión.

Los resultados permitieron el modelado del crecimiento intermetálico con diferentes modelos y predicción de propiedades. Además de tener nuevos métodos para medir su crecimiento que incluyen la combinación de fluorescencia de rayos X y decapado electroquímico, y difracción de rayos X.

En el caso de la oxidación, se encuentra que la presencia de los iones azufre y cloro aceleran la oxidación de los materiales en condiciones de humedad. Esta oxidación realmente afecta la soldabilidad de la soldadura creando uniones abiertas. Con esta información se diseñó y construyó un equipo de oxidación de componentes electrónicos para estudiar su manufacturabilidad.

ABSTRACT

In this thesis, two recurring topics in electronic assemblies are presented. The first is intermetallic compounds, specifically the tin-copper intermetallic (Sn-Cu). Their impact on reliability is well known in the electronics industry because, if it grows too much, electronic joints become fragile and can be separated or broken. In our case, we are interested into knowing its growth with different temperature conditions, because the growth of this in electronic boards causes copper to diffuse towards the surface of the tablets, changing the conditions of sodlring by the presence of copper oxides.

The second topic addressed is the study of the growth of oxides in electronic assembly materials, specifically, copper, tin, and nickel. It is intended to understand the growth of their oxides with the presence of certain elements, sulfur (S-2) and chlorine (Cl-1) that are found in many manufacturing rejects due to the lack of electronic joint formation.

The results allowed the modeling of intermetallic growth with different models and prediction of properties. In addition we have new methods to measure their growth that include the combination of X-ray fluorescence and electrochemical etching, and X-ray diffraction.

In the case of oxidation, it is found that the presence of sulfur and chlorine ions accelerate the oxidation of the materials in humid conditions. This oxidation really affects the sodlability creating open joints. With this information, an electronic component oxidation equipment was designed and built to study its impact on manufacturability.

AGRADECIMIENTOS

A CONTINENTAL Cuautla que apoyo el proyecto de doctorado de materiales con la UAEM, especialmente a Francisco Anzures, e Iván Osorio quienes no dudaron de su importancia; adicionalmente a Pedro Juárez que me apoyo incondicionalmente para estudiar en el programa.

A la Dra. Carmina, que logro que el programa se hiciera realidad, el primero en su tipo, un logro no fácil.

A mis becarios que incansablemente apoyaron el proyecto con sus pruebas y estudios, Adrián Balbuena, Zoraida Martinez, Mariam Alcántara, Ricardo Valdivia, Arturo Calderón, y Leonardo Rodriguez, y en especial a Ruben Basurto que sin su impulso final no se hubiera terminado la tesis.

A mis asesores, el Dr Uruchurtu, la Dra. Miriam y la Dra. Estela por su valioso apoyo continuo.

A Verónica Salazar que se mantuvo apoyando con mis hijos para que pudiera terminar la tesis.

Muy especialmente a Ilse Cortez por su apoyo incondicional en mis actividades.

DEDICATORIAS

A mi nenita, Verónica Yahani, que me mantiene inspirado en seguir adelante.

¡A mi gran hijo, Martín José María! Que siempre anda buscando cosas nuevas.

A mi madre que siempre me acuerdo de su apoyo que me dió.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL.....	I
ÍNDICE DE FIGURAS.....	V
ÍNDICE DE TABLAS.....	XIV
I. JUSTIFICACIÓN.....	1
I.1. Consideraciones sobre la terminología.....	1
I.2. Continental Cuautla.....	3
I.3. Visión de Continental Cuautla.....	4
I.4. Misión de Continental Cuautla.....	4
I.5. Política de calidad de Continental.....	5
I.6. Antecedentes de incidencias de calidad en Continental.....	8
I.7. Objetivos de esta tesis.....	12
I.7.1. Objetivo general.....	12
I.7.2. Objetivos específicos.....	12
II. ANTECEDENTES.....	13
II.1. Oxidación.....	13
II.1.1. Introducción.....	13
II.1.2. Energía y velocidad de oxidación.....	15
II.1.3. Oxidación en la electrónica.....	20
II.1.4. Estaño y sus óxidos.....	22
II.1.5. Cobre y sus óxidos.....	26
II.1.6. Níquel y sus óxidos.....	30
II.2. Intermetálicos.....	35
II.2.1. Introducción.....	35
II.2.2. Definición de mojado o <i>wetting</i> en términos de soldadura.....	37
II.2.3. Definición y nomenclatura de compuestos intermetálicos.....	39
II.2.4. Compuestos intermetálicos en la industria electrónica.....	44
II.2.5. Intermetálicos del sistema Sn-Cu.....	47
II.2.6. Intermetálicos del sistema Sn-Ag.....	50

II.2.7.	Intermetálicos del sistema Sn-Ni.....	51
II.2.8.	Efectos de los compuestos intermetálicos en la industria electrónica.....	52
II.2.9.	Ley de Fick de difusión en sólidos y sus ecuaciones empíricas.....	54
II.3.	Técnicas para la caracterización de óxidos y compuestos intermetálicos.....	65
II.3.1.	Cámara de niebla para la oxidación de componentes, uso de la niebla para el estudio de corrosión.....	65
II.3.2.	Curvas potencioestáticas para la medición de óxidos.....	71
II.3.3.	Perfilado profundo usando ToF SIMS.....	82
II.3.4.	Difracción de rayos X y cristalografía.....	93
II.3.5.	Fluorescencia de rayos X y decapado electroquímico.....	111
II.3.6.	Fenómeno Auger y perfilado profundo Auger.....	121
III.	EXPERIMENTACIÓN.....	126
III.1.	Determinación de óxidos y sus efectos en el proceso SMT.....	126
III.1.1.	Determinación de óxidos de Sn, Cu, Ni e Imm Tin usados en el proceso de montaje superficial mediante SEM y polarización electroquímica.....	126
III.1.2.	Construcción de un equipo basado en la cámara de niebla para el estudio de corrosión.....	128
III.1.3.	Estudio del efecto de la oxidación de componentes electrónicos usando equipo de niebla y perfilado profundo ToF SIMS.....	129
III.2.	Determinación de compuestos intermetálicos (IMCs).....	133
III.2.1.	Crecimiento del IMC en el proceso HASL - Correlación con fórmulas empíricas-.....	133
III.2.2.	Determinación de IMCs usando XRD-CSM-XRF.....	139
III.2.3.	Experimento usando un análisis del perfilado profundo Auger.....	145
IV.	RESULTADOS.....	148
IV.1.	Resultados de la construcción de un equipo basado en la cámara de niebla para el estudio de corrosión.....	148

IV.2.	Resultados de la determinación de Sn, Cu, Ni e ImmTin mediante SEM y polarización electroquímica.....	151
IV.2.1.	Polarización electroquímica	151
IV.2.2.	Análisis morfológico y de composición por SEM-EDX	158
IV.3.	Resultados del ensayo de oxidación de componentes electrónicos.....	169
IV.3.1.	Experimento uno, solución al 10% p/p de NaCl	169
IV.3.2.	Experimento dos, solución al 0.10% de NaCl	172
IV.3.3.	Experimento tres, concentración de NaCl y tiempo variables	176
IV.3.4.	Análisis SEM/EDX.....	178
IV.4.	Resultados del perfilado profundo ToF SIMS	185
IV.5.	Resultados del crecimiento del IMC en el proceso HASL - Correlación con fórmulas empíricas-.....	193
IV.6.	Resultados de la determinación del compuesto intermetálico usando XRD-CSM-XRF	200
IV.6.1.	Identificación de compuestos en difractogramas XRD	200
IV.6.2.	Condiciones a temperatura constante.....	201
IV.6.3.	Condiciones a temperatura variable.....	228
IV.6.4.	Espesor de IMC a través de XRF Y CSM	233
IV.6.5.	Correlación del IMC con los datos obtenidos en XRD.....	239
IV.7.	Resultados del perfilado profundo Auger.....	246
V.	DISCUSIONES	251
V.1.	Determinación de óxidos de Sn, Cu, Ni e imm Tin.	251
V.2.	Determinación de óxidos y sus efectos en el proceso SMT.....	255
V.3.	Crecimiento del IMC en el proceso HASL -Correlación con fórmulas empíricas-.....	257
V.4.	Determinación de compuestos intermetálicos (IMCs).....	258
V.5.	Determinación de IMCs usando XRD-CSM-XRF.....	259
V.6.	Perfilado profundo ToF SIMS	261

V.7.	Análisis de perfilado profundo Auger de PCBs tratados térmicamente	262
VI.	CONCLUSIONES.....	263
VII.	REFERENCIAS.....	265
VIII.	ANEXOS	286
Anexo A.	Imagen del proceso SMT con las dos áreas de estudio remarcadas.....	286
Anexo B.	Análisis matemático del efecto Auger.....	287
Anexo C.	Desarrollo de fórmulas para la descripción del crecimiento de IMCs.....	302
	Consideraciones iniciales	302
	Momento cero	304
	Primer momento:	304
	Segundo momento:.....	304
	Tercer y cuarto momento:.....	305
	Caso 1. La segunda ley de Fick.....	309
	Ecuación Kernel de la ecuación de difusión de la Ley de Fick.	318
	Caso 2: Distribución con $\mu \neq 0$; ejemplo de uso.....	320

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I.2.1. Unidades de negocio de la Corporación Continental.....	4
Figura I.5.1. Balanced scorecard de la planta EBS.....	6
Figura II.1.1. Representación gráfica de una reacción óxido-reducción.	15
Figura II.1.2. Energía de oxidación de algunos materiales (Michael <i>et al</i> , 2008).....	16
Figura II.1.3. Medición de las velocidades de oxidación (Michael <i>et al</i> , 2008).....	18
Figura II.1.4. Velocidad de oxidación vs temperatura según la ley de Arrhenius (Michael <i>et al</i> , 2008).	20
Figura II.1.5. Características del estaño (Encyclopedia Britannica, 2018).	23
Figura II.1.6. Tipos de monóxido de estaño (Giefers, 2007).	24
Figura II.1.7. Dióxido de estaño (Giefers, 2007).	25
Figura II.1.8 Sesquióxido de estaño (Giefers, 2007).	26
Figura II.1.9. Características del cobre (Encyclopedia Britannica, 2018).	26
Figura II.1.10. Cobre en estado basal (Zander, 2009).	27
Figura II.1.11. Óxido de cobre I (Cu_2O).....	28
Figura II.1.12. Estructura cristalina del Cu_2O (Miller, 2007).	29
Figura II.1.13. Óxido de cobre II (CuO) (Walker, 2011).	30
Figura II.1.14. Características del níquel (E. Britannica. 2017).	31
Figura II.1.15. Pieza de níquel.	31
Figura II.1.16. Bunsenita (Witzke, 2018).	32
Figura II.2.1. Diagrama de fases de estaño-plomo (NIST I, 2017).	36
Figura II.2.2. Wetting, soldadura de estaño sobre níquel.....	38
Figura II.2.3. Solder balling, soldadura de estaño sobre níquel.	38
Figura II.2.4. Microsección soldadura Sn-Pb sobre cobre (Cu) donde se aprecia el intermetálico.	39
Figura II.2.5. Diagrama de fases del sistema Sn-Cu (Lee <i>et al.</i> , 2015).	46

Figura II.2.6. Estructura de los intermetálicos η y η' de Cu_6Sn_5 (Zeng <i>et al.</i> , 2010).....	47
Figura II.2.7. Diagrama de fases Sn-Cu (Mu <i>et al.</i> , 2016).....	48
Figura II.2.8. Estructura del IMC Cu_3Sn	50
Figura II.2.9. Estructura del IMC Ag_3Sn	51
Figura II.2.10. Celda unitaria del IMC Ni_3Sn_4 (Cheng <i>et al.</i> , 2014).....	52
Figura II.2.11. Fractura en las capas del IMC Cu_3Sn y Cu_6Sn_5 (Braunovic, 2003).....	53
Figura II.2.12. Efecto Kirkendall (Zhang <i>et al.</i> , 2013).....	54
Figura II.2.13. Volumen de control para el balance de materia.....	58
Figura II.3.1. Esquema de una cámara de niebla (Blakeley, 2016).....	67
Figura II.3.2. Ejemplo de las condiciones para la formación de niebla.	68
Figura II.3.3. Diagrama de fases del agua.....	70
Figura II.3.4. Esquema de la formación de niebla durante la ebullición.....	71
Figura II.3.5 a) polarización anódica, b) polarización catódica (Rodríguez, 1998).....	74
Figura II.3.6. Curvas de Tafel, reacciones anódica y catódica (Rodríguez, 1998).....	76
Figura II.3.7. Formas que puede adoptar la curva de polarización anódica (Alvarado, 2006).....	77
Figura II.3.8. Formas en las curvas que puede adoptar la polarización catódica.....	79
Figura II.3.9. Diagrama de Evans.....	80
Figura II.3.10. Mecanismo de operación de la técnica ToF SIMS.....	83
Figura II.3.11. Perfilado profundo usando ToF SIMS.....	84
Figura II.3.12. Estados de agregación de la materia según su entalpía.....	94
Figura II.3.13. Base y Red, ejemplos.....	96
Figura II.3.14. . Estructura cristalina, sus partes.....	96
Figura II.3.15. Las 14 redes de Bravais (Askeland & Phulé, 2004).....	97

Figura II.3.16. Coordenadas de puntos seleccionados en una celda unitaria cúbica.	100
Figura II.3.17 Índice de Miller [1 0 0].	101
Figura II.3.18. Ejemplos de planos en un cristal cúbico.....	103
Figura II.3.19. Interacción constructiva de los rayos X. Ley de Bragg.	107
Figura II.3.20. Deducción de la Ley de Bragg.....	107
Figura II.3.21. Espectros característicos de rayos X del Mo y Cu (Döbelin, 2013).	109
Figura II.3.22. Esquema de un difractor.	110
Figura II.3.23 Esquemática de la expulsión de XRF.....	112
Figura II.3.24 Espectro de dispersión de longitudes de onda del XRF (Kuiper, 2006).	114
Figura II.3.25. Espectros XRF de recubrimiento de Sn antes y después de tratamiento térmico.....	115
Figura II.3.26 Representación del análisis bajo el método de XRF.....	116
Figura II.3.27. Celda de decapado electroquímico.....	118
Figura II.3.28. Curva coulombimétrica con corriente I constante.	119
Figura II.3.29 Fluorescencia de Rayos X.....	122
Figura II.3.30 Proceso de decaimiento no radiactivo (Proceso AUGER).	124
Figura II.3.31. Proceso de perfilado profundo de Auger.	125
Figura III.1.1. Unión de soldadura. A la izquierda Head in Pillow (HiP) y a la derecha unión correcta.	130
Figura III.1.2. Esferas seleccionadas para el análisis de EDS y ToF SIMS.	132
Figura III.2.1. Esquema del proceso de HASL.....	134
Figura III.2.2. Capas de intermetálicos Cu ₆ Sn ₅ y Cu ₃ Sn que crecen entre el HASL y la capa de cobre de los pads.....	135
Figura III.2.3. Páneles utilizados para el análisis del IMC.....	137
Figura III.2.4. Pad del MCU.	137
Figura III.2.5. Perfil de reflujo para conjunto 2.	141
Figura III.2.6. Funcionamiento del análisis XRF en muestras Imm Tin.	143

Figura III.2.7 Esquema del proceso de sputtering.....	146
Figura III.2.8 Temperaturas contra tiempo utilizadas en los PCBs.	147
Figura IV.1.1. Prototipo de cámara de niebla.....	148
Figura IV.1.2. Diagrama eléctrico del prototipo de cámara de niebla.....	149
Figura IV.1.3. Diagrama de conexiones del controlador Arduino.....	150
Figura IV.1.4. Diagrama eléctrico del sistema de bombeo.....	150
Figura IV.2.1. Curva de polarización: PCB en DIW.....	152
Figura IV.2.2. Muestras sumergidas en NaCl09.	153
Figura IV.2.3. Muestras sumergidas en NaCl50.	154
Figura IV.2.4. Muestras sumergidas en H ₂ SO ₄ 37.....	155
Figura IV.2.5. Muestras sumergidas en H ₂ SO ₄ 75.....	156
Figura IV.2.6. Muestras sumergidas en la solución H ₂ SO ₄ -NaCl.....	157
Figura IV.2.7 Superficie de estaño después de los tratamientos.	159
Figura IV.2.8. Análisis SEM/EDX de estaño en NaCl – H ₂ SO ₄	160
Figura IV.2.9. Análisis SEM/EDX de estaño en H ₂ SO ₄ 37.	161
Figura IV.2.10. Superficie de Cu después de los tratamientos.	162
Figura IV.2.11. Análisis SEM/EDX de cobre en H ₂ SO ₄ 37.....	163
Figura IV.2.12. Análisis SEM/EDX de cobre en NaCl - H ₂ SO ₄	164
Figura IV.2.13. Superficie de Ni después de los tratamientos.	165
Figura IV.2.14. Análisis SEM/EDX de níquel en H ₂ SO ₄ 37	166
Figura IV.2.15. Análisis SEM/EDX de níquel en NaCl - H ₂ SO ₄	167
Figura IV.2.16. Superficie de Imm Tin después de los tratamientos.....	168
Figura IV.3.1. Análisis de significancia para las muestras oxidadas con solución de NaCl al 10%.....	170
Figura IV.3.2. Gráfico No. De HiP vs Tiempo de exposición.....	170
Figura IV.3.3. HiP en función del tiempo, experimento uno.....	171
Figura IV.3.4. Microscopía SEM de muestras expuestas 16h al 10% de NaCl.....	172
Figura IV.3.5. Análisis EDX de muestras expuestas 16h al 10% de NaCl.....	172
Figura IV.3.6. Análisis residual de los resultados del experimento dos.	173

Figura IV.3.7. Análisis de efectos principales y gráfica de interacción.....	174
Figura IV.3.8. Gráfico de cajas.....	174
Figura IV.3.9. Análisis SEM/EDX, muestra a 16h en agua desionizada.	175
Figura IV.3.10. Análisis SEM/EDX, muestra a 16h en 0.1% de NaCl.	175
Figura IV.3.11. Análisis residual de los resultados del experimento tres.	177
Figura IV.3.12. Gráfica de efectos principales y de interacción para el experimento tres.....	177
Figura IV.3.13. Gráfico de área de HiP en el experimento tres.....	178
Figura IV.3.14. Micrografía SEM de la muestra uno expuesta 16h en agua desionizada	179
Figura IV.3.15. Análisis EDX de la muestra uno expuesta 16h en agua desionizada, puntos uno, dos y tres	179
Figura IV.3.16. Micrografía SEM de la muestra dos expuesta 16h en agua desionizada	180
Figura IV.3.17. Micrografía SEM de una muestra expuesta 16h con solución 0.1% p/p NaCl	180
Figura IV.3.18. Análisis EDX de la muestra expuesta 16h con solución 0.1% p/p NaCl.....	181
Figura IV.3.19. Micrografía SEM y análisis EDX de muestras expuestas a 4h de oxidación con solución 1.0% p/p NaCl.....	182
Figura IV.3.20. Micrografía SEM y análisis EDX de muestras expuestas a 16h de oxidación con en solución 1.0% p/p NaCl.....	182
Figura IV.3.21. Micrografía de muestra expuesta a niebla durante 16h con solución 5.0% p/p NaCl.	183
Figura IV.3.22. Análisis EDX de los puntos mostrados en la Figura IV.2.21...	184
Figura IV.3.23. Micrografía de muestra expuesta por 16 h con una solución 10.0% p/p NaCl.	185
Figura IV.4.1. Espectro EDX de muestra tratada	186
Figura IV.4.2. Espectro EDS de muestra limpia.....	187
Figura IV.4.3. Perfilado profundo muestra tratada, esfera 1.	188

Figura IV.4.4. Perfilado profundo muestra tratada, esfera 2.	188
Figura IV.4.5. Perfilado profundo muestra limpia, esfera 1.	189
Figura IV.4.6. Perfilado profundo muestra limpia, esfera 2.	190
Figura IV.4.7. Perfilado para SnO ⁺ para la esfera 1, muestra tratada.	191
Figura IV.4.8. Perfilado para SnO ⁺ para la esfera 2, muestra tratada.	191
Figura IV.4.9. Perfilado para SnO ⁺ para la esfera 1, muestra limpia.	192
Figura IV.4.10. Perfilado para SnO ⁺ para la esfera 2, muestra limpia.	192
Figura IV.5.1. Micrografía del IMC de la muestra 1 sin tratamiento.	193
Figura IV.5.2. Micrografía del IMC de la muestra 2 sin tratamiento.	193
Figura IV.5.3. Medición del IMC, muestra 3 a 24h.	194
Figura IV.5.4. Composición elemental del IMC mediante EDX de la muestra 3.	194
Figura IV.5.5. Medición del IMC muestra 5 tratadas durante 36h.	195
Figura IV.5.6. Composición elemental del IMC de la muestra 5.	195
Figura IV.5.7. Medición del IMC de la muestra a 60 h de tratamiento, muestra 7.	196
Figura IV.5.8. SEM de la composición elemental del IMC de la muestra a 60 h, muestra 7.	196
Figura IV.5.9. Medición del IMC de muestras tratadas 72 horas, muestra 10.	197
Figura IV.5.10. SEM/EDX del IMC en muestra a 72 horas, muestra 10.	197
Figura IV.5.11. Crecimiento del IMC en el tiempo.	198
Figura IV.5.12. Gráfica de correlación de las formas de Kang y Atotech (Kang usó $A_0 = 0.0019$, $Q_a = 30.9$, $p = 0.385$, $h_0 = 0.1$).	199
Figura IV.6.1. Comportamiento SnO en la corrida 1.	202
Figura IV.6.2. Comportamiento del SnO en la corrida 2.	202
Figura IV.6.3. Comportamiento del Cu ₆ Sn ₅ en la primera corrida.	203
Figura IV.6.4. Comportamiento del Cu ₆ Sn ₅ en la segunda corrida.	204
Figura IV.6.5. Comportamiento del IMC Cu ₃ Sn en la segunda corrida.	204
Figura IV.6.6. Comportamiento del plano 200 del Sn en la corrida uno.	205

Figura IV.6.7. Comportamiento del plano Sn (200) en la corrida dos.	206
Figura IV.6.8. Comportamiento del plano 101 del Sn en la corrida uno.....	206
Figura IV.6.9. Comportamiento del plano 101 del Sn en la corrida dos.....	207
Figura IV.6.10. Comportamiento del plano Ag (111) en la corrida uno.	208
Figura IV.6.11. Comportamiento del plano Ag (111) en la corrida 2.	209
Figura IV.6.12. Comportamiento del IMC Ag ₃ Sn en la corrida uno.....	209
Figura IV.6.13. Comportamiento del IMC Ag ₃ Sn en la corrida dos.....	209
Figura IV.6.14. SnO en la corrida uno.....	210
Figura IV.6.15. SnO en la corrida dos.....	211
Figura IV.6.16. Comportamiento del Cu ₆ Sn ₅ en la corrida 1.	212
Figura IV.6.17. Comportamiento del Cu ₆ Sn ₅ en la corrida 2.	212
Figura IV.6.18. Crecimiento del IMC Cu ₃ Sn en la corrida uno.	213
Figura IV.6.19. Intermetálico Cu ₃ Sn en la corrida dos.	213
Figura IV.6.20. Comportamiento del Sn (200) en muestras de la corrida 1 ...	214
Figura IV.6.21. Comportamiento del Sn (200) en muestras de la corrida 2. ...	215
Figura IV.6.22. Comportamiento del Sn (101) en la corrida 1.....	215
Figura IV.6.23. Comportamiento del Sn (101) en la corrida 2.....	216
Figura IV.6.24. Comportamiento del Ag ₃ Sn en la corrida 1.....	217
Figura IV.6.25. Comportamiento del Ag ₃ Sn en la corrida 2.....	217
Figura IV.6.26. Comportamiento del plano Ag (111) en la corrida 1.	218
Figura IV.6.27. Comportamiento del plano Ag (111) en la corrida 2.	218
Figura IV.6.28. Comportamiento de la señal de SnO a 150°, corrida 1.	219
Figura IV.6.29. Comportamiento de la señal SnO a 150° en la corrida 2.....	220
Figura IV.6.30. Señal de IMC Cu ₆ Sn ₅ a 150°C en la corrida uno.....	221
Figura IV.6.31. Señal de IMC Cu ₆ Sn ₅ a 150°C en la corrida dos.....	221
Figura IV.6.32. Señal de IMC Cu ₃ Sn a 150°C en la corrida uno.....	222
Figura IV.6.33. Señal de IMC Cu ₃ Sn a 150°C en la corrida dos.....	222
Figura IV.6.34. Comportamiento del Sn (200) en muestras de la corrida 1. ...	223
Figura IV.6.35. Comportamiento del Sn (200) en muestras de la corrida 2. ...	224
Figura IV.6.36. Comportamiento del Sn (101) en muestras de la corrida 3. ...	224

Figura IV.6.37. Comportamiento del Sn (101) en muestras de la corrida 2. ...	225
Figura IV.6.38. Comportamiento IMC Ag ₃ Sn en la corrida 1.....	226
Figura IV.6.39. Comportamiento del IMC Ag ₃ Sn en la corrida 2.....	226
Figura IV.6.40. Comportamiento del plano Ag (111) en la corrida 1.....	227
Figura IV.6.41. Comportamiento del plano Ag (111) en la corrida 2.....	227
Figura IV.6.42. Señales de SnO contra el número de reflujos.....	228
Figura IV.6.43. Señales de IMC Cu ₆ Sn ₅ contra el número de reflujos.....	229
Figura IV.6.44. Señales de IMC Cu ₃ Sn contra el número de reflujos.....	229
Figura IV.6.45. Señales de Sn (200) contra el número de reflujos.....	230
Figura IV.6.46. Señales de Sn (101) contra el número de reflujos.....	231
Figura IV.6.47. Señales de Ag ₃ Sn con respecto al número de reflujos.....	232
Figura IV.6.48. Señales de Ag (111) con respecto al número de reflujos.....	232
Figura IV.6.49. Espesor de IMC contra tiempo en muestras a 80°C.....	234
Figura IV.6.50. Espesor de IMC contra tiempo en muestras a 120°C.....	234
Figura IV.6.51. Espesor de IMC contra tiempo en muestras a 150°C.....	235
Figura IV.6.52. Predicción del IMC con la ecuación de la IPC 4554.....	236
Figura IV.6.53. Ajuste del IMC modificando Do y Q.....	237
Figura IV.6.54. Cálculo de los parámetros con n≠0.5.....	238
Figura IV.6.55. Relación intensidad vs espesor del IMC muestras a 80°C.....	240
Figura IV.6.56. Relación intensidad vs espesor del IMC muestras a 120°C...	240
Figura IV.6.57. Relación intensidad vs espesor del IMC muestras a 150°C...	240
Figura IV.6.58. Relación intensidad vs espesor del IMC muestras a temperatura variable.....	242
Figura IV.6.59. Micrografías SEM muestra sin tratamiento a 4 KX.....	243
Figura IV.6.60. Micrografías SEM muestra a 150°C a 3 KX.....	244
Figura IV.6.61. Micrografías SEM muestra a temperatura variable a 4 KX.....	245
Figura IV.7.1 Análisis de perfilado profundo de un PCB virgen.....	246
Figura IV.7.2. Perfilado profundo Auger para muestra a 150°C por 4h.....	247
Figura IV.7.3 Perfilado profundo Auger para un PCB refluído a 245°C.....	248

Figura IV.7.4 Análisis de perfilado profundo de Auger para un PCB calentado al 150°C por 4 horas y refluído a 245°C dos veces.	249
Figura B.0.1. Simulación uno.	288
Figura B.0.2. Simulación dos.	288
Figura B.0.3. Simulación tres.	289
Figura B.0.4. Simulación cuatro.	290
Figura B.0.5. Simulación cinco.	290
Figura B.0.6. Simulación seis.	291
Figura B.0.7. Simulación siete.	292
Figura B.0.8. Simulación ocho.	292
Figura B.0.9. Simulación nueve.	293
Figura B.0.10. Simulación diez.	294
Figura B.0.11. Simulación once.	295
Figura B.0.12. Simulación doce.	295
Figura B.0.13. Simulación trece.	296
Figura B.0.14. Simulación catorce.	297
Figura B.0.15. Simulación quince.	298
Figura B.0.16. Simulación dieciséis.	299
Figura B.0.177. Forma en los factores de la ecuación influyen en el resultado de la difusión.	299
Figura B.0.18. Simulación diecisiete.	300
Figura C.0.1. Dos planos son definidos con un incremento infinitesimal dx ...	302
Figura C.0.2. Distribuciones beta con oblicuidad negativa y positiva.	308
Figura C.0.3. Distribuciones con planicidad 0 y mayor a 0.	308
Figura C.0.4. Características de flujo lineal de una fuente M instantáneamente liberada en un medio semi-infinito.	310

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I.5.1. Objetivos internos de calidad de C&S.....	7
Tabla II.1.1. Tiempo de oxidación al aire (Michael <i>et al</i> , 2008).....	17
Tabla II.2.1. Diferentes formulaciones de aleaciones libres de plomo	45
Tabla II.2.2. Parámetros de estructuras del IMC Cu ₆ Sn ₅	49
Tabla II.3.1. Resumen de las resoluciones para SIMS	92
Tabla II.3.2. Estado de la materia, propiedades, y orden de arreglo.....	94
Tabla II.3.3. Características principales de la celda unitaria	98
Tabla II.3.4. Características de celdas unitarias más importantes.....	99
Tabla II.3.5. Familia de direcciones <110>	102
Tabla II.3.6. Familia de planos {1 1 0}.....	105
Tabla II.3.7. Datos cristalográficos de los IMCs	106
Tabla III.1.1. Soluciones usadas para las pruebas de polarización	127
Tabla III.2.1. DOE para la prueba de envejecimiento.	136
Tabla III.2.2. Conjunto uno a temperatura constante.....	140
Tabla III.2.3. Experimento a temperatura variable, conjunto 2.....	141
Tabla III.2.4. Parámetros de la técnica XRD.....	142
Tabla III.2.6. Condiciones para el perfilado Auger.	146
Tabla IV.1.1. Resultados de i_{corr} y velocidad de corrosión.	158
Tabla IV.3.1. Resumen del análisis EDS.	186
Tabla IV.6.1. Señales detectadas en los difractogramas de las muestras.....	201
Tabla IV.5.2. Resultados del n vs temperatura	239
Tabla C.0.1. Resumen de Momentos Centrales y Estandarizados.....	306
Tabla C.0.2. Momentos de una distribución normal.....	311
Tabla C.0.3. Los momentos de la Ecuación C.50.....	319

I. JUSTIFICACIÓN

I.1. Consideraciones sobre la terminología

En esta tesis se presentan estudios desarrollados en la industria electrónica la cual es dominada por tecnologías desarrolladas fuera de países de habla hispana, usando principalmente el habla inglesa para su comunicación; por ejemplo, la palabra designada para el tipo de soldadura usada en la industria electrónica es “*solder*” y sus procesos “*soldering*” y se diferencia de las palabras inglesas “*weld*” o “*welding*”. Las primeras son para designar las uniones metálicas formadas a temperaturas menores a los 450°C de acuerdo con la Sociedad Americana de Soldado (American Welding Society) (Stephen Marz, 2015), y las segundas para temperaturas mayores de los 800°C. Para completar el rango de temperatura, las palabras designadas para temperaturas entre 450 y 800°C se usan las palabras en inglés “*braze*” o “*brazing*” (Oanh Nguyen, 2017). En cambio, en español se ha asignado únicamente la palabra soldado para las tres operaciones (Soldadura blanda, soldadura fuerte, y soldadura fuerte a alta temperatura) (Schwartz, 2003), lo cual confunde tanto a novatos como a experimentados en el área de materiales porque no solo implica cambios gramaticales sino funcionales y físicos de las operaciones. En consecuencia, el uso actual de la palabra solder en la industria mexicana de electrónica ha derivado el verbo “soldar” en forma diferente (yo *soldo*, tu *soldas*, el *solda*) siendo de uso muy común y amplio entre los ingenieros, administradores, obreros y comercio en esa industria y no la propuesta gramaticalmente correcta (yo *sueldo*, tu *sueldas*, el *suelda*) (Conjugaciones.es, 2018). Esto, aunque es por desconocimiento de la conjugación correcta sirve para identificar a la persona que no está involucrada a fondo en la industria. Es decir, el uso de “suelda” designa a un académico o

persona ajena en cierto grado a la industria electrónica mexicana. Esperando que algún día la frase *Vox populi, vox Dei* (Voz del pueblo, Voz de Dios), se haga realidad y se acepte esa modificación en el uso gramatical en la lengua española en general.

Un caso similar al verbo soldar es la definición de la habilidad de formar uniones con un material de aporte: *solderability* en inglés, cuya traducción más aceptada es soldabilidad. Sin embargo, la palabra *solderabilidad* es también usada en el argot de la industria electrónica.

Otro caso es cuando algunos términos en inglés se diferencian mejor que los usados en el idioma español, y por lo tanto son más usados por la literatura y la industria en ambos lenguajes, un ejemplo de esto es la palabra *wetting* la cual es traducida como “mojado o humectado” que en el área de montaje superficial es una propiedad de los materiales que determina su soldabilidad; sin embargo puede confundir al lector ya que puede llegar a pensarse que el mojado o *wetting* es una propiedad relacionada con la humectación de un material. Por lo mencionado se acepta el uso de este anglicismo en la industria con el fin de respetar lo mejor posible los conceptos o definiciones dentro del vocabulario técnico en electrónica.

En adición, existen acrónimos que también son muy utilizados en la industria electrónica y sin embargo provienen de vocablos ingleses tales como SMT, SMD, PCB, IPC, HASL, IMC, etc. Estos términos explicando su traducción también serán usados en este trabajo ya que el uso de términos traducidos podría confundir al lector involucrado en estas áreas y desviar el significado de lo que se está tratando de transmitir.

I.2. Continental Cuautla

El siguiente proyecto se deriva del programa de Doctorado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, con opción terminal en Tecnología de Materiales de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM) y la empresa Continental Cuautla. La empresa Continental Cuautla se localiza en el Parque Industrial Cuautla en el municipio de Ciudad Ayala, Morelos, México. Se dedica a la manufactura de autopartes electrónicas para diferentes clientes a nivel mundial, entre los cuales se encuentran las empresas automotrices como Chrysler, Ford, y GM; además de Mercedes Benz, y BMW. En la corporación de Continental hay cinco divisiones que son *Chasis and Safety*, *Powertrain*, *Interior*, *Tire* y *ContiTech* (Continental, -Divisions- 2018). En el caso de Continental Cuautla, estructuralmente está seccionado en dos plantas: *Chasis and Safety* y *Powertrain*, respectivamente. *Chasis and Safety* se dedica a la manufactura de módulos electrónicos de frenos o ABS y componentes del chasis, *Powertrain* por otra parte se encarga de manufacturar las transmisiones. En la Figura I.2.1 se ven, encerrados en amarillo, las tres clasificaciones de productos que se manufacturan en Continental Cuautla, que provienen de dos unidades de negocio (*VED* y *Transmission*). La parte de la tecnología en la planta *Chasis & Safety (C&S)* es para la unidad de negocios VED, es la que se estudia es esta tesis, aunque también podría aplicarse a los productos de la unidad de negocios *Transmission*.



Figura I.2.1. Unidades de negocio de la Corporación Continental

Dentro de las guías de la empresa se tiene la visión, misión y la política de calidad que se mencionan a continuación.

I.3. Visión de Continental Cuautla

Seremos la planta modelo del grupo Continental y el proveedor preferido de nuestros clientes.

I.4. Misión de Continental Cuautla

En Continental Temic México participamos en que la movilidad sea más segura y más confortable, suministrando a nuestros clientes del sector

automotriz productos innovadores fabricados en México de excelente desempeño a precios competitivos. Todo ello en el marco de la mejora continua, apoyándonos en nuestros valores y asegurando un futuro brillante para nuestro corporativo, nuestros trabajadores y la comunidad.

I.5. Política de calidad de Continental

- La calidad es un factor decisivo para la satisfacción de nuestros clientes y, por ello, también para el éxito de nuestra empresa. Nuestro objetivo es cero defectos.
- Todos nosotros somos decisivos en la calidad de nuestros productos y servicios.
- Hacemos bien las cosas desde el principio y así establecemos nuevas pautas en cuanto a la calidad.
- Establecemos normas para nuestro trabajo y colaboración. Al mismo tiempo damos lugar al compromiso personal y la responsabilidad propia para fomentar aún más la calidad.
- Entendemos la calidad como el esfuerzo continuo e integral para mejorar el rendimiento de nuestra empresa.

Con esto en mente, el grupo gerencial desarrolló el *Balanced Scorecard*, que es una herramienta que señala como integrar las diferentes partes de la empresa y los objetivos a lograr. El *Balanced Scorecard* (BSC) de Focus Factory Chasis and Safety se muestra en la en la Figura I.5.1, los cuadros verdes encierran los aspectos del BSC involucrados en este trabajo.

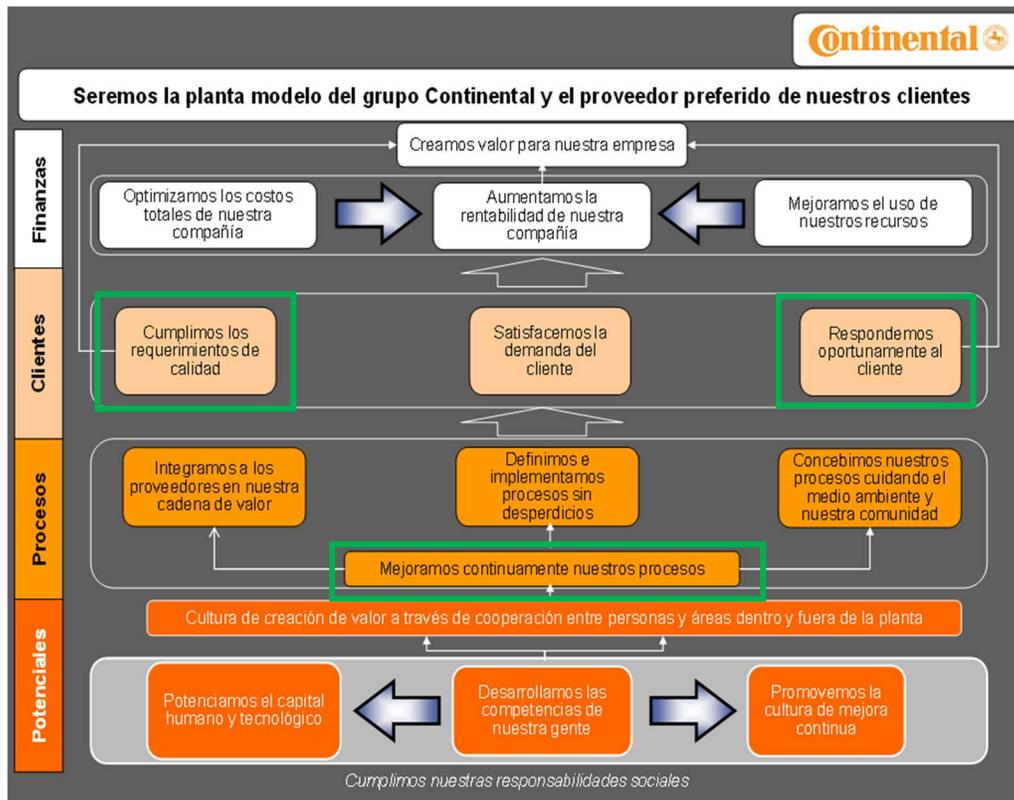


Figura I.5.1. Balanced scorecard de la planta EBS.

Todo esfuerzo o proyecto que se realice en la empresa o por parte de la empresa (como es el caso de este trabajo) debe estar en sintonía con los lineamientos señalados en el BSC. Para el caso de este proyecto, en la misma Figura I.5.1 se enmarcan los lineamientos que abarcan este proyecto:

- Mejoramos continuamente nuestros procesos
- Cumplimos los requerimientos de calidad
- Respondemos oportunamente al cliente

Junto con los lineamientos del BSC, se incluyen metas de calidad internas. Las cuales se muestran a continuación:

Tabla I.5.1. Objetivos internos de calidad de C&S

Probador o Rubro	Meta
<i>AOI</i>	0.7 DPMO's
<i>ICT</i>	200 PPM's
<i>Hot Functional</i>	15 PPM's
<i>Load Test</i>	30 PPM's
<i>VT</i>	4 PPM's
<i>Scrap</i>	0.4 % sobre ventas

Continental Cuautla es integrada en el grupo CEP (*Central Electronic Plants*) que agrupa las plantas de productos electrónicos automotrices de Continental. Adicionalmente, en toda la empresa se identifica con cuatro valores muy importantes que a continuación se describen:

(1) **La confianza (*Trust*)**: dentro de la planta nos encargamos de la motivación de los empleados, establecemos relación sustentable con proveedores y clientes, tenemos comunicación abierta y respetuosa, y cumplimos con todos los requisitos legales y requerimientos internos con un enfoque totalmente práctico.

(2) **El espíritu de equipo (*One for another*)**: esto se aprecia creando ambientes inspiradores, creativos e innovadores, buscando la retroalimentación directa y frecuente con toda la información a su alcance, fomentando el trabajo en equipo y la diversidad cultural, y trabajando juntos por el bien de la compañía valorando, reconociendo el éxito individual y colectivo.

(3) **Libertad para actuar (*Freedom to act*)**, buscamos la innovación hoy para los productos del mañana, asegurando su éxito a través de la calidad

y el rendimiento, creando valor de acuerdo con los principios de sustentabilidad para ofrecer soluciones innovadoras; actuando de forma responsable, fomentando el espíritu emprendedor para la organización de las tareas, y estando abierto a nuevas ideas.

(4) **Pasión por ganar (*Passion to win*)**, la calidad es el pilar fundamental de la vida diaria en la compañía, premiamos la excelencia y nos preocupamos por mejorar el rendimiento deficiente y por el desarrollo personal y profesional de todos los empleados; vivimos el éxito manteniendo una competencia leal y buscamos la forma de como agregar valor a nuestros clientes y proveedores.

Es importante resaltar que los resultados del estudio de los materiales que se encuentran en los procesos de manufactura presentado en esta tesis son útiles para el desarrollo de soluciones y propuestas innovadoras para el satisfactorio cumplimiento de dichas metas propuestas en Continental Cuautla.

I.6. Antecedentes de incidencias de calidad en Continental

En la planta han habido diferentes problemas relacionados con los materiales en los procesos de soldadura, como consecuencia, en Continental Cuautla se han estudiado y controlado parte de los problemas ocurridos para que los ensambles cumplan con las normas acordadas con los clientes. En la industria automotriz, si llega a ocurrir algún rechazo de algún cliente (armadora) por el fallo de algún módulo en el tiempo de operación se tiene que buscar la forma rápida de contener el problema de lo contrario, el cliente, puede hacer un *recall* o pedir que se reemplacen las piezas del lote completo haciendo que el cargo económico en su totalidad corra por parte de la planta que manufactura la parte. También existe el riesgo de cuando no se cumpla

con la calidad requerida, el lote se detenga causando el paro de la línea de producción del cliente, lo cual es bastante costoso para la compañía, porque el tiempo muerto se carga a la planta. Así que el control de calidad es fundamental en el proceso de ensamblaje, y en este caso en el soldado de componentes.

El montaje superficial no es una tecnología nueva y Continental lo ha utilizado para producir ensambles confiables desde hace varios años. Esta tecnología reduce el peso, el diseño, el volumen y el costo (Prasad R. , 1989). La tecnología de montaje superficial (SMT, por sus siglas en inglés, *Surface Mount Technology*) se utiliza para el montaje de componentes electrónicos sobre la superficie de las tarjetas de circuitos impresos (PCB por sus siglas en inglés, *Printed Circuit Board*) y este proceso de montado o ensamblado, por sus grandes beneficios ha reemplazado la tecnología *through-hole* (THT) casi en su totalidad en la cual los componentes se ensamblan a través del PCB.

Una de las causas principales de una mala unión de soldadura son los compuestos intermetálicos formados durante el proceso térmico entre los materiales del PCB y la soldadura. Los compuestos intermetálicos (IMC por sus siglas en inglés) están formados de dos metales, que en el caso de la electrónica son principalmente el estaño y el cobre, que se unen en proporción constante. Éstos han sido estudiados con anterioridad (Vianco *et al.*, 2004; Dariavach *et al.*, 2006; Lee *et al.*, 2007; Chan *et al.*, 2006; Olson, 2017; Kim *et al.*, 2003; Jiang *et al.*, 2010), ya que pueden provocar problemas de soldabilidad por su excesivo crecimiento en componentes o en los pads (donde van soldados los componentes en los PCBs) antes del proceso de soldadura. Adicionalmente, el *wetting* (mojado) podría decrecer si el intermetálico crece antes que se forme la unión de soldado. Esto es debido a la formación de óxidos en el intermetálico, por lo que su mayor presencia, provoca mayor presencia de óxidos. Para esto, las pastas de soldadura contienen un agente

químico limpiador llamado flux que tiene la capacidad de limpiar los óxidos e impurezas que se encuentran en la superficie del sustrato, en este caso los *pads* sobre el *PCB*, incluyendo en cierta medida la de los intermetálicos, pero algunos compuestos intermetálicos pueden formar óxidos más estables que el flux no podría remover. Así que para prevenir estos problemas es importante predecir el crecimiento de estos compuestos, especialmente los intermetálicos de estaño-cobre y conservar la calidad de las uniones en el proceso de montaje de componentes, uno de principales objetivos de esta tesis.

Los proyectos e investigaciones realizados sobre este tema ayudarán en la calidad de los ensamblajes electrónicos reduciendo así los problemas actuales en los procesos de manufactura, como en Continental Cuautla. Uno de los principales requerimientos para conseguir buenas uniones de soldadura es una buena soldabilidad, en este caso las capas de óxido son el primer factor que influye en la alteración, modificación, retraso y prevención de la difusión en el proceso de soldadura. Esto es que no permite una fácil transferencia atómica entre los materiales metálicos y por ende retrasa la formación de las capas de IMCs o la difusión de metales las cuales son fundamentales para una buena unión entre dos metales. El estudio de las capas de óxido implica también el estudio de contaminantes que promueven su formación, por ejemplo, el cloruro de sodio (NaCl) en forma iónica y su relación con el crecimiento de IMCs. Así que la aplicación de herramientas electroquímicas y análisis superficiales permitiría comprender el impacto de las capas de óxido en la soldabilidad electrónica. En la industria electrónica en general, así como en el caso de Continental Cuautla, la soldabilidad es una prioridad relevante para producir uniones de soldadura de calidad como primera instancia. El retrabajo y los defectos debidos a una mala soldabilidad pueden fácilmente dañar todo un *PCB* y así convertirlo en desperdicio (también llamado *scrap*) además de degradar la confiabilidad. Por lo tanto, la soldabilidad se define como la habilidad para soldar fácilmente o la capacidad de una superficie en

ser mojada por la soldadura; y el conocimiento obtenido de proyectos desarrollados para combatir su los factores que influyen sobre ella ayudarán a mejorar los procesos de producción y la posibilidad de la creación de estándares internos para conseguir alcanzar las metas de calidad propuestas por los clientes.

I.7. Objetivos de esta tesis

I.7.1. Objetivo general

Analizar y medir el crecimiento de los compuestos de corrosión y compuestos intermetálicos en los materiales electrónicos más comunes en el ensamble de componentes con las tablillas electrónicas y que afectan la soldabilidad al formar la unión eléctrica.

I.7.2. Objetivos específicos

- Establecer cuáles son los compuestos de corrosión formados en cobre, estaño, y níquel en presencia de iones de Cl^- y S^{2-} .
- Establecer un método para medir el espesor de la capa intermetálica en el sistema Sn-Cu en un PCB usando CSM y XRF.
- Desarrollar un método para formar óxidos en las superficies de estaño que sirva para estudiar su comportamiento en soldabilidad.
- Diseñar y construir una máquina de niebla que pueda crear óxidos en las superficies soldables para su estudio.
- Analizar el crecimiento de compuestos intermetálicos en el sistema Sn-Cu en diferentes condiciones térmicas y con diferentes técnicas de análisis para obtener información acerca de las características de los mismos que podrían afectar la soldabilidad en uniones en la industria electrónica.

II. ANTECEDENTES

II.1. Oxidación

II.1.1. Introducción

La oxidación juega un papel importante en los procesos de soldadura porque puede impedir la difusión de los materiales debido a que son elementos más estables químicamente que los metales precursores, es decir, que el metal de aporte de soldadura no logre adherirse a la superficie o metal base por encontrarse con una barrera de óxido. Si bien pudiese haber otras barreras que impidan la difusión, como serían agentes externos orgánicos, estos son más fáciles de remover debido a que muchos de ellos no están unidos químicamente a los metales que se sueldan. Para evitar esto existen métodos como el lijado o compuestos (Fluxes) para limpiar las superficies de óxidos que permitan tener difusiones adecuadas y por lo tanto mejorar la calidad de las uniones de soldadura.

La superficie de un material es la región más sensible a las agresiones del entorno. En comparación con otras causas de deterioro de un material, los problemas que afectan a la superficie (desgaste, fricción, oxidación, corrosión), requieren un consumo energético mínimo debido a que son sólo los átomos de unas pocas capas superficiales y los enlaces que los unen entre sí los que deben hacer frente a las fuerzas y ataques químicos del entorno. Estas interacciones siempre van a estar presentes y los proyectos de confiabilidad y manufacturabilidad de materiales electrónicos tendrían que prever el posible comportamiento de la superficie para ser exitosos.

En un principio, se utilizaba el término de oxidación para designar aquellos procesos en los que una sustancia reaccionaba con el oxígeno; en otras palabras, se decía que un compuesto se oxidaba cuando aumentaba su cantidad de oxígeno (igualmente, se decía que se reducía cuando éste disminuía). Con el tiempo, el término oxidación ha ido evolucionando y generalizándose hasta abarcar hoy en día una gran cantidad de reacciones, en algunas de las cuales, ni siquiera interviene el oxígeno. De hecho, en la actualidad entendemos por oxidación el proceso mediante el cual un compuesto pierde electrones. Inevitablemente, para que un compuesto pierda electrones otro los ha de ganar (Este principio es el de los ácidos y bases de Lewis, en el cual se establece que un ácido es aquél átomo, molécula o ion que tiende a actuar como un receptor de electrones mientras que una base de Lewis es un átomo, molécula o ion que tiende a actuar como un donador de electrones. Una interacción entre un ácido y una base de Lewis tiene como resultado la donación de electrones de la base al ácido y la formación de enlaces químicos (Stair, 1982)) y así surge estrechamente ligado al concepto de oxidación, el de reducción; que se entiende como el proceso mediante el cual un compuesto gana electrones. Así pues, cada vez que la oxidación es mencionada, se tiene que hablar también de la reducción.

La capacidad de determinados compuestos para aceptar y donar electrones hace que puedan participar en las reacciones denominadas de oxidación-reducción. En muchas condiciones, esta capacidad no la poseen muchas sustancias. Las sustancias con capacidad para aceptar y donar electrones tienen dos formas interconvertibles, una de ellas es capaz de aceptar electrones, la otra es capaz de donarlos, como se muestra en la Figura II.1.1

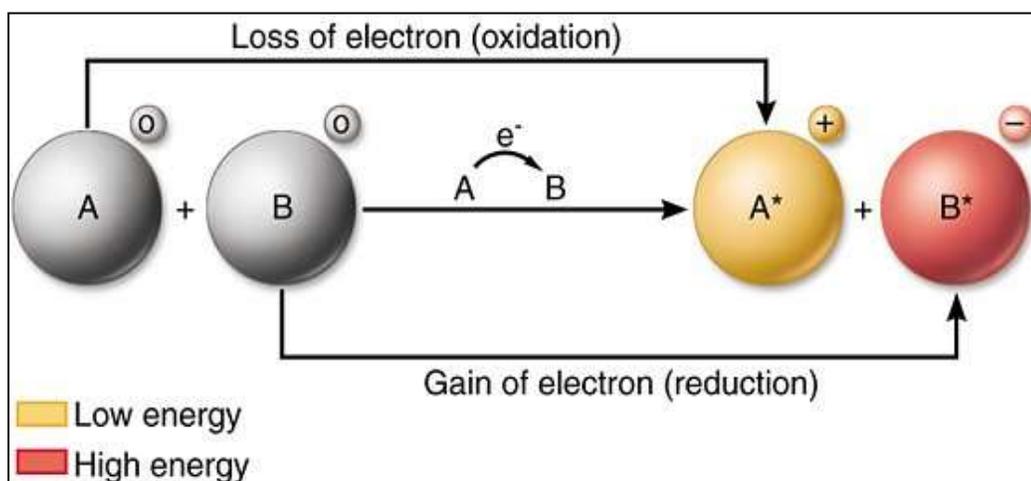


Figura II.1.1. Representación gráfica de una reacción óxido-reducción.

El agente oxidante es el reactivo capaz de provocar un proceso de oxidación por su tendencia a captar electrones. El oxígeno del aire puede ser considerado como el principal agente oxidante de la Tierra, atendiendo a la importancia de las reacciones en que interviene (metabolismo de los seres vivos, motores de combustión, y el tema que nos centra: su acción sobre metales, como el Al, Sn, Cu y Ni, con las importantes pérdidas económicas que produce).

II.1.2. Energía y velocidad de oxidación

La tendencia de muchos materiales a reaccionar con el oxígeno se puede cuantificar mediante pruebas de laboratorio que miden la energía (Δ) necesaria para la reacción mostrada por la Ecuación II.1.1:



Si Δ es positiva, el material es estable; si es negativa, se oxidará. El diagrama de barras de la Figura II.1.2 muestra las energías de formación de

óxidos para cuatro clases de materiales usados ampliamente en ingeniería: cerámicos, metales, polímeros y compósitos.

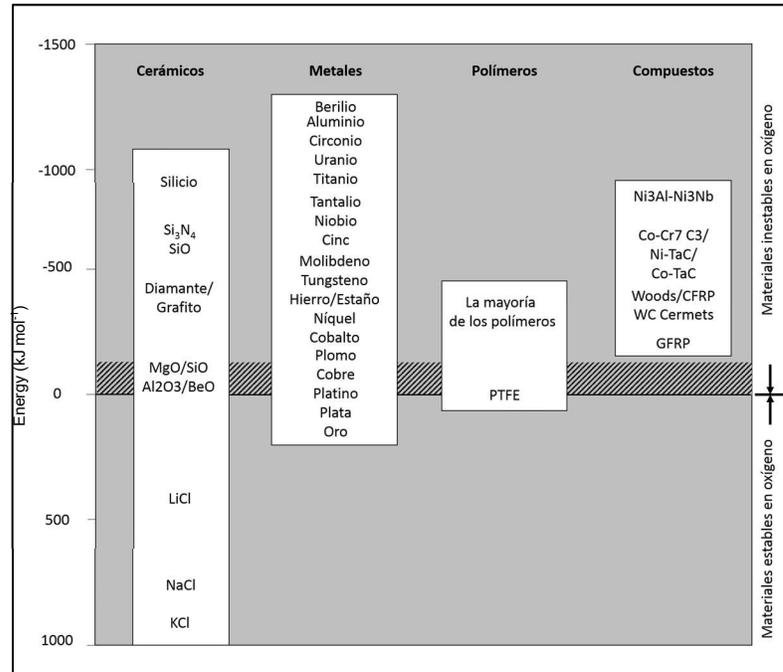


Figura II.1.2. Energía de oxidación de algunos materiales (Michael et al, 2008).

Se puede apreciar en la Figura II.1.2 que los elementos o compuestos que presentan un valor de energía positivo son materiales más estables y no se oxidarán con facilidad con el oxígeno. Sin embargo, los demás se oxidan, y explica por qué en la naturaleza la mayor parte de compuestos y elementos se encuentran en la corteza terrestre combinados con el oxígeno formando parte de óxidos, silicatos, aluminatos, etc.

Adicionalmente, la oxidación de los materiales empeora considerablemente sus propiedades mecánicas, debido, entre otros factores, a que los óxidos son mucho más frágiles que los metales puros de los que

proviene. Es por ello que la vida útil de cualquier equipo industrial depende de forma decisiva de la velocidad a la que transcurre el proceso de oxidación.

Tras la observación de las energías de oxidación, podríamos deducir que un elemento se oxida tanto más rápidamente cuanto mayor fuese la energía liberada en el proceso. Sin embargo, esto no sucede así en la realidad. Si se consideraran sólo las energías de oxidación, el aluminio se oxidaría a una velocidad aproximadamente el doble que el hierro; sin embargo, ocurre justo lo contrario, pues el hierro se oxida mucho más rápido que el aluminio. Por lo tanto, la velocidad de oxidación debe estar influenciada por otros factores además de la energía de oxidación del metal. En la Tabla II.1.1 se muestra el tiempo en horas necesario para que un material se oxide al aire hasta una profundidad de 0.1 mm a 0.7 de la temperatura de fusión T_f .

Tabla II.1.1. Tiempo de oxidación al aire (Michael *et al*, 2008)

<i>Material</i>	<i>Tiempo</i>	<i>Temperatura de fusión (K)</i>	<i>Material</i>	<i>Tiempo</i>	<i>Temperatura de fusión (K)</i>
Au	¿Infinito?	1336	Ni	600	1726
Ag	Muy largo	1234	Cu	25	1356
Al	Muy largo	933	Fe	24	1809
Si ₃ N ₄	Muy largo	2173	Co	7	1765
SiC	Muy largo	3110	Ti	<6	1943
Sn	Muy largo	505	WC cermet	<5	1700
Si	2 × 10 ⁵	1683	Ba	<<0,5	983
Be	10 ⁶	1557	Zr	0,2	2125
Pt	1,8 × 10 ⁵	2042	Ta	Muy corto	3250
Mg	>10 ⁵	923	Nb	Muy corto	2740
Zn	>10 ⁴	692	U	Muy corto	1405
Cr	1600	2148	Mo	Muy corto	2880
Na	>1000	371	W	Muy corto	3680
K	>1000	337			

Nota: Datos muy variables debido a la variedad en los grados de pureza de material, tratamientos superficiales previos y presencia de impurezas atmosféricas, como azufre.

En la Tabla II.1.1 se muestra, como se menciona anteriormente, la energía de oxidación no es el factor único que interviene en la velocidad de oxidación. En el caso del aluminio y el hierro, en la Figura II.1.2, se observa que la oxidación del aluminio es más exotérmica que la del hierro, lo que haría pensar que su velocidad de oxidación es mucho más alta. Sin embargo, en la Tabla II.1.1 se observa que la velocidad de oxidación del hierro es de 24 horas en las condiciones expuestas, mientras que la del aluminio es muy baja.

Cuando un metal se encuentra expuesto a una atmósfera oxidante, su superficie se oxida en función de su energía de oxidación. El óxido resultante, en la mayoría de los casos, queda depositado en la superficie del metal, formando una capa que recubre todas las zonas expuestas a la atmósfera oxidante. De este modo, para que la reacción de oxidación continúe, el metal, o bien, el oxígeno debe atravesar por difusión esta capa de óxido.

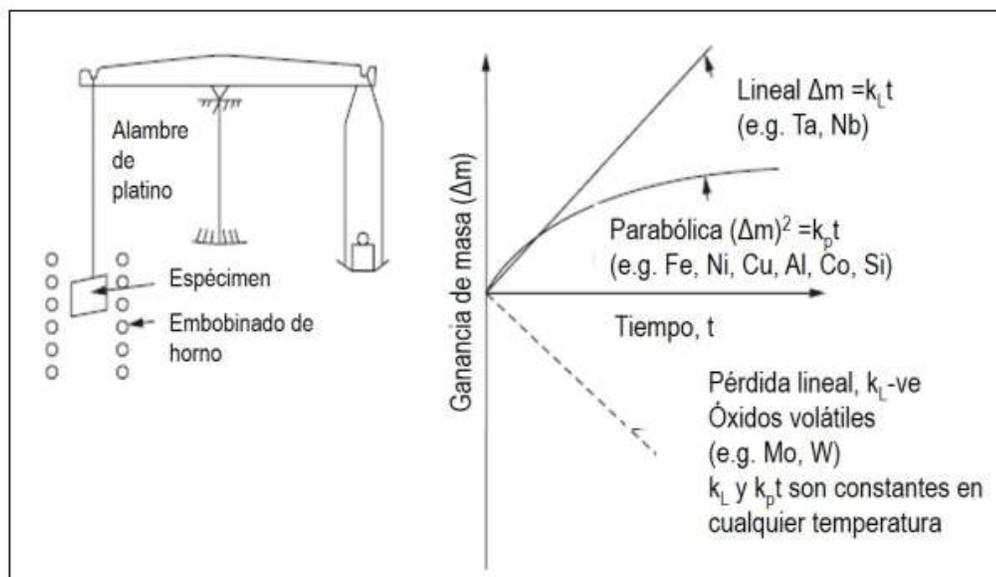


Figura II.1.3. Medición de las velocidades de oxidación (Michael *et al*, 2008).

Debido a que la oxidación procede por la adición de átomos de oxígeno a la superficie del material, el peso del material generalmente aumenta en proporción a la cantidad de material que se ha oxidado. Este aumento de peso, Δm , puede monitorearse continuamente con el tiempo t en la forma ilustrada en la Figura II.1.3. En general, se observan dos tipos de comportamiento a altas temperaturas. El primero es la oxidación lineal expresada por la Ecuación II.1.2:

$$\Delta m = K_L t \quad \text{(Ecuación II.1.2)}$$

Donde: Δm es la variación de masa, K_L es una constante cinética y t es el tiempo. Naturalmente, K_L es generalmente positivo. (En algunos materiales, sin embargo, el óxido se evapora tan pronto como se ha formado, luego, el material pierde peso y K_L es negativo).

El segundo tipo de comportamiento de oxidación es la oxidación parabólica, expresada por la Ecuación II.1.3.

$$(\Delta m)^2 = K_P t \quad \text{(Ecuación II.1.3)}$$

Donde K_P es otra constante cinética, esta vez siempre positiva. Por otro lado, las constantes K_L y K_P siguen la ley de Arrhenius respecto a la temperatura, aumentando exponencialmente sus valores, y por tanto, los de la velocidad de oxidación, de forma exponencial tal como lo describen la Ecuación II.1.4 y la Ecuación II.1.5.

$$K_L = A_L e^{(-Q_L/RT)} \quad \text{(Ecuación II.1.4)}$$

$$K_P = A_P e^{(-Q_P/RT)} \quad \text{(Ecuación II.1.5)}$$

Donde A_L , A_P , Q_L , Q_P son constantes, \bar{R} es la constante de los gases ideales, y T es la temperatura. Por tanto, al aumentar la temperatura, la velocidad de oxidación aumentará exponencialmente como se muestra en la Figura II.1.4.

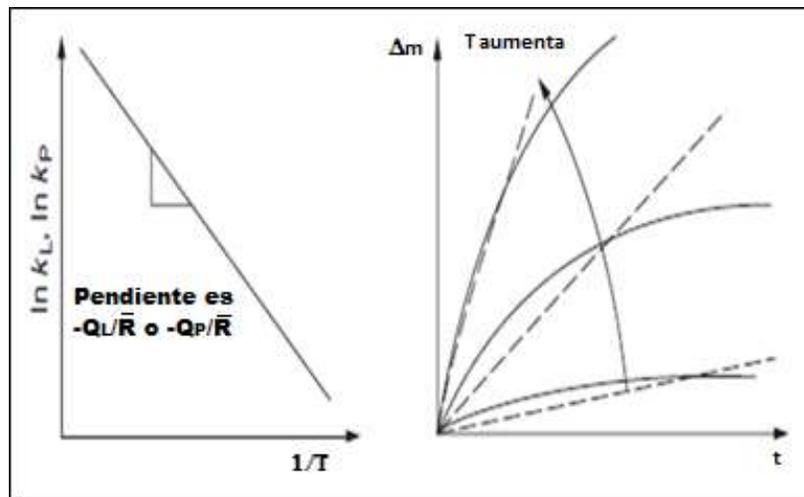


Figura II.1.4. Velocidad de oxidación vs temperatura según la ley de Arrhenius (Michael et al, 2008).

II.1.3. Oxidación en la electrónica

La tecnología SMT o de montaje superficial es una idea innovadora que consiste en colocar componentes electrónicos completamente en la superficie de la placa de circuito. Los componentes SMT tienen algunas ventajas únicas: un tamaño más pequeño, precios más económicos, generan menos ruido, no requieren agujeros para su montaje y se pueden colocar en ambos lados de la placa de circuito. Estos dispositivos se encuentran montados en pads, fijados en la placa de circuito impreso y la oxidación de estos pads es motivo de gran preocupación para los técnicos e ingenieros ya que al oxidarse presenta problemas de soldabilidad de los componentes electrónicos sobre el circuito impreso (Ning-Cheng Lee, 2002).

Los pads SMT (donde se colocan los componentes para ser soldados) generalmente están hechos de cobre con un recubrimiento de estaño. Esta parte metálica reacciona con el oxígeno y la humedad presente en el aire desarrollando una delgada capa de óxido metálico en la superficie. La capa de óxido impide la difusión de la soldadura porque su punto de fusión es muy alto y, por lo tanto, el soldado resulta muy difícil sobre la superficie oxidada. Las causas principales de la oxidación de los pads SMT se pueden clasificar en general en dos categorías únicas.

- El manejo y el almacenamiento inadecuados son una de las principales causas de la oxidación. El fabricante generalmente envía las placas de circuito en paquetes con barrera hermética al aire y cuando se sacan del paquete se exponen al aire libre. Esto inicia el proceso de oxidación que continuaría acumulándose si las placas de circuitos se dejan en condiciones ambientales. La humedad es un factor importante que agrava el proceso de oxidación y, por lo tanto, las placas de circuito deben mantenerse en un ambiente libre de humedad. El manejo inadecuado, el contacto con el agua y el contacto con las manos desnudas también deterioran la condición.
- Las contaminaciones producidas durante el proceso de producción. Durante la fabricación de los tableros de circuitos se deben mantener ciertas condiciones como la humedad, temperatura, la concentración de partículas de polvo y el nivel de pH en las diferentes etapas de producción. La falla de uno de estos parámetros puede conducir a la oxidación incipiente de las partes metálicas de la placa de circuito antes del ensamble final.

Un pad oxidado reduce la capacidad de unión de la soldadura, lo que conduce a una unión defectuosa porque la soldadura no se adhiere correctamente. Además, si durante el soldado, una de las terminales no tiene el mismo mojado o wetting, entonces, puede surgir un par desbalanceado en el componente, haciendo que el componente se separe completamente en el lado más rápido de soldar o sea jalado por la terminal “buena”, perdiendo el contacto el lado “malo”. Esto se conoce efecto Manhattan o Billboard y es específica para los componentes tipo chip. La oxidación de los pads SMT se puede evitar o eliminar mediante el uso de ciertas pautas y técnicas entre las que se encuentran:

- Mantener los componentes en contenedores herméticos con desecantes. No mantenerlos al aire libre a menos que estén en uso.
- Cuando se maneje con las manos, los dedos deben mantenerse solo en los bordes y es imperativo usar guantes LIMPIOS.
- La superficie debe limpiarse con fluxes de buena calidad durante el proceso de soldadura.
- La tecnología de revestimiento de superficie como ENIG y OSP reduce en gran medida las posibilidades de oxidación en comparación con los recubrimientos HASL tradicionales.
- La mejor manera, aunque no la más barata, de reducir la oxidación es mediante el uso de metalizaciones o recubrimientos de metal noble (como el oro y la plata) en el PCB.

II.1.4. Estaño y sus óxidos

El estaño (Sn), un elemento químico perteneciente a la familia del carbono, grupo 14 (IV-A) de la tabla periódica, es un metal blanco suave con tonos azulados. Este material es utilizado para chapar latas de acero utilizadas

como contenedores en la industria alimentaria, y metales utilizados para rodamientos y en soldaduras. En la Figura II.1.5., se puede observar una breve descripción de sus propiedades atómicas básicas.

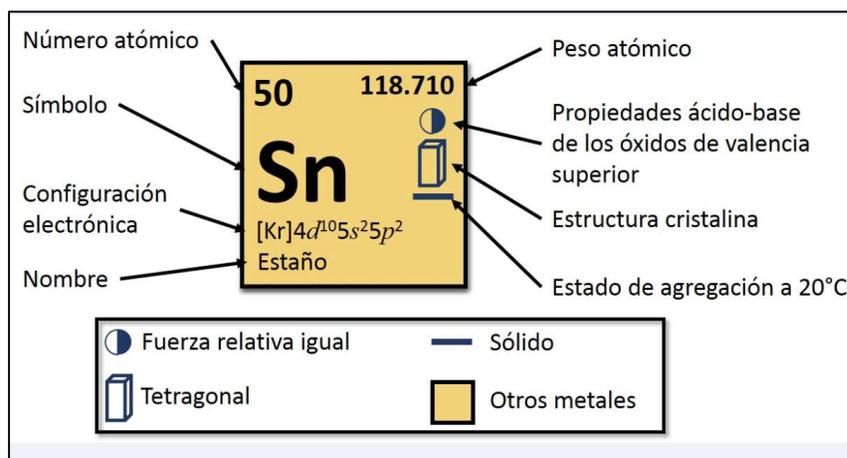


Figura II.1.5. Características del estaño (Encyclopedia Britannica, 2018).

El estaño forma dos series de compuestos: óxido de estaño (II), en el que el estaño está en el estado de oxidación +2, y óxido de estaño (IV), en el que está en el estado +4. Para una mayor comprensión de los óxidos de estaño a continuación se presentan con mayor detalle.

II.1.4.1. Monóxido de estaño

El SnO un compuesto metaestable que consiste en estaño y oxígeno. Por arriba de 300°C, SnO se desproporciona con el estaño metálico y el dióxido de estaño. La literatura describe tres modificaciones de óxido de estaño (II).

La forma más conocida es el SnO negro-azul (ver Figura II.1.6) que cristaliza en la forma tetragonal PbO, el cual sirve como referencia. Tiene el grupo espacial P4/nmm (grupo espacial número 129) con los parámetros

reticulares $a=3.800 \text{ \AA}$ y $c=4.836 \text{ \AA}$ y dos unidades de fórmula por celda unitaria. Sin embargo, si esta forma azul se muele, su color cambia a marrón.

En condiciones normales, existe una modificación roja metaestable con una estructura ortorrómbica de hasta 270°C . Tiene el grupo espacial CMC 2 1 (con grupo espacial número 36), el parámetro de red $a = 5,005 \text{ \AA}$, $b = 5,746 \text{ \AA}$, $c = 11,05 \text{ \AA}$ y ocho unidades de fórmula por celda unidad (Koehler J., Tong J., Dinnebier R., 2012).

Otra modificación roja de estructura desconocida también se describe en la literatura (Koehler J., Tong J., Dinnebier R., 2012).



Figura II.1.6. Tipos de monóxido de estaño (Giefers, 2007).

II.1.4.2. Dióxido de estaño

El dióxido de estaño es un compuesto inorgánico con la fórmula SnO_2 . La forma mineral del SnO_2 se llama casiterita y es el principal mineral del estaño (Greenwood N., Earnshaw A., 1984). Con muchos otros nombres, este óxido de estaño es la materia prima más importante en la química de estaño. El SnO_2 puede obtenerse por combustión del estaño en el aire, por reacción de cloruro de estaño (IV) y vapor de agua a altas temperaturas, y por

reacción del estaño con ácido sulfúrico y luego con hidróxidos (Holleman A.F., 2001).

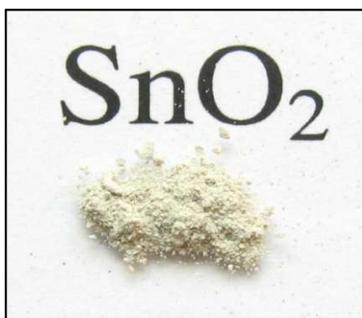


Figura II.1.7. Dióxido de estaño (Giefers, 2007).

II.1.4.3. Sesquióxido de estaño

El sesquióxido de estaño es un compuesto metaestable formado por estaño y oxígeno. Tiene la fórmula molecular Sn_2O_3 . Como se puede apreciar en la Figura II.1.8, es un sólido amarillo blanco. Por encima de unos 400°C , el Sn_2O_3 se desproporciona con el estaño metálico y el óxido de estaño.

El único método de producción conocido es la desproporción a bajas temperaturas de SnO especialmente preparado para Sn, SnO_2 y Sn_2O_3 , Ecuación II.1.6.



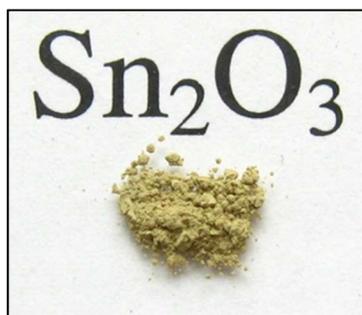


Figura II.1.8 Sesquíóxido de estaño (Giefers, 2007).

II.1.5. Cobre y sus óxidos

El Cobre (Cu), es un metal de transición de color rojizo y brillo metálico (ver Figura II.1.10) que, junto con la plata y el oro, forma parte de la llamada familia del cobre, se caracteriza por ser uno de los mejores conductores de electricidad (el segundo después de la plata). Gracias a su alta conductividad eléctrica, ductilidad y maleabilidad, se ha convertido en el material más utilizado para fabricar cables eléctricos y otros componentes eléctricos y electrónicos. El cobre se encuentra en el estado metálico libre en la naturaleza, en la Figura II.1.9., se pueden observar algunas de sus características atómicas.

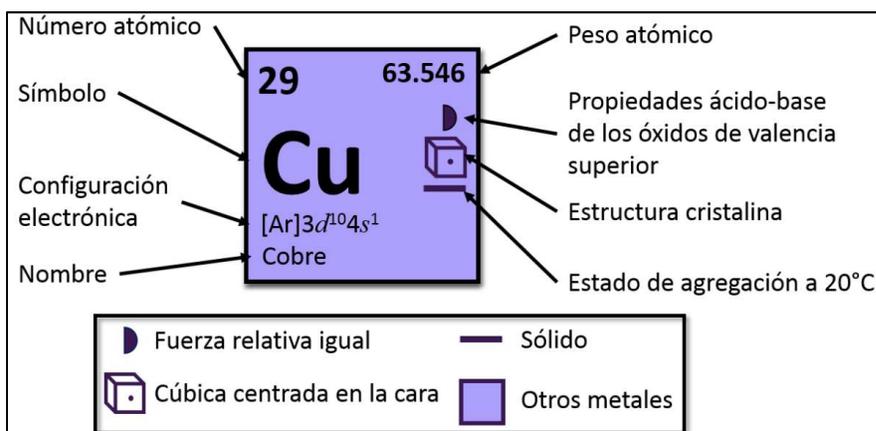


Figura II.1.9. Características del cobre (Encyclopedia Britannica, 2018).

El cobre forma parte de una cantidad muy elevada de aleaciones que generalmente presentan mejores propiedades mecánicas, aunque tienen una conductividad eléctrica menor. Las más importantes son conocidas con el nombre de bronce y latones. Por otra parte, el cobre es un metal duradero porque se puede reciclar un número casi ilimitado de veces sin que pierda sus propiedades mecánicas.

Se sabe que el cobre es el tercer metal más utilizado en el mundo, por detrás del hierro y el aluminio. La producción mundial de cobre refinado se estimó en 15,8 Mt en el 2006, con un déficit de 10,7 % frente a la demanda mundial proyectada de 17,7 Mt. Los pórfidos cupríferos constituyen la principal fuente de extracción de cobre en el mundo (Laurence R., 2007).



Figura II.1.10. Cobre en estado basal (Zander, 2009).

Expuesto al aire, el color rojo salmón inicial se torna rojo violeta por la formación de óxido cuproso (Cu_2O) para ennegrecerse posteriormente por la formación de óxido cúprico (CuO). La coloración azul del Cu^{2+} se debe a la formación del ion $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$.

Expuesto largo tiempo al aire húmedo, forma una capa adherente e impermeable de carbonato básico (carbonato cúprico) de color verde. También pueden formarse pátinas de cardenillo, una mezcla venenosa de acetatos de

cobre de color verdoso o azulado que se forma cuando los óxidos de cobre reaccionan con ácido acético (CENIM, 2002).

Los halógenos atacan con facilidad al cobre, especialmente en presencia de humedad. En seco, el cloro y el bromo no producen efecto y el flúor solo lo ataca a temperaturas superiores a 500 °C (PRTR, 2008). El cloruro cuproso y el cloruro cúprico, combinados con el oxígeno y en presencia de humedad producen ácido clorhídrico, ocasionando unas manchas de atacamita o paratacamita, de color verde pálido a azul verdoso, suaves y polvorientas que no se fijan sobre la superficie y producen más cloruros de cobre, iniciando de nuevo el ciclo de la erosión (Denarios, 2017).

II.1.5.1. Óxido de cobre (I)

El monóxido de dicobre u óxido cuproso es el compuesto inorgánico con la fórmula Cu_2O . Es uno de los principales óxidos de cobre. Este sólido de color rojo como se muestra en la Figura II.1.11., es un componente de algunas pinturas anti-incrustantes. El compuesto puede aparecer amarillo o rojo, dependiendo del tamaño de las partículas (Greenwood N., Earnshaw A, 1997).



Figura II.1.11. Óxido de cobre I (Cu_2O).

El óxido de cobre (I) puede ser producido por varios métodos. El más sencillo surge a través de la oxidación del metal de cobre, tal y como se muestra en la Ecuación II.1.7., (Wayne R., 2002):



Como se muestra en la Figura II.1.12, el Cu_2O cristaliza en una estructura cúbica con una constante de red $a = 4.2696 \text{ \AA}$. Los átomos de Cu se organizan en una estructura tipo FCC y los átomos de O en un tipo BCC. Su estructura es correspondiente al grupo espacial es $\text{Pn}3\text{m}$, que incluye el grupo de puntos con simetría octaédrica completa.

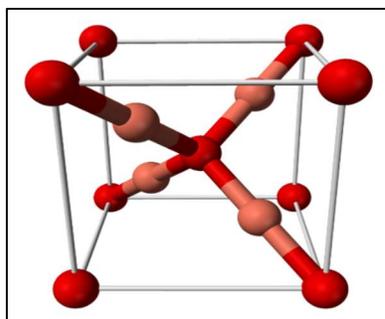


Figura II.1.12. Estructura cristalina del Cu_2O (Miller, 2007).

II.1.5.2. Óxido de cobre (II)

El óxido de cobre (II) u óxido cúprico es el compuesto inorgánico con la fórmula CuO . Un sólido negro como se observa en la Figura II.1.13., es uno de los dos óxidos estables de cobre. Como mineral, se conoce como tenorita. Es un producto de la extracción de cobre y el precursor de muchos otros productos y compuestos químicos que contienen cobre.



Figura II.1.13. Óxido de cobre II (CuO) (Walker, 2011).

El CuO se forma por el calentamiento del cobre en presencia de oxígeno en un rango de temperatura que va desde 150 hasta 800 °C tal y como se observa en la Ecuación II.1.8.



Como un producto significativo de la extracción de cobre, el óxido de cobre (II) es el punto de partida para la producción de otras sales de cobre.

II.1.5.3. Óxido de cobre (III)

El óxido de cobre (III) es un compuesto inorgánico hipotético con la fórmula Cu_2O_3 . No ha sido aislado como un sólido puro. Los óxidos de cobre (III) son constituyentes de los superconductores de cuprato (Wang L. S. *et al.*, 1996). El cobre (III) típicamente se estabiliza en un ambiente iónico, por ejemplo, hexafluorocuprato de potasio (III).

II.1.6. Níquel y sus óxidos

Otro de los metales presentes en esta investigación es el níquel (Ni), elemento químico, el cual contiene propiedades ferromagnéticas y pertenece

al Grupo 10 (VIIIb) de la tabla periódica, este metal es notablemente resistente a la oxidación y a la corrosión en la Figura II.1.14., se pueden observar algunas de sus características.

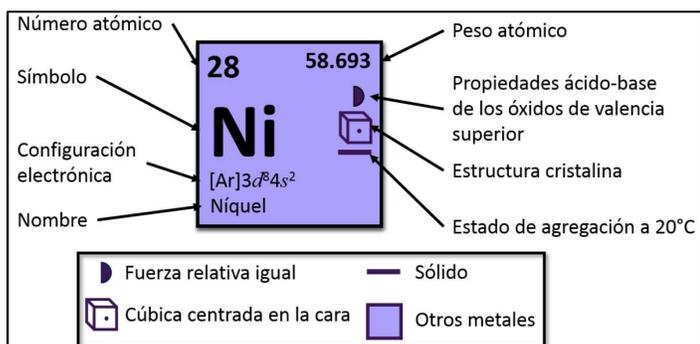


Figura II.1.14. Características del níquel (E. Britannica. 2017).

Dentro de sus características más importantes están que es de color plateado como se observa en la Figura II.1.15., resistente y más duro que el hierro. Por otra parte, el níquel es conocido por su uso en la acuñación, pero es más importante ya sea como metal puro o en forma de aleaciones para sus muchas aplicaciones domésticas e industriales. Dentro de las fuentes más importantes de níquel se encuentran la pentlandita y la calcopirita.



Figura II.1.15. Pieza de níquel.

El níquel presenta propiedades similares al hierro con respecto a fuerza y dureza, pero si hablamos de resistencia a la oxidación y la corrosión se

parece más al cobre. Además, el níquel tiene una alta conductividad eléctrica y térmica. La mayor parte del níquel se utiliza en aleaciones con hierro (aceros inoxidables), y el resto se usa en aleaciones con plata y cobre en aplicaciones de resistencia a la corrosión.

Los compuestos formados con níquel en el estado +2 tienen una variedad de aplicaciones industriales. Por ejemplo, cloruro de níquel (NiCl_2), nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), y sulfamato de níquel tetrahidratado ($\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), se emplean principalmente en baños galvánicos de níquel. El sulfato de níquel (NiSO_4) también se utiliza en el niquelado químico, así como en la preparación de catalizadores, esmaltes de capa base y fijadores para el teñido y la impresión textil. Mientras tanto el óxido de níquel (NiO) y peróxido de níquel (Ni_2O_3), están preparados para su uso en pilas de combustible y acumuladores, respectivamente.

II.1.6.1. Monóxido de níquel

El monóxido de níquel, es un compuesto químico del níquel metálico que pertenece al grupo de los óxidos, cuya forma mineralógica es la bunsenita, (Figura II.1.16).



Figura II.1.16. Bunsenita (Witzke, 2018).

Este compuesto se obtiene mediante diferentes métodos. Uno de ellos consiste en el calentamiento a más de 400°C del polvo de níquel que reacciona con el oxígeno para dar NiO (Pradyot P., 2002). Dentro de todos los métodos de obtención el más sencillo es mediante la pirólisis de compuestos de níquel (II) como el hidróxido, el nitrato y el carbonato que producen un polvo de color verde claro (Greenwood N., Earnshaw A., 1984).

Con respecto a las propiedades presentes del monóxido de níquel se encuentra que es antiferromagnético y es isotópico con cloruro de sodio. El NiO puro presenta una coloración amarillo pálido. Por otra parte, un mayor contenido de oxígeno le otorga al NiO un color verde a gris verdoso

El monóxido de níquel obtenido a altas temperaturas es casi insoluble en ácidos y álcalis; cuanto menor es la temperatura de obtención, más soluble es, especialmente en ácido nítrico caliente y agua amoniacal (Brauer G., 1981).

II.1.6.2. Trióxido de níquel

El trióxido de níquel u óxido de níquel (III) presenta un fuerte efecto oxidante y se desconoce como una sustancia pura (Holleman A. F. *et al.*, 2007). Algunas veces el óxido de níquel negro comercialmente disponible se describe a menudo como óxido de níquel (III), pero es probable que sea un óxido de níquel (II) no estequiométrico (Greenwood N., Earnshaw A., 1997). Por otra parte, es una fuente de níquel térmicamente estable, altamente insoluble, adecuada para aplicaciones de vidrio, óptica y cerámica.

El óxido de níquel impuro (III) se puede producir mediante la soldadura de aleaciones de níquel. En cambio, el óxido de níquel podría obtenerse en

una mezcla con óxido de níquel (II) mediante deposición química de vapor en las superficies (Kang J., Rhee S., 2001).

II.1.6.3. Dióxido de níquel (IV)

El dióxido de níquel, también llamado óxido de níquel (IV), puede producirse por oxidación del hidróxido de níquel (II) con persulfatos en agua. Por otro lado, el óxido de níquel (IV) y sus hidratos son químicamente inestables (se descomponen al calentar y en contacto con el agua) y un fuerte agente oxidante (Riedel E., 2007).

II.2. Intermetálicos

II.2.1. Introducción

La industria electrónica tiene como objetivo crear, ensamblar, manufacturar, distribuir, y vender equipos o aparatos en forma de ensambles o pre-ensambles de otros productos a consumidores que pueden ser finales o intermediarios. Estos ensambles, están formados por dispositivos o componentes electrónicos colocados sobre torretas o tarjetas. Éstos componentes pueden ser activos (circuitos integrados, transistores, diodos, etc.) y pasivos (resistencias, capacitores, y bobinas principalmente) y su mezcla o uso en el ensamble depende de la aplicación del mismo.

Por sus diferentes ramas y diversidad de productos, los ensambles electrónicos, pueden ser clasificados según el tipo de equipo final del que formara parte, por ejemplo, la industria automotriz, aeroespacial, militar, medica, o de consumo. Los productos de consumo incluyen celulares, computadoras, juguetes, electrodomésticos, televisiones, entre otros.

Otro aspecto que se diferencia en la industria electrónica en adición a los componentes, es el uso de soldadura para unir los componentes a las torretas, cables, o tarjetas electrónicas. La soldadura está formada por aleaciones de metales, cuyo principal componente es el estaño. Este puede estar mezclado con plomo, cobre, plata, níquel, bismuto, antimonio, cobalto, o indio por mencionar algunos. La proporción puede ser variada según el tipo de aplicación, tipo de proceso, necesidad ambiental, y costo. Las aleaciones más usadas en el proceso de unión de componentes en la industria electrónica estaban basadas, hasta hace pocos años, en el sistema estaño-plomo, debido a su bajo punto de fusión y a su alta conductividad eléctrica, estas aleaciones

van desde 40 hasta 60 % de estaño ya que sus propiedades físicas se mantienen más o menos constantes a esas concentraciones. Para entender mejor la forma en como una aleación se comporta, se han creado los diagramas de fases en los que explican las propiedades de las aleaciones con respecto a la temperatura y sus diferentes composiciones. Por ejemplo, el diagrama de fase del sistema Sn-Pb que se usa en la industria de ensamblajes electrónicos se muestra en la Figura II.2.1. En él es posible observar que la aleación tiene un punto de fusión mínimo a 183°C (182.2°C), llamado punto eutéctico, a 37.87% peso de plomo y 62.13% de estaño y esta es la razón por la que es escogida para realizar las uniones ya que la disminución del punto de fusión de sus constituyentes implica un menor uso de energía y por lo tanto que los materiales o ensamblajes sufran un menor estrés térmico.

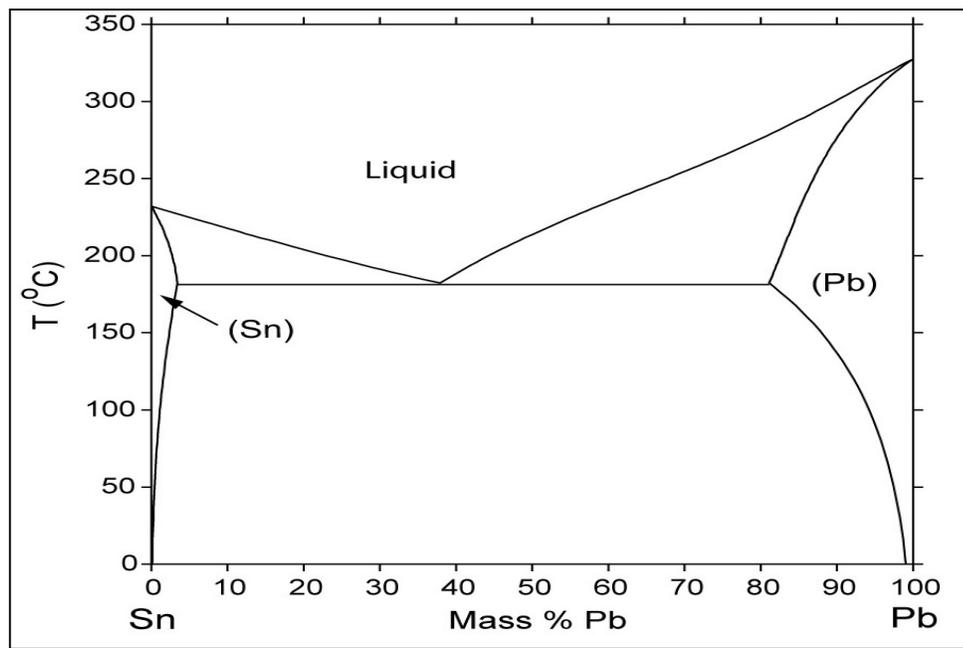


Figura II.2.1. Diagrama de fases de estaño-plomo (NIST I, 2017).

II.2.2. Definición de mojado o *wetting* en términos de soldadura

Desde el punto de vista técnico, el soldado es un proceso en el cual al menos un material que se va a unir llega a su punto de fusión o cerca de él, y este inicia la difusión hacia otro metal generando una unión metálica. Cuando la temperatura es menor a 400°C, al material que se usa se le conoce como “metal suave”, dándole a veces también el término de “soldadura suave”. Estos metales son comúnmente metaloides o semimetales (Estaño, Plomo, Indio, o Bismuto), el más usado, como ya se mencionó es el estaño. En el proceso de soldadura suave, el estaño o alguna aleación de él se funde sobre un metal con un punto de fusión más alto que permanece sólido. Estos metales comúnmente son el cobre (Cu), níquel (Ni), Oro (Au), o Plata (Ag), siendo los más usados los dos primeros. Estos metales no se funden realmente, pero la difusión del estaño sobre ellos empieza aún en estado sólido (la cual es muy baja), y se acelera con la temperatura alcanzando su máximo cuando el estaño es líquido.

Un aspecto interesante de la difusión entre el estaño y el cobre es que cuando inicia, el metal sólido se difunde también hacia el estaño, es decir el cobre se difunde en el estaño, incluso, con velocidades más altas que el mismo estaño. Esa difusión es lo que visualmente se le conoce como **mojado** (o “wetting” en inglés) el cual se muestra en las figuras Figura II.2.2, y Figura II.2.3. En la primera, es posible ver como la soldadura se extiende sobre la superficie de níquel haciendo un buen wetting, en comparación con la Figura II.2.3, en la que la soldadura de estaño se agrupó formando una esfera sobre la superficie, este fenómeno es llamado *solder balling* y es un indicador de una superficie no soldable ya que no existe difusión entre el material base y la aleación de la soldadura, por lo tanto no es posible que haya unión metálica entre ellas.



Figura II.2.2. Wetting, soldadura de estaño sobre níquel.



Figura II.2.3. Solder balling, soldadura de estaño sobre níquel.

La interdifusión entre estaño y cobre hace que se formen compuestos estables entre ellos dos, llamados compuestos intermetálicos. Los compuestos para este caso son el ϵ - Cu_3Sn y el η - Cu_6Sn_5 . La microsección en la Figura II.2.4., muestra el intermetálico entre una base de cobre y la soldadura Sn-Pb.

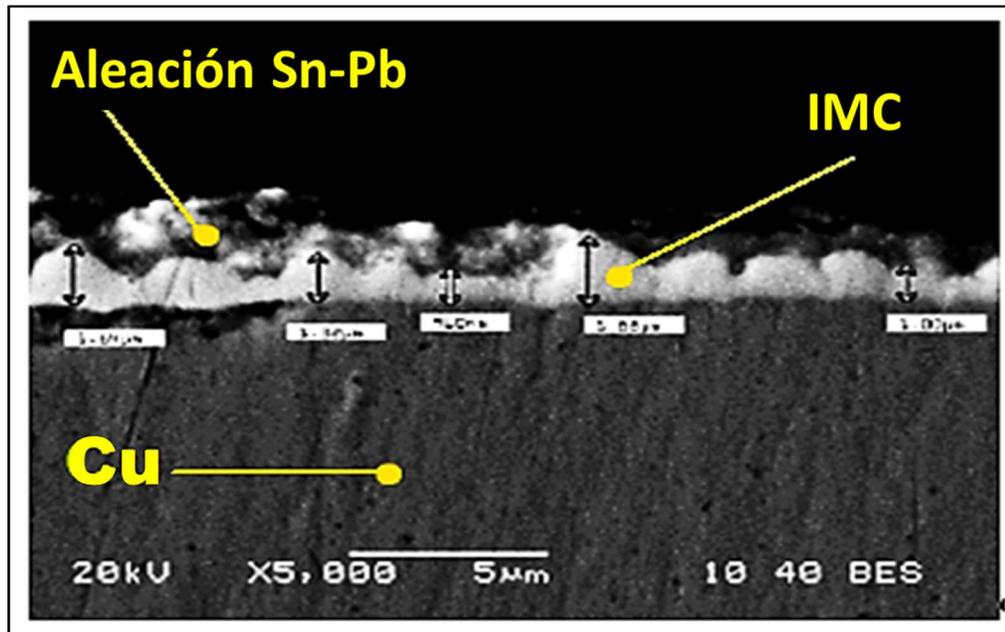


Figura II.2.4. Microsección soldadura Sn-Pb sobre cobre (Cu) donde se aprecia el intermetálico.

II.2.3. Definición y nomenclatura de compuestos intermetálicos.

Los primeros estudios sobre materiales intermetálicos se realizaron sobre compuestos intermetálicos del sistema Au-Cu (kurnakov et al, 1916). Pero realmente la actividad científica en este campo se inició a principios de los años 50; sin embargo, se produjo un importante declive a finales de los 60 por el problema de la gran fragilidad que presentaban estos materiales a temperatura ambiente. Y, aunque los estudios que se habían realizado hasta ese momento habían sido fundamentalmente de carácter básico, quedaba implícita la idea de sus posibles aplicaciones estructurales.

Los IMCs son compuestos formados por la unión de dos metales en proporciones atómicas definidas y arreglos estructurales estables, son compuestos interesantes debido a su formación y a sus características que los diferencian de las aleaciones. Sus nombres varían en la literatura, siendo

llamados *intermetálicos*, *compuesto intermetálico*, *aleación intermetálica*, *aleación intermetálica ordenada*, y *aleación de orden de rango amplio*. Son compuestos metálicos, por lo tanto, sólidos que exhiben enlaces metálicos, pero que, a diferencia de las aleaciones, presentan una relación estequiométrica definida, siendo estables en esa proporción. Debido a esta estabilidad, también poseen una estructura cristalina definida.

Sin embargo, los límites de la definición no son tan precisos como se podría creer. Los usos de la palabra intermetálicos también abarcan los metales de post-transición como son el aluminio, galio, indio, tantalio, estaño y plomo; y algunos metaloides o semimetales como el germanio, arsénico, antimonio, y telurio.

Una definición que se acerca mucho al amplio rango de significados de la palabra intermetálico es, "*cualquier clase de sustancia de proporción definida de dos o más metales (incluyendo semimetales) a diferencia de proporciones variables continuas*". Un punto importante para mencionar, es que los compuestos intermetálicos difieren marcadamente de sus constituyentes (aleaciones) con respecto a sus propiedades y estructuras cristalinas. La composición de los intermetálicos no solo depende de las valencias normales de los átomos, sino también de los tamaños atómicos relativos y de la proporción del número de electrones de valencia con respecto al total de átomos.

En comparación con los materiales metálicos convencionales, los compuestos intermetálicos tienen como ventajas su baja densidad, elevado punto de fusión, alta resistencia específica y ductilidad, que los hace materiales estructurales promisorios para aplicaciones en alta temperatura, para las siguientes industrias: automotriz, aviación y aeroespacial.

Los intermetálicos son formados por un proceso llamado difusión o migración de los átomos de las especies químicas que están en contacto. La difusión, (derivada de la palabra latina *diffundere* que significa propagación), es un fenómeno de transporte de masa tanto en fluidos como en sólidos. Tanto los enfoques macroscópico, microscópico y molecular se emplean para introducir el concepto de difusión. De acuerdo con el primero, el transporte de difusión va desde regiones de alta concentración a regiones de baja concentración; mientras que, en el segundo, la difusión es el resultado del recorrido aleatorio de las partículas. Por otro lado, en la difusión molecular, las moléculas en movimiento son autopropulsadas por energía térmica.

La difusión de los átomos metálicos ocurre cuando la soldadura comienza a fundirse, en ese momento, los átomos de estaño en la soldadura empiezan a moverse en dirección al metal base y viceversa, esta migración continua rápidamente mientras la temperatura está por arriba del punto de fusión y continuaría (teóricamente) hasta que todo el estaño se agotara.

Para la solubilidad sólida sustancial o completa, se deben satisfacer las reglas de Hume-Rothery las cuales establecen lo siguiente: i) La diferencia de radios atómicos no debe exceder el 15%; ii) La diferencia entre la electronegatividad de las especies químicas debe ser pequeña; iii) Las estructuras cristalinas de soluto y solvente deben coincidir; y iv) el número de los electrones de valencia de las especies no debería ser muy diferente. No obstante, la formación de fases intermetálicas se podría propiciar aun cuando las reglas antes mencionadas no se cumplen. Por ejemplo, tanto el oro como el cobre tienen una estructura cúbica centrada en la cara, pero la diferencia entre sus constantes de red es $\approx 12.8\%$, lo que promueve la formación de intermetálicos en el sistema Cu-Au. También la formación y la evolución microestructural de los IMCs dependen de la estabilidad termodinámica.

Existen muchos tipos de intermetálicos basados en metales y metaloides como hierro (Fe), aluminio (Al), cobalto (Co), níquel (Ni), titanio (Ti), iridio (Ir), tantalio (Ta), rodio (Rh), Germanio (Ge), estaño (Sn), cobre (Cu), oro (Au), plata (Ag), etc. Algunos ejemplos de ellos son: AgMg, FeAl, CoGa, Ni₃Sn, Ni₃In, Ni₃Ga, Ni₃Si, FeTi, Rh₃Ta, Ni₃Al, NiAl, Ir₃Ti, NiTi, CoTi, CoAl

La identificación y caracterización de una fase sólida intermetálica requiere la determinación y el análisis de una serie de puntos, comenzando con el enfoque a las fases cristalinas. En este sentido, existen varios puntos que son relevantes para una caracterización cristalinoquímica completa, tales características y aspectos son los siguientes:

- a) Composición química: (Grado de homogeneidad de la composición y su dependencia con la temperatura y presión).
- b) Tipo de estructura (O el tipo de sistema cristalino, grupo espacial y número de átomos por celda unitaria).
- c) Valores de una serie de parámetros característicos de la fase específica dentro del grupo de fases isoestructurales (longitud de los bordes celulares, características de ocupación y coordenadas de cada conjunto de puntos en la celda unitaria).
- d) Características volumétricas (Volumen molar de la fase, contracción o expansión del volumen de la formación, características de modelo de espacio lleno).
- e) Características de conexión interatómica (Coordinación atómica local, orden de larga distancia, distancias interatómicas, radios y diámetros atómicos).
- f) Relación con otras fases y tipos de estructuras (Comparación de los datos estructurales de la fase con otras fases isoestructurales, comparación de las características cristalinoquímicas de la fase con la de otros compuestos formados con los mismos elementos).

Para la descripción en general de las fases cristalinas de fases solidas se usan normalmente dos tipos de notaciones: Pearson (Pearson, 1972) y Strukturbericht. La notación de Pearson se compone de una secuencia de dos letras y un número. La primera letra (minúscula) corresponde al sistema cristalino del tipo de estructura involucrado; la segunda letra (mayúscula) representa el tipo de red (red de Bravais). El símbolo S generalmente se adopta para indicar "lateral centrada en las caras" en lugar de las C utilizadas en el pasado. El símbolo se completa con el número "ideal" de átomos, que corresponde a la ocupación completa de todos los sitios, en la celda unitaria. Un símbolo como tP10 representa un tipo de estructura, o un grupo de tipos de estructura, que corresponden a 10 átomos en una célula tetragonal primitiva. Un símbolo como tI12 representa una estructura que corresponde a una celda unitaria tetragonal centrada en el cuerpo que contiene idealmente 12 átomos cuando todos los sitios están completamente ocupados, sin embargo, en promedio, solo 11.5 átomos están presentes, debido a una ocupación parcial de algunas posiciones atómicas.

Los símbolos Strukturbericht, por otro lado, corresponden a una designación de antes de la segunda guerra mundial adoptada por los editores de las publicaciones en determinación abstracta de la estructura cristalina. Esta designación ya no es recomendada por la IUPAC, pero todavía se usa, especialmente en documentos sobre termodinámica y estudios de diagrama de fases. De acuerdo con esta designación, cada tipo de estructura está representado por un símbolo generalmente compuesto por una letra (A, B, C, etc.) y un número. La letra está relacionada con la estequiometría; A, una fase unaria; B, compuestos binarios que tienen una estequiometría 1: 1; C, compuestos 1: 2 binarios, etc. En cada clase de estequiometrias, los diferentes tipos de estructuras se distinguen por un número y / o una letra (Mitra, 2015). Ejemplos de materiales reales de esta notación son: A4 (diamante) y A9 (grafito) para las fases monoatómicas. Ejemplos de fases diatómicas son las

estructuras B1 (NaCl), B2 (CsCl), B3 (mezcla de zinc) y B11 (CuTi). De forma similar, las estructuras típicas de tipo C son C11b (MoSi₂), C14 (MgZn₂), C49 (ZrSi₂), etc., mientras que las estructuras típicas de tipo D son D011 (Fe₃C o cementita), D022 (Al₃Ti), D023 (Al₃Zr), etc. Algunas de las estructuras de tipo L son L10 (AuCu), L11 (CuPt), L12 (Cu₃Au).

II.2.4. Compuestos intermetálicos en la industria electrónica

En la industria electrónica en general la soldadura eutéctica de estaño y plomo se convirtió en un estándar *de-facto* debido a su combinación única de propiedades, materiales y bajo costo. Empero, en los últimos años, ha habido preocupaciones ambientales con respecto al uso de soldadura con plomo en productos electrónicos. La comunidad europea hizo una propuesta de directiva sobre residuos en equipos electrónicos y eléctricos (RAEE) que restringe el uso intencional del plomo en productos electrónicos, el Parlamento Europeo aprobó la Directiva RAEE para cumplirse en 2014. El movimiento para alejarse del uso de la soldadura con plomo está avanzando, impulsada principalmente por las presiones competitivas en la electrónica de consumo y las preocupaciones sobre el plomo en los productos electrónicos desechados. Esta inclinación hacia las tendencias globales en el uso de materiales respetuosos del medio ambiente en la electrónica y la microelectrónica ha promovido en gran medida el desarrollo de la aleación de soldadura libre de plomo (LF por sus siglas en inglés “Lead Free”).

Entre las propuestas de reemplazo de aleaciones con base en el sistema estaño-plomo, el sistema Sn-Ag-Cu (SAC) ha sido considerado como uno de los principales sustitutos debido a su desempeño integral excelente. Las aleaciones SAC son consideradas como una de las mejores bajo condiciones de estrés en el actual panorama de las tecnologías LF. Los principales beneficios de este sistema son su bajo punto de fusión comparado

con la aleación eutéctica de estaño-plomo y sus propiedades mecánicas generalmente superiores al del sistema binario antes mencionado, así como su relativamente mejor soldabilidad. En este sentido, algunas aleaciones han sido propuestas por ciertos consorcios para reemplazar la aleación convencional Sn-Pb, en la Tabla II.2.1 se muestran algunos ejemplos de ellas.

Tabla II.2.1. Diferentes formulaciones de aleaciones libres de plomo

Lugar de origen	Composición (% en peso)		
	Sn	Ag	Cu
Japón	96.5	3.0	0.5
Unión Europea	95.5	3.8	0.7
Estados Unidos de América	95.5	3.9	0.6

No obstante, existen problemas relacionados al uso de aleaciones LF como su gran subenfriamiento y, en particular, la formación interfacial de IMCs que fragilizan la unión de soldadura. En las aleaciones SAC pueden formarse distintos tipos de IMCs dependiendo de los diagramas de fase, siendo los más importantes η -Cu₆Sn₅, η' -Cu₆Sn₅, Cu₃Sn y Ag₃Sn.

Como se puede apreciar en el diagrama de fases del sistema Sn-Cu que muestra la Figura II.2.5., η -Cu₆Sn₅, η' -Cu₆Sn₅, Cu₃Sn se pueden formar en la unión de la soldadura ya que se encuentran en las regiones de temperatura usadas durante el proceso de soldado. Por otro lado, en los procesos en los que se usan superficies cubiertas de Ni y Au también se generarán los intermetálicos correspondientes a estos elementos.

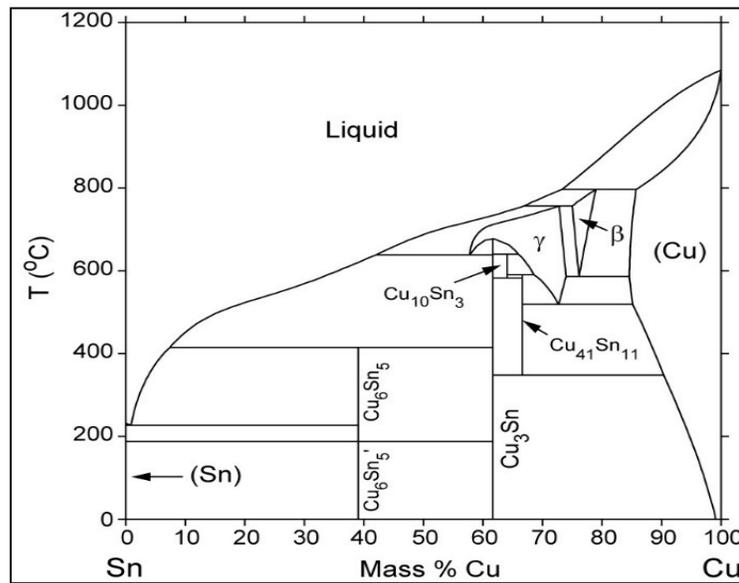


Figura II.2.5. Diagrama de fases del sistema Sn-Cu (Lee et al., 2015).

A pesar de que se puede pensar que los intermetálicos afectan la soldabilidad de los componentes de los PCB, los intermetálicos son necesarios en cada unión de soldadura. El grado de mojado entre dos metales se puede determinar basándose en la cantidad de intermetálico que es formado entre las superficies de contacto de los metales. Para que se forme un compuesto intermetálico, una cierta cantidad de la metalización de la superficie debe disolverse en la soldadura fundida. Por esta razón, el estaño ha sido durante mucho tiempo un componente crítico de las aleaciones de soldadura. El estaño fundido es un excelente solvente de muchos otros metales, y convenientemente, esos "muchos otros metales" incluyen elementos como el cobre, el oro, la plata y, en menor medida, el níquel. Las velocidades a las que estos otros metales se disuelven en estaño fundido (soldadura) son diferentes.

Es bien sabido que la presencia de los IMCs entre soldaduras y metales conductores es una indicación de buen enlace metalúrgico. Una capa de IMC delgada, continua y uniforme es esencial para una buena unión. Por otro lado, debido a su naturaleza frágil inherente y la tendencia a generar defectos

estructurales, una capa de IMC demasiado gruesa en la interfaz de soldadura y metal base puede degradar la fiabilidad de dichas uniones.

II.2.5. Intermetálicos del sistema Sn-Cu

Cu₆Sn₅: Los IMC basados en el sistema Sn-Cu son Cu₆Sn₅ y Cu₃Sn, específicamente, el intermetálico Cu₆Sn₅ en estado sólido tiene, como se ve en la Figura II.2.6., dos formas cristalinas: una monoclinica denominada η' -Cu₆Sn₅ que es estable a bajas temperaturas (por debajo de los 186°C) y que suele transformarse a la otra forma cristalina hexagonal denominada η -Cu₆Sn₅ al aumentar la temperatura (Lee *et al.*, 2015). El intermetálico η' -Cu₆Sn₅ pertenece a un grupo especial C2/c mientras que el η -Cu₆Sn₅ pertenece al grupo espacial P6₃/mmc.

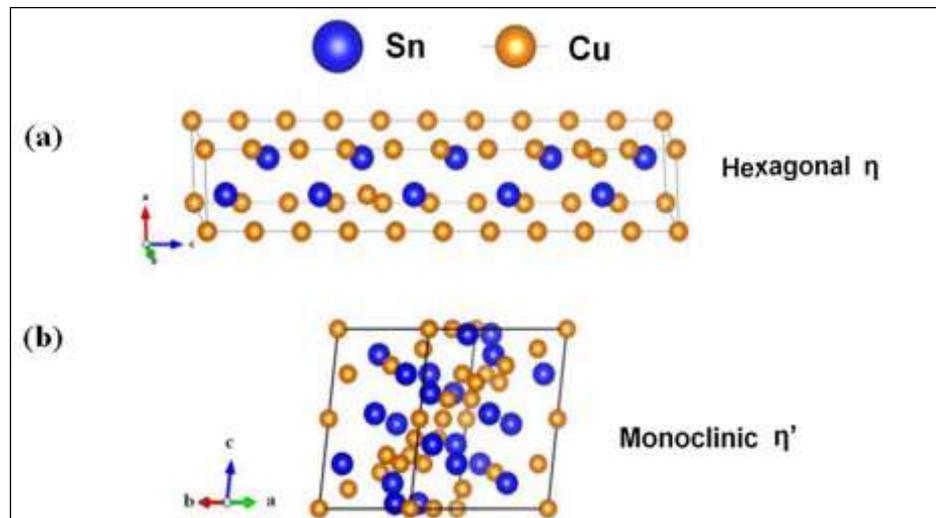


Figura II.2.6. Estructura de los intermetálicos η y η' de Cu_6Sn_5 (Zeng *et al.*, 2010)

La composición de las regiones tanto de la forma hexagonal como la de la monoclinica tienden a ir hacia las fases más ricas en Cu a medida que la temperatura aumenta, esto puede observarse mejor en la Figura II.2.7, que es un diagrama de fases Cu-Sn donde se puede apreciar como el intermetálico hexagonal se desplaza evidentemente hacia la izquierda, parte más rica en Cu, esto lleva a la conclusión de que el cobre se difunde con más velocidad al estaño que éste hacia el cobre

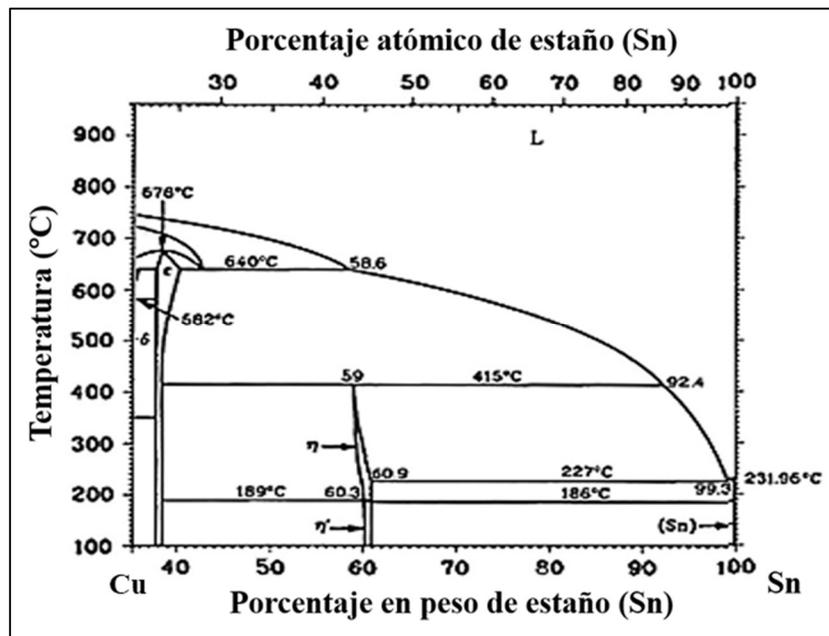


Figura II.2.7. Diagrama de fases Sn-Cu (Mu et al., 2016).

Por otra parte, los parámetros reticulares de las fases monoclinicas y hexagonales de Cu_6Sn_5 se resumen en la

Tabla II.2.2. Es importante mencionar que el Cu_6Sn_5 hexagonal tiene una estructura hexagonal primitiva con un eje "a" más largo que el eje "c".

Tabla II.2.2. Parámetros de estructuras del IMC Cu₆Sn₅.

Fase	Estructura	a(Å)	b(Å)	c(Å)	A	β	γ
η-Cu ₆ Sn ₅	Hexagonal	4.190	b=a	5.086	90°	β =α	120°
η'-Cu ₆ Sn ₅	Monoclínica	11.022	7.282	9.827	90°	98.84	γ= α

Cu₃Sn: Durante el proceso de soldado o deposición química o electroquímica el primer compuesto que se forma es el Cu₃Sn; no obstante, su crecimiento es relativamente bajo por lo que su presencia no se nota comparado con el Cu₆Sn₅ debido a que éste último crece más rápido. En varios artículos se observa primero la presencia de Cu₃Sn; en los tiempos iniciales de los estudios, luego, con el paso del tiempo y dependiendo de la temperatura crecerá en la interfase entre el Cu₆Sn₅ y el cobre. El intermetálico Cu₃Sn aparece a menudo cuando la relación Cu-Sn es muy alta por lo que tiene una estructura de red de largo alcance. En la Figura II.2.8, se observa la estructura de este IMC la cual es ortorrómbica centrada en la cara, de largo alcance, aquí es posible darse cuenta de que existe una alta concentración de átomos de Cu con respecto a los de Sn dentro de la red cristalina.

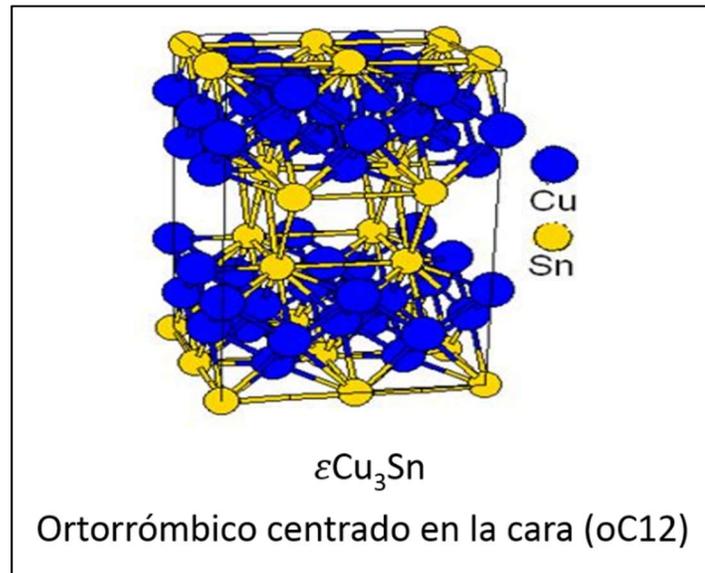
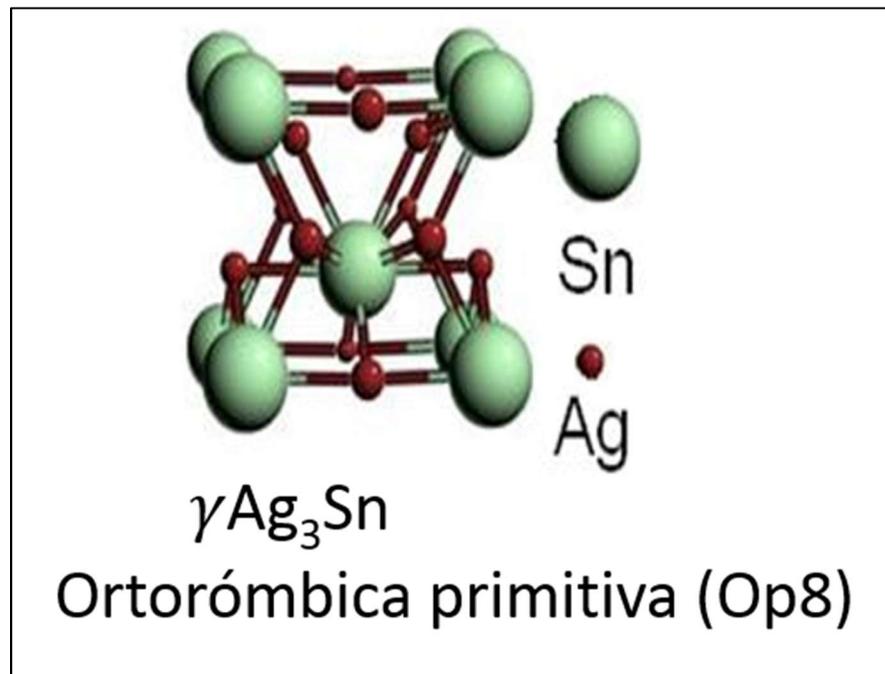


Figura II.2.8. Estructura del IMC Cu_3Sn .

II.2.6. Intermetálicos del sistema Sn-Ag

Ag_3Sn : Debido a que las aleaciones SAC llevan un porcentaje de Ag, el Sn puede interactuar con este metal formando un intermetálico rico en Ag, esto suele pasar durante la formación de la aleación o durante el proceso de soldado, la Ag se disuelve y migra hacia el Sn en la soldadura donde se forma un intermetálico Ag_3Sn , el cual presenta una estructura desordenada y un IMC de estructura ortorrómbica primitiva de corto alcance (ver Figura II.2.9). Después de que la soldadura se funde y se satura el IMC se separa de la soldadura. Cuando la Ag es abundante (como en algún recubrimiento superficial donde el espesor es alto) pueden formarse gránulos de Ag_3Sn en la soldadura, lo cual podría afectar las propiedades mecánicas de la unión metálica. Por otro lado, cuando la concentración de Ag es poca, el IMC usualmente forma partículas muy pequeñas lo cual mejora las propiedades mecánicas de la unión.

Figura II.2.9. Estructura del IMC Ag_3Sn .

II.2.7. Intermetálicos del sistema Sn-Ni

Ni_3Sn_4 : Dentro de la industria electrónica se suelen usar recubrimientos superficiales de níquel-boro o níquel-fósforo para dar la propiedad de soldabilidad al aluminio, que es generalmente usado en pines de componentes, disipadores de calor, etc. Debido a esto, al soldar estos materiales con soldadura basada en estaño se forman IMCs estaño-níquel. Su velocidad de formación es muy lenta comparada con los de Sn-Cu y el espesor del intermetálico en la interfase es delgada. El intermetálico más importante de este sistema es el Ni_3Sn_4 cuya estructura está esquematizada en la Figura II.2.10, donde las esferas azules representan los átomos de Ni y las grises los átomos de Sn.

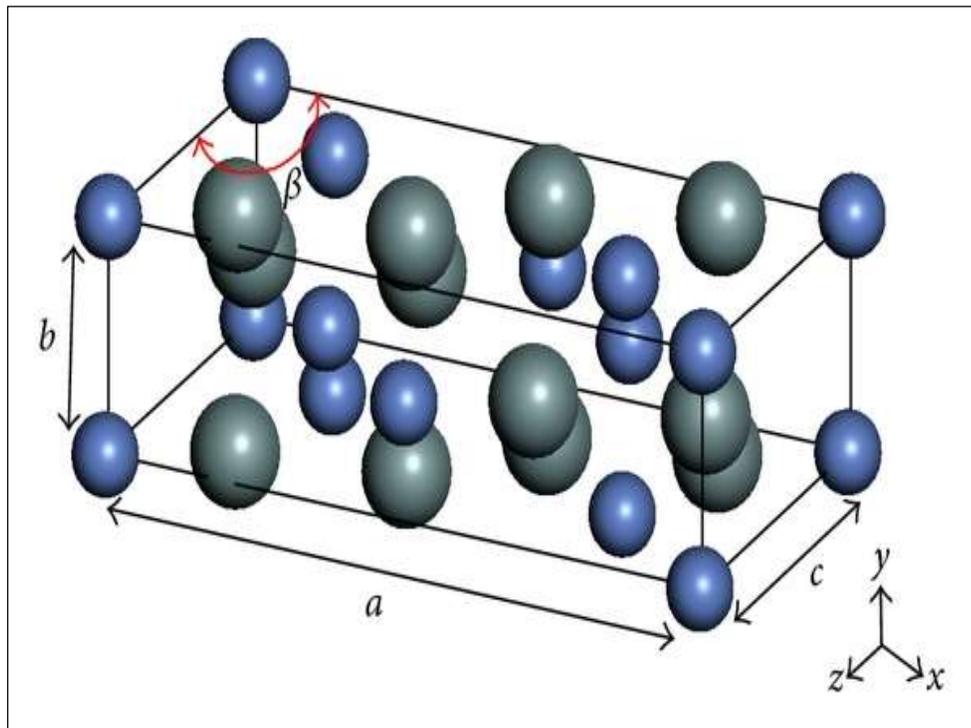


Figura II.2.10. Celda unitaria del IMC Ni₃Sn₄ (Cheng et al., 2014)

II.2.8. Efectos de los compuestos intermetálicos en la industria electrónica

En la industria electrónica, los intermetálicos son vistos como un mal necesario; por un lado es gracias a ellos que se pueden formar uniones entre materiales con diferencia de puntos de fusión grande, y tener buenas uniones en el proceso de ensamble de componentes como por ejemplo usando soldadura libre de plomo; por el otro la formación y crecimiento excesivo de los intermetálicos aumentan el estrés interno de las uniones de soldadura al expandir su volumen cuando se da el cambio de fase, o el crecimiento propio por el tiempo; esto es inconveniente porque las uniones soldadas sufren estrés térmico y mecánico debilitando la unión, y generalmente, debido a su fragilidad, se forman fracturas (muy comúnmente llamadas *cracks*) en la unión de soldadura. La evaluación de la resistencia del intermetálico y su relación

con el espesor es muy importante debido a la miniaturización de los componentes electrónicos, ya que cada vez las uniones de soldadura son más pequeñas y el crecimiento de los IMC se vuelve cada vez más crítico. En la Figura II.2.11, se puede observar un ejemplo de las rupturas en la unión de soldadura causadas por los espesores altos de IMC Cu_6Sn_5

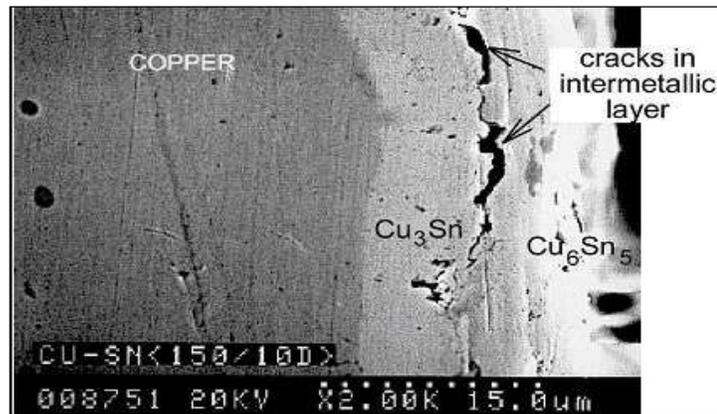


Figura II.2.11. Fractura en las capas del IMC Cu_3Sn y Cu_6Sn_5 (Braunovic, 2003).

Un efecto relacionado con el crecimiento de los IMC es el llamado “*Efecto Kirkendall*” o vacíos de Kirkendall. Este efecto se da comúnmente como consecuencia del crecimiento de los IMCs de Sn-Cu debido a la diferencia entre el tamaño atómico de ambos metales. Lo que origina que cuando los átomos de Cu se difunden a través del Sn, éstos dejan a su vez espacios vacíos, que conforme avanza la difusión se van haciendo cada vez más grandes y que el Sn no puede llenar del todo debido a que sus átomos son más grandes. Otra razón para la formación de los vacíos de Kirkendall son las diferentes velocidades de difusión de los metales, mientras que la difusión del cobre hacia el estaño es rápida, la difusión por parte del estaño hacia el cobre es más lenta, lo que origina que los vacíos se originen principalmente del lado del cobre. En la Figura II.2.12, se puede apreciar un ejemplo de este efecto en intermetálicos Sn-Cu.

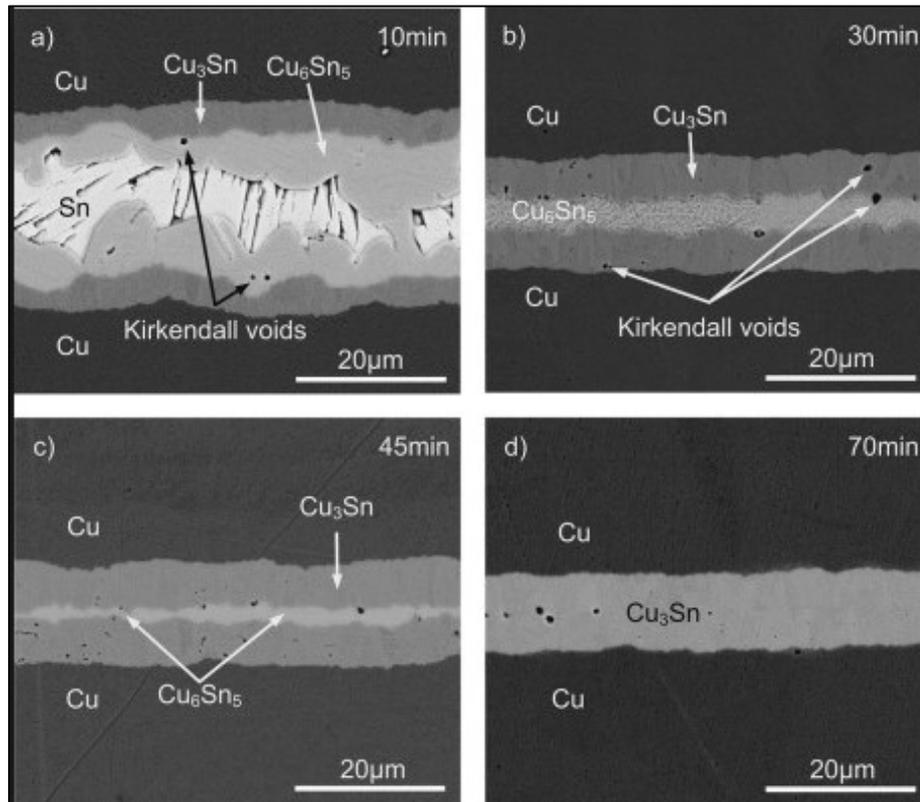


Figura II.2.12. Efecto Kirkendall (Zhang *et al.*, 2013).

II.2.9. Ley de Fick de difusión en sólidos y sus ecuaciones empíricas

II.2.9.1. Introducción

Las leyes de difusión se definen como relaciones matemáticas que relacionan la tasa de difusión con el gradiente de concentración de cada especie en un espacio. Las leyes de Fick para la difusión son denominadas fenomenológicas ya que se basan en la observación de un fenómeno para describir el efecto físico de éste, mediante ecuaciones matemáticas. Adolf Fick fue el primer científico en reportar el comportamiento de la difusión en un sistema de sal y agua.

Las leyes de Fick presentan una solución a los problemas que tienen la difusión como tema central, no obstante, existe otro tipo de ecuaciones basadas en el análisis de datos experimentales que son llamadas ecuaciones empíricas, la más famosa de ellas para resolver los problemas de difusión en sólidos es la correlación de Arrhenius. En este apartado se explicarán tanto las leyes de Fick como la ecuación de la correlación de Arrhenius.

II.2.9.2. La primera ley de Fick

Las leyes de Fick fueron escritas bajo la teoría de campo la cual predice cómo uno o más campos físicos interactúan con la materia a través de ecuaciones de campo. En este sentido, Fick estableció que la difusión conlleva una densidad de flujo de masa $\mathbf{J}(x, y, z)$ que es definido como un vector de cantidad de materia en todo el entorno espacial, cuya magnitud es la cantidad de masa del material fluyendo por unidad de tiempo a través de una unidad de área (también llamada en la literatura como flux de transporte).

Al ser \mathbf{J} una magnitud vectorial, su dirección se determina usando un vector normal del área.

En el plano cartesiano, el vector $\mathbf{J}(x, y, z)$ puede escribirse con su magnitud en cada componente espacial multiplicada por su vector unitario en cada dirección \mathbf{e}_x , \mathbf{e}_y y \mathbf{e}_z , así, de flujo de masa se puede escribir como una suma vectorial de sus componentes cartesianos como se muestra en la Ecuación II.2.1:

$$\mathbf{J}(x, y, z) = J_x \mathbf{e}_x + J_y \mathbf{e}_y + J_z \mathbf{e}_z \quad \text{(Ecuación II.2.1)}$$

Las magnitudes de flujo individuales pueden expresarse de la siguiente manera a través de sus componentes cartesianos usando los conceptos de la primera ley de Fick, como lo muestran las Ecuaciones II.2.2, II.2.3 y II.2.4:

$$J_x = -D \frac{\partial C}{\partial x_{y,z,t}} \quad \text{(Ecuación II.2.2)}$$

$$J_y = -D \frac{\partial C}{\partial y_{x,z,t}} \quad \text{(Ecuación II.2.3)}$$

$$J_z = -D \frac{\partial C}{\partial z_{x,y,t}} \quad \text{(Ecuación II.2.4)}$$

Donde, D es el coeficiente de difusividad, o coeficiente de difusión y C , la concentración del componente en un punto y tiempo específico. Las derivadas de las ecuaciones muestran que la concentración de cada especie química C varía de manera continua con el espacio y el tiempo.

Las derivadas de las ecuaciones constituyen los componentes de un vector gradiente de concentración ∇C , el cual se define como lo ilustrado por la Ecuación II.2.5:

$$\nabla C(x, y, z, t) \equiv \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{y,z,t} \mathbf{e}_x + \left(\frac{\partial C}{\partial y}\right)_{z,x,t} \mathbf{e}_y + \left(\frac{\partial C}{\partial z}\right)_{x,y,t} \mathbf{e}_z \quad \text{(Ecuación II.2.5)}$$

El operador de gradiente o nábla ∇ no es un vector por sí mismo, representa un operador vectorial el cual, actúa como un campo escalar, en este caso de la función $C(x, y, z, t)$, éste produce un vector campo conocido como el campo de gradiente de concentración. El vector de gradiente de concentración siempre señala en dirección para la cual el campo de

concentración experimenta un incremento mayor, además su magnitud es igual a la tasa de aumento de concentración en ese punto.

De la Ecuación II.2.5, el flujo de masa a través del espacio se puede escribir como un vector de gradiente de concentración usando el operador nabla (ver Ecuación II.2.6):

$$\mathbf{J} = -D\nabla C. \quad \text{(Ecuación II.2.6)}$$

El vector de densidad de flujo representa la cantidad física independiente de las coordenadas. El vector de densidad de flujo es paralelo al flujo y opuesto al gradiente de concentración, su magnitud se puede describir de acuerdo con la primera ley de Fick.

Los componentes individuales del vector de flujo, sin embargo, dependen del sistema de coordenadas que describe el campo de concentración. Si la magnitud del flujo y el gradiente en un punto son conocidas, la primera ley de Fick define D como la velocidad de difusión. Sin embargo, la mayor parte de los problemas de difusión son dependientes del tiempo, tanto el flux como el campo vectorial de gradiente de concentración son dependientes del espacio y del tiempo. De este modo, prácticamente los campos $C(x, y, z, t)$ y $\mathbf{J}(x, y, z, t)$ pueden ser difíciles de medir simultáneamente. Por lo tanto, para determinar los parámetros difusivos de un sistema para gradientes dependientes del tiempo es necesario establecer algunas restricciones a las ecuaciones de flujo lineal.

Una restricción que normalmente es usada en los sistemas difusivos es la ley de la conservación de la masa (ley de Lomonósov-Lavoisier). Esto simplifica los cálculos ya que, la masa se conserva en todos los puntos en el medio, y así, es posible formular una ecuación de continuidad.

Para un punto P localizado en las coordenadas (x, y, z) dentro de un volumen de control con medidas Δx , Δy y Δz (ver Figura II.2.13) la densidad de flujo \mathbf{J} y sus componentes en x , y y z varían a lo largo de todo el volumen de control. Si la suma de los componentes de la densidad de flujo tanto de entrada como de salida no es igual (no están balanceados) entonces ocurre una acumulación, esto en el balance de masa en un sistema se puede expresar con la Ecuación II.2.7:

$$\text{Entrada} - \text{salida} = \text{Acumulación (A)} \quad (\text{Ecuación II.2.7})$$

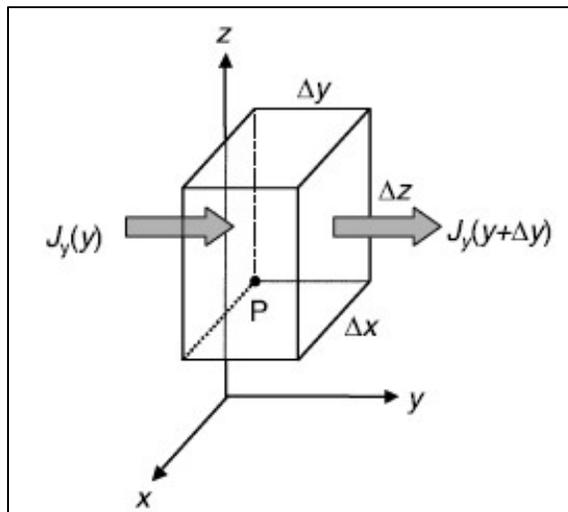


Figura II.2.13. Volumen de control para el balance de materia.

En la Figura II.2.13, los componentes del flujo en la dirección “y” pueden ser sustituidos dentro de la Ecuación II.2.7 para dar una expresión de la acumulación parcial como se detalla en las siguientes ecuaciones:

$$\left[J_x \left(P - \frac{\Delta x}{2} \right) - J_x \left(P + \frac{\Delta x}{2} \right) \right] \Delta y \Delta z = \frac{\Delta x \partial J_x}{\partial x} = A_x \quad (\text{Ecuación II.2.8})$$

$$\left[J_y \left(P - \frac{\Delta y}{2} \right) - J_y \left(P + \frac{\Delta y}{2} \right) \right] \Delta x \Delta z = \frac{\Delta y \partial J_y}{\partial y} = A_y \quad \text{(Ecuación II.2.9)}$$

$$\left[J_z \left(P - \frac{\Delta z}{2} \right) - J_z \left(P + \frac{\Delta z}{2} \right) \right] \Delta x \Delta y = \frac{\Delta z \partial J_z}{\partial z} = A_z \quad \text{(Ecuación II.2.10)}$$

Así la acumulación total dentro del volumen de control es igual a la suma de las tasas individuales, las cuales se pueden escribir como en la Ecuación II.2.11:

$$\frac{\Delta x \partial J_x}{\partial x} + \frac{\Delta y \partial J_y}{\partial y} + \frac{\Delta z \partial J_z}{\partial z} = \left[\frac{\partial J_x}{\partial x} + \frac{\partial J_y}{\partial y} + \frac{\partial J_z}{\partial z} \right] \Delta x \Delta y \Delta z = \frac{\partial C}{\partial t} \Delta x \Delta y \Delta z \quad \text{(Ecuación II.2.11)}$$

Esto se puede describir como:

$$-\nabla \cdot \mathbf{J} = \frac{\partial C}{\partial t} \quad \text{(Ecuación II.2.12)}$$

Esta última ecuación es llamada *ecuación de continuidad* y su interpretación es clara: si hay un flujo convergente de especies en un punto, de tal modo que $\nabla \cdot \mathbf{J} < 0$, la concentración se incrementa con el tiempo y si hay un flujo divergente entonces el flujo $\nabla \cdot \mathbf{J} > 0$, la concentración disminuye. Nótese que cuando el operador de divergencia actúa sobre un vector de campo, da como resultado que la concentración cambie en cualquier punto en el campo.

II.2.9.3. La segunda ley de Fick

Si la ecuación de continuidad y la primera ley de Fick se combinan se forma la segunda ley de Fick la cual establece el cambio en el gradiente de concentración con respecto al tiempo como se muestra en la Ecuación II.2.13:

$$-\nabla \cdot (-D\nabla C) = \frac{\partial C}{\partial t} \quad \text{(Ecuación II.2.13)}$$

Si y sólo si la constante de difusión es constante, y para simplificar la forma lineal de la segunda ley de Fick se obtiene la Ecuación II.2.15:

$$D(\nabla \cdot \nabla C) = \frac{\partial C}{\partial t} \quad \text{(Ecuación II.2.14)}$$

$$\nabla^2 C = \frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} \quad \text{Ecuación II.2.15}$$

La segunda ley de Fick también es llamada ecuación de difusión lineal.

II.2.9.4. Soluciones a las ecuaciones de difusión lineal

La ecuación de difusión lineal proporciona un punto importante del estudio del campo de difusión. Existen diversas soluciones que dependen de las condiciones fronteras e iniciales, el tipo de difusión, entre las cuales destacan dos importantes, la primera es el caso del flujo en una dimensión de un extremo a otro de una barra semi-infinita. El segundo es el caso de un flujo bilineal y unidimensional que asume la liberación instantánea del difusor de una fuente plana inicialmente colocada en medio de una barra de largo infinito.

Un ejemplo importante de la solución de la ecuación lineal de difusión es la que se aplica en caso de la difusión unidimensional dentro de un medio semi-infinito donde el campo de concentración $C(x, t)$ se considera una función del tiempo t y una variable espacial x . La segunda ley de Fick bajo un coeficiente de difusividad constante, para una difusión unidimensional se muestra en la Ecuación II.2.16:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Ecuación II.2.16}$$

La Ecuación II.2.16 es de segundo orden en x y t , que requiere especificaciones de dos condiciones diferentes sobre el campo de difusión para hallar una única solución. Así que hay una condición inicial y una condición limitada, el estado inicial del sistema es que $C = 0 \forall x > 0$ cuando $t = 0$, y el límite de la izquierda se localiza en $x = 0$, se mantiene a una concentración $C_0 \forall t > 0$. La solución a esta ecuación está dada por la Ecuación II.2.17:

$$C(x, t) = C_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad \text{Ecuación II.2.17}$$

Cuya función de error y su complemento está dado por:

$$\operatorname{erfc}(z) = 1 - \operatorname{erf}(z) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-\eta^2} d\eta \quad \text{Ecuación II.2.18}$$

Esta solución es comúnmente usada en los problemas de difusión unidimensional en sistemas infinitos y semi-infinitos.

El segundo ejemplo de la solución de la ecuación lineal de difusión es la que se aplica en caso de la difusión unidimensional que establece que el agente difusor se comienza a difundir desde una superficie plana en medio de una barra infinita de manera bilineal. Si el agente difusor se expande a lo largo del material ocupando los espacios desde $0 < x < +\infty$ hasta $-\infty < x < 0$ en este caso, considerando el coeficiente de difusividad constante entonces la solución está dada por la Ecuación II.2.19:

$$C(x, t) = \frac{M}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)} \quad \text{Ecuación II.2.19}$$

Tanto la Ecuación II.2.18 como la Ecuación II.2.19 son conocidas como soluciones Gaussianas ya que son funciones de probabilidad que se grafican como campanas de Gauss.

II.2.9.5. La correlación de Arrhenius

Al observar las deducciones con las que la primera y segunda ley de Fick fueron postuladas, es posible darse cuenta de que no se toman en cuenta dos factores muy importantes que influyen dramáticamente en los procesos difusivos: la temperatura y la presión. Estos factores son críticos en el momento de llevar a cabo el estudio de la difusión en sólidos y no tomarlos en cuenta puede llevar a errores grandes de cálculo. Estos errores son pequeños a bajas temperaturas, pero se pronuncian cuando la temperatura se incrementa.

Con el fin de incluir estas variables dentro de los análisis de los sistemas difusivos se han desarrollado diversas correlaciones entre la temperatura y la presión de los sistemas y la concentración de las especies difusoras en sólidos, una de ellas es la correlación de Arrhenius.

La correlación de Arrhenius se utiliza para la correlación de coeficientes de difusión con presión constante y la temperatura en los procesos de activación, además se utilizan para aproximaciones empíricas basados en la Ecuación II.2.20:

$$D = D_0 e^{\frac{-\Delta H}{RT}} \quad \text{Ecuación II.2.20}$$

Donde ΔH representa la energía de activación molar para difusión también llamada entalpía de activación para difusión (en algunos casos se usa el símbolo Q); R es la constante de los gases ideales, T es la temperatura absoluta y el coeficiente preexponencial D_0 es llamado factor de frecuencia.

En el diagrama de Arrhenius $-\Delta H$ corresponde a la pendiente negativa la cual al intersectarse con el eje de las abscisas da como resultado el valor de D_0 . Tanto el parámetro de ΔH como el de D_0 son estimados mediante datos experimentales y se pueden encontrar en tablas (Mehrer, 2007).

La interpretación física de los parámetros de activación ΔH y D_0 depende de los mecanismos de difusión, el tipo del proceso de difusión y la geometría de la red cristalina.

Las discrepancias más significantes del comportamiento de la correlación de Arrhenius ocurren a temperaturas relativamente altas (alrededor del 70% de la temperatura de fusión de los materiales difusores) ya que los cambios microestructurales comienzan a darse rápidamente por arriba de estas temperaturas, efectos tales como divacancias que se forman en las redes cristalinas incrementan las concentraciones significativamente. Lo que da como resultado que la difusividad se incremente más allá de la predicción por la correlación de Arrhenius.

Para la minimización de disparidades en la predicción de las difusividades siempre debe especificarse un rango de temperatura que delimite el rango de validación de la correlación. Una de las consideraciones a tomar en cuenta es que, si los valores de difusividad se toman de dos o más fuentes, los valores individuales ΔH y D_0 pueden parecer muy diferentes. Además, cuando la difusión ocurre en una estructura cristalina, la proporción de energía de activación de una temperatura de fusión absoluta tal Q/T_m es constante.

Se han hecho intentos por correlacionar la dependencia de la temperatura de los procesos difusivos con factores más intrínsecos del material como el calor latente o la temperatura de Debye, pero estas aproximaciones no han probado ser mejores que la usada por la correlación de Arrhenius (usando la temperatura de fusión). Esto puede comprenderse si se toma en cuenta la complejidad de los sistemas difusivos y los factores que impulsan la difusión de los átomos como las vacancias y divacancias, su estructura cristalina y la red cristalina.

II.3. Técnicas para la caracterización de óxidos y compuestos intermetálicos

En los siguientes subtemas se tratará de detallar las técnicas usadas para la caracterización, medición e identificación de los compuestos intermetálicos y óxidos superficiales en la industria electrónica, ya que fueron usadas en este trabajo de investigación; se debe entender el concepto de su funcionamiento para determinar la importancia de la realización de estos análisis.

II.3.1. Cámara de niebla para la oxidación de componentes, uso de la niebla para el estudio de corrosión

Como se ha mencionado anteriormente, la oxidación es un proceso que se debe tomar mucho en cuenta en la industria electrónica, no obstante, es importante tomar en cuenta otro fenómeno muy relacionado con la oxidación, la corrosión.

La corrosión es la transformación de los materiales (principalmente metálicos) como un efecto del medio ambiente sobre ellos. La corrosión resulta en la degradación y destrucción del material original debido a su conversión a formas más estables dentro de las que se encuentran: óxidos, cloruros, sulfuros, sulfatos, carbonatos, dióxidos y peróxidos. La corrosión degrada las propiedades útiles de los materiales originales como resistencia, apariencia y permeabilidad.

Las capas de óxido son conocidas como inhibidores del wetting en las metalizaciones de los PCBs y de los componentes. El óxido actúa como una barrera que evita que se lleve a cabo la difusión de estaño dentro del cobre.

Por otro lado, en los estudios de corrosión, los iones de cloro juegan un papel muy importante en algunos metales ya que se conoce que son promotores de la corrosión. La mayoría de estudios realizados acerca de la corrosión del estaño están principalmente enfocados en la resistencia de algunas aleaciones, llevadas a cabo en sectores como la construcción, pero es muy poco lo que se ha hecho con respecto a la influencia de las sales en las metalizaciones de estaño y su efecto en la soldabilidad.

Para estudiar el fenómeno de corrosión en los materiales se usan actualmente cámaras de niebla. Estas cámaras constan de un ambiente cerrado en el cual se colocan muestras, luego se tratan con una mezcla de vapor y gotas de agua dispersadas por medio de boquillas, formando un ambiente de niebla; el agua que se alimenta a las cámaras puede ser pura o una solución salina, principalmente de cloruro de sodio (NaCl), las cuales se encargan de la corrosión y la oxidación de los materiales. Es necesario que una parte del agua se encuentre en estado de vapor por lo que es calentada por medio de resistencias, esta temperatura debe ser cercana a la temperatura de ebullición del agua alimentada.

En la Figura II.3.1., se observa un esquema de una cámara de vapor convencional que se usa generalmente en el estudio del fenómeno de corrosión.

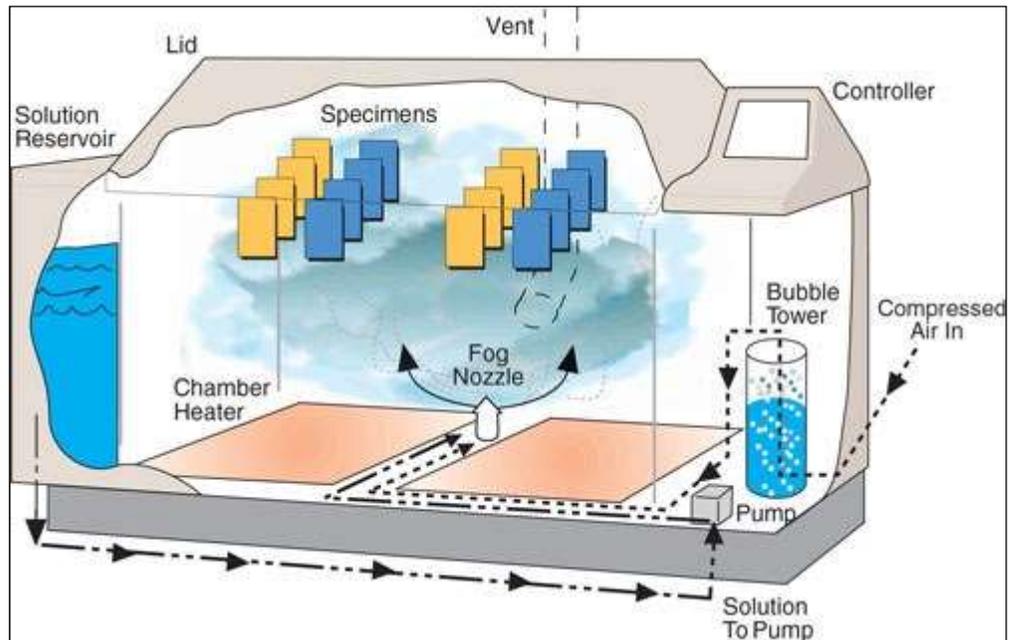


Figura II.3.1. Esquema de una cámara de niebla (Blakeley, 2016).

II.3.1.1. El fenómeno de niebla

La niebla es un fenómeno meteorológico que consiste en la dispersión de pequeñas gotas de agua o hielo en un volumen de aire, tiene la misma naturaleza física que las nubes. Sin embargo, existen diferencias fundamentales entre las nubes y la niebla.

La niebla y las nubes son un estado natural de los condensados de agua. La principal diferencia entre ellos es el lugar donde se encuentran de acuerdo a la altitud y el hecho de que la niebla está muy cerca de la superficie del suelo. La diferencia en el tamaño de las gotitas de agua y de hielo también es significativa. En nubes, pueden alcanzar diámetros de hasta 6 mm. Sin embargo, en niebla, por lo general, el tamaño de las gotas oscila entre 50 μm y 150 μm .

Hablando en términos técnicos, para la formación de niebla, un alto valor de humedad relativa debe estar presente. La formación natural de niebla comienza cuando una masa de aire con contenido relativamente alto de humedad entra en contacto con una superficie de tierra más fría y, por lo tanto, se enfría hasta el punto de rocío. Este efecto puede ser mostrado por medio de una carta psicrométrica.

Como un ejemplo, en la Figura II.3.2, se supone una masa de aire con condiciones en el punto A, es decir, a 20°C con un contenido de humedad de 9 g de vapor de agua por kg de aire seco y una humedad relativa de 60% el cual entra en contacto con el suelo y se enfría hasta el punto B a una temperatura 12°C, entonces el aire llegará a su punto de rocío también llamado punto de saturación, es decir, su humedad relativa es de 100 %, en estas condiciones se formarán las pequeñas gotas suspendidas originando la niebla.

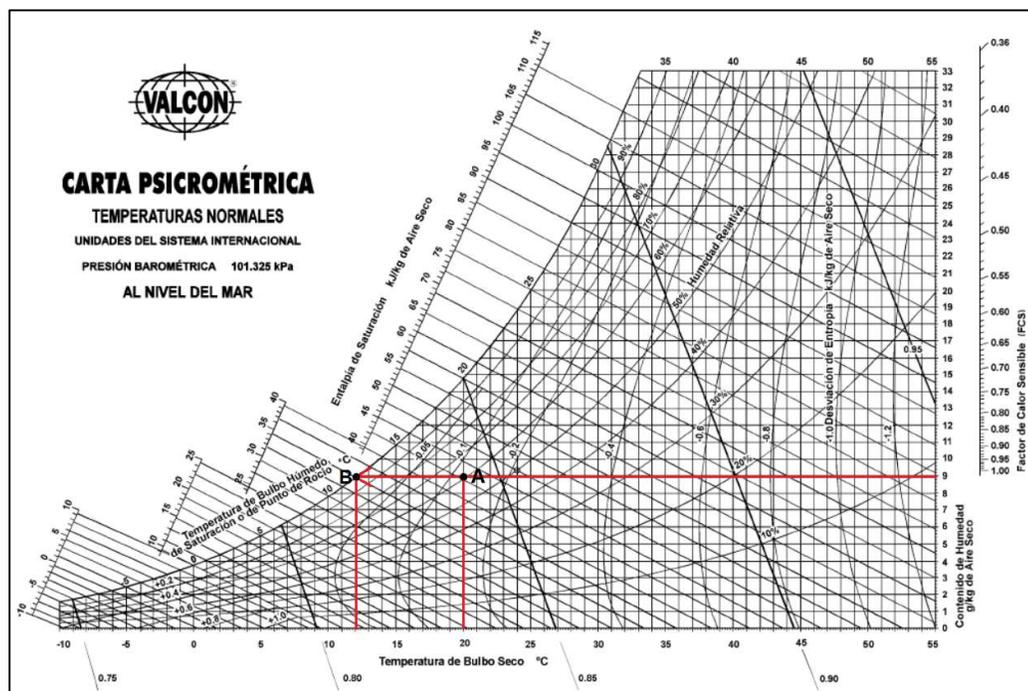


Figura II.3.2. Ejemplo de las condiciones para la formación de niebla.

Existen otros tipos de niebla, la más comúnmente observada es la niebla de evaporación, que se origina cuando una gran fuente de vapor de agua de una superficie caliente está presente en una masa de aire frío, conceptualmente este tipo de niebla sigue el mismo principio físico que las nieblas ambientales; a menudo se encuentra en regiones marinas a latitudes altas, por ejemplo alrededor de lagos, ríos y pantanos. La altura a la que se puede observar esta niebla es directamente dependiente del volumen de agua que está en contacto con el ambiente, pudiendo ser de varios centímetros hasta algunos pocos metros.

II.3.1.2. Construcción de un equipo basado en la cámara de niebla para el estudio de corrosión

Para el estudio de la corrosión es posible utilizar el fenómeno de la ebullición para crear una máquina de niebla que no utilice aspersores de agua líquida para crear el ambiente de niebla necesario. Esto se logra usando el cambio de fase del agua en el cual coinciden los puntos de burbuja y de rocío.

Como se puede observar en el diagrama de fases del agua (Figura II.3.3), el agua en el punto de ebullición presenta un cambio de fase del estado líquido al vapor, por lo que al ebullición, el agua lleva consigo diminutas gotas de agua dispersas, por lo que en la interfase existe la formación de una ligera niebla. Esta niebla solo es originada porque tanto en la interfase como cerca de ella existe la condensación de vapor de agua, dicha condensación se lleva a cabo por dos razones principales, la primera es el cambio de temperatura entre el aire y el vapor, y la segunda es la energía cinética que adquieren las moléculas al calentarse tal que da origen al transporte de pequeñas gotas de agua líquida que se dispersan hacia el vapor, sin embargo, éstas gotas no

llegan a alturas más allá de pocos milímetros debido a que caen por acción de la gravedad.

Esta niebla, por su naturaleza, es capaz de transportar iones que se encuentren disueltos en la fase líquida a unos cuantos milímetros sobre la superficie. No es imprescindible llegar al punto de ebullición para crear el fenómeno de niebla adecuado para el transporte de iones, basta con acercarse a la temperatura del cambio de fase para obtener evaporación suficiente.

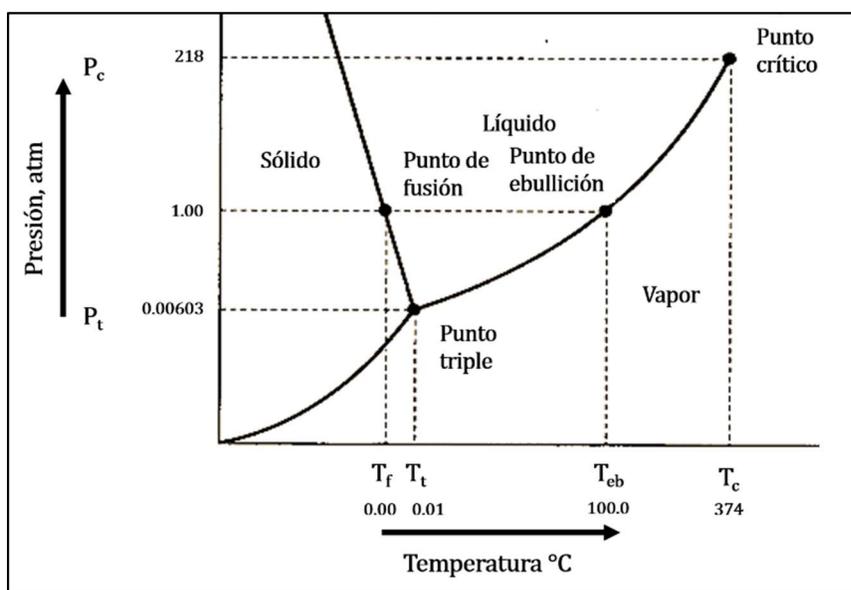


Figura II.3.3. Diagrama de fases del agua.

Este fenómeno puede ser utilizado para realizar los análisis de corrosión en distintos materiales ya que si se calienta una solución sal-agua hasta un punto cerca de la ebullición y se colocan los materiales a pocos centímetros de dicha solución, el vapor y el agua disuelta en él estarán en contacto con los materiales y la niebla tendrá el efecto corrosivo-oxidativo necesario; en adición, la temperatura a la que se expone el componente es alta, por lo que la corrosión será acelerada debido al efecto de la temperatura, lo que no ocurre con el uso de las cámaras de corrosión convencionales.

Es muy importante considerar que la altura entre el material y la superficie de la solución no supere 1 cm, del mismo modo un control preciso de la temperatura es necesario para evitar que el agua alcance su punto de ebullición ya que el cambio de fase es violento y las burbujas originadas pueden salpicar el componente mojándolo en exceso.

En la Figura II.3.4, se esquematiza el uso de la niebla formada por ebullición para la corrosión de materiales.

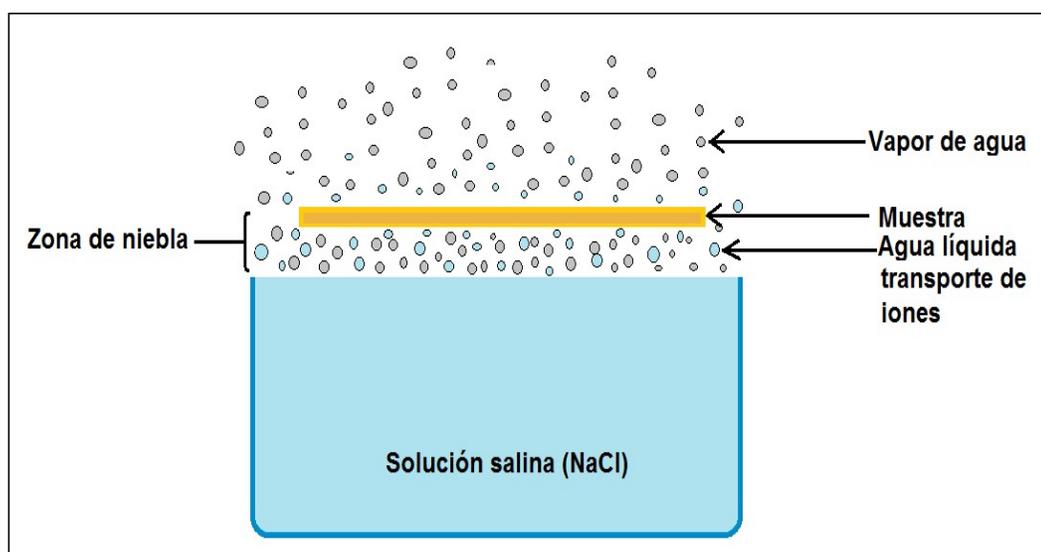


Figura II.3.4. Esquema de la formación de niebla durante la ebullición.

II.3.2. Curvas potencioestáticas para la medición de óxidos

La electroquímica es una rama de la química dedicada al estudio de las reacciones químicas que dan origen a la producción de una corriente eléctrica y viceversa, los cambios que producen la presencia de una corriente eléctrica. Es necesario mencionar que la electroquímica también se dedica a estudiar la conductividad eléctrica de las distintas sustancias, particularmente de las disoluciones de electrólitos débiles y fuertes.

La investigación electroquímica ha tenido una gran influencia en lo que respecta a la química y a las demás ciencias por varias razones: frecuentemente los datos termodinámicos correspondientes a los compuestos e iones inorgánicos y las constantes de ionización de los ácidos orgánicos se deducen de los resultados de las investigaciones electroquímicas. Los conocimientos de los mecanismos de los procesos como la corrosión de los metales, la transmisión de los impulsos nerviosos y las interacciones en un medio acuoso de los iones entre sí y con las moléculas de agua que los rodean, están basados en gran parte en los resultados obtenidos por parte de la investigación electroquímica.

Cuando se habla de electroquímica se hace mención de una extensa rama de información, por esa razón para el siguiente proyecto es necesario delimitar dicho tema con enfoque en la polarización electroquímica y la manera en que brinda información acerca de los procesos oxidativos de los materiales mediante curvas de polarización o potencioestáticas.

II.3.2.1. Polarización

Cuando se sumergen los metales en cualquier solución acuosa adquieren un diferencial de potencial (ΔE), esto es porque se genera un campo eléctrico debido a la formación de la doble capa electroquímica, la cual, es una capa compacta con cargas en la interfase metal-solución.

La reacción electroquímica que se lleva a cabo durante la disolución del metal genera un potencial cuando se encuentra en equilibrio el cual esta expresado de manera general en la Ecuación II.3.1:

$$E_{eq} = \varphi_{Metal} - \varphi_{Solución} \qquad \text{Ecuación II.3.1}$$

Este valor de potencial de equilibrio ϕ depende de la concentración de especies en la solución y del tipo de metal. El metal sufrirá una corrosión, alejándose por lo tanto del equilibrio, este proceso de corrosión sucede cuando el potencial del metal deja de ser el potencial de equilibrio desplazándose a un cierto valor de potencial (η) expresando este cambio de la siguiente forma:

$$\Phi_{\text{Metal}} = \Phi_{\text{Metal}} + \eta \quad \text{(Ecuación II.3.2)}$$

$$E_{\text{eq}} = (\Phi_{\text{Metal}} + \eta) - \Phi_{\text{Solución}} \quad \text{(Ecuación II.3.3)}$$

A este desplazamiento se le denomina sobrepotencial. Empero, aunque el equilibrio entre un metal y su medio determinan su tendencia a la corrosión, para algunos metales, como el aluminio y el manganeso, la velocidad con la que se lleva a cabo la reacción puede ser tan lenta que el ataque corrosivo adquiere mucha menos importancia que en otros metales con una tendencia menor.

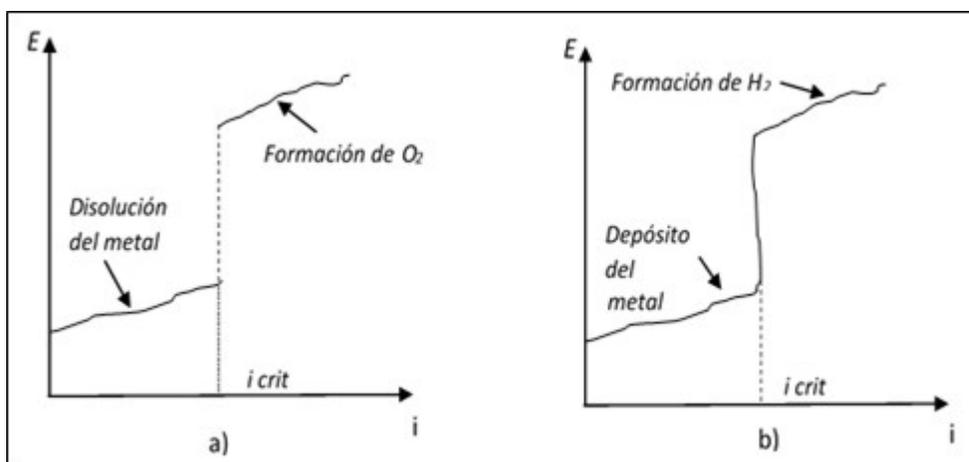
La razón de esto se encuentra en la alteración de los estados de equilibrio iniciales. Un electrodo deja de estar en equilibrio cuando existe alguna corriente eléctrica que entre o salga por su superficie. El potencial de electrodo varía en el tiempo en función de la magnitud de la corriente y de su dirección. El sentido del cambio producido en el potencial siempre tiende a oponerse al paso de corriente eléctrica, tanto si se aplica desde una fuente externa como si es de origen galvánico.

En electroquímica, la polarización se define como un término colectivo para ciertos efectos secundarios mecánicos (de un proceso electroquímico) mediante el cual se desarrollan barreras aislantes en la interfaz entre el electrodo y el electrolito. Estos efectos secundarios influyen en los mecanismos de reacción, así como en la cinética química de la corrosión y la

deposición de metales. Por lo tanto, se denomina polarización como la variación del potencial de un electrodo, causado por la corriente aplicada o extraída de dicho electrodo. A la magnitud de esta variación se le suele denominar sobrevoltaje, sobretensión o sobrepotencial y se representa normalmente por el símbolo η , tal y como se indicó previamente en la Ecuación II.3.3.

La polarización puede presentarse en el cátodo (polarización catódica) o en el ánodo (polarización anódica), la representación gráfica se observa en la Figura II.3.5, además la polarización puede ser clasificada como:

- Polarización de activación
- Polarización de concentración
- Polarización de resistencia



**Figura II.3.5 a) polarización anódica, b) polarización catódica
(Rodríguez, 1998)**

La aplicación de técnicas de polarización, tales como la polarización potencioestática y la potenciodinámica ha sido muy exitosa en la evaluación de la velocidad de corrosión y también en el estudio de los fenómenos

involucrados en la reacción de corrosión. Este éxito parece lógico si se considera que los procesos involucrados son de naturaleza electroquímica (Stern & Geary, 1957).

II.3.2.2. Ley de Tafel

La ley de Tafel describe de manera teórica, que, durante la reducción de un átomo, la ecuación de polarización de un electrodo reversiblemente polarizable en un sistema casi reversible, existe una relación entre el sobrepotencial η y la corriente “ i ”. La ley de Tafel para las polarizaciones anódica y catódica se muestra en la Ecuación II.3.4 y II.3.5 respectivamente:

Para la reacción anódica ($i > 0$):

$$\eta_a = a + b \log(i) \quad \forall b > 0 \quad \text{Ecuación II.3.4}$$

Para la reacción catódica ($i < 0$):

$$\eta_c = a' + b' \log|i| \quad \forall b' > 0 \quad \text{Ecuación II.3.5}$$

Dónde, “ a ” y “ a' ” son constantes fenomenológicas y “ b ” y “ b' ” son las pendientes de Tafel. En coordenadas semi-logarítmicas, las relaciones anódica y catódica se representan en un solo gráfico E vs $\log i$, como se observa en la Figura II.3.6.

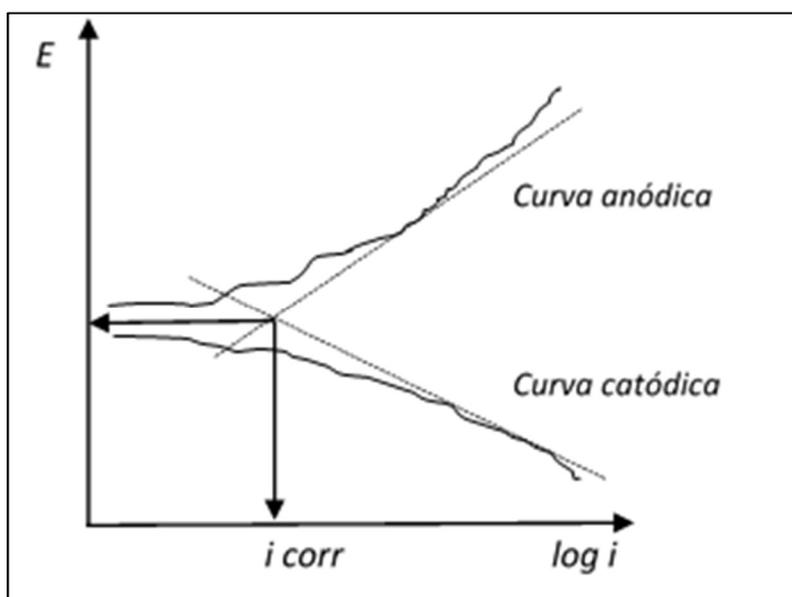


Figura II.3.6. Curvas de Tafel, reacciones anódica y catódica (Rodríguez, 1998).

II.3.2.3. Curvas de polarización

La representación gráfica del sobrevoltaje en función de la intensidad de corrientes que atraviesa el electrodo se denomina curva de polarización. Las curvas de polarización muestran la interdependencia entre el potencial de electrodo y la intensidad de corriente (relaciones i vs E). Las curvas de polarización pueden determinarse aplicando una corriente constante y midiendo el potencial, repitiendo este procedimiento para diversos valores de corriente y midiendo en cada caso el nuevo potencial alcanzado.

Las curvas de polarización son muy útiles en la evaluación de la velocidad de corrosión y también en el estudio de los fenómenos involucrados en las reacciones de corrosión (Meas, 2007). Si polarizamos un electrodo primero en sentido anódico y luego en sentido catódico podemos obtener pares de valores de corriente potencial. Si en el eje de las abscisas se grafica

el valor absoluto de i y en el de las ordenadas el valor de E obtendremos el diagrama de Evans.

Las formas que puede tener una curva de polarización anódica son las que se muestran en la Figura II.3.7:

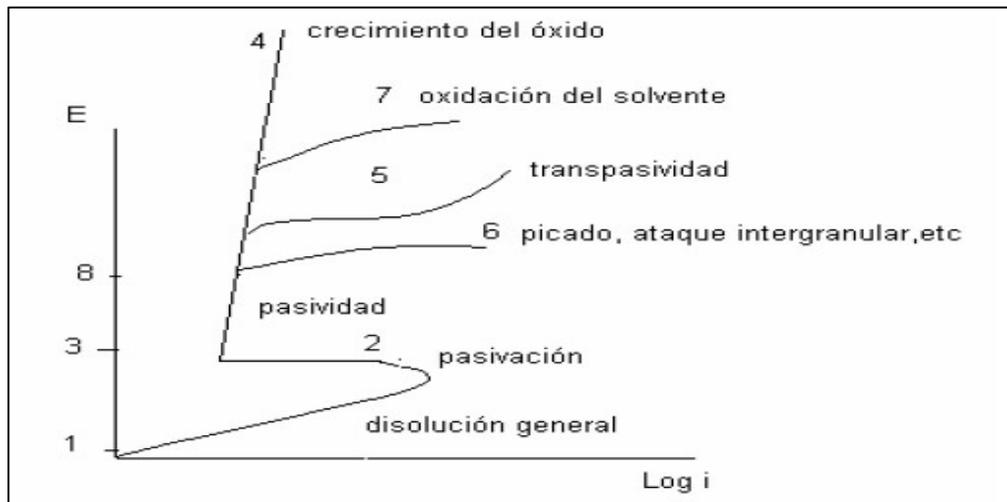


Figura II.3.7. Formas que puede adoptar la curva de polarización anódica (Alvarado, 2006).

Si el comportamiento de sobrepotencial es pequeño suele presentar una relación lineal entre el sobrepotencial y el logaritmo de la corriente como se observa en la zona 1 de la Figura II.3.7. En la zona 1–2 se dice que el metal se disuelve en forma activa.

En la zona 2–3 de la Figura II.3.7, se observa lo que es una zona de pasivación es decir sobre el metal se forma una película muy delgada de óxido que dificulta su disolución. Si la película pasivante presenta propiedades aislantes, al aumentar el potencial, el óxido pasivante aumentara su espesor sin que se observe un aumento significativo de la corriente, tal y como se observa en la zona 3–4.

Existen otros casos en los que ocurren otros fenómenos como los que se muestran en las curvas 5, 6 y 7, las cuales se explicaran a continuación.

En la curva 5 se observa que la película pasivante está formada por elementos que tienen la facilidad de oxidarse a una valencia mayor y generar productos solubles, además se observa también un aumento en la intensidad de corriente acompañado por la disolución del metal. Este fenómeno se conoce como transpasividad, y lo presentan elementos tales como el cromo, o el manganeso, y las aleaciones de las que forman parte.

La curva 6 tiende a presentarse por encima de cierto potencial cuando hay presentes ciertos iones agresivos cloruros, nitratos, bromuros, etc. La película pasivante puede perder estabilidad y se produce un fenómeno de corrosión denominado como picado y se presentan en metales como el hierro, cromo, etc.

La curva 7 puede presentarse si el óxido pasivante es un buen conductor de electrones una vez alcanzado el potencial de desprendimiento de O_2 , la solución comenzará a descomponerse y presentará un aumento en la corriente de corrosión.

Si el potencial se puede mantener entre los valores 3 y 8 la corrosión será despreciable y se dice que hay protección anódica. De igual manera por debajo de 1 también la corrosión se tornará insignificante.

Para el caso de las curvas de polarización catódica, sus características más frecuentes son las indicadas en la Figura II.3.8. Éstas, por su naturaleza no aportan mucha información y no fueron significativas en el desarrollo de este proyecto por lo que sólo se presenta la forma más común en la que aparece.

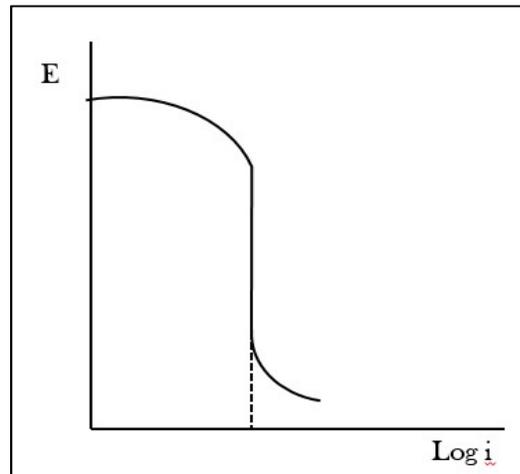


Figura II.3.8. Formas en las curvas que puede adoptar la polarización catódica.

II.3.2.4. Diagrama de Evans

El diagrama de Evans de un material representa las curvas de polarización anódica y catódica sobre un mismo gráfico (ver Figura II.3.9). En las ordenadas se representan los potenciales de reducción y en las abscisas las intensidades de corriente (sin considerar su signo).

Dando un poco de mayores detalles, a diferencia de la representación por separado de las curvas de polarización anódica y catódica, en el eje de las abscisas del diagrama de Evans se representa la intensidad de corriente y no su densidad, esto debido a que la intensidad de corriente tanto anódica como catódica deben ser iguales, mientras que las densidades de corriente dependen de las superficies tanto anódica como catódica por lo que pueden ser distintas.

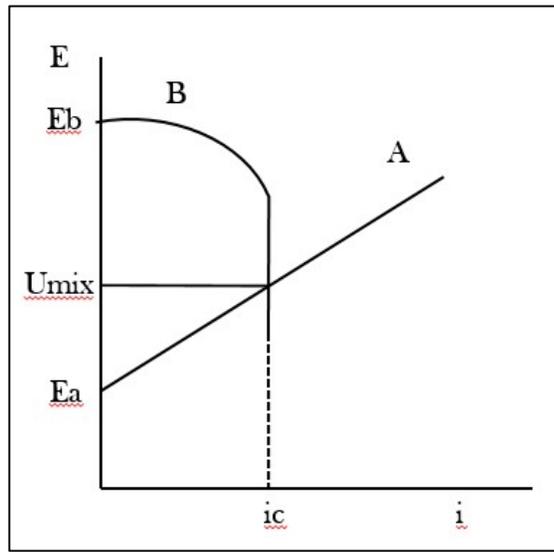


Figura II.3.9. Diagrama de Evans

Donde:

A= Curva de polarización anódica

B= Curva de polarización catódica

Ea= Potencial de equilibrio de la reacción anódica

Eb= Potencial de equilibrio de la reacción catódica

Umix= Potencial de corrosión

i_{corr} = Corriente de corrosión

El punto en el que se cortan las curvas catódica y anódica se denomina el potencial de corrosión (U_{mix}) y representa el punto de equilibrio de la reacción. La intensidad de la corriente que determina dicho potencial se denomina corriente de corrosión (i_{corr}) y constituye el máximo valor de intensidad de corriente de corrosión que puede establecerse en la solución.

II.3.2.5. Velocidad de corrosión

Se entiende por velocidad de corrosión a la cantidad de material por unidad de tiempo que se elimina como consecuencia de las reacciones durante la corrosión. La velocidad se suele dar en términos de velocidad de penetración (VPC), cuando se refiere a la pérdida de espesor de material por unidad de tiempo, según la Ecuación II.3.6:

$$VPC = \frac{KW}{\rho At} \quad \text{Ecuación II.3.6}$$

Donde W es la masa perdida después de un tiempo de exposición t ; ρ es la densidad del material; A su área y K es una constante cuya magnitud depende del sistema de unidades utilizado. La masa perdida puede ser determinada usando la intensidad de la corriente de corrosión tal como se ilustra en la Ecuación II.3.7.

$$W = \frac{i_{\text{corr}} t M}{nF} \quad \text{Ecuación II.3.7}$$

Donde i_{corr} es la corriente de corrosión, t es el tiempo que tarda el material en corroerse, n = número de electrones/átomos producidos o consumidos en el proceso y F es la constante de Faraday.

Así, sustituyendo la el valor de W de la Ecuación II.3.7 en la Ecuación II.3.6, se obtiene la Ecuación II.3.8 para calcular la velocidad de corrosión de los materiales, la cual se muestra a continuación:

$$VPC = \frac{K i_{\text{corr}} M}{\rho n F} \quad \text{Ecuación II.3.8}$$

II.3.3. Perfilado profundo usando ToF SIMS

II.3.3.1. Fundamento de la técnica

El análisis ToF SIMS es usado comúnmente para las caracterizaciones superficiales tanto en la investigación como en la industria, con este análisis es posible obtener información detallada de la composición de superficies, recubrimientos e interfases en muestras de materiales sólidos. ToF SIMS es el acrónimo de la combinación de dos técnicas analíticas importantes: el tiempo de vuelo (Time of Flight) y la espectroscopía de masas de iones secundarios (Secondary Ion Mass Spectrometry). El análisis SIMS es una técnica destructiva en la que la muestra es bombardeada con iones (generalmente de elementos como Cs o Ga) llamados *iones primarios*, estos chocan con las moléculas en la superficie de la muestra y en estas colisiones se transmite energía de manera muy suave lo que permite que, incluso las moléculas superficiales grandes y no volátiles, escapen de la superficie con mínima o nula fragmentación, a estas moléculas se les llama *iones secundarios*. Esta técnica debe su sensibilidad a la profundidad a la que los iones pueden llegar que es aproximadamente 1 nm de espesor en la superficie. Los iones secundarios originados durante la aplicación de la técnica SIMS son, generalmente, neutros, sin embargo, se llega a originar una fracción de partículas cargadas positivamente o negativamente; todas las partículas, átomos y moléculas desprendidos por los iones primarios durante la técnica SIMS son subsecuentemente analizados con la técnica espectrométrica ToF.

La técnica espectrométrica de tiempo de vuelo (ToF) se basa en el hecho de que los iones con la misma energía pero diferentes masas viajan a velocidades diferentes. En este análisis, los iones secundarios generados pasan por un campo electrostático el cual los acelera con una energía común.

Los iones acelerados viajan hacia el detector, como todos los iones tienen la misma energía, los más ligeros viajarán más rápido y llegarán antes al detector que los más pesados. Midiendo el tiempo que tardan los iones en llegar al detector (tiempo de vuelo) es posible determinar su masa. En la Figura II.3.10, se observa un diagrama de la operación de la técnica ToF SIMS.

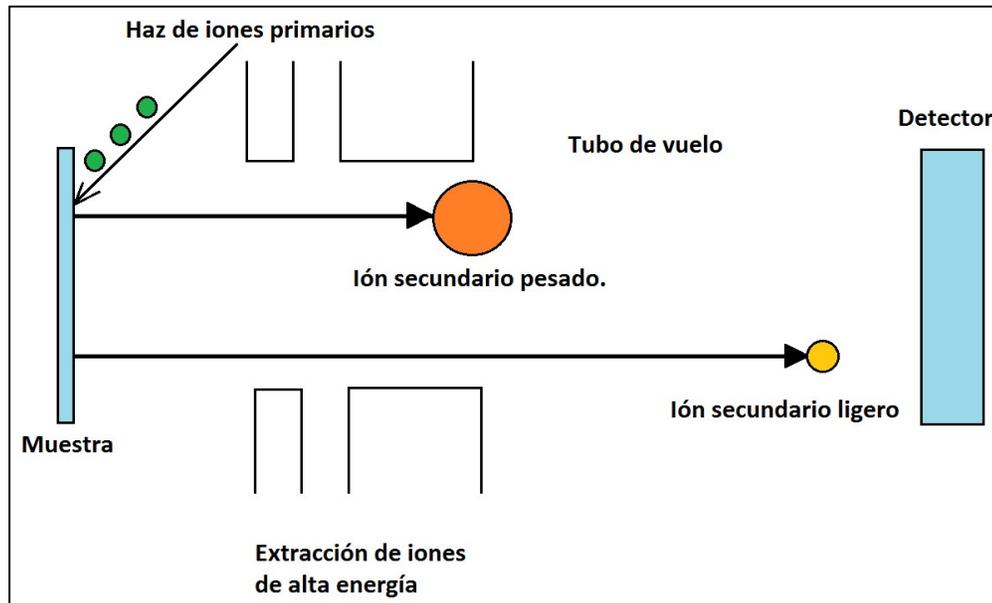


Figura II.3.10. Mecanismo de operación de la técnica ToF SIMS

Adicionalmente, como se ve en la Figura II.3.11, en la técnica del perfilado profundo no solo se utilizan uno, sino dos emisores de iones primarios, mientras el primero bombardea el área para abrir un cráter en ella (*Depth Profiling*), el segundo se usa progresivamente para analizar el fondo de dicho cráter llegando a tener velocidades de perfilado de hasta 10 $\mu\text{m/h}$.

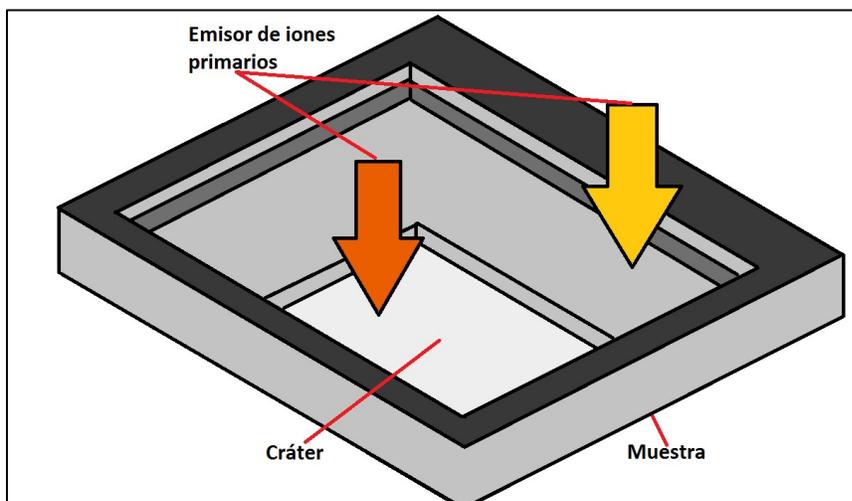


Figura II.3.11. Perfilado profundo usando ToF SIMS

II.3.3.2. Efecto matriz

En química analítica e instrumental, el efecto matriz consiste en una disminución o aumento de la respuesta instrumental del analito debido a la presencia de otros componentes presentes en el sustrato. Dicho de otra manera, para la misma concentración de analito, el análisis de dos muestras diferentes no proporciona la misma respuesta instrumental por la presencia de diferentes compuestos adicionales. El efecto matriz es responsable de errores sistemáticos proporcionales, es decir, dependientes de la concentración de analito en la muestra.

El efecto matriz en el análisis SIMS es muy conocido en la espectrometría de masas ya que juega un papel muy importante en los análisis cuantitativos de sustancias en diversos sustratos, para hablar del efecto matriz en los análisis de ToF-SIMS es importante considerar ciertos aspectos.

La sensibilidad del análisis cuantitativo SIMS es difícil debido a que el rendimiento de los iones secundarios, definido como el número de iones secundarios formados por cada ion primario emitido, depende de muchos factores que no están directamente relacionados con la concentración de la muestra analizada. Este rendimiento puede ser descrito en términos de la corriente de iones secundarios i_{MS} de la especie M (es decir, los iones secundarios medidos en conteos de M). Las variables importantes que contribuyen a la formación de estas corrientes son: S, el rendimiento de las partículas secundarias de la especie M por cada partícula primaria impactada en la matriz (rendimiento de pulverización); y R^+ , la probabilidad de que dicha partícula secundaria sea emitida en forma de ion (probabilidad de ionización). A menudo S y R^+ son agrupadas en una variable referida como P, que es la probabilidad de transformación. (Belu *et. al.*, 2003).

La corriente de iones secundarios puede ser definida matemáticamente por la Ecuación II.3.9:

$$i_{MS} = i_p S R^+ \theta_M n \quad \text{(Ecuación II.3.9)}$$

Donde i_p es definido como el flujo de iones primarios incidentes o pulverizados, θ_M es la concentración de la especie M y n representa la eficiencia de transmisión y detección del sistema analizador. La ecuación II.3.9, precisa que la sensibilidad de la técnica para un ion secundario en particular depende de su rendimiento de pulverización y su probabilidad de ionización. Estos factores pueden variar sobre algunos órdenes de magnitud para cada elemento y son los parámetros menos definidos porque resulta muy complicado medirlos ya que dependen del material matriz y las condiciones de éste. Como resultado, a menudo se emplean otros factores de sensibilidad relativos como los métodos de dilución isotópica o adiciones estándar para mejorar en la cuantificación.

Con el rendimiento de iones secundarios ya definido, es posible explicar el efecto matriz, que se puede definir como el cambio del rendimiento de iones secundarios debido a cambios en la composición de la superficie; esto se debe a que el proceso de ionización está fuertemente influenciado por el estado químico de la superficie. El efecto matriz es responsable de que el mismo analito no tenga el mismo rendimiento de ion secundario en diferentes ambientes químicos haciendo muy difícil la comparación directa entre muestras. Adicionalmente, el ambiente químico de una muestra puede cambiar durante el tiempo de análisis. Como resultado, puede producirse una diferencia entre el desprendimiento de las partículas de la muestra y la probabilidad de formación de iones entre varias muestras con concentraciones iguales de analito, resultando en respuestas instrumentales distintas.

Hasta la fecha, no se ha desarrollado ningún método para compensar la variación en los rendimientos iónicos debido a los efectos de la matriz. En consecuencia, la técnica ToF-SIMS está considerada un análisis semicuantitativo.

II.3.3.3. Resolución

La resolución define la habilidad de separar la señal en sus partes constituyentes ya sea en función de su masa, la profundidad desde la que se origina, su ubicación espacial, entre otros.

En los análisis de SIMS, los datos se pueden agrupar en tres formatos distintos: espectro de masas, que está disponible para todos los tipos de SIMS; perfiles profundos, opción que no está disponible en el SIMS estático; e imagen, ya sea en dos o tres dimensiones (sólo el espacial bidimensional está disponible para los SIMS estáticos).

Estos formatos de obtención de datos tienen sus respectivas definiciones: Definición de masas, definición de profundidad y definición espacial.

Espectro de masas y su resolución

Un espectro de masas es un gráfico de la intensidad frente a la masa, o más específicamente, la relación masa-carga (m/q) de los iones secundarios captados. La escala m/q a menudo se traza sólo en unidades de masa, ya que la mayoría de los iones secundarios poseen una sola unidad de carga. Además, la intensidad, es más comúnmente representada en unidades de conteos por segundo (cps). Esto se traza típicamente en una escala logarítmica.

Un espectro de masas, constituye todos los iones secundarios de la polaridad de interés (solo se puede recoger una polaridad a la vez). En este sentido la resolución masiva describe la capacidad de un instrumento para separar iones de diferentes masas (relación m/q). Esto se define como lo muestra la Ecuación II.3.10::

$$R = \frac{m}{\Delta m} \quad \text{(Ecuación II.3.10)}$$

Donde m es la masa promedio de las dos señales de interés y Δm la diferencia de masa entre estas dos señales. En la mayoría de los instrumentos, R puede variar desde un valor ligeramente superior a la unidad (es decir, la sensibilidad necesaria para identificar señales que están separadas por una unidad de masa) hasta muchos miles (separar las señales que están separadas por una pequeña fracción de unidad de masa). El primero se

conoce como resolución de masa nominal, mientras que el segundo se conoce como resolución de masa alta (HMR, *High mass resolution*).

Algunos iones de masa similares comúnmente medidos en SIMS incluyen los siguientes:

1. ($^{31}\text{P}^-$) y ($^{30}\text{Si}^1\text{H}^-$). Como sus masas atómicas son 30.973762 u y 30.981595 u, respectivamente, la resolución de masa requerida para separarlas es de al menos $R=3955$. Esto se usa rutinariamente en los instrumentos SIMS basados en el tiempo de vuelo.

2. ($^{238}\text{U}^+$) y ($^{238}\text{Pu}^+$). Como sus masas atómicas son 238.050788 u y 238.049560 u, respectivamente, la resolución de masa requerida para separarlas es de al menos 193,804. Esto está fuera del alcance de todos menos el de Resonancia de Ciclotrón de Iones por Transformada de Fourier (SIM basado en FT-ICR).

Perfilado profundo y su resolución

El perfilado profundo proporciona al SIMS la capacidad de analizar el sustrato de interés a diferentes profundidades. Esto se puede llevar a cabo desde una profundidad de unos pocos nanómetros a muchas micras. El SIMS realiza la eliminación de una o más capas atómicas/moleculares por ciclo analítico. Cada punto de datos en un perfil de profundidad representa, por lo tanto, un ciclo analítico. Entonces la profundidad total es una función del tiempo total de pulverización catódica aplicada sobre la muestra.

Un perfil de profundidad es un gráfico de las intensidades o concentraciones de un ion secundario específico de interés contra el tiempo de pulverización. Las intensidades (en cps) y el tiempo de bombardeo son los

valores leídos, mientras que las concentraciones y la profundidad están en función de ellos.

Un perfil de profundidad, en unidades de intensidad contra tiempo de bombardeo, se construye generalmente en tiempo real (en instrumentos SIMS basados en tiempo de vuelo). Esto constituye trazar las intensidades de los iones secundarios de interés por ciclo analítico, con cada ciclo tomando un tiempo predefinido. Y sólo aquellos iones secundarios de una polaridad específica pueden ser recolectados al mismo tiempo. Si también se necesitan iones secundarios de la polaridad opuesta, se debe recopilar un perfil de profundidad adicional de un área representativa (típicamente adyacente) examinada antes o durante el perfilado profundo.

Las señales registradas son típicamente aquellas que muestran las intensidades más altas junto con interferencias isobáricas (de masa) mínimas. En algunos casos, es posible que sea necesario recopilar señales menos intensas para evitar problemas de saturación del detector y/o interferencias isobáricas excesivas.

La resolución de profundidad describe la capacidad de separar dos o más regiones que exhiben variaciones de composición en función de la profundidad. El análisis SIMS es intrínsecamente capaz de proporcionar valores de resolución excesivamente altos, es decir, valores inferiores a 1 nm hasta algunos cientos de micras.

Sin embargo, se debe tener precaución con el efecto matriz, ya que este puede modificar el valor transmitido en relación con la resolución de profundidad. Las longitudes de crecimiento o decaimiento también se usan comúnmente en SIMS para proporcionar una medida de la resolución de profundidad. La tendencia lineal surge del hecho de que la mezcla atómica

emitida de la muestra por el haz de iones primario (la responsable de la pérdida en la resolución de profundidad) es una función exponencial de la energía depositada al momento del bombardeo de los iones. Solo después de eliminar o contabilizar todas las posibles distorsiones, se puede definir el límite de resolución de profundidad. Sin embargo, este límite se define por mezcla atómica inducida por pulverización catódica.

Imagen y su resolución

Las imágenes pueden usarse para diferenciar las distribuciones espaciales y/o volumétricas de elementos o moléculas en una muestra, representadas por sus respectivos iones secundarios. Las imágenes se pueden llevar a cabo si la posición desde la cual emanaron los iones secundarios se puede retransmitir pictóricamente, con las intensidades relativas ilustradas usando alguna escala de grises o colores. Las imágenes bidimensionales se adquieren en SIMS a través de:

1. Modo de microsonda
2. Modo microscópico

El modo de microsonda se puede aplicar en la mayoría de los instrumentos, mientras que el modo de microscopio está restringido a instrumentos específicamente diseñados.

Las imágenes tridimensionales se construyen superponiendo imágenes bidimensionales recogidas en función del tiempo de pulverización catódica de forma muy similar a como se construye un perfil de profundidad. Sin embargo, la mayoría de las imágenes tridimensionales están muy distorsionadas a lo largo del eje de profundidad porque:

1. La escala de profundidad es típicamente una pequeña fracción del área analizada (la primera es típicamente de una a dos órdenes menos que la segunda) y generalmente no pueden ser escaladas.

2. La presencia de cualquier topografía o estructura superficial normalmente se visualiza como una superficie plana.

3. Los diferentes planos de un cristal del mismo elemento tienden a ionizarse a diferentes velocidades (esto se debe a las diferencias en las densidades atómicas superficiales).

En el perfilado profundo, las señales registradas son típicamente aquellas que muestran las intensidades más altas y las interferencias isobáricas más bajas. La cuantificación de tales imágenes puede ser extremadamente difícil debido a la incapacidad de dar cuenta de los efectos de la matriz específicos del sitio o la limitación en los materiales y procedimientos efectivos.

En el caso de las distribuciones elementales, se pueden obtener imágenes semicuantitativas mediante la recolección de iones unidos al átomo de cesio (MCs^+ y MCs^{2+} , donde M es un isótopo del elemento de interés). Esta técnica, sin embargo, requiere el uso de un haz de iones primario Cs^+ y produce una sensibilidad y límites de detección pobres en relación con sus emisiones de iones secundarios atómicos. Al utilizar esta técnica, las señales Cs^+ y / o Cs^{2+} también se deben recopilar ya que son necesarias para normalizar las respectivas señales MCs^+ y MCs^{2+} .

La resolución espacial describe la capacidad de separar las señales de las regiones vecinas a las del plano espacial de la muestra, que presentan variaciones de la tasa de composición. Como muchas otras técnicas de imagen, la resolución espacial se define como la distancia a través de la cual

una señal del borde de una región localizada sube del 16% de su intensidad máxima al 84% cuando se traza en una escala lineal.

La resolución espacial es función de un número de parámetros que incluyen:

1. El modo de imagen utilizado (microsonda o microscópico).
2. Las aberraciones presentes.
3. El rendimiento de iones secundarios (altos rendimientos permiten una resolución más óptima).
4. La pixelación aplicada (los píxeles deben ser más pequeños que la resolución requerida).
5. El efecto matriz (este puede distorsionar la resolución espacial real).

Solo una vez que se eliminan o se tienen en cuenta todas las posibles contribuciones instrumentales y posibles distorsiones, se puede definir el límite de resolución de profundidad espacial.

La tabla II.3.1 muestra un resumen de las resoluciones para cada tipo de análisis (es decir, el mínimo valor detectable) realizado por la técnica SIMS. Sin embargo, como se ha mencionado antes, la resolución depende de muchos factores, entre ellos, el tipo de técnica, el efecto matriz, la sensibilidad instrumental, interferencias isobáricas, etc.

Tabla II.3.1. Resumen de las resoluciones para SIMS

Técnica	Resolución	Observaciones
Espectroscopía de masas	<10 000 uma	Información elemental y molecular Sensibilidad de ppm
Imagen	<100 nm	Detección de masas en paralelo
Perfilado profundo	<1 nm	Determinación de capas delgadas desde 1nm hasta cientos de micras

II.3.4. Difracción de rayos X y cristalografía

En la antigua Grecia, los filósofos Leucipo y Demócrito (s.V y IV a.C.) desarrollaron la filosofía “Atomista”, la cual dice que la materia estaba formada por átomos, y que se distinguían los átomos entre sí solo por la forma y dimensiones, y su agrupación formaban las cosas que vemos. Cabe mencionar que esta filosofía era, de varias desarrolladas por los griegos, basado en observaciones simples y sencillas, como es el corte de una hoja de papel y que cada parte conserve las características propias del papel. Esta idea ha resultado en cierta forma inicial cierta, dado que durante los siglos XIX y XX, muchos científicos probaron que la materia está formada por entes, que ahora llamamos átomos que no solo se distinguen por su tamaño, sino principalmente por el número de su sub-partes, o sub-partículas, más específicamente electrones y protones.

Una clasificación de la materia desde el punto de vista termodinámico son los estados de agregación, que están en relación con la fuerza con que los átomos se unen entre sí. Los estados de agregación que ocurren en forma natural en nuestro entorno son el plasma, gaseoso, líquido, y sólido. La magnitud termodinámica que mejor define estos estados es la entalpía que es la energía que intercambia la materia con el entorno. Los estados naturales de agregación de la materia se podrían clasificar en orden de acuerdo con la entalpía como se muestra en la Figura II.3.12

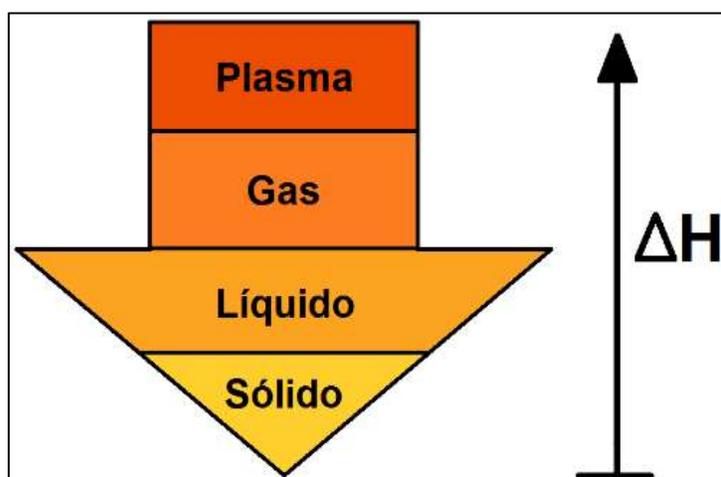


Figura II.3.12. Estados de agregación de la materia según su entalpía.

Los estados de agregación también se pueden arreglar por el orden que tienen en el espacio los átomos, es decir, que tanto se extiende sus arreglos o estructuras repetidos en el espacio y su relación con las propiedades. En la Tabla II.3.2, se puede ver los estados de la materia según su orden y propiedades a lo largo de los ejes dimensionales. Como se observa, el estado sólido se divide en amorfo y cristalino y se diferencia en el alcance por su orden, siendo el más largo o extenso, el sólido cristalino, el cual en su mayoría de veces es anisotrópico, es decir, que el valor de la propiedad a medir depende de la dirección que use.

Tabla II.3.2. Estado de la materia, propiedades, y orden de arreglo.

Estado de la materia	Volumen Fijo	Forma Fija	Orden	Propiedades
Gas	No	No	No	Isotrópico
Líquido	Si	No	Corto alcance	Isotrópico
Sólido (Amorfo)	Si	Si	Corto alcance	Isotrópico
Sólido (Cristalino)	Si	Si	Largo alcance	Anisotrópico

Los arreglos atómicos sin considerar las imperfecciones se dividen en: sin orden, de corto alcance, y largo alcance. Ejemplos de arreglos sin orden, son los gases, en los que los átomos se localizan y se mueven aleatoriamente en el espacio. En cambio, los órdenes de corto alcance se consideran cuando hay un arreglo entre un átomo y sus vecinos. Ejemplos de ellos son los gases de amoníaco o el vapor de agua. El nitrógeno con el hidrógeno está ubicado en un arreglo que define su molécula, pero en forma vapor éstas moléculas están ubicadas en forma aleatoria en el gas. Caso similar es el agua, en que oxígeno y el hidrógeno están arreglados con ángulos de enlace de 104.5° , formando moléculas de agua, pero en forma de vapor, éstas están ubicadas en formas desarregladas o aleatorias.

Materiales como el vidrio o los polímeros también tienen arreglos de corto alcance, en los cuales, por ejemplo, las poliamidas se arreglan en cadenas poliméricas en donde átomos de carbono, hidrógeno y nitrógeno tienen un arreglo espacial definido, es decir, los átomos tienen ángulos de enlace definidos, pero las cadenas están ordenadas con respecto a sí mismas y con respecto a otras colocadas en forma aleatoria.

Por otro lado, los materiales como los metales, semiconductores, e inclusive algunos polímeros, tienen una estructura que inicia con un orden de corto alcance, pero lo extienden a distancias mayores, y se forma un orden de largo alcance. En este caso, la estructura atómica forma una red, que es un patrón repetitivo y regular. Las redes pueden ser de diferentes formas, tamaño, y organizaciones, siendo esto último lo que se conoce como estructura cristalina.

II.3.4.1. Red Cristalina

Una red desde el punto de vista espacial, la definimos con la estructura que está formada por un arreglo simple que se repite indefinidamente. Para entender esta definición usemos una de las estructuras más simples, como es el rectángulo. El rectángulo agrupado o arreglado en forma repetitiva podría formar una red como se muestra en la Figura II.3.13.

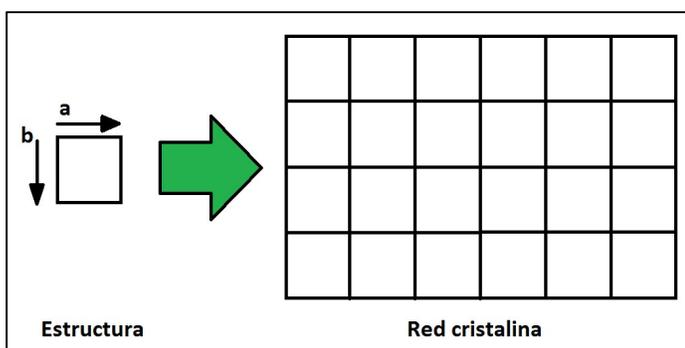


Figura II.3.13. Base y Red, ejemplos.

Adicionalmente, podemos definir dos características del rectángulo que lo definen completamente que serían el largo y ancho del rectángulo, siendo sus contantes “a” y “b” (ver Figura II.3.13). Ahora definimos una base, es decir un arreglo interno a la estructura simple, como sería la posición de ciertos átomos. La base más la red forma una estructura cristalina (ver Figura II.3.14).

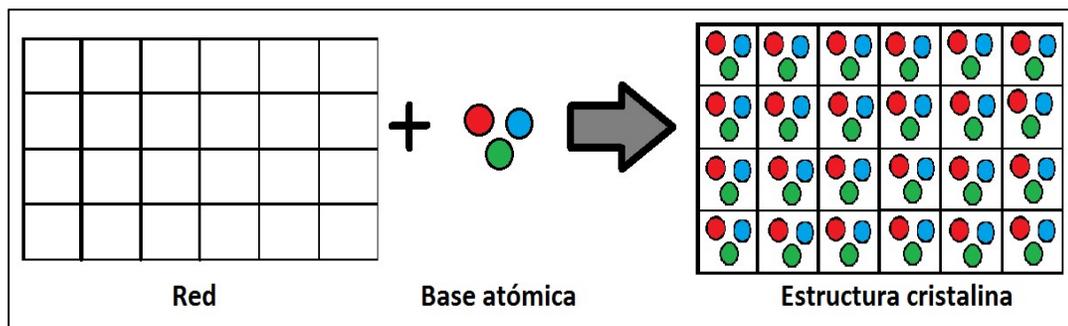


Figura II.3.14. . Estructura cristalina, sus partes.

Para entender mejor las redes cristalinas, la celda unitaria es la subdivisión de tamaño menor que sigue conservando las características generales de la red. Son como los ladrillos de una pared, al juntar varias celdas unitarias podemos formar una red cristalina del material.

II.3.4.2. Celda unitaria o estructura cristalina.

Los tipos de celda unitaria se les conocen como redes de Bravais y existen 14 de ellas, agrupadas en siete sistemas cristalinos (ver Figura II.3.15). Es necesario ir a la Tabla II.3.3, para ver las características principales de estas celdas unitarias y sus sistemas.

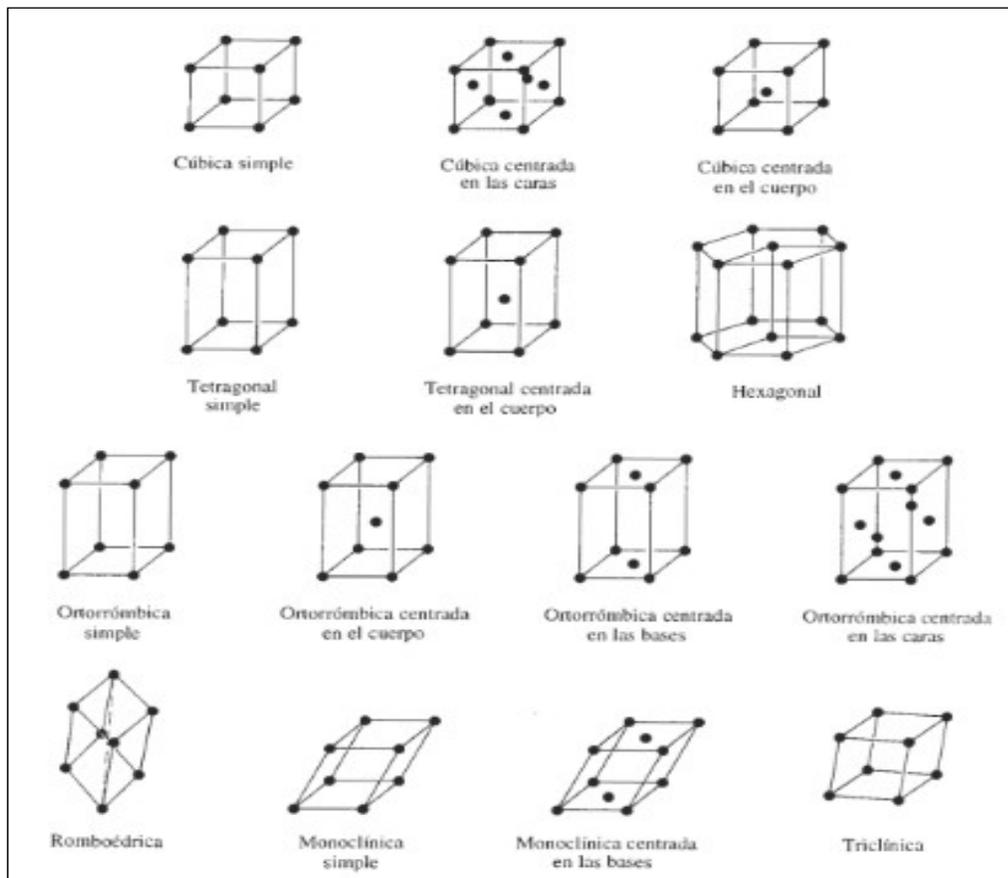


Figura II.3.15. Las 14 redes de Bravais (Askeland & Phulé, 2004).

Tabla II.3.3. Características principales de la celda unitaria

Sistema cristalino o estructura	Ejes	Ángulos entre los ejes
Cúbica	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrómica	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90, \gamma = 120^\circ$
Romboédrica	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Monoclínica	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90, \beta \neq 90^\circ$
Triclínica	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

Si se observa la Tabla II.3.3 se definen dimensiones de los costados de la celda, y sus ángulos. Estos son los parámetros de red. Así por ejemplo para el sistema cúbico solamente es necesario definir la longitud de un costado para completar su descripción, llamándose parámetro de red a_{0M} ; y en este caso se mide en nanómetros (nm) o Angstroms (Å).

Las direcciones compactas son las direcciones de las celdas unitarias a lo largo de las cuales los átomos están en contacto continuo. Estas se utilizan para calcular la relación entre el tamaño del átomo y el tamaño de la red cristalina, así por ejemplo si se tiene una celda unitaria CC (cúbica simple), la relación entre el radio atómico y su parámetro de red es $a_0 = 2r$.

Otros conceptos importantes por considerar cuando se definen las estructuras cristalinas, son el número de coordinación y el factor empaquetamiento. El primero se refiere a los átomos vecinos que tiene un átomo, un ejemplo de esto es el número de coordinación para una celda centrada en el cuerpo (CCC) que es de 8, es decir, cada átomo tiene otros 8 a su alrededor. Por otro lado, el factor de empaquetamiento es la fracción de

espacio ocupada por los átomos suponiendo que son esferas sólidas. Su fórmula es:

$$f_{\text{Empaquetamiento}} = \frac{\left(\frac{N_{\text{Átomos}}}{V_{\text{Celda}}}\right) V_{\text{Átomo}}}{V_{\text{Celda}}} \quad \text{Ecuación II.3.11.}$$

Donde:

$f_{\text{Empaquetamiento}}$ = Factor de empaquetamiento

$N_{\text{Átomos}}$ = Número de átomos en la celda unitaria

$V_{\text{Átomo}}$ = Volumen individual atómico

V_{Celda} = Volumen de la celda unitaria

En la Tabla II.3.4, vemos las características más importantes para las estructuras más comunes.

Tabla II.3.4. Características de celdas unitarias más importantes.

Celda unitaria	a_0 en función de r	Átomos por celda	No. de coordinación	Factor de empaquetamiento	Metales típicos
(CS)	$a_0 = 2r$	1	6	0.52	Ninguno
(CC)	$a_0 = \frac{4r}{\sqrt{3}}$	2	8	0.68	Fe, Ti, W, Mo, Ta, K, Na, V, Cr,
(CCC)	$a_0 = \frac{4r}{\sqrt{2}}$	4	12	0.74	Fe, Cu, Al, Au, Ag, Pb, Ni, Pt
(HC)	$a_0 = 2r$ $c_0 = 1.633$	2	12	0.74	Ti, Mg, Zn, Be, Co, Cd

Nota: CS: Cubica simple, CC: cúbica centrada en el cuerpo, CCC: cubica centrada en la cara, HC: Hexagonal compacta.

Los materiales en general cuando tienen arreglos de largo alcance, pueden tener más de un arreglo cristalino, es decir, puede adoptar dos o tres diferentes tipos de celda dependiendo de la temperatura. Estos tipos de materiales se llaman alotrópicos o polimórficos. Ejemplo de ello es el hierro, que tiene una estructura cúbica centrada en el cuerpo (CC) a baja temperatura y cambia a una estructura cúbica centrada en la cara (CCC) a alta temperatura.

II.3.4.3. Conceptos espaciales para las celdas unitarias.

Una celda unitaria se puede definir matemáticamente como un arreglo espacial de puntos en un plano geométrico de tres dimensiones. Comúnmente, se utilizan las coordenadas espaciales, las cuales se definen como la distancia a lo largo de cada eje de los puntos de interés. Por ejemplo, en la Figura II.3.16, se definen varios ejemplos de coordenadas para un sistema cristalino cúbico. En este caso, se define la longitud de la arista como 1.

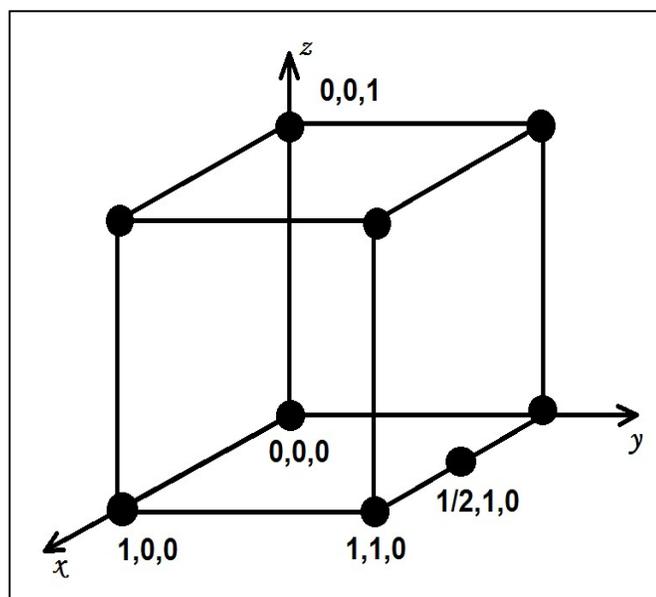


Figura II.3.16. Coordenadas de puntos seleccionados en una celda unitaria cúbica.

Aún con mayor utilidad a las coordenadas espaciales, están las direcciones y los planos de la celda unitaria. Un ejemplo de utilidad de direcciones es que los metales tienden a deformarse en las direcciones en que los átomos están más en contacto. Para identificar las direcciones se utilizan los índices de Miller, y se realiza de la siguiente manera:

- Seleccione dos puntos que estén a lo largo de la dirección estudiada.
- Reste las coordenadas del punto final a la del punto inicial.
- Si salen fracciones de los resultados elimínelos llevándolos a los mínimos enteros.
- Utilice [] para colocar la dirección y si hay un signo negativo colóquelo en la parte superior del número como si fuera una barra.

Un ejemplo de los índices de Miller se muestran en la Figura II.3.17.

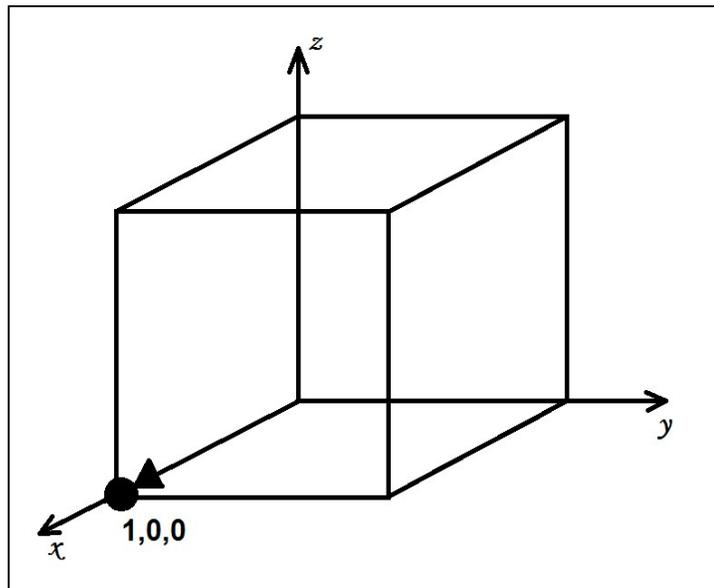


Figura II.3.17 Índice de Miller [1 0 0].

Ahora, es necesario hacer tres observaciones acerca de los índices de Miller:

- Los índices de Miller son vectores con dirección y sentido, y por lo tanto no es lo mismo $[0 \ 1 \ 0]$ que $[0 \ \bar{1} \ 0]$.
- Una dirección y su múltiplo son idénticos, es decir, $[0 \ 0 \ 1]$ y $[0 \ 0 \ 2]$ son iguales.
- Ciertos grupos de direcciones son equivalentes, porque depende solamente de cómo se construyen las coordenadas. Por ejemplo, la dirección $[0 \ 1 \ 0]$ es equivalente a $[0 \ 0 \ 1]$ debido a que solo cambia la nomenclatura de los ejes y dar las mismas direcciones. A los grupos de direcciones equivalentes se les conoce como familia de direcciones, y se designan entre paréntesis triangulares $\langle \rangle$, las propiedades del material se esperan que sean las mismas en las mismas direcciones de la familia, por ejemplo:

Tabla II.3.5. Familia de direcciones $\langle 110 \rangle$

$$\langle 1 \ 1 \ 0 \rangle = \left\{ \begin{array}{l} [1 \ 1 \ 0][\bar{1} \ \bar{1} \ 0] \\ [1 \ 0 \ 1][\bar{1} \ 0 \ \bar{1}] \\ [0 \ 1 \ 1][0 \ \bar{1} \ \bar{1}] \\ [1 \ \bar{1} \ 0][\bar{1} \ 1 \ 0] \\ [1 \ 0 \ \bar{1}][\bar{1} \ 0 \ \bar{1}] \\ [0 \ 1 \ 1][0 \ \bar{1} \ 1] \end{array} \right\}$$

Ahora el siguiente concepto geométrico o espacial que nos ayuda a entender el comportamiento de las propiedades de los materiales es el plano. En la dirección de ciertos planos en donde los átomos están más empaquetados, los metales tienden a deformarse como se mencionó anteriormente. La notación de los planos son los índices de Miller y su procedimiento es parecido a las direcciones. Los siguientes pasos muestran cómo se identifican los planos:

- Usando los parámetros de red (Distancias y ángulos), se identifican los puntos donde cruza el plano los ejes X, Y, y Z. Importante decir es que, si el plano cruza el origen, éste último se mueve para que no cruce por él.
- Con los valores donde cruza el plano, se calculan sus recíprocos.
- Si se obtienen fracciones, estos redondean al entero mayor, pero de ahí no se reduce a los mínimos enteros.
- Los valores se encierran en unos paréntesis. Los números negativos se escriben con una barra encima del número.

Para entender mejor como se calcula, se muestran los siguientes ejemplos:

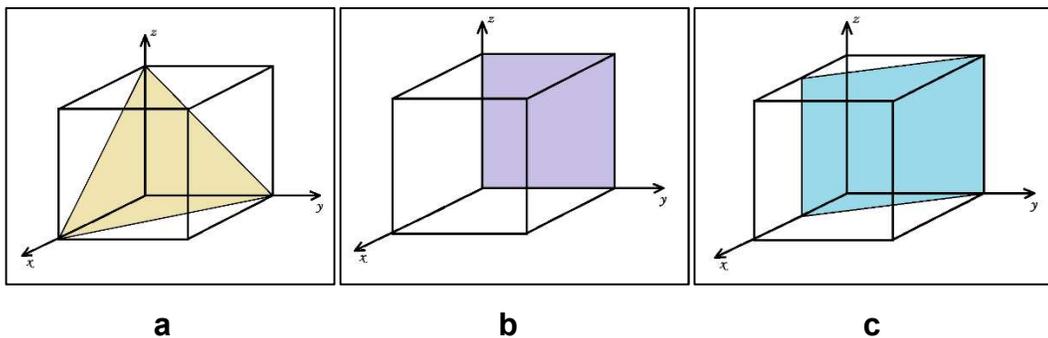


Figura II.3.18. Ejemplos de planos en un cristal cúbico

Para la Figura II.3.18 a:

1. $x = 1, y = 1, z = 1$
2. $\frac{1}{x} = 1, \frac{1}{y} = 1, \frac{1}{z} = 1$
3. No hay fracciones a simplificar
4. El plano es (111)

Para la Figura II.3.18 b:

1. Se tiene que mover el plano porque cruza el origen.
Entonces, $x = \infty, y = 1, z = 1$
2. $\frac{1}{x} = 0, \frac{1}{y} = 1, \frac{1}{z} = 1$
3. No hay fracciones a simplificar
4. El plano es: (011)

Para la Figura II.3.18c:

1. $x = \frac{1}{2}, y = 1, z = \infty$
2. $\frac{1}{x} = 2, \frac{1}{y} = 1, \frac{1}{z} = 0$
3. No hay fracciones a simplificar
4. El plano es (210)

Para entender mejor los índices de Miller, a diferencia de las direcciones, los planos y sus negativos son idénticos, es decir $(002) = (00\bar{2})$; sin embargo, los múltiplos de los planos no son idénticos, (opuesto a las direcciones), porque sus fracciones de empaquetamiento y sus densidades planares no son idénticos. La densidad planar se define con el número de átomos por unidad de superficie cuyo centro está en el plano; la fracción de empaquetamiento es el área sobre dicho plano que está cubierta de átomos.

Al igual que en la direcciones de Miller, lo planos se pueden agrupar en familias en que los planos son equivalentes. Aunque no estén orientados en la misma dirección, sus fracciones de empaquetamiento y densidad planar son iguales. Un ejemplo de una familia de planos en sistemas cúbicos, con la notación en corchete, se muestra en la Tabla II.3.6.

Tabla II.3.6. Familia de planos {1 1 0}

$$\{1 \ 1 \ 0\} = \left\{ \begin{array}{l} [1 \ 1 \ 0] \\ [1 \ 0 \ 1] \\ [0 \ 1 \ 1] \\ [1 \ \bar{1} \ 0] \\ [1 \ 0 \ \bar{1}] \\ [0 \ 1 \ \bar{1}] \end{array} \right\}$$

Por último, para los sistemas cúbicos, la relación entre índices y direcciones de Miller, es que si un plano y un índice tienen los mismos valores, el índice es perpendicular al plano.

II.3.4.4. Propiedades cristalográficas del intermetálico Sn-Cu

El intermetálico Cu_6Sn_5 presenta dos estructuras cristalinas, con transformación alotrópica reportada a 187.5°C pasando de Cu_6Sn_5 (o $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$) a $\text{Cu}_6\text{Sn}_5'$ (o $\eta'\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$). La estructura del $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ es hexagonal con una densidad teórica de 8.448 g/cm^3 a temperatura ambiente. Por otro lado, el $\eta'\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ es monoclinica con una densidad de 8.270 g/cm^3 a temperatura ambiente. Es decir, hay un decremento de la densidad del 2.15 % teórica que puede incrementar los esfuerzos internos cuando el sistema Sn-Cu se enfría. Un resumen de los datos cristalográficos se muestra en la Tabla II.3.7.

Tabla II.3.7. Datos cristalográficos de los IMCs

Fase	Estequiometría	Nom. Pearson	Grupo Espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
(Cu)	(Cu)	cF4	Fm-3m	3.614	–	–	90
ε	Cu ₃ Sn	oC80	Cmcm	5.529	47.75	4.323	90
η	Cu ₆ Sn ₅	hP4	P6 ₃ /mmc	4.192	–	5.037	90
η'	Cu ₆ Sn ₅	mC44	C2/c	1.022	7.282	9.827	98.8 4
(Sn)	Sn	tI4	L14/amd	0.582	–	0.318	90

II.3.4.5. Difracción de Rayos X

Cuando se apunta un rayo X hacia un material, este tiende a interactuar con el rayo. De cómo interactúa, se puede obtener información de las características del material, una de ellas es su estructura cristalina. Las sustancias cristalinas actúan como rejillas de difracción de 3 dimensiones (Man Von Liu, 1912). El rayo debe ser de una longitud de onda (monocromático) cercano (o del mismo orden) a la separación entre los átomos. El rayo penetra varias capas de átomos y golpea miles o millones a átomos a la vez, estos a la vez dispersan el rayo en muchas direcciones y en caso general se eliminan entre sí. Sin embargo, a ciertos ángulos de incidencia, los rayos se ven reforzados debido a los planos cristalográficos.

En 1913, William Henry Bragg y su hijo William Lawrence Bragg, dedujeron una fórmula que relaciona la estructura cristalina con la dispersión reforzada contra el ángulo. Actualmente, se conoce como la ley de Bragg. Ver ecuación II.3.12.

$$\text{Sen}(\theta) = \frac{\lambda}{2d_{hkl}} \quad \text{(Ecuación II.3.12)}$$

Donde θ es la mitad del ángulo entre el haz difractado y la dirección original del haz, λ es la longitud de onda de los rayos X, y d_{hkl} es la distancia entre los planos que hacen el refuerzo constructivo del haz (ver Figura II.3.19).

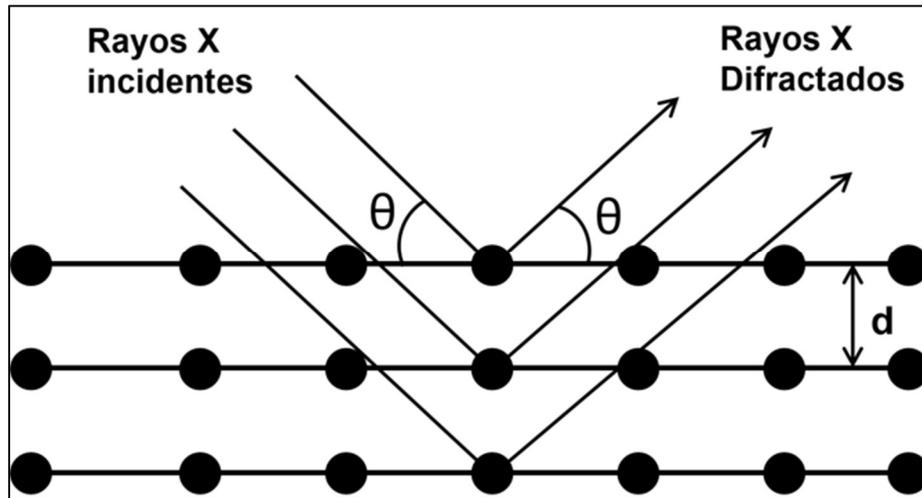


Figura II.3.19. Interacción constructiva de los rayos X. Ley de Bragg.

Para la deducción de la ley de Bragg, colocamos varias indicaciones a la Figura II.3.19, obteniendo la Figura II.3.20.

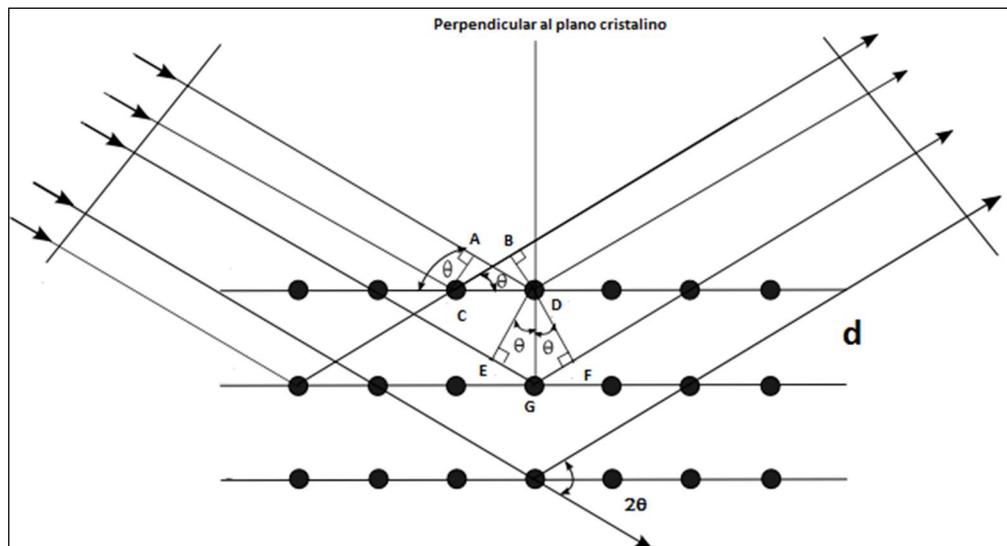


Figura II.3.20. Deducción de la Ley de Bragg.

Primeramente, tenemos dos haces de fotones que inciden en los puntos C y D. Estos son dispersos en los mismos ángulos de incidencia, y, por lo tanto se obtiene la Ecuación II.3.13:

$$AD - CB = CD \cos(\theta) \quad CD - \cos(\theta) = 0 \quad \text{(Ecuación II.3.13)}$$

La condición anterior pasa para cada plano. Ahora consideremos, dos rayos que inciden en los átomos D y G. Estos tendrían una diferencia de trayecto de EG más GF, y con respecto al ángulo θ , obteniendo la Ecuación II.3.14:

$$EG + GF = d \sin(\theta) + d \sin(\theta) \quad \text{(Ecuación II.3.14)}$$

Para que los rayos se refuercen y no se anulen o disminuyan, estos deberían estar en fase, esta condición se cumple si la Ecuación II.3.15 es proporcional entera a la longitud de onda (ver Figura II.3.21.), que es la ley de Bragg.

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad \text{(Ecuación II.3.15)}$$

Cuando el material está orientado por la forma en que se creó o en un alternativo caso, como cuando es polvo fino, siempre habrá planos que difracten según la ley de Bragg.

Para las mediciones, se puede usar un difractómetro, que está formado por un tubo de rayos X, un soporte de la muestra, y un detector móvil de rayos X. Los rayos X son generados por el impacto de electrones formados por el calentamiento del filamento en el cátodo, y su desplazamiento hacia el material meta. Cuando los electrones tienen suficiente energía para desplazar los electrones de los átomos del material meta, un espectro característico de rayos

X del material es formado. Estos espectros están formados por rayos X de una longitud de onda definida o promedio que son formados por los fotones emitidos por los electrones que se reincorporan en las posiciones donde los electrones desplazados dejaron las vacancias. Las energías más altas son representativas de las energías de los electrones que ocupan la capa K del átomo y que vinieron del exterior del mismo átomo, pero no pertenecen a él. Estos son de rayos característicos nombrados K, por ejemplo, K_{α} o K_{β} . El rayo X K_{α} está formado por K_{α_1} y K_{α_2} . Estos rayos son filtrados por hojas o cristales monocromáticos y comúnmente se promedian. Los materiales meta son comúnmente Molibdeno y Cobre, teniendo las longitudes de onda de Mo $K_{\alpha} = 0.7107 \text{ \AA}$, y Cu $K_{\alpha} = 0.154056 \text{ \AA}$. (Vea la Figura II.3.21). Estos rayos se utilizan para caracterizar otros materiales por difracción porque están definidas sus longitudes de onda.

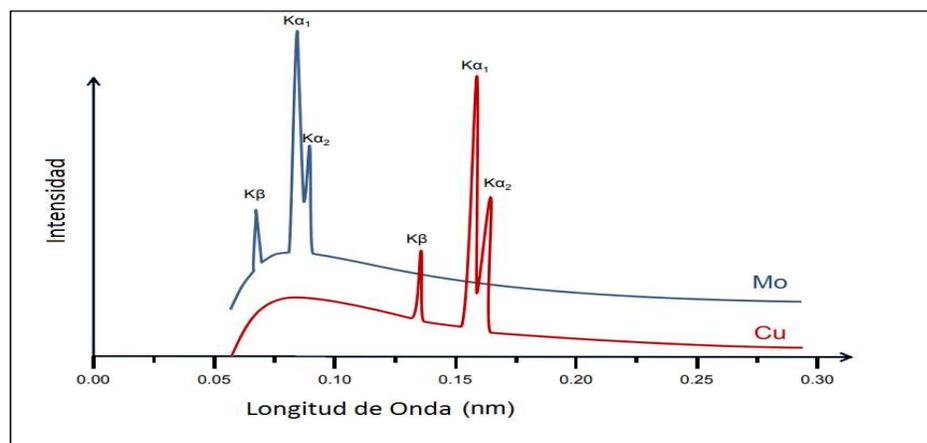


Figura II.3.21. Espectros característicos de rayos X del Mo y Cu (Döbelin, 2013).

El detector móvil de rayos X es el que registra los ángulos en los que se difracta el haz, resultando el patrón de difracción (ver Figura II.3.22) del material a estudiar. Los rayos que tocan la muestras pasan por el cristal o

muestra, son reflejados, o difractados. Los rayos reflejados no son tomados en cuenta en el detector, y los rayos difractados son colectados por el detector.

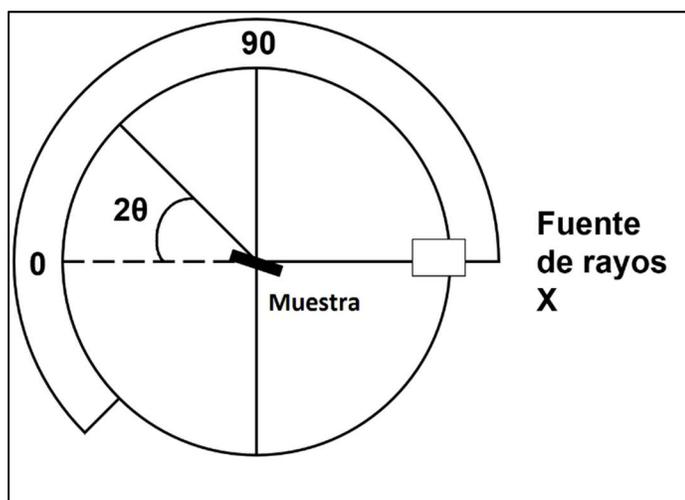


Figura II.3.22. Esquema de un difractor.

Las aplicaciones de la difracción de rayos X incluyen identificación de minerales, determinación de unidades de celda, longitudes de enlaces, detección de número de coordinación entre aniones y cationes, y se puede hacer a diferentes temperaturas y presiones con cámaras especiales.

En el ámbito de estudio de esta tesis, la importancia del difractor es que podemos conocer la distancia interplanar o entre planos, si se conoce la longitud de onda, y esta, la distancia interplanar, puede ser característica de un material. Ahora aplicando la teoría de las formas cristalinas, es posible, inclusive, conocer su estructura. Por ejemplo, para el caso de estructuras cúbicas se tiene la fórmula que predice sus ángulos difractados, ver Ecuación 11.3.16.

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a_0^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad \text{(Ecuación II.3.16.)}$$

La difracción de rayos X es una técnica no destructiva y la más importante en la caracterización cristalográfica de materiales como metales, cerámicas, polímeros, compuestos intermetálicos, minerales entre otros compuestos orgánicos e inorgánicos. La difracción de rayos X puede ser usada para identificar las fases presentes en la muestra desde la materia prima inicial hasta el producto final.

La calidad del patrón de difracción es a menudo limitada por la naturaleza y la energía de la radiación disponible, la resolución del instrumento de medición y las condiciones físicas y químicas de la muestra. Ya que muchos materiales existen solo en una forma policristalina, la técnica de XRD se vuelve la única opción confiable para la determinación de la estructura cristalina de esos materiales.

II.3.5. Fluorescencia de rayos X y decapado electroquímico

II.3.5.1. Introducción

Uno de los avances y descubrimientos relevantes para el estudio en la ciencia de materiales, inspecciones en procesos de producción y diagnósticos médicos es la tecnología de rayos X. Los rayos X como se mencionó en la sección anterior pueden ser usados para obtener los patrones de difracción de los materiales; sin embargo, también, pueden ser utilizados para caracterizar elementalmente materiales o superficies de estos. En el caso de la fluorescencia de rayos X, esta técnica puede tanto caracterizar elementalmente materiales sólidos como analizar acabados superficiales de los mismos, además de calcular los espesores de recubrimientos al comparar la cantidad de material con respecto a un patrón.

II.3.5.2. Fluorescencia de rayos X

La fluorescencia de rayos x es una técnica que se utiliza para el análisis de la composición elemental de los materiales, además es una técnica no destructiva. Para el análisis de materiales se utilizan analizadores XRF (fluorescencia de rayos X, por sus siglas en inglés, X-Ray Fluorescence) el cual determinan la química de las muestras con la expulsión de rayos fluorescentes o secundarios por consecuencia de la excitación de la fuente de rayos X primaria, como se observa en la Figura II.3.23.

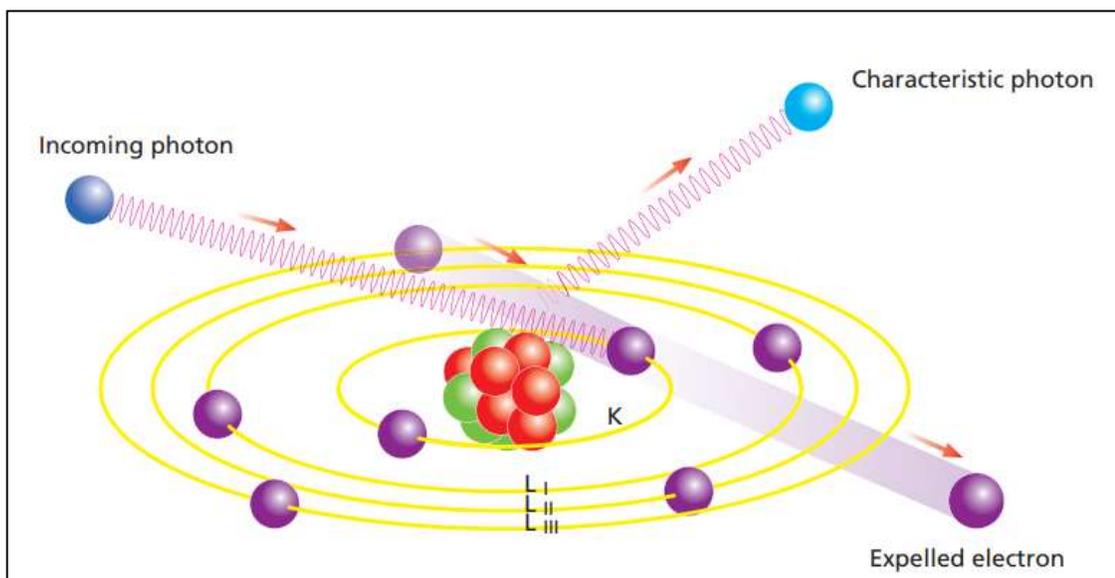


Figura II.3.23 Esquemmatización de la expulsión de XRF.

XRF puede ser considerado un proceso simple que consta de tres pasos que ocurren a nivel atómico:

1. La emisión de rayos de una fuente de rayos X golpea un electrón de un átomo del mismo material.
2. A causa de este proceso se produce un hueco en la capa interna de los orbitales del átomo.

3. Para restablecer el equilibrio, un electrón de la última capa de alta energía cubre el hueco, así que el hueco que cubrirá será de menor energía entonces el exceso de energía es liberado en forma de rayos X fluorescentes.

La diferencia de energía expulsada y la del reemplazo del electrón es característica del átomo del elemento, así que la energía de los rayos X fluorescentes emitida está ligada directamente con el elemento que se está analizando. La energía de los rayos X emitidos para un material particular es independiente de la química del material.

II.3.5.3. Características de la radiación

Las transiciones en los orbitales están dadas por sus niveles tales como $L \rightarrow K$ que es llamada K_{α} , $M \rightarrow K$ llamada K_{β} , $M \rightarrow L$ llamada L_{α} , y así sucesivamente. Para calcular la longitud de onda de la radiación fluorescente de los fotones con energías en los diferentes niveles de energías descritos arriba se utiliza la Ecuación II.3.17 de la ley de Planck:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{(Ecuación II.3.17)}$$

La radiación fluorescente puede ser medida y analizada ya sea por la clasificación de la energía de los fotones de los elementos o por las separaciones de las longitudes de onda respectivas, como puede verse en la Figura II.3.24, se muestra el espectro de las longitudes de onda de la fluorescencia de rayos X de los elementos presentes en la muestra analizada:

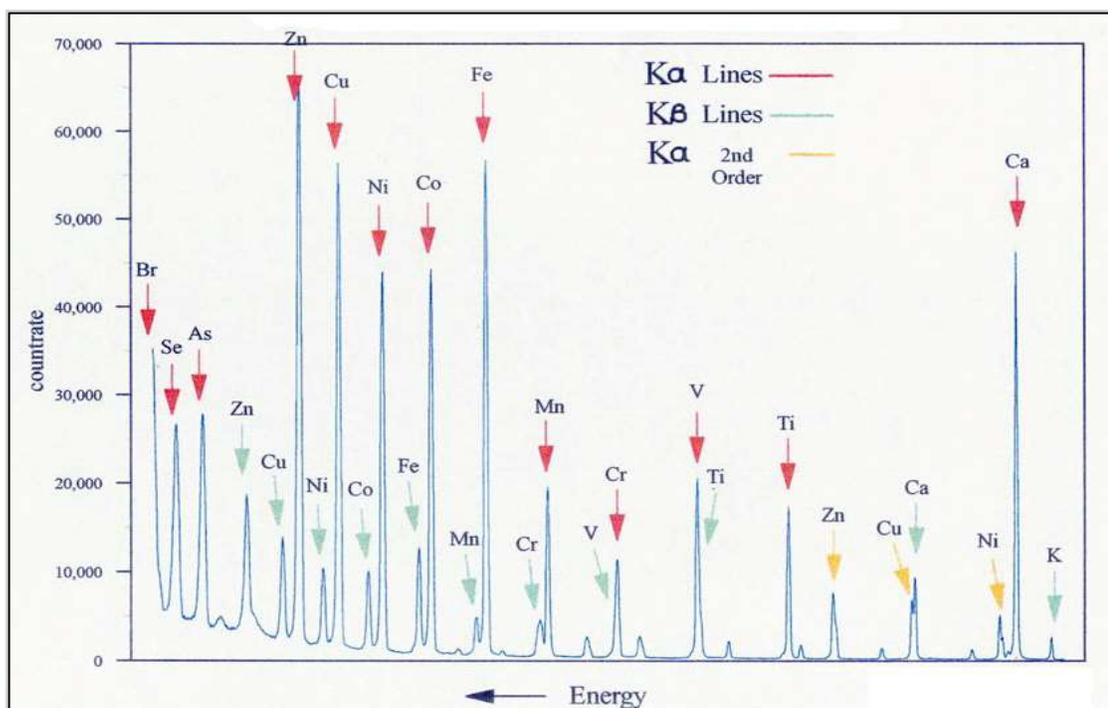
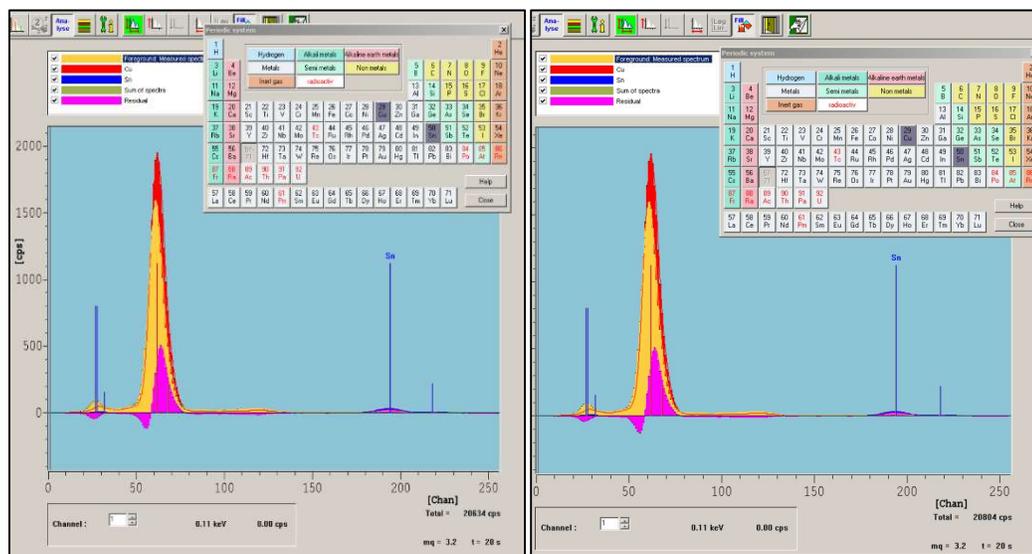


Figura II.3.24 Espectro de dispersión de longitudes de onda del XRF (Kuiper, 2006).

II.3.5.4. Procedimiento de la medición de capas bajo XRF - Medición de Inmersión de Estaño

El equipo de XRF no solo se utiliza para determinar el tipo y la concentración de los elementos sino también para determinar espesores de recubrimientos. El equipo es calibrado con patrones para hacer la correlación de la concentración de elementos con el espesor. La cantidad de rayos X emitidos de vuelta por el material es proporcional a la cantidad de material de la muestra y en consecuencia del espesor. En el proceso de análisis de un material característico la cantidad de energía perdida es igual a la diferencia de energía entre los electrones de los orbitales donde ocurre el proceso de expulsión y ocupación de la vacancia en el orbital interno. Los orbitales y energía en el caso de Inmersión de Estaño (Recubrimiento químico de

inmersión sobre cobre) son para el Sn $L_{\alpha 1}$ y $L_{\beta 1}$ a 3.44 keV y 3.36 keV junto con $K_{\alpha 1}$, $K_{\beta 1}$ y $K_{\beta 2}$ a 25.27, 28.49 y 29.11 keV. Para el Cu son $K_{\alpha 1}$ y $K_{\beta 1}$, a 8.05 y 8.91 keV. El intermetálico crece entre las dos capas formando los compuestos Cu_6Sn_5 o el Cu_3Sn . Sin embargo, en caso particular de los intermetálicos entre recubrimiento de Sn sobre Cu, el espesor del intermetálico es difícil de determinar porque está formado del mismo material como la metalización (Sn) y la base (Cu), el método no muestra la diferencia entre el material puro y el espesor del compuesto intermetálico. Véase la Figura II.3.25 (a y b), en la cual se ve que los picos de Sn y Cu no cambian después de tratamientos térmicos, debido a que los contenidos de Cu y Sn en realidad siguen siendo los mismos, sin embargo, el proceso térmico si hizo crecer al intermetálico (5 h a 150°C). Esto quiere decir que el espectro es sensible a los cambios en los contenidos absolutos de Cu y Sn pero no detecta los cambios en las concentraciones de compuestos formados por estos elementos.



(a) Estado inicial

(b) después de 5 h a 150°C.

Figura II.3.25. Espectros XRF de recubrimiento de Sn antes y después de tratamiento térmico.

El único efecto documentado en la exactitud del método XRF en intermetálicos de Sn y Cu para determinar espesores, es cuando crece hay más presencia de Cu en la superficie por lo que podrían hacer un efecto de sombra con respecto a los átomos de estaño (IPC 4554, 2017). Este efecto da como resultado un error de aproximado 0.1 μm .

II.3.5.5. Medición del intermetálico combinando métodos: XRF y Decapado Electroquímico.

Debido a que no se puede medir el espesor del intermetálico, se desarrolló un método nuevo combinando métodos ya existentes para medir el espesor del estaño. El primer paso es usar el método de XRF para poder obtener la capa total del IMC (Espesor A) y las capas de estaño. XRF no diferencia entre Sn puro o Sn en forma de intermetálico por lo que siempre correlacionará la cantidad total con el espesor inicial de la capa de estaño (Considerando el error de sombra mencionado anteriormente). Ver Figura II.3.26.

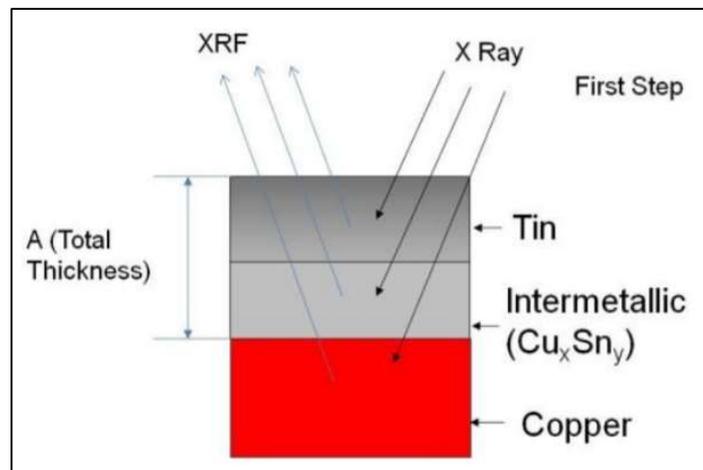


Figura II.3.26 Representación del análisis bajo el método de XRF.

Posteriormente, se utiliza el método de Decapado Electroquímico (Ver siguiente sección) para eliminar y medir el espesor (Espesor B) del estaño no difundido o no mezclado en forma de intermetálico. La diferencia entre los espesores (A y B) dará un aproximado del espesor del intermetálico.

II.3.5.6. Decapado electroquímico

El decapado electroquímico pertenece a la coulombimetría, que es el nombre dado a un grupo de técnicas dentro de la química analítica que determinan la cantidad de materia transformada en una reacción de electrólisis midiendo la cantidad de electricidad (en coulombs) consumida o producida. La coulombimetría se divide básicamente en dos categorías de técnicas analíticas. La primera es llamada coulombimetría potencioestática la cual implica la aplicación de un potencial eléctrico constante durante la reacción. La segunda, llamada coulombimetría amperostática, mantiene constante la corriente (medida en amperes). El decapado electroquímico se encuentra clasificado como una técnica de valoración de coulombimetría amperostática, consiste en la disolución anódica de una capa de material a una corriente determinada y constante, se basa en el cambio de potencial de la disolución con respecto al electrodo de referencia para cada elemento en disolución (en el caso de este trabajo, está basado en el sistema Sn-Cu). En la Figura II.3.27, se muestra una celda coulombimétrica típica en la cual se usa una fuente de poder o un amperostato para mantener la corriente constante, además de un detector que lee los valores del cambio de potencial de la solución.

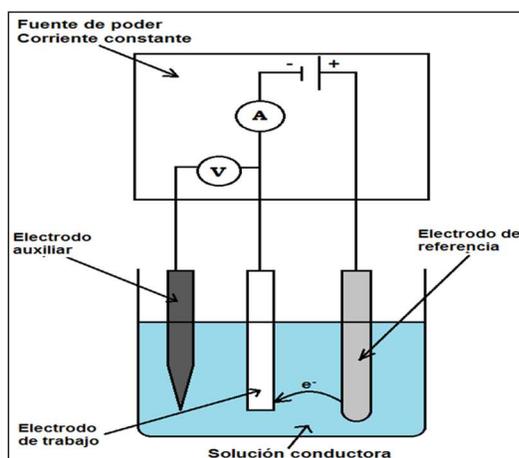


Figura II.3.27. Celda de decapado electroquímico

Como se puede observar, el decapado electroquímico consta de una celda electrolítica básica de tres electrodos, un electrodo de referencia, el cual tiene un potencial determinado y constante, está hecho principalmente de mercurio (Calomel) o de plata aunque existen electrodos más complejos como el electrodo de hidrógeno; un electrodo auxiliar el cual se encarga de conducir la electricidad desde la fuente de la señal a través de la solución hasta el electrodo de trabajo, está generalmente está fabricado de un material no reactivo que no intervenga en las reacciones redox de la solución como por ejemplo el grafito o metales nobles como el Pd o el Hg; y por ultimo un electrodo de trabajo, que es el material analizado, en este material se llevan a cabo las reacciones redox y la transferencia de e^- . Los electrodos son conectados a una fuente de poder que dará una intensidad de corriente estable, aunque también pueden ser conectados a un potencióstato que suministrará un potencial estable y continuo, sin embargo estos últimos son más complejos y a menudo requieren cuidados especiales por lo que son menos preferidos para la realización de determinaciones coulombimétricas.

La Figura II.3.28, muestra una curva coulombimétrica en la cual la corriente se mantiene constante y el potencial varía con respecto al tiempo,

estas variaciones indican cambios en el material analizado como un cambio de un material a otro (por ejemplo de Sn a Cu en los materiales Imm Tin) o un cambio de fase, etc.

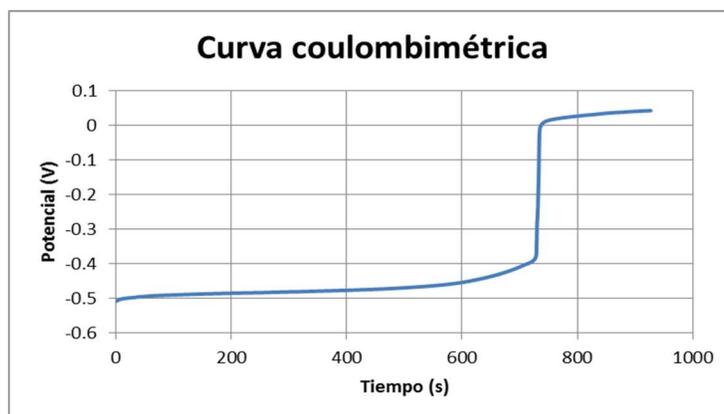


Figura II.3.28. Curva coulombimétrica con corriente I constante.

La relación entre el potencial de la reacción de disolución, la cantidad de material disuelto y la corriente eléctrica está dada por la ley de Faraday (Ecuación II.3.18.). Por lo que se puede aplicar esta ecuación para saber el espesor de una capa de material conociendo el tiempo y la corriente I necesarias para disolverla, así es posible conocer Q_i a través de $Q_i = I * t$.

$$d_i = \frac{M_i Q_i}{n F S \rho_i} \epsilon_i \quad \text{Ecuación II.3.18}$$

Donde:

- d_i Espesor de la capa del material i
- M_i Peso molecular del material i
- Q_i Cantidad de electricidad requerida para disolver el material i.
- n Número de electrones
- F Constante de Faraday ($96485 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- S Área superficial del ánodo (electrodo de trabajo)

ρ_i	Densidad del material i
ε_i	Eficiencia del decapado electroquímico

Así, usando el método coulombimétrico de decapado electroquímico a corriente constante se pueden observar los cambios de potenciales con respecto al tiempo, esto es especialmente útil si se tiene en cuenta que estos cambios de potencial se deben a los cambios entre materiales. En el caso del decapado electrolítico de Sn-Cu el cambio del potencial indica que todo el Sn se ha disuelto y al conocer el tiempo es posible saber la cantidad de carga eléctrica necesaria para disolver el Sn del Cu y al conocer la corriente aplicada al sistema es posible usar la ley de Faraday para conocer el espesor de la capa de Sn. Al aplicarlo a la medición de la determinación de intermetálicos, esta titulación coulombimétrica puede ser usada para la medición del espesor de IMCs al ser capaz de detectar los cambios de voltaje.

II.3.6. Fenómeno Auger y perfilado profundo Auger

II.3.6.1. Introducción

Dentro de un átomo existen los niveles de energía K, L, M, N, O, P y Q que van del nivel de energía menor al mayor respectivamente. Cuando un átomo neutro es ionizado en el nivel menor de energía en este caso el K ocurren dos fenómenos diferentes, estos son:

- Cuando el átomo es expulsado desde el nivel menor de energía otro electrón de los niveles superiores ocupa la vacancia emitiendo energía en forma de fotones (fluorescencia de rayos X, ver Figura II.3.29). La frecuencia λ de ese fotón está dado por la Ecuación II.3.19:

$$h\lambda = E_S - E_{S'} \quad \text{(Ecuación II.3.19)}$$

- Pero si esa energía es emitida y además es cedida a otro electrón del último nivel este será expulsado y tomará el nombre de electrón de Auger.

El efecto Auger fue descubierto en el año 1920 a partir del efecto fotoeléctrico ya que Pierre Auger, un físico francés trabajo en una tesis acerca del fenómeno. Pasaron más de 30 años para poder aplicar estos descubrimientos en física fundamental (con el estudio de átomos, moléculas) aplicado a la ciencia de superficies ya que la tecnología no era suficiente en ese momento.

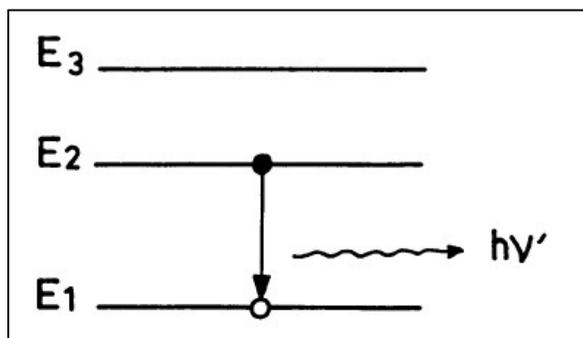


Figura II.3.29 Fluorescencia de Rayos X

II.3.6.2. Descubrimiento del efecto AUGER

En los experimentos llevados a cabo en el año 1912, la observación directa de las trayectorias de los fotoelectrones se permitió gracias a una cámara de niebla. Cuando la cámara fue llenada con aire saturado se iluminó con un haz de Rayos X monocromático, y la interacción de un fotón $h\nu$ con una molécula de gas indujo la ionización (Marie & Barthés, 1995). La energía es transferida a otro electrón, el cual es expulsado con la energía cinética que es dada con la ecuación II.3.19. Así que este principio es llevado a cabo para el proceso de Fluorescencia de Rayos X para poder medir espesores de superficies. Más tarde decidieron hacer un cambio en los gases dentro de la cámara y colocar argón, lo que se observó fue que las trayectorias de los fotoelectrones contenían una pequeña porción de gotas al comenzar la trayectoria. En esos años el único proceso que podía des-excitar un átomo ionizado era la fluorescencia de Rayos X, por lo tanto, un electrón desde el último nivel llena la vacancia y el balance de energía es tomado por un fotón de una segunda emisión, como se nota en la Figura II.3.29.

Las gotitas que fueron observadas por Pierre Auger correspondieron a una presencia de iones, lo que no pudo ser explicado por la teoría de fluorescencia.

Nuevos experimentos se llevaron a cabo, pero ahora con una mezcla de argón con nitrógeno para alargar las pistas de los electrones y poder observar que esas gotitas eran trayectorias cortas de nuevos electrones originándose en el mismo punto de los fotoelectrones, además, experimentos con diferentes gases y energías de incidencia se probaron y se concluyó que la energía del electrón expulsado depende de la naturaleza del átomo ionizado pero es independiente de la energía del rayo incidente.

Esto fue interpretado como una reabsorción de energía interna de la radiación emitida (fluorescencia), así que se propuso que esta reabsorción causaba la emisión del segundo electrón. Y si un estado final tiene una vacancia en el nivel más bajo este proceso puede dar lugar a un tercer electrón. Pierre Auger entonces se dio cuenta de que la emisión del tercer electrón no era causada por la radiación radioactiva sino un proceso alternativo de desintegración no radiactivo, para esta transición interna no radiactiva la vacancia inicial en el nivel más bajo se ocupó con un electrón del nivel más alto de energía como pasaba con la fluorescencia, pero en este caso el balance de energía se removió por la expulsión directa del tercer electrón desde el nivel más alto.

La energía cinética del tercer electrón está dada por la Ecuación II.3.20:

$$EA = E1 - E2 - E3^* \quad \text{(Ecuación II.3.20)}$$

Donde $E3^*$ es la energía de enlace de un electrón en el nivel tres en presencia de un hueco en el nivel 1. Siguiendo este proceso, el átomo deja un estado doble de ionización con vacancias en los niveles dos y tres:

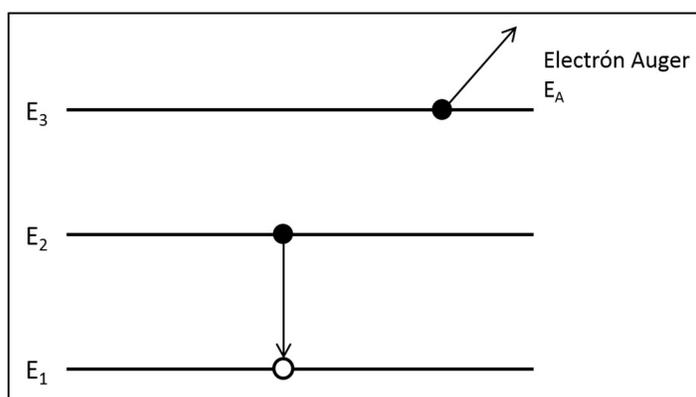


Figura II.3.30 Proceso de decaimiento no radiactivo (Proceso AUGER).

II.3.6.3. Espectroscopía electrónica de Auger

La espectroscopía electrónica de Auger (AES, por sus siglas en inglés, Auger Electron Spectroscopy) está basada en el efecto Auger. La transición del electrón de Auger es denotada por los niveles de electrones involucrados, y es dependiente de la fuente de excitación (energía emitida por el electrón secundario) lo cual deja al átomo con una energía cinética constante. El espectrómetro de Auger básico consiste en un sistema de vacío que provee que la superficie esté libre de contaminaciones, una pistola de electrones para la excitación del espécimen y un analizador de electrones para la distinción de los electrones de Auger en la distribución de energía total del electrón secundario. Además, una pistola de iones para proporcionar la capacidad de perfilado profundo.

El haz de electrones o rayos X se enfoca a un punto de la superficie de la muestra. Los electrones expulsados desde el punto de excitación pasan a través de una apertura cubierta con una rejilla y a varias aperturas de espejos cilíndricos que lo hacen llegar al detector, determinando su energía cinética y correlacionándola con el elemento analizado.

II.3.6.3.1 Proceso de perfilado profundo

El AES puede ser utilizado en combinación de *sputtering ion* (Chisporroteo de iones) que es una técnica que desbasta capas de átomos para obtener información de las capas internas en películas delgadas de materiales. La pistola de *sputtering ion* opera simultáneamente con la pistola de electrones para fresar la superficie formando un cráter (ver Figura II.3.31). La información del perfilado profundo (*Depth Profiling*) se obtiene por el monitoreo continuo de la composición elemental del cráter erosionado hecho durante el proceso de *sputtering* o desbaste. La profundidad del escape del electrón de Auger permanece constante y va desde 5 a 20 Å, así se asegura que siempre se analicen las capas superiores en cada desbaste. La mejor resolución se logra en capas amorfas donde el proceso de *sputtering* se desarrolla mejor y no es afectado por la orientación de granos o impurezas.

Como se explicó antes la transición del electrón de Auger requiere de tres niveles de electrones así que solo los elementos con números atómico más grandes se pueden detectar.

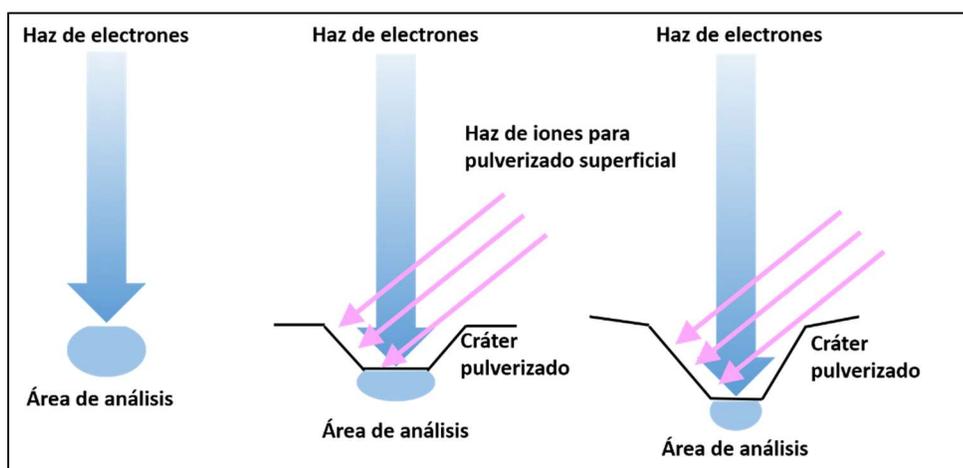


Figura II.3.31. Proceso de perfilado profundo de Auger.

III. EXPERIMENTACIÓN

III.1. Determinación de óxidos y sus efectos en el proceso SMT.

Para hacer una correcta unión de soldado es necesario poder difundir el metal de aporte, comúnmente estaño, a través de los metales bases. Es por eso que entender cualquier cosa que impida, o disminuya esa difusión ayudaría a mejorar la calidad de las uniones. Un aspecto por tomar en cuenta es la oxidación de las metalizaciones de los componentes electrónicos y sus efectos en el proceso de manufactura con SMT. Las capas de óxido son el principal factor que altera, modifica, retrasa y evita la difusión en la soldabilidad. Ésta a su vez, es determinada por medios indirectos debido a que las capas de óxido son muy difíciles de medir directamente. La oxidación, aunque importante en la soldabilidad, no se ha estudiado tanto debido a su dificultad de caracterizarla. Dentro de los objetivos de los estudios presentados en esta tesis, en esta sección se describen los experimentos realizados para identificar y cuantificar los compuestos de corrosión y oxidación presentes en los componentes electrónicos después de diferentes tratamientos térmicos y en diferentes ambientes oxidativos para poderlos caracterizar y medirlos.

III.1.1. Determinación de óxidos de Sn, Cu, Ni e Imm Tin usados en el proceso de montaje superficial mediante SEM y polarización electroquímica.

En esta sección se utilizan técnicas electroquímicas, principalmente la obtención de las curvas de polarización para estudiar la formación de compuestos de corrosión y oxidación en las superficies de materiales comunes en la industria electrónica en diferentes ambientes corrosivos.

Para eso, se realizaron pruebas de polarización en muestras de un PCB con recubrimiento por inmersión de estaño (Imm Tin), muestras de cobre y muestras de níquel, a las cuales se les expuso a soluciones de H₂SO₄, NaCl en diferentes concentraciones y agua desionizada (DIW), como se muestra en la Tabla III.1.1.

Tabla III.1.1. Soluciones usadas para las pruebas de polarización

Nombre de la solución	Composición
DIW	DIW 100%
NaCl09	NaCl 0.9%
NaCl50	NaCl 5.0%
H ₂ SO ₄ 37	H ₂ SO ₄ 3.75%
H ₂ SO ₄ 75	H ₂ SO ₄ 7.5%
H ₂ SO ₄ -NaCl	H ₂ SO ₄ 3.75% + NaCl 5.0%

Las muestras fueron analizadas vía SEM/EDX previamente a las pruebas de polarización. Posteriormente, los análisis se hicieron en un equipo electroquímico que realizó un barrido de 0.5 ciclos desde un potencial inicial de -750mV a 750mV, a una velocidad de 100mV/min y se registró la corriente aplicada i para cada valor de potencial, luego estos datos se graficaron determinándose la densidad de corriente de corrosión i_{corr} con la cual se calculó la velocidad de corrosión (VCP) en mm/año. Al final, se realizaron nuevamente análisis SEM/EDX para observar la distribución de los compuestos de corrosión depositados en la superficie de las muestras.

III.1.2. Construcción de un equipo basado en la cámara de niebla para el estudio de corrosión

Para el estudio de la corrosión realizado en esta tesis se usó un prototipo de una cámara de niebla que utiliza el fenómeno de la ebullición para realizar el estudio de la corrosión. Dicho equipo consta de un contenedor de agua que es calentado por medio de una resistencia a temperaturas cercanas al punto de ebullición, las muestras son colocadas en una gradilla de acrílico a pocos centímetros del agua caliente, ya que el equipo no usa aspersores de agua líquida como en las máquinas convencionales, la altura de las muestras respecto a la solución juega un papel crítico.

Se realizó el diseño de una cámara de niebla que usa el fenómeno de ebullición para corroer las muestras. En este equipo se buscó tener las características básicas: control de nivel de solución, control de la altura de los componentes sobre el nivel del agua, control de la temperatura de la solución.

Se usó aluminio para la construcción del chasis y placas de acrílico para las puertas y la placa de nivel que soporta los componentes que se pretenden oxidar. Se usaron mangueras de plástico (PET) para el sistema de alimentación de agua las cuales fueron conectadas a una bomba peristáltica.

También se buscó que el control de la temperatura y el nivel de la solución fuese automática. Además se requiere que la temperatura sea programable por el usuario así que se hizo uso de un controlador y un dispositivo de entrada digital de datos (display táctil).

III.1.3. Estudio del efecto de la oxidación de componentes electrónicos usando equipo de niebla y perfilado profundo ToF SIMS

Se realizaron pruebas de oxidación y corrosión en componentes BGA (del inglés *Ball Grid Array*). Ya que es de los componentes más populares y usados en la electrónica. El BGA es un componente electrónico en el cual las uniones de soldadura se presentan en forma de esferas y se encuentran por debajo del cuerpo del material. Debido a que la superficie del componente es usada para crear cientos de uniones de soldadura, el BGA puede tener un gran número de conexiones. Esto es muy útil para intercambiar un gran número de información (digital y análoga).

Debido a que las conexiones que están debajo del cuerpo del componente son muy difíciles de inspeccionar luego de soldarse, las conexiones defectuosas son muy difíciles de detectar. Usualmente el análisis de los BGAs se realiza de manera visual, mediante microscopio (que es el método principal de inspección usado en SMT). Así, por ejemplo, un tipo específico de defecto que se ha vuelto muy prevalente en los BGAs es el *Head in Pillow* (HiP), o en español, cabeza en la almohada, que es un defecto en el que la soldadura moja el pad pero no moja totalmente la esfera (Figura III.1.1). Es decir, la esfera del componente toca físicamente la soldadura, sin embargo, no existe unión metalúrgica. En la mayoría de los casos la falta de unión es debido a la oxidación impidiendo la apropiada difusión del estaño en tiempo y en forma.

El Head in Pillow es un defecto importante y más relevante porque los componentes BGA se han empezado a soldar con pastas libre de plomo, las cuales son más sensibles a la temperatura, a las capas de óxido y adicionalmente, a que los componentes cada vez son más pequeños. Como consecuencia de la miniaturización de la tecnología, los defectos en los

componentes por la presencia de óxido son más críticos dentro de la calidad del ensamble.

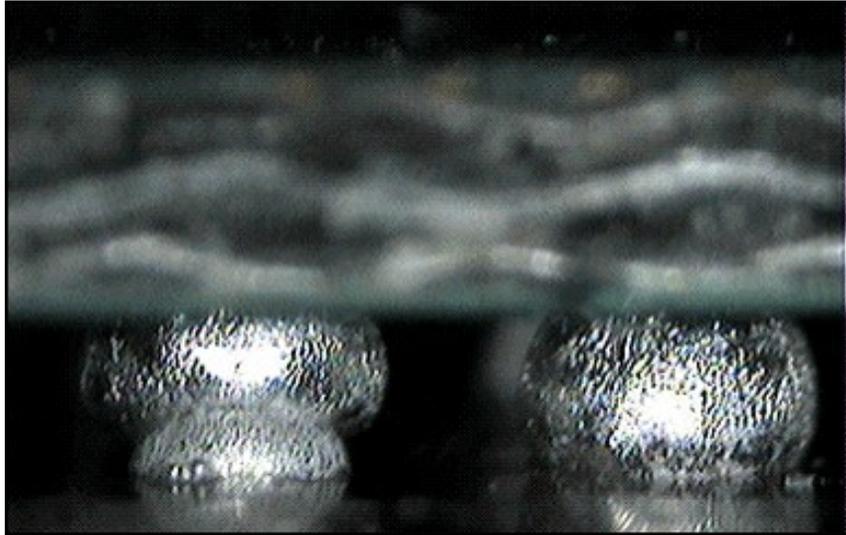


Figura III.1.1. Unión de soldadura. A la izquierda Head in Pillow (HiP) y a la derecha unión correcta.

En este estudio se realizó una correlación entre diversas condiciones de oxidación-corrosión y los defectos HiP en los componentes BGA, el proyecto se dividió en tres experimentos con sus respectivos diseños experimentales (DOE).

III.1.3.1. Exposición de componentes BGA a ambientes corrosivos en cámara de niebla

Los experimentos fueron realizados usando como muestras BGAs de 208 esferas de soldadura, estas muestras fueron expuestas al vapor generado por una solución de NaCl dentro de la máquina de niebla diseñada. Se utilizaron soluciones a distintas concentraciones y las muestras fueron expuestas durante intervalos de tiempo variable. Una vez cumplido el tiempo

de exposición las muestras fueron analizadas por microscopía electrónica de barrido (SEM/EDX) para luego ser soldadas a un PCB y evaluar el número de HiP por componente. Se mantuvieron constantes los parámetros como el *stencil* de impresión de los PCBs, el perfil de reflujo y la pasta de soldadura. Las variables de ruido más significativas son la coplanaridad del componente, la posición *pick and place* y la variabilidad de temperatura del horno de reflujo. A continuación, se explican las condiciones en las cuales fueron llevados a cabo los experimentos para evaluar el efecto de la corrosión en los BGAs.

Experimento uno: En este ensayo se usaron muestras de BGA de 208 esferas, las cuales se sometieron a 3, 4, 8, 16 horas usando soluciones de NaCl al 10% disuelto en agua de grifo, similar al procedimiento descrito en el estándar J-STD 002.

Experimento dos: En este ensayo se realizaron variaciones sobre el tiempo de oxidación de varias muestras de BGA y su relación con la formación de HiP, las muestras de BGA se sometieron a 3, 4, 8, 16 horas usando una solución de NaCl al 0.10% y un blanco de agua desionizada.

Experimento tres: En este experimento se realizaron pruebas para analizar la influencia de la concentración de sal (NaCl) en la solución sobre la oxidación de los componentes. Para esto se realizaron diversas soluciones con relaciones másicas de 0.000, 0.001, 0.010, 0.050, 0.100 g de NaCl/ g de agua desionizada a las cuales fueron expuestas las muestras durante 4, 8 y 16 horas.

III.1.3.2. Ensayo de perfilado profundo para la detección de óxidos en BGAs expuestos a atmósferas corrosivas

Con el propósito de corroborar las mediciones hechas en el experimento anterior, se usó una muestra limpia (blanco) y una muestra expuesta en la cámara de niebla durante 16 horas usando para oxidarlas una solución de NaCl al 1% en peso. De cada muestra se tomaron dos esferas de soldadura (ver Figura III.1.2) a las cuales se les realizó un análisis EDS y posteriormente un perfilado profundo usando ToF SIMS a las muestras en las que se encontró mayor cantidad de Na y Cl.

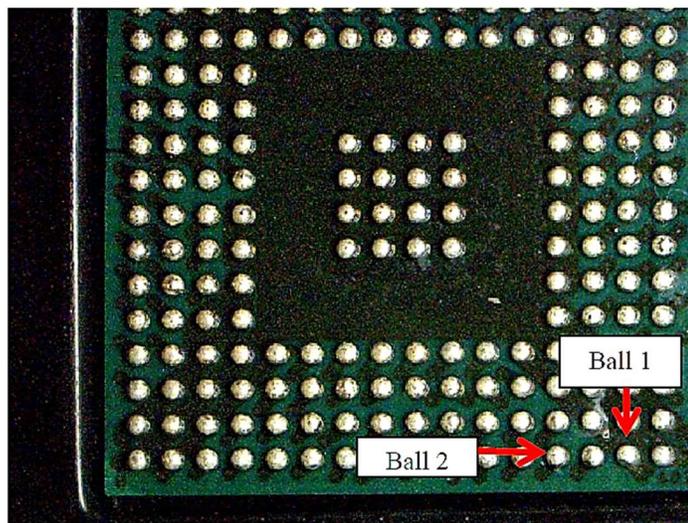


Figura III.1.2. Esferas seleccionadas para el análisis de EDS y ToF SIMS.

III.2. Determinación de compuestos intermetálicos (IMCs)

III.2.1. Crecimiento del IMC en el proceso HASL - Correlación con fórmulas empíricas-

III.2.1.1. Nivelación de soldadura con aire caliente (HASL)

La tecnología de nivelación de soldadura con aire caliente HASL (del inglés Hot Air Solder Leveling) es una de las predominantes en los acabados superficiales de tarjetas electrónicas. Para su proceso, las tarjetas son sumergidas o rociadas con *flux*, también llamado fundente, con los pads descubiertos (comúnmente de cobre), y posteriormente se introducen en soldadura líquida de estaño-plomo o sólo estaño (*lead-free*). En este proceso, las tarjetas se introducen en tinas de soldadura de estaño fundido o estaño-plomo donde los pads de cobre son recubiertos con éstos. Entonces, una vez recubiertos, se remueven los excesos de soldadura usando cuchillos de aire, haciendo un efecto de nivelado de la soldadura (*Epec*). El objetivo principal del HASL es proteger la superficie de cobre contra la oxidación, esto es debido a que el óxido de cobre o sus compuestos de corrosión impiden la formación de las uniones de soldado porque limitan la difusión del estaño durante los procesos de soldadura.

La ventaja principal del HASL es su costo debido a que es un proceso sencillo y los materiales utilizados son fáciles de manipular. En caso de que el proceso sea estándar, es decir, que no se someta a otros procesos térmicos, el mojado de la soldadura en los procesos de montaje superficial sería muy bueno, además de lograr tiempos de almacenamiento de 6 meses hasta 1 año.

Las desventajas del HASL es que se expone a temperaturas arriba de los 265°C, la cuales pueden provocar daños a la tarjeta electrónica tales como deformar la tarjeta hasta delaminarla, es decir, que las capas internas de la tarjeta se separen. Otra desventaja importante es que las superficies no son uniformes a lo largo de los pads y es muy difícil controlar este aspecto, por lo tanto, afecta la soldabilidad, y, por ende, las uniones entre el componente y la tarjeta electrónica. Estas superficies no uniformes pueden variar de un par hasta 20 o 30 μm de altura en el mismo pad, que, en caso de la micro-miniaturización de la tecnología electrónica, es una diferencia significativa para los procesos de manufactura.

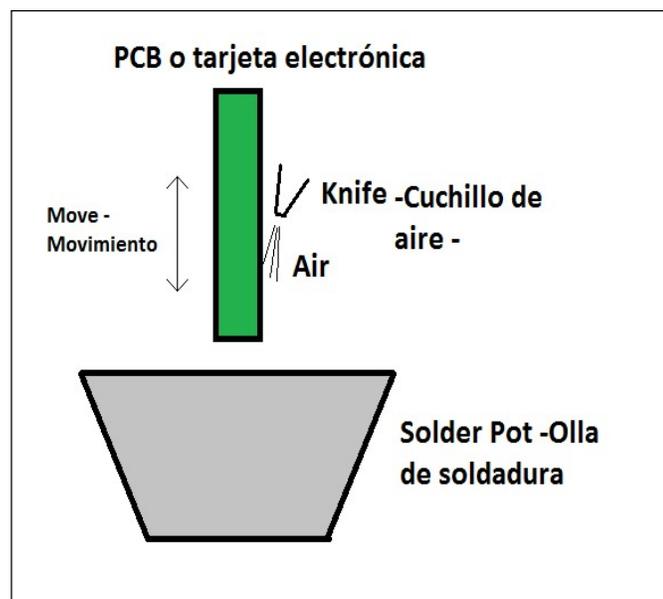


Figura III.2.1. Esquema del proceso de HASL

El HASL puede usar aleaciones libres de plomo para hacer la metalización, ejemplos de ellos son Sn-0.3%Ag-0.7%Cu, Sn-3%Ag-0.5%Cu, o Sn-0.7Cu-0.06%Ni, por lo que aún es una tecnología muy usada para la producción de tarjetas electrónicas. El principal problema de calidad, además de los mencionados anteriormente, es el crecimiento de la capa intermetálica

de estaño y cobre que se forma naturalmente entre el estaño del HASL y el cobre del pad.

Para esto, se realizó un experimento para observar y analizar la capa intermetálica mencionada anteriormente. De acuerdo con la teoría, la capa intermetálica está formada por dos especies de IMCs (Cu_3Sn y $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$). Esta capa es más fuerte y menos flexible que la soldadura misma. Sin embargo, la fragilidad de la capa de IMC realmente es debida a su estructura cristalina, que crece hacia arriba en forma de dendritas, por desplazamiento de Pb (en el caso de las soldaduras basadas en el sistema Sn-Pb), véase Figura III.2.2.

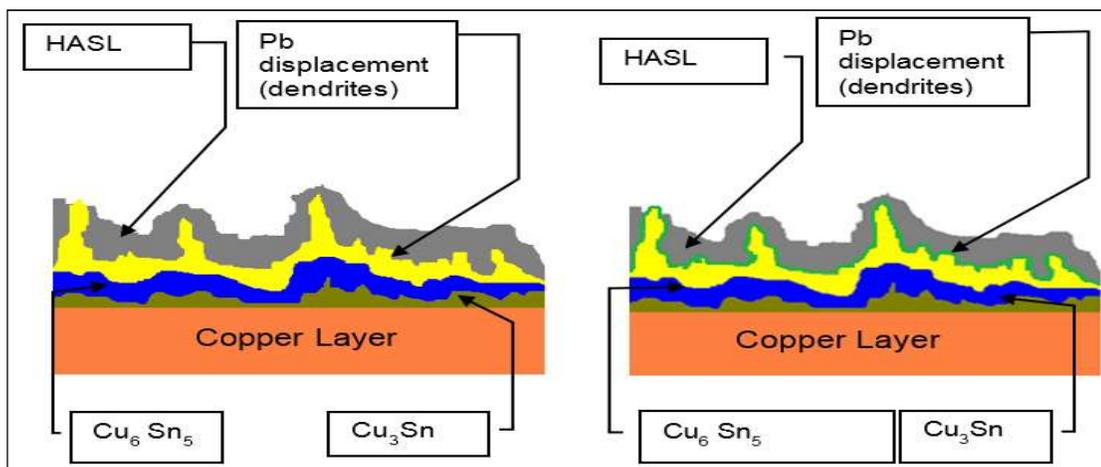


Figura III.2.2. Capas de intermetálicos Cu_6Sn_5 y Cu_3Sn que crecen entre el HASL y la capa de cobre de los pads.

III.2.1.2. Descripción del ensayo

Se realizó un diseño de experimentos (DOE, por sus siglas en inglés) como se muestra en la Tabla III.2.1. En la prueba de envejecimiento a temperatura constante se evaluó la capacidad de mojado y el crecimiento del IMC, con la utilización de 8 muestras por nivel experimental. La medición y

análisis del intermetálico fue realizado mediante un microscopio estereoscópico OLYMPUS SZX9 y BX90, y un microscopio electrónico de barrido (SEM) sobre cortes transversales de las muestras. Las mediciones de composición se consiguieron por Dispersión de Energía de Rayos X (EDX). En cada muestra se midieron 5 puntos a través de la sección transversal de los pads (Máximo IMC encontrado). Las muestras son de PCBs sin tratamiento térmico.

Tabla III.2.1. DOE para la prueba de envejecimiento.

Factores	Niveles (h)	Salidas	Constante	Variables de ruido	Instrumento de medición	Unidades Experimentales
Uno	0	Espesor del IMC	Temperatura, del horno: 120°C	Posición en el horno	SEM	Pad 51 del MCU
	24			IMC inicial		
	36					
	60					
	72					

Para el experimento se usaron paneles que constan de dos placas de circuito impreso. En la Figura III.2.3, se muestra el panel de circuito impreso, a la izquierda el lado superior y a la derecha el lado posterior.

Posteriormente a la realización de las mediciones del IMC, se realizó la correlación de los datos con las ecuaciones de Kang (Vianco, 2004) y Atotech para evaluar el crecimiento del IMC a temperatura constante con respecto al tiempo.

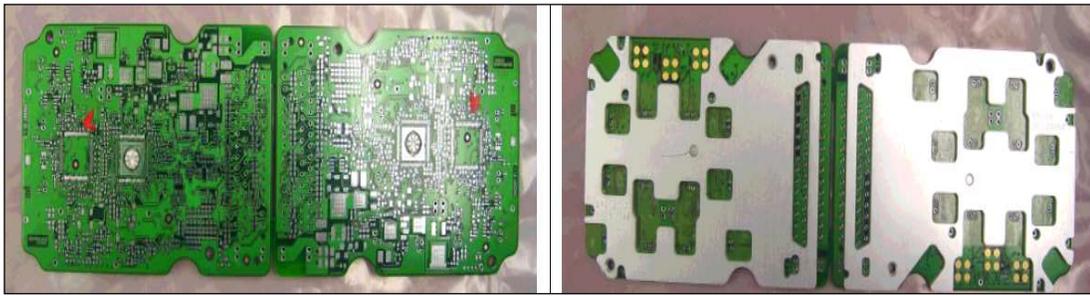


Figura III.2.3. Páneles utilizados para el análisis del IMC.

El pad 51 de la unidad de microcontrolador (MCU, por sus siglas en inglés), ver Figura III.2.4, se eligió para llevar a cabo las mediciones.

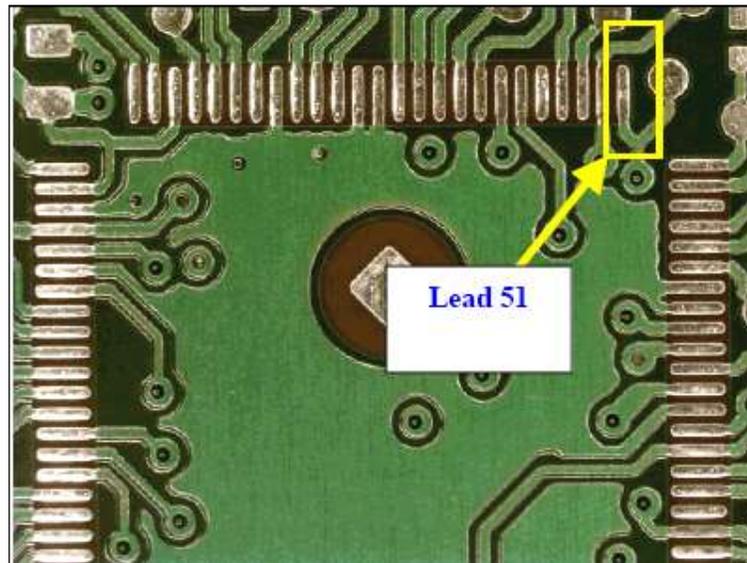


Figura III.2.4. Pad del MCU.

Como se mencionó en el párrafo anterior, para hacer el análisis de los datos se utilizó la ecuación de *J. Kang and C. Hans* (Vianco, 2004) para la predicción de envejecimiento del PCB, ver Ecuación III.2.1

:

$$h = h_0 + A_0 \left(e^{\frac{Q_a}{RT}} \right) t^{\rho 1} \quad \text{(Ecuación III.2.1)}$$

Donde:

h_0 = El espesor inicial (0 – 0.3 μm)

A_0 = Constante con valores de 1.9×10^{-4} a 3.4×10^{-4} m/s^{ρ}

Q_a = Energía de activación (25.5 – 30.9 KJ/mol)

T = Temperatura absoluta (Kelvin)

R = Constante de los gases ideales

ρ = Exponencial (0.38 – 0.70)

t = tiempo (s)

Esta ecuación fue desarrollada para soldadura 60Sn40Pb; sin embargo, debido a que la composición de la soldadura usada en estos experimentos (62Sn37Pb2Ag) es muy similar, es posible aplicarla.

Posteriormente, se utilizó la ecuación de Atotech^{MR} que es mostrada en la Ecuación II.2.2 (Solo se desarrolló a una temperatura de referencia de 10°C) como comparación con la ecuación anterior:

$$\text{AAT} = \frac{\text{Desired Real Time}}{Q_{10}^T} \quad \text{(Ecuación III.2.2)}$$

Donde:

$T = (T_{\text{Envejecimiento}} - T_{\text{Ambiental}})/10$

AAT = Accelerated Aging Time (Tiempo de envejecimiento acelerado).

$Q_{10} = 2$, cuando 10°C en el ambiente

¹ El grosor de la microestructura durante el tratamiento térmico o recocido estático de la unión de soldadura 60Sn40Pb.

III.2.2. Determinación de IMCs usando XRD-CSM-XRF

Con el fin de relacionar el crecimiento del compuesto intermetálico con las señales de difracción de rayos x, se realizaron tratamientos térmicos por periodos variables de tiempo usando temperaturas constantes (envejecimiento a T constante) y un perfil de temperaturas repetido varias veces (envejecimiento a T variable) en los cuales se hicieron crecer los compuestos intermetálicos. Se realizaron estudios de difracción de rayos X (XRD), fluorescencia de rayos X (XRF) y método de decapado electroquímico (CSM). Posteriormente se identificaron los picos correspondientes a las señales en los difractogramas obtenidos que corresponden al IMC y sus diferentes arreglos (Cu_6Sn_5 y Cu_3Sn). También se realizó la medición de la capa intermetálica por medio de la combinación de las técnicas XRF y CSM, esto se hizo para correlacionar el crecimiento de la capa de intermetálica con las señales obtenidas por XRD.

III.2.2.1. Condiciones del ensayo

Para la evaluación del crecimiento del IMC en muestras con estañado químico, varios PCBs fueron tratados con dos distintos tipos de tratamiento, el primero a temperaturas constantes y el segundo con temperatura variable.

El tratamiento a temperatura constante constó de dos conjuntos de muestras de 3x3 cm de PCB con recubrimiento de inmersión de estaño (Imm Sn) las cuales fueron envejecidas en una cámara de temperatura (Weiss TS130) precalentada. Cuando la cámara alcanzó la temperatura máxima, el conjunto uno (formado por dos corridas), se introdujo por un tiempo predeterminado variable; las temperaturas escogidas fueron 80, 120, y 150 °C y los tiempos escogidos se muestran en la Tabla III.2.2.

Tabla III.2.2. Conjunto uno a temperatura constante.

	Corrida No. 1	Corrida No. 2
Tamaño de muestra	1	3
Temperatura de exposición (°C)	Tiempo de exposición (h)	
80	9	10
	24	24
	48	34
		48
120	1	1.5
	4	3
	8	4.5
		6
		7.5
		9
150	1	1
	3	2
	6	3
		4
		5
		6

Para el análisis a temperatura variable se trataron muestras de 3x3 cm de PCB con recubrimiento de inmersión de estaño (Imm Sn) las cuales fueron envejecidas en el horno de reflujo LF (ver Tabla III.2.3.) el cual es usado en el proceso de montaje superficial de componentes (SMD, por sus siglas en inglés) para soldar por convección forzada componentes a los *pads* de las tarjetas de circuito impreso haciendo uso de un tipo de pasta SAC, por lo que

las temperaturas están arriba de los 200°C. En este experimento los PCBs están expuestos a un perfil de temperaturas en lugar de una sola temperatura por un periodo de tiempo lo que quiere decir que la temperatura cambia con respecto al tiempo siguiendo un programa definido (ver Figura III.2.5.).

Tabla III.2.3. Experimento a temperatura variable, conjunto 2.

Número de reflujos	Tipo de Muestra
1	Muestra de PCB 3x3 cm (Imm Sn)
2	
3	
4	
8	

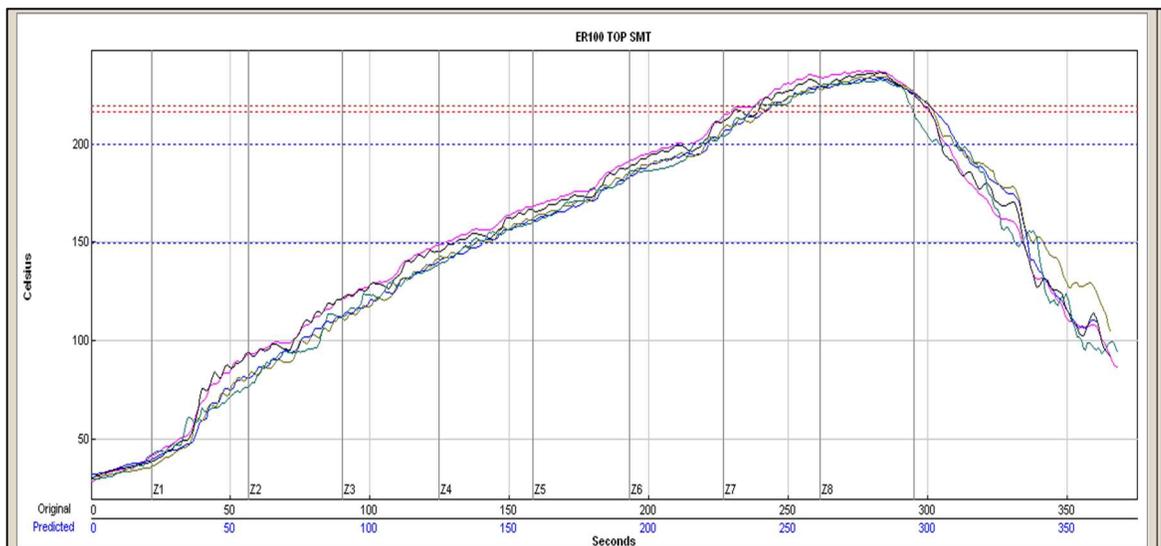


Figura III.2.5. Perfil de reflujo para conjunto 2.

III.2.2.2. Análisis XRD

Todas las muestras expuestas se sometieron a análisis XRD bajo las condiciones mostradas en la Tabla III.2.4, y se analizaron las señales obtenidas contrastándolas con bibliografía disponible. Obteniendo de cada una su ubicación (ángulo) y su intensidad (en conteos por segundo).

Tabla III.2.4. Parámetros de la técnica XRD.

Parámetro	Valor
Tipo de escaneo	Acoplado dos thetas/theta
Modo de escaneo	Rápido continuo PSD
Ángulo de Inicio	20°
Ángulo intermedio	0.01°
Ángulo final	80°
Pasos por segundo	0.2

Se realizaron análisis cuantitativos por medio de gráficos de dispersión tomando en cuenta el tiempo de tratamiento, así como la intensidad de las señales leídas en los difractogramas. Por otro lado, para el análisis cuantitativo se hizo uso de la hoja de cálculo Excel™ integrada en la plataforma de Microsoft® Office 2013.

III.2.2.3. Análisis XRF

El espesor del IMC de las muestras tratadas fue analizado en un equipo de fluorescencia de rayos X (XRF). Sin embargo, debido a que el crecimiento de los intermetálicos están formados por los mismos elementos como la metalización (Estaño) y la base (Cobre), con este método no ven diferencias entre materiales puros y el espesor de IMC. Por lo que, en teoría, el espesor

medido por este método es la suma entre estaño superficial y el intermetálico (ver Figura III.2.6.) y sería constante con los diferentes tratamientos térmicos.

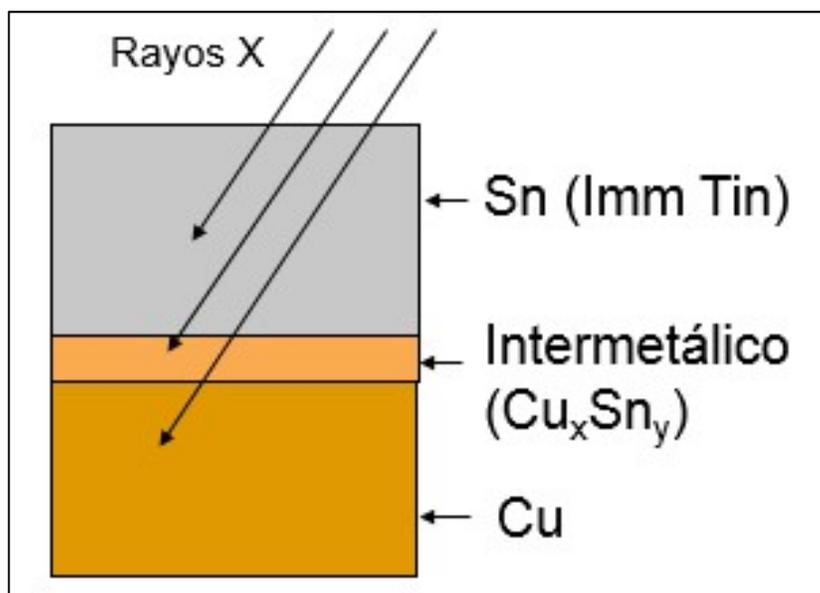


Figura III.2.6. Funcionamiento del análisis XRF en muestras Imm Tin.

Lo dicho antes puede ilustrarse matemáticamente por la Ecuación II.2.3:

$$h_{\text{XRF}} = h_{\text{Sn}} + h_{\text{IMC}} \quad (\text{Ecuación III.2.3})$$

Donde:

h_{XRF} = Altura medida mediante XRF

h_{Sn} = Altura total de la capa de Sn (Imm Tin)

h_{IMC} = Altura total del IMC

Los PCB seleccionados a medir son de estañado químico. El espesor es medido por XRF por pad, al menos 30 segundos con un colimador de 0.2 mm a un potencial de 50 KV (FISCHERSCOPE® X-Ray XDVM®). Se seleccionan los pads a analizar y se hace un promedio ponderado con respecto a las áreas individuales de los pads, ver Ecuación III.2.4. Esto se hace

debido que en áreas pequeñas las variaciones son mayores que en áreas grandes y para compensar los errores por estas mayores variaciones.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i w_i}{\sum_{i=1}^n w_i} \quad \text{(Ecuación III.2.4)}$$

Donde:

x_i =Espesor del Sn medido por XRF

w_i =Área analizada

III.2.2.4. Análisis CSM

El PCB tratado fue cortado, cableado y aislado para realizar la medición de la capa de estaño de los pads mediante el dekapado electroquímico o CSM en una solución de H₂SO₄ al 50% con corriente (i) constante a 0.5mA. En este caso se obtuvieron las gráficas de potencial (ΔE) contra tiempo (t), siendo el cambio brusco de ΔE el cambio en la composición superficial de la muestra, es decir de Sn a IMC. Con esto, es posible medir el espesor del estaño con base en el tiempo en el que cambia el potencial aplicando la ley de Faraday (ver Ecuación III.2.5):

$$m_i = \frac{itM_i}{2F} \quad \text{(Ecuación III.2.5)}$$

$$h_i = \frac{m_i}{w_i \rho_i} \quad \text{(Ecuación III.2.6)}$$

Así sustituyendo la Ecuación III.2.5 en la Ecuación III.2.6 se obtiene:

$$h_i = \frac{itM_i}{2Fw_i \rho_i} \quad \text{(Ecuación III.2.7)}$$

Donde:

m_i = masa de Sn

h_i =Espesor de Sn

i =Corriente de trabajo

M_i =Masa molar del Sn

w_i =Area del pad

ρ_i =Densidad del Sn

F =Constante de Faraday

t =Tiempo de cambio de ΔE

Así, el espesor del IMC fue calculado mediante la diferencia entre el espesor medido a través de las técnicas de XRF y CSM de acuerdo con la ecuación III.2.8.

$$h_{IMC} = h_{XRF} - h_{CSM} \quad \text{(Ecuación III.2.8)}$$

Para el análisis de los resultados se realizaron correlaciones entre las mediciones hechas mediante XRD y el espesor obtenido por medio de XRF y CSM. Adicionalmente, se tomaron micrografías con miscroscopía electrónica de barrido.

III.2.3. Experimento usando un análisis del perfilado profundo Auger

El desarrollo de un experimento de espectroscopía de Auger y perfilado profundo se llevó a cabo para obtener la concentración de estaño y cobre de los PCBs con el objetivo de conocer el crecimiento del intermetálico. Como un ejemplo de lo que es el perfilado profundo véase la Figura III.2.7.

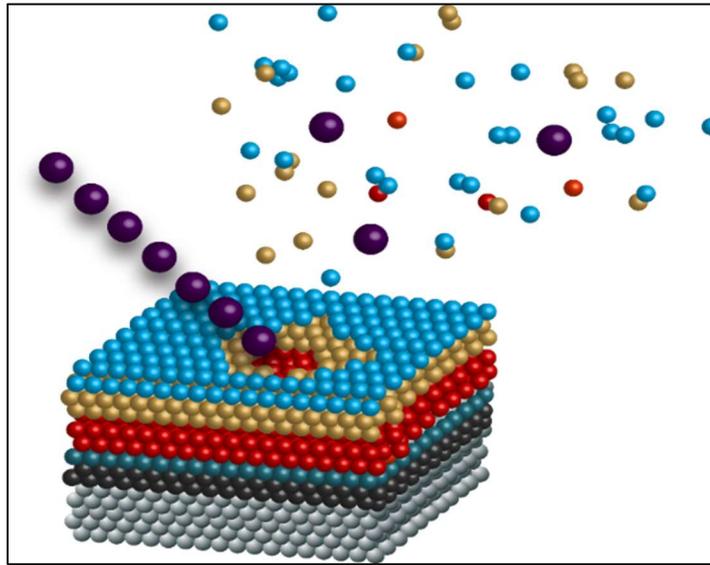


Figura III.2.7 Esquema del proceso de sputtering.

Para este experimento un grupo de PCBs se hicieron pasar a través de un horno de reflujo el cual calienta la muestra de acuerdo a un perfil llamado perfil de reflujo y que tiene una temperatura pico (T_{pico}) de 275 °C. Otro grupo fue tratado en un horno convencional a 150 °C durante 4 horas. Otro grupo fue tratado con una combinación de ambos tratamientos, primero fue tratado a 150 °C por cuatro horas, para luego pasarlo dos veces a través del horno de reflujo. Estos grupos de muestras se compararon con un grupo sin tratamiento usado como referencia. Las condiciones se muestran en la Tabla III.2.5.

Tabla III.2.5. Condiciones para el perfilado Auger.

Muestra	Condiciones
1	Sin tratamiento térmico
2	Tratado a 150°C durante 4 horas
3	Reflujo con $T_{\text{pico}}=275$
4	Tratado a 150°C durante 4 horas más dos reflujo con $T_{\text{pico}}=275$

El perfil de temperatura usado en el horno de reflujo está dado por la Figura III.2.8. La temperatura pico esta alrededor de 245°C con parámetros estándar.



Figura III.2.8 Temperaturas contra tiempo utilizadas en los PCBs.

IV. RESULTADOS

IV.1. Resultados de la construcción de un equipo basado en la cámara de niebla para el estudio de corrosión.

El prototipo diseñado cuenta con un control proporcional, integral y derivativo (PID) hecho con un microcontrolador Arduino™ el cual controla el nivel de la solución, que es dispensada desde un contenedor por medio de una bomba peristáltica. Se mantiene el control de temperatura mediante un sensor analógico recubierto en resina epóxica. En adición, el equipo puede medir la presión y la humedad, sin embargo, no existe control sobre ellos. Por último, el equipo cuenta con una interfaz con entrada táctil por medio de un display Raspberry™. En la Figura IV.1.1, se muestra el equipo diseñado y en la Figura IV.1.2, se muestra el diagrama eléctrico de su etapa de potencia.

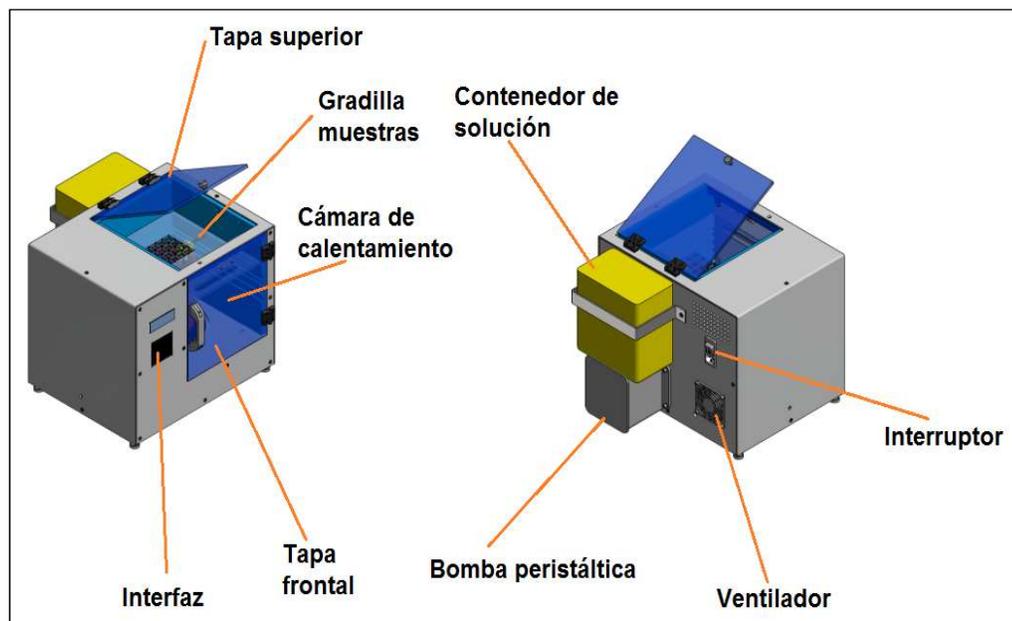


Figura IV.1.1. Prototipo de cámara de niebla.

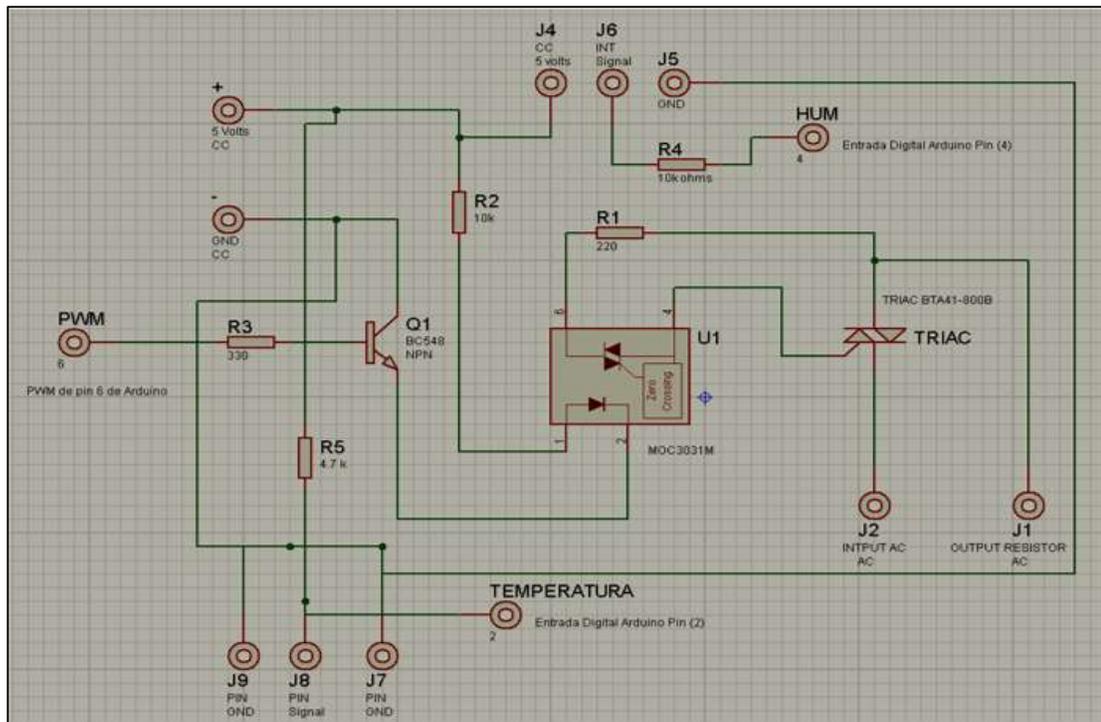


Figura IV.1.2. Etapa de potencia de la cámara de niebla.

En la Figura IV.1.3, y Figura IV.1.4, también se muestran las conexiones de los sensores con el controlador y el diagrama eléctrico del sistema de bombeo que es usado para el control de nivel de agua en el equipo de niebla, respectivamente.

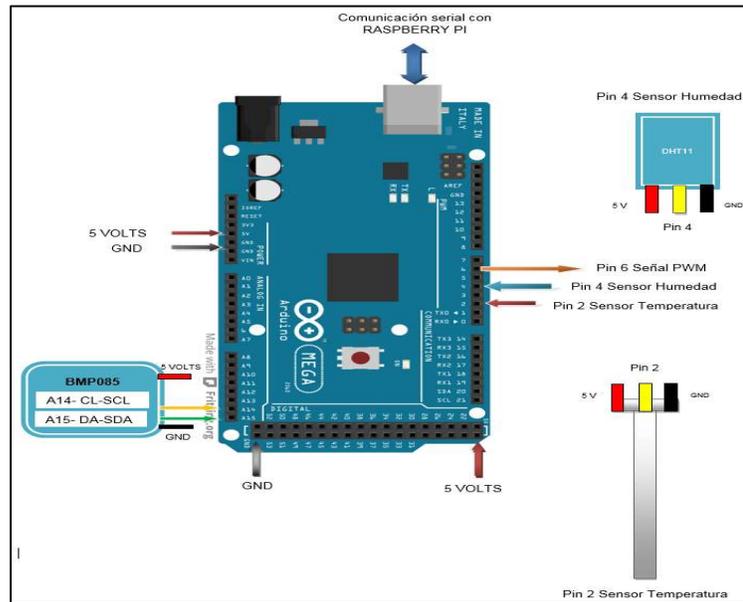


Figura IV.1.3. Diagrama de conexiones del controlador Arduino.

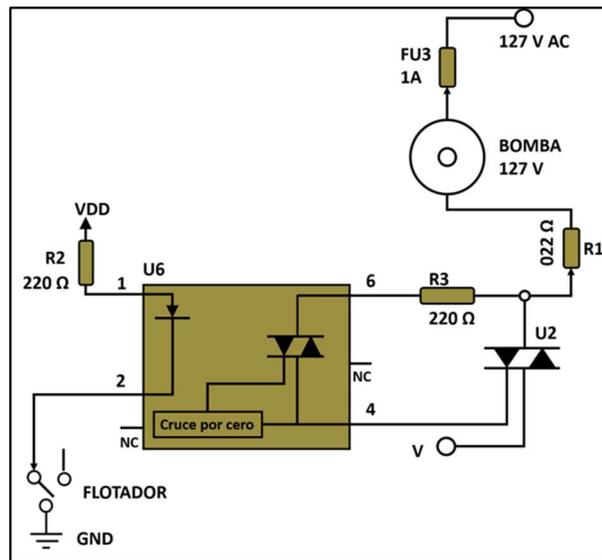


Figura IV.1.4. Diagrama eléctrico del sistema de bombeo.

Este equipo fue utilizado exitosamente para las pruebas de oxidación de BGAs de los apartados III.1.1 y III.1.3, agilizando las pruebas y optimizando el tiempo requerido para el tratamiento de las muestras..

IV.2.Resultados de la determinación de Sn, Cu, Ni e ImmTin mediante SEM y polarización electroquímica.

En esta sección se muestran los resultados obtenidos de las mediciones electroquímicas, de acuerdo con el procedimiento de la sección III.1, y tomando como base teórica la sección II.3.2.

IV.2.1.Polarización electroquímica

Primeramente, en la Figura IV.2.1, se pueden observar las curvas de polarización para los materiales que se sumergieron en agua desionizada (DIW), en esta gráfica inicialmente podemos observar la disolución del estaño, con crecimiento de óxido en la superficie con una muy delgada capa pasivación. También se muestra que el níquel inicialmente presenta disolución general, sin pasivación. Para el caso de cobre, se puede observar una pasivación con un aumento insignificante en la corriente, sin embargo, el grosor del óxido pasivante aumenta para, posteriormente entrar en una zona transpasiva.

En la Figura IV.2.1, también es posible observar las corrientes de corrosión para cada material. Esto brinda información acerca de la susceptibilidad a la corrosión en este medio. El estaño, por ejemplo, es el menos susceptible a corroerse en DIW, seguido por el níquel ya que el potencial de corrosión del níquel es más positivo, lo que quiere decir que el material es más noble en estas condiciones que el estaño. Esto se debe principalmente a que, como se mencionó en el apartado II.1.2, la energía de oxidación del estaño es mucho menor que la de los otros materiales, lo que facilita la reacción de corrosión en su superficie. El PCB, por otra parte, tiene

un potencial de corrosión similar al del cobre, sin embargo, el cobre tiene una corriente de corrosión más alta por lo tanto se corroe más rápidamente.

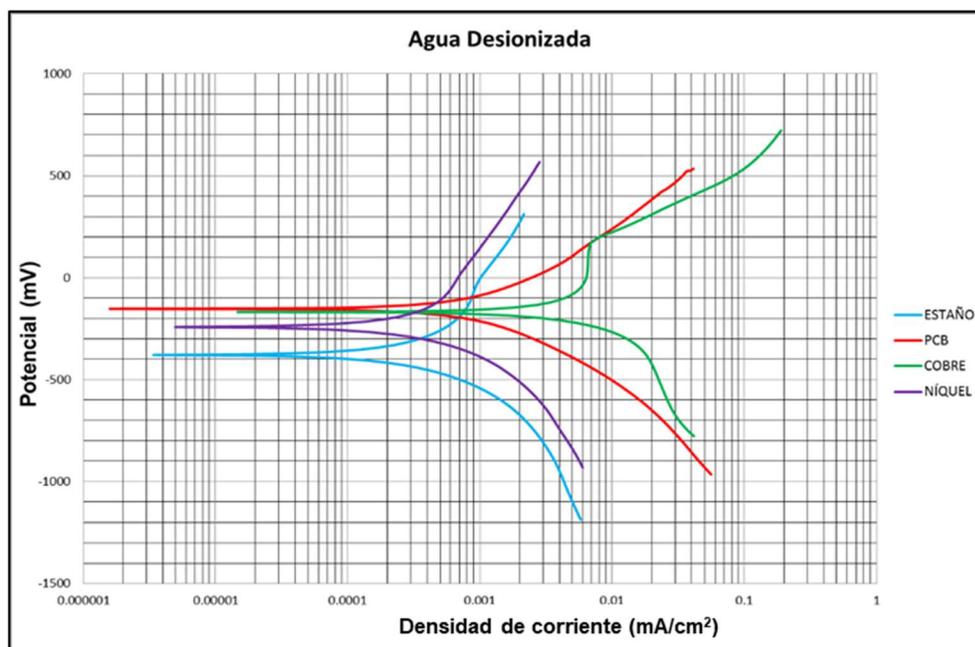


Figura IV.2.1. Curva de polarización: PCB en DIW.

En la Figura IV.2.2 se muestran las curvas de polarización de las muestras sumergidas en una solución de NaCl al 0.9% en peso, en ella, es posible identificar el tipo de oxidación que se lleva a cabo en cada material. En el estaño por ejemplo es posible ver que su potencial es más negativo, lo que indica que es un metal susceptible a corroerse con respecto al cobre y al níquel, que tienen los potenciales más positivos, lo que indica una tendencia mínima a la corrosión, también se puede observar que no existe pasivación en la superficie. La muestra el Imm Tin del PCB también presenta potencial bajo, sin embargo, en ese último existe un crecimiento importante de la capa de óxido, aunque posteriormente sufre un picado. Luego, a densidades de corriente altas, el PCB genera otra región pasiva.

Con respecto al cobre, este también tiene una tendencia a pasivarse, pero se torna inestable y se rompe (picaduras), ocasionando un picado sobre la superficie. En adición, el níquel, que tiene el potencial más alto, muestra una zona de pasivación sin aumento considerable en la corriente y muestra también una zona de transpasividad.

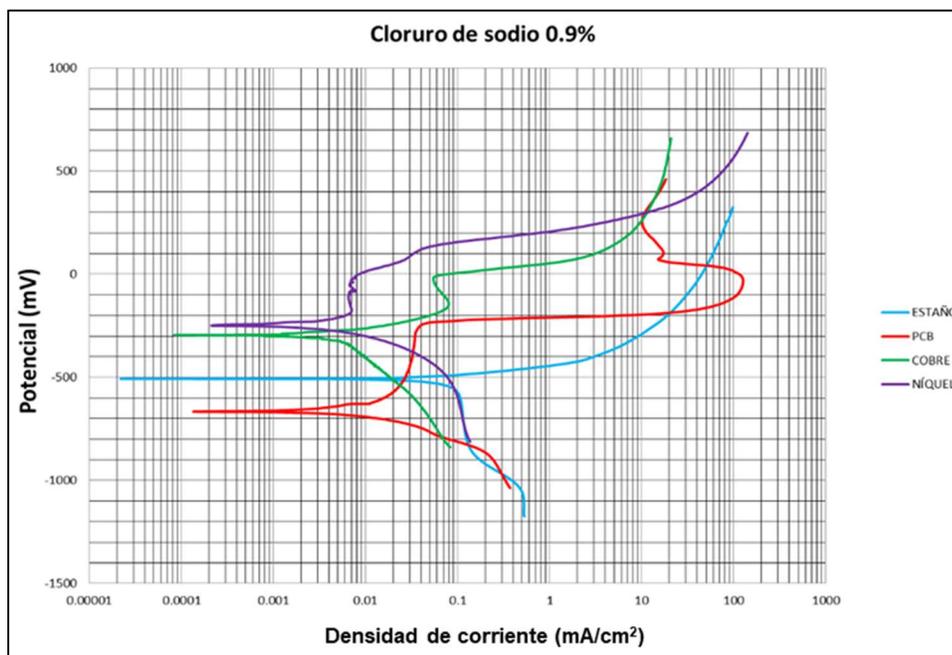


Figura IV.2.2. Muestras sumergidas en NaCl0.9.

En el caso de la solución NaCl50, ver Figura IV.2.3, se tienen resultados interesantes debido el comportamiento de todas las muestras es similar, aunque se aprecia que a estas concentraciones no existen áreas de pasivación grande como con la solución NaCl0.9.

Para el caso del cobre y el estaño del PCB (Imm Tin), estos se pasivan a corrientes altas, y las capas pasivas son inestables y se rompen, disolviéndose (transpasivación). En adición el cobre tiene una corriente más baja de corrosión por lo que es el más resistente en este medio.

En el caso del níquel, a pesar de que es poco susceptible a corroerse, demuestra tener una capa de óxido muy delgada sin formación de capas pasivas. Por otro lado, el estaño y el PCB exhiben el mismo comportamiento. Esto puede deberse a que el recubrimiento del PCB está hecho de estaño depositado por inmersión.

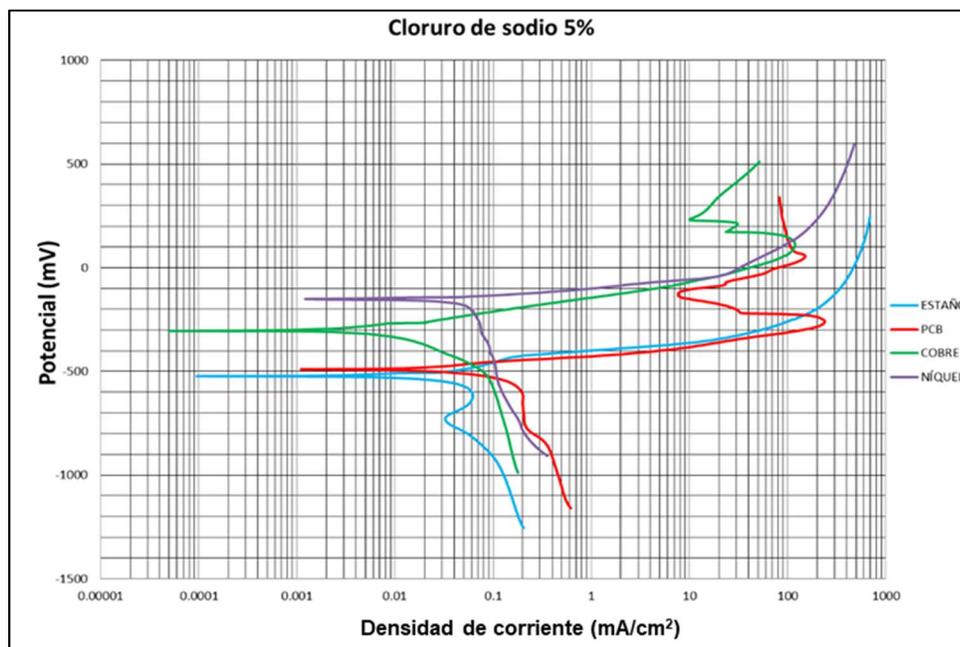


Figura IV.2.3. Muestras sumergidas en NaCl50.

La Figura IV.2.4, muestra las curvas obtenidas de las piezas sumergidas en la solución etiquetada como H₂SO₄37. Para el cobre y el níquel el comportamiento es similar, llegando a traslaparse. Tienen un potencial de corrosión parecido, sin embargo, el cobre muestra una capa de oxidación ligeramente más grande.

En el caso del Imm Tin es posible observar que sufre pasivación alrededor de los 500 mA/cm², esta capa de óxido crece bastante en un rango de corriente considerable para luego tener un comportamiento transpasivo. Su

corriente de corrosión es baja por lo que tiene alta resistencia a la corrosión en este medio.

En contraste para el estaño, que parece tener el mismo potencial de corrosión que el Imm Tin del PCB, el comportamiento no es el mismo, ya que este no sufre corrosión dentro de los primeros cientos de mA/cm^2 como lo hace el Imm Tin lo que indica que es el elemento más anódico pero su óxido no crece tanto como lo hace en el PCB.

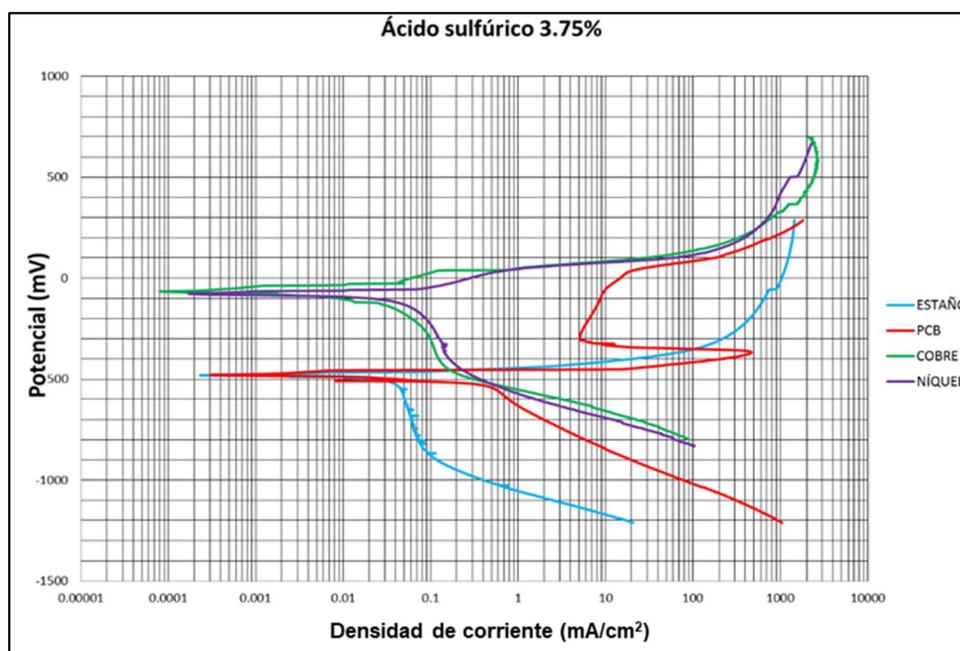


Figura IV.2.4. Muestras sumergidas en H_2SO_4 3.75%.

El comportamiento anterior es exhibido también por las muestras tratadas con la solución H_2SO_4 7.5%. En este caso, las muestras de níquel y cobre son los materiales con los potenciales de corrosión más nobles que estaño y el PCB (Imm Tin) y sus corrientes de corrosión más bajas, por lo tanto son los más nobles y se corroen más lento. El comportamiento del PCB también sufre pasivación, en este caso con una etapa de crecimiento de óxido en un rango

amplio de potenciales pero en un intervalo de corriente muy pequeño, posteriormente adopta un comportamiento transpasivo.

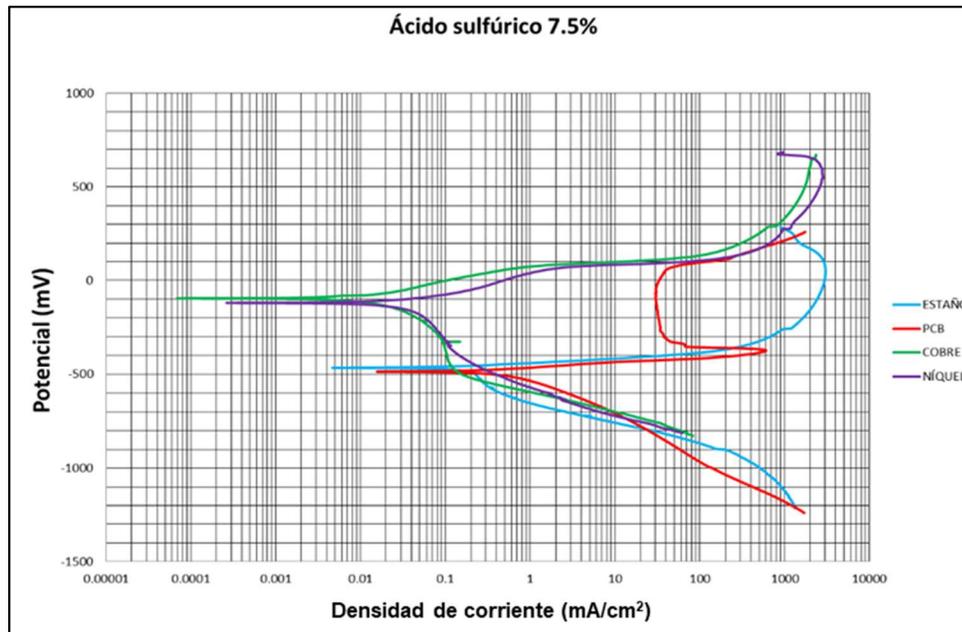


Figura IV.2.5. Muestras sumergidas en H₂SO₄7.5.

En la combinación de NaCl con ácido sulfúrico se puede ver cómo el ácido, en conjunto con el efecto corrosivo de la sal, oxidan de manera importante a todos los elementos, ver Figura IV.2.6. En el caso del estaño se puede observar una disolución general del material sin dar lugar a zonas pasivas. Este mismo comportamiento es adoptado por el níquel que genera capas de corrosión que se disuelven, pero el níquel está más desplazado a la región catódica por lo que muestra una mejor resistencia a la corrosión.

Para el caso del cobre es posible notar una capa pasiva alrededor de los 10 mA/cm² la cual no es estable y posteriormente, el óxido pasivo también tiende a disolverse provocando el picado del material.

Por último, en el caso del Imm Tin se generan dos regiones pasivas, en la primera la capa corroída se rompe ocasionando el picado del material a potenciales más altos, y otra región pasiva vuelve a formarse que crece en lugar de disolverse.

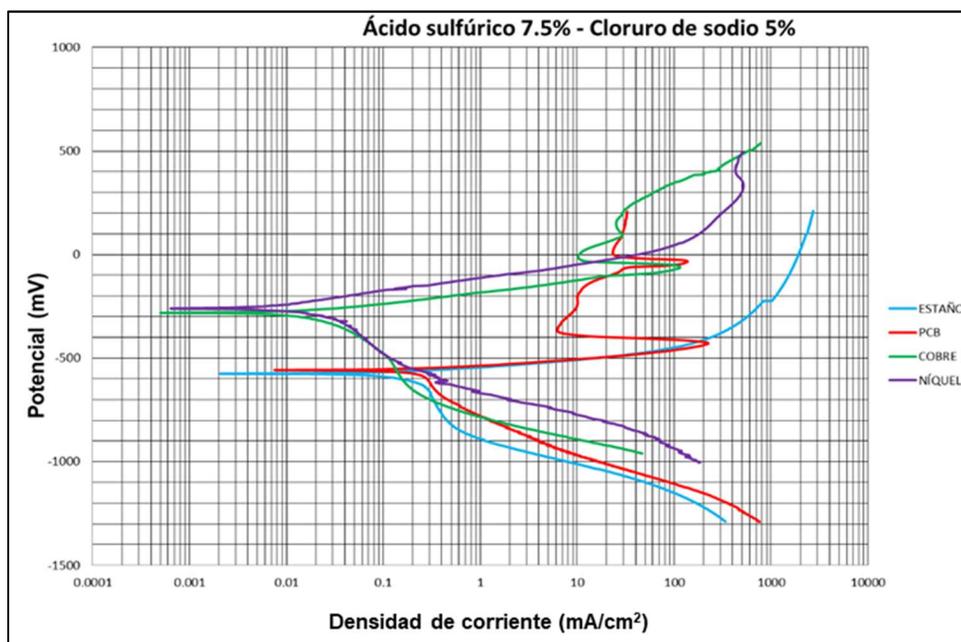


Figura IV.2.6. Muestras sumergidas en la solución H₂SO₄-NaCl

En la Tabla IV.2.1 se muestran los resultados obtenidos de la corriente de corrosión I_{corr} y la velocidad de corrosión calculada a partir de las gráficas anteriores. Es posible observar que para el agua desionizada el más susceptible a la corrosión es el cobre pero por otro lado, en las soluciones NaCl09 y NaCl50 y H₂SO₄ - NaCl es el más resistente; el más resistente a corroerse en las soluciones con azufre iónico (H₂SO₄37 y H₂SO₄70) es el PCB, sin embargo este no muestra mucha resistencia en soluciones de cloro. La tendencia es a mayor concentración mayor velocidad de corrosión; también se observó que los agentes corrosivos NaCl y H₂SO₄ parecen competir en la formación de productos de corrosión.

Tabla IV.2.1. Resultados de i_{corr} y velocidad de corrosión.

	ESTAÑO		PCB		COBRE		NÍQUEL	
	i_{corr} (mA/cm ²)	Velocidad de corrosión (mm/año)						
DIW	0.000143	0.0038182	0.00099	0.0263706	0.002773	0.0322437	0.000138	0.0014877
NaCl09	1.842044	49.05363	7.045808	187.62988	0.524727	6.1025743	2.429498	26.141393
NaCl50	16.41721	437.45661	7.404475	197.18116	4.417759	52.541532	9.990368	107.49636
H ₂ SO ₄ 37	36.92908	983.4214	15.50873	412.99737	76.42618	888.83651	36.45802	413.80832
H ₂ SO ₄ 75	100.8432	2685.4551	16.35303	435.48108	52.06999	1211.148	78.01266	839.41616
H ₂ SO ₄ •NaCl	59.57639	1586.5192	6.992864	186.21997	3.795804	44.145197	14.9826	161.21282

IV.2.2. Analisis morfológico y de composición por SEM-EDX

En la Figura IV.2.7, se muestra el aspecto del estaño después del tratamiento con las diferentes soluciones, es posible observar que se forman manchas de corrosión con las soluciones de cloruro de sodio, por otro lado, se forman círculos en los tratamientos más agresivos con H₂SO₄. Con respecto a los tratamientos con NaCl, es sabido por estudios en aceros que el ion Cl tiende a hacer corrosión localizada, es decir, formar picaduras en las cuales aceleran la disolución del material base. La picadura no es uniforme, lo cual, explicaría las manchas observadas que serían compuestos de cloruros y óxidos de estaño (productos de corrosión).

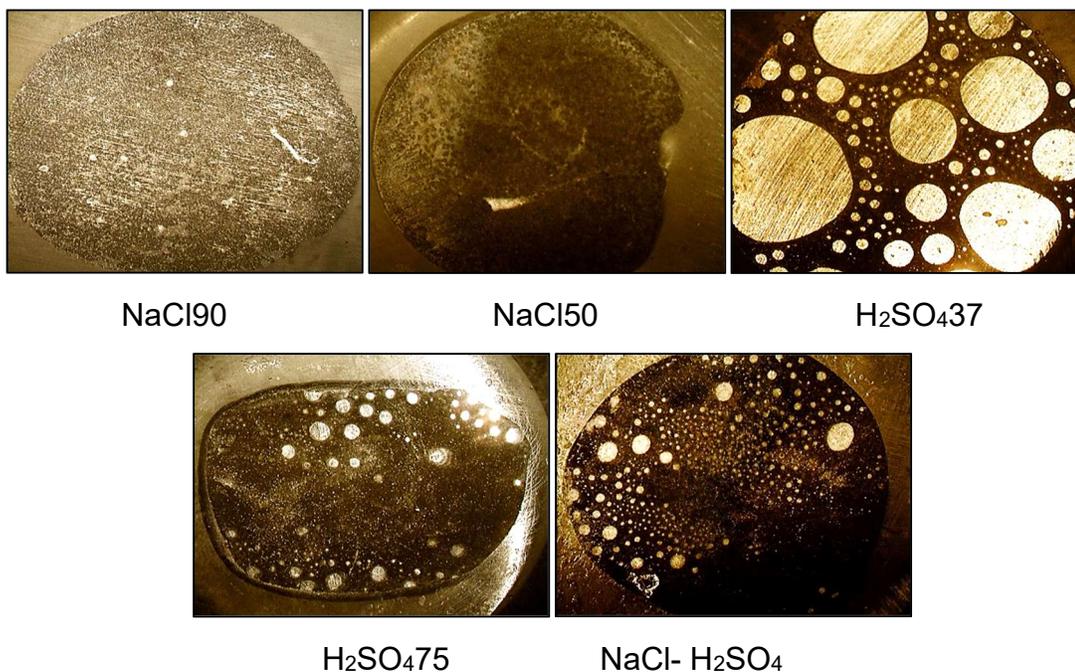


Figura IV.2.7 Superficie de estaño después de los tratamientos.

En las Figura IV.2.8, y Figura IV.2.9, se muestran análisis SEM/EDX de de una muestra de estaño tratada con la solución NaCl – H₂SO₄ y de una tratada con la solución H₂SO₄37 respectivamente. En la primera es posible observar dos principales tipos de superficie, las cuales están marcadas con los puntos 6 y 8. A estos puntos se les realizó un examen de composición EDX y se determinó que en el punto 6 existe presencia de cloro, azufre, carbono, plata y oxígeno. Estos pueden ser parte de compuestos de corrosión, exceptuando la plata y el estaño (ya que estos son los compuestos con los que están hechos los PCBs y por esa razón se muestran abundantes en los análisis EDX), formando carbonatos, óxidos, sulfatos, sulfuros, cloruros y cloratos de estaño. En el punto 8, en contraste, existe la presencia de otros elementos como Na, y Cu, pero es más notorio la cantidad de compuestos de corrosión como O, S y Cl presentes en ese punto, ya que alcanzan casi el doble que en el punto 6.

En la Figura IV.2.9, adicionalmente, se puede apreciar la presencia de dos fases, en las cuales hay Sn, Ag, S y O.

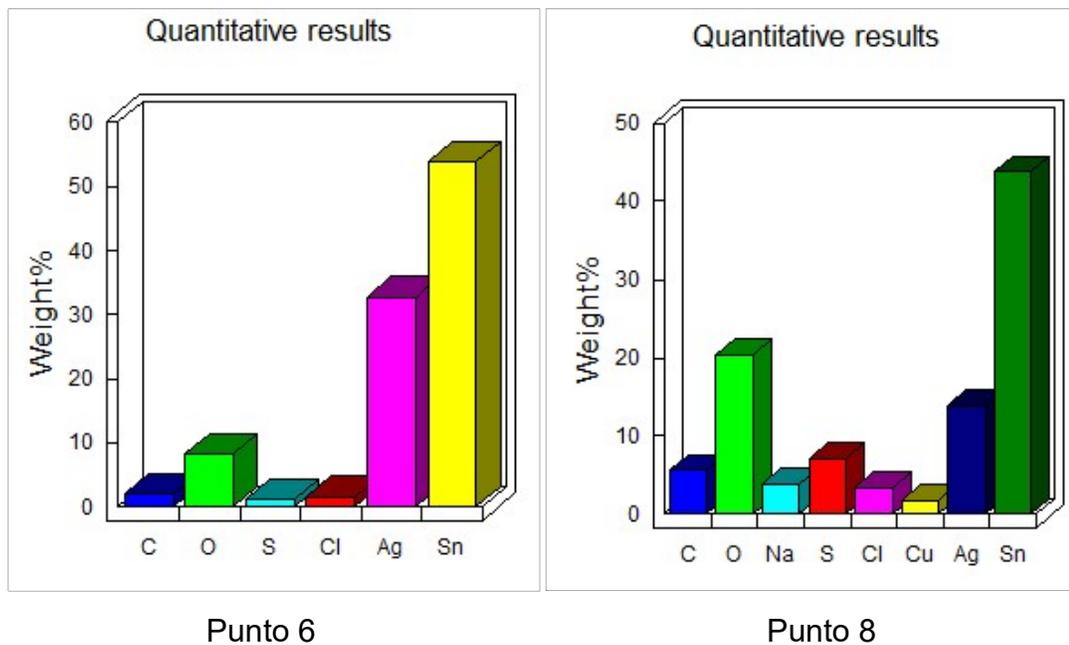
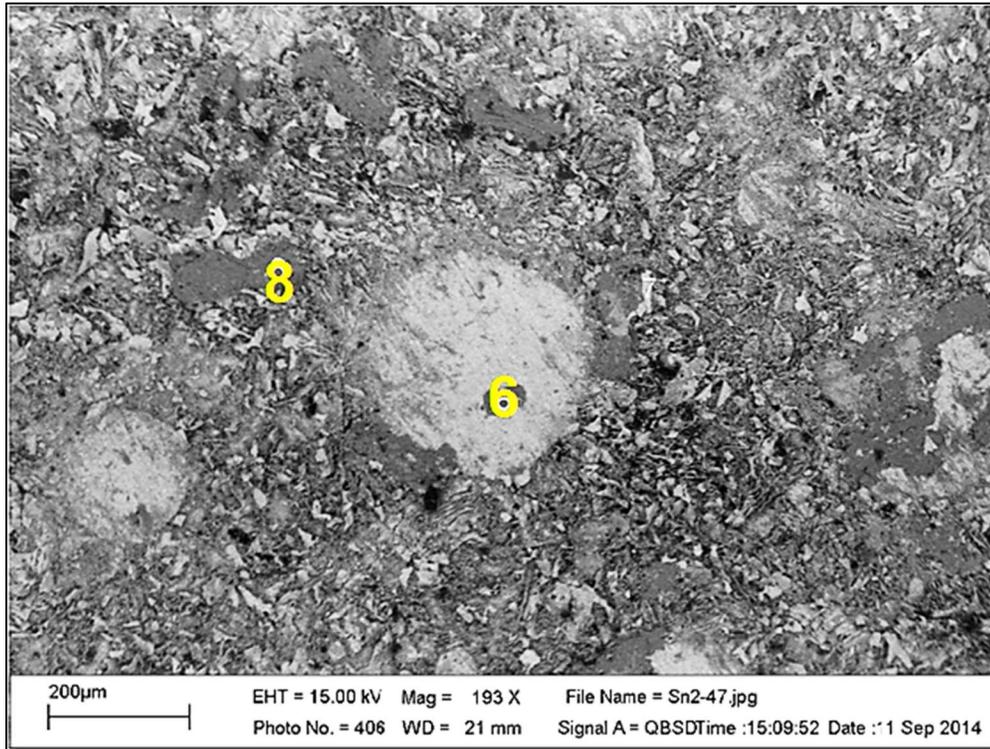


Figura IV.2.8. Análisis SEM/EDX de estaño en NaCl – H₂SO₄.

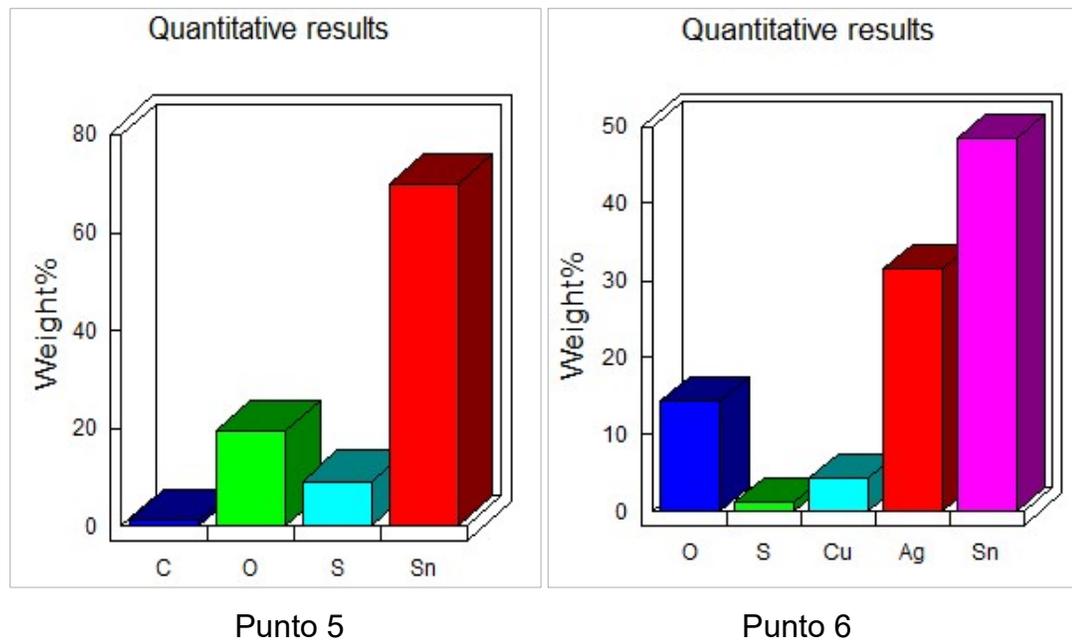
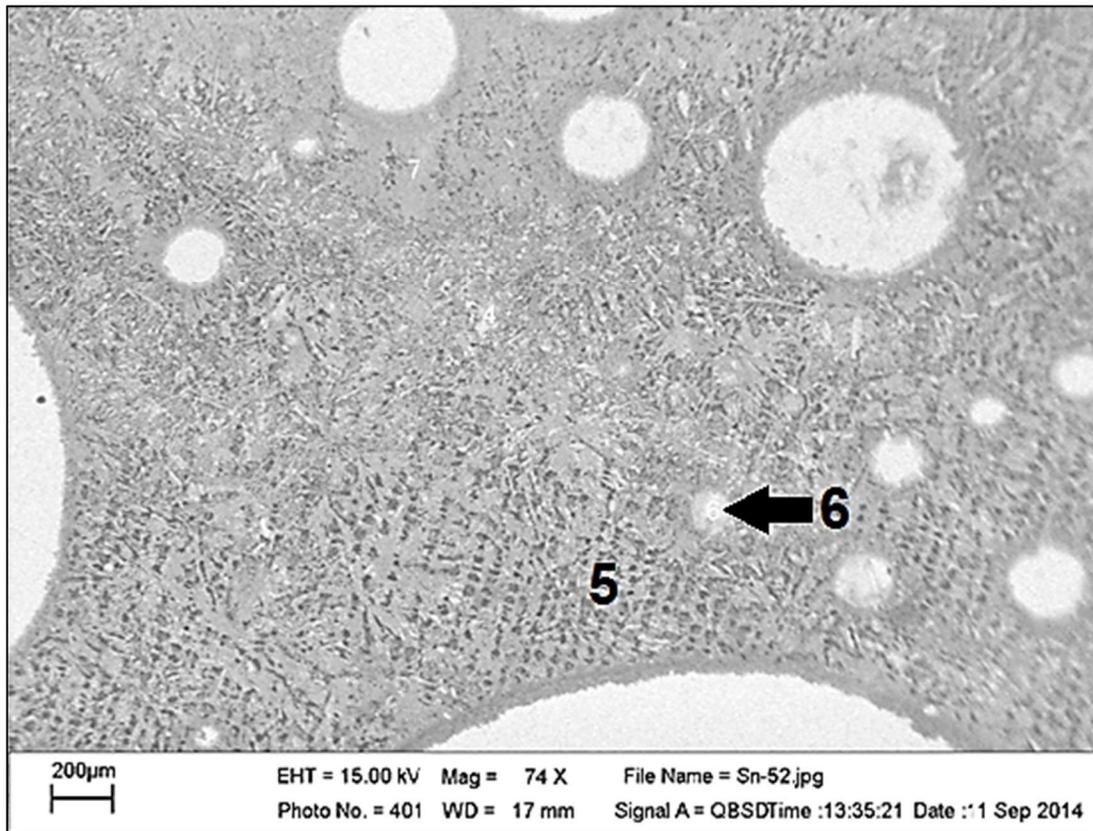


Figura IV.2.9. Análisis SEM/EDX de estaño en H₂SO₄37.

En la Figura IV.2.10, se muestra el grado de corrosión del cobre después de las pruebas de polarización. En el caso de DIW y NaCl09 se observa formación de carbonato de cobre, de coloración verde azulada. Un mayor grado de corrosión se nota en las muestras tratadas con ácido sulfúrico.

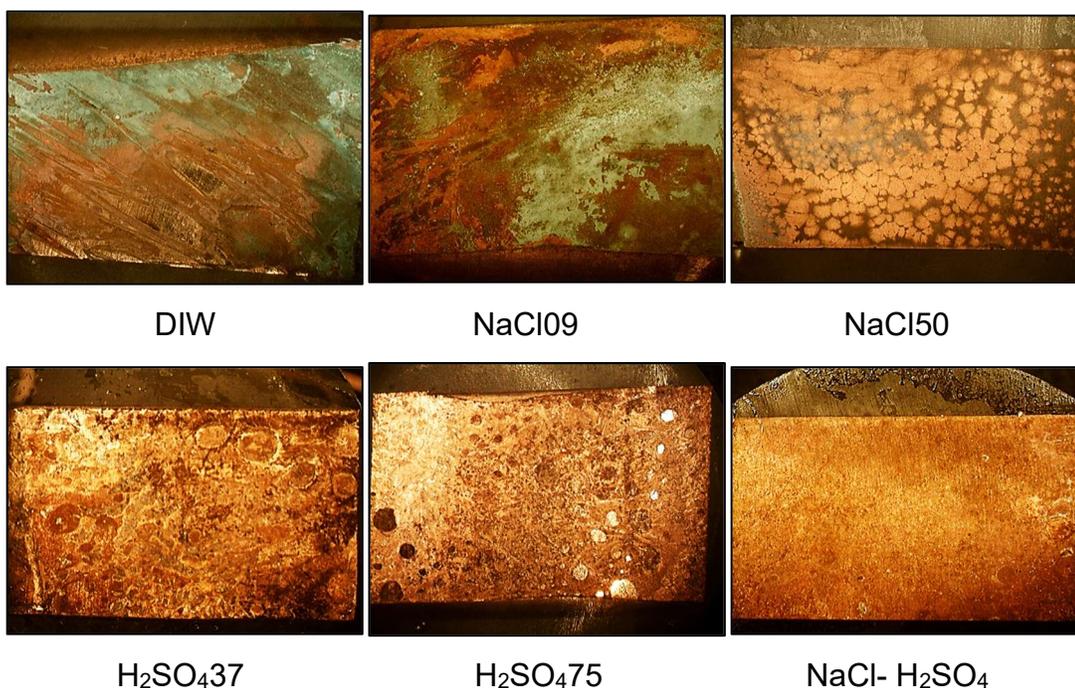
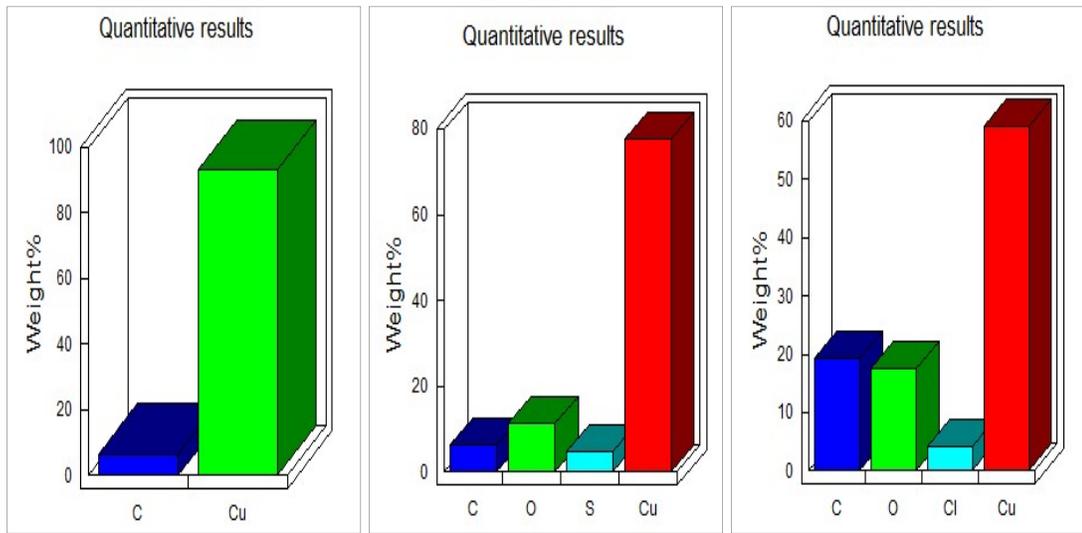
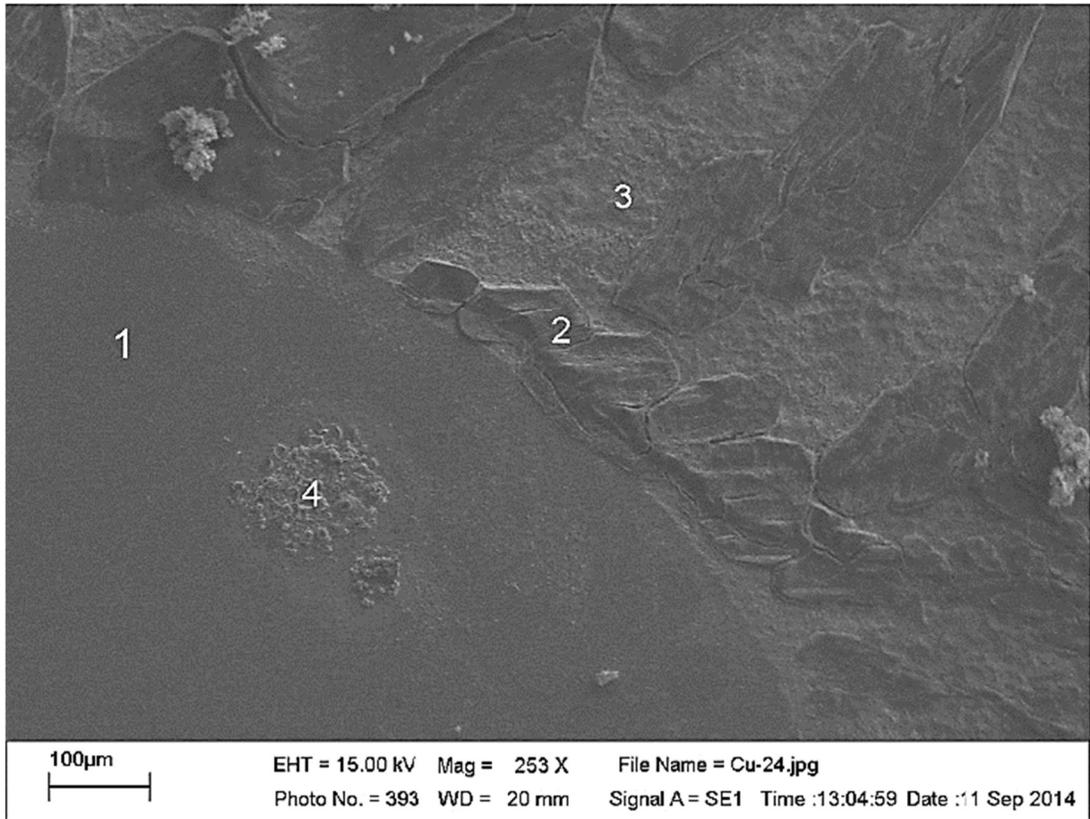


Figura IV.2.10. Superficie de Cu después de los tratamientos.

En las Figura IV.2.11, y Figura IV.2.12, se puede apreciar la superficie del cobre en SEM con los tratamientos de H₂SO₄37 Y NaCl – H₂SO₄ respectivamente. En las micrografías se muestran zonas con diferente estructura superficial a las cuales se les realizó un análisis EDX, denotando presencia de carbono, azufre, y oxígeno en distintas concentraciones, aunque hay presencia de cloro, estos compuestos pueden indicar la presencia de compuestos clorados de cobre (cloruros) además de sulfatos y sulfuros. Lo que se observa es que estos componentes no son depositados de manera uniforme en la superficie al formar compuestos de corrosión.

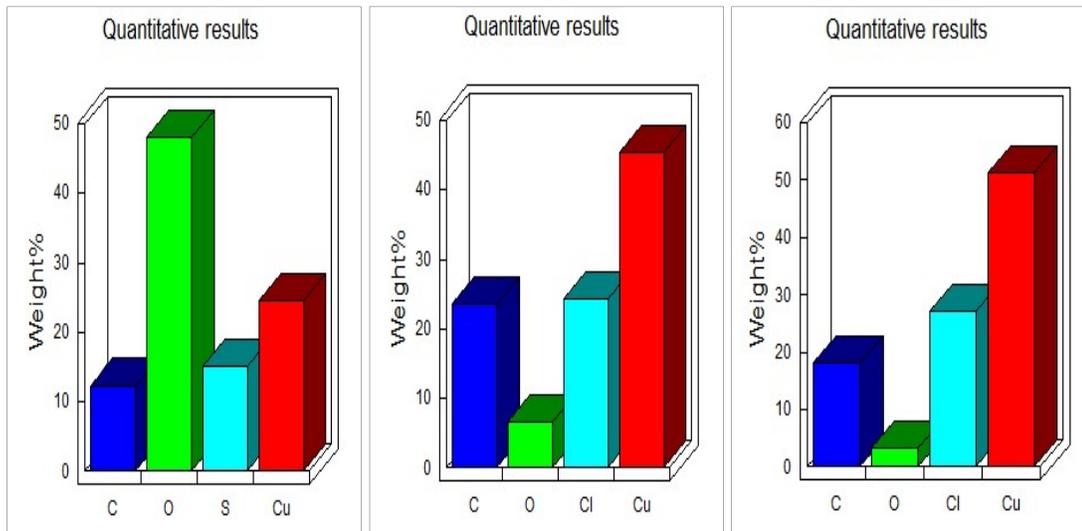
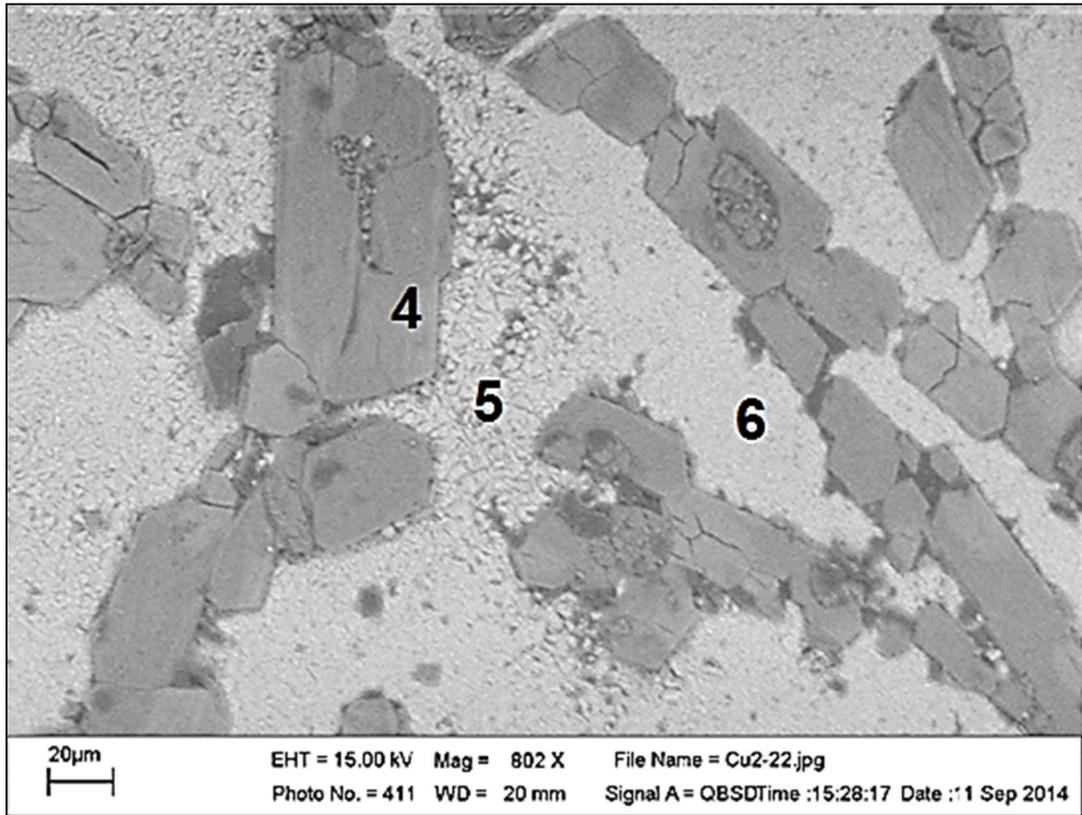


Punto 1

Punto 2

Punto 4

Figura IV.2.11. Análisis SEM/EDX de cobre en H₂SO₄37.



Punto 4 Punto 5 Punto 6
Figura IV.2.12. Análisis SEM/EDX de cobre en NaCl - H₂SO₄.

Para el caso del Ni, en la Figura IV.2.13, se aprecia el grado de corrosión alcanzado después de las pruebas de polarización, se observa un cambio de color de plateado a marrón, esto ocurre porque el níquel está depositado en una base de cobre la cual quedó expuesta durante las pruebas de corrosión debido a la oxidación y desprendimiento del níquel dando como resultado que esta base de cobre también se oxidara.

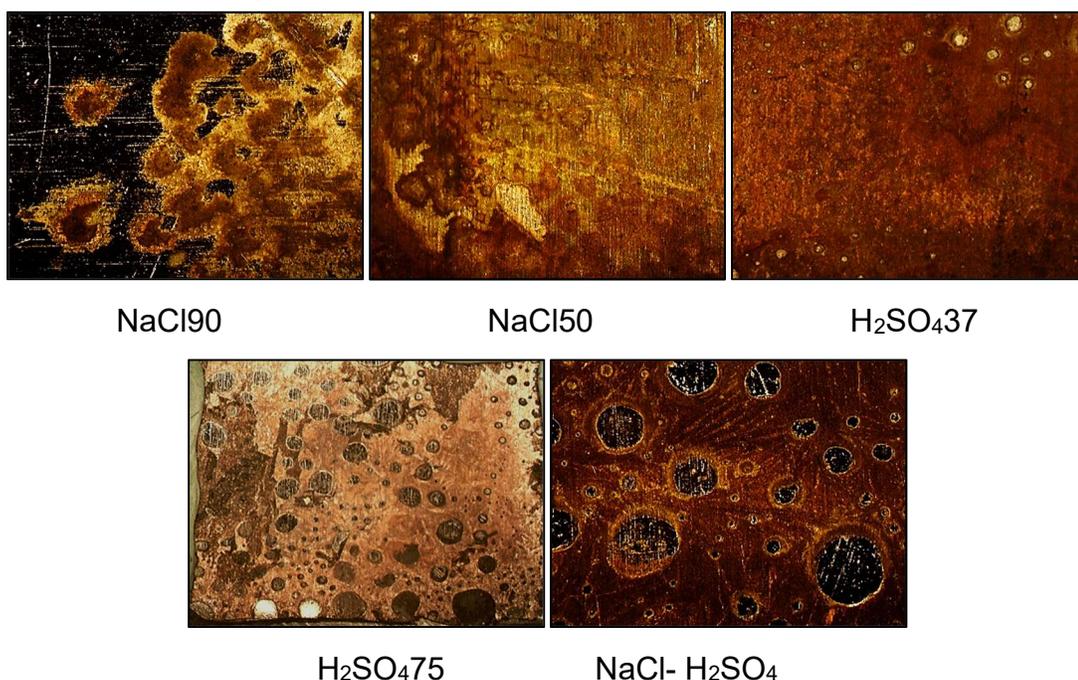


Figura IV.2.13. Superficie de Ni después de los tratamientos.

En las Figura IV.2.14, y Figura IV.2.15, se muestran los análisis SEM/EDX para dos muestras de níquel tratadas con las soluciones etiquetas con H₂SO₄37 y NaCl – H₂SO₄ respectivamente. Las micrografías evidencian la diferencia entre la composición superficial de las áreas circulares formadas en la muestra (que contienen Ni y C), y el resto de la superficie (que contiene Ni, Cu, O, Na, Cl, C y S). Las diferencias entre la composición de las capas superficiales dan lugar a diferencias en la microestructura del material. Esto se debe, una vez más, a que los compuestos de corrosión no se depositan de

manera uniforme en el material. Sin embargo, en la Figura IV.2.15 no se aprecia la presencia de níquel, porque este se diluyó en la prueba.

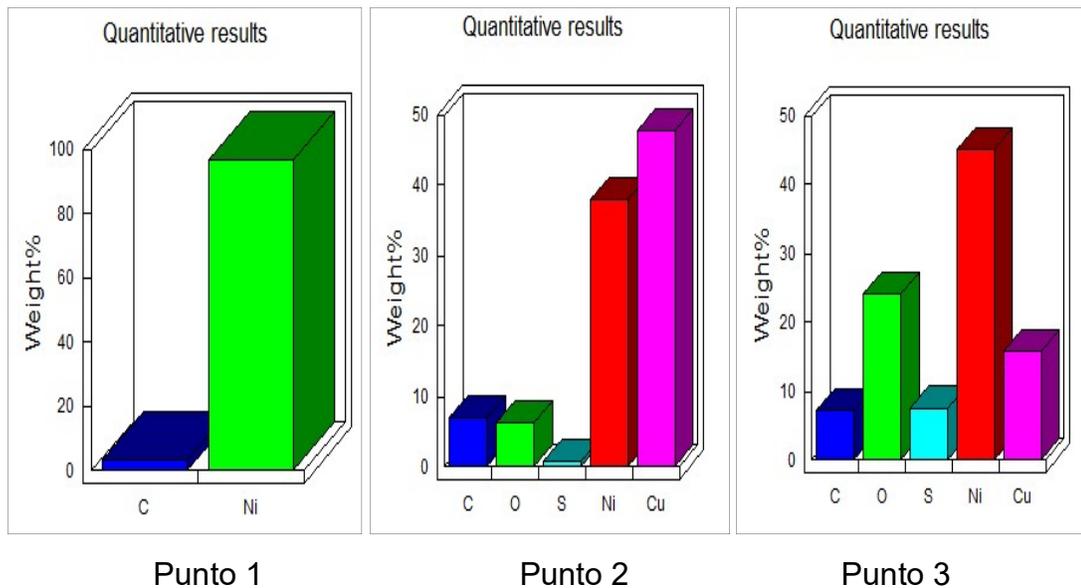
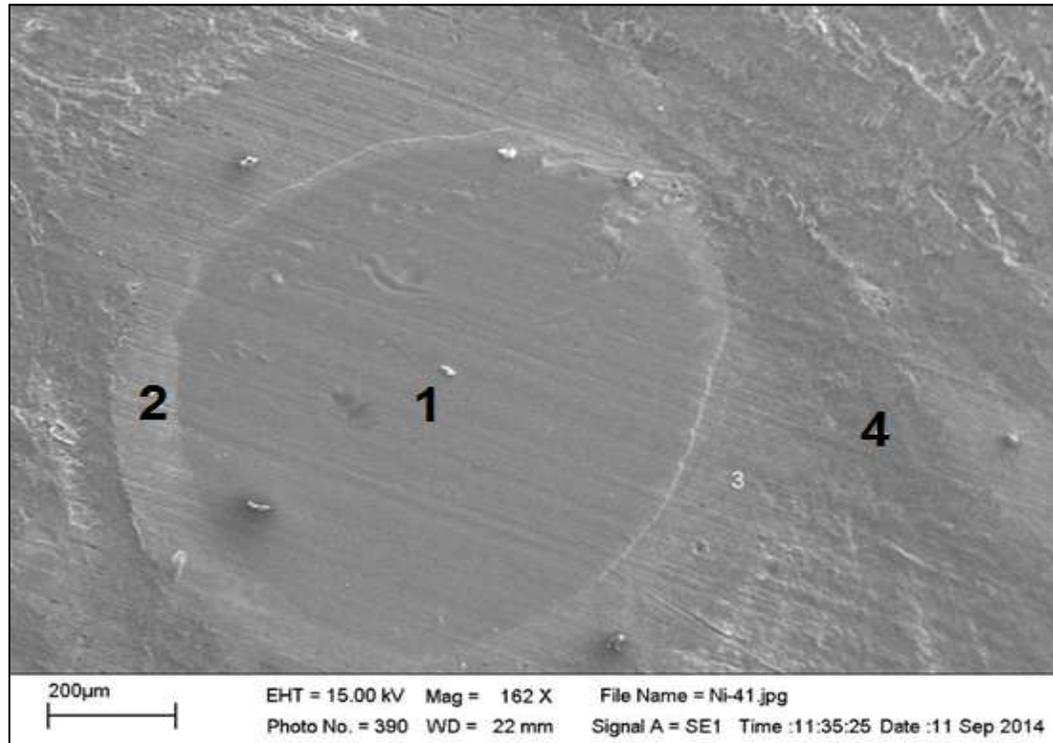


Figura IV.2.14. Análisis SEM/EDX de níquel en H₂SO₄37

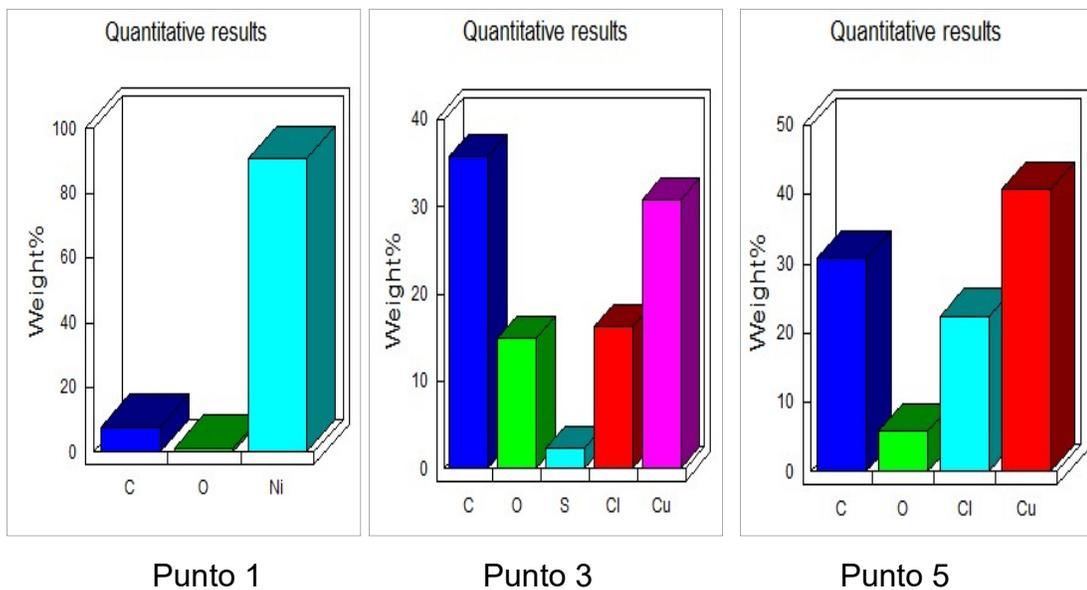
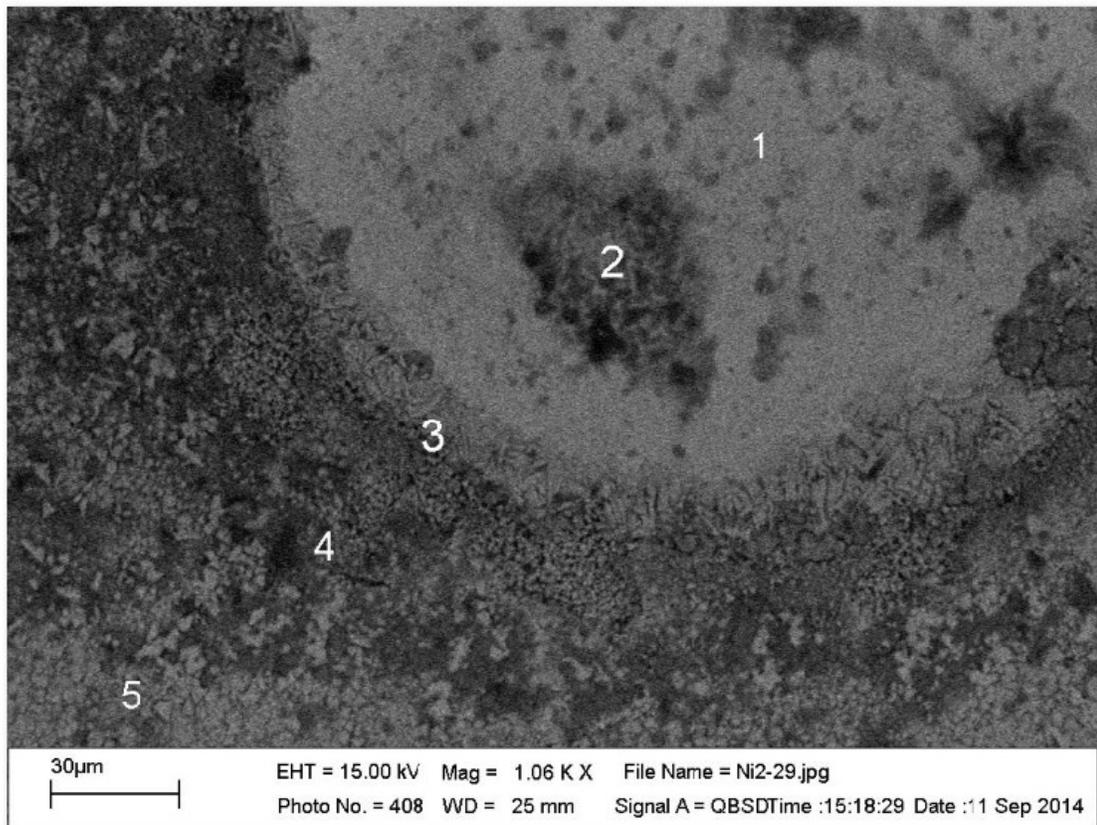


Figura IV.2.15. Análisis SEM/EDX de níquel en NaCl - H₂SO₄.

En la Figura IV.2.16, se observan los pads (Imm Tin) del PCB después de las pruebas de polarización. En estas fotos se observa el picado que genera el tratamiento con Cl sobre la superficie ya que aquí tampoco hay una corrosión uniforme; por otro lado, los pads tratados con S, se pueden observar más dañados y corroídos lo que apunta a que el Imm Tin es más sensible al ácido sulfúrico que al cloruro de sodio disuelto.

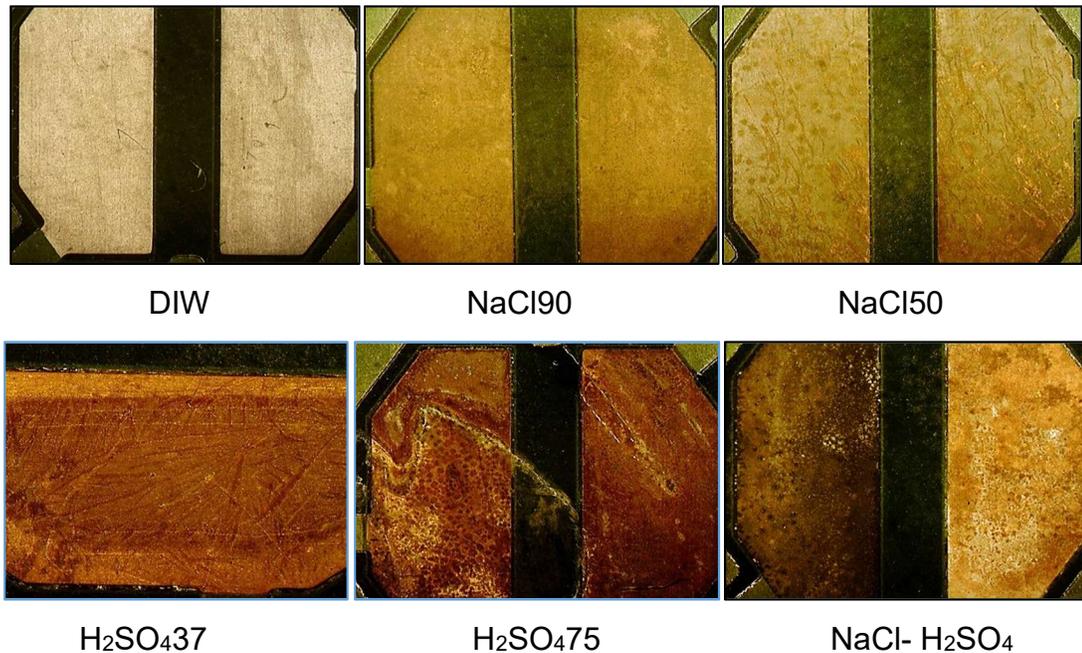


Figura IV.2.16. Superficie de Imm Tin después de los tratamientos.

IV.3. Resultados del ensayo de oxidación de componentes electrónicos

IV.3.1. Experimento uno, solución al 10% p/p de NaCl

Los resultados del DOE para las muestras expuestas a la solución de 10% en peso se muestran a continuación. Primeramente, el análisis residual mostrado en la Figura IV.3.1, muestra que el experimento se acerca a la hipótesis de que los errores son aleatorios y normales (ver “Normal Probability Plot”), solo dos datos tuvieron ligeras desviaciones; este comportamiento también se observa en el histograma. Por otro lado, en la gráfica de residuales contra los valores predichos (“*Versus Fits*”) se observa que la varianza no es constante, siendo más grande en los puntos intermedios, esto conlleva un error típico al considerar la varianza constante por lo que se debe proceder cuidadosamente en la consideración de este modelo. Por último, en la gráfica de los residuales contra la observación (“*Versus Order*”) se muestra la independencia entre los residuales; con respecto al orden en el que fueron tomados, lo cual es lo esperado en este modelo. Por lo que se ve que los errores en la normalidad y la varianza de los datos no son significativos, y podemos proceder a la verificación de la influencia del factor estadísticamente, en este caso el tiempo de exposición. El p-value es igual a cero (menor que 0.05) por lo que el factor si es estadísticamente significativo, ver Figura IV.3.1.

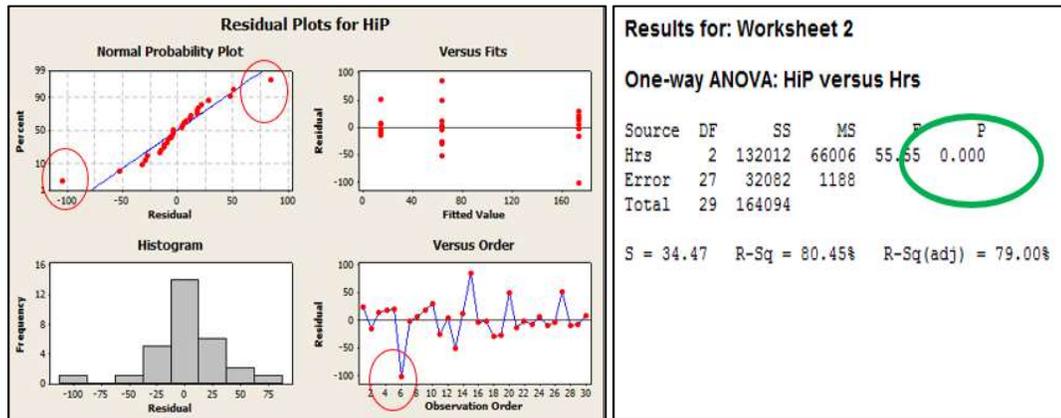


Figura IV.3.1. Análisis de significancia para las muestras oxidadas con solución de NaCl al 10%.

En la Figura IV.3.2, se muestran los HiP creados por componente vs el tiempo de exposición. A mayor tiempo, mayor cantidad de HiPs son creados hasta que el componente no es soldable completamente (208 bolas sin soldar). En el mismo gráfico se observa una regresión lineal, la cual tuvo un grado de ajuste de $R^2=0.80$, que es un ajuste muy bueno de los datos, por lo que existe una relación lineal entre el tiempo de exposición y los defectos. Siendo que en 4 horas son formados menos de 50 HiP por componente (promedio) y a las 16 horas casi todas las esferas de soldadura de los componentes presentan HiPs.

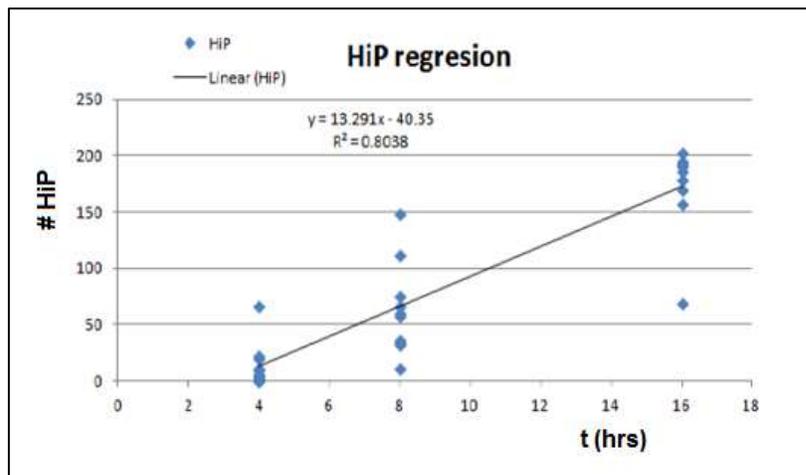


Figura IV.3.2. Gráfico No. De HiP vs Tiempo de exposición.

En la Figura IV.3.3, se muestran los HiP (defectos) en las muestras expuestas a diferentes intervalos de tiempo, a las 4 horas se forman algunos HiPs sin embargo no son tan grandes y aparentes; a 8 horas se pueden notar más defectos formados y, finalmente, a 16 horas se pueden observar bastantes de ellos, también es posible notar que el componente fue desplazado fuera de su lugar debido a la cantidad de defectos.

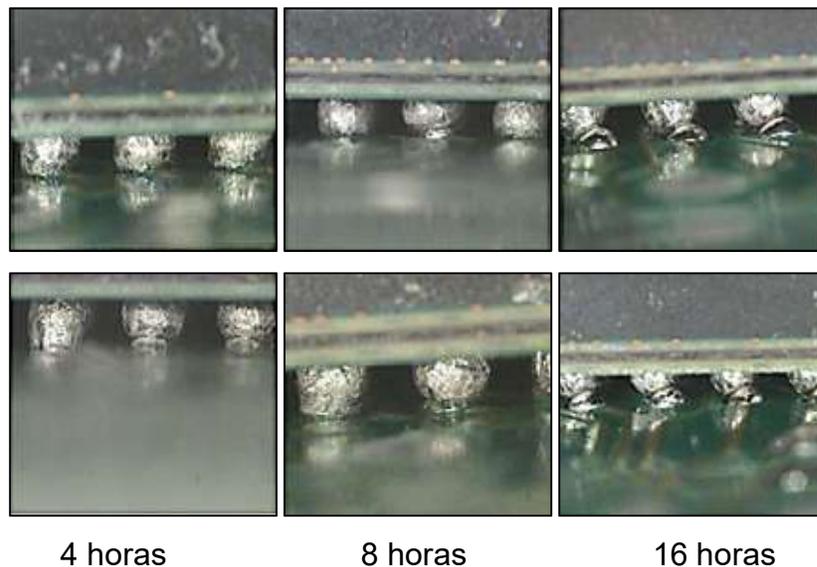
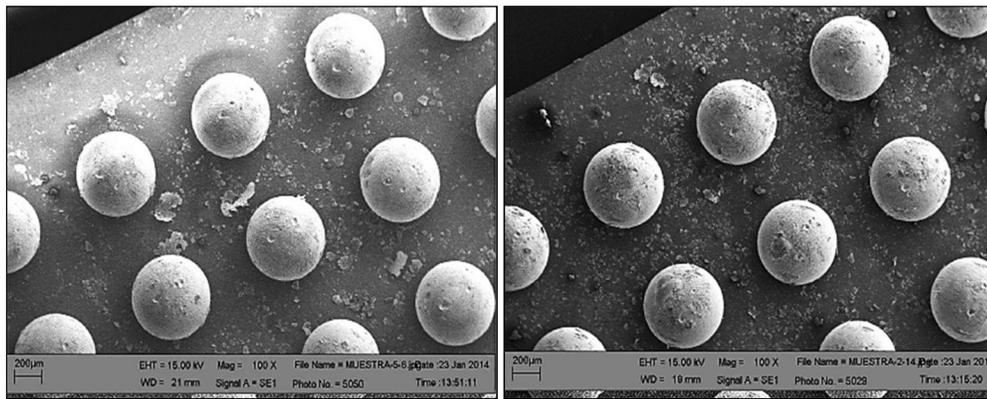


Figura IV.3.3. HiP en función del tiempo, experimento uno.

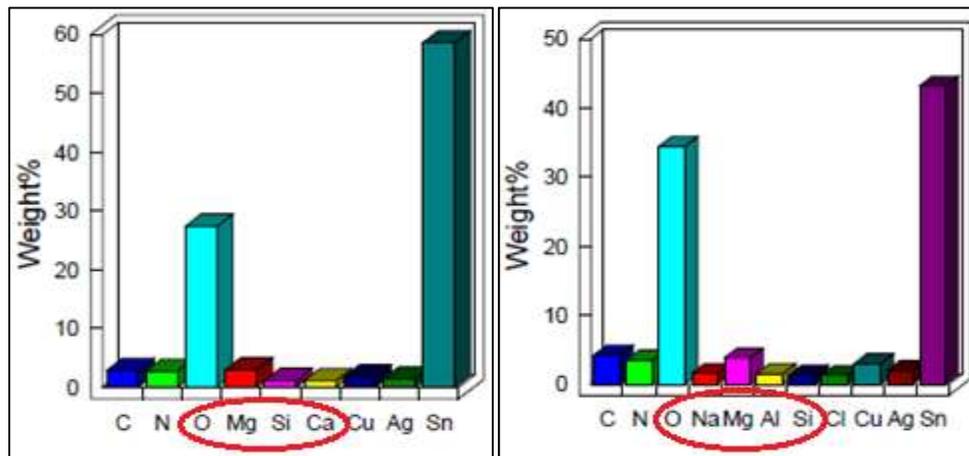
En la Figura IV.3.4, se muestran las microscopías SEM realizadas a dos muestras expuestas 16h, y en la Figura IV.3.5, las composiciones superficiales de las muestras, en las cuales se encuentran elementos como Ca, Mg Si, C y N entre otros, cuya presencia puede deberse al agua utilizada en el experimento, sin embargo, también hay rastros de Na y Cl además de grandes capas de O distribuidas en la superficie.



a)

b)

Figura IV.3.4. Microscopía SEM de muestras expuestas 16h al 10% de NaCl.



a)

b)

Figura IV.3.5. Análisis EDX de muestras expuestas 16h al 10% de NaCl.

IV.3.2. Experimento dos, solución al 0.10% de NaCl

Analizando los resultados del experimento 2, en la gráfica de normalidad (ver Figura IV.3.6, “Normal Probability Plot”) los residuales muestran datos que no corresponden a una distribución normal, esto se debe a que hubo muchas muestras con cero HiP después del tiempo de exposición, esto explica el grupo de valores en 0.0 en el eje de los residuales (ver

“Histogram”). Al tener muchos resultados con un mismo valor (en este caso, cero), la variación entre los datos es poca, esto se puede ver en el histograma que es muy pronunciado en 0.0; en la gráfica de residuales vs valor predicho (*Versus Fits*), en los valores mayores de exposición se observa mucha variación en comparación con los tiempos de exposición iniciales esto puede significar un caso de heterocedasticidad ya que la varianza de los errores no es constante en todas las observaciones realizadas. Si aún continuamos con el análisis de significancia del factor, los p-value son menores a 0.05 por lo que el tiempo de exposición y la concentración son significativos para los resultados.

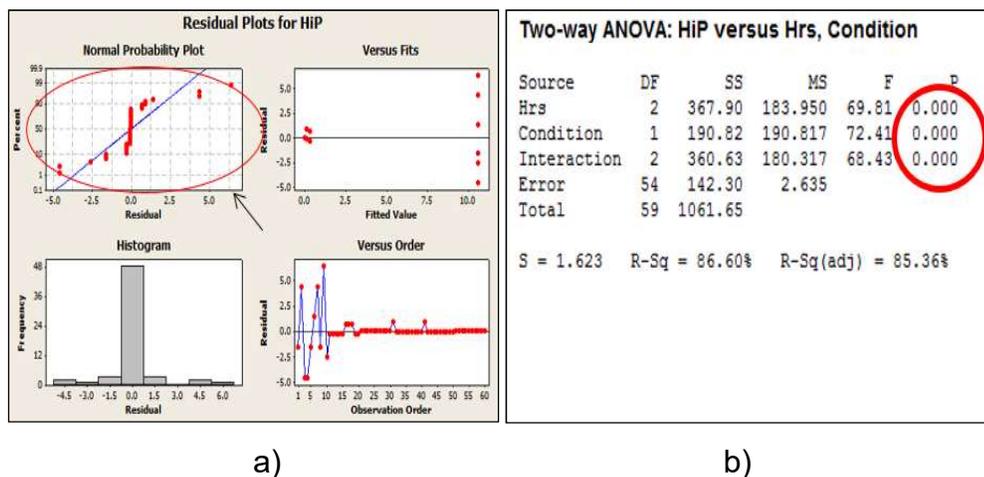


Figura IV.3.6. Análisis residual de los resultados del experimento dos.

De acuerdo con los datos obtenidos se realizaron gráficas de interacción, y de efectos principales (ver Figura IV.3.7.) las cuales muestran que, a mayor tiempo de exposición, mayor número de HiPs siendo el valor más alto a las 16h. y que son creados cuando son oxidados en presencia de sal y no así durante la exposición con agua desionizada. Adicionalmente, se realizó una gráfica de cajas, ver Figura IV.3.8, en donde se observa que la tendencia de formación de defectos muestra un comportamiento parecido al experimento uno.

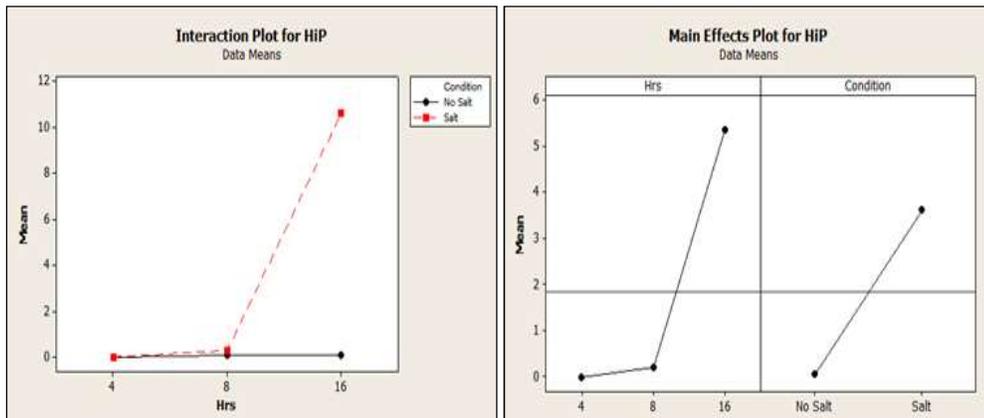


Figura IV.3.7. Análisis de efectos principales y gráfica de interacción

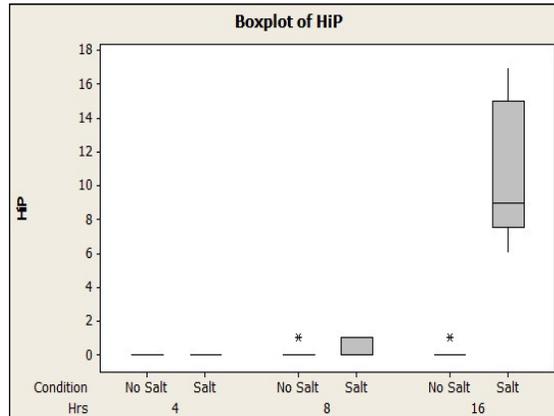
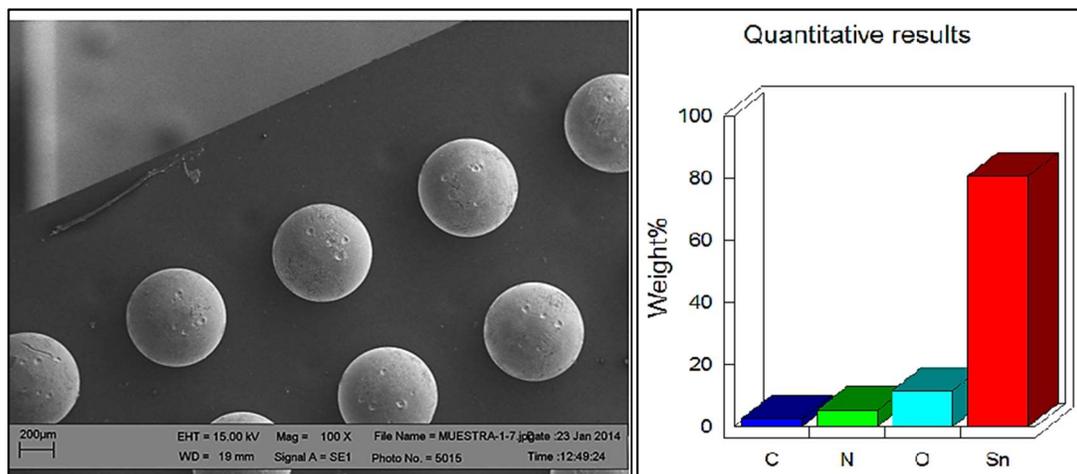


Figura IV.3.8. Gráfico de cajas.

En la Figura IV.3.9, se muestra una micrografía SEM de las esferas de soldadura expuestas 16 horas al agua desionizada; éstas no muestran presencia de NaCl en su superficie (ver análisis EDX), sin embargo, existe la presencia de óxido en casi 20% peso. Es necesario mencionar que el análisis EDX es puntual y no representa el total de la superficie. Esto último es importante debido a que en la Figura IV.3.10, que muestra una micrografía SEM de las esferas de soldadura de un BGA expuesto 16h a una solución a 0.1% de NaCl, se observa un superficie sin contenido de NaCl, sin embargo al realizar el análisis EDX en áreas específicas se observó que, en efecto, existe la presencia de esta sal, por lo que se concluye que la imagen SEM no es

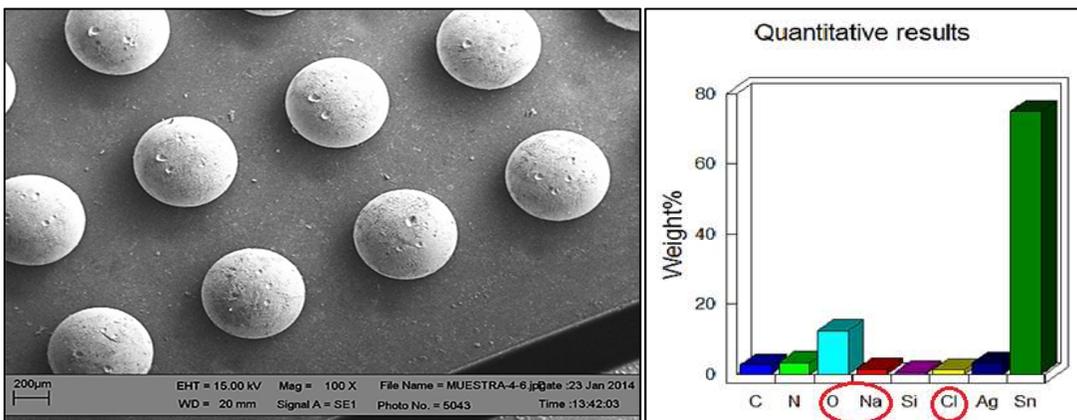
sensible a la baja concentración superficial de la sal. También se debe mencionar que el NaCl se acumula en áreas al azar y no se deposita uniformemente en toda la superficie, por lo que existen áreas de las esferas de soldadura sin presencia de NaCl.



Micrografía SEM

Análisis EDX

Figura IV.3.9. Análisis SEM/EDX, muestra a 16h en agua desionizada.



Micrografía SEM

Análisis EDX

Figura IV.3.10. Análisis SEM/EDX, muestra a 16h en 0.1% de NaCl.

IV.3.3. Experimento tres, concentración de NaCl y tiempo variables

Para este DOE también se realizó su análisis residual (ver Figura IV.3.11.) el cual muestra que hay desviación con respecto a la normalidad en los residuales; en la gráfica de normalidad se observan desviaciones en la parte central debido también a que varias combinaciones resultaron en cero defectos especialmente a baja concentraciones o tiempos cortos. Esas tendencias se conforman en el histograma, que se muestra un poco desplazada hacia la derecha; en la gráfica contra valores (Versus Fitted), el valor cero de tiempo, da muy poca variación, este error se incrementa hacia los datos obtenidos a temperaturas intermedias por lo que se observan varianzas del error diferentes entre las observaciones; por otro lado en el gráfico “versus order” se pueden observar diversos datos muy desplazados hacia los límites, estos datos se pueden considerar outliers causados por alguna variación o causa especial durante la realización del experimento (también se observan en el histograma, con barras muy desplazadas hacia los extremos). Considerando ese error, se procede al análisis de significancia de los factores del DOE, y se obtuvo un valor de P de cero para cada factor e interacción, por lo que la interacción entre el tiempo y la concentración de la solución tienen influencia estadística en la creación de HiP en los componentes. Es importante recalcar que estos errores en los supuestos en los que se basa el modelo de regresión deben ser tomados en cuenta al momento de tomar decisiones, ya que como se puede observar, los supuestos de normalidad de los datos, de varianzas de error constante son incorrectos.

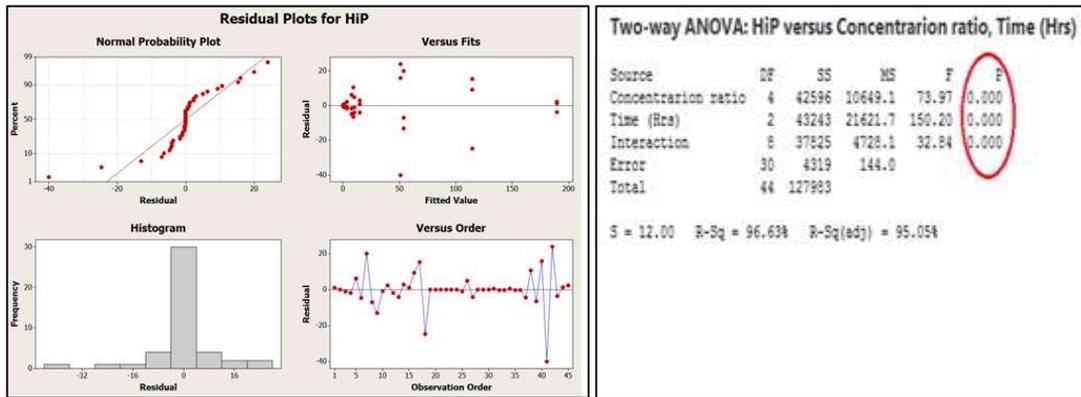


Figura IV.3.11. Análisis residual de los resultados del experimento tres.

En la Figura IV.3.12, se puede observar la gráfica de efectos principales y la gráfica de interacción del DOE. La gráfica de efectos principales muestra la relación entre el número de defectos creados en un componente contra el cambio en la concentración y el tiempo, aquí es visible que tanto el tiempo como la concentración de NaCl son importantes en la formación de HiPs. Por otro lado, la gráfica de interacción muestra el mismo comportamiento que el experimento dos, esto significa que la mayor cantidad de HiP por componente es formada en el mayor tiempo y relación también con la concentración más alta de NaCl en la solución.

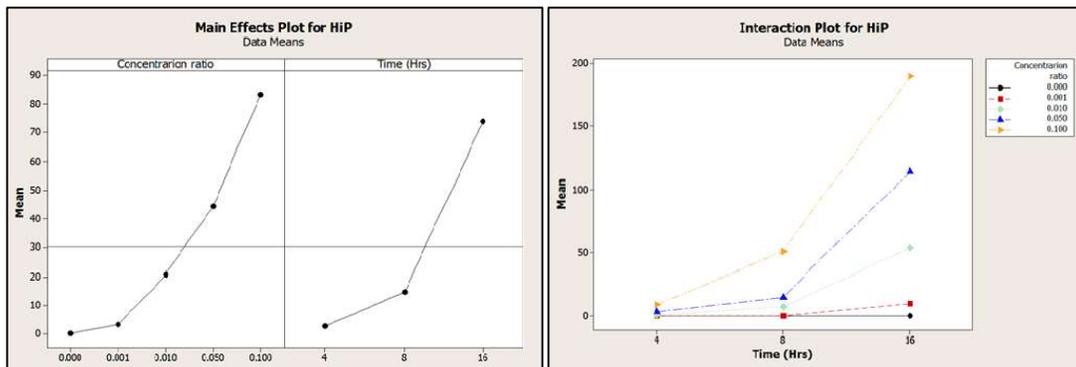


Figura IV.3.12. Gráfica de efectos principales y de interacción para el experimento tres.

En la Figura IV.3.13, se muestra la cantidad de HiP formados con respecto al tiempo y a la concentración de sal con una gráfica de contornos, con esto se demuestra lo anterior señalado en las gráficas de interacción y de efectos principales.

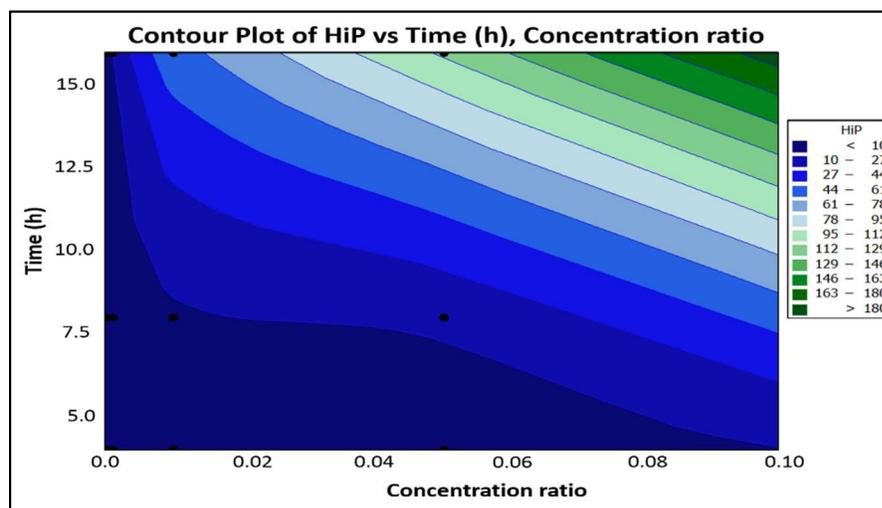


Figura IV.3.13. Gráfico de área de HiP en el experimento tres.

IV.3.4. Análisis SEM/EDX

Muestra blanco (Sólo agua desionizada)

A continuación, se muestran los análisis SEM/EDX de las muestras a 16h de exposición con solo agua desionizada. En la Figura IV.3.14, y Figura IV.3.16, se muestran las micrográficas de dos muestras, una fue analizada en tres puntos al azar (Figura IV.3.14) y se muestra el análisis EDX de dichos puntos (Figura IV.3.14). La segunda fue analizada en un área al azar y también se muestra el análisis EDX (Figura IV.3.14). En ambas muestras se puede notar que no existe presencia de NaCl, aunque si hay presencia de oxígeno en la superficie, en baja concentración.

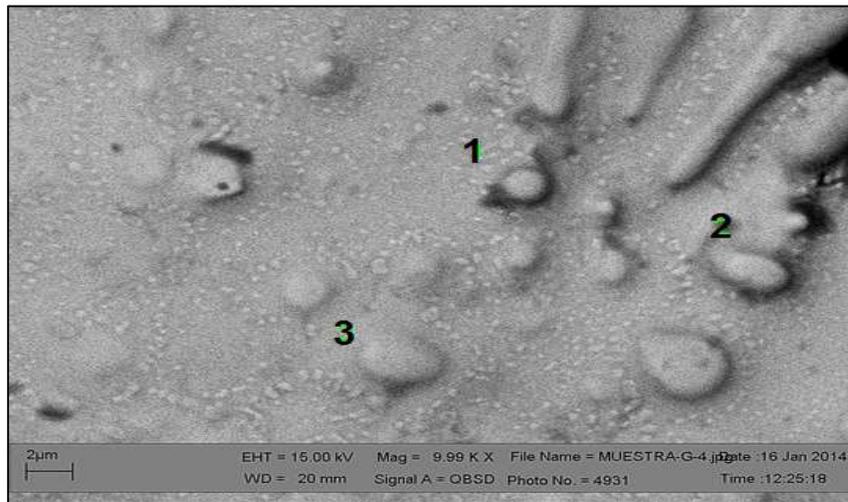


Figura IV.3.14. Micrografía SEM de la muestra uno expuesta 16h en agua desionizada

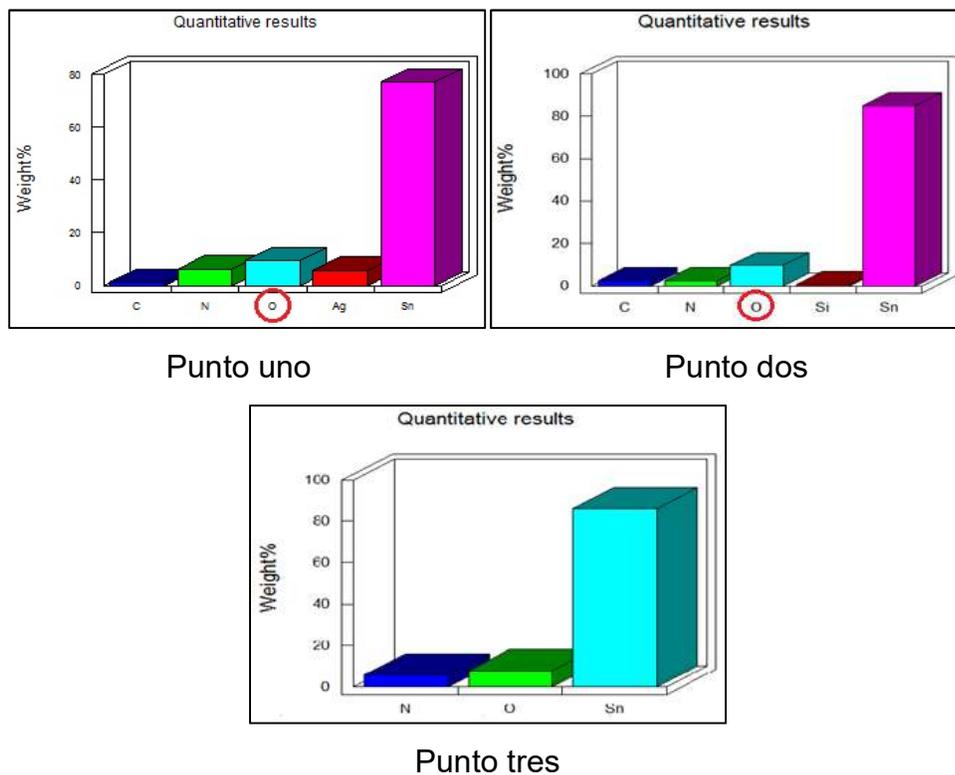
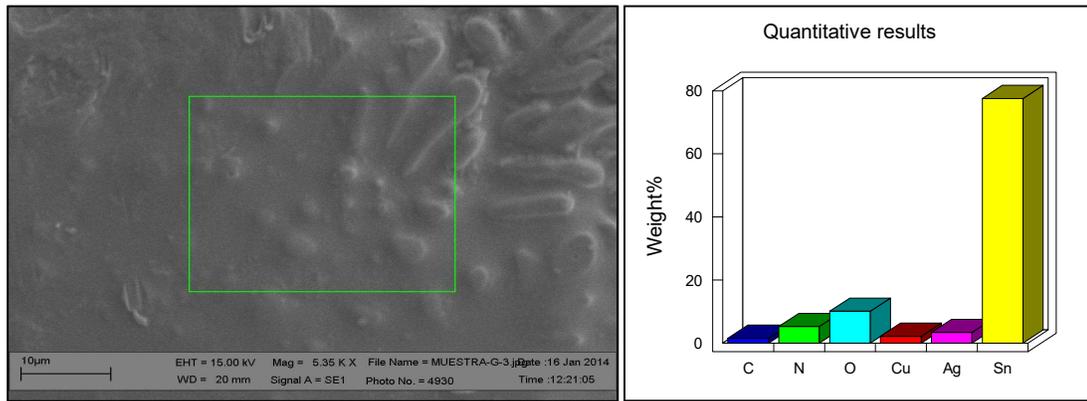


Figura IV.3.15. Análisis EDX de la muestra uno expuesta 16h en agua desionizada, puntos uno, dos y tres



Micrografía SEM

Análisis EDX

Figura IV.3.16. Micrografía SEM de la muestra dos expuesta 16h en agua desionizada

Relación 0.001 g NaCl/g agua desionizada (0.1% p/p NaCl)

En el caso de las muestras expuestas a niebla a partir de solución de NaCl al 0.1% durante cuatro horas, se presentó una baja concentración de oxígeno en la superficie (ver Figura IV.3.17 y Figura IV.3.18).

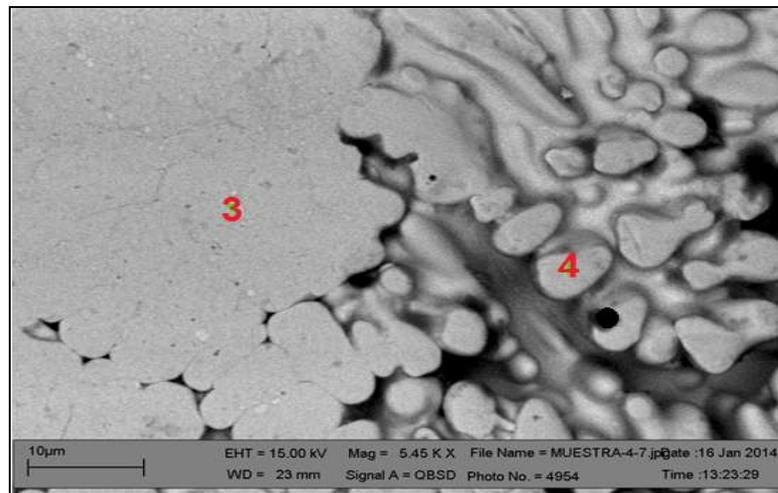


Figura IV.3.17. Micrografía SEM de una muestra expuesta 16h con solución 0.1% p/p NaCl

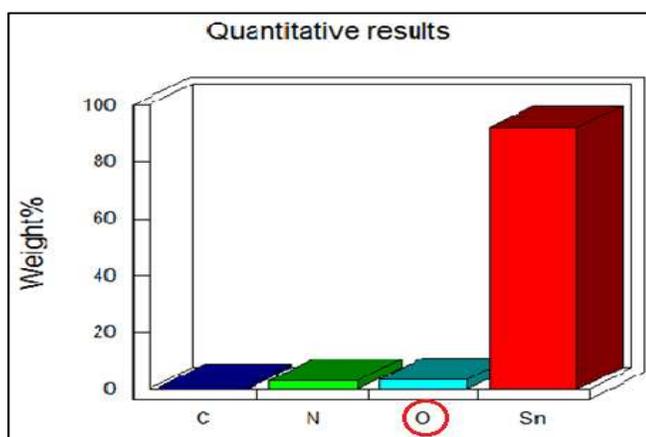


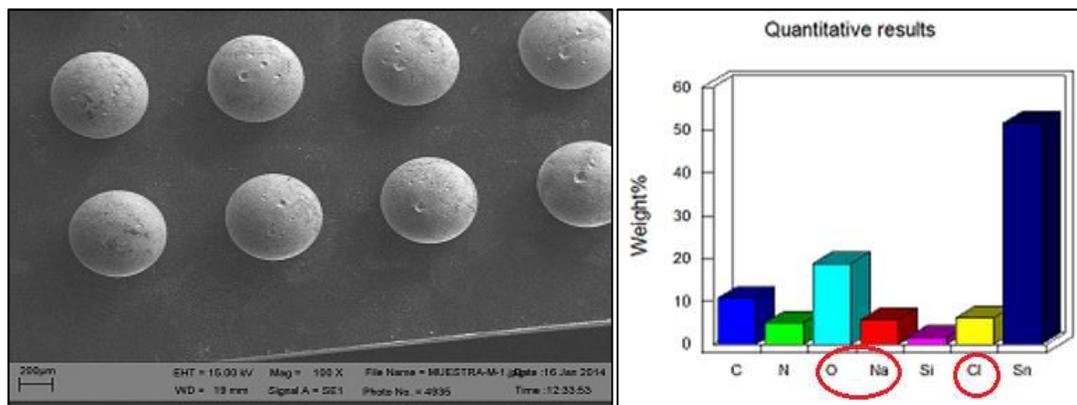
Figura IV.3.18. Análisis EDX de la muestra expuesta 16h con solución 0.1% p/p NaCl

Relación 0.01 g NaCl/g agua desionizada (1.0 % p/p NaCl)

En la Figura IV.3.19, se muestra la micrografía SEM de una muestra expuesta a un ambiente formado con una solución de NaCl al 1.00% en la cámara de niebla durante cuatro horas. Se observa una gran cantidad de Cl y Na, pero este efecto solo es visible en algunas zonas puntuales ya que la sal no está completamente distribuida en la superficie. Esta concentración selectiva del NaCl se podría explicar por el mismo mecanismo de corrosión localizada o picado del acero, en la cual los iones Cl se concentran en defectos superficiales del material creando zonas anódicas (D. Kopeliovich, 2019). En el análisis EDX se observa también oxígeno en gran porcentaje, esto indica oxidación superficial del estaño del componente. En adición se puede observar que también existe presencia de carbono, nitrógeno y silicio, provenientes del proceso mismo de manufactura del componente.

Adicionalmente, en la Figura IV.3.20, también se observa una muestra expuesta durante 16 horas a las mismas condiciones de exposición, en ella se observa gran presencia de oxígeno (óxidos), además de Na y Cl en bajas

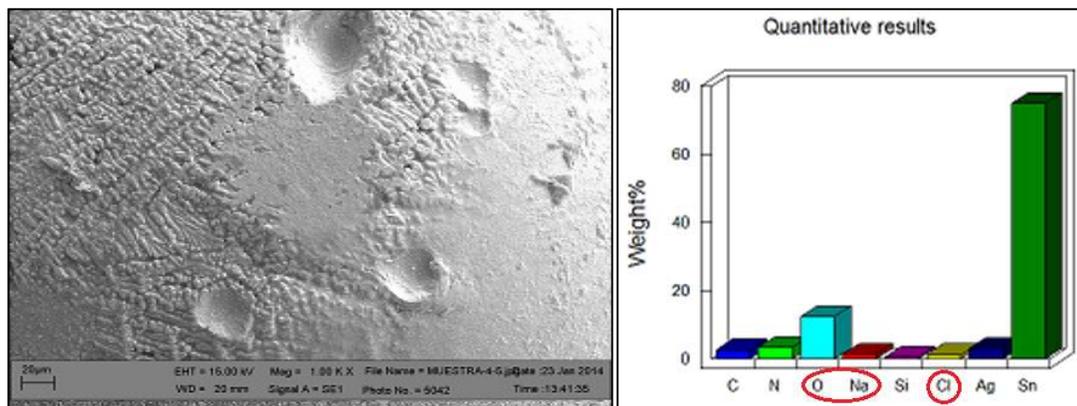
cantidades. En esta muestra también es posible notar la presencia de elementos provenientes de la manufactura del componente, carbono, silicio y nitrógeno, aunque en menor cantidad que la muestra con cuatro horas de oxidación.



Micrografía SEM

Análisis EDX

Figura IV.3.19. Micrografía SEM y análisis EDX de muestras expuestas a 4h de oxidación con solución 1.0% p/p NaCl.



Micrografía SEM

Análisis EDX

Figura IV.3.20. Micrografía SEM y análisis EDX de muestras expuestas a 16h de oxidación con en solución 1.0% p/p NaCl.

Relación 0.05 g NaCl/g agua desionizada (5.00% p/p NaCl)

En los resultados de SEM/EDX se observa un comportamiento similar a las muestras anteriores; en éstas la cantidad de manchas se incrementa, sin embargo, adicionalmente, hay áreas que contienen una mayor concentración de NaCl, mismo resultado que las muestras anteriores.

Las áreas de mayor concentración de sales están marcadas en la micrografía de la Figura IV.3.21, de estos puntos se realizaron análisis EDX los cuales se muestran en la Figura IV.3.22. Se puede observar que existe presencia de NaCl en los puntos uno y dos, pero en el punto tres no aparecen estos elementos. Por otra parte, también se observa la presencia oxígeno superficial en todos los puntos.

Es preciso mencionar también la presencia de nitrógeno en los puntos uno y tres además de la contaminación por carbono en todos los puntos, estos elementos son del proceso de manufactura del componente.

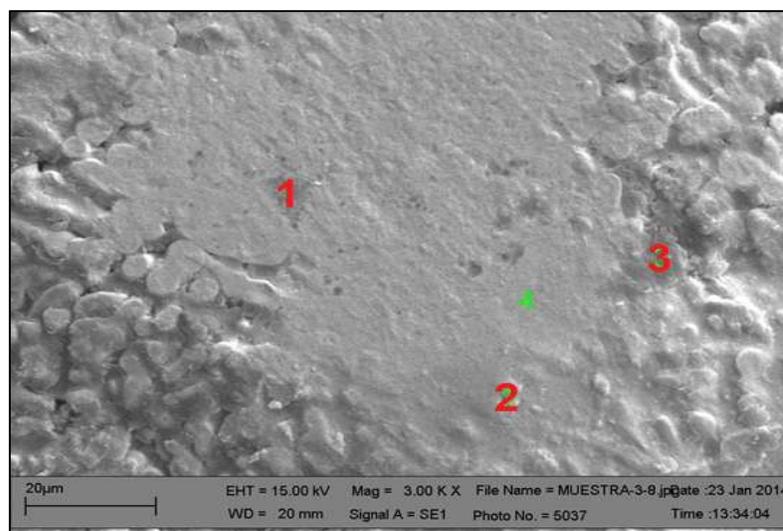
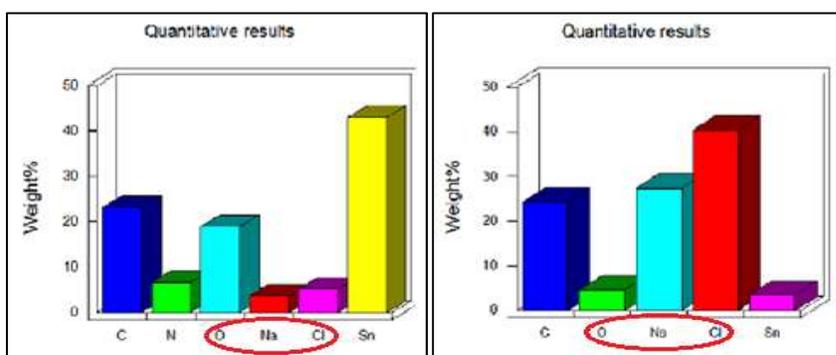
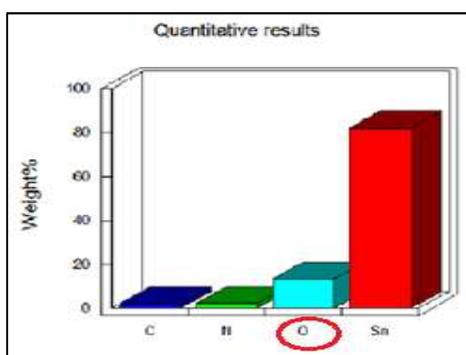


Figura IV.3.21. Micrografía de muestra expuesta a niebla durante 16h con solución 5.0% p/p NaCl.



Punto uno

Punto dos



Punto tres

Figura IV.3.22. Análisis EDX de los puntos mostrados en la Figura IV.3.21.

Relación 1.00 g NaCl/g agua corriente (10.00% p/p NaCl)

En las micrografías (ver Figura IV.3.23) de las muestras tratadas con niebla a partir de una solución con NaCl al 10.00% es posible observar que hay grandes áreas manchadas, estas áreas tienen una marcada presencia de NaCl. Como consecuencia, el nivel de defectos creados en estas condiciones es muy alto. En los análisis de EDX es evidente la presencia de diversos elementos distintos de Na y Cl, entre los cuales se encuentran magnesio, silicio y aluminio. Estos elementos son debidos a que en esta muestra se usó agua de la llave, contribuyen a la mala soldabilidad de los componentes.

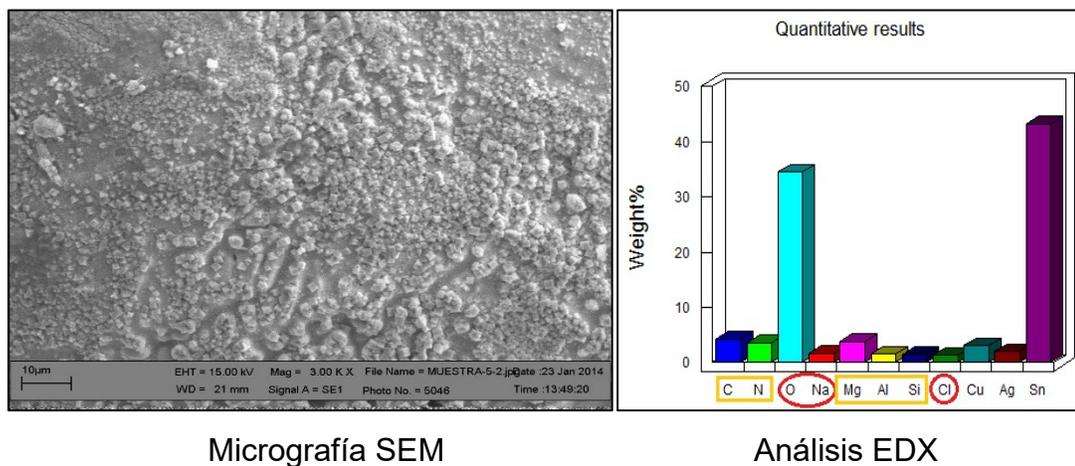


Figura IV.3.23. Micrografía de muestra expuesta por 16 h con una solución 10.0% p/p NaCl.

IV.4. Resultados del perfilado profundo ToF SIMS

En esta sección de resultados corresponde a los mencionados en la sección III.1.3.2 en la cual se compararan los resultados de las técnicas EDX y ToF SIMS de dos componentes, uno sometido por 16 horas a un ambiente con una solución 1% en peso de NaCl y otro sin tratamiento como referencia.

Primeramente, en el análisis EDX de los BGAs tratados es posible notar la presencia de Cl y Na en ambas esferas muestreadas y se encontraban en concentraciones apreciablemente altas. Por otro lado, en las muestras blanco o referencia no se encontraron rastros de Cl o Na, aunque se encontró calcio en ambas esferas de soldadura muestreadas en concentraciones menores al 1.00%, esto debido al proceso de manufactura del componente, como se ha mencionado anteriormente. En la Tabla IV.4.1, se muestra un resumen de la composición de las muestras.

Tabla IV.4.1. Resumen del análisis EDS.

Muestra	Esfera de soldadura	Sn	Cl	Na	Ag	Ca
Contaminada	1	85.5	4.37	7.45	2.71	ND
	2	84.9	4.60	8.92	1.63	ND
Limpia	1	91.3	ND	ND	2.55	0.39
	2	97.47	ND	ND	1.74	0.80

En la Figura IV.4.1, se muestran los espectros EDX del componente tratado, mientras que en la Figura IV.4.2, se observan los espectros EDX de la muestra limpia. En esta última es posible notar que el pico de la señal del Sn se superpone con el pico de la señal del Ca.

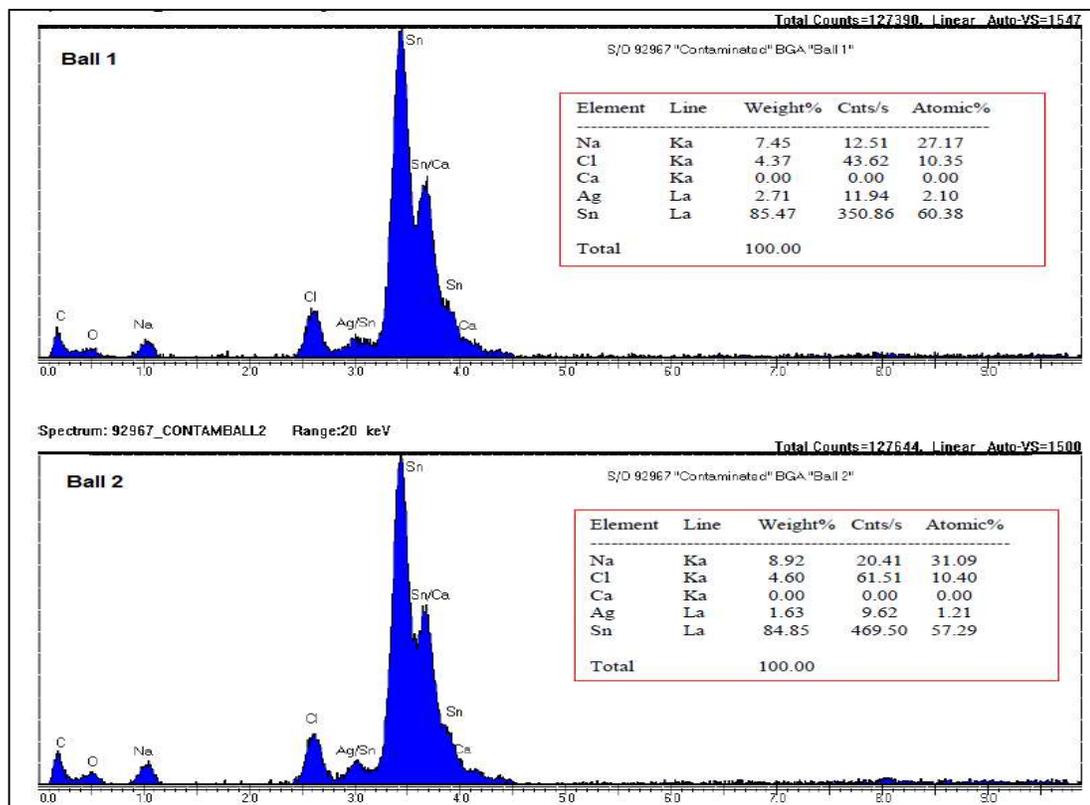


Figura IV.4.1. Espectro EDX de muestra tratada

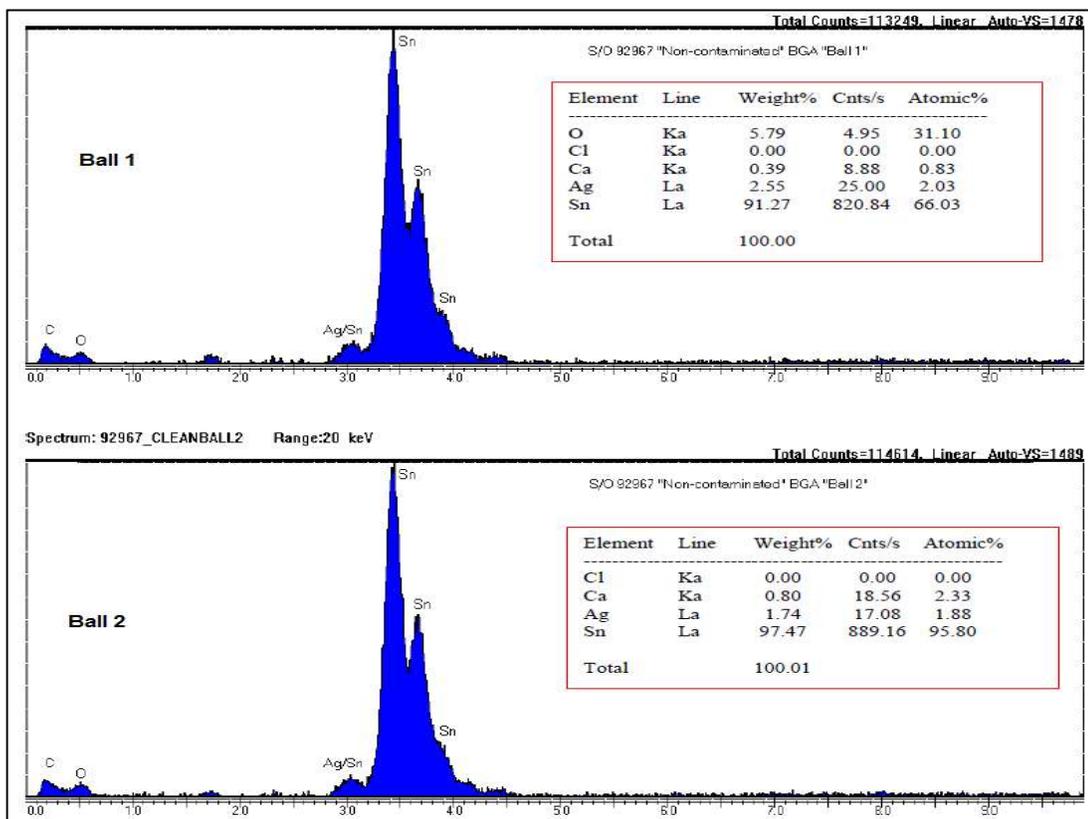


Figura IV.4.2. Espectro EDS de muestra limpia.

Ahora comparando con la técnica de ToF SIMS, en el análisis de perfilado profundo se puede observar la presencia de Cl en muestras tratadas, en la esfera uno, ver Figura IV.4.3, la señal del ion Cs_2Cl^+ (Cs es el elemento usado para hacer el perfilado) se incrementa con respecto al tiempo de perfilado. Esto se debe a que existe una capa profunda de Cl^- en la superficie de la esfera. Por otra parte, en la esfera dos de la muestra tratada, ver Figura IV.4.4, se observa una señal alta de Cl^- al inicio, luego disminuye y se mantiene relativamente constante. Esto es interesante debido a que se observa un comportamiento parecido con los análisis anteriores en los cuales la distribución de Cl no es uniforme en la superficie de las esferas.

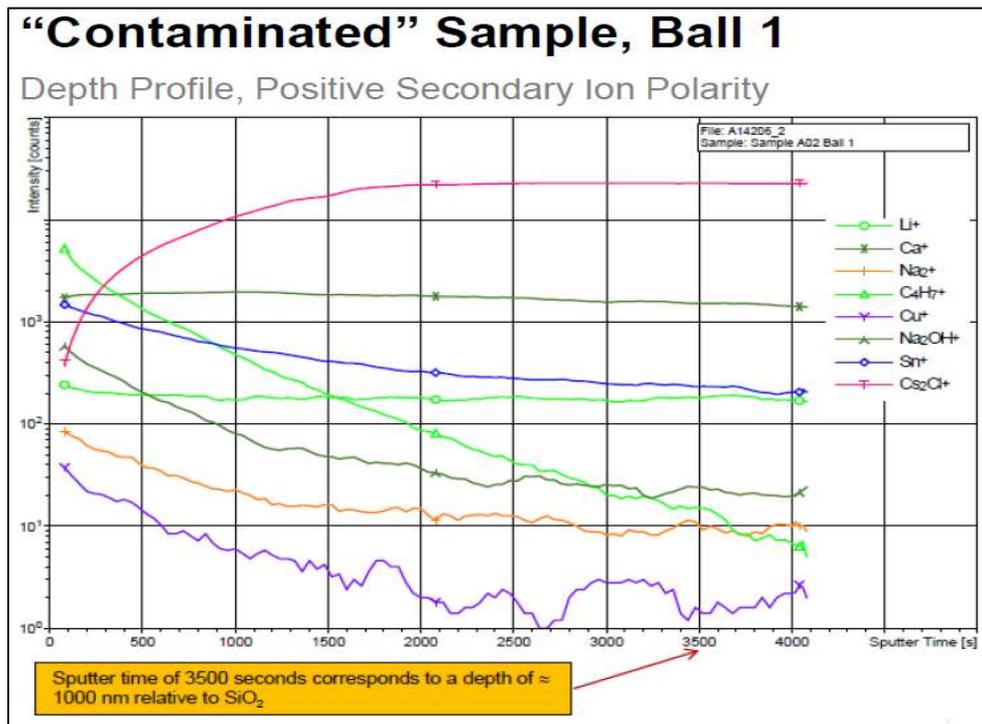


Figura IV.4.3. Perfilado profundo muestra tratada, esfera 1.

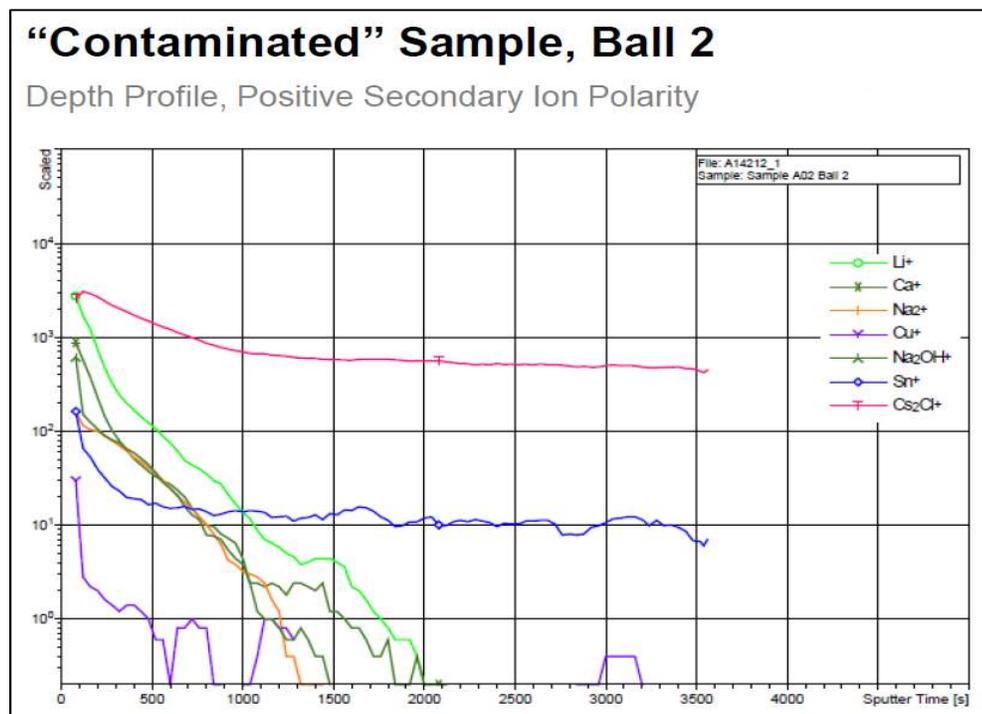


Figura IV.4.4. Perfilado profundo muestra tratada, esfera 2.

En el caso de las muestras blanco, ver Figura IV.4.5 y Figura IV.4.6, en la esfera uno se muestra una ligera caída de la señal de calcio con un incremento en la señal de Cs_2Cl^+ y en la esfera dos se muestran caídas tanto en la señal del Ca como en la del Cs_2Cl^+ en relación con la profundidad. Comparando con la muestra contaminada las señales de Cl^- tienen intensidades que llegan a ser hasta 10 veces más grandes que las señales de Cl^- observadas en las muestras limpias. El Cl de las muestras limpias puede venir del mismo proceso de manufactura, como el calcio, siendo el calcio más visible que el Cl.

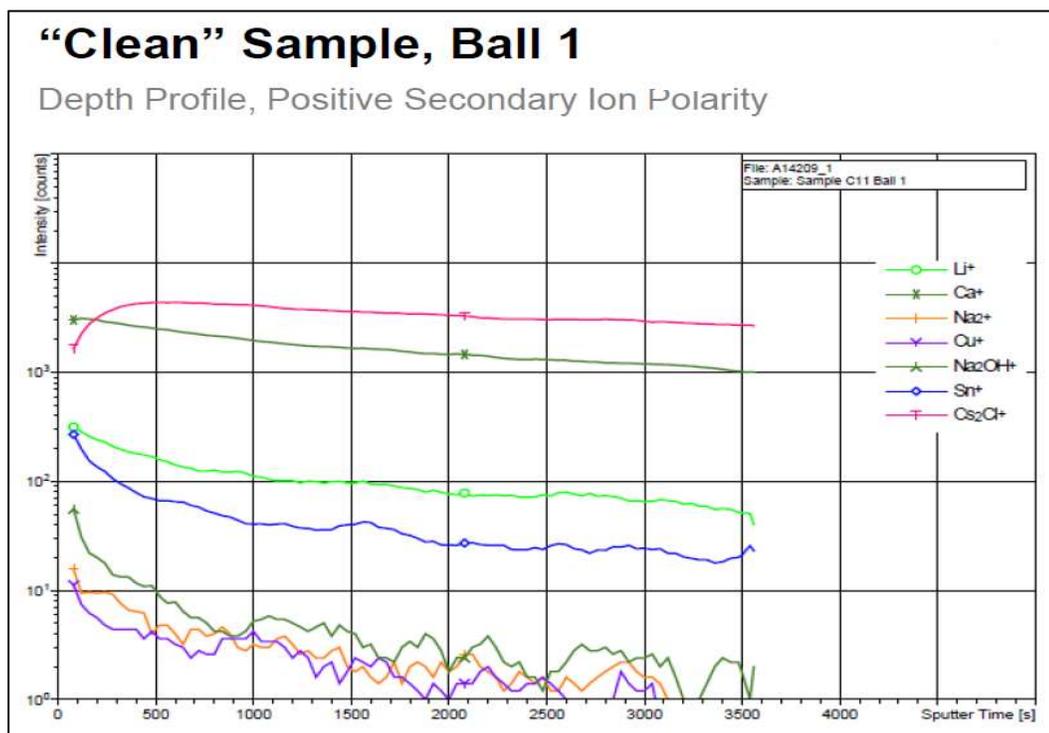


Figura IV.4.5. Perfilado profundo muestra limpia, esfera 1.

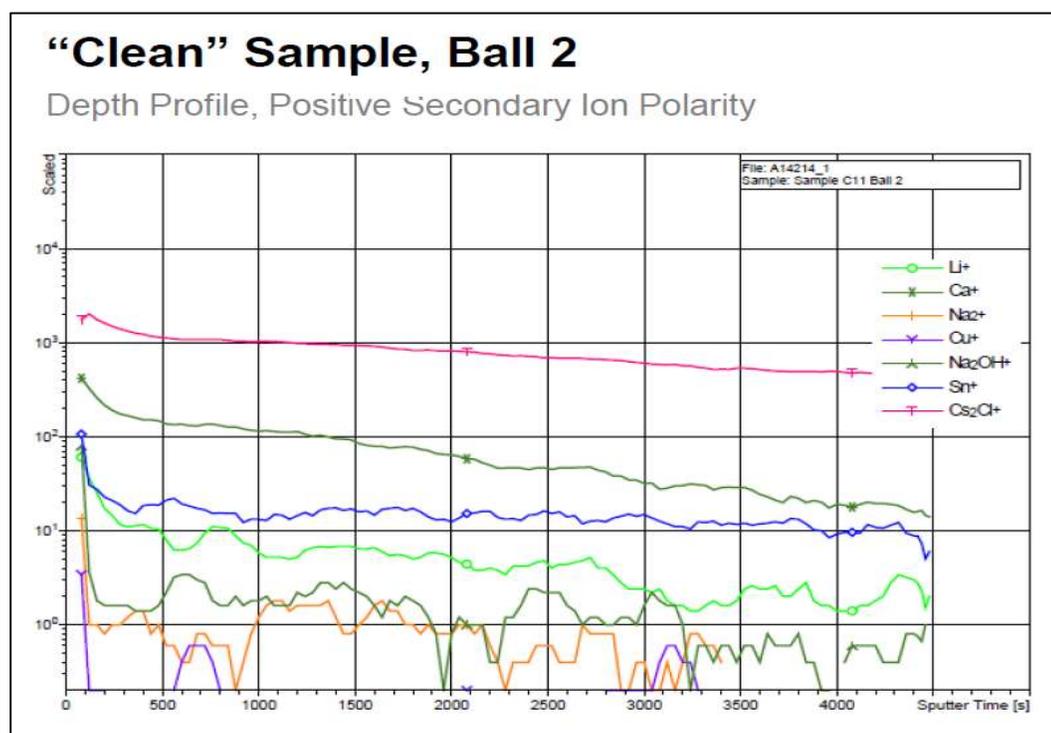


Figura IV.4.6. Perfilado profundo muestra limpia, esfera 2.

Respecto a las señales de óxido de estaño, Figura IV.4.7 a Figura IV.4.10, es notoria la formación de éstos en la superficie de las muestras. En las gráficas se muestra que la esfera uno de la muestra tratada tiene la mayor intensidad en la señal de óxido de estaño comparada con las otras tres, por otro lado, la muestra limpia también evidencia presencia de SnO⁺ superficial, el cual es de baja intensidad con el tiempo (profundidad). Esta correlación está en relación directa con la concentración de Cl, mencionado en las gráficas anteriores.

En adición, en el análisis ToF SIMS de las muestras blanco es posible observar señales de Cl⁻ que no fueron detectadas en el análisis EDX, esto se debe a la resolución de los análisis, mientras que el EDX tiene una resolución de 0.1 a 0.5% en masa, el análisis ToF SIMS tiene una resolución de 0.001%

en masa. Así pues, la concentración de Cl^- en la superficie de las muestras limpias era más baja que los límites de detección del EDX.

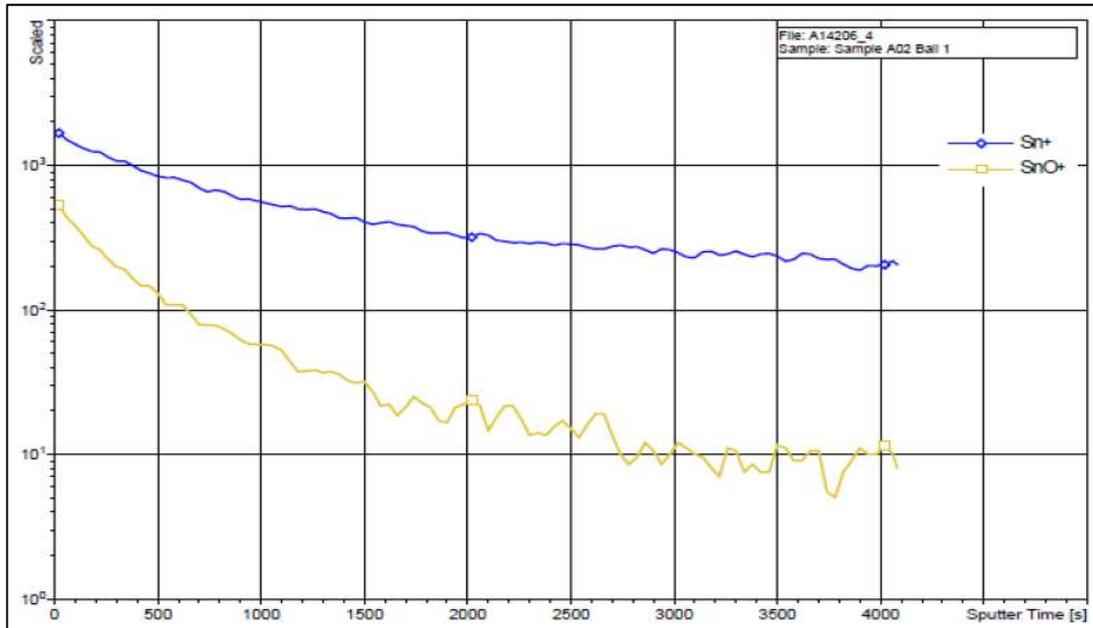


Figura IV.4.7. Perfilado para SnO^+ para la esfera 1, muestra tratada.

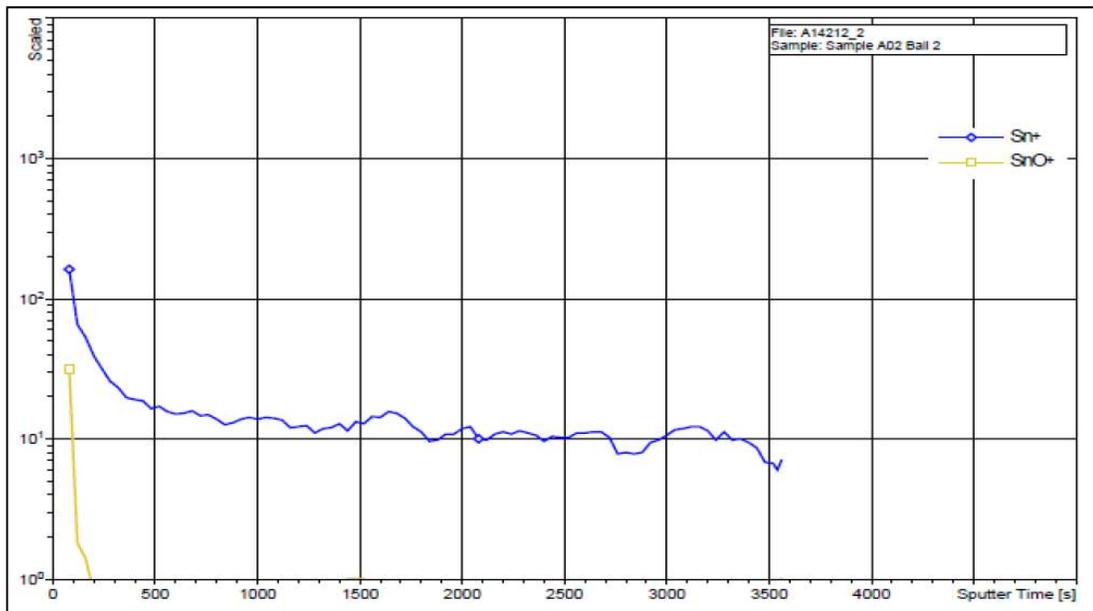


Figura IV.4.8. Perfilado para SnO^+ para la esfera 2, muestra tratada.

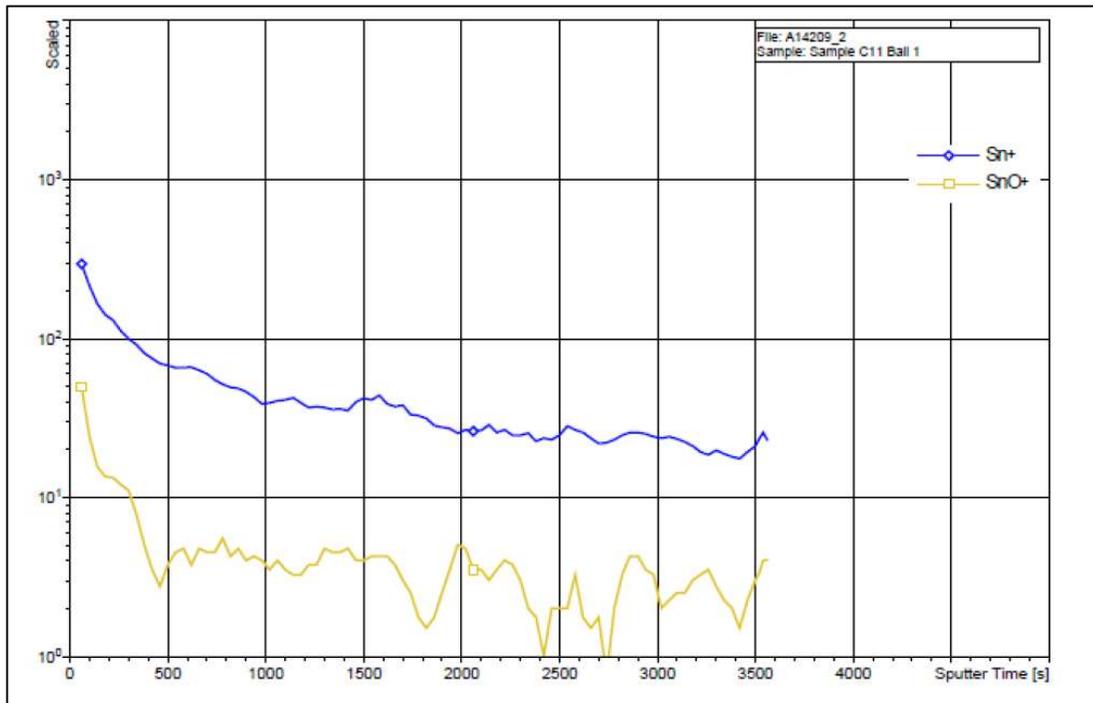


Figura IV.4.9. Perfilado para SnO⁺ para la esfera 1, muestra limpia.

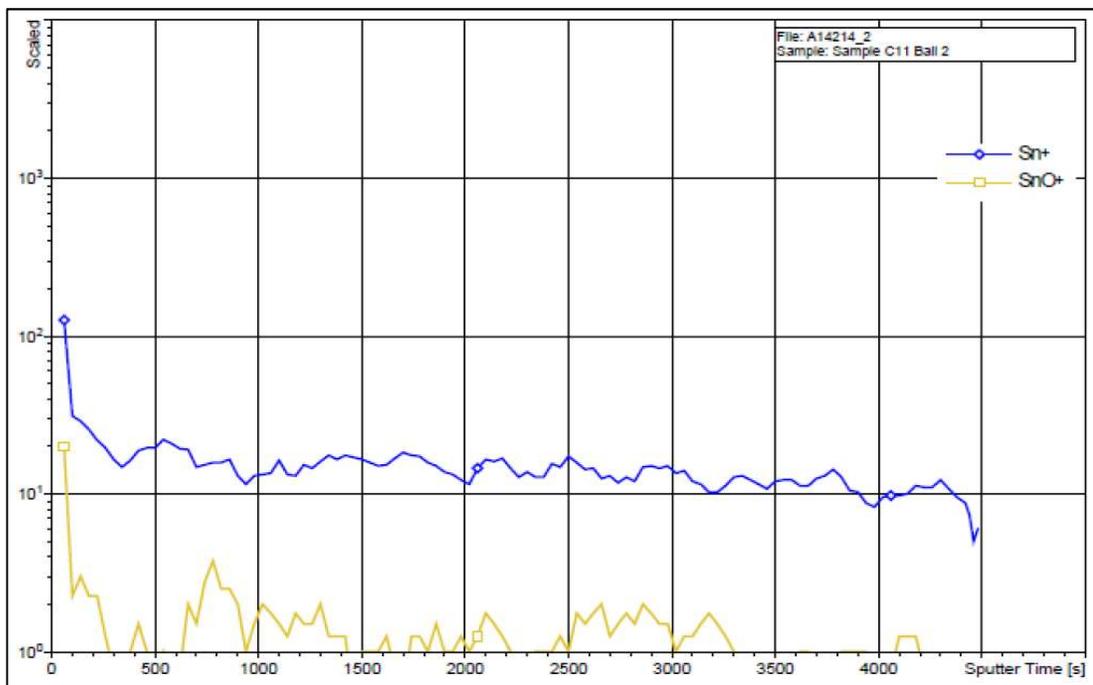


Figura IV.4.10. Perfilado para SnO⁺ para la esfera 2, muestra limpia.

IV.5. Resultados del crecimiento del IMC en el proceso HASL - Correlación con fórmulas empíricas-

Con los resultados obtenidos mediante los análisis SEM/EDX de las secciones transversales de las muestras se observa que, las que se encuentran sin tratamiento, presentan intermetálico antes del tratamiento térmico, aunque se observan algunas áreas de HASL ver Figura IV.5.1 debido a un problema de manufactura de las piezas; Por otro lado, en la Figura IV.5.2, se observa la medición del HASL y el IMC de la muestra 2 también sin tratamiento.

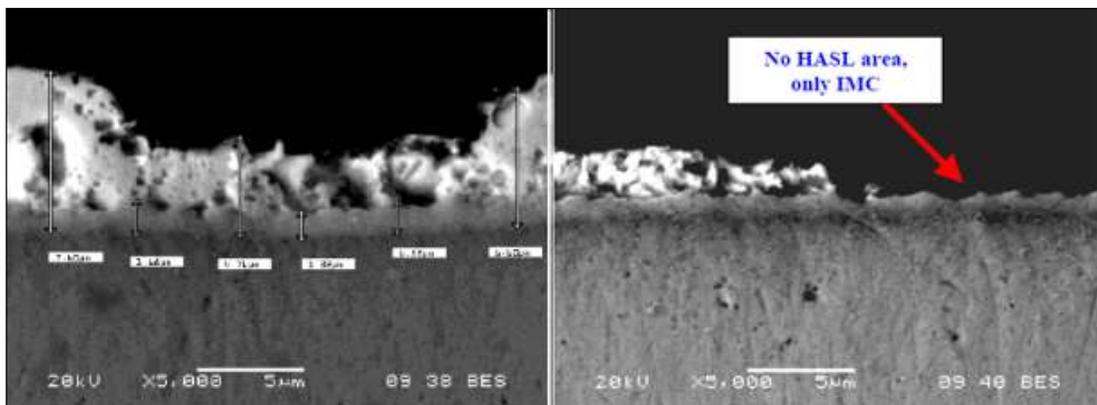


Figura IV.5.1. Micrografía del IMC de la muestra 1 sin tratamiento.

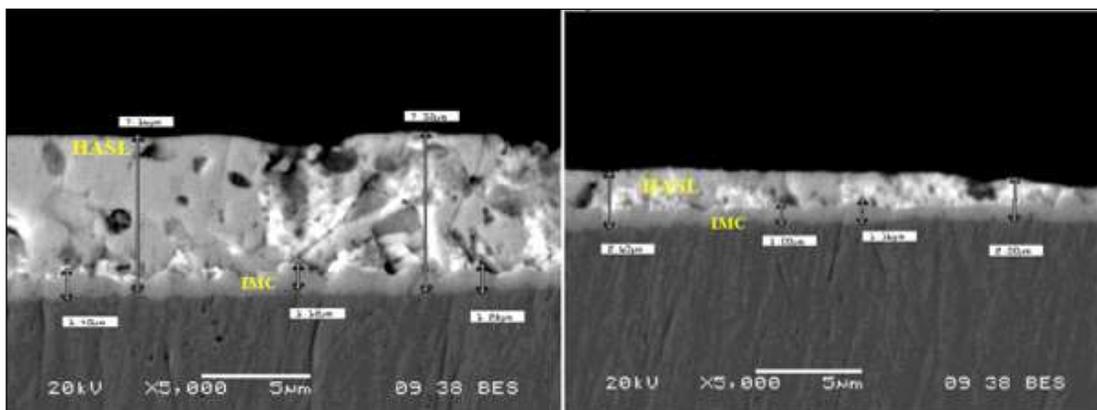


Figura IV.5.2. Micrografía del IMC de la muestra 2 sin tratamiento.

La Figura IV.5.3 muestra la medición del IMC de una muestra tratada 24h a 120°C. En el recuadro blanco de la imagen izquierda de la Figura IV.5.4 se encuentra el área del EDX analizada y en la imagen de la derecha, confirmando la composición elemental del IMC Cu_6Sn_5 .

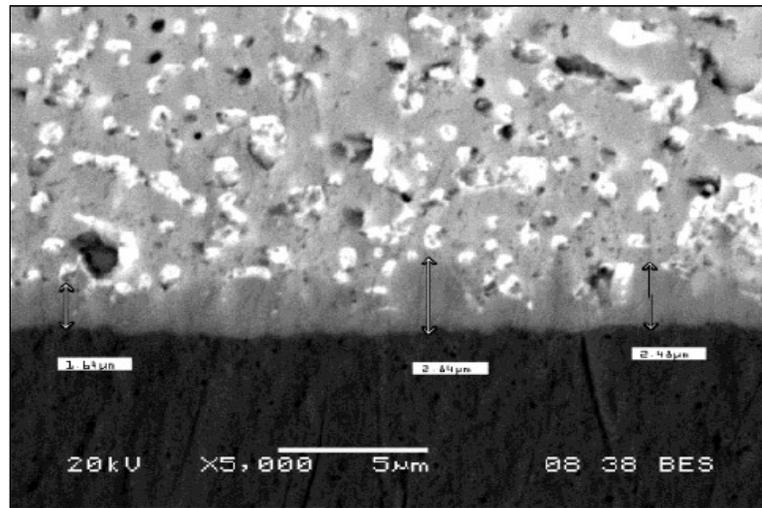


Figura IV.5.3. Medición del IMC, muestra 3 a 24h.

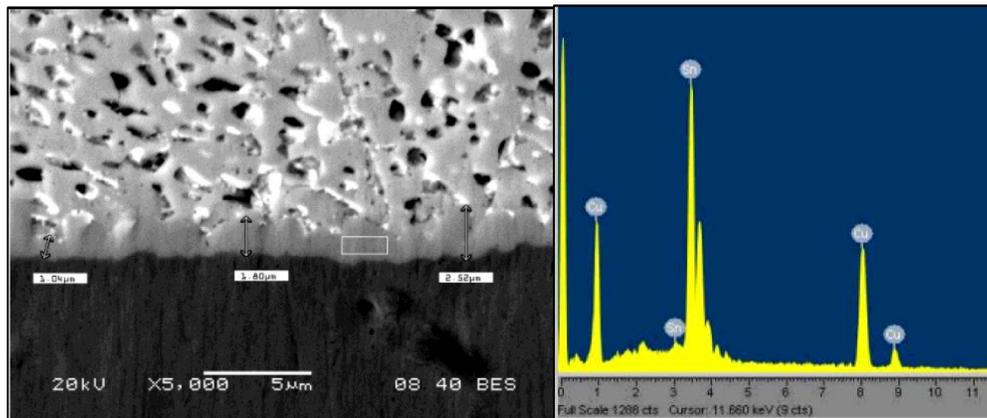


Figura IV.5.4. Composición elemental del IMC mediante EDX de la muestra 3.

Las siguientes mediciones y espectros pertenecen a los paneles con componentes tratados térmicamente por 36 horas (ver Figura IV.5.4, y Figura IV.5.6).

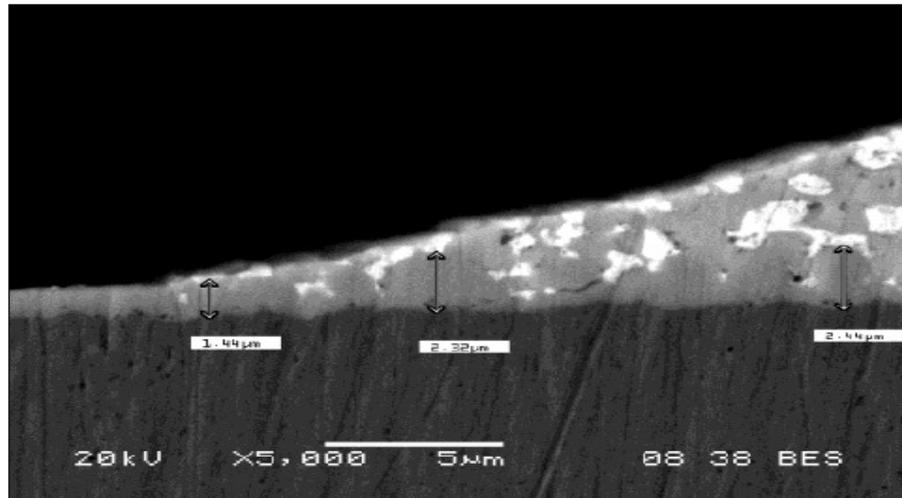


Figura IV.5.5. Medición del IMC muestra 5 tratada durante 36h.

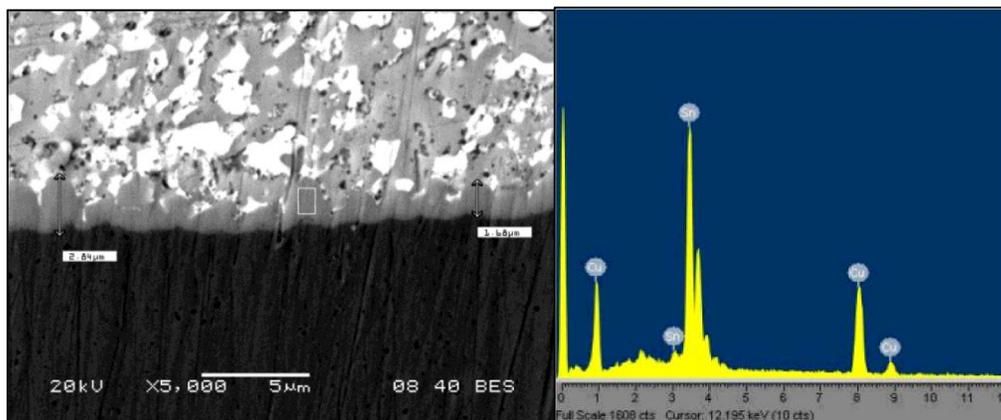


Figura IV.5.6. Composición elemental del IMC de la muestra 5.

Las siguiente muestra corresponden al tratamiento térmico de 60 horas, muestra 7, además se presenta el espectro del EDX y la composición

elemental de IMC, confirmando que es Cu_6Sn_5 (ver Figura IV.5.7, y Figura IV.5.8). Comparando con las muestras anteriores se observa que a mayor tiempo de tratamiento térmico, el intermetálico crece.

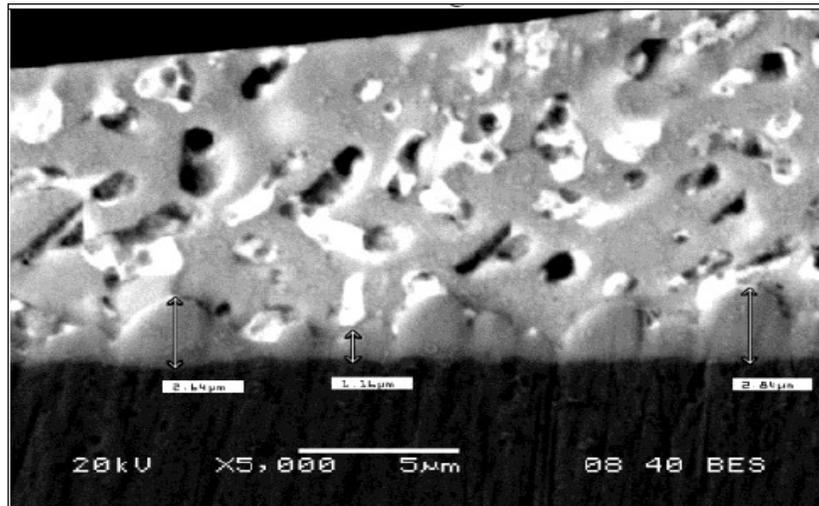


Figura IV.5.7. Medición del IMC de la muestra a 60 h de tratamiento, muestra 7.

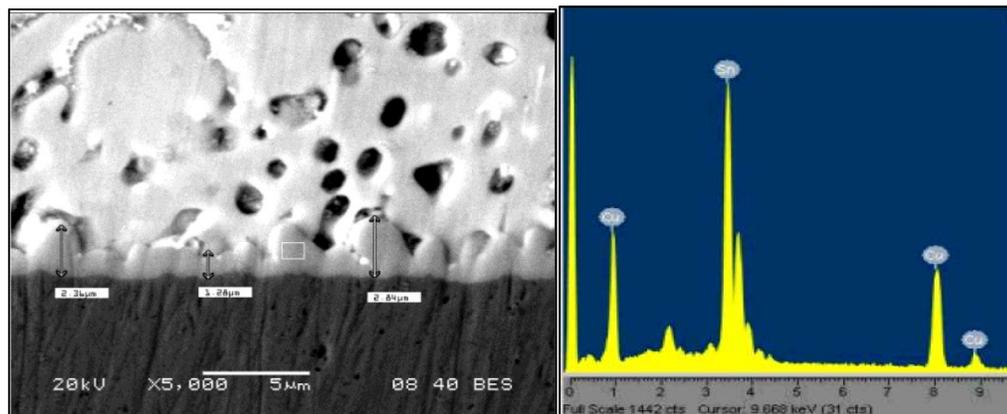


Figura IV.5.8. SEM de la composición elemental del IMC de la muestra a 60 h, muestra 7.

La última muestra es del tratamiento térmico de 72 horas, muestra 10. Se muestran el espectro de EDX para la confirmación del IMC y las mediciones

en el SEM (ver Figura IV.5.9, y Figura IV.5.10.). Misma observación inicial que la muestra 7, se observa el crecimiento del IMC con respecto al tiempo.

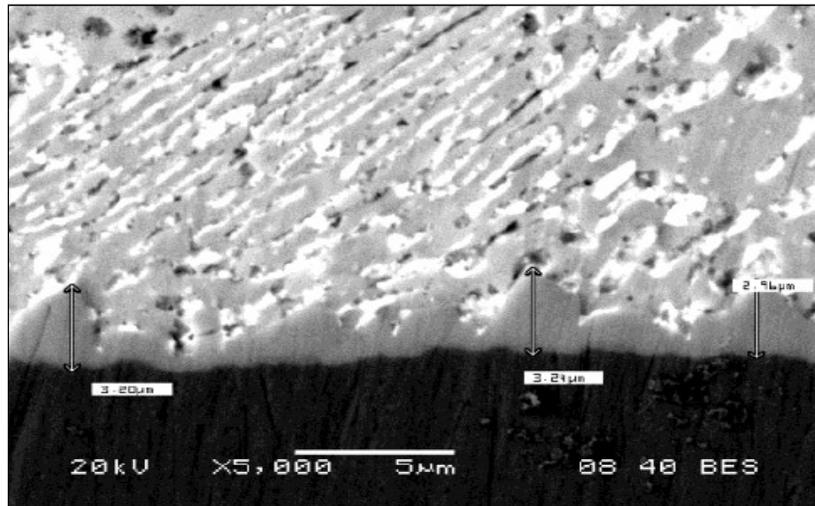


Figura IV.5.9. Medición del IMC de muestras tratadas 72 horas, muestra 10.

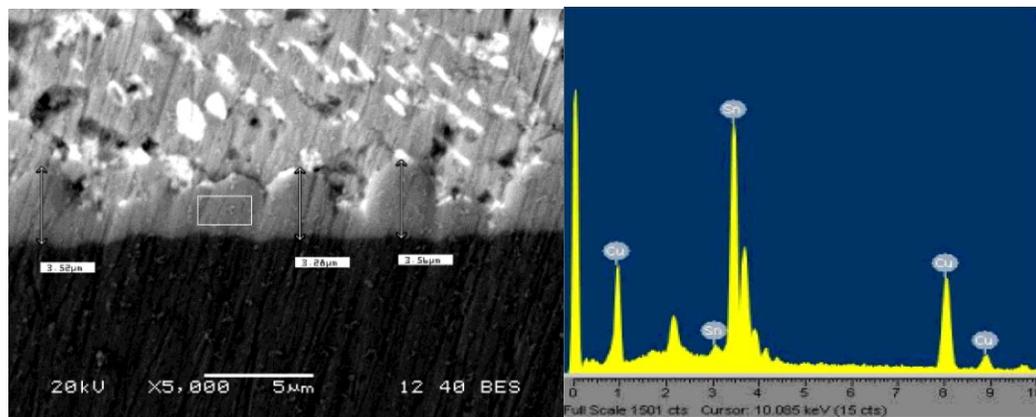


Figura IV.5.10. SEM/EDX del IMC en muestra a 72 horas, muestra 10.

Al juntar los resultados de las alturas de las muestras a diferentes tiempos, se graficaron, ver la Figura IV.5.11, Adicionalmente, se grafica la curva obtenida con la fórmula empírica (Vianco, 20114), Ecuación III.2.1,

espesor contra tiempo usando los valores: $A_0 = 0.0019$, $Q_a = 30.9$, $\rho = 0.385$ y $h_0 = 1.32$ calculada con promedio de las medidas.

En este experimento es posible ver que la tendencia del crecimiento del IMC se acerca al crecimiento parabólico, aunque el crecimiento es más rápido al inicio y posteriormente, se desacelera, aunque no tiende a un valor fijo o asíntota. Es importante también decir que las variaciones que se obtienen en cada grupo de muestras se van incrementando a mayor temperatura, ver Figura IV.5.11.

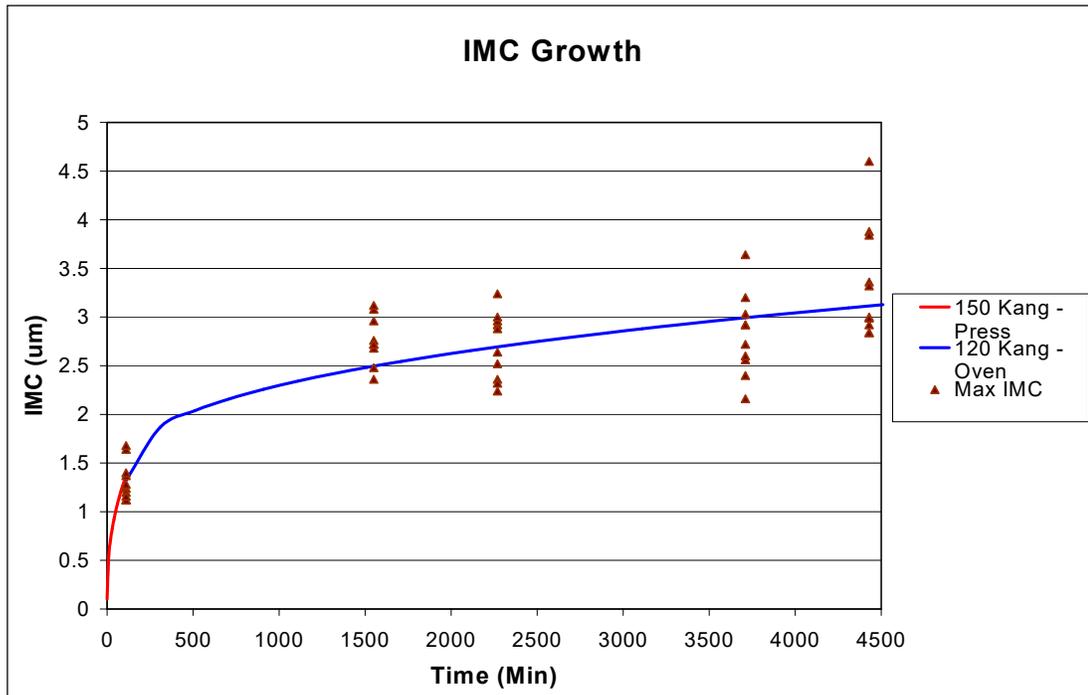


Figura IV.5.11. Crecimiento del IMC en el tiempo.

La importancia de la obtención de la ecuación empírica es el poder predecir los tratamientos térmicos que se podrían usar y sus efectos. Por ejemplo, al usar la misma ecuación (Ecuación III.2.2) y valores obtenidos, pero a temperatura ambiente, se tiene un crecimiento promedio de $0.45 \mu\text{m}$ por año.

Ahora, al aplicar esta relación y predecir el crecimiento del intermetálico en el HASL con un tratamiento térmico supuesto de 150°C durante 100 minutos, se obtiene las gráficas mostradas en la Figura IV.5.12. La fórmula de Atotech es la Ecuación III.2.2. y se usa como referencia. Se observa que después de 40 minutos de tratamiento con la Ecuación III.2.2 y en solo unos minutos con la Kang (Ecuación III.2.1) el HASL tendría el mismo intermetálico que el PCB almacenado por un año, lo cual podría ser un indicador de la disminución de la calidad de soldado.

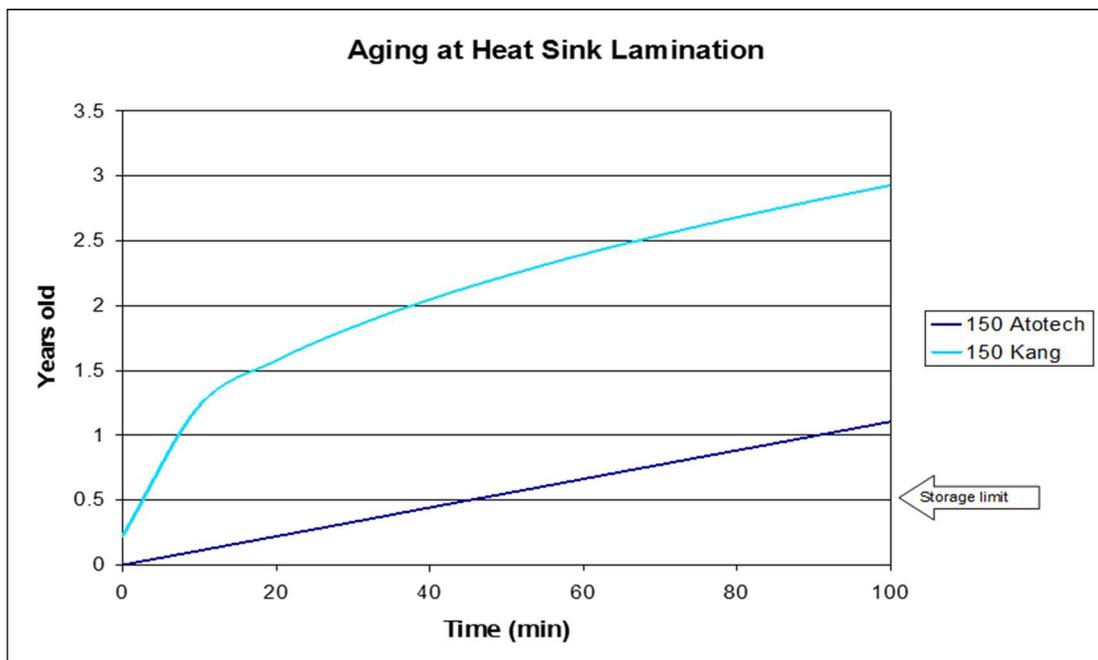


Figura IV.5.12. Gráfica de correlación de las formas de Kang y Atotech (Kang usó $A_0 = 0.0019$, $Q_a = 30.9$, $p = 0.385$, $h_0 = 0.1$).

IV.6.Resultados de la determinación del compuesto intermetálico usando XRD-CSM-XRF

Antes de proceder a leer los resultados, le recordamos al lector que los dichos resultados son de los experimentos descritos en la sección III.2.2, los cuales consisten en tratar dos grupos de PCBs en dos condiciones térmicas: la condiciones a temperatura constante (80°C, 120°C y 150°C) y temperatura variable (perfil de soldado de reflujo). En total son 4 grupos. El primer grupo consta de una repetición, y el segundo de 3 repeticiones por combinación. El análisis consiste en estudiar los difractogramas obtenidos en XRD, debido a que son pads de PCB, y los grupos pertenecen a lotes únicos de PCBs, por lo que se puede considerar que el material analizado (masa) es constante, y por lo tanto los picos estarían normalizados. Un pad es un trazo de cobre de aproximadamente 50 μm de espesor con un recubrimiento de estaño de 1 μm . Estos son parámetros controlados por los proveedores de PCB. El recubrimiento es Imm Tin por lo que tiene agregados de plata para la prevención de whiskers (fenómeno especial del estaño puro donde crecen filamentos en su superficie) por lo que se incluye plata y su intermetálico con estaño en el análisis. El pad está rodeado por FR4, material epóxico-siliconado con fibra de vidrio, el cual también da picos de XRD pero con base en el objetivo del estudio, se ignoraran.

IV.6.1. Identificación de compuestos en difractogramas XRD

Se obtuvieron las señales características de los compuestos intermetalicos, tanto ambas formas del IMC Sn-Cu como el IMC del sistema Ag-Sn. Además se encontraron las señales típicas del Sn y de Cu, además de sus respectivos oxidados. En la Tabla IV.6.1 se muestran las señales analizadas para este estudio, de las cuales se realizaron las correlaciones posteriores.

Tabla IV.6.1. Señales detectadas en los difractogramas de las muestras.

Compuesto	Ángulo 2θ (°)
SnO ₂	28.8
Cu ₆ Sn ₅	30.2
Sn (200)	30.7
Sn (101)	32.0
Cu ₃ Sn	37.7
Ag ₃ Sn	39.0
Ag (111)	39.6

IV.6.2. Condiciones a temperatura constante

Los resultados se agrupan por temperaturas de esta manera se pretende contrastar las diferencias entre dos conjuntos a la misma temperatura y las características individuales de cada tratamiento, ver Tabla III.2.2. Los resultados muestran el comportamiento en la intensidad de las señales XRD de los diferentes compuestos de interés, ver Tabla IV.6.1, y la relación de estos con el tiempo y el cambio de la concentración de dichos compuestos.

RESULTADOS A 80°C

En las Figura IV.6.1, y Figura IV.6.2, se muestran las tendencias en el comportamiento del SnO el cual parece descender en intensidad con respecto del tiempo en la primera corrida sin embargo en la segunda corrida, con base en el promedio de los datos, la tendencia en promedio se incrementa de 100 a 200 CPS esto puede deberse a que refleja el fenómeno de oxidación en la muestra a la temperatura de tratamiento, sin embargo el incremento es muy pequeño y no es posible afirmarlo porque tal vez sea variación estadística de los resultados.

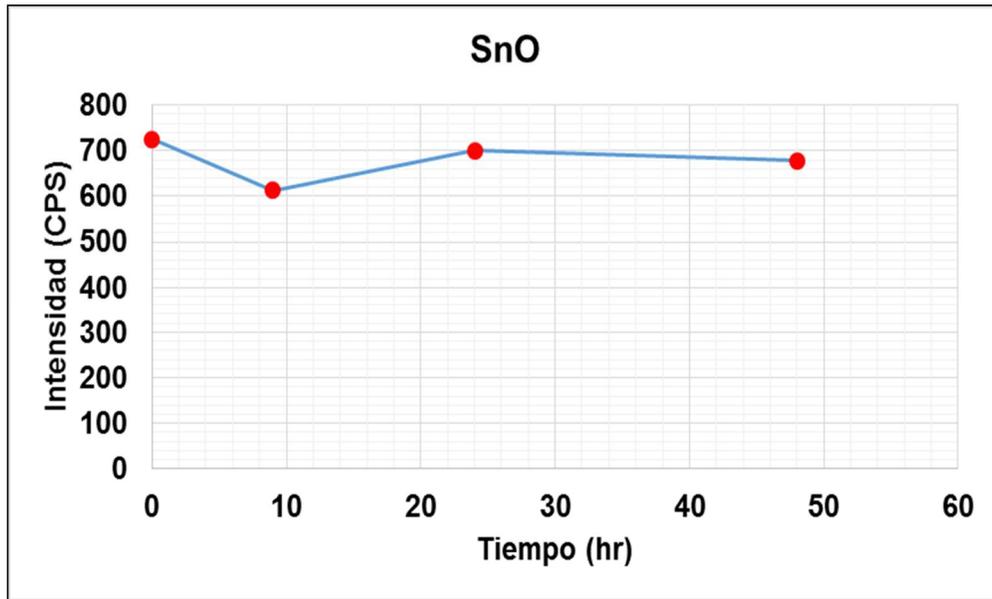


Figura IV.6.1. Comportamiento SnO en la corrida 1.

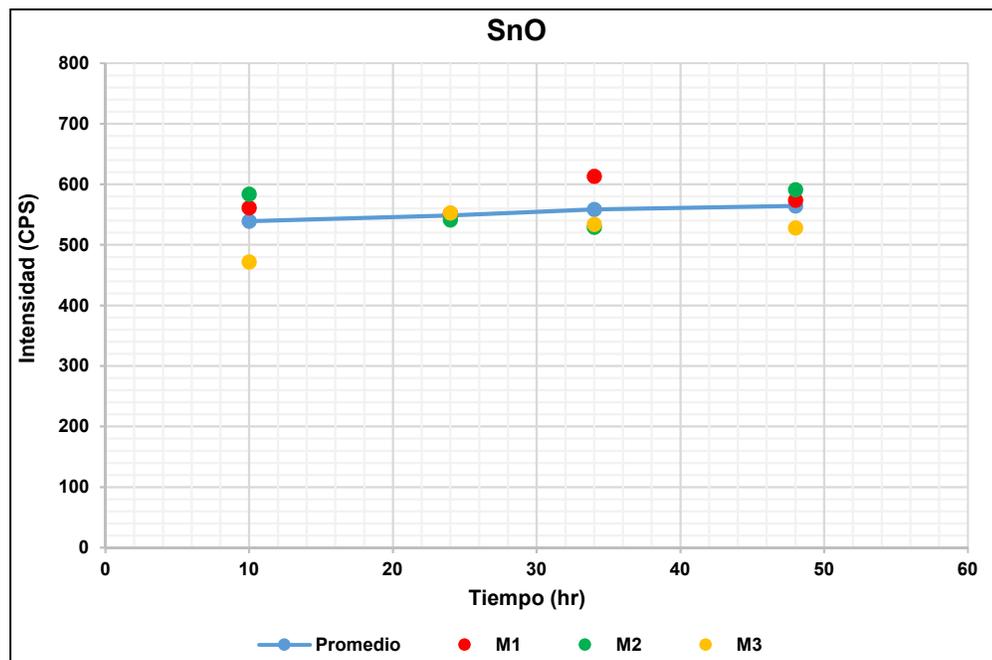


Figura IV.6.2. Comportamiento del SnO en la corrida 2.

En la Figura IV.6.3, y la Figura IV.6.4, se muestran las gráficas de los intermetálicos Cu_6Sn_5 , los cuales tienen una tendencia creciente lineal

($R^2=98.78\%$ y 99.04% respectivamente de cada gráfica) con respecto al tiempo, lo que se puede suponer una relación lineal también entre la intensidad de la señal y el espesor del intermetálico. Por otra parte la señal del intermetálico Cu_3Sn (Figura IV.6.5) que está en 37.7° solo aparece en la segunda corrida, ya que en la primera no se puede apreciar la presencia de esta señal; Sin embargo, los datos no muestran la linealidad que las señales del IMC Cu_6Sn_5 por lo que la regresión lineal mostró una baja correlación. Adicionalmente, el comportamiento de la señal de IMC con respecto al tiempo mostrado en la Figura IV.6.5, es de intensidad baja de los picos, esto puede deberse a que su crecimiento no es muy grande a la temperatura a la cual se realizó el experimento.

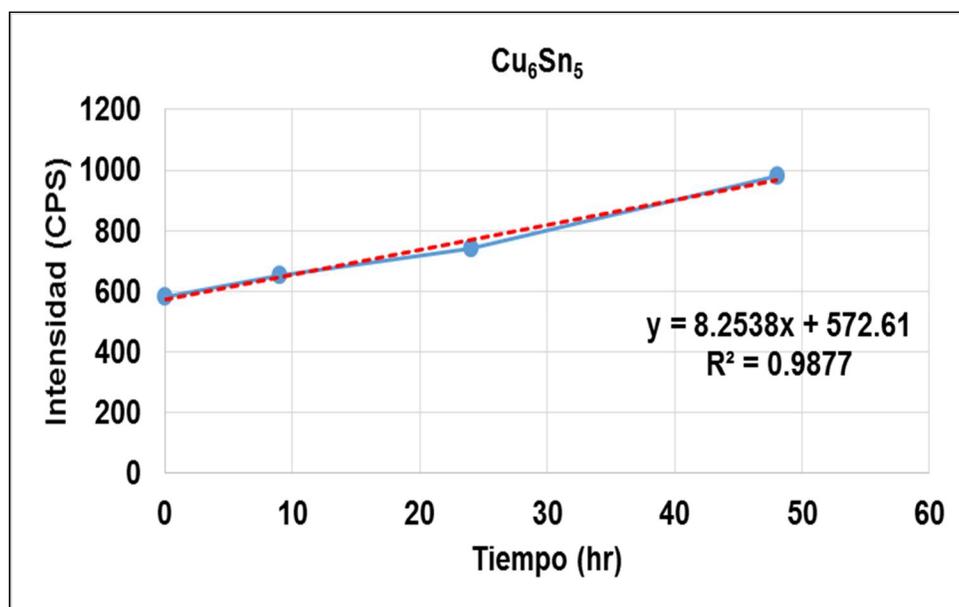


Figura IV.6.3. Comportamiento del Cu_6Sn_5 en la primera corrida

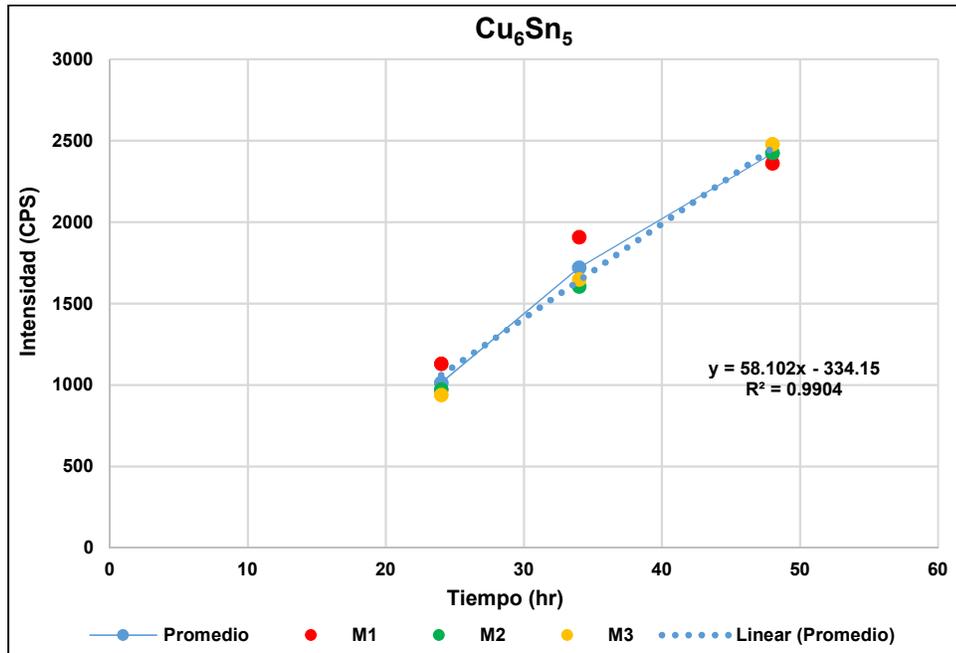


Figura IV.6.4. Comportamiento del Cu₆Sn₅ en la segunda corrida

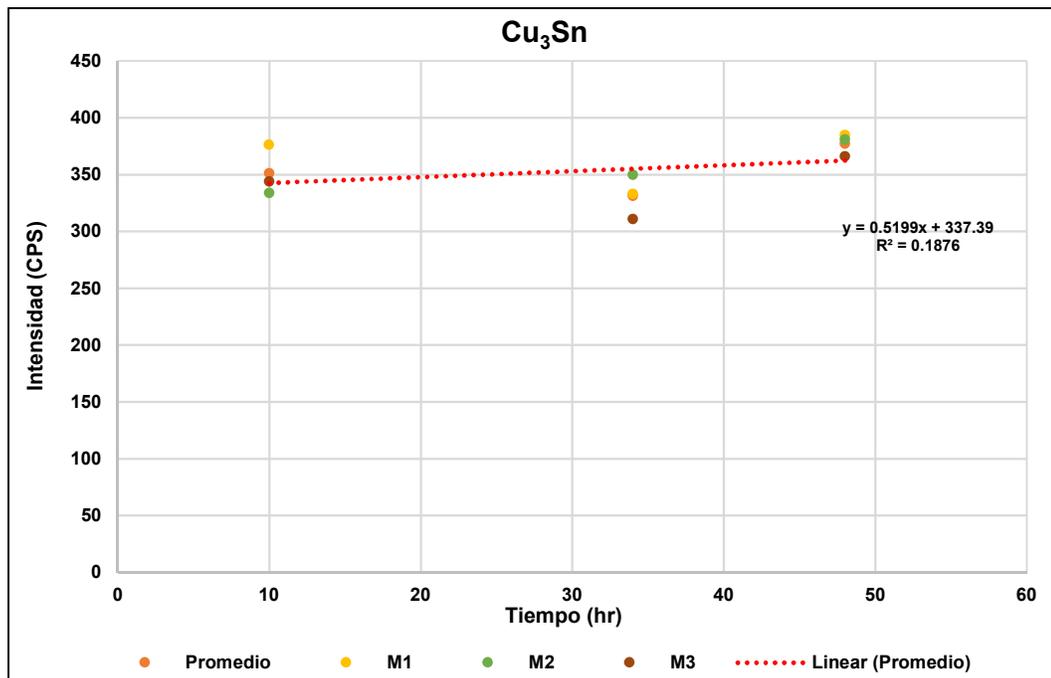


Figura IV.6.5. Comportamiento del IMC Cu₃Sn en la segunda corrida.

Con respecto al estaño, como se puede observar de la Figura IV.6.6 a la Figura IV.6.9, el comportamiento del Sn a 80°C con respecto al tiempo es diferente en los planos 200 y 101. En el primero ocurre un descenso hasta poco después de 24 horas, la señal aumenta su intensidad alrededor de los 34 horas, esta tendencia es repetida en ambas corridas. Por otro lado, en el caso del plano 101 la tendencia claramente es descendente debido al consumo de Sn en la formación del intermetálico, aunado a que las correlaciones mostradas tienen una R^2 aceptable (aprox. 86 y 85%). Esto se traduce en la reducción de los cristales en planos específicos, es decir, los cristales de Sn orientados en el plano (101) se redujeron de manera más notable que los cristales orientados en el plano (200).

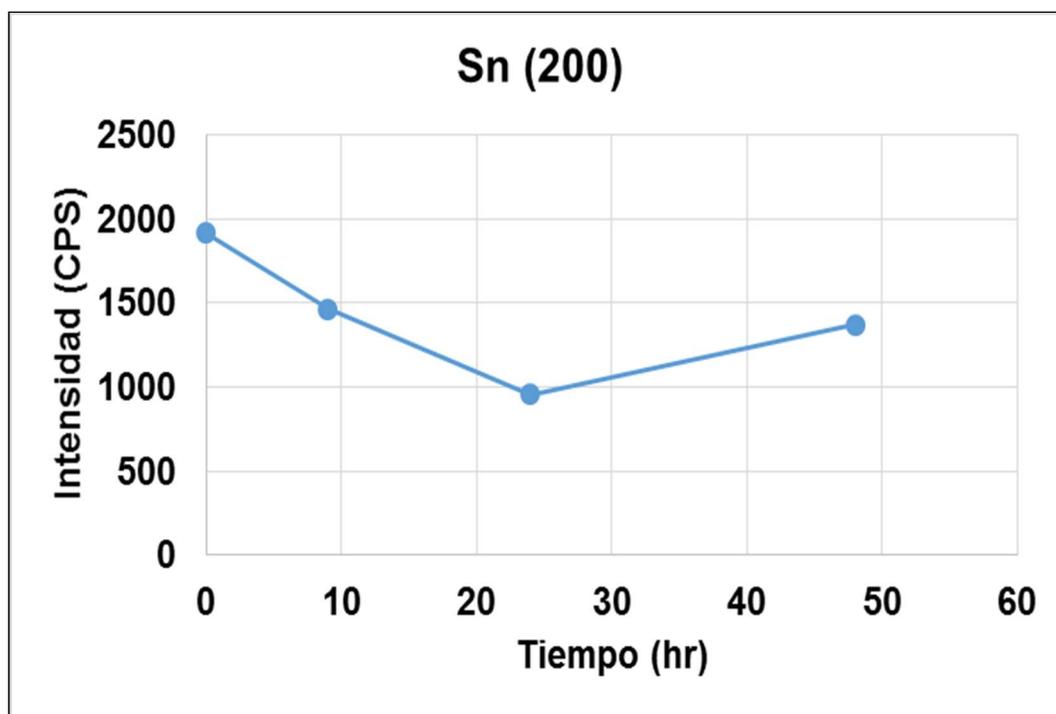


Figura IV.6.6. Comportamiento del plano 200 del Sn en la corrida uno.

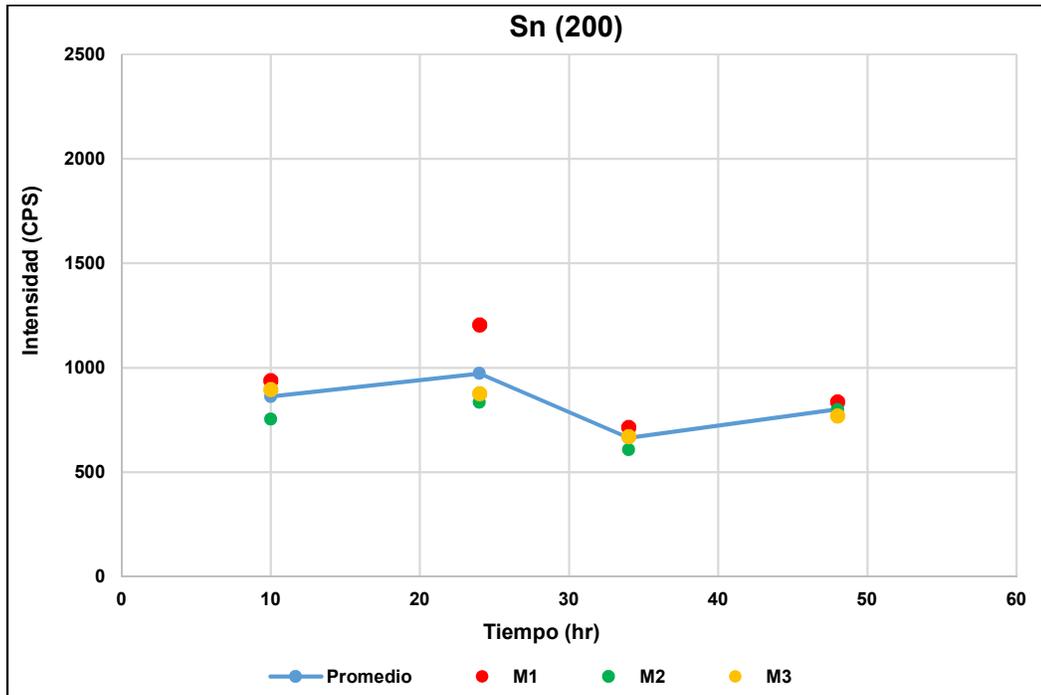


Figura IV.6.7. Comportamiento del plano Sn (200) en la corrida dos.

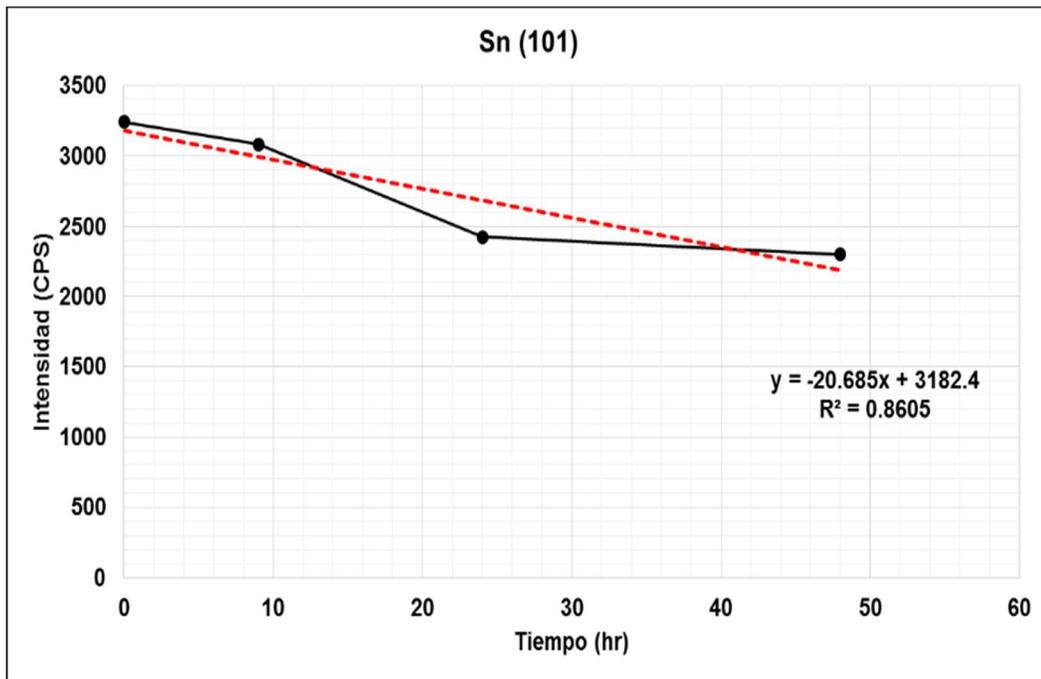


Figura IV.6.8. Comportamiento del plano 101 del Sn en la corrida uno.

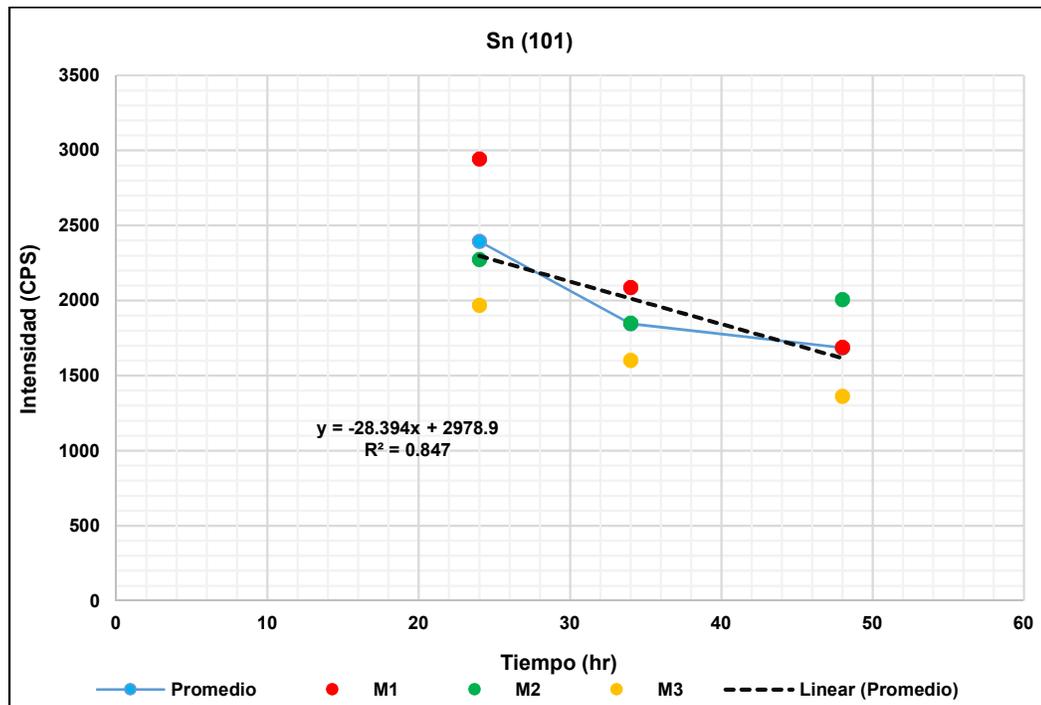


Figura IV.6.9. Comportamiento del plano 101 del Sn en la corrida dos.

En las Figura IV.6.10, y Figura IV.6.11, es posible observar la variaciones de las señales de plata, específicamente en el plano (111) es muy pequeña ya que solo varía unas cuantas decenas de CPS, lo que puede significar que la sensibilidad del equipo XRD no es suficiente para detectar cambios en el plano de Ag (111) y además su concentración no es afectada por la temperatura. Para el caso del intermetálico Ag_3Sn , ver Figura IV.6.12, y Figura IV.6.13, su variación como en el caso anterior solo es de unas cuantas decenas de CPS.

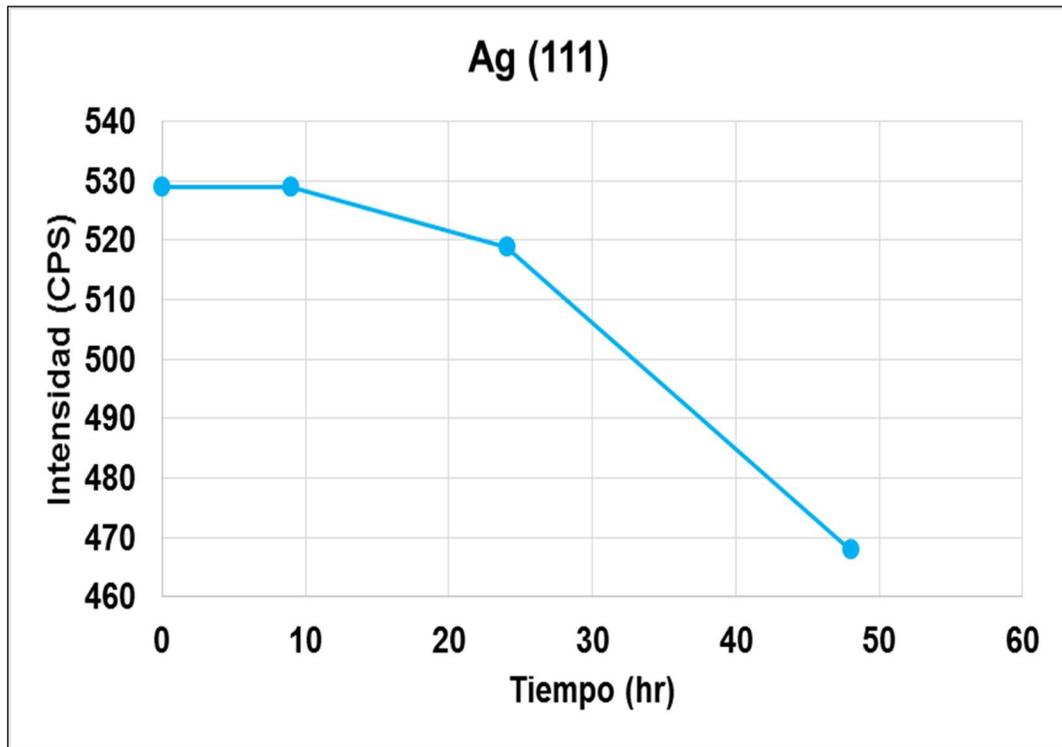


Figura IV.6.10. Comportamiento del plano Ag (111) en la corrida uno.

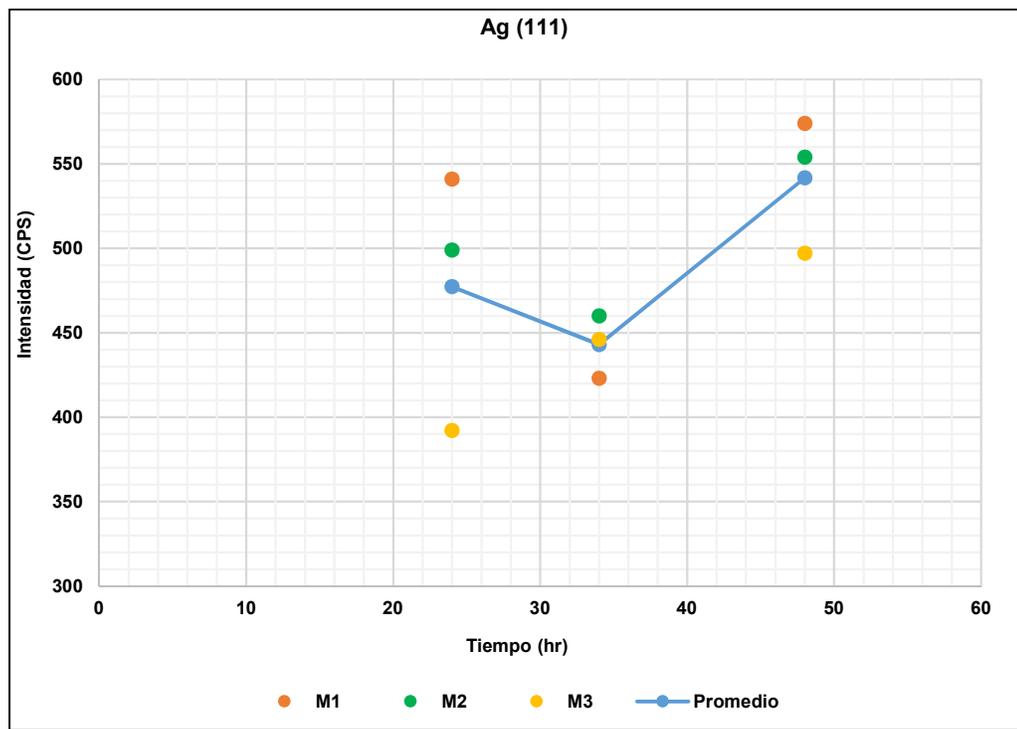


Figura IV.6.11. Comportamiento del plano Ag (111) en la corrida 2.

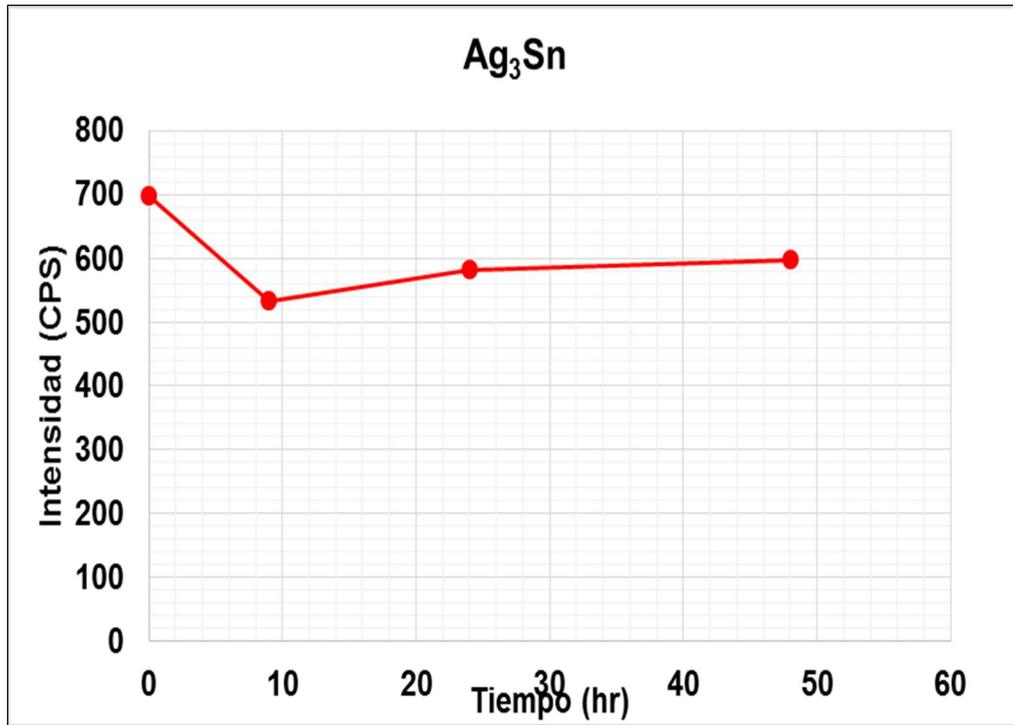


Figura IV.6.12. Comportamiento del IMC Ag_3Sn en la corrida uno.

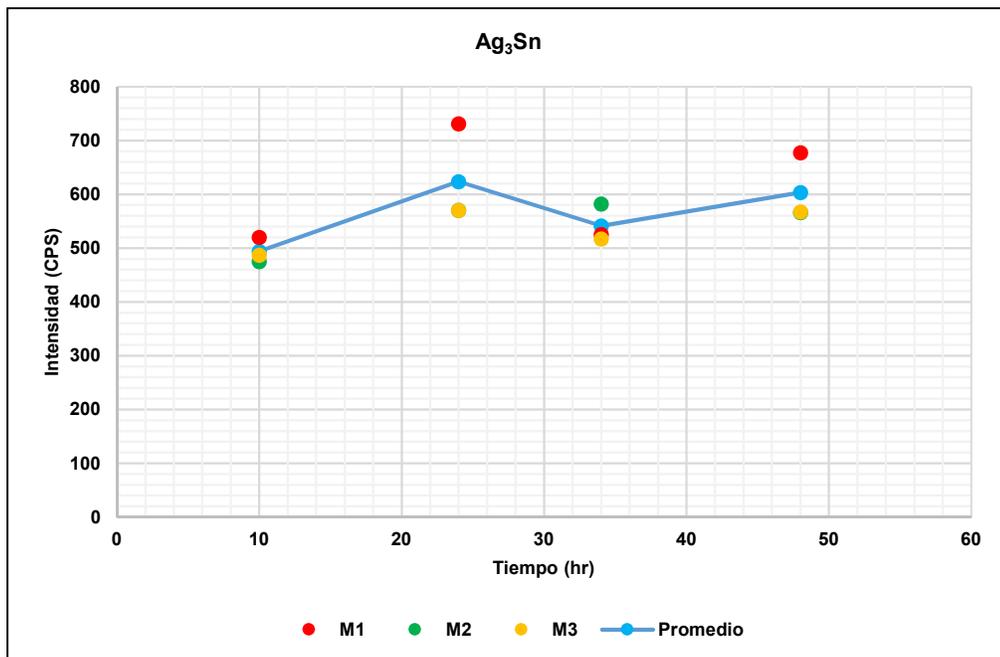


Figura IV.6.13. Comportamiento del IMC Ag_3Sn en la corrida dos.

RESULTADOS A 120°C

Las siguientes gráficas muestran los comportamientos en las intensidades XRD de los elementos seleccionados a 120°C con respecto al tiempo. A esta temperatura se pudo observar similar comportamiento que a 80°C. El SnO a esta temperatura no tiene cambios significativos en la intensidad con respecto al tiempo (ver Figura IV.6.14, y Figura IV.6.15.) ya que en el caso de la corrida uno solo oscila entre 800 y 600 CPS y entre 600 y 400 en el caso de la corrida dos. Las variaciones del óxido de estaño, por lo tanto, no dependen de la evolución del tratamiento térmico a esta temperatura.

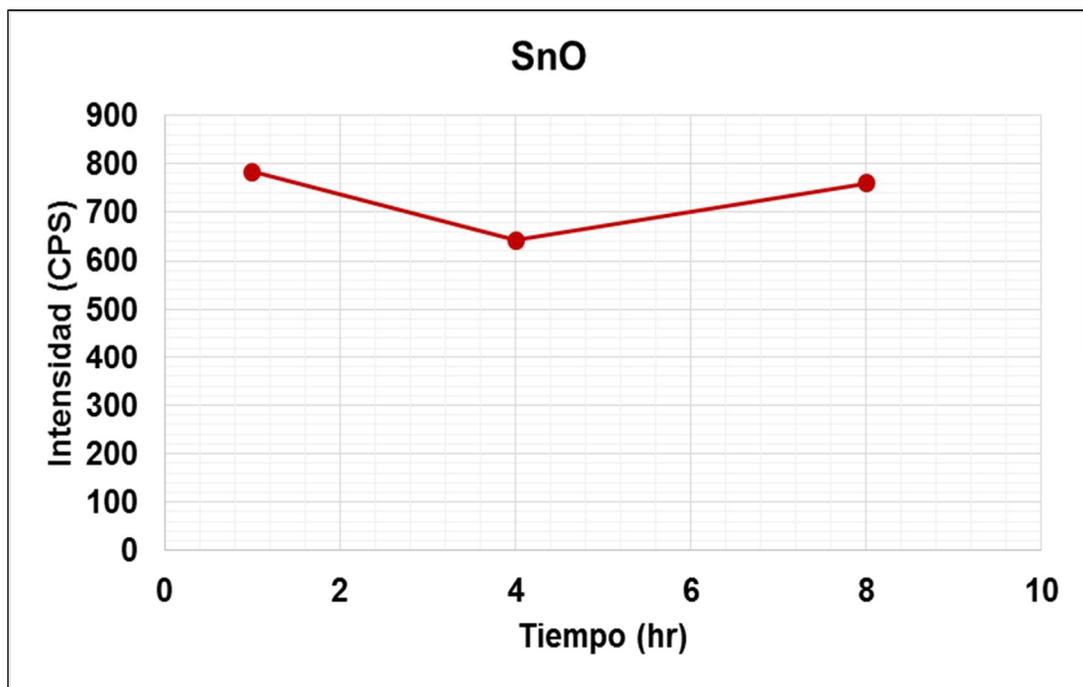


Figura IV.6.14. SnO en la corrida uno.

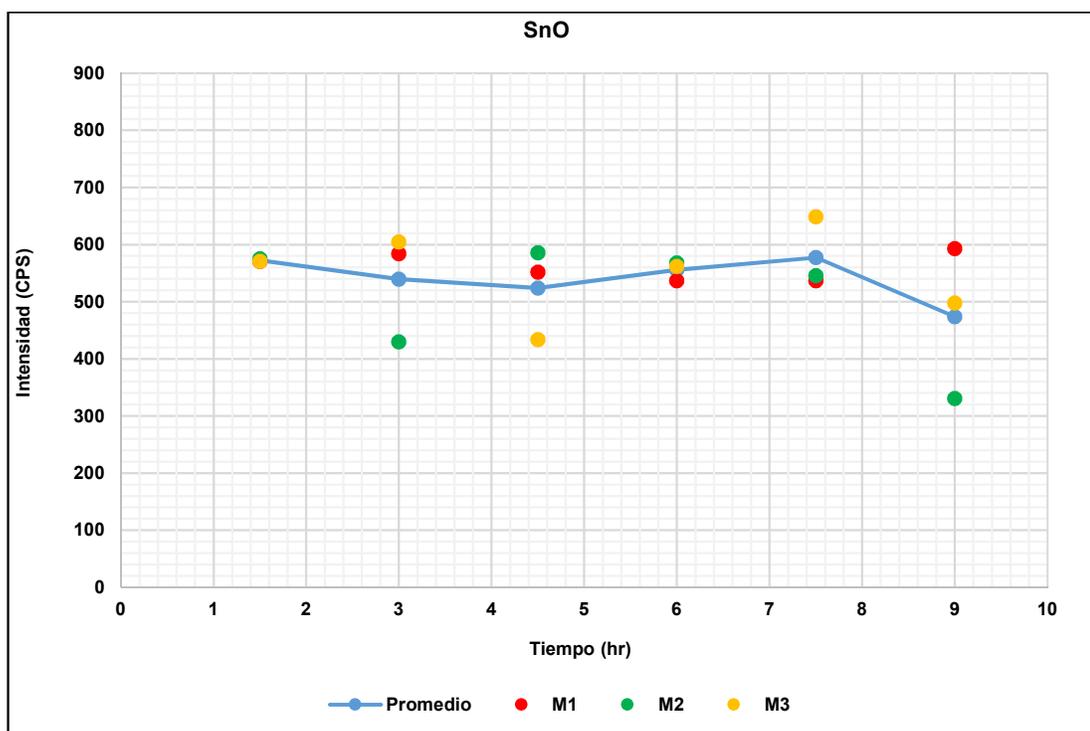


Figura IV.6.15. SnO en la corrida dos.

A 120°C las señales de los intermetálicos de Cu_6Sn_5 se comportan con un crecimiento que aparentemente es descrito a partir de un polinomio de grado 2, es decir parecido al comportamiento parabólico esperado; a esta temperatura los compuestos intermetálicos Cu_6Sn_5 crecen alcanzando su punto más alto alrededor de las 4 primeras horas para la corrida 1 y en 6 horas para la corrida 2. Sin embargo, es interesante ver que hay una disminución con la intensidad después de 4 o 6 h, porque el intermetálico debería de seguir creciendo pero después de cierto tamaño, hay una reorientación de los planos para seguir su crecimiento.

Por otro lado, no se observa la señal correspondiente al Cu_3Sn en las muestras de la corrida 1 y 2. En contraste, aparece desde la cuarta hora para la corrida 1, y 4.5 h en la corrida 2. Hay una tendencia de crecimiento por parte de este compuesto comparando los datos con las corridas a 80°C . En estas,

solo aparecieron en la segunda corrida (con más repeticiones) y después de 10 h. Al aumentar la temperatura, en este caso a 120°C, la aparición del Cu₃Sn es más constante después de 4 h, esto significa que hay una correlación entre la aparición del Cu₃Sn, con el incremento de temperatura.

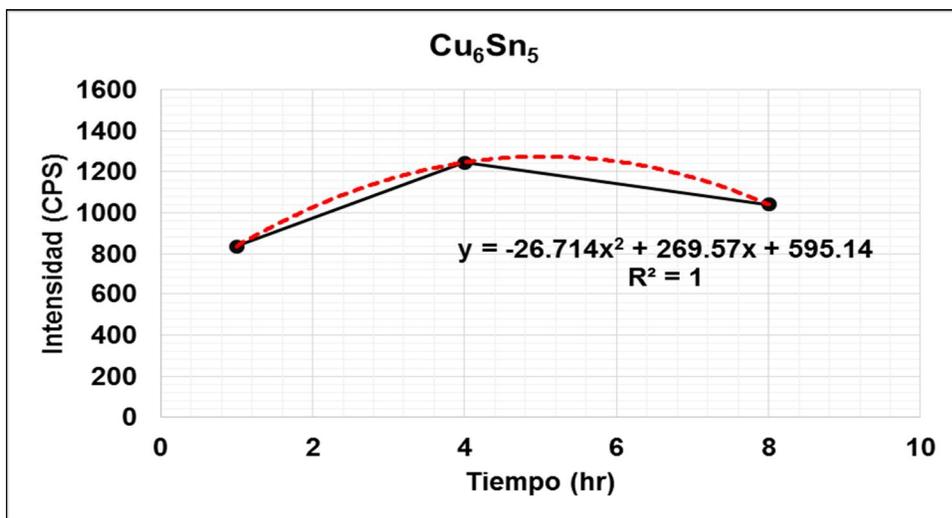


Figura IV.6.16. Comportamiento del Cu₆Sn₅ en la corrida 1.

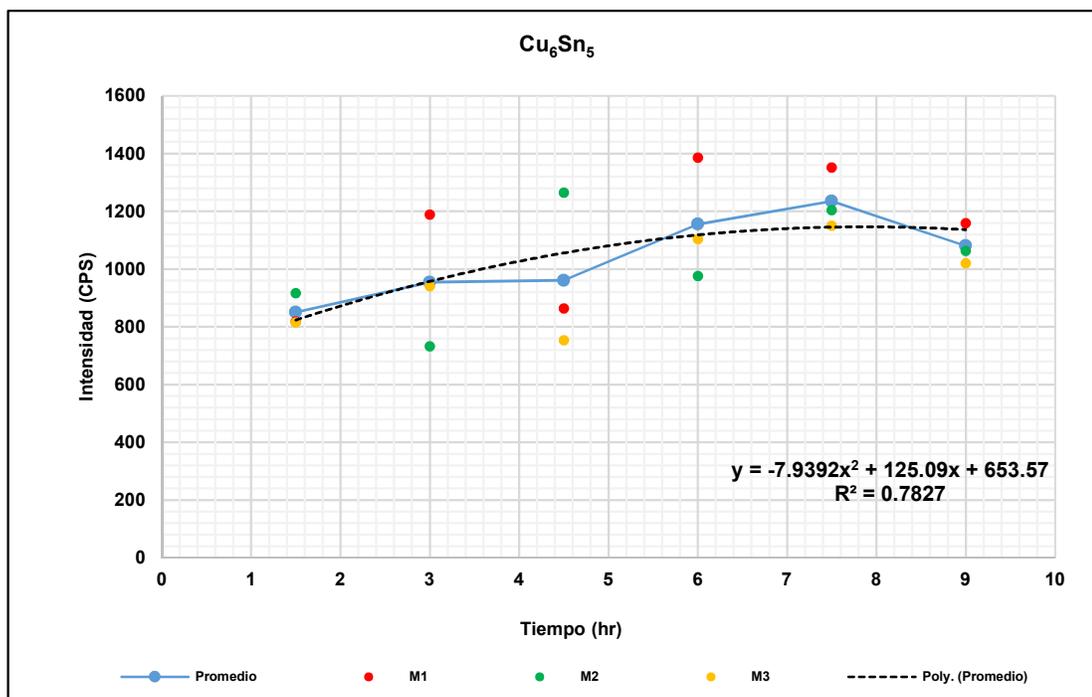


Figura IV.6.17. Comportamiento del Cu₆Sn₅ en la corrida 2.

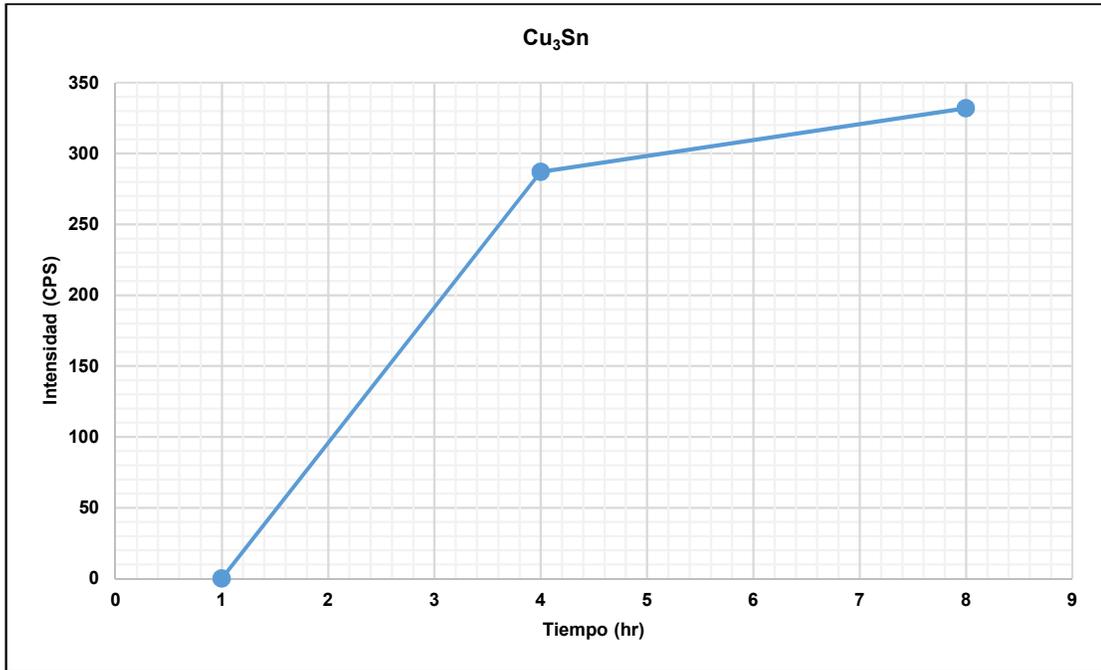


Figura IV.6.18. Crecimiento del IMC Cu₃Sn en la corrida uno.

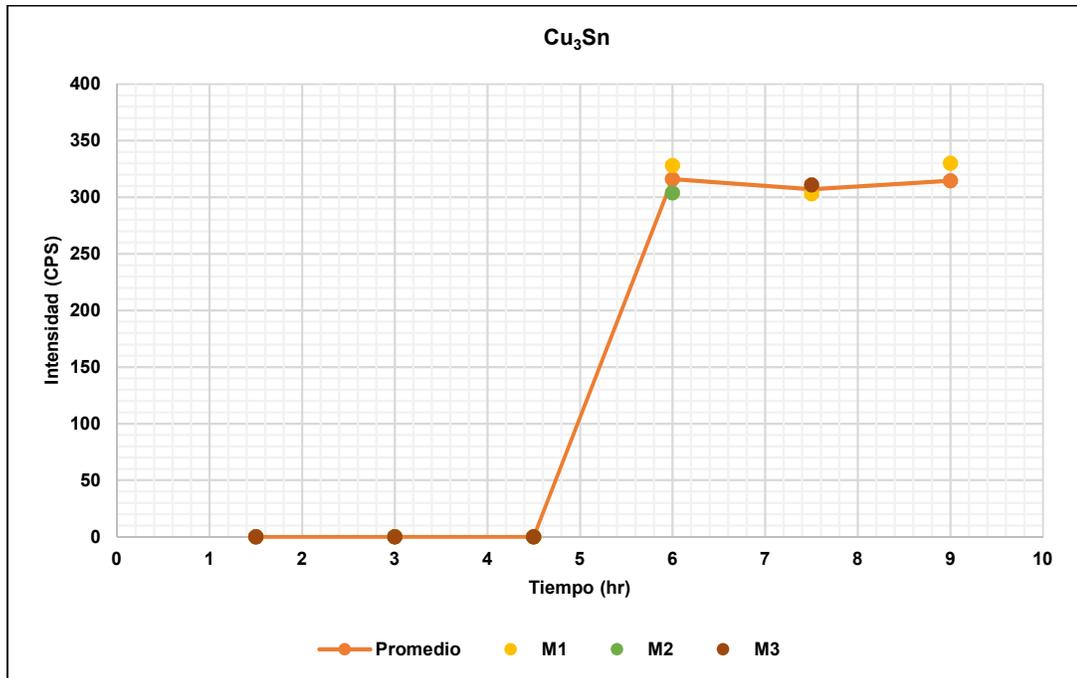


Figura IV.6.19. Intermetálico Cu₃Sn en la corrida dos.

De acuerdo con la Figura IV.6.20, y la Figura IV.6.21, el plano Sn (200) muestra un comportamiento descendiente y lineal, diferente a lo reportado a 80°C, incluso tiene una correlación más alta en la regresión lineal ya que muestran una $R^2=98.9\%$ en la corrida uno mientras que en la corrida dos tiene $R^2=82.8\%$. En el caso del plano Sn (101) se muestra también una tendencia hacia abajo, ver Figura IV.6.22 y Figura IV.6.23, señal del consumo de Sn; sin embargo, la correlación entre los datos es baja, apenas un 67% en ambos casos. Cabe mencionar que correlaciones de tiempo-intensidad del Sn (200) muestran mayor linealidad que las mostradas a 80°C en ambas corridas. Por otro lado, no es tan clara la linealidad de la correlación tiempo-intensidad de las muestras Sn (101) en comparación con las muestras expuestas a 80°C.

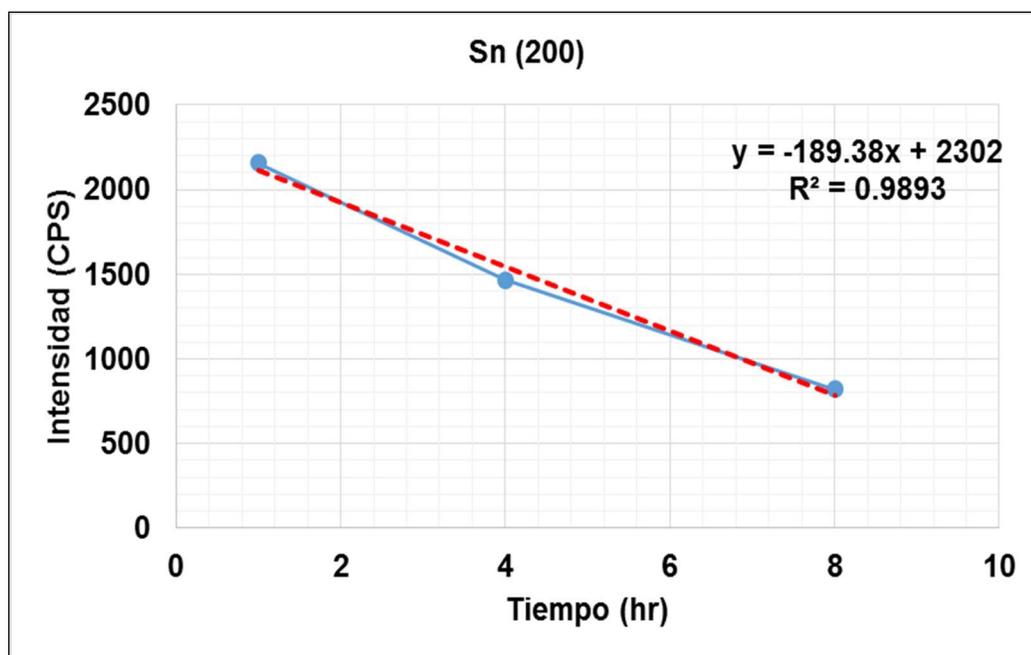


Figura IV.6.20. Comportamiento del Sn (200) en muestras de la corrida 1

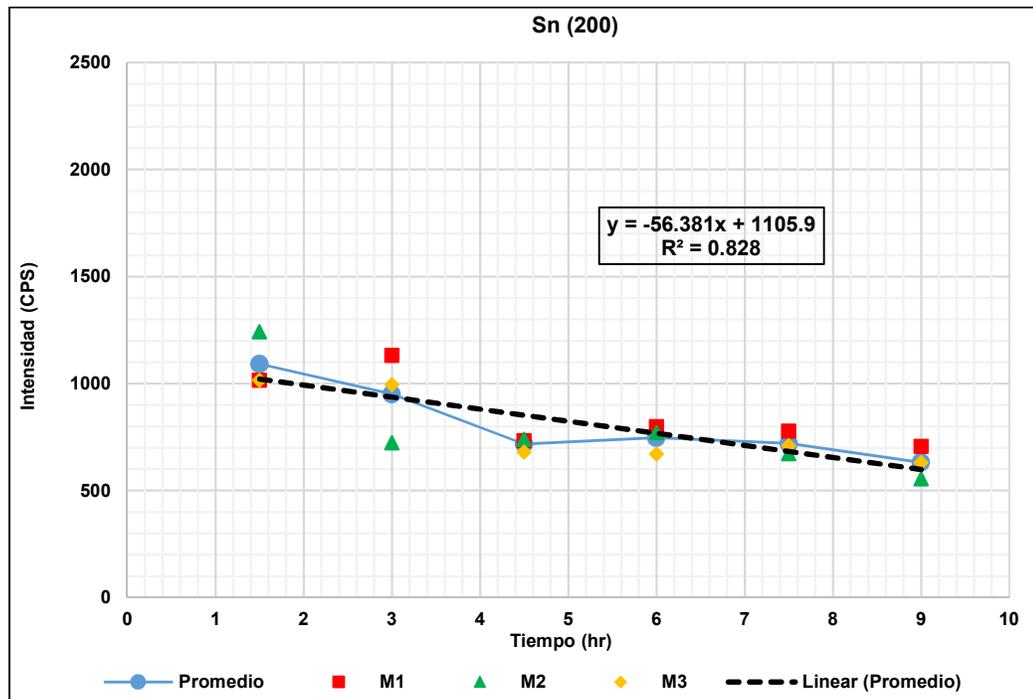


Figura IV.6.21. Comportamiento del Sn (200) en muestras de la corrida 2.

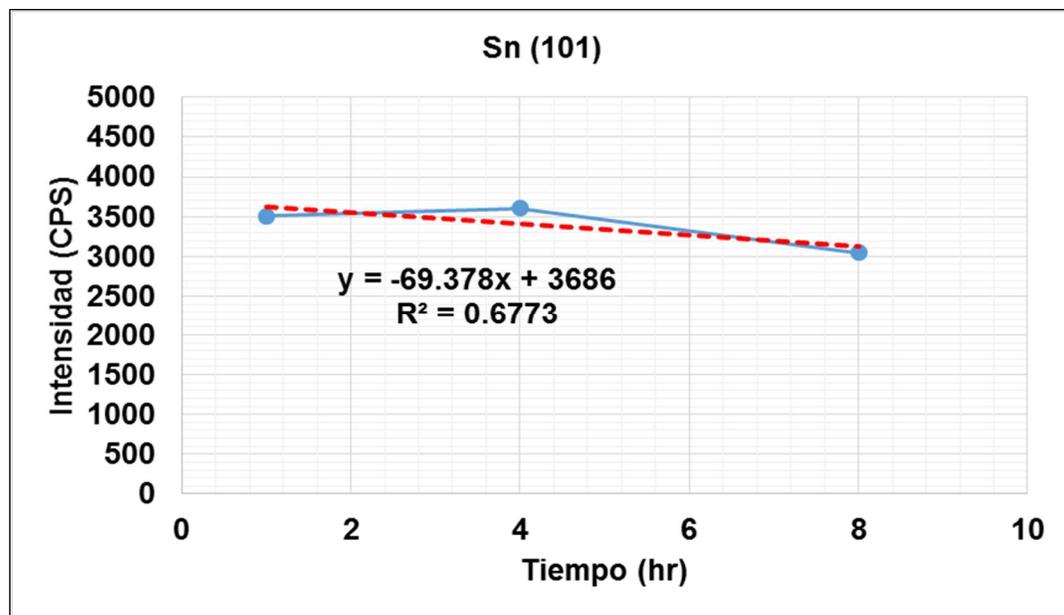


Figura IV.6.22. Comportamiento del Sn (101) en la corrida 1.

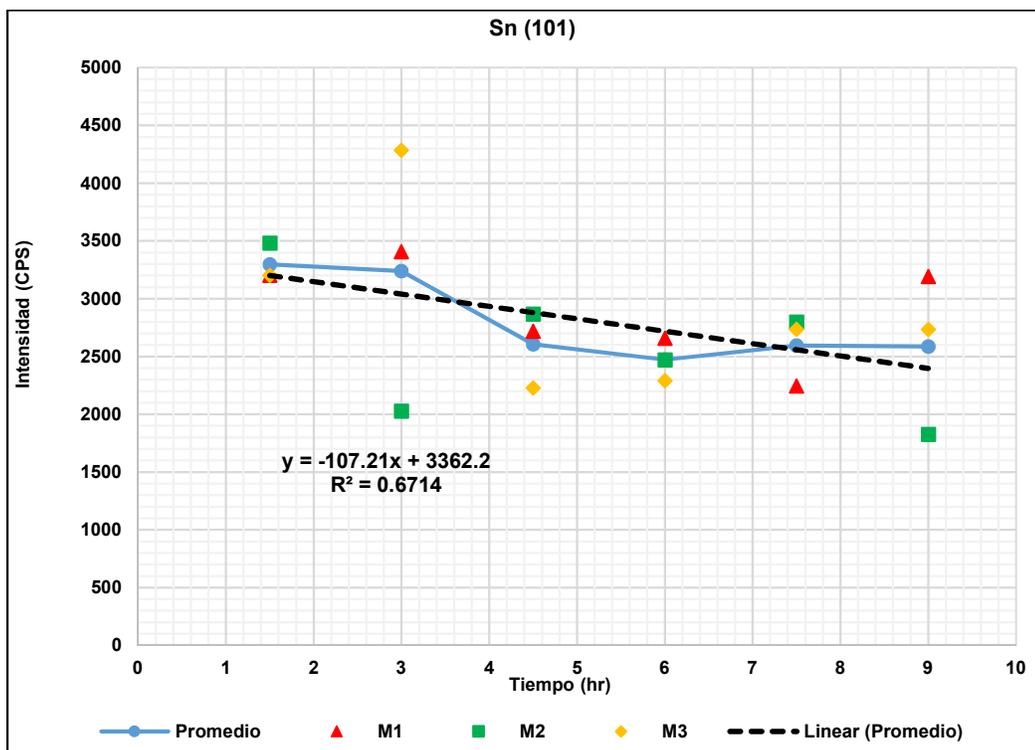


Figura IV.6.23. Comportamiento del Sn (101) en la corrida 2.

En la Figura IV.6.24, y Figura IV.6.25, se observa que el crecimiento del intermetálico de plata (Ag_3Sn), el cual es muy débil y poco pronunciado ya que va de 617 a 670 en el caso de la corrida 1; por otro lado, en la corrida 2 es más evidente ya que en promedio va desde 500 hasta 700. Por otra parte Ag (111) es más estable, es decir, no sufre cambios grandes a 120°C (ver Figura IV.6.26, y Figura IV.6.27.) ya que apenas varía unas décimas (de 150 a 200 CPS) en la corrida 1 así como en la corrida 2 varía apenas 200 CPS desde el inicio hasta las 9 horas. Las correlaciones se muestran en cada gráfica, se nota que cuando hay pocos datos como en la corrida 1, la correlación es alta, pero cuando ya hay más muestras, debido a la variación de los datos con respecto al poco crecimiento, la correlaciones bajan. La conclusión sería que hay un crecimiento pequeño del Ag_3Sn y que en el caso de Ag, el impacto de la temperatura es casi nulo.

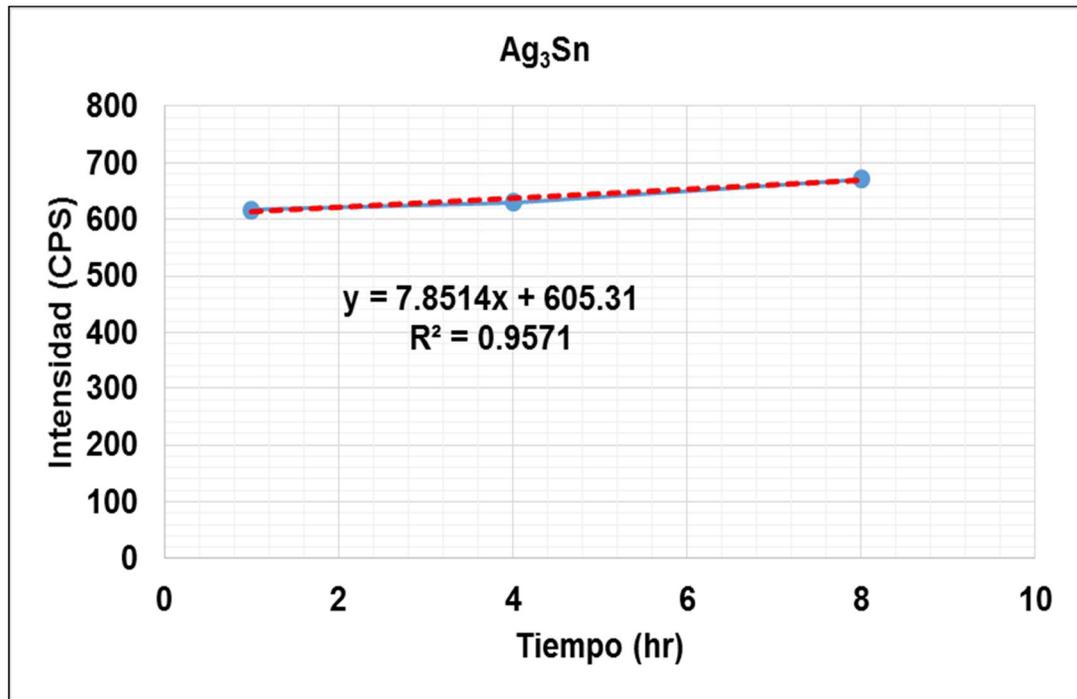


Figura IV.6.24. Comportamiento del Ag₃Sn en la corrida 1.

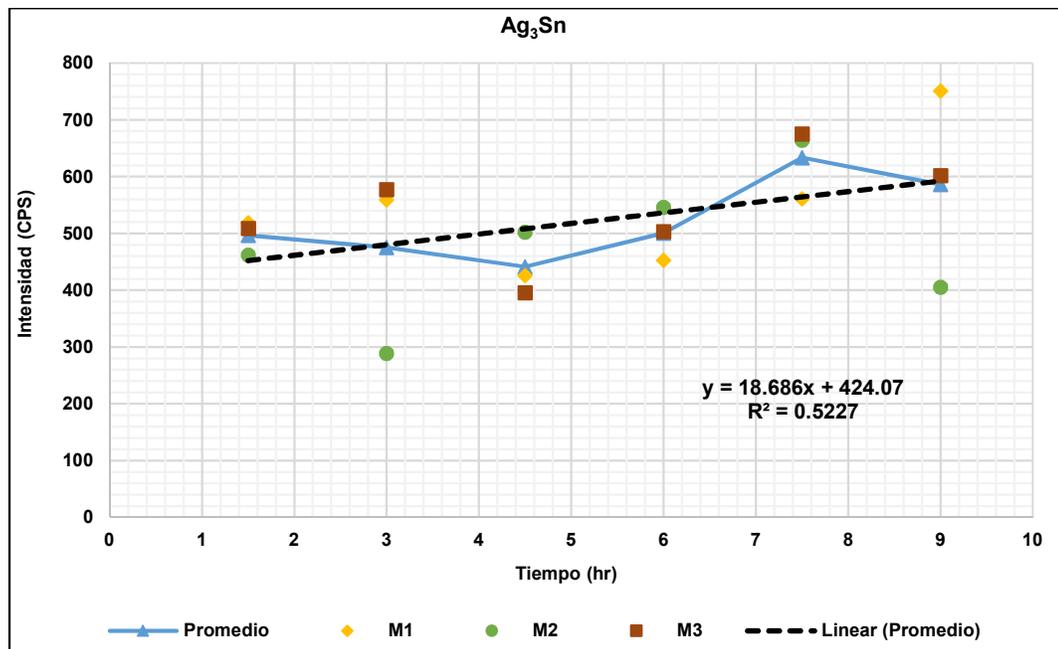


Figura IV.6.25. Comportamiento del Ag₃Sn en la corrida 2.

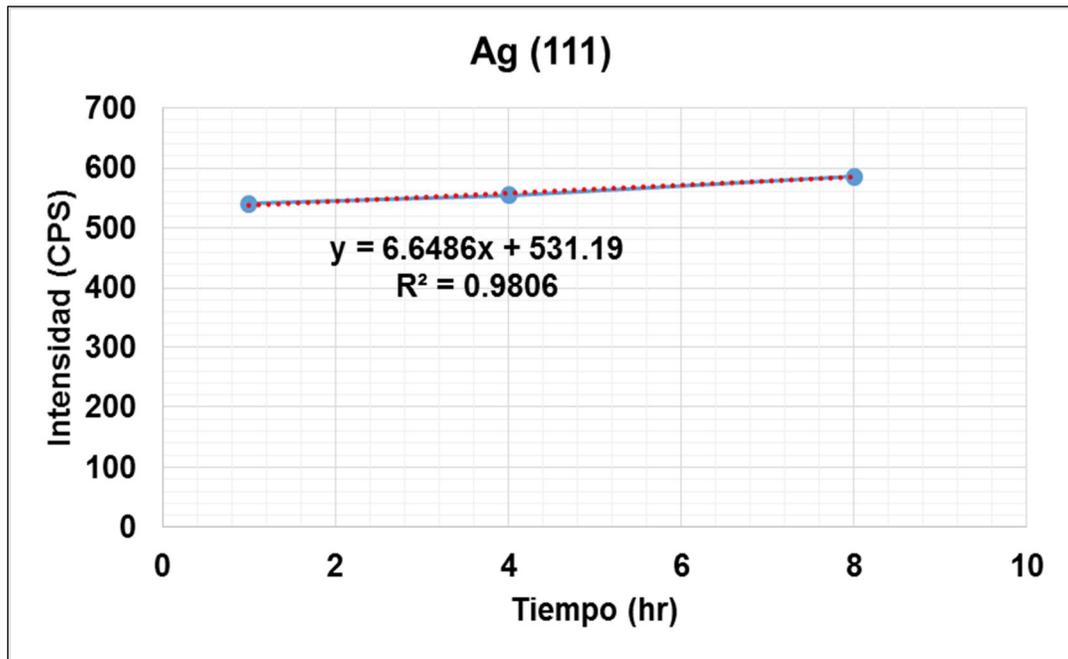


Figura IV.6.26. Comportamiento del plano Ag (111) en la corrida 1.

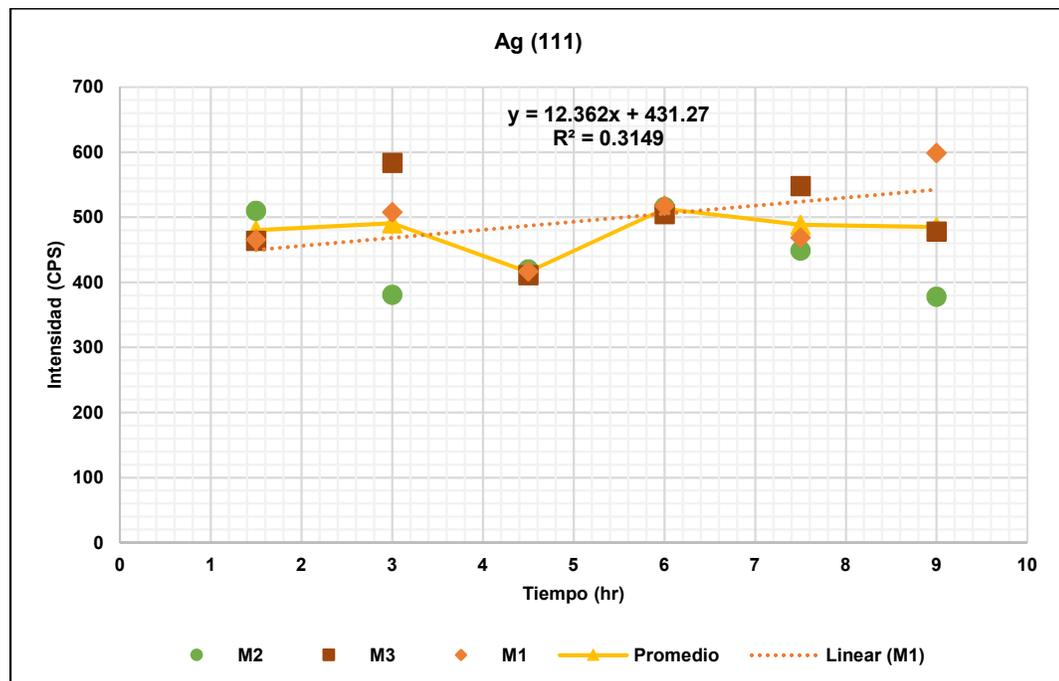


Figura IV.6.27. Comportamiento del plano Ag (111) en la corrida 2.

RESULTADOS A 150°C

A continuación, se muestran los resultados de las corridas 1 y 2 para las muestras tratadas a 150°C de 0 a 6 horas, ver Tabla III.2.2, se presentan las gráficas de cada elemento de interés, ver Tabla IV.6.1. A 150°C (ver Figura IV.6.28, y Figura IV.6.29.) el SnO parece mantenerse oscilando entre 500 y 700 CPS en el caso de la corrida 1 y entre 1000 y 1100 en promedio en la corrida 2, no existe correlación lineal entre ellas aunque aparentemente tiene una tendencia a mantenerse constante en ambas corridas.

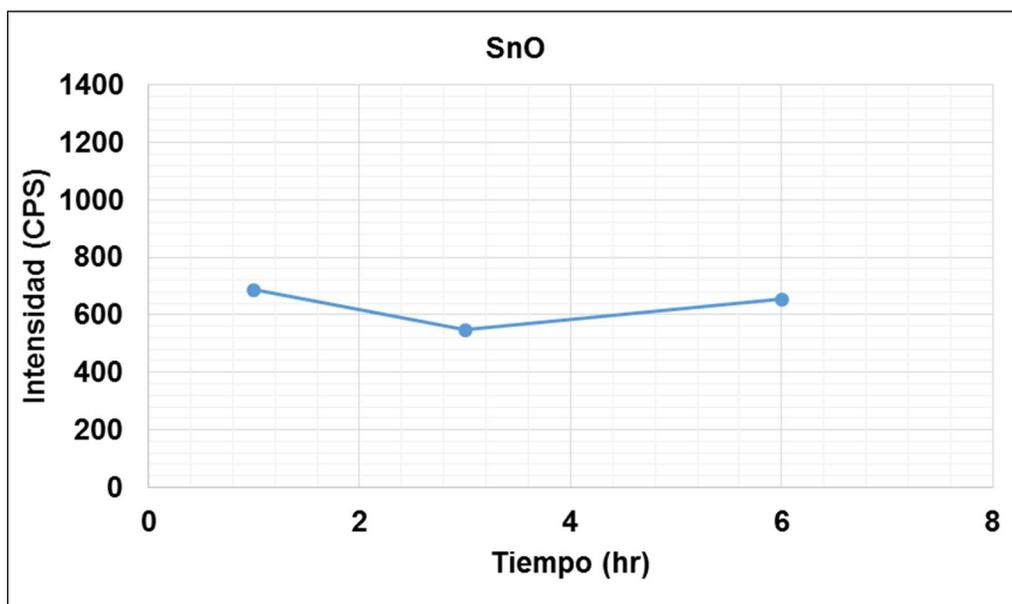


Figura IV.6.28. Comportamiento de la señal de SnO a 150°, corrida 1.

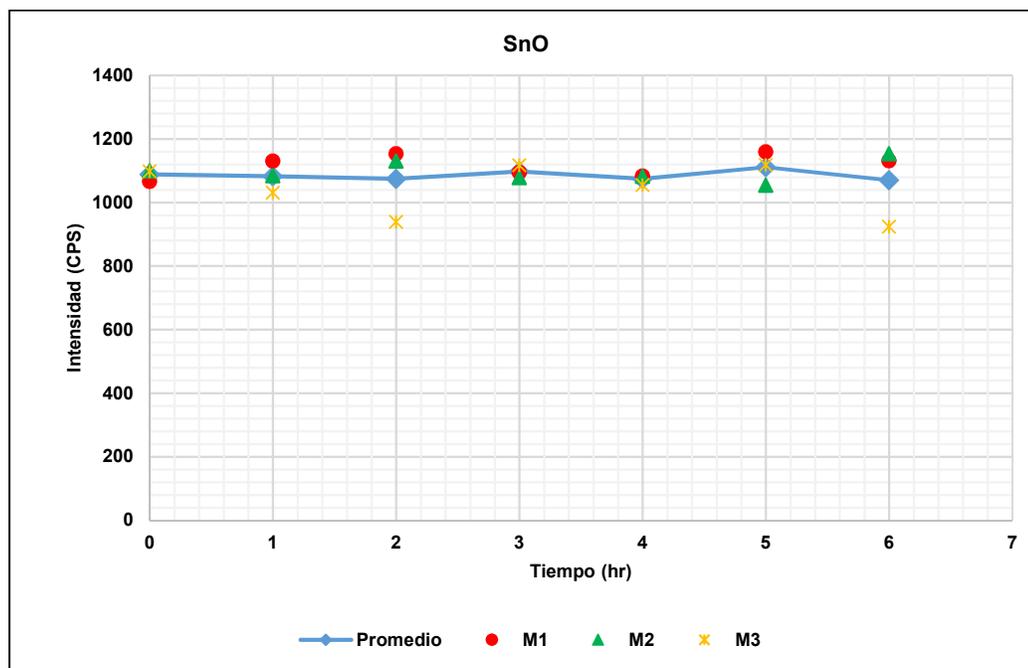


Figura IV.6.29. Comportamiento de la señal SnO a 150° en la corrida 2.

El intermetálico Cu_6Sn_5 a 150°C, como se muestra en la Figura IV.6.30, en la corrida 1 baja de 1600 hasta aproximadamente 1050 en los primeros 180 minutos para luego crecer hasta cerca de 1800 al final de los 360 minutos. En la corrida 2 va desde 1070 hasta aproximadamente 2800 CPS en las primeras 4 horas (ver Figura IV.6.31.) para luego caer hasta los 2470 al término del tiempo. Los resultado de la corrida 2 son más significativos porque se repite el comportamiento visto con las muestras a 120°C que en cierto punto de crecimiento al parecer hay un reajuste de los planos y dejan de crecer para reorientarse en otro, aunque el intermetálico no deja de crecer.

En forma similar, el comportamiento del intermetálico Cu_3Sn es parecido en cada corrida, en la corrida 1 aparece después de 1 h y se incrementa con el tiempo alrededor de 40 CPS y en la corrida 2 aparece a la segunda y crece alrededor de 60 CPS (Ver Figura IV.6.32. y Figura IV.6.33.).

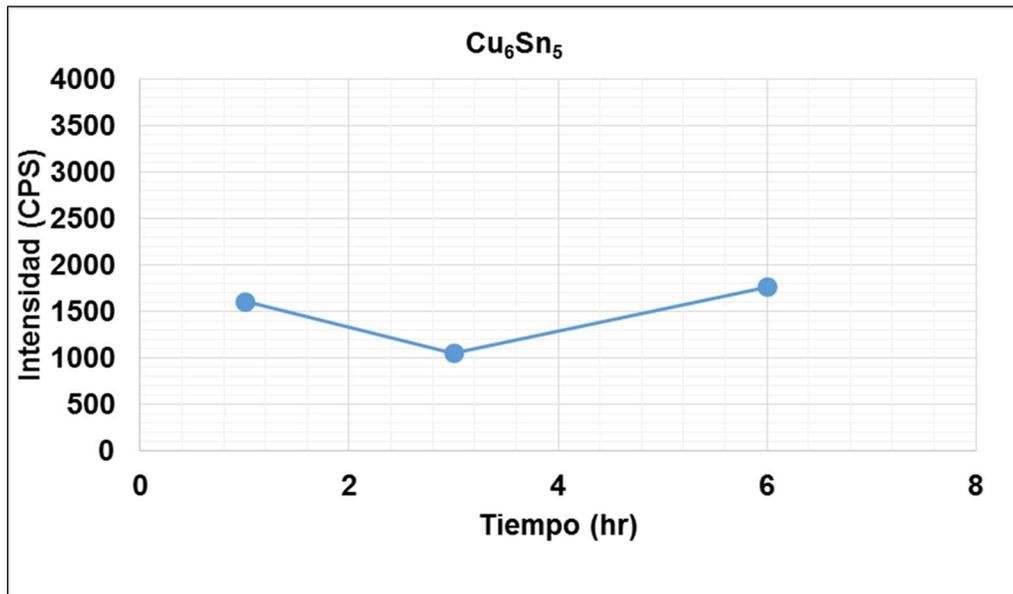


Figura IV.6.30. Señal de IMC Cu_6Sn_5 a 150°C en la corrida uno.

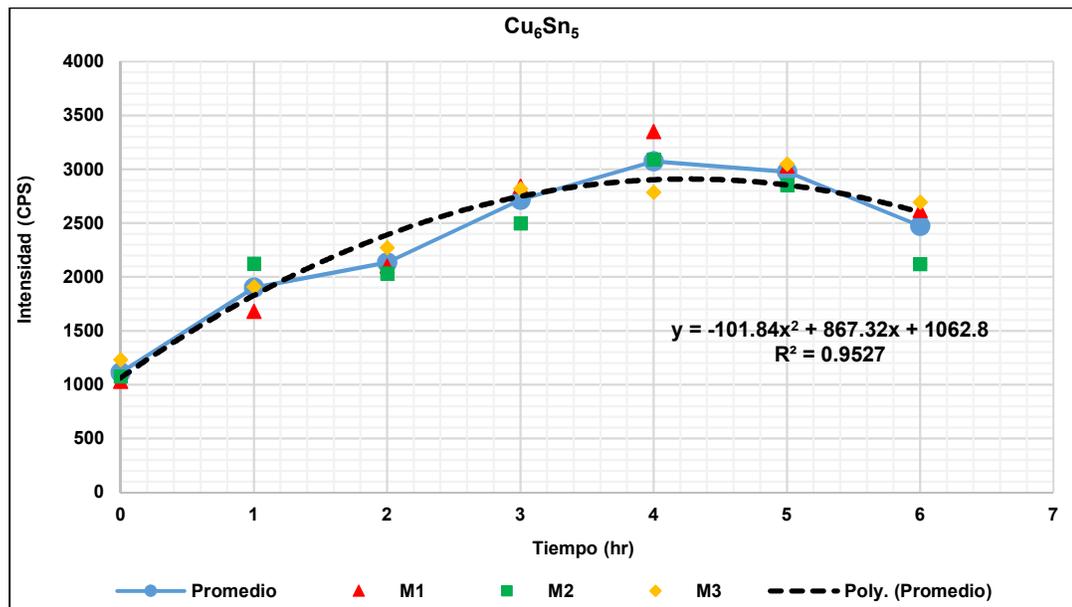


Figura IV.6.31. Señal de IMC Cu_6Sn_5 a 150°C en la corrida dos.

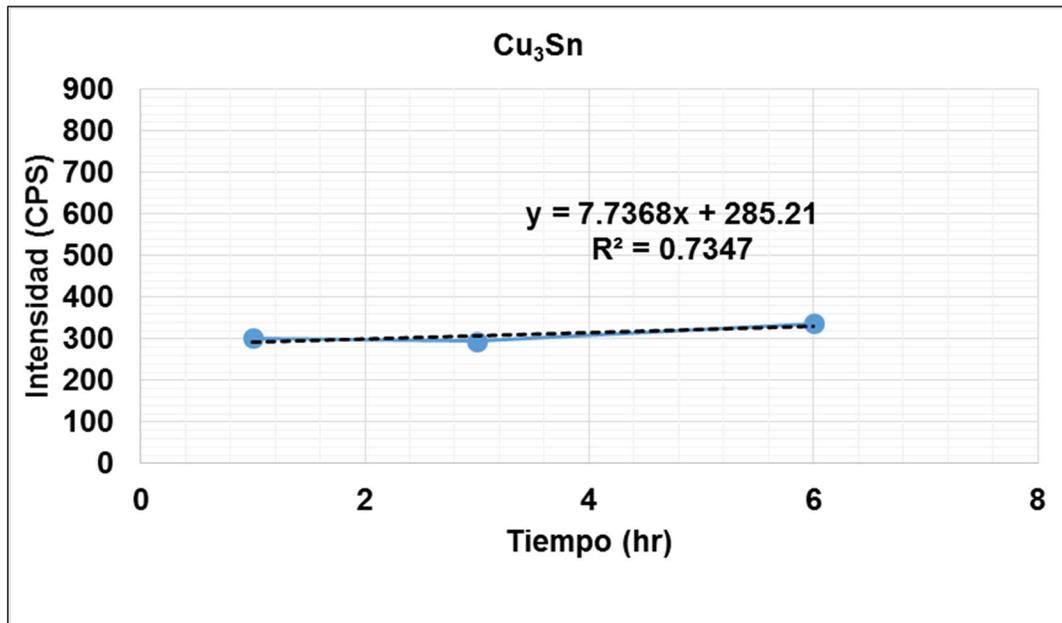


Figura IV.6.32. Señal de IMC Cu₃Sn a 150°C en la corrida uno.

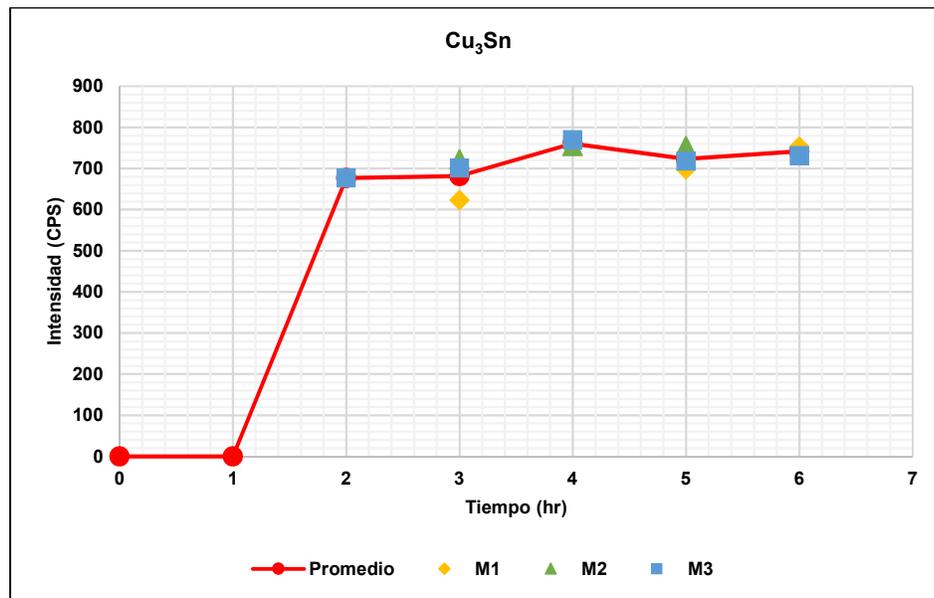


Figura IV.6.33. Señal de IMC Cu₃Sn a 150°C en la corrida dos.

En las Figura IV.6.34, al Figura IV.6.35, se puede observar el comportamiento del Sn en sus diferentes planos a 150°C. En el caso del Sn (200) en la corrida uno se puede observar una caída desde 1400 a 619 CPS

en dos horas, pero hacia las 6 horas vuelve a crecer hasta 1450 CPS; este mismo efecto se puede apreciar en el Sn (101) aunque mucho menos pronunciado por lo que pareciera estable. Además, en la corrida 2 también se puede apreciar este efecto en el Sn (200) ya que en la primera hora de tratamiento las señales de XRD bajaron en intensidad para después volver a subir hacia las 3 horas, incluso se puede observar que después de ese tiempo la señal comienza a disminuir nuevamente, aunque de manera más sutil. Con respecto al Sn (101) se comporta diferente en la corrida dos ya que este si tiene una caída constante en su señal de XRD con respecto al tiempo, lo cual significa que existe un consumo de Sn (101) que puede ser debido a su transformación en algún IMC.

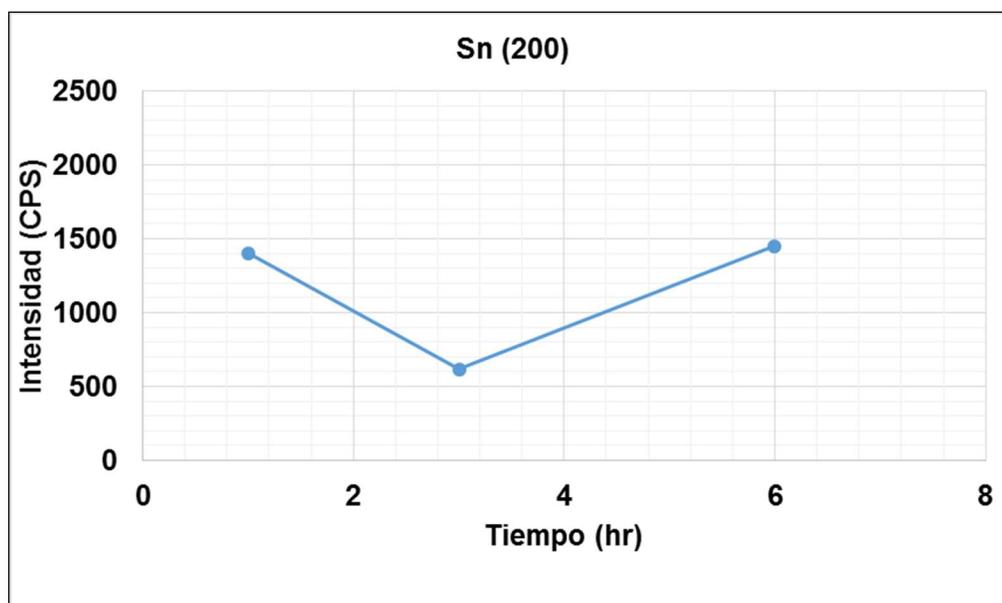


Figura IV.6.34. Comportamiento del Sn (200) en muestras de la corrida 1.

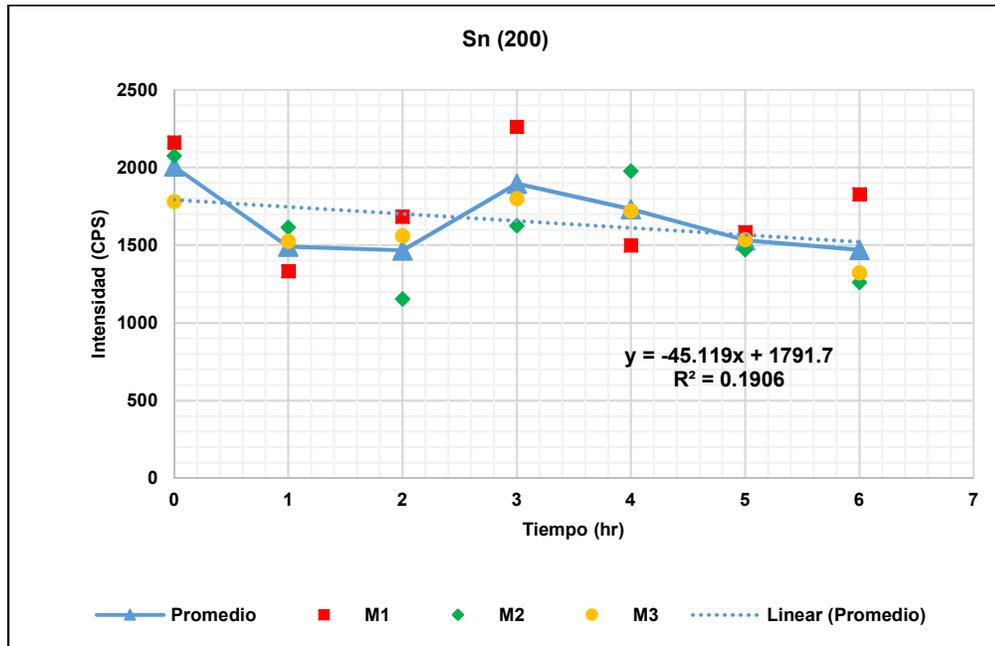


Figura IV.6.35. Comportamiento del Sn (200) en muestras de la corrida 2.

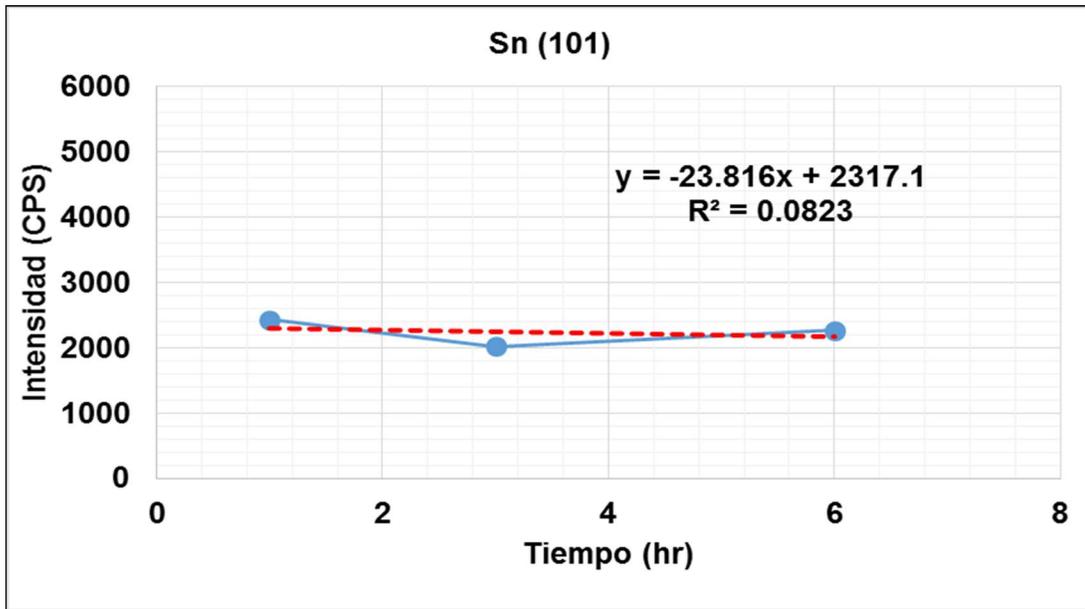


Figura IV.6.36. Comportamiento del Sn (101) en muestras de la corrida 3.

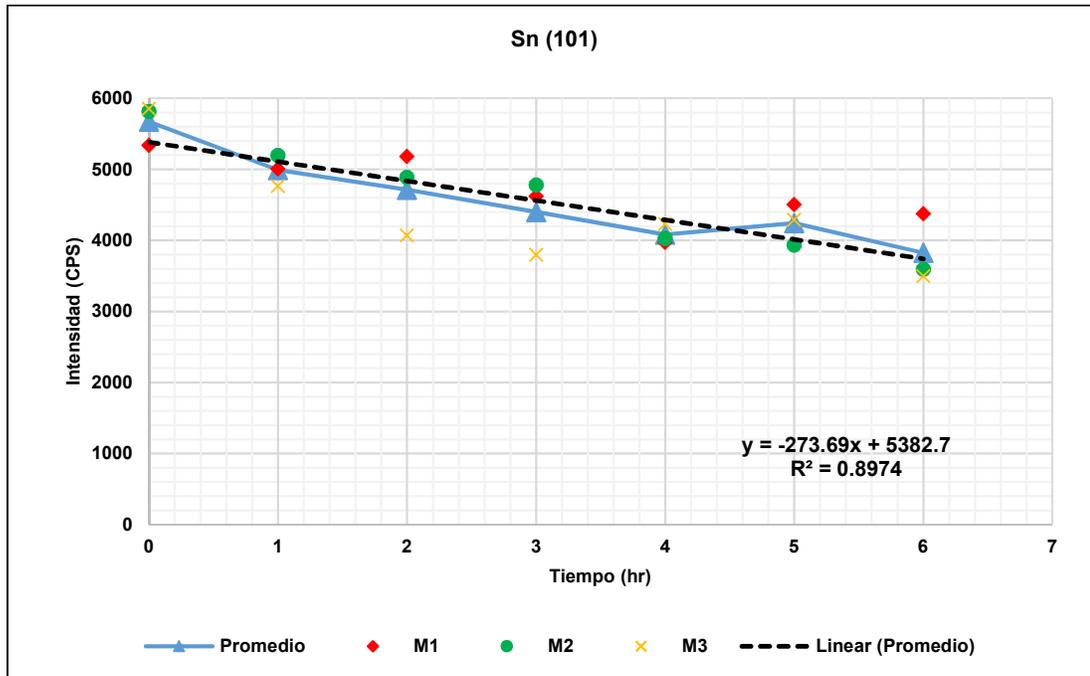


Figura IV.6.37. Comportamiento del Sn (101) en muestras de la corrida 2.

De la Figura IV.6.38 a la Figura IV.6.39 se muestran las señales de Ag (111) y el intermetálico Ag_3Sn . Es posible observar como al exponerse a la temperatura las señales no cambian, esto puede ser debido a la poca cantidad de plata que reacciona para formar el compuesto intermetálico y se confirma al observar que las señales de Ag tampoco disminuyen de manera notable. Por lo que la plata dentro de los PCBs que se usaron como muestras si es detectable por el equipo XRD; sin embargo, la variación de su concentración no varía con la temperatura.

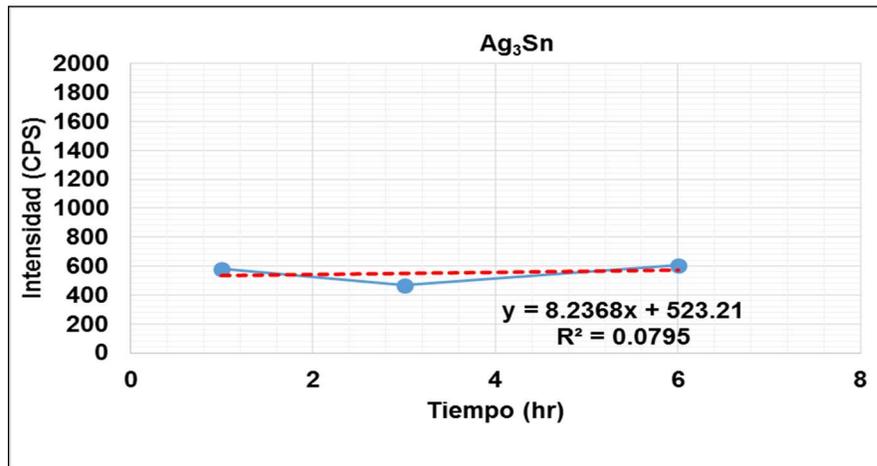


Figura IV.6.38. Comportamiento IMC Ag₃Sn en la corrida 1.

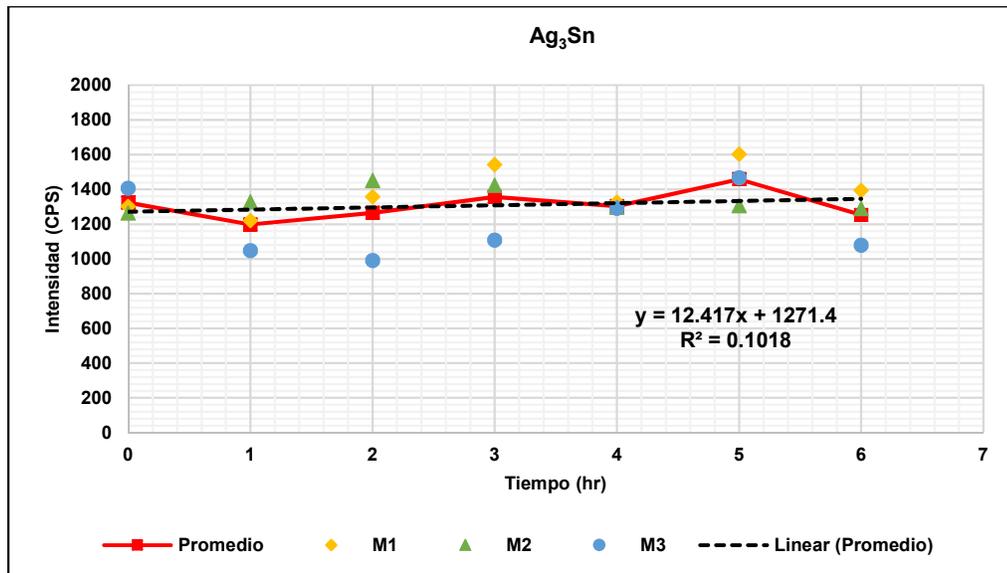


Figura IV.6.39. Comportamiento del IMC Ag₃Sn en la corrida 2.

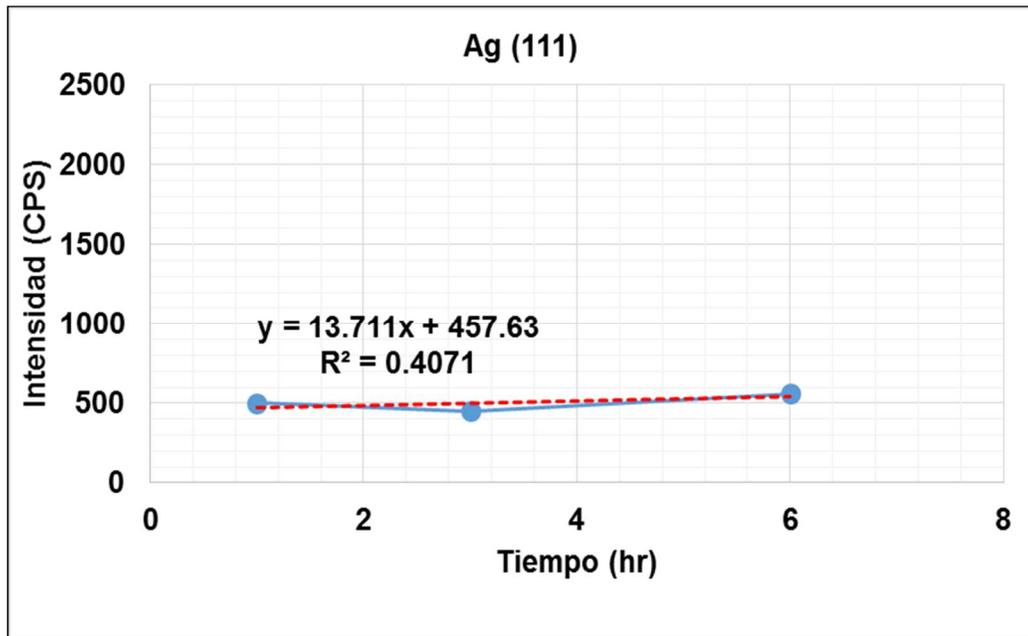


Figura IV.6.40. Comportamiento del plano Ag (111) en la corrida 1.

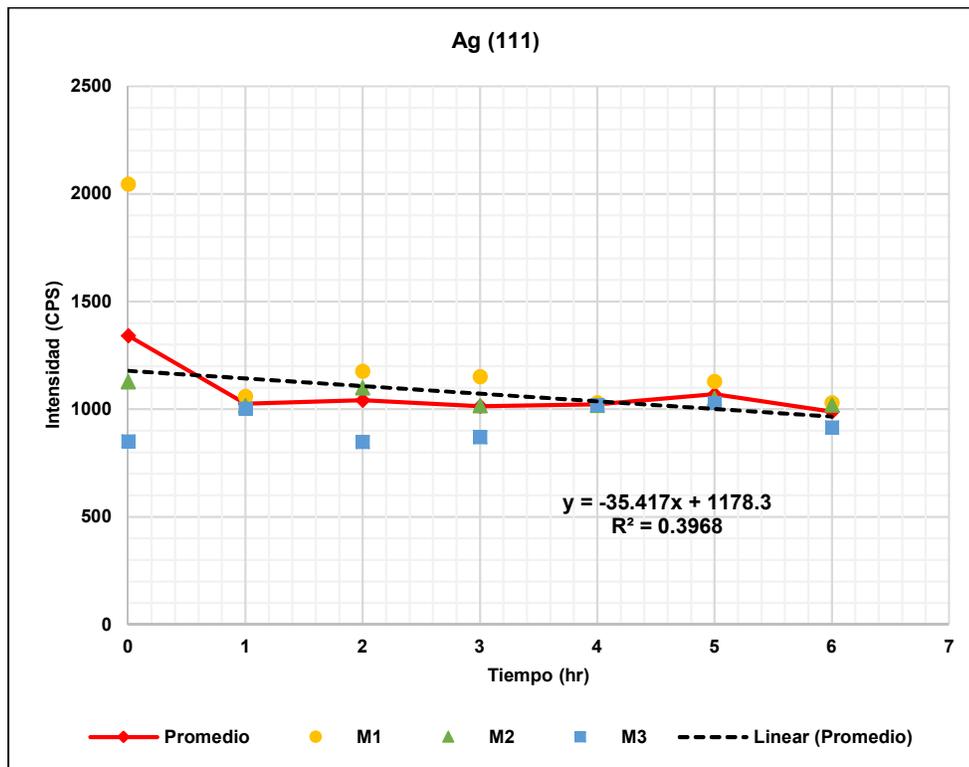


Figura IV.6.41. Comportamiento del plano Ag (111) en la corrida 2.

IV.6.3. Condiciones a temperatura variable

En esta sección, se muestran los resultados obtenidos por el procedimiento descrito en la sección III.2.2 específicamente, para el análisis a temperatura variable, ver Tabla III.2.3. Se realizó una sola repetición por el número de reflujos. Abajo se describen los resultados por compuesto o elemento mencionado en la Tabla IV.6.1.

A) SnO: En la Figura IV.6.42 se ven los resultados de los picos para el óxido de estaño. La intensidad de las señales del óxido de estaño se incrementa en los primeros dos reflujos para luego disminuir a partir del tercer reflujo. Sin embargo, las variaciones son pequeñas (alrededor de 120 CPS) por lo que, en estudios futuros se tendría que evaluar la variabilidad ya que estas tendencias podrían originarse solo por la variación estadística.

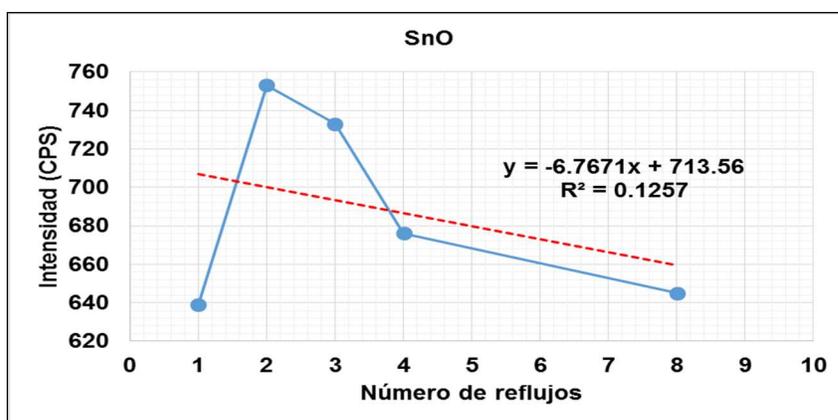


Figura IV.6.42. Señales de SnO contra el número de reflujos.

B) IMCs de Cu y Sn: En la Figura IV.6.43, y Figura IV.6.44, se muestra la relación entre la intensidad de la señal de los intermetálicos Cu_xSn_y con respecto al número de reflujo. Para el Cu_6Sn_5 , se observa un crecimiento en los primeros 4 reflujos, y posteriormente, se mantiene estable entre 4 y el 8

reflujo. En cambio, el Sn_3Cu pareciera que se estabiliza casi inmediatamente después del segundo reflujo, manteniendo una señal casi constante.

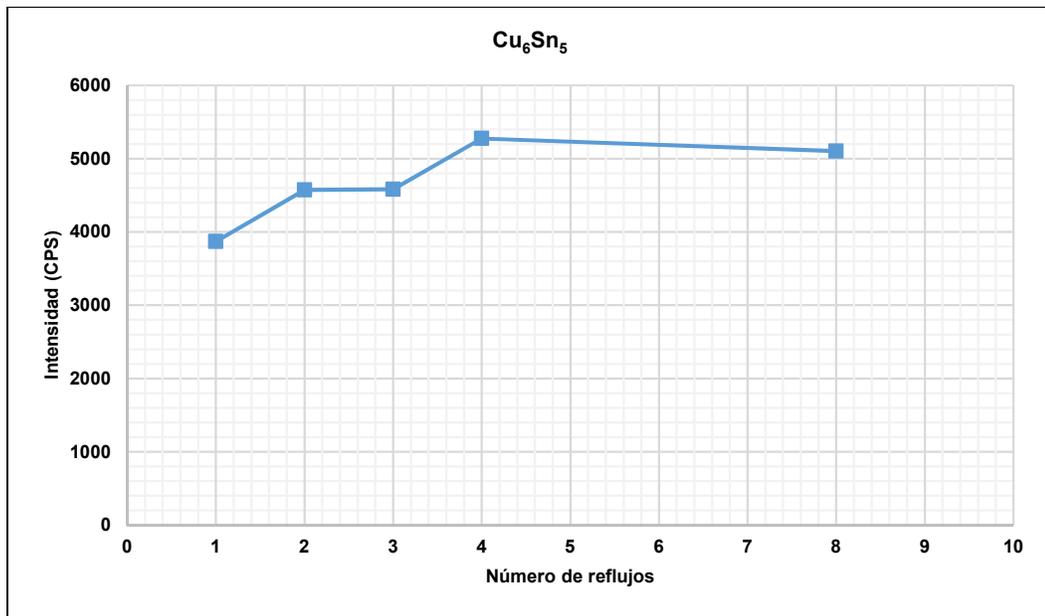


Figura IV.6.43. Señales de IMC Cu_6Sn_5 contra el número de reflujo.

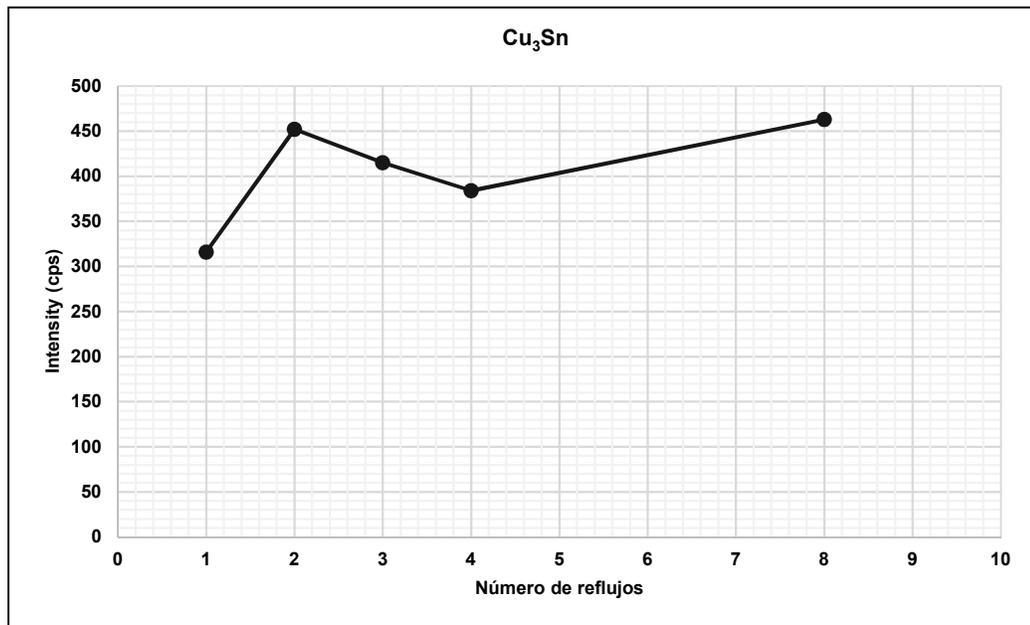


Figura IV.6.44. Señales de IMC Cu_3Sn contra el número de reflujo.

C) Sn (200) y Sn (101): La Figura IV.6.45 muestra el comportamiento del Sn (200) con los reflujos. El comportamiento no muestra alguna tendencia de crecer o disminuir, y al parecer se estabiliza al final. En cambio, el Sn (101), ver Figura IV.6.46, es el esperado ya que baja la intensidad de señal con respecto al número de reflujos, esto es puede ser debido, como ya se mencionó arriba, a la formación del intermetálico. De manera general, se puede decir el Sn (200) es más sensible a variar (disminuir) a temperaturas bajas, y el Sn(101), es más sensible a temperaturas altas, entre 120°C a 150°C. Se ve una clara tendencia con temperaturas de reflujos, ver Figura IV.6.46.

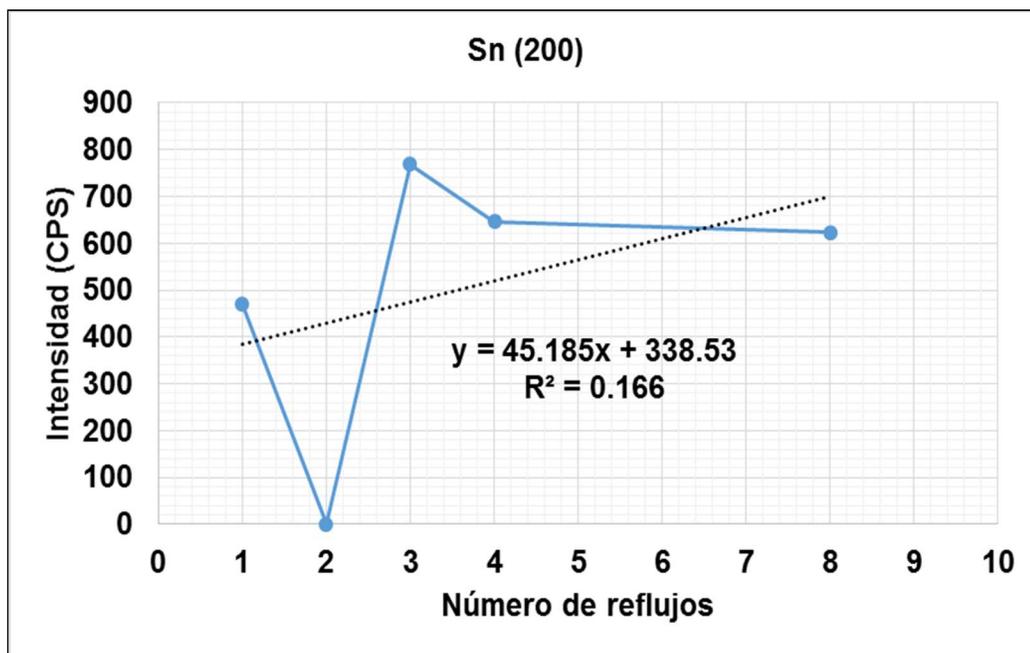


Figura IV.6.45. Señales de Sn (200) contra el número de reflujos.

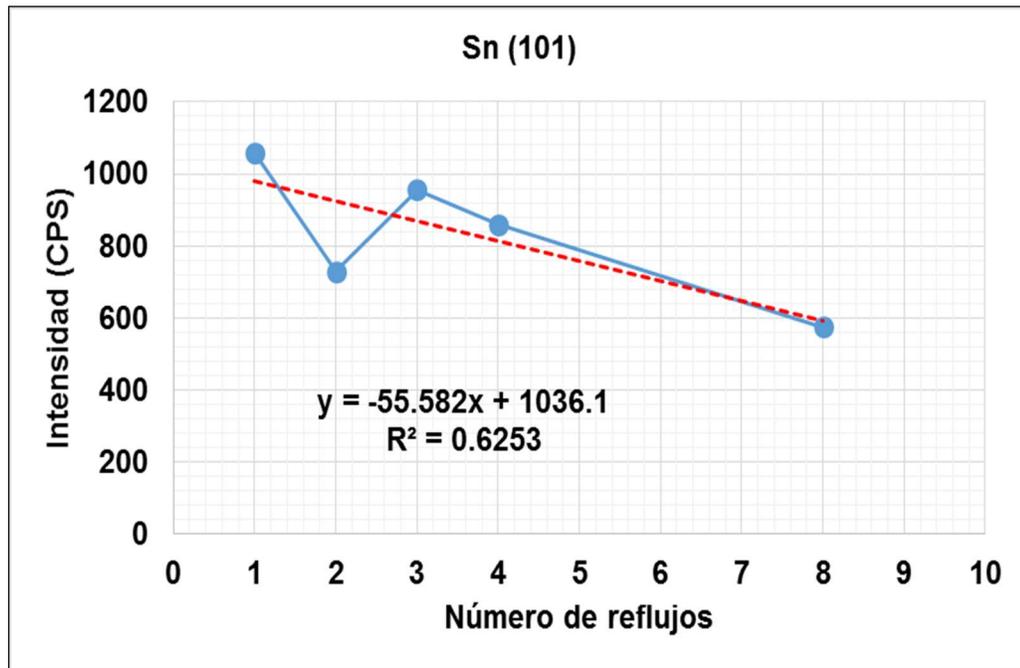


Figura IV.6.46. Señales de Sn (101) contra el número de reflujos.

D) Ag_3Sn y Ag (111): El comportamiento del intermetálico de plata y la no siguen una tendencia específica ya que los puntos no parecen tener alguna relación con el número de reflujos. Las variaciones son parecidas a las del óxido de estaño, podríamos declarar una tendencia pero el cambio podría deberse solamente por las variaciones estadísticas de las muestras (80 y 100 CPS respectiva y aproximadamente).

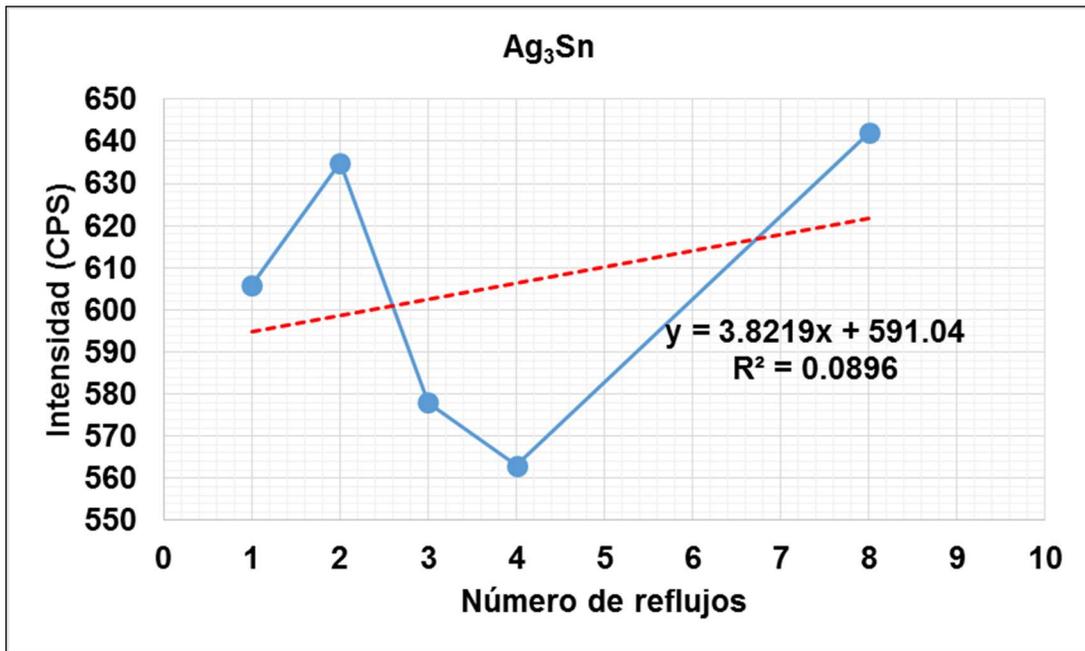


Figura IV.6.47. Señales de Ag₃Sn con respecto al número de reflujos.

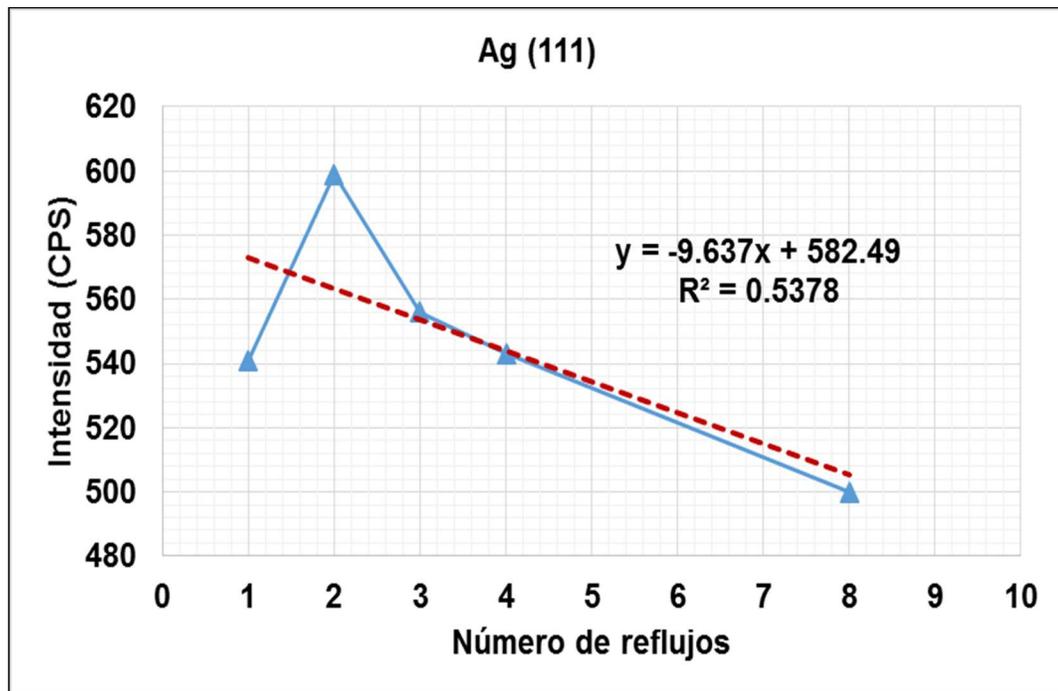


Figura IV.6.48. Señales de Ag (111) con respecto al número de reflujos.

IV.6.4. Espesor de IMC a través de XRF Y CSM

A continuación, se muestran los resultados de procedimientos descritos en la sección III.2.2.3 y III.2.2.4, los cuales describen el método XRF y CSM para determinación de intermetálico. Los primeros resultados a mostrar son las muestras del experimento a temperatura constante, en las que se graficó el espesor del IMC con respecto al tiempo de tratamiento expresado en segundos. La tendencia de los puntos se comparó con la línea obtenida de la ley de Fick, con $h = D_0 t^2$ usando los valores de la constante D de la norma IPC 4554 (IPC institute, 2007) ver Figura IV.6.49 a Figura IV.6.51 para los tratamientos a 80, 120 y 150°C; sin embargo, como observación, los datos obtenidos con el crecimiento del IMC a temperatura constante, no están bien correlacionados, posiblemente es debido a dos factores; la desviación estándar que presenta cada punto expresado en las figuras y que llega a ser grande en algunos casos; y la naturaleza de la ecuación fenomenológica de Fick ya que la difusión que forma el IMC no presenta todas las posibles condiciones físicas que tienen impacto, en el caso de la ley de Fick solo es concentración. No obstante, se tiene una tendencia de la gráfica a ser parabólica por lo que puede utilizarse otra correlación empírica para simular el crecimiento del IMC.

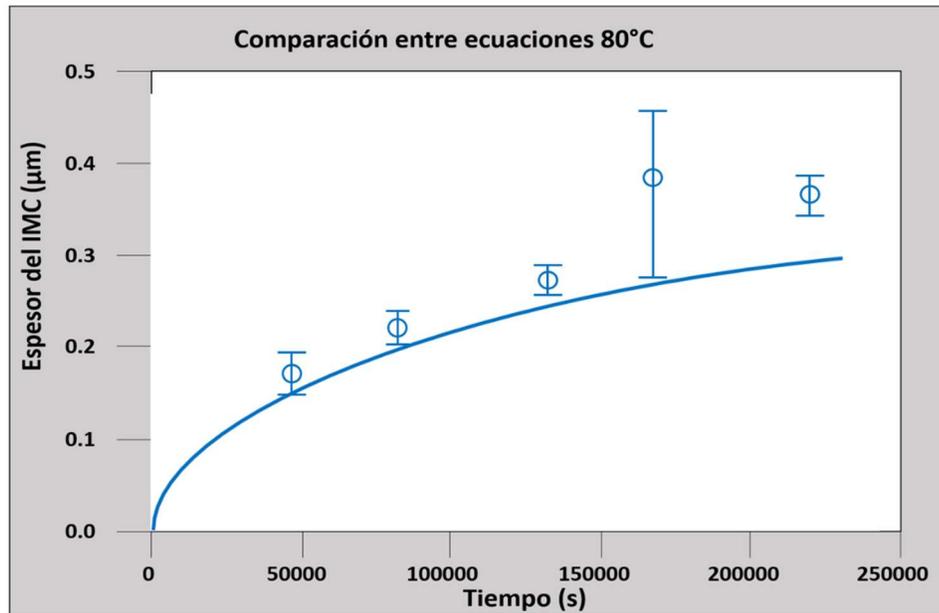


Figura IV.6.49. Espesor de IMC contra tiempo en muestras a 80°C.

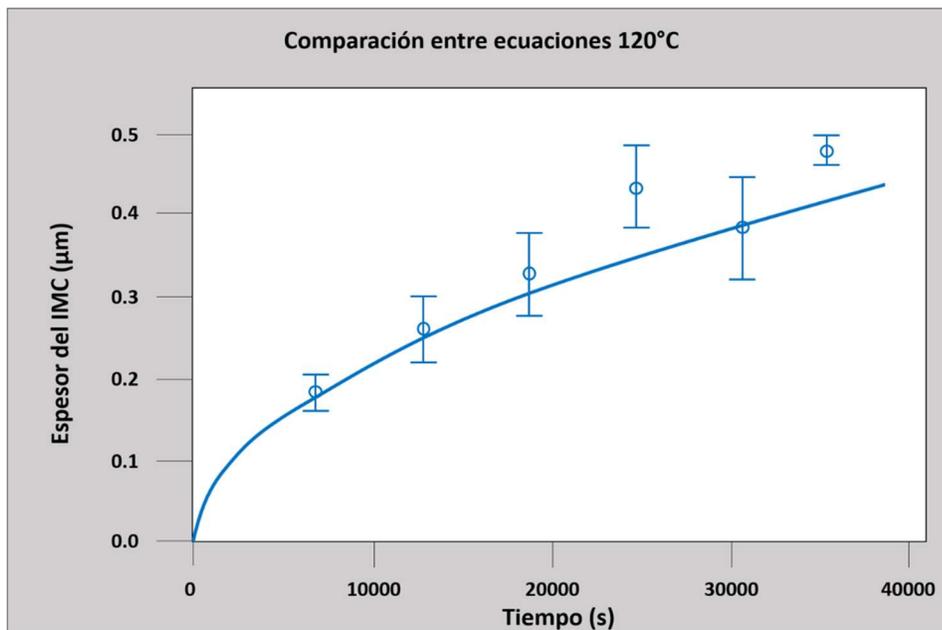


Figura IV.6.50. Espesor de IMC contra tiempo en muestras a 120°C.

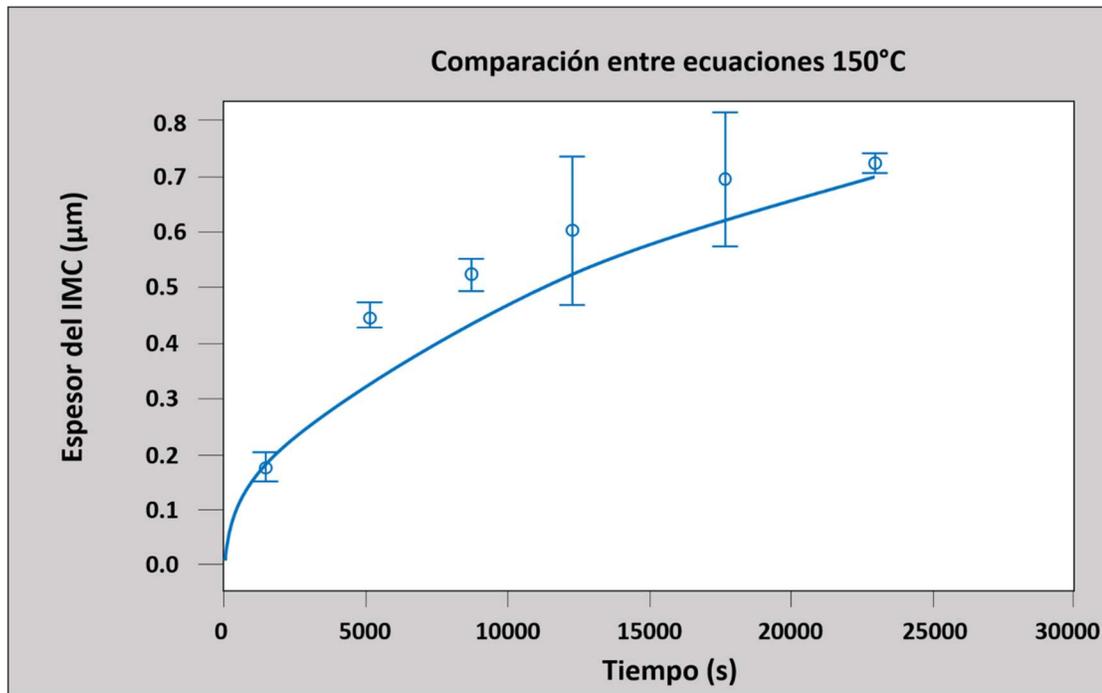


Figura IV.6.51. Espesor de IMC contra tiempo en muestras a 150°C.

En la Figura IV.6.52 a Figura IV.6.54, los datos ahora se graficaron con respecto a \sqrt{t} para poder hacer un análisis del comportamiento del crecimiento más gráfico. Se busca la correlación a partir de las ecuaciones más usadas para eso. Así, en la Figura IV.6.54, se aprecia que los datos a las temperaturas tratadas así como la línea correspondiente a la Ecuación $h = h_0 + D_0 e^{\frac{Q}{RT}} \sqrt{t}$ con valores de $D_0 = 1.73 \text{ m/s}^{0.5}$ y $Q = 35000 \text{ J/mol}$ de acuerdo a IPC 4554. Sin embargo, se aprecia que las líneas están desfasadas con respecto a los datos.

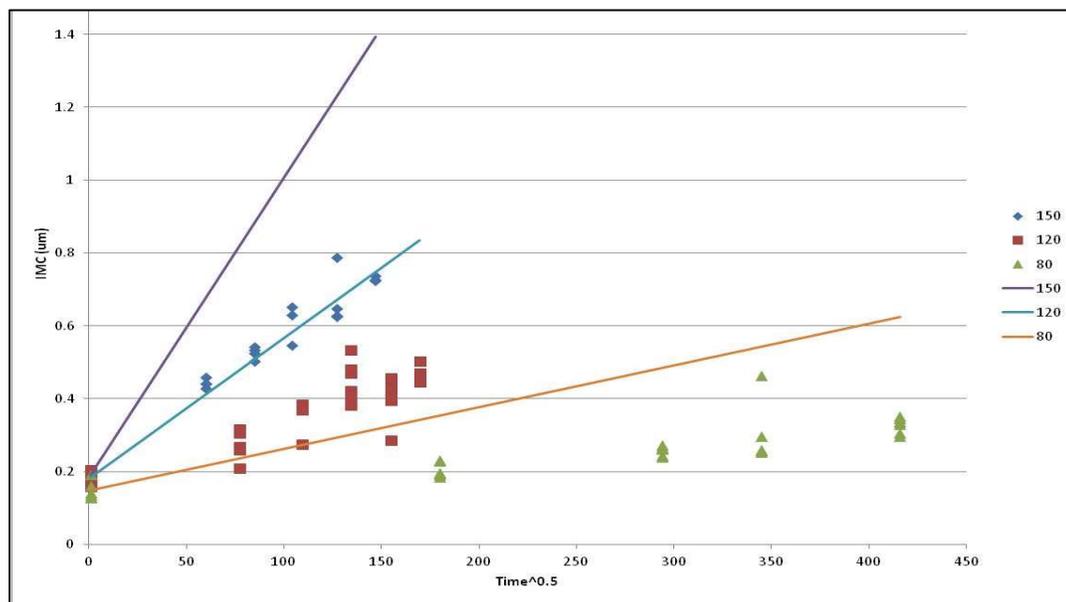


Figura IV.6.52. Predicción del IMC con la ecuación de la IPC 4554

Debido a que los coeficientes Q y D_0 se tomaron de la norma IPC 4554, estos no están ajustados a las condiciones reales del experimento por lo que se procedió a obtenerlos por medio de mínimos cuadrados.

A partir de la ecuación $h = h_0 + D_0 e^{\frac{Q}{RT}} \sqrt{t}$ es posible graficar el espesor h en función de \sqrt{t} para obtener los valores de la ecuación de la recta ($y = mx + b$) por medio de regresión lineal. Ahora, debido a que $m = D_0 e^{\frac{Q}{RT}}$; y tenemos tres pendientes (debido a 3 temperaturas) y dado que las pendientes m son dependientes de las temperaturas aplicadas, es posible linealizar la ecuación de la pendiente y obtener las variables D_0 y Q simultáneamente para el proceso. Así, de la Ecuación IV.6.1:

$$\ln(m) = \ln(D_0) + \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad \text{(Ecuación IV.6.1)}$$

Al graficar $\ln(m)$ contra $1/T$ y con los parámetros resultantes de la regresión se obtienen resultados de $Q = 37909 \text{ J/mol}$ y $D_0 = 1.83 \times 10^{-4} \text{ m/s}^2$. El resultado se ve en las rectas de la Figura IV.6.53.

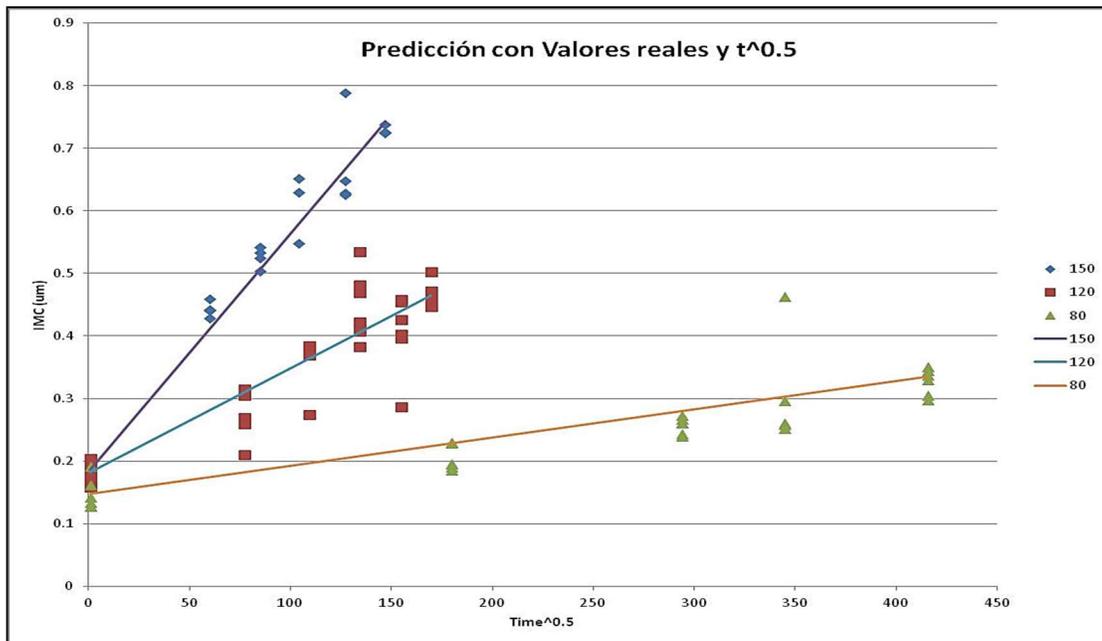


Figura IV.6.53. Ajuste del IMC modificando D_0 y Q .

Así, al hacer las regresiones mostradas en la Figura IV.6.53, se observa que los puntos no siguen la tendencia lineal propuesta, debido a que Q y D solo afectan en la pendiente o inclinación total de la gráfica y por lo tanto tendría que ser otro factor que ayude a una mejor correlación. En este caso, se puede modificar el valor del exponente, algo ya hecho anteriormente (Paul T. Vianco, 2004), por lo que es posible que se pueda hacer una correlación de los datos usando la expresión $\Delta IMC = D_0 e^{\frac{Q}{RT}} t^n$.

Haciendo la regresión apropiada para tres parámetros, se obtiene los siguientes parámetros calculados son $Q = 47,4 \times 10^3 \text{ J/mol}$, $D_0 = 7.9 \times 10^{-4} \text{ m/s}^n$ y $n = 0.6372$, con $R^2 = 85.25\%$. El valor de n muestra una desviación de 0.5

esperado por las deducciones de la ley de Fick. Graficando la ecuación resultante, se tiene la Figura IV.6.54. Observando cómo se correlaciona, podemos ver que si ajusta a los valores a 80°C, pero a 150°C existe mayor desviación de la gráfica con respecto a los valores, haciendo mayor la desviación a tiempos mayores.

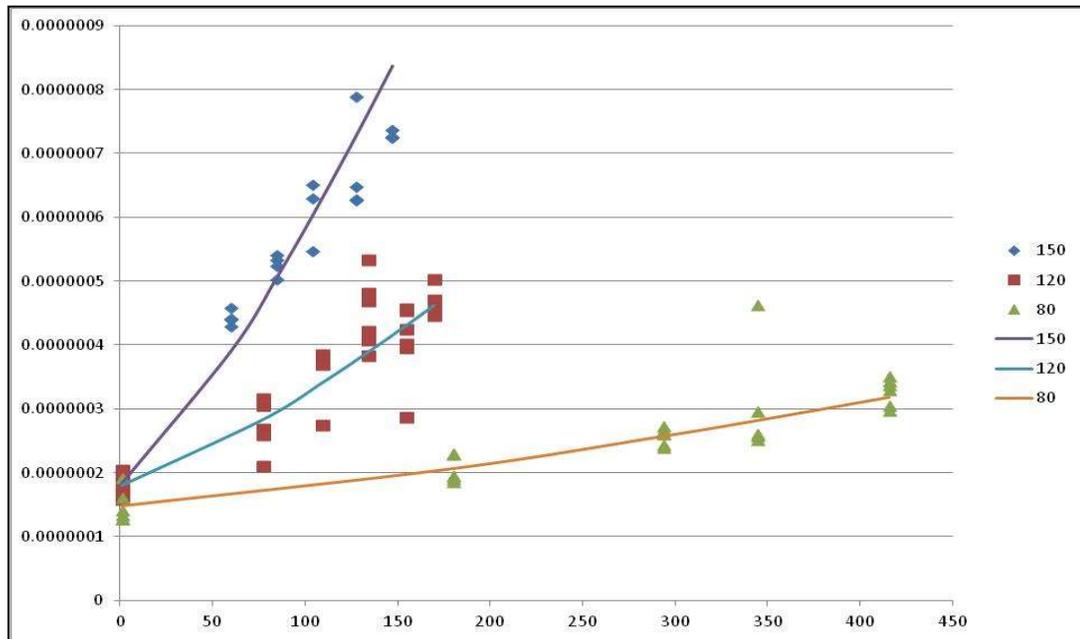


Figura IV.6.54. Cálculo de los parámetros con $n \neq 0.5$

En el artículo de Jung y Conrad (2001) reportan datos individuales de n para cada temperatura, obtienen un valor de 0.8 para temperaturas bajas y 0.4 para temperaturas altas. Por otro lado, también se han encontrado valores de $n = 0.25$ a $n = 0.32$ para temperaturas mayores a 225°C (J.Liang et al, 2006).

Como conclusión inicial, los valores de n son mayores que 0.5 para temperaturas bajas y menores a 0.5 para temperaturas altas. La transición en el artículo de J Liang et al (2006), es entre 80 a 120°C. Haciendo los mismos cálculos que hizo Conrad (2001) se obtiene la Tabla IV.6.2, presentado la misma tendencia que los artículos mencionados, y se ve porque se obtuvo un

valor de $n = 0.7$ al inicio, es decir, debajo de 120°C la n es mayor a 0.5 pero arriba de esa temperatura la n es menor a 0.5 .

Tabla IV.6.2. Resultados del n vs temperatura

T	80°C	120°C	150°C
n	0.72	0.71	0.4
R ²	75.36%	57.12%	94.35%

En el caso del conjunto a temperatura variable se obtienen los datos del intermetálico con respecto al número de reflujos, las mediciones del espesor de compuesto intermetálico en las muestras tratadas en el horno de reflujo se muestran en la Tabla IV.6.3.

Tabla IV.6.3. Resultados del IMC del conjunto 2 a temperatura variable.

	1 Reflujo	2 Reflujos	3 Reflujo	4 Reflujos	8 Reflujos
IMC promedio Primer corrida	0.6903	0.8209	0.8885	0.9078	0.9347
IMC promedio Segunda corrida	0.7049	0.8187	0.8869	0.9419	0.9442

IV.6.5. Correlación del IMC con los datos obtenidos en XRD

Al correlacionar las mediciones del espesor del intermetálico con la intensidad de sus señales por XRD se obtuvieron datos interesantes que brindan información acerca del crecimiento de la capa de IMC. Primeramente, los datos obtenidos a temperatura constante de 80 a 150°C ver Figura IV.6.55. a Figura IV.6.57.

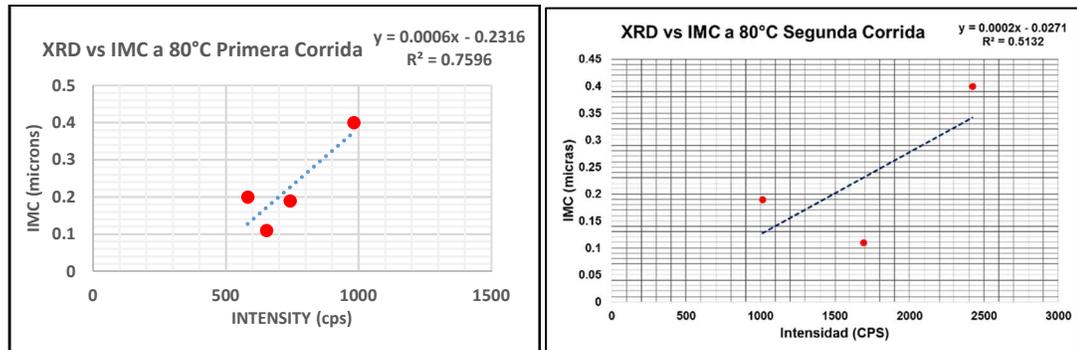


Figura IV.6.55. Relación intensidad vs espesor del IMC muestras a 80°C.

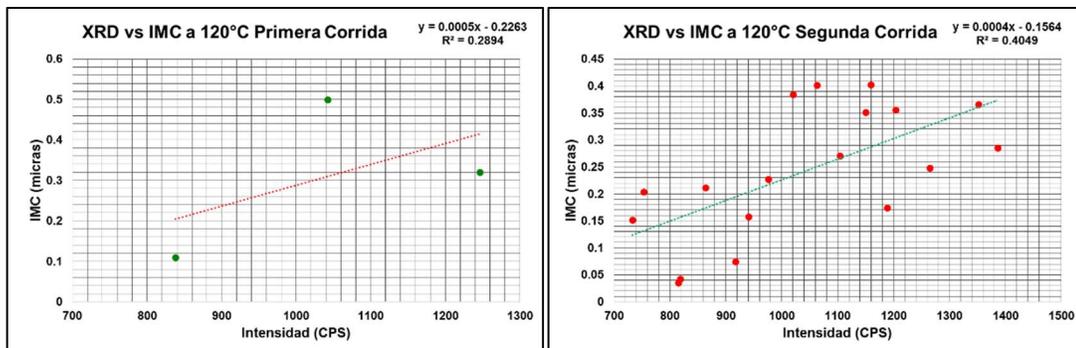


Figura IV.6.56. Relación intensidad vs espesor del IMC muestras a 120°C.

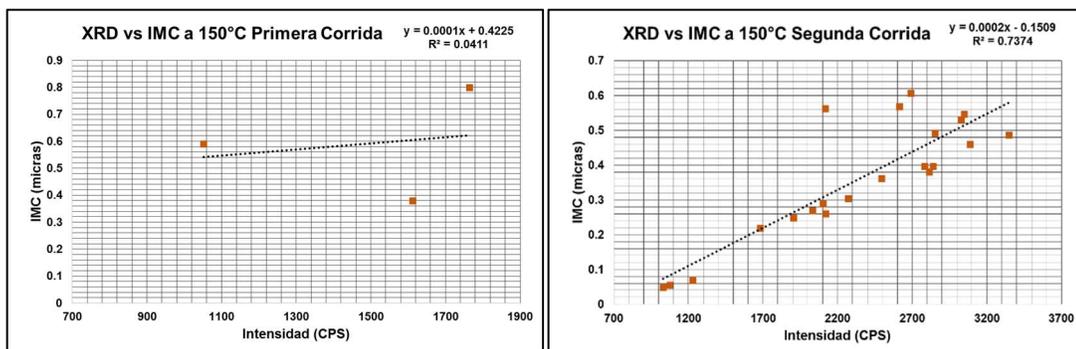


Figura IV.6.57. Relación intensidad vs espesor del IMC muestras a 150°C.

Se puede observar que la dispersión de los datos es muy alta para los datos de la primera corrida, por lo que las correlaciones son bajas. Cuando se

utilizan más datos, como en la segunda corrida, la correlación aumenta, especialmente cuando la temperatura se incrementa. Es decir, la correlación es mejor a 150°C con un $R^2 = 73\%$ que a 120°C o a 80°C con $R^2 < 52\%$. Es posible que se deba principalmente a que el método de difracción de rayos x se basa en la detección de planos específicos de las estructuras cristalinas por lo que la baja correlación muestra que el IMC no crece en un plano cristalino específico a temperaturas entre los 80 y los 150°C sino que crece orientado en múltiples direcciones espaciales. Se va orientando a medida que va creciendo la capa.

Por otra parte, en la Figura IV.6.58, se muestra la relación del espesor del IMC contra la intensidad de las señales obtenidas en los difractogramas XRD en condiciones de reflujo. En el gráfico es posible notar una relación lineal bien ajustada con r^2 de 96%, la temperatura máxima alcanzada en estas pruebas es de aproximadamente 230°C por lo que, a estas temperaturas el IMC si crece en una sola dirección espacial determinada. Este fenómeno puede ser explicado con base en las observaciones realizadas en las anteriores figuras (Figura IV.6.58. a la Figura IV.6.59) ya que a bajas temperaturas el IMC sufre un bajo incremento en su espesor comparado con su incremento a temperatura variable, las observaciones muestran que el IMC crece orientado en diferentes direcciones hasta que su espesor es tal, que los gránulos formados comienzan a fusionarse y crecer en la misma dirección, la cual es detectada por el equipo XRD. Así, al tratar el sistema Sn-Cu a temperaturas elevadas (por encima de los 221°C) el IMC crece a velocidades altas lo que da lugar a que alcance el espesor crítico más rápido y por lo tanto se oriente lo suficientemente rápido en una dirección específica como para poder ser detectada.

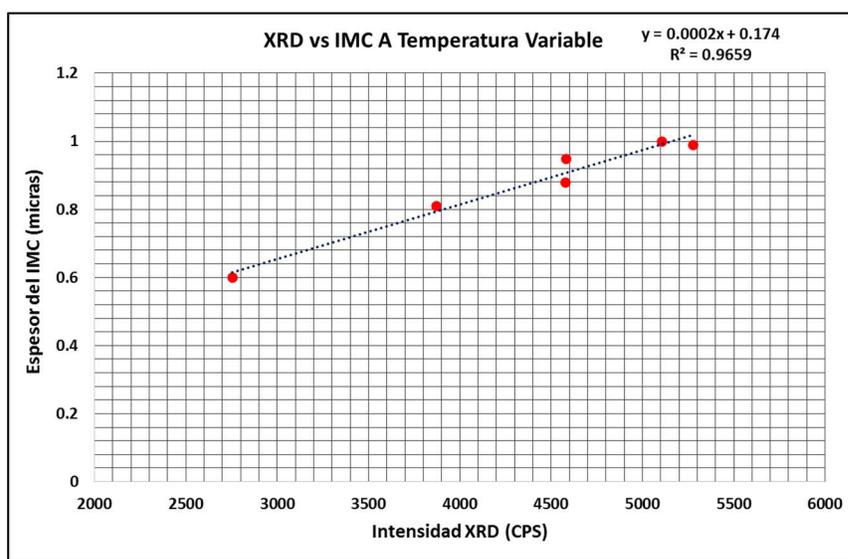
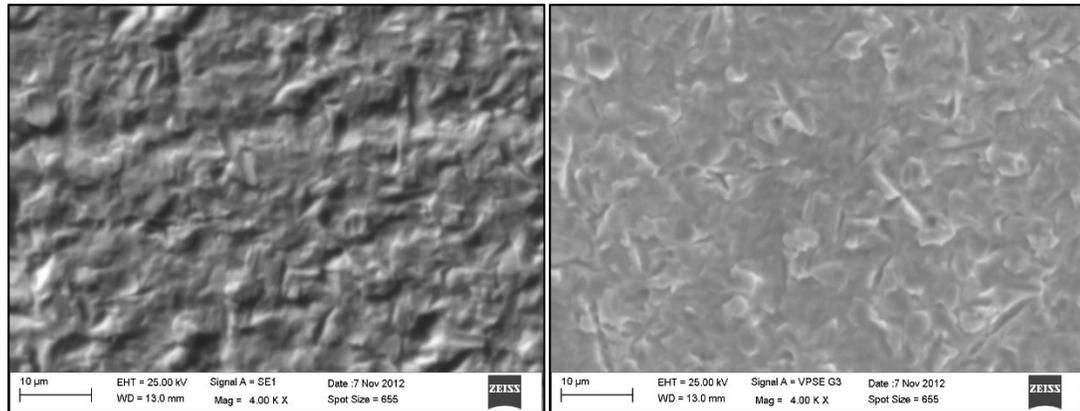


Figura IV.6.58. Relación intensidad vs espesor del IMC muestras a temperatura variable.

Este fenómeno se observa en las micrografías tomadas mediante SEM donde se observa que el IMC crece disperso, con altas concentraciones de Sn en el centro de los gránulos, luego estos gránulos crecen hasta ocupar toda la superficie, mostrándose más uniformes y homogéneos; al seguir creciendo, algunos gránulos se fusionan con sus vecinos hasta hacer uno solo, este fenómeno ocurre a temperaturas elevadas (por arriba de los 200°C). Los gránulos fusionados siguen creciendo orientados hacia un mismo plano y siguen fusionándose con otros a medida que su espesor va incrementando.

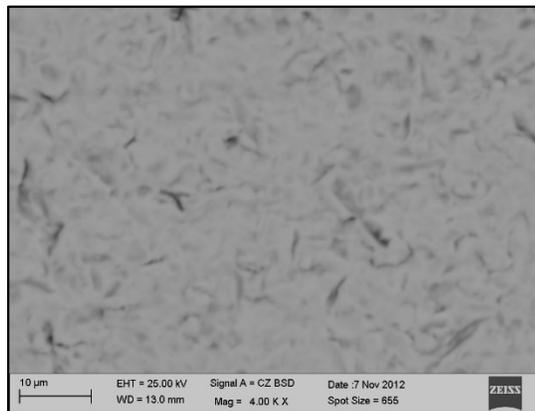
Abajo se muestran unos ejemplos del fenómeno antes explicado. Primeramente, está una muestra virgen sin tratamiento observada mediante distintos detectores, mediante electrones secundarios (SE), electrones retrodispersados (BSE) y microscopía electrónica a presión variable de electrones secundarios (VPSE), ver Figura IV.6.59. Por medio de SE y VPSE se puede observar que la muestra es ligeramente lisa, no se observa el crecimiento de gránulos y mediante BSE se puede notar una dispersión del

cobre en el estaño de manera no homogénea, existen concentraciones altas de Cu (áreas negras) en distintos puntos y escasas en otros.



a) SE

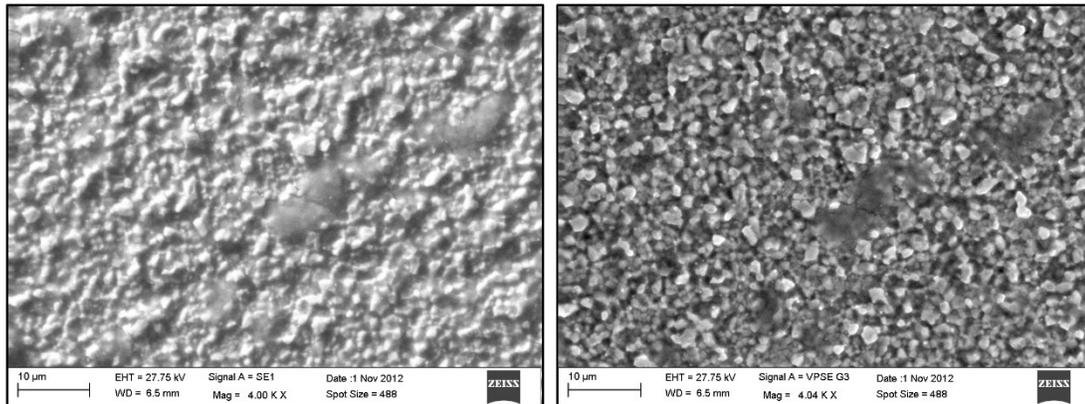
b) VPSE



c) BSE

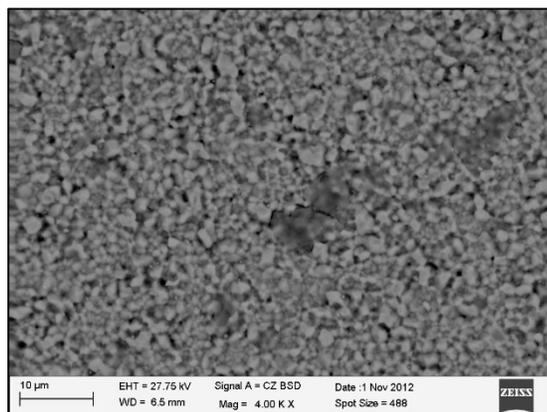
Figura IV.6.59. Micrografías SEM muestra sin tratamiento a 4 KX.

En el caso de la muestra a 150°C después del decapado, ver Figura IV.6.60, se obtienen gránulos pequeños y dispersos, de diferentes tamaños, la superficie vista mediante BSE muestra zonas claras que son propias de las especies atómicas más pesadas, en este caso el Sn y las zonas oscuras son propias del cobre. Estos gránulos son detectados por el XRD obteniéndose picos de distintos tamaños que no corresponden al espesor total de la capa de IMC sino al el espesor parcial de un plano.



a) SE

b) VPSE

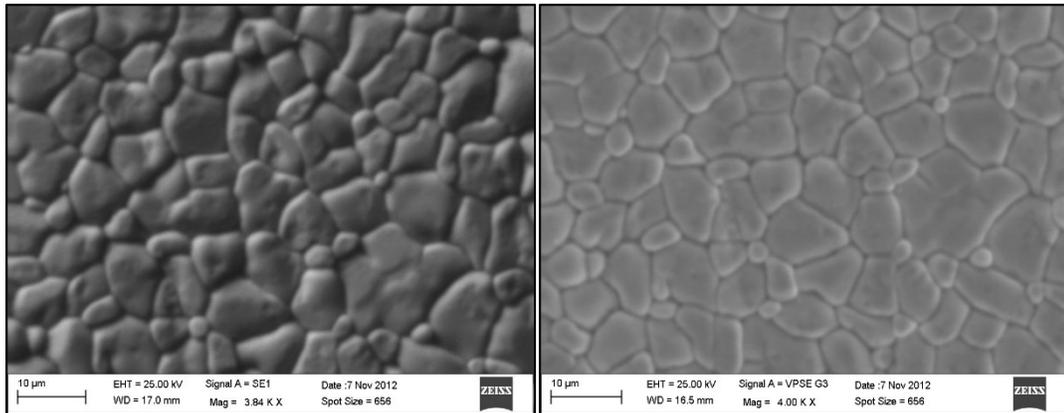


c) BSE

Figura IV.6.60. Micrografías SEM muestra a 150°C a 3 KX.

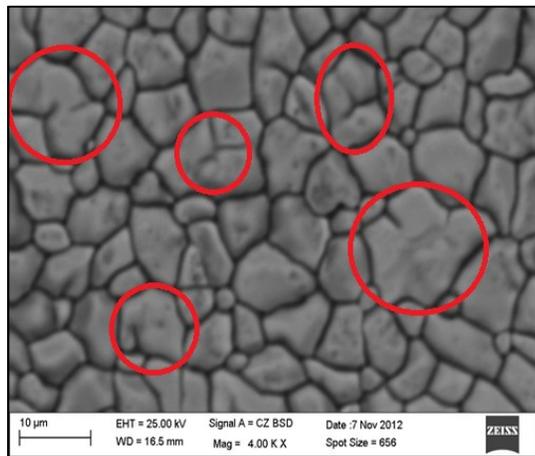
Las muestras tratadas a temperaturas variables en el horno de reflujo por encima de los 200°C muestran gránulos grandes en comparación a las muestras tratadas a 150°C, ver Figura IV.6.61. En las muestras analizadas con BSE, se observa la composición aparente de los granos, estos son homogéneos en el centro sin embargo contienen Cu en los bordes. Por otro en las micrografías, se observó la fusión de los granos en otros más grandes, este fenómeno está resaltado en círculos rojos, cuando estos gránulos se combinan, crecen en una misma dirección y el XRD logra detectarlos en una

misma señal lo que explica que a altas temperaturas el espesor del IMC se correlacione directamente con la intensidad de las señales.



SE

VPSE



BSE

Figura IV.6.61. Micrografías SEM muestra a temperatura variable a 4 KX.

IV.7.Resultados del perfilado profundo Auger

A continuación, se muestran los resultados del procedimiento descrito en la sección II.3.6: la primera muestra, un PCB virgen, (Figura IV.7.1.) muestra que en el tiempo 20 min la concentración de estaño baja y el cobre se eleva cruzándose entre sí, con una concentración atómica entre 40 y 50 % que es aproximadamente la concentración del IMC, por lo que se puede entender que el IMC se forma en un punto entre 20 y 25 min expresados con líneas en la Figura IV.7.1. Este es tan pequeño que no cambia la pendiente de crecimiento de las concentraciones de Cu y de Sn. La tasa de perfilado es aproximadamente de 40 nm por minuto por lo que se pueden calcular las profundidades conociendo el tiempo, dicho esto, el IMC tiene un espesor de aproximadamente 200 nm.

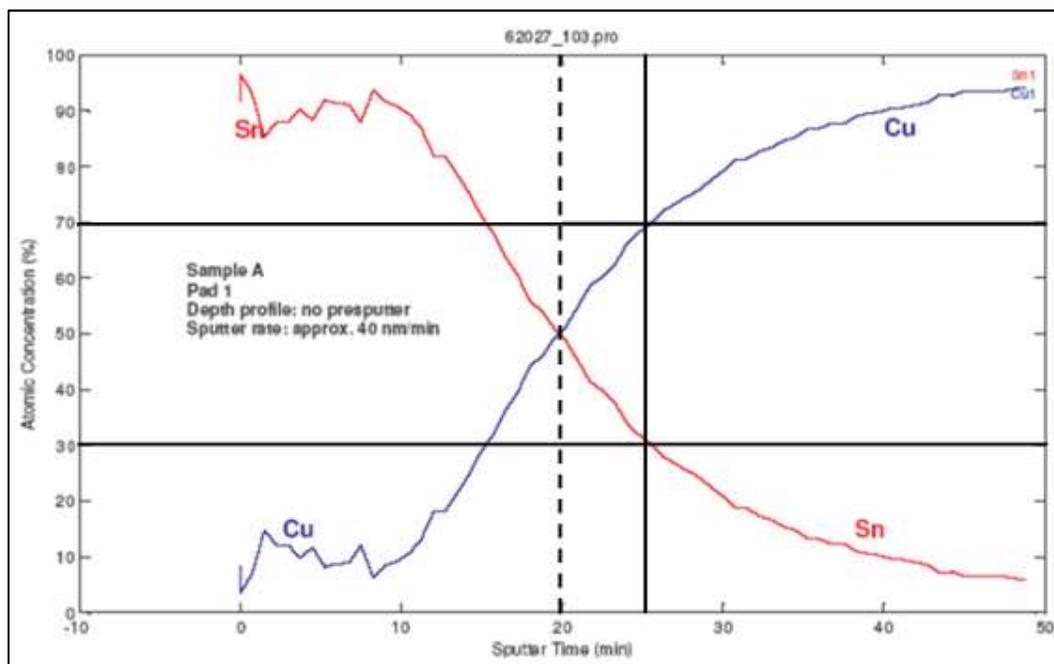


Figura IV.7.1 Análisis de perfilado profundo de un PCB virgen.

En caso de la muestra tratada a 150 °C (Figura IV.7.2) por cuatro horas, el inicio de la interdifusión del cobre y el estaño comienza antes, teniendo un rango de IMC más amplio, la forma de las curvas es más suave lo que indica que el IMC es más grande que en el caso anterior.

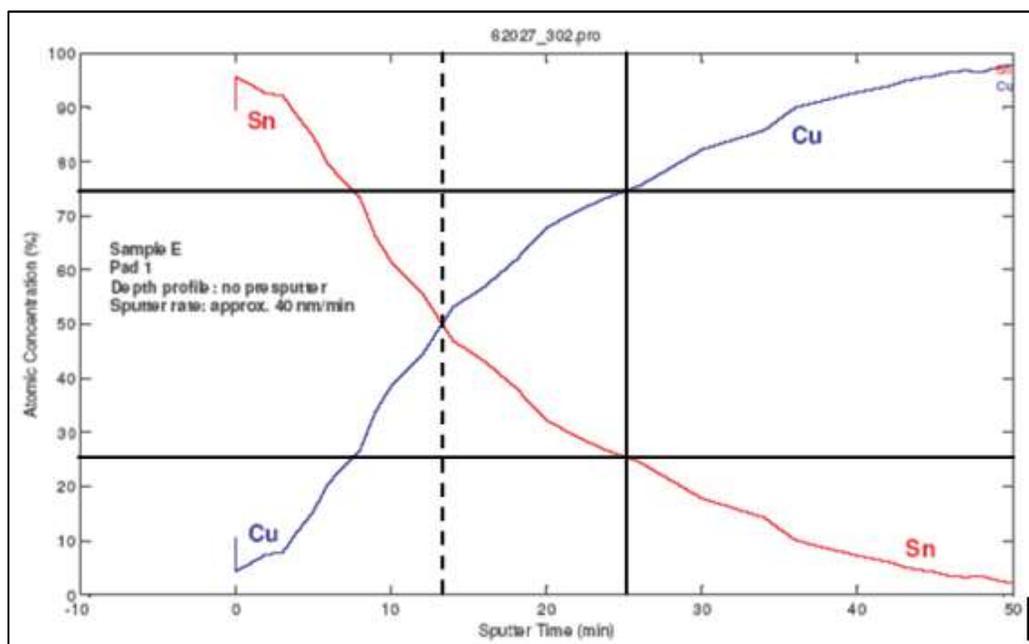


Figura IV.7.2. Perfilado profundo Auger para muestra a 150°C por 4h.

En la Figura IV.7.3 se observa la muestra refluida una vez con temperatura pico de 245 °C, aquí se puede observar una mayor profundidad del IMC, yendo de aproximadamente cinco segundos hasta veinticinco segundos. Las líneas de concentración de Cu y Sn presentan una pendiente más pequeña comparada con el caso anterior a 150°C por cuatro horas, lo que es señal del crecimiento del IMC.

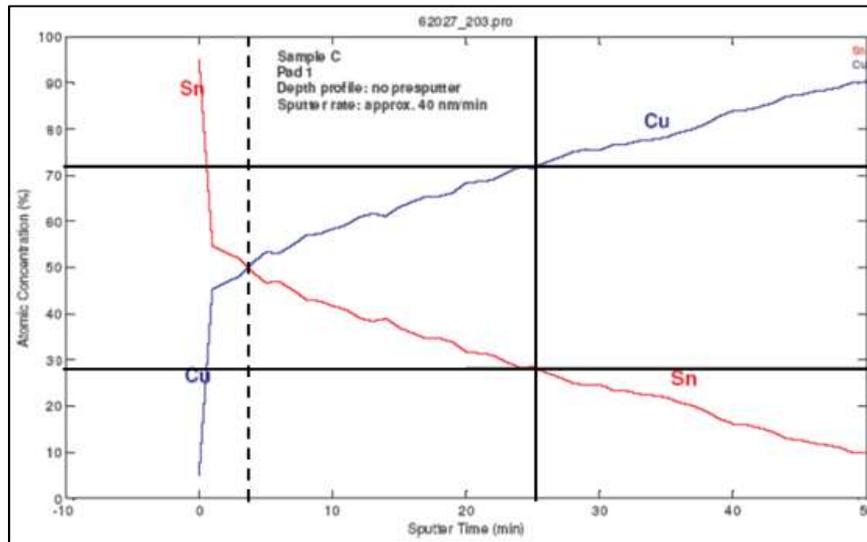


Figura IV.7.3 Perfilado profundo Auger para un PCB refluído a 245°C.

En el último caso, la muestra tratada cuatro horas a 150 °C y refluída dos veces a 245 °C (Figura IV.7.4) presenta una gráfica en donde se puede ver un IMC que se puede observar constante en un intervalo de cinco segundos a veinticinco minutos en concentraciones atómicas de aproximadamente 70% de Cu y 30% de Sn.

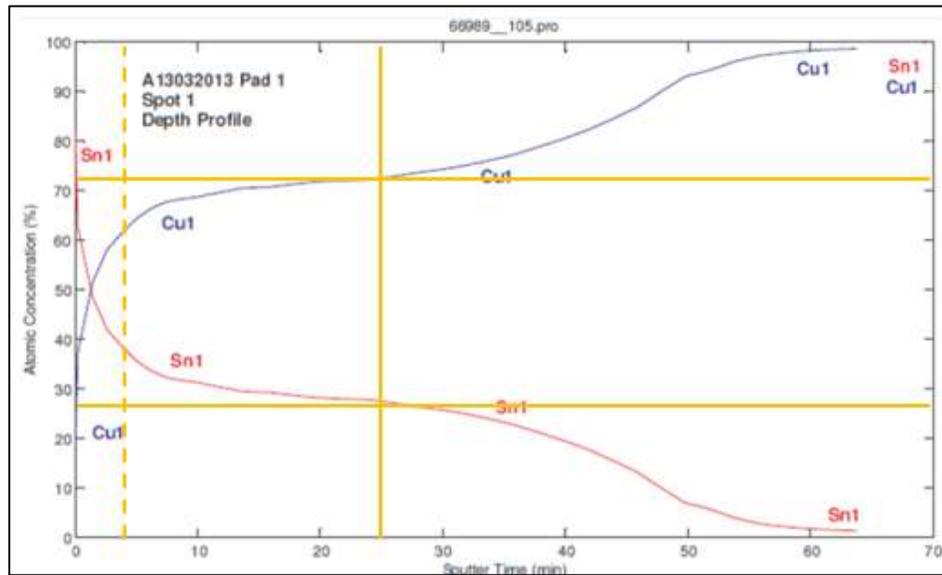


Figura IV.7.4 Análisis de perfilado profundo de Auger para un PCB calentado al 150°C por 4 horas y refluído a 245°C dos veces.

Al realizar el análisis matemático del comportamiento de la difusión con base en el cambio de concentración observado mediante la técnica de perfilado profundo con detector de electrones Auger, se obtuvo una aproximación bastante buena a este fenómeno. Esta aproximación está descrita mediante una ecuación fenomenológica con base de la ley de Fick que relaciona una constante de difusión que depende de la concentración y un término que depende de la velocidad de difusión (ver Ecuación IV.7.2). En el Anexo B. Análisis matemático del efecto Auger, se muestra el proceso matemático que demuestra la Ecuación IV.7.1.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = aD^n(C) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{b}{c\sqrt{t}} \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{(Ecuación IV.7.1)}$$

Donde:

$D(C)$ = Es el coeficiente de difusión, el cual es dependiente de la concentración e influye en la forma de la curva.

$\frac{1}{c\sqrt{t}}$ = Este término es un factor que describe la velocidad de difusión en la interface de contacto.

Esta ecuación se basa en un desarrollo propuesto por Albert Einstein en su propuesta para el movimiento Browniano. La cual relaciona las ecuaciones de difusión con una base termodinámica y probabilística, logrando predecir el camino medio de una partícula en el movimiento browniano. Iniciando con la base probabilística, modificamos el camino de desarrollo de A. Einstein y complementando su formulación, se propone que el movimiento de difusión de la ley de Fick se basa en una distribución normal de las distancias recorridas por las partículas. En el caso del fenómeno Kinderdall, la distribución cambia a una en la que su media cambia con el tiempo debido a diferencia de velocidades de difusión. Es así que el término $\frac{1}{c\sqrt{t}}$, representa ese movimiento del promedio de la distribución. Esta ecuación tiene un desarrollo más físico debido a que la distribución normal se ha deducido de ecuaciones termodinámicas para pronosticar estados de energía en sistemas termodinámicos a nivel molecular y cuántico.

V. DISCUSIONES

Este trabajo de investigación estuvo enfocado a determinar y caracterizar los compuestos de corrosión y/o oxidación en los materiales usados en la electrónica automotriz, y así a estudiar compuestos intermetálico de las tablillas electrónicas para determinar su crecimiento bajo definidas condiciones térmicas definidas.

V.1. Determinación de óxidos de Sn, Cu, Ni e imm Tin.

De acuerdo con los resultados del cálculo de velocidades de corrosión, la velocidad a la que los materiales se corroen se incrementa en varios órdenes de magnitud usando concentraciones bajas de Cl y de S, ya que actúan como promotores de las reacciones de oxidación acelerándolas. Por otra parte, los distintos materiales tienen diferentes comportamientos que dependen de la solución con la cual fueron tratados. Se comprobó que el Imm Tin tiene buen desempeño cuando no hay presencia de iones Cl o S.

Debido a que se busca reducir los problemas relacionados con la soldabilidad que depende del grado de oxidación/corrosión de la superficie, entonces este estudio es el precedente para iniciar la primera parte de la investigación al demostrar que los iones de Cl⁻ y S⁻ tienen la capacidad de acelerar la corrosión de los componentes soldables hasta 16500 veces en el caso del PCB y hasta 703330 veces en el caso del estaño (comparado con los datos obtenidos en DIW).

A partir de este estudio se realiza la búsqueda de un método para oxidar componentes electrónicos mediante una cámara de niebla, la cual dispersa

iones de Cl⁻ para acelerar el proceso de oxidación/corrosión. Esta prueba será de ayuda para evaluar la soldabilidad de los componentes electrónicos como un método adicional al estándar J STD 002.

Con base en los resultados obtenidos de los análisis SEM /EDS se obtuvieron compuestos en los distintos sustratos tratados. Por un lado en las superficies de cobre tratadas se pudo observar que de acuerdo a lo reportado por diversos autores (Hu *et al.*, 2001; Plascencia y Utigard, 2005; Vogel, 2016), en presencia de oxígeno el cobre se oxida formando Cu₂O, el cual tiende a oxidarse a CuO el cual es más estable y pequeño, a continuación se muestran los principales mecanismos usados para describir la oxidación del cobre.

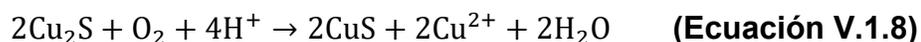
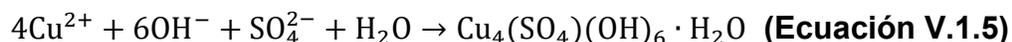


Adicionalmente, los resultados son similares a lo que se ha reportado en estudios de este tipo, en los cuales se establece que el ion de cloro reacciona con el cobre para producir dos formas de cloruros, el cloruro cuproso (CuCl) y el cloruro cúprico (CuCl₂). (Daniel y Rapp, 1976). De acuerdo con el diagrama de fase del sistema Cu-Cl-H₂O. La formación del CuCl₂ no permite la pasivación del Cu lo que crea un efecto de picado en el material (Goh *et al.*, 2013).



En las muestras de cobre tratadas con azufre, se pueden identificar compuestos sulfurados de cobre como Cu₂S y CuS además de CuSO₄ y el

complejo $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ ya reportados anteriormente por Watanabe *et al.*, 2001; Weeks y Zueck, 2015; Schueller R., 2007 entre otros. Donde el compuesto más encontrado es el Cu_2S y en menor medida CuSO_4 . Abajo se muestra el mecanismo de formación de estos compuestos generalmente usado.



De acuerdo a lo encontrado en los análisis SEM y EDS de las muestras tratadas de estaño en un ambiente con H_2SO_4 y NaCl se identificó un compuesto complejo que posiblemente sea $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$ además de SnO , SnCl_2 , además de acuerdo con el contenido de iones de Cl ambiental y en la superficie del estaño, en conjunto con el pH, se pueden formar compuestos complejos tales como SnCl^+ , SnCl_3^- y SnCl_4^{2-} (Galic *et al.*, 1994). Esto será explicado a mayor detalle en el apartado V.2.

Por otro lado, no fue posible correlacionar los resultados obtenidos en los experimentos donde se puso en contacto estaño con H_2SO_4 con artículos relacionados a esta práctica, por lo que no se puede dar una perspectiva clara de los compuestos formados en este caso debido a la falta de análisis para caracterizar dichos compuestos.

Por otra parte en el caso de las muestras de níquel, se ha reportado en artículos anteriores (Zeller, R., 1991; Diegle R. *Et al.* 1988) que las características de las aleaciones de Ni-P no dependen del anión presente (por ejemplo, Cl^- o SO_4^{2-}) en un ambiente ácido. En estos artículos se propuso un modelo para explicar el comportamiento de la corrosión y pasivación de las

aleaciones Ni-P. A manera de resumen, se describe que el níquel se disuelve selectivamente, y el fósforo en la aleación es oxidado a un estado 3^+ (ion H_2PO_2^-). Dicho fósforo superficial se comprobó mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Diegle planteó la hipótesis de que las aleaciones de Ni-P se pasivan formando una capa adsorbida de anión hipofosfito, (H_2PO_2^-). Además, en estos estudios realizados en presencia de Cl^- y SO_4^- se obtuvo principalmente $\text{Ni}(\text{OH})_2$ y NiO de los cuales solo el NiO forma una capa pasiva en la superficie del material (Diegle R. *Et al.* 1988). Dadas las observaciones se puede inferir que lo que se formó principalmente en las muestras de níquel tratadas fue el $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Existen diversos estudios de la corrosión en Ni usando NaCl (Huo H. *Et al.*, 2004; Ashassi-Sorkhab H. *Et al.*, 2004; Song Y. *Et al.*, 2008) sin embargo ninguno se enfoca a la manufacturabilidad de los productos electrónicos y debido a ello no se identifican los productos de corrosión en este material.

En el caso de la plata se han reconocido tres compuestos de corrosión principales y que aparecen según el tipo de atmósfera al que es expuesta, en este caso una atmósfera de Cl y S, sin embargo, dado que estos compuestos son muy estables, se forman fácilmente en condiciones ambientales normales, dichos compuestos son Ag_2S y el AgCl y el Ag_2O este último en menor medida. También se forman eventualmente productos de corrosión menos abundantes como el Ag_2SO_4 y el Ag_2CO_3 (Graedel, 1992; Jellesen *et al.*, 2015). Los mecanismos propuestos para la corrosión de la plata se muestran en las siguientes ecuaciones:



Por último, cabe resaltar que las afirmaciones hechas tienen su base en la comparación de los resultados obtenidos con los trabajos hechos en el tema anterior por lo que son necesarios estudios como XPS para confirmarlo.

V.2. Determinación de óxidos y sus efectos en el proceso SMT.

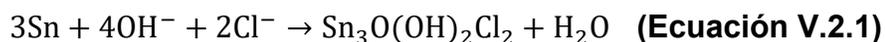
Se realizó el estudio del efecto de la corrosión/oxidación en los ensamblajes electrónicos usando componentes BGAs como muestras soldadas con soldadura del tipo SAC y se encontró una relación directa entre la presencia de iones sodio y cloro en las esferas de soldadura de los componentes BGA y los problemas de soldabilidad llamados **Head in Pillow** (HiP). Se determinó que tanto bajas concentraciones de 0.1% de NaCl como concentraciones más altas como 10% pueden crear defectos de soldabilidad, y que el mismo efecto pasa con más tiempo de exposición a concentraciones más reducidas. Estos resultados son parecidos a los encontrados por Andersson C. (2007) y por Liu B. Et al (2011) aunque no para problemas de soldabilidad sino para ambientes corrosivos y análisis de confiabilidad. Adicionalmente y de manera análoga a lo reportado por Guédon-Gracia A. *et al* (2016), se encontró que los iones de Na y Cl no se encuentran depositados uniformemente sobre la superficie de las muestras ya que fueron hallados en forma de manchas y cúmulos concentrados en áreas al azar. Como resultado de esto, en las muestras analizadas en este estudio, existen zonas en las esferas de soldadura que no tienen concentraciones apreciables de Na o Cl, aunque los HiP se crearon aun en estas condiciones, por lo que no existe un efecto entre la distribución uniforme depositada sobre la superficie de los iones por medio de la niebla y el número de defectos que son creados en los componentes, pero si por el tiempo y la concentración de iones.

Por otro lado, Liu B. *Et al* (2011) y Li D. *Et al* (2007) encontraron que la corrosión por sal afecta principalmente a las aleaciones SAC, eso se explica en la literatura que se debe principalmente a la presencia de los IMCs de plata y de estaño los cuales forman pares galvánicos y promueven la corrosión del estaño. Este mismo efecto se observó en los experimentos realizados en BGAs dado que existe presencia de plata en las bolitas.

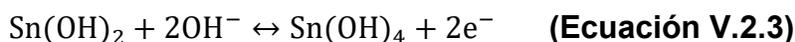
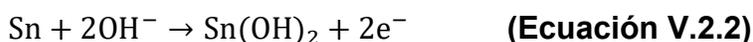
En adición, en los experimentos de la cámara de niebla, es posible observar que existe una relación entre el contenido de Cl^- y las capas de O^{2-} observadas mediante ToF SIMS, las cuales, son un gran inhibidor de la soldabilidad (Burgess J. *Et al* (1984), Melton C. (1993), Steiner F. *Et al.*, (2015)). Por lo que, existe una relación entre la cantidad de Cl^- en las muestras, la velocidad de oxidación y los defectos debidos a la mala soldabilidad.

De acuerdo con los resultados, se concluye que el Cl^- promueve la oxidación en la superficie del estaño, sin embargo, en altas concentraciones de Cl^- disuelto, el efecto en la corrosión disminuye, esto puede deberse a que el Cl^- al ser una molécula de mayor tamaño y electronegatividad que el O^{2-} impide su difusión superficial en los componentes, evitando con esto la oxidación. Sin embargo, esta teoría se basa en observaciones de proyectos de investigación internos realizados en la empresa y son necesarios nuevos experimentos para confirmar estas afirmaciones.

De acuerdo a lo encontrado en los análisis SEM y EDS de las muestras tratadas en un ambiente salino se identificó un compuesto complejo de cloro e hidróxido el cual posiblemente pueda tratarse de $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$, el cual ha sido reportado en trabajos similares (Liu B. *Et al.*, 2011; Li D. *Et al.*, 2008; Yu D. *Et al.*, 2006) y cuyo mecanismo esta descrito por la ecuación:



Adicionalmente se ha descrito (De Ryck *et al.*, 2004; Yu D. *Et al.*, 2006) que el estaño se puede pasivar en presencia de cloro para dar lugar a óxidos como SnO₂, y SnO·2H₂O en la superficie corroída. Además, reportan la presencia del cloruro de estaño (SnCl₂), cloruro básico de estaño (Sn₂OCl₂) y sulfato básico de estaño (Sn₃O₂SO₄) siendo SnO y SnO₂ los componentes de esta capa pasiva que también se observó en los análisis SEM/EDS, abajo se muestra un mecanismo químico de formación propuesto para el SnO y SnO₂ (Rafaey S. *Et al.*, 2006).



Tanto Sn(OH)₂ como Sn(OH)₄ se deshidratan dando como resultado los óxidos de estaño más estables termodinámicamente estables (Abtewa M. & Selvaduray G., 2000; Rafaey S. *Et al.*, 2006).



V.3. Crecimiento del IMC en el proceso HASL -Correlación con fórmulas empíricas-

En el caso del crecimiento del IMC en HASL, la curva obtenida del crecimiento tiene también un comportamiento parecido al parabólico, sin embargo los resultados experimentales no concuerdan totalmente con la ley de Fick ya que el exponente n que se utiliza en la ecuación de esta ley es $n =$

0.5 y cuando se resuelve con la fórmula empírica $h = h_0 + Dt^n$ el valor que se encuentra es $n = 0.385$, que correlaciona con datos encontrados por J. Liang et al (2006) para crecimientos de IMC a 150°C.

En esta etapa de estudio, se hizo un pronóstico empleando el estándar usado para almacenar PCB's que no permite un tiempo de almacenamiento mayor de 6 meses. Usando la ecuación de Atotech® se pudo predecir que en ese tiempo el IMC crece 0.225 μm . Por lo tanto, es posible averiguar que cuando un PCB sufre un estrés térmico cuanto podría crecer el intermetálico. Esto es importante ya que muchos fabricantes de PCBs usan procesos a altas temperaturas lo que fomenta el crecimiento de la capa de IMC y reduce el tiempo de almacenamiento del producto.

V.4. Determinación de compuestos intermetálicos (IMCs)

Los resultados obtenidos en las muestras HASL muestran datos interesantes en relación a los parámetros de la ecuación que describe el crecimiento del IMC ($\text{IMC} = D_0 e^{\frac{-Q}{RT}} t^n$); adicionalmente, se encontró con las pruebas de Inmersión de Estaño que existen distintos valores para n que dependen de la temperatura a la que se lleve a cabo el experimento, siendo este el parámetro que rige el comportamiento de la curva para desviarse en forma cóncava o convexa, ver Figura IV.5.53 con respecto a lo parabólico (cuando $n = 0.5$). Los experimentos mostraron que, a temperaturas iguales o menores a los 120°C, $n > 0.5$ y a temperaturas mayores que 120°C, $n < 0.5$. Esto concuerda con estudios realizados por Jung y Conrad (2001) que reportan datos individuales para cada temperatura y obtienen que $n \approx 0.8$ para temperaturas cercanas a los 50° y $n \approx 0.4$ para temperaturas mayores a 150°C. En el caso de Liang J. *Et al* (2006), encontraron valores de $n = 0.25$ a

$n = 0.32$ para temperaturas mayores a 225°C . En adición, Yoon J. *Et al* (2004), encontró valores para n de 0.54, 0.52, 0.54 y 0.48 a temperaturas de 80, 100, 120 y 150°C respectivamente.

V.5. Determinación de IMCs usando XRD-CSM-XRF

Cuando se analizan los IMC de Inmersión de Estaño, las señales observadas en los difractogramas concuerdan con las reportadas anteriormente por Zhang et al. (2013), para las señales de plata, estaño y el IMC Ag_3Sn y con las reportadas por Yoon J. *Et al* (2003 y 2004) para las señales del IMC Cu_6Sn_5 y por Li Z. *Et al* (2014). Adicionalmente, en este estudio se obtiene un crecimiento de Cu_3Sn a partir de muestras tratadas por arriba de 150°C similares a los resultados reportados por Yoon J. *Et al* (2003 y 2004). Adicionalmente no fue posible detectar los cambios en el plano (200) del estaño ya que los cambios son pequeños. Del mismo modo, la plata (111) y el intermetálico Ag_3Sn si son posibles de detectar, sin embargo, no variaban en concentración con los tratamientos térmicos.

Por otro lado los cambios en el compuesto intermetálico Cu_6Sn_5 si son posibles de detectar mediante XRD y sus cambios son visibles ya que al aumentar la temperatura tiende a subir, esto debido al crecimiento de la capa interfacial de IMCs, por otro lado, a pesar que el IMC Cu_3Sn se puede detectar mediante la técnica de XRD, sus cambios no, esto debido a que la formación de este intermetálico es muy pequeña y sus cambios también lo son.

Los experimentos realizados demuestran que es posible medir el espesor del IMC mediante la combinación de las técnicas de XRF y CSM. Aunque el espesor medido mediante estas técnicas se relaciona directamente con la intensidad de las señales de los difractogramas únicamente en

muestras tratadas de IMC sobre los 220°C debido a que esa temperatura los planos del IMC se alinean. Este fenómeno es causado por el crecimiento de los gránulos superficiales que crecen en diferentes orientaciones a temperaturas por debajo de los 200°C. Esto se confirmó mediante micrográficas SEM a los gránulos del IMC de las muestras tomadas con detectores de electrones secundarios y electrones retrodispersados.

En cuanto a la morfología de los intermetálicos, los resultados muestran que al inicio y a temperaturas bajas, se tiene un crecimiento en forma aleatoria entre la interface del estaño y del cobre, del compuesto intermetálico, pero a temperaturas por encima de los 235°C, se compactan y su crecimiento ya abarca toda la interfaz, lo cual da lugar a la formación de *scallops* que es la forma en la que regularmente se manifiesta el η -Cu₆Sn₅ (Ma, D. *Et al.*, 2002.). Estos gránulos crecen paralelos a una misma dirección espacial sobre el sustrato. En la bibliografía se muestra que esta orientación es paralela al plano (001) del sustrato de Cu y menos comúnmente al plano (111) (Suh J. O. *Et al.*, 2007; Zou *Et al.*, 2007; Lu & Hsieh, 2008).

El crecimiento observado en los resultados de los análisis concuerda parcialmente con el modelo de crecimiento del IMC propuesto por Lu M. *Et al.*, 2008. El cual establece que la formación y el crecimiento de la fase Cu₆Sn₅ comienza a partir de los límites de los granos de estaño. Debido a que la difusión en el límite del grano es más rápida que la difusión en otras áreas. Después de un cierto período, la fase Cu₆Sn₅ entre las regiones límite de los granos deja de crecer hacia arriba y comienza a crecer lateralmente. Una vez que el grano de Cu₆Sn₅ comenzó a tocar uno adyacente, el crecimiento de scallops se pierde y se uniformiza. En contraste, a lo reportado por Lu M. *Et al.*, los granos observados en este estudio no dejan de crecer y se unen de manera tal que forman menos gránulos después de un periodo de reflujos a

altas temperaturas, tal vez debido a que la temperatura que se alcanza es la de fundición.

V.6. Perfilado profundo ToF SIMS

Es posible comprobar analíticamente, mediante el uso de ToF SIMS el óxido de estaño creado mediante la cámara de niebla. Este análisis ayudó a caracterizar y observar el comportamiento de las muestras expuestas a la corrosión. Sin embargo, los perfiles obtenidos con la técnica de ToF SIMS no muestran la profundidad real de las capas de óxido de estaño debido al efecto matriz. Esto último se observa en todas las muestras, ya que la concentración mostrada en los gráficos de perfilado profundo usando ToF SIMS se muestran señales de Sn con intensidades 10 veces mayores a las intensidades de SnO, en términos de espesor no es posible ya que el espesor de óxido no es 10 veces menor al espesor del recubrimiento de Sn usado en el PCB. No obstante, la señal si está relacionada con el espesor de la capa de óxido, aunque no de manera semicuantitativa.

En adición, en conjunto con los experimentos de la cámara de niebla, es posible afirmar que el ion cloruro (Cl^-) es un promotor de la reacción de oxidación y la corrosión de los componentes, y el SnO formado, a su vez, es un gran inhibidor de la soldabilidad. Por lo que, existe una relación entre la cantidad de Cl^- en las muestras, la velocidad de oxidación y los defectos debidos a la mala soldabilidad.

V.7. Análisis de perfilado profundo Auger de PCBs tratados térmicamente

De acuerdo con los análisis de las gráficas obtenidas del proceso de perfilado profundo de Auger se puede afirmar que hay un aumento de la difusión del Sn-Cu cuando se incrementa la temperatura, y que el crecimiento está correlacionado con el dato obtenido con la técnica XRF-CSM al valor del 50% de relación de mezclado del Sn/Cu, crece entre las líneas verticales punteadas y las líneas rectas, ver Figuras IV.6.1 al IV.6.4. La técnica Auger analiza un área relativamente grande con respecto a los granos de intermetálicos, del cual se obtiene un promedio del avance de la difusión y la muestra desde otro punto de vista, con un área de difusión más grande y no solo viendo los datos individuales o de un grupo relativamente pequeño de granos. Los datos obtenidos pudieron ser correlacionados a una ecuación fenomenológica la cual integra la consideración de que la velocidad de difusión es diferente para el Sn y el Cu, y además depende de la concentración.

VI. CONCLUSIONES

De manera general se diseñó exitosamente un procedimiento diferente y eficaz de formar óxidos en los componentes electrónicos a través del uso de una máquina de niebla, la cual no usa el concepto de las cámaras de niebla convencionales sino que utiliza el fenómeno de la ebullición, este método fue usado para realizar los estudios sobre corrosión presentados en este trabajo de investigación. Los resultados obtenidos de los análisis realizados a los compuestos de corrosión generados en la cámara de niebla demostraron que los problemas relacionados con la soldabilidad de los productos están ligados a los compuestos de corrosión como cloruros, sulfuros y óxidos. Con los análisis de las curvas de Tafel, se obtuvo que los compuestos son responsables del picado (en el caso de sulfuros y cloruros) y de la formación de capas pasivas en la superficie de los materiales (en el caso de los óxidos) las cuales son responsables. Por otra parte, al analizar los óxidos de estaño formados en las muestras mediante ToF SIMS se observa que realmente crece la capa de óxido en los componentes cuando se exponen a los ambientes de la cámara, y que estos provocan las fallas en las uniones de soldadura.

Con respecto a los compuestos intermetálicos Sn-Cu, y usando métodos tradicionales de medición (SEM) se encontró que este compuesto crece bastante rápido a altas temperaturas, pudiendo tener el espesor equivalente a 6 meses de almacenamiento en solo cinco minutos a una temperatura de 150°C. Esto es de vital importancia dado que los PCBs pasan por distintos tratamientos térmicos en su proceso de fabricación y si bien el IMC es importante para una buena unión de soldadura, un crecimiento excesivo de este fragiliza la unión y compromete su confiabilidad o impide que se forme la unión porque se oxida.

Por otro lado, el diseño del método para la medición del espesor del IMC a partir de la medición hecha de la combinación de medición coulombétrica (CSM) y fluorescencia de rayos X (XRF) en PCB con estaño químico, mostró resultados favorables obteniendo datos relacionados al crecimiento del intermetálico, obteniéndose la forma en la que crece el IMC y sus diferentes velocidades de crecimiento. Al inicio crece en forma de gránulos dispersos orientados en diferentes planos espaciales, sin embargo, al llegar a cierta altura estos se fusionan y se orientan hacia un mismo plano, este plano es detectable por medio de XRD. XRD también se probó como método de medición alternativo del espesor del IMC dado que si se mantienen las condiciones de operación constante, la intensidad del pico de los cristales está en correlación con su presencia.

Se obtuvieron datos de la composición de la interfase entre el IMC y el Cu, mediante un perfilado profundo Auger. Estas mediciones mostraron el comportamiento de la concentración y ayudaron a obtener una ecuación empírica que pueda explicar el gradiente de concentraciones consideraciones modificaciones a la segunda ley de Fick.

Por último, se realizó el desarrollo de un modelo matemático con las ecuaciones propuestas anteriormente para explicar el comportamiento del crecimiento del IMC, éste está basado en el comportamiento normal de la distribución de las concentraciones del Sn y el Cu en el sistema, y diferentes de velocidades de difusión por parte del Sn y del Cu.

VII. REFERENCIAS

Abtew M, Selvaduray G. (2000). **Lead-free solders in microelectronics**. Materials science and engineering. Vol. 27, pp. 95-141.

Allproducts.com. (2013). PCB prototype. (See http://www.allproducts.com/ee/pcb-togo/pcb_prototype.html).

Alvarado J. (2006). Selección electroquímica de compuestos orgánicos como inhibidores de corrosión en medio ácido. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Pachuca, México. pp 20-25.

Amin M. (2006). **Weight loss, polarization, electrochemical impedance spectroscopy, SEM and EDX studies of the corrosion inhibition of copper in aerated NaCl solutions**. Journal of applied electrochemistry. Vol. 36. pp. 215–226.

Andersson C., Liu J. (2008). **Effect of corrosion on the low cycle fatigue behavior of Sn–4.0Ag–0.5Cu lead-free solder joints**. International Journal of Fatigue Vol. 30, pp. 917–930.

ANSYS 11.0, Release Documentation for ANSYS 11, 0.

Asbhy M. F., Jones D. R. H. (2008). Materiales para Ingeniería 1. 1^{ra} Edición. Editorial Reverté. Barcelona. España. 410p.

Ashassi-Sorkhabi H., Rafizadeh S. H. (2004). **Effect of coating time and heat treatment on structures and corrosion characteristics of electroless Ni–P alloy deposits**. Surface and coatings technology. Vol. 176. pp. 318–326.

Askeland D. R., Phulé P. P. (2004). Ciencia e ingeniería de los materiales. 4^{ta} Edición. Thomson. Ciudad de México.

ASME. (2004). International mechanical engineering congress and exposition (IMECE2004). Electronic and photonic packaging division. Anaheim, California.

Auersperg J., Schubert A., Vogel D., Bernd M., Herbert R. (1997). **Fracture and damage evaluation in chip scale packages and flip-chip-assemblies by FEA and microdac**. American society of mechanical engineers, applied mechanics division, AMD. 222. 133-138.

Bancroft W. D. (1918). **Some Properties of Fog**. Journal of Physical Chemistry. Vol. 22, pp. 309–336.

Blakeley A. (2016). Understanding corrosion and salt spray. Products finishing. (See <https://www.pfonline.com/articles/understanding-corrosion-and-salt-spray>).

Belu A., Graham J., Castner D. G. (2003). **Time-of-flight secondary ion mass spectrometry: techniques and applications for the characterization of biomaterial surfaces**. Biomaterials. Vol. 24. pp. 3635–3653.

Blattau N., Hillman C. (2006). **An Engelmaier Model for Leadless Ceramic Chip Devices with Pb-free Solder**. IPC/JEDEC Lead Free Conference, Santa Clara, California, March 7-9, 2006.

Brauer G., Baudler M. (1975.). Mitarbeit u. a.: Handbuch der Präparativen. Anorganischen Chemie. 3^{ed}. Vol. I. Stuttgart, pp. 759.

Burgess J. F., Carlson R. O., Glascock H. H., Neugebauer C. A., Webster H. F. (1993). **Solder fatigue problems in power packages**. IEEE transactions on components, hybrids, and manufacturing technology, Vol. CHMT-7 (4). pp. 405-410.

CEMCO Automation Specialist. (1999). The newest surface finish alternative lead-free HASL. (See <http://www.cemco.com/files/ictpaper.pdf>).

Chan C. M., Tong K. H., Kwok R. W. M. (2006). **Intermetallic compound formation and solderability for immersion tin**. Circuit World. Vol. 32, pp. 3-8.

Chena S. C., Lin Y. C., Cheng C. H. (2006). **The numerical analysis of strain behavior at the solder joint and interface in a flip chip package**. Journal of Materials Processing Technology. Vol. 171. pp. 125–131.

Cheng H. C, Yu D. F., Chen W. H. (2014). **Size, Temperature, and Strain-Rate Dependence on Tensile Mechanical Behaviors of Ni₃Sn₄ Intermetallic Compound Using Molecular Dynamics Simulation**. Journal of Nanomaterials. Vol. 2014, pp. 01-17.

Chen S., Zhou W., Wu P. (2015). **Effect of Zn additions on the mechanical properties of Cu₆Sn₅-based IMCs: theoretical and experimental investigations**. Journal of Electronic Materials. Vol. 44, pp-3920-3925.

Conjugaciones.es. (2018). Conjugación del verbo soldar. (See <https://www.conjugacion.es/del/verbo/soldar.php>).

Continental. (2010). PPAP's Documents. Documentos internos de liberación de producto, Continental Automotive Mexicana S.A. de C.V.

Continental. (2018). Continental division. (See <https://www.continental-corporation.com/en-my/innovations/overview/our-strong-divisions>).

Croft P. J. (2003). **Fog**. University of Louisiana at Monroe, Monroe. Elsevier Science Ltd.

Daniel P., Rapp R. (1976). **Halogen Corrosion Metals**. Advances in corrosion science and technology. Vol. 5. pp. 55-172.

De Ryck I., Van Biezen E., Leysenes K., Adriaens A., Storme P., Adams F. (2004). **Study of tin corrosion: the influence of alloying elements**. Journal of cultural heritage. Vol. 5 (2). pp. 189-195.

Deline V. R., Katz W., Evans C. A. (1978). **Mechanism of the SIMS matrix effect**. Applied Physics Letters. Vol. 33. pp. 832-835.

Diegle R., Sorensen N., Clayton C., Helfand M., Yu Y. (1988). **An XPS Investigation into the Passivity of an Amorphous Ni-20P Alloy**. J. Electrochemical science and technology. Vol. 135 (5). 1085-1092.

Döbelin N. (2013). **Lesson 1: X-rays & Diffraction**. RMS Foundation. Bettlach, Switzerland.

Donald A., Phúle Pradeep p. (2004). Ciencia e ingeniería de los materiales. 4^a Edición. Cengage-Learning. México.

Encyclopedia Britannica (2018). (See <https://www.britannica.com/>).

Engelmaier W., Evans J. W., Kwon D., Evans J. Y. (2007). A guide to Lead-Free Solders, Physical Metallurgy and Reliability. Springer. MD, USA.

Epoxy/Glass Laminate-Rod. (2015) Epoxy Glass Laminate, Technical Data. Atlas Fiber Company. (See www.atlasfiber.com).

Fan X., Pei M., Bhatti P. K. (2006). **Effect of finite element techniques on solder joint fatigue life prediction of flip chip BGA packages**. Intel Corporation, Electronic Component and Technology Conference, IEEEA.

Fearn S. (2015). **An Introduction to Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS) and its Application to Materials Science**. 1st Edition. Morgan & Claypool Publishers.

Ferro R., Saccone, A. (2008). **Intermetallic chemistry**. Pergamon Materials Series, Vol. 13, Elsevier Ltd. pp. 01-768. Oxford, UK.

Fonsati M., Zucchi F., Trabanelli G. (1998). **Study of corrosion inhibition of copper in 0.1 M NaCl using the EQCM technique**. Electrochimica. Vol. 44 (2-3). pp. 311-322.

FR4 Glass Epoxy, Technical Data Sheet. (2015). Plastics International. (See http://www.plasticsintl.com/datasheets/Phenolic_G10_FR4.pdf).

Furukawa Electric. (2015). F-WS Copper Foil for FPC, Technical Data Sheet. (See <http://www.furukawa.co.jp/>).

Galic K., Pavic M., Cikovic N. (1994). **The effect of inhibitors on the corrosion of tin in sodium chloride solution**. Corrosion Science. Vol. 36 (5). pp. 785-795.

Ganesan S., Pecht M. (2006). Lead Free Electronics. Wiley-Interscience, IEEE Press. Maryland.

Gaur R., Mishra L., Sen S. (2014). Modelling and Simulation of Diffusive Processes. 1st Edition. Switzerland. Springer International Publishing.

Geipel T., Moeller M., Kraft A., Eitner U. (2016). **A comprehensive study of intermetallic compounds in solar cell interconnections and their growth kinetics**. Energy Procedia. Vol. 98, pp. 86-87.

Giefers H. (2007). Pulverförmiges Zinndioxid (Figura). (See [https://de.wikipedia.org/wiki/Zinn\(IV\)-oxid#/media/File:SnO2.jpg](https://de.wikipedia.org/wiki/Zinn(IV)-oxid#/media/File:SnO2.jpg)).

Giefers H. (2007). Pulverförmiges Zinnsequioxid mit geringer Verunreinigung von SnO₂. (Figura). (See [https://de.wikipedia.org/wiki/Zinn\(II,IV\)-oxid#/media/File:Tin_oxide.jpg](https://de.wikipedia.org/wiki/Zinn(II,IV)-oxid#/media/File:Tin_oxide.jpg)).

Giefers H. (2007). Zinnmonoxid, grobkristallin und gemörsert (Figura). (See [https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9E%D0%BA%D1%81%D0%B8%D0%B4_%D0%BE%D0%BB%D0%BE%D0%B2%D0%B0\(II\)#/media/File:SnO.jpg](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9E%D0%BA%D1%81%D0%B8%D0%B4_%D0%BE%D0%BB%D0%BE%D0%B2%D0%B0(II)#/media/File:SnO.jpg)).

Glicksman M. (2000) Diffusion in solids: field theory, solid-state principles and applications. 1st Edition. John Wiley & Sons, Inc. USA.

Goh C. S., Chong W. L., Lee T. K., Breach C. (2013). **Corrosion study and intermetallics formation in gold and copper wire bonding in microelectronics packaging**. Crystals. Vol. 3. pp. 391-404.

Graedel T. (1992). **Corrosion mechanisms for silver exposed to the atmosphere**. Journal of the Electrochemical Society. Vol. 139 (7). pp. 1963-1970.

Guédon-Gracia A., Frémont H., Planoa B., Delétage J. Y., Weide-Zaage K. (2016). **Effects of salt spray test on lead-free solder alloy**. Microelectronics Reliability, pp. 1-6.

Gutiérrez H., De La Vara R. (2004). Control Estadísticos de la Calidad y Seis Sigma. McGraw Hill. Ciudad de Mexico. Mexico. 1-468.

Haimovich J. (1988). **Intermetallic compounds growth in tin and tin-lead plating over nickel and its effects on solderability**. Presented at the 12th Annual Electronics Manufacturing Seminar. California.

Harper C. A., (2004). Electronics materials and processes handbook, 3rd Edition. McGraw Hill Handbooks.

Heungteung C. (2017). Texturized glass fiber cloth. Insulation Co., Ltd. (See http://www.glassfiber-fabric.cn/Texturized_Glass_Fiber_Cloth-6305.htm).

House C., Kelsall G. (1984). **Potential-pH diagrams for the Sn/H₂O-Cl system**. Electrochimica acta. Vol. 29 (10). pp. 1459-1494.

Hwang J. S. (2001). Environment-Friendly Electronics: Lead-Free Technology. 1st Edition. Electrochemical Publications LTD. Isle of Man, British Isles.

Hu Y., Sharangpani R., Ta S. (2001). **In situ rapid thermal oxidation and reduction of copper thin films and their applications in ultralarge scale integration**. Journal of the electrochemical society. Vol. 111. pp. G669-G675.

Huang Y., Zeng X., Hu X., Liu F. (2004). **Corrosion resistance properties of electroless nickel composite coatings**. Electrochimica Acta. Vol. 41 (25). pp. 4313–4319.

Huo H., Li Y., Wang F. (2004). **Corrosion of AZ91D magnesium alloy with a chemical conversion coating and electroless nickel layer**. Corrosion Science. Vol. 46 (6). pp. 1467–1477.

IPC institute (2007). IPC 4554. Specification for immersion plating for printed board circuits. (See <http://www.IPC.org>).

IPC institute. (1996). IPC D 279. Design guidelines for reliable surface mount technology printed board assemblies. Section 3.9. (See <http://www.IPC.org>).

IPC Institute. (2017). IPC/ECA J-STD-002. Solderability tests for component leads, terminations, lugs, terminals and wires. (See <http://www.IPC.org>).

IPC Institute. (2005). IPC HDBK 001, Handbook and Guide to Supplement J-STD 001. (See <http://www.IPC.org>).

IPC Institute. (2007). JEDEC J_STD-020D, Moisture/ Reflow Sensitive Classification for Non Hermetic Solid State Surface Mount Device. (See <http://www.IPC.org>).

IPC Institute (2007). IPC TM 650 2.4.18. Tensile Strength and Elongation, Copper Foil. Date 8/80, review B. (See <http://www.IPC.org>).

ISOLA (2017). IS410, Epoxy Laminate and PREPEG, hoja técnica de las propiedades típicas del laminado. (See <http://www,isola-group.com>).

Jiang L., Chawla N. (2010). **Mechanical Properties of Cu₆Sn₅ Intermetallic by Micropillar Compression Testing**. Scripta Materialia. Vol. 63. pp. 480-483.

Jellesen M. S., Verdingovas V., Davidsdottir S., Ambat R. (2015). **Sulphur induced corrosion of electronics**. Materials and Surface Engineering.

Jung K., Conrad H. (2001). **Microstructure coarsening during static annealing of 60Sn40Pb solder joints: I Stereology**. Journal of electronic materials. Vol. 30 (10). pp 1294–1302.

Kim K. S., Huh S. H., Sukanuma K. (2002). **Effects of intermetallic compounds on properties of Sn-Ag-Cu lead-free soldered joints**. Journal of alloys and compounds. Vol. 352. pp. 226-236.

Kopeliovich D. (2019). Pitting corrosion. (See http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=pitting_corrosion).

Kuiper P. (2006). Typical wavelength dispersive XRF spectrum (Figura). (See https://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_fluorescence#/media/File:XRFScan.jpg).

Lau J. H, Wong C. P., Lee N. C., and Lee R. S. W. (2003). Electronics manufacturing: With lead-free, halogen-free, & conductive-adhesive materials. 1st Edition. McGraw Hill. New York. USA.

Lerach J., Bojan V. (2017). Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry. Penn state material research institute. (See <https://www.mri.psu.edu/materials-characterization-lab/characterization-techniques/time-flight-secondary-ion-mass>).

Laurila T., Vourinen V., Kivilahti J. K. (2005). **Interfacial reactions between lead-free solders and common base materials**. Materials Science and Engineering. Vol. 49. pp. 1–60.

Lee C. C., Wang P. J., Kim J. S. (2007). **Are Intermetallics in Solder Joints Really Brittle?** Electronic components and technology conference. Nevada, USA.

Lee N. C. (2002). Reflow Soldering Process and Troubleshooting: SMT, BGA, CSP and Flip Chip Technologies. 1st Edition. Newnes. Oxford. 270p.

Lee T. K., Bieler T. R., Kim C. U., Ma H. (2015). **fundamentals of lead-free solder interconnect technology: from microstructures to reliability.** 1st Edition. Springer. USA.

Liang J., Dariavach N., Callahan P., Fournelle R. (2006). **Intermetallic growth kinetics for Sn-Ag, Sn-Cu, and Sn-Ag-Cu lead-free solders on Cu, Ni, and Fe-Ni substrates.** Journal of electronic materials. Vol. 35 (7). pp. 1581–1592.

Li D., Conway P. P., Liu C. (2008). **Corrosion characterization of tin-lead and lead free solders in 3.5 wt. % NaCl solution.** Corrosion science vol. 50. pp. 995–1004.

Li Z., Li M., Xiao Y., Wang C. (2014). **Ultrarapid formation of homogeneous Cu₆Sn₅ and Cu₃Sn intermetallic compound joints at room temperature using ultrasonic waves.** Ultrasonics sonochemistry Vol. 21. pp. 924–929.

Liu B., Lee T. K., Liu K. C. (2011). **Impact of 5% NaCl salt spray pretreatment on the long-term reliability of wafer-level packages with Sn-Pb and Sn-Ag-Cu solder interconnects.** Journal of electronic materials. Vol. 40 (10). 2111-2118.

Liu Y., Sun F., Zhang H. (2012). **Solderability, IMC evolution, and shear behavior of low-Ag Sn_{0.7}Ag_{0.5}Cu-BiNi/Cu solder joint.** Journal of Mater Science. Mater Electron. Vol. 23. pp. 1705-1710.

Lu M. H., Hsieh K. C. (2007). **Sn-Cu intermetallic grain morphology related to Sn layer thickness**. Journal of Electronic Materials, Vol. 36 (11). pp. 1448-1454.

Ma D., Wang W. D., Lahiri S. K. (2002). **Scallop formation and dissolution of Cu-Sn intermetallic compound during solder reflow**. Journal of applied physics vol. 91. pp. 3312-3317.

Marie G., Barthel L. (1995). **The Auger Effect**. Microsc. Microanal. Microstruct. Vol. 06, pp. 253-262.

Marz S. (2015), What's the difference between Soldering, Brazing, and Welding. (See <https://www.machinedesign.com/fasteners/whats-difference-between-soldering-brazing-and-welding>).

Meas Y. (2007). Técnicas Electroquímicas de Corriente Directa para la Determinación de la Velocidad de Corrosión. Centro de Investigación y Desarrollo en Electroquímica. Parque Tecnológico, Pedro Escobedo, Querétaro.

Mc Caslin L., Sitaraman S. K. (2008). **Methodology for Modeling Substrate Warpage Using Copper Trace Pattern Implementation Computer-Aided Simulation of Packaging Reliability (CASPaR)**. Lab. Georgia in institute of technology. Electronic components and technology. Conference 2008.

Melton C. (1993). **The effect of reflow process variables on the wettability of lead free solders**. JOM. Vol. 45 (7). pp. 33-35.

Merchant H. D, Minor M. G., Rozboil M. G. (1998). Bendability of Copper Foil. IPC Printed Expo. Long Beach, California.

Mills B. (2007). Ball-and-stick model of one of two possible unit cells for copper (I) oxide, Cu_2O . (Figura). (See [https://es.wikipedia.org/wiki/%C3%93xido_de_cobre_\(I\)#/media/File:Copper\(I\)-oxide-unit-cell-A-3D-balls.png](https://es.wikipedia.org/wiki/%C3%93xido_de_cobre_(I)#/media/File:Copper(I)-oxide-unit-cell-A-3D-balls.png)).

Minges R. L (1989). Electronic Materials Handbook. Volume I. 1st Edition. Packaging. ASTM International. Ohio. USA.

Mitra R. (2015). Structural Intermetallics and Intermetallic Matrix Composites. CRC Press. New York. USA.

Mogk D. W. (2017). Time-of-flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS). Research and Education. (See https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/ToF_SIMS.html).

Mu D. K., McDonald S. D., Read J. (2016). **Critical properties of Cu_6Sn_5 in electronic devices: Recent progress and a review**. Current opinion in solid state and material science. Vol. 20, pp. 55-76.

Muroga T., Itoh Y., Aoyagi K., Yamamoto Y., Yokomizo K. (2007). **Development of highly flexible copper foil for FPC applications**. Hitachi Cable Review No. 26.

Nelco. (2015). N4000-6 High Tg Multifunctional Epoxy Laminate. Park Electrochemical Corp. (See www.parkelectro.com).

NEMA. (2015). Grade FR4 Epoxy Glass Laminate, Technical Data Sheet. Micarta, Port Plastics. (See <http://www.portplastics.com/>).

Nema. (2015). Grade G-10 FR4, Technical data. Technical Plastics Inc. (See www.technicalplastics.ca).

Nguyen O. (2017), Welding vs Soldering vs Brazing – What’s the difference? (See <https://www.weldingschool.com/blog/welding/welding-vs-soldering-vs-brazing-whats-the-difference/>).

NIST I. (2016). National Institute of Standard and Technology, Phase Diagram Sn-Pb. (See <https://www.metallurgy.nist.gov/phase/solder/pbsn.html>).

NIST II. (2017). National Institute of Standard and Technology, Phase Diagram Sn-Pb. (See <https://www.metallurgy.nist.gov/phase/solder/cusn.html>).

Novak T., Steiner F. (2012). **Influence of intermetallic compounds growth on properties of lead-free solder joint**. 35th Int. Spring Seminar on Electronics Technology, pp. 213-217.

Olson A. (2017). What are intermetallics and how can we overcome the failures associated with them? (See <http://www.tch.es/descargas/articulos>).

Otooni M. A. (1994). Science and Technology of Rapid Solidification and Processing. Springer Science + Business Media Dordrecht. NY.

Paul T. Vianco J. A. (2004). **Solid-state intermetallic compound layer growth between copper and 95.5Sn-3.9Ag-0.6Cu solder**. Journal of electronic material. Vol. 33. pp.991-1004.

Pearson W. (1972). *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*. Wiley-Interscience. New York.

Pedersen T. (2016). A small chunk of nickel, about 3 square centimeters. (Figura). (See <https://www.livescience.com/29327-nickel.html>).

Pérez J. L., Ivanov O., Peshev Z., Álvarez M. A. Valiente I., Evgenieva T., Dreischuh T., Gueorguiev O., Todorov P. V. Vaseashta A. (2017). **Fogs: Physical Basis, Characteristic Properties, and Impacts on the Environment and Human Health**. *Water*. Vol. 09 (10), pp. 807.

Plascencia G., Utigard T. (2005). **Oxidación de Cu₂ aire a altas temperaturas**. *Acta Universitaria*. Vol. 15 (1). pp. 22-28.

Prasad P. R. (1989). *Surface Mount Technology: Principles and Practice*. Springer Netherlands. Hillsboro, Oregon.

Ptchelintsev A. (2004). Fatigue analysis and optimization of flexible printed circuits. Nokia Research Center, ABAQUS's User Conference.

Q-FOG Cyclic Corrosion Testers (2017). Q-LAB. (See http://www.labomat.eu/document/docGB/06DA_QFog_C.pdf).

Rahmouni K., Keddami M., Takenouti, H. (2005). **Corrosion of copper in 3% NaCl solution polluted by sulphide ions**. *Corrosion Science*. Vol. 47 (12). pp. 3249–3266.

Refaey, S., Taha, F., & Hasanin, T. (2006). **Passivation and pitting corrosion of nanostructured Sn–Ni alloy in NaCl solutions**. *Electrochimica acta*. Vol. 51 (1). pp. 2942–2948.

Rodgers B., Punch J., Ryan C., Waldron F., Floyd L. (2004). **Experimental and numerical evaluation of SnAgCu and SnPb solders using a micro BGA under accelerated temperature cycling conditions**. Conference: ASME 2004 International Mechanical Engineering Congress and Exposition. California, USA.

Rodríguez L. P. (1998). Potencial vs. Densidad de corriente. (Figura). En Rodríguez, L., P. Corrosión. pp. (45). Universidad Autónoma de Nuevo León. Monterrey, N. L.

Ross E. R. (2015). How x-ray fluorescence works. (See <https://www.spec2000.net/09-xrf.htm>).

Roubaud P., Ng G., Packard G. H. H. (2001). **Impact of intermetallic growth of the mechanical strength of Pb-free BGA assemblies**. Presented at APEX 2001 on January 16-18.

Roylance D. (2001). **Finite element analysis**. Department of material science and engineering. Massachusetts institute of technology. Cambridge, MA. pp. 1-16.

Roylance D. (2001). **Stress-strain curves**. Department of material science and engineering, Massachusetts institute of technology. Cambridge, ma. pp. 1-15.

Sandera J., Szendiuch I. (2004). **FR4 – Ceramic “Z” axis solder interconnection**. Journal of electrical engineering. Vol. 55, pp. 256–260.

SAN P. H. (2007). **Development of low coefficient of thermal expansion composite substrate for electronics packaging using finite element**

method. Faculty of Mechanical Engineering, University of Technology. Malaysia.

Scientific, H. (2018). X-Ray Fluorescence-The Basic Process. HORIBA Scientific. (See <http://www.horiba.com/scientific/products/x-ray-fluorescence-analysis/tutorial/x-ray-fluorescence-the-basic-process/>).

Schueller, R. (2007). **Creep corrosion on lead-free printed circuit boards in high sulfur environments.** Published in SMTA Int'l Proceedings, Orlando, FL.

Schwartz, M. M. (2003). **Brazing.** ASM International. 2nd Edition. OH. USA. pp. 1-5

Servín J. (2013). **New method to measure Intermetallic Compound Layer Thickness and Its Applications to Develop a New Equation to Predict Its Growth.** IPC APEX EXPO Conference and Exhibition 2013. San Diego California.

Shewmon P. (2016). Diffusion in Solids. 3rd Edition. The Minerals, Metals & Materials Society. Switzerland.

Shina S. G. (2002). Six Sigma for Electronics Design and Manufacturing. 1st Edition. McGraw Hill Professional Engineering. New York. USA.

Singleton Corporation. (2017). Corrosion Testing: Application and Use of Salt Fog, Humidity, Cyclic, and Gas Test. (See <http://singletoncorp.com/training/corrosion-testing-application-and-use-salt-fog-humidity-cyclic-and-gas-tests>).

Song Y., Shan D., Han E. (2008). **High corrosion resistance of electroless composite plating coatings on AZ91D magnesium alloys**. *Electrochimica acta*. Vol. 53 (5). pp. 2135–2143.

Stair P. C. (1982). The Concept of Lewis Acids and Bases Applied to Surfaces. *Journal of the American Chemical Society*. Vol. 104. pp 4044-4052.

Starke U. (2018) ToF-SIMS (Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry). General applications. Max Planck Institute for Solid State Research (See http://www2.fkf.mpg.de/ga/machines/sims/Application_TOF_SIMS.html).

Steiner F., Rendl K., Wirth V. (2015). **Correlation analysis of wettability, intermetallic compound formation and PCB contamination**. *Circuit World*. Vol. 41, pp. 70-75.

Stern M., Geary A. L. (1957). **Electrochemical polarization. Chap. I: a theoretical analysis of the shape of polarization curves**. *Electrochemical Society*. Vol. 41. pp. 56-63.

Stoloff N. S., Sikka V. K. (1996). *Physical Metallurgy and Processing of Intermetallic Compounds*. Chapman & Hall. New York, USA.

Suha J. O., Tu K. N., Tamura N. (2007). **Dramatic morphological change of scallop-type Cu₆Sn₅ formed on,, 001... single crystal copper in reaction between molten SnPb solder and Cu**. *Appl. Phys*. Vol. 91. pp. 1-3.

Tamin M. N., Liew Y. B. (2005). **Numerical modeling of cyclic stress-strain behavior of Sn-Pb solder joint during thermal fatigue**. National Seminar on Computational & Experimental Mechanics (CEM). Computational & Experimental Mechanics Research Group.

Tegehall P. (2006). **Review of the Impact of Intermetallic Layers on the Brittleness of Tin-Lead and Lead-Free Solder Joints**. IVF Industrial Research and Development Corporation. Mölndal. 9-23.

Terada Y. (2008). **Thermophysical properties of L12 intermetallic compounds**. Platinum metals. Vol. 52, pp. 208–214.

The Benchmarking and Best Practices Center of Excellence, the lead free electronics, Manhattan project. Phase i. Department of navy, science & technology, July 2009.

The Editors of Encyclopaedia Britannica. (2017). Intermetallic compound. (See <http://www.britannica.com/science/intermetallic-compound>).

The Editors of Encyclopaedia Britannica. (2017). Tin. Chemical Element. (See Recuperado de <https://www.britannica.com/science/tin>).

The Editors of Encyclopaedia Britannica. (2017). Copper. Chemical Element (Figura). (See <https://www.britannica.com/science/copper>).

The Editors of Encyclopaedia Britannica. (2017). Nickel. Chemical Element (Figura). (See <https://www.britannica.com/science/nickel-chemical-element>).

ToF-SIMS (2017). Physical Electronics. (See <https://www.phis.com/surface-analysis-techniques/ToF-sims.html>).

ToF-SIMS (2017). Ion ToF. (See <https://www.ionToF.com/ToF-sims-secondary-ion-mass-spectrometry.html>).

Universidad Técnica de Federico Santa María, Unidad 12. (2017). Fundamentos de Corrosión. (See <http://descom.jmc.utfsm.cl/proi/materiales/corrosion/fcm12trb.pdf>).

Vable M. (2003). **Mecánica de materiales**. 1^{ra} Edición. Alfaomega. Oxford University Press. Ciudad de México, México. 774p.

Van der Heide P. (2014). Secondary Ion Mass Spectrometry. An Introduction to Principles and Practices. 1st Edition. John Wiley & Sons. Inc. New Jersey.

Vickerman C., Briggs D. (2013). ToF-SIMS: Materials analysis by mass spectrometry. Ed. 2nd. IM publications & surface spectra limited. U.K.

Vogel G. (2016). **Creeping corrosion of copper on printed circuit board assemblies**. Microelectronics Reliability. Vol. 64. pp. 650-655.

Walker M. (2011). Tlenek miedzi (II). (Figura). (See [https://es.wikipedia.org/wiki/Óxido_de_cobre_\(II\)#/media/File:CopperIloxide.jpg](https://es.wikipedia.org/wiki/Óxido_de_cobre_(II)#/media/File:CopperIloxide.jpg)).

Wardell J. L., King R. B. (1995). Encyclopedia of Inorganic Chemistry. 1st Edition. John Wiley & Son Ltd. Hoboken, NJ.

Watanabe M., Tomita M., Ichino T. (2001). **Characterization of corrosion products formed on copper in urban, rural-coastal, and hot spring areas**. Journal of the electrochemical society. Vol. 166 (11). pp. B522-B528.

Weeks M., Zueck D. (2015). **Sulfur corrosion of printed circuit board surface finishes in three different sulfur-rich environments**. Conference: SMTAI.

Wikipedia. (2018). Oxido de Cobre I. (See [https://es.wikipedia.org/wiki/%C3%93xido_de_cobre_\(I\)](https://es.wikipedia.org/wiki/%C3%93xido_de_cobre_(I))).

Wikipedia. Soldadura (Definición). (2018). (See <https://es.wikipedia.org/wiki/Soldadura>).

Witzke T. (2018). Pictures of Bustenite. (See <https://memim.com/bunsenite.html>).

Wright A. (2016). Printed circuit board surface finishes—advantages and disadvantages. (See <http://www.epectec.com/articles/pcb-surface-finish-advantages-and-disadvantages.html>).

Yi P., Xiao K., Dong C., Ding K., Liu M., Li X. (2015). **Field Studies of Corrosion Behaviour of printed circuit board and hot air solder levelling During the Marine Environment of Industrial Pollution**. Int. J. Electrochem. Sci. Vol. 10. pp. 7754 - 7770.

Yoon J. W., Lee C. B., Kim D. U., Jung S. B. (2003). **Reaction diffusions of Cu_6Sn_5 and Cu_3Sn intermetallic compound in the couple of Sn-3.5Ag eutectic solder and copper substrate**. Metals and materials international. Vol. 9 (2). pp. 193-199.

Yoon J. W., Lee Y. H., Kima D. G., Kanga H. B., Suha S. J., Yang W. C., Lee C. B., Jung J. M., Yoo C. S., Jung S. B.. (2004). **Intermetallic compound layer growth at the interface between Sn–Cu–Ni solder and Cu substrate**. Journal of alloys and compounds. Vol. 381. pp. 151–157.

Yu D., Jillek W., Schmitt E. (2006). **Electrochemical migration of Sn-Pb and lead free solder alloys under distilled water**. Journal of Materials Science: Materials in Electronics. Vol. 17 (3). pp. 219-227.

Zander J. (2009). Macro of native copper about 1 ½ inches (4 cm) in size (Figura). (See <https://en.wikipedia.org/wiki/File:NatCopper.jpg#/media/File:NatCopper.jpg>).

Zeiler R. L. (1991). **Electrochemical corrosion testing of high phosphorus electroless nickel in 5% NaCl**. Corrosion. Vol. 47(9). pp. 692-702.

Zeng G., Xue S., Zhang L., Gao L., Dai W., Luo J. (2010). **A review on the interfacial intermetallic compounds between Sn-Ag-Cu based solders and substrates**. Journal of mater science. Vol. 21, pp. 421–44.

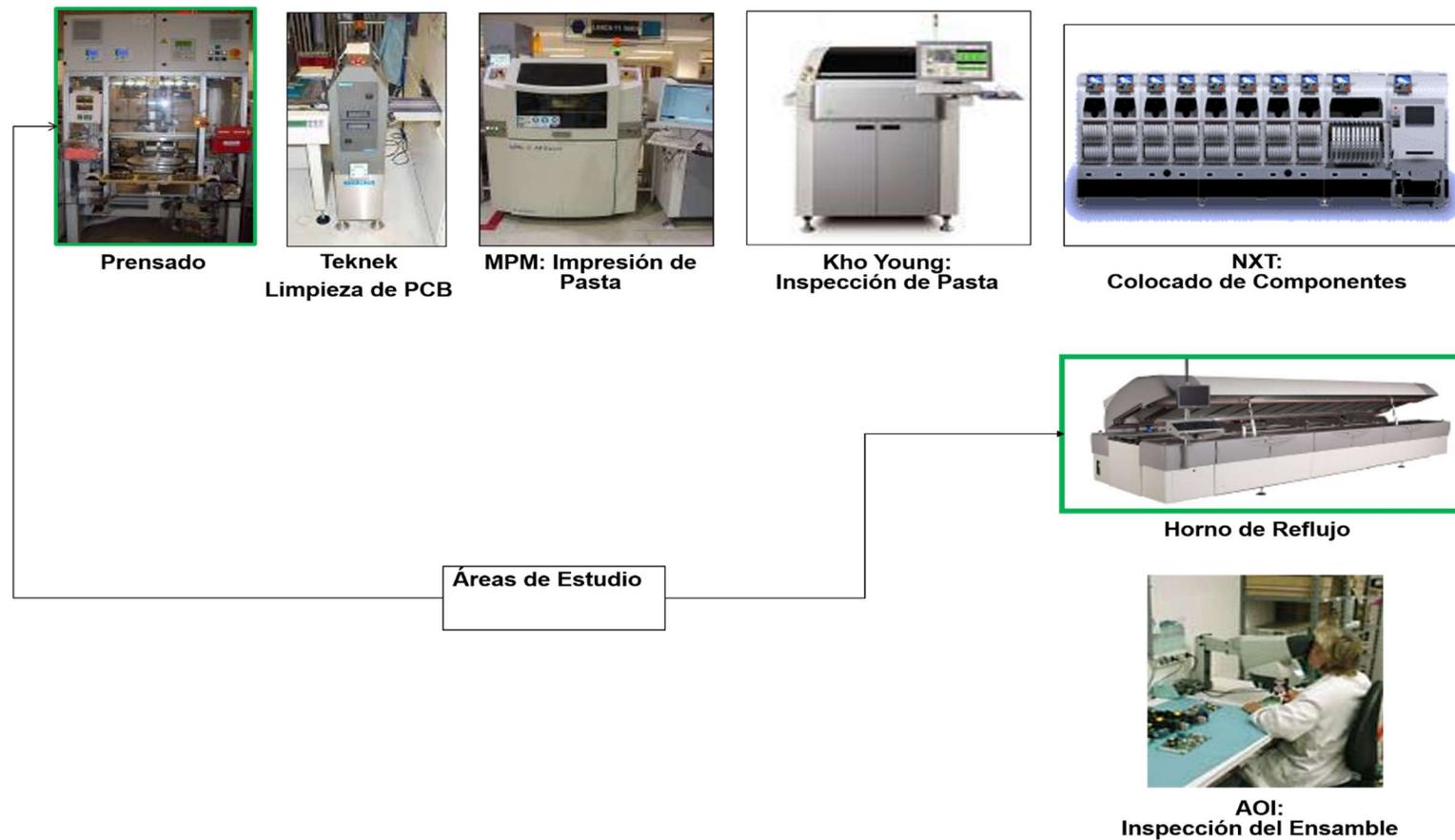
Zeng G., McDonald S.D., Read J. J., Gu Q., Nogita K. (2014). **Kinetics of the polymorphic phase transformation of Cu₆Sn₅**. Acta Materialia. Vol. 69. pp. 135–148.

Zhang W., Zhao B., Zou C., Zhai Q., Gao Y., Acquah S. F. A. (2013) **investigating the formation process of Sn-based lead-free nanoparticles with a chemical reduction method**. Journal of Nanomaterials. Volume 2013, Article ID 193725, pp. 1-9.

Zou H. F., Yang H. J., Zhang Z. F. (2008). **Morphologies, orientation relationships and evolution of Cu₆Sn₅ grains formed between molten Sn and Cu single crystals**. Acta Materialia. Vol. 56. pp. 2649–2662.

VIII. ANEXOS

Anexo A. Imagen del proceso SMT con las dos áreas de estudio remarcadas.



Anexo B. Análisis matemático del efecto Auger

Para poder entender la difusión y obtener una expresión matemática con base en las observaciones de las curvas de difusión obtenidas en los experimentos con Auger, se inicia la ecuación principalmente usada en difusión, que es la Ley de Fick:

$$-\nabla(-D\nabla C) = \frac{\partial C}{\partial t} \rightarrow D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial t} \quad \text{(Ecuación B.0.1)}$$

En la cual el potencial de concentración, con el tiempo busca el equilibrio a través del tiempo. Este equilibrio depende de D o coeficiente de interdifusión o difusividad. El coeficiente de interdifusión puede o no depender de la concentración o tiempo. Usando el programa MatLab™ se pudo simular las curvas de difusión.

En la Figura B.0.1., se muestra una simulación de la ecuación de Fick con D como constante y negativo, ecuación B.2, los requerimientos son que los límites espaciales son constantes, ecuaciones B.3.

$$\frac{\partial}{\partial t} u(x, t) - \frac{1}{1000} \frac{\partial^2}{\partial x^2} u(x, t) = 0 \quad \text{(Ecuación B.0.2)}$$

$$u(x, 0) = 100, u(0, t) = 0, D_1(u)(1, t) = 0 \quad \text{(Ecuación B.0.3)}$$

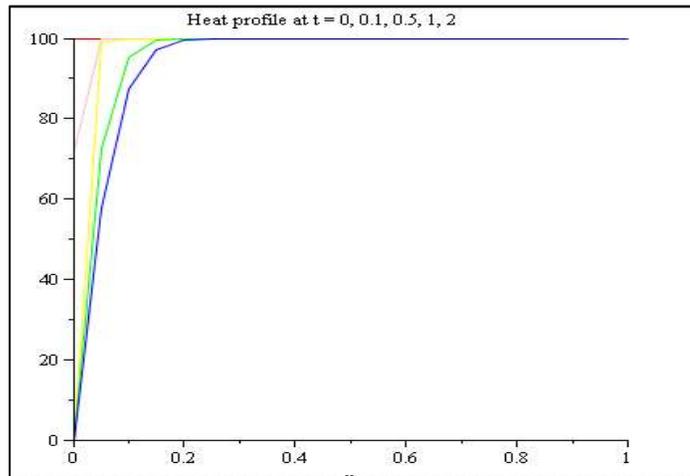


Figura B.0.1. Simulación uno.

Posteriormente se simuló la ecuación de Fick con D como constante y negativo, los requerimientos iniciales de concentración son una ecuación inicial. Se observa que podemos variar la curva de concentración inicial, ver Figura B.2.

$$\frac{\partial}{\partial t} u(x, t) - 1.209 \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} u(x, t) \right) = 0 \quad \text{(Ecuación B.0.4)}$$

$$u(x, 0) = 100 x(\pi - x), u(0, t) = 0, u(\pi, t) = 0 \quad \text{(Ecuación B.0.5)}$$

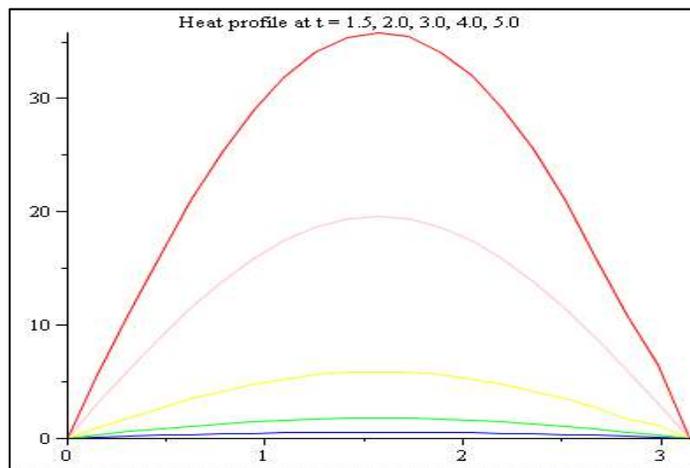


Figura B.0.2. Simulación dos.

En la simulación tres, se utilizó la ecuación de Fick con D como constante y negativo, los requerimientos iniciales de concentración son una ecuación inicial, cambiando un coeficiente inicial. En esta gráfica se observa que es posible variar la curva de concentración inicial, ver Figura B.3.

$$\frac{\partial}{\partial t} u(x, t) - 1.209 \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} u(x, t) \right) = 0 \quad \text{(Ecuación B.0.6)}$$

$$u(0, t) = 0, u(\pi, t) = 0, u(x, 0) = (\pi - x) \quad \text{(Ecuación B.0.7)}$$

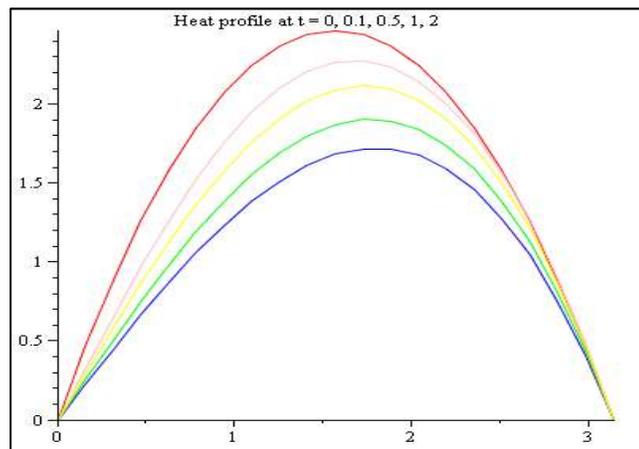


Figura B.0.3. Simulación tres.

En el siguiente caso, se cambiaron las condiciones iniciales, y se simuló el clásico problema de concentración constante en $x = 0$. Se observa la concentración aumenta rápidamente cerca de la concentración máxima, y cae rápidamente al valor de 20, ver Figura B.4.

$$\frac{\partial}{\partial t} u(x, t) - 2 \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} u(x, t) \right) = 0 \quad \text{(Ecuación B.0.8)}$$

$$u(0, t) = 5, u(20, t) = 0, u(x, 0) = 0 \quad \text{(Ecuación B.0.9)}$$

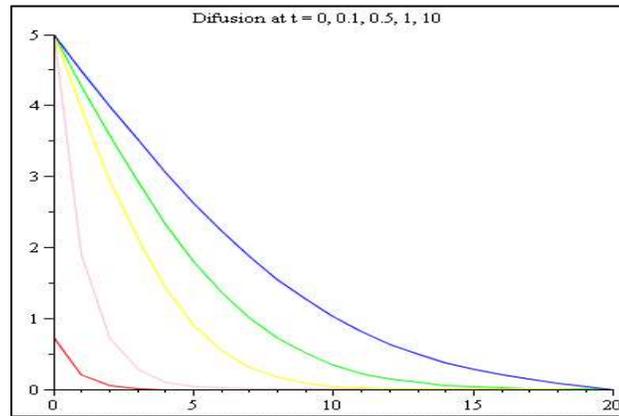


Figura B.0.4. Simulación cuatro.

En la simulación cinco, se cambiaron las condiciones iniciales, y se simuló nuevamente el problema de concentración constante en $x = 0$. Sin embargo, se cambiaron las concentraciones. La concentración aumenta rápidamente cerca de la concentración máxima, y cae rápidamente al valor de 20, ver Figura B.5.

$$\frac{\partial}{\partial t} u(x, t) - \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} u(x, t) \right) = 0 \quad \text{(Ecuación B.0.10)}$$

$$u(0, t) = 1, u(20, t) = 0, u(x, 0) = 0 \quad \text{(Ecuación B.0.11)}$$

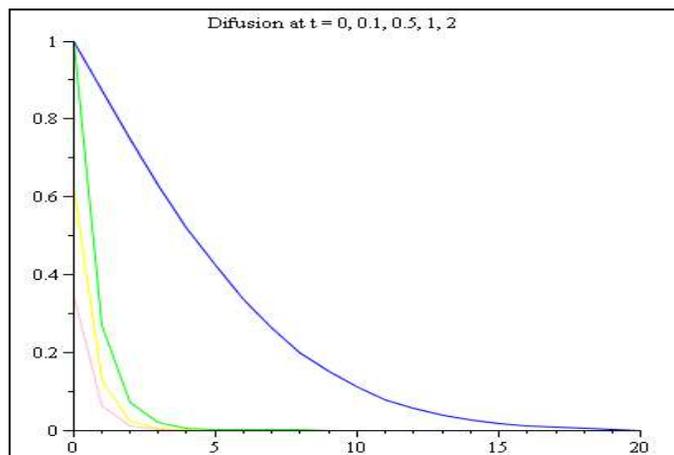


Figura B.0.5. Simulación cinco.

Luego, aplicando la misma idea anterior, la curva se hace simétrica. Se observa que la concentración cae rápidamente en los límites espaciales $x = 0$ y $x = 100$, ver Figura B.6.

$$\frac{\partial}{\partial t} u(x, t) - \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} u(x, t) \right) = 0 \quad \text{(Ecuación B.0.12)}$$

$$u(0, t) = 0, u(100, t) = 0, u(x, 0) = 1 \quad \text{(Ecuación B.0.13)}$$

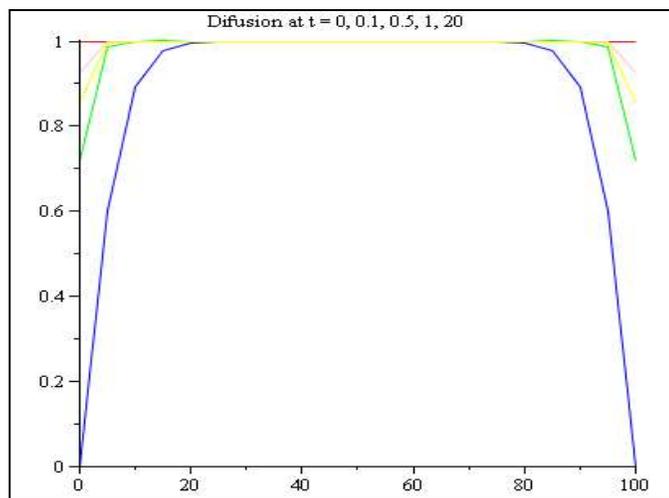


Figura B.0.6. Simulación seis.

En la simulación número siete, se usaron tres nuevas ideas: D ya no es constante, los límites espaciales son compuesto, uno para $x < 0$ y otro para $x > 0$, y se usaron condiciones espaciales basada en derivadas. Sin embargo, la curva de concentración se pierde rápidamente, ver Figura B.7.

$$\frac{\partial}{\partial t} u(x, t) - 2.5e^{2.5u(x,t)} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} u(x, t) \right)^2 - e^{2.5u(x,t)} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} u(x, t) \right) = 0 \quad \text{(Ecuación B.0.14)}$$

$$u(0, t) = \left\{ \begin{array}{l} 0 \text{ cuando } x < 50 \\ 1 \text{ cuando } 50 \leq x \end{array} \right., D_1(u)(-50, t) = 0, D_1(u)(50, t) = 0 \quad \text{(Ecuación B.0.15)}$$

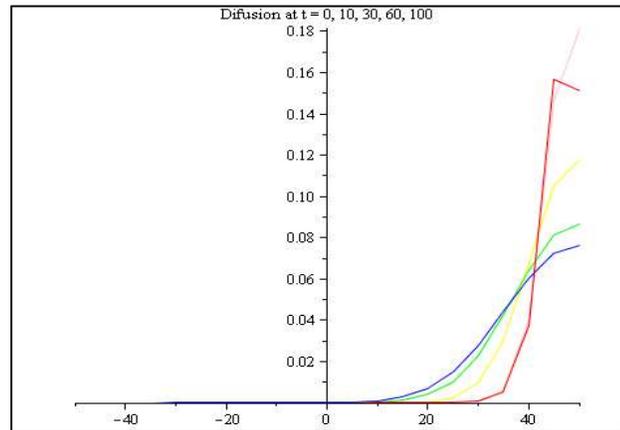


Figura B.0.7. Simulación siete.

Para entender cada factor, en la siguiente figura se simularon límites espaciales compuestos, y D variable. La curva de concentración se empieza a parecer al proceso de difusión Sn-Cu pero se pierde concentración, no hay mezclado, ver Figura B.8.

$$\frac{\partial}{\partial t} u(x, t) - [1.2u(x, t)^2 - 0.2u(x, t)] \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} u(x, t) \right) = 0 \quad \text{(Ecuación B.0.16)}$$

$$u(0, t) = 0, u(100, t) = 1, u(x, 0) = \begin{cases} 0 & x < 50 \\ 1 & 50 \leq x \end{cases} \quad \text{(Ecuación B.0.17)}$$

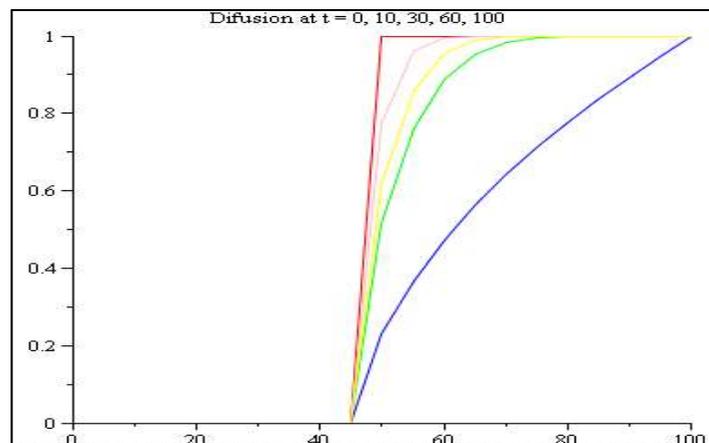


Figura B.0.8. Simulación ocho.

Con D variable y límites espaciales fijos, pero usando concentraciones iniciales compuesto, se simuló lo siguiente: Aquí el resultado se acerca a la forma de las curvas de Sn-Cu pero el punto de mezcla es a 0.5 o 50% -Figura B.9.-

$$\frac{\partial}{\partial t} u(x, t) - [4u(x, t)^2 - 4u(x, t) + 1] \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} u(x, t) \right) = 0 \quad \text{(Ecuación B.0.18)}$$

$$u(0, t) = 0, u(100, t) = 1, u(x, 0) = \begin{cases} 0 & x < 50 \\ 1 & 50 \leq x \end{cases} \quad \text{(Ecuación B.0.19)}$$

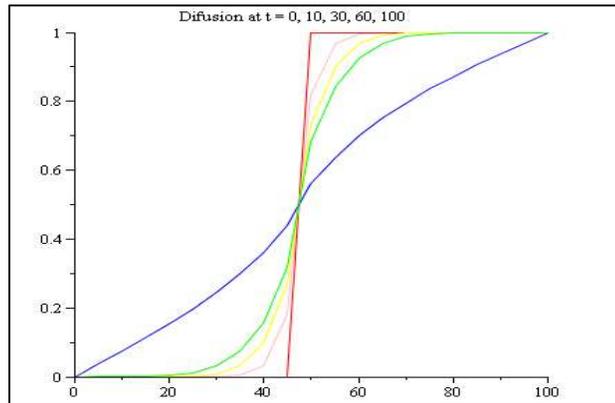


Figura B.0.9. Simulación nueve.

Ahora usando diferenciales de espacio para las condiciones espaciales, y usando un D variable, elevado a la tercera potencia. El valor final de mezclado, ya no es 50% pero la curva de concentración no se mantiene en el valor de mezclado fijo, sino que cambia, Figura B.10.

$$\frac{\partial}{\partial t} u(x, t) - [5.383u(x, t)^3 - 10.158u(x, t)^2 + 5.77729u(x, t) + 0.0034] \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} u(x, t) \right) = 0 \quad \text{(Ecuación B.0.20)}$$

$$u(x, 0) = \begin{cases} 0 & x < 50 \\ 1 & 50 \leq x \end{cases}, D_1(u)(-50, t) = 0, D_1(u)(50, t) = 0 \quad \text{(Ecuación B.0.21)}$$

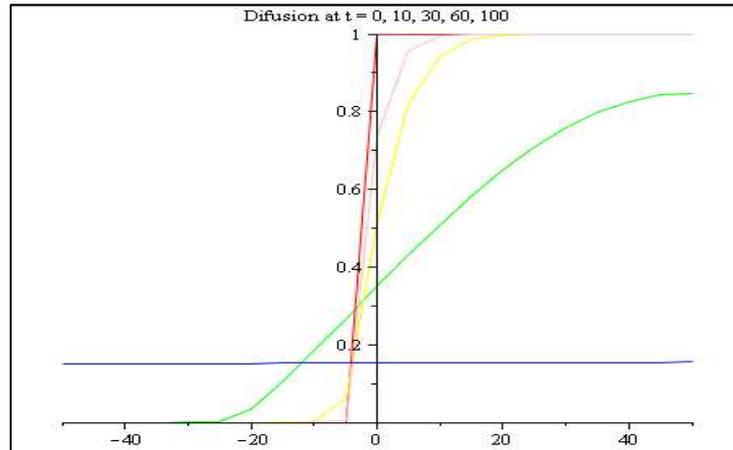


Figura B.0.10. Simulación diez.

LO siguiente es que incrementamos los miembros de la D variable hasta la sexta potencia. Se mantiene que el valor de mezclado inicial, el cual ya no es 50% pero la caída de concentración es rápida y hace un salto de poco a rápido mezclado. Ver Figura B.11.

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} u(x, t) - [& -15.998 u(x, t)^6 + 181.62 u(x, t)^5 \\ & - 368.07 u(x, t)^4 + 272.33 u(x, t)^3 \\ & - 73.294 u(x, t)^2 + 3.3834 u(t, x) \\ & + 1.0468] \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} u(x, t) \right) = 0 \end{aligned} \quad \text{(Ecuación B.0.22)}$$

$$u(x, 0) = \begin{cases} 0 & x < 0 \\ 1 & 50 \leq x \end{cases}, D_1(u)(-50, t) = 0, D_1(u)(50, t) = 0 \quad \text{(Ecuación B.0.23)}$$

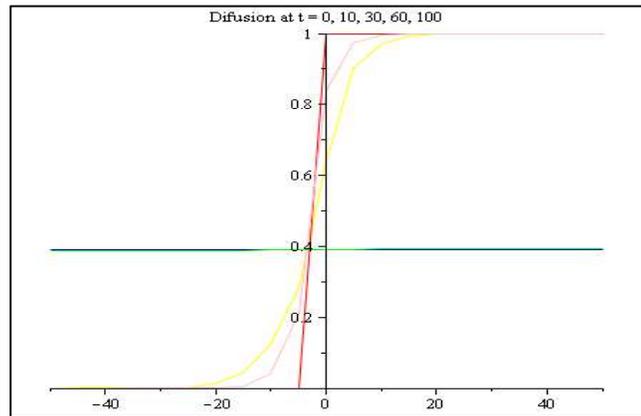


Figura B.0.11. Simulación once.

En la simulación doce, al usar un término dependiente de tiempo con la diferencial parcial, el valor de mezclado inicial se mantiene fijo. En este caso, las curvas ya se parecen más a las curvas de difusión Auger del sistema Sn-Cu en forma experimental, excepto que el límite de concentración fija distorsiona la curva. Ver Figura B.12.

$$\frac{\partial}{\partial t} u(x, t) - \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} u(x, t) \right) - \frac{1}{4} \left(\frac{\partial}{\partial x} \frac{u(x, t)}{\sqrt{t}} \right) = 0 \quad \text{(Ecuación B.0.24)}$$

$$u(0, t) = 0, u(150, t) = 1, u(x, 0) = \begin{cases} 0 & x < 50 \\ 1 & 50 \leq x \end{cases} \quad \text{(Ecuación B.0.25)}$$

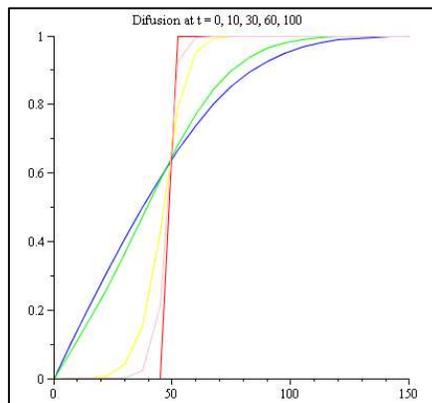


Figura B.0.12. Simulación doce.

Después, se usó una D variable, en este caso exponencial, además de usar la diferencial adicional. Las curvas se suavizan, de tal forma que, las concentraciones se asemejan a las curvas observadas en los perfilados profundos Auger. Ver Figura B.13.

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} u(x, t) - 2e^{2u(x,t)} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} u(x, t) \right)^2 \\ - e^{2u(x,t)} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} u(x, t) \right) \\ - \frac{1}{4} \left(\frac{\partial}{\partial x} \frac{u(x, t)}{\sqrt{t}} \right) = 0 \end{aligned} \quad \text{(Ecuación B.0.26)}$$

$$u(0, t) = 0, u(150, t) = 1, u(x, 0) = \begin{cases} 0 & x < 50 \\ 1 & 50 \leq x \end{cases} \quad \text{(Ecuación B.0.27)}$$

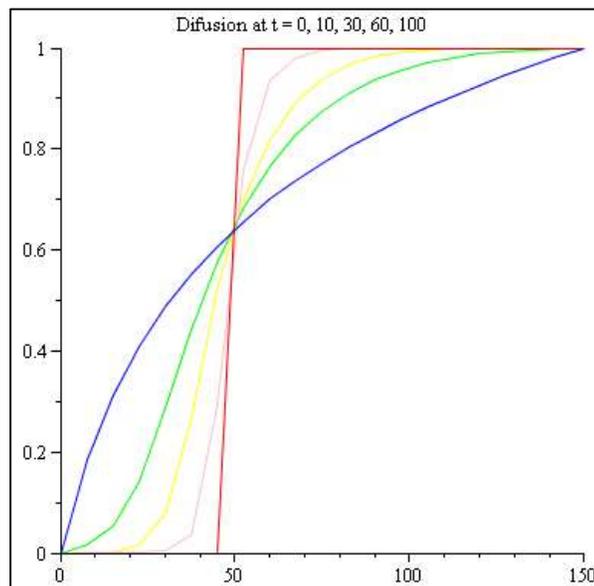


Figura B.0.13. Simulación trece.

En la simulación catorce, los límites espaciales como diferencia, con D constante, y con termino adicional dentro de la expresión de la Ley de Fick. Las curvas ya no están fijas y el mezclado inicial no es 0.5. Sin embargo, las curvas de suavizaron y se alejaron de la similitud de las curvas medidas, Figura B.14.

$$PDE = \left[\frac{\partial}{\partial t} u(x, t) \right] - \left[\frac{d}{dx} \left(\frac{d}{dx} u(x, t) + \frac{1}{4\sqrt{t}} u(x, t) \right) \right] = 0 \quad \text{(Ecuación B.0.28)}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} u(x, t) - \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} u(x, t) \right) - \frac{1}{4} \left(\frac{\partial}{\partial x} \frac{u(x, t)}{\sqrt{t}} \right) = 0 \quad \text{(Ecuación B.0.29)}$$

$$u(0, t) = \begin{cases} 0 & x < 0 \\ 1 & 0 \leq x \end{cases}, D_1(u)(-50, t) = 0, D_1(u)(50, t) = 0 \quad \text{(Ecuación B.0.30)}$$

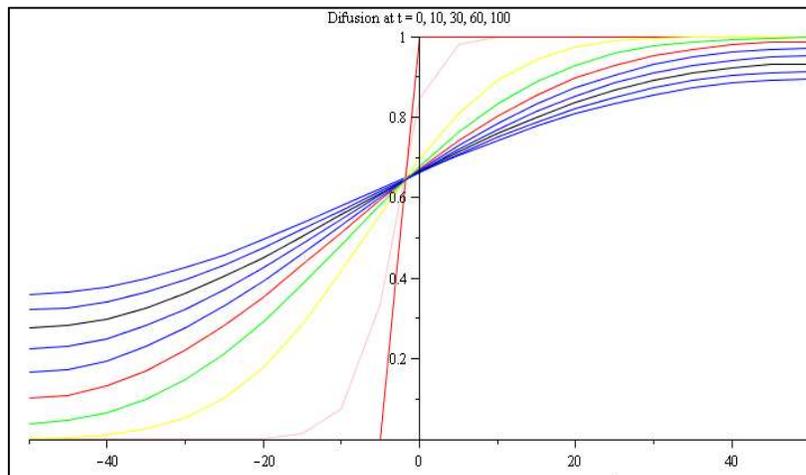


Figura B.0.14. Simulación catorce.

Con base en que los límites son diferenciables, se elimina el valor adicional en la ley de Fick pero se introduce la dependencia lineal de D con la concentración. Con esto, las curvas ya forman una curva más similar que las observadas. Sin embargo, el mezclado inicial pasa a 0.5. Ver Figura B.15.

$$PDE = \left[\frac{d}{dt} u(x, t) \right] - \left[\frac{d}{dx} \left(\frac{d}{dx} u(x, t) + \frac{1}{4\sqrt{t}} u(x, t) \right) \right] = 0 \quad \text{(Ecuación B.0.31)}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} u(x, t) - \left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} u(x, t) \right)^2 - u(x, t) \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} u(x, t) \right) = 0 \quad \text{Ecuación B.0.32}$$

$$u(0, t) = \begin{cases} 0 & x < 0 \\ 1 & 0 \leq x \end{cases}, D_1(u)(-50, t) = 0, D_1(u)(100, t) = 0 \quad \text{(Ecuación B.0.33)}$$

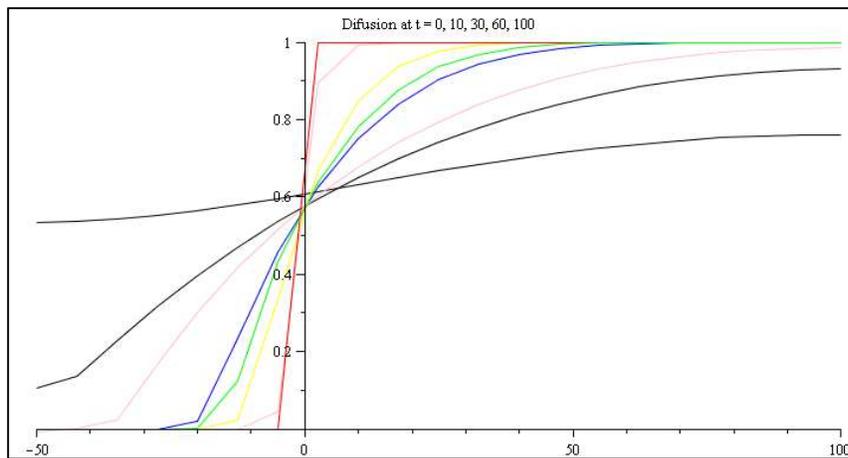


Figura B.0.15. Simulación quince.

En el caso de la simulación quince, al incluir D como dependiente lineal de la concentración y el factor adicional con concentración y tiempo como variables. En la figura siguiente se muestra que las curvas ya son muy parecidas a los obtenidos experimentalmente, Figura B.16.

$$PDE = \left(\frac{d}{dt} u(x, t) \right) - \left(\frac{d}{dx} \left(u(x, t) \frac{d}{dx} u(x, t) + \frac{1}{4\sqrt{t}} u(x, t) \right) \right) \quad \text{(Ecuación B.0.34)}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} u(x, t) - \left(\frac{\partial}{\partial x} u(x, t) \right)^2 - u(x, t) \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} u(x, t) \right) - \frac{1}{4} \left(\frac{\partial u(x, t)}{\partial x \sqrt{t}} \right) = 0 \quad \text{(Ecuación B.0.35)}$$

$$u(x, 0) = \begin{cases} 0 & x < 0 \\ 1 & 0 \leq x \end{cases}, D_1(u)(-50, t) = 0, D_1(u)(100, t) = 0 \text{ (Ecuación B.0.36)}$$

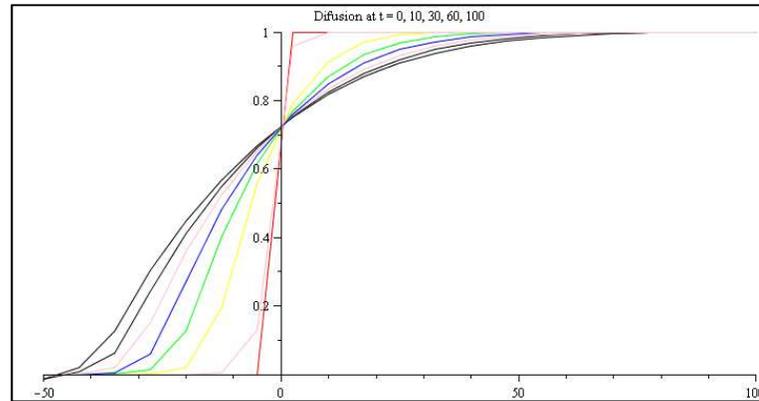


Figura B.0.16. Simulación dieciséis.

Así, de las simulaciones, se demostró que los factores adicionales que se usan en la ecuación original de la segunda Ley de Fick, hacen que el comportamiento de la difusión cambie. Estos se pueden manipular para encontrar los mejores términos matemáticos que representen la difusión, ver Figura B.17.

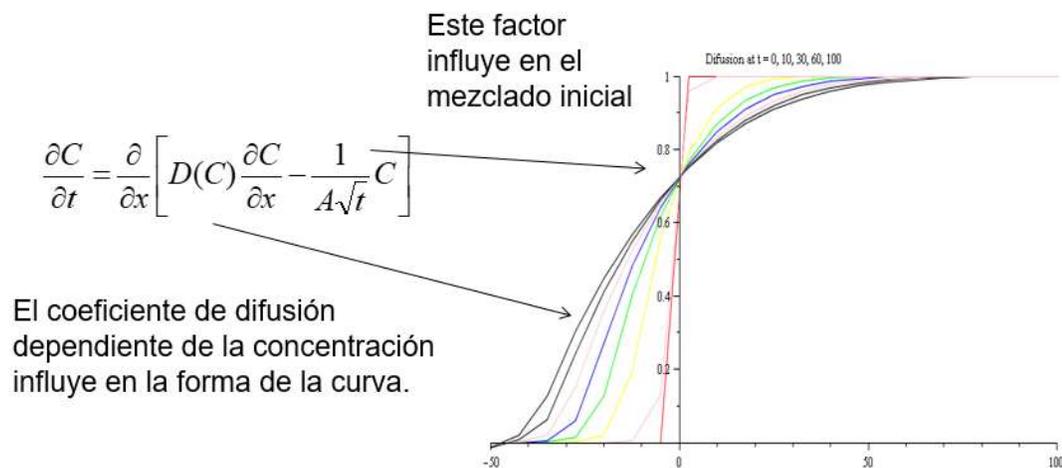


Figura B.0.177. Forma en los factores de la ecuación influyen en el resultado de la difusión

La última simulación se usan términos con difusión variable y con el termino parcial con respecto a x con un coeficiente respecto al tiempo. Ver Figura B.18.

$$\frac{\partial}{\partial t} u(x, t) - 2u(x, t)^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} u(x, t) \right) - \frac{2}{3} \frac{\partial}{\partial x} \frac{u(x, t)}{\sqrt{t}} = 0 \quad \text{Ecuación B.0.377)}$$

$$\left\{ u(x, 0) = \begin{cases} 0 & x < 50 \\ 1 & 50 \leq x \end{cases}, D_1(u)(0, t) = 0, D_1(u)(150, t) = 0 \right\} \quad \text{Ecuación B.0.388)}$$

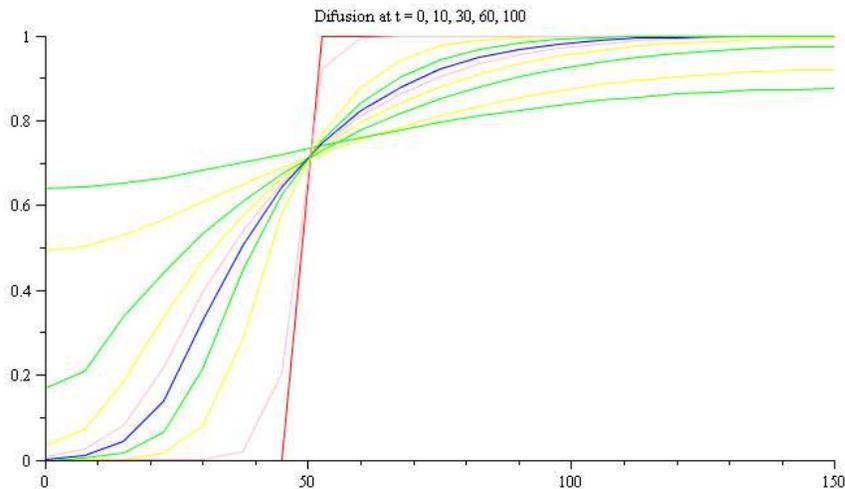


Figura B.0.18. Simulación diecisiete.

Con el análisis anterior se obtuvo la ecuación derivada de la ley de Fick que más se ajusta al comportamiento de la difusión mostrado por las muestras en la formación del IMC. Estas ecuaciones se muestran a continuación:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D(C) \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{1}{A\sqrt{t}} C \right] \quad \text{(Ecuación B.0.399)}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = aD^n(C) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{b}{c\sqrt{t}} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad \text{(Ecuación B.0.400)}$$

Donde:

$D(C)$ = Es el coeficiente de difusión, el cual es dependiente de la concentración influye en la forma de la curva.

$\frac{1}{A\sqrt{t}}C$ = Este término es un factor que influye en el mezclado inicial

La primera ecuación, se le conoce también como ecuación de Darkens y se desarrolló para explicar el efecto Kinkerdall. Matemáticamente la diferencia es un término diferencial elevado al cuadrado que se obtiene al desarrollar la diferencial externa.

Con respecto a la segunda ecuación, se puede justificar al usar el procedimiento desarrollado anteriormente, en que se tiene una distribución no simétrica, es decir hay una tendencia a distribuirse más hacia un lado. Esto también corresponde a la idea que las difusividades son los metales son diferentes, sesgando o modificando la distribución. Eso corresponde al efecto de Kinkerdall, mencionado anteriormente.

Anexo C. Desarrollo de fórmulas para la descripción del crecimiento de IMCs

Consideraciones iniciales

Empezamos, tomando el procedimiento del artículo de Albert Einstein (Einstein, 1905), se tiene la siguiente expresión:

$$dn = n\phi(\Delta)d\Delta \quad \text{Ecuación C.0.1.}$$

Donde n número total de partículas, $\phi\Delta$ es una función de probabilidad, y dn es el número de partículas que tienen un desplazamiento entre Δ y $\Delta + d\Delta$ en el intervalo de tiempo τ .

Ahora, el número de partículas por unidad de volumen está dado por:

$$v = f(x, t) \quad \text{Ecuación C.0.2.}$$

Calculando la distribución de partículas en un tiempo $t + \tau$ de la distribución:

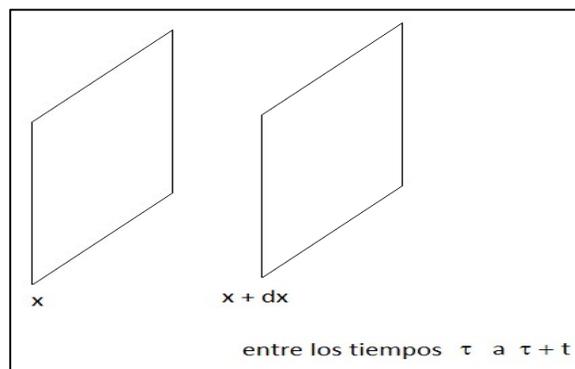


Figura C.0.1. Dos planos son definidos con un incremento infinitesimal dx

Por lo que se tiene la $f(x, t + \tau)dx = \int_{\Delta=-\infty}^{\Delta=+\infty} f(x + \Delta, t)\phi(\Delta)d\Delta dx$
 Ecuación C.0.3:

$$f(x, t + \tau)dx = \int_{\Delta=-\infty}^{\Delta=+\infty} f(x + \Delta, t)\phi(\Delta)d\Delta dx \quad \text{Ecuación C.0.3.}$$

Dado que τ es muy pequeño, es posible hacer dos expansiones, que pueden ser descritas según las Ecuaciones C.4., y C.5:

$$f(x, t + \tau) = f(x, t) + \tau \frac{\partial f}{\partial t} \quad \text{Ecuación C.0.4.}$$

$$f(x + \Delta, t) = f(x, t) + \Delta \frac{\partial f(x,t)}{\partial x} + \frac{\Delta^2}{2!} \frac{\partial^2 f(x,t)}{\partial x^2} + \frac{\Delta^3}{3!} \frac{\partial^3 f(x,t)}{\partial x^3} + \dots \quad \text{Ecuación C.0.5.}$$

Ahora sustituyendo la Ecuación C.4 y C.5 en C.3 se obtiene:

$$\begin{aligned} f(x, t) + \tau \frac{\partial f}{\partial t} &= f(x, t) \int_{-\infty}^{\infty} \phi(\Delta)d\Delta + \frac{\partial f}{\partial x} \int_{-\infty}^{\infty} \Delta\phi(\Delta)d\Delta \\ &+ \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta^2}{2!} \phi(\Delta)d\Delta \\ &+ \frac{\partial^3 f}{\partial x^3} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta^3}{3!} \phi(\Delta)d\Delta \end{aligned} \quad \text{Ecuación C.0.6.}$$

Si observamos esta ecuación y analizamos los partes que lo integran, vemos que el lado derecho de la ecuación lo forman los momentos estadísticos de una función de probabilidad, que se definen como: momento cero, primer momento, segundo momento, tercer momento y cuarto momento. Estos se describen a continuación.

Momento cero

Está definido por la ecuación:

$$\mathbf{Momento\ cero = } M_0 = \int_{-\infty}^{\infty} \phi(\Delta) d\Delta \quad \mathbf{Ecuación\ C.0.7.}$$

Que se refiere a la probabilidad total y es el área bajo la función de probabilidad $\phi(\Delta)$. Se espera que cuando la distribución es “regular” o “física” la ecuación es igual a uno.

Primer momento:

$$\mathbf{Primer\ Momento = } M_1 = \int_{-\infty}^{\infty} \Delta \phi(\Delta) d\Delta \quad \mathbf{Ecuación\ C.0.8.}$$

Este momento es conocido con la media de la función de probabilidad o el valor esperado de la función. Cuando la función es simétrica centrada en el valor cero, el primer momento da como consecuencia un valor de cero. Este momento podría estar relacionado con la sumatoria de momentos de fuerza de la mecánica clásica, que se define para una suma de momentos para fuerzas desde un punto determinado.

Segundo momento:

Este momento está definido por la ecuación C.9.

$$\mathbf{Segundo\ Momento = } M_2 = \int_{-\infty}^{\infty} \Delta^2 \phi(\Delta) d\Delta \quad \mathbf{Ecuación\ C.0.9.}$$

Este momento está definido igual que el segundo momento estadístico o el segundo momento central con media igual a cero, mejor conocido como varianza. La varianza mide el grado de dispersión de una distribución con respecto a su media. Entre más grande sea su valor, mayor dispersión es esperada. También este momento podría estar relacionado con el momento de inercia de la mecánica.

Tercer y cuarto momento:

Son definidos por las siguientes dos ecuaciones, expresadas como función de Δ .

$$\textit{Tercer Momento} = M_3 = \int_{-\infty}^{\infty} \Delta^3 \phi(\Delta) d\Delta \quad \text{Ecuación C.0.10.}$$

$$\textit{Cuarto Momento} = M_4 = \int_{-\infty}^{\infty} \Delta^4 \phi(\Delta) d\Delta \quad \text{Ecuación C.0.11.}$$

Aunque estos momentos no son tan conocidos, el tercer y el cuarto momento están relacionados con el tercer y cuarto momento centrales conocidos como **oblicuidad** (**Skewness** en Ingles) y **planicidad** (flatness en inglés) o **Kurtois histórico**. Qué se definen como en las Ecuaciones C.12., y C.13.

$$\textit{Oblicuidad} = M_3 = \int_{-\infty}^{\infty} (x - c)^3 f(x) dx \quad \text{Ecuación C.0.12.}$$

$$\textit{Planicidad} = M_4 = \int_{-\infty}^{\infty} (x - c)^4 f(x) dx \quad \text{Ecuación C.0.13.}$$

Con c como la media o el valor esperado de la función de probabilidad. Cuando c es cero, los términos de oblicuidad y planicidad coinciden con el tercer momento y cuarto momento mostrados anteriormente. Para facilitar la

interpretación de los términos estadísticos, se muestra en la Tabla C.0.1., un resumen de los momentos estadísticos.

Tabla C.0.1. Resumen de Momentos Centrales y Estandarizados.

No.	Momento Crudo M	Momento Central M_c	Momento estandarizado M̂
1	$Media = \int_{-\infty}^{\infty} xf(x)dx = \bar{x}$	$\int_{-\infty}^{\infty} (x - \bar{x})f(x)dx$	$\frac{1}{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} (x - \bar{x})f(x)dx$
2	$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 f(x)dx$	$\int_{-\infty}^{\infty} (x - \bar{x})^2 f(x)dx = V$ $= \sigma^2$ $V = \sigma^2$ y $\sigma = \sqrt{V}$ Varianza V (Variance) Igual a cero si f(x) es simétrica.	$\frac{1}{\sigma^2} \int_{-\infty}^{\infty} (x - \bar{x})^2 f(x)dx$
3	$\int_{-\infty}^{\infty} x^3 f(x)dx$	$\int_{-\infty}^{\infty} (x - \bar{x})^3 f(x)dx \rightarrow \sigma^3$	$\frac{1}{\sigma^3} \int_{-\infty}^{\infty} (x - \bar{x})^3 f(x)dx = \gamma_1$ Oblicuidad (Skewness) = $\gamma_1 = \frac{M_c^3}{\sigma^3}$ Nota: los superíndices son indicativos y no operativos, es decir no significan potencia.
4	$\int_{-\infty}^{\infty} x^4 f(x)dx$	$\int_{-\infty}^{\infty} (x - \bar{x})^4 f(x)dx \rightarrow \sigma^4$ Igual a cero si f(x) es simétrica.	$\frac{1}{\sigma^4} \int_{-\infty}^{\infty} (x - \bar{x})^4 f(x)dx = \beta_1$ Kurtosis historico (Historical Kurtosis) = $\beta_1 = \frac{M_c^4}{\sigma^4}$ Kurtosis en exceso (Excess Kurtosis) = $\gamma_2 = \beta_1 - 3$
5	$\int_{-\infty}^{\infty} x^5 f(x)dx$	$\int_{-\infty}^{\infty} (x - \bar{x})^5 f(x)dx$	$\frac{1}{\sigma^5} \int_{-\infty}^{\infty} (x - \bar{x})^5 f(x)dx$ Hiperoblicuidad (Hyperskewness)
6	$\int_{-\infty}^{\infty} x^6 f(x)dx$	$\int_{-\infty}^{\infty} (x - \bar{x})^6 f(x)dx$	$\frac{1}{\sigma^6} \int_{-\infty}^{\infty} (x - \bar{x})^6 f(x)dx$ Hyperplanicidad (Hyperflatness)

La Oblicuidad y la Planicidad están relacionados con la forma de la distribución de probabilidad. En la literatura, se puede encontrar algunos claves para interpretar estos valores.

La **Oblicuidad** cuantifica que tan simétrica es la distribución:

- Una distribución simétrica tiene una oblicuidad de cero.
- Una distribución asimétrica con una cola larga a la derecha (valores mayores) tiene una oblicuidad positiva.
- Una distribución asimétrica con una cola larga a la izquierda (valores más pequeños) tiene una oblicuidad negativa.

Una regla de dedo un poco arbitraria sería que, si oblicuidad es mayor a 1, la oblicuidad es sustancial y la distribución está lejos de ser simétrica.

Con respecto a la **Planicidad**, se tienen las siguientes consideraciones:

- La planicidad o el Kurtosis cuantifica la forma de la distribución de datos con respecto a la distribución Gaussiana.
- Una distribución Gaussiana tiene una planicidad de cero.
- Una distribución más plana tiene planicidades negativas
- Una distribución más “picuda” que una distribución Gaussiana tiene una planicidad positiva.

Como ejemplos para visualizar estos parámetros tenemos las siguientes figuras. La Figura C.0.2., muestra una distribución Beta con oblicuidades negativas y positivas según están sesgadas a la derecha o la izquierda. En cambio, en la Figura C.0.3, se muestra la distribución normal con dos distribuciones con planicidad mayor a 1.

En el caso de la Ecuación C.6., aunque sus miembros no son los momentos centrales tercero y cuarto, si se puede relacionar con estos parámetros directamente y nos darían idea del tipo de distribución de probabilidad que está relacionado físicamente. Por lo cual la Ecuación C.6 se podría describir como la Ecuación C. 14.

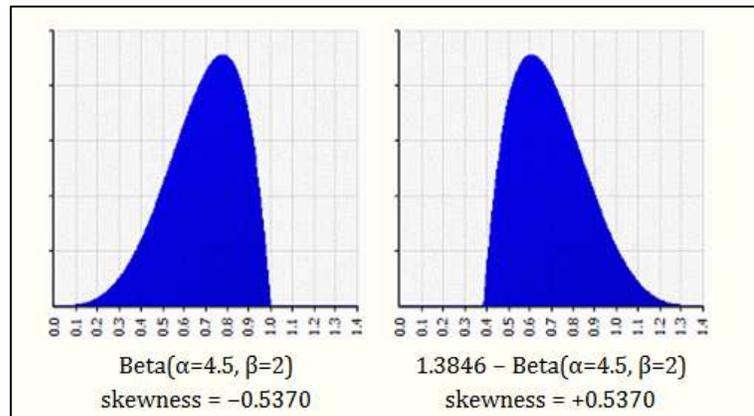


Figura C.0.2. Distribuciones beta con oblicuidad negativa y positiva.

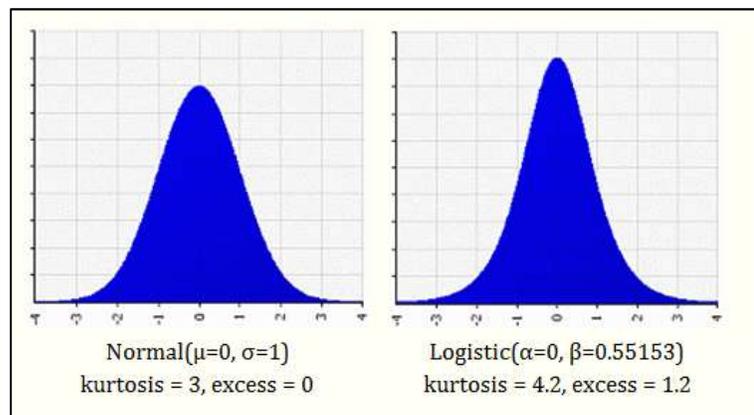


Figura C.0.3. Distribuciones con planicidad 0 y mayor a 0.

$$\tau \frac{\partial f}{\partial t} = (M_0 - 1)f(x, t) + M_1 \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{M_2}{2!} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{M_3}{3!} \frac{\partial^3 f}{\partial x^3} + \frac{M_4}{4!} \frac{\partial^4 f}{\partial x^4} \quad \text{Ecuación C.0.14.}$$

$$\tau \frac{\partial f}{\partial t} = (M_0 - 1)f(x, t) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{M_n}{n!} \frac{\partial^n f}{\partial x^n} \quad \text{Ecuación C.0.15.}$$

Para una distribución limitada, el conjunto de momentos (de todos los órdenes, de 0 a ∞) únicamente determina la distribución.

La Ecuación C.6 o la Ecuación C.15., podría ser la ecuación base para muchas deducciones y formulas usadas. El primer caso es necesario mencionar como la utilizó Einstein para el caso de la difusión de partículas.

Caso 1. La segunda ley de Fick

Si tenemos las siguientes restricciones: Si la función de probabilidad $\phi(\Delta)$ es simétrica, es decir, $\phi(\Delta) = \phi(-\Delta)$ y cumple con el requerimiento de $\int_{-\infty}^{\infty} \phi(\Delta) d\Delta = 1$, el primer término del lado derecho de la ecuación se elimina, y el segundo y cuarto término se eliminan por la simetría. Los otros factores, **no los consideró Einstein por su poco impacto en deducción (Este es un punto para precisar)**. Sin embargo, más adelante, menciono que la consideración o no de esos factores depende más de la distribución de probabilidad seleccionada, más que por su significancia en la ecuación final. Ahora, la Ecuación C.15., queda como:

$$\tau \frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta^2}{2!} \phi(\Delta) d\Delta \quad \text{Ecuación C.0.16.}$$

Si nombramos el termino D como

$$D = \frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta^2}{2!} \phi(\Delta) d\Delta \quad \text{Ecuación C.0.17.}$$

Tenemos la segunda Ley de Fick (Ecuación C.18).

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \quad \text{Ecuación C.0.18.}$$

La segunda Ley de Fick es la más usada ecuación para modelar el cambio de concentración a través del tiempo para soluciones (solvente-soluto).

La solución de esta ecuación está restringida a las condiciones iniciales en el espacio y tiempo, es decir, debe de haber dos condiciones que restrinja con respecto a x y una con respecto a t . El caso más simple y significativo es caso en donde una cantidad fija de soluto, se libera repentinamente en un plano dentro de un cuerpo (solución) infinita. Para eso, considere el problema de liberar instantáneamente una cantidad de soluto (M), en el plano $x = 0$ en $t = 0$ en un espacio. El soluto es permitido dispersarse bilateralmente en los dos cuerpos adyacentes ocupando las mitades de $0 < x < \infty$ y $-\infty < x < 0$ Figura C.0.4. Los dos materiales, tanto el soluto como el medio tienen iguales constantes de difusión, D , y son constantes. La secuencia esperada de la respuesta se muestra en la Figura C.0.4.

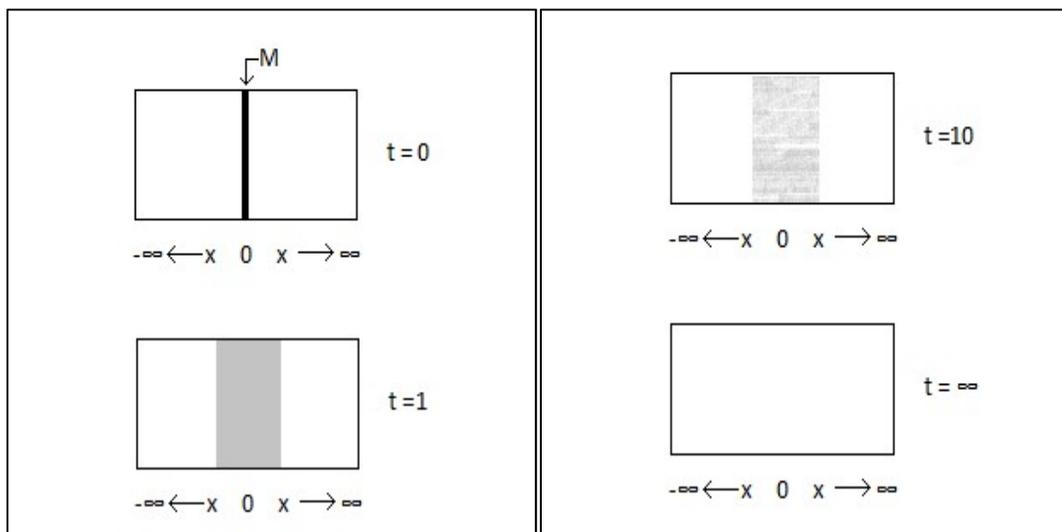


Figura C.0.4. Características de flujo lineal de una fuente M instantáneamente liberada en un medio semi-infinito.

La solución de este caso se puede obtener usando la transformada de Laplace, y se tienen en la Ecuación C.19.

$$C(x, t) = \frac{M}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right)} \quad \text{Ecuación C.0.19.}$$

La ecuación C.19., es casi idéntica a la ecuación normal de distribución; Ecuación C.20., que es la ecuación de que tiene los mismos momentos que las condiciones presentadas, con $\mu = 0$ y $D = \sigma$, para el desarrollo de la Ecuación (C.18).

$$f(x|\mu, \sigma) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right)} \quad \text{Ecuación C.0.20.}$$

Sin embargo, haciendo una búsqueda de los momentos de la distribución normal, tenemos ver Tabla C.0.2.

Tabla C.0.2. Momentos de una distribución normal

Parámetro	Valor
Primer Momento: Media = Moda = Mediana	μ
Segundo Momento: Varianza	σ^2
Tercer Momento: Oblicuidad	0
Cuarto Momento: Kurtosis	$3\sigma^4$

Si se observa, es posible inferir que los momentos pares se van incrementado, y no decrecen en valor (segundo y cuarto momento). Algo que no encaja de acuerdo con el comentario en el artículo de Albert Einstein, en que los momentos pares más allá del segundo momento, se suponen que van disminuyendo a medida que crecen. Por lo tanto, no

debieran ser eliminados sino conservados. Para corregir eso, se puede hacer lo siguiente:

Primero, regresando a la Ecuación C.4., vemos que la expansión no se completó, por lo que la expansión completa debería ser:

$$f(x, t + \tau) = f(x, t) + \tau \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\tau^2}{2!} \frac{\partial^2 f}{\partial t^2} + \frac{\tau^3}{3!} \frac{\partial^3 f}{\partial t^3} + \dots \text{ Ecuación C.0.21.}$$

Y la Ecuación C.6., se expresaría de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} f(x, t) + \tau \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\tau^2}{2!} \frac{\partial^2 f}{\partial t^2} + \frac{\tau^3}{3!} \frac{\partial^3 f}{\partial t^3} \\ + \dots \\ = f(x, t) \int_{-\infty}^{\infty} \phi(\Delta) d\Delta \\ + \frac{\partial f}{\partial x} \int_{-\infty}^{\infty} \Delta \phi(\Delta) d\Delta \\ + \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta^2}{2!} \phi(\Delta) d\Delta \\ + \frac{\partial^3 f}{\partial x^3} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta^3}{3!} \phi(\Delta) d\Delta \\ + \dots \end{aligned} \text{ Ecuación C.0.22.}$$

Para poder obtener la ecuación de la Ley de Fick, es necesario cumplir con lo siguiente:

$$f(x, t) = f(x, t) \int_{-\infty}^{\infty} \phi(\Delta) d\Delta \quad \text{Ecuación C.0.23.}$$

$$\frac{\partial f}{\partial x} \int_{-\infty}^{\infty} \Delta \phi(\Delta) d\Delta = 0 \quad \text{Ecuación C.0.24.}$$

$$\tau \frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta^2}{2!} \phi(\Delta) d\Delta \quad \text{Ecuación C.0.25.}$$

$$\frac{\partial^3 f}{\partial x^3} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta^3}{3!} \phi(\Delta) d\Delta = 0 \quad \text{Ecuación 0.26.}$$

$$\frac{\tau^2}{2!} \frac{\partial^2 f}{\partial t^2} = \frac{\partial^4 f}{\partial x^4} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta^4}{4!} \phi(\Delta) d\Delta \quad \text{Ecuación C.0.27.}$$

La Ecuación C.23., se cumple cuando la condición de la distribución de probabilidad es uno, bajo su área. Las condiciones de las Ecuaciones C.24., y C.26., se cumplen siempre y cuando la distribución es simétrica. Por lo tanto, la Ecuación C.22., quedaría con las condiciones de las Ecuaciones C.24., y C.25., de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \tau \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\tau^2}{2!} \frac{\partial^2 f}{\partial t^2} + \frac{\tau^3}{3!} \frac{\partial^3 f}{\partial t^3} + \dots = \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta^2}{2!} \phi(\Delta) d\Delta + \\ \frac{\partial^4 f}{\partial x^4} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta^4}{4!} \phi(\Delta) d\Delta + \\ \frac{\partial^6 f}{\partial x^6} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta^6}{6!} \phi(\Delta) d\Delta + \dots \end{aligned} \quad \text{Ecuación C.0.28.}$$

Ahora podemos igualar ciertas partes de la ecuación a:

$$D = \frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta^2}{2!} \phi(\Delta) d\Delta \quad \text{Ecuación C.0.29.}$$

$$D^2 = \frac{2!}{\tau^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta^4}{4!} \phi(\Delta) d\Delta \quad \text{Ecuación C.0.30.}$$

$$D^3 = \frac{3!}{\tau^3} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta^6}{6!} \phi(\Delta) d\Delta \quad \text{Ecuación C.0.31.}$$

Las condiciones expresadas por las Ecuaciones C.29., a C.31., más las condiciones anteriormente mencionadas (Área bajo la curva es igual a uno y la simetría de la función) determinan el tipo de función de probabilidad que es necesaria encontrar. Ahora, sustituyendo C.29., a C.31., en C.28., se crean las siguientes ecuaciones:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial^2 f}{\partial t^2} + \frac{\partial^3 f}{\partial t^3} + \dots = D \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + D^2 \frac{\partial^4 f}{\partial x^4} + D^3 \frac{\partial^6 f}{\partial x^6} + \dots \quad \text{Ecuación C.0.32.}$$

$$\sum_{i=1}^n \frac{\partial^i f}{\partial t^i} = \sum_{i=1}^n D^i \frac{\partial^{2i} f}{\partial x^{2i}} \quad \text{Ecuación C.0.33.}$$

La Ecuación C.33., es la base que nos sirve relacionar las ecuaciones parciales con las distribuciones de probabilidad en este caso, simétricas. Para entender mejor esta ecuación, podemos tomar una solución común de la ley de Fick, como es la Ecuación C.19.

Haciendo un poco de desarrollo es posible ver que la misma Ecuación solución C.19., de la Ecuación de C.18., satisface la Ecuación C.33. Otra forma de comprobar la Ecuación C.33., es aplicando la propiedad multiplicativa de las Ecuaciones parciales; si se toma la Ecuación C.34., y se factoriza con respecto a f , obteniendo C.35., de donde obtenemos la igualdad de C. 36.

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \quad \text{Ecuación 0.34.}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t}\right) f = \left(D \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) f \quad \text{Ecuación C.0.35.}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t}\right) = \left(D \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) \quad \text{Ecuación C.0.36.}$$

Si C.36., es multiplicada por C.34., se obtiene la Ecuación C.38.:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t}\right) \frac{\partial f}{\partial t} = \left(D \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) D \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \quad \text{Ecuación C.0.37.}$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial t^2} = D^2 \frac{\partial^4 f}{\partial x^4} \quad \text{Ecuación C.0.38.}$$

Y si se realiza la misma multiplicación varias veces, se generaliza con la expresión en la ecuación C.39.

$$\frac{\partial^n f}{\partial t^n} = D^n \frac{\partial^n f}{\partial x^n} \quad \text{Ecuación C.0.39.}$$

La cual es la base para las Ecuaciones C.32., y C.33. Sin embargo, para tener una vinculación más clara entre las ecuaciones parciales y las distribuciones de probabilidad, es necesario encontrar alguna distribución de probabilidad $\phi(\Delta)$ que satisfaga la ecuación C.33., con la serie de condiciones expresadas por las Ecuaciones C.29., a C.31.

Después de hacer una búsqueda y probar diferentes distribuciones simétricas o incluso ecuaciones que satisfagan lo anterior, se encuentra que la Ecuación C.40., que es una expresión exponencial usada para expresar las velocidades de los átomos en fase gaseosa, y puede cumplir con los requerimientos mencionados.

$$\phi(\Delta) = be^{a\Delta^2} \quad \text{Ecuación C.0.40.}$$

Para que cumpla con el requerimiento de ser una distribución de probabilidad, es necesario el área bajo la curva de $-\infty$ a $+\infty$ sea 1. Por lo que la expresión mostrada en C.40., debe ser igual a 0.5 (1/2), ver C.41.

$$b \int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{b\pi^{\frac{1}{2}}}{2a^{\frac{1}{2}}} = \frac{1}{2} \quad \text{Ecuación C.0.41.}$$

Para hacer cumplir el área bajo la curva, se debe cumplir con el requerimiento de abajo, ver C.42.

$$b^2 = \frac{a}{\pi} \quad \text{Ecuación C.0.42.}$$

Como información adicional para la comprobación, se usaron las Ecuaciones C.43., y C.44., que, al sustituirlas con los valores respectivos de n , cumplen con los requerimientos de C.29., a C.31., dando un valor de D igual a lo mostrado en C.45.

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx = 2 \int_0^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx \quad \text{Ecuación C.0.43.}$$

$$\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{(2n)! \pi^{\frac{1}{2}}}{2^{2n+1} n! a^{n+\frac{1}{2}}} \quad \text{Ecuación C.0.44.}$$

La ecuación utilizada, es decir, tomando la Ecuación C.40., con la condición C.42., da a Ecuación C.45.

$$\phi(\Delta) = \sqrt{\frac{a}{\pi}} e^{-a\Delta^2} \quad \text{Ecuación C.0.45.}$$

Utilizando la Ecuación C.45., como la ecuación de distribución para resolver las tres Ecuaciones C.29, C.30., y C.31., tenemos los siguientes resultados:

$$D = \left(\sqrt{\frac{a}{\pi}} \right) \frac{2}{\tau} \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{2^3 a^{\frac{3}{2}}} = \left(\sqrt{\frac{a}{\pi}} \right) \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\tau 2^2 a^{\frac{3}{2}}} = \frac{1}{\tau 2^2 a} \quad \text{Ecuación C.0.46.}$$

$$D^2 = \left(\sqrt{\frac{a}{\pi}} \right) \frac{2}{\tau^2} \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{2^5 a^{\frac{5}{2}}} = \left(\sqrt{\frac{a}{\pi}} \right) \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\tau^2 2^4 a^{\frac{5}{2}}} = \frac{1}{\tau^2 2^4 a^2} \quad \text{Ecuación C.0.47.}$$

$$D^3 = \left(\sqrt{\frac{a}{\pi}} \right) \frac{2}{\tau^3} \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{2^7 a^{\frac{7}{2}}} = \left(\sqrt{\frac{a}{\pi}} \right) \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\tau^3 2^6 a^{\frac{7}{2}}} = \frac{1}{\tau^3 2^6 a^3} \quad \text{Ecuación C.0.48.}$$

Las Ecuaciones C.46., al C.48., dan el mismo valor al despejar “a”:

$$a = \frac{1}{4D\tau} \quad \text{Ecuación C.0.49.}$$

Por lo que la ecuación de distribución que se resolvería usando la Ecuación C.28., sería la Ecuación C.50:

$$\phi(\Delta) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D\tau}} e^{\left(-\frac{\Delta^2}{4D\tau} \right)} \quad \text{Ecuación C.0.50.}$$

Esta ecuación es prácticamente la misma que la ecuación solución C.19, solución para el caso en el que la concentración de material se concentra en el origen 0, y se deja libremente disolver en las direcciones x+ y x-.

Ecuación Kernel de la ecuación de difusión de la Ley de Fick.

Al sustituir la Ecuación C.50., en la Ecuación C.3., se obtiene la Ecuación C.51.

$$f(x, t + \tau)dx = dx \int_{\Delta=-\infty}^{\Delta=+\infty} f(x + \Delta, t) \frac{1}{2\sqrt{\pi D\tau}} e^{\left(-\frac{\Delta^2}{4D\tau}\right)} d\Delta \quad \text{Ecuación C.0.51}$$

Que es prácticamente la misma que la ecuación fundamental de la solución de difusión (o calor) expresada en la por el conjunto de ecuaciones en C.52.:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \text{en } -\infty < x < \infty, t > 0 \quad \text{Ecuación C.0.52}$$

$$\text{con } c = f(x)$$

$$\text{en } t = 0 \quad (-\infty < x < \infty)$$

$$\text{tal que } \int_{-\infty}^{\infty} |f(x)|^2 dx < \infty \quad \text{Ecuación C.0.53}$$

La solución de C.52., fue mostrada por Evy Kersale por medio de transformadas de Fourier, mostrada en la Ecuación C.54:

$$c(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\varepsilon) e^{\left[-\frac{(x-\varepsilon)^2}{4Dt}\right]} d\varepsilon = \int_{-\infty}^{+\infty} K(x - \varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \quad \text{Ecuación 0.54}$$

En donde la función C.54., es llamada función fundamental o función fuente, función Green, propagador, o Kernel de difusión de la ecuación de difusión o calor.

$$K(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{\left[-\frac{x^2}{4Dt}\right]} \quad \text{Ecuación C.0.55}$$

La misma idea es utilizada en el libro de Glismann, en el cual, se desarrolla la idea de un campo de concentraciones como la suma o la integral de todas las infinitésimas respuestas resultantes de una distribución espacial continua de fuentes liberadas en el instante $t = 0$. La respuesta total que ocurre en un cualquier punto x en un tiempo mayor a 0 es dado por la superposición o integral fuente, el resultado es la Ecuación C.56.

$$C(x, t) = Cl \int_{-\infty}^a \frac{e^{-\frac{(x-\hat{x})^2}{4Dt}}}{\sqrt{4\pi Dt}} d\hat{x} \quad \text{Ecuación C.0.56}$$

Adicionalmente la Ecuación C.54 sirve para resolver varios casos de difusión, comprobándose que el proceso de difusión incluye necesariamente una distribución de probabilidad de las pequeñas partes del sistema (Átomos, partículas, moléculas, etc.), y que en el caso de la Ley de Fick o la ley de Fourier una distribución o la distribución tienen un comportamiento de distribución normal (ver Ecuación C.50.). Los momentos de la ecuación C.50 se muestran en la siguiente tabla.

Tabla C.0.3. Los momentos de la Ecuación C.50.

Parámetro	Valor
Primer Momento: Media = Moda = Mediana	0
Segundo Momento: Varianza	$2Dt$
Tercer Momento: Oblicuidad	0
Cuarto momento: Kurtosis	$12D^2t^2$

Caso 2: Distribución con $\mu \neq 0$; ejemplo de uso.

Uno de los resultados de la distribución de probabilidad solución fue que la distribución era simétrica y con media igual a 0 ($\mu = 0$), ver Ecuación C.50. Ahora consideremos un caso especial, en el cual la media no es cero y por lo tanto no se considera simétrica con respecto al tiempo. Primeramente, retomamos la ecuación C.22 y mantenemos la condición de la ecuación C.21. Agrupando los términos de la forma mostrada en las Ecuaciones C.57 al C.59, da una generalización que se muestra en la Ecuación C.70.

$$\tau \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right) - \frac{\partial f}{\partial x} \int_{-\infty}^{\infty} \phi(\Delta) d\Delta + \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta^2}{2!} \phi(\Delta) d\Delta = 0 \quad \text{(Ecuación C.0.57)}$$

$$\frac{\tau}{2!} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial t^2} \right) - \frac{\partial^3 f}{\partial x^3} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta^3}{3!} \phi(\Delta) d\Delta + \frac{\partial^4 f}{\partial x^4} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta^4}{4!} \phi(\Delta) d\Delta = 0 \quad \text{(Ecuación C.0.58)}$$

$$\frac{\tau}{3!} \left(\frac{\partial^3 f}{\partial t^3} \right) - \frac{\partial^5 f}{\partial x^5} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta^5}{5!} \phi(\Delta) d\Delta + \frac{\partial^6 f}{\partial x^6} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta^6}{6!} \phi(\Delta) d\Delta = 0 \quad \text{(Ecuación C.0.59)}$$

...

$$\begin{aligned} \frac{\tau}{n!} \left(\frac{\partial^n f}{\partial t^n} \right) - \frac{\partial^{2n-1} f}{\partial x^{2n-1}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta^{2n-1}}{2n-1!} \phi(\Delta) d\Delta + \\ \frac{\partial^{2n} f}{\partial x^{2n}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta^{2n}}{2n!} \phi(\Delta) d\Delta = 0 \end{aligned} \quad \text{(Ecuación C.0.60)}$$

Ahora proponemos la ecuación C.71, que contiene del lado derecho las dos primera ecuaciones parciales de primer y segundo orden con respecto al tiempo,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -C \frac{\partial C}{\partial x} + D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{(Ecuación C.0.61)}$$

De la ecuación C.71 se obtiene el operacional mostrado en la Ecuación C.72.

$$\frac{\partial}{\partial t} = \left[-C \frac{\partial}{\partial x} + D \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right] \quad \text{(Ecuación C.72)}$$

Al multiplicar el operacional con la ecuación C.71, varias veces, se obtienen las Ecuaciones C.73 al C.76 que son las primeras de una serie.

$$\frac{\partial^2 C}{\partial t^2} = C^2 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - 2DC \frac{\partial^3 C}{\partial x^3} + D^2 \frac{\partial^4 C}{\partial x^4} \quad \text{(Ecuación C.0.623)}$$

$$\frac{\partial^3 C}{\partial t^3} = -C^3 \frac{\partial^3 C}{\partial x^3} + 3DC^2 \frac{\partial^4 C}{\partial x^4} - 3D^2 C \frac{\partial^5 C}{\partial x^5} + D^3 \frac{\partial^6 C}{\partial x^6} \quad \text{(Ecuación C.0.634)}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^4 C}{\partial t^4} = & C^4 \frac{\partial^4 C}{\partial x^4} - 4C^3 D \frac{\partial^5 C}{\partial x^5} + 6D^2 C^2 \frac{\partial^6 C}{\partial x^6} - 4CD^3 \frac{\partial^7 C}{\partial x^7} \\ & + D^4 \frac{\partial^8 C}{\partial x^8} \end{aligned} \quad \text{(Ecuación C.0.645)}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^5 C}{\partial t^5} = & -C^5 \frac{\partial^5 C}{\partial x^5} + 5DC^4 \frac{\partial^6 C}{\partial x^6} - 10D^2 C^3 \frac{\partial^7 C}{\partial x^7} \\ & + 10C^2 D^3 \frac{\partial^8 C}{\partial x^8} - 5CD^4 \frac{\partial^9 C}{\partial x^9} + D^5 \frac{\partial^{10} C}{\partial x^{10}} \end{aligned} \quad \text{(Ecuación C.0.656)}$$

...

Sumando las ecuaciones C.73 and C.75, y agrupando términos generales, se obtiene la Ecuación C.76.

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial^2 C}{\partial t^2} + \frac{\partial^3 C}{\partial t^3} + \frac{\partial^4 C}{\partial t^4} + \frac{\partial^5 C}{\partial t^5} \\
 &= -C \frac{\partial C}{\partial x} + (D + C^2) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \\
 &+ (-2DC - C^3) \frac{\partial^3 C}{\partial x^3} + (D^2 + 3DC^2 \\
 &+ C^4) \frac{\partial^4 C}{\partial x^4} + (3D^2C - 4C^3D - C^5) \frac{\partial^5 C}{\partial x^5} \dots
 \end{aligned}
 \tag{Ecuación C.0.667}$$

Comparando los términos con la Ecuación C.70, se tienen las siguientes primeras relaciones de ambas series.

$$\frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^{\infty} \Delta \phi(\Delta) d\Delta = -C \tag{Ecuación C.0.678}$$

$$\frac{1}{2\tau} \int_{-\infty}^{\infty} \Delta^2 \phi(\Delta) d\Delta = D + C^2 \tag{Ecuación C.0.689}$$

$$\frac{1}{3\tau} \int_{-\infty}^{\infty} \Delta^3 \phi(\Delta) d\Delta = -2DC - C^3 \tag{Ecuación C.80}$$

$$\frac{1}{12\tau} \int_{-\infty}^{\infty} \Delta^4 \phi(\Delta) d\Delta = D^2 + 3DC^2 + C^4 \tag{Ecuación C.0.691}$$

$$\frac{1}{20\tau} \int_{-\infty}^{\infty} \Delta^5 \phi(\Delta) d\Delta = 3D^2C - 4DC^3 - D^5 \tag{Ecuación C.0.702}$$

De aquí se plantea obtener la distribución de probabilidad que cumpla con las condiciones anteriores, que se relacionan con los momentos de la misma distribución.

A partir de las ecuaciones de difusión a través de transformadas de Fourier propuestas por G. S. Chirikjian (Gregory S. Chirikjian, 2009) y en la cual, se obtiene la siguiente ecuación como solución de la ecuación C.83:

$$u(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi b}} \int_{-\infty}^{\infty} f(\xi) e^{\left(-\frac{(x+at-\xi)^2}{4bt}\right)} d\xi \quad \text{(Ecuación C.0.713)}$$

De esta ecuación se deduce que la distribución de probabilidad es la Ecuación C.84. La Ecuación C.84 debe de cumplir con las relaciones mostradas en las ecuaciones C.78 al C.82. Sin embargo, hasta la fecha de impresión de este trabajo de investigación, la comprobación no ha sido hecho.

$$\phi(\Delta) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{\left[-\frac{(\Delta+ct)^2}{4Dt}\right]} \quad \text{(Ecuación C.0.724)}$$

ASUNTO: APROBACIÓN DE TESIS

Cuernavaca, Morelos, 29 de abril de 2019.

**JOSÉ MARÍA SERVÍN OLIVARES
PRESENTE**

Por este conducto le notifico que su tesis de Doctorado titulada "ESTUDIOS DE OXIDACIÓN Y CRECIMIENTO INTERMETÁLICO EN MATERIALES Y COMPONENTES ELECTRÓNICOS"

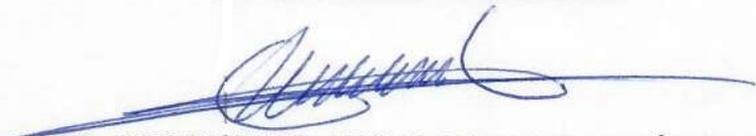
Fue aprobada en su totalidad por el jurado revisor y examinador integrado por los ciudadanos

NOMBRE	FIRMA
DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ	
DR. RENÉ GUARDIÁN TAPIA	
DR. JUAN CARLOS GARCÍA CASTREJÓN	
DRA. MIRIAM FLORES DOMÍNGUEZ	
DR. ESTELA SARMIENTO BUSTOS	
DR. JORGE URUCHURTU CHAVARÍN	
DRA. ELSA CARMINA MENCHACA CAMPOS	

Por consiguiente, se autoriza a editar la presentación definitiva de su trabajo de investigación para culminar en la defensa oral del mismo.

Sin otro particular aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente
Por una humanidad culta
Una universidad de excelencia



DR. ROSENBERG JAVIER ROMERO DOMÍNGUEZ
Coordinador del Posgrado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas

RJRD*RSU/nmc