

COMPORTAMIENTO DEL ESTAÑO DURANTE LA FUSIÓN Y LA SOLIDIFICACIÓN

THE BEHAVIOR OF TIN DURING MELTING AND SOLIDIFICATION

J.I. Peralta*, O. Fornaro¹

Instituto de Física de Materiales de Tandil - Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires,
Centro de Investigaciones en Física e Ingeniería del Centro de la Pcia. de Buenos Aires (CIFICEN),
UNCPBA - CONICET, Pinto 399 (B7000GHG) Tandil, Argentina
¹Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas

Recibido: 30/10/2013; aceptado: 25/08/2014

Se estudia el comportamiento del Sn analíticamente puro durante la solidificación controlada de pequeñas muestras, utilizando métodos calorimétricos y curvas de enfriamiento asistidas por cálculo. Dado que la solidificación se produce siempre después de un sobre-enfriamiento inicial, se analiza la dependencia de este sobre-enfriamiento máximo alcanzado en función de la velocidad de enfriamiento de la muestra. Se comprobó también que el valor del sobre-enfriamiento depende de la temperatura máxima alcanzada por el líquido antes del enfriamiento, hallándose un cambio en el comportamiento cuando el líquido se eleva por encima de los 723K aproximadamente. Si bien este comportamiento continúa en estudio, se lo atribuye a algún cambio en las propiedades del Sn en estado líquido.

Palabras clave: nucleación, transiciones de fase, metaestabilidad.

The behavior of small samples of analytically pure Sn during controlled solidification was studied by use of scanning calorimetry and cooling curves analysis. Since the solidification always occurs after an initial under-cooling, the dependence of the maximum value reached is analyzed against the cooling rate of the sample. It was also found that the value of the under-cooling depends on the maximum temperature reached by the liquid prior to cooling, a behavior change was found when the liquid is over-heated above 723K approximately. This behavior is still under study, but we assume that some kind of liquid-state change could be present.

Keywords: nucleation, phase transitions, meta-stability.

I. INTRODUCCIÓN

La licuación de una fase sólida durante la fusión y la solidificación de una fase líquida de materiales puros, son ejemplos de transiciones de fase de primera especie.¹

Aunque intuitivamente es común suponer que la estructura de un líquido es completamente desordenada, en realidad el ordenamiento de corto alcance de los átomos en el metal líquido es muy similar al estado cristalino. Podría ser entonces útil describir el líquido como una fase cristalina con mucho desorden en donde todo el orden de largo alcance ha sido destruido. Un modelo muy simple de desorden topológico en un metal líquido está basado en la suposición que la cantidad de vacancias térmicas aumenta discontinuamente durante la fusión. Pero tiene el siguiente inconveniente: en el punto de fusión del metal, la capacidad calorífica C_P es generalmente mayor en el líquido que en el sólido. Esta diferencia se hace más notable en líquidos sobre-enfriados y provoca que la diferencia de entropía entre las dos fases disminuya con la disminución de la temperatura. Si extrapolamos este comportamiento a bajas temperaturas, el líquido sobre-enfriado podría tener menor entropía que el sólido cristalino, lo cual sería imposible. Se ha

sugerido, en su lugar, que el líquido se vuelve amorfo si durante el enfriamiento se alcanza la temperatura a la cual la diferencia de entropía desaparece. Debajo de este punto crítico se asume que el sólido amorfo tiene en su mayor parte la misma entropía que el sólido cristalino. Experimentalmente se puede observar la denominada transición vítrea, en la que el líquido se vuelve extremadamente viscoso y que ocurre a la temperatura donde se igualan los valores de la entropía. Calentando por encima de la temperatura de transición vítrea se crea una gran cantidad de defectos que hacen a la fase amorfa más líquida y contribuyen a la entropía y capacidad calorífica. Desde el punto de vista termodinámico, la fusión del sólido amorfo es, por lo tanto, un proceso gradual que continúa hasta, o por encima, del punto de fusión.¹

Durante la solidificación, se espera que un líquido considerado "ideal" pierda gradualmente su energía vibracional. Si no consideramos efectos en los bordes, a medida que disminuye la distancia interatómica se favorece la nucleación, que en este caso será homogénea, y el posterior crecimiento de la nueva fase.² Sería de esperar que, dependiendo de las condiciones de enfriamiento, pueda producirse cierto sobre-enfriamiento

*Correo electrónico: jip1985@hotmail.com

del líquido en condiciones de metaestabilidad hasta que se haga efectivo el comienzo de la nucleación. Es necesario notar que sin embargo, la nucleación heterogénea es la que normalmente tiene el rol principal en el comienzo de la solidificación, ya que se produce como consecuencia del enfriamiento a través del crisol y de la superficie libre del material. Eventualmente, la nucleación efectiva será una combinación de ambos mecanismos.

Es sabido que, al menos en sistemas metálicos como en las aleaciones de aluminio³, se logran distintos sobre-enfriamientos al cambiar la velocidad de enfriamiento. En general, es práctica común establecer una dependencia entre la temperatura de solidificación obtenida y la velocidad de enfriamiento, para luego determinar la condición de equilibrio extrapolando los resultados para una velocidad de enfriamiento nula. Las aleaciones base Sn libres de Pb para uso de aporte de soldadura de elementos electrónicos, muestran un sobre-enfriamiento inicial importante, lo que implica una liberación abrupta del calor latente durante la solidificación, perjudicando el proceso de soldadura. Es por esto que el estudio de este fenómeno resulta importante tanto desde el punto de vista académico como desde su potencial aplicación tecnológica⁴.

El propósito de este trabajo es estudiar el comportamiento del Sn puro durante la solidificación y la fusión para interpretar los fenómenos relacionados al cambio de fase en ambas direcciones, así como comprender el origen del sobre-enfriamiento inicial al comienzo de la solidificación.

II. EXPERIMENTAL

Se fundieron y solidificaron en forma controlada muestras de Sn de pureza (punto de fusión: $505\text{ K} \cong 231,9\text{ }^\circ\text{C}$) previamente lavadas y decapadas, de masa por debajo de los 15 g, lo que permite no tener en cuenta los efectos de la convección. Para esto se utilizó un crisol de porcelana cuya superficie interna se halla vitrificada, para evitar reacción del Sn líquido sobre las paredes del mismo. Las mediciones se realizaron en un horno eléctrico de cámara pequeña de 1,5 KW (figura 1) conectado a un controlador de temperatura PID "Dhacel DH100", con el que se pudo obtener rampas de temperatura en el rango de 0,1 a 5 K/min. La medición de temperatura se realizó por medio de termocuplas tipo K. La termocupla que se halla en contacto con el líquido fue fabricada a partir de los alambres del termopar, sobre un aislante bifilar de alúmina sinterizada de 1.8mm de diámetro exterior. Su extremo fue sellado con ZrO_2 +sílice coloidal, con la superficie pulida con papel de SiC de graduación 1000. Las termocuplas fueron conectadas a una interfase (Ni USB-9161), y a una computadora

personal. Durante la ejecución del programa de calentamiento/enfriamiento se almacenaron los datos de

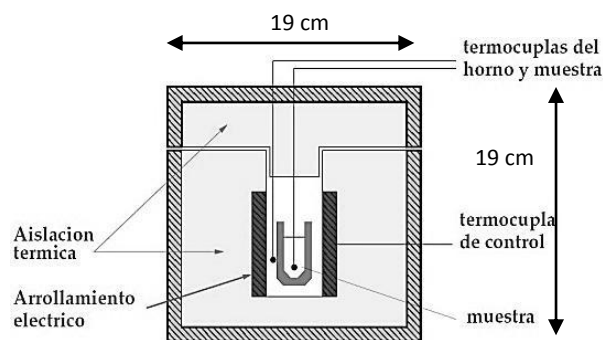


Figura 1. Esquema del horno eléctrico.

temperatura de la muestra y de la cámara en función del tiempo. Estos datos fueron posteriormente procesados numéricamente.⁵

Con esta configuración experimental se realizaron 3 series de mediciones diferentes:

- Rampas de temperatura a distintas velocidades de calentamiento y enfriamiento para analizar la dependencia del inicio de la nucleación de la fase sólida T_s^* con dichas velocidades.⁶ Se registró la temperatura mínima de sobre-enfriamiento para cada caso y se las graficó en función de la velocidad de enfriamiento ϕ .
- Se realizaron curvas de enfriamiento a partir de distintas temperaturas máximas del Sn líquido, con el propósito de analizar la dependencia de la solidificación y el sobre-enfriamiento inicial con la temperatura máxima alcanzada.
- Se realizaron curvas de enfriamiento a una única velocidad seleccionada, calentando las muestras inicialmente hasta $873\text{ K} \cong 600\text{ }^\circ\text{C}$, para luego enfriar, pero manteniendo la temperatura constante en el valor intermedio de $673\text{ K} \cong 400\text{ }^\circ\text{C}$ durante distintos intervalos de tiempo para analizar el tipo de sobre-enfriamiento que se obtiene en cada situación.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se mencionó previamente, en principio, se realizaron curvas de calentamiento y enfriamiento en donde se comenzó calentando la muestra a velocidad constante hasta llegar a una temperatura del Sn líquido de no más de $573,15\text{ K} = 300\text{ }^\circ\text{C}$. Una vez alcanzada dicha temperatura, se la mantuvo constante durante un período típico de 30 minutos con el único efecto de estabilizar el controlador, y luego se procedió a realizar el enfriamiento

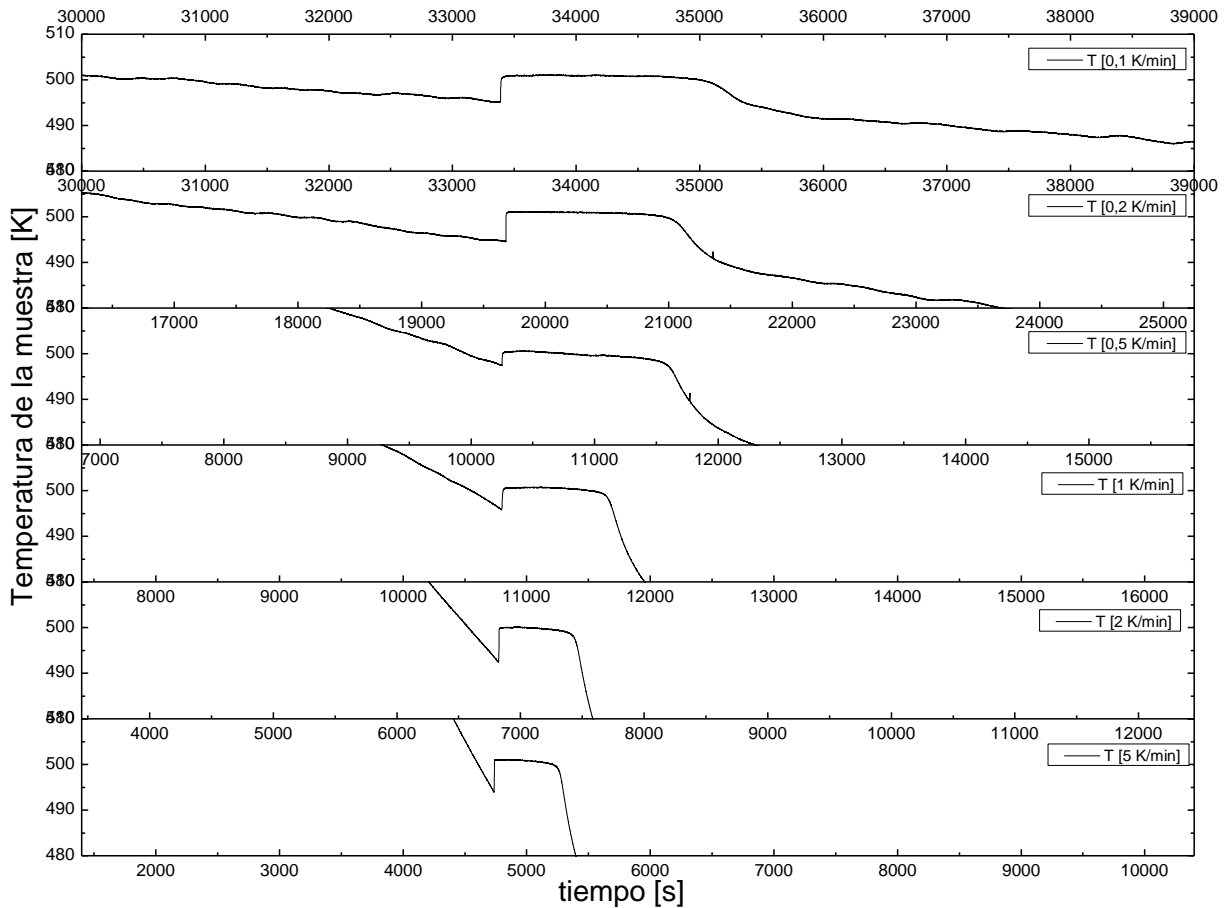


Figura 2. Curvas de temperatura en función del tiempo obtenidas de la muestra de Sn en el horno eléctrico

de la muestra a velocidad controlada. El enfriamiento se realizó hasta temperaturas muy por debajo del punto de solidificación.

Se utilizaron las siguientes velocidades de calentamiento y enfriamiento (ϕ) del horno: 0,1 K/min; 0,2 K/min; 0,5 K/min; 1 K/min; 2 K/min; 5 K/min y los resultados se pueden ver en la figura 2, en donde se ha graficado el comportamiento de la temperatura en función de tiempo para un mismo rango de temperaturas (entre 480 K y 510 K) y en un mismo intervalo de tiempo (9000 s = 150 min) para una mejor comparación.

También se ha hecho coincidir el comienzo de la solidificación desplazando las curvas en el eje temporal.

En cada una de ellas se ve que la muestra puede mantenerse en estado líquido a temperaturas inferiores a la de solidificación T_s , es decir como líquido sobreenfriado, a medida que la temperatura disminuye. Esto ocurre hasta que el Sn fundido alcanza una temperatura mínima T_s^* , a partir de la cual comienza la nucleación y su posterior solidificación. En todos estos casos el tipo de nucleación observada es de tipo heterogénea, con inicio en las paredes y la base del crisol, como puede observarse en la figura 3. Particularmente en la figura 3b) se ve con mayor detalle que el crecimiento es de tipo columnar con

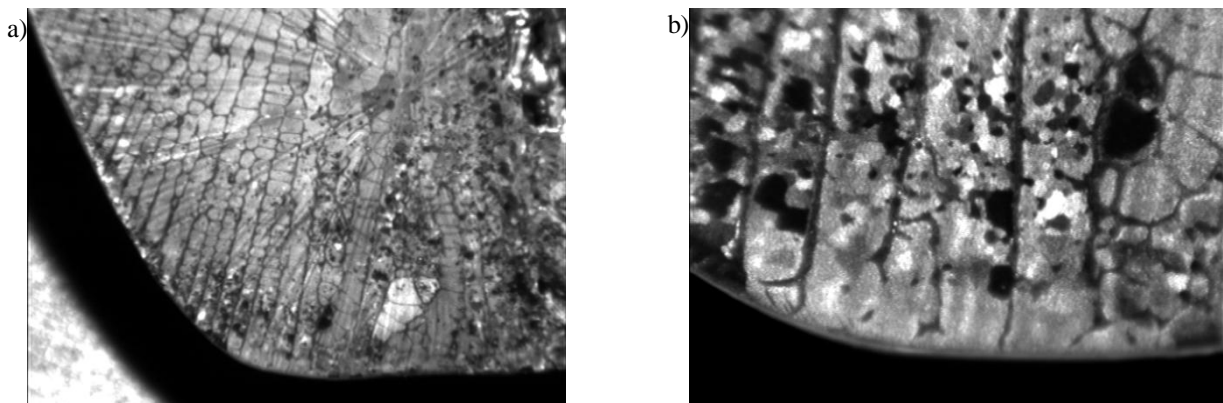


Figura 3: a) Crecimiento columnar desde la pared del crisol hacia el interior de la muestra. b) Detalle de la zona de contacto crisol-muestra.

una zona chill muy pequeña o inexistente. Esto no es de extrañar ya que el enfriamiento de la muestra sobreenfriada y el crisol es prácticamente isotérmico, hasta el comienzo de la nucleación. Al comenzar a formarse el sólido, el líquido recupera la temperatura de equilibrio durante la recalcancia, lo que incrementa el flujo de calor hacia afuera de la muestra a través del crisol⁷. No se observa nucleación alrededor de la posición de la termocupla, ni desde la superficie superior libre del líquido.

Los resultados obtenidos para la temperatura mínima de sobre-enfriamiento T_s^* , la temperatura de solidificación que alcanza la muestra luego del salto T_s y el salto de temperatura en cada velocidad de enfriamiento se pueden notar en la *tabla 1*. En la *figura 4* se ha graficado T_s^* en función de ϕ para lograr una mejor visualización del comportamiento. Si observamos los valores de sobre-enfriamiento en la *tabla 1*, se puede apreciar que se encuentran en el orden de los 6 K. La *figura 4* muestra esto claramente, no pudiendo ser posible destacar un comportamiento funcional de los valores obtenidos.

TABLA 1: T_s^* , T_s y su diferencia; obtenida de las curvas de enfriamiento en el horno eléctrico.

ϕ [K/min]	T_s^* [K]	T_s [K]	Salto de temperatura ($T_s - T_s^*$) [K]
0,1	495,1	500,7	5,6
0,2	494,6	500,9	6,3
0,5	497,5	500,3	2,8
1	495,8	500,6	4,8
2	492,4	500	7,6

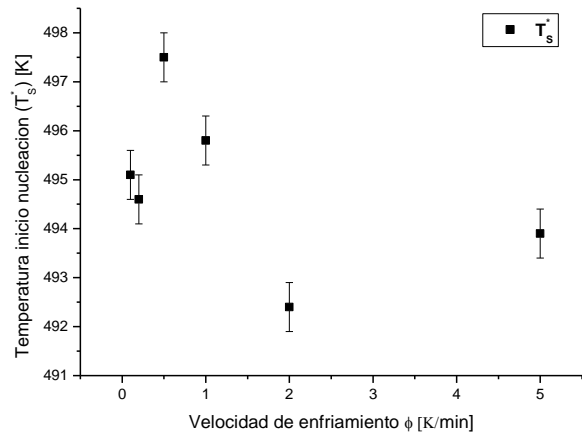


Figura 4. Puntos obtenidos de inicio de nucleación T_s^* al enfriar la muestra de Sn a distintas velocidades

5	493,9	501,1	7,2
---	-------	-------	-----

Dado que existe la posibilidad de que el valor de la temperatura de inicio de nucleación varíe con el sobrecalentamiento del metal líquido se realizaron mediciones en las que se elevó la temperatura del Sn fundido hasta diferentes temperaturas máximas en saltos de 50K, a partir de 523 K y hasta los 973 K, temperatura desde donde se realizó el enfriamiento controlado. Los resultados se exhiben superpuestos en la *figura 5* en forma de las distintas curvas de enfriamiento. Notar que las curvas se han desplazado temporalmente para hacerlas coincidir durante el descenso. En la misma figura también se pueden apreciar los distintos valores del sobre-enfriamiento obtenido durante la solidificación de las

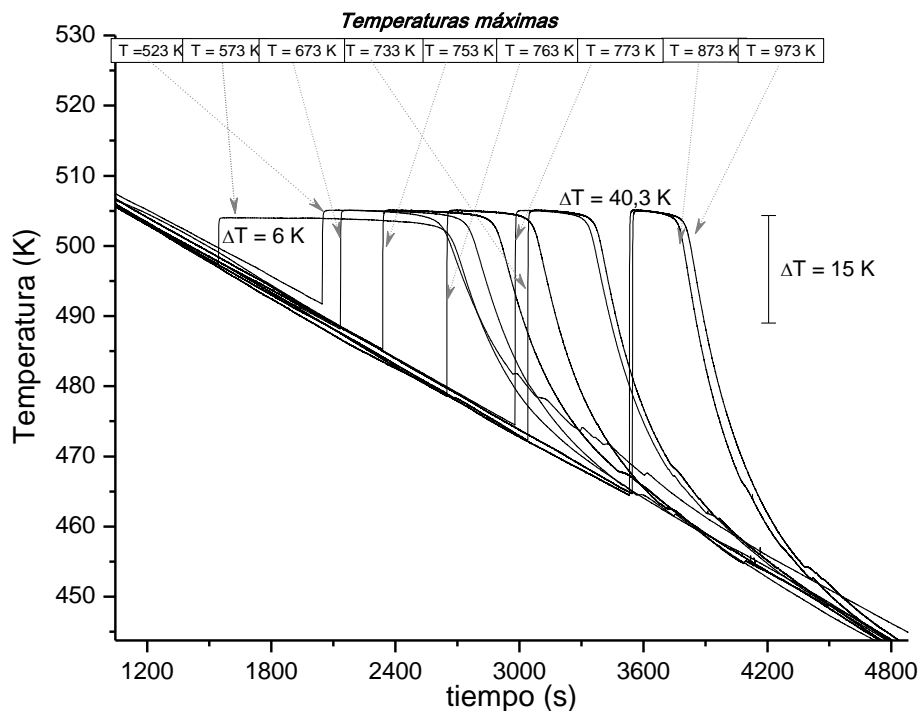


Figura 5. Superposición y ampliación en la zona de sobre-enfriamiento de las curvas que se enfrían a velocidad constante desde distintas temperaturas máximas.

diferentes muestras, y que este siempre estuvo presente. También se puede apreciar que la temperatura alcanzada al comenzar la solidificación T_s toma un valor muy cercano a la temperatura de equilibrio ($T_s \cong T_S^E$), con una dispersión baja, que fue estimada en ± 1 K.

Al solidificar desde distintas temperaturas se observa que el sobre-enfriamiento obtenido fue de aproximadamente 15 K cuando la temperatura máxima alcanzada por el líquido no excedía los ($723 \text{ K} \cong 450 \text{ }^\circ\text{C}$), y alcanzó valores de hasta unos 40 K para temperaturas iniciales mayores que dicho valor. Este comportamiento puede observarse cuando se grafica el valor del subenfriamiento alcanzado en función de la temperatura máxima del líquido antes de comenzada la experiencia, tal como se ilustra en la figura 6. La línea llena que aparece en la figura es simplemente una ayuda visual, y permite apreciar que más allá de la dispersión que acompaña a este tipo de medición, el fenómeno muestra un cambio de comportamiento a partir de aproximadamente 750 K.

Dado que el diferente tipo de subenfriamiento hallado refleja un mecanismo diferenciado para el inicio de la nucleación y/o la solidificación a partir del líquido, este comportamiento sugiere la existencia de algún cambio que se produce en el líquido. Algunos autores sugieren que sistemas tetravalentes como el C, el Si, e incluso el H_2O , podrían poseer algún tipo de transformación en estado líquido.⁸ De similar modo, la

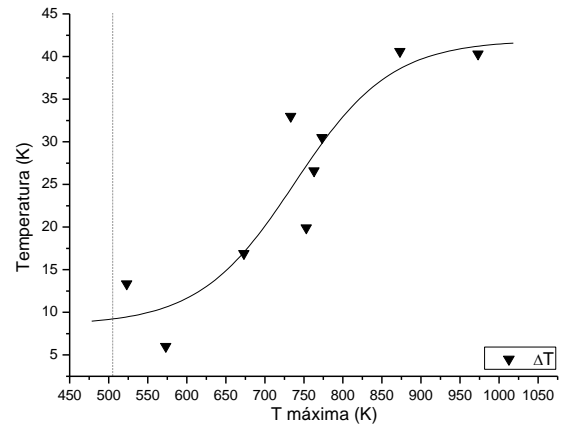


Figura 6. Sobreenfriamiento en función de la temperatura máxima de calentamiento, e interpretación de los datos obtenidos según una variación continua.

aleación de Sn-Pb muestra un cambio de viscosidad a los 873–973 K, que fue atribuido a un intercambio atómico y a la diferencia de densidad entre el Sn y el Pb⁸ y la aleación Sn-0,7%Cu muestra un cambio en la mojabilidad durante la soldadura cuando es sobrecalentada.⁹ Es posible que estas situaciones aparentemente diferentes provengan del comportamiento de la fase Sn.

Por lo mencionado anteriormente, y dada la aparente estabilidad mostrada por los enfriamientos desde alta temperatura, se desarrollaron experiencias en las que se llevó al Sn líquido a alta temperatura (873 K), para luego descender a la zona de baja temperatura (673 K) y

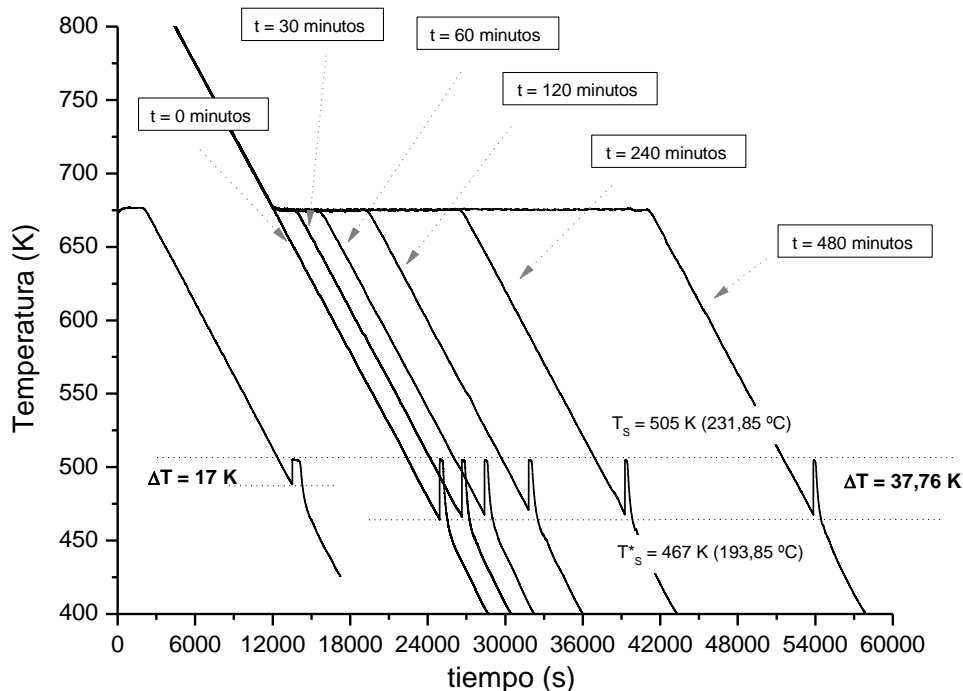


Figura 7. Curvas de enfriamiento manteniendo la temperatura a 673 K constante durante distintos períodos de tiempo. Se destaca el tiempo de mantenimiento a 673 K antes del enfriamiento final y la solidificación. Se agrega la curva obtenida desde la misma temperatura sin el sobrecalentamiento.

mantenerla ahí por distintos tiempos: 30, 60, 90, 120, 240 y 480 minutos, luego de lo cual se continuó el enfriamiento hasta la solidificación. El propósito era verificar si era posible recuperar el comportamiento hallado para los líquidos que no eran sobrecalentados. Dichas experiencias se encuentran graficadas en la *figura 7*. En la misma figura se ha agregado con motivo de comparación la correspondiente al enfriamiento y solidificación desde los 673 K para la que se había encontrado un sub-enfriamiento de solamente 15K. Como se puede notar, aun manteniendo la temperatura constante hasta tiempos de 8 hs, se obtuvieron sobreenfriamientos cercanos a los 40 K, lo que sugiere cierto grado de estabilidad para el líquido obtenido a alta temperatura. Esto implica que de existir alguna transformación en estado líquido al incrementar la temperatura, esta se mantiene durante el enfriamiento; al menos en lo que se refiere al sobreenfriamiento obtenido antes de comenzar la solidificación.

Para completar la discusión es necesario un mayor conocimiento del tipo de estructura en el líquido, incluyendo un posible ordenamiento a baja y/o alta temperatura, y el grado de participación de los mecanismos de nucleación homogénea y heterogénea presente en cada situación probable. Esta discusión podría favorecer el entendimiento de los mecanismos de la solidificación en la formación de cristales y vidrios metálicos en metales y semi-conductores, aportando datos experimentales a los modelos teóricos existentes.

IV. CONCLUSIONES

Se realizaron curvas de enfriamiento en muestras de Sn para estudiar el mecanismo de nucleación y solidificación.

Se encontró que siempre existe un sobreenfriamiento, aunque no se halló una relación funcional con la velocidad. Además, para este material y en cada caso estudiado, la muestra alcanza la temperatura de equilibrio de solidificación del material de aproximadamente 505 K.

Por otro lado, la temperatura mínima de sobreenfriamiento varía en función de la temperatura que alcanzó el líquido antes del enfriamiento. Existe un cambio de comportamiento que es evidenciado por el sobre-enfriamiento alcanzado en las muestras cuando la temperatura del Sn líquido se elevó por encima de los 723 K.

Este comportamiento es evidencia de que se produce algún cambio en el líquido al alcanzar temperaturas por encima de los 723K.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo ha sido desarrollado en el IFIMAT (Instituto de Física de Materiales Tandil, UNCPBA-CICPBA-MT), CIFICEN (Centro de Investigación en Física e Ingeniería del Centro de la Provincia de Buenos Aires, CONICET-UNCPBA) y ha recibido financiamiento parcial de SeCAT (UNCPBA), CONICET, CICPBA y ANPCyT.

REFERENCIAS

1. Matts Hillert. "Phase equilibria, phase diagrams and phase transformations" Cambridge University Press, 2008.
2. J. Danzig, M. Rapaz, "Solidification" CRC Press (2009), Switzerland
3. H. Fredriksson, "Interpretation and Use of Cooling Curves (Thermal Analysis)", Metals Handbook Vol. 15 Casting 1988, ASM Int
4. C. Morando, O. Fornaro, O. Garbellini, H. Palacio, "Thermal properties of Sn-based solder alloys". J. Mater. Sci. Mater. Elecron 25 (2014) en prensa.
5. O. Fornaro, H. A. Palacio: "Study of dilute Al-Cu solidification by cooling curve analysis", Journal of Mat. Sci. 44 (2009) 4342-4347.
6. J. I. Peralta, O. Fornaro, "Fusión y solidificación de Sn de pureza", 96^a AFA - SUF 2011. Montevideo. Presentación Poster
7. W. Kurz, J. D. Fisher, "Fundamentals of Solidification" 3rd Ed. Trans Tech Publications, 1989, Switzerland.
8. F-Q. Zu, Z-G Zhu, L-J Guo, X-B Qin, H Yang, W-J Shan, "Observation of an anomalous discontinuous liquid-structure change with temperature", Phys. Rev. Let. 89 (2002) 125505.
9. F-Q Zu, Z-G. Zhu, L-J Guo, B. Zhang, J. P. Shui, C. S. Liu, "Liquid-liquid phase transition in Pb-Sn melts" Phys. Rev. B, 64 (2001), 180203.
10. X. Li, F. Zhang, F. Zu, X. Lv, Z. Zhao, D. Yang "Effect of liquid-liquid structure transition on solidification and wettability of Sn-0.7Cu solder", J. Alloys Comp. 505 (2010) 472-475.