

ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO TÉRMICO DEL SISTEMA Sn-Ag-Cu

THERMAL BEHAVIOR ANALYSIS OF THE Sn-Ag-Cu SYSTEM

O. Fornaro⁽¹⁻²⁾, C. Morando⁽¹⁻²⁾, O. Garbellini⁽¹⁻³⁾ y H. Palacio⁽¹⁻³⁾

(1) IFIMAT-Instituto de Física de Materiales Tandil, (FCE - CICPBA - MT). Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires. Pinto 399 (B7000GHG) Tandil-Argentina

(2) CONICET

(3) CICPBA

e-mail: ofornaro@exa.unicen.edu.ar, cmorando@exa.unicen.edu.ar

RESUMEN

La aleación eutéctica Sn-37%Pb que es utilizada en el ensamble de circuitos electrónicos y en telecomunicaciones desde hace más de 50 años debe ser reemplazada por aleaciones libres de Pb en un futuro cercano debido a los efectos adversos sobre el medio ambiente y la salud por la alta toxicidad del Pb. En la actualidad, las principales aleaciones candidatas a sustituir a las de Sn-Pb son las del sistema Sn-Ag-Cu (aleaciones SAC). Sin embargo aún sigue siendo difícil establecer datos sobre las propiedades térmicas fundamentales de estas aleaciones que permitan interpretar el proceso de solidificación de este sistema. En este trabajo se llevó a cabo un análisis del comportamiento térmico de las aleaciones eutécticas binarias Sn-Ag y Sn-Cu y ternaria Sn-Ag-Cu utilizando Análisis Térmico pseudodiferencial y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Palabras clave: Sn-Ag-Cu, aleaciones libres de Pb, propiedades térmicas, calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis térmico.

The eutectic alloy Sn-37%Pb that is being used in the assembly of electronic circuits and in telecommunication since more than 50 years, must be replaced by Lead free alloys in the near future, due to the adverse effects against the environment and the public health because the high toxicity of lead. At this time, the first candidate alloys to substitute Sn-Pb are belong to Sn-Ag-Cu system (SAC Alloys). However, still results very difficult to establish reliable data about thermal properties, which are fundamental to interpret the solidification process of this system. In this work, an analysis of the thermal behavior of binary Sn-Ag, Sn-Cu and ternary Sn-Ag-Cu were carried out by using pseudo-differential Thermal Analysis and Differential Scanning Calorimetry (DSC).

Keywords: Sn-Ag-Cu alloys, Pb free alloys, thermal characteristics, differential scanning calorimetry (DSC).

I. INTRODUCCIÓN

La aleación eutéctica Sn-37%Pb se viene utilizando principalmente en el ensamble de circuitos electrónicos y en telecomunicaciones desde hace más de 50 años. Las ventajas que presenta esta aleación son, entre otras, bajo costo y punto de fusión (179.5°C), muy buen mojado (o wetting) y buenas propiedades mecánicas, metalúrgicas y de resistencia a la fatiga. El cuidado del medio ambiente y de la salud pública ha llevado a la regulación del uso del Pb por ser extremadamente tóxico. Así, a través del tiempo se ha generado una considerable contaminación del medio ambiente originada por los desperdicios industriales y se ha vuelto un problema internacional muy serio⁽¹⁻³⁾. Sin embargo, el conocimiento de los efectos adversos sobre el medio ambiente y la salud debido a la alta toxicidad del Pb, llevaron desde hace varios años atrás, a la necesidad de desarrollar aleaciones alternativas libres de Pb para soldar que cumplan con los requerimientos para una soldadura eficiente y que puedan utilizarse en los principales procesos de soldadura que se utilizan en la industria⁽¹⁻⁴⁾

Existen diversas aleaciones libres de Pb, candidatas a ser sustitutas del Sn-Pb, se basan

principalmente en aleaciones binarias y ternarias en la esquina rica en Sn como los eutécticos Sn-Bi, Sn-Ag, Sn-Cu y Sn-Zn y aleaciones del sistema Sn-Ag-Cu⁽⁵⁾. Es importante tener un conocimiento preciso sobre las propiedades tales como fluidez, wetting, rango de temperatura de fusión, propiedades mecánicas, proceso de solidificación, tensión superficial y densidad de la fase líquida para optimizar las composiciones y asegurar que la calidad del funcionamiento sea similar a las del Sn-Pb^(6,7).

Las aleaciones del sistema SnAgCu, conocidas como aleaciones SAC, fueron seleccionadas por la industria electrónica como las más adecuadas para reemplazar a las de Sn-Pb. Estas aleaciones están siendo ya utilizadas como alternativas libres de Pb en los distintos procesos para soldar: soldadura por alambre, por amalgama, por onda y en aplicaciones a más altas temperaturas que requiere la industria automotriz⁽⁵⁾. En estos últimos años se han realizado diversos estudios de microestructuras, comportamiento de solidificación y propiedades termomecánicas⁽⁸⁾, aunque aún se continúa trabajando para obtener algunas de estas propiedades como por ejemplo la composición precisa del

eutéctico ternario y las propiedades térmicas de las fases eutécticas presentes.

Es fundamental conocer y entender el fenómeno de solidificación de los materiales que se utilizan para soldar debido a que provee información sumamente útil para el control microestructural y por este motivo se apela a métodos calorimétricos.

La calorimetría es un conjunto de técnicas conocidas como métodos de análisis térmico. En un sentido amplio, el análisis térmico distingue cambios en determinadas propiedades cuando una sustancia está sometida a cambios controlados de temperatura. Las diferentes técnicas pueden ser clasificadas en base al programa térmico a la que la muestra es sometida, siendo los más usuales los procesos isotérmicos o las rampas lineales de temperatura o de flujo de calor, en donde está incluida la técnica DSC (Differential Scanning Calorimetry)⁽⁹⁾.

El uso más frecuente de las técnicas calorimétricas es en polímeros, estudios de productos químicos o farmacéuticos. En Metalurgia, se utilizan en el análisis de reacciones sólido-sólido, incluyendo precipitación disolución y recristalización. También es útil en estudios de solidificación, para determinar las temperaturas de fusión, fracción sólida y propiedades térmicas de las fases presentes⁽¹⁰⁾.

Por otro lado, el análisis térmico pseudo-diferencial es uno de los primeros métodos que se pueden utilizar durante la obtención de las muestras. En este método se mide la evolución térmica de la muestra y de su entorno, a medida que se permite la extracción de calor de un modo controlado. En principio se asume que todo el sistema responde bien a una formulación del tipo de Newton de extracción de calor, aunque se supone que no existen gradientes dentro de la muestra. A partir de la curva de Temperatura vs. Tiempo y de su derivada temporal, pueden determinarse el momento en que comienzan o finalizan los cambios de fase^(10,11).

En este trabajo, se hace uso de ambas técnicas para determinar el comportamiento de las aleaciones para soldadura de componentes electrónicos, tanto para las conocidas como SAC libres de plomo, como para el Sn de pureza y el Sn-Pb eutéctico, como referencia o comparación, y se determinan algunas propiedades térmicas de las mismas.

II. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las aleaciones utilizadas se generaron a partir de materiales de pureza 99.99%, fundiendo los mismos en un horno eléctrico y colados en pequeños moldes cerámicos, de donde se extrajeron las muestras. Las diferentes composiciones estudiadas fueron los eutécticos binarios Sn-3.5%Ag, Sn-0.7%Cu y ternario Sn-3.5%Ag-0.9%Cu. Adicionalmente, también se estudió el Sn puro y el eutéctico Sn-37%Pb, por motivos de comparación. La composición nominal de las aleaciones está expresada como % en peso del soluto.

Las curvas de enfriamiento fueron realizadas disponiendo pequeñas muestras entre 50 y 80 g en un horno eléctrico estanco de 1500W. Este sistema posee controles electrónicos de potencia que le permiten generar rampas de temperatura ascendente o descendente en la zona de estudio. Las temperaturas de la muestra y de la cámara fueron tomadas con termocuplas tipo K, conectadas a una interfase National Instruments NI-USB 9211 conectada a una PC. La Figura 1 muestra el aspecto de las curvas Temperatura (T) en función del tiempo (t) cuando las muestras de diferente composición solidifican a la temperatura de reacción eutéctica. En la Figura 2 se puede ver el aspecto de las curvas de enfriamiento procesadas numéricamente, en este caso correspondiendo a una aleación eutéctica ternaria Sn-3.5%Ag-0.9%Cu. En la parte superior se observa la curva Temperatura-tiempo, mientras que en la inferior la derivada temporal de la misma. Es apreciable la señal que aporta la recalcancia del proceso de solidificación en esta muestra cuando comienza la nucleación hasta que se genera la meseta isotérmica de la reacción eutéctica.

Para la determinación del calor latente de fusión se utilizó un calorímetro de barrido Heat Flux DSC Rheometric Scientific, modelo SP, utilizando como referencia una muestra de zafiro. El equipo consiste de una cámara cerrada en cuyo interior se encuentra el horno. Este tiene una plataforma de plata donde se ubican la muestra y la referencia, se utiliza plata debido a su alta conductividad térmica gracias a la cual pueden obtenerse buenas líneas de base y niveles de ruido bajos. El sistema calefactor se encuentra arrollado sobre la plataforma de plata lo que reduce retrasos en la respuesta. Para producir rápidas transferencias de calor entre los arrollamientos del horno y la región de la muestra, se trabaja bajo atmósfera de argón, obteniendo una estabilidad de línea inferior a 1mW en el rango de medición utilizado. Las Figuras 3 a 5 muestran los termogramas obtenidos para la solidificación de los eutécticos estudiados y del Sn de pureza, en función del tiempo o de la temperatura, según corresponda.

Adicionalmente, se realizó el contraste de las determinaciones con la microestructura obtenida para las diferentes aleaciones. Para la microscopía óptica, las muestras se prepararon con pulido mecánico con papel de SiC refrigerado con agua, y con paño suave con emulsión de agua con partículas de alúmina de hasta 2µm. Para la microscopía electrónica de barrido, se utilizó un procedimiento similar, pero se terminó con pulido electrolítico y ataque químico Cloral 2% (HCL al 2% en alcohol). Las Figuras 6 a 8 muestran las diferentes micrografías obtenidas.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Una vez realizadas las coladas, se tomaron las muestras de cada composición a estudiar, del Sn de pureza y de la aleación eutéctica Sn-Pb y se procedió

a realizar las curvas de enfriamiento en condiciones controladas. La Figura 1 es un resumen de las curvas obtenidas. Se puede observar el aspecto típico de la curva Temperatura (T) en función del tiempo (t) característica de la solidificación. Es llamativo el salto de aproximadamente 10°C correspondiente al sobreenfriamiento inicial en las aleaciones de base Sn, así como a la correspondiente al Sn de pureza. En esta Figura pueden observarse las diferentes temperaturas de solidificación de cada sistema. La mayor de estas corresponde al Sn puro, luego los eutécticos binarios Sn-Cu y Sn-Ag, el eutéctico ternario Sn-Ag-Cu y por último la más baja es la correspondiente a la aleación eutéctica binaria Sn-Pb. Estos datos se encuentran resumidos en la segunda columna de la Tabla 1 en la que se presentan las propiedades medidas de los sistemas estudiados.

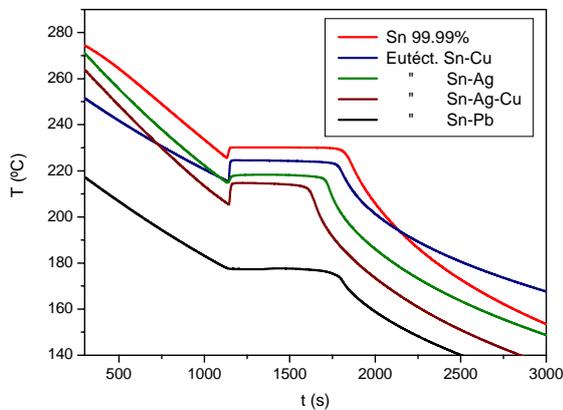


Figura 1: Curvas de Temperatura-tiempo para aleaciones SAC eutécticas, Sn de pureza y Sn-Pb.

La Figura 2 muestra con mayor detalle la recalcancia que aparece en la nucleación del eutéctico ternario Sn-Ag-Cu, es posiblemente producto de efectos dinámicos durante la formación de los primeros cristales en condiciones fuera del equilibrio, y puede apreciarse con más detalle en la derivada dT/dt de la curva de enfriamiento en forma de un crecimiento abrupto en la derivada, para relajarse luego durante el período isotermo de la reacción eutéctica.

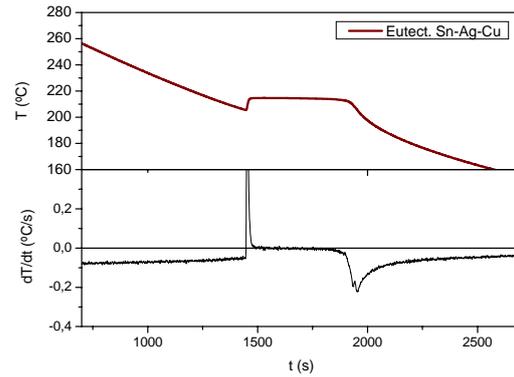


Figura 2: Curva de enfriamiento para la aleación eutéctica ternaria Sn-3.5%Ag-0.9%Cu

A continuación se realizó el estudio por medio de un calorímetro diferencial de barrido por flujo de calor (heat flow DSC). En un calorímetro de este tipo, la muestra en estudio y la de referencia son colocadas en una misma cámara, mientras se toma la temperatura de ambas, se hace variar la temperatura de la referencia a un ritmo constante, α . El calorímetro determina la temperatura de cada una de ellas utilizando termocuplas. La condición de que las temperaturas de ambas permanezcan en todo momento iguales entre sí a medida que varían, sólo podrá ser satisfecha, en general, si se les suministra diferentes cantidades de calor. Es esta diferencia entre las potencias suministradas lo que constituye la señal registrada por el calorímetro. Bajo condiciones ideales, la señal medida es igual al ritmo de flujo calorífico absorbido por la muestra. De esta forma, puede ser detectado cualquier evento térmico que tenga lugar en la misma en forma de un cambio en la pendiente de la curva $\frac{dQ}{dT}$ sobre la línea de base

$g(T)$. Esto es muy importante a la hora de realizar los cálculos. De esta manera, el calor total de la reacción será:

$$Q = \frac{1}{\alpha} \int_{T_i}^{T_f} \left(\frac{dQ}{dT} - g(T) \right) dT \quad (1)$$

en donde T_i y T_f son las temperaturas inicial y final del rango estudiado, respectivamente. La forma de $g(T)$ puede obtenerse mediante ajustes, si el rango estudiado no es demasiado amplio.

En la Figura 3 se observa la medición del flujo de calor en función del tiempo durante la transformación sólido-líquido de la aleación eutéctica ternaria Sn-Ag-Cu. En este caso la línea de base puede ser ajustada con una recta entre el comienzo y el final de la campana, que claramente no es simétrica. El área encerrada por dicha curva hasta la línea de base corresponde al calor latente por unidad de masa de la transformación L , ya que

$$L = \int_{t_i}^{t_f} \left(\frac{dQ}{dt} - g'(t) \right) dt \quad (2)$$

en la que $g'(t)$ es la línea de base expresada en función del tiempo. Repitiendo el procedimiento para cada uno de los sistemas, se relevaron los valores de calor latente de fusión que son mostrados en la Tabla 1.

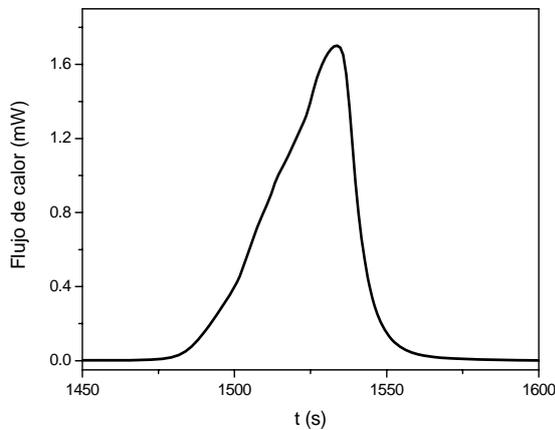


Figura 3: Flujo de calor en función del tiempo para la transformación Sólido-Líquido del eutéctico Sn-Ag-Cu

La Figura 4 muestra una comparación entre las curvas obtenidas para las distintas aleaciones cuando son graficadas en forma normalizada a una velocidad de calentamiento de 10 K/min durante la transformación de sólido a líquido. En todos los casos se puede apreciar que la señal se separa de la línea de base al alcanzar la temperatura de fusión de cada sistema, formando un pico bien definido. Para el caso del sistema eutéctico Sn-Pb, el mismo es más estrecho, lo que implica una liberación de energía

TABLA 1. Propiedades medidas de los sistemas estudiados.

Aleación	Temperatura de solidificación ± 0.5 (°C)	Calor Latente ± 0.05 (J/g)
Sn	230.7	53,85
Sn-3.5%Ag	225.2	56,073
Sn-0.7%Cu	218.6	56,28
Sn-37%Pb	178.2	42,4
Sn-3.5%Ag-0.9%Cu	214.7	55,09

momentáneamente mayor, aunque con un menor valor de calor latente.

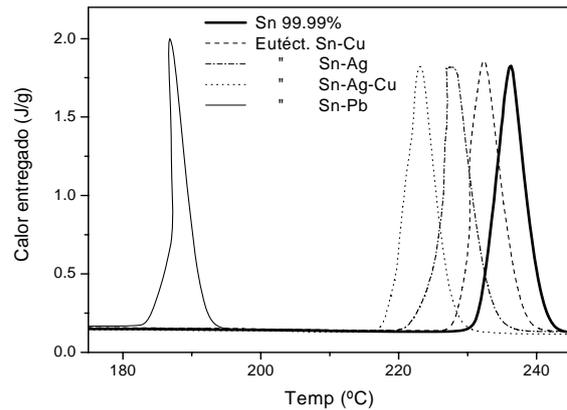


Figura 4: Flujo de calor por unidad de masa vs. Temperatura, obtenida durante la reacción sólido-líquido de los sistemas estudiados.

La utilización del sistema diferencial también permite ver que la transformación podría no ser a una única temperatura, ya que en la Figura 3 se puede observar que la señal parece contener más de una componente temporal. El significado de esto es que la composición no sea exactamente la eutéctica ternaria y que en realidad la fusión se complete en dos pasos, licuando primero el eutéctico ternario y posteriormente alguno (o ambos) de los eutécticos binarios. Para interpretar mejor este comportamiento representamos el flujo de calor en función de la temperatura y descomponemos las posibles contribuciones en la curva dQ vs. T (ver Figura 5). Esto resulta en dos componentes principales, una que comienza a fundirse aproximadamente a los 214°C y que por lo tanto identificamos como el eutéctico ternario, y una segunda que comienza aproximadamente a los 219°C y que por lo tanto podría relacionarse a la presencia del eutéctico Sn-Ag. También puede deducirse del área relativa entre ambas, que la cantidad de esta segunda componente es muy pequeña respecto a la principal, tal como es de esperarse por la composición utilizada. Esta presunción pudo ser comprobada mediante microscopía electrónica de Barrido y EDAX. En la Figura 6 puede observarse una imagen SEM correspondiente al eutéctico ternario. En la misma se aprecia una gran cantidad de la fase primaria que corresponde a la composición 92.45%Sn-6%Ag-1.49%Cu, junto a conglomerados o precipitados ricos en Ag y Cu de 98.6%Sn-0.97%Ag-0.43%Cu y de eutéctico binario Sn-Ag.

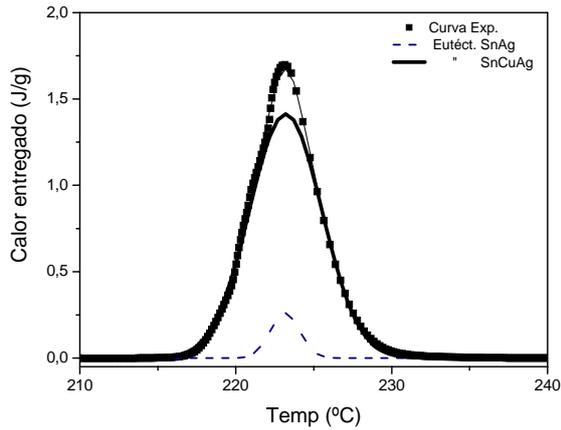


Figura 5: Flujo de calor en función de la temperatura para la transformación del eutéctico ternario Sn-Ag-Cu. Se puede apreciar la contribución de dos componentes durante la reacción sólido-líquido

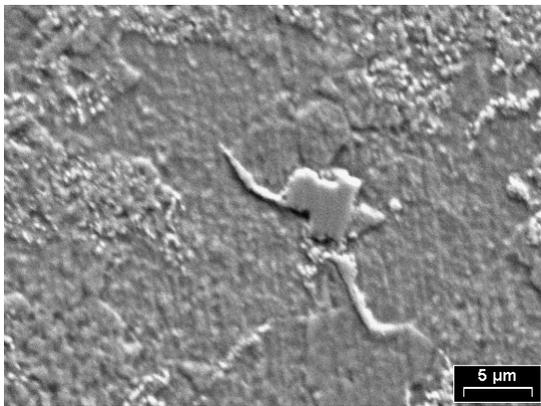


Figura 6: Micrografía SEM de Sn-3.5%Ag-0.9%Cu: se observa la presencia de eutéctico binario Ag_3Sn y eutéctico ternario Sn-Ag-Cu.

Las Figuras 7 y 8 muestran micrografías ópticas y electrónicas de barrido (SEM) correspondientes a las aleaciones eutécticas estudiadas tal como fueron extraídas para la realización de los ensayos de calorimetría.

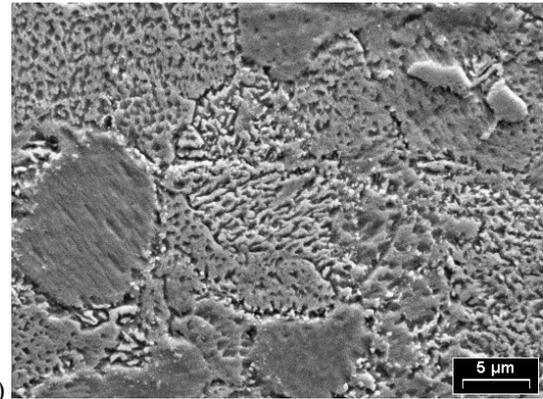
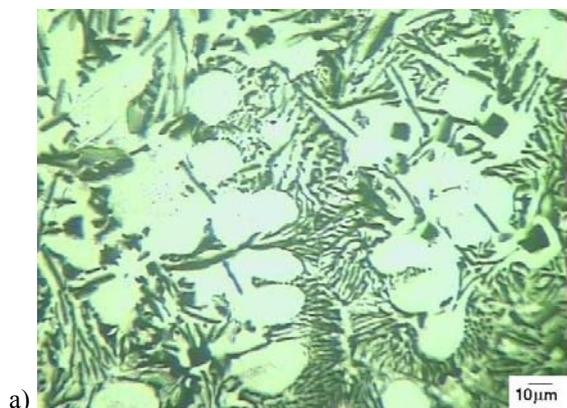


Figura 7: Micrografías óptica y SEM de Sn-3.5%Ag.

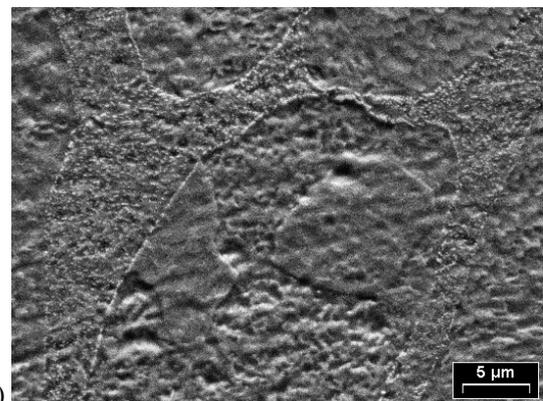
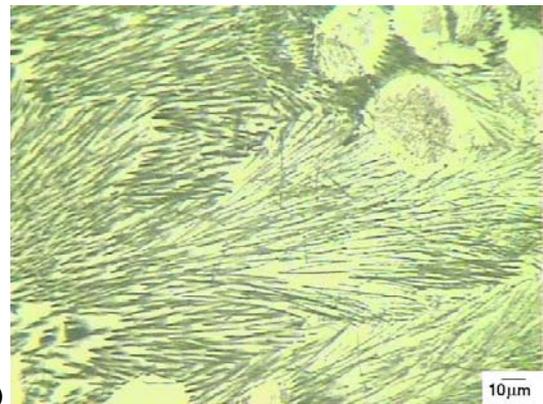


Figura 8: Micrografías óptica y SEM de Sn-0.7%Ag.

Las Figuras 7a y 8a) presentan micrografías ópticas correspondientes a las aleaciones eutécticas Sn-3.5%Ag y Sn-0.7%Cu respectivamente mientras que las Figuras 7b y 8b) son micrografías SEM. La microestructura consiste en dendritas ricas en Sn (fase clara) dispersas en una matriz eutéctica compuesta por láminas intermetálicas de Ag_3Sn y Cu_6Sn_5 respectivamente (fase oscura).

IV. CONCLUSIONES

Se determinaron las propiedades térmicas del Sn puro y de los eutécticos Sn-Pb, Sn-Ag, Sn-Cu y Sn-Ag-Cu, en un calorímetro tipo DSC, fundamentales para interpretar el proceso de solidificación y el comportamiento de la fluidez del sistema Sn-Ag-Cu:

Las curvas de enfriamiento para el Sn y las aleaciones eutécticas libres de Pb presentan un salto de 10°C correspondiente al sobreenfriamiento inicial. Esto no se aprecia en el Sn-Pb.

Se determinaron experimentalmente las temperaturas de solidificación, siendo la mayor la correspondiente al Sn puro y la más baja la correspondiente al Sn-Pb.

Adicionalmente, la deconvolución de los picos calorimétricos permite establecer la presencia de dos eutécticos binarios. Esto podría utilizarse para determinar la verdadera composición eutéctica ternaria.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido desarrollado en el IFIMAT (Instituto Física de Materiales de Tandil) gracias a los aportes financieros de la CICPBA, CONICET y SeCyT-UNCPBA.

REFERENCIAS

1. H.Ohtani, I.Satoh, M.Miyashita and Kiyohito Ishida, *Materials Transactions*, 42, 5, p.722, 2001.
2. C.Lee, S.Jung, Y.Shin and C.Shur, *Materials Transactions*, 42, 5, p.751, 2001.
3. W.K.Choi, S.Wook Yoon and H.Mo Lee, *Materials Transactions*, 42, 5, p.783, 2001.
4. T.Miki, N.Ogawa, T.Nagasaka and M.Hino, *Materials Transactions*, 42, 5, p.732, 2001.
5. S.Hwan Huh, K.Soo Kim and K.Suganuma, *Materials Transactions*, 42, 5, p.739, 2001.
6. T.Takemoto and M.Miyazaki, *Materials Transactions*, 42, 5, p.745, 2001.
7. Z. Moser, W.Gasior, J.Pstrus, S.Ishihara, X.J.Liu, I.Ohnuma, R.Kainuma and K.Ishida, *Materials Transactions*, 45, 3, p.652, 2004.
8. Y.Miyazawa and T.Ariga, *Materials Transactions*, 42, 5, p.776, 2001.
9. M.J.Starink, *International Materials Reviews*, 49, p.191, 2004.
10. D.Larouche, C.Larouche and M.Bouchard, *Acta Materialis*, 51, p.2161, 2003.
11. H.Fredrikson, "Interpretation and use of cooling curves" in *Principles of Solidification*, W.Kurz, D.Stefanescu Eds., *Metals Handbook*, 15. Casting. ADM. Ohio, 1988.