

AVALIAÇÃO DO EFEITO DA ADIÇÃO DE AL NA LIGA EUTÉTICA SN-9%ZN POR MEIO DE SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA

Ione A. B. Neta^{1*}, Guilherme L. Gouveia², José E. Spinelli² e Bismarck L. Silva¹

1 - Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAT), Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). Avenida Senador Salgado Filho, 3000, Natal, CEP 59078-900, RN.

2 - Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Rodovia Washington Luís, km 235, São Carlos, CEP 13565-905, SP.

*ioneamorimbezerra@gmail.com

RESUMO

A liga eutética Sn-9%Zn tem atraído a atenção dos pesquisadores devido ao seu baixo ponto de fusão (198°C), baixo custo e suas excelentes propriedades mecânicas. No entanto, as ligas Sn-9%Zn apresentam baixa resistência à corrosão e baixa molhabilidade, o que limita o uso prático dessas ligas. Uma das alternativas de melhoria é a modificação com Al. Sendo assim, o presente trabalho objetiva estudar o efeito da adição de Al (0,5% e 1,0% em peso) na liga eutética Sn-9%Zn solidificada direcionalmente em condições fora de equilíbrio. Simulações termodinâmicas via software Thermo-Calc foram realizadas, a fim de prever as temperaturas de transformação, precipitação de fases e microestruturas esperadas. Os resultados simulados para as ligas Sn-9%Zn, Sn-9%Zn-0,5%Al e Sn-9%Zn-1,0%Al indicaram, respectivamente, um arranjo microestrutural constituído de: i. matriz rica em Sn circundada por uma mistura eutética Sn+Zn (para liga sem adição de Al); ii. matriz rica em Sn envolvida por uma mistura eutética ternária Sn+Zn+Al (ligas modificadas com Al). A adição de Al na liga eutética Sn-9%Zn promoveu um aumento da temperatura liquidus (T_L) e praticamente não alterou a temperatura eutética (T_E), além de reduzir levemente as frações sólidas das fases ricas em Sn e Zn. O aumento no intervalo de solidificação tende a gerar microporosidades, as quais poderão afetar negativamente o desempenho mecânico das ligas. Conforme reportado na literatura, a inserção de Al colabora na formação de um filme passivo nas ligas Sn-Zn-Al, aumentando a resistência à corrosão e o nível de molhamento da liga eutética Sn-9%Zn. A liga Sn-9%Zn-1%Al teria maior resistência à corrosão, uma vez que a maior fração de mistura eutética aumenta a susceptibilidade da ação de corrosão.

Palavras-chave: Simulação termodinâmica, Ligas Sn-Zn-Al, Solidificação, Microestrutura.

INTRODUÇÃO

As ligas de soldagem do sistema Sn-Pb têm apresentado grande potencial para uso em diversos níveis de montagem industrial devido às suas excelentes propriedades mecânicas e baixo custo ^(1,2). No entanto, diversos países adotaram diretrizes que impedem o uso de ligas contendo chumbo e outros elementos com caráter tóxico, pois representam um perigo para o meio ambiente e a saúde humana. Dessa forma, o desenvolvimento de ligas de soldagem livres de chumbo que atendam às necessidades da indústria tornou-se uma preocupação global ^(3,4).

Nos últimos anos, a maioria das pesquisas tem se dedicado no desenvolvimento de diferentes ligas de soldagem, incluindo ligas de sistemas como Sn-Zn, Sn-Bi, Sn-Cu ^(5,6,12). Dentre estas, a liga eutética Sn-9%Zn é uma candidata promissora devido às suas características como temperatura de fusão (198°C) similar às ligas do sistema Sn-Pb, baixo custo, isenção de chumbo e excelentes propriedades mecânicas. No entanto, a baixa resistência à corrosão e baixa molhabilidade restringem o uso prático dessas ligas ^(7,8).

A adição de elementos tem sido empregada para melhorar as propriedades das ligas Sn-9%Zn ^(9,10). O alumínio (Al) é de particular interesse devido a notável capacidade de refinar os grãos e melhorar a resistência mecânica. Estudos evidenciam que a adição de Al nas ligas Sn-Zn melhora a resistência à corrosão devido a formação de um filme de Al₂O₃ ⁽¹¹⁾. Também foram demonstradas melhorias significativas na resistência à tração e na dureza devido à adição de Al ^(6,9).

Com base nos argumentos acima, este trabalho tem como objetivo estudar a influência da adição de Al (0,5% e 1,0% em peso) na liga eutética Sn-9%Zn através de cálculos termodinâmicos usando o software Thermo-calc. Os efeitos do teor de Al nas temperaturas de transformação de fases e no caminho de solidificação será discutido.

MATERIAIS E MÉTODOS

O software Thermo-Calc foi utilizado para obter informações sobre a sequência de solidificação, as composições das fases, as temperaturas de transformação e os limites de solubilidade das ligas Sn-9%Zn, Sn-9%Zn-0,5%Al e Sn-9%Zn-1,0%Al. Os cálculos termodinâmicos foram realizados com a utilização da base de dados TCSD3 e auxílio do grupo de M2PS (Microestrutura e Propriedades em Processos de Solidificação) do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar.

A curva isopleta do sistema Sn-Zn-Al foi obtida fixando a composição de Zn em 9% (% em peso) e com a porcentagem de Al variando até 2,5% (em peso). Além disso, foram simulados os caminhos de solidificação utilizando o modelo de Scheil. Este modelo de solidificação representa o processo de brasagem fraca (*soldering*), uma vez que assume uma difusão infinitamente rápida na fase líquida e difusão zero ou limitada nas fases sólidas. A simulação da proporção mássica das fases também foi realizada, a fim de investigar a mudança de cada fase ao longo do processo de solidificação das ligas estudadas neste trabalho.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 apresenta o diagrama de equilíbrio do sistema Sn-Zn, demonstrando que, o teor de Zn no eutético está em torno de 7,9% (em peso). A reação eutética caracteriza-se por L (líquido) → Sn + Zn à temperatura de 198 °C, com solubilidade reduzida do Zn no Sn, 0,4% (em peso), enquanto a solubilidade de Sn em Zn é de 0,01%. Observam-se as fases ricas em Zn e Sn, além da ausência de fases intermetálicas. A microestrutura para a liga Sn-9%Zn consiste em mistura eutética Sn e Zn. Resultados similares foram reportados por Ramos *et al.*, conforme mostrado na Figura 2. A região mais clara corresponde a fase rica em β-Sn e a fase rica em Zn é a região mais escura, a qual possui duas morfologias: glóbulos e/ou agulhas ⁽¹⁵⁾.

O cálculo da isopleta do sistema Sn-Zn-Al foi obtida com variações do teor de Al, conforme mostra a Figura 3. É possível observar as reações e as temperaturas de transformação existentes para as ligas estudadas. A reação eutética deve ocorrer em torno de 197 °C, formando uma mistura eutética ternária Sn+Zn+Al. A partir da isopleta apresentada na Figura 3, observa-se que o aumento do teor de Al de 0,5% para 1,0% (em peso) provocou um aumento na temperatura *liquidus* de 213,46 °C para 271,52 °C.

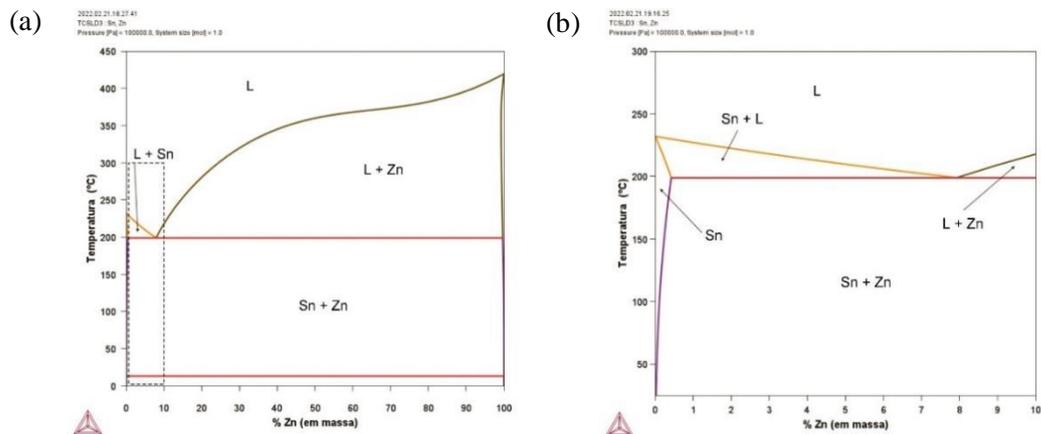


Figura 1: (a) Diagrama de fases do sistema Sn-Zn calculado pelo software Thermo-Calc (base de dados TCSD3) e (b) Ampliação da área destacada.

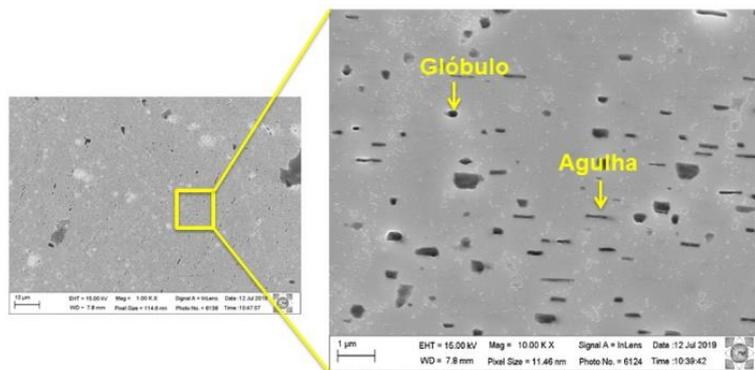


Figura 2: Imagens MEV da seção transversal do lingote Sn-9%Zn solidificada contra substrato de aço, considerando a posição 5 mm⁽¹⁵⁾.

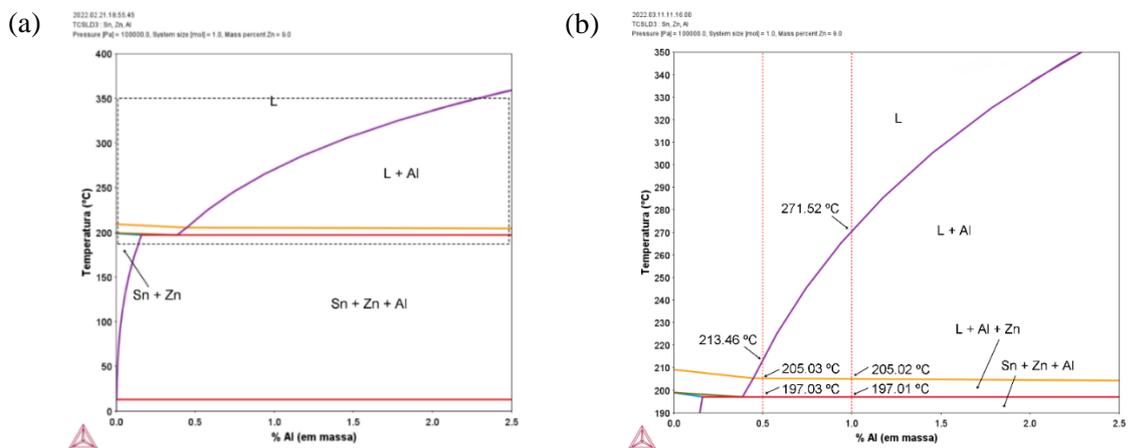


Figura 3: (a) Isoletra do sistema Sn-Zn-Al calculada pelo software Thermo-Calc (base de dados TCSD3). As linhas tracejadas verticais (vermelhas) indicam as ligas examinadas no presente estudo e (b) Ampliação da área destacada.

Com base nos caminhos de solidificação fornecidos pelo modelo de Scheil (fora de equilíbrio) apresentados na Figura 4, observa-se para a liga Sn-9%Zn que a primeira fase formada é rica em zinco (com estrutura hexagonal compacta), seguida do eutético formado por Zn e estanho (β -Sn) (com estrutura tetragonal de corpo centrado). Considerando as ligas Sn-9%Zn-0,5%Al e Sn-9%Zn-1,0%Al, a solidificação tem início com a formação da fase rica em Al (com estrutura cúbica de face centrada), seguida da fase rica em Zn, finalizando com a reação eutética ternária com as fases Sn, Al e Zn. Estes resultados estão de acordo com a reação eutética ternária observada por Das *et al.* ⁽⁹⁾ e Smetana *et al.* ⁽¹³⁾ em ligas Sn-Zn-Al. As temperaturas *liquidus* e *eutéticas* foram 209,25 °C e 199,11 °C, 213,89 °C e 197,02 °C, e 271,52 °C e 181,40 °C para as ligas Sn-9%Zn, Sn-9%Zn-0,5%Al e Sn-9%Zn-1,0%Al, respectivamente. Tais valores de temperatura são similares àquelas encontradas na isopleta do sistema Sn-Zn-Al obtida em equilíbrio termodinâmico (Figura 3).

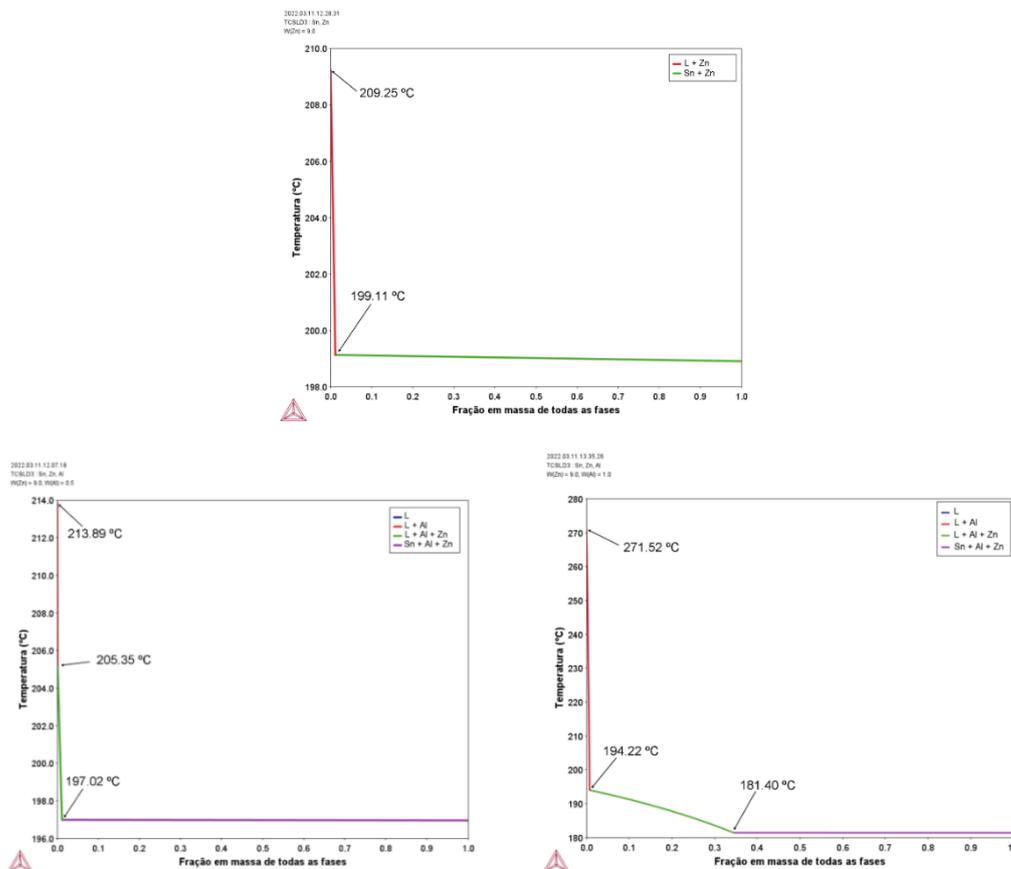


Figura 4: Caminhos de solidificação de Scheil das ligas Sn-9%Zn, Sn-9%Zn-0,5%Al e Sn-9%Zn-1,0%Al, calculados pelo software Thermo-Calc (base de dados TCSLD3).

A evolução das frações mássicas de fases foi investigada ao longo do processo de solidificação em equilíbrio para as ligas Sn-9%Zn, Sn-9%Zn-0,5%Al e Sn-9%Zn-1,0%Al, conforme mostra a Figura 5. Para a liga binária Sn-Zn, nota-se que a nucleação da fase rica em Zn ocorre em 209 °C, seguida rapidamente da formação do eutético Sn + Zn a 199,5 °C. Estas temperaturas são similares àquelas demonstradas através do modelo Scheil (Figura 4). As frações molares finais das fases ricas em Zn e Sn foram de 15,3% e 84,70%, respectivamente. Considerando a liga modificada Sn-9%Zn-0,5%Al, observa-se que a fase rica em Al (linha vermelha) é a primeira a ser formada a 213,07 °C, seguida da fase rica em Zn (linha verde) em 205,12 °C. Logo depois, tem-se a formação do eutético ternário Sn+Zn-Al a 197,14 °C. A adição de 0,5%Al na liga Sn-9%Zn não promoveu alterações significativas

nas quantidades das fases finas das fases ricas em Zn e Sn. O aumento do teor de Al de 0,5% para 1,0% (em peso) provocou um aumento da temperatura de nucleação da fase rica em Al, saindo de 213,07 °C para 271,22 °C, contudo, seguindo a mesma dinâmica de formação de fases da liga Sn-9%Zn-0,5%Al. Esse aumento do teor de Al diminui ligeiramente as frações sólidas das fases ricas em Sn e Zn de 83,10% para 81,27%, e de 15,14% para 14,50%, respectivamente. Das *et al.* ⁽⁹⁾ inseriram 0,5% (em peso) de Al em liga Sn-9%Zn e observaram que a fase rica em Zn se tornou mais refinada. Tais resultados são semelhantes aos reportados por Yavuzer *et al.* ⁽⁶⁾. De acordo com a Figura 5, verificou-se que não houve a formação de compostos intermetálicos nas ligas Sn-9%Zn, Sn-9%Zn-0,5%Al e Sn-9%Zn-1,0%Al. A literatura tem relatado algumas regiões de modo de fratura frágil para ligas ternárias Sn-9%Zn-2%Cu devido a presença do intermetálico Cu_5Zn_8 ⁽¹⁴⁾. Dessa forma, destaca-se a importância do estudo e aplicação de ligas Sn-9%Zn-xAl em microcomponentes eletrônicos.

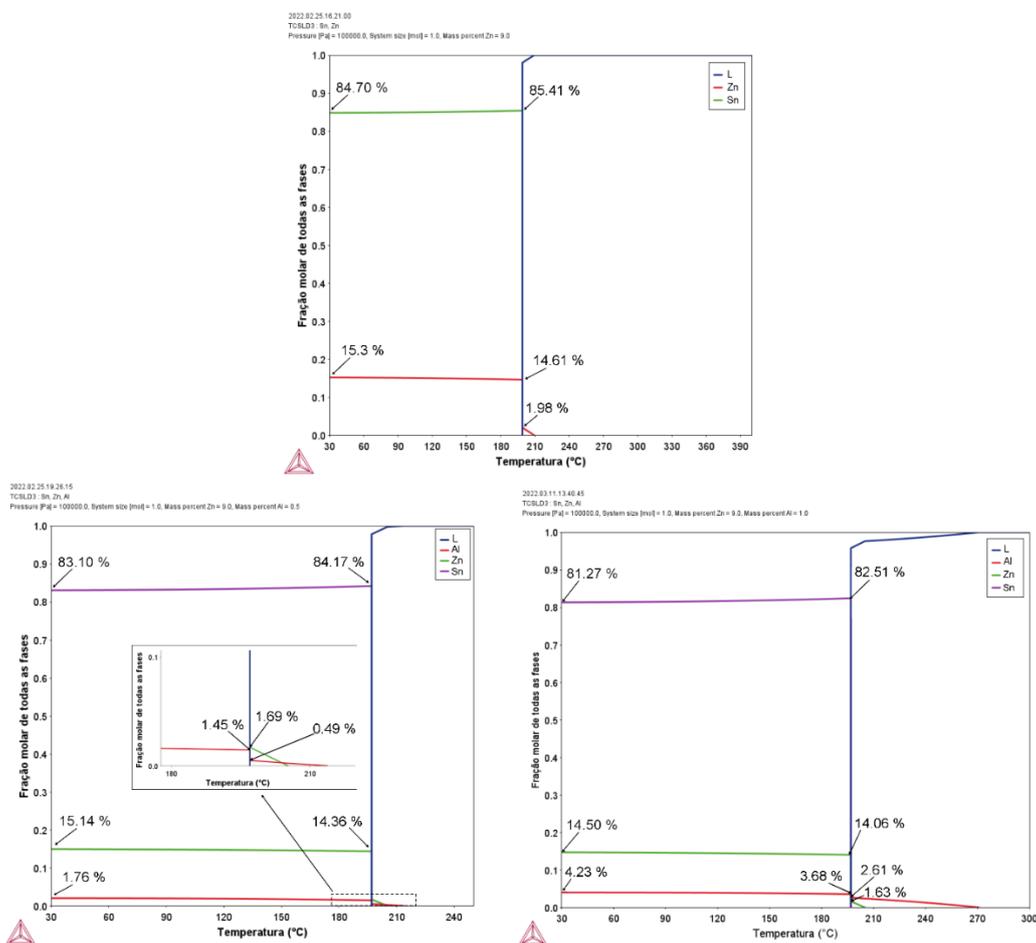


Figura 4: Variação da fração molar das fases presentes nas ligas Sn-9%Zn, Sn-9%Zn-0,5%Al e Sn-9%Zn-1,0%Al em função da temperatura, calculadas pelo software Thermo-Calc (base de dados TC3SLD3).

CONCLUSÕES

Considerando os resultados da investigação desenvolvida neste trabalho, destacam-se os seguintes pontos:

1. De acordo com a isopleta do sistema Sn-9%Zn-(xAl), notou-se que o aumento do teor de Al de 0,5% para 1%Al (em peso) promoveu um aumento da temperatura *liquidus*;
2. As temperaturas fornecidas pelo modelo Scheil em condições fora de equilíbrio foram similares àsquelas obtidas em equilíbrio termodinâmico;
3. O aumento do teor de Al de 0,5% para 1,0% (em peso) promoveu uma diminuição nas frações das fases ricas em Sn e Zn.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) da UFRN; e ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da UFSCar.

REFERÊNCIAS

1. AHMIDO, A.; SABBAR, A.; ZOUHRI, H.; DAKHSI, K. *et al.* Effect of bismuth and silver on the corrosion behavior of Sn–9Zn alloy in NaCl 3 wt.% solution. *Materials Science and Engineering: B*, v. 176, n. 13, p. 1032-1036, 2011.
2. CHEN, W.; XUE, S.; WANG, H.; HU, Y. Effects of Ag on properties of Sn-9Zn lead-free solder. *Rare Metal Materials and Engineering*, v. 39, n. 10, p. 1702-1706, 2010.
3. CHEN, X.; HU, A.; LI, M.; MAO, D. Study on the properties of Sn–9Zn–xCr lead-free solder. *Journal of Alloys and Compounds*, v.460, n. 1-2, p. 478-484, 2008.
4. LIOU, W.; YEN, Y. Interfacial reactions between Sn-9Zn+ Cu lead-free solders and the Au substrate. *International Conference on Electronic Materials and Packaging*, p. 220-223, 2008.
5. MEHREEN, S. U.; NOGITA, K.; MCDONALD, S. D.; YASUDA, H. *et al.* Peritectic phase formation kinetics of directionally solidifying Sn-Cu alloys within a broad growth rate regime. *Acta Materialia*, v.220, p. 117295, 2021.
6. YAVUZER, B.; ÖZYÜREK, D.; TUNÇAY, T. Microstructure and mechanical properties of Sn-9Zn-xAl and Sn-9Zn-xCu lead-free solder alloys. *Materials Science-Poland*, v.38, n. 1, p. 34-40, 2020.
7. AFFENDY, M. G.; MOHAMAD, A. A. Effects of crosshead speeds on solder strength of Cu/Sn–9Zn/Cu lap joints. *Journal of King Saud University-Engineering Sciences*, v. 27, n. 2, p. 225-231, 2015.
8. NAZERI, M. F. M.; MOHAMAD, A. A. Corrosion resistance of ternary Sn-9Zn-xIn solder joint in alkaline solution. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 661, p. 516-525, 2016.
9. DAS, S. K.; SHARIF, A.; CHAN, Y. C.; WONG, N. B. *et al.* Influence of small amount of Al and Cu on the microstructure, microhardness and tensile properties of Sn–9Zn binary eutectic solder alloy. *Journal of alloys and compounds*, v.481, n. 1-2, p.167-172, 2009.
10. EL-DALY, A.; HAMMAD, A.; AL-GANAINY, G.; IBRAHIEM, A. Enhancing mechanical response of hypoeutectic Sn–6.5 Zn solder alloy using Ni and Sb additions. *Materials & Design*, v. 52, p. 966-973, 2013.
11. ZHANG, L.; XUE, S.; GAO, L.; SHENG, Z. Development of Sn–Zn lead-free solders bearing alloying elements. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 21, n. 1, p. 1-15, 2010.
12. RAMOS, L. S.; REYES, R. V.; GOMES, L. F.; GARCIA, A.; SPINELLI, J. E.; SILVA, B. L. The role of eutectic colonies in the tensile properties of a Sn–Zn eutectic solder alloy. *Materials Science and Engineering: A*, v. 776, 2020.

13. SMETANA, B., ZLÁ, S., KROUPA, A., ŽALUDOVÁ, M., DRÁPALA, J., BURKOVÍČ, R., PETLÁK, D. Phase transition temperatures of Sn–Zn–Al system and their comparison with calculated phase diagrams. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, v. 110, p. 369-378, 2012.
14. SILVA, B., REIS, R., GARCIA, A., SPINELLI, J. Dendritic Growth, Eutectic Features and Their Effects on Hardness of a Ternary Sn–Zn–Cu Solder Alloy. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, v. 30, p. 528-540, 2017.
15. RAMOS, L. Solidificação direcional da liga eutética Sn-9%Zn: inter-relações entre microestrutura, parâmetros térmicos e propriedades mecânicas. 2019, 84p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, Natal.