



PARÂMETROS TÉRMICOS E MICROESTRUTURA DE LIGAS Sn-3,5%Ag-x%Zn SOLIDIFICADAS DIRECIONALMENTE

Bruno S. Sobral^{1*}, Pâmala S. Vieira¹, Thiago S. Silva², José E. Spinelli³, Amauri Garcia²,
Noé Cheung² e Bismarck L. Silva¹

1 - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
UFRN, 59078-970, Natal-RN, SP, Brasil
bruno.sobral.106@ufrn.edu.br

2 - Departamento de Engenharia de Manufatura e Materiais, Universidade Estadual de Campinas,
UNICAMP, 13083-860, Campinas - SP, Brasil

3 - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, 13565-
905 São Carlos, SP, Brasil

RESUMO

Ligas do sistema Sn-Ag como a liga eutética Sn-3,5%Ag são de interesse na indústria de microcomponentes eletrônicos, uma vez que apresentam propriedades mecânicas superiores às ligas do sistema Sn-Pb e bom nível de molhamento em substratos de Cu eletrolítico ou ligas de Cu. A reação eutética para o sistema binário Sn-Ag ocorre para 3,5%Ag (em peso) a 223°C, enquadrando-se na faixa de ligas alternativas de brasagem de média temperatura (entre 200 e 230°C). A adição de elementos de liga ternários ou quaternários causam mudanças microestruturais e de propriedades em ligas Sn-Ag. Neste sentido, este trabalho objetiva estudar a influência de 1%Zn (em peso) e dos parâmetros térmicos como taxa de resfriamento ($\dot{T}_L/\dot{T}_E$) e velocidade de deslocamento da frente eutética (V_E) e da isoterma liquidus (V_L) na microestrutura da liga eutética Sn-3,5%Ag solidificada direcionalmente em regime transiente de fluxo de calor em chapa molde de aço carbono. As microestruturas foram caracterizadas por microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As macroestruturas para as ligas Sn-3,5%Ag e Sn-3,5%Ag-1%Zn apresentaram crescimento colunar, confirmando a direcionalidade do processo de solidificação. A microestrutura da liga sem adição de Zn é completamente dendrítica sendo composta de uma matriz rica em Sn (β -Sn-dendrítica) circundada por uma mistura eutética Sn e Ag_3Sn . Por outro lado, a liga modificada com Zn exibiu uma microestrutura celular (eutética), onde seu interior é formado por uma mistura eutética composta das fases β -Sn, Ag_3Sn e $AgZn$. A diminuição nos valores de ($\dot{T}_E/\dot{T}_L$) e de V_E/V_L a partir da interface metal/molde promoveu um engrossamento do arranjo dendrítico e celular eutético. As evoluções de $\lambda_{1,C}$ e λ_2 com $\dot{T}$ e V , respectivamente, para as ligas Sn-3,5%Ag e Sn-3,5%Ag-1%Zn, foram descritas pelos expoentes -0,5 e -2/3.

Palavras-chave: Solidificação Direcional; Ligas Sn-Ag-Zn; Microestrutura; Crescimento Celular; Crescimento Dendrítico.

INTRODUÇÃO

A indústria eletrônica utiliza as ligas de estanho-chumbo em grandes quantidades, por proporcionarem a ligação elétrica e física entre componentes e circuitos presentes nas placas, porém a periculosidade desse material promovido pelo chumbo, afeta os seres humanos e animais, com uma contaminação lenta que age diretamente os sistemas nervoso, reprodutivo e endócrino ⁽⁴⁾. Devido a toxicidade do Pb, medidas de restrição ao uso destas ligas Sn-Pb foram aprovadas na União Europeia ⁽³⁾ e no Japão ⁽⁶⁾.

Sabe-se que a microestrutura e as propriedades mecânicas de ligas Sn-Ag são alteradas e controladas pelas variáveis de solidificação ⁽¹⁰⁾, como também pela adição de elementos liga ⁽¹³⁾. Um destes elementos de liga que melhoraram as propriedades deficientes de ligas Sn-Ag é o zinco (Zn). McCormack e coautores ⁽⁸⁾ reportaram que adição de 1%Zn (em peso) na liga eutética Sn-3,5%Ag promoveu uma redução no tamanho do arranjo dendrítico rico em Sn, induzindo uma microestrutura mais refinada e uniforme. A presença do Zn suprimiu o crescimento da fase β -Sn, tornando a distribuição do intermetálico Ag_3Sn mais homogênea. Satyanarayan e Prabhu ⁽⁹⁾ citaram que a adição de Zn reduz a temperatura eutética da liga Sn-3,5%Ag e provoca um aumento das propriedades mecânicas.

Assim, o presente trabalho visa investigar a influência da adição de 1%Zn (em peso) na microestrutura e variáveis térmicas de solidificação como taxa de resfriamento ($\dot{T}_E/\dot{T}_L$) e velocidade de solidificação (V_E -frente eutética ou V_L -isoterma *liquidus*) da liga eutética Sn-3,5%Ag solidificada direcionalmente em regime transiente de fluxo de calor em chapa molde de aço carbono.

MATERIAIS E MÉTODOS

As ligas Sn-3,5%Ag e Sn-3,5%Ag-1%Zn foram solidificadas direcionalmente em dispositivo de solidificação direcional ascendente refrigerado à água em regime transiente de fluxo de calor, sendo utilizada uma lingoteira bipartida de aço inoxidável AISI 310 para dar sua forma final. Esse dispositivo é equipado por um sistema de refrigeração instalado na base que por meio de um furo refrigera a chapa molde de aço carbono 1020, promovendo a solidificação ascendente (de baixo para cima). As resistências elétricas e o material refratário isolante ficam dispostos nas laterais do forno. Os dados térmicos são extraídos durante o experimento com o uso de termopares do tipo J, sistema de aquisição de dados e computador para aquisição dos perfis térmicos.

Os parâmetros térmicos de solidificação como taxa de resfriamento ($\dot{T}_E$ - isoterma eutética e $\dot{T}_L$ - isoterma *liquidus*) e velocidade de solidificação (V_E - isoterma eutética ou V_L - isoterma *liquidus*) foram determinados a partir dos pontos temperatura *versus* tempo para cada fusão e solidificação realizada.

Para a caracterização macroestrutural e microestruturas, os lingotes foram seccionados longitudinalmente, paralela à direção do crescimento de solidificação, sendo uma metade do cilindro destinado para obtenção da macroestrutura e outra para secção das amostras (5, 10, 15, 20, 30, 50, 70 e 90mm) transversais e longitudinais. Após o lixamento, a macroestrutura apresentou-se após ataque químico com a solução 50 ml de H_2O , 1 ml de HCl e 5 g de FeCl_3 . Enquanto as amostras transversais e longitudinais passaram pelo processo de lixamento, polimento com pasta de diamante (1 μm) e ataque químico com a solução de 46 ml de CH_3OH , 2,5 ml de HNO_3 e 1,5 ml de HCl.

A fim de quantificar as microestruturas das ligas Sn-3,5%Ag e Sn-3,5%Ag-1%Zn, os espaçamentos celulares eutéticos (λ_{CE}) e dendríticos primários (λ_1) e secundários (λ_2) foram medidos a partir de imagens de um microscópio óptico (Nikon, modelo Eclipse MA200), e utilizando os métodos do triângulo proposto por Gündüz e Çardili ⁽⁵⁾ e o método do intercepto

proposto por McCartney e Hunt ⁽⁷⁾, respectivamente. Visando compreender a distribuição e morfologia dos intermetálicos Ag₃Sn e AgZn, foram realizadas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando um equipamento modelo marca TESCAN modelo VEGA 3, usando o detector de elétrons secundários (SE).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As variações de temperatura em função do tempo para as ligas Sn-3,5%Ag e Sn-3,5%Ag-1%Zn (% em peso) estão apresentadas na Figura 1, considerando as medições realizadas pelos termopares devidamente posicionados ao longo da lingoteira. É visto que para os termopares mais próximos da base refrigerada do dispositivo de solidificação direcional, as curvas de resfriamento apresentam tempos menores de solidificação quando comparados com os termopares mais distantes da base, devido às maiores taxas de resfriamento associadas a estas posições mais próximas da interface metal/molde.

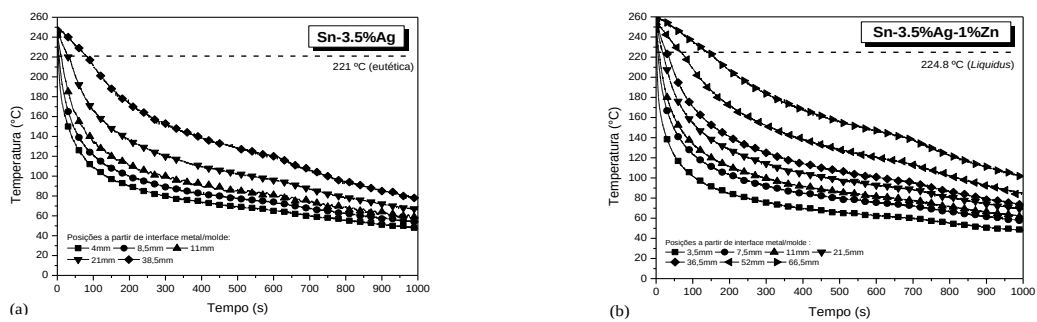


Figura 1: Perfis térmicos das ligas (a) Sn-3,5%Ag e (b) Sn-3,5%Ag-1%Zn (% em peso).

As evoluções da velocidade de solidificação ($V_{E/L}$) e da taxa de resfriamento ($\dot{T}_{E/L}$) com a posição considerando para as ligas Sn-3,5%Ag e Sn-3,5%Ag-1%Zn são apresentadas na Figura 2a e 2b, respectivamente. Observou-se um decaimento significativo tanto de $V_{E/L}$ quanto $\dot{T}_{E/L}$ nos 10 mm iniciais de cada lingote examinado, atingindo valores de velocidade de solidificação e taxa de resfriamento de 1,10 mm/s e 8,25 °C/s, e de 2,45 mm/s e 15,9 °C/s, respectivamente, para as ligas Sn-3,5%Ag e Sn-3,5%Ag-1%Zn. Verificou-se que os valores de $V_{E/L}$ e $\dot{T}_{E/L}$ diminuem gradativamente durante a solidificação. O Zn induziu aumentos nos valores de $V_{E/L}$ e $\dot{T}_{E/L}$ quando em comparado a liga binária Sn-Ag.

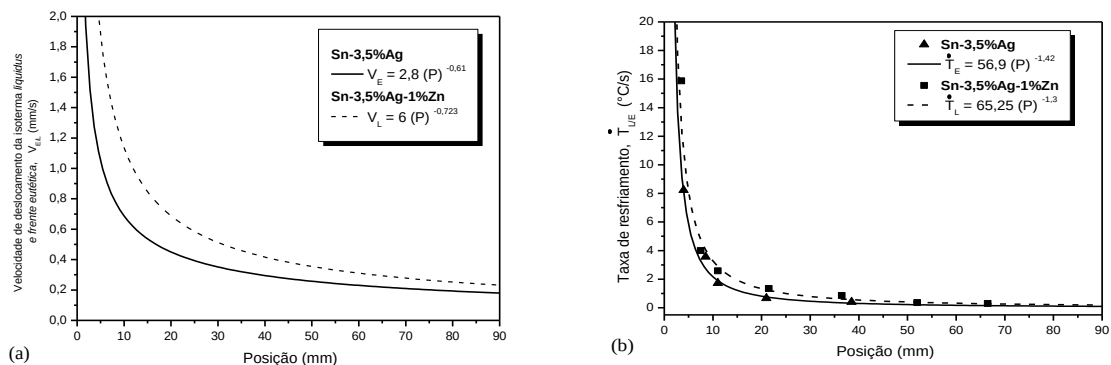


Figura 2: Evoluções da (a) velocidade da isoterma liquidus/frente eutética e (b) da taxa de resfriamento com a posição para as ligas Sn-3,5%Ag e Sn-3,5%Ag-1%Zn.

As Figuras 3 e 4 apresentam as macroestruturas e microestruturas obtidas das ligas Sn-3,5%Ag e Sn-3,5%Ag-1%Zn, respectivamente. As macroestruturas evidenciam o crescimento colunar ao longo dos comprimentos dos lingotes, com tais grãos crescendo paralelos à direção de

extração de calor, sem indícios de extrações de calor laterais/radiais. Observou-se na liga eutética Sn-3,5%Ag (Figura 3) dendritas ricas em estanho (β -Sn) (regiões claras) circundadas por uma mistura eutética binária β -Sn e Ag_3Sn (regiões escuras). Para a liga Sn-3,5%Ag-1%Zn verificou-se células eutéticas formadas por uma mistura eutética β -Sn, Ag_3Sn e AgZn.

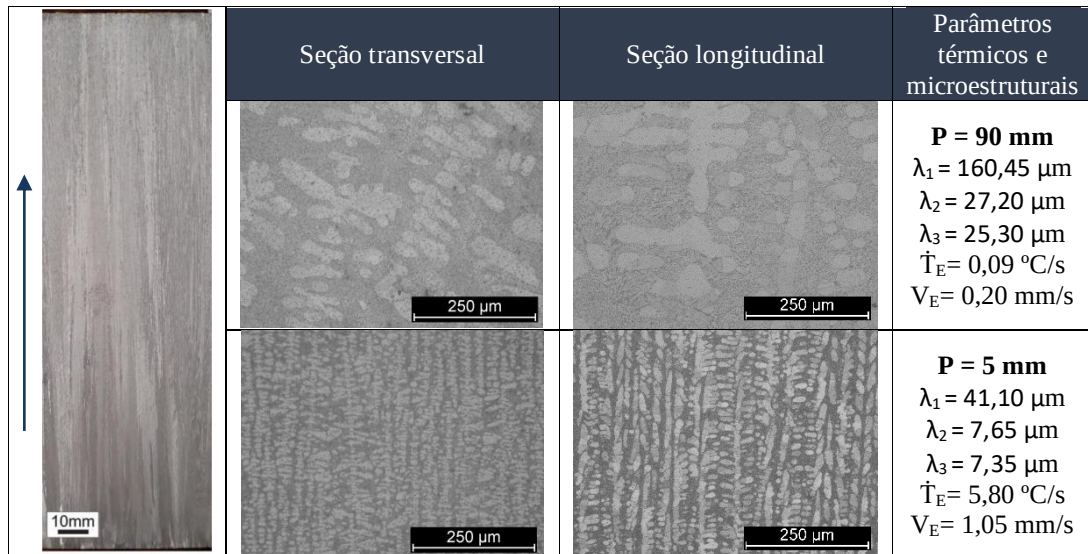


Figura 3: Macroestrutura e microestruturas (transversais e longitudinais) brutas de fusão para a liga binária Sn-3,5%Ag. A posição (P) a partir da interface metal/molde juntamente com os valores dos parâmetros térmicos (V_E e $\dot{T}_E$), e espaçamentos microestruturais dendríticos ($\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$) foram inseridos.

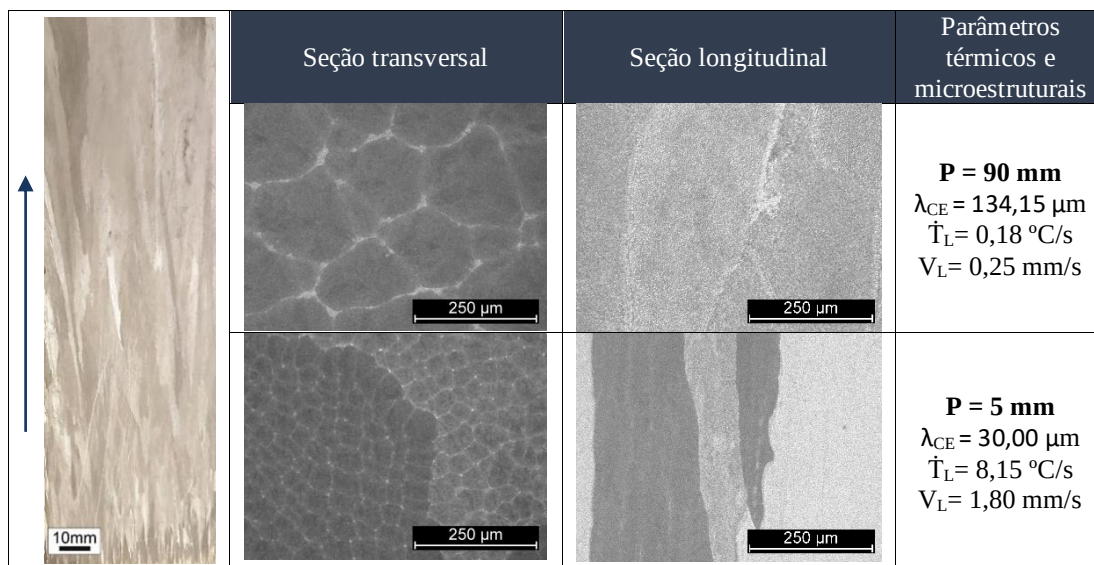


Figura 4: Macroestrutura e microestruturas (transversais e longitudinais) brutas de fusão para a liga ternária Sn-3,5%Ag-1%Zn. A posição (P) a partir da interface metal/molde juntamente com os valores dos parâmetros térmicos (V_L e $\dot{T}_L$) e espaçamento microestrutural celular (λ_{CE}) foram inseridos.

Considerando a liga Sn-3,5%Ag, as Figuras 5a e 5b evidenciam a presença do intermetálico Ag_3Sn nas amostras 5 mm e 50 mm a partir da interface metal/molde, apresentando as morfologias esferoidal e fibrosa, respectivamente. No caso da liga modificada com 1%Zn, apresentada nas Figuras 6a e 6b a morfologia esferoidal do intermetálico Ag_3Sn prevalece para ambas às amostras, visto que a morfologia fibrosa é favorecida em taxas de resfriamento superiores a $0,2^\circ\text{C/s}$, conforme relatado por Garcia *et al.* ⁽¹⁾.

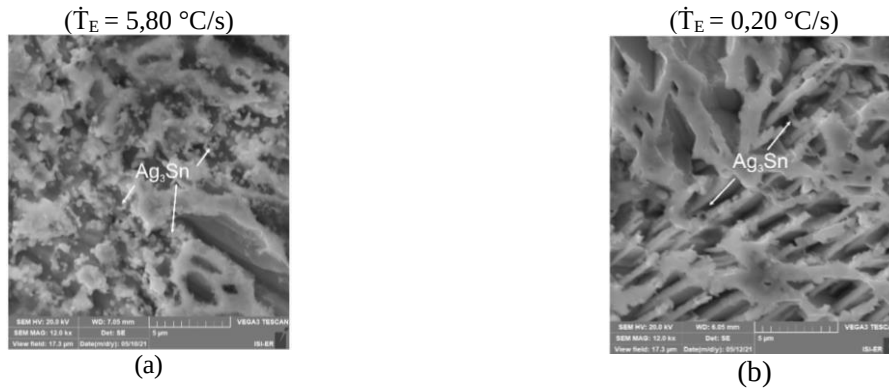


Figura 5: Imagens MEV destacando as morfologias do intermetálico Ag_3Sn para a binária Sn-3,5%Ag nas posições (a) 5 mm e (b) 50 mm a partir da interface metal/molde.

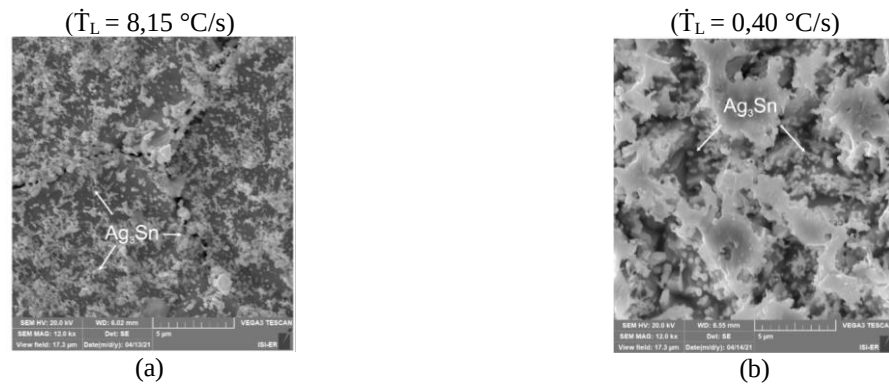


Figura 6: Imagens MEV destacando as morfologias do intermetálico Ag_3Sn para a ternária Sn-3,5%Ag-1%Zn nas posições (a) 5 mm e (b) 50 mm a partir da interface metal/molde.

As Figuras 7a e 7b exibem as equações experimentais de crescimento microestrutural para as ligas Sn-3,5%Ag e Sn-3,5%Ag-1%Zn (% em peso) correlacionando os espaçamentos dendríticos primários (λ_1) e celulares eutéticos (λ_{CE}) com a taxa de resfriamento ($\dot{T}_L/\dot{T}_E$), e espaçamentos dendríticos secundários (λ_2) com a velocidade da isoterma eutética (V_E). Para ambas as ligas Sn-Ag-Zn, as variações de λ_1 e λ_{CE} com a taxa de resfriamento foram caracterizadas pelo expoente -0,5. Este expoente é similar aos expoentes experimentais utilizados para descrever as variações de $\lambda_{1,CE}$ contra $\dot{T}$ de outros sistemas à base de estanho como: Sn-Bi-Cu⁽¹¹⁾, Sn-Cu e Sn-Cu-Ag⁽¹²⁾. A evolução de λ_2 com V_E para a liga binária Sn-Ag foi descrita pelo expoente experimental -2/3, estando de acordo com os resultados obtidos por outras ligas à base de estanho como: Sn-3,5%Ag⁽²⁾, Sn-34%Bi-0,1%Cu e Sn-34%Bi-0,7%Cu⁽¹¹⁾.

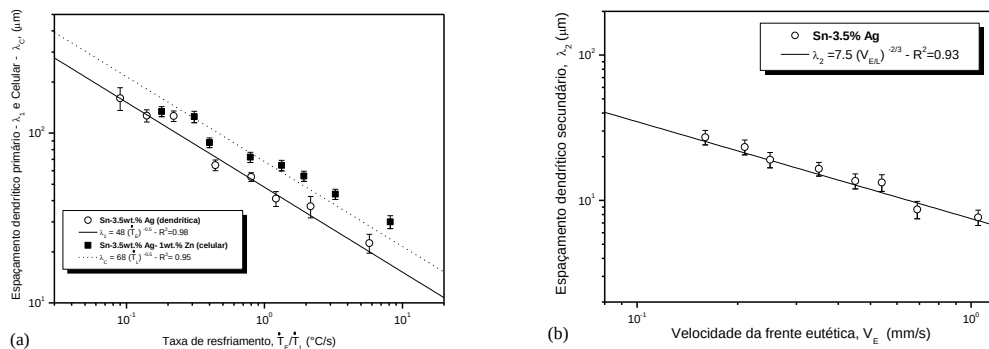


Figura 8: Variações dos espaçamentos (a) dendrítico primário- λ_1 /celular- λ_{CE} com a taxa de resfriamento ($\dot{T}_{E/L}$) e (b) dendrítico secundário- λ_2 com a velocidade da frente eutética (V_E) para as ligas Sn-3,5%Ag e Sn-3,5%Ag-1%Zn.

CONCLUSÕES

Considerando os resultados obtidos neste trabalho com a solidificação direcional das ligas Sn-3,5%Ag e Sn-3,5%Ag-1%Zn, concluímos que:

- Tanto as velocidades de solidificação ($V_{E/L}$) quanto as taxas de resfriamento ($\dot{T}_{E/L}$) diminuíram gradualmente com o distanciamento da base refrigerada em função das resistências térmicas (camadas sólidas) que se formaram gradativamente com avanço da solidificação. O Zn promoveu aumentos nos valores de V e $\dot{T}$ na liga modificada com 1%Zn;
- As microestruturas da liga eutética Sn-3,5%Ag são completamente dendríticas, com dendritas ricas em Sn (β -Sn), circundadas por uma mistura eutética β -Sn + Ag₃Sn. Enquanto, a liga modificada com 1%Zn exibiu uma microestrutura completamente celular, composta pelas fases β -Sn, Ag₃Sn e AgZn;
- A adição de 1%Zn (em peso) favoreceu a formação de uma microestrutura mais grosseira e com morfologia celular, com exceção da posição inicial do lingote (5 mm) que se mostrou mais refinada. A evolução de λ_1/λ_{CE} com $\dot{T}$, e λ_2 com V_E foram descritas por equações experimentais com expoentes de -0,5 e -2/3, respectivamente.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro fornecido pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES e ao Programa de Pós – Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM/UFRN.

REFERÊNCIAS

1. GARCIA, Leonardo R.; OSÓRIO, Wislei R.; GARCIA, Amauri. The effect of cooling rate on the dendritic spacing and morphology of Ag₃Sn intermetallic particles of a SnAg solder alloy. **Materials & Design**, v. 32, n. 5, p. 3008-3012, 2011.
2. GARCIA, Leonardo Richeli. Análise da evolução microestrutural e de propriedades mecânicas de ligas Sn-Ag e Sn-Bi para soldagem e recobrimento de superfícies. 2012. 167p. Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas, SP.
3. GOODSHIP, Vannessa; STEVELS, Ab; HUISMAN, Jaco (Ed.). **Waste electrical and electronic equipment (WEEE) handbook**. Woodhead Publishing, 2019.
4. GRIGOLETTO, Eliane Maria et al. Produtos Eletrônicos e a Poluição Ambiental. **Revista Ciência e Tecnologia**, v. 9, n. 15, 2010.
5. GÜNDUZ, M.; ÇARDILI, E. Directional solidification of aluminium copper alloys [J]. **Materials Science and Engineering A**, v. 327, n. 2, p. 167-185, 2002.
6. MA, Hongtao; SUHLING, Jeffrey C. A review of mechanical properties of lead-free solders for electronic packaging. **Journal of materials science**, v. 44, n. 5, p. 1141-1158, 2009.
7. MCCARTNEY, D. G.; HUNT, J. D. Measurements of cell and primary dendrite arm spacings in directionally solidified aluminium alloys. **Acta Metallurgica**, v. 29, n. 11, p. 1851-1863, 1981.
8. MCCORMACK, M.; JIN, S.; KAMMLOTT, G. W. The design of new, Pb-free solder alloys with improved properties. In: **Proceedings of the 1995 IEEE International Symposium on Electronics and the Environment ISEE (Cat. No. 95CH35718)**. IEEE, 1995. p. 171-176.
9. SATYANARAYAN; PRABHU, K. N. Wetting behaviour and interfacial microstructure of Sn–Ag–Zn solder alloys on nickel coated aluminium substrates. **Materials Science and Technology**, v. 27, n. 7, p. 1157-1162, 2011.
10. SIDHU, R. S.; CHAWLA, Nikhilesh. Microstructure characterization and creep behavior of Pb-free Sn-rich solder alloys: Part I. Microstructure characterization of bulk solder and

solder/copper joints. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 39, n. 2, p. 340-348, 2008.

11. SILVA, L.B. Correlações entre Parâmetros Microestruturais, Parâmetros Térmicos e Resistência Mecânica de Ligas Sn-Bi e Sn-Bi-(Cu,Ag). Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2016.
12. SPINELLI, José Eduardo; GARCIA, Amauri. Development of solidification microstructure and tensile mechanical properties of Sn-0.7Cu and Sn-0.7Cu-2.0Ag solders. **Journal of Materials Science. Materials in Electronics**, v. 25, p. 478-486, 2014.
13. TUNTHAWIROON, Phacharaphon; KANLAYASIRI, Kannachai. Effects of Ag contents in Sn-xAg lead-free solders on microstructure, corrosion behavior and interfacial reaction with Cu substrate. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 29, n. 8, p. 1696-1704, 2019.