



OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPÓS DA LIGA 95,5Sn/4,0Ag/0,5Cu (%peso) ATRAVÉS DE MOAGEM DE ALTA ENERGIA¹

Karen Lyn Lima Barreto²
Lizandro Manzato³
José Anglada Rivera⁴
Marcelo Falcão de Oliveira⁵

Resumo

Este trabalho objetiva sintetizar e caracterizar nanopós da liga 95,5Sn/4,0Ag/0,5Cu (%peso) produzidas por moagem de alta energia. O estudo das partículas de tamanho nanométrico revela uma redução do ponto de fusão da solda, que é normalmente mais elevada para tais ligas, por exemplo, quando comparado com a habitual liga 67Sn/37Pb (%peso). A liga foi processada em um moinho Spex com os seguintes parâmetros: (i) diferentes tempos de moagem, 12, 24 e 48 horas. (ii) A relação bola/massa de pó na proporção de 40:1 e (iii) moagem em atmosfera de hidrogênio. A evolução microestrutural durante a moagem foi examinada por difração de raios X e calorimetria diferencial. Com a combinação destas três variáveis, foi observada uma redução no tamanho de partícula e uma diminuição do ponto de fusão da liga. Este material é promissor para aplicações em microeletrônica, pois é uma solda sem chumbo.

Palavras-chave: Liga *lead-free*; Moagem de alta energia; Nanopós.

SYNTHESIS BY MECHANICAL ALLOYING AND CHARACTERIZATION OF 95.5Sn/4.0Ag/0.5Cu, (wt%) NANOPOWDER

Abstract

This work aims at sintering and characterizing the 95.5Sn/4.0Ag/0.5Cu (wt%) nanopowder, produced by high energy milling. The nano-sized particles reduce the melting point of this solder, which is usually higher for such alloys, for example, when compared with the usual 63Sn/37Pb (wt%) solder. The alloy was processed in a Spex mill with the following parameters: (i) different times of milling, 12, 24 and 48 hours. (ii) the ratio of ball/mass powder of 40:1 and (iii) hydrogen milling atmosphere. The microstructural evolution during milling was studied by X-ray diffraction and differential calorimetry. Combining these three variables, after grinding, a reduction of the particle size and the melting point of the solder were observed. This material is promising for applications in microelectronics packaging as a lead free solder.

Key words: Lead-free solder; Mechanical alloying; Nanopowder.

¹ Contribuição técnica ao 65° Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Aluna de Graduação – Engenharia de Produção, Universidade do Estado do Amazonas – Escola Superior de Tecnologia. e-mail: karenlima_barreto@yahoo.com.br.

³ Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, Professor da Universidade do Estado do Amazonas – Escola Superior de Tecnologia e do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amazonas – Campus Manaus Distrito Industrial. e-mail: lizandro@ifam.edu.br.

⁴ Doutor em Ciências Físicas, Professor da Universidade do Estado do Amazonas – Escola Superior de Tecnologia e do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amazonas – Campus Centro. e-mail: anglada@ifam.edu.br.

⁵ Doutor em Engenharia de Materiais, Professor da Universidade de São Paulo – Escola de Engenharia de São Carlos. e-mail: falcão@sc.usp.br.

1 INTRODUÇÃO

A nanotecnologia está ligada à manipulação da matéria em escala nanométrica. Desta forma, as moléculas revelam características peculiares, podendo apresentar maior tolerância à temperatura, alta reatividade química, maior condutividade elétrica, ou mesmo exibir forças de atração e repulsão de intensidade extraordinária e maior coesão. Estas características explicam o interesse pelos nanomateriais que, em alguns casos, já são fabricados em toneladas para emprego em cosméticos, tintas, revestimentos, tecidos, catalisadores ou para proporcionar mais resistência aos materiais.

Multidisciplinar por natureza, a nanotecnologia tem o potencial de revolucionar amplamente o campo da ciência e engenharia dos materiais. Por isso a proposta do presente projeto aposta nessa área de pesquisa para resolver problemas quanto à transição do processo de soldagem no setor eletroeletrônico das ligas com chumbo para as ecologicamente corretas sem chumbo.

Desde de 1^o de julho de 2006, a Comunidade Européia colocou em vigor as diretrizes para a eliminação do chumbo e mais cinco substâncias agressivas ao meio ambiente, conhecidas como WEEE (*Waste Electrical and Electronic Equipment*, Lixo Vindo de Produtos Eletro-Eletrônicos) e a RoHS (*Restriction of Use of Hazardous Substances*, Restrição do Uso de Substâncias Perigosas).

Na busca constante de materiais e produtos ambientalmente corretos, necessita-se de ligas de solda sem chumbo para componentes eletrônicos/placas de circuito impresso. As ligas atualmente usadas nessa transição têm ponto de fusão mais alto que a tradicional tin-lead (Pb/Sn) e resultam em processos de temperatura mais altos. No entanto ligas lead-free (sem chumbo), tal como a SAC 405, bastante empregada no PIM (Pólo Industrial de Manaus) pela sua viabilidade econômica, têm uma temperatura *liquidus* na faixa de 220°C ou maior. A composição da pasta de solda com ponto de fusão mais alto necessita de elevadas temperaturas no processo de refusão, bem acima da *liquidus*, tipicamente acima de 240°C. As temperaturas de refusão mais altas podem afetar negativamente a confiabilidade do produto devido ao estresse térmico nas montagens de placas de circuito impresso, requer requisitos mais elevados de qualificação para componentes e, algumas vezes uma mudança significativa nos processos de fabricação, incluindo investimentos em novos equipamentos.

O fenômeno da diminuição do ponto de fusão de partículas metálicas em nanoescala já vem sendo estudado desde os anos 60, quando Wronski⁽¹⁾ descobriu que partículas de metal extremamente pequenas evaporadas tem um ponto de fusão mais baixo do que em seu tamanho normal. Pequenas partículas evaporadas e partículas de ouro em nanoescala foram estudadas por Buffat e Borel,⁽²⁾ que demonstraram uma diminuição no ponto de fusão de 50% comparado ao ponto de fusão do ouro em estado normal. Mais recentemente, Lai et al.,⁽³⁾ Allen⁽⁴⁾ e Zhang et al.⁽⁵⁾ desenvolveram métodos experimentais alternativos, tais como, a nano-calorimetria, e mediram o calor latente de fusão em função da temperatura. Nesta nova técnica de calorimetria desenvolvida, nano-Joules de calor podem ser medidos. Tendo como base esses estudos de nano-calorimetria, uma expressão foi desenvolvida por Allen⁽⁴⁾ que relaciona o ponto de fusão ao tamanho da partícula:

$$T_m(r) = 156,6 - \frac{220}{r} [1]$$

Na qual $T_m(r)$ é a temperatura de fusão em graus centígrados e r é o raio da partícula em nanômetros. A equação [1] revela que a diminuição significativa do



ponto de fusão ocorre quando o raio da partícula aproxima-se da escala sub-20 nanométrica.

De acordo com essa relação seria possível a confecção de uma pasta composta por partículas metálicas nanométricas que permitisse a soldagem de componentes com a aplicação de temperaturas adequadas ao processo produtivo de eletroeletrônicos. Segundo Hsiao e Duh,⁽⁶⁾ as técnicas de fabricação de partículas metálicas nanométricas podem ser divididas em três categorias básicas: a vácuo (pulverização, *laser ablation* etc.), fase gasosa (condensação de gás) e fase condensada (processos de redução em solução aquosa com aquecimento e solidificação rápida). Porém, há outros métodos de fabricação muito eficientes, como é o caso da moagem de alta energia (MAE) utilizada nos trabalhos de Huang et al.⁽⁷⁾ e Lai e Duh⁽⁸⁾ e a deposição química de fase gasosa. A MAE, em particular, se baseia na redução do tamanho de grãos de amostras policristalinas para uns poucos nanômetros, através de severas deformações mecânicas usando moinho de esferas de alta energia. As repetidas colisões das esferas com as partículas do material geram um pó composto, onde ocorre a reação de estado sólido. Portanto, o processo de fabricação por MAE usado nesse trabalho se enquadra na classe de processos independentes de temperatura introduzidas pela incorporação de defeitos como contornos de grãos, vacâncias, discordâncias etc.

Do ponto de vista estrutural, as partículas metálicas nanométricas são descritas por modelos que consideram a existência de, basicamente, duas componentes distintas: uma cristalina que preserva as características estruturais dos cristais na forma volumétrica (*bulk*), com cristalitos de dimensões de alguns nanômetros, e outra composta por centros de defeitos, tais como contornos de grãos, contornos interfaciais, discordâncias etc., a qual é chamada de interfacial. Gleiter⁽⁹⁾ diz que também podem ser descritas por duas componentes distintas: uma contendo arranjos atômicos ordenados apenas a curtas distâncias e outra contendo centros de defeitos.

A determinação dos desvios das propriedades físicas das partículas metálicas nanométricas em função do tamanho é um grande desafio experimental, especialmente pelas dificuldades de se compreender a contribuição da componente interfacial e de se determinar o tamanho de partícula, mesmo usando técnicas tal como microscopia eletrônica. As condições termodinâmicas alcançadas durante a Síntese Mecânica de *nanomateriais* também são motivo de grande controvérsia na literatura. Tonejc et. al.⁽¹⁰⁾ e Stubicar et. al.⁽¹¹⁾ relatam temperaturas superiores a 500°C, enquanto Koch⁽¹²⁾ relata que as temperaturas não ultrapassam os 50°C. Já no que concerne a valores da pressão, a literatura ainda é carente, raramente se relata alguns valores, acredita-se que a pressão alcançada durante a Síntese Mecânica não ultrapasse os 6 GPa, segundo estudos de Davis⁽¹³⁾ e Maurice e Courtney.⁽¹⁴⁾ A caracterização química e estrutural de ligas produzidas por MAE, em condições ambiente e em condições extremas, bem como sua comparação com ligas produzidas por outras técnicas, é extremamente importante para elucidação de algumas dessas controvérsias e, principalmente, para o entendimento das propriedades físicas dos nanomateriais.

Para se estudar a estrutura e composição química dos materiais produzidos neste artigo por MAE, foi necessário combinar uma série de técnicas experimentais, tais como: difração de raios X (XRD), calorimetria diferencial de varredura (DSC), fluorescência de raios X de energia dispersiva (EDX/EDS) para verificar contaminação da amostra durante a moagem.

2 MATERIAL E MÉTODOS

A matéria prima para o processamento dos nanopós da liga SAC-405 estava na forma de pasta de solda cuja especificação do fabricante é 95,5Sn/4Ag/0,5Cu, OM – 338 PT, 88.5 – 3 M15, com partículas de tamanho médio de 32 μm .

Os nanopós obtidos no processamento de MAE seguiram o seguinte roteiro. i) Pesagem e condicionamento da massa da pasta de solda em um recipiente de aço inox; ii) A razão entre as massas das bolas e da mistura de pós (BPR) foi de 40:1; iii) Adição das ferramentas de moagem (esferas maciças de aço inox de tamanho 8 mm) e fechamento do recipiente com atmosfera de hidrogênio (3 MPa). O procedimento de fechamento é feito em ambiente de gás inerte, limitado por uma bolsa plástica (*glovebox*). Antes do fechamento do recipiente, já dentro da bolsa, são realizados três ciclos de enchimento e esvaziamento da bolsa com gás, minimizando a presença de ar no interior do recipiente; e iv) Montagem do recipiente carregado em um moinho de agitação (SPEX 8000 - Figura 1) e início da MAE.



Figura 1. Esquema ilustrando os procedimentos adotados neste artigo para produzir nanopós por MAE. À esquerda, foto do recipiente de aço inox e bolas usadas para moer. À direita, foto do moinho de agitação de alta energia modelo SPEX 8000.

Os pós obtidos foram submetidos à difração de raios X. Foi utilizado um difratômetro Siemens D-5000 com radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). A partir dos padrões de DRX dos pós de partida e dos pós após a MAE, foi aplicado o Método de Rietveld para realizar o refinamento dos materiais.

O perfil experimental foi ajustado segundo a função pseudo-Voigt, pois refere-se tanto ao tamanho de cristalito como a microdeformação.

Para avaliar a contaminação da amostra, por ferro durante a MAE, os pós foram submetidos a uma técnica de fluorescência de raios X. Quanto à caracterização do ponto de fusão, foi utilizado um DSC modelo NETZSCH DSC 200 F3 a uma taxa de 30/10.0(K/min)/350.

3 RESULTADOS

Através das análises de difração de raios X fizera-se o estudo referente ao tamanho de partícula através do método de Rietveld. Um estudo da evolução do ponto de fusão pelo tempo de moagem foi feito por calorimetria diferencial de varredura.

Na Figura 2 temos os difratogramas das amostras processadas pela MAE, em atmosfera de hidrogênio.

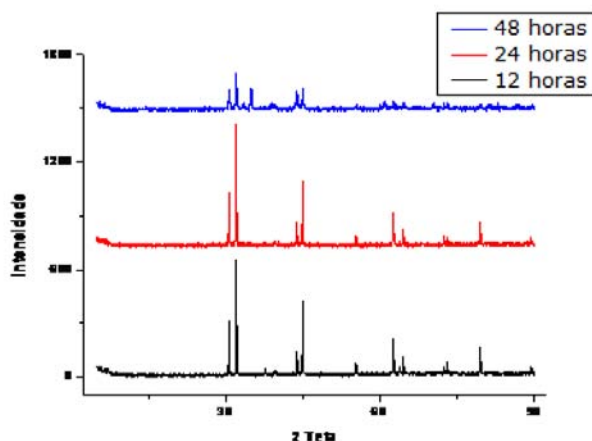


Figura 2. Difratoograma de raios X do pó processado por MAE durante 12h, 24h e 48h em atmosfera de hidrogênio à BPR de 40:1.

A partir dos resultados gerados pela difração de raios X dos pós submetidos a MAE, foram realizadas as medidas de tamanho de cristalito da rede cristalina para todos os tempos de moagem, aplicando o método de Rietveld. Na tabela 1 são apresentados os valores de tamanho de cristalito da rede cristalina.

Tabela 1. Tamanho de Cristalito 02/02/10

Material	Tempo (h)	Tamanho do Cristalito
SAC-405	12	7 μm
SAC-405	24	10 nm
SAC-405	48	18 nm

Na Figura 3 apresentaremos os espectros de DSC do pó processado por MAE em atmosfera de hidrogênio.

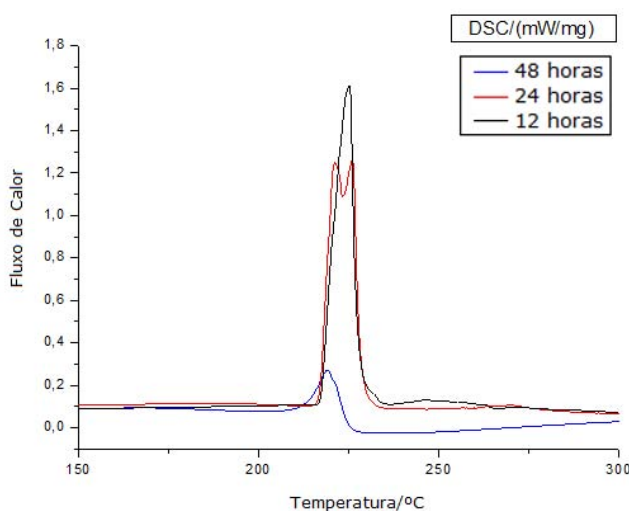


Figura 3. Espectros de DSC do pó processado por MAE durante 12h, 24h e 48h em atmosfera de hidrogênio a BPR de 40:1 a uma taxa de 30/10.0 (K/min)/350.



4 DISCUSSÃO

O método de Rietveld realiza o refinamento para cada pico do padrão, obtendo um valor de tamanho de cristalino para cada posição do pico, em seguida é realizada uma média de todos os valores encontrados.

Os resultados apresentados na tabela 1 são confiáveis, pois há regularidade de linha base associado com os critérios de ajustes, nos quais os valores de sigma são menores que 3 e os Rwp menores que 20.

A Figura 3 associada com a tabela 1, nos mostra que o ponto de fusão é diretamente proporcional ao tamanho de cristalito. Refinando os dados da figura 3, obtemos as temperaturas de fusão de 236°C, 233°C e 221°C para os pós obtidos após a MAE durante 12 h, 24 h e 48 h respectivamente.

5 CONCLUSÃO

Diante dos resultados apresentados e discutidos neste trabalho podemos relacionar as seguintes conclusões. Materiais macios (*softs*), como o da liga SAC-405 podem ser obtidos por MAE, pois a dissolução e/ou fusão das partículas começa na superfície externa e caminha em direção ao centro. Assim, uma partícula grande demorara mais para reagir do que uma menor. Este raciocínio, entretanto, tem uma limitação em função da aglomeração das partículas e ainda: a MAE é um método eficiente para refinar o tamanho do cristalito da liga SAC-405.

Assim, este estudo vem reafirmar que quanto menor é o tamanho da partícula menor é o tempo de fusão do material.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPEAM - Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado do Amazonas pelo suporte financeiro e ao Laboratório de Hidrogênio em Metais da Universidade Federal de São Carlos - Departamento de Engenharia de Materiais em nome do Prof. Dr. Walter José Botta Filho.

REFERÊNCIAS

- 1 Wronski, C. R. M. "The Size Dependence of the Melting Point of Small Particles of Tin," Brit J. Appl. Phys., 1967, Vol. 18, pp.1731 to 1737.
- 2 Buffat, Ph and Borel, J. P. "Size Effect on the Melting Temperature of Gold Particles," Physical Review A, Vol. 13, No. 6, June 1976, pp 2287-2298.
- 3 Lai, S. L., Guo, J. Y., Petrova, V., Ramanath, G., Allen, L. H. "Size-Dependent Meeting Properties of Small Tin Particles: Nanocalorimetric Measurements," Physical Review Letters, Vol. 77, No. 1, pp.99-102, July, 1996.
- 4 Allen, L. H. , "Nanocalorimetry Studies of Materials: Melting Point Depression and Magic Nanostructures," NNUN Abstracts 2002/Materials, Physics, Process & Characterization, p 40.
- 5 Zhang, M., Efremov, M. Yu., Schiettekatte, F., Olson, E., Kwan, A. T., Lai, S. L., Wisleder, T., Greene, J. E., Allen, L. H. "Size Dependent Melting Point Depression of Nanostructures: Nanocalorimetric Measurements," Physical Review B, Vol. 62, No. 15, October 2000, pp. 10548-10557.
- 6 Hsiao, L. Y., Duh, J. G. "Synthesis and characterization of lead-free solders with Sn-3.5Ag-xCu x=0.2, 0.5, 1.0) alloy nanoparticles by the chemical reduction method" Journal of the Electrochemical Society, vol. 152, n. 9, 2005, pp. 105-109.



- 7 Huang, M. L., Wu, C. M. L., Lai, J. K. L., Wang, L., Wang, F. G. "Lead free solder alloys Sn-Zn and Sn-Sb prepared by mechanical alloying", Journal of Materials Science - Materials in Electronics, vol. 11, n. 1, 2000, pp. 57-65.
- 8 Lai, H. L., Duh, J. G. "Lead-free Sn-Ag and Sn-Ag-Bi solder powders prepared by mechanical alloying", Journal of Electronic Materials, vol. 32, n. 4, 2003, pp. 215-220.
- 9 Gleiter, H. Progress in Materials Sci. 33, 1989, pp. 223-300.
- 10 Tonejc, A., Duzevic, D., Tonejc, A. M. Mater Sci and Engng A134, 1991, pp. 1372-1375.
- 11 Stubicar, M., Tonejc, A., Tonejc, A. M, Kosanovic, K., Subotic, B., Smit, I.J. Mater Sci Lett 13, 1994, pp. 519-520.
- 12 Koch, C. C. Internat J Mechanochem and Mech Alloying 1, 1994, pp. 56-67.
- 13 Davis, R. M., McDermott, B., Koch, C. C. Metall. Trans. A19, 1988, pp. 2867-2874.
- 14 Maurice, D. R., Courtney, T. H. Metall Trans A21, 1990, pp. 289-303