

LIGA EUTÉTICA BI-0,28%NI COMO MATERIAL DE INTERFACE TÉRMICA (TIM): MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES EM TRAÇÃO*

Clarissa Barros da Cruz¹
André dos Santos Barros¹
Rafael Kakitani¹
Thiago Soares Lima¹
Amauri Garcia²
Noé Cheung²

Resumo

Materiais de interface térmica (*Thermal Interface Materials* - TIMs) são responsáveis pela troca térmica entre a fonte geradora de calor do processador integrado e o dissipador de calor. Devido ao seu baixo ponto de fusão, boa fluidez e cumprimento com as exigências de regulamentação (*Restriction of Hazardous Substances* - RoHS), ligas à base de bismuto têm sido investigadas para aplicação como TIMs de alta performance. Neste contexto, a análise das propriedades dessas ligas em função de parâmetros microestruturais torna-se, portanto, de elevado interesse científico e tecnológico para o setor eletrônico. Assim, este trabalho tem como objetivo desenvolver correlações entre propriedades de resistência à tração e a microestrutura da liga Bi-0,28%Ni solidificada sob um intervalo de taxas de resfriamento usualmente obtido em processos industriais. Por meio de microscopias óptica e eletrônica de varredura foi observada uma morfologia tipicamente eutética lamelar, composta por lamelas ricas em bismuto com o intermetálico Bi₃Ni nos contornos. Os espaçamentos lamelares (λ_L) foram, então, correlacionados com os parâmetros térmicos de solidificação, sendo propostas leis experimentais de crescimento microestrutural. Ao fim, observou-se que, para $\lambda_L < 101 \mu\text{m}$, equações do tipo Hall-Petch caracterizam a variação do limite de resistência à tração e do limite de escoamento.

Palavras-chave: Solidificação; Microestrutura; Propriedades mecânicas.

BI-0.28WT.%NI EUTECTIC ALLOY AS THERMAL INTERFACE MATERIAL (TIM): MICROSTRUCTURE AND TENSILE PROPERTIES

Abstract

Thermal interface materials (TIMs) are responsible for the thermal exchange between the heat source of the integrated processor and the heatsink base. Due to their low melting point, good fluidity and compliance with regulatory requirements (Restriction of Hazardous Substances - RoHS), bismuth-based alloys have been investigated for application as high performance TIMs. In this context, the analysis of the properties of these alloys as functions of microstructural parameters becomes, therefore, of high scientific and technological interest for the electronic industry. Thus, this work aims to develop correlations between tensile properties and the microstructure of the Bi-0.28wt.%Ni alloy processed by an upward directional solidification technique under a range of cooling rates usually obtained in industrial processes. By means of optical and scanning electron microscopy, a typical lamellar eutectic morphology was observed, composed of lamellae bismuth-rich with the Bi₃Ni intermetallic phase in the interlamellar region. Then, the lamellar spacings (λ_L) were correlated with solidification thermal parameters to propose microstructural growth laws. Finally, it was observed that, for $\lambda_L < 101 \mu\text{m}$, Hall-Petch type equations characterize the variation of both the ultimate tensile strength and the yield strength.

Keywords: Solidification; Microstructure; Mechanical properties.

¹ Engenheira Mecânica, Mestra, Doutoranda, Departamento de Engenharia de Manufatura e Materiais, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo e Brasil.

² Engenheiro Mecânico, Doutor, Professor, Departamento de Engenharia de Manufatura e Materiais, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo e Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Apesar da miniaturização dos componentes eletrônicos ter gerado um progresso considerável em circuitos com maiores capacidades de processamento, o aumento da geração de calor em sistemas eletrônicos mais avançados tem causado falhas devido às altas temperaturas [1]. Com o objetivo de dissipar o excesso de calor em tais dispositivos eletrônicos, são normalmente utilizados os materiais denominados TIMs (*Thermal Interface Materials*, ou seja, Materiais para Interface Térmica) que melhoram o acoplamento via contato entre as superfícies do processador integrado e dissipador de calor [2]. Assim, a possibilidade de aperfeiçoar o desempenho de dispositivos de alta potência, certamente, impulsiona ainda mais a busca por ligas TIM eficientes.

Em virtude de características como alta condutividade térmica e boa molhabilidade, ligas do sistema Sn-Pb, principalmente composições próximas à eutética (37%Pb), constituem materiais clássicos utilizados como TIMs na indústria de eletroeletrônicos [3]. No entanto, a União Europeia e outros países descontinuaram o uso de Pb mediante diretrizes governamentais/ambientais, tendo em vista os efeitos adversos sobre a saúde humana e o meio ambiente [4]. Isso motivou a elaboração de estudos sobre outras ligas à base de Sn, potenciais substitutas à aplicação em TIM, como Sn-Ag, Sn-Bi, Sn-Cu e Sn-Zn [5-6]. Por outro lado, ligas à base de Bi, tais como Bi-Ag, Bi-Sb e Bi-Zn, também vêm recebendo uma maior atenção por conta do baixo ponto de fusão e esses elementos de liga reduzem a tensão superficial no estado líquido [7-10].

Na literatura, praticamente inexitem estudos sobre a liga eutética do sistema Bi-Ni, principalmente visando aplicação da mesma como TIM, de modo a investigar, por exemplo, o contato da liga com o substrato e a resistência mecânica da junta térmica formada. Uma técnica que pode ser utilizada para a avaliação dessa liga é a solidificação unidirecional transiente, uma vez que os resultados obtidos possibilitam analisar com mais detalhes as correlações processamento-microestrutura-propriedades, em função de um perfil decrescente de taxas de resfriamento ao longo do comprimento do lingote solidificado [11-12].

Considerando a importância tecnológica das ligas TIM para a indústria eletrônica, este estudo tem como objetivo investigar a evolução microestrutural da liga eutética Bi-0,28%Ni em função de variáveis térmicas de solidificação (velocidade de deslocamento da isoterma eutética e taxa de resfriamento), estabelecendo correlação entre parâmetros microestruturais e propriedades de resistência à tração (limite de resistência à tração e limite de escoamento) a partir de um lingote obtido via solidificação direcional, sob condições transientes de extração de calor, na direção vertical e sentido ascendente.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Materiais e Métodos

A liga Bi-0,28%Ni (em peso) foi elaborada a partir de lingotes dos metais comercialmente puros, considerando as quantidades estequiométricas de cada metal, para formar a liga estudada. Dentro de um forno tipo mufla, o Bi foi fundido em um cadinho revestido com material refratário, e em seguida, Ni foi adicionado e homogeneizado. A liga contida no cadinho foi então vertida em um dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente com sistema de resfriamento à água

(Figura 1). A lingoteira cilíndrica bipartida de aço inox AISI 310 que foi utilizada possui 30 mm de raio interno e 160 mm de altura, revestida internamente com cimento refratário. Na lingoteira foi acoplada uma chapa molde de aço AISI 1020 lixada até #1200 *mesh*. A lingoteira dispôs de 5 termopares tipo J, distribuídos longitudinalmente em diferentes posições a partir da interface metal/molde, possibilitando o monitoramento das variações de temperatura no metal líquido. Os termopares foram conectados a um sistema de aquisição de dados que foi ligado a um computador.

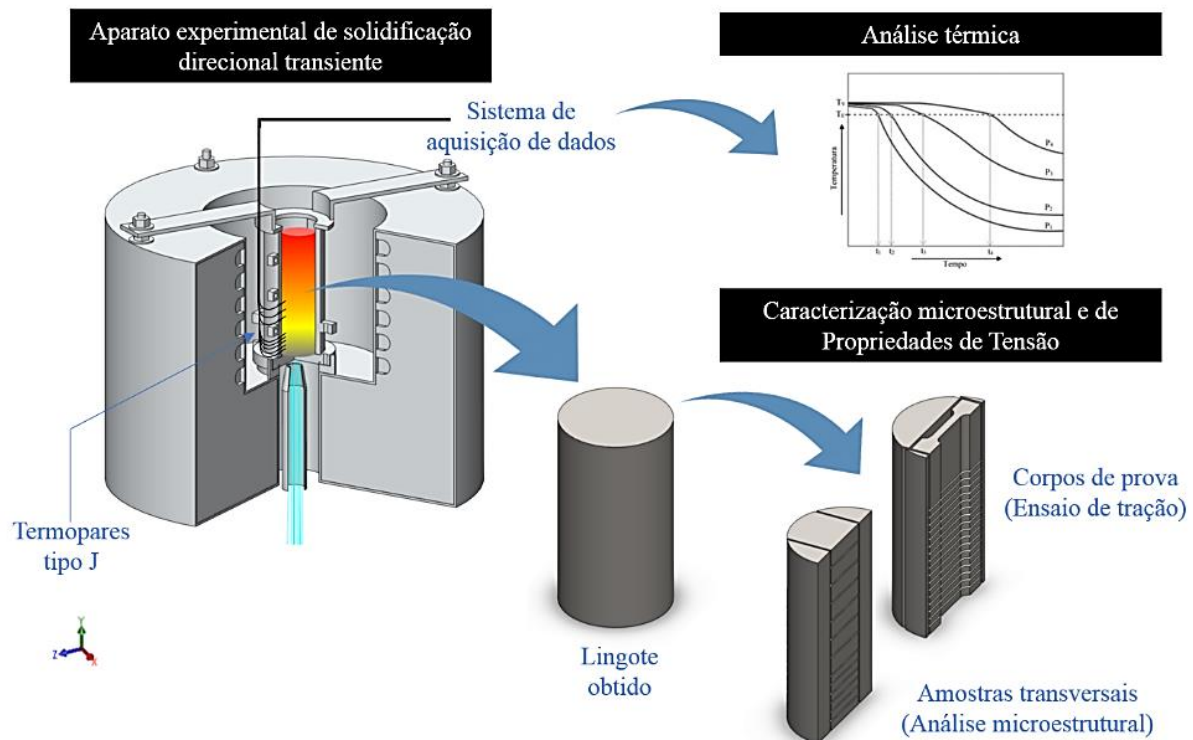


Figura 1. Representação esquemática da sequência metodológica adotada neste estudo.

Após o vazamento do metal líquido na lingoteira, ao se atingir o nível de superaquecimento de 10% acima da temperatura eutética, indicado pelo termopar mais próximo da base, o sistema de resfriamento foi acionado. Assim, a solidificação direcional vertical ascendente ocorreu por meio da retirada de calor através da chapa molde localizada na parte inferior do lingote. Convém salientar que os dados de variação de temperatura foram armazenados na memória de um computador e utilizados posteriormente no cálculo dos valores da velocidade de avanço da isoterma eutética (V_E) e da taxa de resfriamento (\dot{T}).

O lingote obtido foi seccionado longitudinalmente ao meio, lixado até #600 *mesh* e atacado com água régia (3 HCl : 1HNO₃) para revelação da macroestrutura. Amostras transversais, de diferentes posições (P) em relação à base refrigerada, foram lixadas até #1200 *mesh*, e polidas com pasta de diamante de 6, 3 e 1 μm para caracterização das microestruturas por meio de microscopia óptica (Olympus GX41) e por microscopia eletrônica de varredura (Inspect F50) associada com espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Os valores dos espaçamentos microestruturais, medidos a partir do método do intercepto, utilizando-se o *software* ImageJ, representam a média de 100 medidas para cada amostra. Para a análise de composição nas amostras transversais foi utilizado um espectrômetro de fluorescência de raios-X (Rigaku RIX3100).

Finalmente, corpos de prova transversais foram extraídos ao longo do lingote solidificado e usinados para realização dos ensaios de tração em conformidade com especificações da norma ASTM E8M. Foi utilizada uma máquina servo-hidráulica para ensaios mecânicos (MTS 810-FlexTest 40). Com o objetivo de garantir a reprodutibilidade dos resultados, foram ensaiadas 3 amostras de cada posição selecionada.

2.2 Resultados e Discussão

A simulação do diagrama de fases do sistema Bi-Ni no *software* Thermo-Calc (base SSOL6) está representada na Figura 2, com destaque para a região rica em Bi, constatando-se que a composição eutética é 0,28% de Ni, com temperatura eutética em 274 °C. Ainda, as fases que compõem o eutético, em equilíbrio, são solução sólida de Bi (RHOMBOHEDRAL_A7) e o intermetálico Bi₃Ni. Baseando-se nessas informações, a liga eutética Bi-0,28%Ni foi solidificada unidirecionalmente em regime transiente de extração de calor, cujos perfis térmicos de solidificação podem ser visualizados na Figura 3. Nas posições mais próximas da base refrigerada (P = 0 mm), devido à maior intensidade de extração de calor, o decaimento da temperatura é mais acentuado. Com o avanço da frente de solidificação, a resistência térmica vai aumentando e a transferência de calor é reduzida. Assim, nas posições mais afastadas da base, nota-se claramente que a temperatura de transformação eutética é em 274 °C, conforme o diagrama de fases simulado.

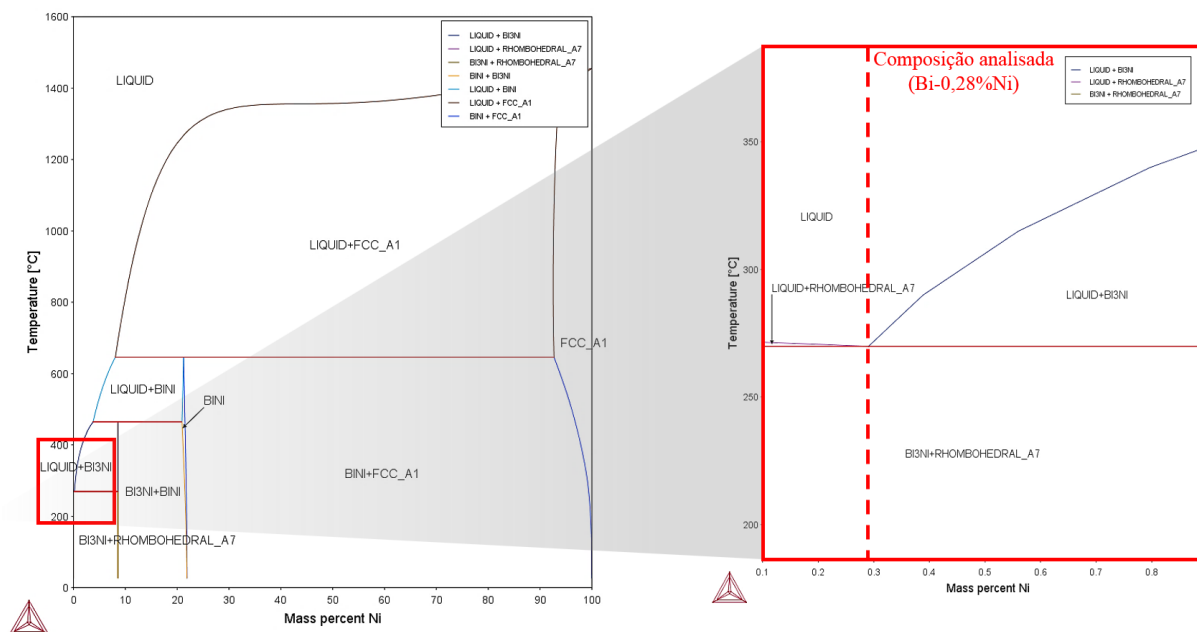


Figura 2. Diagramas de fases do sistema Bi-Ni, simulado no *software* Thermo-Calc (SSOL6).

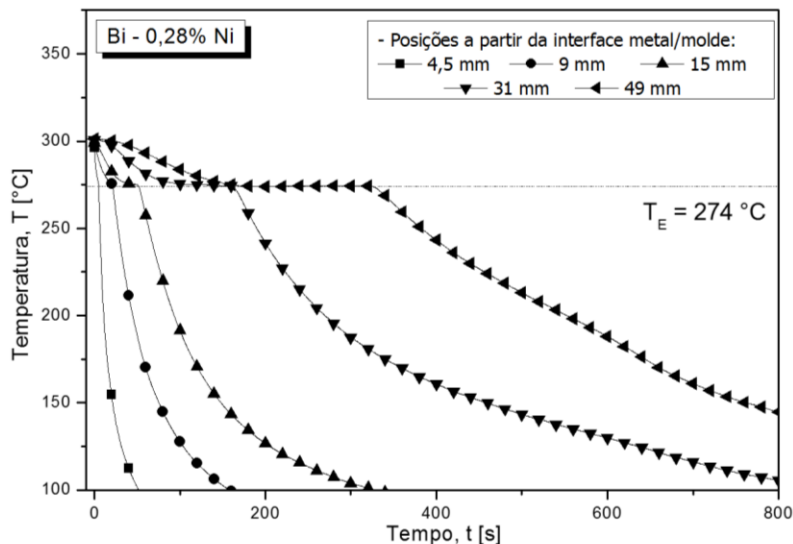


Figura 3. Perfil térmico de solidificação da liga Bi-0,28%Ni.

A partir dos perfis térmicos de solidificação da liga Bi-0,28%Ni, foram obtidas a taxa de resfriamento, \dot{T} , e a velocidade de deslocamento da isoterma eutética, V_E (Figura 4), seguindo funções do tipo potência em relação à posição. Os valores de \dot{T} variaram entre 0,1 e 9 °C/s, enquanto que a faixa de V_E é de 0,1 a 0,4 mm/s, configurando os parâmetros térmicos adotados na soldagem industrial [13]. Mesmo com a variação na taxa de resfriamento, a concentração de Ni permaneceu em torno de 0,28% em todas as posições analisadas, conforme pode ser visto na Figura 4, sem indícios de macrosegregação.

Após ataque com solução água régia, revelou-se uma macroestrutura com grãos colunares, paralelos em relação a direção de extração de calor (Figura 5), sendo que na região próxima da base refrigerada os grãos são mais refinados, tornando-se mais grosseiros em direção ao topo do lingote. Na Figura 5, observa-se a microestrutura típica da liga Bi-0,28%Ni (nas posições 5 e 40 mm), constituída de lamelas de bismuto com o intermetálico Bi_3Ni na região de contorno. Tais fases foram caracterizadas pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva (Figura 6).

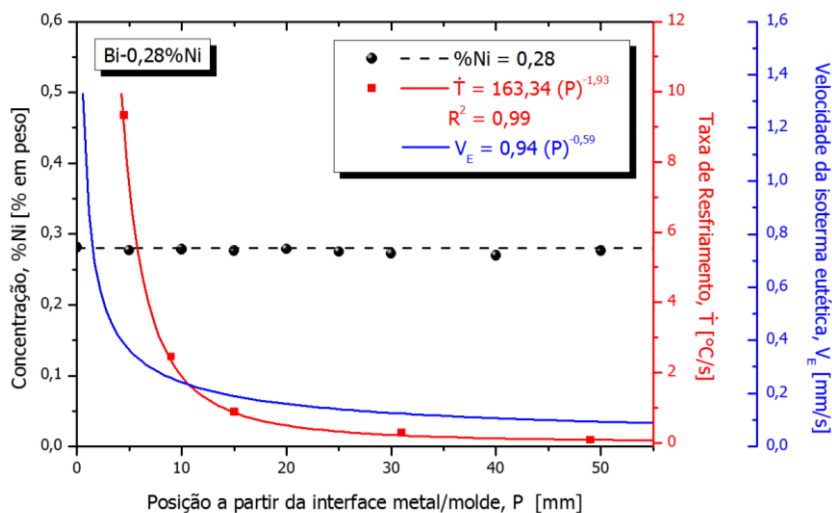


Figura 4. Perfil de concentração química (em preto), taxa de resfriamento (em vermelho) e velocidade da isoterma eutética (em azul) em função da posição.

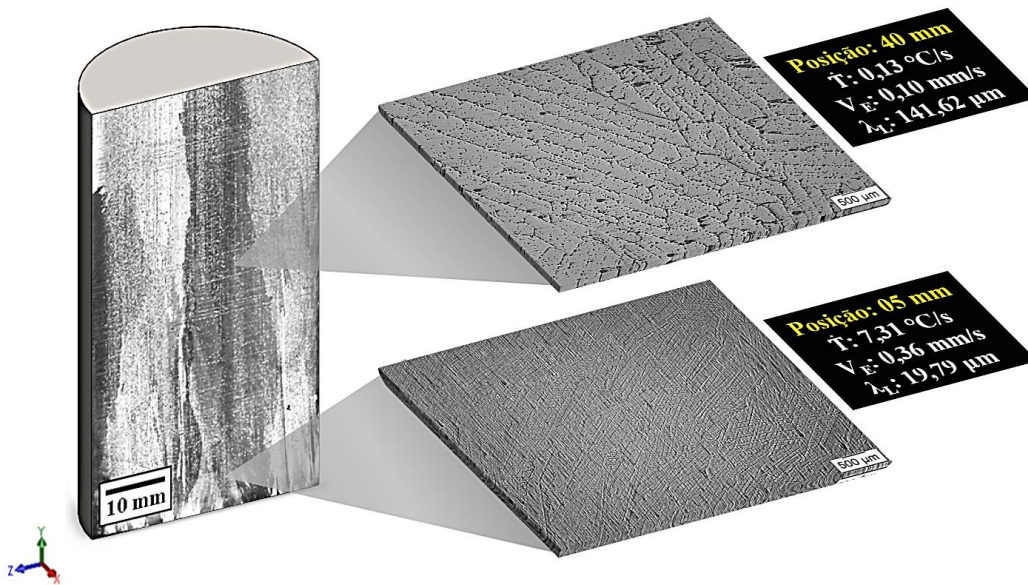


Figura 5. Macroestrutura e microestruturas transversais resultante da liga eutética do sistema Bi-Ni.

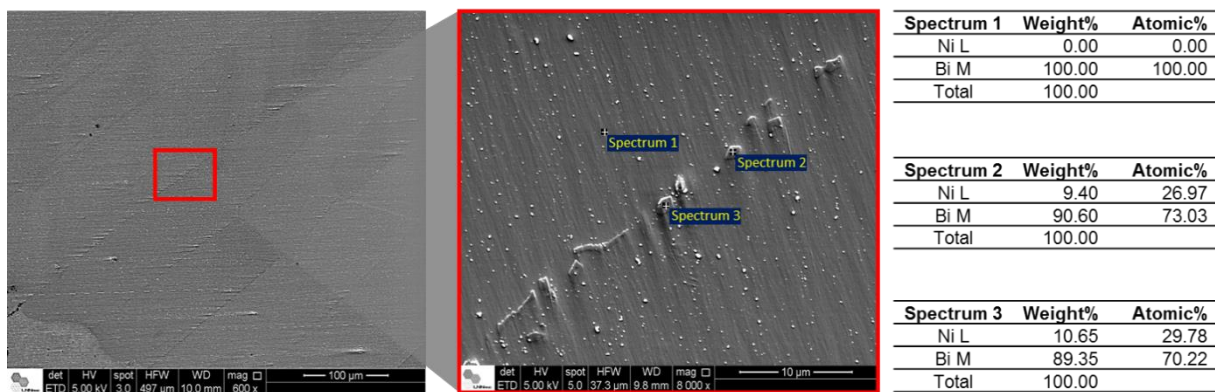


Figura 6. Análise pontual de espectroscopia de energia dispersiva.

Tendo em vista que, os parâmetros térmicos afetam a microestrutura resultante, esta foi quantificada e correlacionada com \dot{T} e V_E . A Figura 7 mostra que o aumento da taxa de resfriamento e velocidade de deslocamento da isoterma eutética induzem uma microestrutura mais refinada, sendo possível propor leis experimentais de crescimento microestrutural (Equações 1 e 2, respectivamente) utilizando expoentes (-0,55 e -1,1, respectivamente) encontrados na literatura [14] para crescimentos celulares e dendríticos. Entretanto, Çadirli e Gündüz [15] encontraram para crescimento tipicamente eutético lamelar (liga eutética Sn-Pb) expoente -0,46 para equações envolvendo taxa de resfriamento, evidenciando a proximidade desse comportamento para composições eutéticas. Tal comportamento também é encontrado para outras ligas eutéticas solidificadas em regime transiente de extração de calor [16-17].

$$\lambda_L = 37 (\dot{T})^{-0,55} \quad (1)$$

$$\lambda_L = 8,9 (V_E)^{-1,1} \quad (2)$$

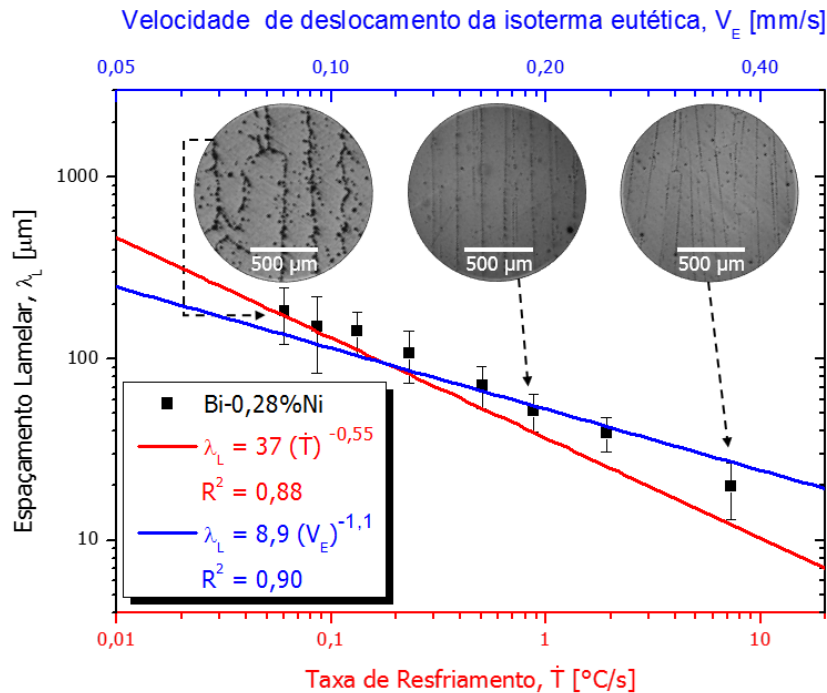


Figura 7. Espaçamento microestrutural em função dos parâmetros térmicos (taxa de resfriamento e velocidade de deslocamento da isoterma eutética).

A Figura 8 evidencia o comportamento mecânico da liga Bi-0,28%Ni, onde os limites de resistência à tração (LRT: σ_u) e ao escoamento (LRE: σ_y) variam de acordo com a microestrutura obtida no processo de solidificação. Espaços mais grosseiros apresentaram valores ($\lambda_L > 101 \mu\text{m}$), aproximadamente, constantes em torno de 20,3 MPa para σ_u e 10 MPa para σ_y , porém, espaçamentos mais refinados conferiram maiores valores de σ_u e σ_y , obedecendo à equação do tipo Hall-Petch [18-19]:

$$\sigma_u = 4 + 154 (\lambda_L^{-1/2}) \quad (3)$$

$$\sigma_y = -10 + 187 (\lambda_L^{-1/2}) \quad (4)$$

Vale ressaltar que, os valores de propriedades mecânicas encontrados foram superiores quando comparados ao bismuto puro [20], indicando que pequenas adições de níquel melhoram a resistência mecânica de ligas a base de bismuto, devido ao surgimento do intermetálico Bi_3Ni que serve como reforço na matriz, diferentemente de um metal puro que apresenta morfologia planar.

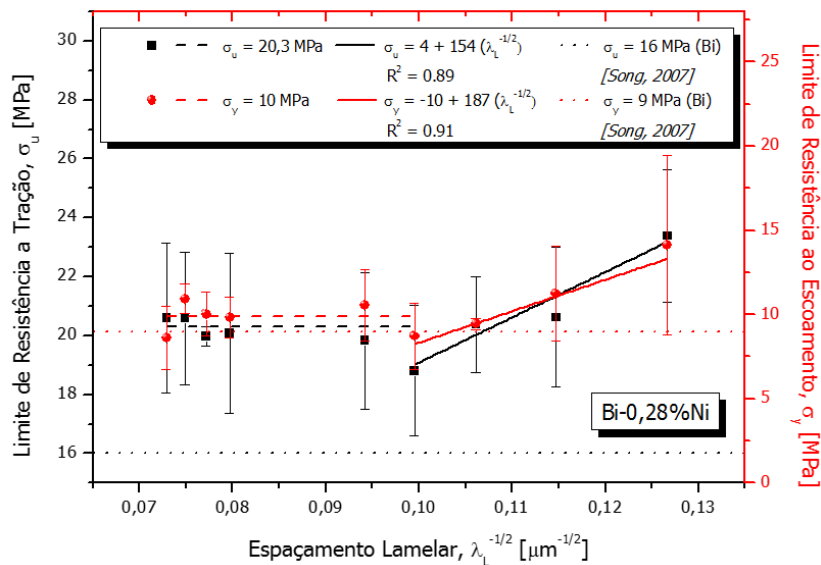


Figura 8. Propriedade de resistência à tração (σ_u e σ_y) em função do espaçamento microestrutural.

3 CONCLUSÃO

O estudo da macroestrutura, microestrutura e resistência à tração da liga eutética Bi-0,28%Ni, solidificada unidirecionalmente em regime transiente de extração de calor, permitiu constatar que:

- Formaram-se grãos colunares, paralelos à direção de extração de calor, ao longo de todo o lingote;
- Não ocorreu macrosegregação, apesar de que a solidificação ocorreu fora do equilíbrio termodinâmico;
- A microestrutura era composta por lamelas de bismuto, com a região interlamelar preenchida com o intermetálico Bi₃Ni, no qual o espaçamento interlamelar seguiu leis experimentais de crescimento em relação aos parâmetros térmicos, sendo:

$$\lambda_L = 37 (\dot{T})^{-0,55}$$

$$\lambda_L = 8,9 (V_E)^{-1,1}$$

- Os limites de escoamento e de resistência à tração e mantiveram valores constantes em 10 e 20,3 MPa, respectivamente, em regiões com espaçamento lamelar grosseiros, e para $\lambda_L < 101 \mu\text{m}$, propriedades de resistência à tração seguiram as seguintes equações de Hall-Petch:

$$\sigma_u = 4 + 154 (\lambda_L^{-1/2})$$

$$\sigma_y = -10 + 187 (\lambda_L^{-1/2})$$

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (CNPEM/Síncrotron) pelas análises de microscopia eletrônica de varredura e à CAPES, FAPEAM, CNPq (Processo: 408576/2016-2), FAPESP (Processos: 2017/15158-0) pelo apoio financeiro no desenvolvimento deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 Prasher R. Thermal interface materials: Historical perspective, status, and future directions. Proceedings of the IEEE. 2006;94(8):1571-1586.

- 2 Chung DDL. Thermal interface materials. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2001;10(1):56-59.
- 3 EU-Directive 2002/95/EC. Restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (RoHS). *Official Journal European Union*. 2003;46(L37):19-23.
- 4 Islam RA, Chan YC, Jillek W, Islam S. Comparative study of wetting behavior and mechanical properties (microhardness) of Sn–Zn and Sn–Pb solders. *Microelectronics Journal*. 2006;37(8):705-713.
- 5 Skuriat R, Li JF, Agyakwa PA, Matthey N, Evans P, Johnson CM. Degradation of thermal interface materials for high-temperature power electronics applications. *Microelectronics reliability*. 2013;53(12):1933-1942.
- 6 Ekpu M, Bhatti R, Okereke MI, Mallik S, Otiaba K. Fatigue life of lead-free solder thermal interface materials at varying bond line thickness in microelectronics. *Microelectronics Reliability*. 2014;54(1):239-244.
- 7 Mei Z, Morris JW. Characterization of eutectic Sn-Bi solder joints. *Journal of Electronic Materials*. 1992;21(6):599-607.
- 8 Nahavandi M, Hanim MAA, Ismarrubie ZN, Baserfalak F. Interfacial reaction of Bi–Ag and Bi–Sb solders on copper substrate with multiple reflow number. *Materials Research Innovations*. 2014;18(6):S6-318-S6-321.
- 9 *Microelectronics Packaging Handbook. Subsystem Packaging, Part III*. Tummala RR, Rymaszewski EJ, Klopfenstein AG. 1997.
- 10 Şahin M, Çadirli E. Mechanical, electrical, and thermal properties of the directionally solidified Bi-Zn-Al ternary eutectic alloy. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*. 2014;21(10):999-1008.
- 11 Silva BL, Xavier MGC, Garcia A, Spinelli JE. Cu and Ag additions affecting the solidification microstructure and tensile properties of Sn-Bi lead-free solder alloys. *Materials Science and Engineering A*. 2017;705:325-334.
- 12 Barros A, Cruz CB, Silva AP, Cheung N, Garcia A, Rocha O, Moreira A. Horizontally solidified Al-3 wt%Cu-(0.5 wt%Mg) alloys: Tailoring thermal parameters, microstructure, microhardness, and corrosion behavior. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. 2019;32(6):695-709.
- 13 Spinelli JE, Silva BL, Garcia A. Microstructure, phases morphologies and hardness of a Bi-Ag eutectic alloy for high temperature soldering applications. *Materials & Design*. 2014;58:482-490.
- 14 Dias JMS, Costa TA, Silva BL, Spinelli JE, Cheung N, Garcia A. A comparative analysis of microstructural features, tensile properties and wettability of hypoperitectic and peritectic Sn-Sb solder alloys. *Microelectronics Reliability*. 2018;81:150-158.
- 15 Çadirli E, Gündüz M. The dependence of lamellar spacing on growth rate and temperature gradient in the lead–tin eutectic alloy. *Journal of Materials Processing Technology*. 2000;97(1-3):74-81.
- 16 Lima TS, Gouveia GL, Septimio RS, Cruz CB, Silva BL, Brito C, Spinelli JE, Cheung N. Sn-0.5Cu(-x)Al solder alloys: Microstructure-related aspects and tensile properties responses. *Metals*. 2019;9(2):241(1-19).
- 17 Cruz CB, Kakitani R, Xavier MGC, Silva BL, Garcia A, Cheung N, Spinelli JE. Transient unidirectional solidification, microstructure and intermetallics in Sn-Ni alloys. *Materials Research*. 2018;21:1-11.
- 18 Hall EO. The deformation and ageing of mild steel: III Discussion of results. *Proceedings of the Physical Society B*. 1951;64:747-753.
- 19 Petch NJ. The cleavage strength of polycrystals, *Journal of Iron and Steel Research International*. 1953;173:25-28.
- 20 Song JM, Chuang HY, Wen TX. Thermal and tensile properties of Bi-Ag alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2007;38(6):1371-1375.