

MICROESTRUTURA DE SOLIDIFICAÇÃO E PROPRIEDADES MECÂNICAS DA LIGA SN-0,5%NI PARA SOLDAGEM E RECOBRIMENTO DE SUPERFÍCIES*

Marcella Gautê Cavalcante Xavier¹

Clarissa Barros da Cruz²

Rafael Kakitan²

Bismarck Luiz Silva³

José Eduardo Spinelli⁴

Noé Cheung⁵

Resumo

A presente proposta tem por objetivo desenvolver uma análise experimental da liga hipereutética Sn-0,5%Ni solidificada unidirecionalmente em regime transitório de fluxo de calor contra chapa molde de cobre. A liga foi avaliada quanto a sua microestrutura bruta de fusão e suas respectivas correlações com os parâmetros térmicos (velocidade da frente eutética $-V_E$ e taxa de resfriamento eutética $-\dot{T}_E$) e propriedades mecânicas. Os resultados mostram que a morfologia microestrutural predominante é composta por células ricas em estanho (β -Sn) circundadas por mistura eutética Sn+intermetálico tipo NiSn. Uma transição microestrutural foi observada entre as posições 15mm ($\dot{T}_E=1,7^\circ\text{C/s}$) e 30mm ($\dot{T}_E=1,1^\circ\text{C/s}$), de célula regular (CR) \rightarrow célula tipo placa (CTP). Notou-se ainda a presença de intermetálicos primários NiSn distribuídos ao longo da matriz nas posições iniciais do lingote. Valores superiores de limite de resistência à tração ($\sigma_u=26$ MPa) e limite de escoamento ($\sigma_y=21$ MPa) foram encontrados para a posição 6mm a partir da base refrigerada do lingote, podendo estar relacionados com a estrutura celular mais refinada e também com a presença dos intermetálicos primários NiSn. O alongamento específico (δ) comportou-se de maneira inversa, visto que as estruturas mais grosseiras (CTP) e a ausência de intermetálicos primários são responsáveis por facilitar a deformação plástica na estrutura da liga Sn-0,5%Ni, aumentando seu nível de ductilidade.

Palavras-chave: Ligas Sn-Ni; Solidificação direcional; Microestrutura; Propriedades mecânicas.

MICROSTRUCTURE OF SOLIDIFICATION AND MECHANICAL PROPERTIES OF SN-0.5WT.%NI ALLOY FOR SOLDERS AND COATING

Abstract

The present study aims to develop an experimental analysis of the hypereutectic alloy Sn-0.5wt.%Ni directionally solidified under unsteady-state conditions using an electrolytic copper bottom-part mold. The alloy was evaluated through examination of as-cast microstructural parameters and their respective correlations with thermal parameters (eutectic growth rate $-V_E$ and eutectic cooling rate $-\dot{T}_E$) and tensile mechanical properties. The results display that the predominant micromorphology aspects was arranged by Sn-rich (β -Sn) cells in their own core surrounded with a eutectic mixture and primary intermetallic particles NiSn. A microstructural transition regular cells \rightarrow plate-like cells was observed between the positions at 15mm ($\dot{T}_E=1,7^\circ\text{C/s}$) and 30mm ($\dot{T}_E=1,1^\circ\text{C/s}$). It was also noticed the presence of primary NiSn intermetallics distributed along the matrix in the positions closer to the bottom of the alloy casting. Higher values of ultimate tensile strength ($\sigma_u = 26$ MPa) and yield tensile strength ($\sigma_y = 21$ MPa) were found for the 6mm position, which are probably

* Contribuição técnica ao 72º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 17º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, parte integrante da ABM Week, realizada de 02 a 06 de outubro de 2017, São Paulo, SP, Brasil.

related to the most refined cellular structure and also to the presence of primary NiSn intermetallics. On the other hand, the elongation-to-fracture (δ) behaved inversely, since the coarser structures of plate like-cells and the absence of primary intermetallic seems to be responsible to forward plastic strain in the structure of the Sn-0.5wt.%Ni alloy casting, increasing its level of ductility.

Keywords: Sn-Ni alloys; Directional solidification; Microstructure; Tensile properties.

- ¹ *Engenheira Metalurgista, Mestranda, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, Brasil.*
- ² *Engenheiro Mecânico, Doutorando, Departamento de Engenharia de Manufatura e Materiais, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo e Brasil.*
- ³ *Engenheiro de Materiais, Doutor, Professor, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Rio Grande do Norte, Brasil.*
- ⁴ *Engenheiro Mecânico, Doutor, Professor, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, Brasil.*
- ⁵ *Engenheiro Mecânico, Doutor, Professor, Departamento de Engenharia de Manufatura e Materiais, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo e Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

Ligas binárias Sn-Ni são potencialmente uma alternativa para substituição de ligas tóxicas contendo metais pesados como o chumbo. Além de boa resistência à corrosão e boa soldabilidade, suas composições hipoeutéticas, eutéticas e hipereutéticas exigem baixos teores de Ni, o que é uma vantagem de custo. A partir do entendimento destas propriedades, ligas do sistema Sn-Ni têm sido utilizadas como recobrimentos de superfície de componentes eletrônicos em armações de condutores, meios de gravação magnética e em placas de circuito impresso [1]. Além disso, essas ligas são usadas como excelentes materiais eletrodos aplicadas em baterias íon-lítio, as quais são amplamente usadas como fonte de energia para diversos equipamentos eletrônicos portáteis [2,3].

Não foram encontrados estudos na literatura com ligas Sn-Ni envolvendo a determinação da evolução do crescimento dendrítico ou celular e a análise da solidificação transitória dessas ligas com ênfase na determinação do crescimento dos intermetálicos de equilíbrio (Ni_3Sn_4) e fora de equilíbrio (NiSn_4). Além disso, a influência que cada intermetálico pode exercer no crescimento do eutético e na fase primária ($\beta\text{-Sn}$ ou Ni_3Sn_4) ainda carece investigação, bem como seus efeitos nas propriedades mecânicas [1-7]. Belyakov e Gourlay [6] reportaram a prevalência da formação de NiSn_4 tanto como intermetálico primário como fase da mistura eutética após a solidificação em diferentes condições, considerando um espectro de composições 0-0,45%Ni em peso. No caso de composições hipereutéticas (>0,16%Ni em peso) ambos NiSn_4 e Ni_3Sn_4 primários foram detectados [5-7]. Estes pesquisadores relataram que eutéticos (Sn)+ NiSn_4 foram obtidos para ligas hipoeutéticas e eutéticas Sn-Ni, podendo também ocorrer em ligas hipereutéticas e que o eutético (Sn)+ Ni_3Sn_4 é mais comumente encontrado para ligas hipereutéticas. O presente estudo objetiva analisar a influência dos parâmetros térmicos de solidificação na microestrutura e nas propriedades mecânicas de tração da liga hipereutética Sn-0,5%Ni solidificada unidirecionalmente em regime transitório de fluxo de calor contra chapa molde de cobre. A liga Sn-0,5%Ni foi avaliada quanto a sua microestrutura bruta de fusão e suas respectivas correlações com os parâmetros térmicos (velocidade da frente eutética $-V_E$ e taxa de resfriamento eutética $-\dot{T}_E$), além do levantamento de propriedades como Limite de Resistência à Tração (σ_u), Limite de escoamento (σ_y) e Alongamento Específico (δ) para o estabelecimento de correlações experimentais parâmetros estruturais/propriedades mecânicas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A liga hipereutética Sn-0,5%Ni (em peso), objeto desse estudo, foi produzida a partir das seguintes etapas:

- Pesagem dos metais, estanho e níquel, em uma balança eletrônica analítica, obedecendo à proporção em peso da composição nominal da liga;
- Os metais puros foram colocados em um cadinho de carbetto de silício e em seguida levado a um forno de indução para completa fusão.
- Uma pequena parte do metal líquido foi vazada lentamente num cadinho de carbetto de silício com a finalidade de obtenção da curva de resfriamento e as temperaturas de transformação pertinentes (temperaturas *liquidus* e eutética);
- A outra grande parte foi vazada em uma lingoteira acoplada ao sistema de solidificação com molde de cobre eletrolítico refrigerado a água a fim de promover um crescimento direcional vertical ascendente. Mais detalhes a

respeito deste dispositivo bem como os equipamentos necessários para a execução do experimento podem ser observados na Figura 1.

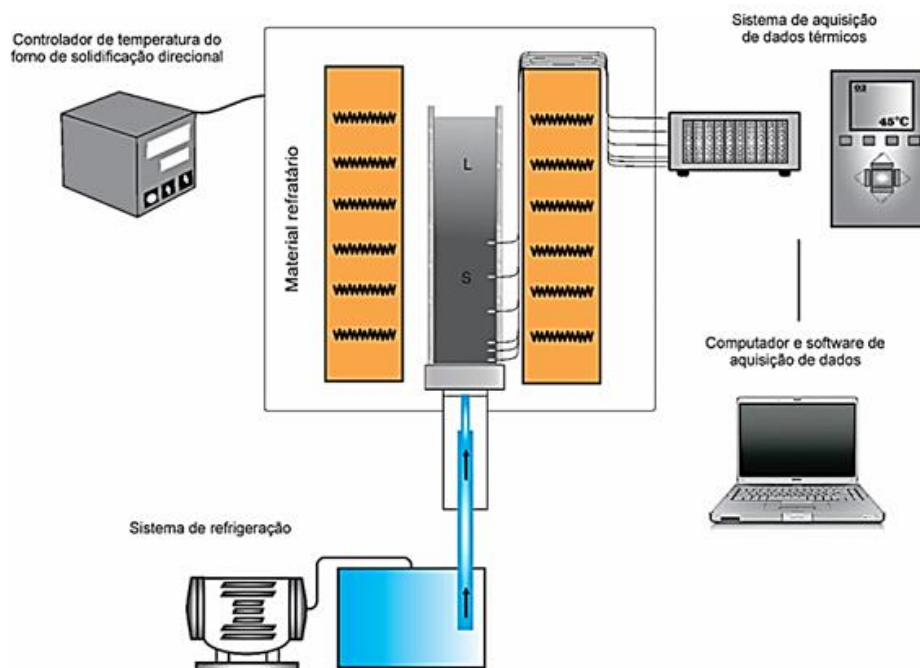


Figura 1. Representação esquemática do dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente.

Os registros térmicos foram realizados durante o experimento por meio de termopares do tipo J posicionados no interior da lingoteira, em posições específicas a partir da base refrigerada.

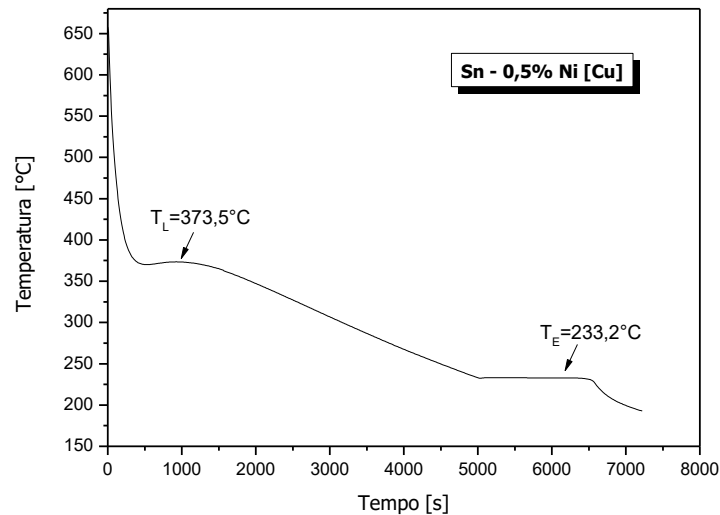
Os parâmetros térmicos envolvidos no processo de solidificação, tais como velocidade de deslocamento da frente eutética $-V_E$ e taxa de resfriamento eutética $-T_E$, foram determinados após a obtenção dos perfis térmicos de resfriamento. Após a aquisição do lingote cilíndrico da liga hipereutética Sn-0,5%Ni, este foi seccionado longitudinalmente, sendo uma metade destinada às caracterizações macro e microestrutural e outra utilizada para a caracterização mecânica da liga. Amostras seccionadas transversalmente nas posições 5, 10, 15, 20, 30, 50, 70 e 90mm foram usadas para obtenção das microestruturas brutas de fusão, as quais foram atacadas quimicamente com solução de 5mL HCl + 95mL CH₃OH. O registro das mesmas foi possível utilizando o microscópio ótico Olympus BX41M-LED com câmera acoplada. A quantificação dos espaçamentos celulares (λ_c) foi realizada de acordo com o método do triângulo [8]. Foram realizadas, em média, 40 medidas de espaçamento para cada posição analisada.

A partir do lingote unidirecional foram retirados três corpos-de-prova para cada posição escolhida (6mm, 20mm, 34mm, 48mm, 62mm, 76mm, 90mm) para ensaios de tração. Utilizou-se uma máquina universal de ensaios mecânicos Instron 5500R cuja velocidade de deslocamento foi de 1mm/min. Estes ensaios foram executados segundo preserva a norma ASTM E8.

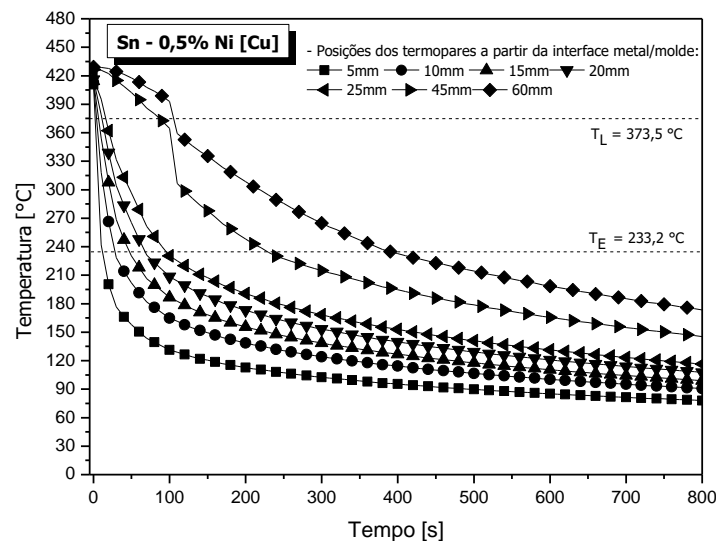
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2a mostra a curva de resfriamento da liga hipereutética com suas respectivas temperaturas de transformação, *liquidus* ($T_L=373,5^\circ\text{C}$) e eutética

($T_E=233,2^\circ\text{C}$). Os perfis térmicos característicos desse processo de solidificação direcional (Figura 2b) foram registrados e utilizados para determinar os parâmetros térmicos de solidificação (V_E e \dot{T}). Sendo assim, a isoterma *liquidus* indicada na Figura 2b denota a passagem da interface sólido/líquido (t_L) em cada posição monitorada (P).



(a)

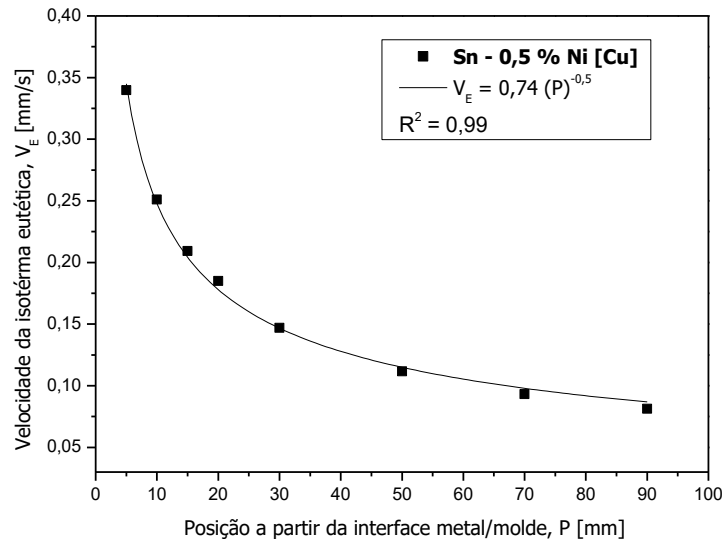


(b)

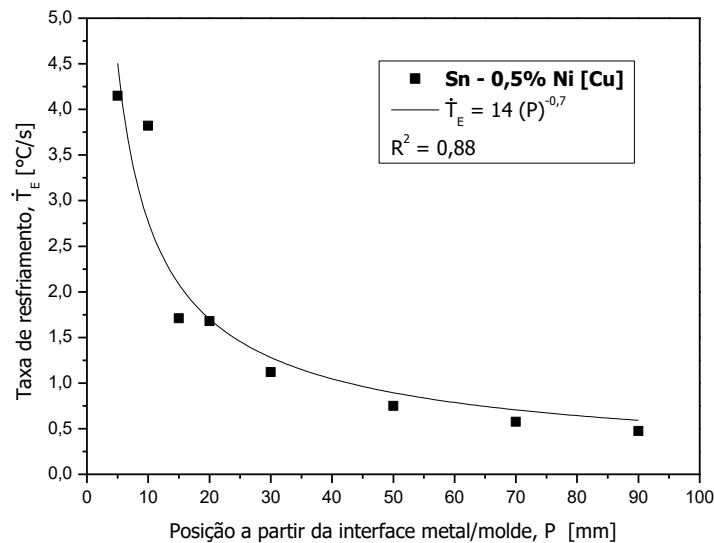
Figura 2.(a)Curva de resfriamento e (b) perfis térmicos (curvas temperatura x tempo) durante a solidificação direcional ascendente da liga Sn-0,5%Ni.

As Figuras 3a e 3b mostram as variações da velocidade da frente eutética $-V_E$ e da taxa de resfriamento eutética $-\dot{T}_E$ com a posição ao longo do lingote Sn-0,5%Ni. Em geral, tanto a V_E e como a \dot{T}_E diminuem à medida que há o afastamento da interface metal/molde. Este comportamento ocorre devido à formação de uma barreira térmica entre a fonte de extração de calor e o metal líquido [9-11]. Esta diminuição será refletida na microestrutura final da liga Sn-0,5%Ni, ou seja, em geral, as microestruturas mais refinadas são observadas em posições mais próximas da base refrigerada, ao passo que se tornam gradativamente grosseiras para as

posições mais distantes. Para este trabalho, a solidificação transitória da liga hipereutética Sn-0,5%Ni contra chapa molde de cobre apresentou velocidades da frente eutética e taxas de resfriamento variando de 0,34mm/s a 0,08mm/s e 4,1°C/s e 0,5°C/s, respectivamente, para as posições 5mm e 90mm a partir da base refrigerada do lingote.



(a)



(b)

Figura 3. Evoluções experimentais da (a) velocidade eutética e (b) da taxa de resfriamento com a posição, para a liga hipereutética Sn-0,5%Ni solidificada unidirecionalmente contra chapa-molde de cobre eletrolítico.

A Figura 4 apresenta a macroestrutura do lingote solidificado e as suas microestruturas brutas de fusão para a liga hipereutética Sn-0,5%Ni, sendo composta predominantemente por um crescimento celular (células regulares-CR e células tipo placa-CTP) com regiões pontuais de estruturas dendríticas nas posições iniciais do lingote, 5 e 10mm. As células são fases ricas em estanho (β -Sn), circundadas por uma mistura eutética Sn+intermetálico tipo NiSn. Apesar da presença da transição CR \rightarrow CTP, as estruturas tornaram mais grosseiras para as

posições mais afastadas da base refrigerada, visto que os menores valores de \dot{T}_E e V_E ocorrem para estas posições. Os contornos em amarelo, na Figura 4, indicam a morfologia celular típica obtida para cada posição e os intermetálicos primários também foram apontados no esquema (Figura 4).

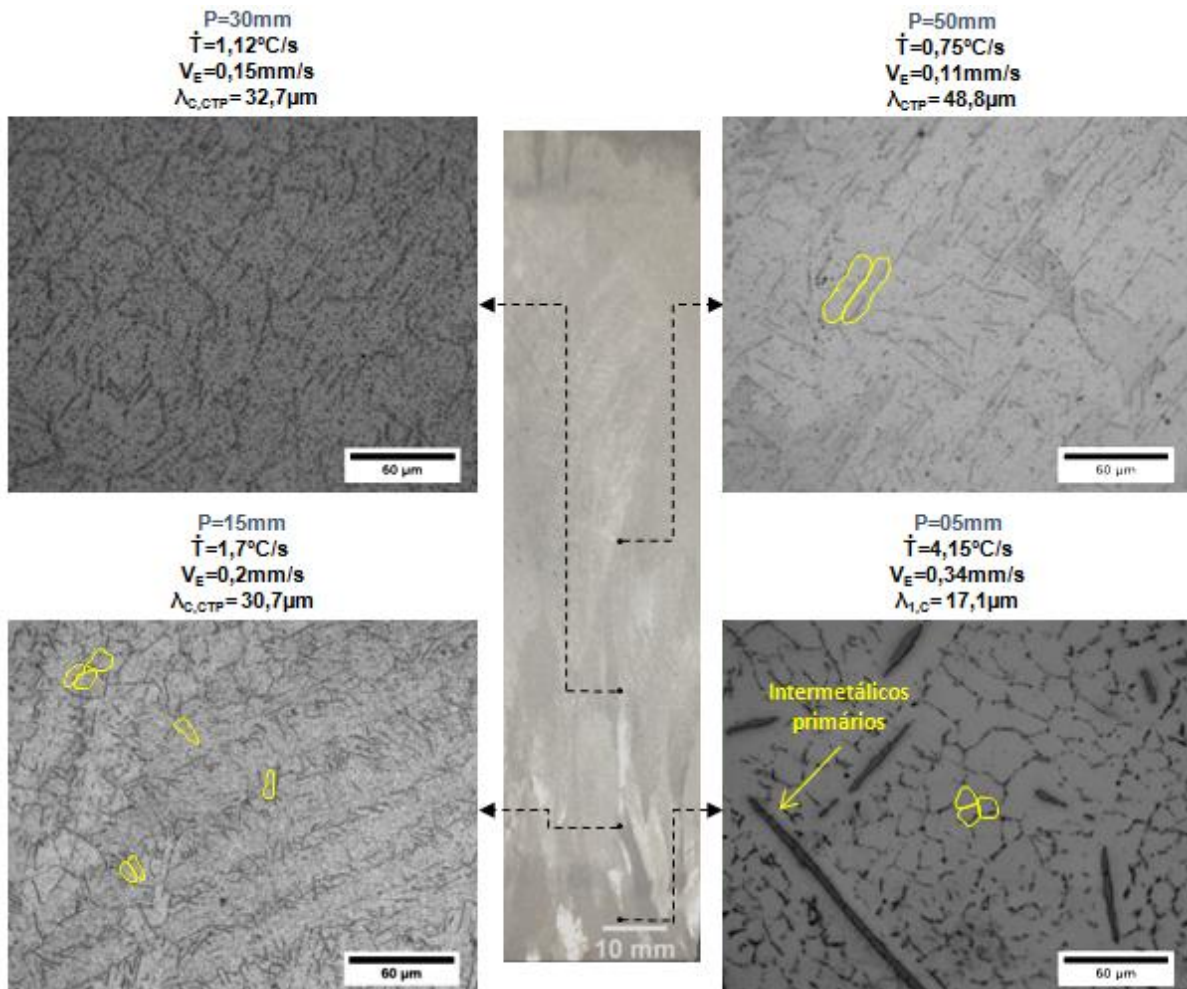


Figura 4. Macroestrutura da liga Sn-0,5%Ni solidificada direcionalmente contra chapa molde de cobre com algumas microestruturas (seção transversal com resolução de 500x) típicas encontradas em posições distintas ao longo do lingote.

As Figuras 5 e 6 mostram as correlações experimentais com a taxa de resfriamento e a velocidade de deslocamento da isoterma eutética em função do espaçamento celular, seja a célula regular ou tipo placa. As linhas contínuas indicam as leis de crescimento experimentais obtidas para as correlações $\dot{T}_E \times \lambda_C$ (Figura 5) e $V_E \times \lambda_C$ (Figura 6). Cada ponto experimental representa a média dos valores de λ_C , enquanto as barras de erro são os desvios médios para cada posição. Observa-se que estruturas mais refinadas estão associadas a maiores valores para ambos os casos \dot{T}_E e V_E . Um expoente de -0,55 caracterizou a variação do espaçamento celular com a \dot{T}_E , conforme outras investigações reportaram para ligas à base de Sn [12,13]. A zona de transição microestrutural CR→CTP é observada entre as posições 15 e 30mm ($1,1^\circ\text{C/s} < \dot{T}_E < 1,7^\circ\text{C/s}$). Nota-se que os espaçamentos nesta região permanecem com valores próximos até certo ponto (P=50mm) onde a prevalência de células tipo placas torna-se mais evidente ($\dot{T}_E < 0,75^\circ\text{C/s}$). Esta microestrutura celular do tipo placa também foi verificada para ligas hipoeutéticas solidificadas

unidirecionalmente do sistema Zn-Sn, cujas células (ricas em Zn) alongadas em forma de placas crescem de forma acoplada com a fase eutética, localizada nas regiões intercelulares [14].

A evolução do espaçamento celular com a velocidade eutética foi descrita por um expoente de -1,1. Um recente trabalho [12], estudando ligas eutéticas Sn-0,7%Cu com ou sem adições de Ni solidificadas direcionalmente em condições transitórias de fluxo de calor, relatou o mesmo expoente para descrever a variação de λ_c com V_E .

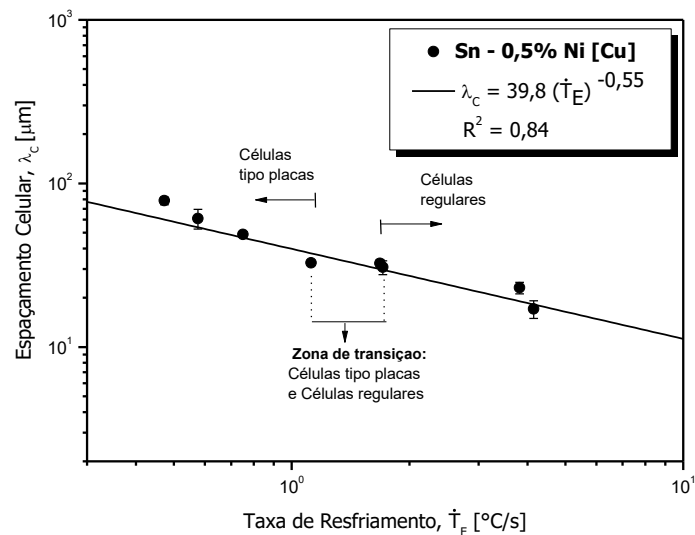


Figura 5. Espaçamento celular em função da taxa de resfriamento para a liga Sn-0,5%Ni.

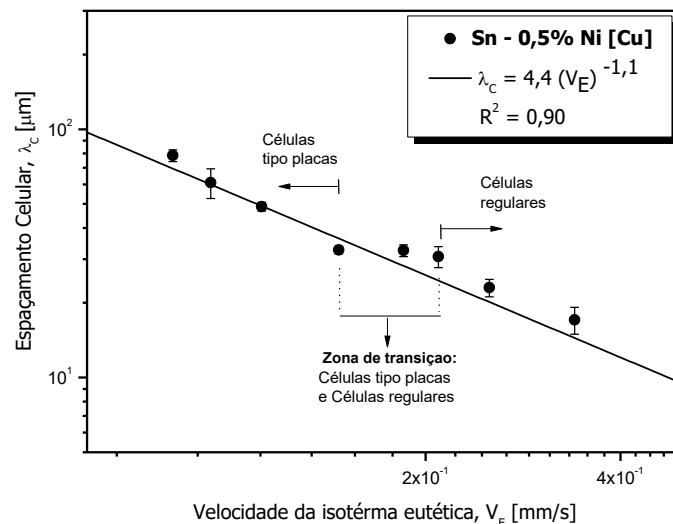
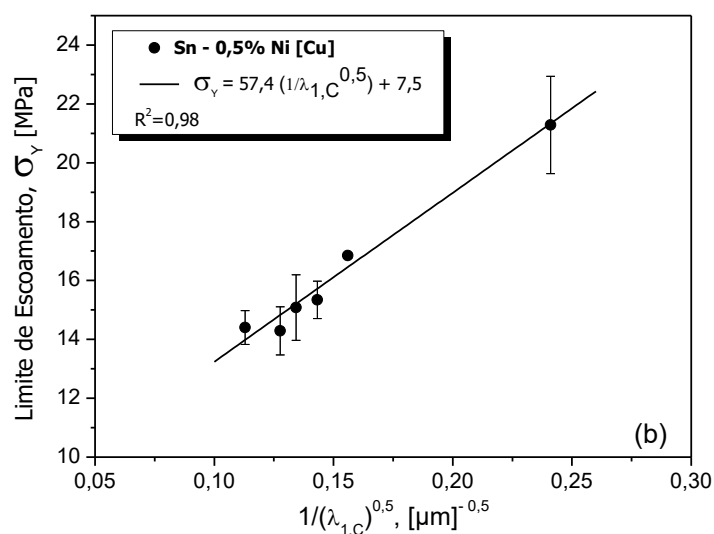
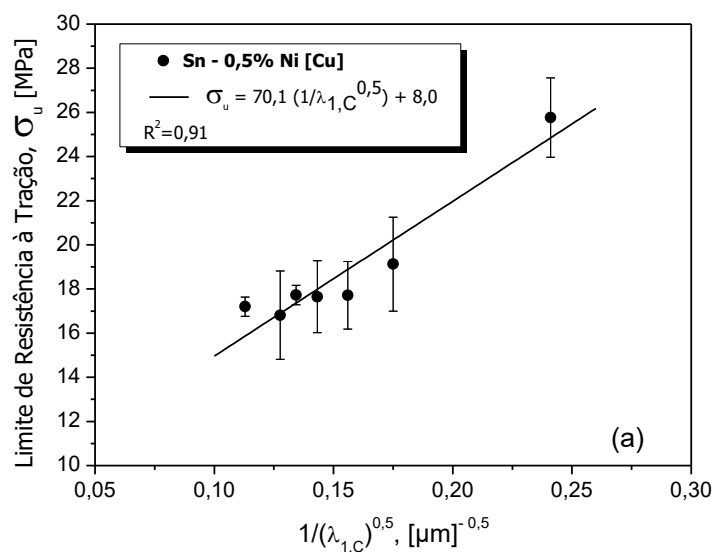


Figura 6. Espaçamento celular em função da velocidade eutética para a liga Sn-0,5%Ni.

As Figuras 7a, 7b e 7c apresentam as evoluções experimentais das propriedades mecânicas de tração, tais como Limite de resistência a tração (σ_u), Limite de escoamento (σ_y) e alongamento específico (δ) em função dos espaçamentos celulares ($\lambda_c^{-1/2}$) para a liga hipereutética Sn-0,5%Ni por meio da aplicação de

relações do tipo Hall-Petch [$\sigma = \sigma_0 + k(\lambda_c)^{-1/2}$]. Em geral, σ_u e σ_y aumentam com a diminuição de λ_c (Figura 7a e 7b, respectivamente), enquanto δ apresenta comportamento oposto (Figura 7c).

Os maiores valores de σ_u e σ_y obtidos ($\sigma_u = 26$ MPa e $\sigma_y = 21$ MPa) para a posição 6mm, podem estar relacionados com a estrutura celular mais refinada e também a presença dos intermetálicos primários NiSn distribuídos ao longo da fase rica em estanho (β -Sn), conforme mostra a Figura 4. O comportamento inverso é observado para o alongamento específico (Figura 7c). Estruturas mais grosseiras (células tipo placa) e a ausência de intermetálicos primários parecem facilitar o movimento de discordâncias na estrutura da liga Sn-0,5%Ni, aumentando seus valores de tenacidade.



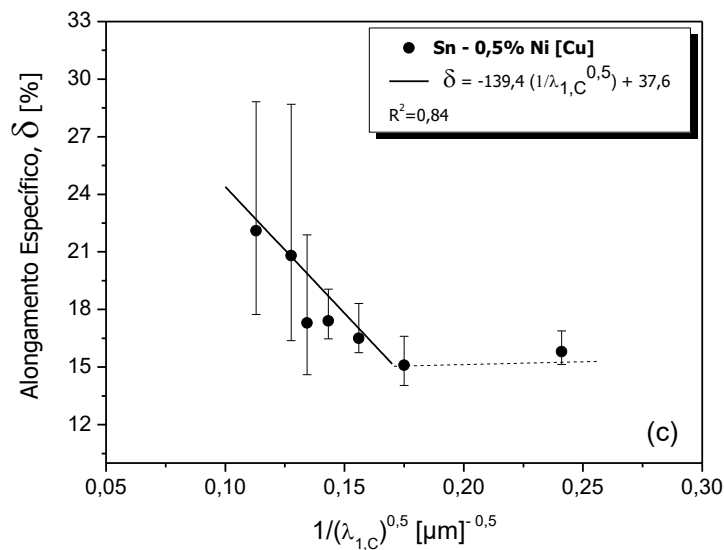


Figura 7. (a) Limite de resistência à tração (σ_u), (b) limite de escoamento (σ_y) e (c) alongamento específico (δ) em função do recíproco do espaçamento celular ($\lambda_c^{-1/2}$) para a liga hipereutética Sn-0,5%Ni.

4 CONCLUSÕES

Com base nos resultados experimentais obtidos para a liga hipereutética Sn-0,5%Ni solidificada unidirecionalmente, as seguintes conclusões foram aferidas:

- A liga hipereutética Sn-0,5%Ni apresenta microestrutura predominantemente celular (rica em Sn) ao longo do lingote. Nas posições iniciais mostrou células regulares circundadas por mistura eutética Sn+intermetálico tipo NiSn, com uma transição entre as posições 15mm ($\dot{T}_E=1,7^\circ\text{C/s}$) e 30mm ($\dot{T}_E=1,1^\circ\text{C/s}$), de célula regular (CR)→célula tipo placa (CTP) e finalmente nas posições mais afastadas da base refrigerada, células tipo placa predominaram. Notou-se ainda a presença de intermetálicos primários NiSn distribuídos ao longo da matriz nas posições iniciais do lingote.

- Foram propostas leis de crescimento para a liga hipereutética relacionando λ_c em função de taxa de resfriamento e velocidade da frente eutética. Estas leis revelam que a variação dos espaçamentos intercelulares pode ser descrita por expoentes - 0,55 e -1,1 com \dot{T}_E e V_E ;

- Os maiores valores de Limite de resistência a tração e Limite de escoamento obtidos, $\sigma_u=26$ MPa e $\sigma_y=21$ MPa, respectivamente, estão relacionados a posição 6mm. Isso pode ser explicado pela combinação estrutural celular mais refinada e intermetálicos primários NiSn distribuídos ao longo da fase rica em estanho (β -Sn). Estes intermetálicos funcionam como partículas de reforço na matriz (celular) dúctil de estanho. Por outro lado, o alongamento específico (δ) apresentou comportamento inverso, ou seja, aumentou para as posições mais afastadas da interface metal/molde, possivelmente devido às estruturas celulares mais grosseiras (células tipo placa) e também a ausência de intermetálicos primários.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro concedido pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP (Projeto Auxílio FAPESP N. 2015/11863-5), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, assim como ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos – PPGCEM/UFSCar e Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia Mecânica – PPGEM/FEM.

REFERÊNCIAS

- 1 Wilson, G.C. The use of tin when alloyed with nickel or lead as a printed circuit finish. Transactions of the Institute of Metal. 1972; v. 50, p. 109-113.
- 2 Mukaibo, H. et al. Electrodeposited Sn-Ni alloy film as a high capacity anode material for lithium-ion secondary batteries. Electrochemical and Solid-State Letters. 2003; v. 6, p. A218-A220.
- 3 Nishikawa, K. et al. In Situ Measurement of Lithium Mass Transfer During Charging and Discharging of A Ni-Sn Alloy Electrode. Journal of Power Sources. 2007; v. 174, p. 668-672.
- 4 Kong, Y. et al. Electroless Sn-Ni alloy plating with high Sn content free of activation pretreatment. Journal of Alloys and Compounds. 2009; v. 477, p. 328-332.
- 5 Nash, P.; Nash, A. The Ni-Sn (Nickel-Tin) System. Bulletin of Alloy Phase Diagrams. 1985; v. 6, n°4, p. 350-359.
- 6 Belyakov, S.A.; Gourlay, C.M. NiSn₄ formation during the solidification of Sn-Ni alloys. Intermetallics. 2012; v. 25, p. 48-59.
- 7 Liu, H.S.; Wang, J.; Jin, Z.P. Thermodynamic optimization of the Ni-Sn binary system. Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. 2004; v. 28, p. 363-370.
- 8 Gündüz M; Çadirli, E. Directional solidification of aluminium-copper alloys. Materials Science and Engineering A. 2002; 327(2): 167-185.
- 9 Silva, A. P.; Spinelli, J. E.; Garcia, A. Thermal parameters and microstructure during transient directional solidification of a monotectic Al-Bi alloy, Journal of Alloys and Compounds, 2009; v. 475, p. 347-351.
- 10 Silva, A.P. Solidificação transitória de ligas dos sistemas monotéticos Al-Bi, Al-Pb e Al-In. Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Mecânica, Unicamp, 140p, 2011.
- 11 Costa, T.A., Freitas, E.S., Dias, M., Brito, C., Cheung, N., Garcia, A. Monotectic Al-Bi-Sn alloys directionally solidified: Effects of Bi content, growth rate and cooling rate on the microstructural evolution and hardness, J. Alloys Compd. 2015; v. 653, p. 243-254.
- 12 Silva, B. L., Cheung, N., Garcia, A., Spinelli, J.E. Sn-0.7wt%Cu-(xNi) alloys: Microstructure-mechanical properties correlations with solder/substrate interfacial heat transfer coefficient. , Journal of Alloys and Compounds. 2015; 632, 274-285.
- 13 Rosa, D.M., Spinelli, J.E., Ferreira, I.L., Garcia, A. Cellular/dendritic transition and microstructure evolution during transient directional solidification of Pb-Sb alloys. Metallurgical and Materials Transactions 2008; A 39, 2161-2174.
- 14 Santos, W. L.R.; Brito, C.; Bertelli, F.; Spinelli, J. E.; Garcia, A. Microstructural development of hypoeutectic Zn-(10-40)wt%Sn solder alloys and impacts of interphase spacing and macrosegregation pattern on hardness., Journal of Alloys and Compounds 2015; 647, 989-996.