MICROESTRUTURA, MICRODUREZA E PARÂMETROS TÉRMICOS DA LIGA DE SOLDA Sn-40%Bi-2%Ag*

Vítor Covre Evangelista da Silva José Eduardo Spinelli² Bismarck Luiz Silva³

Resumo

Esta proposta objetivou desenvolver uma análise teórico/experimental da influência de 2% Ag (em peso) em uma liga de solda Sn-40%Bi solidificada unidirecionalmente em regime transitório de fluxo de calor. Correlações experimentais entre os parâmetros térmicos de solidificação como velocidade de deslocamento da isoterma liquidus - VL, taxa de resfriamento - T_L e parâmetros microestruturais como espaçamentos dendríticos secundários – λ_2 foram determinados. A caracterização microestrutural foi realizada por meio de microscopia ótica e eletrônica, difração de raios-x, além de fluorescência de raios-x para obtenção dos perfis de macrossegregação dos solutos (Bi, Ag). Para determinação do perfil de dureza foram realizados ensaios de dureza Vickers. As microestruturas brutas de fusão da liga Sn-40%Bi-2%Ag são compostas de dendritas ricas em Sn decoradas com partículas de Bi circundadas por uma mistura eutética (Sn+Bi) e partículas primárias de Ag₃Sn. Os parâmetros térmicos decresceram com aumento da camada solidificada, permitindo uma ampla variação: $\dot{T}_L \rightarrow 0,1$ a 10,0°C/s, V_L $\rightarrow 0,2$ a 0,9mm/s e G_L $\rightarrow 0,4$ a 11,0°C/mm. O teor de bismuto não variou significativamente, ao passo que a prata variou de forma efetiva, concentrando-se no início do lingote (até próximo de 35mm). O surgimento de bracos dendríticos terciários em 15mm conteve a diminuição da microdureza Vickers, esperada para as posições mais afastadas da interface metal/molde.

Palavras-chave: Ligas de soldagem Sn-Bi; Solidificação; Dureza.

MICROSTRUCTURE, MICROHARDNESS AND THERMAL PARAMETERS OF Sn-40%Bi-2%Ag SOLDER ALLOY

Abstract

This study aimed to develop a theoretical/experimental analysis of the influence of silver addition (2%Ag) in the Sn-40wt%Bi solder solidified directionally under unsteady-state conditions. Experimental correlations between thermal parameters as tip growth rate $-V_1$, cooling rate - \dot{T}_1 and microstructural parameters as secondary dendritic arm were determined. The microstructural characterization was carried out by light and electronic microscopy, x-ray diffraction, further of flurescence spectrometer to obtain the macrossegregation profiles of solutes (Bi, Ag). A hardness Vickers tester was used in order to determine the hardness profile of the Sn40wt%-2wt%Ag solder. The as-cast microstructures of Sn-Bi-Ag alloy were arranged by Sn-rich dendrites decorated with Bi precipitates in their own core surrounded with a eutectic mixture (Bi-rich and Sn-rich phases) and primary Ag₃Sn intermetallic particles. The thermal parameters decreased with increase of the solidified layer, allowing a wide range: $\dot{T}_L \rightarrow 0.1$ -10.0°C/s, $V_L \rightarrow 0.2$ mm-0.9mm/s and $G_L \rightarrow 0.4$ -11.0°C/mm. The Bi content did not changed significantly, whereas Ag content has changed effectively, mainly at the beginning of the ingot (close to 35mm). The growth tertiary from 15mm contained the decrease of the hardness values, expected for the furthest positions of the metal/mold interface.

Keywords: Sn-Bi solder alloys; Solidification; Hardness.

* Contribuição técnica ao 70º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 15º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, parte integrante da ABM Week, realizada de 17 a 21 de agosto de 2015, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

¹ Engenharia de Materiais, graduação, iniciação científica, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo e Brasil.

² Engenharia Mecânica, pós-doc, orientador, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo e Brasil.

³ Engenharia de Materiais, doutorando, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo e Brasil.



O processo de soldagem tem um papel fundamental na fabricação de produtos eletrônicos desde o inicio da era. A conexão de produtos eletrônicos baseia-se na solidificação de um metal de adição. As ligas Sn-37%Pb e Sn-40%Pb consolidaramse como ligas de ótimas propriedades térmicas, mecânicas, físicas e químicas para aplicações da indústria eletrônica [1,2]. Porém, o chumbo é tóxico, tendo papel prejudicial à saúde dos seres humanos e ao meio ambiente. Desse modo, diversas legislações foram criadas em diferentes lugares do mundo para amenizar e até proibir a adição de Pb em componentes eletrônicos. Desde então, apesar de resistências por parte do setor empresarial e político, indústrias e centros de pesquisa em todo o mundo passaram a desenvolver novas ligas de solda livres de chumbo (Lead-free solder alloys). Segundo Abtew e Selvaduray [1] mais de 70 sistemas metálicos estão sendo continuamente estudados, sejam eles binários, ternários ou quaternários. Dentre esses novos sistemas, a adição de Ag em ligas Sn-Bi é apontada na literatura como uma possibilidade para substituir as tradicionais ligas Sn-Pb em processos de brasagem [3]. Estas melhorias, por sua vez, estão fortemente ligadas às características microestruturais formadas durante a solidificação.

O presente trabalho objetivou desenvolver uma análise teórico/experimental da influência da adição de 2%Ag (em peso) em uma liga hipoeutética Sn-40%Bi solidificada unidirecionalmente em regime transitório de fluxo de calor – simulação do processo industrial. A liga Sn-40%Bi-2%Ag foi avaliada quanto ao seu desenvolvimento microestrutural e dureza com suas respectivas correlações com os parâmetros térmicos de solidificação: velocidade da isoterma *liquidus* (V_L) e taxa de resfriamento (\dot{T}_L). A caracterização microestrutural foi realizada através das técnicas de microscopia ótica e eletrônica (com a medição dos espaçamentos dendríticos, λ_1 , λ_2 , λ_3), difração de raios-x e fluorescência de raios-x para obter os perfis de macrossegregação dos solutos ao longo do fundido. Correlações experimentais do tipo parâmetros térmicos/parâmetros estruturais e dureza/parâmetros estruturais são discutidas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para realização dos experimentos de solidificação direcional da liga Sn-40%Bi-2%Ag utilizou-se um dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente, detalhado por Rosa *et al* [4] e Canté e colaboradores [5]. O dispositivo é composto por um sistema de aquecimento (resistências elétricas envolvidas por uma casca cilíndrica refratária) e por um conjunto lingoteira/chapa molde (aço carbono 1020) que são responsáveis pela fusão e solidificação do metal líquido, respectivamente. O lingote fundido foi seccionado na direção longitudinal e depois transversalmente para obtenção das amostras de diversas posições ao longo do mesmo. As posições

foram 5mm, 10mm, 15mm, 20mm, 25mm, 30mm, 40mm, 50mm, 70mm e 90mm a partir da base refrigerada. As amostras foram lixadas sequencialmente por lixas de



granulometria 150, 240, 320, 400, 500, 600, 1200 e 1500 mesh em lixadeiras manuais com refrigeração a água. Após lixadas e limpas, elas foram polidas com abrasivo, uma solução de alumina de 1 μ m. Esta etapa foi realizada em politrizes rotativas, tornando assim a superfície a ser analisada pronta para o ataque químico. Por fim, as amostras foram atacadas quimicamente para revelação das microestruturas presentes no fundido. O reagente químico usado foi uma solução de 100 mL de H₂O, 10 g de FeC*I*₃ e 5 mL de HC*I*. Um conjunto de microestruturas (transversais e longitudinais) foi registrado por meio da utilização do microscópio ótico Olympus BX41M-LED e do sistema de processamento de imagens Infinity Capture acoplado ao microscópio.

As medidas de espaçamentos dendríticos primários (λ_1) foram realizadas segundo o método do triângulo [6], uma vez que as condições de solidificação com fluxo de calor transitório podem proporcionar um crescimento bastante irregular das dendritas. Para quantificar os espaçamentos dendríticos secundários (λ_2) e terciários (λ_3) foi utilizado o método do intercepto [7]. As medições de λ_1/λ_3 e λ_2 foram realizadas sobre a secção transversal (perpendicular à direção de extração de calor) e longitudinal do lingote Sn-40%Bi-2%Ag, respectivamente. Foram realizadas, em média, 40 medidas de espaçamento para cada posição analisada.

O durômetro utilizado nos ensaios de dureza Vickers (HV) é da marca Shimadzu modelo HMV-G 20ST. As medidas de dureza (penetrador do tipo Vickers de diamante piramidal de base quadrada e carga de 500g) foram feitas de acordo com a norma ASTM E384-11. Durante os ensaios, tomou-se o cuidado de cumprir o espaçamento mínimo necessário entre as identações e entre cada identação e a borda (2,5d, onde "d" é a diagonal média da identação Vickers) [8]. Para cada posição selecionada ao longo do lingote fundido foram realizadas cerca de 10 medidas de dureza, totalizando 90 valores de HV.

As análises de flourescência de raios-x (FRX) foram realizadas em diversas posições ao longo do lingote Sn-40%Bi-2%Ag. As superfícies foram lixadas até uma granulação de 1200 mesh. O equipamento usado foi um EDX-720 da Shimadzu (LCE/DEMa).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foi feito um experimento prévio com o intuito de estabelecer as temperaturas *liquidus* e eutética da liga. Para isso, vazou-se uma fração do material fundido em um cadinho de carbeto de silício (SiC) recoberto com cimento refratário. Fazendo uso da Regra das Fases de Gibbs, pode-se, pelas variações do comportamento da curva de resfriamento, indicar a variação da quantidade de estados no recipiente. As temperaturas em que ocorreram tais mudanças indicaram os valores da temperatura *liquidus* e da temperatura eutética, sendo esses valores de 161,2°C e 132,5°C, respectivamente. A curva de resfriamento determinada segue abaixo na Figura 1a. Os perfis térmicos de solidificação obtidos pelos termopares (tipo J) estão

apresentados a seguir na Figura 1b. Esses resultados foram usados como base para a determinação dos parâmetros cinéticos de solidificação, quais sejam taxa de



denota a passagem da interface sólido/líquido no ponto, ou em cada posição monitorada.



Figura 1. (a) Curva de resfriamento obtida em experimento prévio e (b) perfis térmicos (temperatura x tempo) determinados pelos termopares, conforme a posição, durante a solidificação direcional ascendente da liga Sn-40%Bi-2%Ag.

As leituras dos termopares foram utilizadas para gerar o gráfico relacionando a passagem da frente *liquidus por* posição do termopar (P) no lingote, em função do tempo (t). Tais dados encontram-se na Figura 2a. Fazendo-se o ajuste para curva nos pontos experimentais, estabelece-se uma função de potência que relaciona a posição com o tempo. Essa função apresenta forma P = a(t) ^b. Derivando-se a função P em relação ao tempo, determinam-se as velocidades de deslocamento da isoterma *liquidus* (V_L) (Figura 2b). Calculou-se ainda a taxa de resfriamento (\dot{T}_L) considerando-se a inclinação da curva de resfriamento nos instantes antes e após a passagem da frente *liquidus* por cada termopar. Na Figura 2c encontram-se os valores da taxa de resfriamento conforme a posição. Os gradientes de temperatura

(G_L) foram obtidos a partir da velocidade e taxa de resfriamento pela relação $G_L = \frac{T_L}{V_L}$,

exibidos na Figura 2d. Nota-se, pelos resultados, que o valor dos parâmetros térmicos avaliados tende a diminuir conforme se distancia da interface metal/molde. Isso ocorre devido ao metal solidificado formar uma barreira térmica entre a fonte de extração de calor e o líquido. Esse fato justifica o tipo do experimento de solidificação realizado, o qual envolve fluxo transitório de calor. A variação do fluxo de calor tende a tornar a microestrutura próxima a chapa molde mais fina, enquanto as mais distantes tendem a ser mais grosseiras.



Figura 2. (a) Posição da isoterma *liquidus* a partir da interface metal/molde; (b) evolução do avanço da isoterma *liquidus* (V_L); (c) evolução da taxa de resfriamento (\dot{T}_L) e (d) progresso do gradiente térmico (G_L) com a posição para a liga Sn-40%Bi-2%Ag solidificada unidirecionalmente.

A macroestrutura obtida teve predominância de grãos colunares e crescimento dendrítico ao longo do lingote (Figura 3). Nota-se que até próximo de 35 mm houve grande precipitação do intermetálico tipo Ag₃Sn. Este fato está ligado ao elevado teor de prata nas posições iniciais no lingote como visto na Figura 4b, a qual tem sua segregação dificultada na interface de sólido/líquido devido sua maior densidade na fase líquida [9]. A posição onde há mudança no teor de prata (cerca de 35mm), marca também uma transição na morfologia do intermetálico Ag₃Sn. Um estudo feito por Garcia e colaboradores [10] analisou a morfologia do intermetálico, que se encontravam na região interdendrítica, na liga Sn-2%Ag, sob diferentes taxas de resfriamento, encontrando três tipos de morfologias: esferoides, placas e fibras. No presente estudo, os intermetálicos apresentaram morfologia de placas, no inicio, sofrendo uma transição para semelhantes a placas degeneradas. Os intermetálicos não se concentraram apenas na região interdendrítica, diferentemente do encontrado por Garcia, e apresentaram-se como a fase de formação primária no lingote. Essa mudança de comportamento do intermetálico está relacionada com a diferença de composição entre as ligas. Estudos sobre as ligas Sn-Ag e Sn-Ag-Cu relatam que o tamanho, morfologia e a distribuição das partículas de Ag₃Sn têm um papel importante no comportamento mecânico dessas ligas de solda [10,11].

As dendritas, ricas em estanho, mostram-se em grande quantidade na fase inicial. Conforme se distancia da fonte de extração de calor, a microestrutura vai se tornando mais grosseira e diminui-se o número de dendritas. Esse crescimento e aumento do espaçamento interdendrítico tendem a se estabilizar com o crescimento dos braços dendríticos terciários. O crescimento desses limita o engrossamento dos braços primários e secundários, devido à disputa que se tem por estanho na

ISSN 1516-392X

solução. A posição que evidenciou o primeiro aparecimento de braços terciários foi a 15 mm da interface metal/molde, que pode ser visto na Figura 3. Este surgimento influencia, também, na distribuição de soluto e das fases secundárias, trazendo uma consequência positiva para as propriedades mecânicas.



Figura 3. Macroestrutura e microestruturas do lingote Sn-40%Bi-2%Ag. A linha pontilhada indica o limite dos intermetálicos Ag₃Sn visíveis a olho nu.

Verificou-se também a presença de precipitados de Bi dentro das dendritas de Sn. Como já sabe, isso é consequência da diminuição da solubilidade Bi na fase β -Sn. Ao diminuir a quantidade de Sn na solução, a composição do líquido atinge a composição eutética do binário Sn-Bi, que tem o valor de Sn-58%Bi. Explica-se assim a fração de fase eutética. Encontra-se esse mesmo eutético em um estudo feito por Xiaowu e coautores [12]. Nesse estudo, os pesquisadores analisaram a estrutura lamelar e a microdureza durante a solidificação direcional do eutético Sn-58%Bi.

A Figura 4 mostra as variações dos teores de Bi e Ag ao longo do lingote Sn-40%Bi-2%Ag. Os valores de Bi oscilaram em torno de 33%, valor este abaixo da composição nominal. Esta ligeira oscilação pode está ligada ao fato de que a densidade do Bi é próxima a do Sn. Assim, os níveis de segregação são minimizados. Além disso, a fração de fase eutética é apreciável. É sabido que o crescimento eutético envolve segregação lateral, dificultando, portanto, a rejeição de soluto para frente da interface sólido/líquido. No caso da prata, a concentração se mostrou mais alta no início do lingote, chegando ao dobro do valor nominal. Esse

* Contribuição técnica ao 70º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 15º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, parte integrante da ABM Week, realizada de 17 a 21 de agosto de 2015, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.



resultado está associado à alta densidade da prata (Ag), dificultando sua segregação na interface e aumentando seu aprisionamento na fronteira sólido/líquido durante a solidificação.



Figura 4. Perfis de macrosegregação do (a) bismuto e da (b) prata na liga Sn-40%Bi-2%Ag ao longo do lingote fundido.

Conforme pode ser visto no difratograma da Figura 5, as fases detectadas foram Sn puro, Bi puro e o composto intermetálico Ag₃Sn. Em alguns casos há sobreposição de picos. Notou-se que as posições avaliadas ao longo do lingote tiveram as intensidades dos picos variando ligeiramente entre si. He e Acoff [13] estudando ligas Sn-3,7%Ag-xBi apresentaram um difratograma com os mesmos picos abaixo relacionados.



Figura 5. Difratograma ao longo de diversas posições ao longo do lingote de Sn-40%Bi-2%Ag.

Correlações experimentais entre espaçamentos dendríticos secundários e a velocidade da isoterma *liquidus* são apresentados na Figura 6. As correlações são do tipo $\lambda_2 = A(V_L)^B$, também reportadas por outros estudos de solidificação direcional [4,6,12]. Garcia [14] estudou a liga Sn-40%Bi solidificada direcionalmente, obtendo uma expressão $\lambda_2 = 42(V_L)^{-2/3}$. Esta mesma equação foi inserida na Figura 6 para

* Contribuição técnica ao 70º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 15º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, parte integrante da ABM Week, realizada de 17 a 21 de agosto de 2015, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

ISSN 1516-392X





Figura 6. Variação dos espaçamentos dendríticos secundários (λ_2) em função da velocidade da isoterma liquidus (V_L) para a liga Sn-40%Bi-2%Ag.

Os espaçamentos intercelulares e interdendríticos exercem influência sobre as propriedades mecânicas. Esse fato ocorre visto que espaçamentos menores implicam em uma distribuição mais uniforme de soluto, o que favorece uma maior resistência mecânica. Sabendo disso, foi determinada a correlação entre os espaçamentos interdendríticos secundários e os valores médios de microdureza Vickers. Uma lei experimental tipo Hall-Petch foi inserida na Figura 7. Notou-se uma ligeira diminuição dos valores de dureza em relação ao aumento do λ_2 , visto que menores valores de λ_2 aumentam a propriedade de dureza em função da melhor distribuição do eutético, que é mais refinado nestas condições.





Figura 7. Variação dos espaçamentos dendríticos secundários (λ_2) em função dos valores de microdureza ao longo do lingote da liga Sn-40%Bi-2%Ag.

4 CONCLUSÃO

- A microestrutura da liga Sn-40%Bi-2%Ag é constituída de dendritas ricas em Sn com precipitados de Bi rodeadas de um eutético complexo lamelar (Sn+Bi), além de partículas primárias do intermetálico Ag₃Sn. As fases foram confirmadas pelas análises de DRX;

- Os parâmetros térmicos (T_L, V_L, G_L) decresceram devido ao aumento das resistências térmicas criadas durante a solidificação do lingote Sn-Bi-Ag, o que permitiu uma ampla variação destes: T_L \rightarrow 0,1 a 10,0°C/s, V_L \rightarrow 0,2 a 0,9 mm/s e G_L \rightarrow 0,4 a 11,0 °C/mm. O teor de bismuto não variou significativamente, enquanto que a prata variou positivamente e de forma efetiva ao longo do lingote Sn-Bi-Ag. Isto pode ser comprovado pela presença assiva de partículas ricas em Ag nas posições iniciais do lingote;

- Foi detectado o surgimento de braços dendríticos terciários a partir da posição 15mm, correspondendo a uma taxa de resfriamento em torno de 1,4°C/s. De um modo geral, a escala da microestrutura da liga Sn-Bi-Ag se apresentou mais refinada em comparação com os sistemas binários Sn-0,7%Cu e Sn-40%Bi. Os valores de microdureza Vickers diminuíram ligeiramente em função do crescimento de λ_1 , λ_2 e λ_3 . Nessas condições, o eutético Sn-Bi é mais grosseiro e mais heterogêneo, o que parece decrementar a propriedade de dureza.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro concedido pela Fundação de Amparo á Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP, com os projetos 2014/04386-3, 2013/13030-5 e 2013/08259-3.

REFERÊNCIAS

- 1 Abtew M, Selvaduray G. Lead-free Solders in Microelectronics. Materials Science and Engineering. 2000; 27(5-6): 95-141.
- 2 Ma H, Suhling JC. A review of mechanical properties of lead-free solders for electronic packaging. Journal Materials Science. 2009; 44(5): 1141-1158

- 3 McCormack M, Chen HS, Kammlott GW, Jin S. Significantly improved mechanical properties of Bi-Sn solder alloys by Ag-doping. Journal of Electronic Materials. 1997; 26(8): 954-958.
- 4 Rosa DM, Spinelli JE, Ferreira IL, Garcia A. Cellular/dendritic transition and microstructure evolution during transient directional solidification of Pb-Sb alloys. Metallurgical and Materials Transactions A. 2008; 39(9): 2161-2174.
- 5 Canté MV, Spinelli JE; Cheung N, Garcia A. The Correlation Between Dendritic Microstructure and Mechanical Properties of Directionally Solidified Hypoeutectic Al-Ni Alloys. Metallurgical Materials Internacional. 2010; 16(1): 39-49.
- 6 Gündüz M; Çadirli, E. Directional solidification of aluminium-copper alloys. Materials Science and Engineering A. 2002; 327(2): 167-185.
- 7 McCartney DG, Hunt JD. Measurements of cells and primary dendrite arm spacing in directionally solidified aluminium alloys. Acta Metallurgica. 1981; 29(11): 1851-1863.
- 8 Garcia A. Solidificação: Fundamentos e Aplicações. Campinas: Editora da Unicamp; 2007.
- 9 Density Wikipedia, the free encyclopedia [página da internet]. São Paulo: ABM, 2015 [acesso em 11 mar. 2015]. Disponível em: http://en.wikipedia.org/wiki/Density
- 10 Garcia LR, Osório WR, Garcia A.The effect of cooling rate on the dendritic spacing and morphology of Ag3Sn intermetallic particles of a Sn-Ag solder alloy. Materials in Engineering. 2011; 32(5): 3008-3012.
- 11 Pang JHL, Xu L, Shi XQ, Zhou W, Ngoh SL. Intermetallic growth studies on Sn– Ag–Cu lead-free solder joints. Journal of Electronic Materials. 2004; 33(10): 1219–1225.
- 12 Xiaowu H, Ke L., Fanrong A. Research on lamellar structure and micro-hardness of directionally solidified Sn-58Bi eutectic alloy. China Foundry. 2012; 9(4): 360-365.
- 13 He M, Acoff VL. Effect of reflow and thermal aging on the microstructure and microhardness of Sn-3.7Ag-xBi solder alloys. Journal of Eletronic Materials. 2006; 35(12):2098-2106.
- 14 Garcia LR. Análise da evolução microestrutural e de propriedades mecânicas de ligas Sn-Ag e Sn-Bi para soldagem e recobrimento de superfícies [tese de doutorado] Campinas: Universidade Estadual de Campinas; 2012.