

ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DAS ESTRUTURAS MACRO E MICROESTRUTURAL DA LIGA SN-0,7%CU SOLIDIFICADA UNIDIRECIONALMENTE

Itamazeo Tarquínio do Lago MOURA (1); Tatiana Maia CAVALCANTI (2), José Eduardo SPINELLI (3); Celina Leal MENDES DA SILVA(4), Amauri GARCIA (5)

(1,2) DEMat/UFRN, e-mail: itamazeo@gmail.com; tatianamaia_c@hotmail.com

(3) DEMa/UFSCAR, e-mail: spinelli@fem.unicamp.br

(4) IFRN e-mail: celoca23@yahoo.com

(5) DEMa/UNICAMP, e-mail: amaurig@fem.unicamp.br

RESUMO

Atualmente existem tendências de leis e diretrizes que restringem o uso e aplicação de certas substâncias perigosas utilizadas em processos de fabricação de componentes em geral. Como exemplos podem ser citados produtos contendo cádmio, mercúrio e chumbo. Devido a essas restrições, fabricantes de produtos eletrônicos têm que adequar seus produtos às novas diretrizes e desenvolver novas ligas de solda sem chumbo. As ligas do sistema metálico eutético Sn-Cu consistem em uma alternativa promissora para a substituição das ligas de solda contendo chumbo. Entretanto, pouco se conhece dos efeitos da taxa de resfriamento sobre a microestrutura de solidificação dessas ligas. No aspecto experimental, a técnica da solidificação unidirecional tem sido bastante utilizada em estudos de caracterização de aspectos da macroestrutura e da microestrutura. No presente trabalho, técnicas de solidificação unidirecional transitória serão empregadas para obtenção dos lingotes Sn-Cu. O objetivo central desse trabalho é a partir da solidificação unidirecional, analisar e caracterizar a macro e microestrutura da liga eutética Sn-0,7%Cu. Os resultados mostram que a macroestrutura obtida foi completamente colunar e ocorreu uma transição microestrutural do tipo celular/dendritica com prevalência de dendritas até 10 mm da superfície refrigerada e células eutéticas predominando a partir da posição 30 mm.

Palavras-chave: Ligas eutéticas, Sn-Cu, solidificação unidirecional, transição celular/dendritica.

1. INTRODUÇÃO

As ligas de solda contendo estanho e chumbo, para interconexões metálicas, foram utilizadas pela primeira vez há aproximadamente 2000 anos. Atualmente, o uso de soldas tem se tornado indispensável para interconexões de praticamente todos dispositivos e circuitos eletrônicos. Soldas contendo chumbo, especialmente na composição eutética ou próximo à composição eutética (Sn-40%Pb), têm sido muito utilizadas na união dos circuitos eletrônicos modernos (Wu et al., 2004). As soldas de estanho-chumbo foram as primeiras a serem utilizadas para unir componentes eletrônicos porque possuíam baixo custo e alta disponibilidade: base para a fabricação em alta escala. De acordo com Pareck (1996) o amplo conhecimento de seus usos e propriedades também motivou sua utilização.

O chumbo é considerado uma das seis substâncias mais tóxicas da atualidade e mesmo assim a indústria eletrônica mundial não deixa de fazer amplo uso desse metal, chegando a utilizar nada menos que 65000 (sessenta e cinco mil) toneladas ao ano em soldas (Lqes, 2007).

Algumas ligas alternativas livres de chumbo em sua composição vêm sendo estudadas e utilizadas na substituição de componentes contendo chumbo como a liga Sn-Cu que apresenta composição eutética de 0,7%Cu e ponto de fusão de 227°C. A reação eutética acontece entre Sn e o intermetálico Cu_6Sn_5 . Esta liga tem recebido atenção devido ao baixo preço de produção comparado com outras ligas alternativas (Çadirli et al., 2009). Adições de pequenas quantidades de níquel (entre 20 e 1000 ppm) podem incrementar fortemente a molhabilidade entre o metal de adição (liga) e o metal base (circuito eletrônico, por exemplo) (Nogita et al., 2005). A Figura 1 mostra a microestrutura da liga Sn-0,7%Cu obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV), com detalhe da região eutética e do composto intermetálico Cu_6Sn_5 .

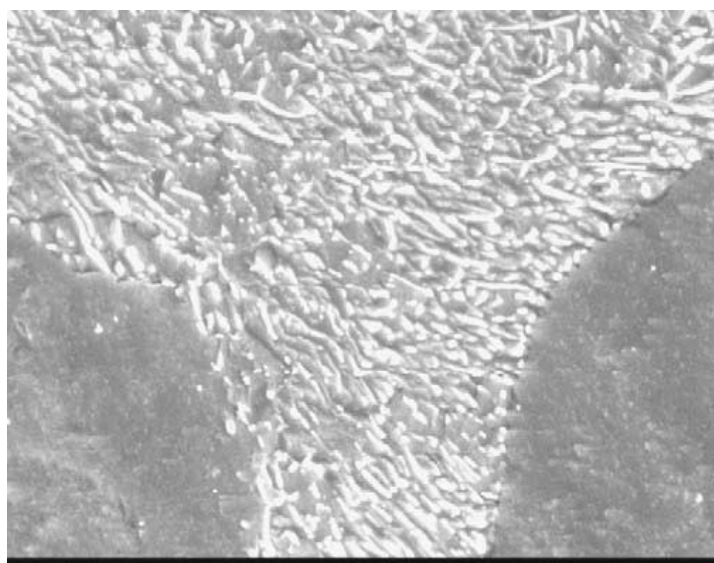


Figura 1. Micrografia da liga Sn-0,7%Cu - elétrons secundários (SPINELLI, 2010).

As estruturas resultantes na região de solda ou no recobrimento superficial são estruturas brutas de fusão. Segundo Bresciani (1981), a resistência da junta depende fundamentalmente de sua estrutura fundida e da capacidade de interação entre o metal de adição e o metal base, visto que o processo difusivo entre a liga adicionada e o metal base pode modificar a estrutura da junta soldada. A interação resultante do metal base e da liga depende da afinidade físico-química entre o metal líquido e a superfície do substrato, que é expressa pela molhabilidade.

Os tipos de microestruturas brutas de solidificação formadas estão fortemente relacionados com a modificação da interface entre o sólido e o líquido (S/L) durante o processo de solidificação que pode passar da forma planar, típica dos metais puros, ou concentrações eutéticas em ligas, para estruturas celulares e

dendríticas. A segregação de soluto ou do solvente provoca aumento dos seus teores no metal líquido, à frente da interface de solidificação, que favorece a instabilização da interface plana.

Em operações industriais de fundição, soldagem e lingotamento, a possibilidade de implantação de uma ampla gama de condições operacionais tem como decorrência direta a geração de uma diversidade de estruturas de solidificação. Parâmetros estruturais como tipo, orientação e tamanho de grão e espaçamentos interdendríticos são bastante influenciados pela taxa local de resfriamento, impondo conseqüentemente, uma correlação estreita entre o comportamento térmico do sistema metal/molde durante a solidificação e a estrutura resultante.

Estudos preliminares (Parekh, 1996; Kariya et al., 1999; Frear et al., 2001) indicam que a liga Sn-Cu consiste em uma alternativa promissora para a substituição das ligas de solda contendo chumbo. Entretanto, é necessário avaliar as influências das taxas de resfriamento do processo sobre a microestrutura formada e as propriedades mecânicas dessas ligas. Neste trabalho será apresentado um estudo sobre a análise e caracterização de uma liga eutética Sn-0,7%Cu, solidificado em um forno unidirecional.

O objetivo deste estudo é caracterizar em nível macro e microestrutural um lingote de composição eutética Sn-0,7%Cu processado em condições fora de equilíbrio. A Figura 2 indica o ponto eutético do diagrama Sn-Cu, cuja composição é alvo deste estudo. O processo de solidificação unidirecional vertical com fluxo de calor transiente é capaz de produzir estruturas de grãos colunares e este tipo de macroestrutura deverá ser certificado neste trabalho. Além disso, um completo mapeamento microestrutural será realizado, no intuito de identificar a estrutura interna característica ao longo do lingote.

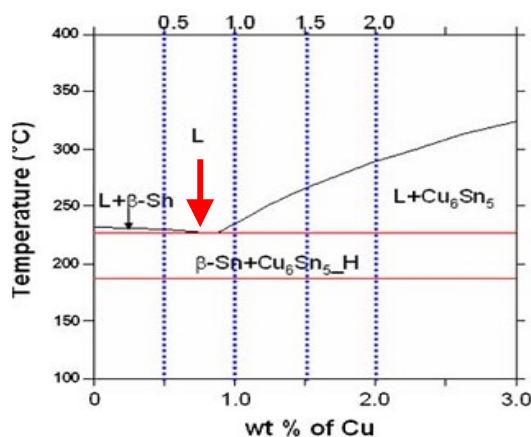


Figura 2. Diagrama de fase Sn-0,7%Cu.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os dispositivos de solidificação unidirecional transitória em molde maciço e em molde refrigerado foram utilizados para a obtenção do lingote Sn-Cu, o qual foi posteriormente analisado. Os dispositivos são mostrados em detalhes na Figura 2. O uso de moldes metálicos maciço e refrigerado permite a obtenção de lingotes com ampla variação nos valores dos parâmetros microestruturais resultantes ao longo dos mesmos, ou seja, um contraste de microestruturas refinadas e grosseiras em um mesmo fundido.

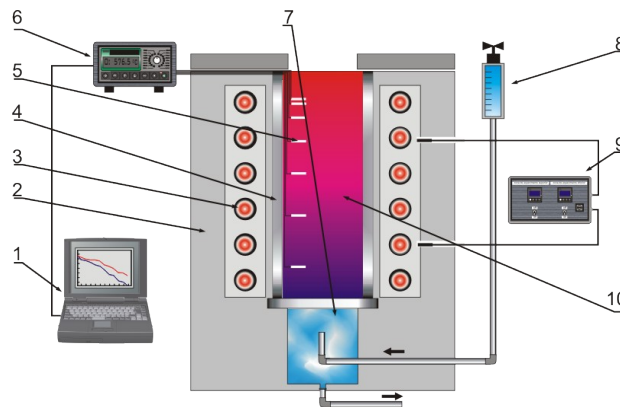


Figura 3. Dispositivos de solidificação unidirecional vertical ascendente. 1. Aquisição via computador; 2. Material refratário isolante; 3. Resistências elétricas (sistema de aquecimento); 4. Lingoteira bipartida; 5. Termopares tipo K; 6. Registrador de dados térmicos; 7. Câmara de refrigeração; 8. Rotâmetro; 9. Controle de potência do forno, 10. Metal líquido (SPINELLI, 2010).

O metal é fundido no interior da lingoteira por meio de aquecimento resistivo e o experimento é iniciado quando do acionamento da água de refrigeração, promovendo avanço vertical ascendente da frente de solidificação. A temperatura de fusão (T_F) desta liga é 227°C e o início do processo de solidificação foi estabelecido em 250°C , 10% acima da T_F . Para atingir a composição de 0,7%Cu foi feita a fusão do estanho inicialmente e inserida uma barra de cobre eletrolítico no volume de estanho líquido, a qual foi consumida e com isso incorporada a quantidade em massa de cobre suficiente para garantir a composição eutética.

O lingote foi retirado da lingoteira e seccionado longitudinalmente para análise macrográfica. Foi realizado lixamento até lixa de granulometria 600 e feito ataque químico com 100 mL água destilada; 2ml HCl e 10g FeCl_3 . As amostras para avaliação microestrutural foram mapeadas tanto no sentido transversal quanto longitudinal, sendo devidamente identificadas conforme as posições dentro do lingote a partir da interface metal/molde, e em seguida retalhadas, embutidas a frio, lixadas com lixas de granulometria de 100 a 1200 mesh, e polidas manualmente com auxílio de politriz rotativa e com suspensão metalográfica de diamante (granulometrias de $6\ \mu\text{m}$ e $1\ \mu\text{m}$). Por fim, a microestrutura foi revelada com a utilização de reagente químico apropriado: 92% álcool metanol, 5% ácido nítrico e 3% ácido clorídrico. Micrografias representativas foram obtidas por meio de microscopia ótica.

3. RESULTADO E DISCUSSÃO

A figura 4 apresenta a macroestrutura da liga eutética Sn-0,7%Cu, onde a mesma apresentou uma estrutura colunar. Grãos alongados do tipo colunar prevaleceram ao longo do lingote com a presença de grão equiaxiais na parte superior, provavelmente originados a partir da superfície superior do lingote solidificado.



Figura 4. Macroestrutura da liga Sn-0,7%Cu.

A Figura 5 apresenta microestruturas típicas da liga Sn-0,7%Cu obtidas via microscopia ótica tanto nas seções transversais quanto longitudinais. Tanto nas imagens transversais quanto longitudinais nota-se um aumento no tamanho das estruturas, mais refinadas próximas a base do lingote e mais grosseiras nas regiões superiores. Isto está ligado ao fato de que a velocidade de avanço da frente de solidificação diminui com o aumento da camada solidificada. Este efeito é trasladado para as microestruturas obtidas.

Através das amostras obtidas, nota-se que há uma transição microestrutural passando da morfologia dendrítica para a celular. Inicialmente, é observado que as amostras transversais localizadas a 5 e a 10 mm da base do lingote são compostas por dendritas eutéticas, ao passo que a amostra localizada a 30 mm da base já é toda celular. A presença de estruturas típicas de ligas monofásicas ocorre em função do rápido resfriamento sofrido, sob condições de não equilíbrio. Neste caso, as instabilidades térmicas da frente de solidificação dão origem a segregação longitudinal de soluto (Cu), o que resulta em estruturas ramificadas ou protuberâncias celulares. Obviamente que o mecanismo de segregação lateral baseado no processo de difusão interatômica entre as fases componentes do eutético também continua atuando. As estruturas resultantes são do tipo colônias de eutético, como pode ser observado na Figura 6, com detalhes para a presença de intermetálicos tanto na matriz celular quanto nas regiões intercelulares.

No início do lingote são observadas dendritas como consequência das maiores velocidades de deslocamento da frente eutética ao passo que células são favorecidas na condição de avanço mais lento desta mesma frente.

A transição não acontece de forma brusca, mas sim ao longo de uma faixa de posições a partir de 15 mm até próximo da posição 30 mm.

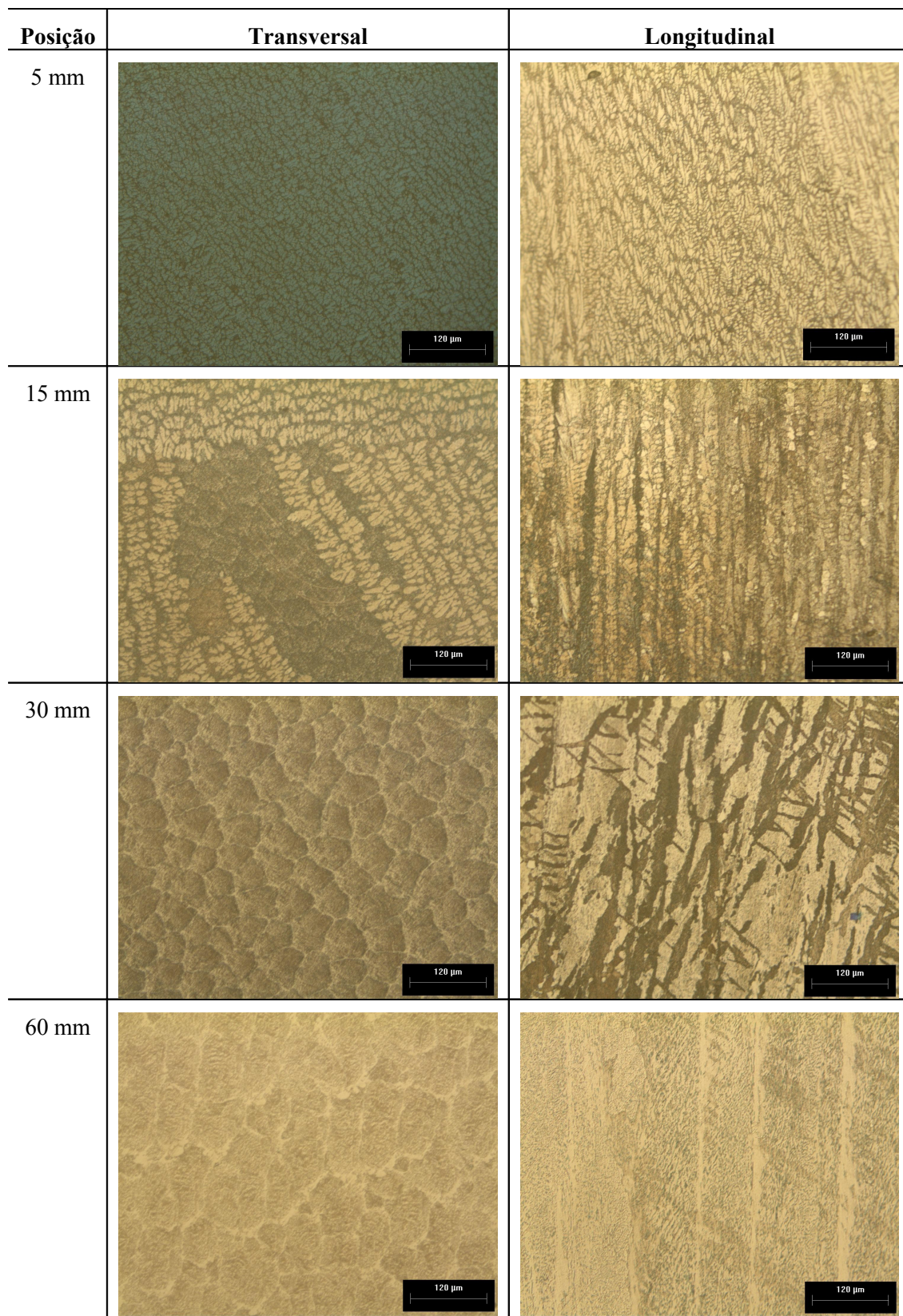


Figura 5. Microestruturas obtidas para a liga eutética Sn-0,7%Cu.

Outras investigações experimentais também avaliaram recentemente a presença de transição microestrutural em ligas de baixa difusividade térmica. É o caso dos trabalhos realizados por Rosa e co-autores (2008) com a liga hipoeutética Pb-2,2%Sb e por Garcia et al. (2010) com o eutético Sn-9%Zn. Ambos os trabalhos utilizaram sistemas de solidificação unidirecional vertical ascendente para produção dos

lingotes. Enquanto Rosa (2008) observou uma transição celular/dendrítica em um lingote da liga Pb-2,2%Sb, Garcia (2010) relata a transição microestrutural da morfologia da fase rica em zinco passando da forma de glóbulos (velocidades mais altas) para agulhas (velocidades mais altas). De forma similar ao presente trabalho, estes últimos autores relatam que a transição ocorreu para uma faixa de posições no lingote que corresponde às velocidades 0.3-0.6 mm/s. Como o zinco é rejeitado gerando um líquido interdendrítico mais leve, os autores acreditam que o enriquecimento das partes superiores do lingote por diferença de densidade pode ter colaborado com a formação da fase com morfologia de agulha nestas regiões. Rosa (2008) também observou que a transição aconteceu de forma gradual (velocidades entre 0.2-0.4 mm/s) e registrou que os espaçamentos celulares ficaram em torno de 2x menores que os espaçamentos primários dendríticos.

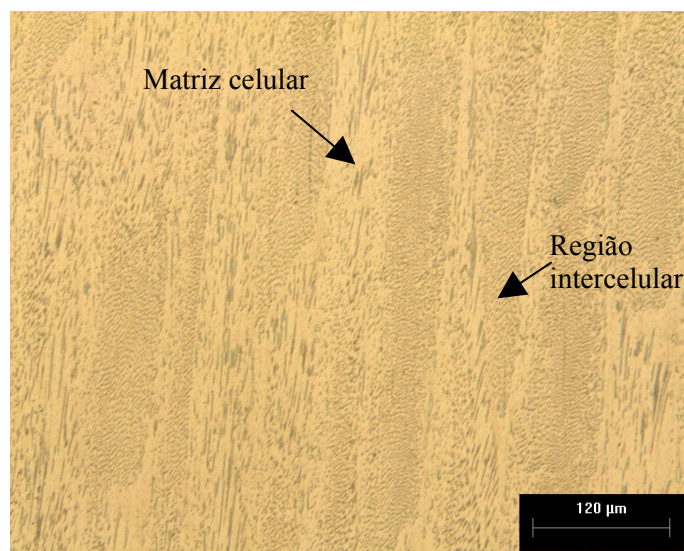


Figura 6. Micrografia referente à posição 40 mm (corte longitudinal) mostrando as colônias de eutético celular com destaque para os intermetálicos presentes.

4. CONCLUSÕES

Diante dos resultados, os mesmos mostram que a macroestrutura obtida foi completamente colunar, ocorrendo transição microestrutural do tipo celular/dendrítica com prevalência de dendritas até 10 mm da superfície refrigerada e células eutéticas predominando a partir da posição 30 mm. Futuros aprofundamentos nestes resultados dependem da determinação dos espaçamentos intercelulares/interdendríticos/interfásicos bem como do exame teórico/experimental dos parâmetros térmicos de solidificação. Estas etapas estão sendo providenciadas.

REFERÊNCIAS

- Bresciani, F.E. Soldagem, 17. Ed., ABM, 1981, Aula IV, **Brasagem, soldabrasagem e soldagem fraca**, pp. 65-104.
- Çadirli, E., Büyük, U., Engin, S., Kaya, H., Marasli, N., Keslioglu, K., Ülgen, A. **Investigation of the effect of solidification processing parameters on the rod spacings and variation of microhardness with the rod spacing in the Sn–Cu hypereutectic alloy**, *Journal of Materials Science*, 2009B.
- Frear, D.R., Jones, W.B. **Solder mechanics, a state of the art assessment**. Pennsylvania: *The Minerals, Metals & Materials Society*, 1991, 437p.

Leonardo R. G., Wislei R. O., Leandro C. P., Garcia Amauri. **Mechanical properties of Sn–Zn lead-free solder alloys based on the microstructure array.** *Materials characterization* 61 (2010) 212 – 220. 24 nov. 2009.

Kariya, Y., Hirata, Y., Otsuka, M. Effect of **thermal cycles on the mechanical strength of quad flat pack leads/Sn-3.5Ag-X (X=Bi and Cu).** *Journal of Electronic Materials*, v. 28, pp. 1263-1269, 1999

Lqes, **Mudanças no universo das soldas!**. Disponível em: http://lqes.iqm.unicamp.br/canal_cientifico/lqes_news/lqes_news_cit/lqes_news_2004/lqes_news_novidades_409.html Acessado em: 07/2007.

Nogita, K., Read, J., Nishimura, T., Sweatman, K., Suenaga, S., Dahle, A. **Microstructure control in Sn-0.7mass%Cu alloy, *Materials Transactions***, v. 46, pp. 2419-2425, 2005

Pareck, N. **NASA Parts and Packaging Program, Lead-free solders, Goddard Space Flight Center, Greenbelt, Maryland, June, 1996.**

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 a*. v 39 a, sep. 2008.

Spinelli, J.E. **Avaliação Microestrutural e Propriedades Mecânicas de Ligas de Soldagem SN-CU.** Proposta de tese do mestrado apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2010.

Wu, C. M. L., Yu, D. Q., Law, C. M. T., Wang, L. **The properties os Sn-9Zn lead-free solder alloys doped with trace rare earth elements.** *Journal of Electronic Materials*, v.31, (9), pp.921-927, 2002