

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Guilherme Valença da Silva Rodrigues

**CONTRIBUIÇÃO AO DESENVOLVIMENTO DE LIGAS PARA  
INTERCONEXÃO ELETRÔNICA UTILIZANDO MOAGEM DE  
ALTA ENERGIA**

Dissertação submetida ao Programa de  
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia  
de Materiais da Universidade Federal de  
Santa Catarina para a obtenção do Grau  
de Mestre em Ciência e Engenharia de  
Materiais

Orientador: Prof. Dr. -Ing. Paulo  
Antônio Pereira Wendhausen

Florianópolis

2013



Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Rodrigues, Guilherme Valença da Silva  
CONTRIBUIÇÃO AO DESENVOLVIMENTO DE LIGAS PARA  
INTERCONEXÃO ELETRÔNICA UTILIZANDO MOAGEM DE ALTA ENERGIA /  
Guilherme Valença da Silva Rodrigues ; orientador, Paulo  
Antônio Pereira Wendhausen - Florianópolis, SC, 2013.  
97 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em  
Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Ligas para  
soldagem branda. 3. Interconexão de componentes  
eletrônicos. 4. Moagem de alta energia. I. Wendhausen,  
Paulo Antônio Pereira. II. Universidade Federal de Santa  
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia  
de Materiais. III. Título.



Guilherme Valença da Silva Rodrigues

**CONTRIBUIÇÃO AO DESENVOLVIMENTO DE LIGAS PARA  
INTERCONEXÃO ELETRÔNICA UTILIZANDO MOAGEM DE  
ALTA ENERGIA**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 15 de abril de 2013.

---

Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira  
Coordenador do Curso

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. –Ing. Paulo Antônio Pereira Wendhausen  
Orientador  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof., Dr. –Ing Aloísio Nelmo Klein  
Universidade Federal de Santa Catarina



---

Prof. Dr. FSC. João Cardoso de Lima  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Dr. Marcos Marinovic Doro  
Instituto Federal de São Paulo

---

Dr. Eng. José Carlos Boareto  
Fundação CERTI





*Volenti nihil difficile*



## AGRADECIMENTOS

Início esta seção expressando meus sinceros agradecimentos àqueles essencialmente responsáveis, sem os quais este trabalho não existiria: meus pais.

Dirijo também meus sinceros agradecimentos ao meu orientador, Prof. Dr. -Ing Paulo Antônio Pereira Wendhausen, por ter disponibilizado tempo e paciência e por ter proporcionado a abertura de tantas portas para oportunidades ímpares. Se de fato o agradecimento é o ato de mostrar-se grato ou reconhecido pelo que foi recebido, admito preocupação em não poder retribuir em magnitude o que compreende o tempo de uma vida.

Um especial obrigado ao colega e amigo, Dr. Eng. José Carlos Boareto, por ter iniciado este tema e por ter edificado todas as possibilidades de desenvolvimento conjunto que este trabalho promoveu. Extendo este agradecimento a todos os colegas do Laboratório de Materiais (LabMat) e do Grupo de Interconexão de Componentes Eletrônicos deste laboratório.

Agradeço o Prof. Dr. Aloísio Nelmo Klein pelos primeiros passos de um menino num mundo ainda estranho de números, fórmulas e equações.

Gostaria de agradecer à Fundação Centros de Referência em Tecnologia e Inovação (CERTI) na pessoa do M. Sc. Eng. Carlos Alberto Fadul Corrêa Alves, por ter financiado este trabalho e por tanto contribuir à formação de engenheiros de excelência, o Instituto IAVT (*Institut für Aufbau- und Verbindungstechnik der Elektronik*) e o Instituto Fraunhofer IZFP-D (*Institut für Zerstörungsfreie Prüfverfahren*), ambos na cidade de Dresden, Alemanha, especialmente nas pessoas do Dr. -Ing Mike Röllig e Dipl. Ing. René Metasch.



“Ama-se mais o que se conquista com esforço.”  
(Benjamin Disraeli, 1881)



## RESUMO

O processamento de materiais compósitos tem despertado interesse dos engenheiros pelo fato de combinar propriedades termomecânicas, ópticas e magnéticas em um único material de engenharia. Este trabalho propõe estudar a moagem de alta energia como meio de produção de um material compósito de matriz metálica a base dos elementos Sn e Ag reforçada com partículas cerâmicas nanométricas de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) com o intuito de se obter um material funcional para soldagem branda de componentes eletrônicos em placas de circuito impresso com melhores propriedades termomecânicas.

Analisaram-se, especificamente, os parâmetros de processamento e qualidade final do material quanto à homogeneidade de distribuição das nanopartículas na matriz metálica. Inicialmente, três composições diferentes foram estudadas, alterando-se a quantidade em massa das nanopartículas cerâmicas nas seguintes proporções: ( $\text{SnAg}_{3,5}:\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 99:01, 95:05 e 90:10. Os parâmetros de moagem de alta energia foram estudados com auxílio de caracterização microestrutural por microscopia ótica e eletrônica, difração de raios-X e análise de energia dispersiva.

Estudou-se posteriormente o processo de preparação do pó para a fabricação de corpos de prova consistentes para ensaios termomecânicos. Também nesta parte, a análise microestrutural revelou a qualidade da dispersão do material de adição na matriz metálica com o aumento da inserção de energia no sistema, levando a produção de um pó com tamanho médio de partícula oscilando entre 70 e 200  $\mu\text{m}$ . Como investigação final procurou-se identificar as melhores rotas de processo para se preparar corpos de prova para ensaios termomecânicos. Primeiramente procurou-se utilizar técnicas de fusão, porém averiguou-se que acima da temperatura de fusão da matriz metálica de  $\text{SnAg}_{3,5}$  as nanopartículas perdiam sua distribuição homogênea ao segregarem. Para evitar perder a distribuição homogênea das nanopartículas, procurou-se dominar uma rota alternativa considerando-se técnicas de sinterização. Um estudo aprofundado do diagrama de Ellingham mostrou que não seria possível produzir pó livre de óxido nas condições existentes de trabalho.

**Palavras-chave:** Moagem de Alta Energia, Soldagem Branda, Solda Compósita, Confiabilidade.





## ABSTRACT

Composite materials processing has raised the attention of engineers towards the fact that these materials can combine thermo-mechanical, optical and magnetic properties in one engineering material. This work proposes studying high energy milling as a mean of processing a composite material mainly constituted of a Sn and Ag metallic matrix reinforced with ceramic nanometric sized aluminum oxide ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) for electronic components soldering in printed circuit boards with enhanced thermo-mechanical properties.

Processing parameters and final quality figures towards evaluating the nanoparticles distribution homogeneity in the metallic matrix had been analyzed. Initially, three different compositions were studied by altering the mass proportion of the nanoparticle ceramic parts, as follows: ( $\text{SnAg}_{3.5}:\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 99:01, 95:05 e 90:10. High Energy Milling parameters were studied with the aid of microstructural characterization using optical and electronic microscopy, X-ray diffraction and dispersive energy analysis.

Secondly, the powder preparation process for achieving consistent working samples for thermo-mechanical testing was studied. Also in this part microstructural analysis revealed the dispersion quality of the addition material in the metallic matrix by increasing the overall energy insertion of the system, leading to a powder production of mean particle size oscillating between 70 and 200  $\mu\text{m}$ . A final investigation tried to identify feasible sample preparation processing routes for thermo-mechanical testing. Melting technics had been first attempted. It has been found that the inserted nanoparticles lose their homogeneous distribution whilst segregating above melting temperature. An alternative sintering processing route had been then attempted in order to avoid losing the nanoparticles homogeneous distribution. A deeper study using the aid of Ellingham diagrams showed that an oxide free powder production wouldn't be possible with the existing working conditions.

**Keywords:** High Energy Milling, Brand Soldering, Composite Solder, Reliability.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Esquemático do circuito flexível de Hansen, de 1903 [Hansen, 1903] .....	25
Figura 2.2: Níveis de hierarquia da interconexão eletrônica. Adaptado de [Tummala, 2004].....	27
Figura 2.3: Diagrama de fases em equilíbrio de Sn-Pb.....	28
Figura 2.4: Diagrama de fases estanho – prata .....	29
Figura 2.5: Origem de falhas em sistemas eletrônicos [Röllig, 2010] .....	30
Figura 2.6: Modelo conceitual para forças de equilíbrio atômico [Callister, 2013]. .....	32
Figura 2.7: Planos de deslizamento atômico para as estruturas a) CFC, b) CCC e c) HC [Callister, 2013].....	33
Figura 2.8: Resistência mecânica / dureza de um metal genérico em função da temperatura homóloga [Tarr, 2011].....	36
Figura 2.9: Evento de colisão durante processamento por Moagem de Alta Energia [Suryanarayana, 2001].....	38
Figura 2.10: Sequência de eventos durante o processo de Moagem de Alta Energia para pós metálicos genéricos. ....	39
Figura 2.11: Movimentação das esferas de moagem dentro de um moinho do tipo planetário [Suryanarayana, 2001] .....	41
Figura 2.12: Relação tempo de moagem com o decréscimo da razão corpos de moagem e pós [Suryanarayana, 2001].....	43
Figura 2.13: Modelo de difusão e seus mecanismos durante o processo de sinterização .....	48
Figura 2.14: Diagrama de Ellingham de formação de óxidos ilustrando a leitura das pressões parciais $pO_2$ (linha azul), $pH_2/pH_2O$ (linha verde) e $pCO/pCO_2$ (linha laranja).....	50
Figura 3.1: Visão 3-D a) Tampa e b) Cadinho produzidos para o experimento.....	55
Figura 3.2: Moinho do tipo planetário RETSCH PM100 .....	56



Figura 3.3: a) Matriz central de prensagem, b) Punção inferior fixo, c) Punção superior móvel.....	59
Figura 3.4: Geometria do corpo de prova fabricado pelo processo de prensagem de pós.....	60
Figura 3.5: Forno tubular utilizado para os ensaios de sinterização dos corpos de prova.....	61
Figura 4.1: Pó de SnAg3.5 obtido por processo de atomização.....	63
Figura 4.2: Aglomerado de pó de $Al_2O_3$ .....	64
Figura 4.3: Micrografia mostrando a evolução da dispersão de partículas para um tempo de moagem de 4 horas. Observam-se ainda muitas regiões pobres em alumina, em contraste com regiões mais ricas, que se alongam em forma de lamelas. Composição 95:05.....	65
Figura 4.4: Micrografia mostrando a evolução da dispersão de partículas para um tempo de moagem de 8 horas. Percebem-se ainda regiões mais pobres em alumina, porém, em menor evidência e sem se estender por uma grande área. Grandes aglomerados são perceptíveis. Composição 95:05.....	66
Figura 4.5: Micrografia mostrando a evolução da dispersão de partículas para um tempo de moagem de 12 horas. Praticamente não se percebe mais diferenças de regiões ricas e pobres em alumina. Menores aglomerados são ainda perceptíveis. Composição 95:05.....	66
Figura 4.6: Micrografia mostrando a evolução da dispersão de partículas para um tempo de moagem de 36 horas. Material homogêneo, porém com aglomerados perceptíveis. Composição 95:05.....	67
Figura 4.7: Micrografia mostrando a evolução da dispersão de partículas para um tempo de moagem de 60 horas. Material homogêneo, porém com aglomerados perceptíveis. Composição 95:05.....	67
Figura 4.8: Micrografia mostrando a evolução da dispersão de partículas para um tempo de moagem de 100 horas. Material homogêneo e aglomerados imperceptíveis. Composição 95:05.....	68
Figura 4.9: Amostra com proporção 99:01 após 100 horas de moagem. Percebe-se distribuição homogênea e pequenos aglomerados.....	69



Figura 4.10: Amostra com proporção 95:05 após 100 horas de moagem. Percebe-se distribuição homogênea e pequenos aglomerados. ....	69
Figura 4.11: Amostra com proporção 90:10 após 100 horas de moagem. Percebe-se distribuição homogênea e pequenos aglomerados. ....	70
Figura 4.12: Amostra com proporção 95:05 após 100 horas de moagem. Os maiores aglomerados de alumina encontram-se abaixo de 1 µm. ....	70
Figura 4.13: Detalhe de um aglomerado de alumina com proporção de 99:01 após 100 horas de moagem. ....	71
Figura 4.14: Mapeamento em escala de cinza da composição de 95:05 por 100 horas para os elementos Al e Sn. ....	71
Figura 4.15: Padrões de difração de raios-X para Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SnAg <sub>3,5</sub> e pó advindo do processo de moagem de alta energia com composição de 95:05. ....	72
Figura 4.16: Amostra de proporção 99:01 em formato de flake após primeiro processo de moagem por 36 horas. ....	73
Figura 4.17: Micrografia eletrônica de varredura da amostra de proporção 99:01, após segundo processo de moagem com novos parâmetros por 1 horas. ....	74
Figura 4.18: Micrografia eletrônica de varredura da amostra de proporção 99:01, após segundo processo de moagem com novos parâmetros por 1 horas. Percebem-se aglomerados de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> na superfície. ....	74
Figura 4.19: Resultado de teste de fusão onde observa-se a segregação das nanopartículas no lado externo do material ....	75
Figura 4.20: Micrografia eletrônica de varredura da amostra de proporção SnAg <sub>3,5</sub> + 0,1% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , advinda do segundo processo de moagem após teste de fusão. ....	76
Figura 4.21: Espectro de energia dispersiva relativo ao ponto de medição 1 para a caracterização da presença do elemento Al na amostra de SnAg <sub>3,5</sub> + 0,1% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> após teste de fusão. ....	76
Figura 4.22: Espectro de energia dispersiva relativo ao ponto de medição 2 para a caracterização da presença do elemento Al na amostra de SnAg <sub>3,5</sub> + 0,1% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> após teste de fusão. ....	76





Figura 4.23: Micrografia eletrônica de varredura da amostra de proporção SnAg <sub>3,5</sub> + 1% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , advinda do segundo processo de moagem antes teste de fusão.....	77
Figura 4.24: Espectro de energia dispersiva relativo ao ponto de medição para a caracterização da presença do elemento Al na amostra de SnAg <sub>3,5</sub> + 1% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> após teste de fusão. ....	77
Figura 4.25: Micrografia eletrônica de varredura da amostra de proporção SnAg <sub>3,5</sub> + 10% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , advinda do segundo processo de moagem após teste de fusão.....	78
Figura 4.26: Espectro de energia dispersiva relativo à área de medição para a caracterização da presença do elemento Al na amostra de SnAg <sub>3,5</sub> + 10% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> após teste de fusão. ....	78
Figura 4.27: Micrografia óptica da amostra de SnAg <sub>3,5</sub> puro após sinterização. ....	79
Figura 4.28: Micrografia óptica com luz polarizada da amostra de proporção SnAg <sub>3,5</sub> + 0,25% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> após sinterização.....	80
Figura 4.29: Micrografia óptica com luz polarizada da amostra de proporção SnAg <sub>3,5</sub> + 0,5% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> após sinterização.....	80
Figura 4.30: Micrografia óptica com luz polarizada da amostra de proporção SnAg <sub>3,5</sub> + 1% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> após sinterização.....	81
Figura 4.31: Micrografia eletrônica de varredura da amostra de proporção SnAg <sub>3,5</sub> + 0,25% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> após sinterização. Percebe-se poucas regiões com aglomerados de alumina.....	81
Figura 4.32: Micrografia eletrônica de varredura da amostra de proporção SnAg <sub>3,5</sub> + 0,5% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> após sinterização. Percebe-se maior quantidade de regiões com aglomerados de alumina. ....	82
Figura 4.33: Micrografia eletrônica de varredura da amostra de proporção SnAg <sub>3,5</sub> + 1% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> após sinterização. Percebe-se ainda uma maior quantidade de regiões com aglomerados de alumina. ....	82
Figura 4.34: Micrografia eletrônica de varredura da amostra anterior em maior aumento (8000 vezes) de proporção SnAg <sub>3,5</sub> + 1% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> após sinterização. Percebe-se maior quantidade de regiões com aglomerados de alumina.....	83



Figura 4.35: Esquema dos pontos de tomada de medida para cálculo das áreas das seções transversais de interesse. ....	83
Figura 4.36: Aparência visual após sinterização do corpo de prova de número 3 .....	85
Figura 4.37: Detecção de trinca por raio X após sinterização para o corpo de prova de número 3.....	85
Figura 4.38: Aparência visual após sinterização do corpo de prova de número 9 .....	86
Figura 4.39: Detecção de trinca por raio X após sinterização para o corpo de prova de número 9.....	86
Figura 4.40: Diagrama de Ellingham para a formação de $\text{SnO}_2$ . ....	88
Figura 4.41: Diagrama de Ellingham para a formação de $\text{Ag}_2\text{O}$ .....	89
Figura 4.42: Diagrama de Ellingham de formação de hidretos. A seta azul mostra a pressão parcial de hidrogênio no equilíbrio da formação de $\text{SnH}_4$ .....	91



## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Estruturas cristalinas das fases do sistema SnAg .....	29
Tabela 2.2: Diferentes estruturas cristalinas para os metais mais utilizados na indústria eletrônica [Callister, 2013]. .....	31
Tabela 2.3: Relação qualitativa entre energia de ligação e propriedade intrínseca dos materiais .....	34
Tabela 2.4: Ligas de solda selecionadas para interconexão mais utilizadas na indústria eletrônica [Scheel, 1999]. .....	36
Tabela 2.5: Aditivos mais utilizados para moagem de alta energia [Suryanarayana, 2001] .....	45
Tabela 3.1: Especificações utilizadas para os ensaios de Moagem de Alta Energia .....	57
Tabela 3.2: Especificações utilizadas para os ensaios de Moagem de Alta Energia .....	58
Tabela 3.3: Parâmetros utilizados para a sinterização dos corpos de prova .....	61
Tabela 4.1: Propriedades elétricas, térmica e mecânicas selecionadas para a liga de solda SnAg <sub>3,5</sub> .....	63
Tabela 4.2: Propriedades elétricas, térmica e mecânicas selecionadas para Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	64
Tabela 4.3: Relação mássica dos elementos químicos Al, Ag e Sn para os pontos de medição 1 e 2 da amostra de SnAg <sub>3,5</sub> + 0,1% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> após teste de fusão .....	77
Tabela 4.4: Relação mássica dos elementos químicos Al, Ag e Sn para o ponto de medição da amostra de SnAg <sub>3,5</sub> + 1% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> após teste de fusão .....	78
Tabela 4.5: Relação mássica dos elementos químicos Al, Ag e Sn para a área de medição da amostra de SnAg <sub>3,5</sub> + 10% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> após teste de fusão .....	79
Tabela 4.6: Dimensões dos corpos de prova após sinterização, áreas de seções transversais e desvio padrão para cada ponto de tomada de medida .....	84
Tabela 4.7: Gases comerciais de H <sub>2</sub> , respectivas concentrações de O <sub>2</sub> e pressões totais necessárias para igualar a pressão parcial desses gases com a de equilíbrio a 478 K. ....	90



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BPR	<i>Ball to Powder Ratio</i> (Razão Corpos de Moagem e Pós)
CERTI	Fundação Centros de Referência em Tecnologia e Inovação
CCC	Estrutura Cristalina Cúbica de Corpo Centrado
CFC	Estrutura Cristalina Cúbica de Face Centrada
CI	Circuito Integrado
DRX	Difração de Raios X
EDX	Fluorescência de Raios X de Energia Dispersiva
FEG	Microscopia Eletrônica de Canhão de Emissão de Campo
HC	Estrutura Cristalina Hexagonal Compacta
IAVT	<i>Institut für Aufbau und Verbindugs Technik</i> (Instituto para Montagem e Interconexão Eletrônica)
INCO	<i>International Nickel Company</i>
IZFP-D	<i>Fraunhofer Institut für Zerstörungsfreie Prüfverfahren</i> (Instituto Fraunhofer para Ensaios Não-Destrutivos)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia Óptica
PCA <sup>I</sup>	<i>Printed Circuit Assembly</i> (Placa de Circuito Impresso Montado)
PCA <sup>II</sup>	<i>Process Control Agents</i> (Agentes de Controle de Processo)
PCB	<i>Printed Circuit Board</i> Placa de Circuito Impresso
ROHS	Restrição ao Uso de Substâncias Perigosas (Referente à normativa europeia 2002/95/EC)
TCC	Estrutura Cristalina Tetragonal de Corpo Centrado
THT	<i>Through Hole Technology</i> (Tecnologia de Componentes Eletrônicos Montados Através de Buracos)





## LISTA DE SÍMBOLOS

Ag	Prata elementar
Al	Alumínio elementar
Ar	Argônio elementar
Au	Ouro elementar
Bi	Bismuto elementar
C	Carbono elementar
Cl	Cloro elementar
Cu	Cobre elementar
E	módulo de elasticidade
Fe	Ferro elementar
H	Hidrogênio elementar
H <sub>2</sub>	Molécula de gás hidrogênio
In	Índio elementar
l <sub>0</sub>	Comprimento inicial
N	Nitrogênio elementar
N <sub>2</sub>	Molécula de gás nitrogênio
Na	Sódio elementar
Ni	Níquel elementar
O	Oxigênio elementar
O <sub>2</sub>	Molécula de gás oxigênio
Pb	Chumbo elementar
Sn	Estanho elementar
T	Temperatura
T <sub>amb</sub>	Temperatura ambiente
T <sub>f</sub>	Temperatura de fusão
T <sub>hom</sub>	Temperatura homóloga
$\Delta T$	Amplitude da variação de temperatura
Ta	Tântalo elementar
$\Delta U_{\text{ter}}$	Mudança de volume ocupado inicialmente por cada átomo de uma estrutura cristalina



W	Tungstênio elementar
$x_0$	Distância de equilíbrio de forças interatômicas
Zn	Zinco elementar
$\alpha_{\text{ter}}$	Coefficiente de Expansão Linear Térmica
$\sigma$	Desvio padrão



## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	21
1.1    Objetivos .....	23
1.1.1    Objetivos Específicos.....	24
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
2.1    Circuitos Eletrônicos Impressos .....	25
2.2    A Interconexão Eletrônica .....	26
2.3    A Falha em Sistemas Eletrônicos .....	30
2.4    Deformação Elástica e Plástica dos Materiais .....	31
2.5    Expansão Térmica .....	34
2.6    Temperatura Homóloga.....	35
2.7    Moagem de Alta Energia.....	37
2.7.1    Parâmetros de Moagem de Alta Energia.....	40
2.7.1.1    Tipos de Moinho .....	40
2.7.1.1.1    Moinho Planetário de Esferas .....	41
2.7.1.1.2    Velocidade de Moagem.....	42
2.7.1.1.3    Tempo de Moagem.....	42
2.7.1.1.4    Razão Corpos de Moagem e Pós (BPR).....	43
2.7.1.1.5    Atmosfera de Moagem .....	44
2.7.1.1.6    Aditivos .....	44
2.8    Sinterização .....	46
2.9    Estabilidade dos Óxidos .....	48
2.9.1    Conversão da Razão das pressões parciais para ppm (mol / mol).....	53
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	55
3.1    Moagem de Alta Energia.....	55
3.1.1    Desenvolvimento do Processo de Moagem de Alta Energia	56



3.1.2	Preparação do Pó para Fabricação dos Corpos de Prova .....	57
3.2	Ensaio de Fusão .....	59
3.3	Compactação a Frio.....	59
3.4	Sinterização .....	61
3.5	Análise Estrutural e Microestrutural.....	62
4	RESULTADOS .....	63
4.1	Caracterização Inicial dos Materiais .....	63
4.1.1	SnAg 3.5 .....	63
4.1.2	Alumina em Pó com Distribuição Nanométrica .....	64
4.2	Moagem de Alta Energia.....	65
4.2.1	Resultados do Desenvolvimento do Processo.....	65
4.2.2	Resultados da Preparação do Pó para a Fabricação do Corpos de Prova .....	73
4.2.3	Fusão.....	75
4.2.4	Sinterização.....	79
4.3	Estabilidade dos Óxidos de Estanho e Prata Expostos a 205 °C .....	87
5	CONCLUSÃO.....	92
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	94
	REFERÊNCIAS .....	95





# 1 INTRODUÇÃO

Produtos eletrônicos possuem, como função principal, processar, armazenar e transmitir informação. Isso somente é possível quando um arranjo de componentes eletrônicos é desenhado na forma de circuitos elétricos específicos para estas funções. Gordon Moore, co-fundador da empresa Intel constatou já na década de 60 que, aproximadamente a cada dois anos, a quantidade de componentes eletrônicos para uma determinada área de placa de circuito impresso dobrava. Tal constatação somente se fez acertada graças à evolução do empacotamento eletrônico que, por sua vez, podem ser de primeiro, segundo ou terceiro nível. No primeiro nível, trata-se do empacotamento em nível de módulo com chip, por exemplo, como se pode encontrar dentro dos componentes eletrônicos. O conjunto desses componentes em uma placa de circuito impresso configura o segundo nível e o conjunto de placas formando um sistema configuram interações de terceiro nível.

Sabe-se que é no segundo nível que as interfaces de solda branda encontradas na interconexão eletrônica entre placa de circuito impresso e componente eletrônico sofrem, em linhas gerais, de estresses termomecânicos em diferentes condições de trabalho. Adiciona-se a este cenário o conhecimento de que as propriedades de falha dos materiais metálicos utilizados em interconexão de componentes eletrônicos são em boa parte influenciadas por mudanças microestruturais, tais como tamanho de grão [Mueller, 2007], presença de compostos intermetálicos [Boareto, 2010] e poros.

Desta forma, ao propor desenvolver um material funcional para soldagem branda, tornou-se importante poder controlar e modificar estas qualidades microestruturais. Para tal, a estratégia escolhida foi utilizar moagem de alta energia para introduzir nanopartículas por impacto mecânico na matriz metálica de SnAg<sub>3,5</sub>. De fato, moagem de alta energia é considerada uma das técnicas mais difundidas para a fabricação de materiais compósitos com matriz metálica reforçados por dispersões de óxidos.

Três grandes desafios foram assim identificados ao procurar as melhores abordagens de engenharia: O primeiro deles tange quanto a produzir um material compósito que afete diretamente as características termomecânicas. O segundo aborda a possibilidade de criar dispersões homogêneas e o terceiro desafio converge para as melhores maneiras de comparar suas características com materiais já disponíveis no mercado.

Procurando responder a estes primeiros dois pontos, alguns pesquisadores [Hongjin, 2008] iniciaram trabalhos interessantes utilizando inclusões intermetálicas e estudando seu efeito no refino da microestrutura. Outros pesquisadores [Joo, 2007] optaram por adicionar nanopartículas de prata e também estudar a microestrutura resultante. De fato, propriedades termomecânicas estão intrinsecamente ligadas a uma microestrutura refinada, dado o aumento da área de interface (contornos de grão). Já a adição proposital de partículas não reativas de segunda fase ou compostos intermetálicos levam ao bloqueio da movimentação de discordâncias, contornos de grão e de fase e conseqüentemente contribuindo a estabilização da microestrutura. Outros pesquisadores [Jiang, 2006] foram mais longe e utilizaram rotas de redução química para a introdução de partículas de segunda fase, como nitrato de prata, nitrato de cobre e cloreto de estanho.

Quanto ao último ponto, Wiese [2006] e mais recentemente Metasch [2009] e Röllig [2010] trouxeram algumas considerações sobre o assunto, tentando empregar comportamento de fluência em estado secundário como características comparáveis para materiais utilizados em soldagem branda.

Reforçar o material de solda com nanopartículas intencionalmente incorporadas foi a abordagem de engenharia escolhida para este trabalho. Nanopartículas homogeneamente dispersas podem melhorar as propriedades termomecânicas como dureza, resistência à tração e fluência ao custo de deteriorar a ductilidade ao contribuir com o refinamento da microestrutura dado o efeito que as partículas causam no super-resfriamento. A presença das nanopartículas nos contornos de grão dificulta a movimentação dos mesmos, contribuindo com a estabilidade da microestrutura e por serem eficientes agentes de dispersão, dificultam a movimentação das discordâncias deteriorando, assim, os mecanismos de deformação termomecânica [Shi, 2008] [Tai, 2009].

Escolheu-se por adicionar uma inclusão não reativa, óxido de alumínio, como agente de reforço para esta abordagem de solda compósita. O material da inclusão selecionado possui dimensões em escala nanométrica, configurando outra característica importante do trabalho. Ademais, o óxido de alumínio possui uma vasta gama de possibilidades de aplicações e relativo baixo custo quando comparado com outros materiais de engenharia utilizados para propósitos semelhantes, como óxido de zircônio e óxido de titânio.

Como rota de processo, a moagem de alta energia tem se mostrado uma técnica bem sucedida para produzir materiais compósitos [Ying, 2000]. Trata-se em linhas gerais de um método de síntese fora do equilíbrio que consiste em misturar mecanicamente a matriz metálica dúctil com as nanopartículas frágeis para obter um material homogeneamente disperso [Lee, 2005]. Através desta técnica, é possível produzir materiais compósitos por repetidamente promover a fratura da matriz e posterior soldagem fria “*cold welding*”. Huang [2000] demonstrou previamente a utilização de moagem de alta energia como forma de preparar ligas metálicas sem chumbo para soldagem branda de componentes eletrônicos.

A identificação dos melhores parâmetros de processo para se preparar corpos de prova para ensaios termomecânicos fez parte da investigação final deste trabalho. Corpos de prova para caracterização termomecânica precisam apresentar geometria específica, conhecida como *dog bone*. Primeiramente procurou-se utilizar técnicas de fusão, porém averiguou-se que acima da temperatura de fusão da matriz metálica de SnAg<sub>3,5</sub>, as nanopartículas perdiam sua distribuição homogênea ao segregarem. Para evitar perder a distribuição homogênea das nanopartículas, procurou-se dominar a rota de confecção de corpos de prova via sinterização. Tal rota também não obteve sucesso primordialmente pela impossibilidade de se produzir pó de SnAg<sub>3,5</sub> com nanopartículas livres de oxidação. Um estudo aprofundado do diagrama de Ellingham mostrou um caminho para a resolução deste problema.

## 1.1 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é caracterizar a técnica de moagem de alta energia como rota de processo para desenvolver uma solda compósita a base de estanho e prata reforçada por partículas nanométricas promovendo a correlação das proporções em massa do material de adição com suas devidas microestruturas para futura utilização em interconexões de componentes eletrônicos em placas de circuito impresso. Adicionalmente, procurou-se desenvolver uma rota de produção de corpos de prova para ensaios termomecânicos, com o intuito de

futuramente alicerçar a técnica e suas vantagens na determinação de suas propriedades termomecânicas.

### **1.1.1 Objetivos Específicos**

- Desenvolver uma rota de processamento de moagem de alta energia.
- Caracterizar a homogeneidade da distribuição das partículas nanométricas na matriz metálica do material.
- Otimizar a rota de processamento de moagem de alta energia para obtenção de pós com distribuição micrométrica.
- Estudar rotas de confecção de corpos de prova para ensaios termomecânicos pelos métodos de fusão e metalurgia do pó / sinterização.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 CIRCUITOS ELETRÔNICOS IMPRESSOS

Os circuitos eletrônicos compõem uma grande área da engenharia moderna, envolvendo conhecimentos específicos de eletrônica, elétrica, materiais e mecânica e desenvolvem, igualmente, uma ampla variedade de tecnologias, alavancando a indústria eletrônica como um todo. Em ciência e engenharia de materiais, os circuitos eletrônicos conferem desafios interessantes aos engenheiros, por possuírem materiais de diversas naturezas que precisam trabalhar juntos e formar um material funcional. De acordo com o conceito de Ondracek [1988], um material se torna funcional quando suas propriedades específicas encontram aplicação relevante em pelo menos um estado físico e quando se tornam, ao mesmo tempo, tecnológica, ambiental e economicamente viáveis.

Evidências apontam que, já na virada do século XIX para o XX, pesquisadores procuravam meios de produzir condutores planos encapsulados por duas camadas de material dielétrico flexível, sendo uma das primeiras descrições da tecnologia atribuída ao Dr. Gilleo e ao Dr. Hansen [1903], culminando em uma patente inglesa no início de 1900. Nesta patente, eles descreveram uma construção elétrica que consistia em um metal condutor plano coberto com papel parafinado, como pode ser observado na Figura 2.1.



Figura 2.1: Esquemático do circuito flexível de Hansen, de 1903 [Hansen, 1903]

Já as primeiras patentes para circuitos impressos datam do começo do século XX, onde fios de cobre faziam o papel das atuais trilhas de condução, soldados através de furos feitos em um substrato qualquer. Este período também marcou o início da tecnologia THT (*Through Hole Technology*).

Logo adiante, em 1925, submeteu-se a primeira patente do método, que criou um caminho elétrico diretamente em uma superfície dielétrica rígida, utilizando impressão de tintas condutivas com o auxílio de um estêncil. Porém, somente em 1943, o cientista austríaco Paul Eisler

confeccionou a primeira placa eletrônica rígida funcional, com aplicações diretas no conhecido sistema de “válvulas” em rádio e gramofones.

Com o desenvolvimento de suas tecnologias de fabricação, um circuito eletrônico impresso PCB (*Printed Circuit Board*) passou a agregar diversas funcionalidades como suportar mecanicamente e conectar eletricamente os componentes eletrônicos através de vias condutivas. Atualmente, utilizam-se em geral folhas de cobre laminadas sobre um substrato dielétrico. Ademais, os circuitos eletrônicos impressos são economicamente viáveis e altamente confiáveis, sendo a placa de circuito impresso uma das peças que compõem o circuito eletrônico montado.

Além dele, os componentes eletrônicos precisam ser inseridos e soldados ao circuito, tornando-se então um circuito impresso montado, ou PCA<sup>1</sup> (*Printed Circuit Assembly*). Uma região do PCA<sup>1</sup>, porém, merece especial atenção quanto à confiabilidade: a interconexão eletrônica entre as vias e seus os componentes eletrônicos. Esta interface está sujeita aos estresses termomecânicos e configura assim uma região de grande potencialidade de falha.

## 2.2 A INTERCONEXÃO ELETRÔNICA

Soldagem branda, ou o termo *soldering*, como é conhecido em inglês, é um processo de junção pelo qual dois substratos são unidos utilizando um terceiro metal, ou liga metálica de preenchimento cuja temperatura *liquidus* não exceda 450°C [Schwartz, 1993]. Sem dúvidas, sua maior aplicação se encontra na indústria eletrônica no processo de manufatura de placas eletrônicas. Antes mesmo da utilização em eletrônica, soldas brandas já eram utilizadas na história antiga da humanidade, principalmente em ornamentos utilizados pela realeza, sendo que para o contexto daquela época, as propriedades mais importantes das soldas brandas eram a resistência, a aparência e o ponto de fusão.

Já na história humana moderna, a soldagem branda encontra na indústria eletrônica sua principal atuação: permitir a condução de corrente elétrica para alimentar e transmitir sinais entre componentes eletrônicos. A interface onde se encontra a solda branda possui ainda algumas funções secundárias, como promover o resfriamento de suas imediações e manter

os componentes eletrônicos mecanicamente fixos à placa de circuito impresso.

A interconexão eletrônica é subdividida em níveis [Tummala, 2004]. São três níveis de interconexão, apresentados na figura 3.2:

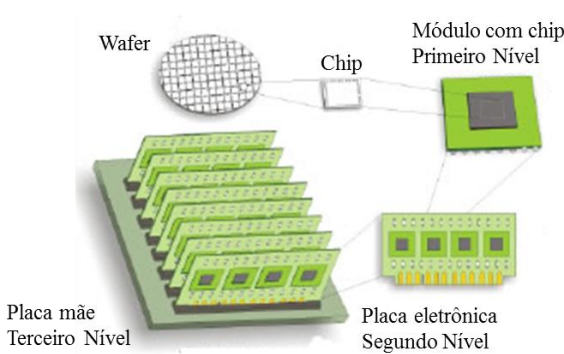


Figura 2.2: Níveis de hierarquia da interconexão eletrônica. Adaptado de [Tummala, 2004].

- **Primeiro Nível:** Diretamente no circuito integrado (CI);
- **Segundo Nível:** Entre os componentes eletrônicos e a placa de circuito impresso;
- **Terceiro Nível:** Entre as diferentes placas eletrônicas, montando um sistema.

Ligas de solda branda são encontradas principalmente no primeiro e segundo nível. Para as conexões nestes níveis utilizam-se normalmente ligas à base de chumbo e estanho ou mais atualmente, ligas sem chumbo à base de estanho, prata e cobre. Tais ligas possuem temperatura de fusão entre 180°C e 300°C e são utilizadas por permitirem que os componentes eletrônicos sejam conectados à placa sem que suas interconexões internas passem para o estado líquido.

A figura 3.3 mostra o diagrama de fases de SnPb com as composições químicas tradicionalmente utilizadas nas respectivas hierarquias de montagem eletrônica. Como o chumbo é considerado uma substância perigosa, existe um grande esforço para restringir seu uso em equipamentos eletroeletrônicos. A iniciativa mais conhecida é a da comunidade europeia conhecida por RoHS II (Restrição ao Uso de

Substâncias Perigosas) [RoHS/2011/65/EC] e restringe o uso de chumbo e outras substâncias perigosas em equipamentos eletroeletrônicos. Esta diretiva, no entanto, excluiu o chumbo apenas de equipamentos eletroeletrônicos voltados para a eletrônica de consumo e eletrodomésticos. Outros equipamentos que necessitam de alta confiabilidade como equipamentos da área médica, ferramentas industriais ou equipamentos de monitoramento e controle ainda podem utilizar chumbo para realização das interconexões. Também podem ser utilizadas ligas com chumbo possuindo mais que 80% de chumbo em sua composição, nas interconexões de primeiro nível.

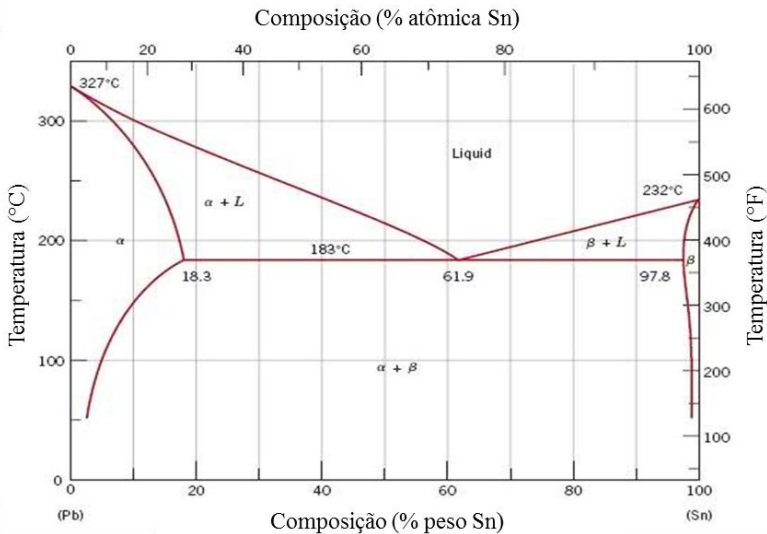


Figura 2.3: Diagrama de fases em equilíbrio de Sn-Pb.

A liga SnAg (figura 3.4) apresenta ponto eutético do sistema na composição SnAg<sub>3,5</sub>. A tabela 3.1 mostra as fases mais comuns deste sistema e suas estruturas. Na composição eutética, a microestrutura apresenta aproximadamente 90% do volume composto de β-Sn no formato de dendritas, embora as microestruturas sejam muito dependentes dos tratamentos térmicos ou dos carregamentos mecânicos aplicados.



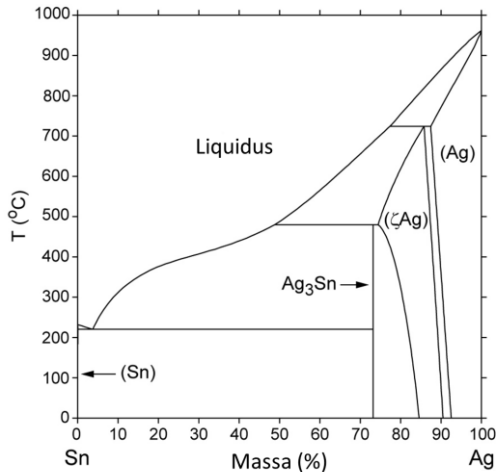


Figura 2.4: Diagrama de fases estanho – prata

Tabela 2.1: Estruturas cristalinas das fases do sistema SnAg

<b>Fase</b>	<b>Nomes Comuns / Estrutura</b>
TCC - Tetragonal de Corpo Centrado	Sn, ( $\beta$ -Sn)
Ortorrômbo	Ag <sub>3</sub> Sn

A diretiva RoHS [2002] atingiu principalmente as empresas de eletrônica de consumo e eletrodomésticos que utilizavam ligas à base de SnPb para a montagem de suas placas eletrônicas. Um grande esforço das empresas e da academia para desenvolver ligas sem chumbo na interconexão de placas eletrônicas foi empregado. No entanto, novas aplicações de equipamentos eletrônicos em ambientes extremamente hostis tem encontrado dificuldades tanto na utilização de ligas com chumbo quanto sem chumbo, podendo apresentar falhas prematuras. Em casos como a aeronáutica, aplicações militares, automobilísticas, mineração, entre outras, estas falhas podem apresentar consequências catastróficas.

### 2.3 A FALHA EM SISTEMAS ELETRÔNICOS

A falha em sistemas eletrônicos pode ocorrer de inúmeras formas e são classificadas, geralmente, por parâmetros como tempo de vida ou causa de falha. As causas para a falha podem ser igualmente amplas, configurando entre as mais comuns o excesso de temperatura, excesso de corrente (acima do projetado), radiação ionizante, choque ou impacto mecânico e vibração. As causas mais comuns são apresentadas na figura 3.5.

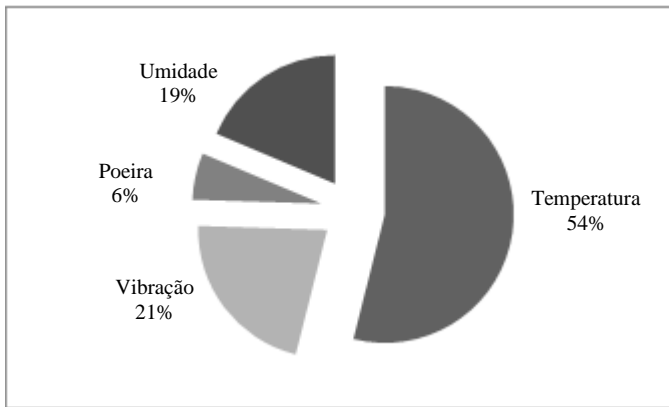


Figura 2.5: Origem de falhas em sistemas eletrônicos [Röllig, 2010]

De modo especial, as placas de circuito impresso são vulneráveis às influências do meio na qual estão trabalhando. Por exemplo, umidade pode provocar falha da PCB por processos de corrosão ao longo do tempo. Resíduos de fluxo de solda<sup>1</sup> podem igualmente facilitar os processos de corrosão. Quando trabalhando em altas temperaturas, como por exemplo acima da temperatura de transição vítrea do substrato da PCB, a matriz resinosa irá perder sua resistência mecânica por não mais apresentar estrutura cristalina de longo alcance e ainda se tornar suscetível a difusão de contaminantes.

Ademais, tal efeito ainda poderá acarretar em de-laminação das diferentes camadas que constituem a PCB, induzir trincas nas suas vias

---

<sup>1</sup> O fluxo de solda (derivado do latim *fluxus*, que significa fluir) é um agente químico utilizado com a função de limpar e purificar.

internas e introduzir caminhos facilitados para contaminantes e migração iônica.

## 2.4 DEFORMAÇÃO ELÁSTICA E PLÁSTICA DOS MATERIAIS

Os materiais utilizados para soldagem branda na interconexão de componentes eletrônicos são em sua grande maioria compostos de ligas metálicas. Estas ligas metálicas diferem significativamente em propriedades devido as suas diferentes estruturas cristalinas, ver tabela 3.2. Estruturas cristalinas são arranjos únicos de átomos em um sólido cristalino. Elas são compostas de padrões que se repetem, ou seja, um conjunto de átomos organizados de uma maneira particular, exibindo organização atômica simétrica de longo alcance.

Tabela 2.2: Diferentes estruturas cristalinas para os metais mais utilizados na indústria eletrônica [Callister, 2013].

<b>Estrutura Cristalina</b>	<b>Elementos</b>	<b>Observações</b>
Cúbica de face centrada	Pb, Au, Cu, Ni, Ag	
Cúbica de corpo centrado	Fe, Ta, W	
Cúbica simples	$\alpha$ -Sn	T < 13 °C
Tetragonal de corpo centrado	$\beta$ -Sn	T > 13 °C
Hexagonal	Zn, Bi	

Como demonstrado na tabela 3.2, os metais utilizados na interconexão de componentes eletrônicos possuem estruturas cristalinas específicas. Estas estruturas cristalinas consistem de átomos e elétrons que convivem, por sua vez, em um equilíbrio entre forças atrativas e repulsivas. Considerando-se um estado hipotético sem nenhum tipo de ação externa para um carregamento mecânico, a energia de ligação entre os átomos da estrutura pode ser considerada mínima e a distância  $x_0$  estar em equilíbrio.

Ao se introduzir energia ao sistema (de forma mecânica, térmica ou vibracional), essa distância  $x_0$  de equilíbrio é imediatamente alterada (figura 3.6). Quando sob estado compressivo de forças, os átomos imediatamente adjacentes estarão mais próximos uns dos outros e tenderão a se repelirem, dado que seus núcleos atômicos estão

positivamente carregados. Da mesma forma, quando sob forças trativas, a energia de ligação existente entre átomos adjacentes tendem a empurrá-los de volta para a posição  $x_0$  de equilíbrio.

Esta força de resistência irá alcançar o seu máximo ao atingir seu limite elástico. Não obstante, pode-se afirmar que o comportamento elástico é primariamente definido pela energia de ligação. Assim sendo, fortes energias de ligação requerem maiores forças para exceder o seu limite elástico.

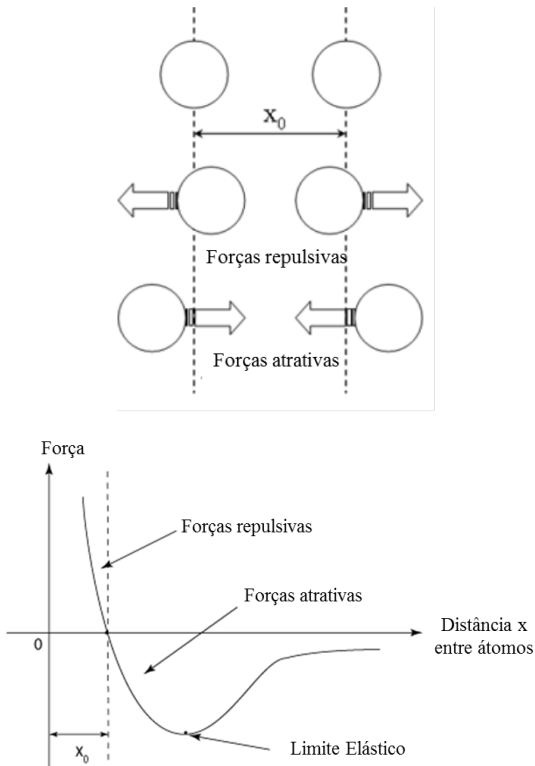


Figura 2.6: Modelo conceitual para forças de equilíbrio atômico [Callister, 2013].

As energias de ligação atômica também são influenciadas pela temperatura, aonde a energia cinética da estrutura cristalina influencia

diretamente. Isto acontece por que podem existir grandes amplitudes de vibração atômica ao redor de sua distância  $x_0$  de equilíbrio. Como consequência, o material sofre uma mudança volumétrica.

Embora este cenário aplica-se ao estudo de átomos individuais, os metais comumente utilizados para soldagem branda, como ligas a base de estanho, são em realidade policristalinos. Cada grão é então diferentemente orientado em relação ao seu vizinho adjacente. Este é o motivo destes materiais apresentarem comportamento mecânico e térmico anisotrópico.

A teoria da plasticidade baseia-se no escorregamento de planos atômicos. Dois planos atômicos próximos tendem a se organizar em um estado mínimo de energia. Quando forças são aplicadas, tração por exemplo, elas agem nos planos atômicos e os átomos serão empurrados de suas posições de equilíbrio. Ao se exceder o limite elástico, a ligação atômica é momentaneamente quebrada, forçando este átomo a se ligar com seu vizinho imediatamente adjacente, trazendo-o novamente a um estado mais baixo de energia. Como resultado, uma deformação irreversível do material é criada.

Estes escorregamentos estão mais propensos a ocorrerem nos planos de deslizamento. Cada estrutura cristalina possui seus planos de deslizamento favoráveis (figura 3.7), sendo estes planos sempre os de maiores densidade de empacotamento.

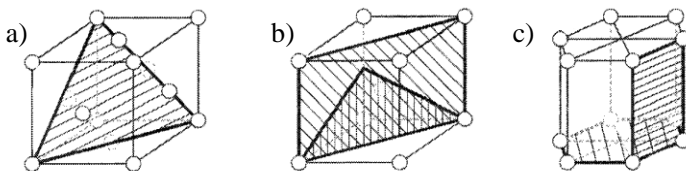


Figura 2.7: Planos de deslizamento atômico para as estruturas a) CFC, b) CCC e c) HC [Callister, 2013]

O escorregamento de planos atômicos ocorre quando um específico valor de energia é alcançado, conhecida como a tensão crítica de cisalhamento. Em estruturas metálicas, como as encontradas nas interconexões eletrônicas, o deslocamento que leva à deformação plástica acontece em estágios. Por esta razão, a tensão crítica de cisalhamento apresenta valores menores na prática do que a teórica.

As discordâncias são defeitos encontrados dentro da estrutura cristalina. A linha sobre a qual a discordância se move pode ser

determinada como a fronteira entre o plano atômico que deslizou com o que não deslizou. Portanto, a discordância nunca deixa de existir. Ela pode continuar se movendo até a superfície externo cristal ou até construir círculos internos de movimentação dentro do cristal.

## 2.5 EXPANSÃO TÉRMICA

Assim como para a elasticidade, as ligações atômicas são igualmente importantes para o comportamento térmico dos metais e suas ligas. Quando o metal é aquecido, há um acréscimo na energia cinética em sua estrutura de rede, aumentando a vibração dos átomos ao redor da posição de equilíbrio. É possível deduzir que a amplitude desta vibração é função da quantidade de energia ofertada ao sistema, induzindo assim a um aumento do volume ocupado pelo material, uma vez que o espaço ocupado individualmente por cada átomo aumenta, dado exatamente à maior amplitude de vibração. Essa mudança de volume  $\Delta U_{ter}$  é representada pela seguinte fórmula para o estado uniaxial de tensões [Callister, 2013]:

$$\Delta U_{ter} = \alpha_{ter} \cdot \Delta T \cdot l_0 \quad (3.1)$$

O coeficiente  $\alpha_{ter}$  é conhecido como coeficiente linear de expansão térmica e  $l_0$  é o comprimento inicial do material em uma dada direção no espaço. A tabela 3.3 relaciona qualitativamente a energia de ligação com propriedades intrínsecas importantes dos materiais.

Tabela 2.3: Relação qualitativa entre energia de ligação e propriedade intrínseca dos materiais

Propriedade	Abreviação	Energia de ligação Q	
		Grande	Pequena
Módulo de Elasticidade	E	alto	baixo
Coef. Linear de Expansão Térmica	$\alpha_{ter}$	baixo	alto
Temperatura de Fusão	$T_f$	alto	baixo

As distâncias entre átomos vizinhos na rede, mesmo em um monocristal, dependem da sua estrutura cristalina e são diferentes para diversas direções. Isto leva a um comportamento físico diferente entre estas mesmas direções no espaço o que faz, portanto, um cristal isolado se comportar de maneira anisotrópica.

Estruturas cúbicas, em geral, apresentam baixos níveis de anisotropia. O estanho, porém, possui um comportamento peculiar. Ele é o principal componente das ligas utilizadas para interconexão na indústria eletrônica. Acima de 13 °C, sua estrutura cristalina tetragonal leva a diferenças significativas nos coeficientes de expansão térmica para diferentes direções. Encontra-se na literatura, por exemplo, investigações deste comportamento anisotrópico quanto à elasticidade e à dilatação térmica [Lee, 2002]. Nas direções com maior coeficiente de empacotamento atômico, o coeficiente de dilatação térmica possui valores de  $\alpha_{ter} \approx 16,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Por sua vez, nas direções de maiores espaçamento atômico,  $\alpha_{ter} \approx 30,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

A interconexão eletrônica, composta principalmente de estanho, apresenta-se como uma estrutura policristalina. Ao atingir a temperatura de fusão, e durante todo o estado líquido, a organização cristalina dos metais é perdida e a densidade de empacotamento é muito menor do que no estado sólido. Estanho, por exemplo, mostra um aumento repentino no volume durante a fusão de ~ 2,6 % [Gottstein, 1998]. Por outro lado, se a solidificação acontecer muito rapidamente, tensões locais podem ser geradas, levando posteriormente ao desenvolvimento de trincas no metal.

## 2.6 TEMPERATURA HOMÓLOGA

Temperatura homóloga é um termo utilizado para expressar a temperatura de um material, puro ou combinado, como uma fração de seu ponto de fusão na escala Kelvin. Este tipo de notação se torna importante quando se precisa comparar, por exemplo, como suas propriedades oscilam em função da temperatura.

A figura 3.8 mostra um caso genérico para um metal, onde a propriedade sendo comparada tende a valor nulo no ponto exato de fusão  $T_f$ , e vai reduzindo progressivamente ao se aproximar deste mesmo ponto. Dado que placas de circuito impresso e equipamentos eletrônicos em geral normalmente operam entre - 40 °C e 125 °C, o termo temperatura

homóloga ganha atenção especial em aplicações eletrônicas. Pode-se citar como exemplo, para esta faixa de temperatura, a liga eutética SnPb37 terá temperaturas homólogas correspondentes de 0,51 e 0,93  $T_f$ . Como consequência direta, a utilização desta liga metálica para interconexão eletrônica terá resistência mecânica limitada e sofrerá deformações ativadas por mecanismos de fluência.

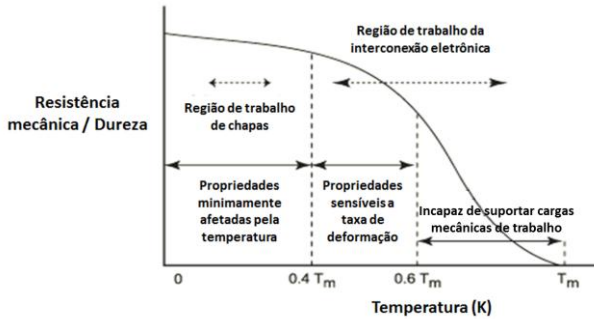


Figura 2.8: Resistência mecânica / dureza de um metal genérico em função da temperatura homóloga [Tarr, 2011]

A tabela 3.4 relaciona as ligas metálicas mais utilizadas como material de interconexão na indústria eletrônica e suas respectivas temperaturas homólogas para  $-40\text{ °C}$  e  $150\text{ °C}$  [Scheel, 1999].

Tabela 2.4: Ligas de solda selecionadas para interconexão mais utilizadas na indústria eletrônica [Scheel, 1999]

<b>Liga de solda</b>	<b><math>T_f</math> [K]</b>	<b><math>T_{hom}</math> (<math>-40\text{ °C}</math>)</b>	<b><math>T_{hom}</math> (<math>150\text{ °C}</math>)</b>
Sn	505	0,46	0,84
SnAg3.5	494	0,47	0,86
SnAg3.8Cu0.7	490	0,47	0,86
SnPb37	456	0,51	0,93
SnBi58	411	0,57	( $T_{amb} > T_f$ )
SnAu80	553	0,42	0,77
SnZn9	472	0,49	0,90



## 2.7 MOAGEM DE ALTA ENERGIA

Moagem de Alta Energia, também conhecida como *Mechanical Alloying*, é uma técnica de processamento de materiais que consiste em misturar / dispersar dois ou mais componentes de maneira mecânica. Esta técnica foi originalmente introduzida em 1966 por John Benjamin [1992] através da INCO (*International Nickel Company*) enquanto em processo de desenvolvimento de uma superliga a base de níquel para aplicações em turbinas a gás. Durante o processo, John Benjamin e sua equipe procuravam combinar a resistência mecânica em altas temperaturas advinda da adição de óxidos dispersos na matriz metálica com a resistência mecânica em temperaturas intermediárias advinda da dispersão de precipitados. Como resultado paralelo desta pesquisa, ele publicou que a técnica de moagem de alta energia pode ser considerada controlável gerando baixos contaminantes. Ele observou ainda que, em alguns aspectos, a moagem de alta energia permite aumentar as propriedades mecânicas quando comparado com o mesmo material obtido através de processos de sintetização convencionais.

Suryanarayana [2001] afirma que a técnica de moagem de alta energia pode ser empregada para diversos fins, devido à amplitude e flexibilidade de suas janelas de processamento. Entre todas essas possibilidades, algumas podem ser ressaltadas:

- a) Dispersão homogênea de uma fase de reforço na matriz;
- b) Criação de novas fases através da reação entre componentes;
- c) Amorfização.

Este trabalho tem como ponto central estudar o efeito de fases de reforço homogeneamente dispersadas através desta técnica de sintetização de materiais.

A técnica de Moagem de Alta Energia pode ser conduzida em ambientes úmidos ou secos, com possibilidade de controle de atmosfera, quando necessário, com ou sem a adição de aditivos e, ainda, em uma ampla faixa de temperaturas. Abaixo se listam os principais atributos da moagem de alta energia [Suryanarayana, 2001]:

- Produção de partículas de segunda fase finamente dispersas (geralmente óxidos)
- Dispersão homogênea de fases de reforço em matriz dúctil

- Extensão do limite de solução sólida
- Refinamento de grão
- Sintetização de fases cristalinas e semi-cristalinas
- Desenvolvimento de fases amorfas
- Desordenar fases intermetálicas já ordenadas
- Possibilidade de sintetizar ligas de difícil processamento
- Induzir reações químicas em baixas temperaturas
- Processo escalonável

O processo tem início com a introdução do material a ser processado no cadinho, já na composição química desejada, geralmente em formato de pó. Adicionam-se na sequência os agentes de moagem, geralmente compostos de esferas metálicas. Esta mistura é então processada por um moinho do tipo planetário por uma determinada quantidade de tempo, até que se atinja um regime estacionário, onde a composição química do material resultante se mantém constante em função do tempo e em função da inserção de energia.

Durante o processo, diversos eventos ocorrem repetidamente dado a natureza do processo. A mistura em pó sendo processada sofre impactos constantes contra os agentes de moagem e contra as paredes internas do cadinho do moinho. Não obstante, o comportamento geral do conjunto pode ser diferente dependendo da natureza do material sendo processado.

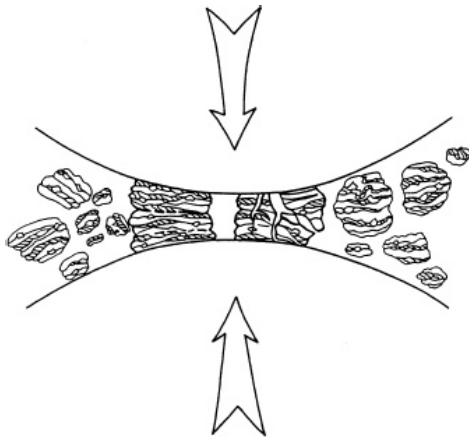


Figura 2.9: Evento de colisão durante processamento por Moagem de Alta Energia [Suryanarayana, 2001]

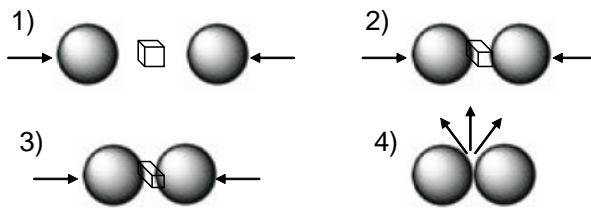


Figura 2.10: Sequência de eventos durante o processo de Moagem de Alta Energia para pós metálicos genéricos.

Durante o processamento, sempre que duas esferas de moagem colidem entre si (figura 3.9), uma determinada quantidade do material acaba posicionada no espaço / volume imediatamente adjacente às suas áreas de contato [Suryanarayana, 2001]. Se o material em pó for composto de elementos metálicos, as partículas serão repetidamente achatadas, motivadas pela sequência incessante de impactos impostos pelo processo. Estas mesmas partículas, em algum ponto, passarão por fenômenos de solda fria<sup>2</sup>, fratura por encruamento e novamente solda fria, repetidamente. Ordenando por sequência de eventos (figura 3.10), a mistura em pó primeiro experimenta deformação elástica (2), seguido de deformação plástica (3). A deformação plástica imposta ao material irá se acumular em função do tempo. Neste estágio, defeitos comuns associados ao encruamento como multiplicação de vacâncias e movimentação de discordâncias dentro da estrutura cristalina, levando, por fim, à falha por fadiga (4). Por outro lado, materiais de natureza frágil, como os cerâmicos, não experimentam os efeitos descritos acima. Observam-se, para estes materiais, conjuntos repetidos de fraturas frágeis. Porém, ainda de acordo com Benjamin [1992], é possível dispersar partículas frágeis em uma matriz metálica exatamente pelo fato de existir possibilidade de deformação plástica que o pó metálico irá sofrer.

Na indústria, a técnica de Moagem de Alta Energia é amplamente utilizada na produção de materiais compósitos. Ela também tem sido amplamente reconhecida por conferir flexibilidade à produção de

---

<sup>2</sup> Solda Fria é um processo de soldagem de estado sólido na qual a união de duas partes ocorre sem a fusão dos materiais sendo unidos ou sem a adição direta de calor. Ao contrário dos processos de soldagem por fusão, fases líquidas não estão presentes nas interfaces dos materiais sendo unidos.

materiais altamente complexos que combinam simultaneamente duas ou mais propriedades mecânicas, térmicas, elétricas, químicas e magnéticas.

### **2.7.1 Parâmetros de Moagem de Alta Energia**

Vários são os parâmetros que influenciam as propriedades finais dos materiais produzidos pela técnica de Moagem de Alta Energia tais quais:

- a) Tipo de moinho;
- b) Velocidade de moagem;
- c) Tempo de moagem;
- d) Razão esferas de moagem / pó;
- e) Atmosfera de moagem.
- f) Aditivos

Estes parâmetros são discutidos na sequência.

#### **2.7.1.1 Tipos de Moinho**

Diferentes tipos de moinho podem ser utilizados para processar materiais em formato de pó. Basicamente, a quantidade de energia que um moinho é capaz de introduzir no sistema é o que diferencia um tipo de outro. Eles apresentam grandes variações de tamanho e capacidade, sendo manufaturados desde escala laboratorial até industrial, como também variam de acordo com sua aplicação, ou seja, a maneira como a energia é inserida.

A Moagem de Alta Energia requer tipos especiais de moinhos, que sejam capazes de introduzir uma alta quantidade de energia no sistema. Daí a origem do seu nome. Entre os mais utilizados moinhos de alta energia, pode-se ressaltar:

- a) Moinho planetário de esferas;
- b) Moinho do tipo SPEX;
- c) Moinho do tipo *Atritor*.

Somente o tipo planetário de esferas é discutido em detalhe no escopo deste trabalho, sendo o único tipo utilizado durante a parte experimental do mesmo.

### 2.7.1.1.1 Moinho Planetário de Esferas

O moinho planetário de esferas é considerado o tipo mais comumente utilizado para experimentos de dispersão, em escala laboratorial, para processamentos de poucas centenas de gramas de material por ciclo. Seu nome faz referência aos seus peculiares movimentos de rotação e translação do cadinho de moagem que se assemelham àqueles dos planetas girando em torno do sol. Estes equipamentos são projetados com um mecanismo especial de rotação construído sobre outro disco rotacional de suporte, enquanto girando ao redor do seu próprio eixo criando, assim, grandes forças centrífugas. Nesta geometria, o cadinho de moagem e o disco de suporte revolvem em direções opostas, criando uma situação onde a geração da força centrífuga de ambas as partes operam em sentidos contrários, fazendo com que as esferas de moagem colidam com as paredes internas do cadinho (figura 3.11).

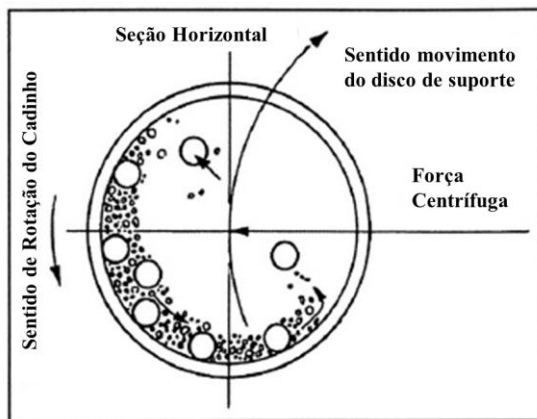


Figura 2.11: Movimentação das esferas de moagem dentro de um moinho do tipo planetário [Suryanarayana, 2001]

Em moinhos mais modernos, é possível controlar, de forma independente, a velocidade de rotação do cadinho girando em torno do próprio eixo e a velocidade de rotação do disco de suporte. Cadinhos e esferas utilizados para este fim podem ser encontrados em diferentes tamanhos e confeccionados de diferentes materiais. Necessita-se, porém que estes materiais possuam alta resistência a abrasão. Nitreto de silício, aço alto cromo, óxido de zircônio e carbetos de tungstênio são os materiais mais comumente empregados para estes fins.

### **2.7.1.2 Velocidade de Moagem**

Por se tratar de um moinho do tipo planetário, a velocidade de moagem é um dos parâmetros mais importantes de se controlar. Num moinho planetário, a inserção de energia não cresce proporcionalmente com a velocidade, ou seja, não é correto afirmar que quanto maior for a velocidade, maior será, proporcionalmente, a inserção de energia no sistema. Em verdade, se a velocidade for demasiadamente alta, menor será a inserção de energia, uma vez que neste estado, as esferas são centrifugamente aceleradas contra as paredes internas do cadinho de moagem e não terão possibilidades de deixar esta região devido as altas forças envolvidas, falhando, portanto, em transferir energia através de forças de impacto mecânico.

O aumento de temperatura e pressão internas é uma consequência natural de se utilizar os parâmetros ótimos de velocidade transmitindo a maior quantidade de energia possível. Isto pode ser vantajoso para alguns casos. Para ligas metálicas de alta temperatura homóloga, porém, esta consequência configura uma desvantagem.

### **2.7.1.3 Tempo de Moagem**

O tempo de moagem está, indiscutivelmente, entre os parâmetros mais importantes. Ele é normalmente definido como o tempo no qual não se pode mais observar mudanças de composição em um dado ponto ou quando um regime estacionário é alcançado. O tempo de moagem também é função de vários outros parâmetros: inserção de energia,

velocidade de moagem, tipo de moinho, tipo de meio de moagem, relação esferas de moagem / pó e temperatura de moagem. Altos níveis de contaminação e formação de fases indesejáveis são consequência de se ultrapassar o tempo ideal de moagem.

#### 2.7.1.4 Razão Corpos de Moagem e Pós (BPR)

A razão corpos de moagem e pós é uma razão mássica entre as esferas de moagem, geralmente compostas de materiais metálicos, e o pó que se quer cominuir / sintetizar. Também conhecida por razão de carga ou BPR (do inglês *Ball to Powder Ratio*), a razão é considerada uma variável importante para o processo de moagem de alta energia e pode, geralmente, variar entre 1:1 e 250:1. As razões mais comumente utilizadas oscilam entre 10:1 e 50:1. Ademais, a razão corpos de moagem e pós geralmente aumenta quanto maior for o volume processado.

Pode-se afirmar, de modo geral, que quanto maior for a razão, menor é o tempo necessário para se obter um regime estacionário de processo. De fato, quanto maior a razão, maior a proporção de peso dos corpos de moagem no sistema, aumentando assim consideravelmente o número de impactos internos para a mesma quantidade de tempo.

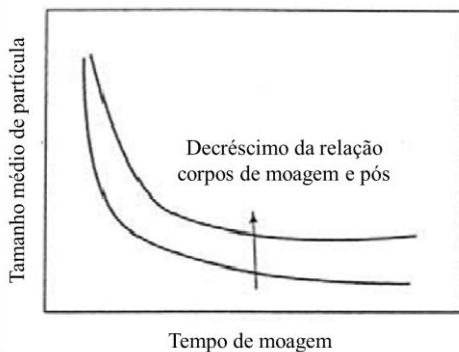


Figura 2.12: Relação tempo de moagem com o decréscimo da razão corpos de moagem e pós [Suryanarayana, 2001]

Obtém-se, conseqüentemente, um estado de maior transferência de energia. Observa-se, porém, um aumento da temperatura de processo,

dados que existe um acréscimo de energia transferida para maiores razões de corpos de moagem e pós.

Outro cuidado que se deve ter é a combinação da razão corpos de moagem e pós com a velocidade de moagem, uma vez que a energia transferida em excesso, além de gerar calor, pode contribuir para formação de fases indesejadas, formação de fases líquidas e, em alguns casos, inclusive levar a amorfização do material.

#### **2.7.1.5 Atmosfera de Moagem**

Controlar a atmosfera de moagem significa contribuir para que não ocorra contaminação do pó sendo processado. Gases reativos como  $O_2$  irão indubitavelmente reagir com pós metálicos dentro do ambiente de moagem e irão produzir óxidos como consequência. Já um gás considerado inerte, como o  $N_2$ , pode oferecer uma atmosfera “protetora” ao sistema na maioria dos casos, porém, também em contato com pós metálicos, tenderá a reagir e formar nitretos. Metais como titânio e suas ligas são geralmente susceptíveis à formação de nitretos. Por estes motivos, os cadinhos de moagem são previamente selados sob vácuo ou preenchidos com gases inertes, como argônio ou hélio, no interior de câmaras anaeróbicas. Argônio de alta pureza, porém, é o gás inerte mais comum utilizado para controlar atmosfera de moagem.

Não obstante, controlar a atmosfera de moagem para pós metálicos pode ser um fator de engenharia, quando se quer utilizar moagem de alta energia para obter diferentes produtos. Atmosferas de  $N_2$  podem ser utilizadas para produzir nitretos,  $H_2$  para produzir hidretos e  $O_2$  para produzir óxidos.

#### **2.7.1.6 Aditivos**

Aditivos são geralmente utilizados por três motivos:

- 1) Prevenir a formação de solda fria;
- 2) Atuar como lubrificantes e
- 3) Funcionar como meio de proteção ao processo.



Também conhecidos por PCA<sup>II</sup> (*Process Control Agents*), eles podem ser utilizados no estado sólido, líquido ou gasoso e são, em sua grande maioria, compostos orgânicos. Fatores como estabilidade química, estabilidade térmica, características de proteção e até mesmo razão corpos de moagem e pós devem ser considerados para a escolha. Os aditivos também podem ser causa de contaminação, uma vez que os compostos orgânicos que os formam são constituídos por átomos de carbono, oxigênio e hidrogênio, podendo formar indesejavelmente carbonetos, óxidos e hidretos.

A tabela 3.6 correlaciona os principais aditivos utilizados para moagem de alta energia.

Tabela 2.5: Aditivos mais utilizados para moagem de alta energia  
[Suryanarayana, 2001]

Aditivo	Fórmula	Função
Grafite	C	Lubrificante
Cloreto de Sódio	NaCl	Lubrificante
Ácido Esteárico	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	Lubrificante
Hexano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	Solvente
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Solvente

Para este trabalho, utilizou-se em alguns momentos fluxo orgânico resinoso nas etapas de maior inserção de energia durante moagem. Em metalurgia, o fluxo (derivado do latim *fluxus*, que significa fluir) é um agente químico utilizado com a função de limpar e purificar. Em manufatura eletrônica, o papel do fluxo abrange mais de uma função química. Durante o processo de soldagem (junção de materiais), ele é ativado termicamente em etapas de pré-aquecimento e é responsável por dissolver os óxidos presentes nas superfícies metálicas, facilitando, assim, a molhabilidade do metal fundido, agindo como barreira para o oxigênio por revestir as superfícies e os preparando para uma boa interconexão. Os fluxos utilizados em aplicações eletrônicas (soldagem branda) são tipicamente de natureza orgânica e majoritariamente compostos por quatro componentes principais:

- **Ativadores:** Os ativadores são responsáveis pela dissolução dos óxidos metálicos, tendo como função expor superfícies não oxidadas e de fácil molhabilidade por reações de troca com os metais de base que constituem o sistema. De natureza corrosiva,

são compostos de halogenetos metálicos como cloreto de zinco e cloreto de amônio.

- **Veículos:** Agentes químicos tolerantes a temperaturas elevadas na forma de líquidos ou sólidos não voláteis, sua função é agir como uma barreira protetora à oxidação das superfícies metálicas quentes, dissolver os subprodutos de reação dos ativadores e os “transportar” para longe das superfícies metálicas. Os veículos são ainda baseados em resinas naturais como o breu “*rosin*”.
- **Solventes:** Possuem a função de facilitar o processo de soldagem branda e deposição da liga metálica para a formação da interconexão eletrônica. Geralmente são extraídos do sistema durante as etapas de pré-aquecimento inerente ao processo de interconexão eletrônica.
- **Aditivos:** O fluxo pode possuir uma quantidade numerosa de aditivos químicos, os quais são normalmente adicionados para modificar suas propriedades físicas. Os aditivos são geralmente compostos de surfactantes, inibidores de corrosão, estabilizadores, antioxidantes, e outros modificadores reológicos.

## 2.8 SINTERIZAÇÃO

Sinterização pode ser descrito em linhas gerais como o tratamento termicamente ativado no qual ocorre formação de continuidade de matéria entre partículas de pó por difusão no estado sólido. Como consequência, processos de densificação e recristalização ocorrem, provendo um corpo mecanicamente denso. Dependendo da natureza do material a ser sinterizado, a temperatura do processo pode oscilar entre 50 a 80% da temperatura de fusão do sistema. Para materiais cerâmicos, muitas vezes deseja-se a formação de fases líquidas, as quais contribuem para o processo de densificação.

Quanto à fenomenologia, observa-se a contínua redução da superfície específica do pó, a partir do momento que o processo de formação de continuidade de material vai se desenrolando. Associado a esta redução de superfície livre está a diminuição da energia livre do sistema. Pode-se, portanto, dividir o processo de sinterização em três partes distintas:

1) **Estágio Inicial:** observa-se, neste estágio, o rearranjo microscópico das partículas que constituem o sistema e a formação de pescoços ou *necks* entre as partículas adjacentes.

2) **Estágio Intermediário:** durante este estágio pode-se observar intensa diminuição de porosidade, dado a aproximação das partículas ativadas pelo crescimento dos pescoços formados na fase anterior. Ocorre também o rearranjo dos grãos no interior das partículas e novos contornos de grãos, conseqüentemente, são criados. Ao final desta etapa, a porosidade restante é considerada fechada e a quase totalidade da retração volumétrica foi atingida.

3) **Estágio Final:** ocorre aos poucos a diminuição da porosidade residual, ativada por mecanismos de difusão de vacâncias nos contornos de grão, sendo estas regiões as mais energeticamente desbalanceadas e, portanto, possui difusão de vacâncias facilitada. Observa-se também crescimento de grão ativado termicamente, porém, um crescimento anormal de grão pode dificultar a eliminação da porosidade residual por aumentar o caminho livre médio dos átomos dentro do reticulado cristalino. Por outro lado, a porosidade residual contribui com a inibição do crescimento de grão.

Durante os estágios de sinterização, dois mecanismos principais de transporte de matéria são identificados:

1) **Difusão Superficial:** ocorre somente na superfície da partícula e está relacionada ao fenômeno de crescimento dos pescoços por mecanismos de evaporação e condensação.

2) **Difusão Volumétrica:** principal mecanismo responsável pela substancial retração volumétrica que ocorre no estágio intermediário de sinterização.

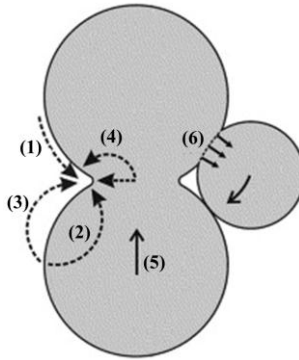


Figura 2.13: Modelo de difusão e seus mecanismos durante o processo de sinterização

A Figura 3.11 demonstra o modelo de difusão de átomos durante a sinterização na seguinte sequência: (1) difusão superficial; (2) difusão volumétrica; (3) evaporação – condensação; (4) difusão volumétrica; (5) difusão volumétrica; (6) difusão no contorno de grão.

## 2.9 ESTABILIDADE DOS ÓXIDOS

Os diagramas de Ellingham apresentam as energias livres de Gibbs de formação de grupos de compostos versus temperatura sendo eles ferramentas de grande importância para verificação da estabilidade de compostos durante, por exemplo, tratamentos térmicos, facilitando a compreensão da dificuldade de se reduzir um composto óxido por exemplo. Essa forma de apresentação de dados termodinâmicos foi primeiramente desenvolvida por Ellingham [1944] no *Imperial College*. De maneira prática, os diagramas de Ellingham possuem três usos principais:

- Determinar qual a facilidade de reduzir um dado óxido metálico;
- Determinar a pressão parcial de oxigênio que está em equilíbrio com um dado óxido metálico a uma determinada temperatura;

- Determinar a razão monóxido de carbono por dióxido de carbono capaz de reduzir um dado óxido metálico a uma determinada temperatura.

Em um diagrama de Ellingham referente à formação de óxidos (Figura 3.14), os óxidos menos estáveis são apresentados no topo do diagrama e os de maior estabilidade na parte inferior. Como todas as linhas nesse diagrama envolvem um mol de oxigênio, ou seja, as reações tem a forma geral  $A+O_2 \rightarrow AO_2$ , é possível a construção de nomograma ao redor do diagrama mostrando a pressão parcial de oxigênio no equilíbrio. A leitura desse diagrama é feita a partir de uma reta que liga dois pontos no diagrama:

- Ponto “O”, que é referente a uma energia livre de Gibbs igual a 0 em uma temperatura de 0 K (ponto azul na Figura 3.14);
- Representado para o óxido de estanho ( $SnO_2$ ) no diagrama da Figura 3.14, o segundo ponto é marcado na curva de formação do composto de interesse em uma temperatura definida pelo usuário do diagrama, associada, geralmente, à temperatura do tratamento térmico. Esse ponto está representado em vermelho para a formação do óxido de estanho em uma temperatura de 500 K.

O segmento de reta formado entre esses dois pontos é extrapolado até o nomograma referente à pressão parcial de oxigênio ( $pO_2$ ) de equilíbrio. Novamente para o caso do  $SnO_2$ , lê-se que  $pO_2$  de equilíbrio para a formação do óxido de estanho em 500 K está entre  $10^{-50}$  e  $10^{-45}$  atm.

Métodos semelhantes ao exposto acima para a leitura da pressão parcial de equilíbrio de oxigênio são utilizados para leitura das razões entre as pressões parciais de equilíbrio:  $pH_2/pH_2O$  e  $pCO/pCO_2$ . A diferença entre os métodos é a troca do primeiro ponto, enquanto para a leitura do oxigênio utiliza-se o ponto “O”, para a razão  $pH_2/pH_2O$  deve se usar o ponto “H” e para  $pCO/pCO_2$  o ponto “C”. O mesmo exemplo do óxido de estanho na Figura 3.14 foi utilizado para demonstrar o procedimento de leitura dessas últimas duas razões de pressões parciais apresentadas. Percebe-se ainda que enquanto a pressão parcial de oxigênio possuía a mesma unidade de pressão total do sistema, no caso atm, as razões  $pH_2/pH_2O$  e  $pCO/pCO_2$  são adimensionais.

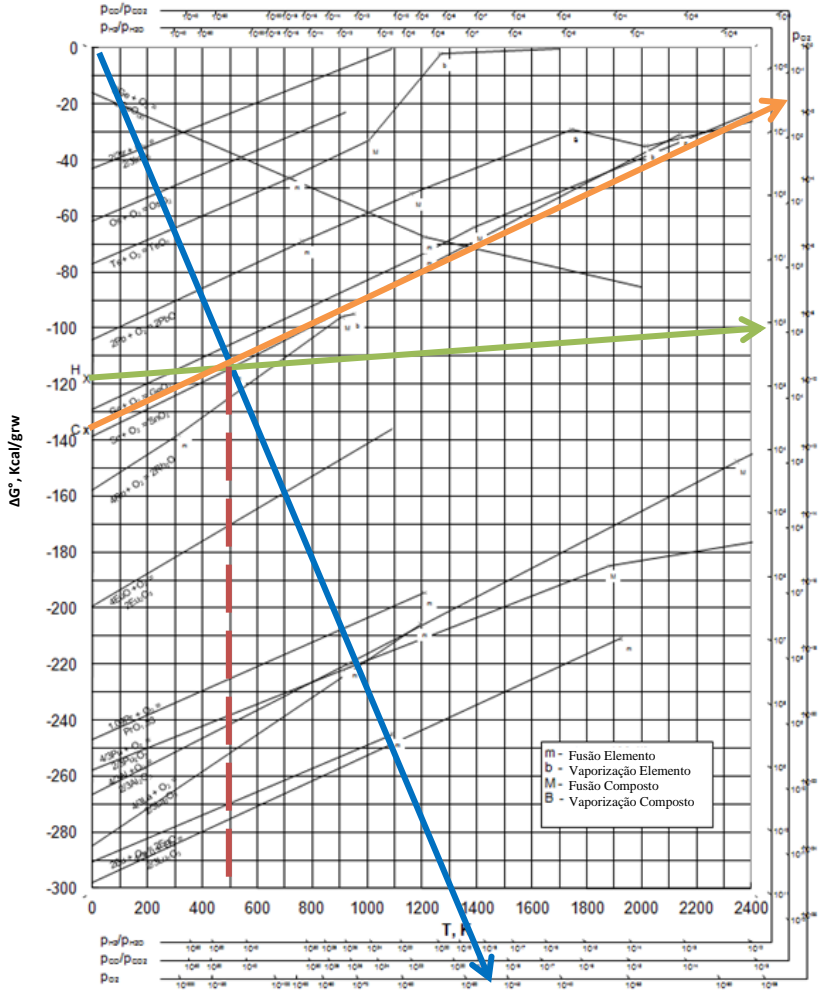


Figura 2.14: Diagrama de Ellingham de formação de óxidos ilustrando a leitura das pressões parciais  $p_{O_2}$  (linha azul),  $p_{H_2}/p_{H_2O}$  (linha verde) e  $p_{CO}/p_{CO_2}$  (linha laranja).

Logo, para ocorrer a redução de um composto em uma atmosfera contendo esses gases é importante relacionar a razão entre as pressões parciais desses gases e não os valores absolutos dessas pressões parciais, em outras palavras, não depende da pressão total do sistema.

As três equações envolvendo a energia livre de Gibbs são relevantes para a compreensão dos métodos de redução de compostos óxidos, onde  $\Delta H^\circ$  é a entalpia padrão,  $\Delta S^\circ$  é a variação na entropia padrão,  $K$  é a constante de equilíbrio da reação,  $n$  é o número de elétrons,  $F$  é a constante de Faraday e  $E$  é a força eletromotriz em que a reação acontece.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (3.2)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln(K) \quad (3.3)$$

$$\Delta G^\circ = -nFE \quad (3.4)$$

Observando a equação (1.1) e relacionando com a apresentação das linhas de formação dos compostos apresentadas no diagrama de Ellingham, nota-se que as inclinações das retas estão intimamente ligadas com a variação de entropia. As mudanças da inclinação da reta de um composto nos pontos de fusão, evaporação e sublimação corresponde à variação de entropia associada com essas mudanças de estado físico.

Ainda na equação (1.1) percebe-se que a extrapolação das retas no diagrama para o zero absoluto corresponde à variação da entalpia de formação do composto. A natureza extremamente exotérmica dos elementos metálicos na parte inferior do diagrama, como o cálcio, permitem realizar a redução de outros óxidos que estão localizados acima da linha de formação desses elementos. Um exemplo de aplicação desse entendimento é o processo de soldagem “*Thermit*” usado para unir as barras de aço de um trilho de trens. Nesse processo o óxido  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  é colocado em contato com alumínio metálico, devido a grande diferença entre a entalpia de formação desses compostos, uma grande energia térmica é liberada pela oxidação do alumínio, fundindo assim o aço para a soldagem.

A equação (1.2) mostra uma questão cinética não tratada no diagrama de Ellingham, que demonstra a estabilidade de um composto, mas não retrata a velocidade de sua formação. A equação traz à tona o princípio de *Le Châtelier*<sup>3</sup>, também chamado de lei de ação das massas,

---

<sup>3</sup> O princípio de *Le Châtelier* estabelece que se uma alteração de concentrações ou de temperatura for imposta a um sistema químico em equilíbrio, a composição do sistema deslocar-se-á no sentido de contrariar a alteração a que foi sujeito.

na forma da constante de equilíbrio  $K$ . Isso significa que para uma reação de formação de um composto:



Tem-se que a constante de equilíbrio é igual a:

$$K = \frac{a_{MO_2}^d}{a_M^b + a_{O_2}^c} \quad (3.7)$$

Onde  $a$  é a atividade do composto, sendo essa igual a 1 para elementos puros no estado sólido, tem-se então que  $K$  é função apenas da atividade do oxigênio que por sua vez está ligada com a pressão parcial do mesmo dentro da mistura gasosa. De tal forma que é possível visualizar:

$$\Delta G = RT \cdot c \cdot \ln(p_{O_2}) \quad (3.8)$$

Ou seja, quando  $p_{O_2}$  for menor do que 1,  $\Delta G$  possuirá sinal negativo. Isso significa que quando a pressão parcial de oxigênio decresce, a reação química tende aos reagentes, o que representa uma forma de se evitar a oxidação de um metal exposto em uma atmosfera contendo oxigênio.

Realizando a mesma análise para o  $H_2$  pode-se entender o motivo da ação desse gás como agente redutor de óxidos. A reação química nesse caso se torna:



Portanto, pela lei das massas é possível facilitar a redução do óxido por um aumento da atividade do  $H_2$  e uma diminuição da atividade da água formada, ou seja, um aumento da razão  $p_{H_2}/p_{H_2O}$ . Portanto, para assegurar a redução do óxido é recomendada a renovação da atmosfera redutora com a adição de gás hidrogênio e retirada do vapor d'água. O mesmo raciocínio pode ser aplicado para a redução com  $CO$ .

A última das três equações envolvendo a variação da energia livre de Gibbs trata do potencial elétrico para formação de reações de redução-oxidação. Toma-se aqui o exemplo da reação de oxidação de um metal bivalente em atmosfera de oxigênio:





Portanto para evitar a oxidação do metal faz-se com que ele esteja polarizado com o mesmo módulo da reação de redução do oxigênio e sinal contrário, tornando o potencial elétrico global igual a 0. Se o potencial aplicado for ainda maior, o que acontece é a reação no sentido inverso, ou seja, a redução do metal. Estas considerações são válidas para condições de equilíbrio.

### 2.9.1 Conversão da Razão das pressões parciais para ppm (mol / mol)

A definição de pressão parcial de um gás dentro de uma atmosfera gasosa é a pressão que aquele gás efetuará se somente ele estivesse presente naquela atmosfera, sendo assim, a pressão parcial é função da molaridade do gás e da pressão do sistema como apresentado na equação abaixo:

$$p_A = X_A \cdot P \quad (3.13)$$

A razão das pressões parciais de dois gases, A e B, resultaria então na razão entre suas molaridades.

$$\frac{p_A}{p_B} = \frac{X_A}{X_B} \quad (3.14)$$

Sendo a molaridade definida como a razão entre o número de mols do gás pelo número de mols da atmosfera gasosa, tem-se que:

$$X_A = \frac{n_A}{n} \quad (3.15)$$

$$X_B = \frac{n_B}{n} \quad (3.16)$$

A substituição das expressões (3.15) e (3.16) na expressão (3.3) resulta em:

$$\frac{p_A}{p_B} = \frac{n_A/n}{n_B/n} = \frac{n_A}{n_B} \quad (3.17)$$

Sendo a concentração de um gás B dada em ppm (mol/mol) igual a expressão (3.15) e isolando-se a razão  $n_A/n_B$  como apresentado na equação (3.16):

$$ppm_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \cdot 10^6 = \frac{1}{n_A/n_B + 1} \cdot 10^6 \quad (3.18)$$

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{10^6}{ppm_B} - 1 \quad (3.19)$$

Por fim, substituindo a equação (3.16) na relação (3.14), tem-se então a relação entre a razão entre as pressões parciais dos gases A e B em termos da concentração em ppm (mol/mol) de B.

$$\frac{p_A}{p_B} = \frac{10^6}{ppm_B} - 1 \quad (3.20)$$

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Este capítulo irá tratar do detalhamento experimental para constatações de hipóteses, dos materiais envolvidos e dos equipamentos utilizados para a execução das atividades. Para abordar os objetivos propostos por este trabalho, focando no desenvolvimento da solda compósita utilizando moagem de alta energia, as seguintes etapas se mostraram cruciais para o entendimento das questões abordadas no escopo desta dissertação:

- 1) Moagem de alta energia para obter uma dispersão homogênea de nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na matriz metálica de SnAg<sub>3,5</sub>;
- 2) Técnicas para fabricação de corpos de prova para ensaios termomecânicos.

#### 3.1 MOAGEM DE ALTA ENERGIA

Um moinho do tipo planetário de marca RETSCH PM100 foi utilizado para os ensaios de moagem de alta energia. O moinho do tipo planetário combina movimentos de rotação e translação para transferir energia dentro do cadinho de moagem. Para os experimentos, um cadinho especial que pudesse ser evacuado foi produzido, com 180 cm<sup>3</sup> de volume interno útil (figura 4.1).

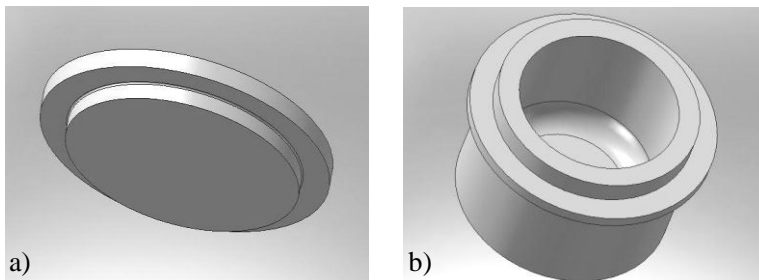


Figura 3.1: Visão 3-D a) Tampa e b) Cadinho produzidos para o experimento

Para a construção interna do cadinho, utilizou-se uma região de curvatura de 0,5 cm de raio entre o fundo e suas paredes internas. Tal

medida procurou evitar acúmulo de aglomerados de material nestas interfaces. Esta configuração também garante que a totalidade do material sendo processado internamente irá sofrer solicitações mecânicas quando em interação com os corpos de moagem. Ambos o cadinho e a tampa foram confeccionados em aço inoxidável 304.

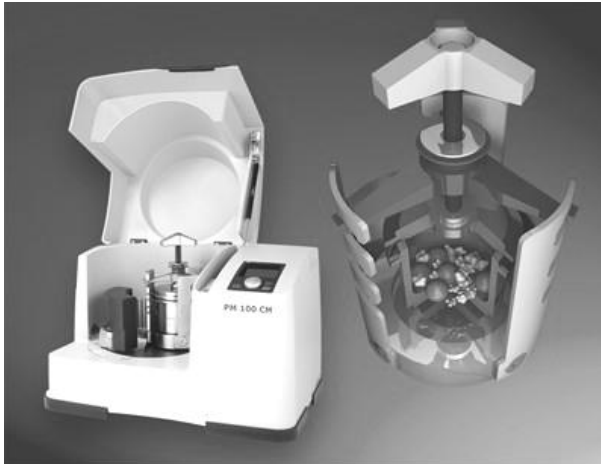


Figura 3.2: Moinho do tipo planetário RETSCH PM100

### 3.1.1 Desenvolvimento do Processo de Moagem de Alta Energia

Realizaram-se quatro experimentos para o desenvolvimento do processo de moagem de alta energia com até 100 h de duração cada. As seguintes concentrações foram utilizadas para cada ensaio (todos os valores em porcentagem mássica):

- SnAg3,5 + 0%  $Al_2O_3$ ;
- SnAg3,5 + 1%  $Al_2O_3$ ;
- SnAg3,5 + 5%  $Al_2O_3$  e
- SnAg3,5 + 10%  $Al_2O_3$ .

Como o material do cadinho, os corpos de moagem selecionados foram adquiridos em aço inoxidável 304 com raio de curvatura de 0,5 cm. A razão corpos de moagem e pós utilizada foi de 26 : 1 com velocidade de  $150 \text{ min}^{-1}$ . Os materiais foram adicionados ao cadinho de moagem e

lacrados no interior de uma câmara anaeróbica após verificação de massa. A atmosfera dentro da câmara anaeróbica era composta de mistura gasosa de composição 95% Ar e 5% H<sub>2</sub>.

Tabela 3.1: Especificações utilizadas para os ensaios de Moagem de Alta Energia

<b>Parâmetro</b>	<b>Especificação</b>
Tipo de Moinho	Planetário
Velocidade de moagem (min <sup>-1</sup> )	150
Tempo de moagem total (h)	100
Razão Corpos de Moagem e Pós	26 : 1
Raio de Curvatura dos Corpos de Moagem (cm)	0,5
Atmosfera de Moagem	95% Ar + 5% H <sub>2</sub>
Material do Cadinho de Moagem	Aço inoxidável 304
Material das esferas	Aço inoxidável 304
Matriz metálica	SnAg3,5
Reforço cerâmico	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Quantidade de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> adicionadas em proporção mássica (%)	1, 5 e 10
Aditivos	Não foram utilizados

Por se tratar de um processo envolvendo pó metálico, tal ação de utilizar atmosfera inerte permite reduzir substancialmente a potencialidade de oxidação. O cadinho de moagem foi aberto após, 4, 8, 12, 36, 60 e 100 h para a avaliação do desenvolvimento da microestrutura, dispersão e tamanho de partícula em função do tempo.

### 3.1.2 Preparação do Pó para Fabricação dos Corpos de Prova

Ensaio de moagem de alta energia foram conduzidos após o desenvolvimento e entendimento dos processos envolvidos. Nesta etapa, em particular, os parâmetros de processo foram adequados com base nos dados previamente gerados. Desta vez, as concentrações de nanopartículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram substancialmente reduzidas para 0, 0,25, 0,5 e 1 % em massa e os ensaios foram conduzidos por 36 h para cada concentração. Alguns outros parâmetros de processo foram mantidos

idênticos, como a atmosfera de moagem (95% Ar : 5% H<sub>2</sub>), a razão corpos de moagem e pós (26 : 1) e os materiais de confecção dos cadinho e corpos de moagem (aço inoxidável 304).

A preparação do material foi conduzida em dois estágios. O primeiro estágio, focado em homogeneização, consistia na introdução de uma menor quantidade de energia (velocidade de 150 min<sup>-1</sup>) por um período de tempo relativamente alto (36h). No segundo estágio, focado em redução de tamanho de partícula, procurou-se inserir uma grande quantidade de energia (350 min<sup>-1</sup>) por um curto período de tempo (1h) com paradas programadas a cada 10 min para o resfriamento do conjunto. Uma quantidade de pó suficiente para a prensagem de 3 corpos de prova de geometria adequada (figura 4.4) para cada uma das quatro composições foi fabricada.

Tabela 3.2: Especificações utilizadas para os ensaios de Moagem de Alta Energia

<b>Parâmetro</b>	<b>1° Estágio</b>	<b>2° Estágio</b>
Tipo de Moinho	Planetário	Planetário
Velocidade de moagem (min <sup>-1</sup> )	150	350
Tempo de moagem total (h)	36	1
Razão Corpos de Moagem e Pós	26 : 1	26 : 1
Raio de Curvatura dos Corpos de Moagem (cm)	0,5	0,5
Atmosfera de Moagem	95% Ar + 5% H <sub>2</sub>	95% Ar + 5% H <sub>2</sub>
Material do Cadinho de Moagem	Aço inoxidável 304	Aço inoxidável 304
Material das esferas	Aço inoxidável 304	Aço inoxidável 304
Matriz metálica	SnAg3,5	SnAg3,5
Reforço cerâmico	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Quantidade de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> adicionadas em proporção mássica (%)	0, 0.25, 0.5 e 1	0, 0.25, 0.5 e 1
Aditivos	Fluxo orgânico resinoso	Fluxo orgânico resinoso

### 3.2 ENSAIOS DE FUSÃO

Dado o baixo ponto de fusão da liga metálica SnAg3,5, em 221 °C, utilizou-se uma fonte de calor sem proteção atmosférica capaz de operar em temperaturas de até 350 °C. Tomou-se o cuidado de aquecer o pó metálico com as nanopartículas em uma superfície cerâmica. Utilizou-se também fluxo orgânico resinoso especial para aplicações deste tipo. Como já citado, o fluxo é um agente químico que possui a função de dissolver os óxidos presentes nas superfícies metálicas, facilitando assim o processo de fusão e agindo também como uma barreira protetora contra o oxigênio.

### 3.3 COMPACTAÇÃO A FRIO

A técnica de moagem de alta energia pode ser otimizada para a fabricação de pós finos que, por sua vez, precisam sofrer algum processo de transformação para se obter um corpo denso capaz de exercer alguma função de engenharia. No caso das investigações deste trabalho, procurou-se confeccionar corpos de prova com geometria própria para ensaios termomecânicos.

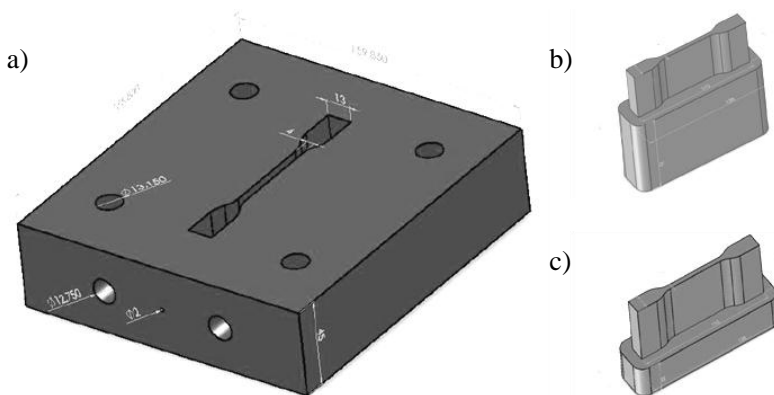


Figura 3.3: a) Matriz central de prensagem, b) Punção inferior fixo, c) Punção superior móvel

A reprodutibilidade é um dos fatores chave para obtenção de dados consistentes de ensaios termomecânicos e é altamente influenciada pela geometria do corpo de prova e qualidade de sua superfície. Estes aspectos são, por sua vez, influenciados pelo processo de produção dos corpos de prova. Para a prensagem dos pós, fabricou-se uma matriz especial atentando para uma alta qualidade superficial, projetando-a sem cantos vivos evitando, assim, áreas de concentração de tensões. O mecanismo é composto pela matriz central (a) e dois punções (b) e (c), sendo um inferior fixo e o outro superior móvel (ver figura 4.3).

A matriz foi confeccionada com furos passantes paralelos à parede externa, como pode ser observado na figura 4.3. Esta configuração prevê eventual acomodação de aquecedores resistivos, possibilitando trabalhar também com transferência de energia térmica.

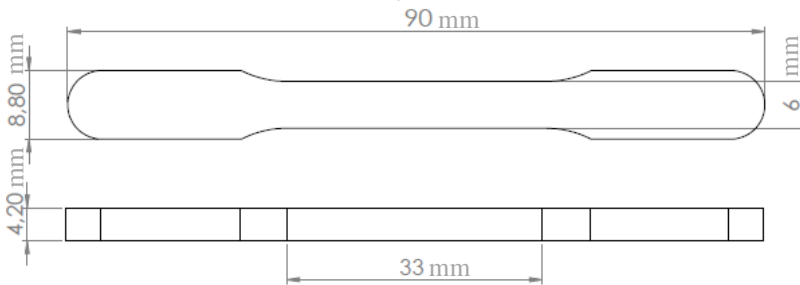


Figura 3.4: Geometria do corpo de prova fabricado pelo processo de prensagem de pós.

O corpo de prova fabricado por este processo possui geometria como indicado na figura 4.4, sendo as extremidades de maior área para acoplamento nas máquinas de ensaios termomecânicos e a região central de menor área de seção transversal propositalmente configurada para concentrar as tensões inerentes aos ensaios nesta região. A transição entre essas duas regiões foi projetada livre de cantos vivos.

Após montagem do sistema de matriz e punções em uma prensa própria para este tipo de atividade, o pó metálico oriundo do processo de moagem de alta energia foi depositado em quantidades idênticas a fim de confeccionar três corpos de prova idênticos para cada uma das concentrações de alumina. Uma pressão de 390 MPa foi utilizada para a compactação de todos os corpos de prova produzidos. Doze corpos de prova foram preparados, sendo três por composição.



### 3.4 SINTERIZAÇÃO

A temperatura para sinterização do pó de SnAg<sub>3,5</sub> em todas as composições estudadas (0, 0.25, 0.5 e 1 %) foi de 190°C, ou seja, com temperatura homóloga de 0,937  $T_f$ . Os corpos de prova foram sinterizados em forno tubular por um período de 48 h (figura 4.5). O tubo utilizado foi confeccionado em aço inoxidável. As taxas de aquecimento foram mantidas idênticas para todos os corpos de prova em 10 K/min. Utilizou-se uma atmosfera inerte de argônio.

Tabela 3.3: Parâmetros utilizados para a sinterização dos corpos de prova

<b>Parâmetro</b>	<b>Especificação</b>
Tipo de Forno	Tubular / batelada
Temperatura de sinterização	190 °C (0,937 $T_f$ )
Tempo total de sinterização	48 h
Taxa de aquecimento	10 K/min
Atmosfera protetora	Argônio
Material do tubo	Aço inoxidável 304

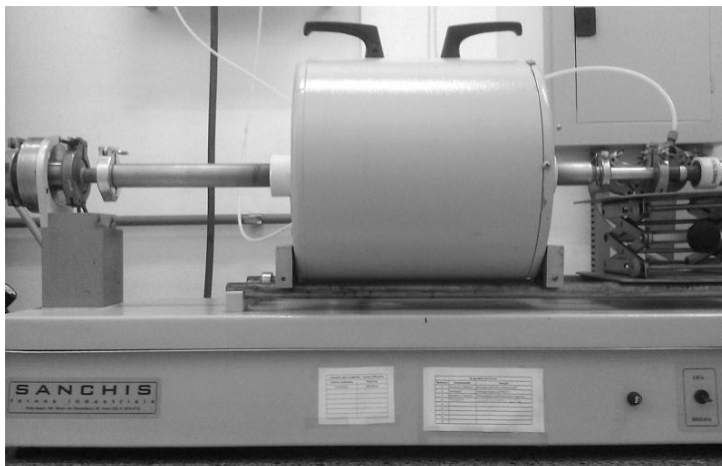


Figura 3.5: Forno tubular utilizado para os ensaios de sinterização dos corpos de prova.

### 3.5 ANÁLISE ESTRUTURAL E MICRRESTRUTURAL

Os pós oriundos do processo de moagem de alta energia bem como as amostras advindas dos ensaios de fusão e sinterização receberam preparação metalográfica adequada às características do material (baixo ponto de fusão e baixa dureza). Após corte das amostras com disco diamantado, elas foram embutidas a frio em resina e lixadas a partir de grana 600. Finalmente, as amostras foram polidas com suspensão de diamante com tamanho médio de partícula de 0,25  $\mu\text{m}$ . Nenhum ataque químico foi utilizado para revelação da microestrutura, sendo utilizado luz polarizada para tal.

Microscopia ótica foi utilizada para observar a evolução da dispersão do material cerâmico de reforço na matriz metálica. Também se utilizou em algumas amostras Microscopia eletrônica de canhão de emissão de campo (FEG modelo JEOL JSM6701F) combinado com Análise de Energia Dispersiva (EDX) para identificar as partículas de alumina dispersas na matriz metálica.

Difratometria de raios X foi utilizado para identificar as fases presentes nos pós oriundos dos processos de moagem de alta energia. Ângulos entre 0 e 120° com passos de 0,05 graus por segundo foram utilizados.

## 4 RESULTADOS

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO INICIAL DOS MATERIAIS

#### 4.1.1 SnAg 3.5

A liga SnAg 3,5 utilizada neste trabalho, cuja composição é próxima do eutético, é adquirida como pó obtido por atomização, com distribuição granulométrica média entre 25 e 45  $\mu\text{m}$  (figura 5.1).

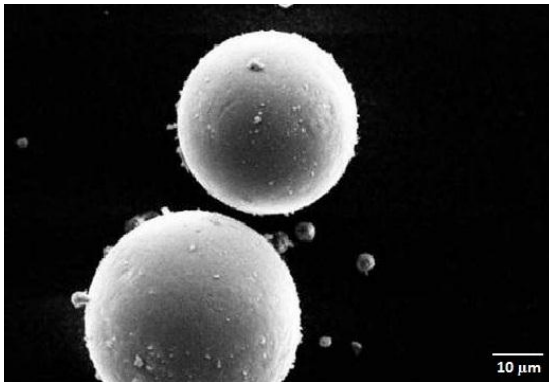


Figura 4.1: Pó de SnAg3.5 obtido por processo de atomização

Tabela 4.1: Propriedades elétricas, térmica e mecânicas selecionadas para a liga de solda SnAg3,5

<b>Propriedade</b>	<b>@ 25°C</b>
Temperatura de fusão	221 °C
Densidade	7,4 g/cm <sup>3</sup>
Módulo de elasticidade	38.5 GPa
Tensão de escoamento	44 MPa
Coefficiente de poisson	0.299
Coefficiente de dilatação térmica ( $\alpha$ )	26,5 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>
Condutividade elétrica	8.2 S/m
Condutividade térmica	86.6 W/mK

As ligas metálicas livres de chumbo mais comuns utilizadas para soldagem branda de componentes eletrônicos possuem como base de formulação a liga SnAg<sub>3,5</sub> ou SnAg<sub>3</sub>Cu<sub>0,5</sub>. Historicamente, a temperatura de fusão relativamente baixa (221 °C) da liga SnAg<sub>3,5</sub> e demais propriedades (ver tabela 5.1) a torna uma opção viável de substituição das tradicionais ligas a base de chumbo e estanho.

#### 4.1.2 Alumina em Pó com Distribuição Nanométrica

O pó de alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) foi fornecido pela empresa Iollitec<sup>®</sup> com distribuição granulométrica média oscilando ao redor de 20 nm. A gravura obtida através de microscopia eletrônica de varredura apresentada na figura 5.3 demonstra que o pó se encontra em aglomerados devido a alta energia superficial.

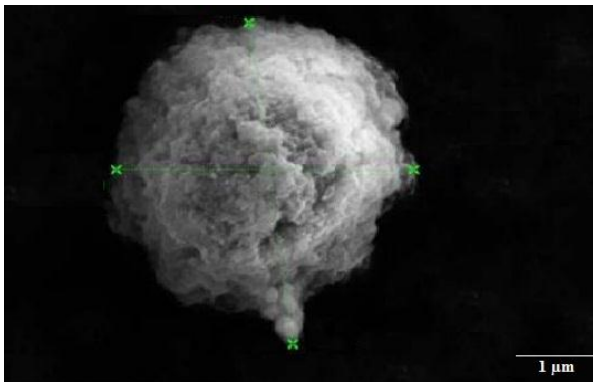


Figura 4.2: Aglomerado de pó de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Tabela 4.2: Propriedades elétricas, térmica e mecânicas selecionadas para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

<b>Propriedade</b>	<b>@ 25°C e 99,5 % de pureza</b>
Temperatura de fusão	2072 °C
Densidade	3,89 g/cm <sup>3</sup>
Módulo de elasticidade	375 GPa
Coefficiente de poisson	0,22
Coefficiente de dilatação térmica	8,4 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>
Condutividade elétrica	1e <sup>-14</sup> Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>
Condutividade térmica	35 W/mK

## 4.2 MOAGEM DE ALTA ENERGIA

### 4.2.1 Resultados do Desenvolvimento do Processo

Para o entendimento dos parâmetros de moagem de alta energia, optou-se primeiro por estudar as características do conjunto moinho planetário e pós sendo processados para parâmetros fixos de BPR, velocidade e atmosfera de moagem. Para tal, a investigação estudou quatro composições mássicas SnAg<sub>3,5</sub> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 99:01, 95:05, 90:10 e 50:50. Apresenta-se abaixo a evolução da moagem de alta energia quanto à homogeneidade da composição 95:5 para a) 4 h, b) 8 h, c) 12 h, d) 36 h, e) 60 h e f) 100h utilizando microscopia ótica.

Esperou-se evidenciar diferenças de homogeneidade entre as diferentes concentrações, alterando-se também características mecânicas, como ductilidade do material compósito final e aumento da dureza em função da quantidade de alumina presente. Yavary [1992] explica que o processo de moagem de alta energia é também função da dureza dos materiais envolvidos no processo. Segundo ele, quanto maior for a diferença entre a dureza dos materiais envolvidos, menor tende a ser a homogeneidade. Os parâmetros de homogeneização escolhidos para o processo de moagem de alta energia estão coerentes com resultados prévios divulgados por Lai, [2003].

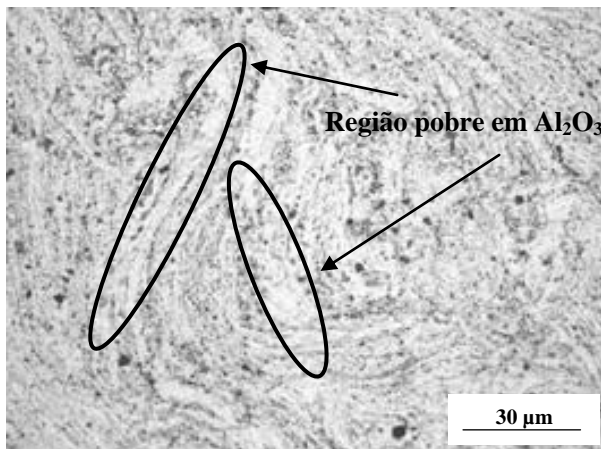


Figura 4.3: Micrografia mostrando a evolução da dispersão de partículas para um tempo de moagem de 4 horas. Observam-se ainda muitas regiões pobres em alumina, em contraste com regiões mais ricas, que se alongam em forma de lamelas. Composição 95:05.

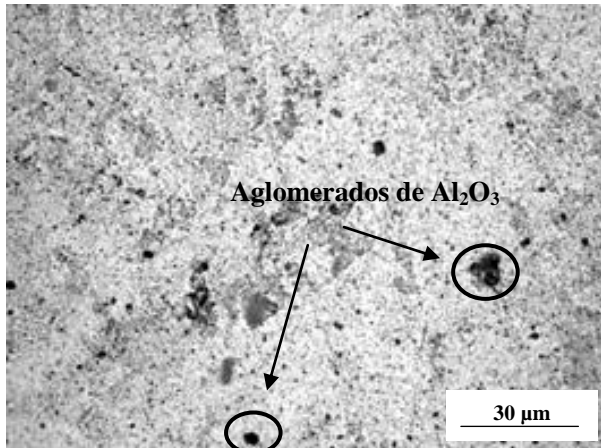


Figura 4.4: Micrografia mostrando a evolução da dispersão de partículas para um tempo de moagem de 8 horas. Percebem-se ainda regiões mais pobres em alumina, porém, em menor evidência e sem se estender por uma grande área. Grandes aglomerados são perceptíveis. Composição 95:05.

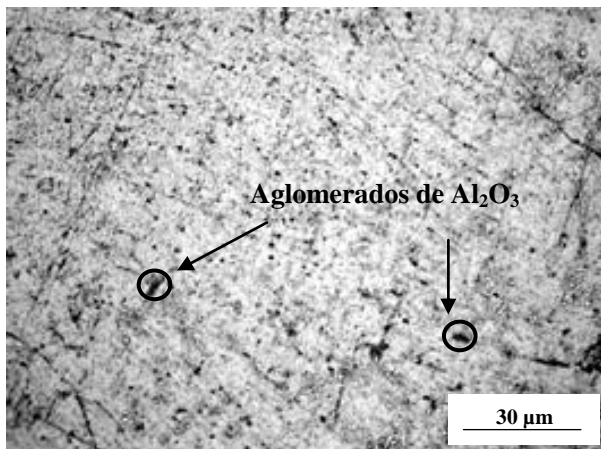


Figura 4.5: Micrografia mostrando a evolução da dispersão de partículas para um tempo de moagem de 12 horas. Praticamente não se percebe mais diferenças de regiões ricas e pobres em alumina. Menores aglomerados são ainda perceptíveis. Composição 95:05.

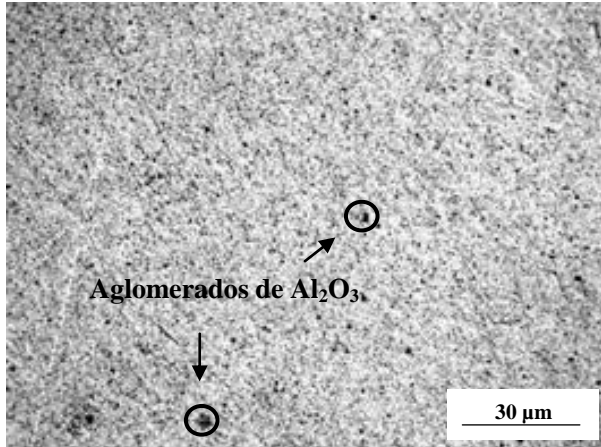


Figura 4.6: Micrografia mostrando a evolução da dispersão de partículas para um tempo de moagem de 36 horas. Material homogêneo, porém com aglomerados perceptíveis. Composição 95:05.

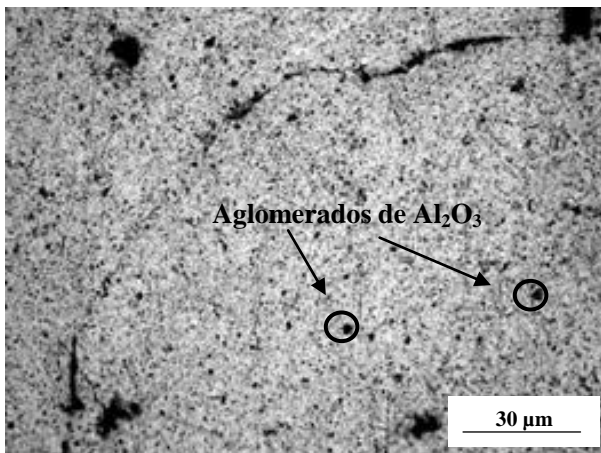


Figura 4.7: Micrografia mostrando a evolução da dispersão de partículas para um tempo de moagem de 60 horas. Material homogêneo, porém com aglomerados perceptíveis. Composição 95:05.

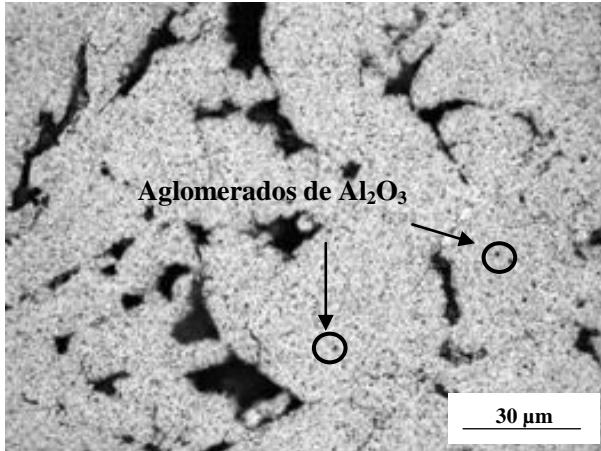


Figura 4.8: Micrografia mostrando a evolução da dispersão de partículas para um tempo de moagem de 100 horas. Material homogêneo e aglomerados imperceptíveis. Composição 95:05.

Em geral, observou-se que sua quantidade e tamanho diminuem com o aumento do tempo de moagem de alta energia, alcançando melhor resultado de homogeneidade com 100 horas de moagem. Percebeu-se também que o tamanho médio de partícula do pó não diminuiu ao se comparar os diferentes tempos de moagem. Ao final da centésima hora de experimento, o material ainda apresentava partículas de pó com tamanho milimétrico em formato de “flake”.

As figuras 5.9, 5.10 e 5.11 apresentam as micrografias das composições 99:01, 95:05 e 90:10 para 100 horas de processo. As figuras apresentam ampliação de 500 vezes e os aglomerados de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  são igualmente apontados para cada composição, sendo que eles aparecem com maior frequência para a composição 90:10. As composições com menor quantidade de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (99:01 e 99:05) apresentam melhores características de dispersão quando comparadas com a composição 90:10.



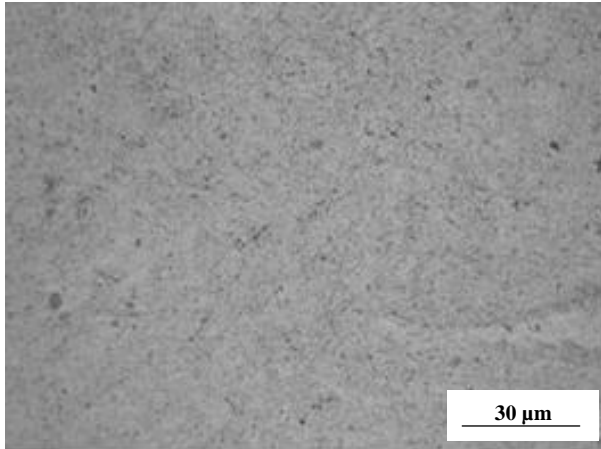


Figura 4.9: Amostra com proporção 99:01 após 100 horas de moagem. Percebe-se distribuição homogênea e pequenos aglomerados.

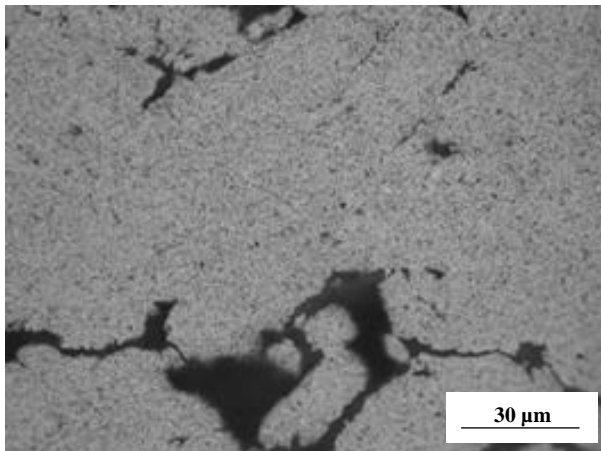


Figura 4.10: Amostra com proporção 95:05 após 100 horas de moagem. Percebe-se distribuição homogênea e pequenos aglomerados.

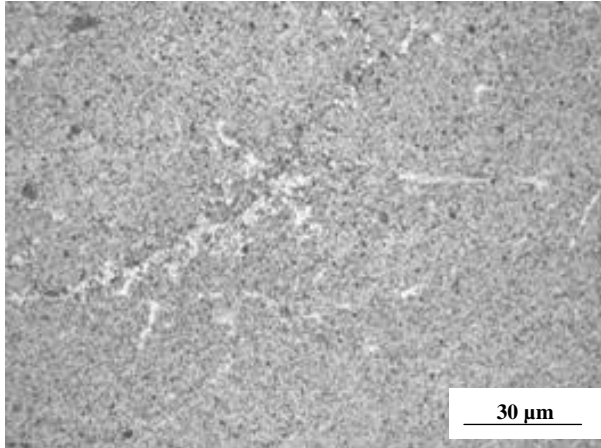


Figura 4.11: Amostra com proporção 90:10 após 100 horas de moagem. Percebe-se distribuição homogênea e pequenos aglomerados.

As figuras 5.12 e 5.13 apresentam as composições 95:5 e 99:1 com ampliação de 23.000 vezes utilizando-se microscopia eletrônica de canhão de emissão de campo (FEG). As regiões mais escuras são as regiões ricas em partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e as regiões mais claras são aquelas ricas em SnAg.

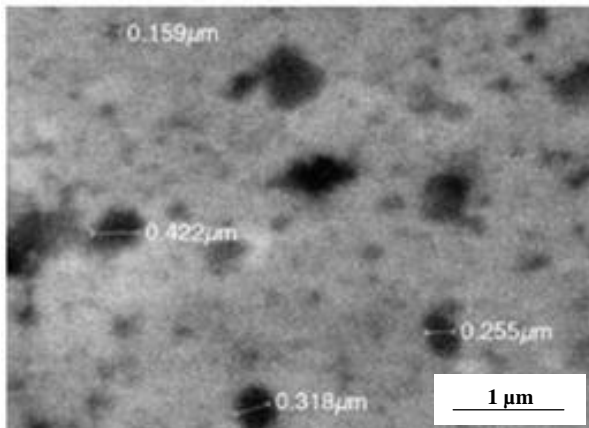


Figura 4.12: Amostra com proporção 95:05 após 100 horas de moagem. Os maiores aglomerados de alumina encontram-se abaixo de 1  $\mu\text{m}$ .

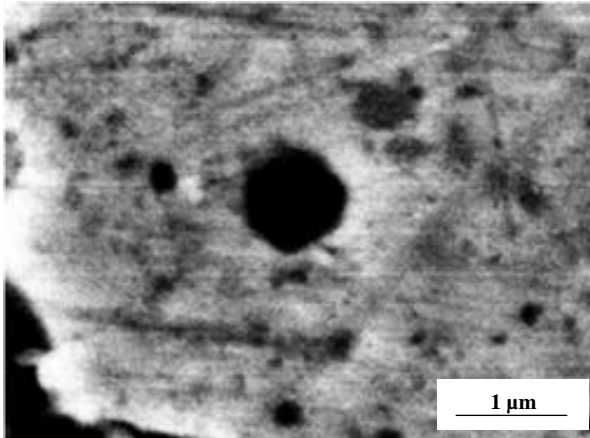


Figura 4.13: Detalhe de um aglomerado de alumina com proporção de 99:01 após 100 horas de moagem.

A qualidade de dispersão quando a homogeneidade dos componentes foi analisada através de mapeamento em escala de cinza, como pode ser visto na figura 5.14. A técnica de mapeamento por cor permite detectar as nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mesmo nas regiões mais claras da figura. Verificou-se por este método que uma excelente dispersão foi alcançada. Em especial, ao se observar a figura correspondente ao mapeamento do elemento alumínio (detectado pela quantidade de energia correspondente à excitação do elétron da camada K de sua eletrosfera) comprova-se a presença das nanopartículas em toda a região sob análise, bem como a homogeneidade de distribuição das mesmas.

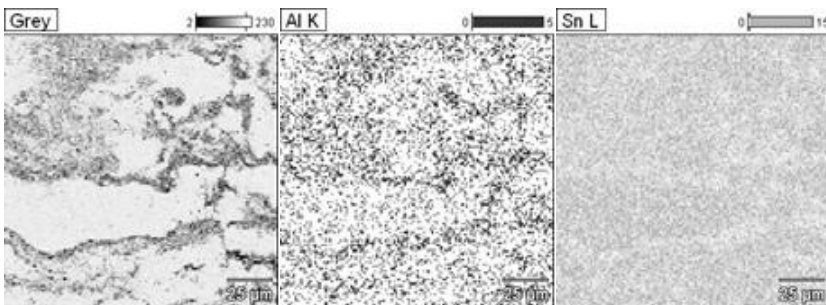


Figura 4.14: Mapeamento em escala de cinza da composição de 95:05 por 100 horas para os elementos Al e Sn.

Para a composição 95:05, podem-se observar os picos padrões ao redor dos ângulos  $2\theta$  de 28 e 35. Nota-se também que os picos advindos da análise da composição 95:05 possuem base ligeiramente mais ampla que os picos advindos da amostra de SnAg<sub>3,5</sub> sem adição de nanopartículas, indicando, assim, a presença de pó de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

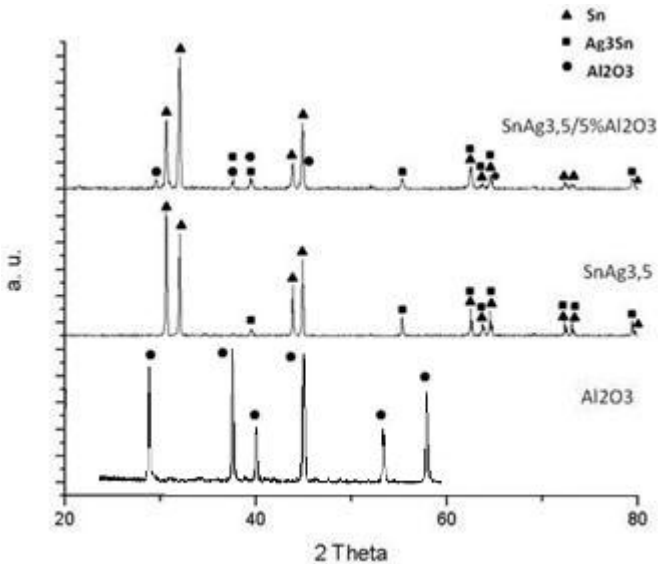


Figura 4.15: Padrões de difração de raios-X para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnAg<sub>3,5</sub> e pó advindo do processo de moagem de alta energia com composição de 95:05.

#### 4.2.2 Resultados da Preparação do Pó para a Fabricação do Corpos de Prova

As figuras 5.16 e 5.17 mostram a evolução do processo de moagem de alta energia de acordo com o tempo de processo. Observa-se inicialmente (Figura 5.16) que o material apresenta formato de flocos e tamanho médio de partícula na escala milimétrica após processo de 36 horas, o que não se assemelha aos resultados prévios divulgados por Lai, [2003], no qual o tamanho médio de partícula de 50  $\mu\text{m}$  ou menos esperavam ser alcançados. Com o efeito do aumento da velocidade e consequente maior introdução de energia no sistema (segundo estágio), alcança-se a redução do tamanho médio de partícula. Isto pode ser comprovado na figura 5.17, podendo-se ainda evidenciar que, após 1 hora, as partículas apresentaram geometria irregular e tamanho de partícula entre 70 e 200  $\mu\text{m}$  após o processo. Na figura 5.18 permite ainda identificar pequenos aglomerados de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na superfície das partículas.

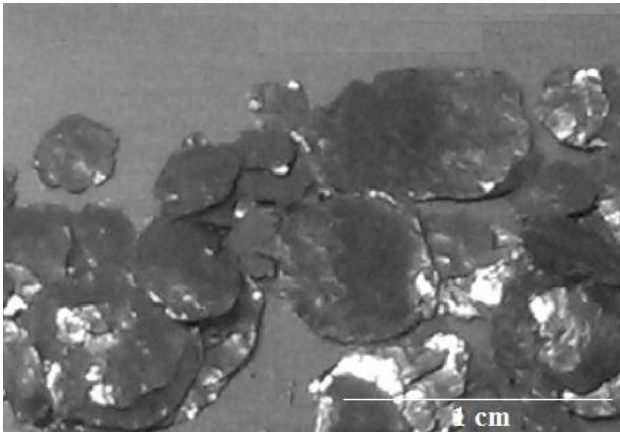


Figura 4.16: Amostra de proporção 99:01 em formato de flake após primeiro processo de moagem por 36 horas.

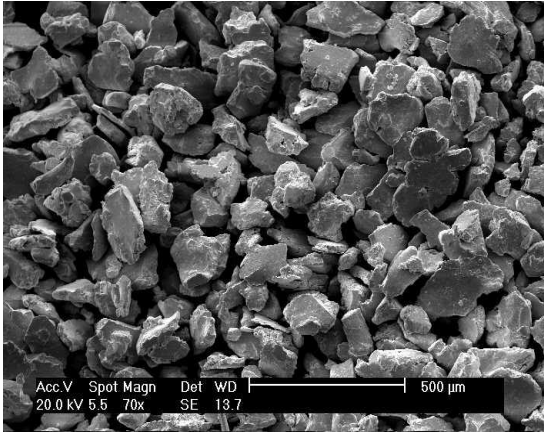


Figura 4.17: Micrografia eletrônica de varredura da amostra de proporção 99:01, após segundo processo de moagem com novos parâmetros por 1 horas.

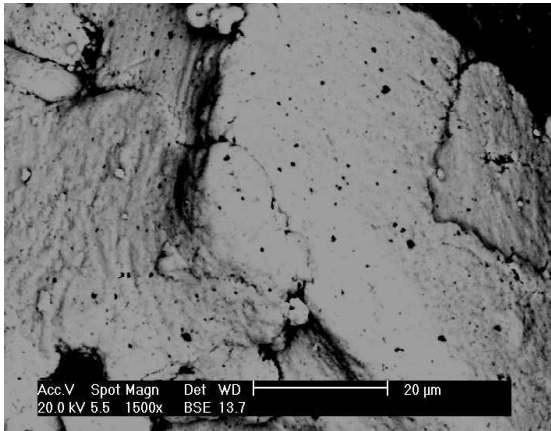


Figura 4.18: Micrografia eletrônica de varredura da amostra de proporção 99:01, após segundo processo de moagem com novos parâmetros por 1 horas. Percebem-se aglomerados de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na superfície.

### 4.2.3 Fusão

Procedeu-se um simples teste de fundição com o material advindo da moagem de alta energia. Percebeu-se que acima da temperatura de fusão da liga SnAg<sub>3,5</sub> o material metálico funde e assume geometria esférica. De fato, o estado de menor energia para um volume de líquido ocorre quando sua área superficial for mínima, sendo o formato esférico o de menor energia livre. Observa-se porém, na figura 5.19, um pó negro exterior à esfera de metal fundido, correspondente à fração cerâmica de nanopartículas que segregou.

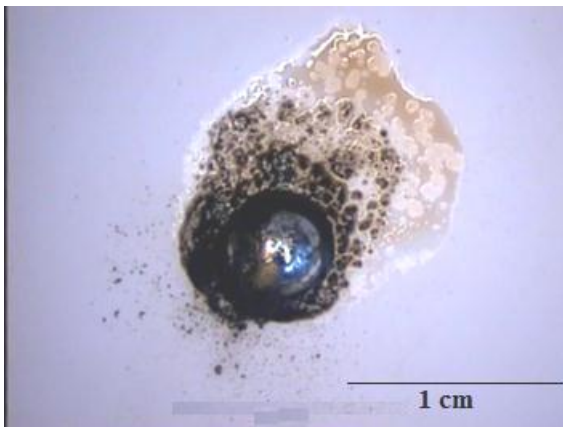


Figura 4.19: Resultado de teste de fusão onde observa-se a segregação das nanopartículas no lado externo do material

As análises metalográficas apresentadas a seguir confirmam esta hipótese, não sendo detectadas as nanopartículas cerâmicas uma vez introduzidas via moagem de alta energia. A figura 5.20 corresponde a micrografia indicando os pontos de medição de composição química 1 e 2 para a amostra com concentração de 0,1% em massa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  antes do teste de fusão. Nota-se que os pontos destacados não correspondem a aglomerados de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . As figuras 5.21 e 5.22 apresentam os resultados de espectroscopia de energia dispersiva para esta amostra e a tabela 5.3 corresponde a concentração mássica de cada elemento presente.

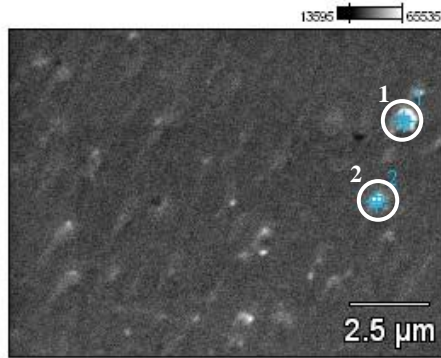


Figura 4.20: Micrografia eletrônica de varredura da amostra de proporção SnAg<sub>3,5</sub> + 0,1% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, advinda do segundo processo de moagem após teste de fusão.

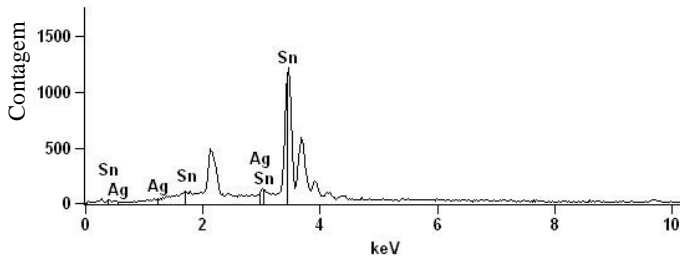


Figura 4.21: Espectro de energia dispersiva relativo ao ponto de medição 1 para a caracterização da presença do elemento Al na amostra de SnAg<sub>3,5</sub> + 0,1% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> após teste de fusão.

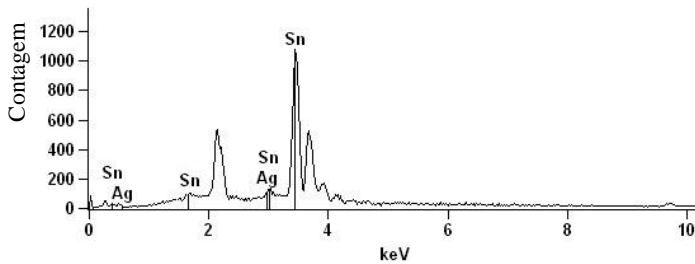


Figura 4.22: Espectro de energia dispersiva relativo ao ponto de medição 2 para a caracterização da presença do elemento Al na amostra de SnAg<sub>3,5</sub> + 0,1% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> após teste de fusão.



Tabela 4.3: Relação mássica dos elementos químicos Al, Ag e Sn para os pontos de medição 1 e 2 da amostra de SnAg<sub>3,5</sub> + 0,1% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> após teste de fusão

Ponto de medição	Al - K	Ag - L	Sn - L
Ponto 1	0,00	2,01	97,99
Ponto 2	0,00	2,86	97,14

A figura 5.23 corresponde à micrografia indicando o ponto de medição de composição química para a amostra com concentração de 1% em massa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> **antes** do teste de fusão. A figura 5.24 apresenta o resultado de espectroscopia de energia dispersiva para esta amostra e a tabela 5.4 corresponde a concentração mássica de cada elemento presente.

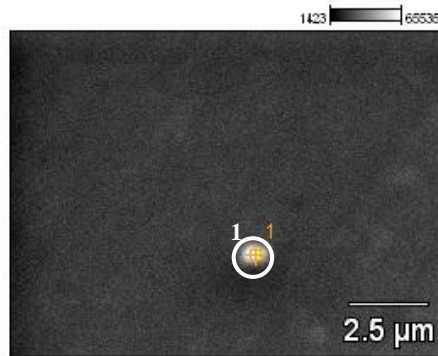


Figura 4.23: Micrografia eletrônica de varredura da amostra de proporção SnAg<sub>3,5</sub> + 1% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, advinda do segundo processo de moagem antes teste de fusão.

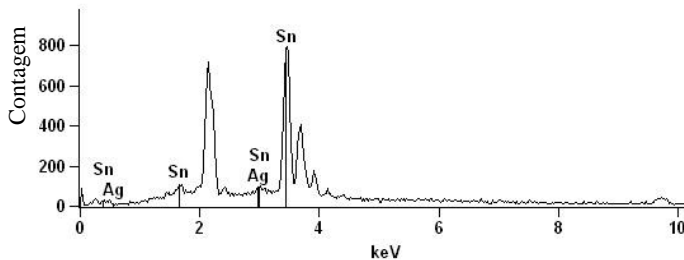


Figura 4.24: Espectro de energia dispersiva relativo ao ponto de medição para a caracterização da presença do elemento Al na amostra de SnAg<sub>3,5</sub> + 1% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> após teste de fusão.

Tabela 4.4: Relação mássica dos elementos químicos Al, Ag e Sn para o ponto de medição da amostra de SnAg<sub>3,5</sub> + 1% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> após teste de fusão

Ponto de medição	Al - K	Ag - L	Sn - L
Ponto 1	0,00	3,08	96,92

A figura 5.25 corresponde à micrografia com 10.000 vezes de aumento indicando o ponto de medição de composição química para a amostra com concentração de 10% em massa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> após o teste de fusão. A figura 5.26 apresenta o resultado de espectroscopia de energia dispersiva para esta amostra e a tabela 5.5 corresponde a concentração mássica de cada elemento presente.

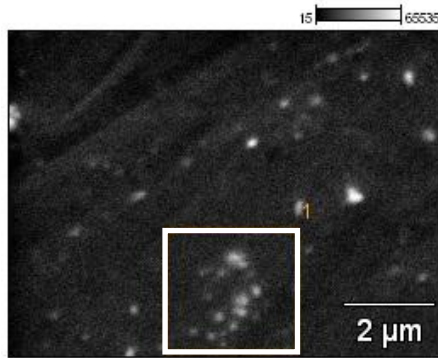


Figura 4.25: Micrografia eletrônica de varredura da amostra de proporção SnAg<sub>3,5</sub> + 10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, advinda do segundo processo de moagem após teste de fusão.

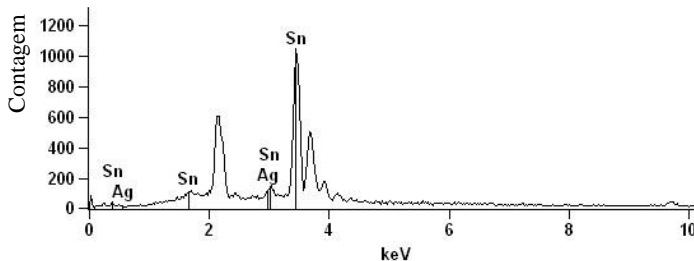


Figura 4.26: Espectro de energia dispersiva relativo à área de medição para a caracterização da presença do elemento Al na amostra de SnAg<sub>3,5</sub> + 10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> após teste de fusão.

Tabela 4.5: Relação mássica dos elementos químicos Al, Ag e Sn para a área de medição da amostra de SnAg<sub>3,5</sub> + 10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> após teste de fusão

Ponto de medição	Al - K	Ag - L	Sn - L
Área 1	0,00	3,08	96,92

#### 4.2.4 Sinterização

Buscou-se uma rota alternativa de produção de corpos de prova densos na qual a segregação do material cerâmico não ocorresse, ou seja, sem ultrapassar a temperatura de fusão da liga SnAg<sub>3,5</sub>. A rota de metalurgia dos pós / sinterização foi a escolha natural para tal.

Após a preparação de corpos de prova por compactação, procedeu-se com os ensaios de sinterização. Foi possível constatar o efeito inibidor que as nanopartículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exercem sobre o crescimento de grão durante a sinterização (figuras 5.27 a 5.30). Utilizando luz polarizada para algumas amostras (ver indicação na legenda), verificou-se que aquelas que não contêm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> possuem grãos grandes quando comparadas com as demais amostras, que possuem grãos menores. A amostra contendo 0,5% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou maior porosidade residual quando comparada com as demais amostras.

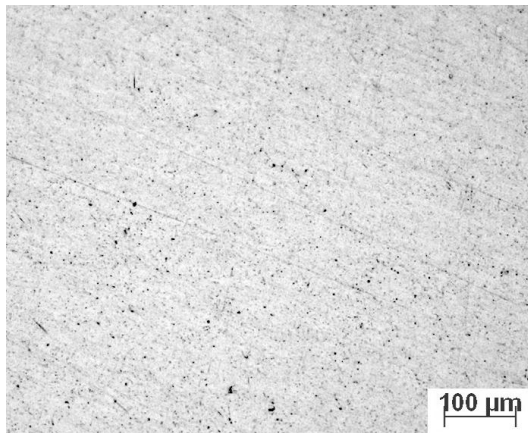


Figura 4.27: Micrografia óptica da amostra de SnAg<sub>3,5</sub> puro após sinterização.

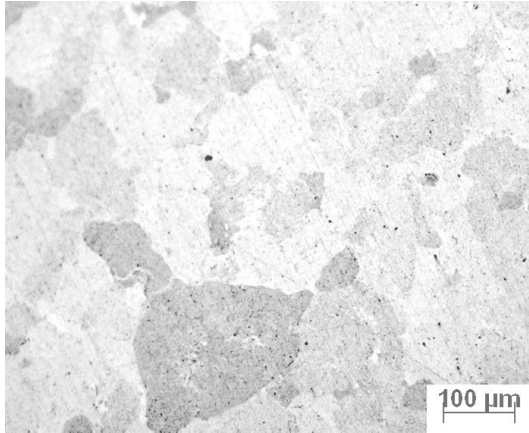


Figura 4.28: Micrografia óptica com luz polarizada da amostra de proporção SnAg3,5 + 0,25% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> após sinterização.

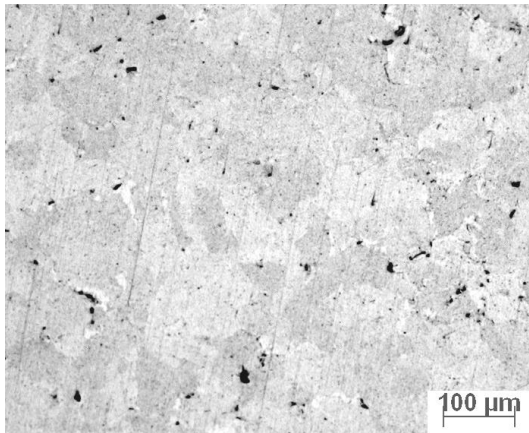


Figura 4.29: Micrografia óptica com luz polarizada da amostra de proporção SnAg3,5 + 0,5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> após sinterização.

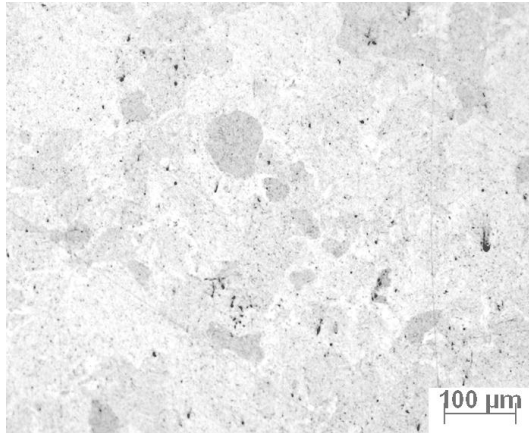


Figura 4.30: Micrografia óptica com luz polarizada da amostra de proporção SnAg3,5 + 1% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> após sinterização.

As figuras 5.31 a 5.34 apresentam a dispersão das nanopartículas após sinterização utilizando-se MEV e sonda EDS. As regiões escuras das imagens são ricas em óxido de alumínio e as claras ricas em estanho e prata. As figuras apontam boa dispersão da alumina em todas as amostras.

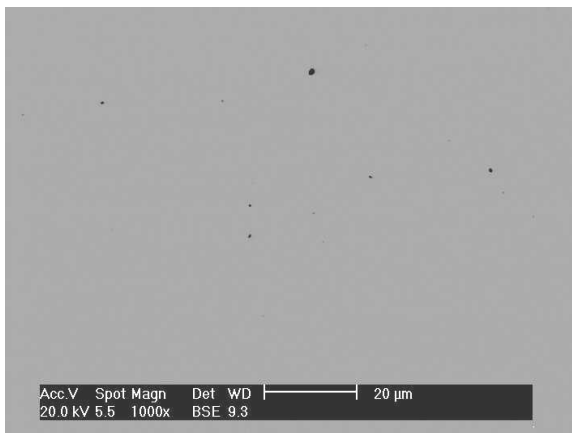


Figura 4.31: Micrografia eletrônica de varredura da amostra de proporção SnAg3,5 + 0,25% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> após sinterização. Percebe-se poucas regiões com aglomerados de alumina.

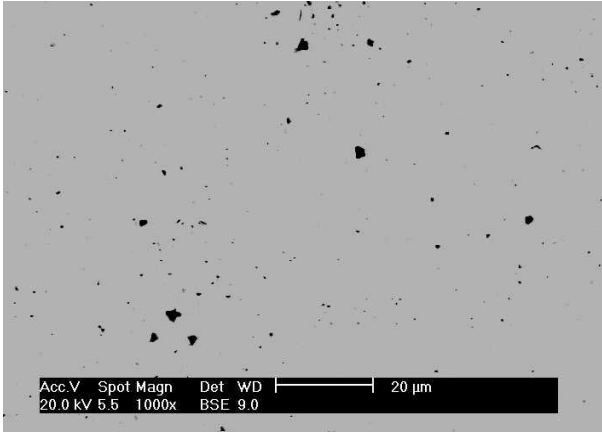


Figura 4.32: Micrografia eletrônica de varredura da amostra de proporção SnAg3,5 + 0,5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> após sinterização. Percebe-se maior quantidade de regiões com aglomerados de alumina.

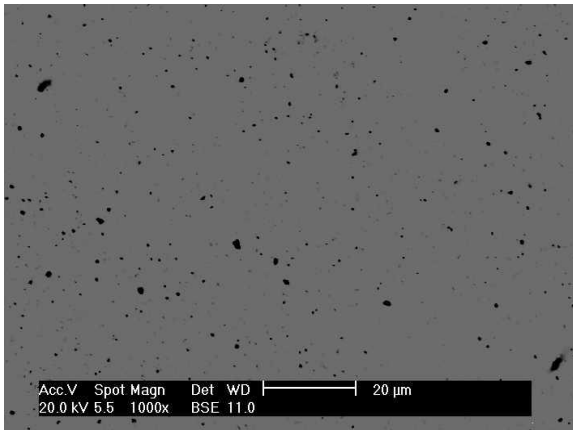


Figura 4.33: Micrografia eletrônica de varredura da amostra de proporção SnAg3,5 + 1% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> após sinterização. Percebe-se ainda uma maior quantidade de regiões com aglomerados de alumina.

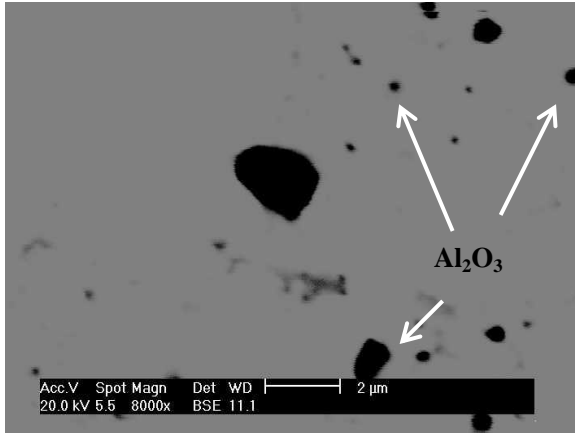


Figura 4.34: Micrografia eletrônica de varredura da amostra anterior em maior aumento (8000 vezes) de proporção SnAg<sub>3,5</sub> + 1% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> após sinterização. Percebe-se maior quantidade de regiões com aglomerados de alumina.

As amostras oriundas das tentativas de sinterização foram caracterizadas quanto as suas dimensões e características principais, segundo o esquema apresentado na figura 5.35. Na sequência, a tabela 5.6 apresenta as dimensões por amostra, a área da seção transversal para cada ponto de medida e o desvio padrão ( $\sigma$ ) calculado.

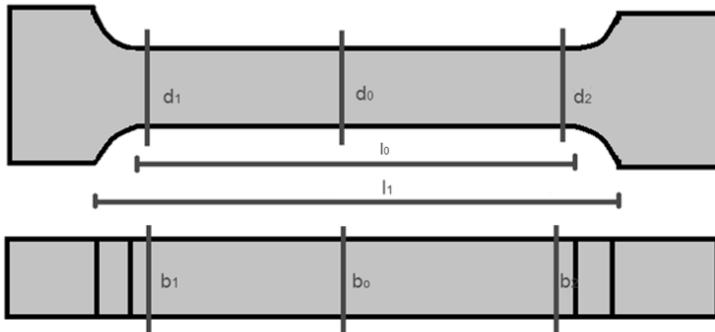


Figura 4.35: Esquema dos pontos de tomada de medida para cálculo das áreas das seções transversais de interesse.

Tabela 4.6: Dimensões dos corpos de prova após sinterização, áreas de seções transversais e desvio padrão para cada ponto de tomada de medida.

<b>Corpos de Prova</b>									
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
Porc. Más. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0	0	0,25	0,25	0,25	0,5	0,5	1	1
l <sub>0</sub> (mm)	31,9	31,7	31,5	31,9	32,4	32,6	31,4	32,3	31,9
l <sub>1</sub> (mm)	48,1	47,6	49,7	50,6	51,1	48,1	49,5	49,9	50,1
d <sub>0</sub> (mm)	5,82	5,84	6,10	6,27	6,29	6,15	6,07	6,13	6,27
d <sub>1</sub> (mm)	5,96	5,95	6,32	6,51	6,59	6,38	6,45	6,32	6,39
d <sub>2</sub> (mm)	5,99	5,98	6,35	6,48	6,51	6,21	6,22	6,31	6,52
b <sub>0</sub> (mm)	4,05	3,99	4,86	5,10	5,00	5,06	4,65	4,81	5,17
b <sub>1</sub> (mm)	3,91	3,67	4,89	5,20	5,31	5,67	4,65	4,84	4,72
b <sub>2</sub> (mm)	3,91	4,16	4,85	5,04	4,93	4,74	5,06	4,87	5,70
A <sub>0</sub> (mm <sup>2</sup> )	23,5	23,3	29,6	32,0	31,4	31,1	28,2	29,5	32,4
A <sub>1</sub> (mm <sup>2</sup> )	23,3	21,8	30,9	33,8	35,0	36,2	30,0	30,6	30,2
A <sub>2</sub> (mm <sup>2</sup> )	23,4	24,9	30,8	32,7	32,1	29,4	31,5	30,7	37,2
A (mm <sup>2</sup> )	23,4	23,3	30,4	32,8	32,8	32,2	29,9	30,3	33,2
σ (mm <sup>2</sup> )	0,13	1,52	0,70	0,95	1,89	3,51	1,63	0,68	3,57

Utilizou-se raios-X para a caracterização da qualidade de sinterização das amostras, dado a alta ductilidade da matriz metálica de SnAg<sub>3,5</sub> aliado com a dificuldade de evidenciar trincas e poros via



preparação metalográfica de materiais que apresentam estas características. Algumas amostras apresentaram trincas e falhas significativas como se pode observar nas figuras 5.37 e 5.39.

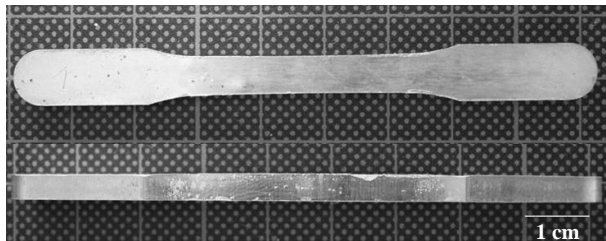


Figura 4.36: Aparência visual após sinterização do corpo de prova de número 3

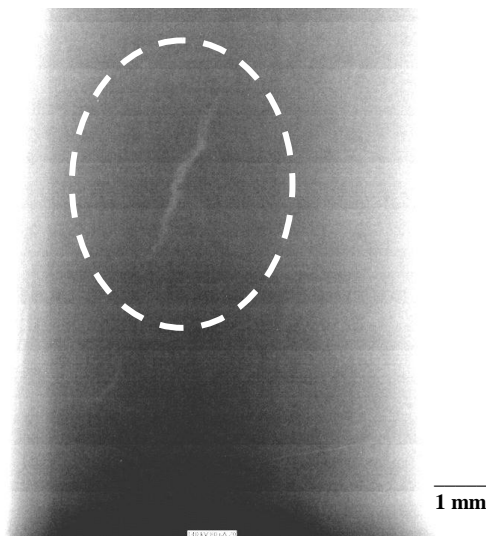


Figura 4.37: Detecção de trinca por raio X após sinterização para o corpo de prova de número 3.

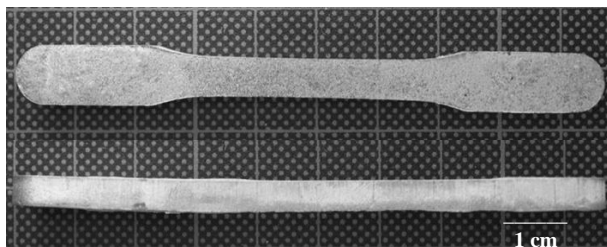


Figura 4.38: Aparência visual após sinterização do corpo de prova de número 9

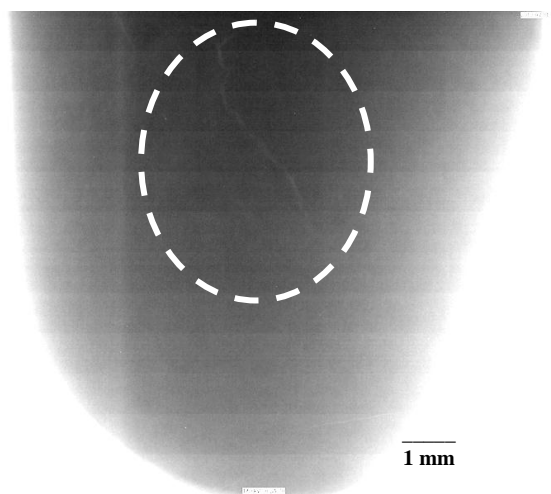


Figura 4.39: Detecção de trinca por raio X após sinterização para o corpo de prova de número 9

### 4.3 ESTABILIDADE DOS ÓXIDOS DE ESTANHO E PRATA EXPOSTOS A 205 °C

Pôde-se realizar a caracterização dimensional para alguns corpos de prova no item anterior, embora a densificação satisfatória dos mesmos não tenha sido alcançada. Alguns desses corpos de prova apresentaram comportamento frágil quando submetidos a testes de tração ou torção. Buscando investigar melhor os motivos que levaram a um processo de sinterização insatisfatório, procurou-se entender a contribuição dos óxidos de estanho e prata em temperatura próxima à utilizada na sinterização através do estudo da estabilidade destes óxidos.

Em uma liga SnAg<sub>3,5</sub>, poderia ocorrer a formação de óxidos de estanho SnO<sub>2</sub> e óxido de prata Ag<sub>2</sub>O, além de possíveis outros compostos óxidos envolvendo Sn, Ag e O. Entretanto, diagramas de Ellingham que contemplem esses compostos ternários são escassos na literatura. Serão aqui avaliados, portanto, a formação dos óxidos de estanho e prata separadamente.

Para a formação do óxido de estanho SnO<sub>2</sub> observa-se o diagrama na figura 5.40, no qual a razão  $p_{H_2} / p_{H_2O}$  de equilíbrio lida para a temperatura de 478 K (205 °C) é aproximadamente  $10^2$ .

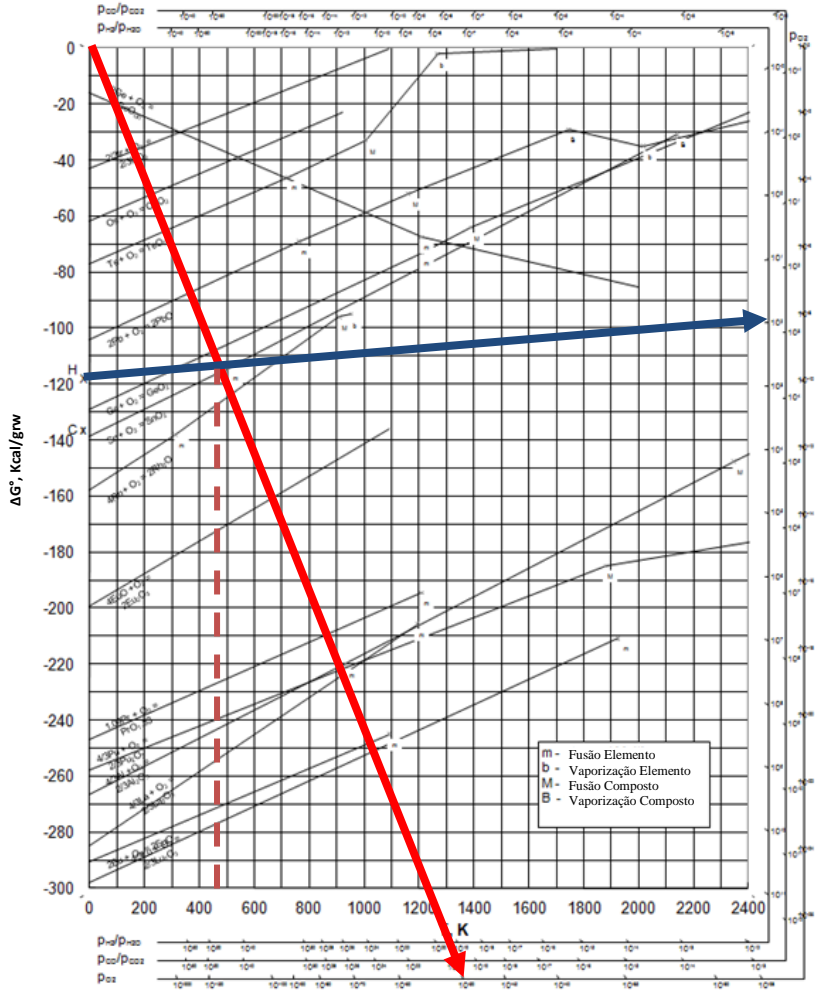


Figura 4.40: Diagrama de Ellingham para a formação de  $\text{SnO}_2$ .

A leitura da razão das pressões parciais de hidrogênio e água no equilíbrio está apresentada pela seta azul. A pressão parcial de oxigênio no equilíbrio é lida pela seta vermelha.

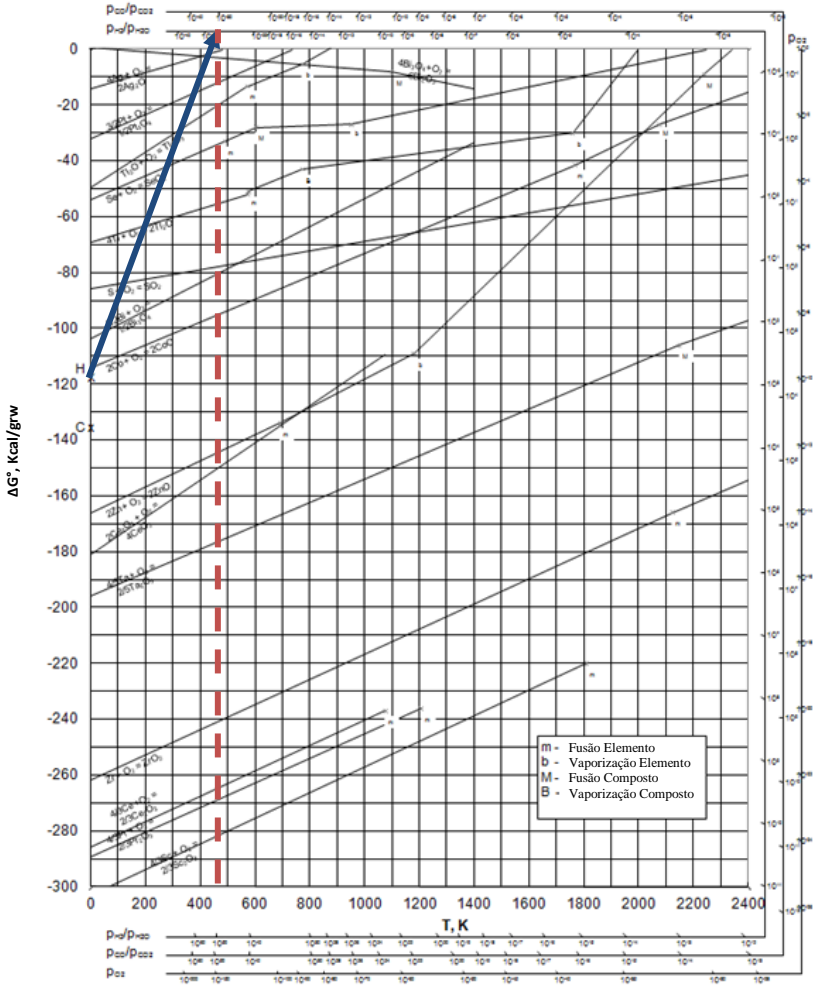


Figura 4.41: Diagrama de Ellingham para a formação de  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

Já a formação de  $\text{Ag}_2\text{O}$  observado no diagrama da Figura 5.41, em que se lê uma razão  $\text{pH}_2/\text{pH}_2\text{O}$  de equilíbrio na temperatura de 478 K (205 °C) de aproximadamente  $10^{-30}$ .

Dessa maneira entende-se que a prata metálica é bastante estável nessa temperatura e é improvável a formação de seu óxido em condições

normais. Portanto, a formação do óxido de estanho é mais crítica para um tratamento térmico nessa temperatura em que se deseja manter ambos os elementos na forma metálica.

Dessa forma, em um gás contendo apenas hidrogênio e vapor de água, tem-se que a conversão através da equação (3.11) para a razão  $p_{H_2}/p_{H_2O} = 10^2$  de equilíbrio é equivalente a  $9,9 \times 10^3$  ppm de água no gás. Dessa maneira, baseado no princípio de *Le Châtelier*, é necessário manter a razão  $p_{H_2}/p_{H_2O}$  acima da indicada no equilíbrio da formação do óxido de estanho para possibilitar a redução do óxido e obtenção do estanho metálico. Ou seja, deve-se usar uma mistura gasosa de  $H_2$  com um máximo de impureza de vapor d'água abaixo do apresentado como conversão do equilíbrio ( $9,9 \times 10^3$  ppm de água no gás).

No entanto existe um agravante nos gases comerciais que é o oxigênio presente como impureza, da ordem de 5 a 0,1 ppm. Lê-se que a pressão parcial de oxigênio no equilíbrio da formação de óxido de estanho é muito baixa, próximo de  $10^{-50}$  atm (Figura 5.40). A pressão total do sistema para que a pressão parcial de oxigênio desses gases comerciais fosse igual à pressão de equilíbrio é mostrada na tabela 5.7.

Tabela 4.7: Gases comerciais de  $H_2$ , respectivas concentrações de  $O_2$  e pressões totais necessárias para igualar a pressão parcial desses gases com a de equilíbrio a 478 K.

Gás $H_2$	Concentração $O_2$ (ppm)	P (atm)
4.0	5 ( $5 \times 10^{-6}$ )	$2 \times 10^{-45}$
4.5	3 ( $3 \times 10^{-6}$ )	$3,3 \times 10^{-45}$
5.0 analítico	1 ( $10^{-6}$ )	$1 \times 10^{-44}$
6.0	0,1 ( $10^{-5}$ )	$1 \times 10^{-43}$

Dessa maneira, poderia-se tentar reduzir o óxido de estanho com a utilização de um gás com baixíssima concentração de oxigênio sob vácuo, visto que dessa maneira a pressão parcial de oxigênio, responsável pelo mecanismo de oxidação, diminuiria e o vácuo não influenciaria a razão  $p_{H_2}/p_{H_2O}$ , pois esse último termo é independente da pressão do sistema como já foi mostrado anteriormente.

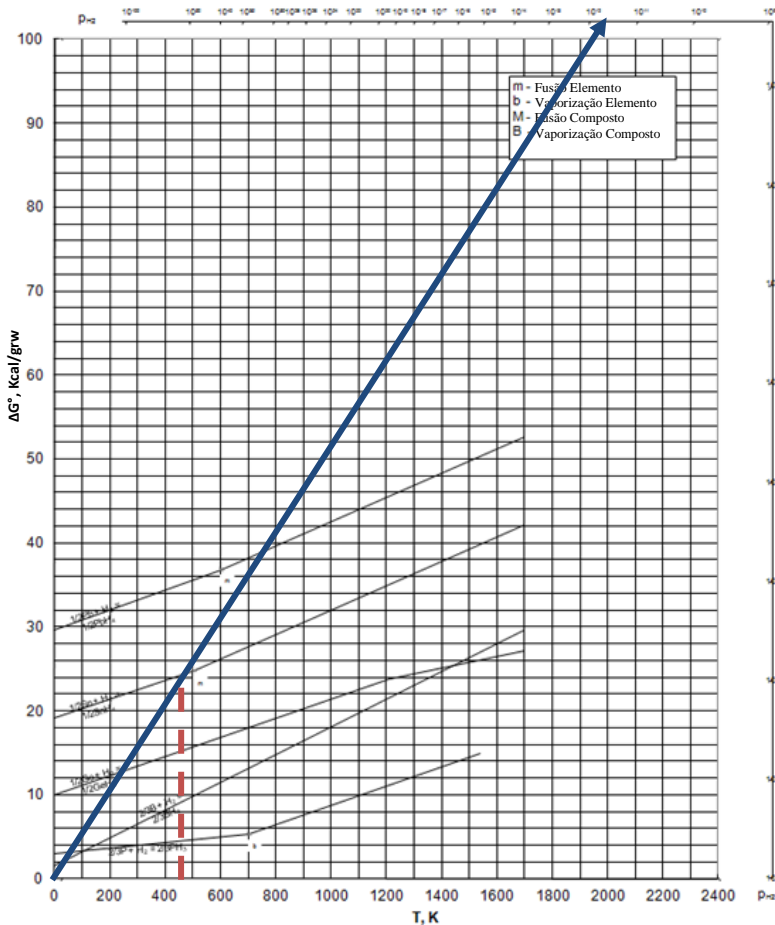


Figura 4.42: Diagrama de Ellingham de formação de hidretos. A seta azul mostra a pressão parcial de hidrogênio no equilíbrio da formação de  $\text{SnH}_4$ .

Buscou-se ainda informações no diagrama de Ellingham de formação de hidretos para a formação do hidreto de estanho ( $\text{SnH}_4$ ) apresentado na figura 5.42, foi encontrado que a pressão parcial de hidrogênio no equilíbrio é próxima de  $10^{11}$  atm. Uma vez que para reduzir o óxido de estanho um alto nível de vácuo deve ser utilizado, a formação de tais hidretos seria improvável.

## 5 CONCLUSÃO

Em uma primeira etapa focando o desenvolvimento e entendimento das rotas de processo, observou-se que o óxido de alumínio em distribuição nanométrica pôde ser introduzido na matriz metálica de SnAg<sub>3,5</sub>, sendo a homogeneidade resultante função de janelas de processo como tempo, quantidade do material de adição e quantidade de energia inserida. Como resultado, produziu-se um material de formato irregular com distribuição de tamanho igualmente irregular, oscilando entre 1 e 10 mm, impossibilitando o seu uso para fabricação de qualquer tipo de corpo de prova baseado em técnica de metalurgia do pó. Após rotinas de preparação metalográfica, pôde-se revelar a evolução da dispersão do material de adição na matriz metálica em função do tempo. Verificou-se que os melhores resultados de homogeneidade ocorreram para as amostras contendo as concentrações mássicas de 1 % (99:01) e 5% (95:05). Análises complementares utilizando difração de raios-X confirmam em seus respectivos picos a presença do óxido de alumínio.

Procurou-se determinar, na sequência, parâmetros de processo que permitissem manter as características já obtidas de homogeneidade, porém obtendo um material de formato mais uniformes e tamanhos de pó que permitam a confecção de corpos de prova por metalurgia do pó. O primeiro resultado apresentou um material discóide persistindo em comprimento oscilando entre 1 e 10 mm. Alterando-se a configuração do sistema para inserir uma maior quantidade de energia (aumento da velocidade de rotação de 150 para 350 min<sup>-1</sup>), alcançou-se uma significativa redução de morfologia e tamanho médio de partícula entre 70 e 200 µm.

Realizou-se então testes de fusão com este material e se observou que acima da temperatura de fusão da matriz metálica de SnAg<sub>3,5</sub>, as nanopartículas perdiam sua distribuição homogênea e segregavam. Tal fenômeno ocorre dado a baixa compatibilidade química entre um material cerâmico e um material metálico.

A rota de confecção de corpos de prova via metalurgia do pó / sinterização também não obteve sucesso, dado a impossibilidade de se produzir pó de SnAg<sub>3,5</sub> livres de oxidação durante o processo de moagem de alta energia. Um estudo aprofundado do diagrama de Ellingham mostrou que não seria possível produzir pó livre de óxido nas condições existentes de trabalho, mesmo sendo o cadinho de moagem selado dentro de uma câmara anaeróbica. Calculou-se que pressão parcial



de oxigênio no equilíbrio da formação de óxido de estanho é muito baixa, próximo de  $10^{-50}$  atm. Portanto, nota-se a exigência de um vácuo muito grande para evitar a oxidação a essa temperatura mesmo com concentrações tão pequenas de oxigênio.

Todavia, os corpos de prova fabricados por esta rota foram caracterizados quanto às suas dimensões. Notou-se invariavelmente que, quanto maior a porcentagem mássica de óxido de alumínio no corpo de prova, menores as contrações dimensionais observadas. Tal observação permite afirmar que a presença de um material cerâmico, embora em tamanho diminuto, contribui negativamente, dentro deste sistema complexo, para o processo de densificação por sinterização.

Enfim, um método de preparação de pós para um material compósito com potencialidade de ser utilizado em aplicações de interconexão de componentes eletrônicos pôde ser desenvolvido até a etapa de confecção de corpo de prova. Ambas as rotas de fundição e sinterização se mostraram inviáveis para a confecção de corpos de prova para ensaios termomecânicos.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para continuidade deste trabalho, sugerem-se os seguintes trabalhos futuros:

1. Refinar parâmetros de sinterização para se obter corpos de prova densificados.
2. Pesquisar métodos de preparação de superfície para criar compatibilidade química entre a nanopartículas cerâmica e a matriz metálica.
3. Caracterizar as propriedades termomecânicas (principalmente fluência secundária e fadiga cíclica) comparando os resultados com os já disponíveis na literatura.
4. Avaliar a processabilidade do material produzido em uma montagem de pequenas séries de placas eletrônicas.

## REFERÊNCIAS

- BENJAMIN, J. S.; **Fundamentals of Mechanical Alloying**; Materials Science Forum, 1992.
- BOARETO, J.C.; METASCH, R.; ROELLIG, M.; WENDHAUSEN, P.A.P.; WOLTER, K.-J.; **Influence of indium on microstructure and creep properties of SnAg3.5InX (X=0,2,4,8) solder alloys**; Electronic System-Integration Technology Conference (ESTC), 2010.
- CALLISTER, William D.: **Material's Science and Engineering: An Introduction**; Willey, 9<sup>a</sup> edição, 2013.
- ELLINGHAM, H. J. T.; J. Soc. Chem. Ind. (London), 63, 125, 1944.
- GOTTSTEIN, G.: **Physikalische Grundlagen der Metalkunde**, Springer Verlag, 1998.
- HANSON, A., Patente Inglesa 4.681, 1903.
- HONGJIN, J.; KYOUNG-SIK, M.; HUA, F.; WONG, C. P.; **Thermal properties of tin/silver alloy nanoparticles for low temperature lead-free interconnect technology**; Electronic Components and Technology Conference (ECTC), 2008.
- 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, 2000.
- JIANG, D.-S.; WANG, Y.-P.; HSIAO, C. S.; **Effect of minor doping elements on lead free solder joint quality**, Electronics Packaging Technology Conference (EPTC), 2006.
- JOO, S.; BALDWIN, D. F.; **Performance of silver nano particles as an electronics packaging interconnects material**, Electronic Components and Technology Conference (ECTC), 2007.
- LAI, H. L.; DUH, J. G.; **Lead-Free Sn-Ag and Sn-Ag-Bi Solder Powders Prepared by Mechanical Alloying**; Journal of Electronic Materials, 2003.
- LEE, A.; SUBRAMANIAN, K. N.; **Development of Nanocomposite Lead-Free Electronic Solders**; Journal of Electronic Materials, Springer Boston, 2005.

LEE, J. G.; TELANG, A.; SUBRAMANIAN, K. N.; BIELER, T. R.: **Modeling Thermomechanical Fatigue Behaviour of Sn-Ag Solder Joints**, Journal of Electronic Materials, Vol 31, 2002.

MatWeb;<http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=c8c56ad547ae4cfabad15977bfb537f1&ckck=1>; (Visitado no dia 05/05/2011).

METASCH, R.; BOARETO, J.C.; ROELLIG, M.; WIESE, S.; WOLTER, K.-J.; **Primary and tertiary creep properties of eutectic SnAg3.8Cu0.7 in bulk specimens**; Thermal, Mechanical and Multi-Physics simulation and Experiments in Microelectronics and Microsystems, 2009. EuroSimE 2009.

MUELLER, M.; WIESE, S.; ROELLIG, M.; WOLTER, K.-J.; **The Dependence of Composition, Cooling Rate and Size on the Solidification Behaviour of SnAgCu Solders**; Thermal, Mechanical and Multi-Physics Simulation Experiments in Microelectronics and Micro-Systems, 2007. EuroSime 2007.

ONDRACEK, G.; **Mensch, Medizin und Material: Biowerkstoffe**, Kemforschungszentrum Karlsruhe, 1988.

ROELLIG, M.; METASCH, R.; MEIER, K.; ALT, F.; **Characterization methods for determination of temperature depended electrical, thermal, mechanical and fatigue properties of SnAg3.5 solder**; Electronic System-Integration Technology Conference (ESTC), 2010.

**RoHS - Restriction on the Use of Hazardous Substances** – European Community – Diretiva 2002/095/EC.

SCHEEL, W.; **Baugruppenttechnologie der Elektronik**, Montage 2, Berlin, 1999.

SCHWARTS, M. M.: **Fundamentals of Soldering**, ASM International, Vol. 6: Welding, Brazing, and Soldering, ASM Handbook, 1993.

SHI, Y. W.; LIU, J.; XIA, Z. D.; LEI, Y. P.; GUO, F.; LI, X.; **Creep property of composite solders reinforced by nano-sized particles**; Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Springer New York, 2008.

SURYANARAYANA, C.; **Mechanical Alloying and Milling**; Progress in Materials Science, Elsevier, 2001.

TAI, F.; GUO, Z.; XIA, D.; LEI, Y. P.; SHI, Y. W.; **Effects of nano-structured particles on microstructure and microhardness of Sn-Ag solder alloy**; Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Springer New York, 2009.

TARR, M.; [http://www.ami.ac.uk/courses/topics/0164\\_homt/index.html](http://www.ami.ac.uk/courses/topics/0164_homt/index.html); (Acessado em 10/05/2011).

TUMMALA, R. **Fundamentals of Electronic Packaging** Mackgraw-Hill, 2004.

WIESE, S.; ROELLIG, M.; MUELLER, M.; RZEPKA, S.; NOCKE, K.; LUHMAN, C., KRAEMER, F.; MEIER, K.; WOLTER, K.-J.; **The Influence of Size and Composition on the Creep of SnAgCu Solder Joints**, Dresden, Electronics System Integration Technology Conference, 2006.

YAVARI, A. R.; DESRÉ, P. J.; BENAMEUR, T.; **Mechanically Driven Alloying of Immiscible Elements**; Physical Review Letters, 1992.

YING, D.Y.; ZHANG, D.L.; **Processing of Cu–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> metal matrix nanocomposite materials by using high energy ball milling**; Materials Science and Engineering, 2000.