

## Análise Comparativa do Ângulo de Molhabilidade em uma Liga Livre de Chumbo Sn-2%Sb

### Comparative Analysis of the Wetting Angle in a Lead-free Sn-2.0wt%Sb Alloy

DOI:10.34117/bjdv8n2-343

Recebimento dos originais: 07/01/2022

Aceitação para publicação: 21/02/2022

#### **Nádia Silva Cosmo**

Mestrado em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal do Pará  
R. Augusto Corrêa, 01 - Guamá, Belém - PA  
E-mail: nadia12188@gmail.com

#### **Claudia Aline da Silva Brabo**

Graduanda em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal do Pará  
R. Augusto Corrêa, 01 - Guamá, Belém - PA  
E-mail: claudiaalinesilva9@gmail.com

#### **Suanny Quemel Mesquita**

Graduanda em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal do Pará  
R. Augusto Corrêa, 01 - Guamá, Belém - PA  
E-mail: suanny.quemelm@gmail.com

#### **Thiago Antônio Paixão de Souza Costa**

Doutorado e Pós-Doutorado em Engenharia Mecânica pela Universidade Estadual de  
Campinas  
Cidade Universitária Zeferino Vaz - Barão Geraldo, Campinas - SP  
E-mail: thiago.costa@ifpa.edu.br

#### **Otávio Fernandes Lima da Rocha**

Doutorado e Pós-Doutorado em Engenharia Mecânica pela Universidade Estadual de  
Campinas  
Cidade Universitária Zeferino Vaz - Barão Geraldo, Campinas - SP  
E-mail: otavio.rocha@ifpa.edu.br

#### **Maria Adrina Paixão de Souza da Silva**

Doutorado em Engenharia Mecânica pela Universidade Estadual de Campinas  
Cidade Universitária Zeferino Vaz - Barão Geraldo, Campinas - SP  
E-mail: mariaestillac@gmail.com

#### **RESUMO**

Na indústria eletrônica, ligas de solda à base de chumbo (Pb) ainda são bastante usadas na soldagem de componentes de circuito eletrônico, como as do sistema Pb-Sn (Chumbo-Estanho) contendo 85 a 97 % de Pb em peso, sendo muito utilizadas em soldagem de alta temperatura na fabricação de empacotamentos de semicondutores de potência. Essas soldas clássicas estanho-chumbo são inadequadas dos pontos de vista ambiental e de saúde pública em decorrência da toxicidade do chumbo. Há muitas preocupações com o

uso do metal tóxico chumbo devido aos seus efeitos adversos na saúde humana e contaminação do meio ambiente. O interesse em aprofundar os conhecimentos da liga Sn-Sb, está relacionado às aplicações para soldagem em altas temperaturas (~230 a 400°C) que ainda são consideradas soldagem de brasagem, com ponto de fusão abaixo de 450°, voltadas para a tecnologia de soldagem escalonada, em que as primeiras camadas depositadas são ligas que fundem a uma maior temperatura e as últimas, em menores temperaturas. O trabalho a seguir apresenta resultados comparativos do ângulo de molhabilidade da liga Sn-2%Sb em relação a liga eutética de chumbo-antimônio, Sn-37%Pb, utilizando-se um método de ensaio customizado, criado dentro do laboratório NPM-GPSOL da Universidade Federal do Pará. Os resultados foram satisfatórios, sendo bem próximos entre as ligas ensaiadas, demonstrando um potencial de utilização do sistema como ligas de soldagem livres de chumbo.

**Palavras-chave:** Molhabilidade, Soldas livres de chumbo, Brasagem.

### **ABSTRACT**

In the electronics industry, lead-based solder alloys (Pb) are still widely used in the soldering of electronic circuit components, such as those in the Pb-Sn (Lead-Tin) system containing 85 to 97wt.% of Pb by weight, being widely used in high-temperature welding in the manufacture of power semiconductor packaging. These classic tin-lead solder alloys are inadequate from an environmental and public health point of view due to lead toxicity. There are many concerns about the use of the toxic metal lead due to its adverse effects on human health and environmental contamination. The interest in deepening the knowledge of the Sn-Sb alloy is related to applications for welding at high temperatures (~230 to 400°C) which are still considered brazing welding, with a melting point below 450°, focused on stepped welding technology, in which the first layers deposited are alloys that fuse at a higher temperature and the last ones, at lower temperatures. The following work presents comparative results of the angle of wettability of the Sn-2.0wt.%Sb alloy in relation to the eutectic lead Sn-37wt.%Pb using a customized test method, created within the NPM-GPSOL laboratory of the Federal University of Pará. The results were satisfactory, being very close among the tested alloys, demonstrating a potential use of the system as lead-free soldering alloys.

**Keywords:** Wettability, Lead-free solders, Brazing.

## **1 INTRODUÇÃO**

Dentre as etapas do processo de montagem de placas e circuitos eletrônicos, a soldagem branda ganha destaque, pois é decorrente deste processo que os componentes são aderidos mecanicamente à placa, conferindo ao produto o correto funcionamento e confiabilidade. Para ocorrer esta ligação, é adicionado uma liga metálica que, por aquecimento, é fundida e molha os terminais dos componentes e da placa, e durante a solidificação promove a formação da junção (Tu, 2007).

Soldagem branda é um processo de junção em baixa temperatura, onde geralmente as ligas têm um ponto de fusão abaixo de 450 °C e não há fusão do metal de base. Ainda

é comum se encontrar a utilização da solda clássica eutético estanho-chumbo (com composição aproximada de 63% de Sn e 37% de Pb) com ponto de fusão ( $P_F$ ) de 183 °C (De Almeida *et al.*, 2013) ou ligas próximas à composição do eutético nas indústrias de eletrônicos (Dias *et al.*, 2015; Zhenyu *et al.*, 2016).

*“Níveis elevados de chumbo conseguem causar moléstias como saturnismo e danos nos sistemas cardiovascular, nervoso, reprodutivo, hematológico e renal (Lauricella, 2010). Por essas razões, na maioria dos países, o chumbo tem uso proibido na manufatura de diversos produtos (Meek and Tech, 2005)”. (Fiorucci, Filho and De Oliveira, 2012).*

Na União Europeia, o banimento do chumbo na composição de soldas e de outros metais em eletrônicos é resultado da implementação de normas (diretrizes) quanto a Restrições às Substâncias Perigosas (*‘DIRECTIVE 2002/95/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment’*, 2003) e sobre Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos (*EUR-Lex - 32012L0019 - EN - EUR-Lex*, 2002). Em particular no Brasil, no dia 5 de agosto de 2010 foi aprovada a Lei Federal n.º 12.305 referente à Política Nacional de Resíduos Sólidos, a qual obriga a dar-se destinação adequada para os resíduos sólidos, inclusive os eletrônicos. No Estado de São Paulo foi promulgada em julho de 2009 a Lei Estadual 13.576 que institui normas e procedimentos para a reciclagem, gerenciamento e destinação final de lixo tecnológico (*Lei nº 13.576, de 06 de julho de 2009 - Assembleia Legislativa do Estado de São Paulo, 2009*).

Os elementos químicos empregados para substituir o chumbo são Bi, In, Ag, Zn, Sb e Cu. Estas ligas têm intervalo de solidificação próximo da liga 63Sn-37Pb. Isto significa que a temperatura para soldagem branda fica mantida nos valores praticados para as ligas contendo chumbo. Em outras palavras, o efeito do aquecimento na deterioração dos componentes eletrônicos praticamente não é alterado. A eliminação do chumbo das ligas para soldagem branda através do desenvolvimento de novas ligas comerciais deve considerar também a toxidez destes outros elementos de liga (Brandi, 2012).

O ideal seria que as novas ligas usadas como *Lead free* pudessem substituir as soldas tradicionais com chumbo sem que nada a mais no processo sofresse qualquer alteração. Para isso, as *Lead free* deveriam atender a critérios como propriedades (de resistência mecânica, condutividades térmica e elétrica) similares às soldas tradicionais:

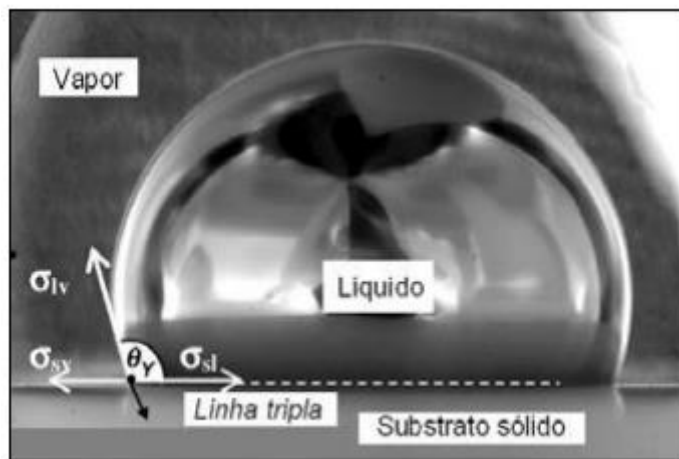
- temperatura de fusão ser próxima de 183 °C;
- temperatura de trabalho próxima de 230 °C;
- mesma molhabilidade que as soldas com chumbo;
- disponibilidade estável e garantida no mercado;
- metais componentes da liga não causem problemas para o meio ambiente;
- e terem custo aceitável (*DS TOOLS - DS MACHADO COMERCIO DE SOLDAS LTDA ME - Lead Free*, 2021).

As ligas de solda Sn-Sb são excelentes candidatas para soldagem livre de chumbo em altas temperaturas (~230 a 400 °C), devido às suas propriedades compatíveis com a liga de solda Sn-Pb. As condições de solidificação afetam não só a morfologia, mas também a escala de comprimento da microestrutura da fase  $\beta$ -Sn, e podem reger as propriedades mecânicas da solda com os compostos intermetálicos (IMCs - Intermetallic Compound) que se formam em juntas soldadas ricas em Sn (Laxmanan, 1998; Rocha, Siqueira and Garcia, 2003; Goulart *et al.*, 2010; Moura *et al.*, 2012; Lee and Huang, 2016).

A molhabilidade é uma característica essencial do material para definir propriedades de soldabilidade, principalmente em indústrias que utilizam a solda de brasagem, já que não há fundição entre a liga de adição e o substrato. A definição do ângulo de molhamento dá-se pelo equilíbrio da gota sob três tensões interfaciais no contato com a superfície sólida do substrato, em que  $\sigma_{VL}$  representa a tensão interfacial vapor-líquido,  $\sigma_{VS}$  é a tensão interfacial vapor-sólido e  $\sigma_{SL}$  sendo a tensão interfacial sólido-líquido como pode ser visto na imagem 2.14 (Zhenyu *et al.*, 2016).

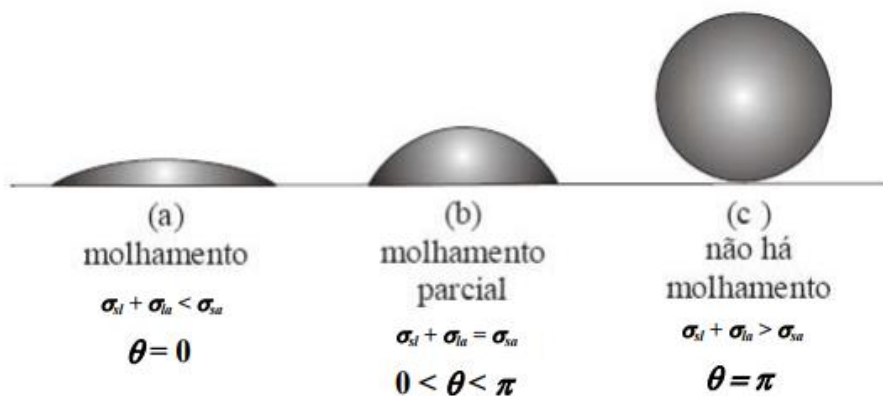
“A Figura 2 mostra o comportamento de uma gota sobre a superfície que apresenta alta molhabilidade ( $\theta = 0$ ), molhabilidade média ( $0 < \theta < \pi$ ) e nenhuma molhabilidade ( $\theta = \pi$ ). Para líquidos de elevada molhabilidade as forças coercivas (forças líquido-líquido) são maiores que as forças adesivas (forças sólido-líquido). Em líquidos de baixa molhabilidade, ocorre o oposto. É evidente que, se as forças de campo (gravitacionais, por exemplo) que agem no sistema são pequenas, o formato da gota se aproxima de uma esfera, com contato com a superfície em apenas um ponto, ou seja, com um ângulo de 180.º” (Osorio *et al.*, 2012).

Figura 1- Tensão na interface sólido-líquido ( $\sigma_{SL}$ ), Tensão da interface líquido-vapor ( $\sigma_{VL}$ ), Tensão na interface sólido-vapor ( $\sigma_{VS}$ )



Fonte:(Eustathopoulos et al., 2005)

Figura 2- Comportamento de molhamento de uma gota sobre uma superfície.



Fonte: adaptado de (Osorio et al., 2012)

## 2 METODOLOGIA

### 2.1 MATERIAIS

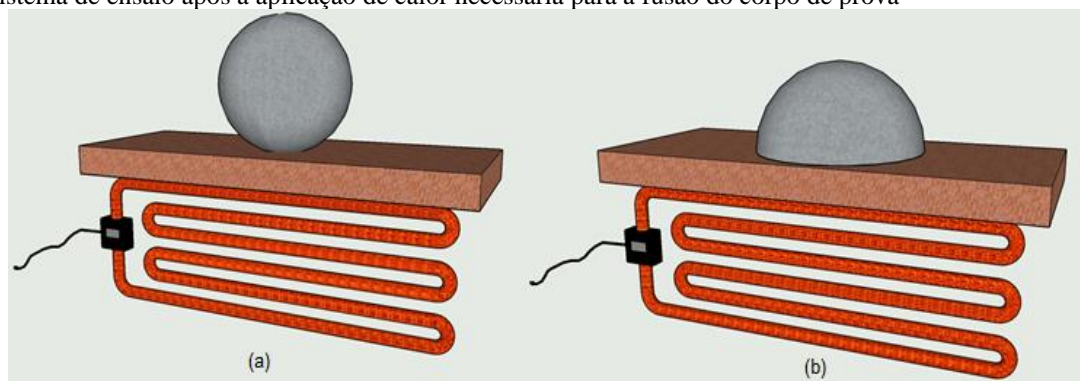
- Pó de Argila;
- Fogão elétrico (1 boca);
- Chapa de alumínio;
- Chapa de cobre;
- Corpo de prova Sn-2%Sb;
- Soprador térmico;
- Nível (Medidor de angulo);
- Pirômetro;
- Termopar;

- Microscópio ótico;
- Software Image J;
- Lixas D'agua;

## 2.2 MÉTODO PROPOSTO

O método proposto para a retirada do ângulo de molhabilidade é comparativo entre as ligas, com o propósito de aproximação do método da gota séssil (Luz, Ribeiro and Pandolfelli, 2008). A metodologia pode ser observada na Figura 3 a seguir.

Figura 3 – (a) Sistema de ensaio antes da aplicação de calor necessária para a fusão do corpo de prova. (b) Sistema de ensaio após a aplicação de calor necessária para a fusão do corpo de prova



Fonte: Autoria Própria

Onde os corpos de prova de diferentes ligas e com formato esférico idênticos são aquecidos a 20 °C acima de suas temperaturas *líquidus* sobre substratos de cobre e de alumínio, e, após sua re-solidificação, são analisados para a retirada de seus ângulos de molhamento.

## 2.3 PARA A CRIAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Os corpos de prova foram feitos no formato esférico de 1 centímetro de diâmetro. Para tanto, moldes de argila em pó misturado com água foram fabricados. Posteriormente as ligas Sn-2%Sb e Sn-32%Pb foram depositadas fundidas nos moldes. Para fundir as ligas utilizou-se um soprador térmico e os termopares para o controle de temperatura. Dessa forma, foram fundidos 2 corpos de prova para cada liga.

## 2.4 PARA A PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS

Em (Long *et al.*, 2005; Luz, Ribeiro and Pandolfelli, 2008) é comentado, entre outras variáveis, a importância do substrato para o comportamento da molhabilidade. Por



conta disto, foram utilizados dois tipos de substrato no ensaio, uma chapa de cobre e uma chapa de alumínio, ambas lixadas com lixas d'água de micrografia variando entre a granulometria 100 a 1200 mesh.

## 2.5 PARA O AQUECIMENTO DOS CORPOS DE PROVA E REALIZAÇÃO DO ENSAIO

Para a fonte de calor, foi utilizado um fogão de resistência elétrica de uma boca, com fiação adaptada para que o mesmo atingisse a temperatura necessária pelo tempo exigido pelo ensaio. As temperaturas utilizadas foram 20°C acima da temperatura *liquidus* da liga Sn-2%Sb e Sn-37%Pb e podem ser vistas na Tabela 1.

Tabela 1: Temperatura *liquidus* das ligas estudadas e temperaturas utilizadas ao longo do ensaio

Liga	Temperatura <i>liquidus</i>	Temperatura utilizada ao longo do ensaio
Sn-2%Sb	234°C	254°C
Sn- 37%Pb	183°C	203°C

Fonte: Aatoria Própria

Os substratos estavam nivelados para que nenhuma diferença na angulação influenciasse nos resultados e o pirômetro e os termopares foram utilizados para observar a temperatura, visto sua influência também para a molhabilidade (Ribeiro *et al.*, 2007; Luz, Ribeiro and Pandolfelli, 2008).

## 2.6 PARA A RETIRADA DO ÂNGULO DE MOLHABILIDADE

As imagens dos corpos de foram retiradas por um microscópio ótico e a leitura de seus ângulos foi feito com o auxílio do software ImageJ. Na Figura 4 podem ser vistos equipamentos do aparato experimental utilizado para a elaboração dos resultados.

Figura 4 – Equipamentos utilizados para o método de medição do ângulo de molhabilidade.

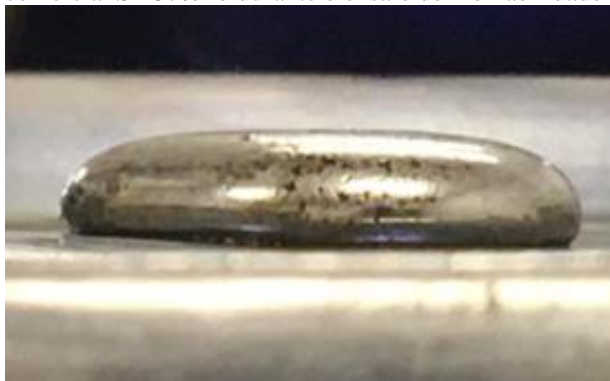


Fonte: Aatoria Própria

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

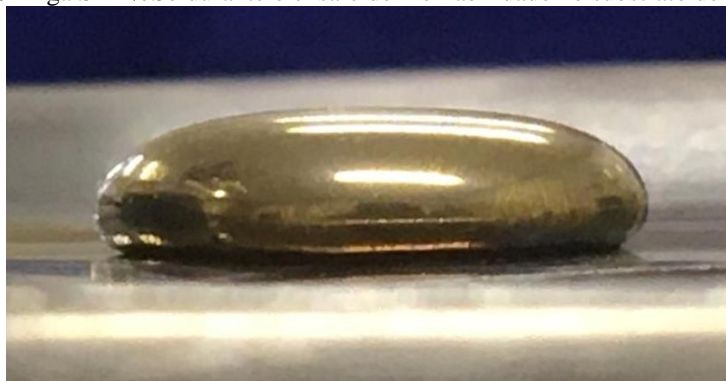
As Figuras 5 e 6 mostram os corpos de provas da liga comercial Sn-37%Pb e da liga em comparação Sn-2%Sb em substrato de alumínio, para a medição dos ângulos de molhabilidade.

Figura 5- Liga comercial Sn-37%Pb durante o ensaio de molhabilidade no substrato de alumínio



Fonte: Autoria Própria

Figura 6- Liga Sn-2%Sb durante o ensaio de molhabilidade no substrato de alumínio



Fonte: Autoria própria

A adesão das ligas foi significativa no substrato de cobre, enquanto no substrato de alumínio as ligas se soltavam facilmente da chapa após a solidificação.

As Tabelas 2 e 3 mostram que para cada corpo de prova foram retiradas duas medidas, formando quatro medidas para cada substrato, ou seja, alumínio e cobre, também foi retirado a média dos ângulos obtidos para futura análise.



Tabela 2: Ângulo de Molhabilidade de Ligas Sn-37%Sb e Sn-2%Pb em Substrato de Alumínio

Número de Ensaios	$\Theta$ Sn-37% Pb Alumínio	$\Theta$ Sn- 2%Pb Alumínio
1	146,2	151,4
2	147,1	154,3
3	150,3	155,2
4	151,7	156,2
Média	148,825	154,275

Fonte: Autoria própria.

Tabela 3: Ângulo de Molhabilidade de Ligas Sn-37%Sb e Sn-2%Pb em Substrato de Cobre

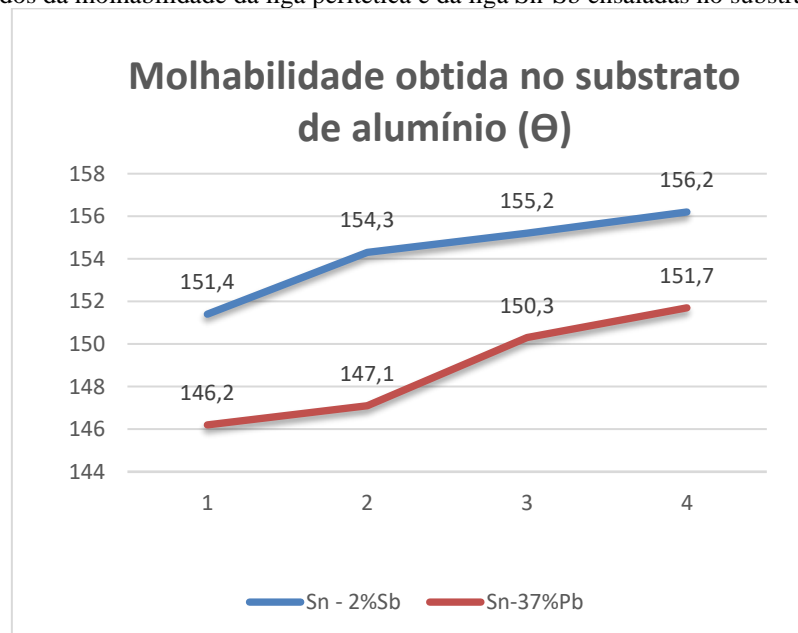
Número de Ensaios	$\Theta$ Sn-37% Pb Cobre	$\Theta$ Sn- 2%Pb Cobre
1	153,4	162,2
2	155,2	163,9
3	161,9	163,9
4	162,6	163,3
Média	158,275	163,325

Fonte: Autoria própria

Desta maneira, os gráficos foram gerados com os valores de molhabilidade em valor crescente, como mostram as Figura 7 e 8 a seguir.

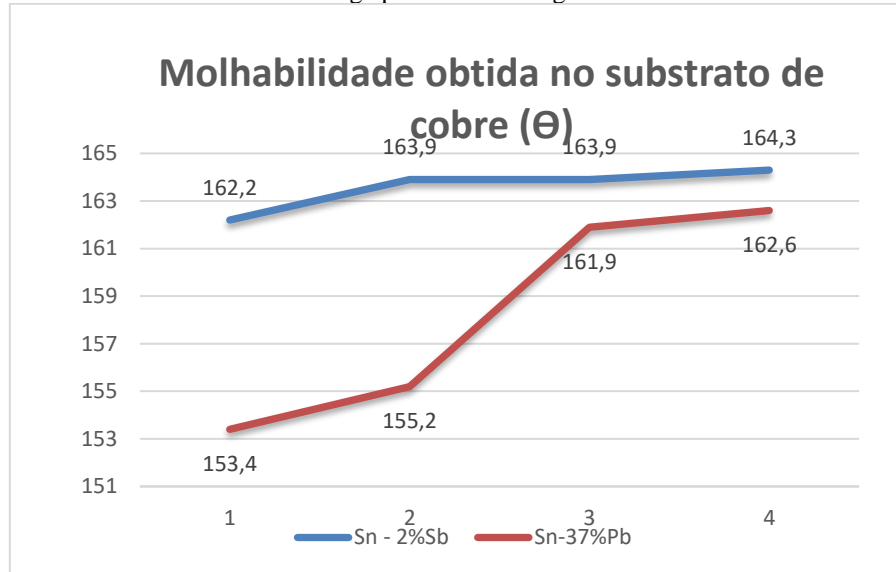
Ambas as ligas apresentaram molhamento parcial nos substratos. A liga comercial de Sn-Pb apresentou molhabilidade média 3% melhor que a do sistema Sn-Sb, no entanto, no substrato de cobre houve duas medições inferiores, com 1,3%. Em (Luz, Ribeiro and Pandolfelli, 2008), é comentado sobre a interferência do substrato na molhabilidade do material. Além da interferência nos resultados obtidos, os materiais também tiveram maior aderência ao substrato de cobre do que de alumínio ainda que ambas as superfícies tenham sido lixadas até a lixa d'água de 1200 mesh.

Figura 7: Dados da molhabilidade da liga peritética e da liga Sn-Sb ensaiadas no substrato de alumínio



Fonte: Autoria Própria

Figura 8: Dados da molhabilidade da liga peritética e da liga Sn-Sb ensaiadas no substrato de cobre



Fonte: Autoria Própria

#### 4 CONCLUSÃO

A partir dos dados expostos, conclui-se que:

- A liga Sn-2%Sb apresenta uma boa característica de molhabilidade, devendo ter outros ensaios da área para atestar sua função como uma liga *Solder Alloy* de alta temperatura;

- A liga Sn-2%Sb, assim como outras ligas do sistema Sn-Sb que apresentem uma boa molhabilidade, podem competir em futuros experimentos com ligas comerciais como a do eutético de chumbo quando aplicadas a ligas ternárias para a diminuição de seu ponto de fusão;

- A não utilização da gravidade que é comum nos experimentos de molhabilidade, como o da gota pendente e da gota séssil, abre precedentes para novos experimentos e análise de comportamento da molhabilidade das ligas aqui apresentadas em ambos os ensaios;

- É inegável a importância do substrato para resultado final da solda, como pode ser visto na aderência do material as chapas.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a estrutura e o apoio financeiro fornecido pelo IFPA, UFPA, CAPES e CNPq para o desenvolvimento deste trabalho.

## REFERÊNCIAS

- De Almeida, C. M. V. B. et al. (2013) 'Substituição das soldas estanho-chumbo na manufatura: efeitos na saúde do trabalhador e no desempenho ambiental', *Gestão & Produção*, 20(1), pp. 46–58. doi: 10.1590/S0104-530X2013000100004.
- Brandi, S. D. (2012) 'Ligas isentas de chumbo para soldagem branda para aplicação em eletrônica : uma abordagem ambiental', *Revisa Brasileira de Ciências Ambientais*, (26), pp. 18–32. Available at: [https://www.abes-dn.org.br/publicacoes/rbciamb/PDFs/26-06\\_Materia\\_3\\_artigos333.pdf](https://www.abes-dn.org.br/publicacoes/rbciamb/PDFs/26-06_Materia_3_artigos333.pdf) (Accessed: 15 February 2022).
- Dias, M. et al. (2015) 'Interconnection of thermal parameters, microstructure and mechanical properties in directionally solidified Sn–Sb lead-free solder alloys', *Materials Characterization*, 106, pp. 52–61. doi: 10.1016/J.MATCHAR.2015.05.015.
- 'DIRECTIVE 2002/95/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment' (no date).
- DS TOOLS - DS MACHADO COMERCIO DE SOLDAS LTDA ME - Lead Free (no date). Available at: <https://dstools.com.br/lead-free> (Accessed: 15 February 2022).
- EUR-Lex - 32012L0019 - EN - EUR-Lex (no date). Available at: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32012L0019> (Accessed: 15 February 2022).
- Eustathopoulos, N. et al. (2005) 'Measurement of contact angle and work of adhesion at high temperature', *Journal of Materials Science* 2005 40:9, 40(9), pp. 2271–2280. doi: 10.1007/S10853-005-1945-4.
- Fiorucci, A. R., Filho, B. and De Oliveira, N. (no date) 'Os Alótropos do Estanho QUÍMICA NOVA NA ESCOLA', 34, pp. 124–130.
- Goulart, P. R. et al. (2010) 'The effects of cell spacing and distribution of intermetallic fibers on the mechanical properties of hypoeutectic Al–Fe alloys', *Materials Chemistry and Physics*, 1–2(119), pp. 272–278. doi: 10.1016/J.MATCHEMPHYS.2009.08.063.
- Lauricella, C. M. (no date) 'Toxicidade do chumbo e sua substituição em ligas estanho-chumbo Lead toxicity and its replacement in tin-lead alloys'.
- Laxmanan, V. (1998) 'Cellular and primary dendritic spacings in directionally solidified alloys', *Scr. Mater.*, 38(8), pp. 1289–1297. doi: 10.1016/s1359-6462(98)00038-4.
- Lee, H.-T. and Huang, K.-C. (2016) 'Effects of Cooling Rate on the Microstructure and Morphology of Sn-3.0Ag-0.5Cu Solder', *Journal of Electronic Materials*, 45(1), pp. 182–190. doi: 10.1007/S11664-015-4189-3.
- Lei no 13.576, de 06 de julho de 2009 - Assembleia Legislativa do Estado de São Paulo (no date). Available at: <https://www.al.sp.gov.br/repositorio/legislacao/lei/2009/lei-13576-06.07.2009.html> (Accessed: 15 February 2022).
- Long, E. R. et al. (2005) 'Thermodynamic modeling of contact angles on rough, heterogeneous surfaces', *Advances in colloid and interface science*, 118(1–3), pp. 173–222. doi: 10.1016/J.CIS.2005.07.004.

Luz, A. P., Ribeiro, S. and Pandolfelli, V. C. (2008) 'Artigo revisão: uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários', *Cerâmica*, 54(330), pp. 174–183. doi: 10.1590/S0366-69132008000200007.

Meek, G. and Tech, G. (2005) 'Getting the leads out of electronics', *Environmental Health Perspectives*, 113(10). doi: 10.1289/EHP.113-A682.

Moura, I. T. L. et al. (2012) 'Cellular to dendritic transition during transient solidification of a eutectic Sn-0.7 wt%Cu solder alloy', *Materials Chemistry and Physics*, 132(1), pp. 203–209. doi: 10.1016/J.MATCHEMPHYS.2011.11.033.

Osorio, W. R. et al. (2012) 'The Effects of Microstructure and Ag<sub>3</sub>Sn and Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> Intermetallics on the Electrochemical Behavior of Sn-Ag and Sn-Cu Solder Alloys', *International Journal of Electrochemical Science*, 7(7), p. 6436. Available at: <https://bv.fapesp.br/en/publicacao/58620/the-effects-of-microstructure-and-ag3sn-and-cu6sn5-intermeta/> (Accessed: 17 February 2022).

Ribeiro, S. et al. (2007) 'The wettability of SiC ceramics by molten E<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ss)/AlN (E<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ss) = solid solution of rare earth oxides)', *Ceramics International*, 33(4), pp. 527–530. doi: 10.1016/J.CERAMINT.2005.10.026.

Rocha, O. L., Siqueira, C. A. and Garcia, A. (2003) 'Cellular spacings in unsteady-state directionally solidified Sn-Pb alloys', *Materials Science and Engineering A*, 361(1–2), pp. 111–118. doi: 10.1016/S0921-5093(03)00518-5.

Tu, K. (2007) 'Solder Joint Technology- Materials, Properties, and Reliability', *Reactions*, 117, p. 373.

Zhenyu, S. et al. (2016) 'Prediction of contact angle for hydrophobic surface fabricated with micro-machining based on minimum Gibbs free energy', *Applied Surface Science*, 364, pp. 597–603. doi: 10.1016/J.APSUSC.2015.12.199.