

PMT 594
TRABALHO DE FORMATURA II

AUTOR : Fábio Dragojevic

ORIENTADOR : Prof. Dr. Sérgio Duarte Brandi

DATA: 30/ 11/ 98

**ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

**TRABALHO DE FORMATURA
PMT 594**

*ESTUDO DO MOLHAMENTO E
ESPALHAMENTO DE LIGAS PARA
APLICAÇÃO EM ELETRÔNICA*

AUTOR : Fábio Dragojevic

ORIENTADOR : Prof. Dr. Sérgio Duarte Brandi

São Paulo, 30 de novembro de 1998.

Índice

1 - Justificativa	11
2 - Revisão bibliográfica	11
2.1 - Molhamento e espalhamento	11
2.2 - Trabalho de adesão	15
2.3 - Índices para determinar o espalhamento	16
2.3.1 - Índice de Feduska	16
2.3.2 - Índice de Bailey	17
2.3.3 - Índice de Pessel	17
2.4 - Influência dos fluxos de solda sobre o molhamento e espalhamento de ligas Pb-Sn no cobre.....	18
2.5 - Tensão superficial e capilaridade e sua relação com a soldagem branda..	21
2.6 - Influência da formação de compostos intermetálicos no molhamento e espalhamento	24
2.7 - O efeito da pré-estanhagem na soldabilidade do cobre	26
2.8 - Crescimento de intermetálicos em junções pré-estanhadas	30
3 - Objetivos	31
4 - Materiais e métodos	32
4.1 - Materiais consumíveis	32
4.2 - Procedimento de ensaio	33
4.2.1 - Medidas de temperatura no substrato.....	33

4.2.2 - Preparação dos substratos e dos metais de adição.....	33
4.2.3 - Execução dos ensaios	34
4.3 - Determinação dos ângulos de contato e das áreas de interface	35
5 - Resultados e discussão	37
5.1 - Molhabilidade do metal de adição.....	37
5.2 - Caracterização da camada de intermetálico formada na interface metal de adição / substrato.....	46
6 - Conclusões.....	49
7 - Referências bibliográficas.....	50

Índice de Figuras

Figura 1 - Distribuição das energias e do ângulo de contato de uma gota líquida sobre um substrato sólido ^[1]	12
Figura 2 - Campo de velocidades numa gota espalhando sobre um sólido ^[1]	15
Figura 3 - Gráfico atividade X temperatura dos fluxos resinoso e nucleante	21
Figura 4 - Interface líquido / vapor vista de cima	22
Figura 5 - Ascensão capilar de um líquido dentro de um tubo	23
Figura 6 - Junta unida por soldagem branda	24
Figura 7 - Diagrama de fases Cu-Sn	28
Figura 8 - Pontos de medição de temperatura sobre o substrato	33
Figura 9 - Determinação dos parâmetros geométricos da gota para o cálculo de suas áreas de interface ^[6]	36
Figura 10 - Ângulo de contato da liga 60%Sn-40%Pb em função da temperatura	41
Figura 11 - Ângulo de contato da liga 63%Sn-37%Pb em função da temperatura	42
Figura 12 - Ângulo de contato da liga 50%Sn-50%Pb em função da temperatura	42
Figura 13 - Ângulo de contato da liga 40%Sn-60%Pb em função da temperatura	43
Figura 14 - Análise química quantitativa da interface para o tempo de ensaio de 200 min - substrato cobre	46

Figura 15 - Análise química quantitativa da interface para o tempo de ensaio de 200 min - substrato latão.....	46
Figura 16 - Microestrutura da camada de intermetálico formada para os tempos de ensaio de 2, 5, 10, 20, 60 e 200min - substrato cobre	47
Figura 17 - Microestrutura da camada de intermetálico formada para os tempos de ensaio de 2, 5, 10, 20, 60 e 200min - substrato latão	47
Figura 18 - Evolução da espessura da camada de reação com o tempo de ensaio	48

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Escala de molhabilidade por Feduska	17
Tabela 2 - Classificação de Pessel para espalhamento.....	18
Tabela 3 - Composição química das adições	32
Tabela 4 - Características dos fluxos A e B	32
Tabela 5 - Código utilizado para cada experiência	34
Tabela 6 - Cálculo de θ , AsI, WI e WP - liga 60%Sn - 40%Pb ; substrato cobre.....	37
Tabela 7 - Cálculo de θ , AsI, WI e WP - liga 60%Sn - 40%Pb ; substrato latão.....	38
Tabela 8 - Cálculo de θ , AsI, WI e WP - liga 63%Sn - 37%Pb ; substrato cobre.....	38
Tabela 9 - Cálculo de θ , AsI, WI e WP - liga 63%Sn - 37%Pb ; substrato latão.....	39
Tabela 10 - Cálculo de θ , AsI, WI e WP - liga 50%Sn - 50%Pb ; substrato cobre.....	39
Tabela 11 - Cálculo de θ , AsI, WI e WP - liga 50%Sn - 50%Pb ; substrato latão.....	40
Tabela 12 - Cálculo de θ , AsI, WI e WP - liga 40%Sn - 60%Pb ; substrato cobre.....	40

Tabela 13 - Cálculo de θ , AsI, WI e WP - liga 40%Sn - 60%Pb ; substrato

latão.....41

Tabela 14 - Diferença entre as temperaturas de ensaio e *liquidus* de cada

liga.....44

Tabela 15 - Espessura das camadas de intermetálico formadas

nos substratos cobre e latão, na temperatura de 250°C para

a liga 63%Sn - 37%Pb.48

Lista de Símbolos e Abreviaturas

A	=	área
A_{sl}	=	área de interface sólido / líquido
A_{lv}	=	área de interface líquido / vapor
d	=	diâmetro da base da calota
D	=	diâmetro da esfera de metal de adição correspondente ao volume de material utilizado
F	=	energia livre de Helmholtz
h	=	altura da gota de líquido em contato com o substrato
m	=	massa da gota
r	=	raio da base da calota
R	=	raio da esfera de metal de adição
S	=	coeficiente de espalhamento
V	=	volume
W_{Asl}	=	trabalho realizado para consumir a interface sólido / líquido
W_{Alf}	=	trabalho realizado para consumir a interface fluxo / líquido
W_{Asf}	=	trabalho realizado para consumir a interface sólido / fluxo
W_{Acl}	=	trabalho realizado para a limpeza do substrato
WI	=	índice de molhamento de Feduska
WP	=	índice de espalhamento de Pessel
ρ	=	densidade

θ = ângulo de contato

γ_{fs} = energia de interface fluxo / sólido

γ_{lf} = energia de interface líquido / fluxo

1 - Justificativa

O fenômeno do molhamento e do espalhamento de um líquido sobre um substrato sólido é importante para a junção de diferentes materiais e, em particular, terminais de componentes eletrônicos em placas de circuitos impressos. Quando o molhamento é deficiente, não existe um contato efetivo físico entre o terminal do componente, as trilhas de cobre do circuito impresso e a adição utilizada para a junção. Esse fenômeno causa a chamada solda fria, que pode gerar problemas intermitentes sérios em equipamentos controlados por computador. Dependendo da natureza e interação entre os substratos e a adição para junção, pode ocorrer o molhamento do terminal e, em seguida o demolhamento.

Assim, é de fundamental importância conhecer como o molhamento e o espalhamento são alterados em função de diversas variáveis do processo de soldagem branda.

2 - Revisão Bibliográfica

2.1 - Molhamento e espalhamento

A molhabilidade é definida como sendo a capacidade de expansão espontânea de uma fase líquida sobre uma fase sólida^[1]. Assim, afirma-se que um líquido molha um sólido quando existe alguma afinidade entre eles. Neste caso, a superfície da interface sólido / líquido será diferente da superfície quando não ocorre o molhamento

Considerando-se uma gota molhando um substrato sólido, são definidas três interfaces : interface sólido / vapor, interface sólido / líquido e interface líquido/ vapor.

Pode-se afirmar que a forma de uma gota líquida sobre uma superfície sólida é determinada pela força da gravidade e pelas forças de interação de energia sólido / líquido (γ_{sl}), sólido / vapor (γ_{sv}) e a tensão superficial do líquido (γ_{lv}). Essas forças são assumidas a partir das tensões superficiais das respectivas interfaces, conforme figura 1.

A linha comum às três interfaces é chamada de linha de contato e o ângulo formado entre a interface líquido / vapor e o substrato sólido é chamado ângulo de contato (θ).

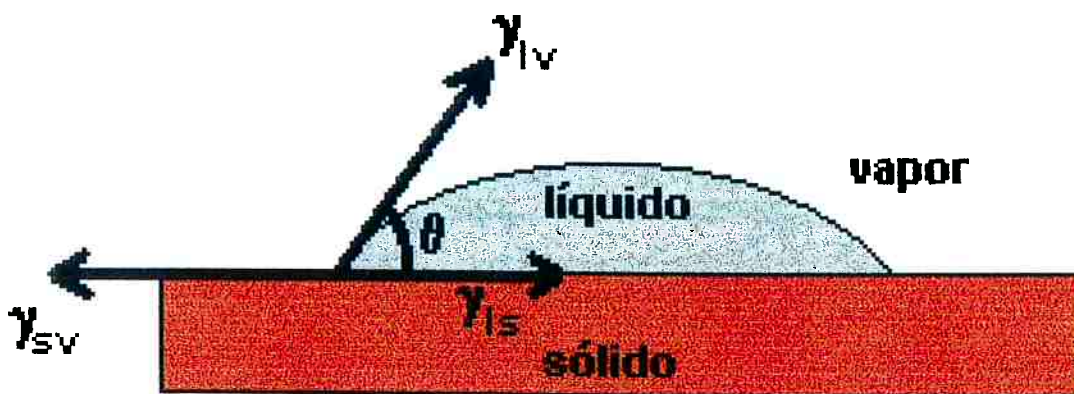


figura 1 : Distribuição das energias e do ângulo de contacto de uma gota líquida sobre um sólido.

O balanço de forças na linha de contacto sugere uma resultante dada por :

$$\cos \theta = (\gamma_{sv} - \gamma_{sl}) / \gamma_{lv} \quad (1)$$

Esta equação é conhecida como equação de Young e deve ser aplicada, respeitando-se as seguintes limitações : 1) há o equilíbrio termodinâmico ; 2) não existe adsorção na interface e 3) os valores das tensões superficiais da equação são valores obtidos bem distante da linha de contacto.

Quando o líquido molha o substrato sólido, o valor de θ é menor do que 90° . Por outro lado, quando o líquido não molha a superfície do substrato sólido, o valor de θ é maior do que 90° .

Analisando-se a equação de Young, pode-se associar a forma da gota a partir das forças correspondidas às suas interfaces. Se γ_{sv} é baixa, o líquido tende a formar uma esfera, com uma pequena área de contacto com a superfície sólida. Com um γ_{sv} cada vez menor, a gota tende a se expandir, conseqüentemente aumentando a área de contato com a superfície sólida. Neste caso, nota-se que houve um espalhamento da gota líquida sobre o sólido. O fenômeno do espalhamento é caracterizado pelo aumento da área de contato entre o substrato sólido e o líquido.

O fenômeno do molhamento e espalhamento de um líquido sobre um sólido pode ter duas abordagens distintas^[1]: uma termodinâmica e outra hidrodinâmica.

Considerando-se a abordagem termodinâmica, para que o líquido molhe completamente o sólido, o processo deve ser acompanhado pelo decréscimo da energia livre de Helmholtz, ou seja,

$$(\partial F / \partial A_{sl})_{V,T} < 0 \quad (2)$$

O coeficiente de espalhamento de um líquido na superfície de um sólido é definido como :

$$S_{vs} = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \gamma_{lv} \quad (3)$$

Fisicamente, o coeficiente de espalhamento mostra que o trabalho realizado para consumir a interface SV é igual ao trabalho para criar as interfaces SL e LV. Considerando $\theta = 0^\circ$, e substituindo a equação (3) em (1), encontra-se:

$$(\partial F / \partial A)_{v,T} = - S_{vs} \quad (4)$$

A equação acima mostra que o coeficiente de espalhamento, considerando o molhamento da gota líquida no substrato sólido, é positivo. Isso significa que, para a condição de que o processo de molhamento e espalhamento seja espontâneo, γ_{sv} será sempre maior do que a soma de γ_{sl} e γ_{lv} .

O estudo do espalhamento segundo a abordagem hidrodinâmica tem sido desenvolvida para fluidos bastante viscosos em substratos não metálicos. O movimento da gota é devido ao balanço de forças que atuam na linha de contato. A aplicação da equação da continuidade na linha de contacto torna a abordagem do espalhamento bastante difícil. Para viabilizar o estudo do espalhamento utiliza-se a teoria da lubrificação, que consiste na aplicação da equação da continuidade e do balanço da quantidade de movimento numa camada fina de um líquido viscoso^[1]. Esta teoria é válida para as seguintes condições : velocidade de espalhamento baixa, gota com tamanho pequeno e com geometria quase plana.

Para que ocorra o espalhamento, deve existir um campo de velocidade na gota, conforme mostra a figura 2.



figura 2 : Campo de velocidades numa gota espalhando sobre um sólido^[1].

Segundo o campo de velocidades esquematizado, haverá a tendência de molhamento e espalhamento da gota. Isto significa que haverá um aumento da sua área de contato com a superfície sólida.

2.2 - Trabalho de adesão

O trabalho de adesão (W) pode ser definido como o trabalho necessário para criar uma interface entre dois sólidos^[5,6,17].

No caso da interação não-reativa entre uma gota de metal líquido com um substrato sólido, tem-se:

$$W = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl} \quad (5)$$

Substituindo a expressão (5) na equação de Young-Dupré, obtém-se:

$$W = \gamma_{lv}(1 + \cos \theta) \quad (6)$$

Supondo γ_{lv} constante, o maior trabalho de adesão ocorre para $\theta = 0^\circ$. Assim, o trabalho de adesão é maximizado quando o líquido molha e espalha o máximo possível sobre a superfície do substrato.

A definição do trabalho de adesão está relacionada também com a resistência mecânica entre os dois sólidos. Portanto, a resistência mecânica da junta é tanto maior quanto maior for o trabalho de adesão.

2.3- Índices para estimar o espalhamento

A maioria dos trabalhos publicados reportam o ângulo de contato em função do tempo ou temperatura como um critério para avaliar a molhabilidade e ou o espalhamento de um líquido sobre um sólido. Um ângulo de contato pequeno pode significar que o líquido molhou o sólido e que o espalhamento foi significativo. Esse fato leva a uma confusão na literatura com relação a definição dos índices de espalhamento e de molhamento. Alguns desses índices são apresentados a seguir.

2.3.1- Índice de Feduska (WI)

A idéia desse índice é incluir o ângulo de contato e a área de espalhamento para tentar evitar a discrepância em certos resultados que apresentavam ângulo de contato e área de espalhamento pequenos^[6]. Foi proposta a seguinte relação:

$$WI = A \cdot \cos \theta \quad (7)$$

Utilizando a equação (7), Feduska propôs uma escala baseada nos resultados experimentais para estimar a molhabilidade de um sistema qualquer, que está apresentada na tabela 1. As áreas foram medidas em polegadas quadradas.

Tabela 1 - Escala de molhabilidade por Feduska^[6].

WI	Molhabilidade
>0,6	Excelente
0,5	Muito boa
0,3 - 0,4	Boa
0,2	Razoável
0,1	Ruim
< 0,1	Muito Ruim

3.3.2 - Índice de Bailey

Bailey propôs um índice para calcular o ângulo de contato teórico a partir da área de espalhamento e do volume de material utilizado^[9]. O valor do ângulo seria a medida de molhamento do líquido em estudo, apesar de utilizar a área de espalhamento no cálculo do ângulo de contato. A expressão foi deduzida levando-se em conta que não existe efeito do campo gravitacional e que o volume de material é pequeno :

$$A = 3,70.(V/\theta)^{2/3} \quad (8)$$

3.3.3 - Índice de Pessel (WP)

O índice de Pessel é calculado a partir da altura da gota (h) e do diâmetro teórico da gota (D) equivalente a massa utilizada do metal de adição^[10].

$$WP = [(D - h)/D]. 100 \quad (9)$$

Pessel classificou empiricamente o espalhamento de diferentes metais de adição, que está representado na tabela 2.

Tabela 2 - Classificação de Pessel para espalhamento^[10].

WP (%)	Espalhamento
60	Muito ruim
60 - 70	Ruim a razoável
70 - 80	Razoável a bom
80 - 90	Bom a muito bom
> 90	Muito bom a excelente

O cálculo do índice de Pessel parece não ser dependente da massa inicial do metal de adição. Além disso, WP é um índice típico de espalhamento, uma vez que não leva em conta o ângulo de contato que é típico para medir o molhamento de um metal líquido sobre um substrato.

3.4 - Influência dos fluxos de solda sobre o molhamento e o espalhamento de ligas Pb-Sn no cobre

A formulação de um fluxo de solda combina agentes escorificantes (ativadores) com outras substâncias escolhidas para uma determinada operação de soldagem.

Uma vez que, numa atmosfera redutora, uma amostra de determinada composição de liga Pb-Sn molhará espontaneamente um substrato sólido de cobre, uma função do fluxo deve ser de reduzir a superfície oxidada do metal de adição (liga Pb-Sn) e do substrato, de tal modo a “limpar” estas superfícies.

Considerando o fluxo no estado líquido, como é usualmente encontrado, haverá então a presença de um segundo líquido no sistema Pb-Sn e substrato cobre. Desta forma, a expressão (2) pode ser derivada se as seguintes considerações forem feitas^[7]:

- a) a aderência entre o fluxo líquido e o substrato de cobre é um fator que dificulta o espalhamento do metal de adição;
- b) a aderência entre o fluxo líquido e o metal de adição é um fator que contribui ao espalhamento deste.

A probabilidade de ocorrência da consideração (b) segue do fato de que o espalhamento da liga Pb-Sn no substrato de cobre envolve um aumento da área de interface fluxo - metal de adição, que terá um maior trabalho de adesão entre os dois.

Assim, a expressão (3) pode ser escrita como^[7] :

$$S = W_{Asl} + W_{Afl} - W_{Asf} - W_{cl} \quad (10)$$

Substituindo em termos de energias de interface tem-se, desprezando-se o trabalho de coesão no líquido,

$$S = \gamma_{fs} - \gamma_{ls} - \gamma_{lf} \quad (11)$$

A

lém disso, pode ser mostrado que, assumindo um excesso de fluxo no sistema, o coeficiente de espalhamento pode ser dado por :

$$S = \gamma_{fl} (\cos \theta + 1) \quad (12)$$

Quando estanho fundido é colocado em contato com uma superfície de cobre, é sabido que nesta interface haverá a formação de compostos intermetálicos. É legítimo considerar que a energia de interface - como sendo aquela entre estanho e cobre - não afete as expressões (10), (11) e (12). Porém, se algum cobre dissolver-se no estanho, a energia de interface será afetada.

O efeito de impurezas na superfície do substrato sólido, tais como óxidos, exercerão influências no valor de $(\gamma_{fs} - \gamma_{ls})$. Em geral esse valor será diminuído, produzindo um decréscimo do coeficiente de espalhamento, e, portanto, o valor de θ será aumentado. Em última análise, as impurezas na superfície do substrato sólido dificultarão a molhabilidade do metal de adição neste substrato. Assim, verifica-se que a expressão para o coeficiente de espalhamento pode ser aplicada mesmo fora das condições ideais.

A capacidade de remover contaminações superficiais do sólido e do líquido pelo fluxo, também chamado de atividade do fluxo, possui uma forte dependência com a temperatura. Pode-se descrever esquematicamente as atividades de diferentes fluxos segundo a figura 3.

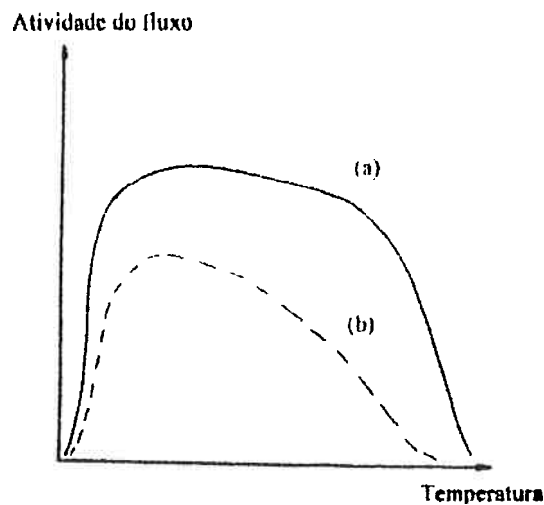


figura 3 : Gráfico da atividade do fluxo em função da temperatura para dois fluxos diferentes.

Percebe-se na figura 3 que cada tipo de fluxo possui um intervalo ótimo de temperaturas. Nesse intervalo a atividade do fluxo é máxima, ou seja, possui uma maior capacidade de limpeza dos óxidos. Para uma determinada temperatura T , os fluxos podem ter atividades diferentes.

Com uma maior atividade do fluxo, haverá uma maior tendência da gota ao molhamento e ao espalhamento. Assim, pode-se dizer que o fluxo auxilia no aumento do trabalho de adesão entre o metal de adição e o substrato sólido.

3.5 - Tensão superficial e capilaridade e a sua relação com a soldagem branda

Uma tensão é uma pressão negativa, e como pressão é força por unidade de área a tensão superficial é força por unidade de comprimento. A tensão superficial atua paralelamente à superfície e puxa para dentro de modo a se opor a qualquer tentativa feita no sentido de aumentar a área de superfície.

Na realidade, uma interface separando duas fases α e β deve ser uma região com uma certa espessura, na qual existe uma variação gradual das propriedades de α às de β . A posição deste plano divisor entre as duas regiões é chamada superfície de tensão. Pode ser aprovado rigorosamente que as propriedades da camada superficial são suficientes para estabelecer completamente a posição desta superfície de tensão e o valor da tensão superficial que nela atua. A figura 4 mostra uma interface líquido - vapor. Percebe-se que trabalho deve ser realizado contra a tensão superficial para aumentar a área da superfície.

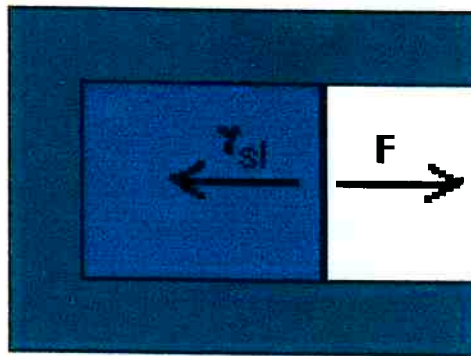


figura 4 : Interface líquido / vapor vista de cima.

Voltando-se à equação de Young, verifica-se que esta representa o balanço de energias interfaciais envolvidas, que por sua vez estão relacionadas com o fenômeno da capilaridade.

Os fenômenos capilares são uma consequência de atração da superfície sólida pelas moléculas de um líquido. A ascensão ou descensão de líquidos em tubos capilares e suas aplicações à medida da tensão superficial podem ser tratadas quantitativamente.

Se um líquido se eleva num capilar de vidro, tal como a água, ou é abaixado, como o mercúrio, isto depende da grandeza relativa das forças de coesão entre as próprias moléculas líquidas e as forças de adesão entre o líquido e as paredes do tubo. Estas forças determinam o ângulo de contato θ que o líquido faz com as paredes do tubo (figura 5). Se este ângulo for menor que 90° , diz-se que o líquido molha a superfície e se forma um menisco côncavo; um ângulo de contato maior que 90° corresponde a um menisco convexo^[5]. A ocorrência de um menisco côncavo conduz à ascensão capilar, como é mostrado na figura 5.

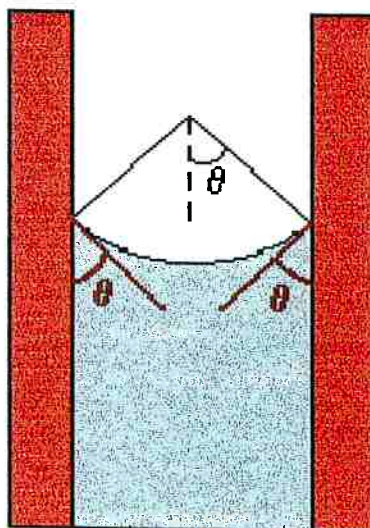


figura 5 : Ascensão capilar de um líquido dentro de um tubo.

Assim que se forma o menisco, a pressão sob a superfície curva é menor que a pressão acima da mesma, mas esta é igual à pressão na superfície plana. O líquido então sobe no tubo até que o peso da coluna líquida

contrabalance exatamente a diferença da pressão e restaure o equilíbrio hidrostático.

Este fenômeno é usualmente empregado, tendo uma de suas principais aplicações em juntas para serem brasadas ou unidas na soldagem branda.

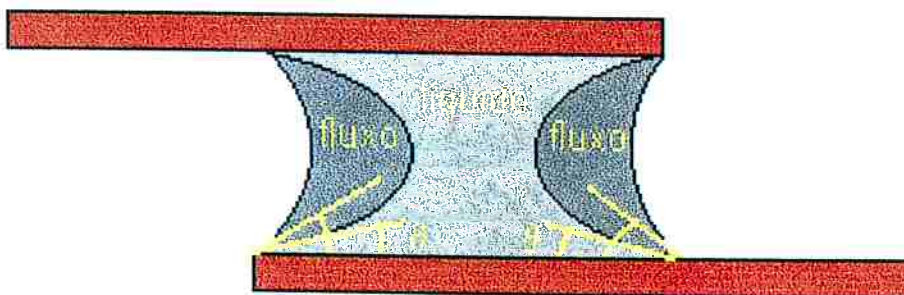


figura 6 : Junta unida por soldagem branda.

Na junta esquematizada acima, verifica-se que o metal líquido molha a superfície horizontal dos substratos. Conseqüentemente, há um espalhamento do metal líquido com uma adesão do fluxo utilizado, formando o menisco.

Dessa forma, com o molhamento do metal de adição nos substratos, o trabalho de adesão associado ao sistema é alto. Assim, cria-se uma grande resistência mecânica na junta.

3.6 - Influência da formação de compostos intermetálicos no molhamento e espalhamento

A formação de compostos intermetálicos ocorre em muitos sistemas, dentre os quais o sistema Pb-Sn e substrato cobre. Neste sistema as fases intermetálicas poderão ser Cu_3Sn e Cu_6Sn_5 [8].

O arranjo atômico será mais complicado, dependendo da maior ou menor extensão da natureza química dos átomos. Em sistemas onde nenhum composto intermetálico é encontrado, a variação de entalpia é, na maioria das vezes, relativamente baixo.

Quando os intermetálicos são formados, geralmente há uma considerável variação de entalpia, resultante da grande afinidade entre os átomos envolvidos. A grande estabilidade de certos compostos é demonstrada pelos seus altos pontos de fusão, em comparação aos pontos de fusão de metais puros. A ocorrência de intermetálicos significa então que átomos diferentes “atraem-se” mutuamente com mais intensidade do que átomos iguais.

Se intermetálicos são formados na interface, a energia interfacial conseqüentemente será menor. As ligas usadas para brasagem ou soldagem branda freqüentemente contém compostos com o metal base, por exemplo o silício e o boro (para brasagem) e estanho ou índio (para soldagem branda). Certos intermetálicos são frágeis e portanto é necessário evitar camadas espessas entre o substrato e o metal de adição. Os elementos que formam os intermetálicos precisam então ser controlados com muito cuidado. O tempo e a temperatura do processo são também variáveis importantes.

No caso da adição baseada em ligas Pb-Sn, o molhamento é facilitado pelo Sn, que forma compostos intermetálicos o cobre. O espalhamento pode ser avaliado através de uma amostra de liga, fundida sobre uma placa de cobre aquecida. A área máxima de dispersão, ou seja, o menor valor do ângulo de contato é observada com ligas contendo aproximadamente 60% em peso de

estanho^[8]. Circunstancialmente, isto ocorre quase no mesmo nível para a composição eutética (Pb-63%Sn).

3.7 - O efeito da pré-estanhagem na soldabilidade do cobre

Uma soldagem pode ser feita por um metal de adição (geralmente Pb-Sn) em contato com uma superfície metálica (cobre ou níquel), proporcionando uma ligação entre estes. A soldabilidade - a capacidade de uma boa ligação - possui características cinéticas e termodinâmicas para promover o molhamento na interface metal de adição - interface. A cinética de molhamento deve ser de tal maneira, que a ligação é concluída num curto espaço de tempo, disponível num processo industrial.

A termodinâmica de molhamento pode ser compreendida através de duas equações, que também proporcionam uma estrutura conveniente para a discussão de idéias básicas nas operações de soldagem. A primeira é a equação de Young:

$$\cos \theta = \frac{(\gamma_{sv} - \gamma_{sl})}{\gamma_{lv}} \quad (1)$$

Quando um metal de adição líquido é colocado numa superfície sólida, este espalhar-se-á sobre a superfície, gerando um ângulo de contato θ .

Ao atingir-se o equilíbrio, pode-se escrever a equação (1).

Para um eficiente molhamento, o ângulo de contato deve ser tão pequeno quanto possível. O molhamento ideal ocorre quando θ é igual a 0. Neste caso, o líquido espalha-se sobre o substrato sólido livremente, formando um filme contínuo. Assim, o molhamento ocorre quando γ_{sv} é tão grande quanto possível, enquanto que γ_{sl} e γ_{lv} devem ser baixos.

A segunda equação importante é a relação de Gibbs. Ela relata que qualquer alteração espontânea que ocorra na interface deva ser satisfeita pela seguinte relação:

$$\Delta\gamma \leq 0 \quad (13)$$

A equação (13) sugere como pode-se manipular os termos da equação (1) para promover o molhamento.

Primeiro, pode-se considerar a escolha do substrato e do metal de adição para minimizar o γ_{SL} . A relação de Gibbs sugere que γ_{SL} pode ser efetivamente diminuída pela escolha de um metal de adição que tenha uma veloz e espontânea interação interfacial com o substrato. Metais de adição comuns contém estanho, que forma compostos intermetálicos com o cobre a temperaturas normais numa operação de soldagem branda. Estes intermetálicos são as fases ϵ (Cu_3Sn) e η (Cu_6Sn_5), que são responsáveis pelo molhamento das ligas Pb-Sn no cobre.

Pode-se também considerar a preparação da superfície do substrato para maximizar γ_{SV} . Quando uma superfície metálica é exposta ao ar, esta adsorve óxidos e induz sujeira. A equação 2 mostra que todos esses processos levam à diminuição de γ_{SV} e, conseqüentemente, inibem o molhamento. Limpando a superfície com um fluxo de solda, por exemplo, aumenta-se γ_{SV} , promovendo o molhamento.

Entretanto, fluxos muito reativos produzem produtos químicos que são, na maioria das vezes, contaminantes indesejáveis. Assim, é comum na fabricação de componentes eletrônicos a pré-estanhagem da superfície dos substratos cobrindo-os com uma fina e protetora camada de Sn ou liga Pb-Sn. Au eletrodepositado também pode ser usado. A camada pré-estanhada protege

o substrato metálico da oxidação e contaminação, além de, teoricamente, facilmente ser dissolvida ou molhada pelo metal de adição. O processo de molhamento geralmente é acompanhado por um fluxo brando, que ajuda na limpeza da superfície pré-estanhada, diminuindo o valor de γ_{LV} .

A cinética de molhamento durante a soldagem branda, geralmente, é determinada pela cinética das reações que ocorrem na interface. No caso da liga Pb-Sn em contato com uma superfície limpa de cobre, a reação pertinente é aquela da formação do devido intermetálico Cu-Sn na interface. A temperaturas comuns de soldagem branda, o intermetálico geralmente formado é a fase η (Cu_6Sn_5)^[14]. Este é o intermetálico rico em estanho no sistema Cu-Sn, conforme mostra a figura 7.

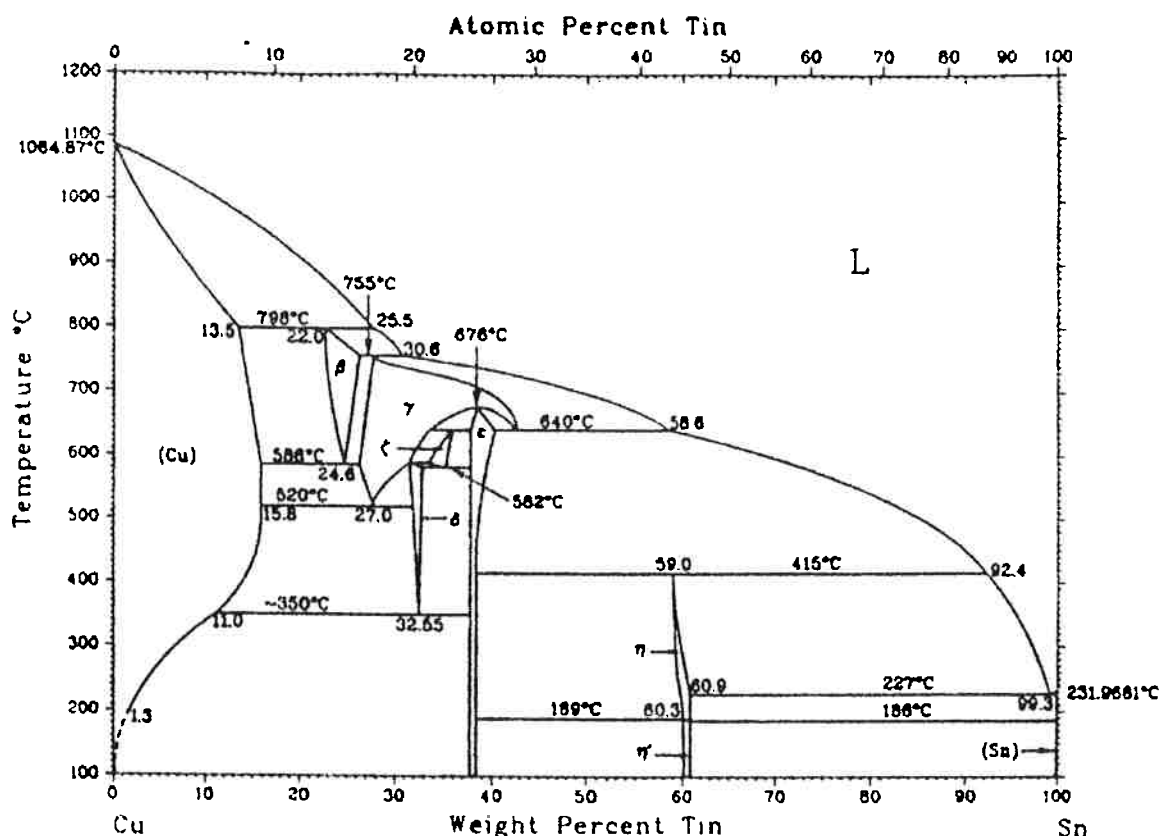


Figura 7 : Diagrama de fases Cu-Sn, mostrando os intermetálicos η (Cu_6Sn_5) e ϵ (Cu_3Sn)^[17].

Este é preferido, desde que o estanho difunde-se rapidamente através do metal de adição líquido. Então, o crescimento da camada de intermetálicos promovida pelo cobre será o limitante da cinética deste processo. Entretanto, a formação da fase η é restrita a temperaturas aproximadamente abaixo de 400°C no sistema binário Cu-Sn. A formação da fase ε (Cu_3Sn) é realizada a temperaturas maiores^[14].

No caso do metal de adição em contato com uma camada pré-estanhada, a cinética de molhamento é determinada pela velocidade de reação entre esses dois componentes. Habitualmente, a camada pré-estanhada está presente, e a cinética de molhamento é limitada pela velocidade de fusão ou dissolução da camada pré-estanhada. A velocidade de molhamento é aumentada por um pequeno tamanho de grão na camada de intermetálicos, que permite a penetração do metal de adição líquido nos contornos de grão. Porém, é diminuída pela oxidação da superfície pré-estanhada. Particularmente, a camada pré-estanhada com intermetálicos expostos na interface de molhamento diminui sua velocidade de molhamento.

Alguns dos principais problemas encontrados nos componentes pré-estanhados é a baixa soldabilidade durante a armazenagem destes componentes^[15]. Esta armazenagem é geralmente realizada por um período antes da montagem e são secados, sendo expostos a altas temperaturas antes da soldagem. Isto é feito visando a remoção de umidade, que diminui a cinética de reação. A umidade é encontrada em componentes com baixo molhamento, fazendo com que haja rejeição do componente ou ressoldagem de algumas partes. Alguns experimentos sugerem que as fontes do problema de umidade podem muitas vezes serem controladas^[14].

3.8 - Crescimento de intermetálicos em junções pré-estanhadas

Quando o cobre é exposto ao ar, é desenvolvida uma camada de óxido que deve ser removida. Para a resolução deste problema, as placas de circuito impresso são pré-estanhadas. Entretanto, a soldabilidade de uma superfície pré-estanhada é muitas vezes deteriorada durante o seu armazenamento ou sua secagem a alta temperatura.

Numa amostra pré-estanhada em junção com uma liga Pb-Sn eutética, sabe-se que o estanho será consumido rapidamente pela fase intermetálica^[15]. Aparecerão duas características devido a esta camada pré-estanhada: o volume finito de cobre acumulado na interface e a reconfiguração da fase rica em chumbo^[15]. A rápida difusão do cobre em chumbo causa enriquecimento em cobre da fase intermetálica em crescimento nesta amostra pré-estanhada. Enquanto que a grossa camada de metal de adição promove um grande volume de cobre disperso, o pequeno volume de cobre da camada pré-estanhada permite que este elemento aí acumulado reaja com o estanho, formando a fase η na frente da interface. Como o estanho é consumido para a formação desta fase, a interface sólido-líquido apresentará ilhas de chumbo. Além disso, a fase η será convertida gradualmente em fase ϵ , uma vez que há uma possível migração do cobre vindo do substrato. Ao mesmo tempo, há a segregação das fases ϵ e Pb, de tal forma a reduzir a tensão de interface sólido-líquido.

Quando a amostra é pré-estanhada com uma liga Pb-5%Sn, ocorrem características especiais^[15]. A 170°C, a solução sólida em equilíbrio é homogênea. Dessa forma, os precipitados ricos em Sn na camada pré-estanhada começam a se dissolver quando o sistema é aquecido a 170°C.

Porém, a camada de intermetálico na interface com o substrato de cobre terá estanho remanescente. O consumo desse elemento para o crescimento da fase intermetálica a partir do metal de adição, substitui a força motriz para o crescimento de uma camada intermetálica contínua. Sabendo que a grande área superficial promove a força motriz para o espessamento da camada de intermetálicos na interface, este processo é muito lento para afetar a sua morfologia^[2].

Outra importante característica desta liga é a continuidade da fase residual de chumbo^[15]. O estanho é acumulado dentro de intermetálicos isolados, sendo portanto a fração volumétrica de chumbo suficiente para manter esta integridade. Conseguindo uma camada pré-estanhada suficientemente fina aliada a uma temperatura adequada, essa camada de chumbo pode ser rapidamente dissolvida nesta liga. Isto faz com que as amostras sejam eficientemente molhadas pelo metal de adição.

3 - Objetivos

Os objetivos desse trabalho são:

- Comparar o molhamento e o espalhamento de adições para soldagem branda, utilizando substratos e fluxos de naturezas diferentes, pelo ensaio da gota séssil.
- Caracterizar o produto de reação na interface metal de adição/interface, bem como a sua evolução em função do tempo de ensaio de molhamento.

4 - Materiais e métodos

4.1 - Materiais consumíveis

Foram utilizadas chapas de cobre e de latão 70%Cu-30%Zn como substrato, com dimensões características de 25 mm X 25mm. Como metal de adição, foram utilizadas as seguintes ligas : 63%Sn / 37%Pb (A) ; 60%Sn / 40%Pb (B); 50%Sn / 50%Pb (C) e 40%Sn / 60%Pb (D). A análise química das adições estão apresentadas na tabela 3.

Tabela 3 : Composição química das adições (porcentagem em peso).

liga	Sn	Pb	Bi	Cu	As	Fe
A	99,934	0,025	0,005	0,001	0,015	0,002
B	60,197	39,555	0,230	0,012	0,005	0,001
C	63,302	36,662	0,026	0,008	0,001	0,001
D	49,818	50,131	0,019	0,022	0,007	0,003
E	40,032	59,870	0,061	0,031	0,004	0,002

Teve-se também o emprego de dois tipos de fluxos orgânicos : A (resinoso) e B (no-clean). As características desses fluxos encontram-se na tabela [4], fornecidas pelo fabricante.

Tabela 4 - Características dos fluxos A e B.

fluxo	A	B
densidade (g/cm ³)	0,821	0,802
cor	âmbar	incolor
% de sólidos em peso	15,0	3,1
ponto de ebulição (°C)	78	79
pressão de vapor(mmHg)	40	33
solubil. em H ₂ O	insolúvel	solúvel

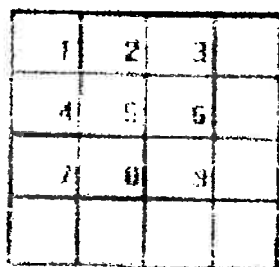
Além disso, foi caracterizado o produto de reação na interface. Para esta parte do trabalho, houve a necessidade do embutimento do conjunto metal de adição molhado na superfície do substrato. Utilizou-se então resina para seu embutimento.

4.2 - Procedimento do ensaio

4.2.1 - Medidas de temperaturas no substrato

Antes de começar a executar qualquer ensaio, foi necessário ter-se o conhecimento, em termos de distribuição de temperatura, do substrato sobre a chapa aquecedora a ser utilizada nos ensaios subseqüentes.

Foram divididos os substratos (tanto o de cobre como o de latão) em 16 regiões de mesma área, formando 9 pontos de intersecção, conforme mostra a figura 8. Colocado o substrato sobre a placa aquecedora, foram medidas as temperaturas destes pontos com um termopar do tipo K.



1	2	3	
4	5	6	
7	8	9	

figura 8 : Pontos de medição de temperaturas sobre o substrato.

4.2.2 - Preparação dos substratos e dos metais de adição

Antes da execução do ensaio é necessário um perfeito polimento da superfície do substrato, sobre a qual será depositada o metal de adição.

Inicialmente, foi feito o polimento grosseiro com as lixas 180, 220, 320, 480 e 600. Em seguida, fez-se o polimento fino nas politrizes com as lixas de 6µm e de 3µm. Após uma lavagem desta superfície com água e álcool para limpeza, o substrato esteve pronto para ser utilizado no ensaio.

O preparo dos metais de adição necessita apenas da medida da massa da liga a ser utilizada no ensaio. Essa massa deve ser de aproximadamente 0,1g, conforme sugere a norma JIS Z 3191.

4.2.3 - Execução dos ensaios

Após preparado o substrato, foi adicionado em sua superfície o fluxo. Feito isso, transportou-se esse substrato à superfície da chapa aquecedora, na temperatura do ensaio. Estando o substrato à mesma temperatura da chapa aquecedora, foi adicionado então o metal de adição (previamente imerso no mesmo tipo de fluxo utilizado no substrato) sobre sua superfície. O tempo de ensaio foi de 20min. Este tempo foi suficiente para atingir o equilíbrio termodinâmico.

Após esse tempo, foi realizado um resfriamento rápido do conjunto, tomando cuidado para não haver alteração da forma da gota.

Os parâmetros, materiais e repetições estão mostradas na tabela 5.

Tabela 5 : Código utilizado para cada experiência.

Ligas	Temperatura	Repetição
A 100%Sn	1 190°C	I
B 60%Sn - 40%Pb	2 220°C	II
C 63%Sn - 37%Pb	3 250°C	III
D 50%Sn - 50%Pb		
E 40%Sn - 60%Pb		

Assim, por exemplo, o ensaio cujo código é C 3 I, indica que este foi realizado a 250°C e o metal de adição utilizado foi a liga 63%Sn - 37%Pb. Cada código foi acompanhado de dois tipos de fluxo : o resinoso (R) e o no-clean (NC). Além disso, foram utilizados dois materiais como substrato: o cobre e o latão.

Para cada ensaio foram medidos a altura e o diâmetro médio. Além disso, cada experimento (com seus respectivos tipos de fluxo e de substrato) foi repetido três vezes, para ter-se um melhor tratamento estatístico dos dados coletados.

Para a análise química da reação de interface, foi proposta a medida da camada de intermetálicos formadas em seis tempos distintos de ensaio: 2 min, 5 min, 10 min, 20 min, 60 min e 200 min, utilizando fluxo resinoso, temperatura de 250°C e adição de liga eutética Pb-Sn (63% Sn- 37% Pb).

Após embutida a amostra, foi realizado o seu polimento nas politrizes de 6µm e 3µm. Isso possibilitou as análises químicas das interfaces nos respectivos corpos de prova no microscópio eletrônico de varredura, bem como as fotografias das suas microestruturas. O ataque empregado tem a seguinte composição : 20mL de NH₄OH e 80mL de H₂O destilada.

4.3 - Determinação do ângulo de contato e das áreas de interface

Pode-se calcular o ângulo de molhamento (θ) existente entre a gota e o substrato de cobre a partir da equação (14) :

$$V = \frac{1}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot (2 - 3 \cdot \cos\theta + \cos^3\theta) \quad (14)$$

considerando a gota como uma calota esférica.

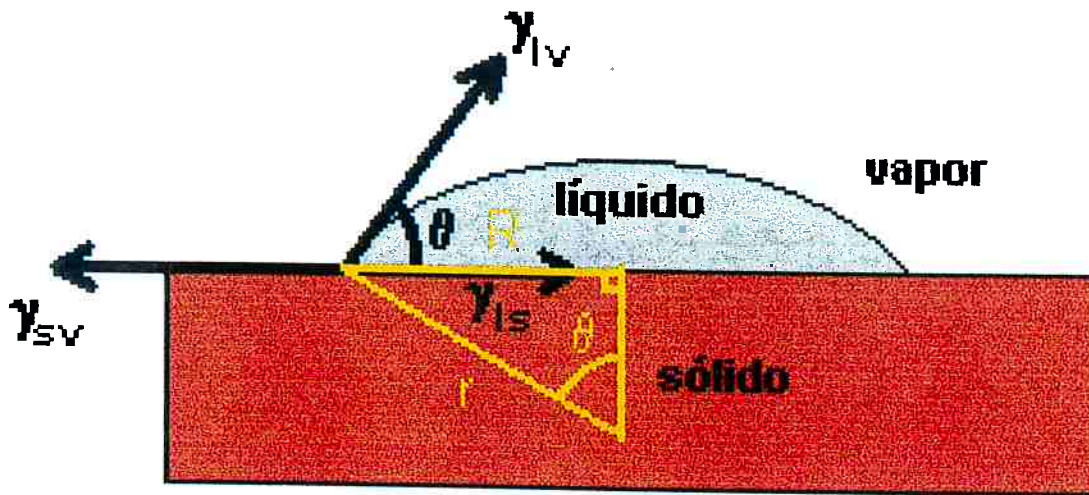


Figura 9 : Determinação dos parâmetros geométricos da gota para o cálculo das suas áreas de interface.

Por construção geométrica, $\text{sen}\theta = \frac{R}{r}$. Como $R = \frac{d}{2}$, tem-se que :

$$r = \frac{d}{2 \cdot \text{sen}\theta} \quad . \quad \text{Além disso, } V = \frac{m}{\rho} \quad . \quad \text{Assim, (14) fica :}$$

$$\frac{m}{\rho} = \frac{\pi \cdot d^3 \cdot (2 - 3 \cdot \cos\theta + \cos^3\theta)}{\text{sen}^3\theta} \quad (15)$$

Resolvendo a equação (15), tendo m (massa da gota), ρ (densidade da liga) e d (diâmetro da base da calota) conhecidos, encontra-se o valor de θ .

A partir de θ , pode-se calcular os valores das áreas das interfaces líquido / vapor (16) e sólido / líquido (17).

$$Alv = \frac{\pi \cdot d^2 \cdot (1 - \cos \theta)}{2 \cdot \sin^2 \theta} \quad (16)$$

$$Asl = \frac{\pi \cdot d^2 \cdot (1 - \cos^2 \theta)}{4 \cdot \sin^2 \theta} \quad (17)$$

5 - Resultados e Discussão

5.1 - Molhabilidade do metal de adição

A partir dos diâmetros e alturas médias de cada gota, além de suas respectivas massas, foram calculados, através das equações (14), (15) e (16) os valores de θ , Asl , WI e WP , conforme tabelas 6 a 13.

Tabela 6: Cálculo de θ , Asl , WI e WP - Liga 60%Sn-40%Pb; Substrato Cobre

fluxo	T (°C)	m (g)	d (mm)	h (mm)	θ (°)	$A_{sl}(cm^2)$	WI	WP
Resinoso	190	0,093	8,76±0,45	0,40±0,02	12,47±2,45	0,635±0,068	0,97	95,4
	220	0,096	6,11±0,10	0,84±0,02	17,67±4,77	0,296±0,010	0,17	86,25
	250	0,098	7,18±0,17	0,50±0,02	18,52±3,29	0,420±0,096	0,62	93,03
	300	0,095	7,58±0,57	0,48±0,03	19,14±2,01	0,431±0,085	0,64	93,66
	350	0,097	7,23±0,71	0,50±0,02	19,56±1,21	0,450±0,072	0,53	93,08
Noclean	190	0,095	4,67±0,90	1,10±0,03	55,49±3,15	0,172±0,013	0,15	76,45
	220	0,092	5,91±0,18	0,78±0,02	32,57±4,72	0,264±0,045	0,34	86,80
	250	0,094	5,38±0,34	0,93±0,02	34,41±4,28	0,271±0,105	0,35	82,71
	300	0,096	5,02±0,43	1,13±0,03	46,13±3,99	0,242±0,041	0,26	77,49
	350	0,095	3,51±1,28	1,84±0,03	82,64±3,17	0,114±0,004	0,02	47,58

Tabela 7: Cálculo de θ , A_{sl} , WI e WP - Liga 60%Sn-40%Pb; Substrato Latão.

fluxo	T (°C)	m (g)	d (mm)	h (mm)	θ (°)	$A_{sl}(cm^2)$	WI	WP
Resinoso	190	0,106	6,41±0,26	0,60±0,02	24,99±4,32	0,346±0,047	0,49	90,64
	220	0,102	6,23±0,53	0,76±0,02	27,12±1,76	0,313±0,019	0,43	87,80
	250	0,101	6,20±1,08	0,77±0,02	27,34±4,31	0,299±0,032	0,41	87,58
	300	0,100	6,14±0,87	0,86±0,02	29,81±1,70	0,292±0,023	0,39	85,99
	350	0,098	5,88±0,18	0,80±0,03	30,44±1,38	0,283±0,016	0,38	86,39
Noclean	190	0,090	2,69±0,10	2,32±0,02	106,6±6,62	0,068±0,012	-0,03	13,75
	220	0,092	2,86±0,07	2,12±0,02	110,2±3,9	0,067±0,016	-0,04	25,87
	250	0,099	3,36±0,33	1,54±0,02	97,72±3,13	0,086±0,022	-0,02	54,17
	300	0,094	4,72±0,28	1,30±0,03	90,50±3,73	0,099±0,013	0,00	72,46
	350	0,094	4,60±0,39	1,34±0,03	82,14±3,89	0,113±0,016	0,02	70,87

Tabela 8: Cálculo de θ , A_{sl} , WI e WP - Liga 63%Sn-37%Pb; Substrato Cobre.

fluxo	T (°C)	m (g)	d (mm)	h (mm)	θ (°)	$A_{sl}(cm^2)$	WI	WP
Resinoso	190	0,106	6,84±1,00	0,63±0,03	26,79±3,45	0,344±0,072	0,48	90,79
	220	0,099	7,56±1,27	0,50±0,02	18,35±2,94	0,615±0,085	0,90	93,39
	250	0,108	8,36±1,04	0,37±0,01	16,88±4,94	0,461±0,093	0,68	95,57
	300	0,105	7,48±0,49	0,51±0,02	16,53±1,70	0,472±0,072	0,70	93,18
	350	0,101	7,42±0,45	0,52±0,02	15,61±0,18	0,483±0,088	0,72	92,99
Noclean	190	0,107	4,66±0,30	1,34±0,03	27,13±2,12	0,301±0,021	0,42	71,24
	220	0,107	4,54±0,14	1,19±0,02	20,59±1,69	0,153±0,013	0,22	73,79
	250	0,107	6,38±0,69	0,67±0,01	22,32±3,78	0,222±0,095	0,32	89,52
	300	0,103	4,72±0,28	1,30±0,03	31,95±3,09	0,289±0,073	0,38	72,46
	350	0,100	4,60±0,39	1,34±0,03	40,08±2,50	0,249±0,052	0,30	70,87

Tabela 9: Cálculo de θ , A_{sl} , WI e WP - Liga 63%Sn-37%Pb; Substrato Latão.

fluxo	T (°C)	m (g)	d (mm)	h (mm)	θ (°)	$A_{sl}(cm^2)$	WI	WP
Resinoso	190	0,102	7,56±1,18	0,59±0,02	21,81±1,86	0,352±0,030	0,51	92,20
	220	0,100	6,92±0,21	0,58±0,02	23,04±4,41	0,363±0,047	0,52	91,62
	250	0,097	8,72±0,82	0,39±0,01	15,53±5,20	0,485±0,115	0,72	95,63
	300	0,104	6,29±0,23	0,66±0,02	20,03±3,24	0,148±0,017	0,22	98,51
	350	0,105	5,42±0,30	0,90±0,02	36,76±2,98	0,253±0,018	0,31	83,59
Noclean	190	0,101	3,76±0,35	1,53±0,01	110,3±4,7	0,070±0,026	-0,04	59,31
	220	0,107	3,58±0,34	1,84±0,02	103,5±4,6	0,083±0,013	-0,03	48,60
	250	0,097	3,16±0,06	1,86±0,02	92,67±8,90	0,105±0,021	-0,01	41,14
	300	0,106	3,80±0,19	2,62±0,03	92,31±2,15	0,109±0,034	-0,01	31,05
	350	0,110	3,59±0,23	2,52±0,02	85,15±2,16	0,092±0,086	0,01	29,81

Tabela 10: Cálculo de θ , A_{sl} , WI e WP - Liga 50%Sn-50%Pb; Substrato Cobre.

fluxo	T (°C)	m (g)	d (mm)	h (mm)	θ (°)	$A_{sl}(cm^2)$	WI	WP
Resinoso	190	0,107	7,27±0,47	0,72±0,02	18,63±0,68	0,405±0,019	0,60	90,10
	220	0,108	7,99±0,08	0,46±0,02	12,80±1,46	0,512±0,025	0,77	92,24
	250	0,110	7,49±0,61	0,50±0,02	16,73±2,40	0,435±0,046	0,65	93,32
	300	0,109	7,66±0,45	0,44±0,02	12,21±2,00	0,523±0,049	0,79	94,26
	350	0,103	9,50±1,01	0,32±0,02	7,88±0,14	0,715±0,044	1,10	96,63
Noclean	190	0,109	4,75±0,16	0,74±0,02	56,07±6,32	0,172±0,020	0,15	84,42
	220	0,095	5,80±0,31	0,78±0,02	35,17±4,70	0,261±0,050	0,33	86,55
	250	0,099	5,57±0,51	0,98±0,02	34,83±4,15	0,251±0,053	0,32	82,41
	300	0,094	5,18±0,07	1,02±0,02	86,99±3,15	0,091±0,052	0,01	80,31
	350	0,093	4,08±0,42	1,64±0,02	86,83±2,84	0,093±0,062	0,01	59,80

Tabela 11: Cálculo de θ , A_{sl} , WI e WP - Liga 50%Sn-50%Pb; Substrato Latão.

fluxo	T (°C)	m (g)	d (mm)	h (mm)	θ (°)	$A_{sl}(cm^2)$	WI	WP
Resinoso	190	0,106	5,78±0,38	0,84±0,03	34,23±0,49	0,252±0,018	0,32	85,47
	220	0,095	6,85±0,56	0,58±0,02	22,83±2,80	0,359±0,084	0,51	91,53
	250	0,092	6,91±0,34	0,56±0,02	17,92±2,93	0,400±0,073	0,59	91,90
	300	0,096	7,64±0,61	0,49±0,02	21,05±2,32	0,335±0,027	0,48	93,59
	350	0,098	6,28±0,28	0,60±0,02	26,96±3,25	0,309±0,033	0,43	90,45
Noclean	190	0,097	3,02±0,08	2,16±0,02	104,9±5,5	0,073±0,010	-0,03	28,48
	220	0,103	3,08±0,05	1,80±0,02	108,6±6,9	0,069±0,010	-0,03	41,56
	250	0,095	3,59±0,23	2,52±0,02	82,67±4,13	0,097±0,017	0,02	29,81
	300	0,097	3,52±0,09	2,05±0,03	80,03±3,19	0,101±0,052	0,03	41,76
	350	0,098	3,53±0,09	2,06±0,02	67,04±2,71	0,142±0,051	0,09	41,64

Tabela 12: Cálculo de θ , A_{sl} , WI e WP - Liga 40%Sn-60%Pb; Substrato Cobre.

fluxo	T (°C)	m (g)	d (mm)	h (mm)	θ (°)	$A_{sl}(cm^2)$	WI	WP
Resinoso	190	0,102	5,87±0,43	0,82±0,02	31,88±4,22	0,270±0,042	0,15	86,03
	220	0,096	7,36±0,26	0,66±0,02	15,08±2,38	0,428±0,030	0,19	91,03
	250	0,110	7,65±0,61	0,49±0,02	15,23±1,94	0,445±0,028	0,33	93,59
	300	0,108	7,46±0,61	0,52±0,02	12,63±1,99	0,415±0,033	0,33	93,03
	350	0,108	10,0±1,0	0,26±0,02	5,88±0,34	0,837±0,041	0,25	97,41
Noclean	190	0,097	3,64±0,13	1,50±0,02	80,03±6,94	0,112±0,018	0,03	58,79
	220	0,096	4,00±0,39	1,30±0,02	71,33±4,17	0,126±0,010	0,06	67,50
	250	0,099	5,65±0,24	0,90±0,03	40,63±6,68	0,222±0,056	0,26	84,07
	300	0,100	5,24±0,45	1,02±0,03	42,25±3,15	0,216±0,031	0,25	80,53
	350	0,109	4,61±0,24	1,54±0,02	57,15±2,36	0,165±0,053	0,14	66,59

Tabela 13: Cálculo de θ , A_{sl} , Wl e WP - Liga 40%Sn-60%Pb; Substrato Latão.

fluxo	T (°C)	m (g)	d (mm)	h (mm)	θ (°)	$A_{sl}(cm^2)$	WI	WP
Resinoso	190	0,107	4,61±0,24	1,54±0,02	57,53±7,13	0,167±0,020	0,14	66,59
	220	0,098	7,36±0,04	0,92±0,01	16,48±3,15	0,410±0,049	0,61	87,50
	250	0,094	6,37±0,17	0,61±0,03	21,33±2,14	0,332±0,033	0,48	90,42
	300	0,096	6,54±0,38	0,63±0,03	21,05±2,32	0,339±0,035	0,49	90,37
	350	0,090	6,14±0,10	0,83±0,02	26,96±3,25	0,293±0,013	0,40	86,48
Noclean	190	0,103	3,02±0,04	1,72±0,02	104,7±0,6	0,073±0,002	-0,03	43,05
	220	0,108	3,04±0,03	2,30±0,02	104,6±3,3	0,074±0,010	-0,03	24,14
	250	0,094	3,20±0,19	1,74±0,02	90,23±6,39	0,093±0,035	0,00	45,63
	300	0,101	3,78±0,18	2,63±0,02	80,03±3,19	0,115±0,029	0,03	30,42
	350	0,099	4,12±0,08	0,70±0,02	67,04±2,71	0,136±0,012	0,08	83,01

As figuras 10 a 13 apresentam os valores de θ calculados em função da temperatura de ensaio, para cada composição, substrato e fluxo utilizados.

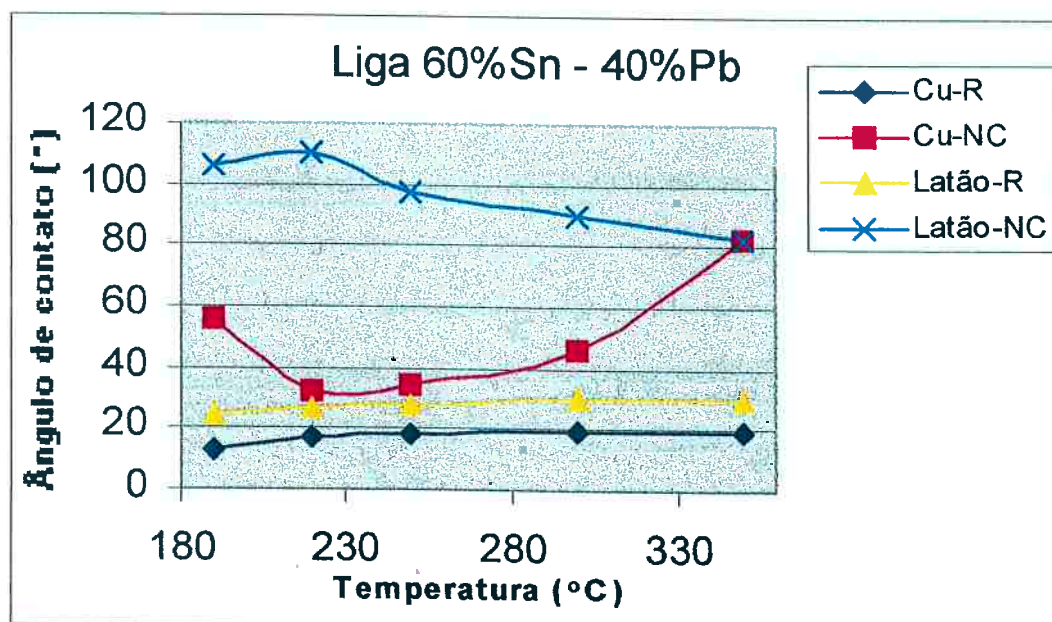


Figura 10 - Ângulo de contato da liga 60%Sn-40%Pb em função da temperatura.

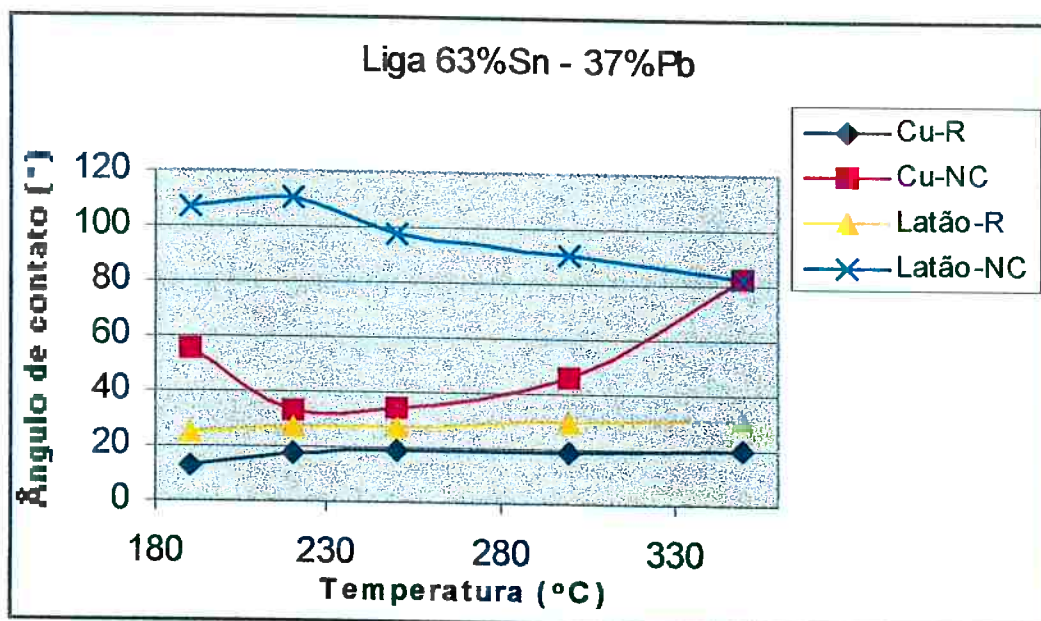


Figura 11 - Ângulo de contato da liga 63%Sn-37%Pb em função da temperatura.

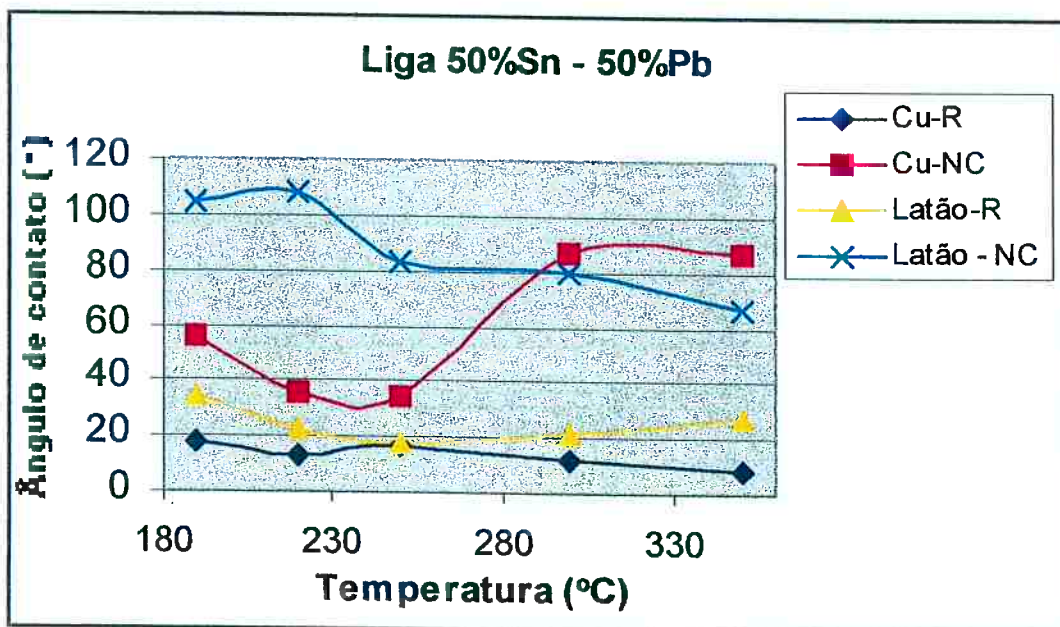


Figura 12 - Ângulo de contato da liga 50%Sn-50%Pb em função da temperatura.

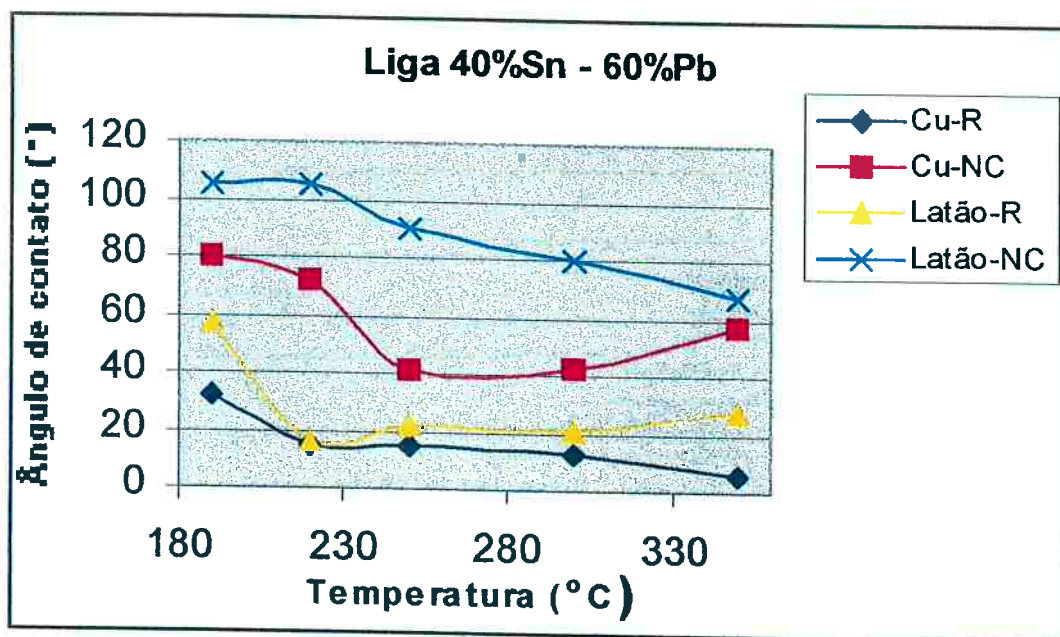


Figura 13 - Ângulo de contato da liga 40%Sn-60%Pb em função da temperatura.

Analisando-se os gráficos, verifica-se que há uma maior eficiência do molhamento do fluxo resinoso. Isto deve-se à sua atividade, nas temperaturas de ensaio, que é maior em comparação com a do fluxo no-clean. Além disso, os componentes do fluxo resinoso não são muito afetados pelas temperaturas de ensaio. O mesmo pode não acontecer para o fluxo no-clean. Na figura 3, o fluxo **A** representa esquematicamente o fluxo resinoso e o fluxo **B** o no-clean.

Percebe-se também, em termos de substrato, que o cobre promove menores ângulos de contato, independentemente do fluxo utilizado. Pelo diagrama de Ellingham, nota-se a maior estabilidade do ZnO, presente no latão, quando comparado ao Cu₂O e ao CuO, ambos formados no cobre. Assim, é mais difícil a remoção dos óxidos na superfície do latão. Desta forma, a tendência do latão como substrato é promover ângulos de contato maiores.

Conforme os resultados obtidos, há uma tendência de maior eficiência no molhamento com o aumento da temperatura de ensaio. Pode-se atribuir este

fato ao aumento da fluidez do metal de adição fundido, mantendo-se fixa a atividade do fluxo. Quanto mais distante de sua temperatura *liquidus*, os átomos que constituem a gota líquida adquirem maior mobilidade, diminuindo a sua viscosidade. Isto permite que a gota tenha um grande espalhamento sobre a superfície plana do substrato. Logo, o ângulo de contato tenderá a ser o menor possível.

Outro fator que pode afetar a viscosidade do líquido é a presença de fase sólida no mesmo. Para isto, a tabela 6 foi construída levando-se em conta as temperaturas *liquidus*, obtidas no diagrama de fases Pb-Sn, e as temperaturas do ensaio da gota séssil.

Tabela 14 : Diferença entre a temperatura de ensaio e a temperatura liquidus de cada liga.

liga	T _{ensaio} (°C)	T _{liquidus} (°C)	ΔT (°C)	% fase sólida
63%Sn-37%Pb	250	183	67	0
	220		37	0
	190		7	0
60%Sn-40%Pb	250	190	60	0
	220		30	0
	190		0	0
50%Sn-50%Pb	250	215	35	0
	220		5	0
	190		-25	23,1
40%Sn-60%Pb	250	239	11	0
	220		-19	30,2
	190		-49	47,4

Observando-se a tabela 14, percebe-se que as ligas 50%Sn-50%Pb e 40%Sn-60%Pb apresentaram para algumas temperaturas de ensaio ΔT negativo. Isso significa a presença de partículas sólidas no metal líquido. Essas partículas afetam a viscosidade da liga, dificultando o molhamento. Este fato

pode ser observado pelos resultados dos ângulos de contato obtidos nos referidos ensaios.

Além disso, deve-se levar em conta a dependência da atividade do fluxo com a temperatura. A formulação do fluxo resinoso permite que o molhamento dos substratos utilizados seja bastante próximo, com uma ligeira vantagem para o cobre. Já o fluxo no-clean mostrou-se ineficiente quanto à desoxidação da superfície do latão. Utilizando o cobre como substrato, este fluxo promoveu o molhamento, porém com ângulos de contato maiores. Os resultados indicam que a temperatura de ativação do fluxo no-clean é maior que a do fluxo resinoso.

Para as ligas Pb-Sn hipoeutéticas utilizadas nos ensaios, nota-se uma diminuição do ângulo de contato com o aumento de Sn na liga. O cálculo da energia de superfície γ_{sl} a partir dos valores de γ_{lv} , γ_{sv} e θ , mostra que γ_{sl} é inversamente proporcional ao aumento de Sn na liga.

Conforme apresentado anteriormente, o potencial para o molhamento pode ser dado pela diferença entre γ_{sv} e γ_{sl} . Admitindo-se que γ_{sv} seja constante com a temperatura, o potencial diminui para as ligas com maior teor de Pb. Este fato é evidenciado, comparando-se os ensaios das ligas 50%Sn-50%Pb e 40%Sn-60%Pb na temperatura de 250°C.

Pode-se afirmar que é muito difícil analisar as propriedades de molhamento de um metal de adição. Isto porque há no sistema muitas variáveis envolvidas, que necessitam de outros procedimentos experimentais para serem bem interpretadas.

5.2 - Caracterização da camada de intermetálico formada na interface metal de adição / substrato

Para a análise química, foi levado o corpo-de-prova referente ao ensaio de 200min com os substratos cobre e latão. O resultado da análise química qualitativa da camada de interface é mostrado nas figuras 14 e 15.

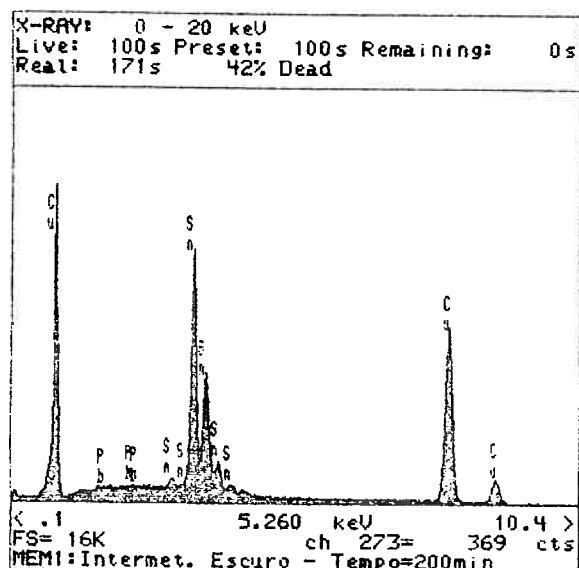


Figura 14 - Análise química quantitativa da interface para o tempo de ensaio de 200min - cobre

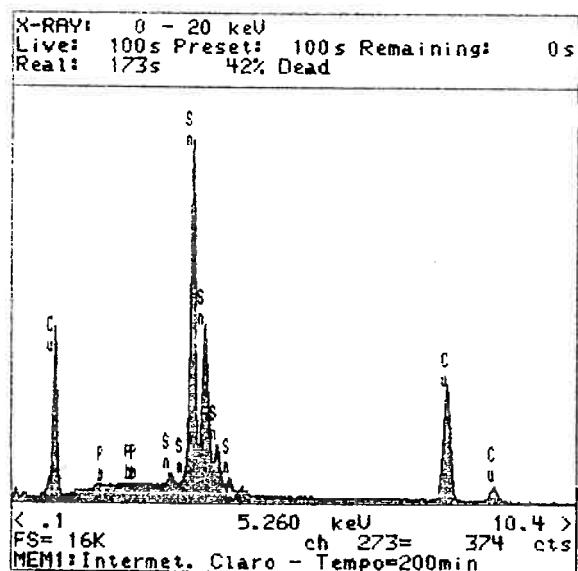


Figura 15 - Análise química quantitativa da interface para o tempo de ensaio de 200min - latão

Através da análise química quantitativa, pode-se notar a presença de grandes quantidades de Cu e de Sn, evidenciando a possível presença da fase η (Cu_6Sn_5), conforme prevista no diagrama de fases Cu-Sn, mostrado na figura 7.

Além disso, foram obtidas as microestruturas referentes a cada ensaio utilizando os substratos cobre e latão, conforme figuras 16 e 17.

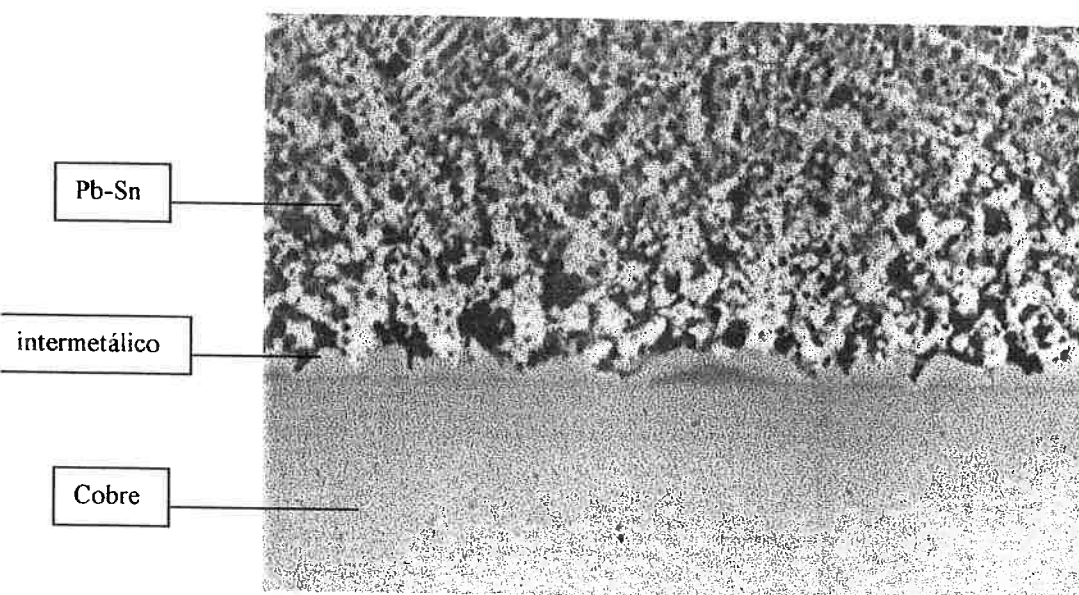


Figura 16 - Microestrutura da camada de intermetálico formada para os tempos de ensaio de 20min - substrato cobre. Aumento : 971X.

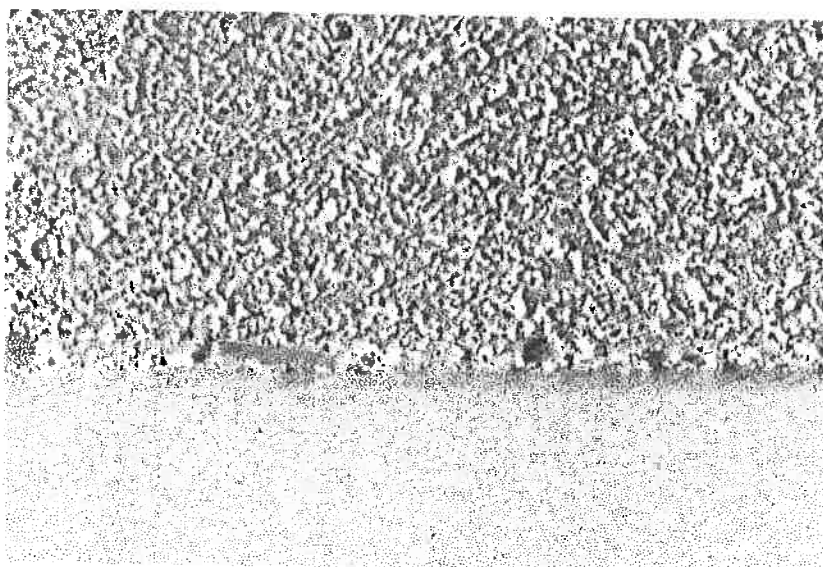


Figura 17 - Microestrutura da camada de intermetálico formada para os tempos de ensaio de 20min - substrato latão. Aumento : 690X.

Para cada tempo de ensaio, foi possível medir a espessura da camada de intermetálico, sendo os valores obtidos apresentados na tabela 15. Dessa forma, levantou-se o gráfico que mostra a evolução da espessura da camada de intermetálico com o tempo de ensaio, mostrada na figura 18.

Tabela 15: Espessura das camadas de intermetálico formadas nos substratos cobre e latão, na temperatura de 250°C para a liga 63%Sn-37%Pb.

Tempo de ensaio (s)	Espessura - Substr. Cu (μm)	Espessura - Substr. Cu-Zn (μm)
2	2,19	2,15
5	2,59	2,56
10	3,52	3,31
20	4,27	4,05
60	7,18	6,02
200	11,69	9,19

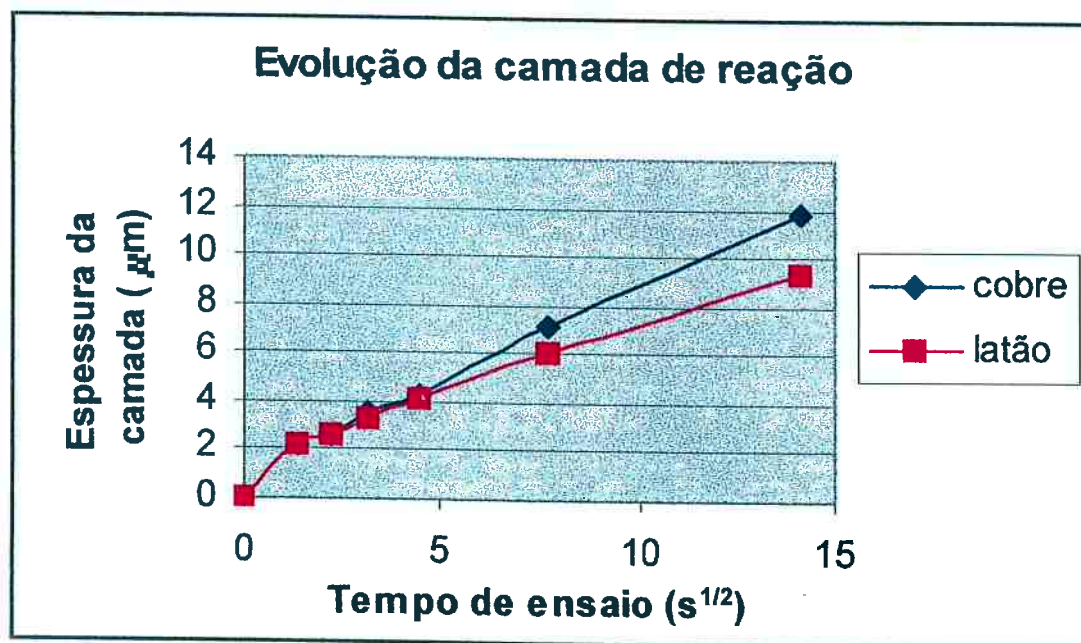


Figura 18 - Evolução espessura da camada de reação com o tempo de ensaio na temperatura de 250°C para a liga 63%Sn-37%Pb.

A variação da camada do intermetálico com a raiz quadrada do tempo mostra uma relação linear. Isto é uma evidência de que há cinética de formação de camada controlada por difusão.

A figura também mostra que a camada cresce mais rapidamente para o substrato cobre que para o latão. Uma provável explicação pode ser uma diminuição na difusividade do estanho devido à presença do zinco.

6 - Conclusões

- a) O substrato cobre apresentou ângulos de contato menores que o substrato latão, independente do fluxo utilizado e da temperatura de ensaio;
- b) A combinação substrato cobre com fluxo resinoso é aquela que garante a maior molhabilidade da gota, para todas as composições e temperaturas;
- c) Utilizando as ligas 60%Sn - 40%Pb e 63%Sn - 37%Pb com fluxo resinoso, o ângulo de contato tende a ficar baixo e constante, dentro da faixa de erro experimental. Para as ligas 50%Sn - 50%Pb e 40%Sn - 60%Pb, verifica-se uma diminuição do ângulo de contato com o aumento da temperatura;
- d) Para todas as composições utilizadas, o fluxo no-clean apresentou uma tendência de diminuição do ângulo de contato com o aumento da temperatura, independente do substrato utilizado;
- e) Em termos de eficiência de molhamento e espalhamento, para todas as ligas utilizadas, tem-se a seguinte ordem crescente : Cu-Zn/noclean < Cu/noclean < Cu-Zn/resinoso < Cu/resinoso;

- f) Utilizando a liga Pb-Sn de composição eutética, tanto para o substrato cobre como para o substrato latão, ficou evidenciada a presença de átomos de Sn, Pb e Cu na interface metal de adição / substrato;
- g) A espessura da camada de reação com a raiz quadrada do tempo de ensaio mostra uma curva aproximadamente linear, evidenciando que a formação da camada de intermetálico pode ser controlada por difusão.

Agradecimentos

O autor gostaria de agradecer à FAPESP através dos processos 95/9175-8 (Bolsa de iniciação científica) e 95/9113-2; à CESBRA, pelo fornecimento dos metais de adição e à Netzsch do Brasil pela realização dos ensaios de análise térmica.

7 - Referências bibliográficas

- [1] Brandi, S.D. - "Brasagem metal/cerâmica : revisão teórica do fenômeno de molhamento e espalhamento". IN: Anais do XXI Encontro Nacional de Tecnologia de Soldagem, Associação Brasileira de Soldagem, Bento Golçalves, RS, 20-24 de jun. de 1995, pg 479-493.
- [2] Allen, B.M. - "The kinetics of soldering". Weld. and Metal Fabr., 50(1):47-50, 1982.
- [3] Vianco, P.T. et all - "Solderability testing of Kovar with 60Sn-40Pb solder and organic fluxes". Weld. J., 69(6):230s-240s, 1990.
- [4] Okamoto, I. et all - "Physical meaning of wetting curve traced by meniscograph wettability tester". Trans. JWRI, 14(1):21-27, 1985.

- [5] Murr, L.E. - "Interfacial phenomena in metals and alloys", Addison-Wesley Pub. Co., EUA, pg 1-30, pg 87-164, 1982.
- [6] Feduska, W. - "High temperature brazing alloy-base metal wetting reactions". Weld. J., 38(3):1225-1315, 1959.
- [7] Thwaites, C.J. - "Testing for solderability". Brit. Weld. J., 12(11): 543-550, 1965.
- [8] Hall, E.T. - "NTF-soldering technology development for cryogenics". NASA Conf. Publ. 2387, 1985.
- [9] Bailey, G.L.J. - Sheet Metal Indust., vol.32, pg 47, 1955.
- [10] Pessel, L. - 59th Annual Meeting of ASTM, Atlantic City, NJ, pg 159, 1956.
- [11] Loehman, R.E.; Tomsia, A.P. - "Joining of ceramics". Amer. Soc. Ceram. Bull., 67(2):375-380, 1988.
- [12] Elssner, G.; Petzow, G. - "Metal/ceramic joining". ISIJ Intern., 30(12):1011-1032, 1990.
- [13] Adamson, A.W. - "Physical chemistry of surfaces", 2a.edição, Interscience Publisher, EUA, 1-30, pg 87-164, 1982.
- [14] Sunwoo, A.J. et al - " The Effect of Pretinning on the Solderability of Copper". JOM, pg. 21-24, June 1991.
- [15] Sunwoo, A.J. et al - "The Growth of Cu-Sn Intermetallics at a Pretinned Copper-Solder Interface". Met. Trans., 23(A): 1323-1332, 1992.
- [16] Yeum, K.S. et al - "Estimation of the Surface Tensions of Binary Liquid Alloys". Met. Trans. 20(B): 693-703, 1989.
- [17] Joud, J.C. et al - "Détermination de La Tension Superficielle des Alliages Ag-Pb et Cu-Pb par la Méthode de la Goutte Posée". J. Chim. Phys., 70 (9): 1290-1294, 1973.