



LIGAS SEM CHUMBO E NANOPARTÍCULAS: UMA REVISÃO DO USO DA NANOTECNOLOGIA NO AUMENTO DAS PROPRIEDADES DE MOLHABILIDADE

Cosmo, N. S.^{1*}; Ferreira, R. L. G. S.²; Souza, H. R. O.³; Fayal, K. S.⁴; Braga, E. M.¹; Silva, M. A. P. S.³; Dias, C. G. B. T.³

1 - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia - PRODERNA, Universidade Federal do Pará - UFPA, Rua Augusto Correa, 01, Guamá, Belém - PA, 66075-110.

2 - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos - PPGEPP, Universidade Federal do Pará - UFPA, Rua Augusto Correa, 01, Guamá, Belém - PA, 66075-110.

3 - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica - PPGEM, Universidade Federal do Pará - UFPA, Rua Augusto Correa, 01, Guamá, Belém - PA, 66075-110.

4 - Faculdade de Engenharia Mecânica - FEM, Universidade Federal do Pará - UFPA, Rua Augusto Correa, 01, Guamá, Belém - PA, 66075-110.

nadia12188@gmail.com*; ramonlgsf18@gmail.com; hericlesoliveira.ho@gmail.com; keytone.fayal@itec.ufpa.br; edbraga@ufpa.br; mariaestillac@gmail.com; cgbtd@ufpa.br;

RESUMO

A molhabilidade é uma medida da atração interfacial entre um líquido e um substrato sólido, tornando-se uma faceta vital na fabricação de dispositivos eletrônicos, desempenha papel fundamental no âmbito das ligas livres de chumbo. Neste estudo são avaliados 5 trabalhos em que há a adição de nanomateriais a ligas comerciais livres de chumbo, SAC 105 e SAC 305 (Sn-Ag-Cu), buscando-se uma melhoria no espalhamento ou menor ângulo de contato. Todos os resultados demonstraram um melhor desempenho quando adicionadas entre 0,1% a 0,6% de

nanopartículas as ligas, após o aumento destes valores, a soldabilidade vai diminuindo gradativamente, evidenciando a formação de clusters das nanopartículas e o efeito Maragoni durante a solidificação destas ligas no substrato.

Palavras-chave: soldabilidade, molhabilidade, nanopartículas.

INTRODUÇÃO

Na busca por inovações tecnológicas sustentáveis, ligas sem chumbo surgiram como protagonistas no cenário da eletrônica moderna. A preocupação ambiental e de saúde associadas ao uso de metais pesados têm impulsionado a busca por alternativas mais seguras e sustentáveis. Ligas sem chumbo, como as ligas SAC (Sn-Ag-Cu), surgem como alternativas promissoras por suas propriedades adequadas para soldagem em aplicações eletrônicas. Estudos têm demonstrado que a adição de nanopartículas a essas ligas pode aprimorar significativamente as propriedades físicas e químicas destas ligas, como a molhabilidade, a resistência mecânica e a resistência à fadiga térmica, contribuindo para uma melhor performance nos processos de soldagem e em sua aplicação (1,2).

A molhabilidade se refere à capacidade de um líquido se espalhar sobre uma superfície sólida, é um fator crucial em diversas aplicações, incluindo impressão, revestimentos e processos de fabricação. O controle da molhabilidade pode levar a avanços em áreas como a eficiência energética, biocompatibilidade e resistência à corrosão. A incorporação de nanopartículas nestas ligas pode influenciar a interação entre o líquido e a superfície, promovendo um desempenho superior sem recorrer a materiais nocivos. No caso de ligas SAC sem chumbo, a adição de nanopartículas pode modificar a interface entre o metal fundido e a superfície de substratos eletrônicos, resultando em uma soldagem mais eficiente e confiável.

As ligas SAC 105 (Sn-1Ag-0,5Cu) e SAC 305 (Sn-3Ag-0,5Cu) são amplamente utilizadas na indústria eletrônica por apresentarem um bom equilíbrio entre custo, desempenho mecânico e propriedades térmicas. A escolha dessas ligas para o presente estudo é justificada por sua relevância comercial e por serem padrões estabelecidos na indústria, permitindo uma análise comparativa com e sem a adição de nanopartículas. Além disso, essas ligas diferem na concentração de prata, o que influencia diretamente nas propriedades de soldagem e na formação de

intermetálicos, proporcionando um cenário ideal para investigar o efeito das nanopartículas na melhoria da molhabilidade e na estabilidade da interface de solda.

Este trabalho avalia cinco estudos em que nanomateriais foram adicionados a ligas comerciais sem chumbo, SAC 105 e SAC 305, com ênfase nos mecanismos que favorecem a melhoria da molhabilidade e do espalhamento. Ao explorar a sinergia entre a nanotecnologia e ligas SAC sem chumbo, espera-se contribuir para o desenvolvimento de soluções inovadoras que atendam à crescente demanda por produtos mais seguros, eficientes e ambientalmente amigáveis no mercado contemporâneo.

MATERIAIS E MÉTODOS

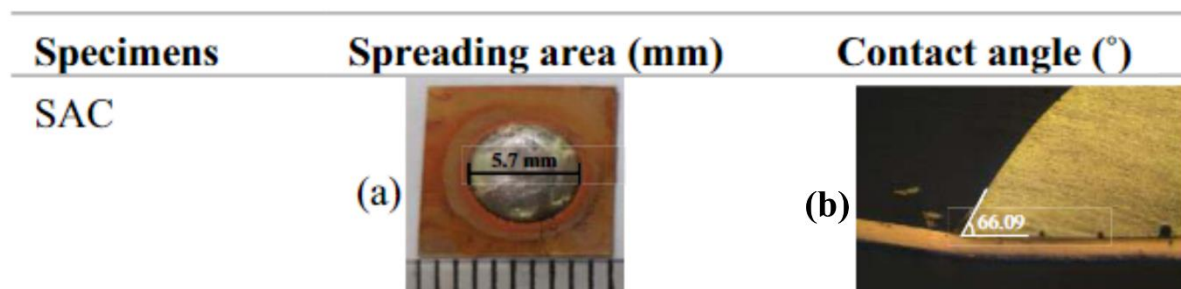
Primeiramente as ligas SAC 105 e SAC 305 foram dopadas com diferentes tipos de nanopartículas e em diferentes porcentagens, na Tabela 1 é possível ver o reforço escolhido para cada liga pelos diferentes autores.

Tabela 1. Composição da liga de acordo com os autores

Composição	Nanomateriais de reforço
SAC 105 [Sn-1Ag-0.5Cu]	Sic Nanowires (0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 wt%) (4) Cu Nanowires (0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.8 wt%) (5) Nano NiO-Al ₂ O ₃ (0,0.3,0.5,0.7,1 wt%) (6)
SAC 305 [Sn-3.0Ag-0.5Cu]	Nano ZnO (0,0.3,0.5,0.7,1 wt%) (3) Nano TiO ₂ – Al ₂ O ₃ (0.25,0.5,0.75,1 wt%) (2)

As ligas foram testadas utilizando-se o método de área, que envolve o aquecimento de uma amostra do material a uma temperatura maior que seu ponto de fusão (T_F) sobre uma chapa de cobre, formando assim uma soldagem branda, onde não há fusão do material de base. Em ambos os casos o material foi resfriado a temperatura ambiente e o autor optou por medir o ângulo de espalhamento, ou ângulo de contato (Figura 1).

Figura 1. a) espalhamento (b) imagem da vista transversal da solda para retirada do ângulo de contato (2)



A temperatura de soldagem e a escolha da variável de análise da soldabilidade (menor ângulo de contato ou maior área de espalhamento) podem ser vistas na Tabela 2.

Tabela 2. Temperatura de soldagem e variável analisada de acordo com os autores

Autor	Temperatura de soldagem	Variável de análise
Lu <i>et al.</i> , 2023 (4)	250 °C	Área de espalhamento
Li <i>et al.</i> , 2022 (5)	250 °C	Área de espalhamento
Wang <i>et al.</i> , 2022 (6)	350 °C	Ângulo de contato
Qu <i>et al.</i> , 2019 (3)	255 °C	Ângulo de contato
Muzini <i>et al.</i> , 2022 (2)	250 °C	Ângulo de contato e área de espalhamento

O substrato utilizado para todas as ligas foi o cobre, com diferentes características de corpos de prova que podem ser vistos na Tabela 3.

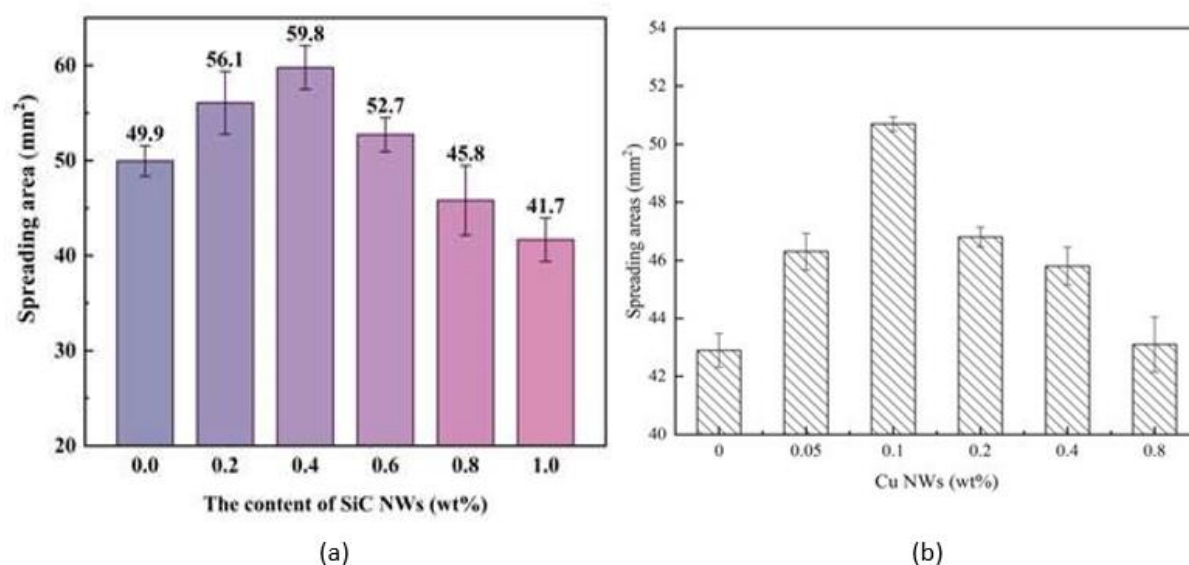
Tabela 3. Temperatura de soldagem e variável analisada de acordo com os autores

Autor	Corpo de prova
Lu <i>et al.</i> , 2023 (4)	0,2 g
Li <i>et al.</i> , 2022 (5)	0,2 g ± 0,01 g
Wang <i>et al.</i> , 2022 (6)	20 mm × 30 mm
Qu <i>et al.</i> , 2019 (3)	Não determinado
Muzini <i>et al.</i> , 2022 (2)	Tarugos de 5 mm de diâmetro com 1 mm de espessura

RESULTADOS E DISCUSSÃO

No ensaio de molhabilidade, que utiliza a área de espalhamento como medida, observa-se que quanto maior a área de espalhamento, melhor a molhabilidade da liga. As Figuras 2(a) e 2(b) mostram os espalhamentos obtidos para a liga SAC 105 com adição de SiCNws e CuNws, respectivamente.

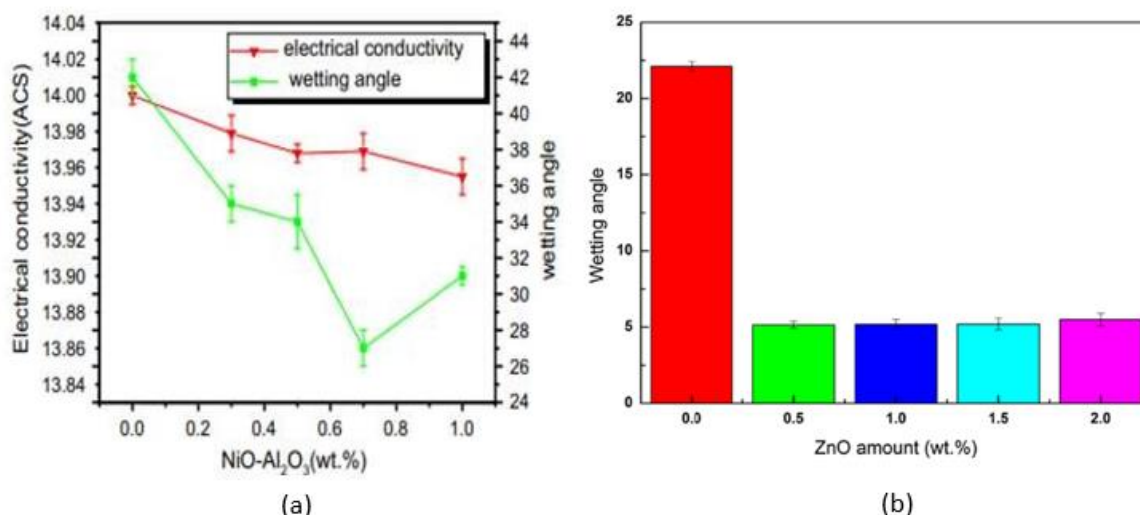
Figura 2. Resultados da área de espalhamento da liga SAC 105 com adição de SiCNws (a) e CuNws (b) de Lu *et al.* (2023) (4) e Li *et al.* (2022) (5)



É evidente que a dispersão aumenta com a adição de nanomateriais até um certo ponto, após o qual há uma diminuição linear nas características de soldabilidade da liga dopada. Esse comportamento pode ser explicado por mecanismos complexos que afetam a molhabilidade e a soldabilidade. Um fator importante é o efeito Marangoni (7), que descreve como a tensão superficial varia com a composição do líquido, influenciando o espalhamento do metal líquido sobre o substrato. Esse efeito ocorre quando as nanopartículas adicionadas são absorvidas pela camada superficial do substrato metálico, formando uma fase ativa que reduz a tensão superficial e aumenta o gradiente de energia, melhorando o potencial de soldabilidade. A presença de nanopartículas altera a tensão superficial local, promovendo um aumento inicial na molhabilidade. No entanto, a adição excessiva de nanomateriais pode levar à formação de clusters, aumentando a viscosidade e reduzindo a fluidez, o que compromete a soldabilidade.

Quanto ao ângulo de contato, que é um indicador direto da soldabilidade, um ângulo menor sugere melhores características. As Figuras 3(a) e 3(b) apresentam os resultados dos ângulos de molhamento para a adição de ligas SAC 105 NiO-Al₂O₃ e SAC 305 ZnO.

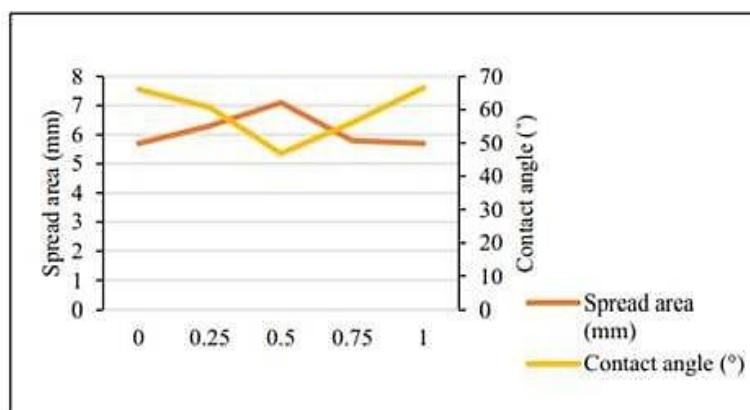
Figura 3. Resultados do ângulo de contato para a adição de ligas SAC 105 NiO-Al₂O₃ e SAC 305 ZnO de Wang *et al.* (2022) (6) e Qu *et al.* (2019) (3)



Em Wang *et al.*, 2022 (6), há uma diminuição significativa no ângulo de contato até 0,7% em peso de nanopartículas, seguida por um aumento. A mesma tendência é observada em Qu *et al.*, 2019 (3), onde a partir de 1,5% em peso, o ângulo de contato começa a aumentar, indicando melhor soldabilidade até uma certa porcentagem de dopagem, seguida por um declínio, similar nos resultados de área de espalhamento.

Na Figura 4, existe uma comparação na área de espalhamento e ângulo de molhamento. Assim, observa-se que melhores resultados (aumento do espalhamento e diminuição do ângulo de molhamento) ocorrem até uma certa porcentagem; além desse ponto, há uma diminuição significativa nessas propriedades (2).

Figura 4. Resultados da área de espalhamento e ângulo de molhamento após adição de Nano $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ em uma liga SAC 305 (2)



A melhora na molhabilidade é alcançada através da redução de superfície nas microestruturas que os nanomateriais proporcionam, adicionando o efeito maragoni, em que as nanopartículas adicionadas são absorvidas pela camada superficial do substrato de cobre, formando uma fase ativa e reduzindo a tensão superficial, resultado em um maior gradiente de energia e assim o potencial de soldabilidade (7).

Entretanto, segundo os autores (2-6), além de uma certa porcentagem, o nanomaterial precipita, formando clusters, aumentando a viscosidade e diminuindo a fluidez.

CONCLUSÃO

A adição de nanopartículas às ligas metálicas melhora significativamente a molhabilidade e soldabilidade ao aumentar a área de superfície, o que reduz a tensão superficial e, através do efeito Marangoni, cria um maior gradiente de energia. Esse aumento no potencial de soldabilidade resulta em um melhor espalhamento e adesão do metal ao substrato. No entanto, a introdução excessiva de nanopartículas pode levar à formação de clusters, o que reduz a fluidez e afeta negativamente a molhabilidade e o espalhamento.

Para maximizar os benefícios, é crucial encontrar a faixa ideal de adição de nanopartículas. Pesquisas futuras devem focar na determinação precisa dessa faixa, bem como na análise do impacto de diferentes tipos de nanopartículas e na modelagem aprimorada do efeito Marangoni. Esses estudos ajudarão a evitar os problemas associados à formação de clusters e melhorar a eficácia do processo de soldagem.

Recomenda-se que a indústria implemente controles rigorosos sobre a quantidade de nanopartículas adicionadas e realize testes extensivos para garantir que os benefícios laboratoriais sejam replicados em condições reais. Além disso, investir no desenvolvimento de nanopartículas com características específicas que minimizem a aglomeração pode promover avanços significativos na qualidade e eficiência dos processos de soldagem.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a estrutura e o apoio financeiro fornecidos pela UFPA, CAPES e CNPq para o desenvolvimento deste trabalho.

REFERÊNCIAS

1. MALAKI, M.; FADAEI TEHRANI, A.; NIROUMAND, B.; GUPTA, M. Wettability in Metal Matrix Composites. *METALS*, v. 11, 2021.
2. MUZNI, N. H. M., NOOR, E. E. M., ABDULLAH, M. M. A. B., AKSOY, C. Effects of TiO₂ and Al₂O₃ nanoparticles addition on the thermal properties and wettability of Sn-3.0 Ag-0.5 Cu-xTiO₂-xAl₂O₃. In *JOURNAL OF PHYSICS: CONFERENCE SERIES*, v. 2169, 1, pp. 012003, 2022.
3. LU, X., ZHANG, L., GUO, Y. H., WANG, X., LI, M. L., GAO, L. L., ZHAO, M. Microstructure evolution and thermal, wetting, mechanical properties of SiC nanowires reinforced SAC105 e solder. *INTERMETALLICS*, v. 154, p. 107816, 2023.
4. LI, Z. H., ZHANG, L., GAO, L. L., LONG, W. M., ZHONG, S. J., ZHANG, L. Influence of copper nanowires on properties and microstructure of low-Ag Sn-1Ag-0.5 Cu solders. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE: MATERIALS IN ELECTRONICS*, v. 33, pp. 7923-7932, 2022.
5. WANG, B., WU, Y., WU, W., WANG, H., ZHANG, K. Fabrication and properties of NiO-modified Al₂O₃ reinforced Sn1. 0Ag0. 5Cu composite solder and soldering performance. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, v. 57, pp. 17491-17502, 2022.
6. QU, M., CAO, T., CUI, Y., LIU, F., JIAO, Z. Effect of nano-ZnO particles on wettability, interfacial morphology and growth kinetics of Sn-3.0 Ag-0.5 Cu-xZnO composite solder. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE: MATERIALS IN ELECTRONICS*, v. 30, pp. 19214-19226, 2019.
7. TUDOR, ANDREI; DUMITRU, GEORGIANA IONELA; PLOTOG, IOAN. The Marangoni effect and the adhesion for electronic interconnect structures obtained by vapor phase soldering, 2012.

LEAD-FREE ALLOYS AND NANOPARTICLES: A REVIEW OF THE USE OF NANOTECHNOLOGY IN INCREASING WETTING PROPERTIES

ABSTRACT

Wettability is a measure of the interfacial attraction between a liquid and a solid substrate, becoming a vital facet in the manufacturing of electronic devices, and plays a fundamental role in the scope of lead-free alloys. This study evaluates 5 works in which nanomaterials are added to commercial lead-free alloys, SAC 105 and SAC 305 (Sn-Ag-Cu), seeking an improvement in spreading or a smaller contact angle. All results demonstrated better performance when between 0.1% and 0.6% of nanoparticles were added to the alloys. After increasing these values, weldability gradually decreased, evidencing the formation of nanoparticle clusters and the Maragoni effect during the solidification of these alloys on the substrate.

Keywords: weldability, wettability, nanoparticles.