



O efeito da moagem de alta energia no tamanho de cristalito do estanho

Thiago Pulcinelli Orlandi Nogueira¹, Lizandro Manzato², Marcelo Falcão de Oliveira³, Sérgio Michielon de Souza⁴, Daniela Menegon Trichês⁴

¹Bolsista de iniciação científica – CNPq, e-mail: thiagoonogueira@gmail.com

²Coordenador do Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais (LSCN) – IFAM/CMDI, e-mail: lizandro@ifam.edu.br

³Professor Titular da Escola de Engenharia de São Carlos - USP, e-mail: falcão@sc.usp.br

⁴Professor(a) Adjunto do Instituto de Ciências Exatas - UFAM, e-mail: s.michielon@gmail.com, menegon.d@gmail.com

Resumo: No presente trabalho, investigamos o efeito da moagem de alta energia (MAE) na estrutura dos cristais de estanho (Sn). O material precursor foi o estanho de alta pureza na forma de pó com tamanho médio de cristalito em torno de 236 nm. Este material foi moído em um micromoinho planetário em intervalos de duas horas até completar 28 h. As amostras preparadas foram então examinadas por difração de raios-X (DRX) e analisadas pelo método de Rietveld para refinamento estrutural que permitiu o cálculo do tamanho médio de cristalito assim como microdeformações da rede cristalina. Resultados a partir destas análises mostraram que após 26 h o tamanho de cristalito fica estável em torno de 46 nm.

Palavras-chave: estanho, moagem de alta energia, método de Rietveld, tamanho de cristalito.

1. INTRODUÇÃO

Com o avanço da indústria eletrônica e a implantação de normas restringindo substâncias perigosas na União Europeia, tornou-se crescente, nos últimos anos, o interesse de pesquisa sobre novos materiais a fim de desenvolver alternativas para soldas sem chumbo.

Segundo o Anuário Mineral Brasileiro (2010), estima-se que o crescimento da utilização de estanho é de aproximadamente 5,4% a.a. para a melhoria do processo produtivo de eletroeletrônicos. Esse aumento é significativo tendo em conta o consumo adicional de estanho na pasta de solda, que agora contém 95-99% Sn-metálico, em comparação com 63% da liga utilizada anteriormente. De todo estanho produzido no mundo 52% é utilizado exclusivamente na fabricação de pasta de solda. O lado negativo do aumento de estanho na composição das pastas de solda é que ele provoca maior consumo de energia devido ao aumento da temperatura de fusão, segundo afirma Ogunseitán (2007).

Wronski (1967) e Buffat & Borel (1976), sugerem que os materiais particulados podem sofrer redução na temperatura de fusão quando essas partículas atingem dimensões nanométricas.

Materiais nanoestruturados têm sido produzidos por diferentes técnicas, incluindo MAE. O trabalho de Suryanayarana (2001) dá uma boa revisão do estado da arte de MAE, enquanto que os mecanismos físicos envolvidos podem ser encontrados nas referências de SCHWARZ, *et. al.* (1985).

Segundo Gleiter (2000), os materiais nanoestruturados têm sido amplamente estudados devido às suas propriedades distintas quando comparadas aos mesmos materiais na forma microcristalina. Estruturalmente, podemos dizer que os materiais nanoestruturados são formados por duas componentes: uma cristalina formada por cristalitos de dimensões nanométricas (<100 nm) que possui a mesma estrutura que os homólogos a granel cristalinos, e a outra componente, chamada componente interfacial (CI) que é formada por diferentes tipos de defeitos (falha de empilhamento, discordâncias, limites de grão, fronteiras de interfase, etc.). Ambas as componentes podem ter a mesma fração atômica, podendo causar relevante dependência das propriedades físicas no que concernem suas aplicações tecnológicas. Devido a essas características é evidente o potencial tecnológico para aplicações em soldas além do ineditismo em obter nanopós de estanho através de MAE. Desta forma um dos objetivos que norteia este trabalho é produzir o Sn nanoestruturado e estudar o efeito da MAE no tamanho do cristalito usando a técnica de DRX e refinamento estrutural pelo método de Rietveld.

2. MATERIAL E MÉTODOS



Estanho em pó (325 mesh, 99,8% Alfa Aesar) foi selado em conjunto com 4 esferas de compósito de carboneto de tungstênio de 10 mm de diâmetro em um frasco cilíndrico de tungstênio do mesmo material, sob vácuo de 3.2×10^{-2} Pa. Devido o estanho ser um material dúctil, foi adicionado 3% de ácido esteárico como agente de controle de processo (ACP), para dificultar o coalescimento a frio entre as partículas durante o processo de moagem. A razão esfera/massa foi de 8:1. O frasco foi acoplado em um micro moinho planetário do tipo Pulverisette 7 *Premium Line*, operando a uma frequência de 850 rpm.

A evolução estrutural da amostra com o decorrer do tempo de moagem foi acompanhado por registro de padrões de DRX realizados em um difratômetro Bruker D2 Phaser, usando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15406$ nm). O método de Rietveld foi aplicado fazendo uso do software GSAS-EXPGUI criados por Larson e Von Dreele (2004). Os refinamentos foram realizados seguindo as orientações recomendadas pela *International Union of Crystallography* (IUCr). A radiação de fundo (*background*) foi ajustada por um polinômio Chebyshev, enquanto que para o perfil dos picos foi utilizada uma função pseudo-Voigt modificada de Thompson-Cox-Hasting. Uma amostra padrão de corindo foi usada para levar em consideração as aberrações instrumentais, e assumiu-se que os parâmetros térmicos foram isotrópicos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra os padrões de DRX do Sn em quatorze tempos de moagem. O Sn precursor foi identificado com estrutura tetragonal de corpo centrado grupo espacial I41/amd (141) e indexado com cartão ICSD N° 43613. Os picos centrados em $2\theta = 27,7^\circ$ e $28,9^\circ$ foram identificados como impurezas normalmente adicionadas ao estanho com objetivo de suprimir a transição de fase alotrópica que ocorre em $13,2^\circ\text{C}$ citado por Gialanella *et. al.* (2009) e por isso não foram considerados neste trabalho.

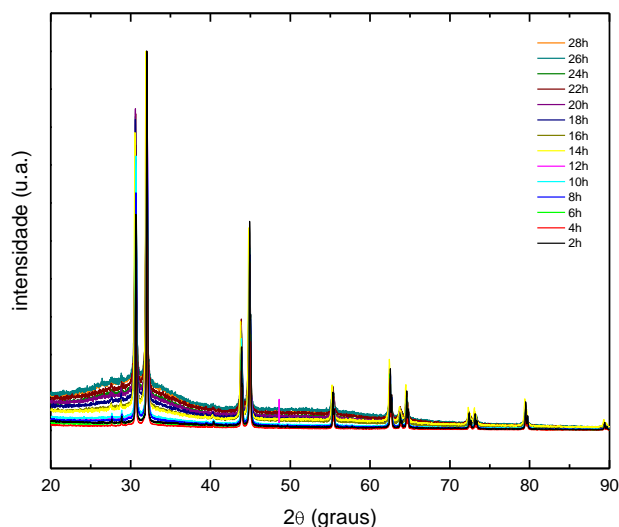


Figura 1: Evolução do Sn em função do tempo de moagem por DRX

O processo de MAE introduz nos metais e ligas, altas densidades de defeitos estruturais, bem como uma redução do tamanho médio de cristalito. Geralmente, quando os componentes da amostra são frágeis é comum observar uma grande quantidade do material nos contornos de grão como reportado por Souza *et. al.*. Entretanto, quando os componentes são dúcteis, isso ocorre de forma menos acentuada.

Na figura 1, o aumento gradativo da linha de base indica que as sucessivas colisões entre esferas-partículas, quando na presença do ACP, também ocasiona elevada produção de componente de

defeitos. Quando comparado a ligas metálicas amorfas, o background apresenta características similares às observadas na figura 1 para as amostra a partir de 14 horas de moagem. Com intuito de estimar a ordem química de curto alcance aplicamos a relação de Ehrenfest

$$r = \frac{\lambda}{E \cdot \sin\theta}$$

onde E é uma constante de valor 1,671 definida em Koch (1983), λ é o comprimento de onda do raios-X e θ é o semi-ângulo de difração onde está centrado o primeiro halo ($\theta \sim 14.35^\circ$). Desta análise, concluímos que a estrutura possui uma distribuição de distâncias entre primeiros vizinhos de aproximadamente 0,37 nm, o que é bem maior do que a distância interatômica normalmente observada para Sn puro, 0,281 nm (Sutton, 1965). Não obstante, nada se pode afirmar sobre sua composição química antes de fazer análise por EDX ou medidas de espectroscopia Raman. Também não é possível afirmar categoricamente que se trata de uma estrutura parcialmente amorfa sem análises mais detalhadas por outras técnicas, como microscopia eletrônica de transmissão e calorimetria diferencial exploratória.

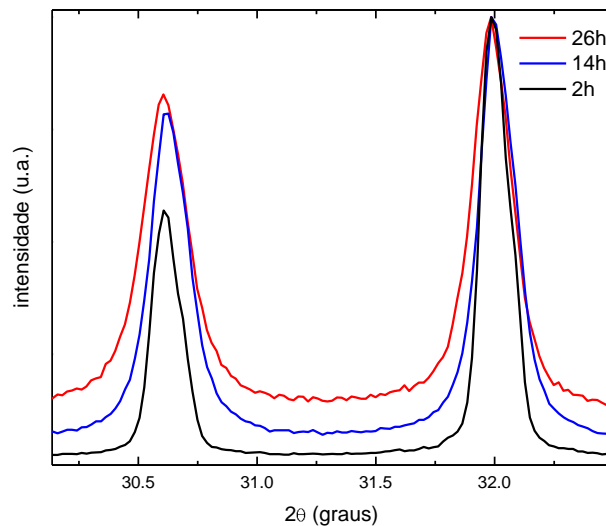


Figura 2: Padrões de DRX das amostras 2, 14 e 26 h na região dos primeiros picos.

A figura 2 mostra a região dos picos principais (mais intensos) do Sn nos 3 tempos mais representativos da evolução da amostra. É evidente o acentuado alargamento das linhas de difração indicando uma gradativa redução dos cristalitos de Sn.

Para estimar o tamanho médio de cristalito e tensão utilizamos a relação

$$\frac{\beta_t \cos \theta}{K\lambda} = \frac{1}{d^2} + \sigma_p^2 \frac{\sin \theta}{K\lambda}$$

onde θ é o ângulo de difração, λ o comprimento de onda de raios-X, β_t é a largura à meia altura (*Full Width at Half Maximum* - FWHM) do pico em radianos, d é o tamanho médio de cristalito, σ_p a microdeformação, e K é uma constante dependente das condições de medição de β_t e d (aqui K foi assumido como sendo 0,91 [18]). A regressão linear ($y = B + Ax$) obtida pelo gráfico $(\beta_t \cos(\theta)/\lambda)^2$ em função do $(\sin(\theta)/\lambda)^2$, fornece o valor para a microdeformação e tamanho médio de cristalito. O

coeficiente linear B é igual a $1/d^2$ e o coeficiente angular A é igual a σ_p^2 . O código do GSAS gera as posições β_i e 2θ para todos os picos refinados.

A Figura 3 mostra a variação nos tamanhos médios dos cristalitos de Sn durante o processo de moagem. No processo de MAE, as forças de impacto causam cisalhamento nas partículas do pó, resultando na redução do tamanho dos cristalitos, geração de defeitos e variação positiva na energia livre de Gibbs da amostra. Com aumento do tempo de moagem o armazenamento de energia continua até alcançar uma saturação onde os cristalitos alcançam um tamanho fixo, que neste caso foi de aproximadamente 46 nm. Portanto, a estabilização dos dois fenômenos resume-se mecanicamente ao fato de que concomitantemente ao encruamento e quebra do material ocorre a formação de novos cristalitos e soldagem das partículas, e a diminuição se dá de forma assintótica, conforme se vê na figura 3.

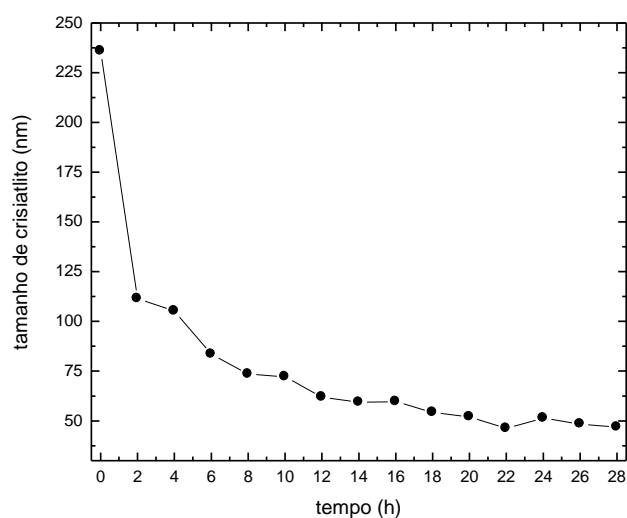


Figura 3: Tamanho médio de cristalito versus tempo de moagem

Quanto à microdeformação estrutural dos nanocristais de Sn foi verificado percentual menor que 1 e flutuação de 0,3. Acreditamos que esta pequena variação deve-se ao fato da deformação ocorrer acima de metade da temperatura homóloga do estanho, o que promove recuperação e recristalização.

Os resultados do refinamento das amostras em função do tempo indicaram estabilidade dos parâmetros a , b e c da célula unitária, devido à baixa microdeformação, com conseqüentemente baixa variabilidade em seu volume.

6. CONCLUSÕES

O processo de MAE foi eficaz em obter o Sn com cristalitos de dimensões nanométricas. Devido à ductilidade do Sn as microdeformações estruturais não são significativas. Foi observado um background de DRX similar ao observado em metais amorfos e a distância entre primeiros vizinhos foi estimada com um valor consideravelmente superior ao observado para Sn cristalino.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio (bolsa de iniciação científica) e ao Prof. Dr José Pinheiro de Queiroz Neto por acreditar no Grupo de Pesquisadores do LSCN.

REFERÊNCIAS



BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral-DNPM. **Anuário Mineral Brasileiro 2010**. Brasília: DNPM. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriaDocumento/AMB2010/2010_subst_A_E.pdf> Acesso em: 05 ago 2012.

BUFFAT, Ph. e BOREL, J. P. **Size Effect on the Melting Temperature of Gold Particles**. *Physical Review A*, Vol. 13, No. 6, 1976, pp.2287-2298.

GIALANELLA, S.; DEFLORIAN, F.; GIRARDI, F.; LONARDELLI, I. e ROSSI, S. **Kinetics and microstructural aspects of the allotropic transition in tin**. *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 474, 2009, pp.134-139

GLEITER, H. **Nanostructured materials: basic concepts and microstructure**. *Acta Materialia*. Vol. 40 Issue 1, 2000. pp.1-29

INORGANIC CRYSTAL STRUCTURE DATABASE (ICSD), (Gmelin-Institut für Anorganische Chemie and Fachinformationszentrum FIZ Karlsruhe), 2011

KOCH, C. C.; CAVIN, O. B.; McKAMEY, C. G. & SCARBROUGH, J. O. Preparation of amorphous Ni₆₀Nb₄₀ by mechanical alloying. *Appl. Physics Letters*, Vol. 43, 1983.

LARSON, A. C. e VON DREELE, R. B. **General Structure Analysis System (GSAS)**. Los Alamos National Laboratory Report LAUR, 2004, pp.86-748.

L.E. Sutton (ed.) in *Table of interatomic distances and configuration in molecules and ions*, Supplement 1956-1959, Special publication No. 18, Chemical Society, London, UK, 1965.

OGUNSEITAN, O. A. **Public Health and Environmental Benefits of Adopting Lead-Free Solders**. Disponível em: <<http://www.tms.org/pubs/journals/jom/0707/ogunseitan-0707.html>>. Acesso em: 03 out 2011.

SCHWARZ, R. B. ; PETRICH, R. R. e SAW, C. K. **The synthesis of amorphous Ni-Ti alloy powders by mechanical alloying**. *Journal Non-Crystal Solids*, 1985, Vol. 76, pp.281–302.

SOUZA, S. M.; CAMPOS, C. E. M. de; LIMA, J. C. de; GRANDI, T. A. & PIZANI, P. S. **Structural, thermal and optical studies of mechanical alloyed Ga₄₀Se₆₀ mixture**. *Solid State Communications*, v. 139, 2006, pp.70-75.

SURYANARAYANA, C. **Mechanical alloying and milling**. *Progress in Materials Science* 46, 2001 184p.



L.E. Sutton (ed.) in Table of interatomic distances and configuration in molecules and ions, Supplement 1956-1959, Special publication No. 18, Chemical Society, London, UK, 1965.

WRONSKI, C. R. M. **The Size Dependence of the Melting Point of Small Particles of Tin,** British Journal of Applied Physics, 1967, Vol. 18, pp.1731-1737.