

**UNIVERSIDADE DO ESTADO DO AMAZONAS**  
**ESCOLA SUPERIOR DE TECNOLOGIA**  
**BACHARELADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**GABRIELA SILVA DA ROCHA**

**EFEITO DA ADIÇÃO DE GRAFENO NAS PROPRIEDADES INTERFACIAIS E  
MECÂNICAS DA SOLDA SAC SOBRE COBRE REVESTIDO COM GRAFENO  
CVD.**

**MANAUS - AM**  
**2025**

**GABRIELA SILVA DA ROCHA**

**EFEITO DA ADIÇÃO DE GRAFENO NAS PROPRIEDADES INTERFACIAIS E  
MECÂNICAS DA SOLDA SAC SOBRE COBRE REVESTIDO COM GRAFENO  
CVD.**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado ao Curso de bacharelado em Engenharia de Materiais, da Escola Superior de Tecnologia, da Universidade do Estado do Amazonas, como requisito parcial à obtenção de Título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. José Costa de Macêdo Neto

**MANAUS - AM  
2025**

## Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).  
**Sistema Integrado de Bibliotecas da Universidade do Estado do Amazonas.**

R672e

Rocha, Gabriela Silva da

Efeito da adição de grafeno nas propriedades interfaciais e mecânicas da solda SAC sobre cobre revestido com grafeno CVD / Gabriela Silva da Rocha. Manaus : [s.n], 2025.

31 f.: color.; 21.0 cm.

TCC - Graduação em Engenharia de Materiais- Universidade do Estado do Amazonas, Manaus, 2025.

Orientador: José Costa de Macêdo Neto.

1. Grafeno. 2. SAC. 3. Intermetálico. 4. Solda. 5. CVD. I. José Costa de Macêdo Neto (Orient.) II. Universidade do Estado do Amazonas. III. Título

CDU(1997)66.03


**UNIVERSIDADE DO ESTADO DO AMAZONAS  
ESCOLA SUPERIOR DE TECNOLOGIA  
BACHARELADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS  
TERMO DE APROVAÇÃO**

**GABRIELA SILVA DA ROCHA**

**EFEITO DA ADIÇÃO DE GRAFENO NAS PROPRIEDADES INTERFACIAIS E  
MECÂNICAS DA SOLDA SAC SOBRE COBRE REVESTIDO COM GRAFENO  
CVD.**


Trabalho de Conclusão de Curso aprovado como requisito parcial para a obtenção do  
Título de Bacharel em Engenharia de Materiais, Escola Superior de Tecnologia,  
Universidade do Estado do Amazonas, pela seguinte banca examinadora:

**BANCA EXAMINADORA**

Documento assinado digitalmente  
 **JOSE COSTA DE MACEDO NETO**  
Data: 09/12/2025 20:09:01-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


---

**Prof. Dr. José Costa de Macêdo Neto – Orientador**

Documento assinado digitalmente  
 **ROGER HOEL BELLO**  
Data: 09/12/2025 13:12:20-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

**Prof. Dr. Roger Hoel Bello – Membro da banca**

Documento assinado digitalmente  
 **ANTONIO DE LIMA MESQUITA**  
Data: 09/12/2025 13:00:55-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

**Prof. Dr. Antônio de Lima Mesquita – Membro da banca**

Manaus, 02 de dezembro de 2025

# **Efeito da adição de grafeno nas propriedades interfaciais e mecânicas da solda SAC sobre cobre revestido com grafeno CVD.**

*Gabriela Silva da Rocha<sup>1</sup>*  
*Prof. Dr. José Costa de Macêdo Neto<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Universidade do Estado do Amazonas, Departamento de Engenharia de Materiais, Manaus, Amazonas, Brazil.*

## **RESUMO**

A miniaturização de componentes eletrônicos e o aumento da densidade de interconexões exigem juntas de solda altamente confiáveis, nas quais o controle do crescimento de compostos intermetálicos (IMCs) é essencial para a estabilidade mecânica e elétrica. Este estudo investiga a influência do grafeno em dois métodos de obtenção: nanopartículas obtidas por esfoliação em fase líquida (LPE) e filmes finos crescidos por deposição química a vapor (CVD), sobre o comportamento interfacial da liga de solda lead-free SAC (Sn–Ag–Cu) aplicada em substratos de cobre. Compósitos de SAC contendo 0,05 % e 0,5 % em massa de grafeno foram preparados e submetidos a um processo controlado de refusão (reflow). Paralelamente, grafeno monocamada crescido por CVD foi depositado sobre folhas de cobre sob atmosfera de CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> a 1000 °C por 60 minutos, atuando como barreira de difusão. A microestrutura interfacial foi analisada por microscopia óptica, avaliando a formação de compostos intermetálicos (IMC) (Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> e Ag<sub>3</sub>Sn), enquanto ensaios de nanoindentação forneceram dados de Microdureza Vickers, e módulo de elasticidade e deformação plástica das juntas soldadas. Os resultados indicam que a presença do grafeno reduz a espessura das camadas intermetálicas, melhora a uniformidade da interface e aumenta o desempenho mecânico da junta ao restringir a difusão de Cu e promover nucleação heterogênea durante a solidificação. Os resultados indicam que o grafeno, atuando tanto como reforço disperso quanto como filme interfacial CVD, representa uma nanoestrutura promissora para aprimorar a confiabilidade, estabilidade térmica e integridade elétrica de soldas SAC em aplicações eletrônicas avançadas.

**Palavras-chave:** Grafeno, SAC, intermetalico solda, lead-free nanomateriais, CVD.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me proporcionar saúde, sabedoria e por iluminar meu caminho com muitas bênçãos.

A minha família, meu porto seguro, especialmente aos meus pais, Helena Lima e Ivanilson Auzier por todo o incentivo aos estudos, pela criação excelente que me proporcionaram, e aos dias que me acompanharam e buscaram todos os dias na faculdade. Ao meu namorado, Rafael Dinelli que esteve ao meu lado desde o início da graduação e passou noites em claro comigo, não me deixando desistir em nenhum momento.

Ao meu orientador, Professor Dr. José Costa, que me mostrou o caminho da pesquisa, estendendo a mão fornecendo oportunidade e orientação. Bem como a todos os docentes do curso de Engenharia de materiais, que fazem parte da construção do meu conhecimento, com muitos ensinamentos e experiências.

Aos amigos que conquistei até aqui, que não mediram esforços para compartilhar conhecimentos, me apoiar nos momentos mais difíceis, em especial ao Gabriel Pádua, Luis Felipe e Nalanda Said.

Agradecer a todo o Departamento de Engenharia de Materiais, com toda a infraestrutura e equipamentos, principalmente no laboratório P&D, e o laboratório LabMatPro, onde realizei grande parte das minhas pesquisas.

Gostaria de agradecer também ao Conecthus Instituto de Tecnologia e Biotecnologia, na qual tive apoio total dos meus líderes e colegas de trabalho, bem como o incentivo a pesquisa.

## Sumário

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>9</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>11</b>
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>12</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>16</b>
<b>5. CONCLUSÃO.....</b>	<b>28</b>
<b>6. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>30</b>

## LISTA DE FIGURAS

**Figura 1** – Zonas de aquecimento do forno de refusão. Fonte: Autor, 2025.

**Figura 2** – Espectro Raman do grafeno sintetizado por CVD. Fonte: Autor, 2025.

**Figura 3** – Espectro Raman das nanofolhas de grafeno comercial (GNS). Fonte: Autor, 2025.

**Figura 4** – Microestrutura da solda SAC-xGNS após refusão: (a) SAC pura (0,0% GNS). (b) SAC sobre CVD-GF (0,0% GNS). (c) SAC sobre CVD-GF (0,05% GNS). (d) SAC sobre CVD-GF (0,5% GNS). Fonte: Autor, 2025.

**Figura 5** – Cross-section da interface solda/substrato mostrando a formação dos IMCs: (a) SAC pura. (b) CVD-GF + SAC 0%. (c) CVD-GF + SAC 0,05%. (d) CVD-GF + SAC 0,5%. Fonte: Autor, 2025.

**Figura 6** – Espessura média da camada de IMC nas diferentes composições analisadas. Fonte: Autor, 2025.

**Figura 7** – Microdureza Vickers (HV) média obtida por nanoindentação. Fonte: Autor, 2025.

**Figura 8** – Módulo de elasticidade reduzido (E) médio obtido por nanoindentação. Fonte: Autor, 2025.

**Figura 9** – Índice de plasticidade (%) das juntas soldadas. Fonte: Autor, 2025.

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 1** – Quantidade em massa de nanofolhas de grafeno utilizadas nas misturas. Fonte: Autor, 2025.

**Tabela 2** – Condições experimentais das amostras avaliadas. Fonte: Autor, 2025.

**Tabela 3** – Resultados da composição química do cobre obtidos por FRX. Fonte: Autor, 2025.

## 1. INTRODUÇÃO

A crescente miniaturização de dispositivos eletrônicos e o aumento da densidade de interconexões têm tornado as juntas de solda elementos críticos para a confiabilidade de circuitos eletrônicos modernos. Nessas junções, o controle da formação e do crescimento de compostos intermetálicos (IMCs) é essencial, uma vez que variações na espessura, morfologia ou continuidade dessas camadas podem comprometer o desempenho mecânico, térmico e elétrico da interface metal–solda (Zeng et al., 2015; Ramli et al., 2022).

A substituição das ligas Sn–Pb motivou a adoção de sistemas lead-free como Sn–Bi e Sn–Ag–Cu (SAC). Embora amplamente empregada, a liga SAC apresenta desafios relacionados principalmente à formação das fases  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  e  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ , que crescem rapidamente durante o reflow e podem favorecer trincas na interface em condições de fadiga térmica ou vibração mecânica (Lee & Mohamad, 2013). Nesse contexto, a modificação da microestrutura da solda e o controle da reação interfacial surgem como estratégias relevantes para aumentar a confiabilidade das juntas.

Entre os nanomateriais utilizados para esse propósito, o grafeno tem recebido destaque devido à elevada condutividade térmica, grande área superficial e elevada resistência mecânica. Em sistemas SAC reforçados com grafeno disperso (GNS), estudos recentes relatam refinamento da microestrutura  $\beta$ -Sn, melhoria de dureza e redução da taxa de crescimento dos IMCs por mecanismos de nucleação heterogênea e barreira à difusão (Yahaya et al., 2024; Sayyadi et al., 2020; Tamizi et al., 2023). Além disso, filmes finos de grafeno crescidos por deposição química a vapor (CVD) podem atuar diretamente sobre o substrato metálico, funcionando como barreira bidimensional que dificulta a migração de Cu para o líquido da solda, retardando a formação do  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  e aumentando a estabilidade interfacial (Shen et al., 2022).

Apesar do avanço dos estudos envolvendo grafeno em sistemas SAC, ainda existe uma lacuna importante: poucos trabalhos avaliam simultaneamente o efeito combinado de nanofolhas de grafeno dispersas na solda (GNS) e filmes finos de grafeno CVD depositados no substrato de cobre. A interação entre essas duas abordagens — reforço interno + barreira interfacial — pode gerar sinergias capazes de modificar a microestrutura, controlar a cinética de crescimento dos IMCs e alterar o comportamento mecânico local da junta, especialmente quando avaliado por técnicas sensíveis como a nanoindentação. Essa condição específica permanece pouco explorada na literatura atual, particularmente para concentrações muito

baixas ( $\leq 0,05$  %) que tendem a maximizar a dispersão das nanofolhas e minimizar aglomerações.

Diante desse cenário, investigar a influência conjunta dessas duas formas de grafeno — disperso como nanofolhas e depositado como filme interfacial — torna-se relevante para a engenharia de interconexões metálicas, principalmente para aplicações que exigem elevada confiabilidade elétrica, térmica e mecânica.

Assim, este estudo busca avaliar de forma comparativa os efeitos de nanofolhas de grafeno (GNS) e filmes finos de grafeno CVD sobre a microestrutura, a formação dos compostos intermetálicos e as propriedades mecânicas da junta soldada SAC/Cu, identificando se a combinação dos dois métodos de incorporação oferece vantagens significativas em relação à solda pura.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Avaliar como filmes finos de grafeno obtidos por CVD (CVD-G) e nanofolhas de grafeno (GNSs) influenciam a formação da camada de compostos intermetálicos (IMCs), a microestrutura e as propriedades mecânicas da junta de solda SAC sobre substrato de cobre, visando melhorar o desempenho e a confiabilidade das soldas utilizadas na indústria eletrônica.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Elaborar filmes finos de grafeno monocamada sobre substratos de cobre por meio do processo de deposição química a vapor (CVD-G), através de um forno tubular a 1000°C;
- Preparar diferentes composições de ligas de SAC com nanofolhas de grafeno GNSs comercial em diferentes teores (0,0; 0,05; e 0,5 % em peso) por mistura manual em pasta de solda SAC comercial;
- Caracterizar os dois tipos de grafeno utilizados por técnicas de espectroscopia Raman e FRX, visando confirmar a estrutura, morfologia e composição química dos materiais utilizados. avaliando a qualidade do crescimento e sua uniformidade superficial;
- Realizar o processo de soldagem por refusão das amostras em substratos de cobre puro com solda pura e diferentes proporções de GNSs comercial, e amostras com filmes finos de grafeno depositados sob o cobre pelo método CVD com diferentes teores de GNSs dispersos na pasta de solda comercial sobre o cobre com filmes finos de grafeno.
- Caracterizar e analisar a interface de solda e camadas intermetálicas (IMCs) formados por meio de cross-section com Microscopia óptica digital, quantificando a espessura média da camada de IMC.
- Analisar o comportamento microestrutural, comparando os resultados com a sua forma pura, bem como a influência do filme fino de grafeno sob o substrato de cobre e dispersão das GNSs.
- Avaliar as propriedades mecânicas da junta soldada, obtendo microdureza Vickers (HV), módulo de elasticidade (E) e índice de plasticidade, por meio do ensaio de nanoindentação, comparando com a solda pura.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

Como substrato, foi utilizado cobre metálico em folhas com 99.98% de pureza (Merck®). Como matriz para as misturas realizadas, foi utilizada uma pasta de solda comercial de Sn-Ag-Cu lead-free (ALPHA®). Como nanocarga, foi utilizado grafeno em formato de filmes finos obtidos através de Gás Metano 5.0, Argônio 5.0 e Hidrogênio 5.0, obtido pelo método de deposição química a vapor (CVD) e nanofolhas de grafeno (GNSs), da empresa USCGRAPHENE, obtido por esfoliação em fase líquida (LPE).

#### 3.2 Síntese de filmes finos de grafeno por deposição química a vapor

O processo para a obtenção dos filmes finos de grafeno sobre o substrato de cobre metálico em folhas incluiu o corte das folhas com tesoura de metal esterilizada e limpeza química do cobre em folhas com imersão em uma solução de ácido acético a 10% (NEON®) o substrato foi então lavado com água deionizada para remover completamente o ácido e, em seguida, imerso em álcool isopropílico para evitar a reoxidação. Após isso, o substrato de cobre é posicionado no tubo de quartzo do reator Tubular (BTF-1200C-II-CVD, Henan Synthe) para o início do processo de síntese, utilizando o gás metano 5.0 (CH<sub>4</sub>) como gás precursor e matéria prima para a formação do grafeno, gás hidrogênio 5.0 (H<sub>2</sub>) como gás de suporte e gás argônio 5.0 (Ar) como gás de arraste, sob pressão de  $8,2 \times 10^1$ , até atingir uma temperatura de 1000°C por 30 minutos, realizando o crescimento do grafeno em formato de filmes finos no substrato de cobre. O resfriamento é realizado de forma controlada até 500 °C, conforme a programação do equipamento, e posteriormente até a temperatura ambiente, podendo ser possível remover o filme de grafeno formado no cobre.

#### 3.3 Mistura da pasta de solda com nanofolhas de grafeno

Para a realização da pesagem das nanofolhas de grafeno (GNSs), foi utilizada uma balança de precisão (AUW220D, Marte Científica), utilizando as proporções de 0,0%, 0,05% e 0,50% em peso de partículas de grafeno. Os valores em massa utilizados para cada mistura, são representados na Tabela 1. Em um béquer de vidro de 50ml, foram adicionados a pasta de solda, e em seguida as nanopartículas de grafeno. A mistura foi realizada manualmente utilizando uma espátula de aço inox, durante 30 minutos, até a completa homogeneização.

**Tabela 1.** Quantidade em peso de nanopartículas de grafeno utilizadas.

<b>GNSs em peso (%p)</b>	<b>Pasta de Solda (g)</b>	<b>GNSs (g)</b>	<b>Total (g)</b>
0,00	1,0000	0,0000	1,0000
0,05	0,9995	0,0005	1,0000
0,50	0,9950	0,0050	1,0000

Fonte: Autor, 2025.

### 3.4 Caracterização das amostras iniciais

Os filmes finos de grafeno obtidos por deposição química a vapor, foram caracterizados utilizando microscopia óptica digital (DSX10-SZH, Olympus). A análise da composição química da folha de cobre puro foi conduzida por fluorescência de raios X (XRF), utilizando o (EDX-7000, Shimadzu), com o objetivo de identificar elementos residuais ou contaminantes presentes na superfície de cobre. Para comprovar a presença e estrutura do grafeno em nanofolhas e os filmes finos de grafeno, foi utilizado a espectroscopia Raman (HR Evolution, HORIBA Scientific) utilizando comprimento de onda do laser verde de 514 nm, com o range de varredura entre 1000 e 3300  $\text{cm}^{-1}$ , e tempo de radiação de 50 minutos.

### 3.5 Preparo das amostras

As amostras foram preparadas em quatro condições: (i) solda SAC pura depositada sobre cobre puro; (ii) solda SAC pura depositada sobre cobre recoberto com filme de grafeno sintetizados por CVD (Cu/CVD-GF); (iii) solda SAC contendo 0.05% em massa de GNSs depositada sobre Cu/CVD-GF; e (iv) solda SAC contendo 0.50% em massa de GNSs depositada sobre Cu/CVD-GF.

**Tabela 2.** Condições experimentais das amostras avaliadas.

<b>Amostra</b>	<b>Filme CVD-GF</b>	<b>Composição da solda</b>	<b>Sigla resumida</b>
1	Não	Solda SAC pura (0.0% GNSs)	SAC-0.0xGNS
2	Sim	Filme de grafeno CVD + SAC (0.0% GNSs)	CVD-GF/SACx0.0% GNS
3	Sim	Filme de grafeno CVD + SAC (0.05% GNSs)	CVD-GF/SACx0.05% GNS

<b>Amostra</b>	<b>Filme CVD-GF</b>	<b>Composição da solda</b>	<b>Sigla resumida</b>
4	Sim	Filme de grafeno CVD + SAC (0.50% GNSs)	CVD-GF/SACx0.50% GNS

Fonte: Autor, 2025.

### 3.6 Processo de soldagem por refusão

Cada amostra foi soldada em um forno de refusão (ZBRF530, Wenzhou Zhengbang), com 5 zonas de temperatura superiores e inferiores. Na figura 1 é representado o esquema térmico com os valores utilizados no processo de refusão.

<b>Zona de Aquecimento</b>					
	<b>Superior I</b>	<b>Superior II</b>	<b>Superior III</b>	Superior IV	Superior V
	200°C	240°C	280°C	240°C	280°C
	Inferior I	<b>Inferior II</b>	<b>Inferior III</b>	Inferior IV	Inferior V
	200°C	240°C	280°C	240°C	280°C

**Figura 1.** Zonas de aquecimento do forno de refusão. Fonte: Autor, 2025.

### 3.7 Ensaio de micro-section

Para realizar o estudo das microestruturas das amostras após o processo de refusão, foi realizado o ensaio de micro-section de acordo com norma IPC-TM-650, número: 2.1.1. Para o preparo das amostras, foram utilizadas placas de FR4 para apoiar o substrato de cobre com as amostras soldadas em cima, para ser seccionada na região transversal da solda, revelando a parte interna da interfase da solda com o substrato de cobre. As amostras foram posicionadas lateralmente em um molde (Fortel) para serem montadas a frio utilizando uma mistura de resina epóxi com catalisador (Struers Epofix) na proporção (10:5). Após a cura da resina, a superfície foi lixada com as respectivas lixas: #80, #120, #600, #1200, #1500 e #2500 (Buehler) e foram polidas com alumina 0,01 $\mu$ m (Fortel), utilizando uma politriz (Fortel, PLF DV D), com um pano para polimento metalográfico ( $\varnothing$ 200mm, Fortel). Foi necessário realizar o ataque químico utilizando o reagente Keller 10% por 10s para ser possível observar a microestrutura da liga.

### 3.8 Microscopia óptica

Após o preparo das amostras através do ensaio de cross-section, foi possível realizar a captura das imagens da microestrutura e coletar as medições da espessura dos compostos

intermetálicos (IMCs) presentes na amostra, através de microscopia óptica digital (DSX1000, Olympus), sendo possível coletar imagens com ampliação de até 5000x.

### 3.9 Ensaio de Nanoindentação

As propriedades mecânicas das juntas soldadas foram medidas por nanoindentação, utilizando o equipamento (HM2000, FISCHERSCOPE®), com um penetrador Vickers, com carga de 2000mN com o tempo de aplicação de 20s. O intuito foi obter os valores de microdureza Vickers (HV), módulo de elasticidade (E) e índice de plasticidade, conforme a norma ASTM 32546. Para garantir uma média dos valores coletados, foram realizadas três indentações por amostra.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterizações do filme CVD-GF

Conforme mostrado na tabela 3, a análise de fluorescência de raios X (FRX) do substrato de cobre revelou elevada pureza química, com teor de Cu igual a 99,946% e presença apenas de traços residuais de escândio (Sc) e outros elementos em concentrações inferiores a 0,1%, são consideradas impurezas e podem ser descartados. Esses resultados confirmam que o material utilizado atende às especificações de cobre de alta pureza empregadas na síntese de grafeno por deposição química a vapor (CVD), nas quais impurezas metálicas podem exercer influência direta no processo de nucleação e crescimento do filme.

Estudos recentes demonstram que elementos residuais nas superfícies de cobre, como oxigênio, carbono adventício ou metais de transição podem alterar a densidade de núcleos iniciais durante o crescimento CVD, promovendo a formação de ilhas ou descontinuidades no filme de grafeno (Reckinger & Hackens, 2023). Portanto, a baixa concentração de impurezas identificada nas amostras deste trabalho indica que o substrato possui condições adequadas para o crescimento uniforme do filme, minimizando interferências químicas na formação das camadas gráficas.

**Tabela 3.** Resultados da FRX da liga Sn-Bi.

Elementos	Resultados (%)	$3\sigma$
Cu	99,946	0,192
Sc	0,054	0,008

Fonte: Autor, 2025.

### 4.2 Espectroscopia Raman do filme de grafeno (CVD-GF)

A caracterização do grafeno sintetizado sobre o substrato de cobre por deposição química a vapor (CVD) foi realizada por espectroscopia Raman, técnica amplamente empregada para avaliar o número de camadas, a cristalinidade e o grau de desordem estrutural em materiais gráficas. O espectro obtido apresentou as bandas características do grafeno: banda D ( $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ ), banda G ( $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ ) e banda 2D ( $\sim 2680\text{ cm}^{-1}$ ), corroborando a formação de carbono com hibridização  $sp^2$ , conforme demonstrado na Figura 2.

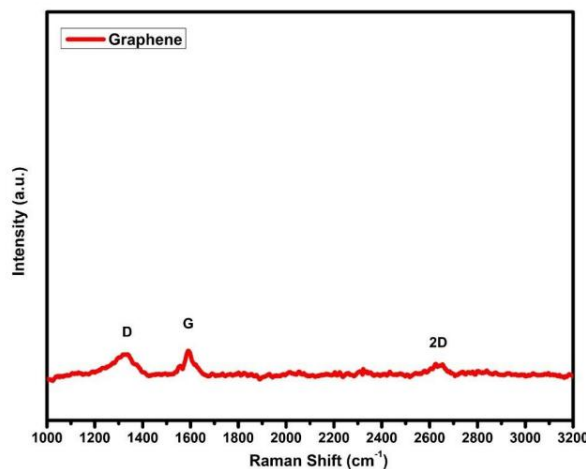
A banda G está associada ao modo vibracional  $E_{2g}$  da rede hexagonal de carbono  $sp^2$  e representa a assinatura fundamental de materiais gráficas ordenados, estando presente em grafeno, grafite e outros sistemas  $sp^2$  (Ferrari, 2007; Ferrari & Basko, 2013). Já a banda D,

observada em aproximadamente  $1350\text{ cm}^{-1}$ , é ativada por defeitos estruturais, incluindo bordas, vacâncias e desordem cristalina, sendo sua intensidade diretamente relacionada ao nível de imperfeições no material (Cançado et al., 2011; Ferrari, 2007). Dessa forma, a razão de intensidades ID/IG fornece uma métrica importante para quantificar o grau de defeitos presentes no grafeno.

A banda 2D é a segunda ordem da banda D e resulta de um processo de espalhamento duplo ressonante. Diferentemente da banda D, a banda 2D não requer defeitos para ser ativada e apresenta comportamento altamente sensível ao número de camadas do grafeno (Ferrari & Basko, 2013; Malard et al., 2009). Em grafeno monocamada, a banda 2D é tipicamente estreita, simétrica e com intensidade superior à banda G, apresentando razão  $I_{2D}/I_G$  próxima ou superior a 2 (Graf et al., 2007). À medida que o número de camadas aumenta, a banda 2D torna-se mais larga e assimétrica, reduzindo sua intensidade relativa.

No presente estudo, o perfil Raman obtido revelou uma banda 2D bem definida e com intensidade comparável ou superior à banda G, indicando que o filme formado corresponde majoritariamente a grafeno de monocamada ou poucas camadas. Essa característica é coerente com o comportamento típico do crescimento CVD em cobre, que favorece a formação de filmes ultrafinos devido à baixa solubilidade do carbono neste metal (Ferrari & Basko, 2013). A presença da banda D com intensidade moderada sugere a existência de defeitos estruturais, o que é esperado quando há rugosidade superficial local (Reckinger & Hackens, 2023).

Portanto, a análise Raman confirma a formação bem-sucedida do grafeno por CVD, com estrutura adequada para atuar como camada interfacial funcional entre o substrato de cobre e a solda SAC, justificando seu emprego nas análises subsequentes de comportamento interfacial das juntas soldadas.



**Figura 2.** Gráfico do espectro RAMAN do grafeno obtido pelo método CVD. Fonte: Autor, 2025.

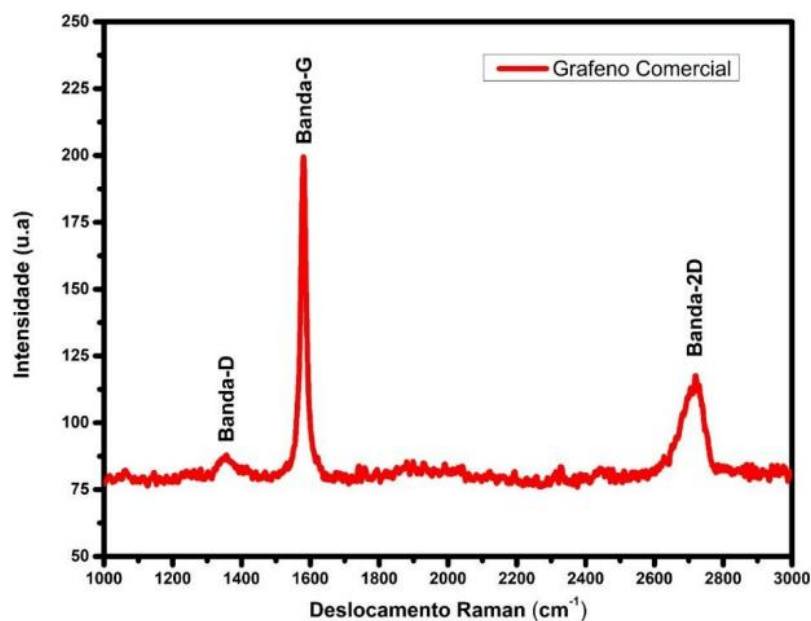
#### 4.3 Espectro Raman do grafeno comercial (GNS).

A espectroscopia Raman das nanofolhas de grafeno comerciais (GNS), obtidas por esfoliação em fase líquida (LPE), apresentou o conjunto de bandas características do grafeno: banda D ( $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ ), banda G ( $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ ) e banda 2D ( $\sim 2680\text{ cm}^{-1}$ ). Contudo, diferentemente do grafeno sintetizado por CVD, o espectro das GNS exibiu maior intensidade relativa da banda D e alargamento das bandas G e 2D, indicando um material com maior densidade de defeitos estruturais e menor uniformidade cristalina.

A elevação da razão ID/IG observada nas GNS é característica de materiais grafiticos esfoliados mecanicamente ou quimicamente, nos quais o processo de cisalhamento e ultrassonicação induz formação de bordas, vacâncias, sítios de oxigênio e desordem dentro das folhas (Caçando et al., 2013). De acordo com Ferrari (2007) e Malard et al. (2009), valores elevados de ID/IG são marcadores diretos da presença de defeitos e da redução do tamanho dos domínios  $sp^2$ , comuns em nanofolhas produzidas por LPE.

A banda G, embora presente de forma clara, mostra-se mais larga que no grafeno CVD, o que indica distribuição mais heterogênea dos modos vibracionais  $sp^2$ . Já a banda 2D, embora identificável, apresenta perfil alargado e intensidade inferior à banda G, comportamento típico de flocos multicamadas formadas por empilhamento irregular durante a esfoliação (Ferrari & Basko, 2013; Graf et al., 2007). A razão  $I_{2D}/IG < 1$  confirma a presença de múltiplas camadas e a ausência de estrutura monocamada.

Apesar de apresentarem maior densidade de defeitos, as nanofolhas de grafeno produzidas por LPE possuem vantagens funcionais importantes no contexto de sistemas de soldagem. A presença de defeitos e bordas ativas aumenta a capacidade das nanfolhas de atuarem como sítios de nucleação heterogênea durante a solidificação da liga de solda SAC, promovendo refinamento das dendritas  $\beta$ -Sn e potencial melhoria das propriedades mecânicas (Yang et al., 2023). Além disso, as bordas ativas facilitam a interação físico-química com a matriz metálica, favorecendo restrição parcial da difusão Cu-Sn e influenciando de maneira positiva a formação dos compostos intermetálicos (Tamizi et al., 2023).



**Figura 3.** Espectro Raman do grafeno comercial (UCSGRAPHENE).

#### 4.4 Microestrutura da liga após a refusão

A análise microestrutural das quatro condições estudadas, conforme a Figura 4, revelou diferenças importantes na morfologia das fases  $\beta$ -Sn e nos eutéticos  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ , evidenciando o efeito tanto do filme CVD quanto das nanofolhas de grafeno dispersas na solda.

A amostra de Solda SAC pura com 0.0% de GNS, Figura 4 (a), apresentou a morfologia típica da liga após refusão, composta pela matriz dendrítica de  $\beta$ -Sn com regiões interdendríticas contendo a fase eutética  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ . A distribuição das dendritas se mostrou relativamente grosseira, com braços primários e secundários bem definidos, característica comum em soldas SAC fundidas sem aditivos refinadores. Este comportamento é amplamente reportado na literatura, dado que a solidificação livre da liga favorece a formação de dendritas maiores devido à baixa densidade de sítios de nucleação (Li et al., 2023; Tamizi et al., 2023).

Referente a microestrutura da SAC sobre o Filme de Grafeno CVD, com 0,0% de GNS, figura 4 (b). Quando a solda SAC foi depositada sobre o cobre recoberto com filme de grafeno CVD, observou-se uma leve tendência de refinamento das dendritas  $\beta$ -Sn e maior homogeneidade da fase eutética. Esse efeito é atribuído à presença do filme de grafeno entre a solda e o substrato metálico, que altera a taxa de transferência térmica local durante o resfriamento e impede parcialmente a difusão de Cu para o líquido. A menor disponibilidade de átomos de cobre reduz a velocidade de crescimento de  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  no início da solidificação, o que afeta também a evolução morfológica da matriz (Shen et al., 2022). Embora o efeito seja sutil

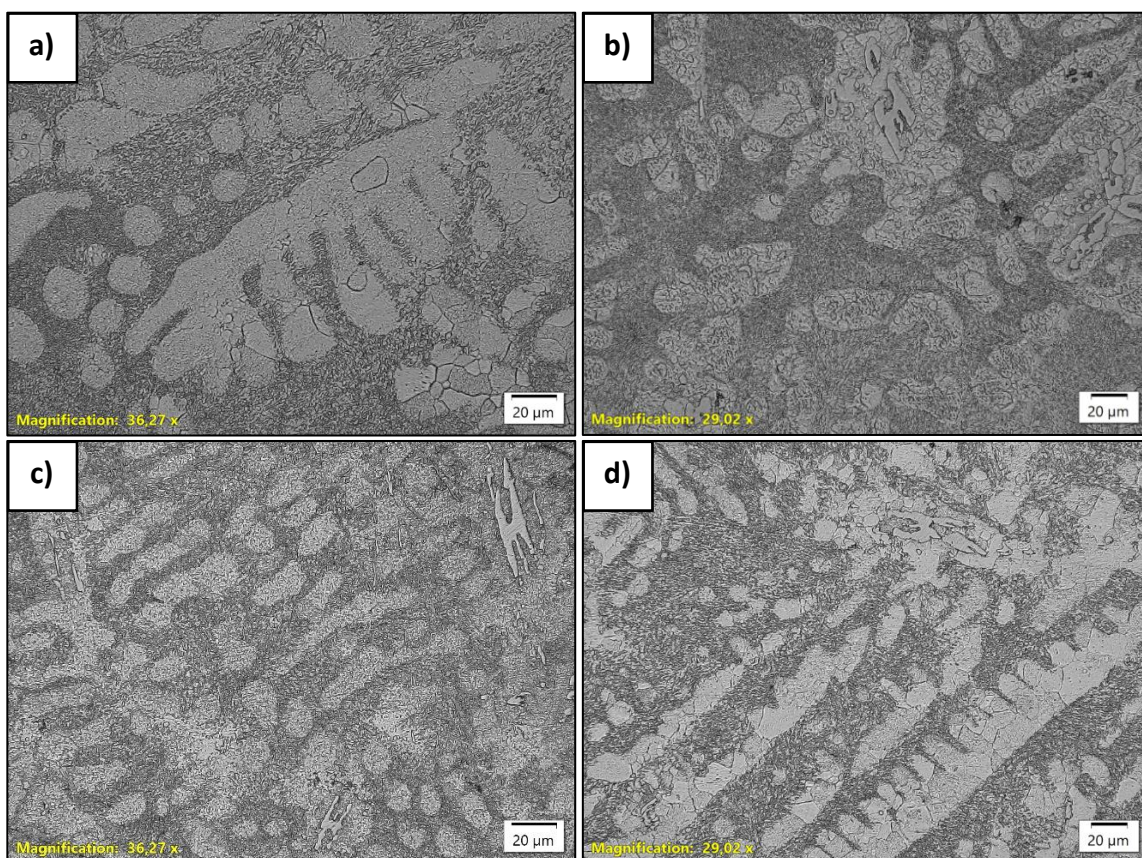
nesta condição, indica que o grafeno CVD atua como moderador do processo de nucleação e crescimento na interface.

Na microestrutura da SAC sobre o filme de grafeno CVD-GF, com adição de 0,05% GNS, figura 4 (c), resultou no maior grau de refinamento microestrutural entre todas as condições avaliadas. A fase primária  $\beta$ -Sn se apresentaram menores, com espaçamento interdendrítico reduzido e uma distribuição mais uniforme da fase  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ . O comportamento observado é coerente com estudos que demonstram que nanofolhas de grafeno atuam como eficientes sítios de nucleação heterogênea durante a solidificação, favorecendo o aumento do número de núcleos e, conseqüentemente, a formação de dendritas mais finas (Yang et al., 2023).

Além disso, a boa dispersão obtida no teor de 0,05% evita aglomerações e maximiza a interação entre o grafeno e o líquido da solda. Isso aumenta o número de barreiras físicas à difusão soluto-líquido e promove modificações no gradiente térmico local, contribuindo ainda mais para o refinamento. Essa condição representa o balanço ideal entre quantidade de nanofolhas e estabilidade da mistura.

Na amostra contendo 0,5% GNSs, evidenciada na Figura 4 (d), o refinamento microestrutural ainda é perceptível em relação à solda pura, porém inferior ao observado na condição com 0,05%. As micrografias mostram regiões com dendritas mais finas, intercaladas com áreas onde a microestrutura volta a apresentar características mais grosseiras. Essa heterogeneidade é compatível com a presença de aglomerados de grafeno — fenômeno esperado em teores mais elevados de nanofolhas, devido à maior tendência de empacotamento entre as partículas.

A literatura mostra que teores excessivos de grafeno reduzem o desempenho esperado, pois aglomerados atuam como regiões de anisotropia térmica, prejudicam a nucleação homogênea e, em alguns casos, podem até aprisionar fluxos eutéticos, gerando microestruturas mais irregulares (Tamizi et al., 2023). Isso explica a menor eficiência do teor de 0,5% na promoção de refinamento.



**Figura 4.** Microscopia óptica da microestrutura das soldas. (a) Solda Pura (SAC-0.0xGNS) (b) CVD-GF +SAC-0.0%GNS's (c) CVD-GF + SAC-0.05%GNS's 0.05% (d) Solda GNS's 0.5%. Fonte: Autor, 2025.

#### 4.5 Compostos Intermetálicos após a refusão

A análise da camada média de compostos intermetálicos (IMCs) formados após o processo de refusão, conforme a figura 6, evidenciou diferenças importantes entre as quatro condições avaliadas. A formação dos IMCs  $Cu_6Sn_5$  e  $Cu_3Sn$  é característica do sistema SAC/Cu e ocorre por difusão mútua entre estanho e cobre durante a soldagem. A espessura, morfologia e continuidade dessa camada influenciam diretamente o desempenho mecânico e a confiabilidade da junta.

A amostra de Solda SAC pura com 0.0% de GNS, Figura 5 (a), apresentou a maior espessura média da camada intermetálica entre as condições comparadas. Esse comportamento era esperado, uma vez que, na ausência de barreiras de difusão, os átomos de Cu migram livremente para o estanho fundido, favorecendo o crescimento acelerado do  $Cu_6Sn_5$  durante o reflow. Essa tendência está amplamente documentada na literatura, na qual a solda SAC,

mesmo sem envelhecimento térmico, forma camadas relativamente espessas de IMC já no ciclo térmico inicial (Ramli et al., 2022; Lee et al., 2013).

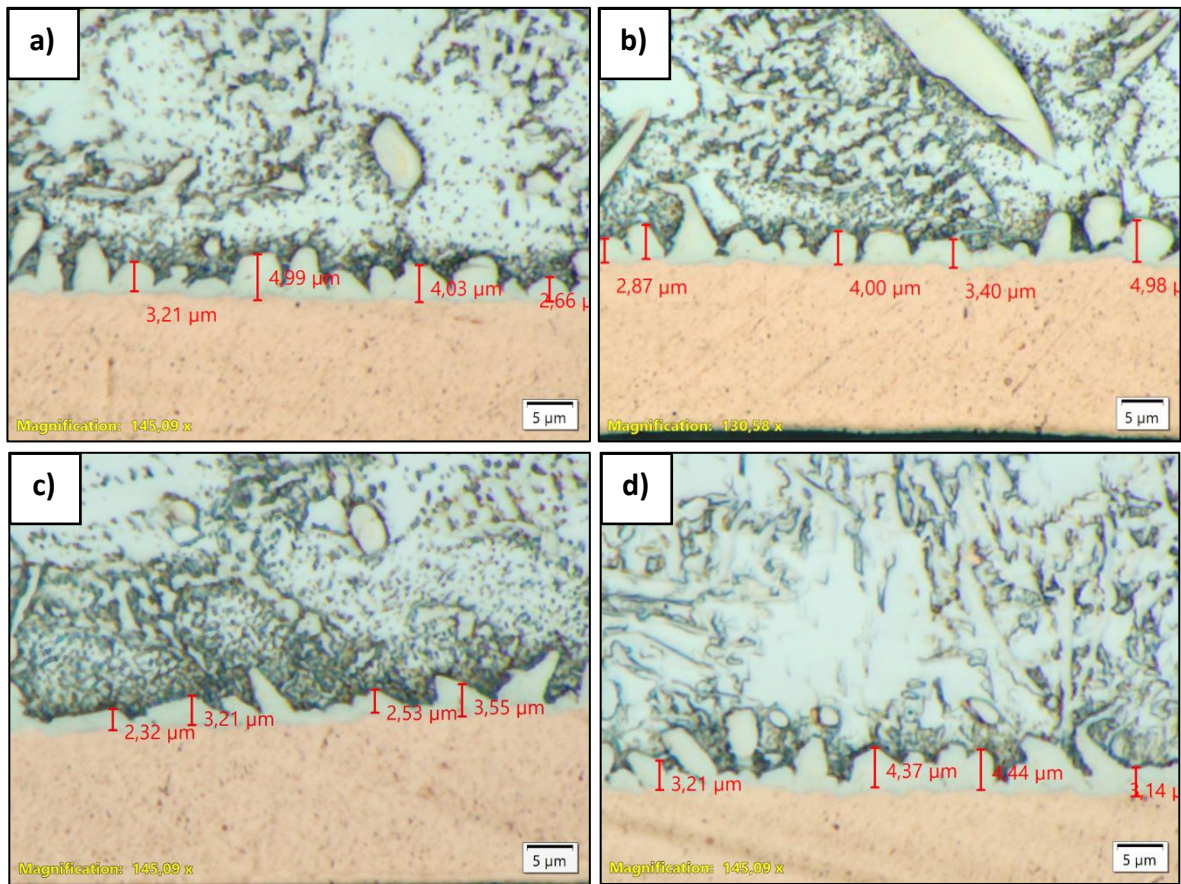
A introdução da liga SAC sobre o Filme de Grafeno CVD, com 0,0% de GNS, figura 5 (b) no substrato resultou em uma leve redução da espessura do IMC em relação à solda pura. Essa diminuição está associada à capacidade do grafeno de atuar como barreira física parcial à difusão de cobre, reduzindo a taxa de crescimento do  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  durante o estado líquido da solda (Shen et al., 2022). Esse comportamento confirma que o grafeno CVD exerce efeito estabilizador na interface, ainda que com menor intensidade do que quando combinado à dispersão de GNS na solda.

A amostra contendo 0,05% de GNS, evidenciado na figura 5 (c) apresentou a menor espessura média de IMC entre todas as condições estudadas. Essa redução é explicada pela soma de dois mecanismos complementares: A barreira interfacial do grafeno CVD, restringindo parcialmente a difusão  $\text{Cu} \rightarrow \text{Sn}$ . Dispersão efetiva das nanofolhas de grafeno (GNS) dentro da solda, atuando como barreiras internas à difusão e como sítios de nucleação heterogênea.

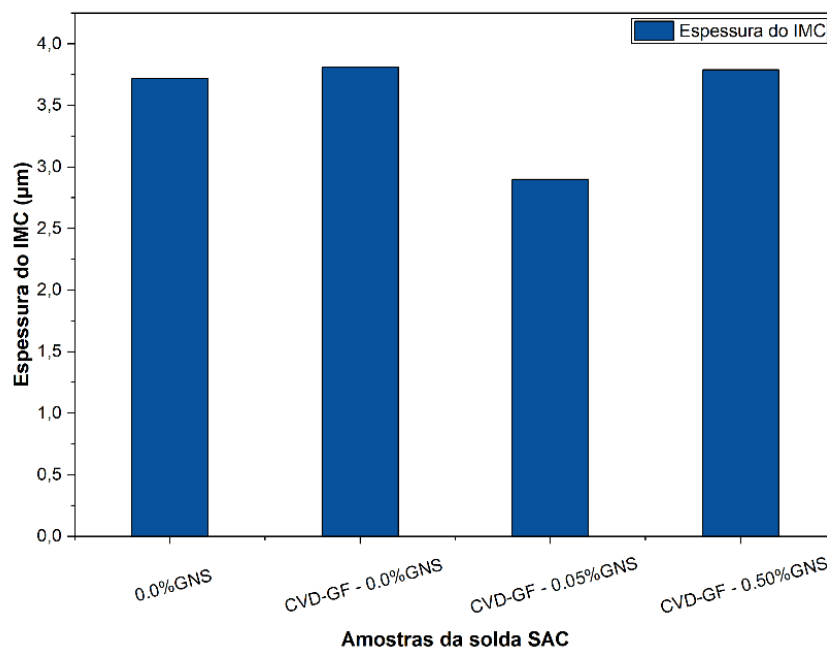
A literatura aponta que concentrações muito baixas de nanofolhas de grafeno (0,02–0,1%) são as mais eficientes para reduzir a espessura do IMC, pois promovem boa dispersão sem formação de aglomerados (Tamizi et al., 2023; Yang et al., 2023). Quando bem distribuído, o grafeno reduz a mobilidade dos átomos metálicos, aumenta o número de interfaces Sn/GNS e dificulta a reação Cu–Sn. Como consequência, o crescimento da camada de  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  é retardado e sua morfologia torna-se mais fina e uniforme. A combinação entre grafeno CVD + grafeno disperso em baixa concentração demonstrou ser a mais eficiente para estabilizar a interface da solda.

No teor de 0,5% GNS, conforme a imagem 5 (d), a espessura da camada de IMC aumentou novamente, retornando a valores próximos da solda pura. Esse comportamento é atribuído à aglomeração das nanofolhas de grafeno quando adicionadas em concentrações elevadas. A formação de aglomerados reduz a área efetiva de contato grafeno–metal e diminui a capacidade das nanofolhas de atuarem como barreiras difusionais.

Além disso, aglomerados podem gerar regiões de gradiente térmico local menos eficiente e até favorecer caminhos preferenciais de difusão, neutralizando parte dos efeitos desejados (Tamizi et al., 2023). Assim, o aumento da concentração de GNS além do limite ideal compromete o efeito refinador e impede a redução adicional da camada intermetálica.



**Figura 5.** Cross-section da camada de IMC pós-refusão Microscopia ótica da microestrutura das soldas. a) Solda pura b) Solda GNS's 0.0% c) Solda GNS's 0.05% d) Solda GNS's 0.5%. Fonte: Autor, 2025.



**Figura 6.** Espessuras médias da camada IMC na junta de solda SAC-xGNSs após a refusão. Fonte: Autor, 2025.

#### 4.6 Ensaio de Microdureza

O ensaio permitiu avaliar a microdureza (HV), o módulo de elasticidade (E) e o índice de deformação plástica das juntas soldadas, proporcionando uma análise precisa da resposta mecânica local da matriz  $\beta$ -Sn e das fases eutéticas presentes na liga SAC. Os resultados demonstraram que a introdução do grafeno, tanto na forma de filme CVD quanto como nanofolhas dispersas (GNS), exerce influência direta sobre o comportamento mecânico da solda, conforme amplamente discutido na literatura sobre reforços nanoestruturados em ligas SAC.

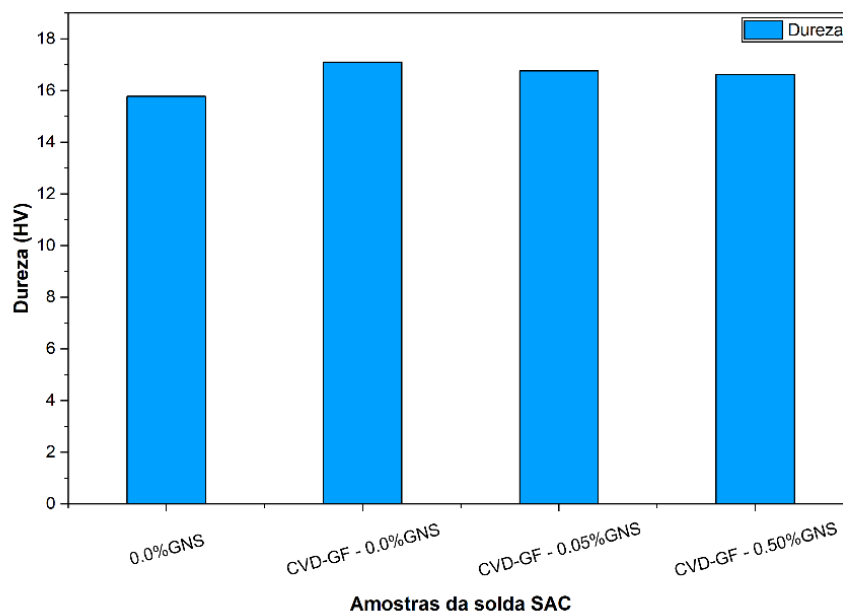
##### **Microdureza (HV)**

Observou-se aumento da microdureza em todas as amostras contendo grafeno quando comparadas à solda SAC pura. Esse comportamento está alinhado com estudos que mostram que nanopartículas de carbono, incluindo grafeno e grafeno dopado, promovem endurecimento por reforço particulado, aumentando a resistência ao movimento de discordâncias dentro da matriz Sn (Yahaya et al., 20124; Sayyadi et al., 2020).

Na condição com grafeno CVD no substrato, o aumento da dureza pode ser atribuído à melhor estabilidade interfacial e ao efeito da barreira na modificação da morfologia do IMC  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , gerando uma interface mecanicamente mais resistente (Shen et al., 2022).

O teor de 0,05% GNS exibiu o maior incremento de dureza entre todas as condições, resultado compatível com a boa dispersão das nanofolhas, que amplia a superfície de interação Sn/GNS e aumenta a resistência ao escoamento local. Este fenômeno é coerente com resultados de Tamizi et al. (2022) e Yang et al. (2023), que reportam melhora significativa da dureza em soldas SAC reforçadas com baixas concentrações de nanocarbonos.

Já o teor de 0,5% manteve o aumento da dureza em comparação à solda pura, porém com menor eficiência que 0,05%, indicando que a aglomeração parcial de nanofolhas limita o efeito reforçador — um fenômeno amplamente documentado (Tamizi et al., 2022).



**Figura 7.** Gráfico com o valor médio de Microdureza Vickers (HV) das amostras.

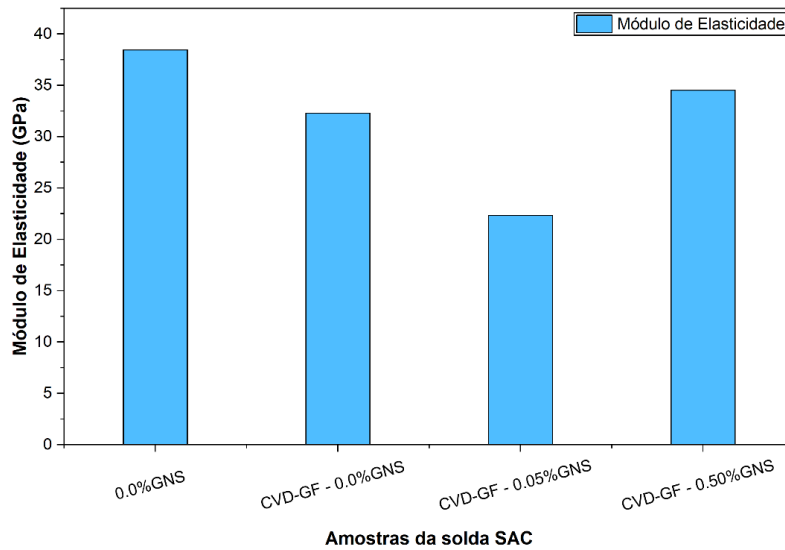
Fonte: Autor, 2025.

### **Módulo de elasticidade (E)**

Diferentemente da dureza, o módulo reduzido apresentou redução nas amostras com grafeno, especialmente na condição com 0,05% GNS, que exibiu o menor valor de módulo entre todas as composições.

A queda do módulo de elasticidade é consistente com a presença de interfaces adicionais Sn/GNS, que atuam como zonas de amortecimento mecânico e permitem maior deformação local antes da resposta elástica dominante (Tamizi et al., 2022; Liu et al., 2013). Esse comportamento também já foi descrito em nanoindentação de sistemas SAC, no qual regiões ricas em interfaces ou inclusões nanoestruturadas reduzem a rigidez efetiva do material, mesmo quando ocorre aumento da dureza (Han, 2019).

A redução mais acentuada observada na condição 0,05% GNS indica que esta composição produziu a maior quantidade de interfaces bem distribuídas, fenômeno coerente com os resultados microestruturais obtidos no presente trabalho. Já a condição de 0,5% GNS apresentou módulo superior ao de 0,05%, provavelmente devido à aglomeração de nanofolhas, que reduz a área total de interfaces efetivas.



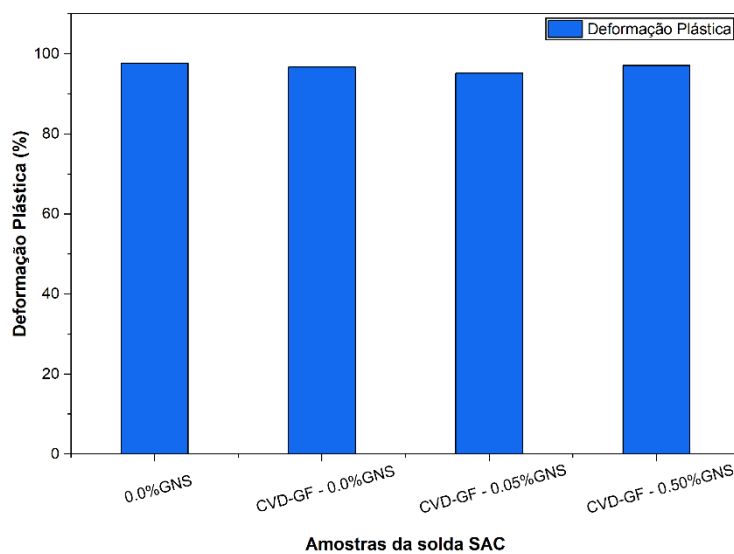
**Figura 8.** Gráfico com o valor médio do módulo de elasticidade (E) (GPa) das amostras.

Fonte: Autor, 2025.

### Deformação Plástica

Os valores de plasticidade obtidos permaneceram elevados ( $\approx 96\text{--}100\%$ ) em todas as condições, o que é característico da matriz  $\beta\text{-Sn}$  e amplamente documentado por estudos de nanoindentação em cristais Sn-ricos (Cheng et al., 2014; Abteu & Selvaduray, 2000).

A presença do grafeno, seja CVD ou GNS, não alterou de maneira significativa a ductilidade intrínseca do sistema, o que era esperado, pois o modo de deformação dominante ocorre na fase contínua de Sn, que compõe a maior parte da microestrutura da solda.



**Figura 9.** Gráfico com o valor médio de deformação plástica das amostras (%).

Fonte: Autor, 2025

Esse comportamento demonstra que o grafeno, embora aumente a resistência mecânica local (via aumento da dureza), não compromete a ductilidade global da junta, mantendo sua capacidade de absorção de deformações — característica desejável para aplicações sujeitas a ciclos térmicos e vibração mecânica.

## 5. CONCLUSÃO

O presente trabalho avaliou a influência combinada de filmes de grafeno CVD no substrato de cobre e nanofolhas de grafeno dispersas (GNS) na solda SAC, analisando a microestrutura, o comportamento interfacial e as propriedades mecânicas da junta. Os resultados permitiram identificar efeitos complementares das duas formas de grafeno sobre o sistema SAC/Cu.

A caracterização Raman confirmou a formação de grafeno CVD de poucas camadas, com defeitos moderados, adequado para atuar como barreira de difusão na interface. As GNS apresentaram maior desordem estrutural, típica de materiais obtidos por esfoliação, característica que favorece sua atuação como sítios de nucleação heterogênea durante a solidificação da solda.

As análises microestruturais mostraram que a presença do grafeno CVD promoveu leve refinamento das dendritas  $\beta$ -Sn e maior regularidade na distribuição do eutético  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ . A adição de 0,05% GNS intensificou esse efeito, produzindo a microestrutura mais refinada entre todas as condições avaliadas. Em contrapartida, o teor de 0,5% apresentou refinamento limitado, compatível com a aglomeração parcial das nanofolhas.

Os resultados interfaciais evidenciaram que a camada de grafeno CVD reduziu discretamente a espessura do IMC  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  em relação à solda SAC pura. Contudo, a condição contendo 0,05% GNS sobre o substrato CVD apresentou a menor espessura de IMC, indicando que a combinação entre barreira interfacial e reforço nanoestruturado disperso na solda é mais eficaz que cada abordagem isoladamente. O teor de 0,5% não manteve o mesmo desempenho devido à menor dispersão das GNS.

As propriedades mecânicas obtidas por nanoindentação mostraram aumento da microdureza para todas as condições contendo grafeno, sem prejuízo à plasticidade intrínseca da matriz  $\beta$ -Sn. A maior melhoria ocorreu para o teor de 0,05% GNS, resultado consistente com o refinamento microestrutural observado. O módulo reduzido apresentou redução nos teores contendo grafeno, atribuído ao aumento de interfaces Sn/GNS que promovem maior acomodação de tensões.

Dessa forma, conclui-se que a utilização combinada de grafeno CVD no substrato e baixas concentrações de nanofolhas de grafeno dispersas na solda representa uma estratégia promissora para estabilizar a interface SAC/Cu e melhorar o desempenho mecânico local da junta. O teor de 0,05% GNS apresentou o melhor equilíbrio entre refinamento microestrutural, controle da camada intermetálica e resistência mecânica. Esses resultados reforçam o potencial

do grafeno como modificador funcional em sistemas de soldagem, contribuindo para o desenvolvimento de interconexões mais confiáveis em aplicações eletrônicas.

## 6. REFERÊNCIAS

Abteu, M.; Selvaduray, G. Lead-free solders in microelectronics. *Materials Science and Engineering R*, v. 27, p. 95–141, 2000.

Cheng, J. et al. Nanoindentation study of  $\beta$ -Sn single crystals for lead-free solder joints. *Journal of Electronic Materials*, v. 43, p. 3374–3383, 2014.

Ferrari, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, v. 143, p. 47–57, 2007.

Ferrari, A. C.; BASKO, D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology*, v. 8, p. 235–246, 2013.

Gancarz, T.; Pstruś, J.; Nowak, R. Interactions of lead-free solders with Cu substrate. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 24, p. 3110–3116, 2013.

Graf, D. et al. Spatially resolved Raman spectroscopy of single- and few-layer graphene. *Nano Letters*, v. 7, n. 2, p. 238–242, 2007.

IPC-9701A: Performance Test Methods and Qualification Requirements for Surface Mount Solder Attachments. Bannockburn: IPC, 2006.

IPC-TM-650 Test Methods Manual, Method 2.1.1: Microsectioning, Manual. Bannockburn: IPC, 2010.

Khodabakhshi, F.; Shahverdi, H.; Jang, T. S. Mechanical performance of Sn–Ag–Cu solder reinforced with nanoparticles: A review. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 28, p. 24120–24147, 2017.

Lee, B. W.; Mohamad, A. A. Growth behavior of intermetallic compounds between Sn–Ag–Cu solder and Cu substrate during reflow and aging. *Microelectronics Reliability*, v. 53, n. 4, p. 592–600, 2013.

Li, Y. et al. A review on the development of adding graphene to Sn-based lead-free solder alloys. *Metals*, v. 13, p. 1209, 2023.

Luchese, M. M. et al. Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy. *Carbon*, v. 48, p. 1592–1597, 2010.

- Mahdavian, M. et al. Effect of nano-reinforcement on the mechanical properties of Sn–Ag–Cu solder alloy. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 74, p. 199–207, 2018.
- Malard, L. M. et al. Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, v. 473, p. 51–87, 2009.
- Pstruś, J.; Ozga, P.; Gancarz, T. Effect of graphene layers on phenomena occurring at the interface of Sn–Zn–Cu solder and Cu substrate. *Journal of Electronic Materials*, v. 46, p. 5248–5258, 2017.
- Rafique, M.; Chan, Y. C. Nanoindentation study of Sn–Ag–Cu lead-free solders. *Materials Science and Engineering A*, v. 559, p. 264–272, 2013.
- Ramli, M. I. et al. Effects of solidification rate and IMC morphology on mechanical performance of SAC solder joints. *Materials Today Communications*, v. 33, p. 104658, 2022.
- Reckinger, N.; Hackens, B. Identifying and abating copper foil impurities to optimize graphene growth. *Applied Surface Science*, v. 608, p. 155176, 2023.
- Sayyadi, R. et al. Influence of graphene content and nickel decoration on the microstructural and mechanical characteristics of the Cu/SAC/Cu joint. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 9, p. 8953–8970, 2020.
- Shen, Y.-A. et al. Graphene as a diffusion barrier at the interface of liquid-state solder alloy and copper substrate. *Applied Surface Science*, v. 578, p. 152108, 2022.
- Tamizi, M. et al. Wettability and rheological behavior of low Ag lead-free SAC/graphene nanocomposite solder paste. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 53, p. 3421–3433, 2022.
- Yang, S. et al. Effects of nano-carbon reinforcements on the interfacial reactions and mechanical behavior of lead-free solders. *Journal of Materials Science*, v. 57, p. 18862–18889, 2022.
- Yang, W. et al. Mechanical behavior of Sn-based solders reinforced with graphene nanosheets. *Materials*, v. 16, p. 1550, 2023.
- Zeng, G.; McDONALD, S. D.; NOGITA, K. Intermetallic compounds in lead-free solder joints: A review. *Materials Science and Engineering R*, v. 92, p. 1–32, 2015.