



Leonardo Richeli Garcia

**Análise da Evolução Microestrutural e de
Propriedades Mecânicas de Ligas Sn-Ag e Sn-
Bi para Soldagem e Recobrimento de
Superfícies**

98/2012

CAMPINAS

2012



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**

Leonardo Richeli Garcia

Análise da Evolução Microestrutural e de Propriedades Mecânicas de Ligas Sn-Ag e Sn-Bi para Soldagem e Recobrimento de Superfícies

Orientador: Prof. Dr. Amauri Garcia

Co-Orientador: Prof. Dr. Wislei Riuper Ramos Osório

Tese apresentada ao Curso de Doutorado da
Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade
Estadual de Campinas, como requisito para a obtenção
do título de Doutor em Engenharia Mecânica, na área de
Materiais e Processos de Fabricação.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A VERSÃO
FINAL DA TESE DEFENDIDA PELO (A) ALUNO (A):

LEONARDO RICHELI GARCIA

....., E ORIENTADA PELO (A)

PROF. (A) DR. (A) AMAURI GARCIA

.....
ASSINATURA DO (A) ORIENTADOR (A)

Campinas, 2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -
UNICAMP

G165a	<p>Garcia, Leonardo Richeli Análise da evolução microestrutural e de propriedades mecânicas de ligas Sn-Ag e Sn-Bi para soldagem e recobrimento de superfícies / Leonardo Richeli Garcia. -- Campinas, SP: [s.n.], 2012. Orientador: Amauri Garcia Coorientador: Wislei Riuper Ramos Osório. Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.</p> <p>1. Solidificação. 2. Soldas e soldagem. 3. Microestrutura. 4. Metais - Propriedades mecânicas. 5. Ligas (Metalurgia). I. Garcia, Amauri, 1949-. II. Osório, Wislei Riuper Ramos. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. IV. Título.</p>
-------	---

Título em Inglês: Assessment of microstructural evolution and mechanical properties of Sn-Ag and Sn-Bi alloys for soldering and coating applications

Palavras-chave em Inglês: Solidification, Solder and soldering, Microstructural, Metals - Mechanical properties, Metallic alloys

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Doutor em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: José Eduardo Spinelli, Claudio Alves de Siqueira Filho, Daniel Rodrigo Leiva, Maria Clara Filippini Ierardi

Data da defesa: 17-07-2012

Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

TESE DE DOUTORADO

**Análise da Evolução Microestrutural e de
Propriedades Mecânicas de Ligas Sn-Ag e Sn-Bi para
Soldagem e Recobrimento de Superfícies**

Autor: Leonardo Richeli Garcia

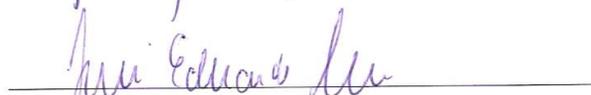
Orientador: Prof. Dr. Amauri Garcia

Co-orientador: Prof. Dr. Wislei Riuper Ramos Osório

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Tese:



Prof. Dr. Amauri Garcia, Presidente
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP



Prof. Dr. José Eduardo Spinelli
Universidade Federal de São Carlos – UFSCar



Prof. Dr. Claudio Alves de Siqueira Filho
Universidade Federal da Paraíba – UFPB



Prof. Dr. Daniel Rodrigo Leiva
Universidade Estadual de Campinas – FCA / UNICAMP



Profa. Dra. Maria Clara Filippini Ierardi
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Campinas, 17 de julho de 2012

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho às pessoas mais importantes da minha vida:

à minha querida esposa,

Ana Lucia Veronezzi Garcia,

pelo amor dedicado, pela compreensão e apoio nas horas difíceis;

meus amados pais,

Luiz Antônio Garcia e Célia Aparecida Frias Garcia,

pelo amparo e amor dedicado em cada momento de minha vida;

à minha querida irmã,

Letiene de Cássia Garcia Osório,

por todo carinho, compreensão e apoio dedicado;

ao meu co-orientador,

Wislei Riuper Osório,

pela confiança, esforço e apoio em todos os momentos desse trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por mais uma etapa vitoriosa e por tudo que ainda virá de vitorioso em minha vida.

À **UNICAMP**, à **CAPES** e à **FAPESP**, pelo apoio financeiro e suporte técnico, destinados aos projetos de pesquisa realizados sob coordenação do Prof. Dr. **Amauri Garcia**.

A minha família, pelo apoio e incentivo em todos os momentos da minha vida.

Ao professor Dr. Amauri Garcia, que me mostrou os caminhos a serem seguidos, por toda atenção, incentivo e entusiasmo dedicado a esse trabalho, pelo exemplo de humanismo e confiança e por ter me concedido o privilégio de ser seu orientado.

Aos colegas e amigos que fazem ou fizeram parte do Grupo de Pesquisa em Solidificação (GPS): José Eduardo Spinelli, Noé Cheung, Moisés Meza Pariona, Manuel Venceslau Cante, Pedro Roberto Goulart, Elisângela dos Santos Meza, Maria Adrina de Sousa Paixão da Silva, Felipe Bertelli, Emmanuelle de Sá Freitas e Crystopher Brito, Laércio Golvea, Daniel Moutinho, Manuel Antônio Pires Castanho, Elisangela dos Santos Mesa, pela troca de idéias, conhecimentos, momentos de descontração, sugestões e observações valiosas;

Aos amigos, Dr. Wislei Riuper Osório e Leandro César de Lorena Peixoto, por todo apoio e colaboração em todas as fases desse trabalho.

Aos professores do Departamento de Engenharia de Materiais, que contribuíram de forma direta e indireta para a minha formação acadêmica.

Ao apoio dos técnicos e funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais.

A todos aqueles que, de alguma forma, me apoiaram, torceram por mim e viabilizaram este trabalho.

Muito obrigado!

*“Não devemos nos orgulhar de ser melhores do que os outros, e sim
melhores do que já fomos.”*

James C. Hunter

RESUMO

A preocupação ambiental sobre a toxicidade do Pb combinada com normas rígidas, estão gradualmente proibindo a aplicação de Pb em ligas de soldas. As ligas alternativas Sn-Ag e Sn-Bi podem estar entre as mais promissoras candidatas à substituição das ligas de solda sem chumbo em função de apresentarem propriedades compatíveis com as da liga Sn-Pb. A fim de adequar os produtos aos novos requisitos, produtores de componentes microeletrônicos necessitam desenvolver novas ligas de solda. Estudos sobre a influência da taxa de resfriamento sobre a microestrutura e as propriedades mecânicas resultantes e as características de recobrimento dessas ligas necessitam ser realizados. Esse trabalho tem exatamente esse objetivo, e no qual é realizado um estudo experimental comparativo das principais características da tradicional liga Sn-Pb e das ligas Sn-Ag e Sn-Bi visando a aplicação dessas ligas como ligas alternativas de solda. As seguintes atividades foram desenvolvidas para atingir tais propósitos: i) solidificação unidirecional das ligas Sn-Ag (hipoeutética Sn-2%Ag e eutética Sn-3,5%Ag) e Sn-Bi (Sn-10, 20 e 40%Bi); ii) ensaios de mergulho de lâminas de cobre nas ligas Sn-Ag e Sn-Bi fundidas e; iii) ensaios de tração de acordo com as especificações da norma ASTM E 8M/04. Foi utilizado um dispositivo de solidificação vertical ascendente para obter os lingotes das ligas e os correspondentes perfis térmicos. Variáveis térmicas de solidificação como: taxa de resfriamento, velocidade de solidificação e tempo local de solidificação foram determinadas para as ligas Sn-Ag e Sn-Bi. Essas variáveis experimentais foram correlacionadas com os espaçamentos dendríticos secundários (λ_2) e foram propostas equações experimentais de crescimento dendrítico. A espessura da camada solidificada, a área recoberta e as microestruturas resultantes das ligas no substrato de cobre foram avaliadas após o ensaio de mergulho em diferentes temperaturas. Verificou-se que, considerando-se as ligas Sn-Ag e Sn-Bi examinadas, a liga Sn-40%Bi apresenta maior resistência mecânica e a liga Sn-3,5%Ag apresenta molhabilidade similar quando comparada com a tradicional liga de solda Sn-40%Pb.

Palavras-Chave: Ligas de solda sem chumbo; Solidificação unidirecional transitória; Estruturas dendríticas; Recobrimento e Propriedades mecânicas.

ABSTRACT

The increasingly environmental concern over the toxicity of Pb combined with strict regulations, are gradually banning the application of Pb-based solders. Sn-Ag and Sn-Bi solder alloys are among the most promising candidates for Pb-free alternatives due to their compatible properties with the Sn-Pb solder alloy. In order to adequate products to such restriction requirements, electronic components manufacturers have to meet such requirements by developing new lead-free solder alloys. Studies focusing on the influence of the cooling rate on the resulting microstructures and on both the mechanical properties and recovery of these alloys need to be carried out. This work has precisely such objective, in which a comparative experimental study of the main features of the traditional Sn-Pb alloy and Sn-Ag and Sn-Bi alloys is carried out with a view to application of the latter alloys as alternative solder materials. The following activities were developed to attain such purpose: i) unidirectional solidification of Sn-Ag alloys (hypoeutectic Sn-2 wt.% Ag, eutectic Sn-3.5 wt.% Ag), and Sn-Bi alloys (Sn-10, 20 and 40 wt.% Bi); ii) copper blades dipped in both molten Sn-Ag and Sn-Bi alloys (hot dipping) and iii) tensile testing according to specifications of ASTM standard E 8M/04. An upward vertical solidification system has been used to obtain the alloys ingots and their correspondent thermal profiles. Solidification thermal variables such as: the cooling rate, tip growth rate and local solidification time have been determined for Sn-Ag and Sn-Bi alloys. Such experimental variables have been correlated with secondary dendrite arm spacings (λ_2) and experimental equations of dendritic growth have been proposed. The thickness of the coating layers, the spreading areas and the resulting microstructures of these alloys on the copper substrates were evaluated after the hot dipping procedures at different temperatures. It was found that, of the examined Sn-Ag and Sn-Bi alloys, the Sn-40 wt.% Bi alloy has offered the highest mechanical strength and the Sn-3.5 wt.% Ag alloy has shown similar wettability when compared with the traditional Sn-40 wt.% Pb solder alloy.

Key-Words: Lead-free solder alloys; Transient unidirectional solidification; Dendritic structures; Hot dipping and Mechanical properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Encadeamento de fatores e eventos durante a solidificação de um metal (Garcia, 2007)-----	6
Figura 2.2. Modos de transferência de calor atuantes no sistema metal/molde (Goulart, 2005)-----	7
Figura 2.3. Representação esquemática de macroestruturas de solidificação (Goulart, 2005)-----	11
Figura 2.4. Ilustração esquemática das estruturas macroscópicas e microscópicas de um lingote fundido, com transição colunar/equiaxial (Osório, 2004)-----	12
Figura 2.5. Representação esquemática do crescimento de grãos na zona coquilhada e surgimento da zona colunar (Garcia, 2007)-----	14
Figura 2.6. (A) Representação esquemática das diferentes zonas macroestruturais e (B) macroestrutura de um lingote de Alumínio de seção quadrada (Garcia, 2007)-----	15
Figura 2.7. Representações esquemáticas da atuação dos fatores de influência na formação das estruturas de solidificação: SRC – grau de super-resfriamento; G_L – gradiente térmico à frente da interface; V_L – velocidade da interface; e C_0 – concentração de soluto -----	17
Figura 2.8. Esquema representativo das ramificações interdendríticas primárias (λ_1) e secundárias (λ_2) (Osório, 2000 ; Boettinger <i>et al.</i> , 2000)-----	18
Figura 2.9. (A) Evolução esquemática da morfologia da interface sólido/líquido plana e (B) com interface sólido/líquido instável (dendrítica) (Kurz/Fisher, 1984)-----	19

Figura 2.10. Ilustração esquemática da instabilidade da interface sólido/líquido, devido ao acúmulo de soluto ou solvente e condições térmicas favoráveis (Kurz & Fisher, 1984)-----	20
Figura 2.11. (A) Esquema ilustrativo do perfil de concentração à frente da interface sólido/líquido, (B) perfil de temperaturas liquidus à frente da interface sólido/líquido e (C) região super-resfriada constitucionalmente à frente da interface sólido/líquido -----	21
Figura 2.12. Representação esquemática de microestrutura de fundidos (Rosa, 2007) -----	22
Figura 3.1. Microestrutura da liga Sn-3,5%Ag em diferentes taxas de resfriamento: (a) 24° C/s, (b) 0,5° C/s e (c) 0,08° C/s (Ochoa et al., 2004) -----	29
Figura 3.2. Diagrama esquemático dos processos de formação e crescimento do intermetálico Ag ₃ Sn (adaptado de Shen, Chan e Liu, 2008)-----	30
Figura 3.3. Limite de Resistência à tração da liga Sn-3,5%Ag em função da taxa de resfriamento (adaptado de Ochoa et al, 2003) -----	31
Figura 3.4. Macroestrutura e microestruturas da liga Sn-2%Ag evidenciando: (a) tamanho de grão, (b) espaçamento dendrítico secundário λ_2 e (c) intermetálico Ag ₃ Sn, solidificadas em duas diferentes taxas de resfriamento: 0,15° C/s (resfriamento lento) e 0,02° C/s (resfriamento muito lento), (adaptado de Garcia et al, 2011) -----	33
Figura 3.5. Relação entre quantidade de TR e ângulo de contato da liga Sn-3,5%Ag (adaptado de Wang et al., 2002) -----	36
Figura 3.6. Relação entre quantidade de TR e área recoberta da liga Sn-3,5%Ag (adaptado de Wang et al., (2002)) -----	36
Figura 3.7. Relação entre quantidade de TR e Limite de Resistência à Tração da liga Sn-3,5%Ag (adaptado de Wang et al., 2002) -----	37

Figura 3.8. Relação entre quantidade de TR e Ductilidade da liga Sn-3,5%Ag (adaptado de Wang et al., (2002))-----	37
Figura 3.9. Limite de Resistência à Tração para ligas de solda sem a presença de chumbo, com e sem adição de TR (adaptado de Wu et al., 2004)-----	38
Figura 3.10. Limite de resistência à tração da liga eutética Sn-Cu com adição de elementos terras-raras (adaptado de Wu et al., 2004)-----	41
Figura 3.11. Ângulo de contato e força de molhabilidade da liga eutética Sn-Cu com adição de elementos terras-raras (adaptado de Wu et al., 2004)-----	42
Figura 3.12. Microestruturas das ligas (a) Sn-2% Ag e (b) Sn-2,8% Cu resfriadas em altas taxas de resfriamento e imagens de alta magnitude evidenciando os intermetálicos (c) Ag ₃ Sn e (d) Cu ₆ Sn ₅ (Osório et al, 2012)-----	43
Figura 3.13. Gráfico Bode e Bode-phase das ligas Sn-2%Ag e Sn-2,8%Cu (Osório et al., 2012)-----	44
Figura 3.14. Curvas de polarização das ligas Sn-2%Ag e Sn-2,8%Cu (Osório et al., 2012)-----	45
Figura 3.15. Resultados experimentais de ângulos de contatos para as ligas Sn-4%Zn, Sn-12%Zn, Sn-9%Zn e Sn-40%Pb em substrato de cobre em dois superaquecimentos diferentes de 50 e 100° C (adaptado de Garcia et al., 2009)-----	46
Figura 3.16. Resultados experimentais de ângulos de contatos para as ligas Sn-4%Zn, Sn-12%Zn, Sn-9%Zn e Sn-40%Pb em substrato de aço carbono em dois superaquecimentos diferentes de 50 e 100° C (adaptado de Garcia et al., 2009)-----	47
Figura 3.17. Resultados experimentais de ângulos de contatos para as ligas Sn-4%Zn, Sn-12%Zn, Sn-9%Zn e Sn-40%Pb em substrato de folha de flandres em dois superaquecimentos diferentes de 50 e 100° C, (adaptado de Garcia et al., 2009)-----	47

Figura 3.18. Recobrimento das ligas Sn-4%Zn, Sn-9%Zn e Sn-12%Zn em diferentes temperaturas de imersão em substrato de cobre (Garcia et al., 2009) -----	48
Figura 3.19. Microestrutura das ligas Sn-Zn obtidas ao longo do lingote solidificado direcionalmente nas posições: 5, 10, 20, 50 e 80 mm a partir da base de refrigeração (adaptado de Garcia et al., 2010) -----	50
Figura 3.20. Média do diâmetro dos glóbulos e agulhas de zinco em função da posição a partir da base de solidificação vertical ascendente para a liga Sn-9%Zn, evidenciando a mistura eutética (adaptado de Garcia et al., 2010) -----	51
Figura 4.1. Fluxograma do procedimento experimental. -----	56
Figura 4.2. Curvas de Resfriamento das Ligas: (a) Sn-2%Ag e (b) Sn-3,5%Ag -----	60
Figura 4.3. Curvas de Resfriamento das Ligas: (a) Sn-10%Bi, (b) Sn-20%Bi e (c) Sn-40%Bi -----	61
Figura 4.4. Diagrama de fases completo do sistema: (a) Sn-Ag e (b) Sn-Bi (Fonte: Metals Handbook, editado pela ASM International) -----	62
Figura 4.5. Lingoteira e a chapa molde, ambas em aço inoxidável, utilizadas na solidificação ascendente e obtenção dos lingotes resultantes (Rosa, 2007) -----	64
Figura 4.6. Dispositivo de solidificação vertical ascendente (Rosa, 2007) -----	65
Figura 4.7. Ilustração esquemática das isotermas solidus e liquidus em deslocamento, (Osório, 2000), onde: VS = velocidade de deslocamento da isoterma solidus; e VL = velocidade de deslocamento da isoterma liquidus -----	66
Figura 4.8. Representação esquemática da obtenção das amostras para macroestruturas e microestruturas: (a) macroestrutura colunar solidificada no dispositivo vertical ascendente; (b) cortes para obtenção de amostras para a metalografia e (c) cortes longitudinais (Rosa, 2007) ---	68

Figura 4.9. Representação esquemática para quantificar os espaçamentos dendríticos secundários (λ_2) (Rosa, 2007)-----	69
Figura 4.10. Esquema representativo das técnicas utilizadas para quantificar os espaçamentos celulares e dendríticos: (a) Seção transversal de uma estrutura dendrítica para medição de λ_1 e λ_3 ; (b) Seção transversal de uma estrutura celular para medição de λ_c (Rosa, 2007)-----	70
Figura 4.11. Ilustração esquemática para determinação do tempo local de solidificação (t_{SL})-----	71
Figura 4.12. Procedimento experimental para determinação das variáveis térmicas (v_L e \dot{T}) (adaptado de Osório, 2004)-----	72
Figura 4.13. Esquema ilustrativo do posicionamento no lingote (A) para corte das amostras; (B) máquina de ensaio de tração MTS – Test Star II (C) (Garcia, 2008)-----	73
Figura 4.14. Esquema ilustrativo dos corpos-de-prova conforme prescreve a Norma ASTM E 8M-----	74
Figura 4.15. Representação esquemática do ensaio de mergulho-----	76
Figura 4.16. Representação esquemática das amostras longitudinais (a) e transversais (b) para obtenção das microestruturas e espessura de recobrimento, respectivamente-----	77
Figura 5.1. Curvas experimentais de resfriamento das ligas na solidificação direcional ascendente: (a) Sn-2%Ag e (b) Sn-3,5%Ag-----	79
Figura 5.2. Tempo de passagem da isoterma <i>liquidus</i> por uma posição (P) da interface metal/molde em função do tempo (t) para a liga Sn-2%Ag-----	80
Figura 5.3. Tempo de passagem da isoterma eutética por uma posição (P) da interface metal/molde em função do tempo (t) para a liga Sn-3,5%Ag-----	81

Figura 5.4. Velocidades das isothermas <i>liquidus</i> em função da posição para as ligas: Sn-2%Ag e Sn-3,5%Ag -----	82
Figura 5.5. Taxas de resfriamento em função da posição a partir da interface metal/molde para a liga Sn-2%Ag-----	83
Figura 5.6. Tempo de deslocamento das isothermas <i>liquidus</i> e <i>solidus</i> em função da posição para a liga Sn-2%Ag. -----	84
Figura 5.7. Macroestruturas de lingotes das ligas Sn-2%Ag (a) e Sn-3,5%Ag (b)-----	85
Figura 5.8. Microestruturas da liga Sn-2%Ag nas posições 05, 20, 40 e 60 mm à partir da base de refrigeração-----	86
Figura 5.9. Microestruturas da liga Sn-3,5%Ag nas posições 05, 20, 40 e 60 mm à partir da base de refrigeração-----	87
Figura 5.10. Variação dos espaçamentos dendríticos secundários (λ_2) em função da posição para a liga Sn-2%Ag-----	88
Figura 5.11. Variação dos espaçamentos dendríticos secundários (λ_2) em função da posição para a liga Sn-3,5%Ag -----	89
Figura 5.12. Variação dos espaçamentos dendríticos secundários (λ_2) em função da velocidade da isoterma <i>liquidus</i> (V_L) e eutética (V_E) para as ligas Sn-2%Ag e Sn-3,5%Ag -----	90
Figura 5.13. Variação dos espaçamentos dendríticos secundários (λ_2) em relação à taxa de resfriamento da liga Sn-2%Ag -----	91
Figura 5.14. Variação dos espaçamentos dendríticos secundários (λ_2) em relação ao tempo local de solidificação da liga Sn-2%Ag-----	92

Figura 5.15. Variação dos espaçamentos dendríticos secundários (λ_2) em relação à taxa de resfriamento da liga Sn-2%Ag -----	93
Figura 5.16. Variação da morfologia do intermetálico Ag_3Sn em função da taxa de resfriamento para a liga Sn-2%Ag-----	94
Figura 5.17. Microestrutura da liga Sn-2%Ag, nas posições de 10, 40, 60 e 70 mm a partir da interface metal/molde, apresentando as variações de λ_2 , taxa de resfriamento, tamanhos das partículas Ag_3Sn e sua respectiva morfologia (d = diâmetro e L = comprimento) -----	95
Figura 5.18. Transição do intermetálico Ag_3Sn , solidificadas em duas diferentes taxas de resfriamento: (a) 0,15° C/s (resfriamento lento) com a morfologia de esferoides e fibras e (b) 0,02° C/s (resfriamento muito lento) com morfologia de fibras e placas -----	96
Figura 5.19. Correlação entre diâmetro de esferas e fibras (d) e largura (L) dos intermetálicos Ag_3Sn da liga Sn-2%Ag com: (A) distância em relação à chapa-molde e (B) taxa de resfriamento comparando-se com as variações apresentadas pelos espaçamentos dendríticos-----	98
Figura 5.20. Ilustração esquemática da morfologia do intermetálico Ag_3Sn na forma de esferoides (A), fibras (C) e placas (E) e do coalescimento dos esferoides (B) e das fibras (D) ---	99
Figura 5.21. Curvas experimentais de resfriamento das ligas na solidificação direcional ascendente: (a) Sn-10%Bi e (b) Sn-20%Bi-----	100
Figura 5.22. Curvas experimentais de resfriamento da liga Sn-40%Bi na solidificação direcional ascendente -----	101
Figura 5.23. Tempo de passagem da isoterma <i>liquidus</i> por posição (P) da interface metal/molde em função do tempo (t) para as ligas Sn-10%Bi, Sn-20%Bi e Sn-40%Bi -----	102
Figura 5.24. Velocidades das isotermas liquidus em função da posição para as ligas Sn-10, 20 e 40%Bi-----	103

Figura 5.25. Taxas de resfriamento em função da posição a partir da interface metal/molde para as ligas Sn-10, 20 e 40%Bi -----	104
Figura 5.26. Tempo de deslocamento das isoterma <i>liquidus</i> e <i>solidus</i> em função da posição para a liga: (a) Sn-10%Bi e (b) Sn-20%Bi -----	105
Figura 5.27. Tempo de deslocamento das isoterma <i>liquidus</i> e <i>solidus</i> em função da posição para a liga Sn-40%Bi -----	106
Figura 5.28. Macroestruturas de lingotes das ligas: (a) Sn-10%Bi, (b) Sn-20%Bi e (c) Sn-40%Bi-----	107
Figura 5.29. Microestruturas da liga Sn-10%Bi nas posições 05, 20, 40 e 60 mm a partir da base de refrigeração o -----	108
Figura 5.30. Microestruturas da liga Sn-20%Bi nas posições 05, 20, 40 e 60 mm a partir da base de refrigeração-----	109
Figura 5.31. Microestruturas da liga Sn-40%Bi nas posições 05, 20, 40 e 60 mm a partir da base de refrigeração-----	110
Figura 5.32. Variação dos espaçamentos dendríticos secundários (λ_2) em função da posição para a liga Sn-40%Bi -----	111
Figura 5.33. Variação dos espaçamentos dendríticos secundários (λ_2) em função da velocidade da isoterma <i>liquidus</i> (V_L) para a ligaSn-40%Bi -----	112
Figura 5.34. Variação dos espaçamentos dendríticos secundários (λ_2) em função da taxa de resfriamento para a liga Sn-40%Bi -----	113
Figura 5.35. Tempo local de solidificação em função da posição para a liga Sn-40%Bi -	114

Figura 5.36. Curvas tensão/deformação para a liga Sn-2%Ag, obtidas de corpos-de-prova retirados das posições específicas -----	115
Figura 5.37. Curvas tensão/deformação para a liga Sn-3,5%Ag, obtidas de corpos-de-prova retirados das posições específicas.-----	116
Figura 5.38. Curvas tensão/deformação para a liga Sn-40%Bi, obtidas de corpos-de-prova retirados das posições específicas -----	116
Figura 5.39. Esquema ilustrativo da localização dos corpos-de-prova para ensaio de tração-----	118
Figura 5.40. Correlação entre limite de resistência à tração e λ_2 para a liga Sn-2%Ag ---	120
Figura 5.41. Correlação entre limite de escoamento e λ_2 para a liga Sn-2%Ag -----	120
Figura 5.42. Correlação entre alongamento específico e λ_2 para a liga Sn-2%Ag -----	121
Figura 5.43. Correlação entre limite de resistência à tração e λ_2 para a liga Sn-3,5%Ag-----	122
Figura 5.44. Correlação entre limite de escoamento e λ_2 para a liga Sn-3,5%Ag -----	123
Figura 5.45. Correlação entre alongamento específico e λ_2 para a liga Sn-3,5%Ag -----	123
Figura 5.46. Esquema representativo da fração eutética das ligas (a) Sn-2%Ag e (b) Sn-40%Bi-----	124
Figura 5.47. Correlação entre limite de resistência à tração e λ_2 para a liga Sn-40%Bi ---	125
Figura 5.48. Correlação entre limite de escoamento e λ_2 para a liga Sn-40%Bi-----	126
Figura 5.49. Correlação entre alongamento específico e λ_2 para a liga Sn-40%Bi-----	126

Figura 5.50. Perfis térmicos de resfriamento nos ensaios de mergulho para a liga Sn-2%Ag nas temperaturas de mergulho de 230, 250 e 300 °C -----	128
Figura 5.51. Perfis térmicos de resfriamento nos ensaios de mergulho para as ligas: (A) Sn-3,5%Ag nas temperaturas de mergulho de 230, 250 e 300 °C e (B) Sn-40%Bi, nas temperaturas de mergulho de 210, 230, 250 e 300 °C -----	129
Figura 5.52. Corte transversal da camada solidificada das ligas após ensaio de mergulho do substrato de cobre para diferentes temperaturas de trabalho-----	130
Figura 5.53. Espessura das camadas solidificadas sobre o substrato (lâmina) de cobre, após ensaios de mergulho, como função das temperaturas dos banhos de mergulho de: 210, 230, 250 e 300 °C, para as ligas Sn-2%Ag; Sn-3,5%Ag e Sn-40%Bi -----	131
Figura 5.54. Imagens do recobrimento das ligas Sn-2%Ag, Sn-3,5%Ag e Sn-40%Bi comparadas com a tradicional liga Sn-40%Pb em diferentes temperaturas -----	132
Figura 5.55. Imagens do recobrimento em diferentes temperaturas das ligas eutéicas: Sn-3,5%Ag e Sn-40%Pb para diferentes temperaturas -----	133
Figura 5.56. Porcentagem de área recoberta em função da temperatura de mergulho para as ligas Sn-2 e 3,5%Ag e Sn-40%Bi -----	135
Figura 5.57. Espessura da camada solidificada (a) e porcentagem de área recoberta (b) em função da taxa de resfriamento para as ligas Sn-2%Ag e Sn-40%Bi-----	136
Figura 5.58. Espessura da camada solidificada em função do espaçamento dendrítico secundário para as ligas Sn-2%Ag e Sn-40%Bi -----	137
Figura 5.59. Porcentagem de área recoberta em função do espaçamento dendrítico secundário para as ligas Sn-2%Ag e Sn-40%Bi -----	138

Figura 5.60. Correlação entre LRT e porcentagem de área recoberta em função de λ_2 para a liga Sn-2%Ag----- 139

Figura 5.61. Correlação entre LRT e porcentagem de área recoberta em função de λ_2 para a liga Sn-40%Bi----- 140

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Temperatura e composição eutética de algumas ligas livres de chumbo (adaptado de Wu <i>et al.</i> , 2004) -----	27
Tabela 4.1. Temperaturas <i>solidus</i> e <i>liquidus</i> e temperatura de vazamento das ligas estudadas. -----	63
Tabela 4.2. Relação entre o posicionamento dos corpos-de-prova e a distância relativa à interface Metal/Molde -----	74
Tabela 5.1. Valores de parâmetros microestruturais e propriedades mecânicas da liga Sn- 2%Ag -----	117
Tabela 5.2. Valores de parâmetros microestruturais e propriedades mecânicas da liga Sn- 3,5%Ag -----	117
Tabela 5.3. Valores de parâmetros microestruturais e propriedades mecânicas da liga Sn- 40%Bi -----	118
Tabela 5.4. Valores dos limites de resistência à tração, limites de escoamento e alongamento das ligas Sn-2%Ag, Sn-3,5%Ag e Sn-40%Bi -----	127
Tabela 5.5. Porcentagem da área recoberta para as respectivas ligas em diferentes temperaturas -----	134
Tabela 5.5. Valores médios e custos relativos de materiais puros e das ligas examinadas --	142

LISTA DE ABREVIações DE SIGLAS

LETRAS LATINAS

a = constantes	[adimensional]
AR = área recoberta	[%]
c_s = calor específico do sólido	[J. kg ⁻¹ .K ⁻¹]
c_L = calor específico do líquido	[J. kg ⁻¹ .K ⁻¹]
C_0 = concentração nominal da liga (soluto)	[%]
dT/dt = taxa de resfriamento	[K.s ⁻¹]
fe = fração eutética	[%]
G_L = gradiente de temperatura no líquido	[K.m ⁻¹]
h_{amb} = coeficiente de transferência de calor molde/ambiente	[W.m ⁻² .K ⁻¹]
h_i = coeficiente de transferência de calor metal/molde	[W.m ⁻² .K ⁻¹]
k_0 = coeficiente de partição de soluto	[adimensional]
P = posição a partir da interface metal/molde	[mm]
t = tempo	[s]
t_L = tempo de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i>	[s]

t_{SL} = tempo local de solidificação	[s]
T = temperatura	[K]
T_E = temperatura eutética	[K]
T_L = temperatura <i>liquidus</i>	[K]
T_R = temperatura real	[K]
T_V = temperatura de vazamento	[K]
\dot{T} = taxa de resfriamento	[K.s ⁻¹]
T_M = temperatura de mergulho	[K]
V = velocidade	[m.s ⁻¹]
V_E = Velocidade da frente eutética	[m.s ⁻¹]
V_L = velocidade de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i>	[m.s ⁻¹]
V_S = velocidade de deslocamento da isoterma <i>solidus</i>	[m.s ⁻¹]

LETRAS GREGAS

λ = espaçamento interfásico	[μm]
λ_C = espaçamento celular	[μm]
λ_1 = espaçamento dendrítico primário	[μm]
λ_2 = espaçamento dendrítico secundário	[μm]
λ_3 = espaçamento dendrítico terciário	[μm]
$\sigma_{\text{máx.}}$ = limite máximo de resistência à tração	[Pa]
σ_0 = limite mínimo de resistência à tração	[Pa]
$\frac{\partial T}{\partial t}$ = taxa de resfriamento	[K.s ⁻¹]
ε = deformação	[%]

SUBSCRITOS

L	Líquido
E	Eutético
máx	máximo
S	Sólido
SL	Sólido / Líquido
V	Vazamento

ABREVIACÕES

LE	Limite de Escoamento
SRC	Super-resfriamento constitucional
TR	Terras Raras
LRT	Limite de Resistência à Tração
TCE	Transição Colunar/equiaxial
d	Diâmetro
L	Comprimento

SIGLAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
RoHS	Restriction of Certain Hazardous Substances

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO-----	1
1.1. <i>Considerações Iniciais</i> -----	1
1.2. <i>Objetivos</i> -----	4
2 O PROCESSO DE SOLIDIFICAÇÃO -----	6
2.1. <i>Variáveis Térmicas de Solidificação</i> -----	6
2.2 – <i>Características da Solidificação</i> -----	8
2.3 - <i>Macroestrutura</i> -----	10
2.3.1. <i>Zona Coquilhada</i> -----	13
2.3.2. <i>Zona Colunar</i> -----	13
2.3.3. <i>Zona Equiaxial Central</i> -----	14
2.4. <i>Microestruturas</i> -----	16
2.5. <i>Crescimento Dendrítico</i> -----	18

3	LIGAS PARA SOLDAGEM -----	24
3.1.	<i>Ligas de Solda à Base de Sn</i> -----	24
3.2.	<i>Microestrutura e Propriedades Mecânicas</i> -----	28
3.2.1.	<i>Ligas do sistema Sn-Ag</i> -----	28
3.2.1.1.	<i>Ligas ternárias e quaternárias do sistema Sn-Ag</i> -----	34
3.2.2.	<i>Ligas do sistema Sn-Bi</i> -----	39
3.2.3.	<i>Ligas do sistema Sn-Cu</i> -----	40
3.2.4.	<i>Ligas do sistema Sn-Ag e Sn-Cu</i> -----	42
3.2.5.	<i>Ligas do sistema Sn-Zn</i> -----	45
4	MATERIAIS E MÉTODOS -----	55
4.1.	<i>Equipamentos e Materiais Utilizados</i> -----	57
4.1.1.	<i>Elaboração das Ligas em Estudo</i> -----	58
4.2.	<i>Procedimento de Obtenção das Curvas de Resfriamento</i> -----	58
4.3.	<i>Solidificação Direcional Ascendente</i> -----	63
4.4.	<i>Procedimentos para Obtenção dos Tempos de Passagem das Isotermas por</i> <i>Posições Específicas</i> -----	66

4.5. <i>Correlação entre Espaçamento Dendrítico Secundário (λ_2) e Posições Específicas</i> -----	67
4.6. <i>Correlação entre Espaçamento Dendrítico Secundário (λ_2) e Tempo Local de Solidificação</i> -----	70
4.7. <i>Determinação Experimental das Variáveis Térmicas de Solidificação</i> -----	71
4.8. <i>Determinação da Relação entre Espaçamento Dendrítico Secundário (λ_2) e Limite de Resistência à Tração (LRT), Limite de Escoamento e Deformação</i> -----	72
4.9. <i>Ensaio de Mergulho</i> -----	75
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES-----	78
5.1. <i>Variáveis Térmicas de Solidificação das Ligas do Sistema Sn-Ag</i> -----	78
5.2. <i>Estruturas de Solidificação das ligas Sn-Ag: Macroestruturas</i> -----	84
5.3. <i>Estruturas de Solidificação das ligas Sn-Ag: Microestruturas</i> -----	85
5.4. <i>Correlação entre as Variáveis Térmicas de Solidificação e Parâmetros Microestruturais das Ligas Sn-Ag</i> -----	88
5.5. <i>Variáveis Térmicas de Solidificação das Ligas do Sistema Sn-Bi</i> -----	99
5.6. <i>Estruturas de Solidificação das ligas Sn-Bi: Macroestruturas</i> -----	106
5.7. <i>Estruturas de Solidificação das ligas Sn-Bi: Microestruturas</i> -----	107
5.8. <i>Correlação entre as Variáveis Térmicas de Solidificação e Parâmetros Microestruturais da Liga Sn-40%Bi</i> -----	111

5.9. <i>Correlações entre Espaçamentos Dendríticos e os Parâmetros do Ensaio de Tração</i> -----	114
5.10. <i>Ensaio de Mergulho</i> -----	127
6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS -----	143
6.1. <i>Conclusões</i> -----	143
6.2. <i>Sugestões para Trabalhos Futuros</i> -----	146
6.3. <i>Publicações Geradas Correlacionadas a este Trabalho</i> -----	147
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS -----	148

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Iniciais

A competitividade no setor industrial traz grandes transformações, forçando as empresas a atender o mercado consumidor oferecendo qualidade agregada à considerável redução nos custos de produção. Mudanças de âmbito tecnológico surgem com o intuito de obtenção de materiais em condições de aplicações críticas. Uma grande preocupação diz respeito às normas ambientais, dentre elas o RoHS (Restriction of Hazardous Substances), uma legislação europeia que determina que nenhum produto microeletrônico contendo chumbo em sua estrutura, incluindo na soldagem, pode ser comercializado na Europa a partir do dia 01 de julho de 2006. Sabe-se também que problemas ambientais estão cada vez mais afetando o meio de forma descontrolada e prejudicando a vida no planeta. Visando minimizar uma parte desses problemas, essa legislação europeia determinou que produtos eletrônicos contendo chumbo não poderiam mais ser comercializados na Europa (**Islam et al., 2006**). A clássica liga Sn-Pb de composição eutética (60-40), utilizada na indústria de forma extensiva para a soldagem dos mais diferentes tipos de componentes, teria que ser urgentemente substituída. Iniciou-se então uma corrida pelo desenvolvimento de ligas alternativas de solda, sem chumbo (**Wu et al., 2004**).

É fato conhecido em operações industriais que envolvem a transformação líquido/sólido, como é o caso processos de fundição, lingotamento e soldagem, que variadas morfologias estruturais se formam como função de condições operacionais que condicionam formas de crescimento que podem ser aplicadas ao volume de metal líquido no processo de solidificação. Sabe-se também que parâmetros estruturais são influenciados fortemente pelo comportamento térmico do sistema metal/molde, resultando em uma estreita correlação entre variáveis térmicas do processo e as estruturas resultantes de solidificação (**Santos et al., 2001**). Na literatura apresentam-se trabalhos relacionando tamanho de grão cristalino com o limite de escoamento do material, **Petch (1953)**, **Lasalmonie/Strudel (1986)**, **Kurzydowski et al. (1996)**, **Torster et al.**

(1997), além de influência na oxidação, **Pérez (2002)**, propriedades magnéticas, **Muro et al. (1995)** e segregação, **Ishida (1996)** dentre outros. Relaciona-se também o limite de resistência à tração e espaçamentos celulares, e dendríticos primários e secundários, **Dubé et al. (1998)**, **Donelan (2000)**, **Osório et al. (2001/2003)**, **Osório/Garcia (2002)**.

A fusão de metais e a consequente solidificação são etapas importantes na obtenção dos mais variados bens usados no nosso dia-a-dia. O estudo da solidificação de metais e ligas em sistemas metal/molde tem como objetivo encontrar meios de aliar as melhores características de aplicação desejadas e, ao mesmo tempo, prevenir a ocorrência de defeitos durante o processo de solidificação.

A solidificação inicia quando o material no estado líquido atinge, durante o resfriamento, as condições termodinâmicas necessárias à transformação de fase líquida para a sólida. Nessas condições, havendo gradientes de temperatura entre o material e o meio que absorve o calor, o calor latente liberado é removido através de um ou mais mecanismos de transferência de calor. Industrialmente, a produção de componentes e produtos semi-acabados via solidificação dá-se principalmente pelos processos de lingotamento estático, lingotamento contínuo, fundição e soldagem (**Goulart, 2005**).

Conforme já mencionado, o processo de solidificação e as características do material a ser solidificado interferem, diretamente, na formação da estrutura. Eles determinam as propriedades do produto final, não somente no caso dos fundidos que já apresentam uma forma definida, mas também nos produtos que serão trabalhados e/ou tratados termicamente, como no caso de fabricação de fios, chapas e forjados. Embora alguns defeitos da estrutura bruta possam ser eliminados durante etapas de conformação, a grande maioria permanece no produto acabado. Estas peças, portanto, apresentam características mecânicas que dependem de aspectos descritos na macroestrutura e na microestrutura resultantes, como tamanho de grão, espaçamentos celular ou dendrítico e defeitos como: heterogeneidade de composição química, tamanho, forma e distribuição de inclusões e porosidade, que são dependentes das condições de solidificação, e afetam as propriedades mecânicas, elétricas e químicas das peças fabricadas (**Rosa, 2007**).

Os tipos de microestruturas brutas de solidificação formadas estão fortemente relacionados com a modificação da interface entre o sólido e o líquido (S/L) durante o processo de

solidificação que pode passar da forma planar, típica dos metais puros, ou concentrações eutéticas, para estruturas celulares e dendríticas. A segregação de soluto ou do solvente provoca aumento dos seus teores no metal líquido, à frente da interface de solidificação, que favorece a instabilização da interface plana. Essa segregação conduz, juntamente com a velocidade de solidificação (v_L) e o gradiente de temperaturas (G_L), ao super-resfriamento constitucional, responsável pelas transições que ocorrem a partir da interface de solidificação (**Garcia, 2007**).

É fundamental o entendimento da formação das microestruturas de solidificação em condições de fluxo de calor transitório. Esta é a situação mais presente nos processos industriais que envolvem a solidificação. Nesta condição, a velocidade de solidificação e o gradiente térmico são interdependentes, não podem ser controlados e variam continuamente ao longo do processo, o que dificulta a análise da evolução das alterações microestruturais.

Peças formadas com estruturas completamente celulares ou dendríticas apresentam parâmetros estruturais denominados espaçamentos intercelulares, interdendríticos primários, secundários e terciários, que, juntamente com os produtos segregados, porosidade, contornos de grão, etc., caracterizam um arranjo estrutural, que é responsável pelas características mecânicas resultantes (**Rosa, 2007**).

O ponto de partida do processo de solidificação é a temperatura de início de vazamento e, subsequentemente, as formas de transporte e dissipação da energia térmica a partir daquele instante. O molde, além de conferir forma à peça, atua na absorção e transferência de calor proveniente do metal para o ambiente, garantindo a mudança de estado de agregação. Se as condições operacionais de transferência de calor durante o processo se alteram, as variáveis térmicas de solidificação variam numa função direta (**Goulart, 2005**).

As microestruturas com menores espaçamentos interdendríticos permitem uma distribuição mais homogênea de produtos segregados, de inclusões e de poros, que não puderam ser completamente eliminados antes da solidificação. **Rooy, (1988)**, em experiências com uma liga Al-Si (A356), **Quaresma, Santos e Garcia, (2000)** com ligas Al-Cu, **Osório e Garcia, (2002)**, **Osório et al., (2003)** com ligas Zn-Al, **Garcia, (2008)** com ligas Sn-Zn, **Peixoto, (2009)** com ligas Pb-Sn, **Goulart, (2010)** com ligas Al-Fe, **Canté, (2009)** com ligas Al-Ni demonstraram que os limites de escoamento e de resistência à tração podem ser correlacionados com os

espaçamentos celulares e dendríticos, aumentando com a diminuição destes parâmetros estruturais. A literatura mostra que os espaçamentos celulares e dendríticos diminuem com o aumento da velocidade de solidificação e da taxa de resfriamento **Hunt *et al.*, (1979)**, **Hunt e Lu, (1996)**; **Bouchard e Kirkaldy, (1997)**. Portanto, sistemas de solidificação que favoreçam essas condições devem em princípio contribuir para a obtenção de produtos de melhor resistência mecânica.

1.2 Objetivos

Com a implementação do RoHS, há uma grande necessidade industrial relacionada ao desenvolvimento de novas ligas para soldagem de componentes microeletrônicos sem a presença de chumbo. Sabendo-se do potencial apresentado por ligas Sn-Ag e Sn-Bi para a substituição das ligas contendo chumbo (**Wu *et al.*, 2004**), este trabalho foi planejado no sentido de desenvolver uma análise experimental com o objetivo de investigar determinadas ligas desses sistemas Sn-Ag e Sn-Bi quanto a diversas características importantes para aplicação em soldagem, desde a caracterização microestrutural e vinculação com propriedades mecânicas, até características de adesão em substrato de cobre. Para alcançar o mencionado objetivo, foram planejadas as seguintes metas:

1. Revisão atualizada da literatura no que diz respeito às variáveis térmicas de solidificação, à formação da microestrutura e à correlação das microestruturas e a resistência mecânica;
2. Realização de experimentos de solidificação unidirecional vertical ascendente em condições transitórias de extração de calor em ligas do sistema Sn-Ag (Sn-2 e 3,5%Ag) e Sn-Bi (Sn-10,20 e 40%Bi);
3. Determinação das variáveis térmicas de solidificação a partir dos registros térmicos experimentais;

4. Caracterização experimental das macroestruturas e microestruturas resultantes e a quantificação dos parâmetros microestruturais para as ligas analisadas, por meio de técnicas metalográficas adequadas a cada sistema de ligas;

5. Correlação dos parâmetros microestruturais experimentais com as variáveis térmicas de solidificação para as ligas analisadas e a determinação de equações experimentais de crescimento;

6. Investigação da influência das variáveis térmicas de solidificação nas microestruturas das ligas;

7. Investigação da influência da microestrutura nos limites de resistência à tração ($\sigma_{\text{máx.}}$), no limite de escoamento e no alongamento específico das ligas estudadas;

8. Investigação da área recoberta e da espessura da camada solidificada das ligas em análise em substratos de cobre; e

9. Análise comparativa dos resultados obtidos no sentido de se estabelecer o potencial das ligas analisadas quanto à sua aplicabilidade em soldas e recobrimentos.

2 O PROCESSO DE SOLIDIFICAÇÃO

2.1 Variáveis Térmicas de Solidificação

O fluxograma da Figura 2.1 apresenta uma sequência dos principais fatores e eventos que interagem durante a solidificação de um metal, desde o líquido até o produto solidificado.

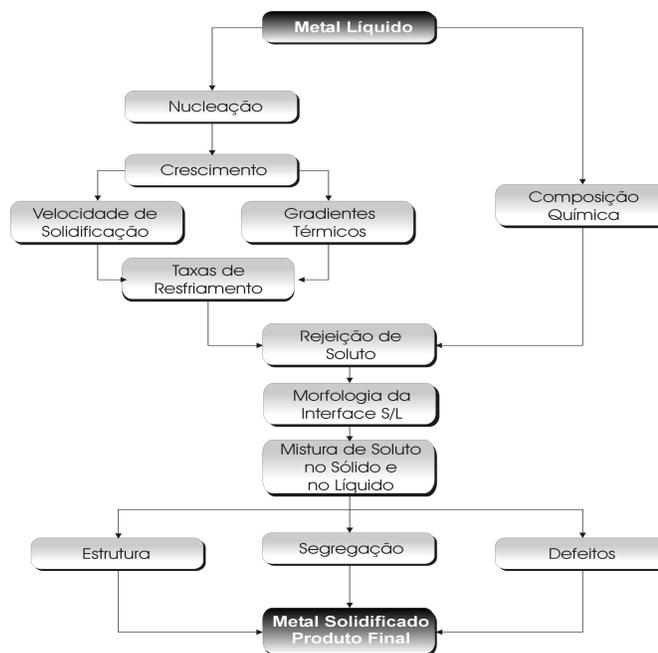


Figura 2.1 - Encadeamento de fatores e eventos durante a solidificação de um metal (Garcia, 2007).

De modo geral, as substâncias podem assumir três estados físicos de agregação atômica: gasoso, líquido e sólido. Do estado sólido, por aquecimento, passa-se para o estado líquido, mudança conhecida como fusão, que ocorre em uma única temperatura para componentes puros e geralmente em um intervalo de temperaturas para uma mistura de componente (Osório, 2004). O caminho contrário ao da fusão por resfriamento é conhecido por solidificação e pode ser entendido como sendo a mudança do estado líquido para o estado sólido de uma substância. Essa

mudança tem início com o aparecimento de pequenas partículas de nova fase sólida, que crescem até que a transformação se complete. O aparecimento e o crescimento posterior dessas partículas sólidas caracterizam o modo de formação da microestrutura em metais e ligas metálicas em momentos sucessivos de tal modo que aspectos cinéticos, térmicos, químicos e termodinâmicos estão fortemente relacionados (**Osório, 2004; Garcia, 2007**).

Qualquer processo baseado na solidificação de um metal com o objetivo de produzir-se uma peça sólida deve atender certas exigências, que dependem de sua aplicação futura, e que decorrem de aspectos estruturais e geométricos. Sabe-se que as propriedades finais do fundido dependerão da estrutura solidificada, por conseqüência dos diversos fatores de processo que a controlam, como o fluxo de calor do metal líquido, propriedades químicas e termofísicas do metal em estudo, condições de vazamento e propriedades do sistema de solidificação (**Osório, 2004**).

As características do material e o processo de solidificação influem significativamente na formação da macroestrutura, da microestrutura e na formação de defeitos. No aspecto experimental, a técnica da solidificação unidirecional tem sido bastante utilizada em estudos de caracterização da macroestrutura, da microestrutura e de análise da segregação (**Rosa, 2007; Rocha, Siqueira e Garcia, 2003A/B/C**). Esses estudos podem ser divididos em duas categorias: aqueles que tratam da solidificação em condições estacionárias de fluxo de calor, onde o gradiente de temperatura, G_L , e a velocidade de crescimento, V_L , são controlados independentemente e mantidos constantes ao longo do experimento, como nos experimentos com a técnica Bridgman/Stockbarger (**Garcia, 2007**). Esta é uma técnica extremamente útil na determinação de relações quantitativas entre aspectos da microestrutura, já que permite analisar a influência de cada variável de forma independente; e os que abordam a solidificação em regime transitório de fluxo de calor, onde tanto o gradiente de temperatura quanto a velocidade de solidificação variam livremente com o tempo e com a posição dentro do metal. Uma vez que esta classe de fluxo de calor inclui a maioria dos processos industriais que envolvem a solidificação, é de fundamental importância a avaliação teórica e experimental da influência das variáveis térmicas sobre os parâmetros da macroestrutura e da microestrutura para os diversos sistemas metálicos binários. Para tanto, são utilizados diferentes aparatos experimentais, de maneira que

permitam mapear termicamente a solidificação, visando-se correlacionar as variáveis características da evolução do processo com parâmetros da estrutura obtida (**Garcia, 2007**).

2.2 Características da Solidificação

No início da solidificação, uma fina camada de metal solidifica-se junto à parede do molde; porém, à medida que o processo avança, forma-se um espaço físico (*gap*) separando o metal e o molde, o que cria uma resistência térmica à passagem do calor em direção ao molde. O inverso dessa resistência é conhecido como coeficiente de transferência de calor metal/molde (h_i). A determinação deste coeficiente pode ser realizada por diversos métodos: *i.* cinética de solidificação unidirecional controlada; *ii.* confronto de perfis térmicos teóricos/experimentais; *iii.* medidas de temperatura e vazão em moldes refrigerados; e *iv.* medidas de parâmetros da microestrutura de solidificação (**Garcia, 2007**).

Na Figura 2.2 apresentam-se todos os modos de transferência de calor que podem ocorrer ao longo da solidificação: condução térmica no metal e no molde, transferência newtoniana na interface metal/molde, convecção no metal líquido e na interface molde/ambiente e radiação térmica do molde para o ambiente.

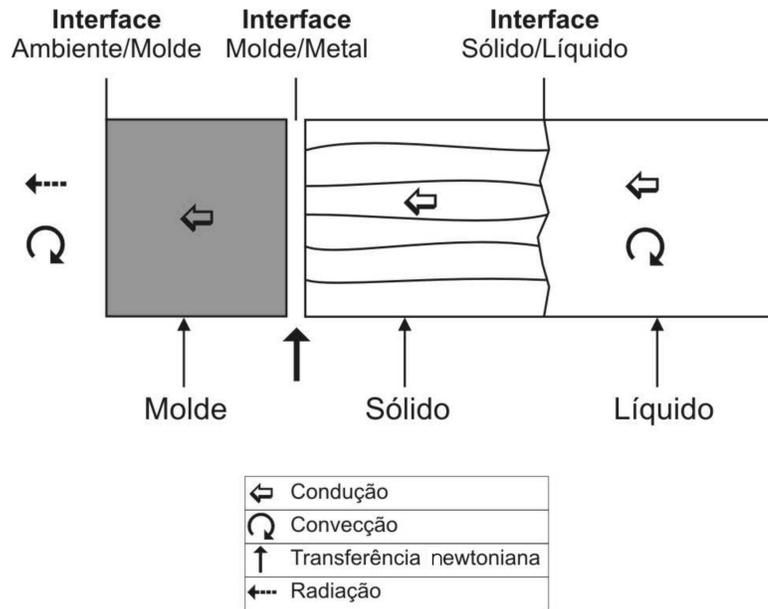


Figura 2.2 - Modos de transferência de calor atuantes no sistema metal/molde (Goulart, 2005).

Nas operações de fundição ou lingotamento, dependendo do tipo de molde utilizado, alguns desses modos de transferência de calor podem ser desprezados na análise da energia térmica transferida. Como exemplo, têm-se os moldes refrigerados, onde a temperatura externa é mantida constante pela ação do fluido de refrigeração e, no outro extremo, os moldes refratários, como os moldes de areia, que permitem a fundição de geometrias complexas a um baixo custo relativo, mas que não são bons absorvedores de calor (Goulart, 2005).

A partir da caracterização dos perfis transitórios de h_i ao longo da solidificação, é possível a determinação das velocidades de deslocamento das isoterms *liquidus* e *solidus*, dos gradientes térmicos e das taxas de resfriamento ao longo do processo. Para tanto, além da determinação experimental, pode-se lançar mão de modelos analíticos e numéricos de solidificação, adequando-se a utilização de cada tipo à complexidade do sistema metal/molde e à precisão exigida nos cálculos (Garcia, 1984, 2007).

2.3 Macroestrutura

Na temperatura em que o metal encontra-se no estado físico de agregação líquido, não existe uma ordenação atômica regular (estrutura amorfa), pois os átomos possuem um alto nível de energia, que pode ser representado pela cinética e potencial. A primeira energia está relacionada à movimentação atômica e a segunda à distância interatômica. No instante em que ocorrer extração forçada da carga térmica ou uma dissipação natural em função da geometria e natureza do recipiente que acomoda o metal líquido, desencadeia-se o processo de solidificação que tenderá a arranjar os átomos com uma determinada simetria espacial e regular.

A evolução da solidificação só é possível devido à ocorrência do processo de nucleação e crescimento dos núcleos formados pelo mecanismo de adição de átomos, originando os grãos cristalinos (**Garcia, 2007**). A nucleação só ocorre quando a energia cinética de vários átomos do metal líquido atinge um valor suficientemente baixo, permitindo que eles ocupem posições de equilíbrio na rede cristalina. Daí em diante o núcleo continua crescendo à medida que a extração de calor evolui desde que a variação total de energia livre dê condições para a continuidade do crescimento, caso contrário o embrião sólido volta a se dissolver no líquido (**Garcia, 2007**). Em termos da solidificação direcional, onde a extração da carga térmica ocorre em uma única direção, logo após a formação dos primeiros núcleos cria-se uma pequena casca sólida que define a interface sólido/líquido, que representa uma separação física entre os dois estados de agregação (**Osório, 2004; Garcia, 2007**).

De modo geral, podem-se identificar três regiões macroestruturais distintas, conforme apresentado na Figura 2.3.

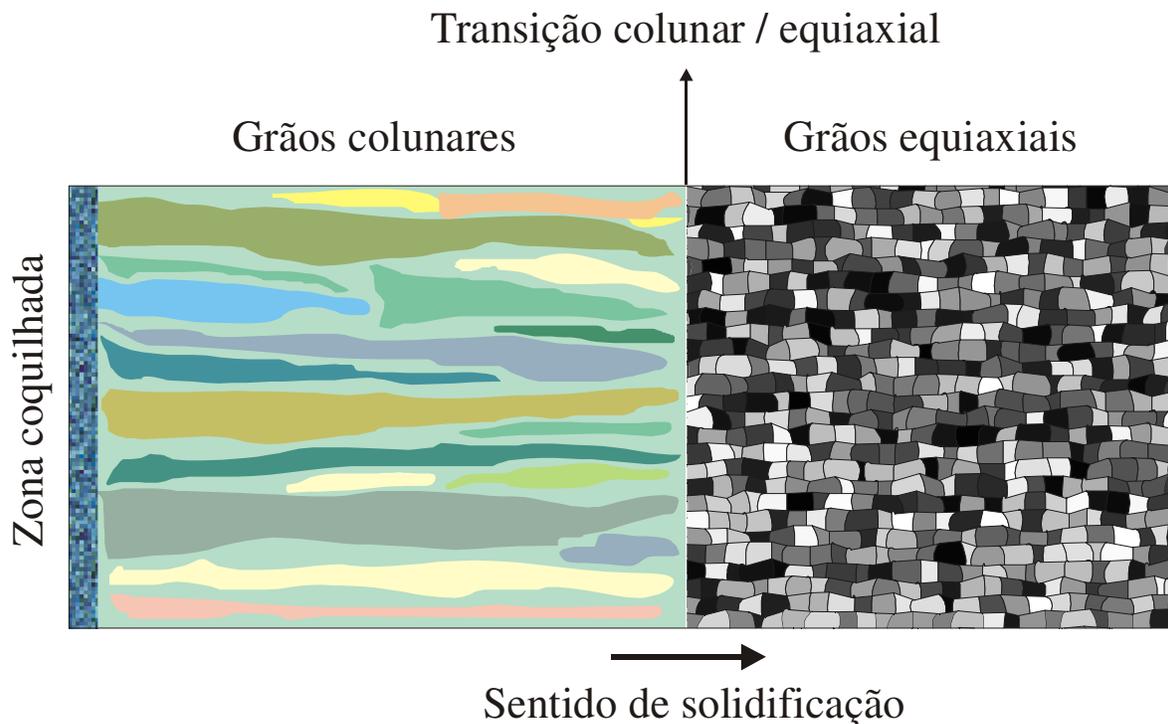


Figura 2.3 - Representação esquemática de macroestruturas de solidificação (Goulart, 2005).

As estruturas de solidificação podem ser subdivididas em: **macroestruturas** e **microestruturas**, como podem ser observadas na ilustração esquemática da Figura 2.4. Torna-se importante salientar que denominam-se macroestruturas, as formações morfológicas estruturais que são observadas e avaliadas a olho nu, ou com auxílio do aumento óptico de até 10 vezes (Osório, 2004).

As microestruturas, no entanto, só são efetivamente observadas por intermédio de aumentos ópticos no mínimo na ordem de 10 vezes e avançando na observação nanométrica com auxílio da microscopia eletrônica.

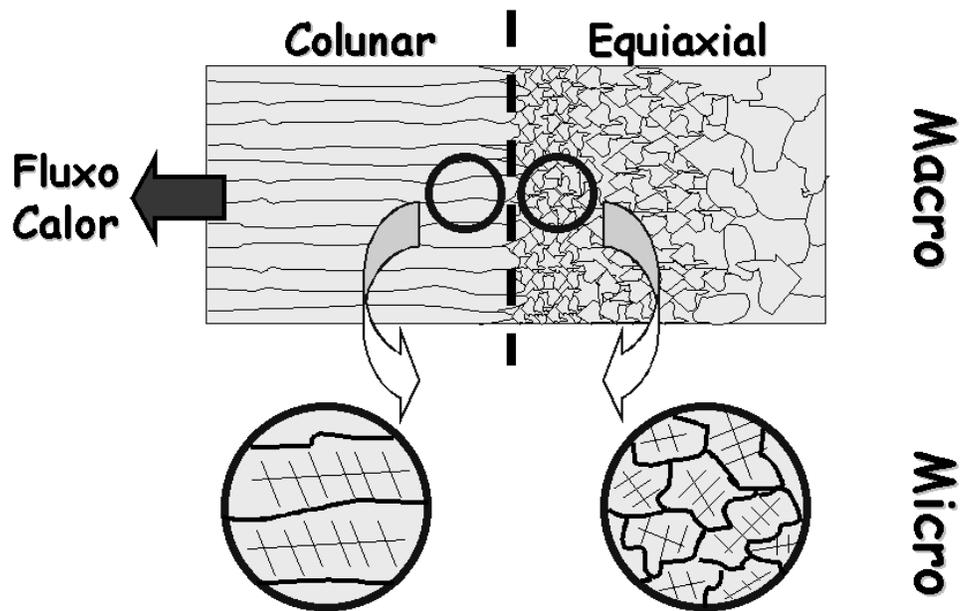


Figura 2.4 - Ilustração esquemática das estruturas macroscópicas e microscópicas de um lingote fundido, com transição colunar/equiaxial (Osório, 2004).

A formação da macroestrutura tanto nos metais puros, quanto nas ligas metálicas, é semelhante do ponto de vista macroscópico e no que diz respeito à disposição das estruturas (Garcia, 2007). Essa macroestrutura pode se apresentar em três diferentes morfologias: *coquilhada, colunar e equiaxial*.

As três formações morfológicas podem ocorrer em um fundido, sendo mais comum a ocorrência das estruturas colunar e equiaxial, com uma região de transição abrupta entre elas (Siqueira *et al.*, 2003) conforme o esquema da Figura 2.4. Tanto a transição, quanto a formação das outras morfologias dependem das condições operacionais e condições térmicas impostas pelo sistema metal/molde. Podem ainda, interagirem em um mesmo fundido, ocupando proporções diferentes, influenciadas fortemente pelas condições de solidificação.

2.3.1 Zona Coquilhada

De modo geral, quando o metal líquido é vertido em um molde qualquer, a porção do metal líquido que primeiro entra em contato com as paredes frias da lingoteira é rapidamente super-resfriada. Isso ocorrerá tão mais rapidamente quanto maior for a difusividade de calor do molde. Nessa fina camada de líquido super-resfriado ocorre uma alta frequência de nucleação dos grãos cristalinos com orientação aleatória. Essa camada de pequenos grãos finamente dispersos e localizada na superfície do lingote é denominada de *zona coquilhada*. O tamanho dessa zona depende de uma série de fatores dentre os quais podem-se citar as propriedades termofísicas do material do molde, o coeficiente de transferência de calor metal/molde, e a temperatura de vazamento do metal líquido (Osório, 2004).

2.3.2 Zona Colunar

Analisando-se ainda o mesmo vazamento e após o surgimento de uma primeira casca sólida, os únicos grãos que se desenvolverão serão aqueles que estarão crescendo a partir das paredes do molde e em direção ao líquido. Desses grãos, aqueles que tiverem direções de crescimento mais coincidentes com a direção de extração de calor, ou seja, perpendicularmente à parede do molde, crescerão de forma seletiva porque a direção preferencial de crescimento dendrítico é próxima dessa direção (Garcia, 2007). Os grãos que não tiverem direções favoráveis de crescimento serão bloqueados e impedidos de continuarem a crescer, originando uma região denominada de *zona colunar*, conforme exibido no esquema da Figura 2.5.

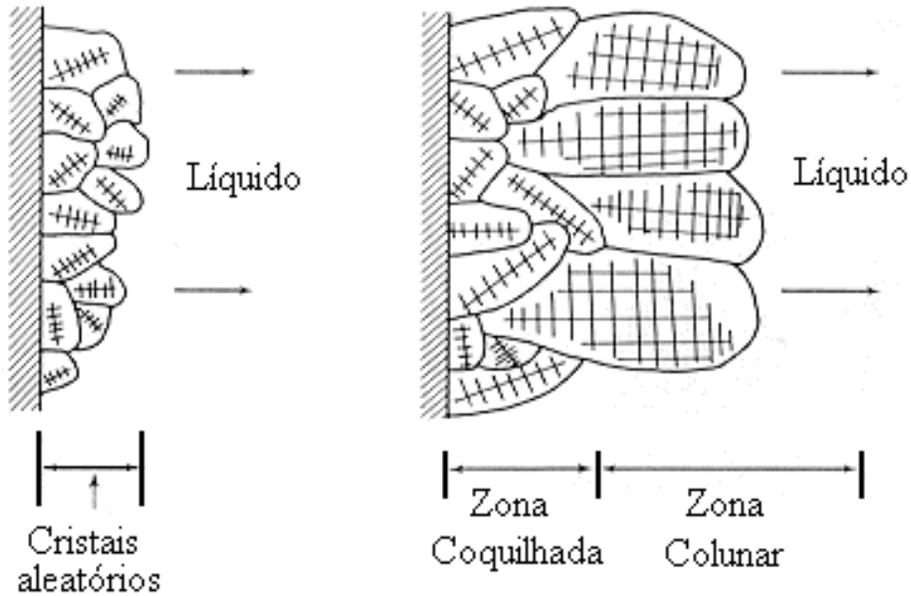


Figura 2.5 - Representação esquemática do crescimento de grãos na zona coquilhada e surgimento da zona colunar (Garcia, 2007).

2.3.3 Zona Equiaxial Central

O crescimento dos cristais colunares em direção ao centro do lingote continua enquanto o calor é progressivamente retirado por condução térmica através do sólido e conduzido ao molde. Por outro lado, o líquido na região central do lingote também pode tornar-se superresfriado, tanto por efeito térmico quanto constitucional. Isso ocorrendo qualquer embrião de sólido que surgir pode crescer aleatoriamente, na forma de cristais que crescem em direções aleatórias, e que são

conhecidos como equiaxiais. Dessa forma, o crescimento da zona colunar pode ser bloqueado pela formação de uma *zona equiaxial central*. A Figura 2.6 mostra a representação esquemática das três zonas que podem constituir a macroestrutura de um lingote, e as zonas colunar e equiaxial em um lingote de alumínio.

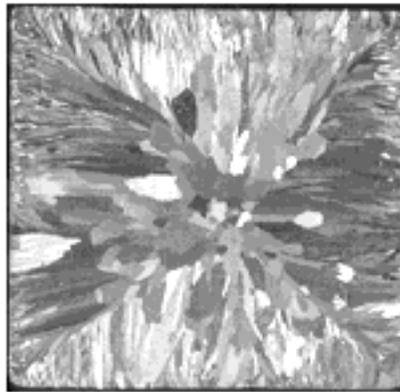
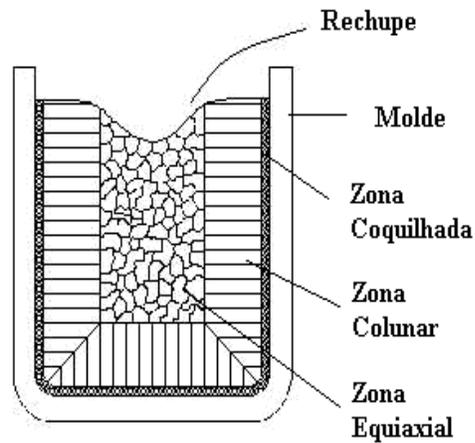


Figura 2.6 – (A) Representação esquemática das diferentes zonas macroestruturais e (B) macroestrutura de um lingote de Alumínio de seção quadrada (Garcia, 2007).

2.4 Microestruturas

Os tipos de microestruturas presentes em uma liga metálica estão fortemente relacionados com a evolução da forma da interface entre o sólido e o líquido (S/L) durante o processo de solidificação.

Pode-se passar da forma plana dos metais puros para estruturas celulares e dendríticas em decorrência de alterações nos parâmetros térmicos do sistema metal/molde, durante a solidificação. O soluto ou o solvente é segregado nesta interface sólido-líquido, o que provoca um acúmulo de componente rejeitado no líquido à frente da interface, originando a sua instabilidade (**Goulart, 2005**). Este acúmulo de teor de soluto/solvente à frente da interface sólido/líquido promove o surgimento de um fenômeno favorável à nucleação e responsável por sua gradativa instabilidade, conhecido como super-resfriamento constitucional. Dependendo do valor do SRC, a instabilidade causada na interface sólido/líquido dá origem a diferentes morfologias que, por ordem crescente desse valor, são denominadas por: planar, celular e dendrítica, conforme o esquema apresentado na Figura 2.7 (**Garcia, 2007**).

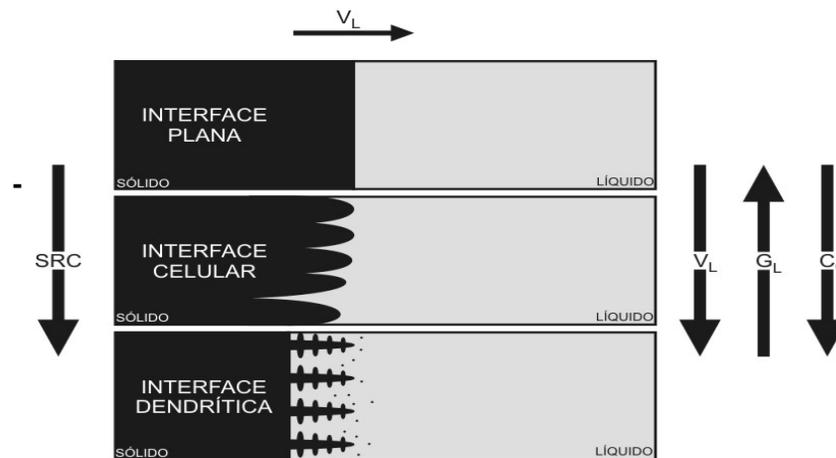


Figura 2.7 - Representações esquemáticas da atuação dos fatores de influência na formação das estruturas de solidificação: SRC – grau de super-resfriamento; G_L – gradiente térmico à frente da interface; V_L – velocidade da interface; e C_0 – concentração de soluto (**Garcia, 2007**).

Quando uma liga binária diluída é solidificada na presença de um pequeno grau de super-resfriamento constitucional, a interface sólido/líquido desenvolve, usualmente, uma morfologia celular. Isso é possível devido a esse super-resfriamento ser suficiente para iniciar o processo de instabilização da interface sólido/líquido, acarretando a formação de uma protuberância que se projeta a partir da interface no líquido super-resfriado, até um ponto em que o super-resfriamento seja apenas necessário para manter a força motriz do crescimento (**Garcia, 2007**). Ao crescer, esta protuberância rejeita soluto e a sua concentração lateral é maior do que em qualquer outro ponto do líquido. Nessas condições, a protuberância adquire uma forma instável que se estende por toda a interface, que degenera de uma situação plana a uma morfologia celular. Portanto, o crescimento de células regulares dá-se a velocidades baixas e perpendicularmente à interface sólido/líquido, e na direção de extração do fluxo de calor, sendo praticamente independente da orientação cristalográfica (**Garcia, 2007**).

Com o aumento do grau de super-resfriamento constitucional, ocorrem instabilidades de maior ordem e a estrutura celular de forma circular passa para dendrítica, na forma de cruz de malta; com os ramos cristalográficos primários em direções cristalográficas próximas ao fluxo de calor e com a rejeição de soluto, aparecem os braços secundários em direções perpendiculares aos ramos primários (**Chalmers, 1968; Flemings, 1974; Kurz e Fisher, 1984/1992; Garcia, 2007; Ding e Tewari, 2002**). As distâncias entre centros de células e de ramificações ou braços dendríticos são definidas como espaçamentos intercelulares e interdendríticos (Figura 2.8), e esses parâmetros microestruturais quantitativos são utilizados para determinar os efeitos das variáveis de solidificação sobre a microestrutura formada (**Osório, 2000 ; Boettinger *et al.*, 2000**).

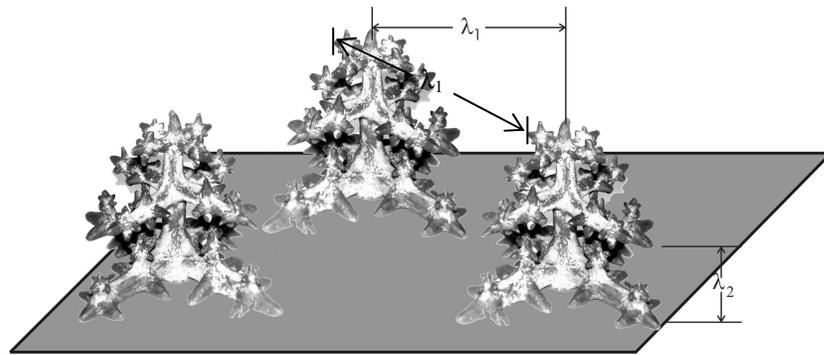


Figura 2.8 - Esquema representativo das ramificações interdendríticas primárias (λ_1) e secundárias (λ_2) (Osório, 2000 ; Boettinger *et al.*, 2000).

2.5 Crescimento Dendrítico

Os materiais, de um modo geral, contêm em sua composição química elementos solutos ou impurezas que, ao longo da solidificação são redistribuídos internamente a partir da superfície de resfriamento. A termodinâmica do processo impõe uma rejeição de soluto ou de solvente que dependerá da posição relativa da liga em seu respectivo diagrama de fases, e que terá como consequência um movimento de espécies associado à transferência de calor que acompanha a transformação líquido/sólido. A redistribuição de soluto ocorre a partir de uma fronteira de solidificação, que pode ser considerada macroscopicamente plana quando se tratar de ligas diluídas ou de um material com pequeno grau de impurezas, ou constituída por uma região confinada entre as isotermas *solidus* e *liquidus*, quando se trata da solidificação de ligas mais concentradas. Em ambos os casos, a forma pela qual o soluto e/ou impurezas são distribuídos é fundamental para as propriedades finais da estrutura bruta de solidificação (Garcia, 2007).

Na Figura 2.9 exibe-se representação do SRC e na Figura 2.10, a evolução esquemática de uma interface não estável com o tempo, provocando o surgimento de protuberâncias a velocidades maiores, que avançam para o interior do líquido originando inicialmente os ramos primários. Com a evolução da solidificação e também da rejeição de soluto, podem-se criar

condições termodinâmicas para a formação de novas perturbações localizadas ao longo das protuberâncias já existentes (Kurz/Fisher, 1984).

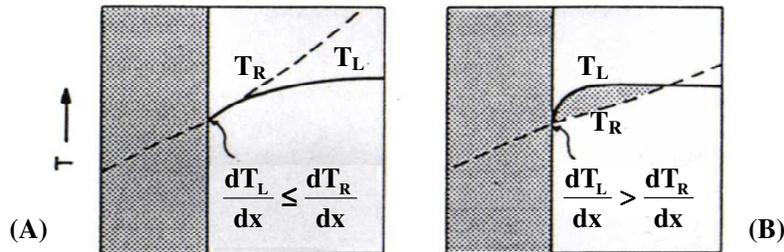
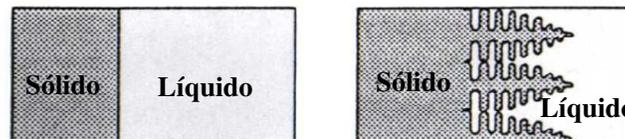


Figura 2.

(B) cc



face sólido/líquido plana e /Fisher, 1984).

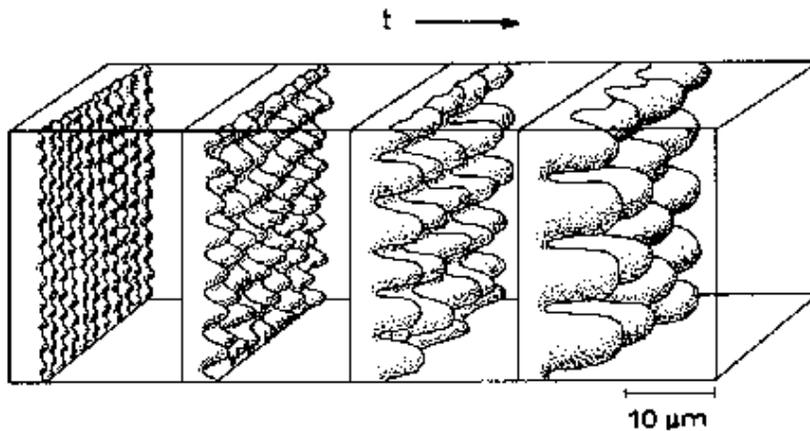


Figura 2.10- Ilustração esquemática da instabilidade da interface sólido/líquido, devido ao acúmulo de soluto ou solvente e condições térmicas favoráveis (Kurz & Fisher, 1984).

O critério do super-resfriamento constitucional foi introduzido inicialmente por Tiller, (1953), e posteriormente, por Winegard/Chalmers, (1954). Segundo suas propostas a interface será desestabilizada, toda vez que o gradiente térmico no líquido, à frente da interface sólido/líquido, for menor que o gradiente da linha *liquidus*, em função do acréscimo de soluto à frente da interface sólido/líquido, devido à partição e ao acúmulo de soluto no líquido. Essa situação encontra-se esquematizada na Figura 2.11. O SRC ocorre na porção de líquido à frente

da interface, que apresenta temperatura *liquidus* (T_L) acima da temperatura real (T_R), segundo o gradiente térmico vigente, isto é, do ponto **A** até o ponto **B**.

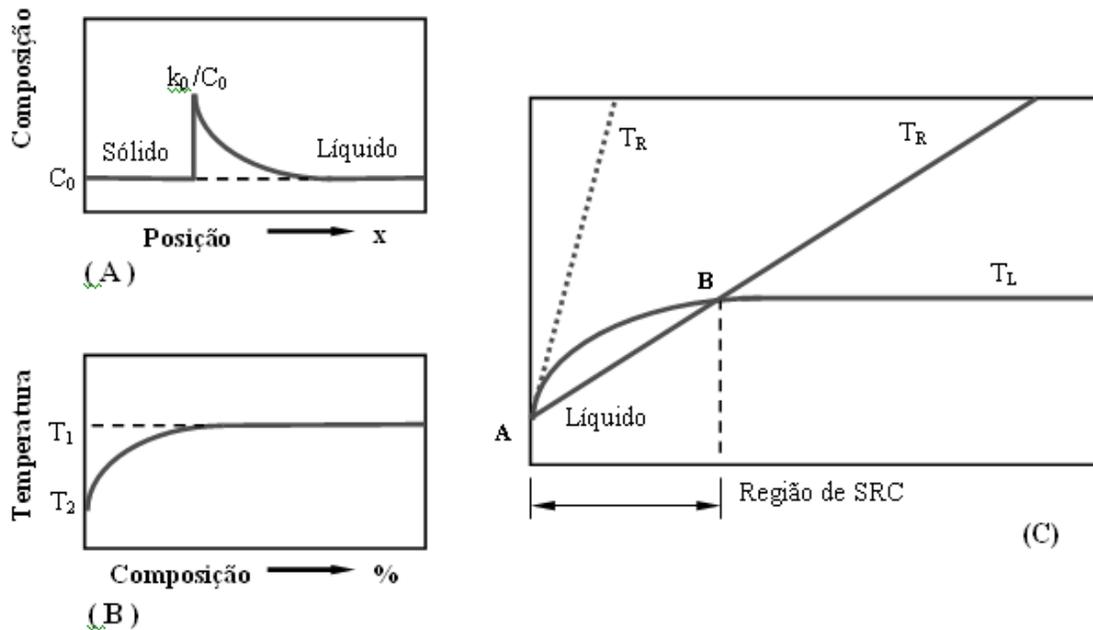


Figura 2.11 - (A) Esquema ilustrativo do perfil de concentração à frente da interface sólido/líquido, (B) perfil de temperaturas liquidus à frente da interface sólido/líquido e (C) região super-resfriada constitucionalmente à frente da interface sólido/líquido.

A variação de composição química que ocorre dentro dos limites dos contornos de grão, ou seja, entre ramificações celulares ou dendríticas, é conhecida como microsegregação e tem motivado investigações no sentido do desenvolvimento de ferramentas para sua quantificação (Dons *et al.*, 1999; Martorano e Capocchi, 2000A e 2000B). Entre os fatores que mais contribuem para a dificuldade de quantificação da microsegregação, podem-se citar: o modo de solidificação colunar ou equiaxial, a complexidade da morfologia das ramificações dendríticas, o efeito de diferentes solutos, o engrossamento e refusão de ramos dendríticos, o movimento de soluto no líquido e de retorno no sólido e a dependência do coeficiente de difusão com a concentração e a temperatura (Goulart, 2005).

Para avaliar o perfil de concentração de soluto após a solidificação e, conseqüentemente, permitir a determinação do índice de microsegregação, faz-se uma varredura com uso de micro-

sonda entre dois braços dendríticos primários adjacentes, passando por toda a região interdendrítica, ou através de um braço secundário para uma avaliação mais localizada (Garcia, 2007). A evolução do perfil de soluto durante a solidificação é comumente abordada por modelos existentes na literatura, por exemplo, a equação de Scheil.

Peças formadas com estruturas completamente dendríticas apresentam espaçamentos interdendríticos primários e secundários que, juntamente com produtos segregados, porosidade e contornos de grão, conforme representação esquemática da Figura 2.12, caracterizam um arranjo estrutural responsável pelas características mecânicas resultantes.

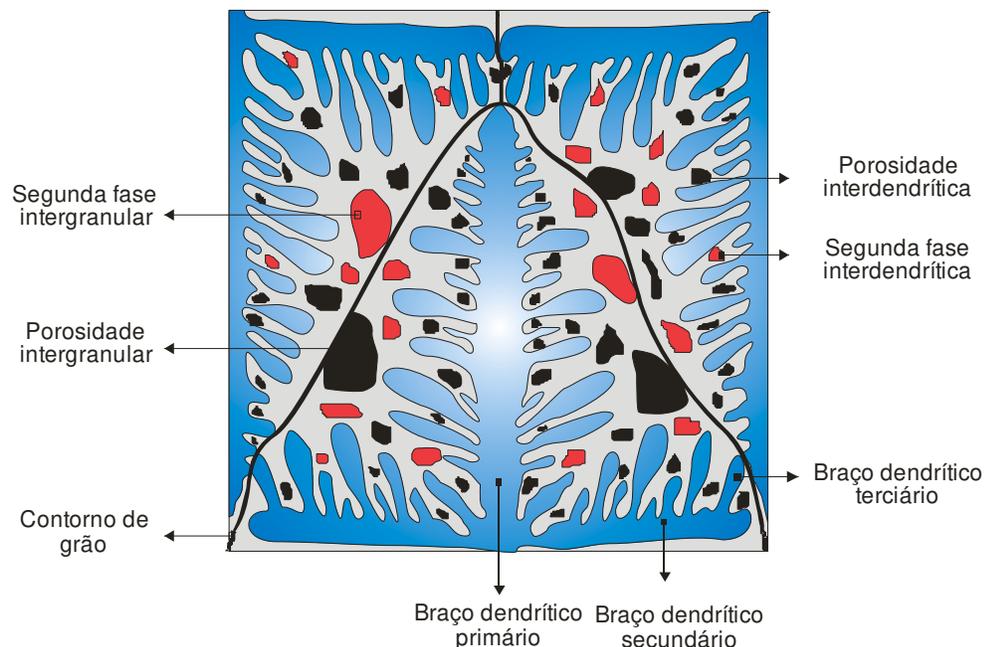


Figura 2.12 - Representação esquemática de microestrutura de fundidos (Rosa, 2007).

Os espaçamentos dendríticos dependem das condições térmicas durante o processo de solidificação, daí a importância de se poder contar com correlações quantitativas que permitam expressar essa interdependência. A taxa de resfriamento pode ser correlacionada com as variáveis térmicas da solidificação, como velocidades de deslocamento de isothermas características (V_L), taxas de resfriamento (dT/dt) e gradientes térmicos (G_L), que, por sua vez, estão relacionados

com parâmetros operacionais como temperatura de vazamento (T_v) e coeficientes de transferência de calor nas interfaces metal/molde (h_i) e molde/ambiente (h_{amb}).

A literatura mostra que os espaçamentos dendríticos diminuem com o aumento da velocidade de solidificação e da taxa de resfriamento (**Goulart, 2005**). Dessa forma, sistemas de solidificação que favoreçam essas condições contribuem na obtenção de produtos de melhor resistência mecânica, e é por esse motivo que pesquisadores procuram desenvolver modelos matemáticos que permitam prever a microestrutura. Como exemplo, espaçamentos intercelulares e interdendríticos menores apresentam uma distribuição mais uniforme da segregação entre as ramificações celulares ou dendríticas, enquanto espaçamentos maiores podem exigir tratamentos térmicos específicos mais demorados e muito bem elaborados para a homogeneização da composição química. Como é fato conhecido que o tempo exigido à homogeneização em tratamentos térmicos é reduzido com a diminuição desses parâmetros microestruturais, é preferível a adoção de sistemas de solidificação com condições de resfriamento mais eficazes, que permitem a obtenção de materiais com espaçamentos menores. Nesse sentido, é fundamental a determinação correta das condições que controlam o desenvolvimento desses espaçamentos durante a solidificação.

Uma forma de estudar o crescimento de células e dendritas em peças fundidas é por meio de análise de estruturas brutas obtidas a partir de sistemas de solidificação unidirecional. Modelos teóricos, fundamentados nesses sistemas de solidificação (**Okamoto e Kishitake, 1975; Hunt, 1979; Kurz e Fisher, 1981 /1984 /1986 /1989 /1992; Trivedi, 1984; Hunt e Lu, 1996; Bouchard e Kirkaldy, 1997**), foram desenvolvidos para examinar a influência das variáveis térmicas sobre os espaçamentos celulares e dendríticos primários e secundários. Para espaçamentos interdendríticos primários, somente os modelos de Hunt-Lu e Bouchard-Kirkaldy são elaborados para condições de solidificação em regime transitório de extração de calor; os demais são para regime estacionário. Esses estudos estabelecem relações bem definidas entre parâmetros estruturais e as variáveis térmicas de solidificação. Já estudos experimentais representam habitualmente os espaçamentos e variáveis térmicas na forma generalizada pela Equação (2.1):

$$(\lambda_C, \lambda_1, \lambda_2) = C(G_L, V_L, \dot{T})^{-a}, \quad (2.1)$$

em que C é uma constante que depende do tipo de liga e a é um expoente que tem sido determinado experimentalmente na literatura para uma série de ligas (Horwath e Mondolfo, 1962; Coulthard e Elliott, 1967; Spittle e Lloyd, 1979; McCartney e Hunt, 1981; Billia *et al.*, 1981; Tunca e Smith, 1988; Kirkaldy *et al.*, 1995; Ding *et al.*, 1996; Bouchard e Kirkaldy, 1997; Rios e Caram, 1997; Lapin *et al.*, 1997; Lee *et al.*, 1998; Chen e Kattamis, 1998; Li *et al.*, 1998; Li e Beckermann, 1999; Lima e Goldenstein, 2000; O'Dell *et al.*, 1999; Li *et al.*, 1999; Rocha, Siqueira e Garcia, 2002; Rocha, Siqueira e Garcia, 2003A e B; Feng *et al.*, 1999; Çardili e Gündüz, 2000; Gündüz e Çardili, 2002; Drevet *et al.*, 2000; Quaresma, Santos e Garcia, 2000; Hengzhi *et al.*, 2001; Osório e Garcia, 2002), e λ_C , λ_1 e λ_2 , são respectivamente, os espaçamentos celulares e dendríticos primários e secundários, G_L é o gradiente de temperatura frente à isoterma *liquidus*, V_L é a velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* e \dot{T} é a taxa de resfriamento.

Embora existam trabalhos avaliando espaçamentos dendríticos primários, secundários, terciários e espaçamentos celulares, a maior parte das avaliações na literatura é focada nos espaçamentos dendríticos secundários (λ_2), já que a maioria das microestruturas de solidificação exibe mais claramente e representativamente esses parâmetros estruturais. Os espaçamentos secundários são normalmente correlacionados com o tempo local de solidificação t_{SL} (diferença entre o tempo de passagem da isoterma *liquidus* e o tempo de passagem da isoterma *solidus* por uma determinada posição), ou com a velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* V_L . A literatura mostra que os mesmos diminuem com o aumento da taxa de resfriamento (dT/dt) e aumentam com o aumento do tempo local de solidificação (t_{SL}). Ao contrário do espaçamento primário, onde existem controvérsias, a grande maioria dos relatos da literatura aponta o espaçamento secundário diminuindo com o aumento do teor de soluto (Goulart, 2005).

3 LIGAS PARA SOLDAGEM

3.1 Ligas de Solda à Base de Sn

As ligas de solda contendo estanho e chumbo, para interconexões metálicas, foram utilizadas pela primeira vez há aproximadamente 2.000 anos. Atualmente, o uso de soldas tem se tornado indispensável para interconexões de praticamente todos dispositivos e circuitos eletrônicos. Soldas contendo chumbo, especialmente na composição eutética ou próximo à composição eutética (Sn-40%Pb), têm sido muito utilizadas na união dos circuitos eletrônicos modernos (**Wu et al., 2004**).

Mesmo comprovado o mal que o chumbo ocasiona à saúde, sendo considerado como uma das seis substâncias mais tóxicas da atualidade, a indústria eletrônica mundial não deixa de fazer amplo uso desse metal, chegando a utilizar nada menos que 65.000 (sessenta e cinco mil) toneladas ao ano em soldas (**Lqes, 2007**). A situação complica-se cada vez mais quando se verifica que mais de 40% do chumbo utilizado, encontrado em centros de tratamento de resíduos, provêm de equipamentos eletrônicos ou elétricos. Esse mesmo resíduo de chumbo ameaça não apenas as pessoas responsáveis pela reciclagem, mas também o próprio meio ambiente, que cerca os lugares de estocagem inicial antes de seu retratamento.

Em 2005, uma diretiva europeia (RoHS - *Restriction of Certain Hazardous Substance* - Restrição de Certas Substâncias Perigosas) - proibiu que certas substâncias perigosas fossem utilizadas em processos de fabricação de produtos em geral, como aparelhos eletro-eletrônicos de uso doméstico, brinquedos, componentes eletro-eletrônicos da indústria automotiva, equipamentos para esporte e lazer, ferramentas e bens industriais eletro-eletrônicos, filamentos de lâmpadas, sistemas de iluminação, entre outros (http://www.br.sgs.com/pt_br/rohs_certification_service_br) e determinou que, a partir do dia 1º de julho de 2006, nenhum produto utilizando essas substâncias pudesse ser vendido na Europa (**Islam et al., 2006**).

O Rohs é também conhecido como “a lei do sem chumbo” (*lead-free*), mas essa diretiva também trata de outras cinco substâncias: cádmio, mercúrio, cromo hexavalente, bifenilos polibromatos e éteres difenil-polibromato. Devido à RoHS, fabricantes de produtos eletrônicos tiveram que adequar seus produtos à nova lei e desenvolver novas ligas de solda sem chumbo para poder comercializar seus produtos na Europa.

Contudo, há alguns requisitos no desempenho das ligas de solda usadas em componentes microeletrônicos que devem ser atendidos. Em geral, as ligas de solda têm que atender níveis de confiabilidade especificados, como boas propriedades elétricas e mecânicas (**Wu et al., 2004**). Outros requisitos mínimos que as ligas em desenvolvimento necessitam para substituição da antiga liga de solda contendo chumbo (Sn-40%Pb), são: não serem tóxicas e não oferecerem risco à saúde e ao ambiente agora e no futuro, terem grande quantidade disponível na natureza, condutividades térmica e elétrica iguais ou similares às da liga de chumbo, temperaturas de fusão próxima à da liga de solda convencional, a resistência mecânica e a integridade devem ser iguais ou maiores, devem ter condições de aplicação similares, os preços devem ser iguais ou menores que as ligas existentes (**Seelig, 1995**).

O processo de soldagem por sua vez, trata essencialmente de uma transformação líquido/sólido. Sabe-se que na solidificação de ligas, a morfologia microestrutural é, para a grande maioria das ligas industriais, tipicamente dendrítica e não se altera significativamente da superfície a outras posições da peça, exceto pelo tamanho dos espaçamentos dendríticos. A importância tecnológica dos processos que envolvem solidificação justifica o intenso trabalho de pesquisa na busca de relações quantitativas entre parâmetros dos processos e parâmetros microestruturais, por exemplo, os espaçamentos dendríticos (**Garcia, 2008**). Vários estudos foram realizados com as microestruturas brutas de solidificação de ligas binárias com o objetivo de se estabelecer correlações teórico/experimentais entre espaçamentos dendríticos e variáveis térmicas de solidificação (**Hunt, 1979; Spinelli 2005**). Estes espaçamentos decorrem de ligas fundidas *in-situ*, solidificadas unidirecionalmente e sob condições controladas ou não durante a solidificação. Recentemente, foi proposta uma correlação entre parâmetros da microestrutura dendrítica com a resistência mecânica (**Quaresma, Santos e Garcia, 2000**); (**Osório et al., 2003**); (**Garcia et al., 2011**).

Sabe-se também que a quantidade de calor extraída durante a solidificação em determinado tempo (taxa de resfriamento) influencia significativamente na formação microestrutural das ligas. Taxas de resfriamento maiores promovem a formação de uma microestrutura refinada, com tamanhos de grãos pequenos e menores espaçamentos dendríticos secundários (λ_2), o que geralmente promove a melhora na resistência mecânica das ligas. Por outro lado, com taxas de resfriamento menores, são formados grãos de tamanhos maiores e espaçamentos dendríticos (λ_2) maiores quando comparados com as taxas de resfriamento maiores, resultando em propriedades mecânicas inferiores quando comparadas com as ligas solidificadas em taxas de resfriamento elevadas (**Garcia, 2008**), (**Peixoto, 2009**), (**Goulart, 2010**), (**Cante, 2009**).

Um modo conveniente e muito utilizado na determinação dos efeitos das condições de solidificação, e conseqüentemente das variáveis térmicas sobre a microestrutura formada, consiste na medida de espaçamentos interdendríticos ou intercelulares, ou seja, a distância entre braços dendríticos ou células. É fato conhecido que os espaçamentos interdendríticos exercem uma influência significativa sobre as propriedades mecânicas de ligas em seu estado bruto de solidificação, (**Garcia, 2008**), (**Rosa, 2007**), (**Peixoto, 2009**), (**Goulart, 2010**). Espaçamentos menores permitem que a microestrutura seja caracterizada por uma distribuição mais uniforme da segregação microscópica que existe entre as ramificações celulares ou dendríticas, o que favorece o comportamento mecânico. Nesse sentido, é fundamental a determinação correta dos parâmetros que controlam esses espaçamentos durante a solidificação.

As propriedades mecânicas de uma liga em seu estado bruto de solidificação dependem também do arranjo microestrutural que se define no processo de solidificação. Nessas condições, tamanho de grão, espaçamentos interdendríticos, forma, tamanho e espalhamento de eventual porosidade, produtos segregados e outras fases determinam o comportamento mecânico da liga representado por tensões e/ou deformações.

Recentemente, em trabalhos com ligas Al-Si, (**Goulart et al., 2006**), Al-Cu, (**Quaresma, Santos e Garcia, 2000**), Zn-Al, (**Osório, 2000**), (**Osório et al., 2003**), Sn-Zn, (**Garcia, 2008**), Pb-Sn, (**Peixoto, 2009**), Al-Ni, (**Cante, 2009**), Al-Fe, (**Goulart, 2010**) mostrou-se que os limites de escoamento e de resistência à tração podem ser correlacionados com os espaçamentos dendríticos secundários e que aumentam com a diminuição deste parâmetro.

Desde o início das pesquisas e desenvolvimento das denominadas “ligas livres de chumbo”, tem sido proposto e analisado um grande número de composições de ligas de soldas livres de chumbo. Em geral essas ligas têm a mesma base rica em estanho acrescentada de certos elementos, como bismuto, prata, cobre, índio, zinco e antimônio, podendo-se citar como exemplos representativos: Sn-57%Bi (Sn-Bi), Sn-3,5%Ag (Sn-Ag), Sn-0,7%Cu (Sn-Cu), Sn-51%In (Sn-In) e Sn-9%Zn (Sn-Zn). A Tabela 3.1 apresenta a temperatura eutética e a composição eutética de cada liga (Wu *et al.*, 2004).

Tabela 3.1 - Temperatura e composição eutética de algumas ligas livres de chumbo (adaptado de Wu *et al.*, 2004).

Sistema	Temperatura Eutética (° C)	Composição Eutética
Sn-Cu	227	Sn-0,7%Cu
Sn-Ag	223	Sn-3,5%Ag
Sn-Au	217	Sn-10%Au
Sn-Zn	198	Sn-9%Zn
Sn-Bi	139	Sn-57%Bi
Sn-In	120	Sn-51%In

De todas as ligas estudadas, há indicações que as três melhores escolhas para substituição são ligas Sn-Ag, Sn-Bi e Sn-Zn, e também ligas ternárias Sn-Ag-Cu, também conhecidas como SAC (Wu *et al.*, 2004).

3.2 Microestrutura e Propriedades Mecânicas

3.2.1 Ligas do sistema Sn-Ag

A microestrutura da liga eutética Sn-3,5%Ag varia em função das taxas de resfriamento impostas durante a solidificação. Na condição de equilíbrio, grandes agulhas ou esferas de intermetálico de Ag_3Sn são formadas. Entretanto, durante o processo de soldagem, a velocidade de resfriamento é significativamente aumentada e o processo de solidificação impõe condições fora de equilíbrio (**Gong *et al.*, 2006**).

A literatura apresenta estudos comprovando que, com o aumento das taxas de resfriamento, há a diminuição dos espaçamentos dendríticos secundários (λ_2), (**Garcia, 2008**), (**Peixoto, 2009**), (**Goulart, 2010**), (**Canté, 2009**), (**Rosa, 2007**). Alterando os valores de λ_2 , altera-se também a morfologia das partículas de Ag_3Sn em ligas do sistema Sn-2%Ag. Com λ_2 na ordem de 6 μm , as partículas de Ag_3Sn encontram-se na forma de esferas ou esferóides, com λ_2 variando entre 10 e 45 μm , as partículas de Ag_3Sn apresentam-se em uma mistura de esferóides + fibras e, com λ_2 de aproximadamente 100 μm , as partículas do intermetálico encontram-se na forma de fibras + placas, conforme recentemente reportado (**Garcia *et al.*, 2011**).

As ligas Sn-Ag formam uma dispersão de partículas de Ag_3Sn que confere boas propriedades mecânicas à liga, sendo uma das melhores alternativas. Essa liga, porém, apresenta ponto de fusão relativamente mais alto quando comparado às outras, em torno de 223° C, requerendo adaptações no setor industrial e cuidados para não ultrapassar muito a temperatura de soldagem, sabendo que as placas de circuito impresso (PCB) foram projetadas para suportar até 250° C (a clássica liga Sn-40%Pb tem ponto de fusão de 183° C), podendo causar sérios problemas aos componentes eletrônicos (**Wu *et al.*, 2002**).

Um estudo variando as taxas de resfriamento da liga Sn-3,5%Ag e verificando os efeitos na morfologia microestrutural da mesma foi realizado por Ochoa (**Ochoa *et al.*, 2004**). Uma taxa de

resfriamento de 24°C/s foi relacionada com uma microestrutura refinada composta por uma densa mistura eutética rica em Sn e partículas de Ag_3Sn dispersas na matriz, conforme apresentado na Figura 3.1a. Taxas de resfriamento de $0,5^{\circ} \text{C/s}$ resultaram em uma microestrutura mais grosseira formada por estrutura dendrítica envolta por uma mistura eutética grosseira com Ag_3Sn , conforme apresentado na Figura 3.1b. Taxas de resfriamento mais lentas, na ordem de $0,08^{\circ} \text{C/s}$ apresenta o intermetálico Ag_3Sn na forma de agulhas, como apresenta a Figura 3.1c.

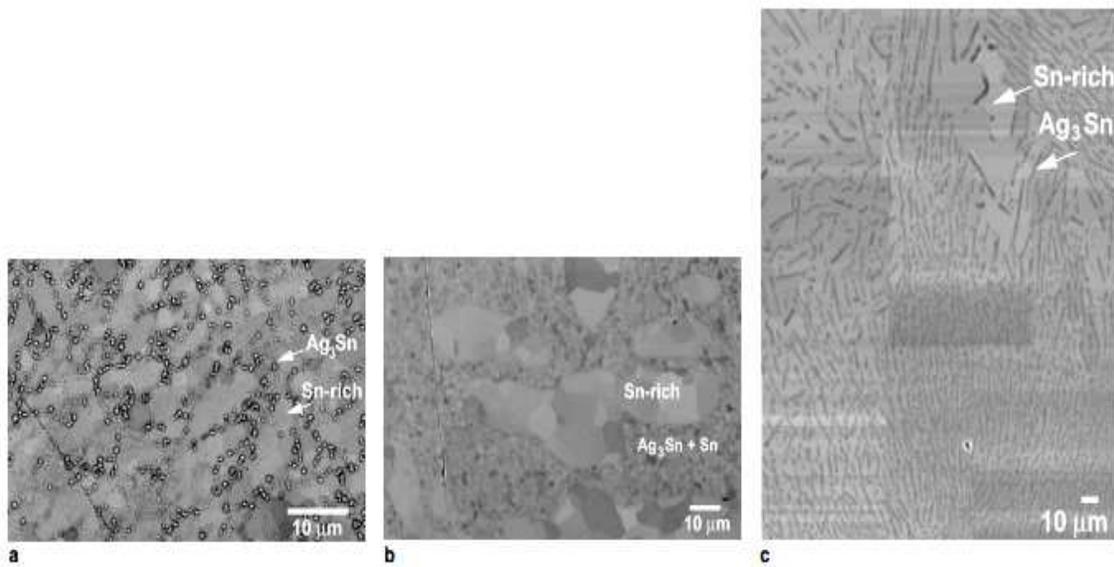


Figura 3.1 – Microestrutura da liga Sn-3,5%Ag em diferentes taxas de resfriamento: (a) 24°C/s , (b) $0,5^{\circ} \text{C/s}$ e (c) $0,08^{\circ} \text{C/s}$ (Ochoa *et al.*, 2004).

Aplicando-se baixas taxas de resfriamento, $0,08^{\circ} \text{C/s}$, ocorre a formação de menor fração volumétrica de Ag_3Sn no formato de agulhas, que podem influenciar seriamente as propriedades mecânicas devido ao fato de serem frágeis, podendo causar sérios problemas em determinadas condições de uso das placas de circuito impresso. Com taxas de resfriamento de $6,5^{\circ} \text{C/s}$, 10^2 $^{\circ} \text{C/s}$ e 10^4 $^{\circ} \text{C/s}$ não foram encontradas partículas de Ag_3Sn devido ao fato de restringir a formação do intermetálico (Shen *et al.*, 2006).

Pang *et al.* (2004) afirmam que a formação de Ag_3Sn pode ser suprimida com taxas de resfriamento iguais ou superiores a $1,5^{\circ} \text{C/s}$.

Shen, Chan e Liu (2008) apresentam um mecanismo para a formação de grandes quantidades de Ag_3Sn em baixas taxas de resfriamento, o qual é apresentado pelo diagrama esquemático mostrado na Figura 3.2. As duas fases envolvidas possuem velocidades de crescimento diferentes, e a fase principal Ag_3Sn é formada durante a reação da liga eutética Sn-Ag. Assim, se cristais primários Ag_3Sn são formados antes do início da reação eutética (tal como no resfriamento lento), a fase Ag_3Sn do eutético pode nuclear na forma de partículas adjacentes aos cristais primários de Ag_3Sn .

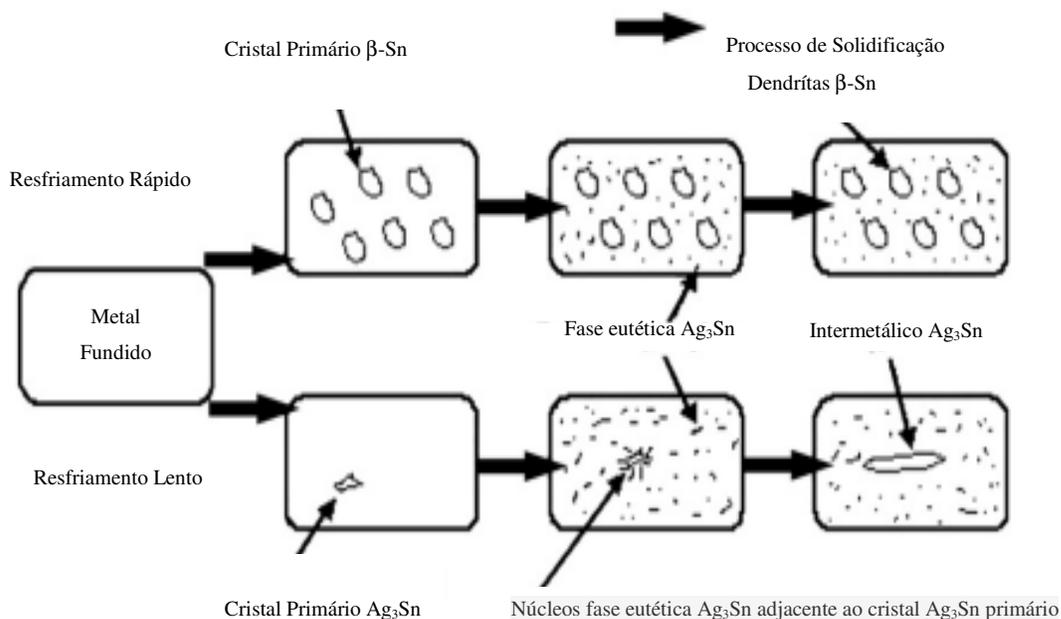


Figura 3.2 – Diagrama esquemático dos processos de formação e crescimento do intermetálico Ag_3Sn (adaptado de Shen, Chan e Liu, 2008).

Ochoa *et al.* (2003) investigaram os efeitos da variação na taxa de resfriamento sobre o limite de resistência à tração da liga Sn-3,5%Ag e verificaram que a taxa de resfriamento não tem uma influência significativa sobre o limite de resistência à tração, como apresentado na Figura 3.3.

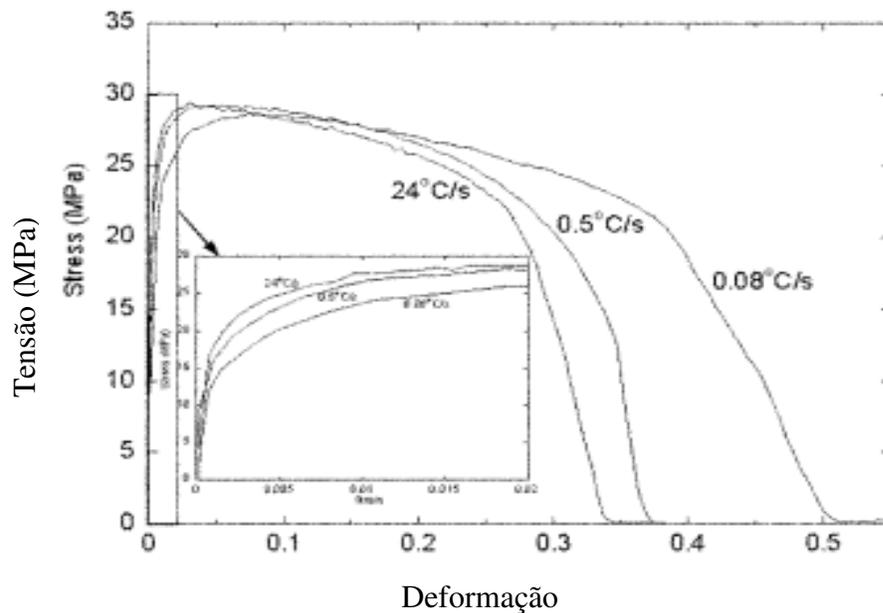


Figura 3.3 – Limite de Resistência à tração da liga Sn-3,5%Ag em função da taxa de resfriamento (adaptado de Ochoa *et al*, 2003).

Kim *et al.* (2003) relatam que a falha por cisalhamento depende da presença de grandes plaquetas do intermetálico Ag_3Sn , o que determina o padrão de fratura em ensaios de tração.

Para analisar os efeitos do tamanho de grão, espaçamentos dendríticos secundários e diferentes morfologias do intermetálico Ag_3Sn na resistência à corrosão eletroquímica da liga Sn-2%Ag solidificada com taxas de resfriamento de 0,15 e 0,02° C/s, foram realizados testes de polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica e resultados simulados através do software ZView. Os ensaios foram realizados em 0,5M de NaCl em temperatura ambiente. As amostras resfriadas com taxa de 0,02° C/s apresentaram um efeito deletério na resistência à corrosão associado com tamanhos de grãos maiores (na ordem de 3 μm), maiores espaçamentos dendríticos secundários (na ordem de 80 μm) e à mistura de fibras e placas do intermetálico Ag_3Sn . Por outro lado, quando a mesma amostra é resfriada em torno de 10 (dez) vezes mais rapidamente, 0,15° C/s, a microestrutura é caracterizada por espaçamentos dendríticos mais finos, na ordem de 35 μm , grãos menores e uma mistura de esferas e fibras do

intermetálico Ag_3Sn , promovendo melhores resistências à corrosão eletroquímica (**Garcia et al., 2011**), (**Osório et al., 2011**).

Bui et al., (2009) realizaram estudos comparando três ligas do sistema Sn-Ag, sendo Sn-1%Ag, Sn-2%Ag e Sn-3%Ag onde se verificou que, com maiores teores de Ag diminui o potencial de corrosão devido ao aumento da quantidade de intermetálico Ag_3Sn formado.

A Figura 3.4 apresenta as macroestruturas e microestruturas da liga Sn-2%Ag evidenciando: tamanho de grão (a), espaçamento dendrítico secundário λ_2 (b) e a morfologia do intermetálico Ag_3Sn após ataque químico em solução ácida por 150s (c). Pode ser observado que as partículas do intermetálico são caracterizadas por uma mistura de esferas e fibras quando taxa de resfriamento $0,15^\circ \text{C/s}$ é imposta durante a solidificação. Por outro lado, uma mistura de fibras e placas de Ag_3Sn pode ser observada para resfriamentos muito lentos, com taxas de resfriamento de $0,02^\circ \text{C/s}$. Também pode ser observado que uma mistura de esferas e fibras de Ag_3Sn é associada a espaçamentos dendríticos secundários finos ($35 \mu\text{m}$) e tamanhos de grãos de $60 \mu\text{m}$ e uma mistura de fibras e placas é associada a espaçamentos dendríticos mais grosseiros ($80 \mu\text{m}$) e tamanhos de grãos de aproximadamente 3 mm (**Garcia et al., 2011**).

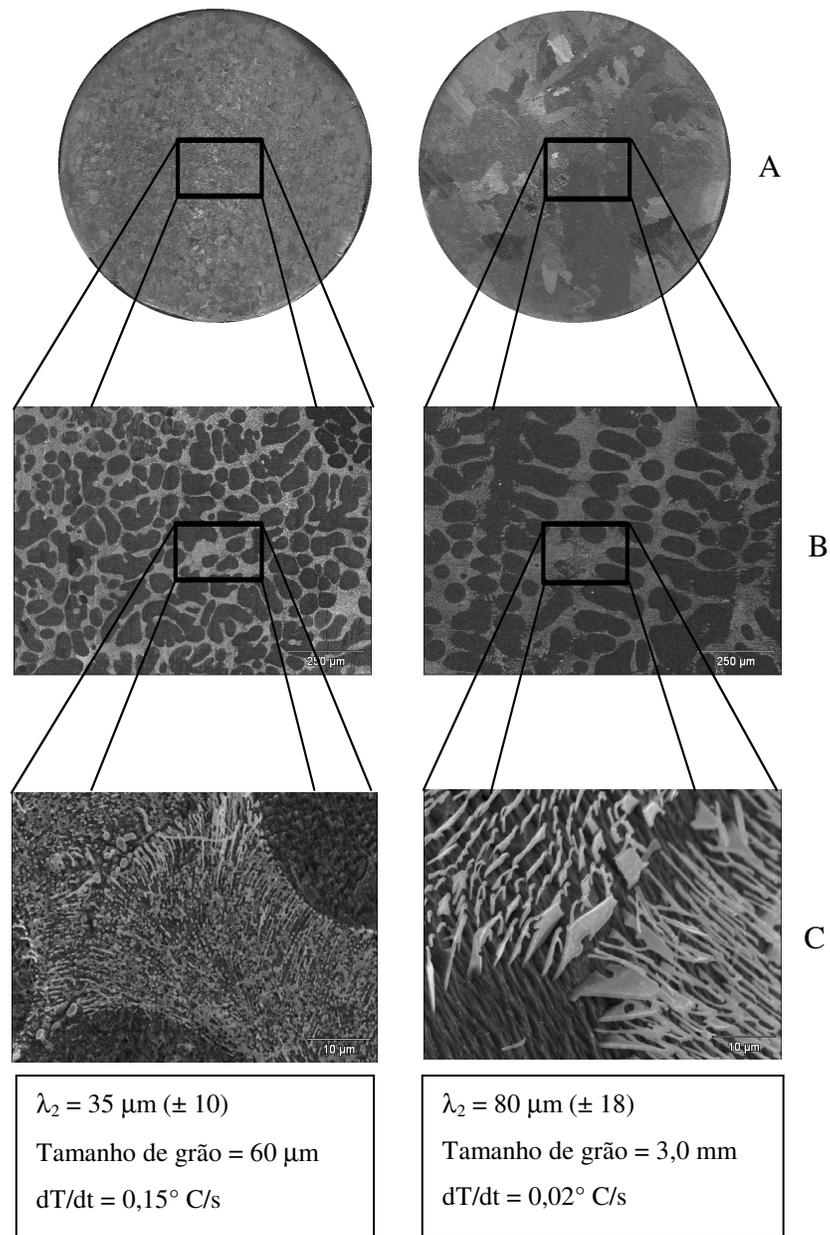


Figura 3.4 – Macroestrutura e microestruturas da liga Sn-2%Ag evidenciando: (a) tamanho de grão, (b) espaçamento dendrítico secundário λ_2 e (c) intermetálico Ag_3Sn , solidificadas em duas diferentes taxas de resfriamento: $0,15^\circ \text{C/s}$ (resfriamento lento) e $0,02^\circ \text{C/s}$ (resfriamento muito lento).

3.2.1.1 Ligas ternárias e quaternárias do sistema Sn-Ag

No que diz respeito às ligas binárias de solda livre de chumbo, a adição de elementos de liga melhora o desempenho dessas ligas. Nesse sentido, ligas ternárias e quaternárias têm sido desenvolvidas para atenderem principalmente as aplicações e os requisitos em componentes eletrônicos (**Wu et al., 2004**). Com adição de pequenas quantidades de terceiros e quartos elementos na liga binária Sn-3,5%Ag, suas propriedades mecânicas são melhoradas. A adição de 0,5% de cobre na liga Sn-3,5%Ag-1%Zn melhora o alongamento específico por suprimir a formação da fase primária rica em Sn (**Wu et al., 2004**).

Pequenas adições de zinco, abaixo de 0,7% em massa, suprimem a formação de grandes placas de Ag_3Sn das ligas Sn-3,8%Ag-0,7%Cu. Como os átomos de zinco reagem preferencialmente com os átomos de cobre, o zinco acaba influenciando a nucleação da fase eutética (**Kang et al., 2004**). A adição de 1% de zinco na liga eutética Sn-3,5%Ag aumentou o limite de resistência à tração da liga em aproximadamente 50%, (**McCormack et al., 1993**). Também foram adicionados 0,5% e 2,0% de zinco, porém, os melhores resultados foram obtidos para a concentração de 1% de zinco (**McCormack et al., 1993**).

As microestruturas das ligas Sn-3,5%Ag-0,5%Cu e Sn-3,5%Ag-0,5%Cu-0,5%B são compostas praticamente por Sn e pequenos precipitados de Ag_3Sn e Cu_6Sn_5 . Alguns precipitados alongados de Ag_3Sn formam lamelas na liga Sn-3,5%Ag-0,5%Cu, enquanto na liga Sn-3,5%Ag-0,5%Cu-0,5%B a fase Ag_3Sn tende a formar esferas e se distribuir mais homogeneamente devido à introdução de partículas de boro, que promove a nucleação durante a solidificação e refina a microestrutura (**Ye et al., 2001**).

Hu et al. (2005) investigaram os efeitos das taxas de resfriamento na liga de solda Sn-3%Ag-0,5%Cu e perceberam que a taxa de resfriamento afeta significativamente o tamanho dos braços dendríticos secundários e a morfologia das partículas intermetálicas, o que influencia o comportamento das juntas de soldas. Nesse estudo, analisam as microestruturas e a morfologia das ligas em três diferentes taxas de resfriamento: resfriamento com fluxo estacionário de ar, com fluxo forçado de ar e em água.

O resfriamento em água resultou em uma microestrutura relativamente fina com grãos primários de estanho, enquanto que o resfriamento com fluxo forçado de ar e ao fluxo estacionário de ar resultaram em estruturas dendríticas grosseiras ricas em estanho. De acordo com a teoria da solidificação, o aumento na taxa de resfriamento resulta na diminuição do tamanho dos braços dendríticos secundários e seus espaçamentos (**Hu et al., 2005**).

O resfriamento em água promove maior nucleação e suprime o crescimento do intermetálico Ag_3Sn , produzindo partículas finas de Ag_3Sn com morfologia esférica. Quando o resfriamento é mais lento, partículas de Ag_3Sn crescem juntas e formam longas agulhas (**Hu et al., 2005**).

O tamanho das partículas de Ag_3Sn nas ligas Sn-3,5%Ag e Sn-3,5%Ag-0,7%Cu é pouco afetado pelo tempo de soldagem. Estudos indicam que a formação do intermetálico se dá durante a solidificação. Em tratamentos térmicos de envelhecimento, esses intermetálicos cresceriam na forma de agulhas e a quantidade de partículas diminui drasticamente enquanto seu tamanho aumenta (**Yu et al., 2005**).

Os elementos terras raras (TR) têm sido chamados de “vitaminas” para os metais, devido ao baixo teor adicionado associado à significativa melhora observada nas propriedades dessas ligas. Em geral, os resultados da adição de TR nas ligas de solda apresentam melhor desempenho comparado às ligas sem adição de TR. Dentre esses resultados incluem-se melhores molhabilidade (por diminuir a tensão superficial) e resistência à tração, (**Garcia, 2008**).

Alguns estudos também trazem resultados de molhabilidade, (**Mayappan et al., 2006**); (**Islam et al., 2006**), força de adesão, (**Yu et al., 2000A e B**); (**Cheng e Lin, 2002**) e interação da camada soldada e substrato de cobre, (**Suganuma et al., 1998**); (**Lee et al., 2005**); (**Sharif e Chan, 2007**) das ligas à base de estanho.

Estudos realizados por Wang (**Wang et al., 2002**) e Wu (**Wu et al., 2004**) apresentam resultados da melhora da molhabilidade e da resistência mecânica da liga eutética Sn-3,5%Ag com adição de elementos de Terras Raras. Fica evidenciado através das Figuras 3.5 e 3.6 que o menor ângulo de contato ($31 \pm 2^\circ$) e o melhor recobrimento ocorrem para uma adição de 0,5% TR.

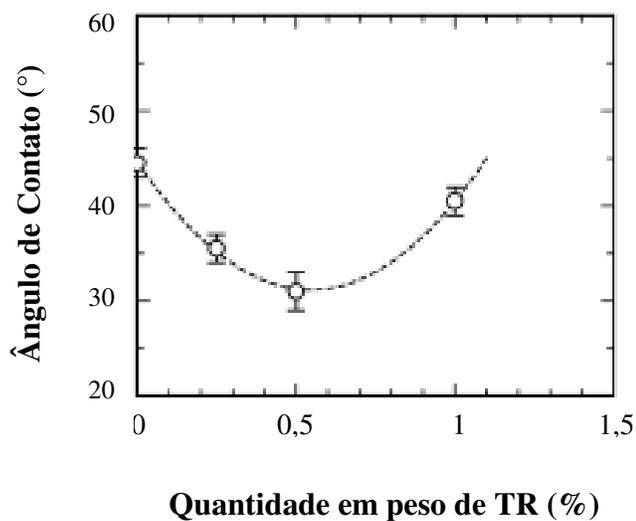


Figura 3.5 – Relação entre quantidade de TR e ângulo de contato da liga Sn-3,5%Ag (adaptado de Wang *et al.*, 2002).

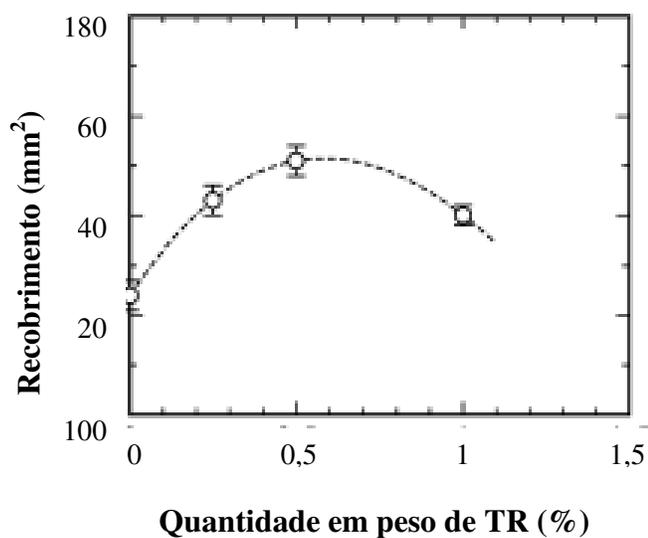


Figura 3.6 – Relação entre quantidade de TR e área recoberta da liga Sn-3,5%Ag (adaptado de Wang *et al.*, (2002).

Nas Figuras 3.7 e 3.8 apresentam-se propriedades mecânicas da liga Sn-3,5%Ag com adição de TR. A resistência e a ductilidade da liga são melhoradas com adição de 0,5% TR. Pode-se verificar também uma leve diminuição do Limite de Resistência à Tração (σ) e uma diminuição na ductilidade com adição de 1,0%TR.

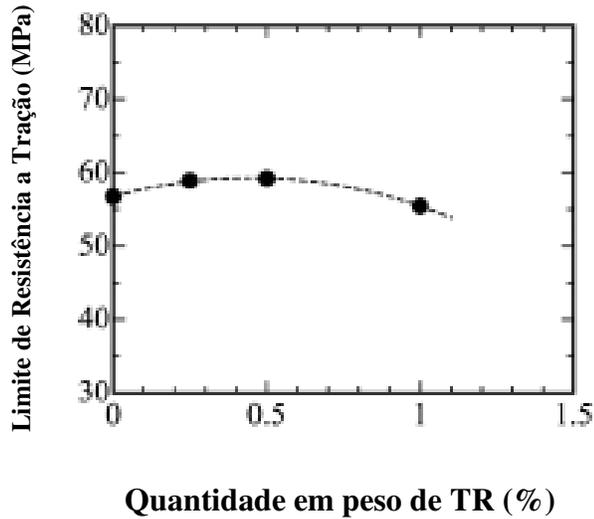


Figura 3.7 – Relação entre quantidade de TR e Limite de Resistência à Tração da liga Sn-3,5%Ag (adaptado de Wang *et al.*, 2002).

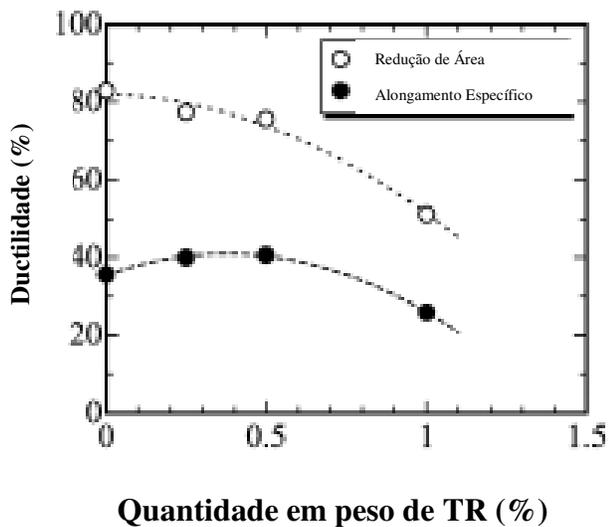


Figura 3.8 – Relação entre quantidade de TR e Ductilidade da liga Sn-3,5%Ag (adaptado de Wang *et al.*, (2002).

Na Figura 3.9 apresenta-se uma comparação entre alguns sistemas binários de ligas de solda sem chumbo referente a seus limites de resistência à tração, com e sem a adição de elementos Terras Raras. Verifica-se que, com adição de elementos Terras Raras, há um aumento considerável no limite de resistência à tração para todas as ligas estudadas (Wu *et al.*, 2004).

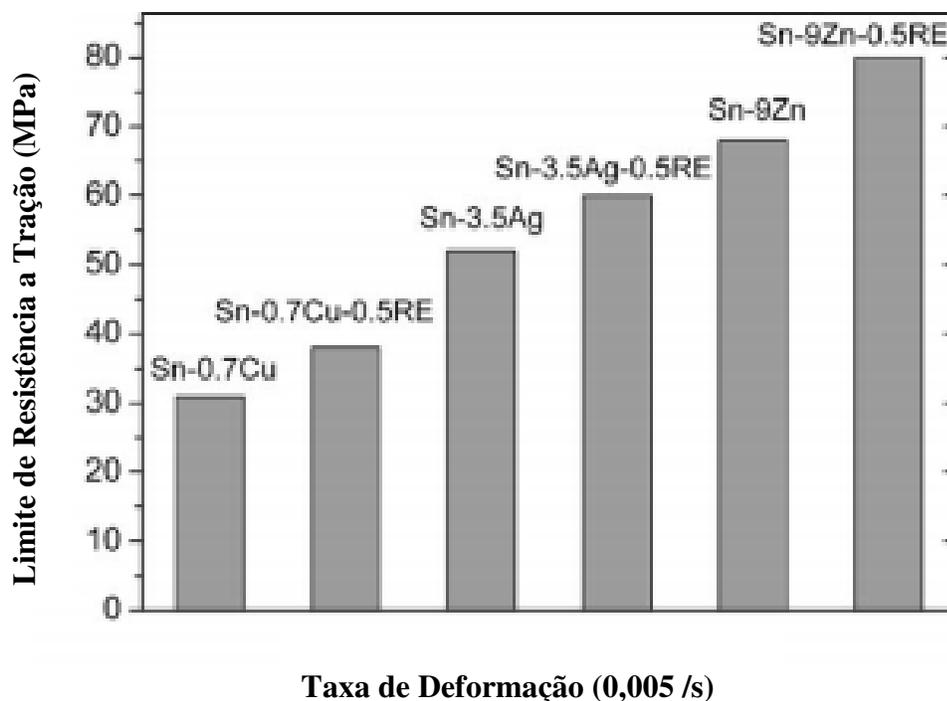


Figura 3.9 – Limite de Resistência à Tração para ligas de solda sem a presença de chumbo, com e sem adição de TR (adaptado de Wu *et al.*, 2004).

Na literatura também são apresentados resultados de ensaios de corrosão em ligas ternárias Sn-Ag-M (M = In, Bi, Cu) (Rosalbino *et al.*, 2008). As ligas Sn-2,3%Ag-9%In e Sn-3%Ag-10,4%Bi apresentaram maior reatividade que a liga Sn-26,1%Pb, tendo assim menor resistência à corrosão. Por outro lado, as ligas Sn-2,9%Ag-6,7%Cu e Sn-3,1%Ag-0,8%Cu apresentaram melhor resistência à corrosão que a liga Sn-26,1%Pb em ensaios realizados em 0,1M de NaCl (Rosalbino *et al.*, 2008). O mesmo estudo reporta que o aumento no teor de cobre, passando de 0,8 para 6,7% aumenta significativamente a resistência à corrosão da liga Sn-Ag.

3.2.2 Ligas do sistema Sn-Bi

Alguns estudos da literatura apresentam resultados experimentais de propriedades das ligas Sn-Bi. Relata-se que as ligas de solda Sn-Bi fundidas apresentam um alongamento específico de apenas 16,6% quando comparado com 169,1% da liga de solda convencional Sn-40%Pb, testada nas mesmas condições (Tomlinson e Collier, 1987). Entretanto, outros estudos apresentam que o limite de resistência à tração da liga eutética Sn-Bi (Sn-57%Bi) é dependente da taxa de deformação, e com a aplicação de baixas taxas de deformação, a liga Sn-Bi também é dúctil (Pattanaik e Raman, 1991).

Zu *et al.* (2007) investigaram a morfologia de ligas Sn-Bi e evidenciam que a liga hipoeutética Sn-40%Bi, quando solidificada pelo processo de L-LST (*liquid-liquid structure transition*) forma menos fase primária e mais fase eutética. Por outro lado, na liga eutética Sn-57%Bi, os espaços entre as fases eutéticas diminuem consideravelmente. Esses resultados podem ser benéficos para a exploração das correlações entre a estrutura do metal fundido e micromecanismos de solidificação.

É conhecido na literatura que a molhabilidade da liga desempenha um importante papel no desenvolvimento das ligas de solda sem chumbo. Geralmente a literatura reporta que quanto maior a área recoberta, e menor o ângulo de contato, melhor é a molhabilidade. Nesse intuito, Liu e colaboradores adicionaram partículas de Y_2O_3 na liga Sn-58%Bi e verificaram a média dos resultados de área recoberta (Liu *et al.*, 2010). O recobrimento da liga Sn-58%Bi é grande devido a elementos superficiais e a tensão superficial da liga Sn-Bi é tão baixa quanto as das ligas eutéticas Sn-Pb e Sn-Zn nas mesmas condições. Após adição de 1% de partículas de Y_2O_3 , a área recoberta da liga Sn-Bi foi maior do que anteriormente, aumentando em 20%. Entretanto, quando são adicionados 3% de Y_2O_3 , a área recoberta se torna menor, quando aplicadas as mesmas condições. Fica claro então que a melhor condição se dá com a adição de 1% de Y_2O_3 (Liu *et al.*, 2010).

A adição de prata também tem um grande efeito no alongamento específico e na ductilidade da liga eutética Sn-Bi, aumentando em três vezes a ductilidade nos ensaios de tração (**Suganuma, 2001**).

Hua et al., (1998) verificaram que a adição de pequenas quantidades (0,5% em massa) de ouro ou prata na liga eutética Sn-40%Bi melhora a ductilidade e a fadiga térmica da liga Sn-58%Bi.

Estudos revelam que a resistividade elétrica da liga eutética Sn-58%Bi é notavelmente maior que de outras ligas estudadas (Sn-37%Pb, Sn-3,5%Ag, Sn-50%In, Sn-52%In), aproximadamente 30 $\mu\Omega$ cm, quando comparada com aproximadamente 10 $\mu\Omega$ cm para as ligas Sn-37%Pb e Sn-3,5%Ag devido à alta resistividade elétrica do bismuto puro, que é de 115 $\mu\Omega$ cm, quando comparada a 10,1 $\mu\Omega$ cm para o estanho puro e 1,59 $\mu\Omega$ cm para a prata pura (**Abtew e Selavduray, 2000**) e (**Glazer, 1995**).

3.2.3 Ligas do sistema Sn-Cu

Wu et al. (2004) realizaram estudos com ligas Sn-Cu, correlacionando as propriedades mecânicas das ligas com a adição de elementos de Terras Raras e na Figura 3.10 apresentam-se resultados de tensão e deformação da liga Sn-0,7%Cu com e sem a adição de TR. Observa-se um aumento de 30% no LRT (Limite de Resistência à Tração), atingindo em torno de 38 MPa com adição de 0,5% de TR e redução no alongamento específico, embora muito similar ao valor da liga Sn-Pb.

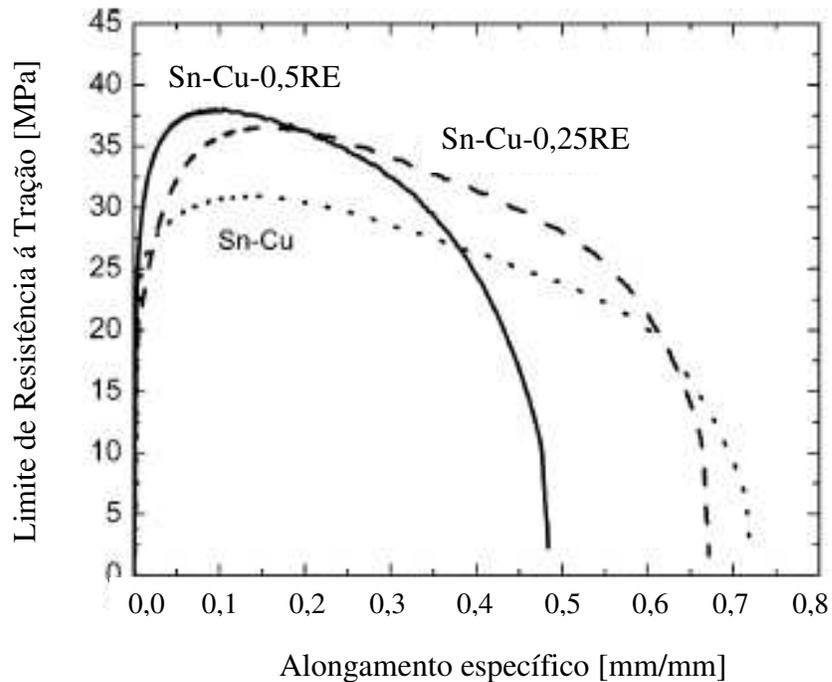


Figura 3.10 - Limite de resistencia a tração da liga eutética Sn-Cu com adição de elementos terras-raras (adaptado de Wu *et al.*, 2004).

Na Figura 3.11 exibem-se resultados reportados por Wu *et al.* (2004) para a liga Sn-0,7%Cu e, Sn-0,7%Cu-0,50%TR como função dos ângulos de contato e parâmetros de molhabilidade (força de molhabilidade - calculada quando o menisco formado entre o banho e substrato torna-se estável após a completa imersão do substrato. Essa força de molhabilidade é usada para calcular o ângulo de contato como função da tensão superficial e massa específica, (Cheng e Lin, 2002)), comparando-as com a tradicional liga Sn-40%Pb. Verificou-se que a liga com 0,5% de TR tem um comportamento muito aproximado daqueles verificados pela tradicional liga Sn-40%Pb.

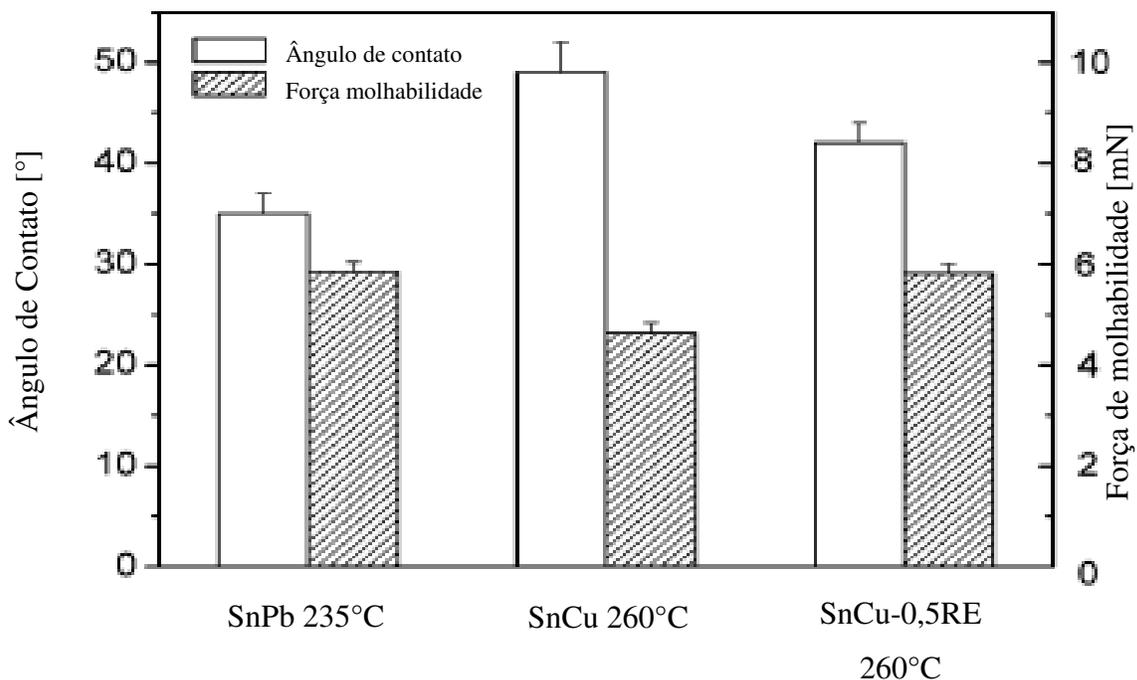


Figura 3.11 - Ângulo de contato e força de molhabilidade da liga eutética Sn-Cu com adição de elementos terras-raras (adaptado de Wu *et al.*, 2004).

3.2.4 Ligas do sistema Sn-Ag e Sn-Cu

Testes comparativos de corrosão em ligas Sn-2%Ag e Sn-2,8%Cu foram realizados e verificou-se que o comportamento de corrosão eletroquímica está intimamente ligado com os aspectos metalúrgicos e eletroquímicos das ligas. Nesse contexto, pode-se concluir que a microestrutura da liga Sn-2%Ag é caracterizada por um fino arranjo dendrítico associado a finas e homogêneas distribuições de partículas de intermetálico Ag₃Sn que promovem um melhor comportamento eletroquímico quando comparado com a liga Sn-2,8%Cu, formada por uma

distribuição de partículas intermetálicas de Cu_6Sn_5 finas e homogêneas na matriz de Sn, como apresentado na Figura 3.12 (Osório *et al*, 2012).

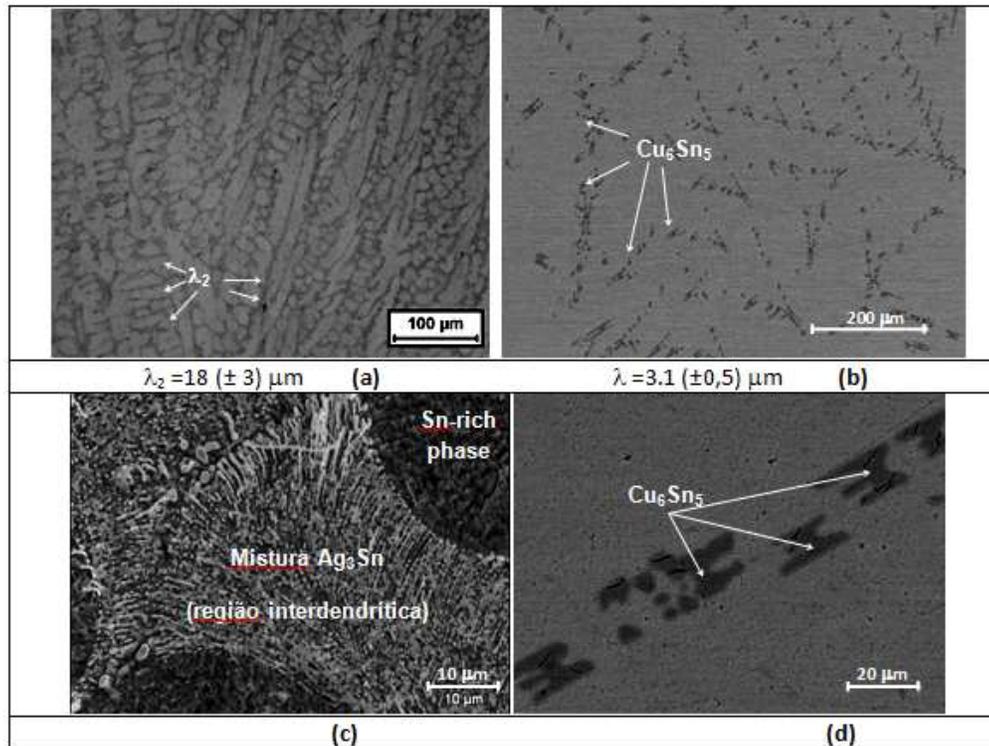


Figura 3.12 – Microestruturas das ligas (a) Sn-2% Ag e (b) Sn-2.8% Cu resfriadas em altas taxas de resfriamento e imagens de alta magnitude evidenciando os intermetálicos (c) Ag_3Sn e (d) Cu_6Sn_5 (Osório *et al*, 2012).

Em relação aos parâmetros de impedância, pode-se dizer que ambas as ligas Sn-2%Ag e Sn-2,8%Cu têm capacitâncias similares, o que indica similares mecanismos de corrosão, conforme apresentado na Figura 3.13, entretanto, as polarizações correspondentes que representam o mecanismo de corrosão e a resistência à polarização dos intermetálicos adsorvidos são consideravelmente diferentes. Isso pode ser atribuído as diferentes formas de crescimento das fases ricas em Sn (não facetadas) e dos intermetálicos (facetados) no caso da liga Sn-Cu, que pode induzir certas deformações em nível atômico entre as fronteiras das fases. Como consequência dessas deformações localizadas, são formadas regiões mais susceptíveis à ação

corrosiva. Entretanto, o arranjo microestrutural pode também promover uma corrosão por pite mais acentuada devido ao maior número de pares galvânicos formados. Por outro lado, a microestrutura da liga Sn-Ag tem espaçamentos dendríticos secundários menores com as partículas de Ag_3Sn distribuídas mais homogeneamente na região interdendrítica, o que contribui com a resistência à corrosão devido à fase mais nobre envolver a fase mais reativa rica em Sn, diminuindo a degradação. Isto pode ser visto analisando-se os resultados de polarização, os quais evidenciam que as amostras Sn-2%Ag têm maior resistência à formação de pites, uma passivação mais estável e menor densidade de corrente de corrosão do que a amostra de Sn-2,8%Cu, como apresenta a Figura 3.14. (Osório *et al.*, 2012).

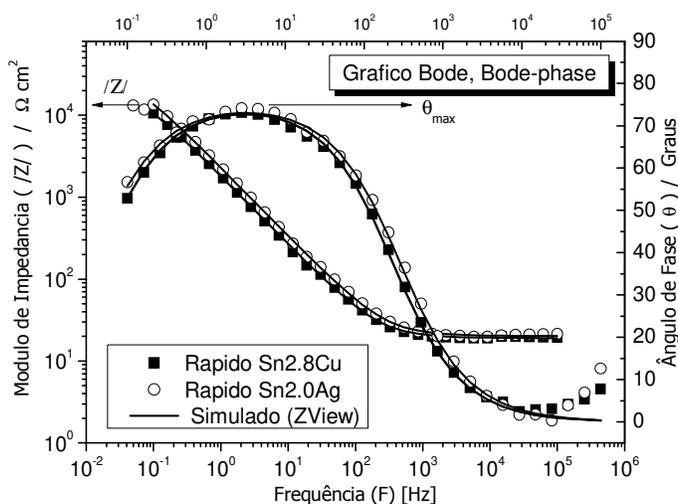


Figura 3.13 – Gráfico Bode e Bode-phase das ligas Sn-2%Ag e Sn-2,8%Cu (Osório *et al.*, 2012).

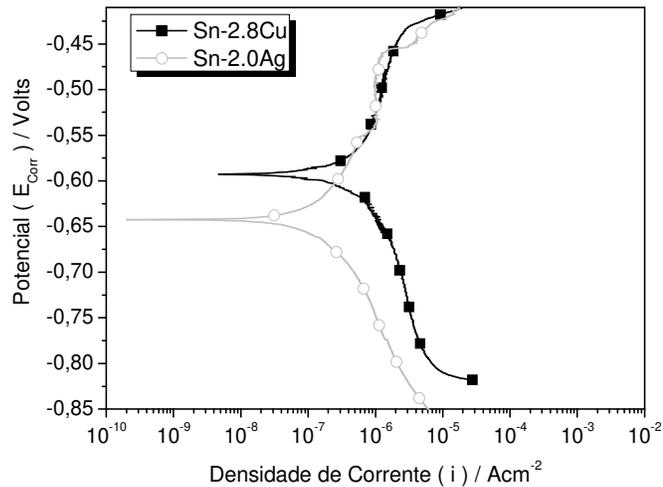


Figura 3.14 – Curvas de polarização das ligas Sn-2%Ag e Sn-2,8%Cu (Osório *et al.*, 2012).

3.2.5 Ligas do sistema Sn-Zn

Na literatura, a liga eutética Sn-Zn tem sido considerada muito promissora como alternativa de substituição da clássica liga de chumbo para soldagem (Sn-40%Pb), sem aumentar a temperatura de trabalho.

Um estudo comparativo experimental das principais características das ligas eutéticas Sn-Pb e Sn-Zn foi realizado tendo em vista a aplicação das ligas Sn-Zn como materiais alternativos de solda. As microestruturas resultantes, propriedades mecânicas (resistência à tração e alongamento), e comportamento à molhabilidade (área de recobrimento e ângulo de contato) de uma liga hipoeutectica Sn-Zn (Sn-4%Zn), uma liga hipereutética Sn-Zn (Sn-12%Zn), e a liga eutética Sn-9%Zn foram examinados e comparados com os correspondentes resultados da liga de solda convencional Sn-40%Pb. Verificou-se que os ângulos de contato sobre o substrato de Cu

para todas ligas examinadas em geral tendem a alcançar os menores valores para um superaquecimento de 100° C. No entanto, com base nos ângulos de contato fornecidos pelas barras de erro (valores mínimo e máximo), valores médios de cerca de 59° e 48° podem ser considerados para as três ligas Sn-Zn e Sn-40%Pb, respectivamente. Os valores médios de ângulos de contato, tanto em substrato de aço de baixo carbono e folhas de flandres para as ligas Sn-4%Zn, Sn-12%Zn, e Sn-40%Pb parecem não ser significativamente afetados pelo superaquecimento. Por outro lado, para a liga Sn-9%Zn, uma diminuição (de cerca de 17%) no ângulo de contato pode ser observada em superaquecimento de 100° C em relação ao superaquecimento de 50° C, conforme apresentado na Figura 3.15 para substrato de cobre e nas Figuras 3.16 e 3.17 para substratos de aço carbono e folha de flandres respectivamente (Garcia *et al.*, 2009).

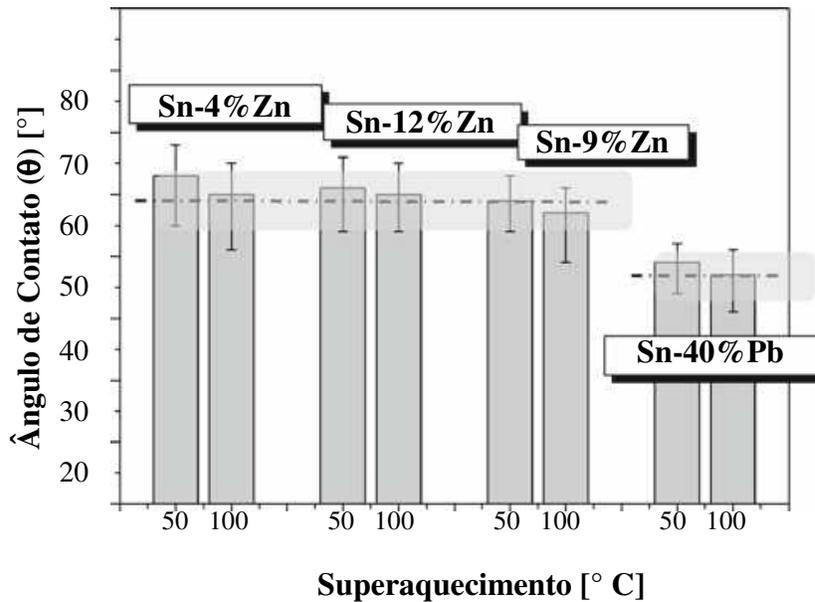


Figura 3.15 – Resultados experimentais de ângulos de contatos para as ligas Sn-4%Zn, Sn-12%Zn, Sn-9%Zn e Sn-40%Pb em substrato de cobre em dois superaquecimentos diferentes de 50 e 100° C (adaptado de Garcia *et al.*, 2009).

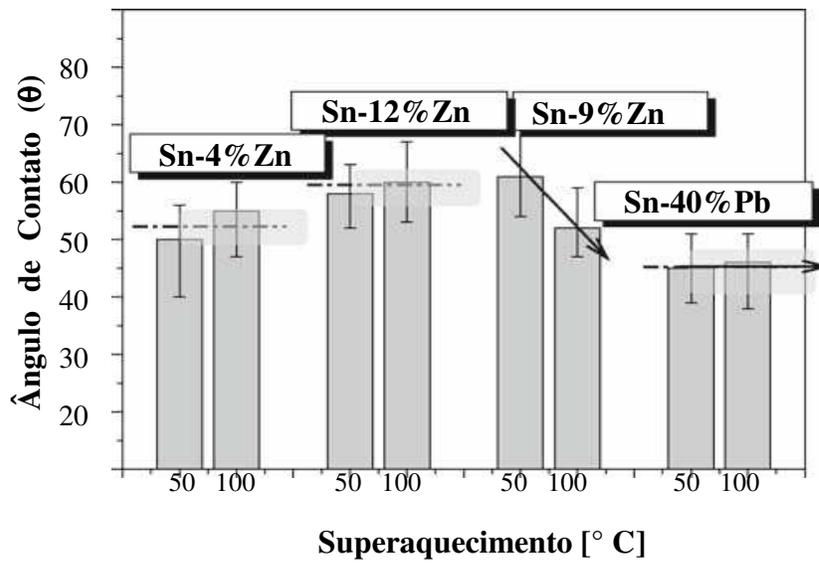


Figura 3.16 - Resultados experimentais de ângulos de contatos para as ligas Sn-4%Zn, Sn-12%Zn, Sn-9%Zn e Sn-40%Pb em substrato de aço carbono em dois superaquecimentos diferentes de 50 e 100° C, (adaptado de Garcia *et al.*, 2009).

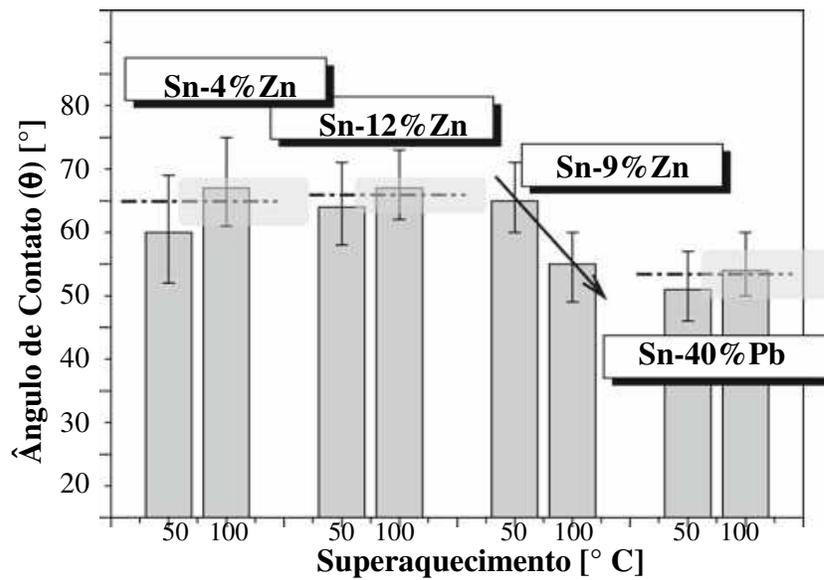


Figura 3.17 - Resultados experimentais de ângulos de contatos para as ligas Sn-4%Zn, Sn-12%Zn, Sn-9%Zn e Sn-40%Pb em substrato de folha de flandres em dois superaquecimentos diferentes de 50 e 100° C, (adaptado de Garcia *et al.*, 2009).

Verificou-se também que apenas a liga de solda Sn-Pb tende a ter a espessura da camada recoberta em substrato Cu diminuída com o aumento da temperatura de imersão. Todas as ligas Sn-Zn apresentaram um ligeiro aumento na espessura da camada solidificada com o aumento da temperatura de imersão. Na faixa de temperaturas de imersão entre 230 ° C e 250 ° C, foram observadas que as espessuras das camadas solidificadas ficaram muito próximas, conforme apresentado na Figura 3.18 (Garcia *et al.*, 2009).

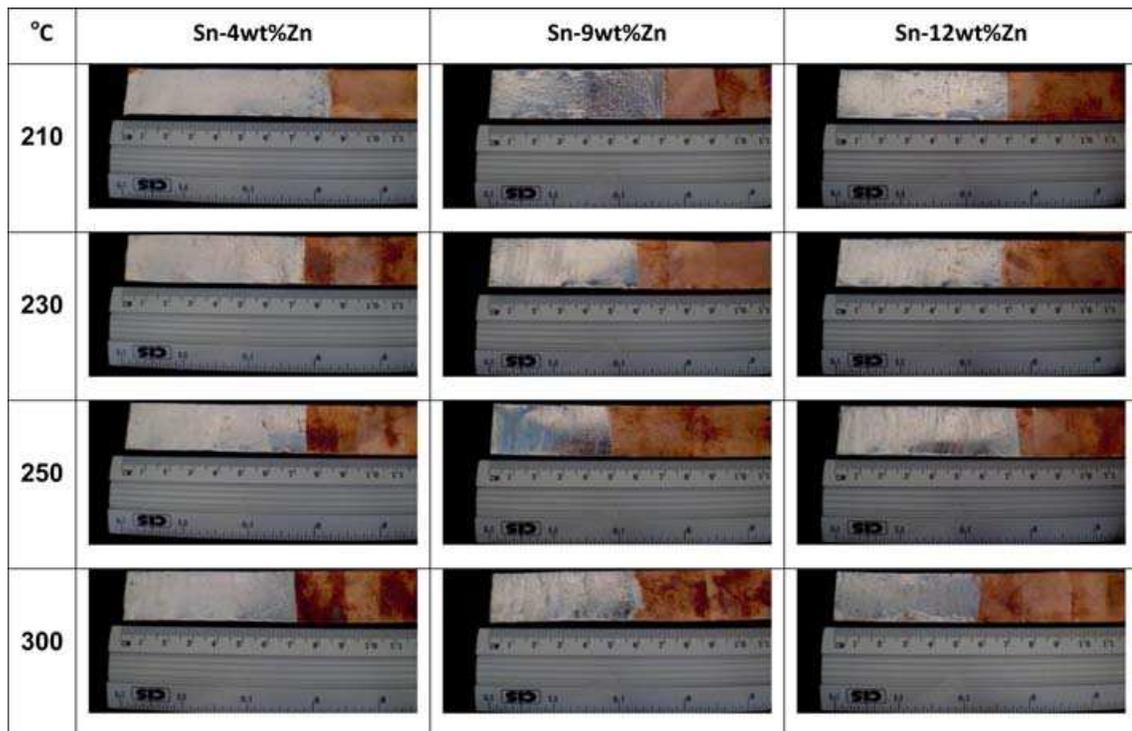


Figura 3.18 – Recobrimento das ligas Sn-4%Zn, Sn-9%Zn e Sn-12%Zn em diferentes temperaturas de imersão em substrato de cobre (Garcia *et al.*, 2009).

Dentre as ligas analisadas, a liga Sn-9%Zn apresentou maior resistência à tração, cerca de 60 MPa e o menor alongamento, cerca de 30%. Este parece ser estreitamente associado com a microestrutura resultante, constituída por pequenos glóbulos de Zn e a mistura eutética que é um resultado da alta taxa de resfriamento imposta durante a solidificação (Garcia *et al.*, 2009).

Garcia *et al.* (2010) realizaram ainda um estudo com as ligas Sn-4%Zn, Sn-9%Zn (eutética) e Sn-12%Zn, correlacionando as propriedades mecânicas, os parâmetros térmicos de

solidificação e as características microestruturais dessas ligas. Foi determinado que, com a distribuição mais homogênea da mistura eutética, que ocorre com menores espaçamentos dendríticos nas ligas hipo e hipereutéticas, aumenta a resistência à tração (**Garcia *et al.*, 2010**). A microestrutura resultante da liga eutética Sn-9%Zn apresenta maior resistência mecânica que as ligas Sn-4 e 12%Zn. Também foi verificado que a liga eutética apresenta uma transição microestrutural de glóbulos de zinco para agulhas ricas em zinco, conforme apresenta a Figura 3.19. Essa transição depende da posição, conforme apresenta a Figura 3.20.

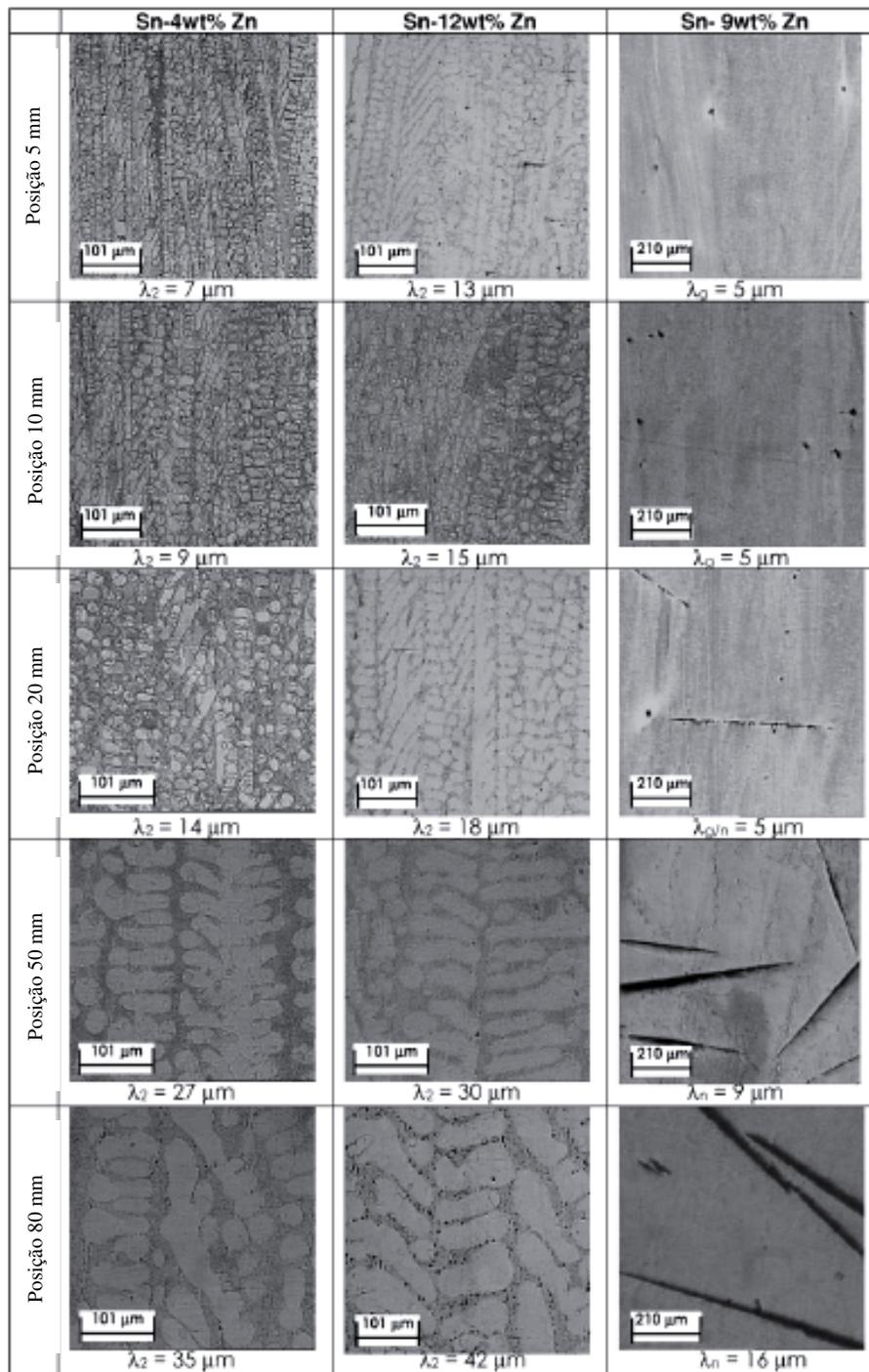


Figura 3.19 – Microestrutura das ligas Sn-Zn obtidas ao longo do lingote solidificado direcionalmente nas posições: 5, 10, 20, 50 e 80 mm a partir da base de refrigeração (**adaptado de Garcia *et al.*, 2010**).

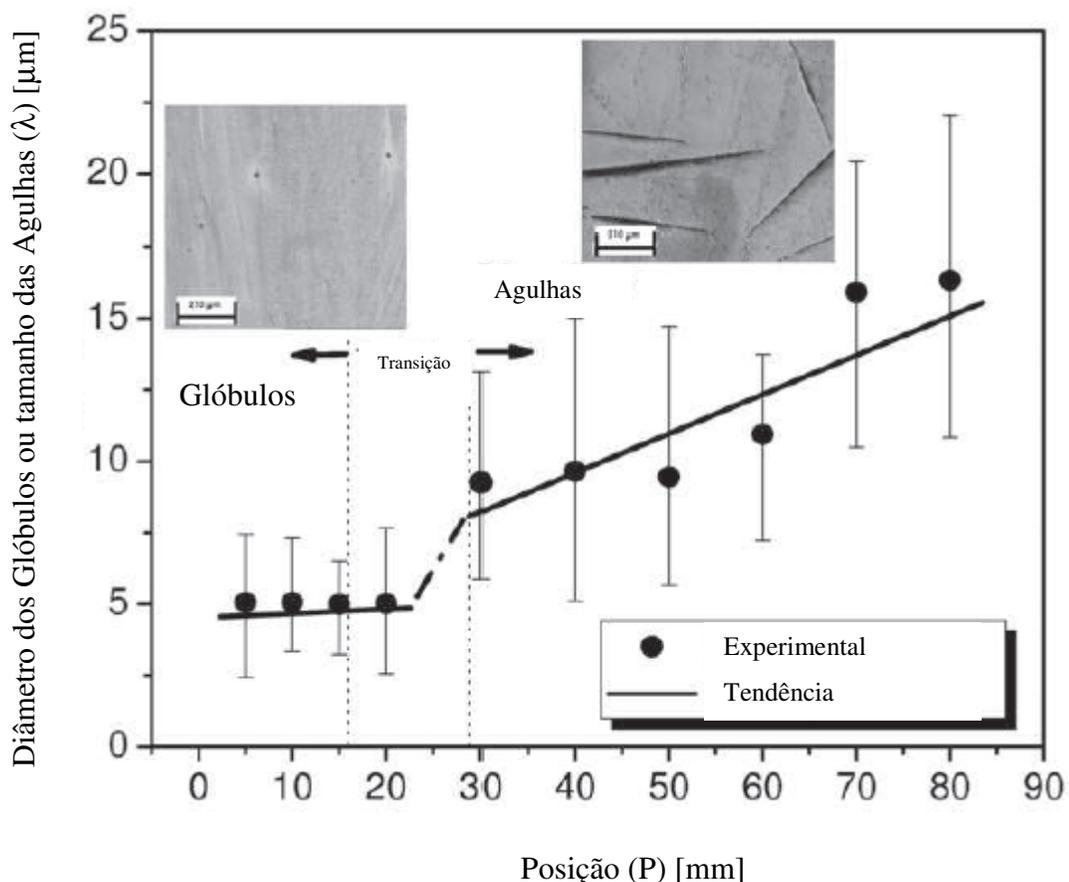


Figura 3.20 – Média do diâmetro dos glóbulos e agulhas de zinco em função da posição a partir da base de solidificação vertical ascendente para a liga Sn-9%Zn, evidenciando a mistura eutética (adaptado de Garcia *et al.*, 2010).

A liga eutética Sn-9%Zn apresenta uma microestrutura com uma fase rica em zinco dispersa homogeneamente na matriz rica em estanho, na forma de “agulhas”. A adição de bismuto faz com que a liga tenha mais “agulhas” de zinco e alguns precipitados de bismuto. Com o aumento do teor de bismuto, o limite de resistência à tração das ligas aumentou e o alongamento específico das ligas diminuiu (Kim *et al.*, 2003).

Estudos analisaram o efeito da adição de bismuto nas concentrações de 1, 2, 3, 6 e 8% na liga Sn-8%Zn e concluíram que a temperatura de transformação das ligas diminuiu de 198,4°C (temperatura de transformação da liga eutética Sn-Zn) para 186,1°C com o aumento do teor de bismuto (Sn-8%Zn-8%Bi) (Wu *et al.*, 2004).

Chen et al., (2006) realizaram um estudo adicionando lantânio, titânio, alumínio e cromo na liga eutética Sn-Zn nas composições de 0,077, 0,113, 0,60 e 0,240% em peso, respectivamente, e verificaram a influência desses elementos na resistência à corrosão, na molhabilidade e nas propriedades de tração da liga. Concluíram que o alumínio e o cromo podem aumentar distintivamente a resistência à oxidação da liga Sn-Zn, por oxidar preferencialmente antes do zinco. A adição de cromo, titânio e lantânio quase não afetaram a molhabilidade da liga Sn-9%Zn e a adição de alumínio foi ainda pior. Os autores investigaram também a influência que a adição de cromo teria nas propriedades mecânicas e concluíram que apesar do cromo não ter grande efeito na melhora da resistência à corrosão, ele pode aumentar significativamente a plasticidade da liga Sn-9%Zn, mas tem pouco efeito na resistência mecânica e no alongamento. Presume-se que a adição de cromo destrói a fase grosseira e frágil rica em zinco e forma uma microestrutura refinada, com maior plasticidade. Entretanto, a adição excessiva de cromo pode deixar a liga com menor plasticidade devido à fase rica em cromo ser também muito frágil.

Outros pesquisadores investigaram os efeitos da adição de prata e cobre nas concentrações de 1, 2 e 4% nas microestruturas e propriedades da liga eutética Sn-Zn, (**Lee et al., 2007**). Pôde ser verificada a existência de três fases: uma matriz rica em estanho; as “agulhas” de zinco e intermetálicos (AgZn , Ag_5Zn_8 , AgZn_3 , Cu_5Zn_8 e CuZn_5). A quantidade de intermetálicos aumenta com o aumento do teor de prata e cobre, enquanto a fase rica em zinco (“agulhas”) diminui, uma vez que o zinco reage preferencialmente com a prata e com o cobre, que com o estanho (**Lee et al., 2007**).

Os limites de resistência à tração das ligas Sn-Zn-Ag e Sn-Zn-Cu foram similares ou inferiores, quando comparados com a liga eutética Sn-Zn, até a concentração de prata e cobre de 4%. Por outro lado, o alongamento específico das ligas foi similar ao da liga Sn-Zn até a concentração de 2% de prata e cobre. O alongamento então sofre um aumento brusco de 30% com a adição de 4% de prata e decai 43%, com a adição de 4% de cobre.

Kim et al., (2003) realizaram estudos com ligas Sn-Zn, adicionando até 8% de bismuto e verificaram os efeitos das taxas de resfriamento sobre a microestrutura das ligas. Foi confirmado que diferentes taxas de resfriamento afetam significativamente a microestrutura e também as propriedades mecânicas da liga. No caso de resfriamento rápido (resfriamento ao ar – 12 °C/s), as

ligas apresentam uma superfície lisa rica em finas fases de estanho, zinco e bismuto. Porém, em caso de resfriamento lento (resfriamento dentro do forno – 18×10^{-3} °C/s), a liga Sn-Zn-Bi apresenta estrutura dendrítica e grandes “agulhas” ricas em zinco precipitadas com superfície grosseira e porosa e extensiva segregação de bismuto em direção à superfície.

No caso de resfriamento rápido, o eutético Sn-9%Zn apresentou uma microestrutura muito refinada e mais uniforme com uma dispersão de “agulhas” de zinco na matriz rica em estanho. Com o aumento do teor de bismuto, mais precipitações de zinco e bismuto são encontrados na matriz. Por outro lado, as ligas Sn-Zn, produzidas com uma taxa de resfriamento lenta, apresentam estrutura dendrítica grosseira e longas “agulhas” ricas em zinco. As fases de bismuto são apenas precipitados na matriz. Devido às diferenças microestruturais, as ligas produzidas por um resfriamento rápido apresentaram melhores resistências mecânicas, do que as ligas produzidas por resfriamento lento (**Kim et al., 2003**).

Como o elemento Zn é muito susceptível a oxidação, Lee e colaboradores (2007) propuseram adicionar terceiros elementos como prata e cobre, que são selecionados como elementos reativos, formando um composto intermetálico com o zinco na liga eutética Sn-Zn. São formados então os intermetálicos Ag-Zn e Cu-Zn nos respectivos sistemas Ag-Sn-Zn e Cu-Sn-Zn, respectivamente. A formação de compostos Ag-Zn melhora a ductilidade da liga sem causar prejuízo na resistência à tração. Embora a propagação da oxidação ocorra nas ligas Sn-9%Zn-2%Ag e Sn-9%Zn-4%Cu, as adições de prata e cobre têm sido eficiente na melhoria da resistência à corrosão, quando comparado com a liga eutética Sn-Zn e as ligas Sn-Zn-Bi. De acordo com os autores, a taxa de oxidação da liga eutética Sn-Zn é bem menor que a da liga Sn-8%Zn-3%Bi, nas mesmas condições. Então, considera-se que a resistência à oxidação da liga eutética Sn-Zn é melhorada com adição de prata e cobre (**Lee et al., 2007**).

Percebe-se assim que é muito importante correlacionar a microestrutura da liga com as suas propriedades para aperfeiçoar o desempenho das interconexões das soldas. Sabendo-se ainda que os espaçamentos dendríticos (parâmetro microestrutural) influenciam na distribuição de produtos de segregação, inclusões, poros, intermetálicos e eventuais segundas fases, um controle na taxa de resfriamento por intermédio de pré-programação das variáveis térmicas de solidificação e parâmetros operacionais no processo de solidificação (por exemplo, condições da superfície do

substrato de solda e superaquecimento aplicado), pode ser útil para melhora no desempenho das ligas estudadas. Sabendo-se também que os espaçamentos celulares e dendríticos tendem a diminuir com o aumento da velocidade de solidificação e da taxa de resfriamento, sistemas de solidificação que favoreçam essas condições poderão contribuir fortemente na obtenção de produtos de melhor resistência mecânica.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O desenvolvimento experimental deste trabalho está dividido em nove (9) etapas:

1. Preparação das Ligas;
2. Registro das Curvas de Resfriamento das Ligas para comprovação térmica;
3. Determinação dos Parâmetros Térmicos de Solidificação em Posições Específicas;
4. Obtenção dos Tempos de Passagem das Isotermas por Posições Específicas;
5. Análise da Microestrutura e Caracterização dos Espaçamentos Dendríticos Secundários (λ_2);
6. Determinação das Equações Experimentais de $\lambda_2 = f$ (Posição);
7. Determinação das Equações Experimentais de $\lambda_2 = f$ (tempo local de solidificação);
8. Ensaio de Tração para Determinação da Relação entre Limite de Resistência à Tração ($\sigma_{m\acute{a}x}$), Limite de Escoamento e Alongamento Específico com os Espaçamentos Dendríticos Secundários (λ_2) e;
9. Ensaio de Mergulho com Lâminas de Cobre.

Na Figura 4.1 apresenta-se o fluxograma do procedimento experimental.

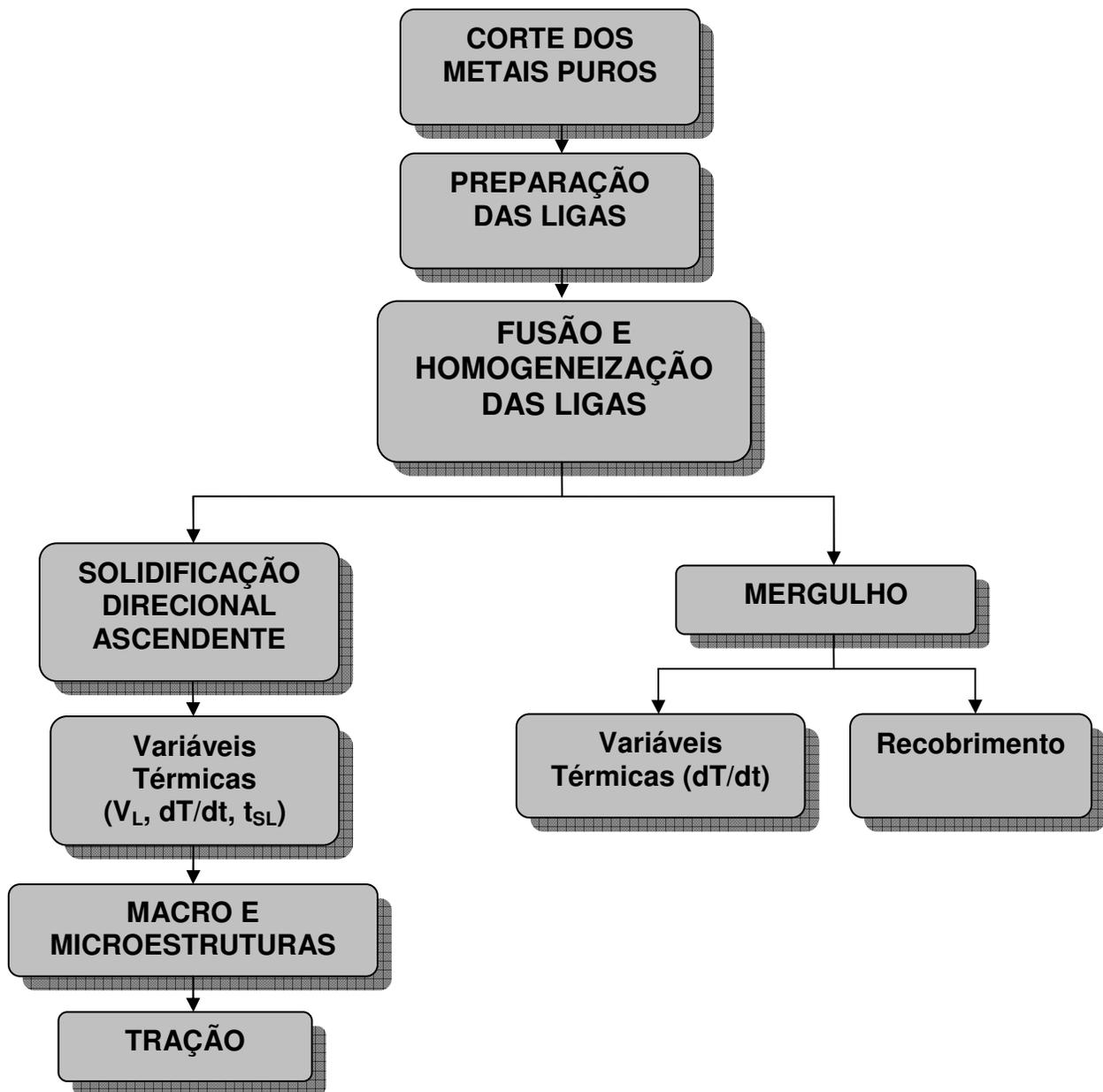


Figura 4.1 - Fluxograma do Procedimento Experimental

Para o preparo das ligas utilizadas nos ensaios foram utilizados aproximadamente 34 kg de estanho (R\$ 70/kg; R\$2.380,00), 0,5 kg de prata e (R\$ 2000/kg; R\$1.000,00), e 5,6 kg de bismuto (R\$ 90/kg; R\$ 504,00), para o preparo das ligas. Foram extraídos 10 lingotes solidificados

unidirecionalmente na forma ascendente para a obtenção das macroestruturas e microestruturas, totalizando aproximadamente 1200 medições de λ_2 , e 45 corpos-de-prova para ensaios de tração. Foram também realizados 20 ensaios de mergulho com laminas de cobre.

Para o desenvolvimento das etapas citadas, utilizaram-se os materiais e equipamentos descritos no item 4.1.

4.1 Equipamentos e Materiais Utilizados

Para a preparação das ligas, foram utilizados estanho em forma de barriletes e prata granulada, não necessitando assim de corte desses metais. Por outro lado, o bismuto encontrava-se em forma de lingote, sendo necessário realizar o corte manualmente com serra. Após os cortes, os metais foram pesados em uma balança eletrônica de precisão, necessária para o exato balanço de massas na elaboração das ligas (estequiometria). Nos cadinhos de carboneto de silício, modelo AS-08 da linha Blackstar, adquiridos da Morganite do Brasil Ltda., acondicionaram-se os metais pesados e sequencialmente foram levados a um forno tipo mufla, da marca Brasimet com temperatura máxima de trabalho de 1.300 °C, com interior revestido de placas refratárias e controle de processamento de temperatura, para a primeira fundição e homogeneização das ligas analisadas. Os cadinhos de carboneto de silício foram previamente revestidos com uma camada de material refratário (alumina) para evitar a contaminação das ligas e aumentar a sua durabilidade.

4.1.1 Elaboração das Ligas em Estudo

As ligas foram elaboradas a partir de estanho eletrolítico, com pureza 99,991%, prata com pureza de 99,993% e bismuto com pureza de 99,992%, materiais adquiridos com certificados de qualidade. Primeiramente, fundiu-se a massa de estanho, depois adicionaram-se pequenos pedaços de prata, e bismuto para a confecção das ligas dos sistemas Sn-Ag e Sn-Bi, respectivamente, agitando-se o banho líquido até a sua completa fusão. Logo em seguida, procurou-se homogeneizar ao máximo todas as ligas confeccionadas através de agitações repetitivas do banho líquido. As composições das ligas foram escolhidas por não alterarem muito a temperatura de trabalho de soldagem, sendo para o sistema Sn-Ag uma liga compreendida entre o metal puro (estanho) e a composição eutética: Sn-2%Ag e a liga eutética Sn-3,5%Ag. Para o sistema Sn-Bi, foram escolhidas as ligas Sn-10%Bi, Sn-20%Bi e Sn-40%Bi compreendidas abaixo da composição eutética Sn-57%Bi.

4.2 Procedimento para Obtenção das Curvas de Resfriamento

Para obtenção das curvas de resfriamento, as ligas em estudo, após sua elaboração e homogeneização, foram aquecidas a uma temperatura superior à da temperatura *liquidus*, agitadas novamente e vertidas cuidadosamente dentro de um cadinho específico para cada liga. Os cadinhos de carbetto de silício foram revestidos internamente com alumina, contendo uma vedação no bocal, feita de material refratário à base de sílica, no intuito de evitar-se ao máximo a fuga de calor para o ambiente e com isso, permitir uma solidificação mais lenta. Mergulhou-se um termopar, previamente aferido, através de um pequeno orifício feito na vedação do bocal que revestia o cadinho, para possibilitar a monitoração e registro dos fenômenos térmicos que eventualmente pudessem ocorrer durante o resfriamento de cada liga. Assim, foram armazenados os dados do resfriamento pelo equipamento de aquisição, possibilitando uma posterior construção

gráfica dos resultados obtidos para comprovação térmica da composição química de cada liga em relação ao teor de soluto adicionado, através das temperaturas de transformações *liquidus* e *solidus* ou temperatura de fusão no caso dos metais puros ou eutético.

As curvas de resfriamento das ligas Sn-2%Ag e Sn-3,5%Ag podem ser observadas nas Figuras 4.2 (A) e (B), respectivamente. Nas Figuras 4.3 (A), (B) e (C) podem ser observadas as curvas de resfriamento das ligas Sn-10%Bi, Sn-20%Bi e Sn-40%Bi, respectivamente.

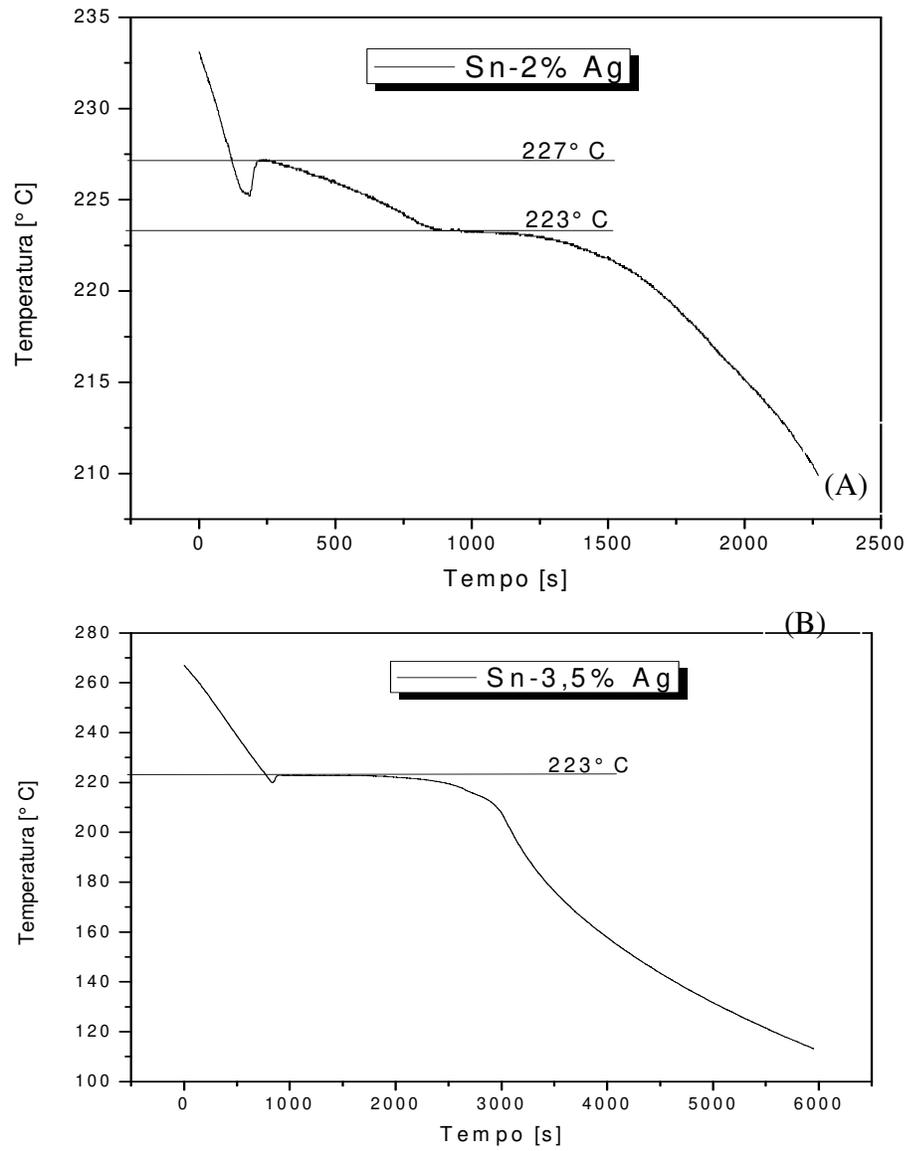


Figura 4.2 - Curvas de Resfriamento das Ligas: (A) Sn-2%Ag e (B) Sn-3,5%Ag.

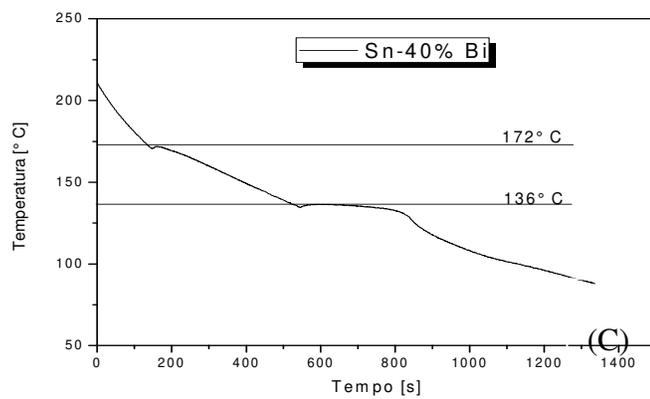
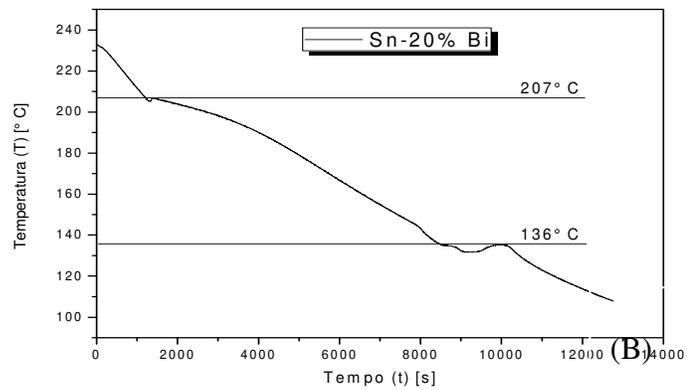
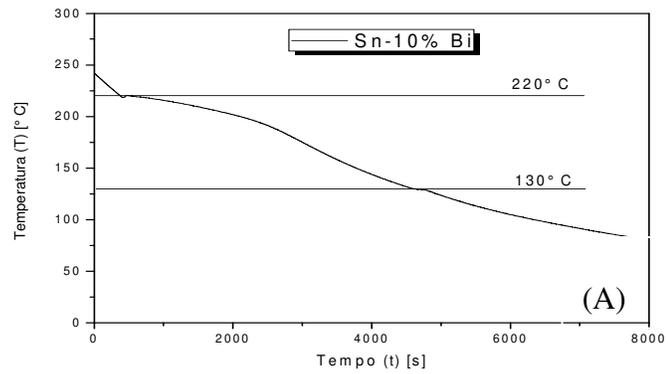


Figura 4.3 - Curvas de Resfriamento das Ligas: (a) Sn-10%Bi, (b) Sn-20%Bi e (c) Sn-40%Bi.

Na Figura 4.4 A e B podem ser observados os diagramas de fases dos sistemas Sn-Ag e Sn-Bi para observação das temperaturas de transformações em cada composição química. As temperaturas de transformações *solidus* e *liquidus* foram transcritas para a Tabela 4.1.

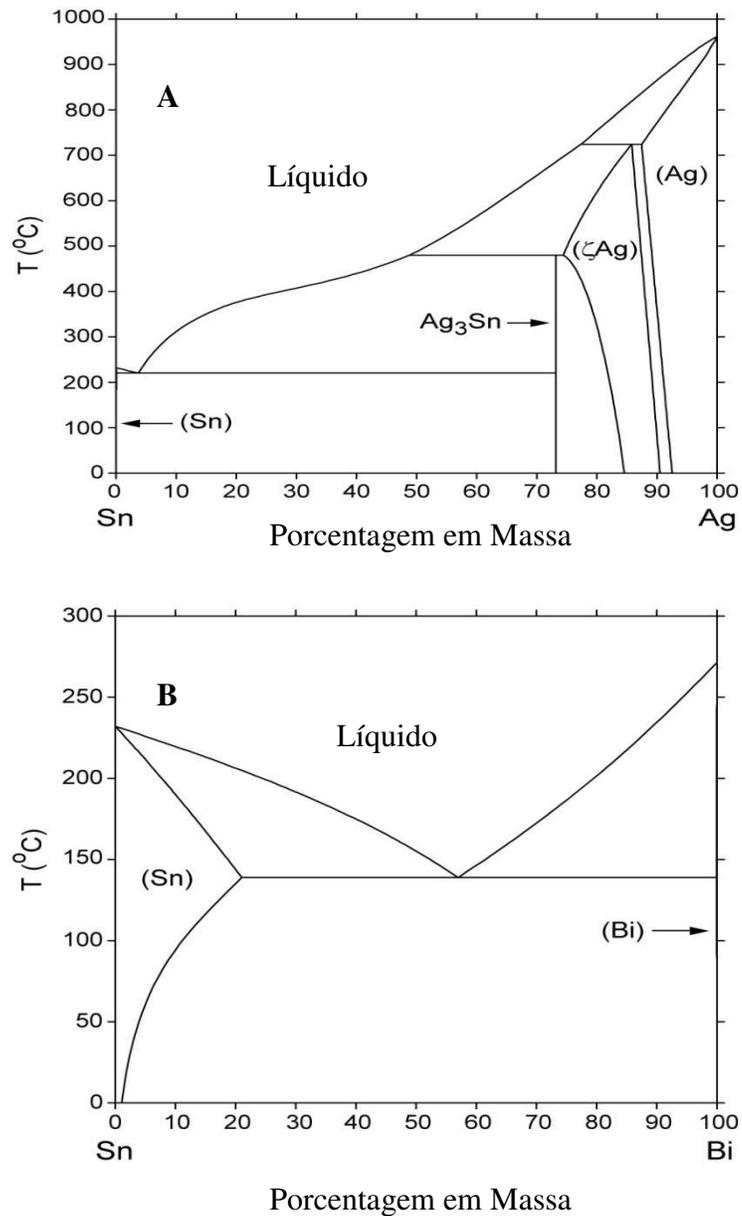


Figura 4.4 - Diagrama de fases completo do sistema: (A) Sn-Ag e (B) Sn-Bi (Fonte: **Metals Handbook**, editado pela ASM International).

Tabela 4.1 – Temperaturas *solidus* e *liquidus* e temperatura de vazamento das ligas estudadas.

LIGAS	T _L (°C)	T _s (°C)	T _v (°C)
Sn-2%Ag	227	223	229
Sn-3,5%Ag (eut.)	223	223	225
Sn-10%Bi	220	136	222
Sn-20%Bi	207	136	209
Sn-40%Bi	172	136	174

Vale a pena ressaltar que os valores adotados para temperaturas de vazamento (T_v) utilizadas nos experimentos de solidificação realizados neste trabalho foram da ordem de 2°C, no intuito de se minimizarem as ocorrências de transição colunar-equiaxial (TCE), conforme mostra-se no Capítulo 5. Mesmo assim, foram verificadas TCE para as duas ligas examinadas de Sn-Ag.

As ligas produzidas em laboratório pelo cálculo do balanço de massas dos metais foram aferidas pelos critérios de análise térmica, o qual diz respeito à correção do teor de soluto desejado, tomando como referência a linha de transformação *liquidus* fornecida pelos diagramas de equilíbrio dos sistemas binários Sn-Ag e Sn-Bi, apresentados na Figura 4.4.

4.3 Solidificação Direcional Ascendente

A estrutura do forno utilizado para experimentos de solidificação unidirecional consiste em um tubo em aço-carbono SAE 1020 sem costura, com parede de 10 mm de espessura e diâmetro externo de 300 mm. O fundo é formado por uma chapa também de aço carbono no formato circular, soldada no tubo. Este dispositivo possui um furo no centro da base por onde ocorre a

entrada de água usada como refrigerante do sistema de solidificação. O dispositivo está montado sobre uma bancada de aço com pés estabilizadores, comercialmente conhecidos como “vibrastop”, amenizando os efeitos da vibração durante os experimentos.

O forno é constituído de resistências elétricas laterais com potência controlada, que permitem obter diferentes níveis de superaquecimento no metal líquido. Esse dispositivo, apresenta um bom isolamento térmico para evitar perdas de calor pelas laterais.

Uma lingoteira com diâmetro interno de 50 mm, altura de 110 mm e espessura de parede de 5 mm feita em aço inoxidável AISI 310 e uma chapa molde com espessura de 3 mm de aço-carbono SAE1020 foram introduzidas no interior do forno vertical para receber o metal líquido, permitindo a solidificação no seu interior. A lingoteira possui em sua lateral seis furos, com 1,5mm de diâmetro, utilizados para a passagem dos termopares que registram a evolução das temperaturas do metal.

A extração de calor foi realizada pela base da lingoteira através da chapa molde refrigerada a água. A Figura 4.5 apresenta a lingoteira e a chapa molde utilizada. Inúmeros trabalhos foram desenvolvidos pelo Grupo de Pesquisa em Solidificação – GPS – UNICAMP, ao longo dos últimos anos utilizando esta metodologia, como por exemplo (Spinelli, 2005); (Rosa, 2004 e 2007); (Rocha, 2003A, 2003B, 2003C); (Ferreira, 2003); (Osório, 2003); (Garcia, 2008); (Peixoto, 2009).

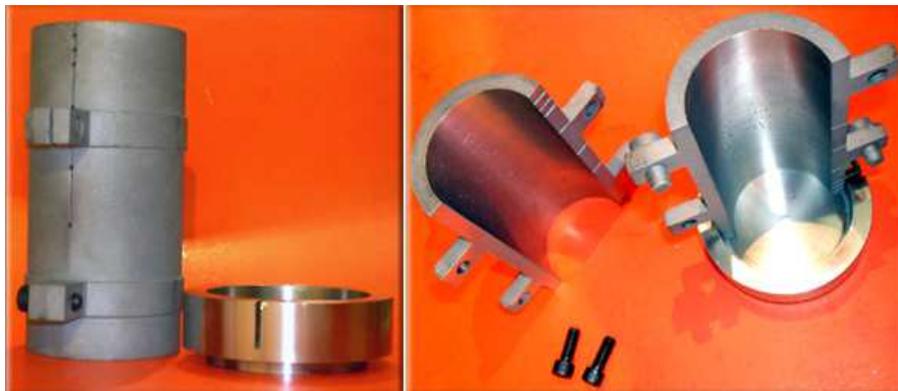


Figura 4.5 - Lingoteira e a chapa molde, ambas em aço inoxidável, utilizadas na solidificação ascendente e obtenção dos lingotes resultantes (Rosa, 2007).

O sistema completo utilizado no processo de solidificação ascendente deste trabalho encontra-se esquematizado na Figura 4.6.

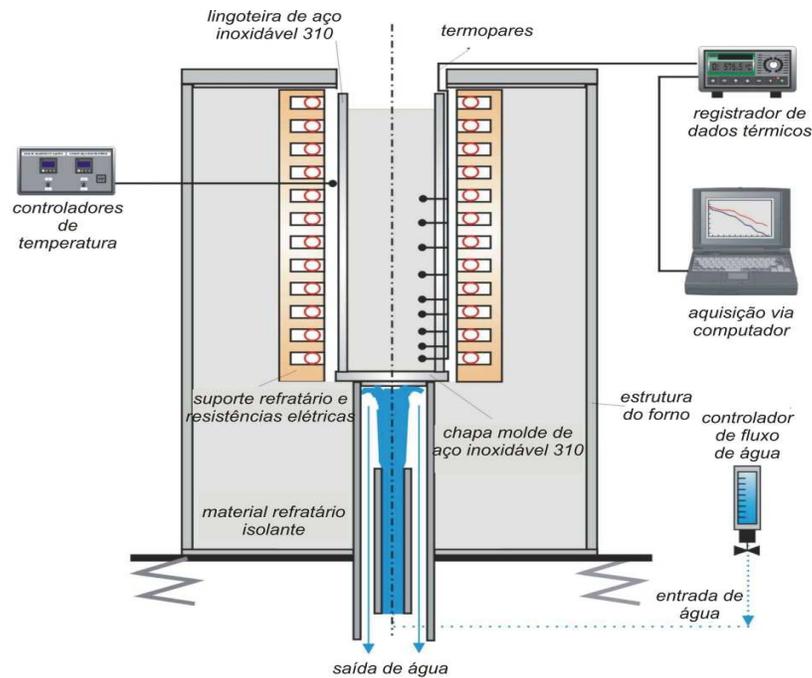


Figura 4.6 - Dispositivo de solidificação vertical ascendente (Rosa, 2007).

Após a primeira fusão e homogeneização da liga verteu-se metal suficiente para completar o volume da lingoteira, até altura de 100 mm, a qual foi montada no dispositivo de solidificação direcional ascendente. Como o metal fundido encontrava-se com uma carga térmica bem superior à necessária para realizar o experimento, aguardou-se então o resfriamento do metal líquido até uma temperatura próxima da temperatura *liquidus*. No instante em que a temperatura do fundido chegou em torno de 2 °C acima da temperatura *liquidus* para as ligas Sn-2%Ag, Sn-10%Bi, Sn-20%Bi e Sn-40%Bi ou da temperatura eutética para a liga Sn-3,5%Ag, acionou-se o sistema de refrigeração. Todo o monitoramento e registros térmicos foram feitos através de termopares tipo J, com bainha em aço inoxidável de diâmetro externo de 1,5 mm (termopares com melhor precisão de monitoramento para faixas de temperaturas de até 400° C) localizados dentro da lingoteira em posições específicas e devidamente conectados a um sistema de aquisição de dados.

O sistema de aquisição de dados para registro dos perfis térmicos da marca ALMEMO, modelo 3290-8, apresenta uma configuração que permite leitura e aquisição direta de temperatura

em até oito canais de entrada e dois canais de saída. Este sistema possui um software, do mesmo fabricante, que realiza as medições dos termopares em tempo real e as transforma em dados digitais.

4.4 Procedimentos para Obtenção dos Tempos de Passagem das Isotermas por Posições Específicas

Nessa etapa, o objetivo foi determinar o tempo de passagem das isotermas *solidus* e *liquidus* pelas posições específicas do sistema de solidificação direcional ascendente. A isoterma *liquidus* corresponde ao conjunto de pontos onde se localiza, num determinado instante, as pontas das dendritas formadas no metal líquido.

A isoterma *solidus*, por sua vez, caracteriza o conjunto de pontos que delimita as raízes das dendritas, como pode ser visto na Figura 4.7.

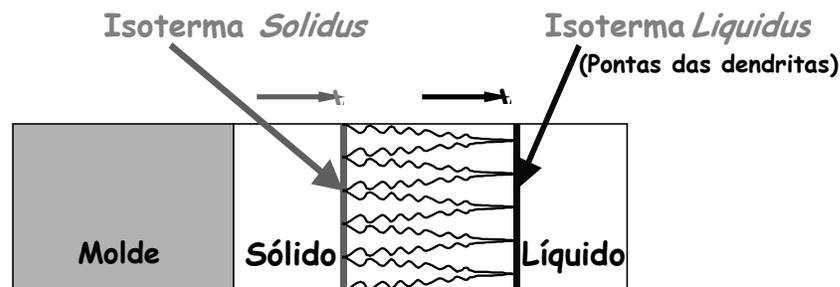


Figura 4.7 – Ilustração esquemática das isotermas *solidus* e *liquidus* em deslocamento, (Osório, 2000), onde:

V_S = velocidade de deslocamento da isoterma *solidus*; e

V_L = velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*.

As velocidades experimentais da isoterma *liquidus* (V_L), para todas as ligas analisadas, foram determinadas pelas derivadas das funções $P=f(t)$, isto é, $V_L=dP/dt$. As funções $P=f(t)$ foram

obtidas experimentalmente a partir das interseções das retas de cada temperatura *liquidus* (T_L) com as curvas de resfriamento para cada posição dos termopares. Pelas interseções dessa reta com os perfis térmicos obtêm-se os tempos correspondentes. Este tempo pode ser definido como o tempo de passagem da isoterma *liquidus* em cada posição do termopar. Os resultados dos pares ordenados (P, t), obtidos a partir do procedimento em questão, permite que seja traçado um gráfico experimental da posição da isoterma *liquidus* com o tempo.

4.5 Correlação entre Espaçamento Dendrítico Secundário (λ_2) e Posições Específicas.

A partir dos lingotes solidificados unidirecionalmente foram retiradas amostras para análise metalográfica da microestrutura de solidificação, conforme mostrado na Figura 4.9. Os procedimentos para obtenção das amostras foram os mesmos daqueles descritos no capítulo anterior. Foram determinados espaçamentos dendríticos secundários ao longo de todo o lingote, a partir da face em contato com molde até a extremidade final solidificada.

Para a observação da macroestrutura, os lingotes foram seccionados longitudinalmente, como mostrado na Figura 4.8, e atacados quimicamente com uma solução contendo 100 ml de água (H_2O), 2 ml de ácido clorídrico (HCl) e 10 g de cloreto férrico ($FeCl_3$) para todas as ligas estudadas.

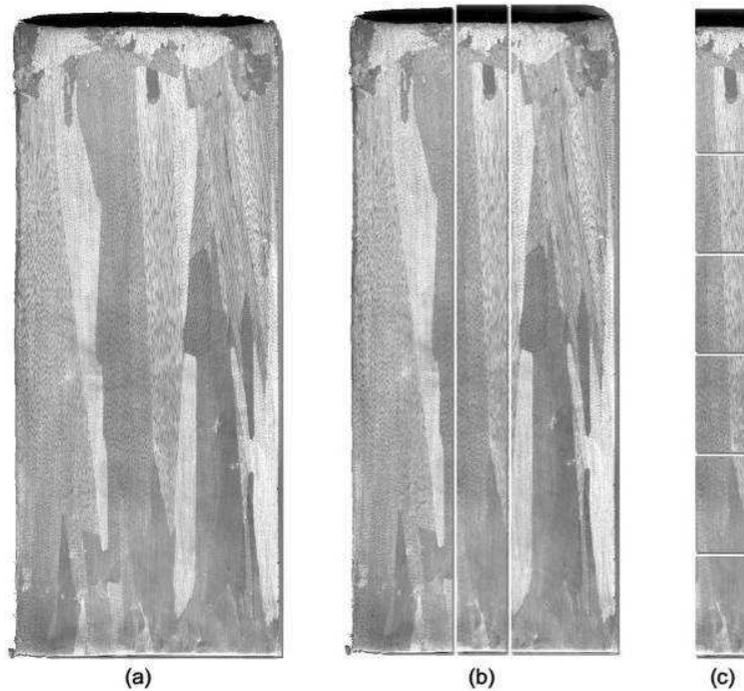


Figura 4.8 - Representação esquemática da obtenção das amostras para macroestruturas e microestruturas: (a) macroestrutura colunar solidificada no dispositivo vertical ascendente; (b) cortes para obtenção de amostras para a metalografia e (c) cortes longitudinais (**Rosa, 2007**).

Para análise microestrutural, após devidamente lixadas e polidas, as amostras Sn-2%Ag e Sn-3,5%Ag foram atacadas por imersão com um reagente contendo 92% de metanol (CH_3OH), 5% de ácido nítrico (HNO_3) e 3% de ácido clorídrico (HCl) com um tempo de ataque entre 3 a 5 segundos, dependendo da composição da liga atacada. As amostras da liga Sn-40%Bi foram apenas lixadas e polidas, não sendo necessário ataque químico para revelação microestrutural. Foram então observadas e examinadas em um microscópio óptico, **Neophot-32, Zeiss/Gena**, utilizando-se do software **Q500 MC–Leica Cambridge Ltda**, conectado ao microscópio.

Embora existam métodos para medição para espaçamentos primários, terciários e celulares (**Rosa, 2007**), neste trabalho o método utilizado foi para as medições dos espaçamentos dendríticos secundários (λ_2), conforme esquema da Figura 4.9.

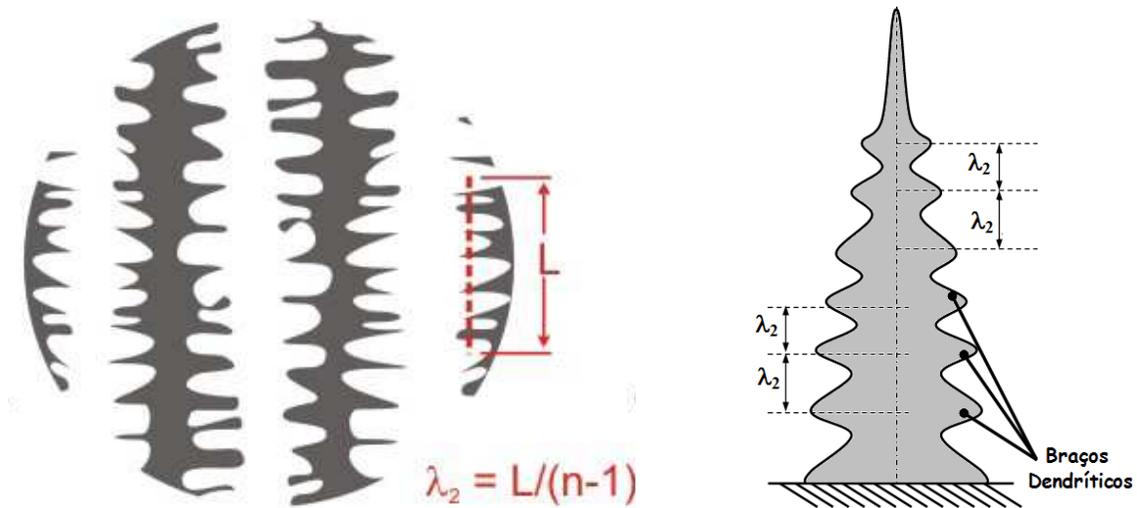


Figura 4.9 - Representação esquemática para quantificar os espaçamentos dendríticos secundários (λ_2) (Rosa, 2007).

Os valores de λ_2 foram medidos de acordo com esquema mostrado na Figura 4.10 e de acordo com procedimento proposto por **McCartney e Hunt, (1981)**. Esse método baseia-se em calcular o valor de λ_2 pela média das distâncias entre os braços secundários adjacentes (ramificações secundárias) sobre a seção longitudinal (paralela ao fluxo de calor ou a direção de crescimento) de uma ramificação dendrítica primária, em que n é o número de braços secundários.

Os valores de λ_3 foram medidos utilizando-se o método do triângulo, o mesmo utilizado para medir espaçamentos celulares e espaçamentos dendríticos primários, já que os braços dendríticos terciários tem crescimento paralelo aos braços dendríticos primários, conforme o esquema da Figura 4.10 (A) e (B).

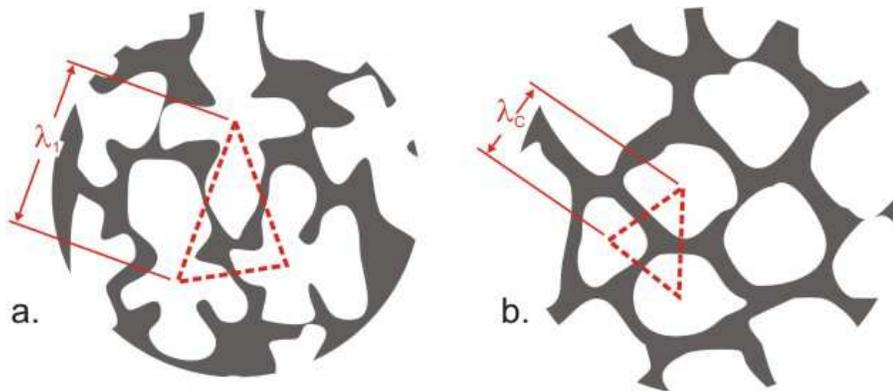


Figura 4.10 - Esquema representativo das técnicas utilizadas para quantificar os espaçamentos celulares e dendríticos: (a) Seção transversal de uma estrutura dendrítica para medição de λ_1 e λ_3 ; (b) Seção transversal de uma estrutura celular para medição de λ_c (Rosa, 2007).

As medidas executadas foram feitas de maneira sistemática e repetidas, padronizando-se todas as medições realizadas. Para todas as posições (distâncias a partir da base refrigerada do lingote) foi realizado um total de 25 medições, das quais foi extraído um valor médio representativo.

4.6 Correlação entre Espaçamento Dendrítico Secundário (λ_2) e Tempo Local de Solidificação

Conhecendo-se o tempo de passagem da isoterma *liquidus* por uma posição específica e o tempo de passagem da isoterma *solidus* pela mesma posição específica, determina-se o tempo local de solidificação. Por exemplo, observa-se na Figura 4.11, que a isoterma *solidus* levará um determinado tempo (t_2) para passar por uma posição específica qualquer, no caso denominada ($P = X$). Quando isso ocorrer, a isoterma *liquidus* já terá passado por essa mesma posição, num tempo (t_1), bem menor que (t_2). O tempo local de solidificação é dado por $t_{SL} = t_2 - t_1$.

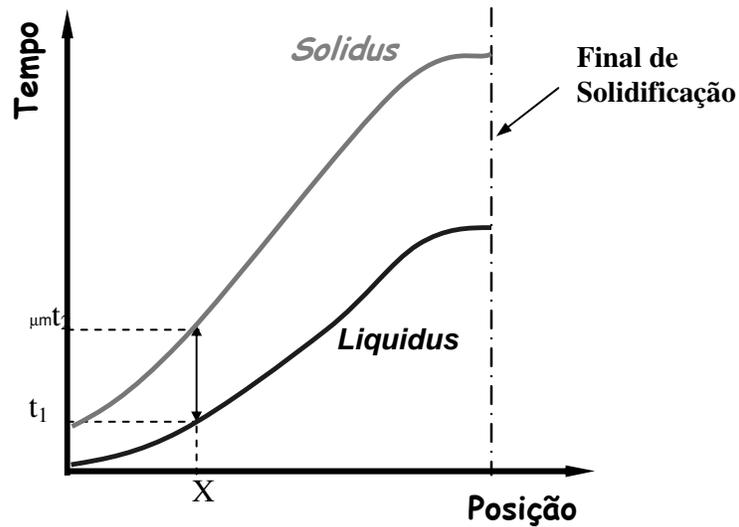


Figura 4.11 - Ilustração esquemática para determinação do tempo local de solidificação (t_{sL}).

4.7 Determinação Experimental das Variáveis Térmicas de Solidificação

As variáveis térmicas de solidificação (v_L e \dot{T}) foram determinadas experimentalmente após a obtenção das curvas de resfriamento durante a solidificação, de acordo com os seguintes procedimentos:

- As velocidades experimentais da isoterma *liquidus* (v_L), conforme mencionado anteriormente, foram determinadas pelas derivadas das funções $P=f(t)$.
- A taxa de resfriamento (\dot{T}), para cada posição dos termopares, foi obtida experimentalmente a partir das interseções das retas de cada temperatura *liquidus* (T_L) com as curvas de resfriamento para cada posição dos termopares, e pelo resultado da leitura direta do quociente das temperaturas imediatamente antes e depois da T_L e dos tempos correspondentes, isto é, $\dot{T} = dT/dt$. Na Figura 4.12 esquematizam-se os procedimentos aplicados para determinar v_L e \dot{T} .

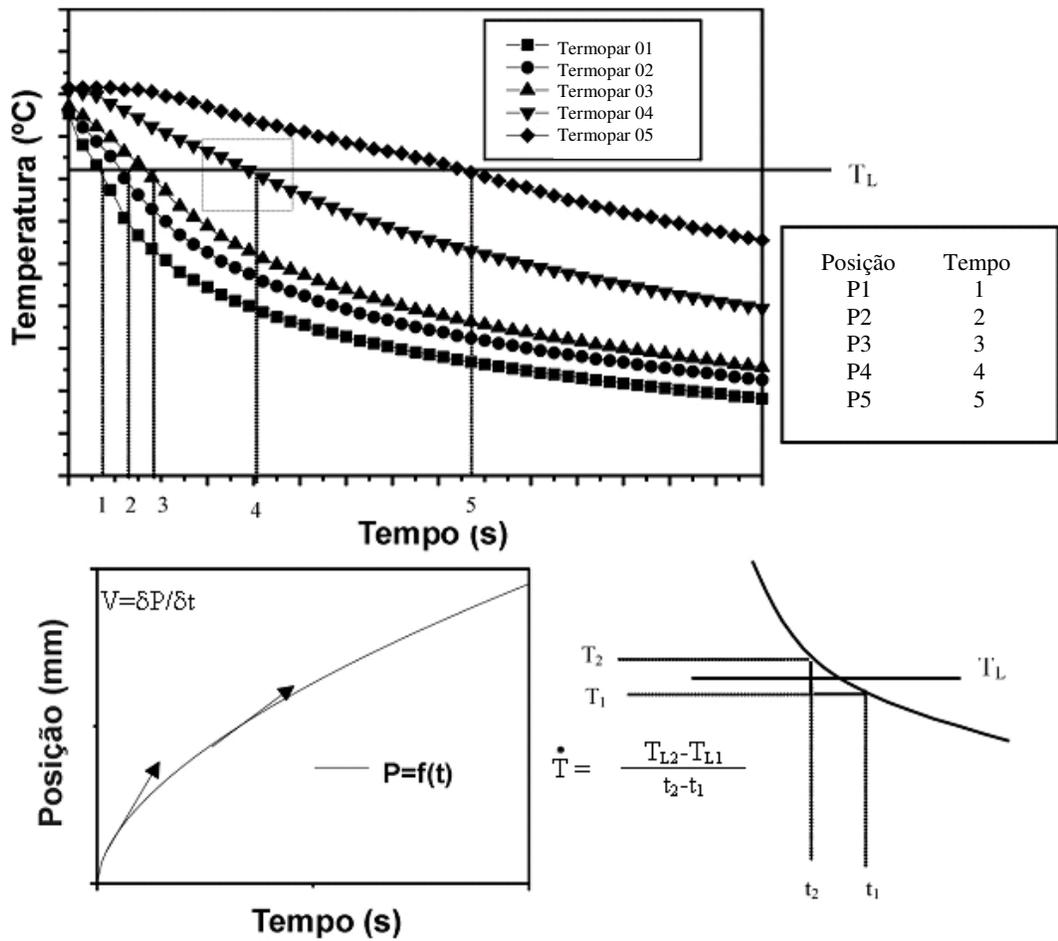


Figura 4.12 - Procedimento experimental para determinação das variáveis térmicas (v_L e \dot{T}) (adaptado de Osório, 2004).

4.8 Determinação da Relação entre Espaçamento Dendrítico Secundário (λ_2) e Limite de Resistência à Tração (LRT), Limite de escoamento e Deformação

Nesta etapa o objetivo foi determinar uma correlação que possibilitasse prever quantitativamente a ordem de grandeza do LRT em função dos espaçamentos dendríticos secundários (EDS ou λ_2).

A partir dos lingotes unidirecionais obtidos foram retirados corpos-de-prova para tração. Os ensaios de tração foram executados segundo preserva a norma **NBR 6152** e **ASTM / E-8M**, utilizando-se a máquina de ensaios **MTS – Test Star II**, com uma taxa de deformação de $1,67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Na Figura 4.13 são apresentadas, respectivamente, uma ilustração esquemática do posicionamento para retirada dos corpos-de-prova **(A)**, o corte das amostras **(B)** e a máquina de ensaio de tração **(C)**. Na Tabela 4.2 é exibida a relação entre o posicionamento dos corpos-de-prova e as posições específicas, ou seja, distâncias relativas à interface Metal/Molde.

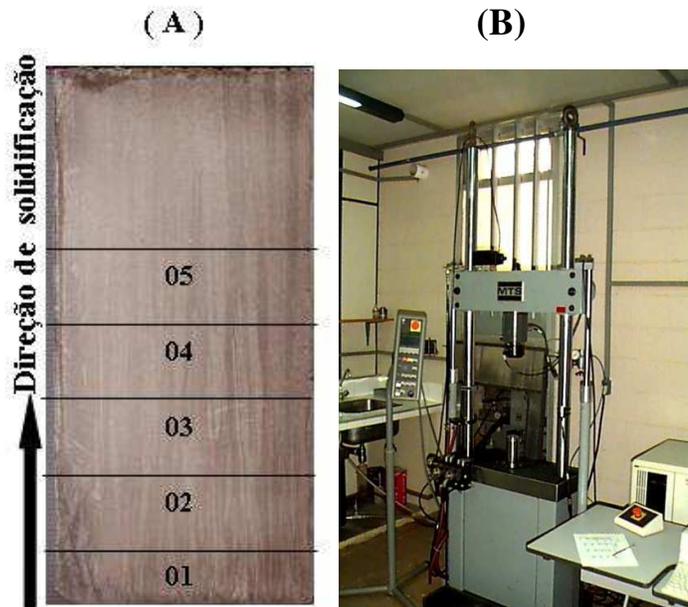


Figura 4.13 - Esquema ilustrativo do posicionamento no lingote **(A)** para corte das amostras e **(B)** máquina de ensaio de tração MTS – Test Star II (**Garcia, 2008**).

Tabela 4.2 - Relação entre o posicionamento dos corpos-de-prova e a distância relativa à interface Metal/Molde.

Corpo-de-Prova*	à Interface Metal/Molde
1	07 mm
2	24 mm
3	42 mm
4	60 mm
5	80 mm

* Relacionar com Figura 4.13 (A).

Para cada uma das cinco posições indicadas na Tabela 4.2, foram retirados 03 corpos-de-prova para sendo os valores de limite de resistência à tração obtidos a partir da média desses 3 resultados. Por exemplo, a **Posição 2** apresenta uma distância de 24 mm a partir da interface Metal/Molde até o eixo do centro geométrico do corpo-de-prova. Os corpos-de-prova foram usinados conforme estipula a norma **ASTM E8M**, nas dimensões apresentadas na Figura 4.14.

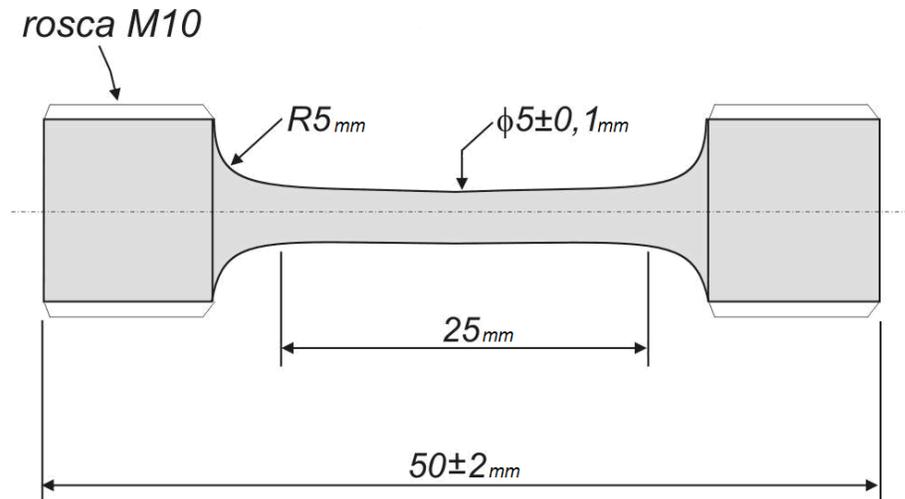


Figura 4.14 - Esquema ilustrativo dos corpos-de-prova conforme prescreve a Norma ASTM E 8M.

4.9 Ensaio de Mergulho

Conforme mencionado no capítulo de Introdução deste trabalho, as ligas Sn-Ag e Sn-Bi têm sido consideradas como materiais alternativos potenciais de solda livre de chumbo em componentes eletrônicos e automotivos. Para avaliar a interatividade (recobrimento, reações interfaciais e força de adesão) entre a liga com os substratos utilizados na indústria de componentes eletrônicos, normalmente de cobre, estudos indicam ensaios de mergulho com condições otimizadas de temperatura e velocidade de mergulho, **(Yu et al., 2000A e B); (Chang et al., 2005); (Sharif e Chan, 2007)**.

Nesse intuito, realizaram-se ensaios de mergulho conforme ilustrado nas Figuras 4.15 e 4.16. Para determinar a porcentagem de área recoberta utilizando-se as ligas escolhidas para estudo e das microestruturas formadas, foram realizados ensaios de mergulho com lâminas de cobre (dimensões: 20 mm de largura x 200 mm de comprimento x 0,1mm de espessura). As lâminas foram “mergulhadas” em banho das ligas escolhidas para estudo a uma profundidade de mergulho de aproximadamente 100 mm com velocidade em torno de 4 (± 2) mm/s e mantida por 3 segundos, em concordância com as indicações nos ensaios reportados em literatura **(Yu et al., 2000A e B)**.

Os ensaios foram realizados nas temperaturas de 210, 230, 250 e 300 °C para a liga Sn-40%Bi e 230, 250 e 300° C para as ligas Sn-2%Ag e Sn-3,5%Ag, pois na temperatura de 210° C as mesmas já se encontravam no estado sólido. Tais temperaturas foram determinadas por se tratar das faixas de temperaturas que propiciam melhores resultados de soldabilidade, recobrimento e adesão **(Yu et al., 2000A e B); (Wu et al., 2003); (Lee et al., 2005)**.

Como o cobre é o substrato mais utilizado na indústria de componentes para soldagem, utilizaram-se lâminas de cobre para cada mergulho, sendo que tais lâminas foram lixadas até a granulometria 1200 # *mesh*, antes do ensaio, a fim de se obter uma superfície mais homogênea e sem resíduos de vernizes e elementos do processo eletrolítico.

A área recoberta foi determinada utilizando-se o software Image J, versão 1.38x, USA.

Das amostras obtidas, também foram determinadas as espessuras das camadas depositadas sobre o substrato como apresentado na Figura 4.17.

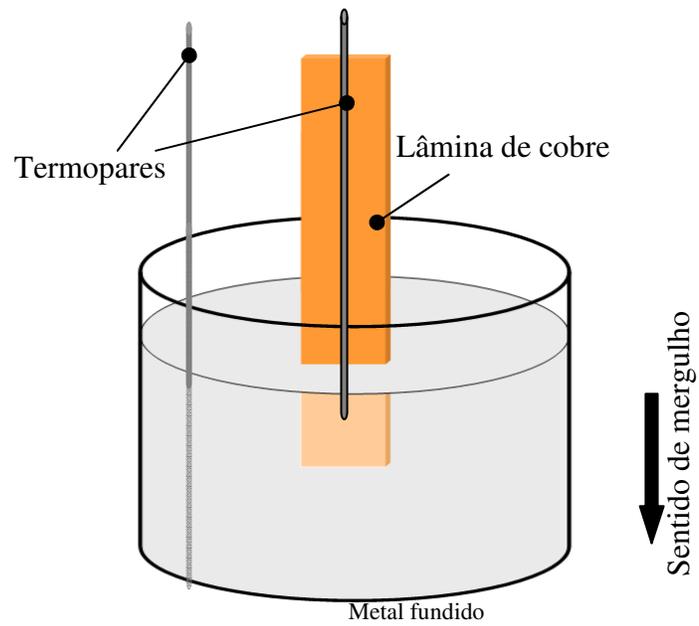


Figura 4.15 - Representação esquemática do ensaio de mergulho.

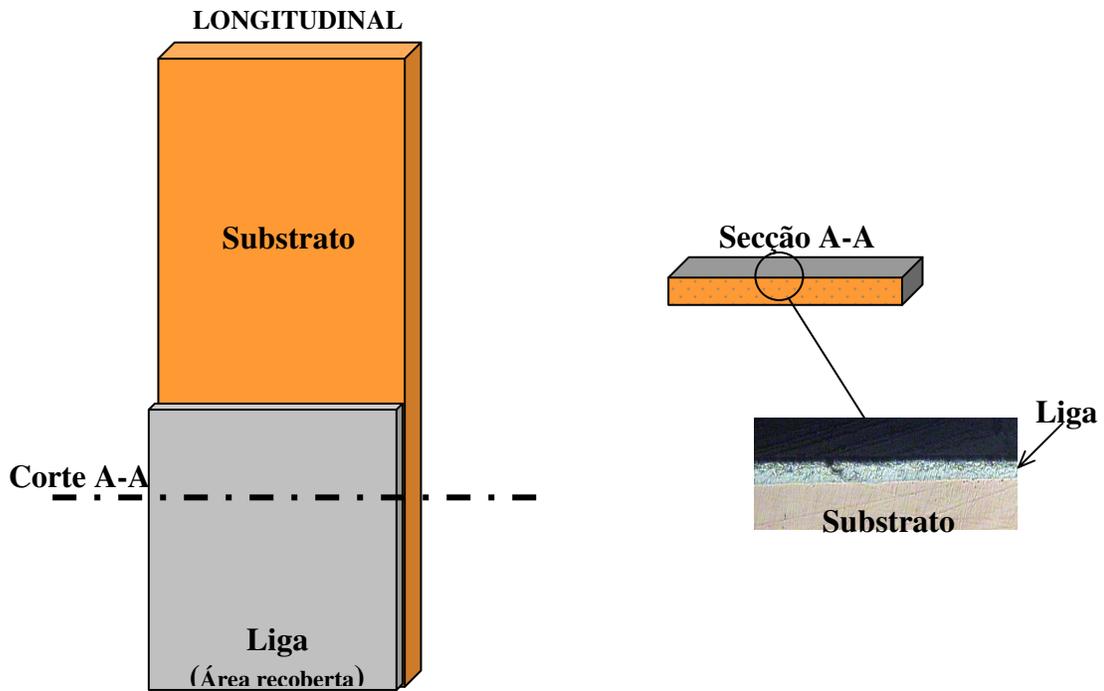


Figura 4.16 - Representação esquemática das amostras longitudinais (a) e transversais (b) para obtenção das microestruturas e espessura de recobrimento, respectivamente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Variáveis Térmicas de Solidificação das Ligas do Sistema Sn-Ag

Para cada liga solidificada foram obtidos os mapeamentos de temperaturas considerando-se as seis (06) posições que correspondem às localizações dos termopares no lingote, em relação à base de refrigeração (chapa-molde). Por intermédio destes foram determinados experimentalmente os tempos locais de solidificação (t_{SL}), as taxas de resfriamento (dT/dt) e as velocidades de deslocamento da *isoterma liquidus* (v_L).

Na Figura 5.1 A e B, apresentam-se as curvas de resfriamento das ligas Sn-2%Ag e Sn-3,5%Ag, respectivamente, obtidas experimentalmente por intermédio da solidificação direcional vertical ascendente e registro da variação da temperatura em função do tempo, utilizando-se equipamentos, sistema experimental e procedimentos detalhados no Capítulo 4. As curvas correspondem aos termopares posicionados em seis (06) diferentes posições específicas a partir da chapa-molde (base refrigerada do lingote), sendo: 04, 12, 22, 38, 54 e 68 mm na cavidade de vazamento.

Observa-se que, para todas as ligas estudadas, que as curvas de resfriamento para as posições mais próximas à base apresentam menores tempos de solidificação, em decorrência da maior eficiência da extração de calor nessas posições.

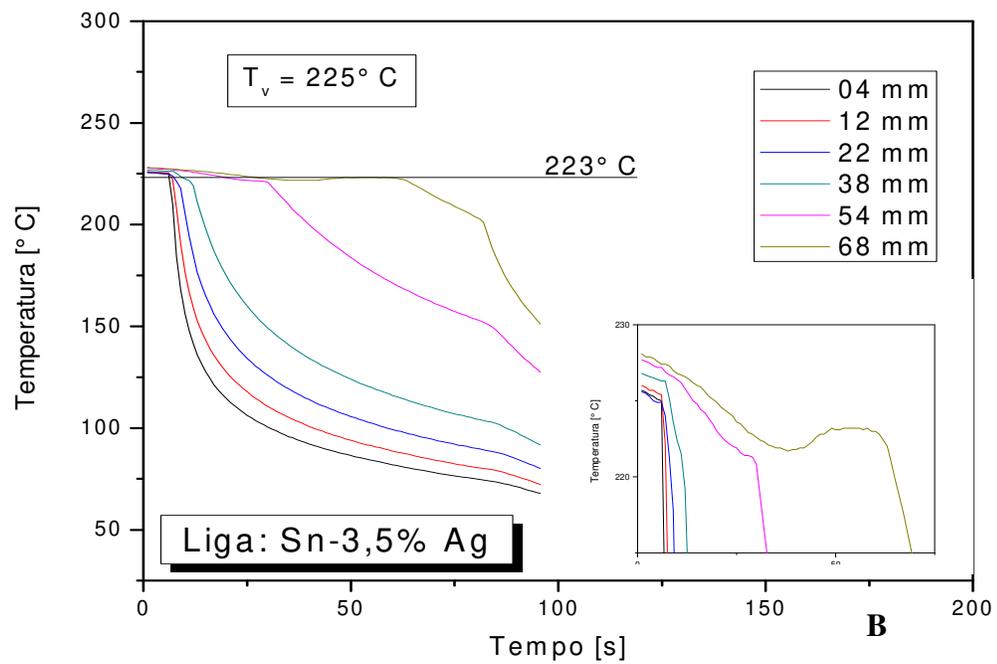
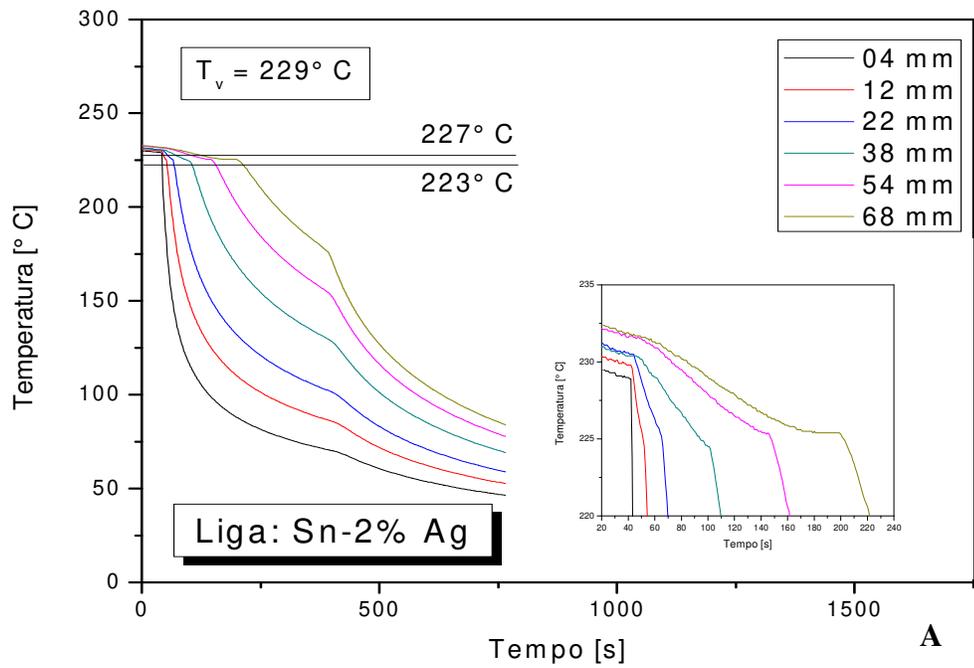


Figura 5.1 - Curvas experimentais de resfriamento das ligas na solidificação direcional ascendente: (a) Sn-2%Ag e (b) Sn-3,5%Ag.

A partir dos registros das curvas de resfriamento das ligas Sn-2%Ag e Sn-3,5%Ag (liga eutética) apresentadas na Figura 5.1, torna-se possível determinar perfis que correlacionam o tempo de passagem da ponta e da raiz das dendritas na liga hipoeutética (Sn-2%Ag) e da isoterma eutética na liga Sn-3,5%Ag, em relação às posições específicas em que se encontram os termopares posicionados. Os pontos de intersecção entre a temperatura *liquidus* e os perfis térmicos permitem determinar, para cada posição de termopar, um par Posição x Tempo. Portanto, cada uma das ligas propiciou seis pontos de Posição x Tempo, que foram lançados em gráfico e aparecem ilustrados na Figura 5.2 para a liga Sn-2%Ag e na Figura 5.3 para a liga Sn-3,5%Ag.

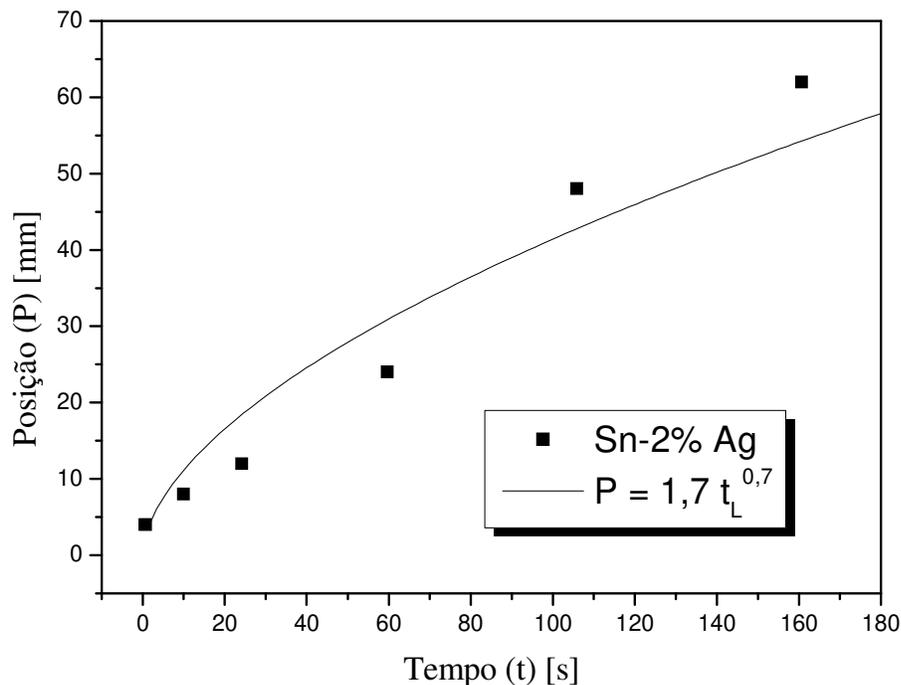


Figura 5.2 - Tempo de passagem da isoterma *liquidus* por uma posição (P) da interface metal/molde em função do tempo (t) para a liga Sn-2%Ag.

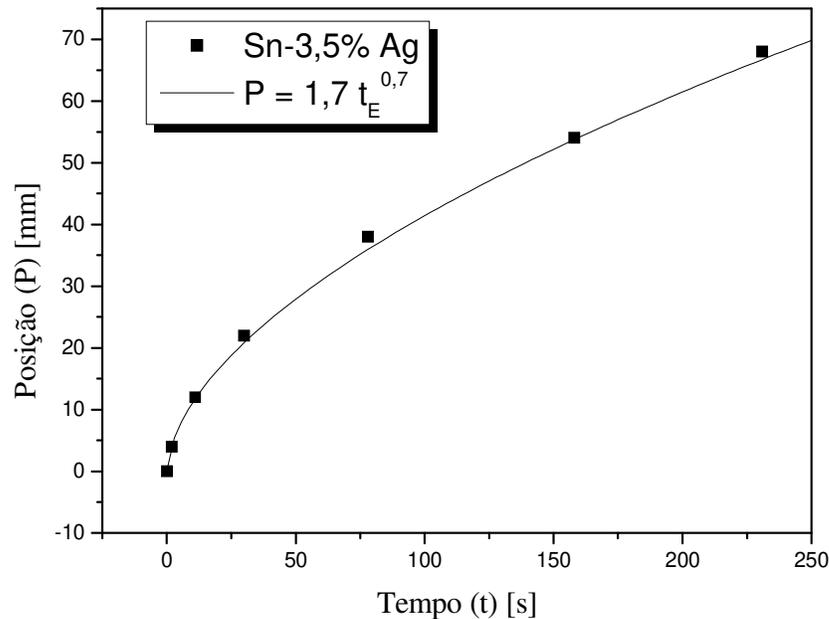


Figura 5.3 - Tempo de passagem da isoterma eutética por uma posição (P) da interface metal/molde em função do tempo (t) para a liga Sn-3,5%Ag.

As velocidades das isotermas *liquidus* (V_L) e eutética (V_E) experimentais de cada liga são determinadas por meio da derivada da função $P = f(t)$ obtida experimentalmente, isto é, $V_L = dP/dt$. Assim, obtém-se equações do tipo $V = f(t)$ que após reescrever as equações $P = f(t)$ como $t = f(P)$ e substituindo-as nas equações de $V = f(t)$, tem-se equações do tipo $V = f(P)$. Observa-se na Figura 5.4 que para as ligas Sn-2%Ag e Sn-3,5%Ag há uma diminuição da velocidade das isotermas *liquidus* e eutética para as posições mais afastadas da interface metal/molde. Isso pode ser explicado em função do aumento crescente da resistência térmica da camada solidificada com a evolução do processo de solidificação. Como reflexo dos resultados observados nas Figuras 5.4, pode-se notar que ambas as ligas apresentam iguais velocidades como função da posição. Observa-se também a diminuição progressiva desta variável térmica para as posições mais afastadas da interface metal/molde.

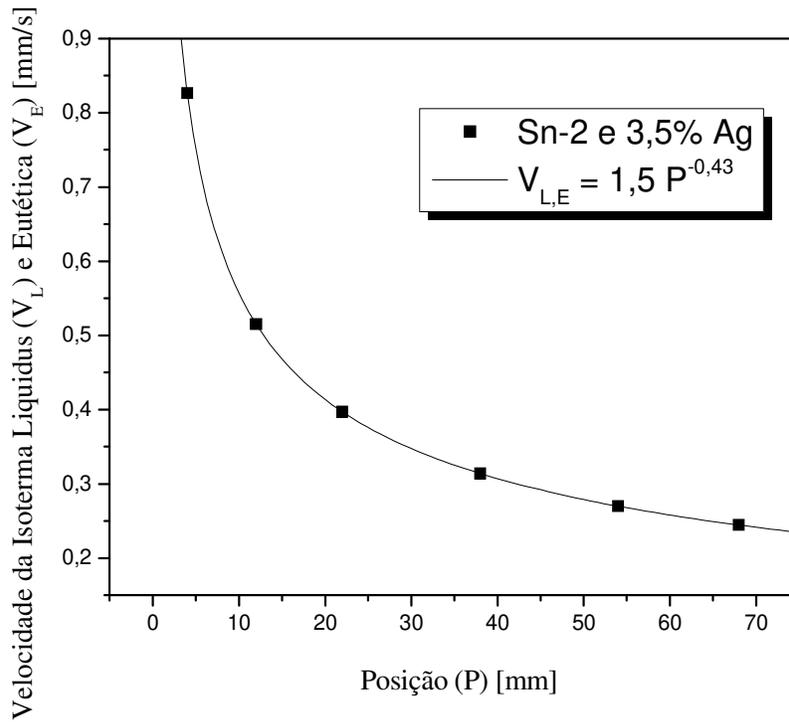


Figura 5.4 - Velocidades das isotermas *liquidus* em função da posição para as ligas: Sn-2%Ag e Sn-3,5%Ag.

As taxas de resfriamento foram determinadas considerando-se os dados térmicos coletados imediatamente após a passagem da isoterma *liquidus* por cada termopar. Na Figura 5.5, apresenta-se a consolidação das curvas experimentais que representam a taxa de resfriamento em função da posição para a liga Sn-2%Ag. Observa-se uma diminuição progressiva desta variável térmica para as posições mais afastadas da interface metal/molde.

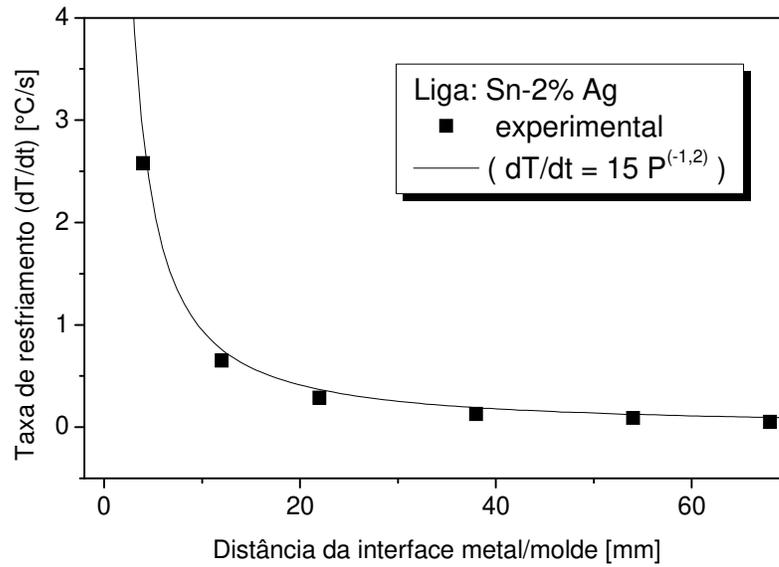


Figura 5.5 - Taxas de resfriamento em função da posição a partir da interface metal/molde para a liga Sn-2%Ag.

Representam-se na Figura 5.6 os tempos locais de solidificação (t_{SL}), para a liga Sn-2%Ag e verifica-se que, com o aumento da distância da interface metal/molde, maiores são os intervalos de solidificação.

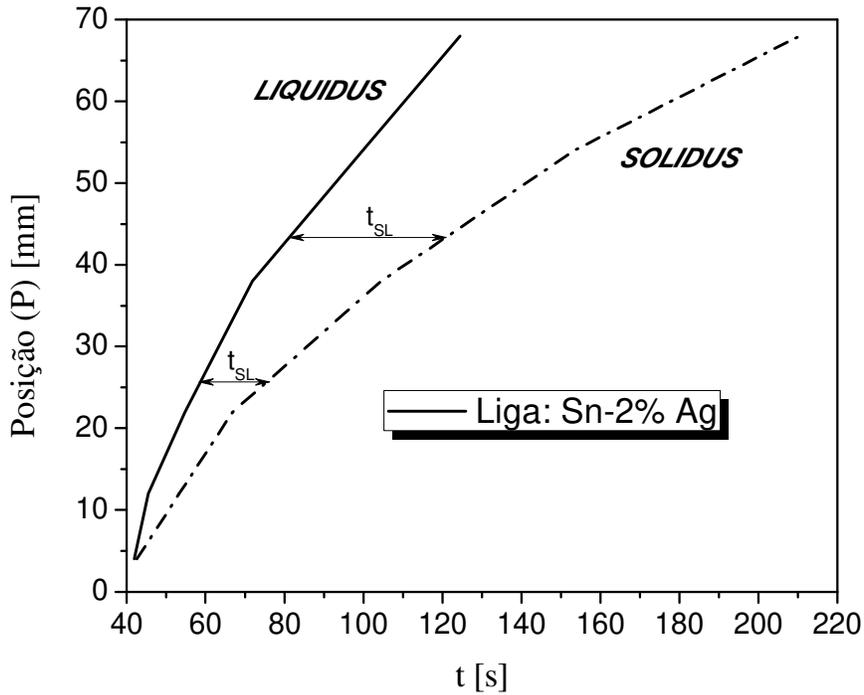


Figura 5.6 – Tempo de deslocamento das isoterma *liquidus* e *solidus* em função da posição para a liga Sn-2%Ag.

5.2 Estruturas de Solidificação das ligas Sn-Ag: *Macroestruturas*

As macroestruturas das ligas Sn-2%Ag e Sn-3,5%Ag são apresentadas nas Figuras 5.7 A e B, respectivamente. Essas ligas foram solidificadas unidirecionalmente de forma ascendente em um aparato de solidificação descrito anteriormente no Capítulo 4. Observa-se a ocorrência de estruturas colunares até altura de 2/3 (dois terços) da base de refrigeração, ocorrendo então transição colunar/equiaxial (TCE) no último terço solidificado para as duas ligas do sistema Sn-Ag estudadas.

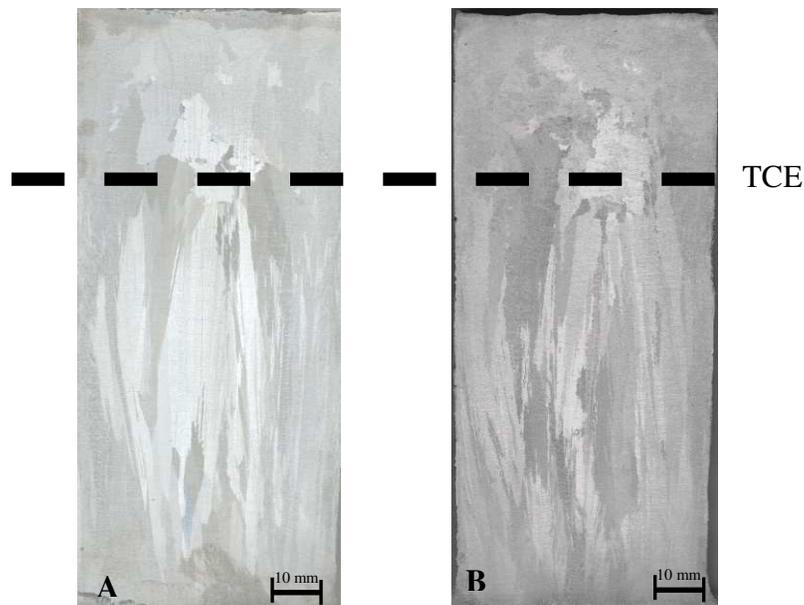


Figura 5.7 - Macroestruturas de lingotes das ligas Sn-2%Ag (A) e Sn-3,5%Ag (B).

5.3 Estruturas de Solidificação das ligas Sn-Ag: *Microestruturas*

As microestruturas típicas observadas ao longo das seções longitudinais das ligas Sn-2%Ag e Sn-3,5%Ag analisadas são apresentadas nas Figuras 5.8 e 5.9, respectivamente. As microestruturas foram obtidas nas posições 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60 e 70 mm a partir da interface metal/molde (chapa-molde), podendo ser observada a tendência de maiores valores de espaçamentos dendríticos secundários para posições mais distantes da base de refrigeração. Imagens com boa nitidez propiciaram condições favoráveis para medição dos espaçamentos dendríticos secundários na seção longitudinal do lingote.

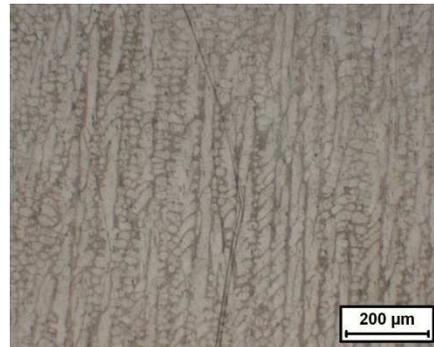


P = 5 mm

$\lambda_2 = 13 (\pm 1) \mu\text{m}$

$V_L = 0,75 \text{ mm/s}$

$dT/dt = 2,2^\circ \text{ C/s}$

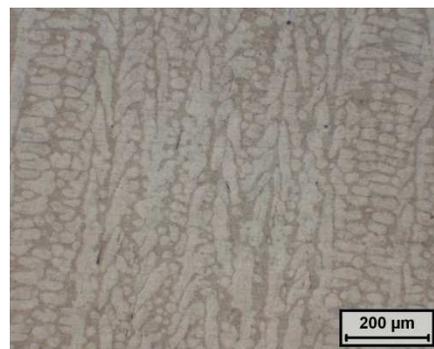


P = 20 mm

$\lambda_2 = 19 (\pm 1) \mu\text{m}$

$V_L = 0,41 \text{ mm/s}$

$dT/dt = 0,4^\circ \text{ C/s}$

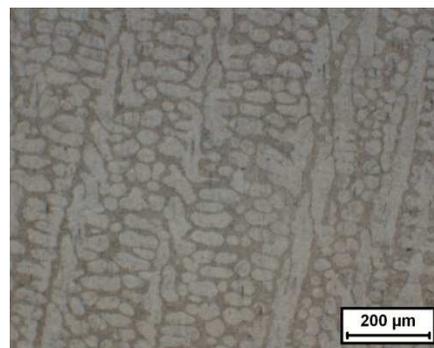


P = 40 mm

$\lambda_2 = 26 (\pm 2) \mu\text{m}$

$V_L = 0,31 \text{ mm/s}$

$dT/dt = 0,2^\circ \text{ C/s}$



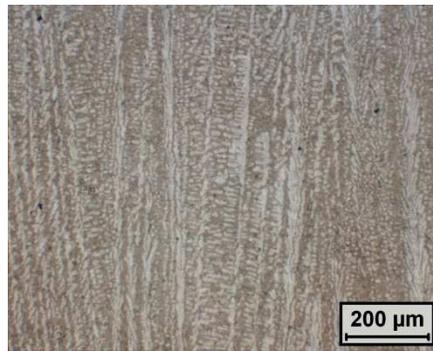
P = 60 mm

$\lambda_2 = 31 (\pm 2) \mu\text{m}$

$V_L = 0,26 \text{ mm/s}$

$dT/dt = 0,1^\circ \text{ C/s}$

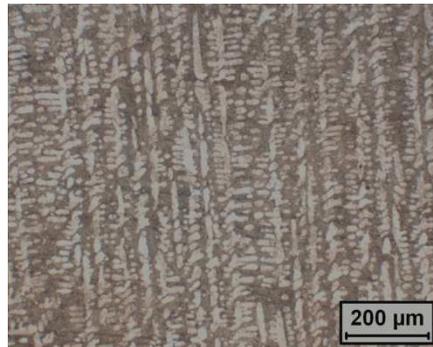
Figura 5.8 - Microestruturas da liga Sn-2%Ag nas posições 05, 20, 40 e 60 mm à partir da base de refrigeração.



P = 5 mm

$\lambda_2 = 10 (\pm 1) \mu\text{m}$

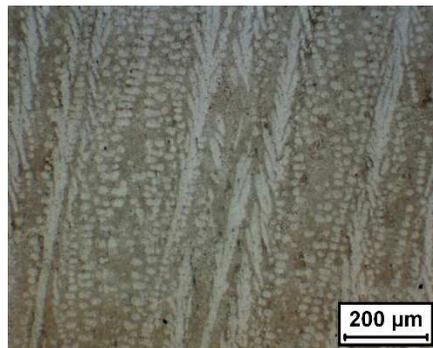
$V_E = 0,75 \text{ mm/s}$



P = 20 mm

$\lambda_2 = 15 (\pm 2) \mu\text{m}$

$V_E = 0,41 \text{ mm/s}$

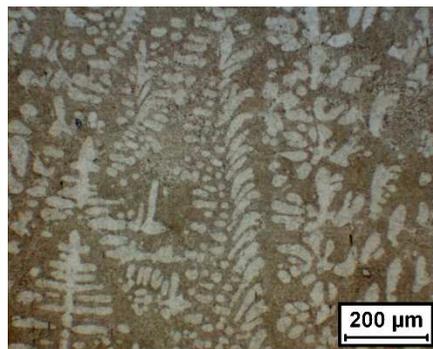


P = 40 mm

$\lambda_2 = 22 (\pm 2) \mu\text{m}$

$V_E = 0,31 \text{ mm/s}$

$\lambda_3 = 20 (\pm 2) \mu\text{m}$



P = 60 mm

$\lambda_2 = 26 (\pm 2) \mu\text{m}$

$V_E = 0,26 \text{ mm/s}$

$\lambda_3 = 23 (\pm 2) \mu\text{m}$

Figura 5.9 - Microestruturas da liga Sn-3,5%Ag nas posições 05, 20, 40 e 60 mm à partir da base de refrigeração.

5.4 Correlação entre as Variáveis Térmicas de Solidificação e Parâmetros Microestruturais das Ligas Sn-Ag

Utilizando-se de equipamentos e métodos descritos no Capítulo 4 foram realizadas as medições dos espaçamentos dendríticos secundários (λ_2) em posições específicas a partir da interface metal/molde. Os resultados obtidos para as ligas Sn-2%Ag e Sn-3,5%Ag são consolidados nas Figuras 5.10 e 5.11, respectivamente, com as correspondentes equações correlacionando λ_2 e a posição relativa à interface metal/molde (P). Observa-se que quanto maior for a distância da base de refrigeração, maiores são os valores de λ_2 e que o aumento do teor de soluto provoca um refino microestrutural.

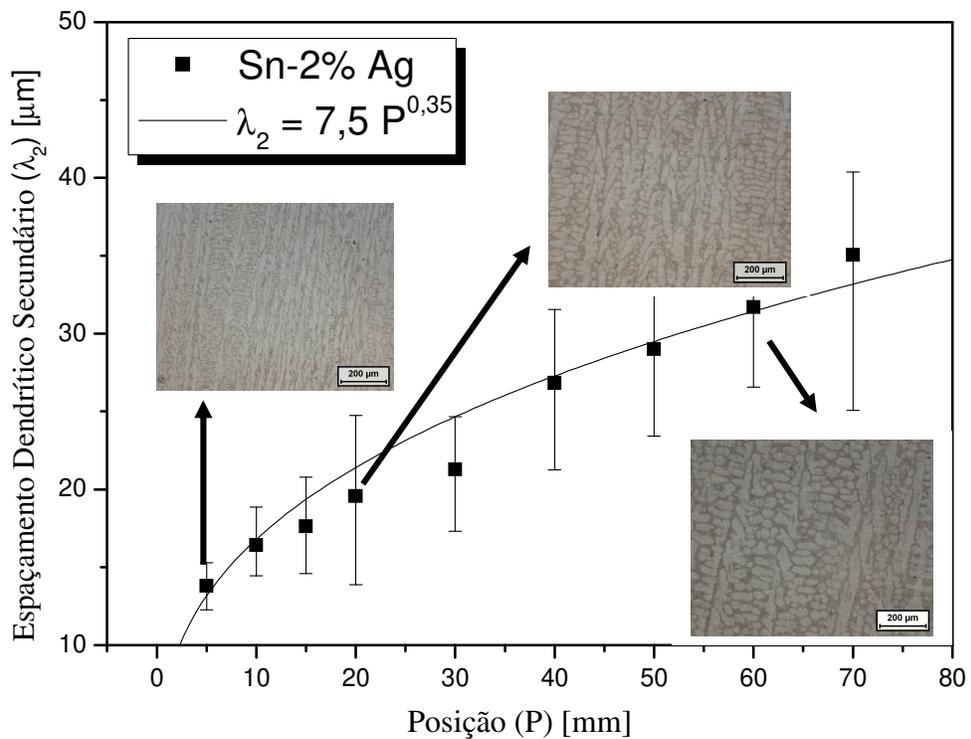


Figura 5.10 - Variação dos espaçamentos dendríticos secundários (λ_2) em função da posição para a liga Sn-2%Ag.

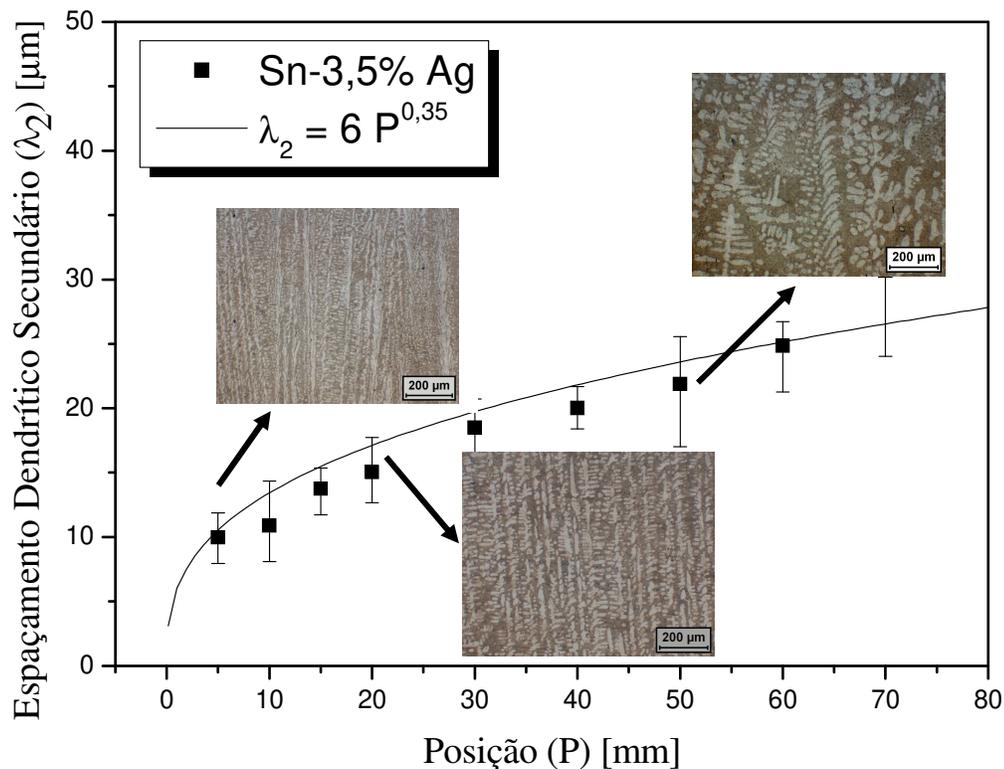


Figura 5.11 - Variação dos espaçamentos dendríticos secundários (λ_2) em função da posição para a liga Sn-3,5%Ag.

Na Figura 5.12 apresentam-se as correlações entre os espaçamentos dendríticos secundários (λ_2) e a velocidade da *isoterma liquidus* para as ligas Sn-2%Ag e velocidade da *isoterma eutética* para a liga Sn-3,5%Ag. Observa-se que expressões do tipo $\lambda_2 = A(V_L)^{-2/3}$ caracterizam a variação experimental dos espaçamentos dendríticos secundários em função da velocidade de deslocamento da *isoterma liquidus* e eutética. Esses resultados estão em conformidade com os resultados reportados anteriormente por vários pesquisadores (Quaresma, 1999), (Osório, 2004), (Peixoto, 2009), (Canté, 2009), (Garcia, 2008), (Goulart, 2010).

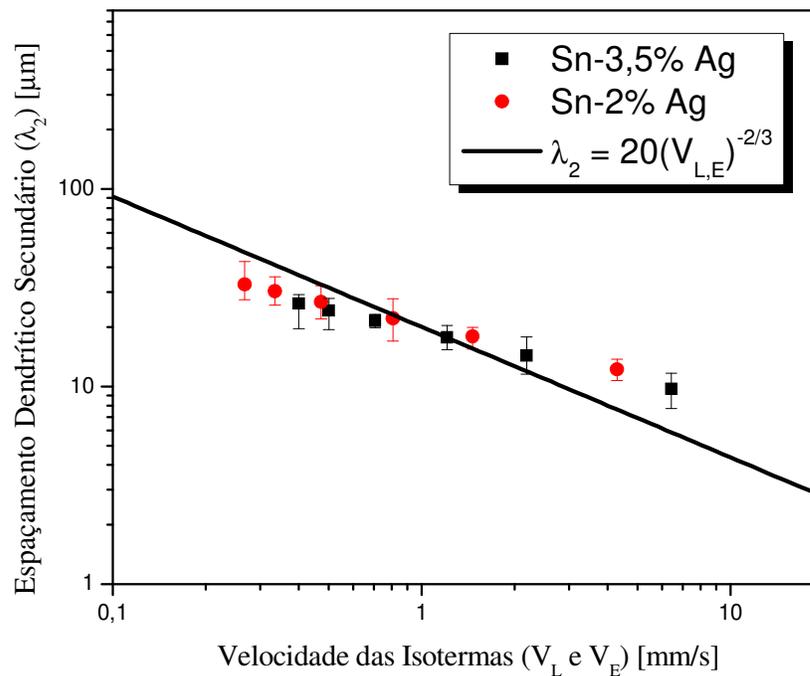


Figura 5.12 - Variação dos espaçamentos dendríticos secundários (λ_2) em função da velocidade da isoterma *liquidus* (V_L) e eutética (V_E) para as ligas Sn-2%Ag e Sn-3,5%Ag.

Na Figura 5.13 correlaciona-se a variação dos espaçamentos dendríticos secundários (λ_2) com a taxa de resfriamento (dT/dt) para a liga Sn-2%Ag. Observa-se que uma expressão do tipo $\lambda_2 = A(dT/dt)^{-1/3}$, a qual também é amplamente verificada por outros pesquisadores (**Quaresma, 1999**), (**Osório, 2004**), (**Peixoto, 2009**), (**Canté, 2009**), (**Garcia, 2008**), (**Goulart, 2010**) caracteriza a variação experimental dos espaçamentos dendríticos secundários em função da taxa de resfriamento.

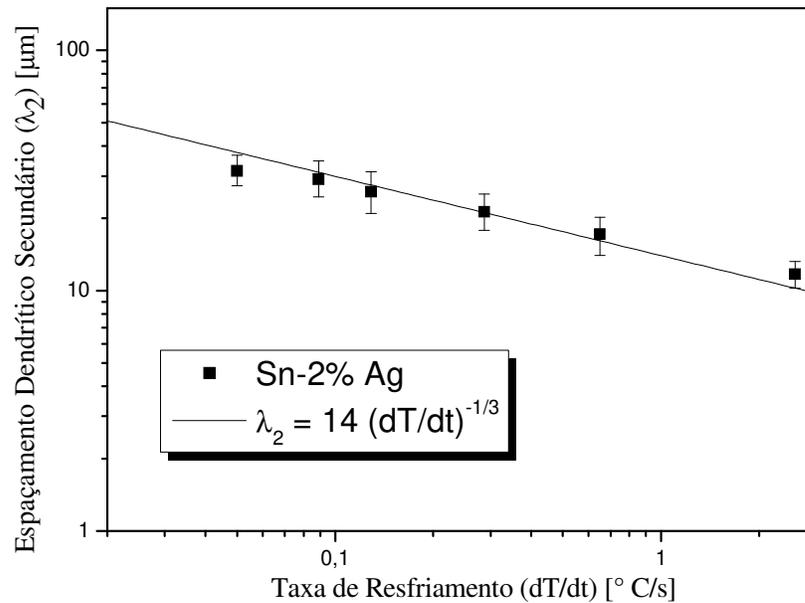


Figura 5.13 - Variação dos espaçamentos dendríticos secundários (λ_2) em relação à taxa de resfriamento da liga Sn-2%Ag.

A Figura 5.14 apresenta os espaçamentos dendríticos secundários em relação ao tempo local de solidificação. Pode-se verificar que uma expressão do tipo $\lambda_2 = A (t_{SL})^{1/3}$, a qual também é amplamente verificada por outros pesquisadores (Quaresma, 1999), (Osório, 2004), (Goulart, 2010) caracteriza a variação experimental dos espaçamentos dendríticos secundários em função da taxa de resfriamento.

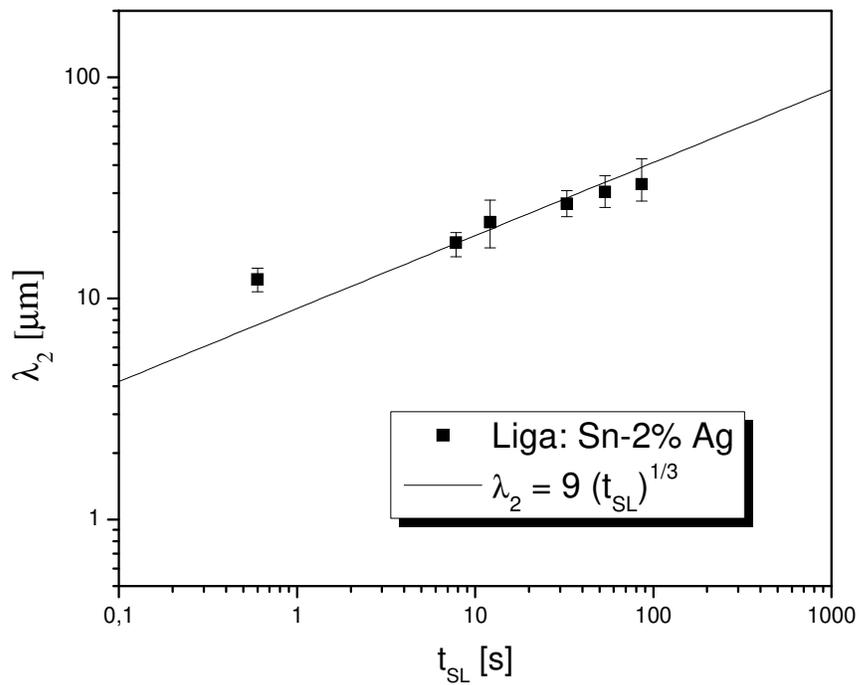


Figura 5.14 - Variação dos espaçamentos dendríticos secundários (λ_2) em relação ao tempo local de solidificação da liga Sn-2%Ag.

Na Figura 5.15 apresenta-se uma variação de espaçamento dendríticos secundários com a taxa de resfriamento para a mesma liga Sn-2%Ag em maiores faixas de resfriamento que foram obtidas com amostras desta liga utilizando de moldes permanentes em SAE 1020 em duas diferentes condições: em temperatura ambiente $24 (\pm 2 \text{ }^\circ\text{C})$ e aquecido a $200 (\pm 8 \text{ }^\circ\text{C})$. Basicamente observam-se taxas de resfriamento perto de $10 \text{ }^\circ\text{C/s}$ e $0,02 \text{ }^\circ\text{C/s}$, respectivamente, evidenciando a mistura de placas com fibras de Ag_3Sn e somente partículas esféricas. Na Figura 5.16 observa-se uma mistura que existe entre esferas, placas e fibras para a morfologia da fase Ag_3Sn para a liga Sn-2%Ag.

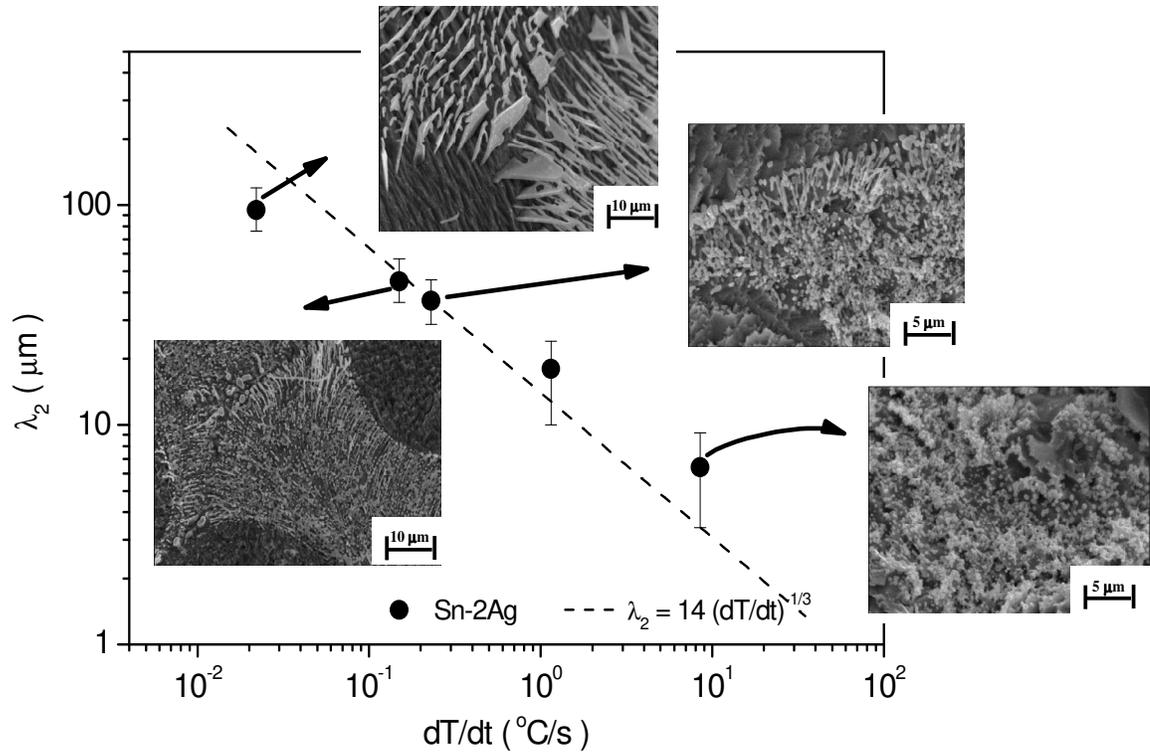


Figura 5.15 – Variação dos espaçamentos dendríticos secundários (λ_2) em relação à taxa de resfriamento da liga Sn-2%Ag.

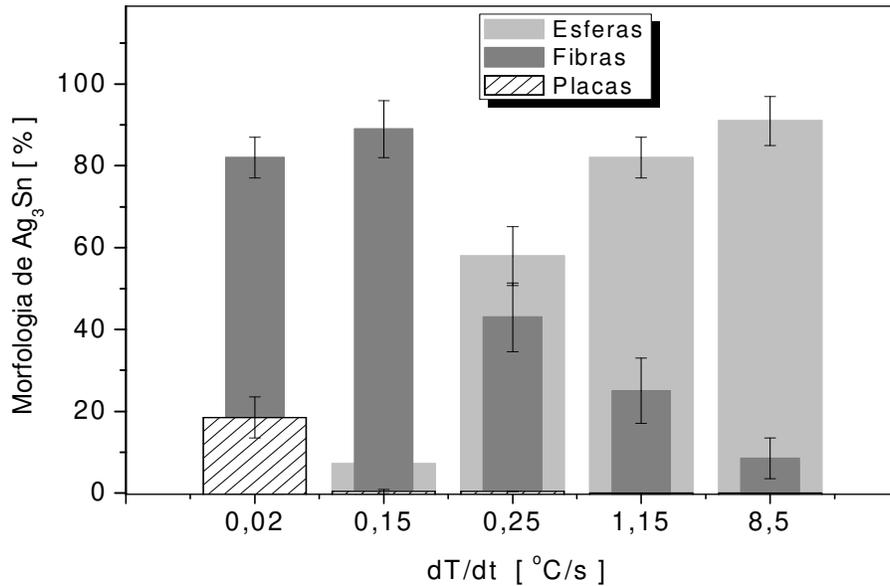


Figura 5.16 – Variação da morfologia do intermetálico Ag_3Sn em função da taxa de resfriamento para a liga Sn-2%Ag.

Na liga Sn-2%Ag foi possível verificar na região interdendrítica, partículas de intermetálico Ag_3Sn , o qual apresenta diferentes morfologias, que se alternam sensivelmente com velocidade de solidificação e taxa de resfriamento. Nas posições próximas da base de refrigeração, onde as taxas de resfriamento são relativamente mais altas em relação às outras posições do lingote (em torno de $2,2^\circ C/s$ próximo a base de refrigeração e $0,1^\circ C/s$ para as posições mais afastadas) as partículas de Ag_3Sn apresentam-se na forma de esferas (ou esferóides), na ordem de $0,3 (\pm 0,03) \mu m$ de diâmetro. Verifica-se que com o aumento da distância à interface metal/molde, essas esferas parecem coalescer formando fibras, isso ocorre porque a taxa de resfriamento diminui para em torno de $0,2 (\pm 0,03)^\circ C/s$ e o espaçamento dendrítico secundário aumenta de $13 (\pm 1)$ para $31 (\pm 2) \mu m$. Aumentando ainda mais a distância da interface de solidificação, acima de 40 mm, as taxas de resfriamento diminuem significativamente, passando de $2,2$ para $0,18^\circ C/s$ e as esferas parecem então coalescerem, assumindo a morfologia de fibras. Então, a quantidade de esferas diminui, e surgem cada vez

mais fibras de Ag_3Sn . Diminuindo ainda mais a taxa de resfriamento, para em torno de $0,09^\circ \text{C/s}$. Com o aumento da distância à base refrigerada, essas fibras também parecem coalescer, formando placas de Ag_3Sn , como pode ser observado na Figura 5.17.

Essa transição morfológica do intermetálico Ag_3Sn passando de esferóides para fibras e posteriormente para placas, como apresentado na Figura 5.18.

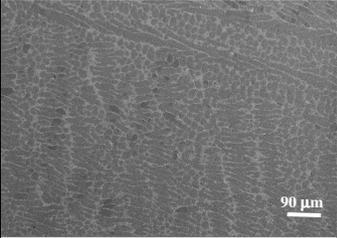
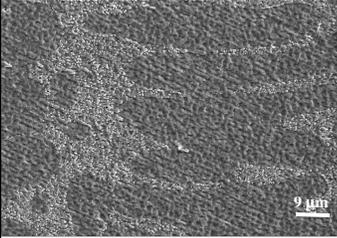
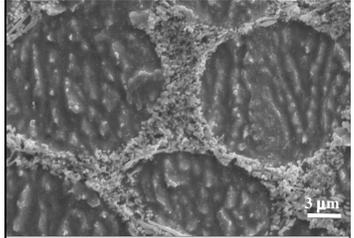
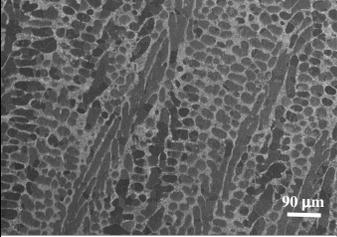
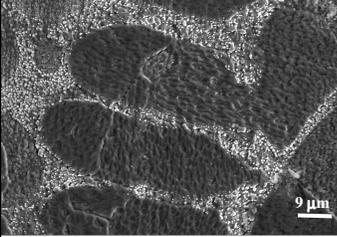
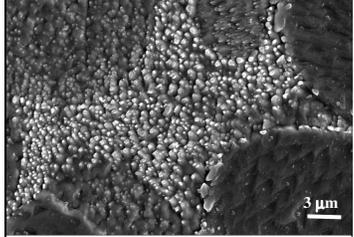
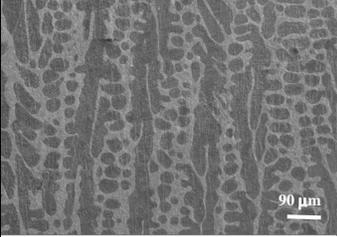
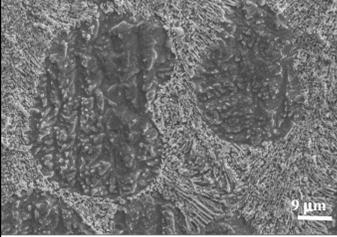
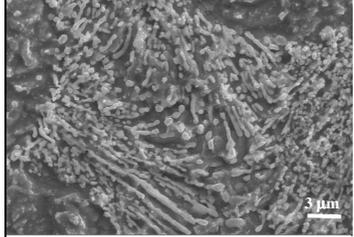
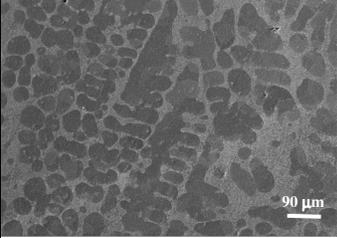
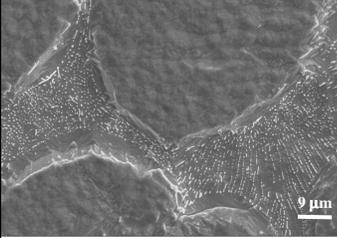
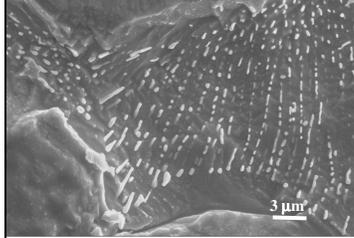
Sn-2%Ag	300X	3000X	8000X
10 mm $\lambda_2 = 16,42 \mu\text{m}$ $dT/dt=0,95^\circ \text{C/s}$ $d = 0,29 \mu\text{m}$ Esferas			
40 mm $\lambda_2 = 26,82 \mu\text{m}$ $dT/dt=0,18^\circ \text{C/s}$ $d = 0,35 \mu\text{m}$ Esferas+ Fibras			
60 mm $\lambda_2 = 31,69 \mu\text{m}$ $dT/dt=0,11^\circ \text{C/s}$ $d = 0,33 \mu\text{m}$ Fibras+ Esferas			
70 mm $\lambda_2 = 35,05 \mu\text{m}$ $dT/dt=0,09^\circ \text{C/s}$ $d = 0,38 \mu\text{m}$ $L = 2,05 \mu\text{m}$ Fibras + Placas			

Figura 5.17 – Microestrutura da liga Sn-2%Ag, nas posições de 10, 40, 60 e 70 mm a partir da interface metal/molde, apresentando as variações de λ_2 , taxa de resfriamento, tamanhos das partículas Ag_3Sn e sua respectiva morfologia (d = diâmetro e L = comprimento).

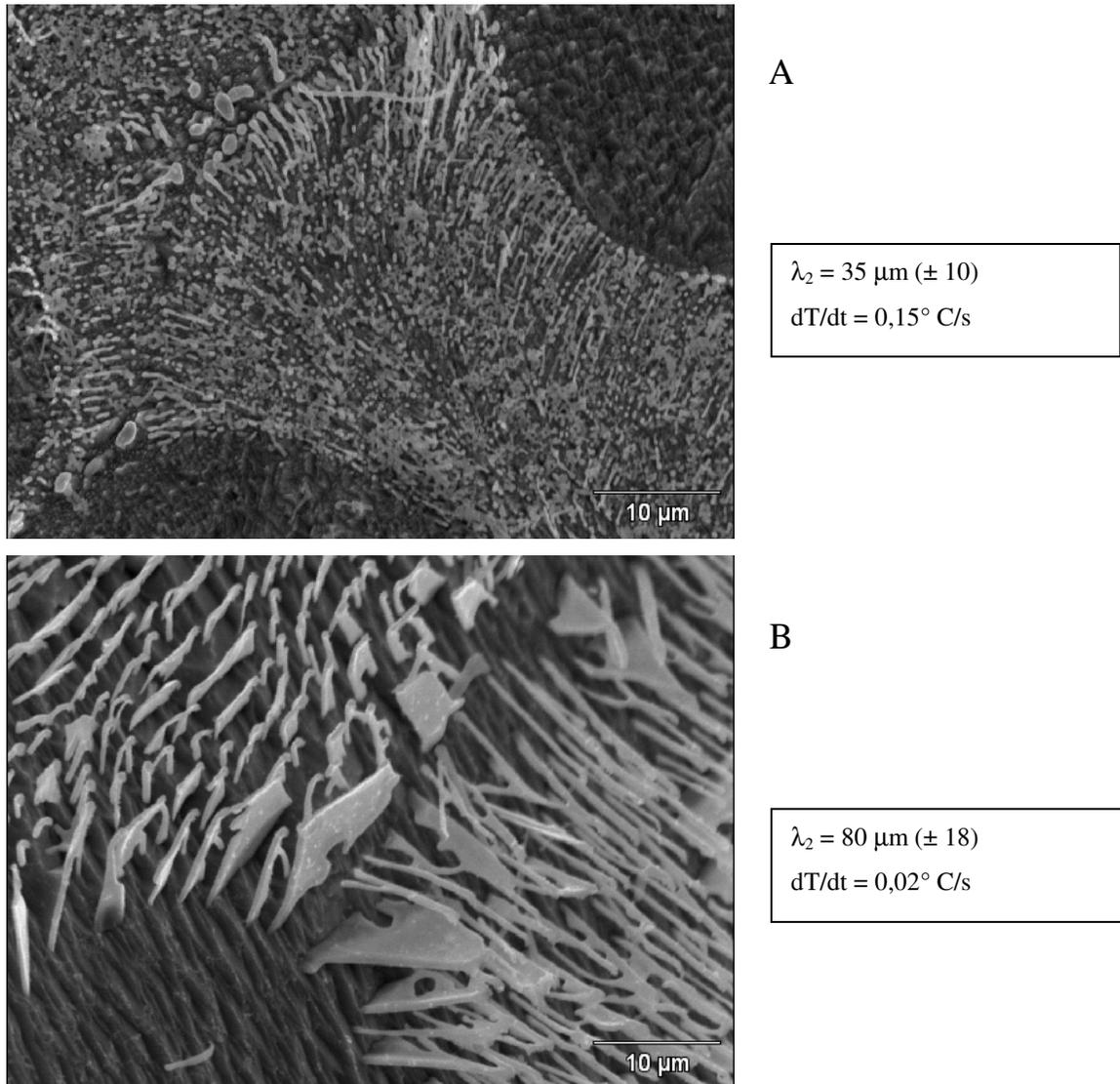


Figura 5.18 – Transição do intermetálico Ag_3Sn , solidificadas em duas diferentes taxas de resfriamento: (a) $0,15^\circ \text{C/s}$ (resfriamento lento) com a morfologia de esferoides e fibras e (b) $0,02^\circ \text{C/s}$ (resfriamento muito lento) com morfologia de fibras e placas.

Na Figura 5.19 apresenta-se a distribuição da morfologia dos intermetálicos Ag_3Sn (Esferas, fibras e placas) com a posição em relação à chapa-molde. Os parâmetros medidos nos intermetálicos Ag_3Sn foram os diâmetros (d) das esferas (esferóides), das fibras e comprimento das placas (L). Observa-se que não existe uma correlação direta com os espaçamentos

dendríticos, porém percebe-se que tanto os espaçamentos dendríticos, quanto os parâmetros “d” e “L” tendem a crescer com o aumento da distância da interface em relação à chapa-molde. Contudo, a variação do parâmetro “d; L” é bastante sutil em relação à variação observada para os espaçamentos dendríticos. Observa-se ainda que até em torno de 10 mm a morfologia do intermetálico que prevalece é a de esferóides. Entre 10 mm até em torno de 40 mm coexistem esferas + fibras. A coexistência de fibras + placas torna-se evidente a partir de 60 mm da interface, o que corresponde a uma taxa de resfriamento e torno de $0,10^{\circ} C/s$, conforme mostrado na Figura 5.19 (A). Na Figura 5.19 (B) evidencia-se a correlação entre os diâmetros das esferas, fibras e comprimento das placas dos intermetálicos Ag_3Sn com taxa de resfriamento ao longo da distância estudada nos lingotes das ligas examinadas.

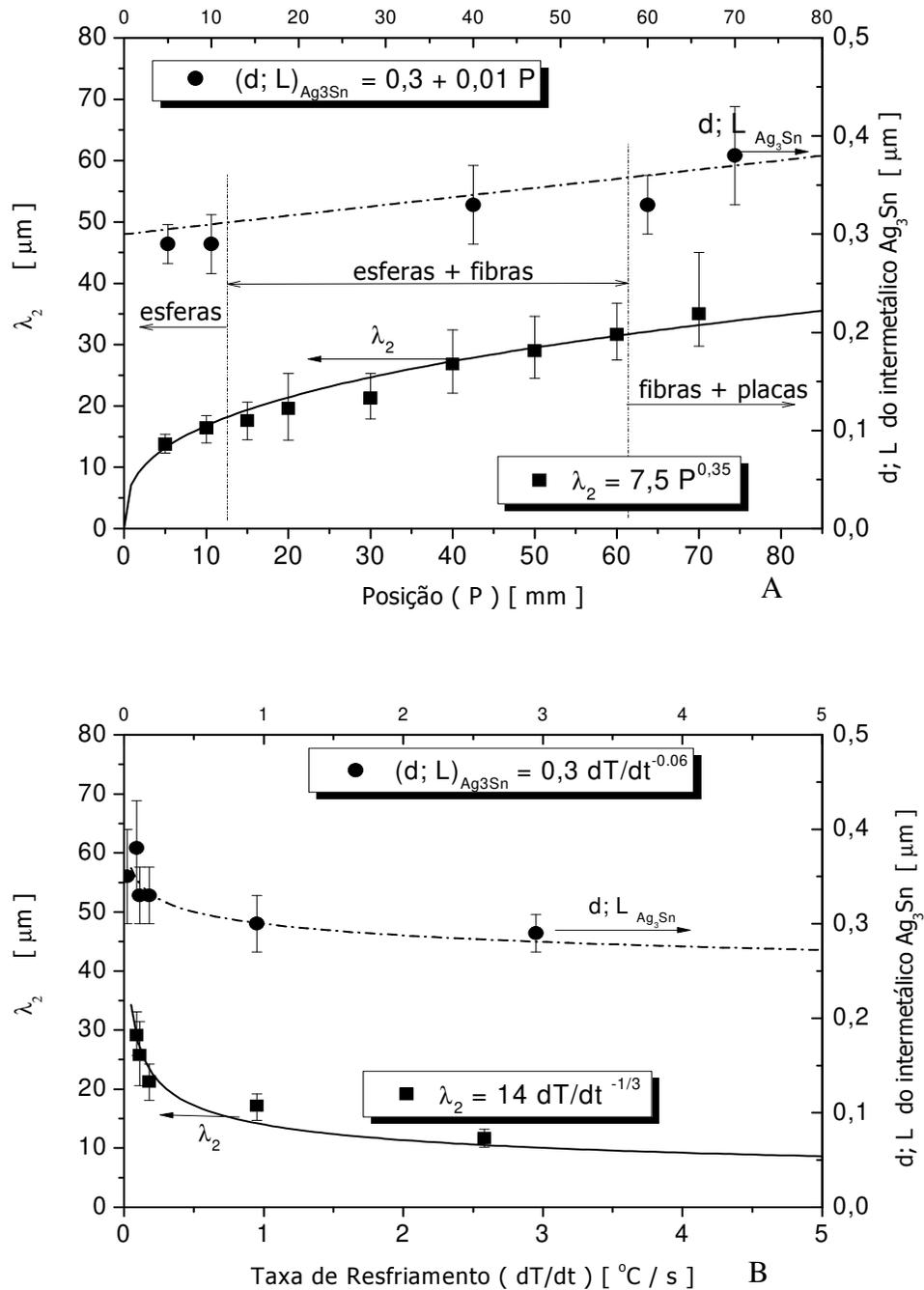


Figura 5.19 – Correlação entre diâmetro de esferas e fibras (d) e largura (L) dos intermetálicos Ag_3Sn da liga Sn-2%Ag com: (A) distância em relação à chapa-molde e (B) taxa de resfriamento comparando-se com as variações apresentadas pelos espaçamentos dendríticos.

A Figura 5.20 apresenta a ilustração esquemática da morfologia do intermetálico Ag_3Sn exemplificando a forma que os esferóides (A) coalescem (B) formando as fibras (C). As fibras formadas também coalescem (D) formando as placas (E). A Figura 5.17 também apresenta a forma de como são medidos os diâmetros dos esferóides e das fibras e o comprimento das placas do intermetálico Ag_3Sn (Shen, Chan e Liu, 2008).

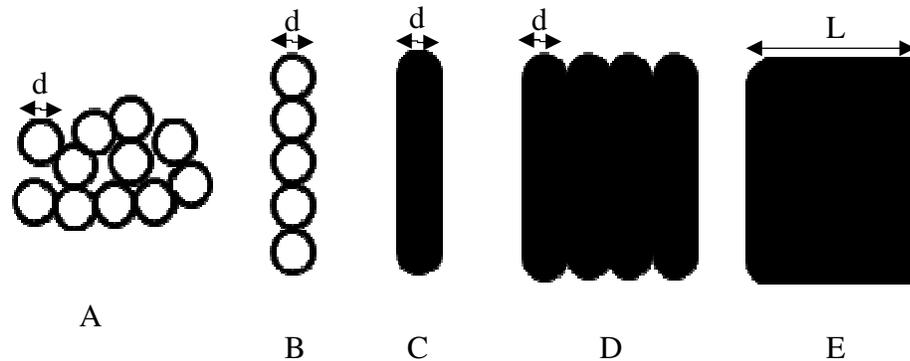


Figura 5.20 – Ilustração esquemática da morfologia do intermetálico Ag_3Sn na forma de esferóides (A), fibras (C) e placas (E) e do coalescimento dos esferóides (B) e das fibras (D).

5.5 Variáveis Térmicas de Solidificação das Ligas do Sistema Sn-Bi

Nas Figuras 5.21 A e B e Figura 5.22 apresentam-se as curvas de resfriamento das ligas Sn-10%Bi, Sn-20%Bi e Sn-40%Bi, respectivamente. As curvas correspondem às temperaturas registradas por termopares posicionados em seis (06) diferentes posições específicas a partir da chapa-molde (base refrigerada do lingote), sendo: 04, 12, 22, 38, 54 e 68 mm na cavidade de vazamento.

Observa-se que para todas as ligas estudadas, as curvas de resfriamento para as posições mais próximas à base apresentam menores tempos de solidificação.

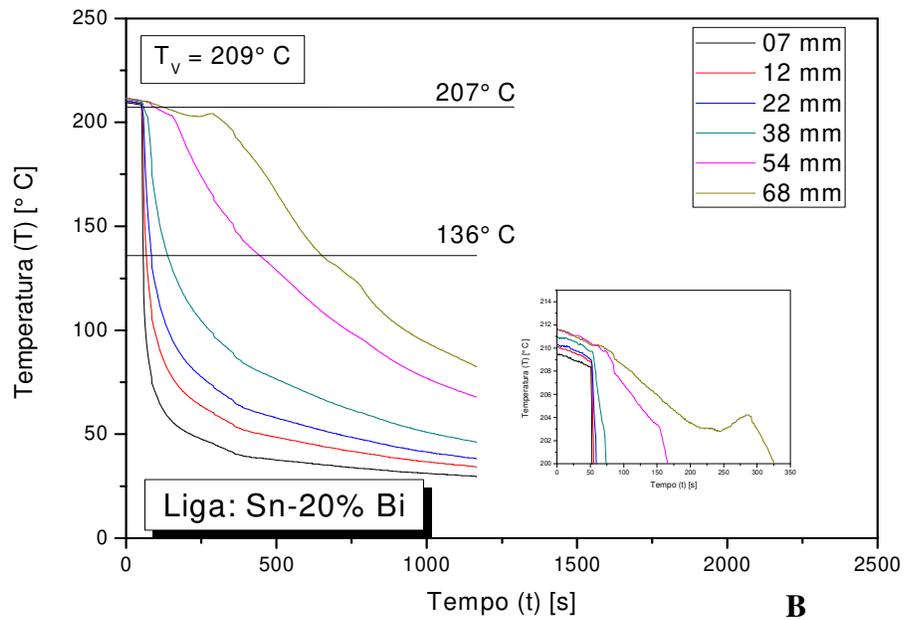
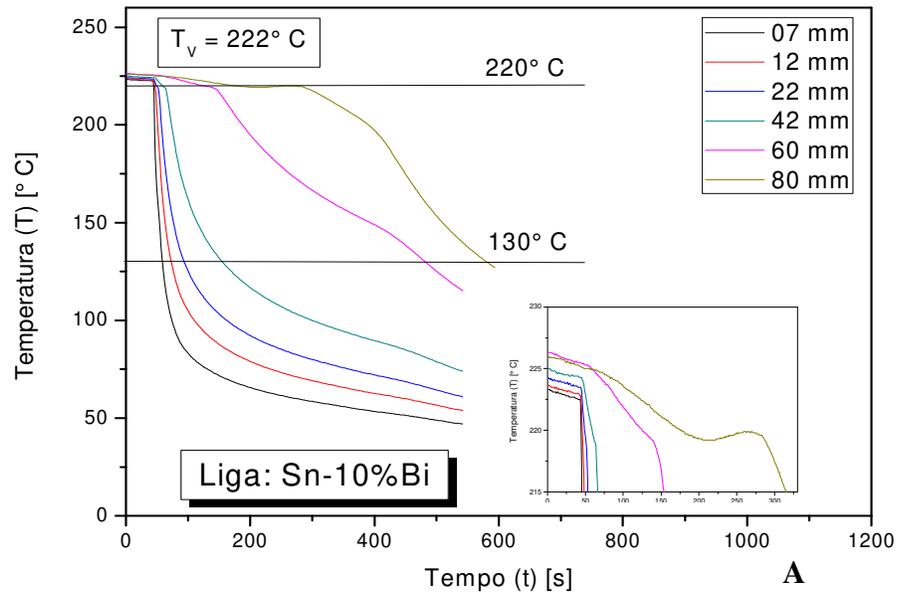


Figura 5.21 - Curvas experimentais de resfriamento das ligas na solidificação direcional ascendente: (A) Sn-10%Bi e (B) Sn-20%Bi.

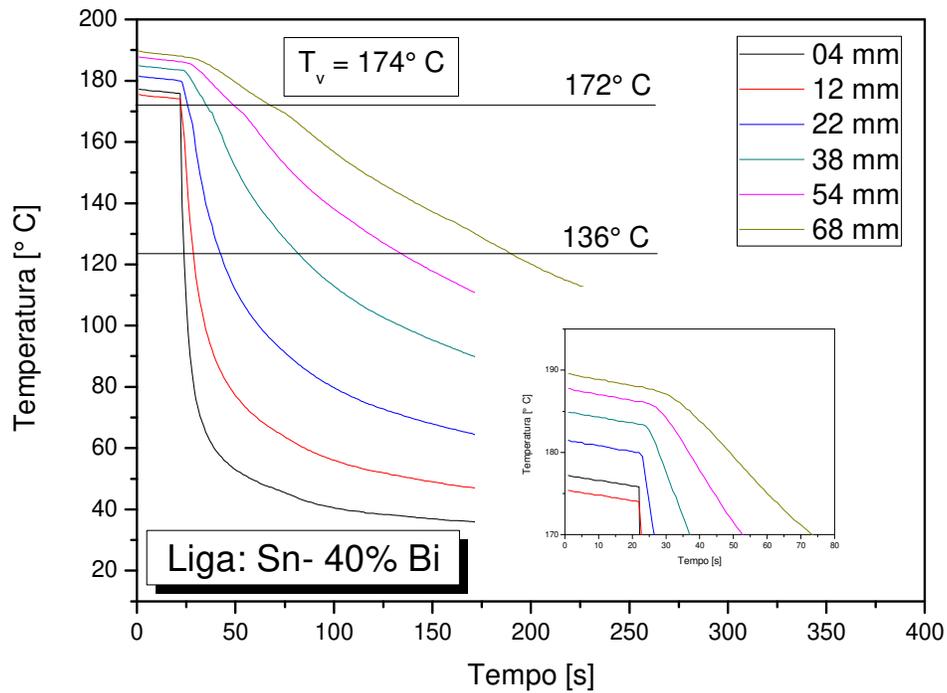


Figura 5.22 - Curvas experimentais de resfriamento da liga Sn-40%Bi na solidificação direcional ascendente.

A Figura 5.23 apresenta os pontos experimentais referentes à posição a partir da interface metal/molde de refrigeração para cada um dos termopares inseridos no lingote em função do tempo correspondente à passagem da isoterma *liquidus* para as três ligas do sistema Sn-Bi estudadas.

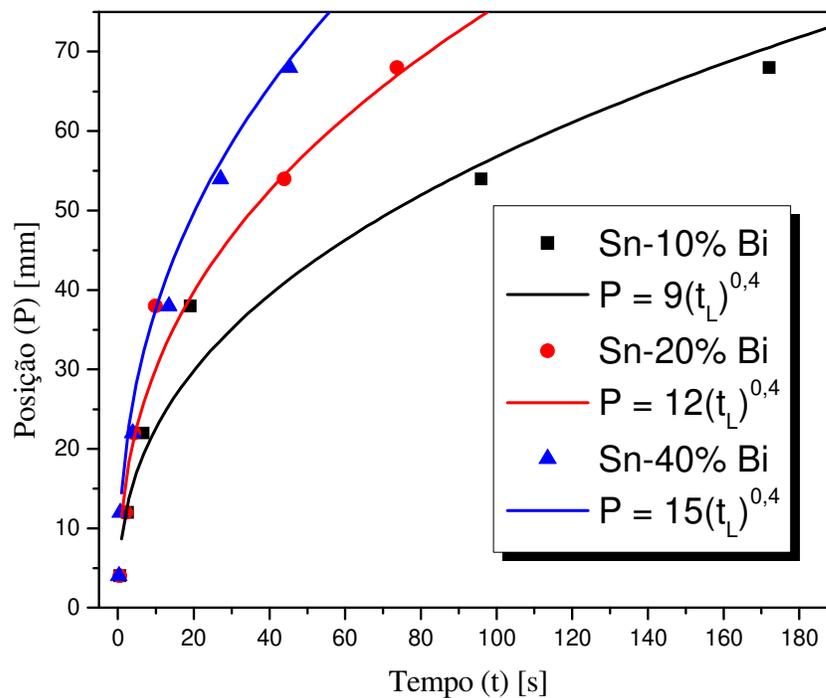


Figura 5.23 - Tempo de passagem da isoterma *liquidus* por posição (P) da interface metal/molde em função do tempo (t) para as ligas Sn-10%Bi, Sn-20%Bi e Sn-40%Bi.

As velocidades das isotermas *liquidus* (V_L) experimentais de cada liga são determinadas por meio da derivada da função $P = f(t)$ obtida experimentalmente, isto é, $V_L = dP/dt$. Equações do tipo $V = f(P)$ são obtidas após reescrever as equações $P = f(t)$ como $t = f(P)$ e substituindo-as nas equações de $V = f(t)$, obtidas pela derivada mencionada anteriormente. Observa-se na Figura 5.24 que para as ligas Sn-10%Bi, Sn-20%Bi e Sn-40%Bi examinadas existe uma diminuição da velocidade das isotermas *liquidus* para as posições mais afastadas da interface metal/molde. Isso também pode ser explicado em função do aumento crescente da resistência térmica da camada solidificada com a evolução do processo de solidificação, similarmente ao que foi anteriormente discutido para a liga do sistema binário Sn-Ag. Como reflexo dos resultados observados na Figura 5.24, observa-se que a liga com maior teor de soluto apresenta maior velocidade como

função da posição, ou seja, para uma mesma posição a liga Sn-40%Bi apresenta maior velocidade em relação às demais ligas, seguida pela liga Sn-20%Bi e finalmente a liga Sn-10%Bi.

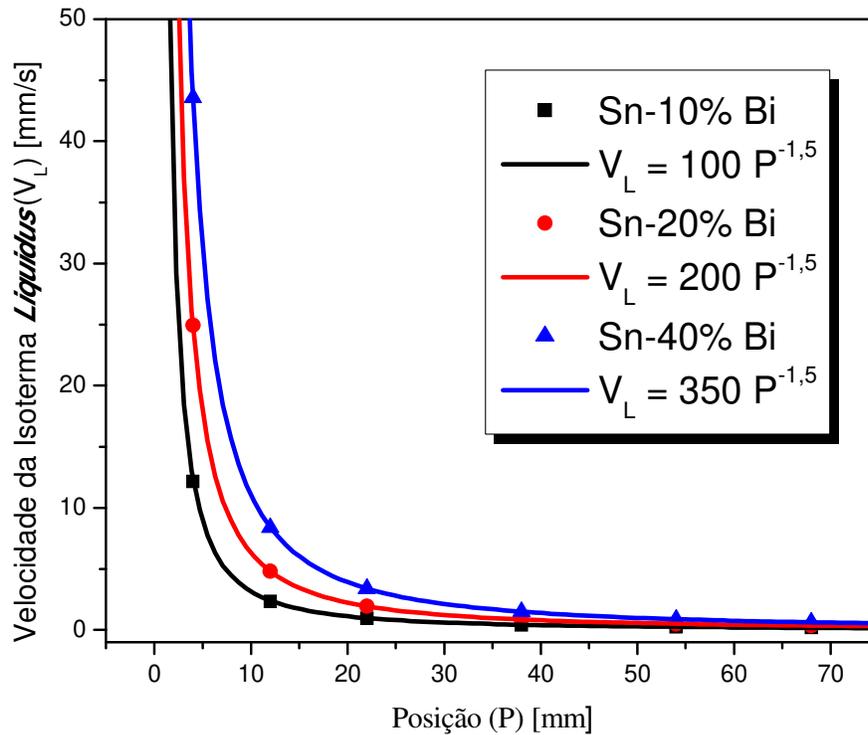


Figura 5.24 - Velocidades das isotermas *liquidus* em função da posição para as ligas Sn-10, 20 e 40%Bi.

As taxas de resfriamento foram determinadas considerando-se os dados térmicos coletados imediatamente após a passagem da isoterma *liquidus* por cada termopar. Na Figura 5.25, apresenta-se a consolidação das curvas experimentais que representam a taxa de resfriamento em função da posição para as ligas Sn-10, 20 e 40%Bi. Observa-se uma diminuição progressiva desta variável térmica para as posições mais afastadas da interface metal/molde.

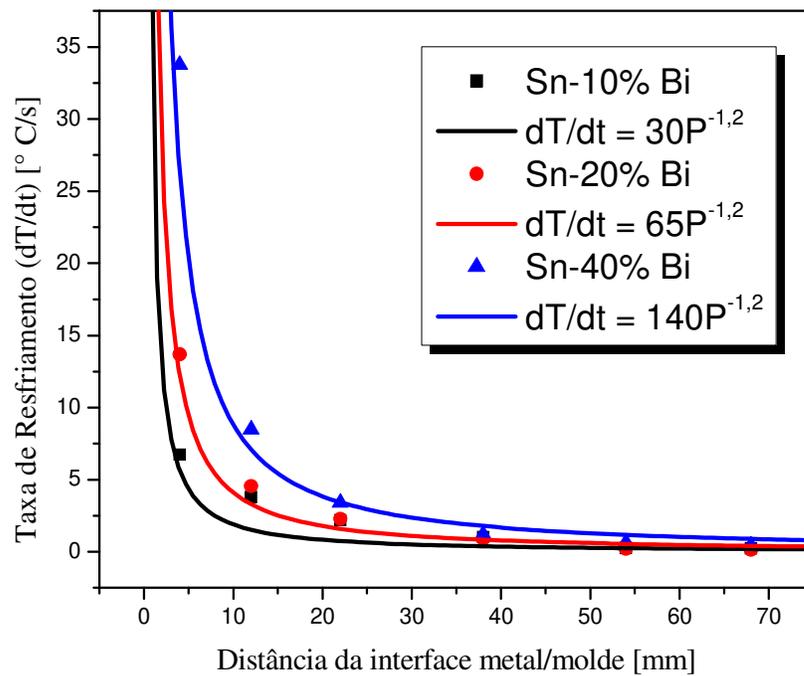


Figura 5.25 - Taxas de resfriamento em função da posição a partir da interface metal/molde para as ligas Sn-10, 20 e 40%Bi.

Representam-se nas Figuras 5.26 (A) e (B) e 5.27 os tempos locais de solidificação (t_{SL}), para as ligas Sn-10%Bi, Sn-20%Bi e Sn-40%Bi, respectivamente, e verifica-se que, com o aumento da distância da interface metal/molde, maiores são os intervalos de solidificação.

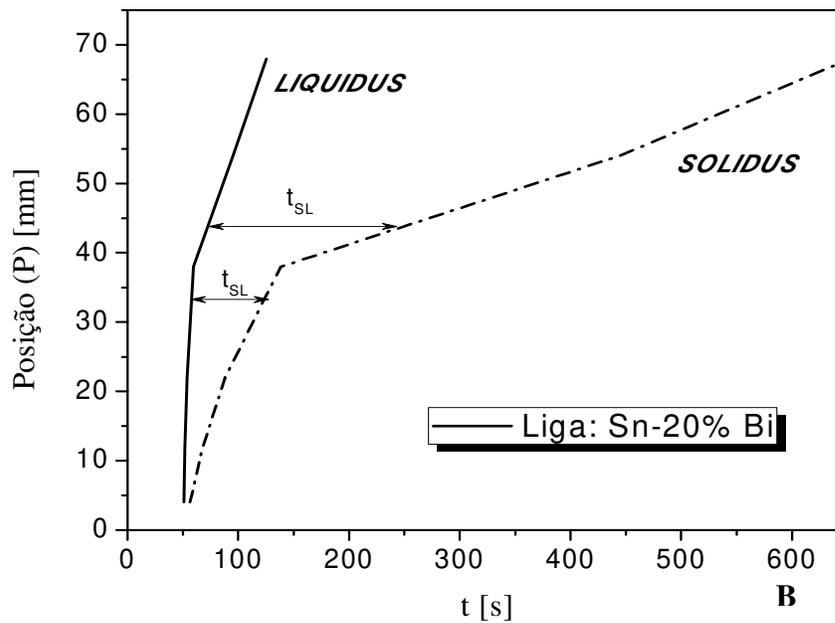
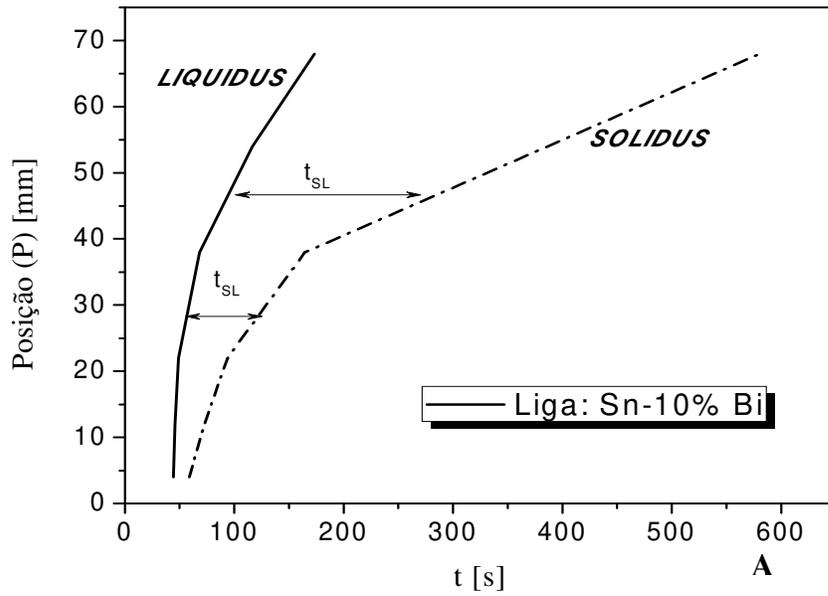


Figura 5.26 - Tempo de deslocamento das isoterma *liquidus* e *solidus* em função da posição para a liga: (A) Sn-10%Bi e (B) Sn-20%Bi.

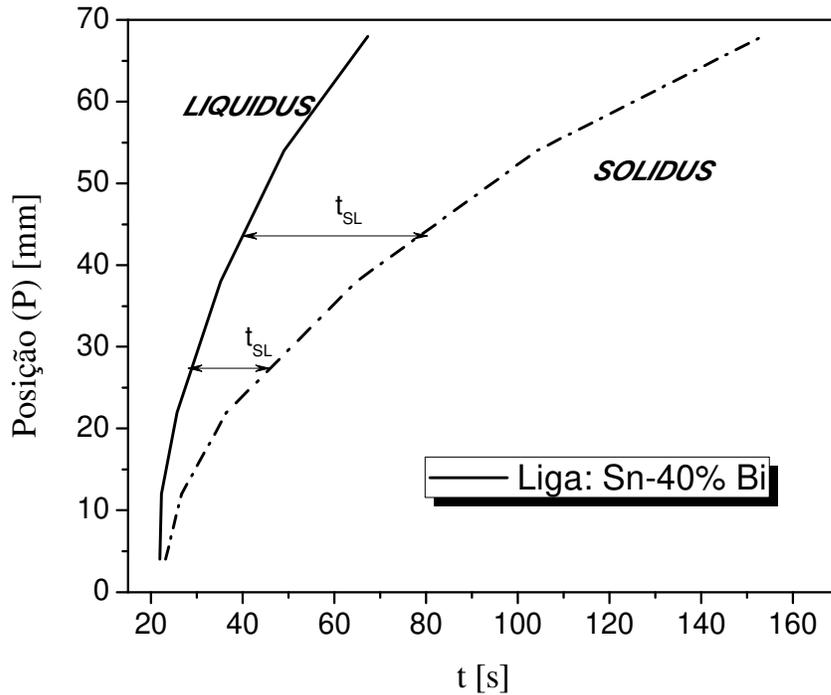


Figura 5.27 - Tempo de deslocamento das isoterma *liquidus* e *solidus* em função da posição para a liga Sn-40%Bi.

5.6 Estruturas de Solidificação das ligas Sn-Bi: *Macroestruturas*

As macroestruturas das ligas Sn-10%Bi, Sn-20%Bi e Sn-40%Bi são apresentadas nas Figuras 5.28 A, B e C, respectivamente. Essas ligas foram solidificadas unidirecionalmente de forma ascendente em um aparato de solidificação descrito anteriormente no Capítulo 4. Observa-se a ocorrência de estruturas totalmente colunares em toda extensão dos lingotes.

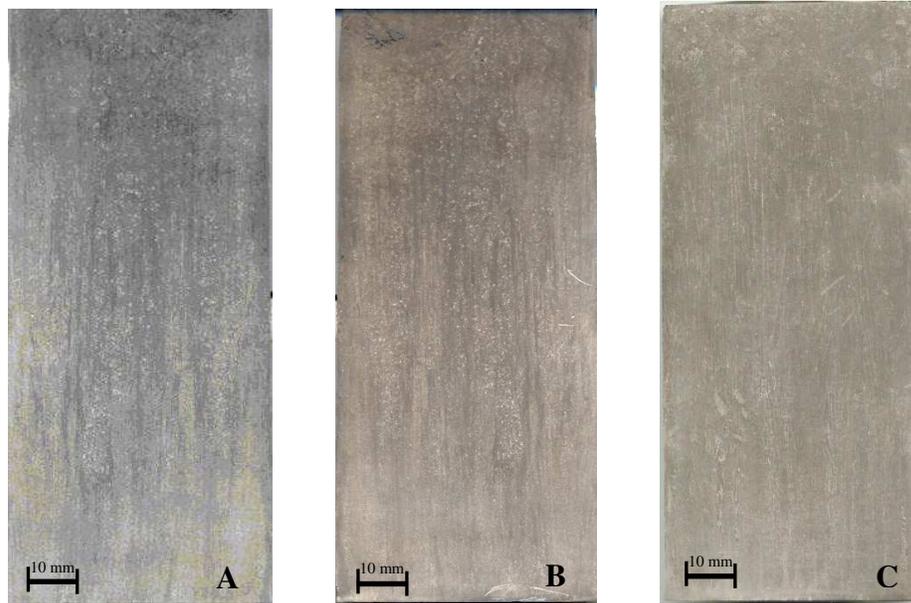
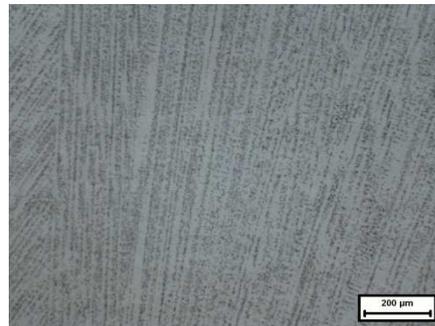


Figura 5.28 - Macroestruturas de lingotes das ligas: (A) Sn-10%Bi, (B) Sn-20%Bi e (C) Sn-40%Bi.

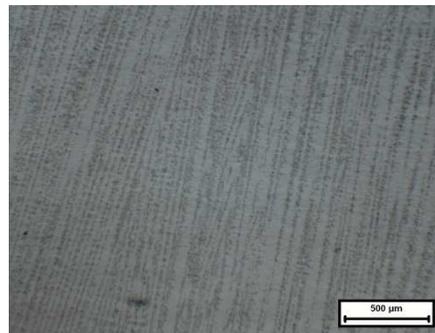
5.7 Estruturas de Solidificação das ligas Sn-Bi: *Microestruturas*

Microestruturas típicas para as ligas examinadas do sistema Sn-Bi são observadas ao longo das seções longitudinais, conforme mostrado nas Figuras 5.29, 5.30 e 5.31 para as ligas Sn-10%Bi, Sn-20%Bi e Sn-40%Bi, respectivamente. As microestruturas foram obtidas nas posições 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70 e 80 mm a partir da interface metal/molde. As ligas Sn-10%Bi e Sn-20%Bi apresentaram microestruturas com pouca definição da morfologia dendrítica, não permitindo a realização de medições confiáveis de λ_2 e conseqüentemente, não foram levadas adiante nos estudos sistemáticos previstos. Por outro lado, a liga Sn-40%Bi apresentou uma microestrutura com formação dendrítica nítida, podendo ser observada a tendência de maiores

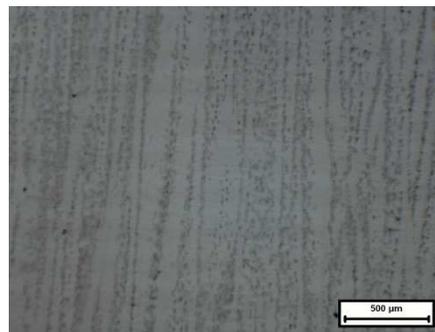
valores de espaçamentos dendríticos secundários para posições mais distantes da base de refrigeração.



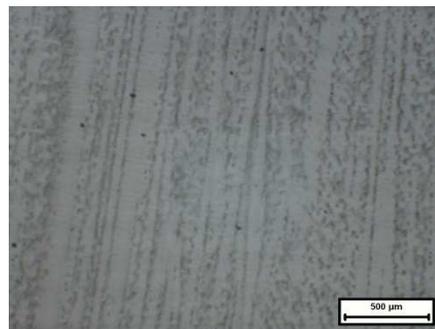
$P = 5 \text{ mm}$
 $V_L = 4,5 \text{ mm/s}$
 $dT/dt = 4,4^\circ \text{ C/s}$



$P = 20 \text{ mm}$
 $V_L = 1,2 \text{ mm/s}$
 $dT/dt = 0,8^\circ \text{ C/s}$



$P = 40 \text{ mm}$
 $V_L = 0,6 \text{ mm/s}$
 $dT/dt = 0,4^\circ \text{ C/s}$

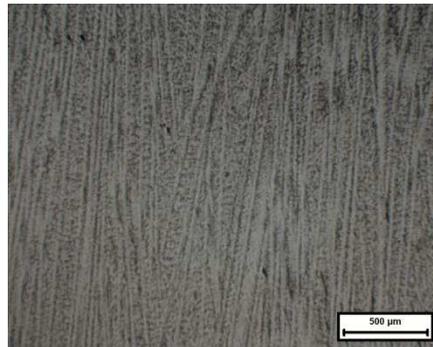


$P = 60 \text{ mm}$
 $V_L = 0,4 \text{ mm/s}$
 $dT/dt = 0,2^\circ \text{ C/s}$

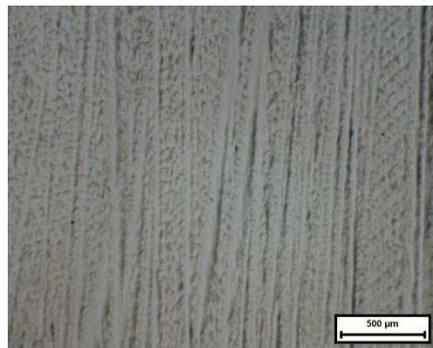
Figura 5.29 - Microestruturas da liga Sn-10%Bi nas posições 05, 20, 40 e 60 mm a partir da base de refrigeração.



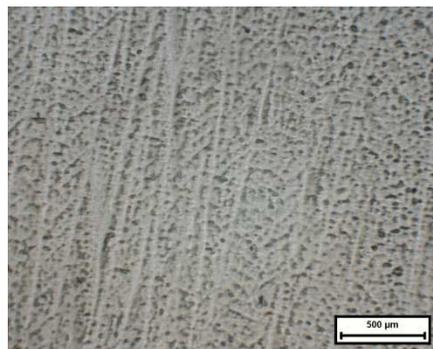
$P = 05 \text{ mm}$
 $V_L = 7,2 \text{ mm/s}$
 $dT/dt = 9,4^\circ \text{ C/s}$



$P = 20 \text{ mm}$
 $V_L = 1,9 \text{ mm/s}$
 $dT/dt = 1,8^\circ \text{ C/s}$

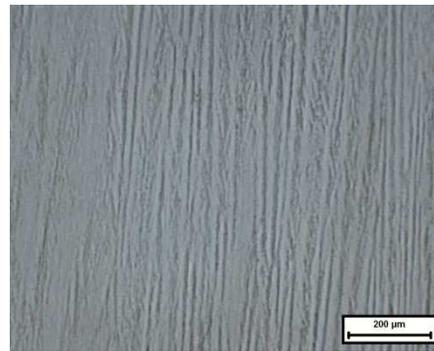


$P = 40 \text{ mm}$
 $V_L = 0,9 \text{ mm/s}$
 $dT/dt = 0,8^\circ \text{ C/s}$



$P = 60 \text{ mm}$
 $V_L = 0,6 \text{ mm/s}$
 $dT/dt = 0,5^\circ \text{ C/s}$

Figura 5.30 - Microestruturas da liga Sn-20%Bi nas posições 05, 20, 40 e 60 mm a partir da base de refrigeração.

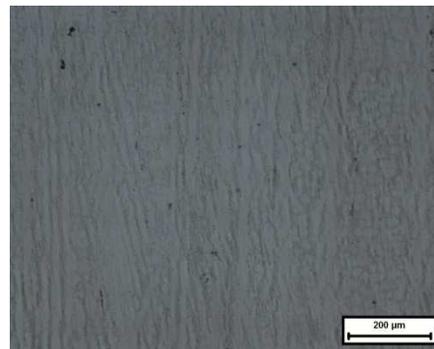


P = 05 mm

$\lambda_2 = 11(\pm 1) \mu\text{m}$

$V_L = 9,3 \text{ mm/s}$

$dT/dt = 20,3^\circ \text{ C/s}$

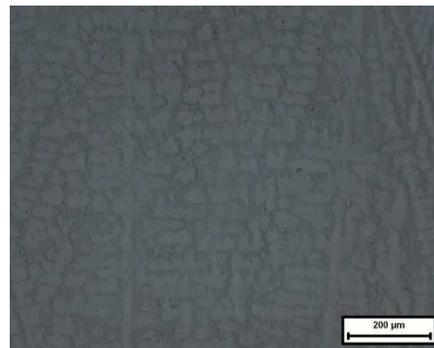


P = 20 mm

$\lambda_2 = 25(\pm 1) \mu\text{m}$

$V_L = 2,4 \text{ mm/s}$

$dT/dt = 3,8^\circ \text{ C/s}$



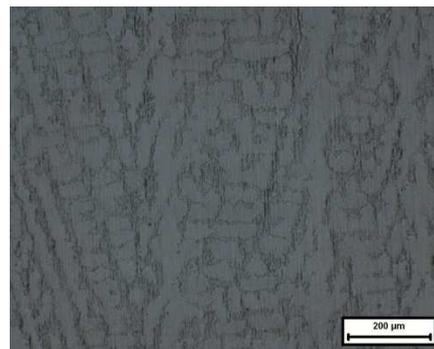
P = 40 mm

$\lambda_2 = 36(\pm 2) \mu\text{m}$

$V_L = 1,2 \text{ mm/s}$

$dT/dt = 1,7^\circ \text{ C/s}$

$\lambda_3 = 32(\pm 3) \mu\text{m}$



P = 60 mm

$\lambda_2 = 45(\pm 3) \mu\text{m}$

$V_L = 0,8 \text{ mm/s}$

$dT/dt = 1,0^\circ \text{ C/s}$

$\lambda_3 = 38(\pm 2) \mu\text{m}$

Figura 5.31 - Microestruturas da liga Sn-40%Bi nas posições 05, 20, 40 e 60 mm a partir da base de refrigeração.

5.8 Correlação entre as Variáveis Térmicas de Solidificação e Parâmetros Microestruturais da Liga Sn-40%Bi

O gráfico da Figura 5.32 apresenta os valores médios dos espaçamentos dendríticos secundários medidos para a liga analisada Sn-40%Bi. Verifica-se que os espaçamentos secundários aumentam com a posição (P) a partir interface metal/molde, mantendo sempre a tendência de crescimento representada por uma equação na forma de potência, com expoente positivo.

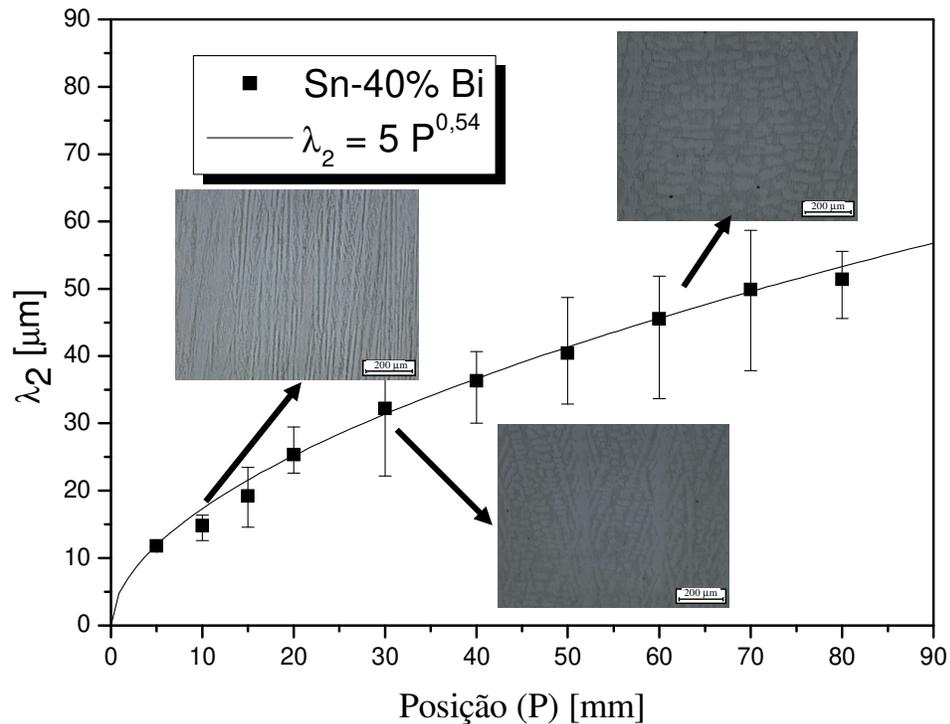


Figura 5.32 - Variação dos espaçamentos dendríticos secundários (λ_2) em função da posição para a liga Sn-40%Bi.

Na Figura 5.33 apresentam-se as correlações entre os espaçamentos dendríticos secundários (λ_2) e a velocidade da isoterma *liquidus* para a liga Sn-40%Bi. Observa-se que expressões do tipo $\lambda_2 = A(V_L)^{-2/3}$ caracterizam a variação experimental dos espaçamentos dendríticos secundários em função da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*. Esses resultados estão em conformidade com diversos estudos realizados por **Quaresma (1999)**, **Osório (2004)**, **Peixoto (2009)**, **Canté (2009)**, **Garcia (2008)**, **Goulart (2010)** para ligas de outros sistemas binários solidificadas em condições transitórias.

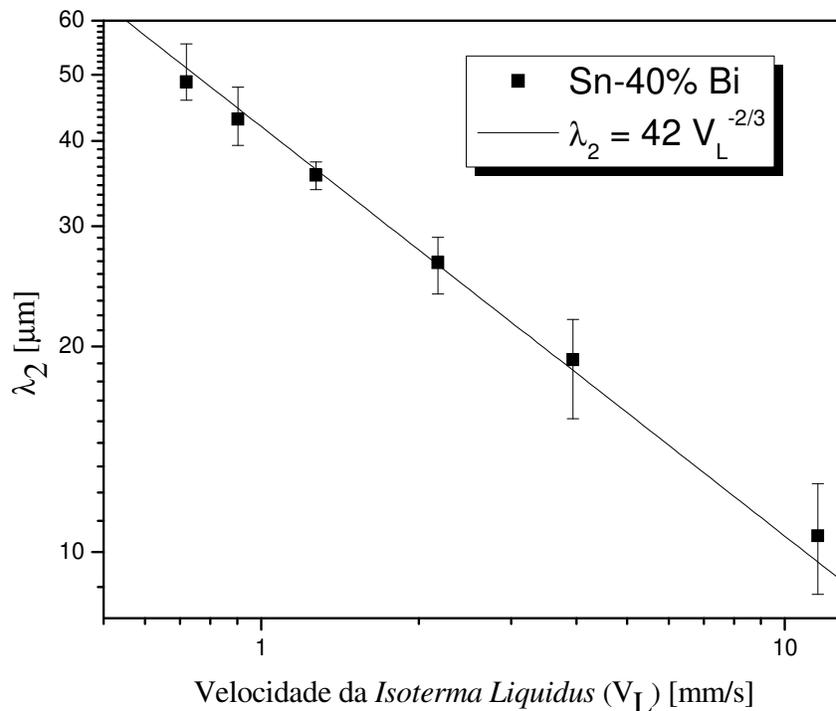


Figura 5.33 -Variação dos espaçamentos dendríticos secundários (λ_2) em função da velocidade da isoterma *liquidus* (V_L) para a liga Sn-40%Bi.

A Figura 5.34 correlaciona a variação dos espaçamentos dendríticos secundários (λ_2) com a taxa de resfriamento para a liga Sn-40%Bi. Pode-se observar que uma expressão do tipo $\lambda_2 = A(dT/dt)^{-1/3}$ caracteriza a variação experimental dos espaçamentos dendríticos secundários em função da taxa de resfriamento.

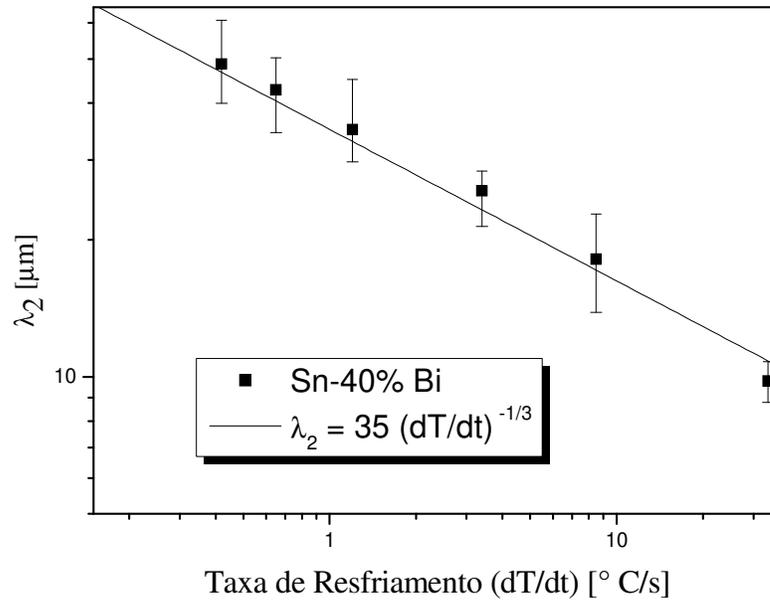


Figura 5.34 - Variação dos espaçamentos dendríticos secundários (λ_2) em função da taxa de resfriamento para a liga Sn-40%Bi.

A Figura 5.35 apresenta os espaçamentos dendríticos secundários em relação ao tempo local de solidificação da liga Sn-40%Bi. Pode-se verificar que uma expressão do tipo $\lambda_2 = A(t_{SL})^{1/3}$, a qual também é amplamente verificada por outros pesquisadores (**Quaresma, 1999**), (**Osório, 2004**), (**Goulart, 2010**) caracteriza a variação experimental dos espaçamentos dendríticos secundários em função tempo local de solidificação.

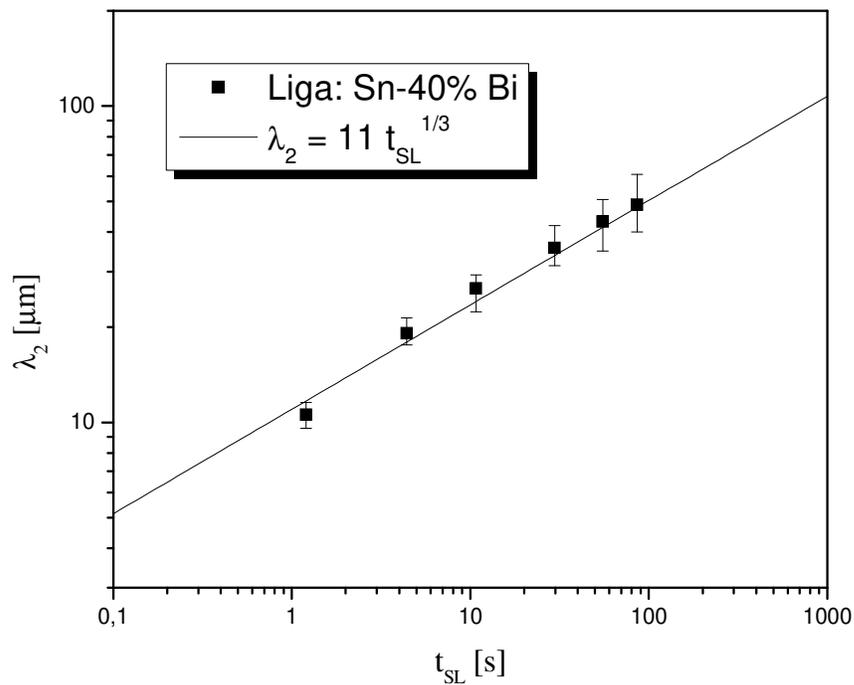


Figura 5.35 – Espaçamento dendrítico secundário em função do tempo local de solidificação para a liga Sn-40%Bi.

5.9 Correlações entre Espaçamentos Dendríticos e os Parâmetros do Ensaio de Tração

Para a determinação da relação entre os espaçamentos dendríticos secundários (λ_2) e propriedades mecânicas torna-se necessário o conhecimento de como se comportam os espaçamentos dendríticos ao longo das posições específicas, chegando-se aos perfis e equações que retratam esse comportamento.

Determinada a correlação $\lambda_2 = f(\text{posição})$ providenciou-se a confecção de corpos-de-prova destinados ao ensaio de tração uniaxial com taxa de deformação de $1,67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$,

correlacionadas com essas mesmas posições específicas, conforme mostrado no Capítulo 4. A partir dos resultados do ensaio de tração para cada posição determinaram-se os valores de limite de resistência à tração, os limites de escoamento e o alongamento específico para cada uma das ligas e em cada uma das posições escolhidas. Conhecendo-se também o arranjo microestrutural em cada uma dessas posições, foi possível correlacionar $\sigma_{m\acute{a}x.} = f(\lambda_2)$. Nas Figuras 5.36, 5.37 e 5.38 apresentam-se os resultados experimentais de curvas tensão-deformação para as ligas Sn-2%Ag, Sn-3,5%Ag e Sn-40%Bi, respectivamente, associados à cada posição ensaiada.

Para a liga Sn-2%Ag, observa-se que todos os valores de $\sigma_{m\acute{a}x.}$ ficam entre 22 e 26 MPa, enquanto que, para a liga Sn-3,5%Ag, esses valores apresentaram-se na ordem de 31 a 34 MPa. A liga Sn-40%Bi possui valores de $\sigma_{m\acute{a}x.}$ bem superiores, na ordem de 72 a 74 MPa. Por sua vez, os alongamentos específicos destas ligas ficaram na ordem de 24 a 33% para a liga Sn-2%Ag, entre 20 a 36% para a liga Sn-3,5%Ag e 12 a 17% para a liga Sn-40%Bi.

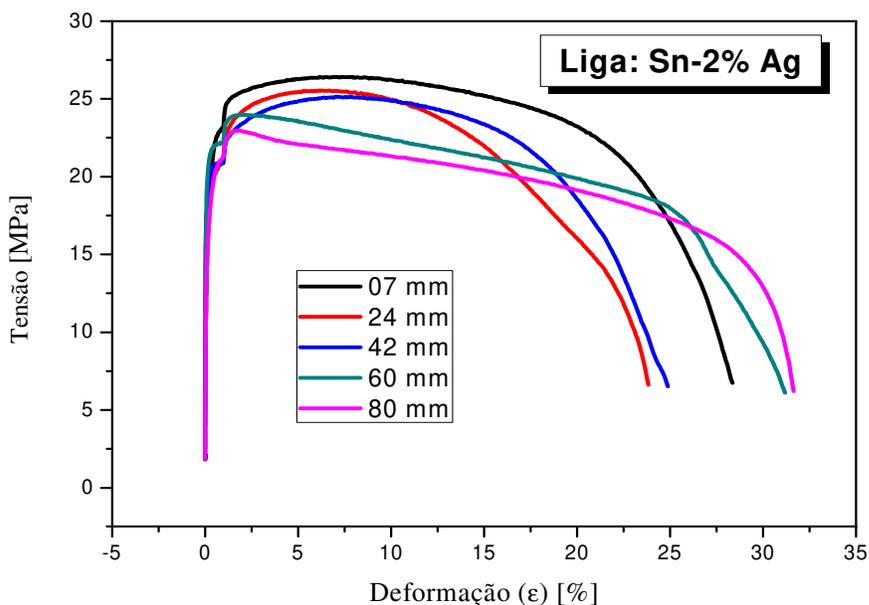


Figura 5.36 - Curvas tensão/deformação para a liga Sn-2%Ag, obtidas de corpos-de-prova retirados das posições específicas.

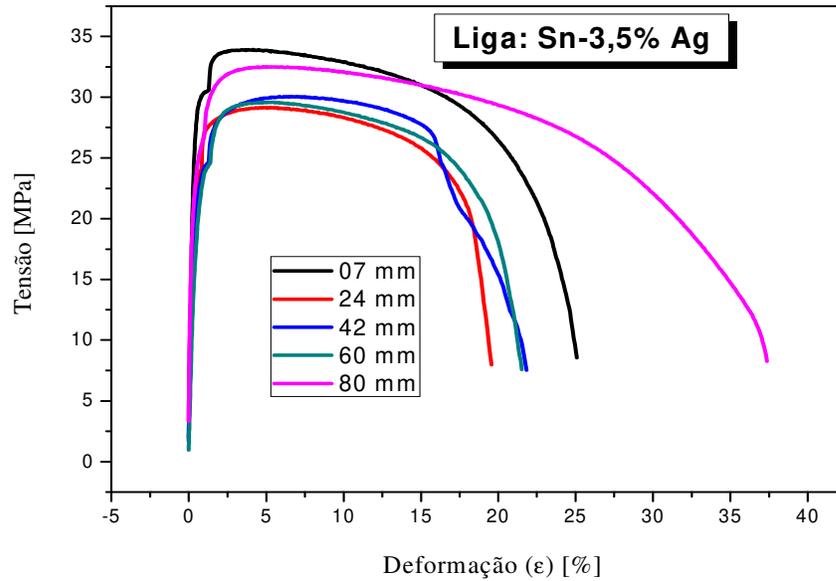


Figura 5.37 - Curvas tensão/deformação para a liga Sn-3,5%Ag, obtidas de corpos-de-prova retirados das posições específicas.

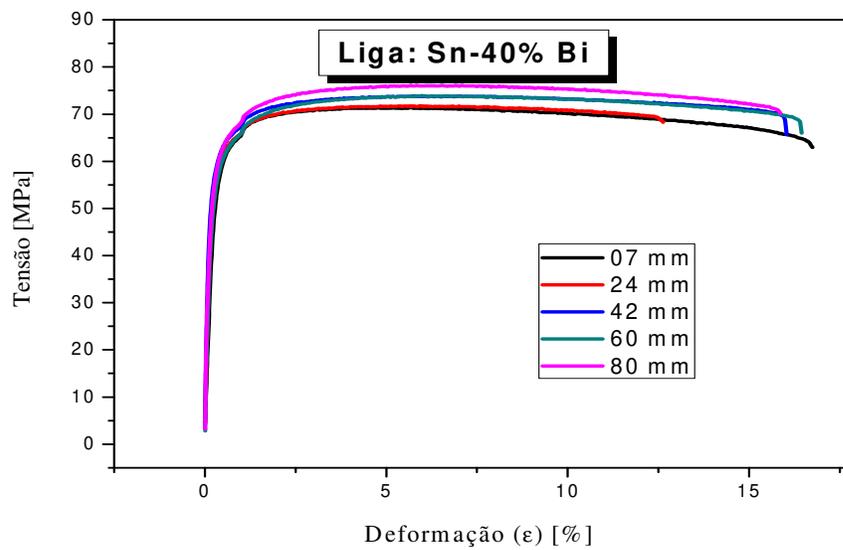


Figura 5.38 - Curvas tensão/deformação para a liga Sn-40%Bi, obtidas de corpos-de-prova retirados das posições específicas.

Nas Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3 apresentam-se as médias dos valores do limite de resistência à tração, limite de escoamento e alongamento específicos correlacionados com os espaçamentos dendríticos secundários e eventualmente outros dois parâmetros microestruturais como a morfologia do intermetálico Ag_3Sn (esferóides, fibras e placas) para as ligas Sn-2% e 3,5%Ag, e a formação e influência dos espaçamentos dendríticos terciários para as ligas Sn-3,5%Ag e Sn-40%Bi.

Tabela 5.1 - Valores de parâmetros microestruturais e propriedades mecânicas da liga Sn-2%Ag.

Liga: Sn-2%Ag						
Posição	LRT	LE	Alongamento	λ_2	Ag_3Sn	$\lambda_{\text{Ag}_3\text{Sn}}$
7	27 ($\pm 0,4$)	20 ($\pm 0,5$)	28 (± 2)	15 (± 1)	Esferas	0,29 μm
24	25 ($\pm 0,5$)	19 ($\pm 0,8$)	24 (± 3)	23 (± 2)	Esferas	0,33 μm
42	25 ($\pm 0,5$)	20 ($\pm 0,5$)	25 (± 2)	28 (± 2)	Esferas + Fibras	$d_\epsilon = 0,39 \mu\text{m}$ $d_f = 0,33 \mu\text{m}$
60	24 ($\pm 0,2$)	20 ($\pm 1,0$)	32 (± 2)	28 (± 2)	Fibras + Esferas	$d_f = 0,33 \mu\text{m}$
80	23 ($\pm 1,0$)	18 ($\pm 0,5$)	33 (± 3)	27 (± 2)	Fibras + Placas	$d_f = 0,38 \mu\text{m}$ $L_p = 2,09 \mu\text{m}$

Tabela 5.2 - Valores de parâmetros microestruturais e propriedades mecânicas da liga Sn-3,5%Ag.

Sn-3,5%Ag					
Posição	LRT	LE	Alongamento	λ_2	λ_3
7	34 ($\pm 0,8$)	28 ($\pm 0,5$)	26 (± 3)	12 (± 2)	
24	29 ($\pm 1,0$)	22 ($\pm 1,0$)	20 (± 3)	18 (± 1)	
42	30 ($\pm 1,2$)	22 ($\pm 1,0$)	22 (± 2)	22 (± 2)	20 (± 2)
60	31 ($\pm 1,5$)	22 ($\pm 1,0$)	22 (± 2)	26 (± 2)	23 (± 2)
80	32 ($\pm 0,5$)	23 ($\pm 0,5$)	36 (± 2)	29 (± 2)	25 (± 2)

Tabela 5.3 – Valores de parâmetros microestruturais e propriedades mecânicas da liga Sn-40%Bi

Sn-40%Bi					
Posição	LRT	LE	Alongamento	λ_2	λ_3
7	71 ($\pm 1,2$)	60 ($\pm 0,5$)	17 (± 2)	14 (± 2)	
24	71 ($\pm 1,5$)	60 ($\pm 0,5$)	12 (± 2)	28 (± 2)	
42	73 ($\pm 1,0$)	60 ($\pm 0,5$)	16 (± 2)	38 (± 2)	32 (± 3)
60	74 ($\pm 0,5$)	58 ($\pm 0,5$)	16 (± 2)	46 (± 3)	38 (± 2)
80	76 ($\pm 0,5$)	59 ($\pm 0,5$)	16 (± 2)	53 (± 3)	40 (± 2)

Na Figura 5.39 ilustra-se uma representação esquemática do posicionamento de onde foram tomados (retirados) os corpos-de-prova para realização dos ensaios de tração.

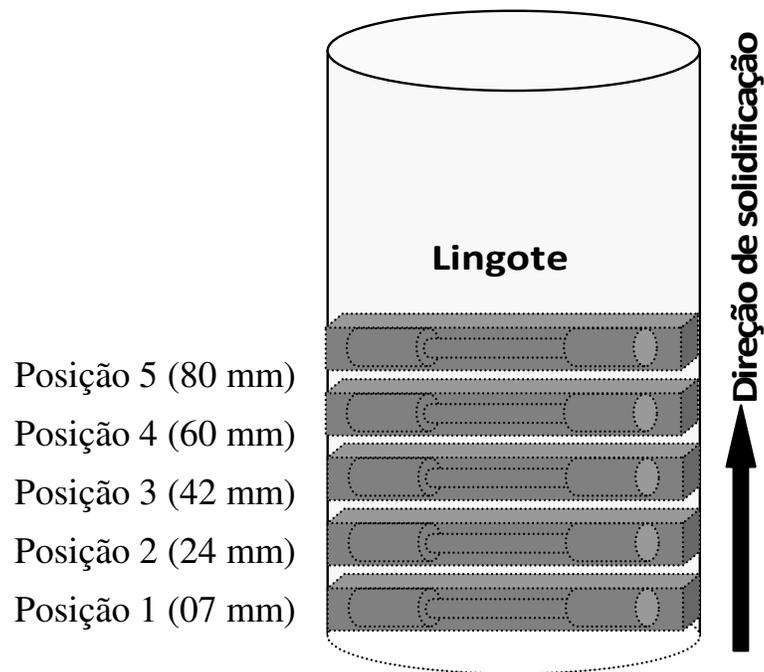


Figura 5.39 - Esquema ilustrativo da localização dos corpos-de-prova para ensaio de tração.

Conforme podem ser observados na Tabela 5.1 e Figuras 5.40 e 5.41, respectivamente, verifica-se que para a liga Sn-2%Ag há surgimento do intermetálico Ag₃Sn com um arranjo morfológico na forma de placas, mas que parece não interferir nos limites de resistência à tração (LRT) e nem no limite de escoamento (LE), os quais decaem com valores de espaçamentos mais grosseiros, entretanto, observa-se que existe uma influência expressiva nos valores de alongamento específico (ϵ), conforme apresentado na Figura 5.42. Com isso, uma queda nesses valores é observada até em torno de 40 mm de distância da chapa-mode (interface metal/molde) e sequencialmente para as posições de 60 e 80 mm da interface metal/molde, com formação dendrítica em torno de 30 μ m, correspondendo a valores de $(1/\lambda_2)^{0.5}$ entre 0,18 e 0,17, os valores experimentais para ϵ voltam a apresentar um aumento considerável (em torno de 1,5 x maiores), em relação àqueles verificados para as posições iniciais, conforme pode também ser observado na Figura 5.42. Isso está intimamente correlacionado com a presença da mistura de fibras + placas da morfologia do intermetálico Ag₃Sn.

Nas Figuras 5.40 e 5.41 apresentam-se equações correlacionando os resultados experimentais do limite de resistência à tração (LRT) e os limites de escoamento da liga Sn-2%Ag e os correspondentes valores médios de λ_2 correspondente a cada posição. Essas equações estão em um formato modificado e adaptado quando comparado àquele proposto inicialmente por Hall-Petch na década de 50 (**Petch, 1953**), onde se correlaciona a dureza com o tamanho de grão, ou seja, uma relação do tipo: $H = H_0 + K d^{-0.5}$, onde H é a dureza, “H₀” e “K” são constantes do material e “d” o diâmetro ou tamanho médio do grão (**Callister, 2004**). Assim, a correlação entre espaçamento dendrítico secundário e LRT e LE ficam num formato do tipo: $\sigma_{\text{máx}} = \sigma_0 + A (1/\lambda_2)^{0.5}$ e $\sigma_{\text{LE}} = \sigma_0 + A (1/\lambda_2)^{0.5}$, respectivamente, onde A é constante dependente do material e σ_0 é o valor mínimo de resistência mecânica que $\sigma_{\text{máx}}$ e σ_{LE} assumem quando o valor de λ_2 tende a infinito (estrutura mais grosseira possível). Essas correlações têm sido bastante difundidas nos últimos 12 anos dentro do Grupo de Pesquisa ao qual o proponente deste trabalho pertence (**Quaresma, 1999**), (**Osório, 2004**), (**Peixoto, 2009**), (**Canté, 2009**), (**Garcia, 2008**), (**Goulart, 2010**).

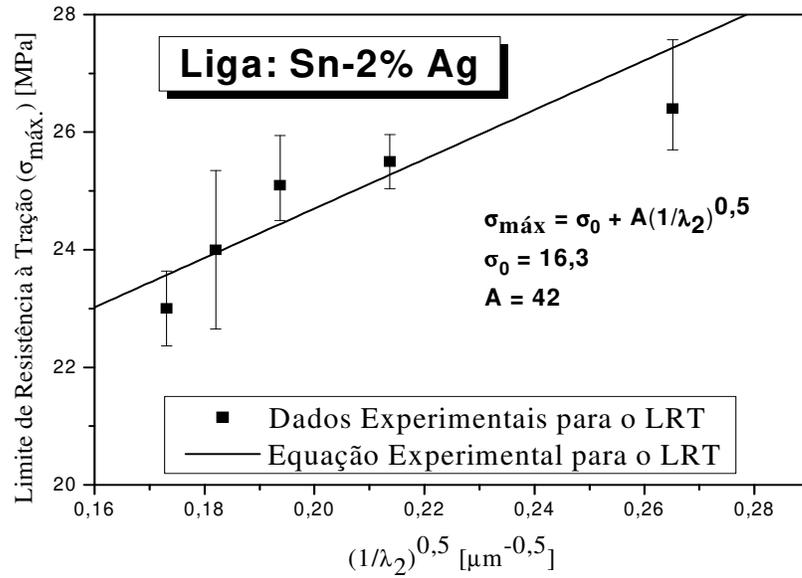


Figura 5.40 - Correlação entre limite de resistência à tração e λ_2 para a liga Sn-2%Ag.

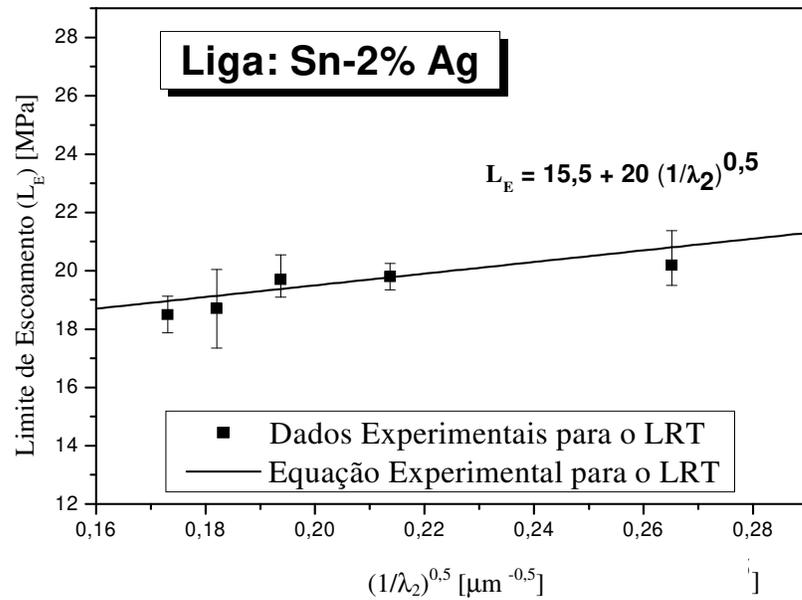


Figura 5.41 - Correlação entre limite de escoamento e λ_2 para a liga Sn-2%Ag.

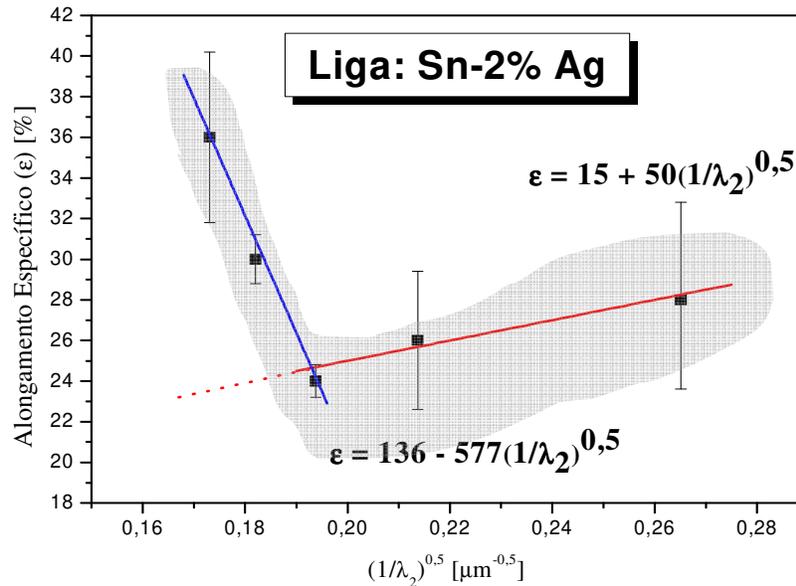


Figura 5.42 - Correlação entre alongamento específico e λ_2 para a liga Sn-2%Ag.

Para a liga Sn-3,5%Ag verifica-se que os valores de LRT são maiores em torno de 30% quando comparados aos resultados da liga com menor teor de prata. Essa observação tem fundamentação metalúrgica, do ponto de vista que existe mais soluto distribuído na matriz, o que resulta em reforço da matriz quanto às solicitações mecânicas. Isso também foi observado recentemente nas investigações de Chuang (Chuang *et al.*, 2012) e Ding (Ding *et al.*, 2007) quando também trabalhando com ligas do sistema Sn-Ag. Salienta-se ainda que os tantos os valores de LRT e alongamentos estão contidos em espectros de valores semelhantes àqueles observados nesses dois últimos trabalhos.

Ainda sobre a análise dos resultados do comportamento mecânico da liga eutética do sistema Sn-Ag, observou-se também que os valores de LRT decaíram até em torno da posição de 40 mm ($\lambda_2 = \pm 24\mu\text{m}$) e depois para as posições de 60 e 80 mm ($\lambda_2 = \pm 25\mu\text{m}$ e $31\mu\text{m}$) observou-se uma recuperação dos valores de LRT, que atingiram valores em torno de 32 MPa, muito similares àqueles registrados para as posições iniciais (32 MPa). Além disso, os valores de LE são maiores para as posições iniciais onde prevalece a formação de esferóides do intermetálico

Ag₃Sn e espaçamentos dendríticos secundários mais refinados na ordem de 12 μm. No entanto, esses valores a partir da posição inicial não mostram expressiva variação até a posição de 80 mm. Esperava-se um decaimento desse valor, acompanhando a mesma lógica do LRT. Isso deve estar relacionado à formação de espaçamentos dendríticos terciários (λ_3) que são observados a partir da posição de 40 mm, o que parece demonstrar que a formação do arranjo microestrutural colaborou para a recuperação tanto de LRT, quanto do LE, conforme apresentados pelas Figuras 5.43 e 5.44, respectivamente. Deve-se ainda lembrar que as propriedades de modo geral são fortemente influenciadas pela formação dendrítica de maior ordem, o que representa um reforço mecânico na microestrutura. Observa-se ainda que o alongamento específico também teve influência da formação de λ_3 e da morfologia do Ag₃Sn (fibras + placas), conforme apresentado na Figura 5.45. Assim, de um modo geral pode-se dizer que λ_3 influencia no aumento de LRT e a mistura de fibras + placas de Ag₃Sn na região interdendrítica propicia um maior alongamento específico às ligas Sn-Ag. Essas observações mencionadas anteriormente podem ser comprovadas nas Figuras 5.43, 5.44 e 5.45 e Tabela 5.2.

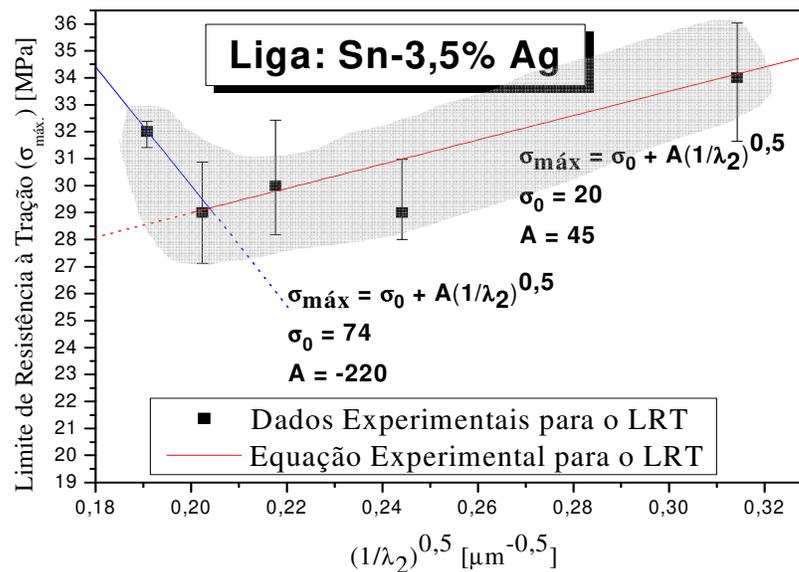


Figura 5.43 – Correlação entre limite de resistência à tração e λ_2 para a liga Sn-3,5%Ag.

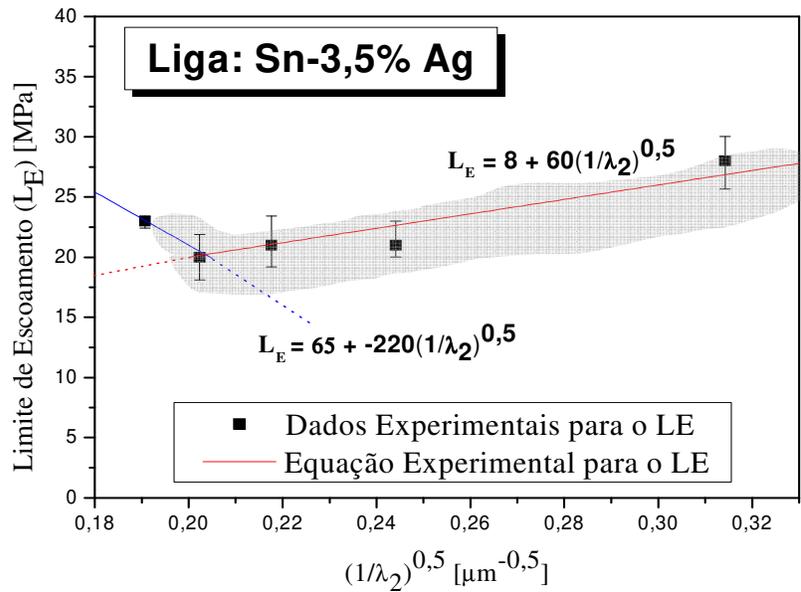


Figura 5.44 – Correlação entre limite de escoamento e λ_2 para a liga Sn-3,5%Ag.

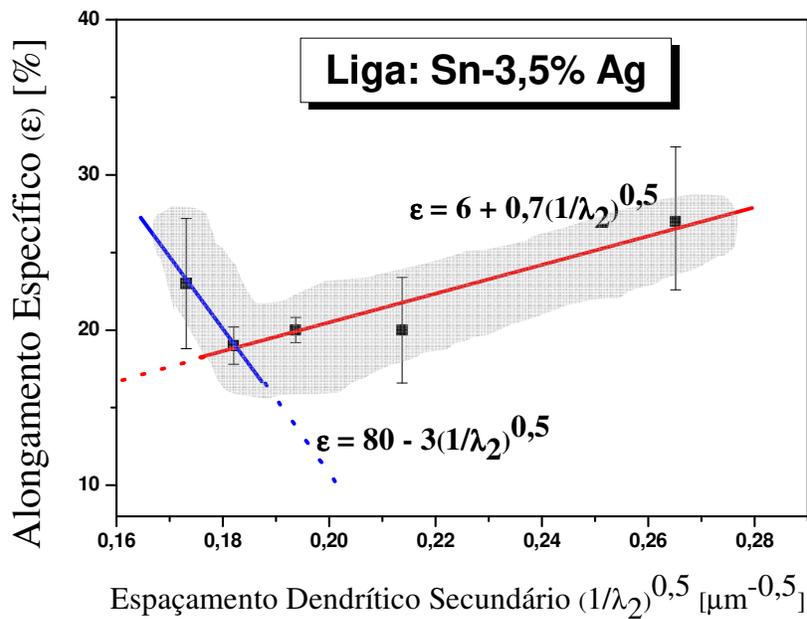


Figura 5.45 – Correlação entre alongamento específico e λ_2 para a liga Sn-3,5%Ag.

No que diz respeito aos resultados experimentais do comportamento mecânico da liga Sn-40%Bi com a formação microestrutural, pode-se dizer que os valores LRT são consideravelmente maiores (em torno do dobro do valor, 76 MPa) que aqueles registrados para as duas ligas examinadas do sistema Sn-Ag. Isso explica-se pelo teor de soluto distribuído na matriz. Por exemplo, a partir do diagrama de fases das ligas examinadas e assumindo-se coeficientes de redistribuição de soluto (k) constantes, podem ser calculados nas temperaturas eutéticas $k = 0,014$ e $k = 0,37$, determinados por $k = C_s/CL$, onde C_s e CL são as composições nos limites de solubilidade e composições eutéticas, respectivamente. A partir da Equação de Scheil (Garcia, 2007), estimam-se as frações eutéticas e concentração de soluto na matriz dendrítica das ligas estudadas durante solidificação fora de equilíbrio. Assim, tem-se para a liga Sn-2%Ag, uma fração eutética em torno de 56% com a composição da matriz dendrítica saindo de $\pm 0,028\%Ag$ até $0,05\%Ag$ (solução sólida de Ag em Sn) na extremidade da matriz dendrítica e atingindo valor do eutético ($3,5\%Ag$) nos interstícios dendríticos (região interdendrítica), conforme mostra-se na Figura 5.46A.

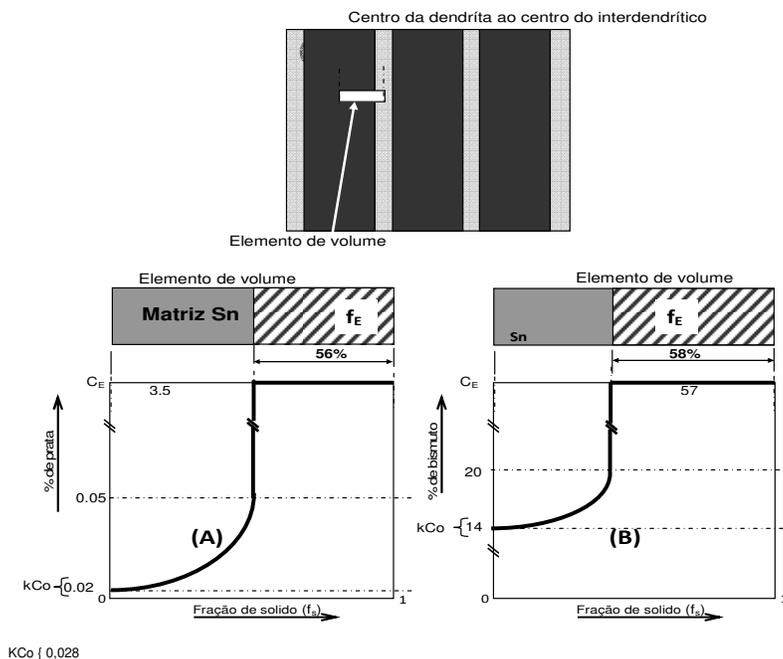


Figura 5.46 – Esquema representativo da fração eutética das ligas (a) Sn-2%Ag e (b) Sn-40%Bi.

A liga Sn-40%Bi apresenta uma fração eutética em torno de 58% com a composição de soluto (bismuto) da matriz dendrítica saindo por volta de 14%Bi até 20% Bi e o interdendrítico na composição eutética de 57% Bi. Com isso, pode-se dizer que, embora de natureza diferente a matriz da liga Sn-Bi apresenta maior concentração de soluto, favorecendo um reforço mecânico.

Das observações dos resultados de LRT para as ligas Sn-Bi pode-se dizer ainda que, esses valores decaem até em torno de 40 mm, similarmente as outras ligas avaliadas, estando relacionados com o aumento dos espaçamentos λ_2 , conforme apresentado na Figura 5.47.

Quanto aos valores observados de LE (Figura 5.48), pode-se dizer que se mantiveram constantes desde as posições relacionadas à base de refrigeração até posições mais no topo do lingote distantes da base chapa-molde. Isso pode estar intimamente correlacionado à formação de espaçamentos terciários, o que evidencia que esse parâmetro microestrutural interfere nas propriedades também dessa liga, pois a expectativa era diminuição desses valores. O efeito de λ_3 também é verificado no alongamento específico, que apresenta uma tendência de decaimento seguida de uma tendência de crescimento, conforme apresenta a Figura 5.49.

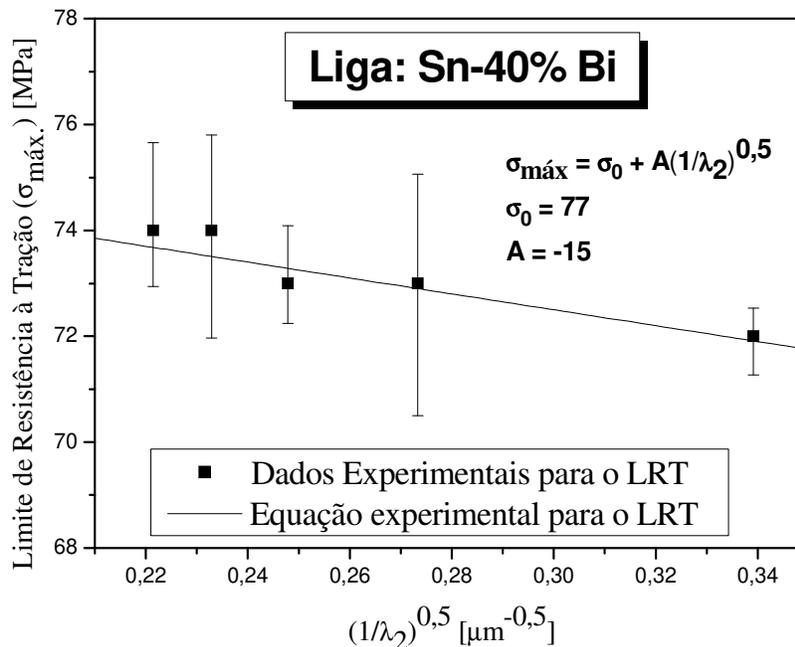


Figura 5.47 - Correlação entre limite de resistência à tração e λ_2 para a liga Sn-40%Bi.

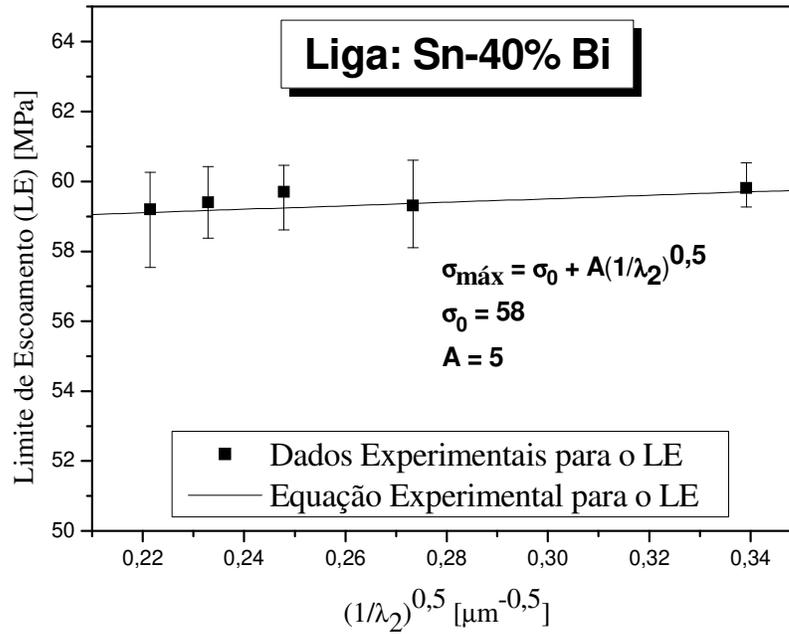


Figura 5.48 - Correlação entre limite de escoamento e λ_2 para a liga Sn-40%Bi.

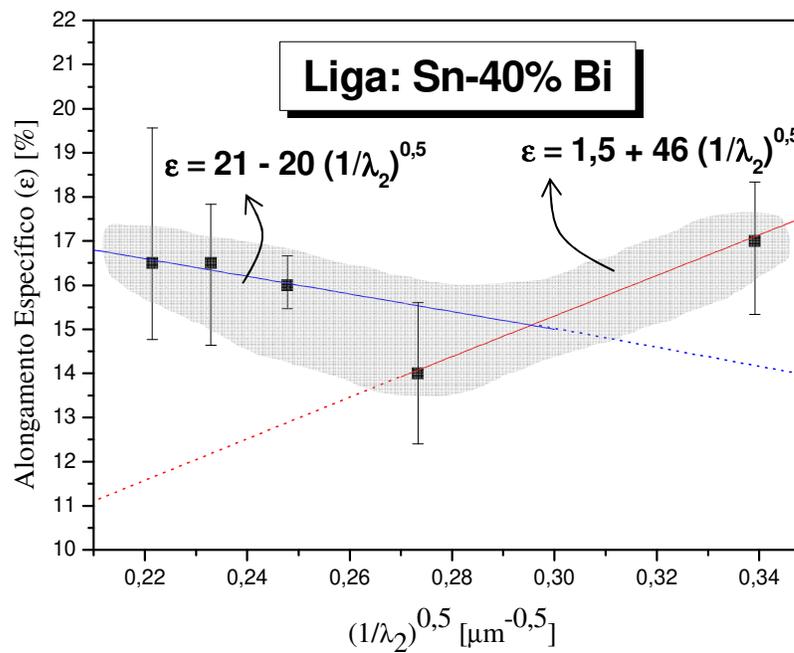


Figura 5.49 - Correlação entre alongamento específico e λ_2 para a liga Sn-40%Bi.

A tabela 5.4 apresenta os valores dos limites de resistência à tração, limites de escoamento e alongamento das ligas Sn-2%Ag, Sn-3,5%Ag e Sn-40%Bi como efeito de comparação.

Tabela 5.4 - Valores dos limites de resistência à tração, limites de escoamento e alongamento das ligas Sn-2%Ag, Sn-3,5%Ag e Sn-40%Bi.

Liga	LRT (MPa)	LE (MPa)	ϵ (%)
Sn-2%Ag	22-27	18-20	24-33
Sn-3,5%Ag	29-34	22-28	20-36
Sn-40%Bi	71-76	58-60	12-17

5.10 Ensaio de Mergulho

Nas Figuras 5.50 e 5.51 (A) e (B) apresentam-se as curvas de resfriamento obtidas nos ensaios de mergulho para as ligas Sn-2%Ag, Sn-3,5%Ag e Sn-40%Bi, respectivamente. As curvas representam ensaios em quatro diferentes temperaturas: 210, 230, 250 e 300 °C, utilizando-se lâminas de cobre como substrato (detalhes Capítulo 4). Os ensaios das ligas Sn-Ag não foram realizados na temperatura de 210° C devido à transformação *liquidus* se dar a 227° C.

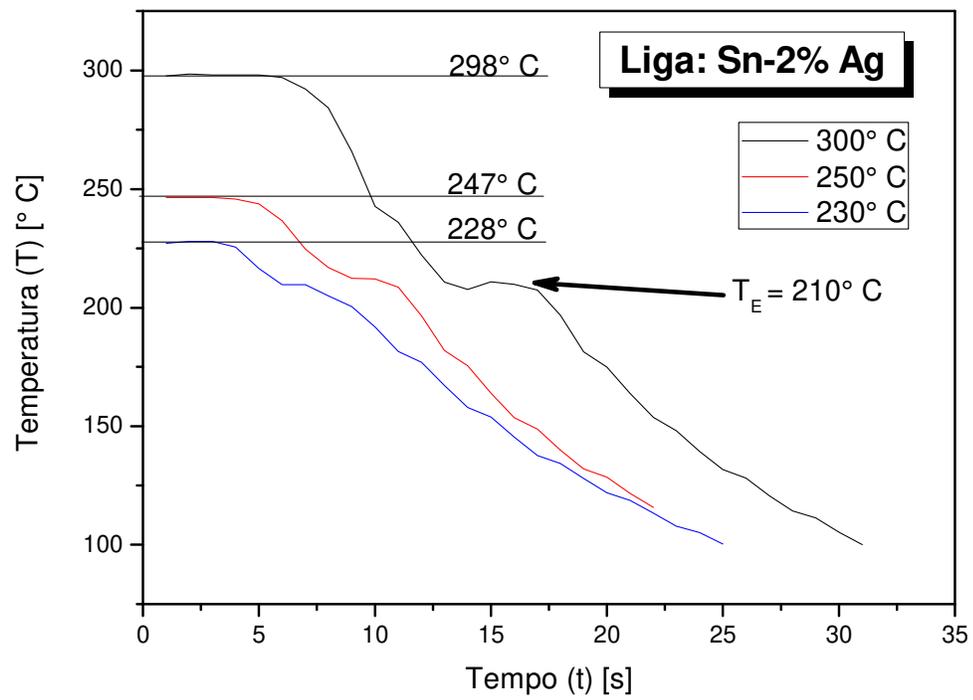


Figura 5.50 - Perfis térmicos de resfriamento nos ensaios de mergulho para a liga Sn-2%Ag nas temperaturas de mergulho de 230, 250 e 300 °C.

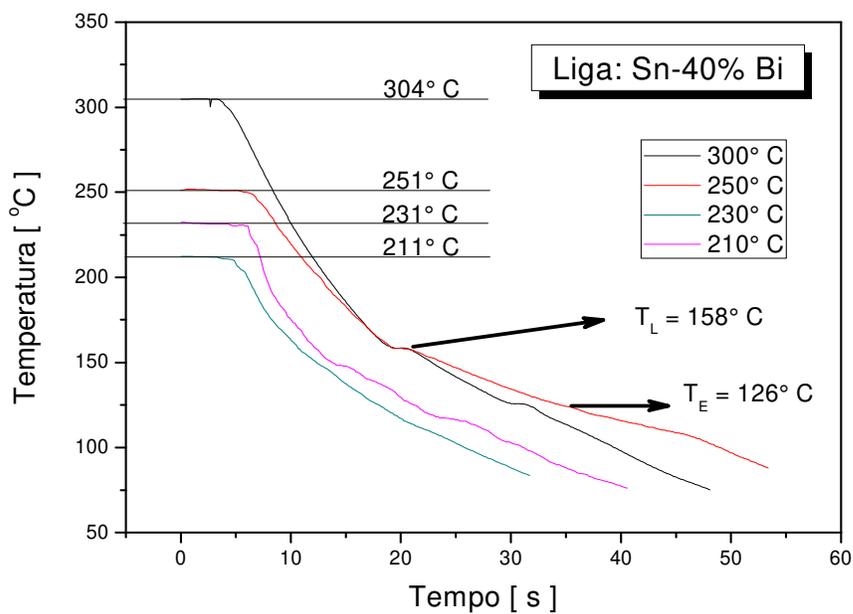
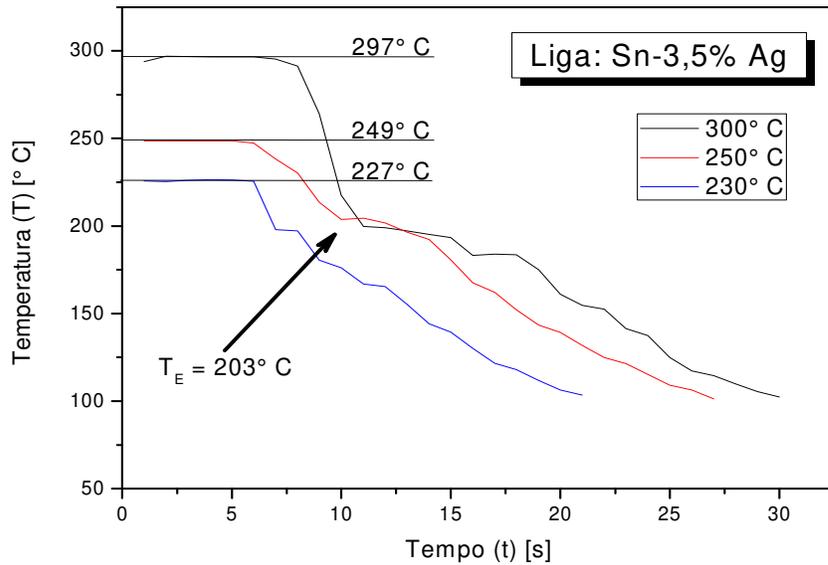


Figura 5.51 - Perfis térmicos de resfriamento nos ensaios de mergulho para as ligas: (A) Sn-3,5%Ag nas temperaturas de mergulho de 230, 250 e 300 °C e (B) Sn-40%Bi, nas temperaturas de mergulho de 210, 230, 250 e 300 °C.

Feito o corte transversal das lâminas de cobre recobertas com as ligas, como msotrado na Figura 5.52, foram avaliadas as espessuras das camadas recobertas em função das temperaturas de mergulho, valores esses sintetizados na Figura 5.53.

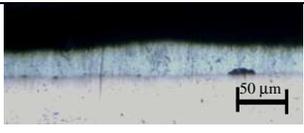
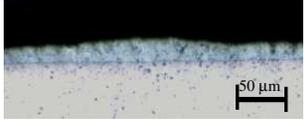
° C	Sn-2%Ag	Sn-3,5%Ag	Sn-40%Bi
210			
230			
250			
300			

Figura 5.52 - Corte transversal da camada solidificada das ligas após ensaio de mergulho do substrato de cobre para diferentes temperaturas de trabalho.

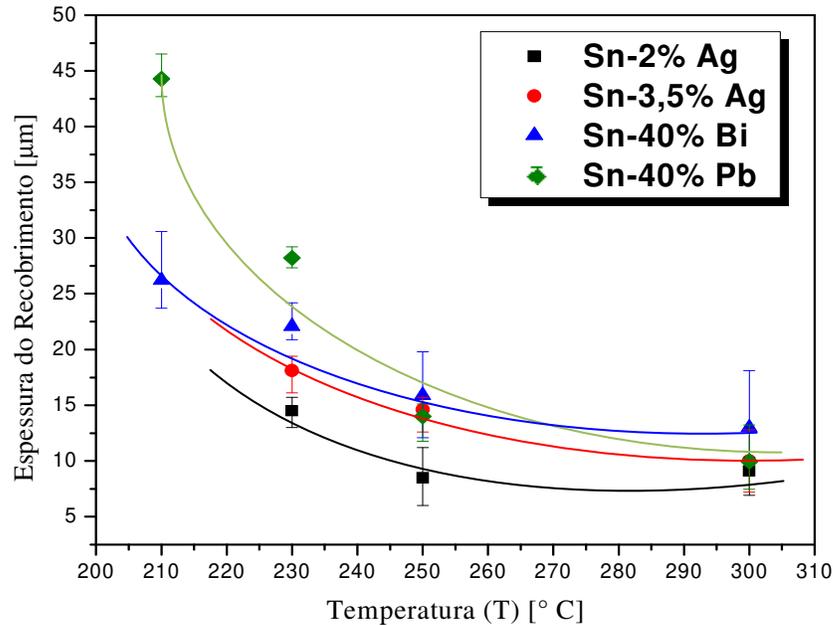


Figura 5.53 - Espessura das camadas solidificadas sobre o substrato (lâmina) de cobre, após ensaios de mergulho, como função das temperaturas dos banhos de mergulho de: 210, 230, 250 e 300 °C, para as ligas Sn-2%Ag; Sn-3,5%Ag, Sn-40%Bi e Sn-40%Pb.

Nas Figuras 5.54 e 5.55 apresentam-se os exemplos dos resultados obtidos pelos ensaios de mergulho comparando as ligas dos sistemas Sn-Ag e Sn-Bi e a liga Sn-40%Pb e a comparação entre as duas ligas eutéticas Sn-3,5%Ag e Sn-40%Pb, respectivamente, a diferentes temperaturas de mergulho em substrato de cobre lixado (granulometria: 1200 # *mesh*). O nível de recobrimento observado em cada liga é expresso em porcentagem de área recoberta, conforme descrito no Capítulo 4, e os valores estão na Tabela 5.4.

A porcentagem de área recoberta está diretamente relacionada à molhabilidade de cada liga, que está fortemente influenciada pela viscosidade. Quanto menor for a viscosidade, menor a aderência da liga na superfície do substrato, devido à sua maior fluidez. Conforme descrito no Capítulo 4, os ensaios de mergulho foram realizados com os mesmos parâmetros e a quatro diferentes temperaturas: 210, 230, 250 e 300 °C.

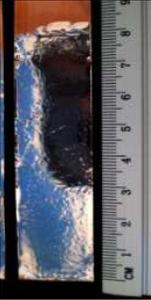
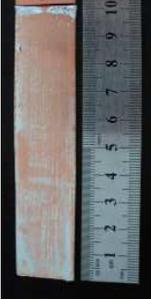
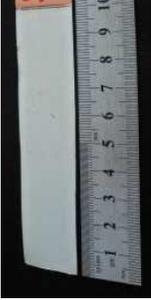
° C	Sn-2% Ag	Sn-3,5% Ag	Sn-40% Bi	Sn-40% Pb
210				
230				
250				
300				

Figura 5.54 - Imagens do recobrimento das ligas Sn-2%Ag, Sn-3,5%Ag e Sn-40%Bi comparadas com a tradicional liga Sn-40%Pb em diferentes temperaturas.

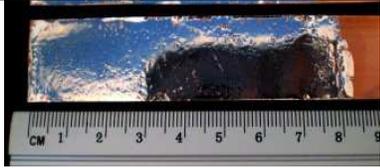
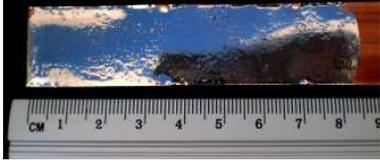
° C	Sn-3,5% Ag	Sn-40% Pb
210		
230		
250		
300		

Figura 5.55 - Imagens do recobrimento em diferentes temperaturas das ligas eutéticas: Sn-3,5%Ag e Sn-40%Pb para diferentes temperaturas.

Tabela 5.4 - Porcentagem da área recoberta para as respectivas ligas em diferentes temperaturas.

Liga	Temperatura (°C)	Área Recoberta (%)
Sn-2%Ag	210	
	230	51 ±0,3
	250	70 ±0,4
	300	92 ±0,5
Sn-3,5%Ag	210	
	230	57 ±0,5
	250	84 ±0,4
	300	99±0,2
Sn-40%Bi	210	35 ±0,5
	230	49 ±0,2
	250	75 ±0,5
	300	90 ±0,7
Sn-40%Pb	210	98 ±0,2
	230	98 ±0,4
	250	98 ±0,4
	300	99 ±0,3

A porcentagem de área recoberta em função da temperatura de mergulho encontra-se apresentada na Figura 5.56, onde pode-se observar um aumento nas áreas recobertas com o aumento da temperatura de mergulho.

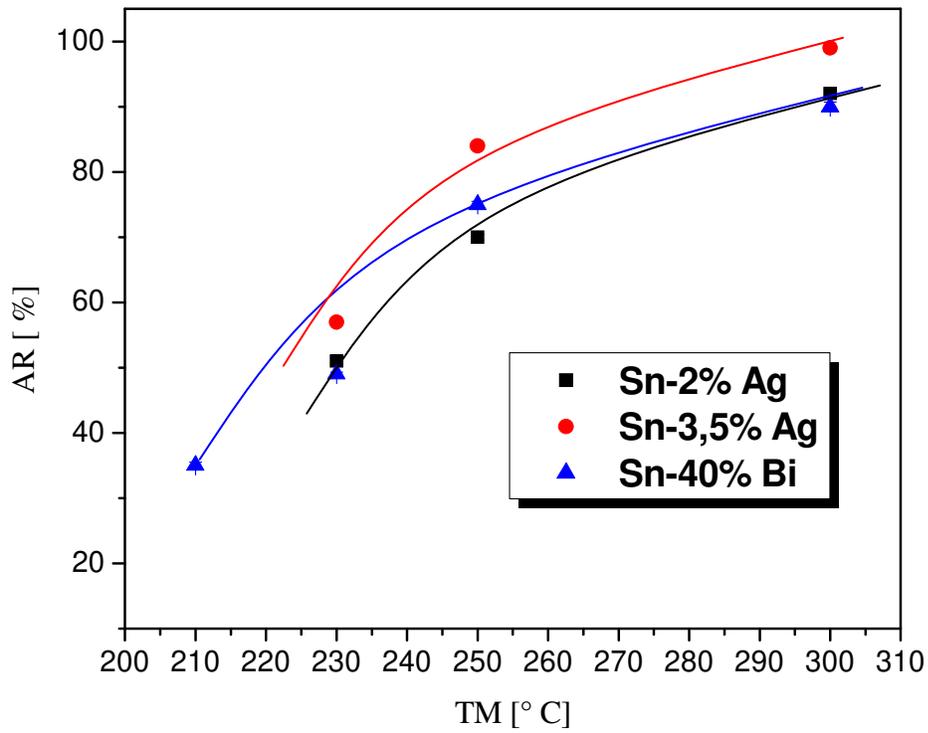


Figura 5.56 – Porcentagem de área recoberta em função da temperatura de mergulho para as ligas Sn-2 e 3,5%Ag e Sn-40%Bi.

Através da análise das Figuras 5.57 (A) e (B), conclui-se que as espessuras das camadas recobertas aumentam com o aumento da taxa de resfriamento durante a solidificação para ambas as ligas Sn-2%Ag e Sn-40%Bi, porém, comparando as duas ligas, verifica-se que a liga Sn-40%Bi apresenta maiores espessuras de recobrimento para mesmas faixas de taxa de resfriamento que a liga Sn-2%Ag. Por outro lado, a porcentagem da área recoberta diminui com o aumento das taxas de resfriamento para as duas ligas, e como reflexo da espessura solidificada, a liga Sn-40%Bi apresenta sempre menores valores de porcentagem de área recoberta quando comparada com a liga Sn-2%Ag nas mesmas faixas de taxas de resfriamento. Com isso, pode ser dito que porcentagem de área recoberta e a espessura da camada recoberta apresentam comportamentos opostos.

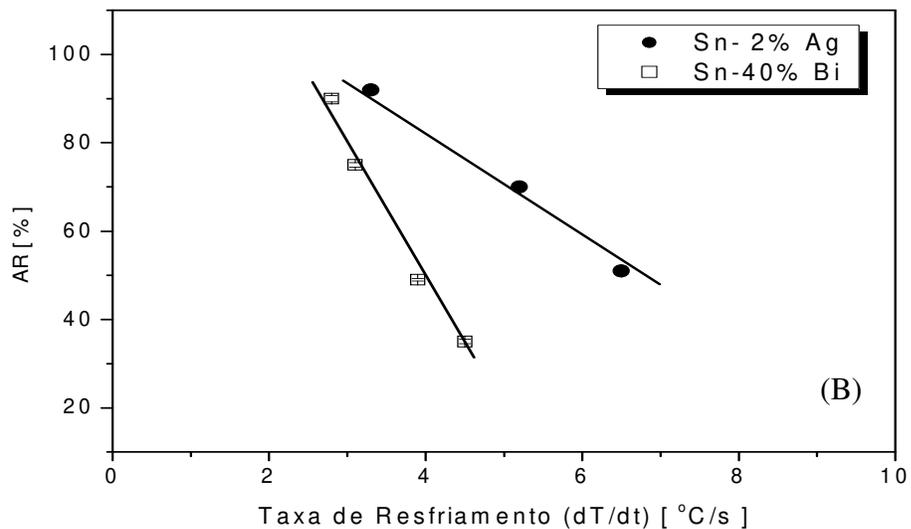
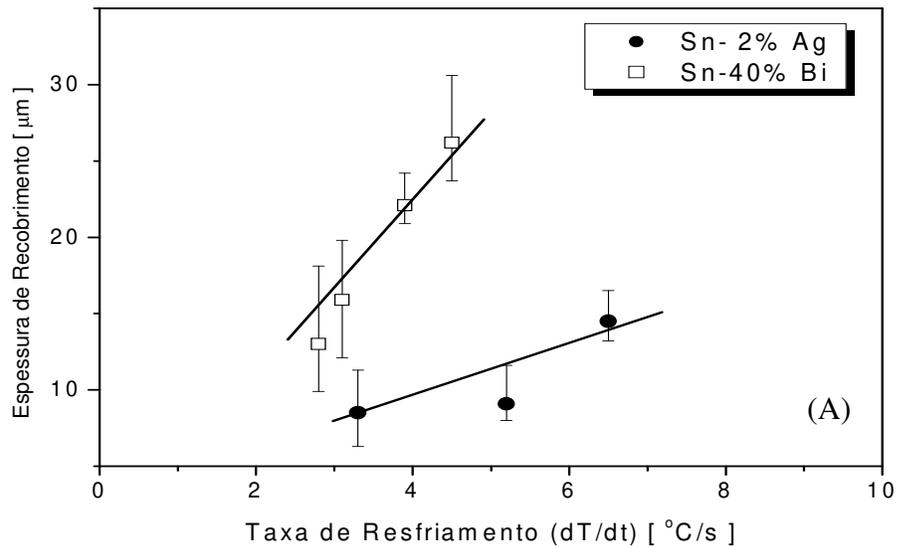


Figura 5.57 – Espessura da camada solidificada (A) e porcentagem de área recoberta (B) em função da taxa de resfriamento para as ligas Sn-2%Ag e Sn-40%Bi.

Nas Figuras 5.58 e 5.59 apresentam-se valores da espessura e da porcentagem da área recoberta em função dos espaçamentos dendríticos secundários para as ligas Sn-2%Ag e Sn-40%Bi. Verifica-se pela análise da Figura 5.58 que, com o aumento dos valores de λ_2 , menores

são as espessuras das camadas solidificadas para as duas ligas e que para as mesmas faixas de espessura do recobrimento, menores valores de λ_2 são observados para a liga Sn-2%Ag, o que está intimamente relacionado com a taxa de resfriamento aplicada. Pode-se verificar também que, com o aumento dos valores de λ_2 , maiores são os valores de área recoberta para as duas ligas estudadas e que, para mesmas faixas de área de recobrimento, menores valores de λ_2 são observados para a liga Sn-2%Ag. Observa-se novamente que a espessura da camada recoberta e a área recoberta apresentam comportamentos opostos em relação ao arranjo dendrítico, similarmente o que foi observado para esses dois parâmetros em relação à taxa de resfriamento.

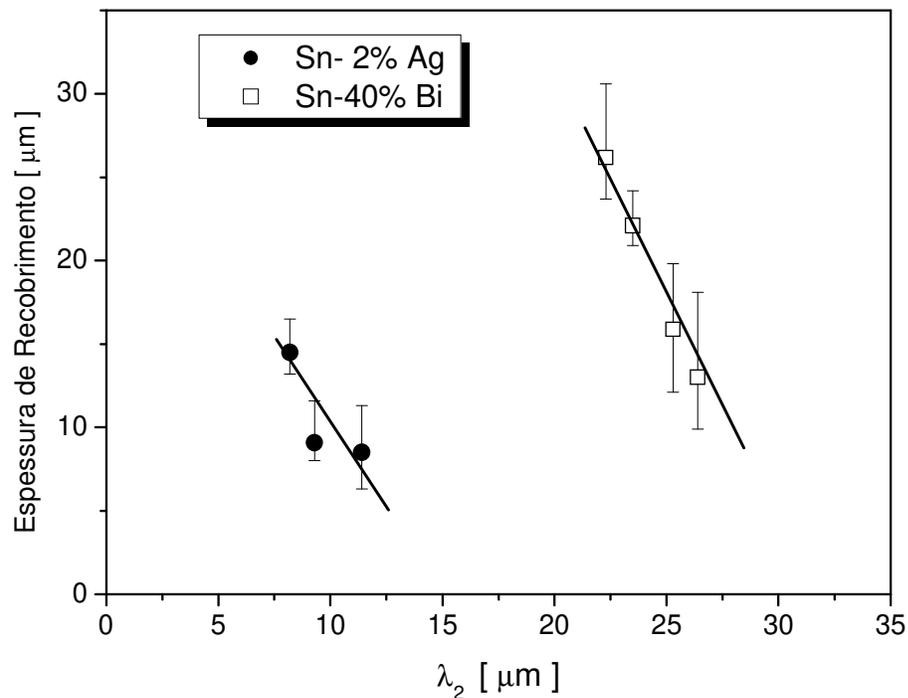


Figura 5.58 - Espessura da camada solidificada (recobrimento) em função do espaçamento dendrítico secundário para as ligas Sn-2%Ag e Sn-40%B.

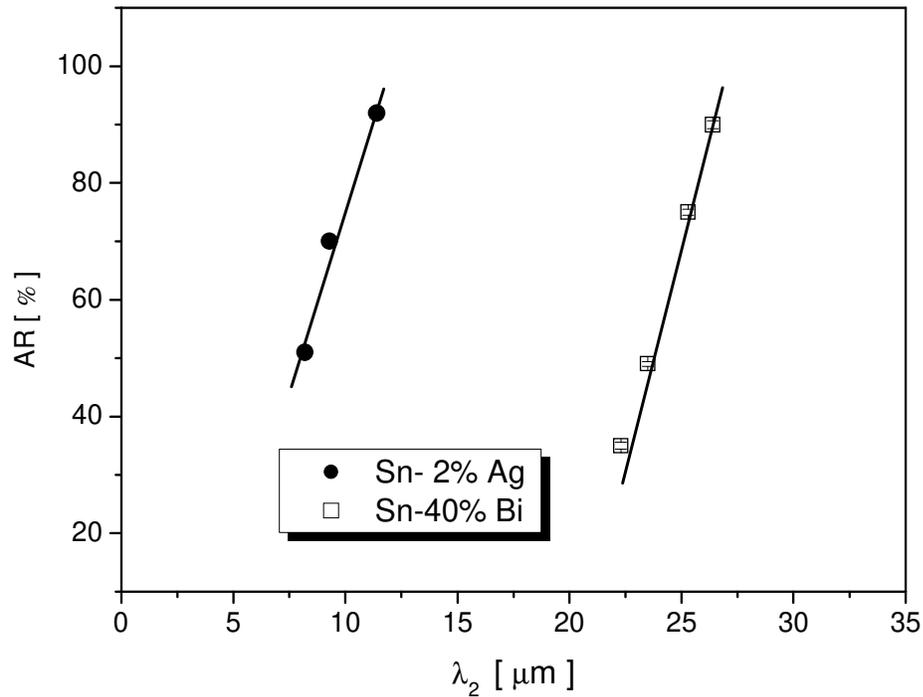


Figura 5.59 – Porcentagem de área recoberta em função do espaçamento dendrítico secundário para as ligas Sn-2%Ag e Sn-40%Bi.

Conhecendo-se os valores de λ_2 em função das porcentagens de área recoberta, pode-se comparar com os limites de resistência a tração, conforme mostra-se na Figura 5.60. Observa-se que com o aumento dos valores de λ_2 , menores são os limites de resistência a tração e maiores são as porcentagens das áreas recobertas para a liga Sn-2%Ag. Verifica-se também que para os valores de λ_2 de aproximadamente 9 μm , têm-se os melhores resultados quando se busca ambas propriedades, LRT e recobrimento. Esses valores de λ_2 são obtidos aplicando-se taxas de resfriamento e velocidades de solidificação de aproximadamente 3,7° C/s e 3 mm/s, respectivamente.

Pelos valores mostrados na Figura 5.61 tem-se que com aumento nos valores de λ_2 , maiores são os valores de LRT e de área recoberta para a liga Sn-40%Bi, sendo que, para valores de λ_2 entre 24 e 26 μm , são obtidos os melhores valores quando se busca os melhores resultados para

ambas propriedades, LRT e recobrimento. Isso pode ser obtido aplicando-se taxas de resfriamento e velocidade de solidificação em torno de $1,8^{\circ} \text{C/s}$ e $0,6 \text{ mm/s}$, respectivamente. Com isso, pode-se concluir que para essa faixa de melhores valores de LRT e recobrimento, deve-se impor uma solidificação mais rápida para a liga Sn-2%Ag e uma mais lenta para liga de Sn-40Bi. Esse pode ser um parâmetro usado em operações de soldagem e procedimentos de revestimento usando essas mesmas ligas.

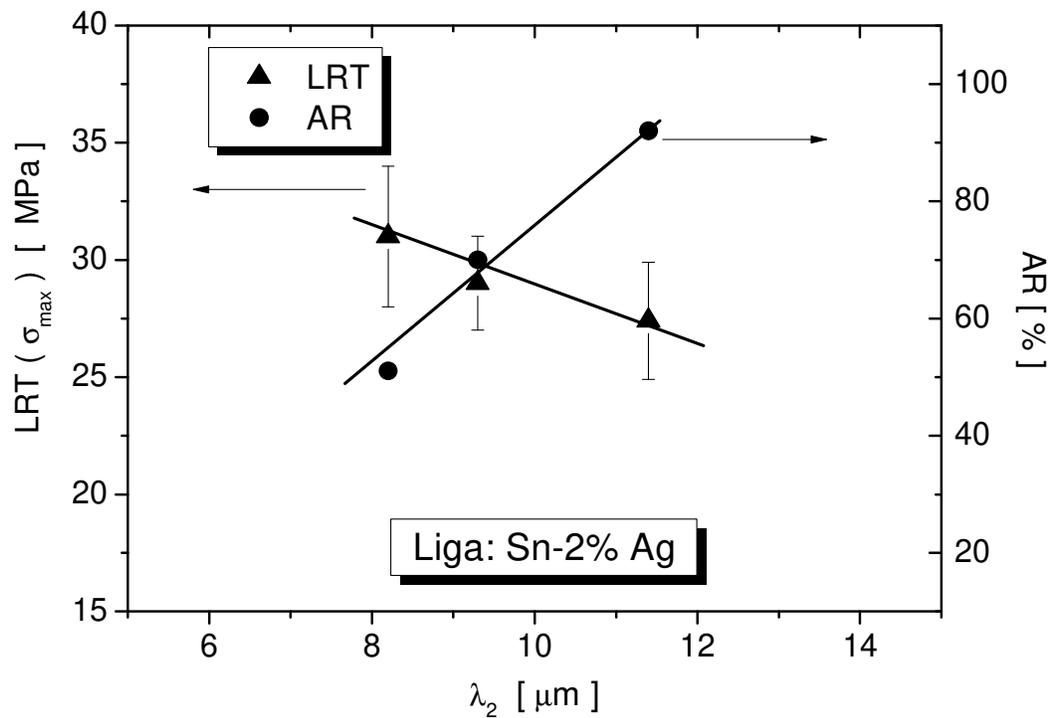


Figura 5.60 – Correlação entre LRT e porcentagem de área recoberta em função de λ_2 para a liga Sn-2%Ag.

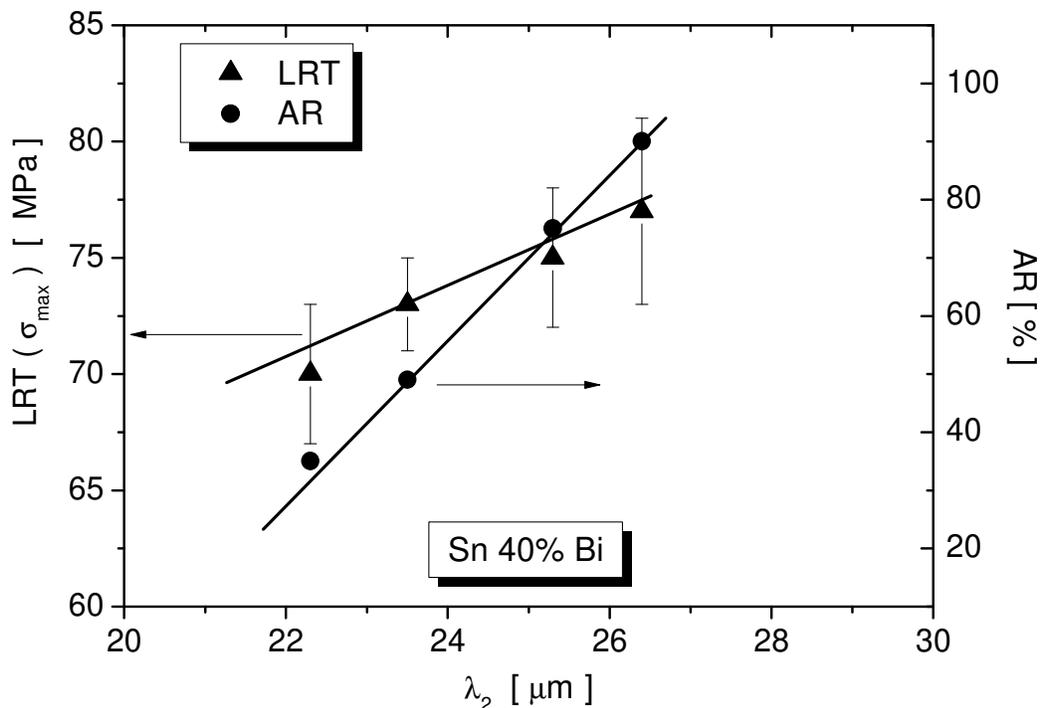


Figura 5.61 - Correlação entre LRT e porcentagem de área recoberta em função de λ_2 para a liga Sn-40%Bi.

Na Tabela 5.5 apresentam-se valores médios e custos relativos de materiais puros e das ligas examinadas neste estudo como forma de comparação. Observa-se que o valor-base é o da liga tradicional liga Sn-40%Pb, sendo de R\$ 42,80 / kg, com base de custo relativo 1,00. Nesse sentido, tem-se, por exemplo que a liga Sn-2%Ag apresenta um custo relativo de 2,54 (em torno de 2,5 x maior que a liga Sn-Pb) e a liga Sn-40%Bi um custo relativo de 1,82 (em torno de 82% mais cara). Contudo, tratando-se de proposta de uma liga sem a presença de chumbo, o que tem todo um aporte ambiental e de sustentabilidade, torna-se incomensurável a comparação financeira para essas ligas. Do ponto de vista de dificuldades operacionais para a produção, custo do quilowatt-hora (kWh), ou custo homem-hora e custo hora-máquina, pode-se dizer que todas as ligas apresentam uma mesma ordem de grandeza desses custos e dificuldades, o que coloca as ligas

examinadas em posição considerável como promissoras substitutas da tradicional liga Sn-Pb (Sn-40%Pb).

Do ponto de vista da relação entre custo por quilo produzido *vs.* LRT, verifica-se que na taxa de deformação utilizada no presente trabalho ($1,67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$), a liga Sn-2%Ag teve um LRT por volta de 30 MPa e a liga com 3,5% de prata teve seu LRT de 35 MPa. A primeira liga teria um custo por quilo produzido de R\$ 108,60 o que equivale em torno de 2,5 x mais cara que liga Sn-40%Pb e em torno de 25% mais barata que a liga de 3,5%Ag. Em contrapartida ela teria em torno de apenas 5 MPa (15%) menor que a liga 3,5%Ag e em torno de 7MPa menor que a liga Sn-40%Pb (**Garcia, 2008**); (**Garcia et al., 2010**). Tomando-se como base os resultados experimentais deste trabalho e aqueles reportados por Che (**Che et al., 2010**), primeiro observa-se a coerência dos resultado deste trabalho com os investigados por Che, no que diz respeito aos valores de LRT e LE com a mesma taxa de deformação. Segundo, que os resultados de Che (**Che et al., 2010**) evidenciam que a adição de prata, propiciou um aumento do LRT em torno de 5MPa , quando aumentando-se 1% de prata em relação à liga chamada de SAC105 (com teor de 1% de prata). Isso induz a pensar que, embora não examinada nesse trabalho, uma liga de 0,5% de prata teria um LRT na ordem de 20 MPa com um custo de R\$ 79,65, o que representa redução considerável nos custos de produção da liga de prata. Além disso, vale a pena ressaltar que tanto nos estudo de Che (**Che et al., 2010**) e outros, que normalmente existe uma tendência de adição de terceiros elementos na liga, como por exemplo, o cobre. Nos estudos mencionados de Che, na liga SAC105 existe a adição de 0,5% de cobre, no entanto em comparação aos resultados mostrados para esse trabalho, os valores de LRT estão na mesma ordem de grandeza.

Com isso, pode-se dizer que ao se trabalhar com uma liga mais diluída, com intuito de reduzir custos de materiais, deve-se ter atenção aos parâmetros de processo na solidificação da liga em questão (condições operacionais: como taxa de resfriamento e velocidade de solidificação), o que pode melhorar as propriedades mecânicas sem custos adicionais com outros elementos terciários.

Tabela 5.5 – Valores médios e custos relativos de materiais puros e das ligas examinadas.

Material	Valor médio (R\$ / kg)	Custo relativo
Estanho (Sn)	70,00	1,64
Prata(Ag)	2000,00	46,73
Bismuto (Bi)	90,00	2,10
Chumbo (Pb)	2,00	0,05
Sn-2% Ag	108,60	2,54
Sn-3,5% Ag	137,55	3,21
Sn-10% Bi	72,00	1,68
Sn-20% Bi	74,00	1,73
Sn-40% Bi	78,00	1,82
Sn-40% Pb	42,80	1,00

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

6.1 Conclusões

A análise dos resultados experimentais obtidos, as correlações e comparações realizadas permitem que sejam extraídas as seguintes conclusões:

1 – Para as ligas analisadas dos sistemas binários, Sn-Ag e Sn-Bi, foram obtidas leis experimentais para crescimento de ramificações dendríticas secundárias (λ_2 - μm) em função de velocidade de solidificação (V – mm/s); taxa de resfriamento (dT/dt - $^{\circ}\text{C/s}$) e tempo local de solidificação (t_{SL} - s) dadas por:

- Sn-2%Ag e Sn-3,5%Ag

$$\lambda_2 = 20 V^{-2/3}$$

$$\lambda_2 = 14 (dT/dt)^{-1/3}$$

$$\lambda_2 = 9 t_{\text{SL}}^{1/3}$$

- Sn-40%Bi

$$\lambda_2 = 40 V^{-2/3}$$

$$\lambda_2 = 35 (dT/dt)^{-1/3}$$

$$\lambda_2 = 11 t_{\text{SL}}^{1/3}.$$

2 - Para a liga hipoeutética Sn-2%Ag observou-se uma variação microestrutural caracterizada por esferóides de intermetálico Ag_3Sn , os quais coalescem com a diminuição da taxa de resfriamento (entre 1 a $0,2$ $^{\circ}\text{C/s}$). formando fibras. As fibras também coalescem formando placas de Ag_3Sn quando taxas de resfriamento ainda menores são impostas (entre $0,09$ a $0,02$ $^{\circ}\text{C/s}$). Verificou-se ainda a existência de regiões de transição com a coexistência entre esferóides + fibras e fibras + placas.

3 – As ligas Sn-3,5%Ag e Sn-40%Bi apresentaram em sua microestrutura a formação de espaçamentos dendríticos terciários (λ_3), ambas a partir da distância de 40 mm da base de refrigeração, ou seja para velocidades de solidificação $V \leq 0,7$ e $1,2$ mm/s, respectivamente.

4 – Os resultados experimentais dos ensaios de tração realizados para a liga Sn-2%Ag indicaram que nas posições próximas à base do lingote foram obtidos os maiores valores para o limite de resistência à tração (LRT), em função das maiores taxas de resfriamento e consequentemente do maior grau de refino da microestrutura dendrítica. Observou-se também uma tendência de diminuição do alongamento específico com o aumento dos espaçamentos dendríticos secundários. Porém, com o surgimento das placas de Ag_3Sn a partir de 40 mm da base de refrigeração ($\lambda_2 = 28 \mu m$), houve uma recuperação no alongamento específico que passou a crescer com o aumento de λ_2 .

5 – Para a liga eutética do sistema Sn-Ag, observou-se também que os valores de LRT diminuíram com o aumento de λ_2 até em torno da posição de 40 mm ($\lambda_2 = \pm 24 \mu m$) e depois para as posições de 60 e 80 mm ($\lambda_2 = \pm 25 \mu m$ e $31 \mu m$) observou-se uma reversão de tendência com LRT voltando a crescer e atingindo valores em torno de 32 MPa, muito similar aos registrados para as posições iniciais (em torno de 33 MPa). A mesma tendência foi verificada para o alongamento específico. Isso parece estar relacionado à formação de espaçamentos dendríticos terciários (λ_3) que surgem a partir da posição de 40 mm, provocando uma distribuição mais homogênea do produto interdendrítico.

6- Para a liga Sn-40%Bi, ocorreu uma tendência oposta, com LRT aumentando com o aumento do espaçamento dendrítico secundário. Entretanto, cabe ressaltar que esta tendência foi tênue com LRT variando entre 72 a 74 MPa, sendo valores quase duas vezes maiores do aqueles obtidos para as ligas Sn-Ag. Já o alongamento específico diminuiu com o aumento de λ_2 mas mostrou também uma reversão de tendência após uma certa posição o que também pode estar

associado ao surgimento das ramificações dendríticas terciárias. Entretanto, também aqui é importante ressaltar que a variação foi tênue e situou-se na faixa entre 14 e 17%.

7 – Dos resultados experimentais de “Mergulho” (recobrimento), verifica-se que, dentre as ligas estudadas, a liga Sn-3,5%Ag é aquela que apresenta o melhor recobrimento, sendo em torno de 15% a mais que os valores obtidos para as ligas Sn-2%Ag e Sn-40%Bi. Além disso, verificou-se que na temperatura de mergulho de 300° C, essa liga (Sn-3,5%Ag) apresentou o mesmo valor de recobrimento que a liga Sn-40%Pb (da ordem de 98% de área revestida).

8 – Com o aumento das taxas de resfriamento (em torno de 2 até 6 °C/s), as porcentagens de área recoberta das ligas Sn-2%Ag e Sn-40%Bi diminuem (de 90 para 45 % e de 90 para 26%, respectivamente) e as espessuras das camadas solidificadas aumentam (de 7 para 13µm e de 12 para 25 µm, respectivamente). Levando-se em conta que os espaçamentos dendríticos secundários têm correlação com a taxa de resfriamento, ou seja, diminuem com o aumento da taxa, pode-se dizer que para essas ligas Sn-2%Ag e Sn-40%Bi, essa diminuição dos valores dos espaçamentos dendríticos secundários propicia aumento das espessuras das camadas solidificadas e o diminuição dos valores percentuais da área recoberta em substrato de cobre.

9 – Com o aumento dos valores dos espaçamentos dendríticos secundários da liga Sn-2%Ag, os limites de resistência à tração diminuíram e a área recoberta aumentou, sendo que a melhor faixa de trabalho para conciliar as duas propriedades simultaneamente se dá com imposição de taxa de resfriamento e velocidade de solidificação de aproximadamente 3,7° C/s e 3 mm/s, respectivamente, para obtenção de λ_2 da ordem de 9 µm.

10 – De forma análoga, pode-se dizer que com o aumento dos valores de λ_2 para a liga Sn-40%Bi, maiores são tanto os valores de LRT quanto os de área recoberta. A melhor faixa de trabalho para conciliar as duas propriedades simultaneamente se dá aplicando-se taxa de resfriamento e velocidade de solidificação em torno de 1,8° C/s e 0,6 mm/s, respectivamente, para obtenção de valores de λ_2 entre 25 e 27 µm.

11 – Em relação ao custo das ligas, adotando-se o como valor base a liga Sn-40%Pb, a qual tem um valor de R\$ 42,80/kg e custo relativo de 1, as ligas estudadas teriam valores de custos relativos de 2,54, 3,21 e 1,82 para as ligas Sn-2%Ag, Sn-3,5%Ag e Sn-40%Bi, respectivamente. No que diz respeito a LTR vs. Custo Relativo, a liga Sn-2%Ag apresentou um LRT da ordem de 30 MPa e a liga Sn3,5% Ag da ordem de 35 MPa, o que representa em torno de apenas 5 MPa (15%) menor que a liga 3,5%Ag e em torno de 7MPa menor que a liga Sn-40%Pb. Em relação ao recobrimento, embora mais cara, a liga Sn-3,5%Ag apresenta valores similares de recobrimento comparada com a liga Sn-40%Pb.

6.2 - Sugestões para trabalhos futuros

Com base nos resultados obtidos nesse trabalho são sugeridas as seguintes abordagens de pesquisa para a realização de trabalhos futuros:

1 - Desenvolver uma análise teórica/ experimental mais aprofundada sobre a transição na morfologia do intermetálico Ag_3Sn na liga Sn-2%Ag, de esferas para fibras e placas.

2 - Avaliar o efeito da corrosão (impedância e polarização) em ligas dos sistemas Sn-Ag e Sn-Bi para amostras com diferentes espaçamentos dendríticos secundários e para regiões com e sem ocorrência de ramificações dendríticas terciárias.

3 - Avaliar a adição de terceiros elementos como elementos de liga nas ligas Sn-Ag e Sn-Bi, sobre as características finais de aplicação em soldagem, como por exemplo adição de cobre ou elementos do grupo de terras raras.

6.3 – Publicações Geradas Correlacionadas a este Trabalho:

1 – Osório, W. R., Peixoto, L. C., Garcia, L. R., Garcia, A., Spinelli, J. E. The effects of microstructure and Ag_3Sn and Cu_6Sn_5 intermetallics on the electrochemical behavior of Sn-Ag and Sn-Cu solder alloys. *International Journal of Electrochemical Science*, v.7, pp. 6436-6452, 2012.

2 - Garcia, L. R., Osório, W. R., Garcia, A. The effect of cooling rate on the dendritic spacing and morphology of Ag_3Sn intermetallic particles of a SnAg solder alloy. *Materials and Design*. v.32, pp. 3008-3012, 2011.

3 – Osório, W. R., Garcia, L. R., Peixoto, L. C., Garcia, A. Eletrochemical behavior of a lead-free SnAg solder alloy affected by the microstructure array. *Materials and Design*. v.32, pp. 4763-4772, 2011.

4 - Garcia, L. R., Peixoto, L. C., Osório, W. R., Garcia, A. Correlação entre microestrutura e comportamento à corrosão de uma liga Sn-Ag para soldagem. 11^a Coteq – Conferência sobre tecnologia de equipamentos, 2011.

5 - Garcia, L. R., Osório, W. R., Garcia, A. Microstructure and corrosion resistance of a lead-free Sn-Ag solder alloy. X SBPMat – Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2011.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABTEW, M., SELVADURAY, G. Lead-free solders in microelectronics. **Materials Science and Engineering**, v. 27, pp. 95-141, 2000.

ASTM **E-8M**. Standard test methods for tension testing of metallic materials (Metric). ASTM International, 2004.

BILLIA, B., JAMGOTCHIAN, H., AD CAPELLA L. Unidirectional solidification of dilute Pb-Bi alloys, **Acta Metallurgica**, v. 29, pp. 1785-1789, 1981.

BOETTINGER, W. J., CORIELL, S. R., GREER, A. L., KARMA, A., KURZ, W., RAPPAZ M., TRIVEDI, R. Solidification Microstructures: Recent Developments, Future Directions, **Acta Materialia**, vol. 48, pp. 43-70, 2000.

BOUCHARD, D., KIRKALDY, J. S. Prediction of dendrite arm spacings in unsteady and steady-state heat flow of unidirectionally binary alloys, **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 28B, pp. 651-663, 1997.

BUI, Q. V., NAM, N. D., NOH, B.-I., KAR, A., KIM, J.-G., JUNG, S.-B. Effect of Ag addition on the corrosion properties of Sn-based solder alloys, **Materials and Corrosion**, v. 60, pp. 1-4, 2009.

CANTÉ, M. V. **Caracterização da Microestrutura de Solidificação de Ligas Al-Fe e Correlação com Propriedades Mecânicas**. 2009. Tese (Doutorado). Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

ÇARDILI, E., GÜNDÜZ, M. The directional solidification of Pb-Sn alloys, **Journal of Materials Science**, v. 35, pp. 3837-3848, 2000.

CHALMERS, B. The structure of ingots. **The Journal of the Australian Institute of Metals**, v. 8, p 255, 1968.

CHANG, T. C., WANG, M. C., HON, M. H. Thermal properties and interface reaction between the Sn-9Zn-xAg lead-free solder and Cu substrate. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.36A, pp.3019-3029, 2005.

CHE, F. X., ZHU, W. H., POH, E. S. W., ZHANG, X. W., ZHANG, X. R. The study of mechanical properties of Sn–Ag–Cu lead-free solders with different Ag contents and Ni doping under different strain rates and temperatures. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 507, pp. 215–224, 2010.

CHEN, M., KATTAMIS, T. Z. Dendrite coarsening during directional solidification of Al-Cu-Mn alloys, **Materials Science and Engineering A**, v. 247, pp. 239-247, 1998.

CHEN, G., LI, X., MA, J. Effect of thermal cycling on the growth of intermetallic compounds at the Sn-Zn-Bi-In-P lead-free solder/Cu interface. **Journal of Electronic Materials**, v.35, (10), pp.1873-1878, 2006.

CHENG, S. C., LIN, K. L. The thermal property of lead-free Sn-8.55Zn-1Ag-XAl solder alloy and their wetting interaction with Cu. **Journal of Electronic Materials**, v.31, (9), pp.940-945, 2002.

CHUANG, T. H., TSAO, L. C., CHUNG, C., CHANG, S. Y., Evolution of Ag₃Sn compounds and microhardness of Sn_{3.5}Ag_{0.5}Cu nano-composite solders during different cooling rate and aging, **Materials and Design**, v. 39, pp. 475–483, 2012.

COUTHARD, J. O., ELLIOT, R. The dependence of the cellular interface structure in dilute binary alloys on solidification conditions, **Journal of the Institute of Metals**, v. 95, pp. 21-23, 1967.

DING, G., HUANG, W. D., HUANG, X., LIN, X., ZHOU, Y. On primary dendritic spacing during unidirectional solidification, **Acta Materialia**, v. 44, n. 9, pp. 3705-3709, 1996.

DING, G. L., TEWARI, S. N. Dendritic morphologies of directionally solidified single crystal along different crystallographic orientations, **Journal of Crystal Growth**, v. 236, pp. 420-428, 2002.

DING, Y., WANG, C., TIAN, Y., LI, M. Influence of aging treatment on deformation behavior of 96.5Sn3.5Ag lead-free solder alloy during in situ tensile tests, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 428, pp. 274–285, 2007.

DONELAN, P. Modelling Microstructural and Mechanical Properties of Ferritic Ductile Cast Iron, **Materials Science and Technology**, vol .16, pp.261-269, 2000.

DONS, A. L., PEDERSEN, L., ARNBERG, L. The origin of ‘anomalous’ microsegregation in Al-Si foundry alloys - modelling and experimental verification. **Materials Science and Engineering A**, v. 271, pp. 91-94, 1999.

DREVET, B., NGUYEN, THI, H., CCAMEL D., BILLIA B., DUPOUY M. D. Solidification of aluminum-lithium alloys near the cell/dendrite transition-influence of solutal convection, **Journal of Crystal Growth**, v. 218, pp. 419-433, 2000.

DUBÉ D., COUTURE A., CARBONNEAUT Y., Fiset M., ANGERS R., TREMBLAY R. Secondary Dendrite Arm Spacings in Magnesium Alloy AZ91D: from Plaster Moulding to Laser Remelting, **International Journal of Casting Metals Research**, vol. 11, pp.139-144, 1998.

FENG, J., HUANG, W. D., LIN, X., PAN, Q. Y., LI, T., ZHOU, Y. H. Primary cellular/dendrite spacing selection of Al-Zn alloy during unidirectional solidification, **Journal of Crystal Growth**, v. 197, pp. 393-395, 1999.

FERREIRA, I. L.; SIQUEIRA, C.; SANTOS, C. A.; GARCIA, A. Theoretical and experimental analysis of inverse segregation during unidirectional solidification of an Al6.2wt%Cu alloy. **Scripta Materialia**, v.49, p.339 - 344, 2003.

FLEMINGS, M. C. *Solidification Processing*. New York: McGraw-Hill, 1974.

GARCIA, A. Mathematical Heat Transfer Model for the Analysis of Solidification of Binary Alloys. In: Multi-Phase Flow and Heat Transfer III - Part B: Applications, 1984, Miami. In: Multi-Phase Flow and Heat Transfer III - Part B: Applications. Amsterdam: **Elsevier Science Publishers**, p. 541-603, 1984.

GARCIA, A. **Solidificação: Fundamentos e Aplicações**. São Paulo: Editora da Unicamp, 2007, 399p.

GARCIA, L. R. **Microestrutura de solidificação e propriedades mecânicas de ligas Sn-Zn para soldagem e recobrimento de superfícies**. 2008. 148p. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2008.

GARCIA L. R., OSÓRIO W. R., PEIXOTO, L. C., GARCIA A. Wetting behavior and mechanical properties of Sn-Zn and Sn-Pb solder alloys. **Journal of Electronic Materials**. v. 38, p. 2405-2414, 2009.

GARCIA L. R., OSÓRIO W. R., PEIXOTO, L. C., GARCIA A. Mechanical properties of Sn-Zn lead-free solder alloys based on the microstructure array. **Materials Characterization**. v. 61, p. 212-220, 2010.

GARCIA L. R., OSÓRIO W. R., GARCIA A. The effect of cooling rate on the dendritic spacing morphology of Ag₃Sn intermetallic particles of a SnAg solder alloy. **Materials and Design**. v. 32, p. 3008-3012, 2011.

GLAZER, J. Metallurgy of low temperature Pb-free solders for electronic assembly. **International Materials Reviews** v. 40, pp. 65-93, 1995.

GONG J., LIU C., CONWAY P. P., SILBERSCHMIDT V. V. Modelling of Ag₃Sn coarsening and its effect on creep of Sn-Ag eutectics. **Materials Science and Engineering A**. v. 427, p. 60-68, 2006.

GOULART, P. R. **Variáveis térmicas de solidificação, microestruturas e propriedades mecânicas de ligas hipoeutéticas Al-Si**. 2005. Dissertação (Mestrado) Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2005.

GOULART, P. R. **Caracterização da Microestrutura de Solidificação de Ligas Al-Fe e Correlação com Propriedades Mecânicas**. 2010. Tese (Doutorado). Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2010.

GOULART, P. R., SPINELLI, J. E., OSÓRIO, W. R., GARCIA, A. Mechanical properties as a function of microstructure and solidification thermal variables of Al-Si castings. **Materials Science & Engineering. A, Structural Materials: properties, microstructure and processing.** v. 421, p. 245-253, 2006.

HORWATH, J. A., MONDOLFO L. F. Dendrite growth, **Acta Metallurgica**, v. 10, pp. 1037-1042. 1962.

HUA, F., MEI, Z., GLAZER, J., LAVAGNINO, A. Eutectic Sn-Bi as an alternative Pb-free solder, ELECTRONIC COMPONENTS & AMP; TECHNOLOGY CONFERENCE, 48th IEEE, pp. 277-283, 1998.

HUNT, J. D., LU S. Z. Numerical modeling of cellular array growth: spacing and structure predictions, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 27A, pp. 611-623, 1996.

HUNT, J. D. Cellular and primary dendrite spacings, INTERNATIONAL CONFERENCE ON SOLIDIFICATION AND CASTING OF METALS, London, Metals Society, pp. 3-9, 1979.

GÜNDÜZ, M., ÇARDILI, E. Directional solidification of aluminium–copper alloys, **Materials Science and Engineering A**, v. 327 (2), pp. 167–185, 2002.

HENGZHI, F., KINGGUO, G. High rate directional solidification and its application in single crystal super alloys. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 2, pp. 197-204, 2001.

HU, Q., LEE, Z., ZHAO, Z., LEE, D. Study of cooling rate on lead-free soldering microstructure of Sn-3.0Ag-0.5Cu solder. INTERNATIONAL CONFERENCE ON ASIAN GREEN ELECTRONICS, pp.156-160, 2005.

HUNT, J. D. Cellular and primary dendrite spacings, INTERNATIONAL CONFERENCE ON SOLIDIFICATION AND CASTING OF METALS, London, Metals Society, pp. 3-9, 1979.

HUNT, J. D., LU, S. Z. Numerical modeling of cellular array growth: spacing and structure predictions, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 27A, pp. 611-623, 1996.

ISHIDA, K. Effect of Grain Size on Grain Boundary Segregation, **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 235, pp. 244-249, 1996.

ISLAM, R. A., CHAN, Y. C., JILLEK, W., ISLAM, S. Comparative study of wetting behavior and mechanical properties (microhardness) of Sn-Zn and Sn-Pb solders. **Microelectronics Journal**, v.37, pp.705-713, 2006.

KANG, S. K., SHIH, D.-Y., LEONARD, D., HENDERSON, D. W., GOSSELIN, T., CHO, S., YU, J., CHOI, W. K. Controlling Ag₃Sn plate formation in near-ternary-eutectic Sn-Ag-Cu solder by minor Zn alloying, **JOM**, pp. 34-38, 2004.

KIM, K. S., HUH, S. H., SUGANUMA, K. Effect of intermetallic compounds on properties of Sn-Ag-Cu lead-free soldered joints. **Journal of Alloys and Compounds**, v.352, pp. 226-236, 2003.

KIM, Y. S., KIM, K. S., HWANG, C. W., SUGANUMA, K. Effect of composition and cooling rate on microstructure and tensile properties of Sn-Zn-Bi alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v.352, pp.233-245, 2003.

KIRKALDY, J. S., LIU, L. X, KROUPA, A. Thin film forced velocity cells and cellular/dendrites-i. Experiments, **Acta Metallurgica Materialia**, v. 43, n. 8, pp. 2891-2904, 1995.

KURZ, W., FISHER, J. D. **Fundamentals of Solidification**. Switzerland: Trans Tech Public., 1981 / 1984 / 1986 / 1989 /1992, pp.85-90.

KURZYDLOWSKI, K.J., RALPH, B., BUCKI, J.J. AND GARBACZ, A. The grain boundary character distribution effect on the flow stress of polycrystal: The influence of crystal lattice texture, **Materials Science and Engineering**, v.205A, pp. 127-132, 1996.

LASALMONIE A., STRUDEL J. Influence of Grain-Size on the Mechanical Behavior of some high-strength Materials, **Journal of Materials Science**, vol. 21, pp. 1837-1852, 1986.

LAPIN, J., KLIMOVA, A., VELISEK, R., KURSA. Directional solidification of Ni-Al-Cr-Fe alloy, **Scripta Materialia**, v. 37, n. 1, pp. 85-91, 1997.

LEE, S. M., O'REILLY, K. A. Q., CANTOR, B., HONG, C. P. Microstructural transitions in Al-Cu ribbons manufactured by planar flow casting, **Materials Science and Engineering A**, v. 249, pp.233-240, 1998.

LEE, C. Y., YOON, J. W., KIM, Y. J., JUNG, S. B. Interfacial reactions and joint reliability of Sn-9Zn solder on Cu or electrolytic Au/Ni/Cu BGA substrate. **Microelectronic Engineering**, v.82, pp.561-568, 2005.

LEE, J. E., KIM, K. S., INOUE, M., JIANG, J., SUGANUMA, K. Effects of Ag and Cu addition on microstructural properties and oxidation resistance of Sn-Zn eutectic alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 454, pp.310-320, 2008.

LI, J., YANG, G., ZHOU, Y. Mode of dendrite growth in undercooled alloy melts, **Materials Research Bulletin**, v. 33, n. 1, pp. 141-148, 1998.

LI, M., MORI, T., IWASAKI, H. Effect of solute convection on the primary arm spacing of Pb-Sn binary alloys during upward directional solidification, **Materials Science and Engineering A**, v. 265, pp. 217-223, 1999.

LI, Q., BECKERMANN, C. Evolution of the side branch structure in free dendritic growth, **Acta Materialia**, v. 47, n. 8, pp.2345-2356, 1999.

LIU, X., HUANG, M., WU, C. M. L., WANG, L. Effect of Y_2O_3 particles on microstructure formation and shear properties of Sn-58Bi solder, **Journal of Materials Science**, v. 21, pp.1046-1054, 2010.

LIMA, M. S. F., GOLDENSTEIN, H. Morphological instability of the austenite growth front in a laser remelted iron-carbon-silicon alloy, **Journal of Crystal Growth**, v. 208, pp. 709-716, 2000.

LQES, **Mudanças no universo das soldas!**. Disponível em: http://lqes.iqm.unicamp.br/canal_cientifico/lqes_news/lqes_news_cit/lqes_news_2004/lqes_news_novidades_409.html Acessado em: 07/2007.

MARTORANO, M. A., CAPOCCHI, J. D. T. Mathematical modelling of microsegregation in eutectic and peritectic binary alloys. **Materials Science and Technology**, v.16, pp. 483-490, 2000A.

MARTORANO, M. A., CAPOCCHI, J. D. T. Effects of processing variables on the microsegregation of directionally cast samples. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.31A, pp. 3137-3147, 2000B.

MAYAPPAN, R., ISMAIL, A.B., AHMAD, Z.A., ARIGA, T., HUSSAIN, L.B. Effect of sample perimeter and temperature on Sn-Zn based lead-free solder. **Materials Letters**, v.60, pp. 2383-2389, 2006.

McCARTNEY, D. G., HUNT, J. D. Measurements of cells and primary dendrite arm spacing in directionally solidified aluminium alloys, **Acta Metallurgica**, v. 29, pp. 1851-1863, 1981.

MCCORMACK, M., JIN, S., KAMMLOTT, G. W., CHEN, H. S. New Pb-free solder alloy with superior mechanical properties, **Applied Physics Letter**, v. 63, pp. 15-17, 1993.

MURO, M. G., ZQUIAK, R., BATTLE, X., PARELLADA, J. The Effects of Grain Size and Phase Constitution on the Magnetic Properties of Fe-Cu-Nb-Si-B, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, vol. 140-144, pp. 475-476, 1995.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro. NBR-6152; **Materiais Metálicos – Ensaio de Tração à Temperatura Ambiente**. Rio de Janeiro, 2002, 40p.

OCHOA F., DENG X., CHAWLA N. Effects of cooling rate on creep behavior of a Sn-3.5Ag alloy. **Journal of Electronic Materials**, v. 33, pp. 1596-1607, 2004.

O'DELL, S. P., DING, G. I, TEWARI, S. N. Cell/dendrite distribution directionally solidified hypoeutectic Pb-Sb alloys, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 30A, pp. 2159-2165, 1999.

OKAMOTO, T., KISHITAKE, K. Dendritic structure in unidirectionally solidified aluminum, tin, and zinc base binary alloys, **Journal of Crystal Growth**, v. 129, pp. 137-146, 1975.

OCHOA, F., WILLIAMS J. J., CHAWLA N. Effects of cooling rate on microstructure and tensile behavior of a Sn-3.5wt.%Ag solders. **Journal of Electronic material**, v.32, pp. 1414-1420, 2003.

OSÓRIO, W. R. R. **Correlação entre parâmetros da solidificação, microestrutura e propriedades mecânicas de ligas Zn-Al**. 2000. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2000.

OSÓRIO, W. R., SANTOS, C.A., QUARESMA, J.M.V., GARCIA, A. – Mechanical Properties as a Function of Thermal Parameters and Microstructure of Zn-Al Castings, In: *Proceedings of the INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCED MATERIALS PROCESSING TECHNOLOGIES/AMPT'01*, Leganés, Madrid, Spain, Sept. 2001.

OSÓRIO, W. R. R., GARCIA, A. Modeling dendritic structure and mechanical properties of Zn-Al alloys as a function of solidification conditions, **Materials Science and Engineering A**, v. 325, pp. 103-111, 2002.

OSÓRIO, W. R. R., SANTOS, C. A., QUARESMA, J. M. V., GARCIA, A. Mechanical properties as a function of thermal parameters and microstructure of Zn-Al castings. **Journal of Materials Processing Technology**, v.143/44, n.C, pp.703 - 709, 2003.

OSÓRIO, W. R. R. **Análise da Influência de Parâmetros Estruturais da Solidificação de Metais e Ligas na Resistência à Corrosão**. 2004. Tese (Doutorado). Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2004.

OSÓRIO, W. R., PEIXOTO, L. C., GARCIA, L. R., GARCIA, A., SPINELLI, J. E. The effects of microstructure and Ag₃Sn and Cu₆Sn₅ intermetallics on the electrochemical behavior of Sn-Ag and Sn-Cu solder alloys, **International Journal of Electrochemical Science**, v.7, pp. 6436-6452, 2012.

OSÓRIO, W. R., GARCIA, L. R., PEIXOTO, L. C., GARCIA, A. Electrochemical behavior of a lead free SnAg solder alloy affected by the microstructure array, **Materials and Design**, v. 32, pp. 4763-4772, 2011.

PANG, J. H. L., XU, L., SHI X. Q., ZHOU, W., NGOH S. L. Intermetallic growth studies on Sn-Ag-Cu lead-free solder joints, **Journal of Electronic Materials**, vol. 33, pp. 1219-1226, 2004.

PATTANAIK, S., RAMAN, V. in PROC. CONF. 'MATERIALS DEVELOPMENTS IN MICROELECTRONIC PACKAGING: PERFORMANCE AND RELIABILITY', Montreal, PQ, 19-22 Aug. 1991, ASM. International, 251-257.

PEIXOTO, L. C. L. **Microestrutura de Solidificação e Resistências Mecânica e à Corrosão de Ligas Diluídas Pb-Sn**. 2009. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2009.

PÉREZ, P. Influence of the Alloy Grain Size on the Oxidation Behaviour of PM2000 Alloy, **Corrosion Science**, vol. 44, pp. 1793-1808, 2002.

PETCH, N. J. The Cleavage Strength of Polycrystals. **Journal of the Iron Steel Institute**, vol. 174, pp 25-28, 1953.

QUARESMA, J. M. V., SANTOS, C. A., TOSETTI, J. P. V., SPIM JÚNIOR, J. A., GARCIA, A. Correlação entre microestrutura e parâmetros térmicos no lingotamento contínuo de tiras finas de aços. 54° CONGRESSO ANUAL DA ABM, São Paulo. Proceedings. São Paulo: ABM, 1999.

QUARESMA, J. M. V., SANTOS, C. A., GARCIA, A. Correlation between unsteady-state solidification conditions, dendrite spacings and mechanical properties, **Metallurgical and Materials Transactions**, v. 31 A, pp. 3167-3178, 2000.

RIOS, C. T., CARAM, R. Primary dendrite spacing as a function of directional solidification parameters in the Al-Si-Cu, **Journal of Crystal Growth**, v. 174, pp. 65-69, 1997.

ROCHA, O. F. L., SIQUEIRA, C. A., GARCIA, A. Thermal parameters affecting spacing and cellular/dendritic transition during unsteady-state solidification Sn-Pb alloys, In: VI ENCUENTRO DE INGENIERIA DE MATERIALES (CD-Rom), Havana-Cuba, 2002.

ROCHA, O. F. L., SIQUEIRA, C. A., GARCIA, A. Cellular/dendritic transition during unsteady-state unidirectional solidification of Sn-Pb alloys, **Materials Science and Engineering A**, v. 347, pp. 59-69. 2003A.

ROCHA, O. F. L., SIQUEIRA, C. A., GARCIA A. Heat flow parameters affecting dendrite spacings during unsteady state solidification of Sn-Pb and Al-Cu alloys, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.34A, pp. 995-1006, 2003B.

ROCHA, O. F. L., SIQUEIRA, C., GARCIA, A. Cellular spacings in unsteady-state directionally solidified Sn-Pb alloys. **Materials Science and Engineering A**, v.361, p.111 - 118, 2003C.

ROSA, D. M. **Caracterização da Microestrutura Dendrítica na Solidificação Vertical Descendente de Ligas Al-Cu**. 2004. Tese (Doutorado). Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2004.

ROSA, D. M. **Estruturas celulares, transição celular/dendrítica e estruturas dendríticas na solidificação unidirecional transitória**. 2007, Tese (Doutorado). Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2007.

ROSALBINO, F., ANGELINI, E., ZANICCHI, G., MARAZZA R. Corrosion behavior assessment of lead-free Sn-Ag-M (M = In, Bi, Cu) solder alloys. **Materials Chemistry and Physics**, v.109, pp.386-391, 2008.

ROOY, E. L. Aluminum and aluminum alloys, ASM CASTING - METALS HANDBOOK, v. 15, pp. 743-770, 1988.

SANTOS, C.A.; QUARESMA, J.M.V., AND GARCIA, A. Determination of Transient Interfacial Heat Transfer Coefficients in Chill Mold Castings, **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 319, pp. 174-186, 2001.

SEELIG, K., A study of lead-free solder alloys, **AIM**, Disponível em <http://www.aimsolder.com/techarticles/A%20Study%20of%20Lead-Free%20Solder%20Alloys.pdf>. Acessado em: 07/2007

SHARIF, A., CHAN, Y. C. Effect of substrate metallization on interfacial reactions and reliability of Sn-Zn-Bi solder joints. **Microelectronic Engineering**, v.84, pp.328-335, 2007.

SHEN, J., CHAN, Y. C., LIU, S. Y. Growth Mechanism of Bulk Ag₃Sn Intermetallic compounds in Sn-Ag solder during solidification. **Intermetallics**, v.16, pp.1142-1148, 2008.

SHEN, J., LIU, Y., HAN, Y., GAO, H., WEI, C., YANG, Y. Effects of cooling rate on microstructure and microhardness of lead-free Sn-3.5%Ag solders. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v.16, pp.59-64, 2006.

SIQUEIRA, C. A., CHEUNG, N., GARCIA, A. The columnar to equiaxed transition during solidification of Sn-Pb alloys, **Journal Alloys and Compounds**, v. 351, pp. 126-134, 2003.

SPINELLI, J. E., PERES, M. D., GARCIA, A. Thermosolutal convective effects on dendritic array spacings in downward transient directional solidification of Al-Si alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 403, pp. 228-238, 2005.

SPINELLI, J. E. **Influência da convecção no líquido nas variáveis térmicas e estruturais na solidificação descendente da ligas Sn-Pb**. 2005. Tese (Doutorado). Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2005.

SPITTLE, J. A., LLOYD, D. M. Dendrite arm spacing in hypoeutectic Pb-Sb alloys directionally solidified under steady and non-steady conditions, **PROC. INTERNATIONAL CONFERENCE ON SOLIDIFICATION AND CASTING OF METALS**, pp. 15-20, 1979.

SUGANUMA, K., NIIHARA, K., SHOUTOKU, T., NAKAMURA, Y. Wetting and interface microstructure between Sn-Zn binary alloys and Cu. **Journal of Materials Research**, v.13, (10), pp.2859-2865, 1998.

SUGANUMA, K. Advances in lead-free electronics soldering. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v.5, pp.55-64, 2001.

TILLER, W. A. The Redistribution of Solute During the Solidification of Metals, **Acta Metallurgica**, vol. 6, pp.428-437, 1953.

TRIVEDI, R. Interdendritic spacings. A comparison of theory and experiment, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 15A, n. 6, pp. 977-982, 1984.

TOMLINSON, W. J., COLLIER, I. The mechanical properties and microstructures of copper and brass joints soldered with eutectic tin-bismuth solder, **Journal of Materials Science**, v. 22, n. 5, pp. 1835-1839, 1987.

TORSTER, F., BAUMEISTER, J., ALBRECHT, J., LUTJERING, G., HELM, D. AND DAEUBLER, M.A. Influence of Grain Size and Heat Treatment on the Microstructure and Mechanical Properties of the Nickel-Base Superalloy U720LI, **Materials Science and Engineering A**, vol. 234-236, pp.189-192, 1997.

TUNCA, N., SMITH, R. W. Variation of dendrite arm spacing in Al-rich Zn-Al off-eutectic alloys, **Journal of Materials Science**, v. 23, pp. 111-120, 1988.

WANG, L., YU, D. Q., ZHAO, J., HUANG, M. L. Improvement of wettability and tensile property in Sn-Ag-RE lead-free solder alloy. **Materials Letters**, v.56, pp.1039-1042, 2002.

WINEGARD, W. A. AND CHALMERS, B. Supercooling and Dendritic Freezing, **Alloys, Transactions of the ASM, Metals Park**, vol. 46, pp.1214-1224, 1954.

WU, C. M. L., YU, D. Q., LAW, C. M. T., WANG, L. The properties os Sn-9Zn lead-free solder alloys doped with trace rare earth elements. **Journal of Electronic Materials**, v.31, (9), pp.921-927, 2002.

WU, C. M. L., LAW, C. M. T., YU, D. Q., WANG, L. The wettability and microstructure of Sn-Zn-RE alloys. **Journal of Electronic Materials**, v.32, (2), pp.63-69, 2003.

WU, C. M. L., YU, D. Q., LAW, C. M. T., WANG, L. Properties of lead-free solder alloys with rare earth elements additions. **Materials Science and Engineering R**, v.44, pp.1-44, 2004.

YE, L., LAI Z. H., LIU, J., THÖLÉN A. Microstructure investigation of Sn-0.5Cu-3.5Ag and Sn-3.5Ag-0.5Cu-0.5B lead-free solders. **Soldering & Surface Mount Technology**, v.13, pp.16-20, 2001.

YU, S. P., HON, M. H., WANG, M. C. The adhesion strength of a lead-free solder hot-dipped on copper substrate. **Journal of Electronic Materials**, v.29, (2), pp.237-243, 2000A.

YU, S. P., LIN, H. J., HON, M. H. Effects of process parameters on the soldering behavior of the eutectic Sn-Zn solder on Cu substrate. **Journal of Materials Science**, v.11, pp.461-471, 2000B.

YU, D. Q., WANG, L., WU, C. M. L., LAW, C. M. T. The formation of nano-Ag₃Sn particles on the intermetallic compounds during wetting reaction. **Journal of Alloys and Compounds**, v.389, pp.153-158, 2005.

ZU, F., ZHOU, B., LI, X., YI, X., CHEN, Y., SUN, Q. Effect of liquid-liquid structure transition on solidification of Sn-Bi alloys, **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 17, pp. 893-897, 2007.