

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA  
TESE DEFENDIDA POR LEONARDO RICHELI  
GARCIA E APROVADA  
PELA COMISSÃO JULGADORA EM 22/07/2008

Amauri Garcia  
ORIENTADOR

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

# **Microestrutura de Solidificação e Propriedades Mecânicas de Ligas Sn-Zn para Soldagem e Recobrimento de Superfícies**

Autor: Leonardo Richeli Garcia  
Orientador: Prof. Dr. Amauri Garcia  
Co-orientador: Dr. Wislei Riuper Osório

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

# **Microestrutura de Solidificação e Propriedades Mecânicas de Ligas Sn-Zn para Soldagem e Recobrimento de Superfícies**

Autor: Leonardo Richeli Garcia  
Orientador: Prof. Dr. Amauri Garcia  
Co-orientador: Dr. Wislei Riuper Ramos Osório

Curso: Engenharia Mecânica  
Área de Concentração: Engenharia de Materiais e Processos de Fabricação

Dissertação de Mestrado apresentada à Comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2008  
SP – Brasil

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

G165m Garcia, Leonardo Richeli  
Microestrutura de solidificação e propriedades mecânicas de ligas Sn-Zn para soldagem e recobrimento de superfícies / Leonardo Richeli Garcia. --Campinas, SP: [s.n.], 2008.

Orientadores: Amauri Garcia, Wislei Riuper Osório.  
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Solidificação. 2. Solda e Soldagem. 3. Microestrutura. 4. Metais - Propriedades Mecânicas. 5. Ligas (Metalurgia). I. Garcia, Amauri. II. Osório, Wislei Riuper. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. IV. Título.

Título em Inglês: Solidification microstructure and mechanical properties of Sn-Zn alloys for welding and deposition

Palavras-chave em Inglês: Sn-Zn lead-free alloys, Unidirectional transient solidification, Dendritic structures, Mechanical properties, Wetting

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Carlos de Moura Neto, Maria Clara Filippini Ierardi

Data da defesa: 22/07/2008

Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

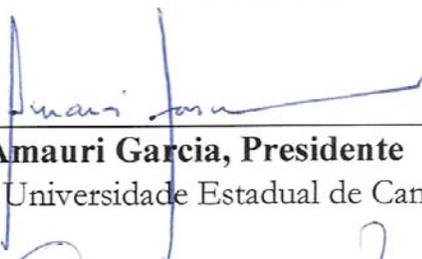
**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**MONOGRAFIA DE MESTRADO**

**Microestrutura de Solidificação e Propriedades  
Mecânicas de Ligas Sn-Zn para Soldagem e  
Recobrimento de Superfícies**

Autor: **Leonardo Richeli Garcia**

Orientador: **Prof. Dr. Amauri Garcia**



---

**Prof. Dr. Amauri Garcia, Presidente**

Instituição: Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP



---

**Prof. Dr. Carlos de Moura Neto**

Instituição: Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA



---

**Profa. Dra. Maria Clara Filippini Ierardi**

Instituição: Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Campinas, 22 de julho de 2008

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho às pessoas mais importantes da minha vida:

meus amados pais, os primeiros mestres da minha vida,

**Luiz Antônio Garcia e Célia Aparecida Frias Garcia,**

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

à minha querida namorada, companheira e amiga,

**Ana Lucia Veronezzi,**

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

à minha querida irmã,

**Letiene de Cássia Garcia Osório,**

por todo carinho e apoio dedicado;

ao meu co-orientador,

**Wislei Riuper Osório,**

pela confiança em mim depositada, por todo 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, 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): Dr. José Eduardo Spinelli, Dr. Noé Cheung, Dr. Ivaldo Leão Ferreira, Dr. Moisés Meza Pariona, Dr. Daniel Monteiro Rosa, Mc. Kleber A. Sabat da Cruz, Mc. Manuel Venceslau Cante, Mc. Pedro Roberto Goulart, Mc Elisângela dos Santos Meza, Maria Adrina de Sousa Paixão da Silva e Felipe Bertelli, 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!

“Quem não descuida das pequenas tarefas consegue realizar grandes obras.”  
*(Masaharu Taniguchi)*  
*Seicho-No-Ie*

## RESUMO

Garcia, Leonardo Richeli, *Microestrutura de Solidificação e Propriedades Mecânicas de Ligas Sn-Zn para Soldagem e Recobrimento de Superfícies*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2008. 120 p. (Mestrado).

Sabe-se que existem tendências de leis e diretrizes que restringem o uso e aplicação de certas substâncias perigosas utilizadas em processos de fabricação de componentes em geral. Como exemplo, podem-se citar produtos contendo cádmio, mercúrio, cromo hexavalente, bifenilos polibromatos, éteres difenil-polibromato e chumbo. Devido a essas restrições, fabricantes de produtos eletrônicos têm que adequar seus produtos às novas diretrizes e desenvolver novas ligas de solda sem chumbo. Estudos preliminares indicam que ligas Sn-Zn, particularmente a eutética, consistem em alternativas promissoras para a substituição das ligas de solda contendo chumbo. Entretanto, é necessário avaliar influências das taxas de resfriamento do processo sobre a microestrutura formada e as propriedades mecânicas dessas ligas. O presente trabalho tem exatamente esse objetivo, e para cuja consecução foram planejadas as seguintes atividades: i) solidificação unidirecional de ligas Sn-Zn (Sn-4%Zn, Sn-9%Zn e Sn-12%Zn) e da liga eutética Sn-Pb (para comparação), ii) mergulho de lâminas de cobre em banho das ligas Sn-Zn e Sn-Pb por intermédio de imersão à quente e iii) por deposição em substrato de cobre. Para a fase inicial utilizou-se de um dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente, para obtenção dos lingotes e registro dos respectivos perfis térmicos experimentais. Foram determinadas as variáveis térmicas de solidificação: coeficiente de transferência de calor metal/molde, velocidades de deslocamento da isoterma *liquidus* e taxa de resfriamento para as ligas do sistema Sn-Zn e para a liga Sn-Pb (Sn-40%Pb). Estas variáveis foram confrontadas com as previsões teóricas de um modelo numérico de solidificação e, em seguida, correlacionadas com os espaçamentos dendríticos secundários ( $\lambda_2$ ) e equações experimentais de crescimento dendrítico foram determinadas. Foram realizados ensaios de mergulho utilizando-se lâminas (substrato) de cobre, a diferentes temperaturas de mergulho, em que foi possível avaliar a espessura da camada depositada sobre o substrato, a porcentagem da área recoberta pelas ligas e verificar as respectivas microestruturas. Foram também realizados ensaios de molhabilidade para avaliação do ângulo de contato entre cada liga e os respectivos substratos.

*Palavras-Chave:* Ligas de solda Sn-Zn; Solidificação unidirecional transitória; Estruturas dendríticas; Propriedades Mecânicas; Molhabilidade.

## ABSTRACT

Garcia, Leonardo Richeli, *Solidification Microstructure and Mechanical Properties of Sn-Zn alloys for welding and deposition*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2008. 120 p. (Master of Science).

A number of laws and guidelines have been restricted the application of hazardous substances in manufacturing processes of components. This is the case of products containing cadmium, mercury, hexavalent chromium, polibromates biphenyls, polibromate-diphenyl ethers and lead. In order to adequate products to such restriction requirements, electronic components manufacturers have to meet such requirements by developing new lead-free solder alloys. Preliminary studies have indicated that Sn-Zn alloys, in particular the eutectic composition, are promising alternatives to the replacement of solder alloys containing lead. However, studies focusing on the influence of the cooling rate on the resulting microstructures and on the mechanical properties of these alloys need to be carried out. This work has precisely such objective, and the following activities have been planned to attain such purpose: i) unidirectional solidification of Sn-Zn alloys (Sn-4wt%Zn, Sn-9wt%Zn, Sn-12wt%Zn) and of the Sn-Pb eutectic (for comparison purposes), ii) copper blades dipped in molten Sn-Zn and Sn-Pb alloys (hot dipping) and iii) deposition on copper substrate. For the initial experimental step an upward vertical solidification system has been used to obtain the alloys ingots and their correspondent thermal profiles. Solidification thermal variables such as: metal/mold heat transfer coefficient, tip growth rates and cooling rates have been determined for Sn-Zn and the Sn-40wt%Pb alloys. Such experimental variables have been compared with predictions from a solidification numerical model and correlated to secondary dendrite arm spacings ( $\lambda_2$ ) and experimental equations of dendritic growth have been proposed. The thickness of the coating layers, the spreading areas and the resulting microstructures of the alloys on the copper substrates (blades) were evaluated after the hot dipping procedures at different temperatures. Wetting tests have also been carried out in order to evaluate the contact angle between drop and substrate for each alloy.

*Key-Words:* Sn-Zn lead-free alloys; Unidirectional transient solidification; Dendritic structures; Mechanical properties; Wetting.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS -----	XIII
LISTA DE TABELAS -----	XX
NOMENCLATURA-----	XXII

### CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO -----	1
<i>1.1. Considerações Iniciais</i> -----	1
<i>1.2. Objetivos</i> -----	3

### CAPÍTULO 2

PROCESSO DE SOLIDIFICAÇÃO-----	5
<i>2.1. Variáveis Térmicas de Solidificação</i> -----	5
<i>2.2. Macroestrutura</i> -----	8
<i>2.2.1. Zona Coquilhada</i> -----	8
<i>2.2.2. Zona Colunar</i> -----	9

2.2.3. Zona Equiaxial Central -----	9
2.2.4. A Transição Colunar - Equiaxial (TCE) -----	10
2.3. Microestruturas -----	11
2.4. Crescimento Dendrítico -----	13

### **CAPÍTULO 3**

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA -----	18
3.1. Ligas de Solda à Base de Sn -----	18
3.2. Molhabilidade -----	21
3.2.1. Ângulo de Contato -----	21
3.2.2. Tensão Superficial -----	22
3.2.3. Viscosidade -----	24
3.3. Efeito da Adição de Elementos de Liga na Microestrutura e Propriedades -----	26
3.3.1. Adição de Terras Raras (TR) -----	35
3.3.2. Taxa de Resfriamento e Microestrutura -----	37
3.3.3 Resistências à Oxidação e à Corrosão -----	39

### **CAPÍTULO 4**

MATERIAIS E MÉTODOS -----	42
4.1. Equipamentos e Materiais Utilizados -----	44

4.1.1. <i>Elaboração das Ligas em Estudo</i> -----	44
4.2. <i>Procedimento de Obtenção das Curvas de Resfriamento</i> -----	45
4.3. <i>Solidificação Direcional Ascendente</i> -----	51
4.4. <i>Procedimentos para Obtenção dos Tempos de Passagem das Isotermas por</i> <i>Posições Específicas</i> -----	54
4.5. <i>Correlação entre Espaçamento Dendrítico Secundário (<math>\lambda_2</math>) e Posições</i> <i>Específicas</i> -----	56
4.6. <i>Correlação entre Espaçamento Dendrítico Secundário (<math>\lambda_2</math>) e Tempo Local de</i> <i>Solidificação</i> -----	58
4.7. <i>Determinação Experimental das Variáveis Térmicas de Solidificação</i> -----	59
4.8. <i>Determinação da Relação entre Espaçamento Dendrítico Secundário (<math>\lambda_2</math>) e Limite</i> <i>de Resistência à Tração ( LRT)</i> -----	60
4.9. <i>Ensaio de Mergulho</i> -----	63
4.10. <i>Ensaio de Molhabilidade</i> -----	65
<b>CAPÍTULO 5</b>	
RESULTADOS E DISCUSSÕES -----	67
5.1. <i>Curvas de Resfriamento das Ligas</i> -----	67
5.2. <i>Coeficiente de Transferência de Calor Metal/Molde ( <math>h_i</math> )</i> -----	70
5.3. <i>Tempo de Passagem das Isotermas Características (Liquidus e Eutética) por</i> <i>Posições Específicas</i> -----	73
5.4. <i>Velocidade da Isotherma Liquidus (<math>V_L</math>) e Eutética (<math>V_E</math>)</i> -----	74

5.5. Determinação das Taxas de Resfriamento ( $\dot{T}$ ) -----	75
5.6. Estruturas de Solidificação – Macroestruturas -----	77
5.7. Estruturas de Solidificação - Microestruturas -----	78
5.7.1. Espaçamentos Dendríticos Secundários ( $\lambda_2$ )-----	82
5.7.2. Espaçamentos Interfásicos ( $\lambda$ ) da Liga Sn-9%Zn -----	84
5.8. Correlação entre Espaçamentos Dendríticos e o Limite de Resistência à Tração -----	86
5.9. Ensaio de Mergulho -----	93
5.10. Ensaio de Molhabilidade -----	103

## **CAPÍTULO 6**

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS -----	110
6.1. Conclusões -----	110
6.2. Sugestões para Trabalhos Futuros -----	112
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS -----	113

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Encadeamento de fatores e eventos durante a solidificação de um metal (Garcia, 2001)-----	5
Figura 2.2. Modos de transferência de calor atuantes no sistema metal/molde -----	7
Figura 2.3. Representação esquemática de macroestruturas de solidificação -----	8
Figura 2.4. 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-----	12
Figura 2.5. Esquema representativo das ramificações interdendríticas primárias ( $\lambda_1$ ) e secundárias ( $\lambda_2$ )-----	13
Figura 2.6. Representação esquemática de microestrutura de fundidos. -----	15
Figura 3.1. Gota de material líquido sobre uma superfície sólida (substrato)-----	21
Figura 3.2. Características de molhabilidade (Lepten, 2007)-----	24
Figura 3.3. Gráfico que relaciona a viscosidade com a porcentagem em peso de zinco na liga Sn-Zn (Toye e Jones, 1957). -----	25
Figura 3.4. Representação esquemática de microestrutura de solidificação -----	28
Figura 3.5. Influência da porcentagem de bismuto no limite de resistência à tração (A) e no alongamento específico (B), para duas diferentes taxas de resfriamento (Kim, 2003) -----	30

Figura 3.6. Curvas Tensão/Deformação das ligas de solda Sn-9%Zn com teores de cromo até 0,28% (em peso) – (Chen, 2006) -----	31
Figura 3.7. Influência do teor de cromo no limite de resistência à tração e no alongamento específico da liga de solda Sn-9%Zn (Chen, 2006) -----	32
Figura 3.8. Microestruturas das ligas: a) Sn-9%Zn-1%Ag, b) Sn-9%Zn-2%Ag, c) Sn-9%Zn-4%Ag, d) Sn-9%Zn-1%Cu, e) Sn-9%Zn-2%Cu, f) Sn-9%Zn-4%Cu (Lee, 2007)-----	33
Figura 3.9. Limite de resistência à tração (a) e alongamento específico (b) da liga eutética Sn-Zn com diferentes teores de elementos de liga (Lee, 2007). -----	34
Figura 3.10. Limite de resistência à tração (a) e ângulo de contato e força de molhabilidade (b) da liga eutética Sn-Cu com adição de elementos terras-raras (Wu, 2004) -----	36
Figura 3.11. Micrografia da liga Sn-Zn-Bi, variando as concentrações de bismuto e a taxa de resfriamento (Kim, 2003) -----	38
Figura 4.1. Fluxograma do procedimento experimental.-----	43
Figura 4.2. Balança digital (A), cadinho de carboneto de silício (B) e forno elétrico tipo mufla (C) -----	44
Figura 4.3. Curvas de resfriamento das ligas: (a) Sn-4%Zn, (b) Sn-9%Zn e (c)Sn-12%Zn-----	46
Figura 4.4. Diagrama de fases completo do sistema Zn-Sn (Fonte: Metals Handbook, editado pela ASM International). -----	46
Figura 4.5. Espectrômetro de fluorescência de raios X modelo Rigaku RIX 3100-----	48
Figura 4.6. Ficha de resultados da liga Sn-4%Zn, realizados por análise química, segundo a técnica de espectrometria por fluorescência de raios X -----	48

Figura 4.7. Ficha de resultados da liga Sn-9%Zn, realizados por análise química, segundo a técnica de espectrometria por fluorescência de raios X -----	49
Figura 4.8. Ficha de resultados da liga Sn-4%Zn, realizados por análise química, segundo a técnica de espectrometria por fluorescência de raios X -----	49
Figura 4.9. Dispositivo de solidificação vertical ascendente refrigerado a água (Rosa, 2007) -----	51
Figura 4.10. Lingoteira e a chapa molde, ambas em aço inoxidável, utilizadas na solidificação ascendente e obtenção dos lingotes resultantes (Rosa, 2007) -----	52
Figura 4.11. Dispositivo de solidificação vertical ascendente (Rosa, 2007) -----	52
Figura 4.12. Rotâmetro controlador da vazão de água utilizada nos experimentos -----	54
Figura 4.13. Ilustração esquemática das isoterms <i>solidus</i> e <i>liquidus</i> em deslocamento ---	55
Figura 4.14. 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 -----	56
Figura 4.15. Representação esquemática para quantificar os espaçamentos dendríticos secundários ( $\lambda_2$ ) -----	57
Figura 4.16. Ilustração esquemática para determinação do tempo local de solidificação ( $t_{SL}$ ) -----	58
Figura 4.17. Procedimento experimental para determinação das variáveis térmicas ( $v_L$ e $\dot{T}$ ) -----	59
Figura 4.18. Esquema ilustrativo do posicionamento no lingote (A) para corte das amostras (B) para confecção dos corpos-de-prova para ensaio de tração na máquina MTS – Test Star II (C)-----	61
Figura 4.19. Esquema ilustrativo dos corpos de prova conforme Norma ASTM E 8M ----	62

Figura 4.20. Representação esquemática do ensaio de mergulho-----	64
Figura 4.21. Representação esquemática das amostras longitudinais e transversais para obtenção das microestruturas e espessura de recobrimento, respectivamente-----	65
Figura 4.22. Representação esquemática do ensaio de molhabilidade no substrato de Cobre-----	66
Figura 5.1. Curvas experimentais de resfriamento das ligas na solidificação direcional ascendente: (a) Sn-4%Zn e (b) Sn-12%Zn. -----	68
Figura 5.2. Curvas experimentais de resfriamento das ligas na solidificação direcional ascendente: (a) Sn-9%Zn e (b) Sn-40%Pb. -----	69
Figura 5.3. Curvas experimentais e simuladas para determinação do coeficiente de transferência de calor metal/molde ( $h_i$ ) para a liga Sn-4%Zn.-----	70
Figura 5.4. Curvas experimentais e simuladas para determinação do coeficiente de transferência de calor metal/molde ( $h_i$ ) para as ligas: (a) Sn-12%Zn e (b) Sn-9%Zn. -----	71
Figura 5.5. Curvas experimentais e simuladas para determinação do coeficiente de transferência de calor metal/molde ( $h_i$ ) para a liga Sn-40%Pb. -----	72
Figura 5.6. Tempo de passagem da isoterma <i>liquidus</i> por uma posição (P) da interface metal/molde em função do tempo (t) para as ligas: (a) Sn-4%Zn e Sn-12%Zn e (b) Sn-9%Zn --	73
Figura 5.7. Velocidades das isotermas <i>liquidus</i> em função da posição para as ligas: (a) Sn-4%Zn e Sn-12%Zn e (b) Sn-9%Zn -----	74
Figura 5.8. Taxas de resfriamento em função da posição a partir da interface metal/molde para as ligas (a) Sn-4%Zn e (b) Sn-12%Zn-----	76
Figura 5.9. Comparação entre as taxas experimentais de resfriamento das ligas Sn-4%Zn e Sn-12%Zn-----	77

Figura 5.10. Macroestruturas de lingotes das ligas Sn-4%Zn (a), Sn-12%Zn (b), Sn-9%Zn (c) e Sn-40%Pb (d) [reagente: 92% de metanol (CH <sub>3</sub> OH), 5% de ácido nítrico (HNO <sub>3</sub> ) e 3% Ácido Clorídrico (HCl)] -----	78
Figura 5.11. Microestruturas da liga Sn-4%Zn, com 125x de aumento óptico, da posição 05mm a 80mm-----	79
Figura 5.12. Microestruturas da liga Sn-12%Zn, com 125x de aumento óptico, da posição 05mm a 80mm-----	80
Figura 5.13. Microestruturas da liga Sn-9%Zn, com 64x de aumento óptico, da posição 05mm a 80mm-----	81
Figura 5.14. Variação dos espaçamentos dendríticos secundários ( $\lambda_2$ ) em função da posição para as ligas: (a) Sn-4%Zn e (b) Sn-12%Zn -----	82
Figura 5.15. Variação dos espaçamentos dendríticos secundários ( $\lambda_2$ ) em função da velocidade da isoterma <i>liquidus</i> ( $V_L$ ) para as ligas Sn-4%Zn e Sn-12%Zn -----	83
Figura 5.16. Variação dos espaçamentos dendríticos secundários ( $\lambda_2$ ) em relação à taxa de resfriamento das ligas Sn-4%Zn e Sn-12%Zn-----	84
Figura 5.17. Valores médios do diâmetro e largura das partículas de zinco como função da posição a partir da interface metal/molde da liga Sn-9%Zn. -----	85
Figura 5.18. Valores médios do diâmetro e largura das partículas e lamelas de zinco como função da velocidade experimental de solidificação da liga Sn-9%Zn-----	85
Figura 5.19. Curvas de tensão/deformação para a liga Sn-4%Zn, obtidas de corpos-de-prova retirados das posições específicas -----	87
Figura 5.20. Curvas de tensão/deformação para as ligas: (a) Sn-12%Zn e (b) Sn-9%Zn, obtidas de corpos-de-prova retirados das posições específicas-----	88
Figura 5.21. Curvas de tensão/deformação para a liga Sn-40%Pb, obtidas de corpos-de-prova retirados das posições específicas -----	89

Figura 5.22. Esquema ilustrativo para confecção dos corpos-de-prova para ensaio de tração-----	90
Figura 5.23. Correlação entre limite de resistência a tração e $\lambda_2$ para as ligas: (a) Sn-4%Zn e (b) Sn-12%Zn-----	91
Figura 5.24. Correlações entre alongamento e $\lambda_2$ para as ligas: (a) Sn-4%Zn e (b) Sn-12%Zn-----	92
Figura 5.25. Perfis térmicos de solidificação nos ensaios de mergulho para as ligas: (a) Sn-4%Zn e (b) Sn-12%Zn, nas temperaturas de mergulho de 210, 230, 250 e 300 ° C -----	94
Figura 5.26. Perfis térmicos de solidificação nos ensaios de mergulho para as ligas: (a) Sn-9%Zn e (b) Sn-40%Pb, nas temperaturas de mergulho de 210, 230, 250 e 300 ° C -----	95
Figura 5.27. Corte transversal da camada solidificada da ligas após ensaio de mergulho do substrato de cobre para diferentes temperaturas de trabalho (aumento óptico de 200x) -----	96
Figura 5.28. Espessura das camadas solidificadas sob substrato (lâmina) de cobre, após ensaio de mergulho, como função das temperaturas dos banhos de mergulho de: 210, 230, 250 e 300 °C, para as ligas Sn-4%Zn; Sn-12%Zn; Sn-9%Zn e Sn-40%Pb -----	97
Figura 5.29. Microestruturas na seção longitudinal da liga Sn-4%Zn em diferentes temperaturas de mergulho, com 200 e 500x de aumento óptico -----	98
Figura 5.30. Microestruturas na seção longitudinal da liga Sn-9%Zn em diferentes temperaturas de mergulho, com 200 e 500x de aumento óptico -----	99
Figura 5.31. Imagens do recobrimento em diferentes temperaturas das ligas: Sn-4%Zn; Sn-9%Zn e Sn-12%Zn para diferentes temperaturas -----	101
Figura 5.32. Imagens do recobrimento em diferentes temperaturas das ligas eutéticas: Sn-9%Zn e Sn-40%Zn para diferentes temperaturas -----	102
Figura 5.33. Foto da gota solidificada sob substrato de cobre para determinação do ângulo de contato-----	104

Figura 5.34. Valores médios dos ângulos de contato das ligas Sn-4, 12 e 9% Zn, obtidos em substrato de cobre e com dois diferentes superaquecimentos -----104

Figura 5.35. Comparação entre os valores médios dos ângulos de contato para as ligas eutéticas: Sn-9%Zn e Sn-40%Pb em substrato de cobre nos superaquecimentos de 50 e 100 °C-----106

Figura 5.36. Valores médios dos ângulos de contato da liga Sn-4%Zn em diferentes substratos com dois diferentes superaquecimentos -----107

Figura 5.37. Valores médios dos ângulos de contato da liga Sn-12%Zn em diferentes substratos com dois diferentes superaquecimentos -----108

Figura 5.38. Valores médios dos ângulos de contato da liga Sn-9%Zn em diferentes substratos com dois diferentes superaquecimentos -----108

Figura 5.39. Valores médios dos ângulos de contato da liga Sn-40%Pb em diferentes substratos com dois diferentes superaquecimentos -----109

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Temperatura e composição eutética de algumas ligas livre de chumbo (adaptado de Wu <i>et al.</i> , 2004)-----	20
Tabela 3.2. Resultados CVD para várias ligas de soldas (adaptado de Chen <i>et al.</i> , 2006)	29
Tabela 4.1. Temperaturas <i>solidus</i> e <i>liquidus</i> e temperatura de vazamento das ligas estudadas -----	47
Tabela 4.2. Propriedades termofísicas das ligas do sistema Sn-Zn utilizadas nos procedimentos experimentais (Siqueira, 2002 e Osório, 2000)-----	50
Tabela 4.3. Relação entre o posicionamento dos corpos-de-prova e a distância relativa à interface metal/molde-----	62
Tabela 5.1. Porcentagem da área recoberta para as respectivas ligas em diferentes temperaturas -----	103

## NOMENCLATURA

### LETRAS LATINAS

$a =$ constantes	[adimensional]
$A =$ área	$[m^2]$
$c_S =$ calor específico do sólido	$[J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}]$
$c_L =$ calor específico do líquido	$[J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}]$
$C_0 =$ concentração nominal da liga (soluto)	[ % ]
EDS = espaçamento dendrítico secundário	$[\mu m]$
$G_L =$ gradiente de temperatura no líquido	$[K \cdot m^{-1}]$
$h_{amb} =$ coeficiente de transferência de calor molde/ambiente	$[W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}]$
$h_i =$ coeficiente de transferência de calor metal/molde	$[W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}]$
$k_0 =$ coeficiente de partição de soluto	[adimensional]
$K_L =$ condutividade térmica do líquido	$[W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}]$
$K_S =$ condutividade térmica do sólido	$[W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}]$
$m_L =$ inclinação da linha <i>liquidus</i>	[ K/% ]

P = posição a partir da interface metal/molde	[ mm ]
t = tempo	[ s ]
t <sub>S</sub> = tempo de deslocamento da isoterma <i>solidus</i>	[ s ]
t <sub>L</sub> = tempo de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i>	[ s ]
t <sub>SL</sub> = tempo local de solidificação	[ s ]
T = temperatura	[ K ]
T <sub>E</sub> = temperatura eutética	[ K ]
T <sub>L</sub> = temperatura <i>liquidus</i>	[ K ]
T <sub>V</sub> = temperatura de vazamento	[ K ]
$\dot{T}$ = taxa de resfriamento	[K.s <sup>-1</sup> ]
V = velocidade	[m.s <sup>-1</sup> ]
V <sub>L</sub> = velocidade de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i>	[m.s <sup>-1</sup> ]
V <sub>S</sub> = velocidade de deslocamento da isoterma <i>solidus</i>	[m.s <sup>-1</sup> ]

## Letras Gregas

$\varepsilon$ = deformação	[%]
$\rho_L$ = massa específica do metal líquido	[kg.m <sup>-3</sup> ]
$\rho_S$ = massa específica do metal sólido	[kg.m <sup>-3</sup> ]
$\Delta H$ = calor latente do material	[J.kg <sup>-1</sup> ]
$\lambda$ = espaçamento interfásico	[ $\mu\text{m}$ ]
$\lambda_C$ = espaçamentos celulares	[ $\mu\text{m}$ ]
$\lambda_1$ = espaçamentos dendríticos primários	[ $\mu\text{m}$ ]
$\lambda_2$ = espaçamentos dendríticos secundários	[ $\mu\text{m}$ ]
$\sigma$ = tensão	[ Pa ]
$\sigma_{\text{máx.}}$ = limite máximo de resistência à tração	[ Pa ]
$\sigma_0$ = limite mínimo de resistência à tração	[ Pa ]
$\sigma_{LV}$ = tensão superficial na interface líquido/vapor (ambiente)	[ J.m <sup>-2</sup> ]
$\sigma_{SL}$ = tensão superficial na interface sólido/líquido	[ J.m <sup>-2</sup> ]
$\sigma_{SV}$ = tensão superficial na interface sólido/vapor (ambiente)	[ J.m <sup>-2</sup> ]
$\eta$ = viscosidade	[cP]
$\delta$ = alongamento	[%]
$\theta$ = ângulo	[°]
$\frac{\partial T}{\partial t}$ = taxa de resfriamento	[K.s <sup>-1</sup> ]

## **Subscritos**

L	Líquido
E	Eutético
máx	máximo
S	Sólido
SL	Sólido / Líquido
V	Vazamento
SA	Sólido / Ambiente
LA	Líquida / Ambiente

## **Abreviações**

LPM	Litros por minuto
SRC	Super-resfriamento constitucional
EDS	Espaçamento dendrítico secundário
TR	Terras Raras
PSC	Parâmetro do Super-resfriamento Constitucional
SRC	Super-resfriamento constitucional
LRT	Limite de Resistência à Tração
CVD	Calorimetria por Varredura Diferencial

## **Siglas**

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

# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUÇÃO**

### **1.1 - Considerações Iniciais**

A fusão de metais e a conseqüente 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 um gradiente 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 e fundição (Goulart, 2005).

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 e forma das inclusões, 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 em ligas, 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 ( $v_L$ ), o gradiente de temperaturas ( $G_L$ ), ao super-resfriamento constitucional, responsável pelas transições que ocorrem a partir da interface de solidificação (Garcia, 2001).

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).

Graças a trabalhos e estudos já realizados, sabe-se que o controle das variáveis térmicas de solidificação definirá as características do produto final através da microestrutura obtida no material. 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) e Osório *et al.* (2003) com ligas Zn-Al, demonstraram que os limites de escoamento e de resistência à tração podem ser correlacionados com os espaçamentos dendríticos e 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.

A competitividade no setor industrial traz grandes transformações forçando com que as empresas atendam ao mercado consumidor, oferecendo qualidade agregada a considerável redução nos custos de produção. Mudanças de âmbito tecnológico surgem com o intuito de obtenção de materiais em condições de aplicações críticas. Sabe-se também que problemas ambientais estão cada vez mais afetando o meio em que vivemos de forma descontrolada e prejudicando a vida no planeta. Visando minimizar uma parte desses problemas, uma legislação europeia determinou que, a partir do dia 1º de julho de 2006, 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 de solda alternativas, sem chumbo (Wu *et al.*, 2004).

## **1.2 - Objetivos**

Considerando a necessidade de serem estudadas ligas alternativas à clássica liga de soldagem Sn-Pb, e identificado o potencial de substituição apresentado por ligas Sn-Zn, este trabalho foi planejado no sentido de se desenvolver uma análise experimental com o objetivo de

investigar determinadas ligas desse sistema Sn-Zn quanto a diversas características importantes para aplicação em soldagem, desde a caracterização microestrutural e vinculação com propriedades mecânicas, análise da molhabilidade e de características de adesão a diferentes substratos. 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 binárias do sistema Sn-Zn e com a clássica liga Sn-Pb para permitir comparações imediatas ao longo de todo o trabalho;

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 estruturas dendríticas para as ligas Sn-Zn;

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

8. Investigação do ângulo de contato formado pela deposição de gotas fundidas de cada liga para dois diferentes superaquecimentos e em diferentes substratos: cobre, aço-carbono (SAE 1020) e folha de flandres; 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.

## CAPÍTULO 2

### PROCESSO DE SOLIDIFICAÇÃO

#### 2.1 - Variáveis Térmicas de Solidificação

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

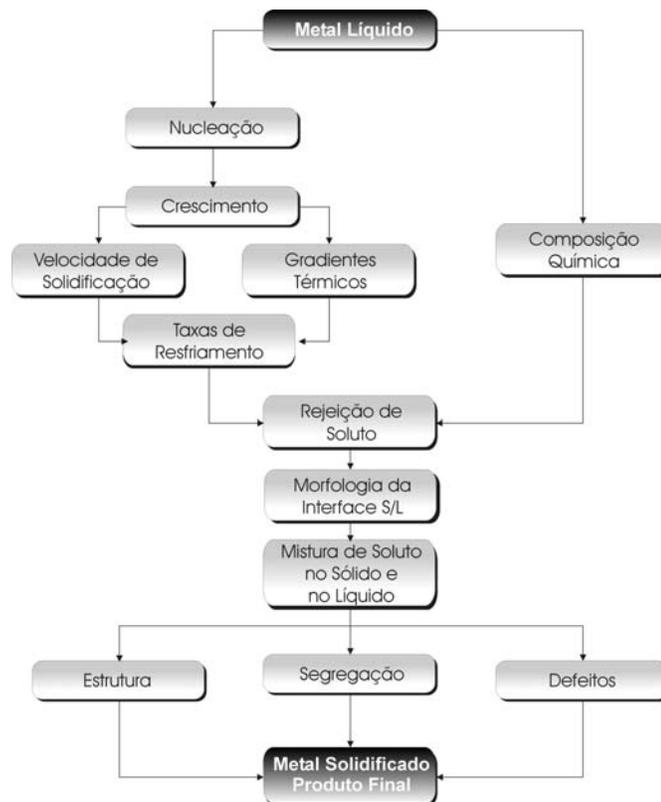


Figura 2.1 - Encadeamento de fatores e eventos durante a solidificação de um metal (Garcia, 2001).

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 e os que abordam a solidificação em regime transitório. No primeiro caso, 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. 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 (Garcia, 2001).

No caso da solidificação em condições transitórias de fluxo de calor, 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.

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, 2001).

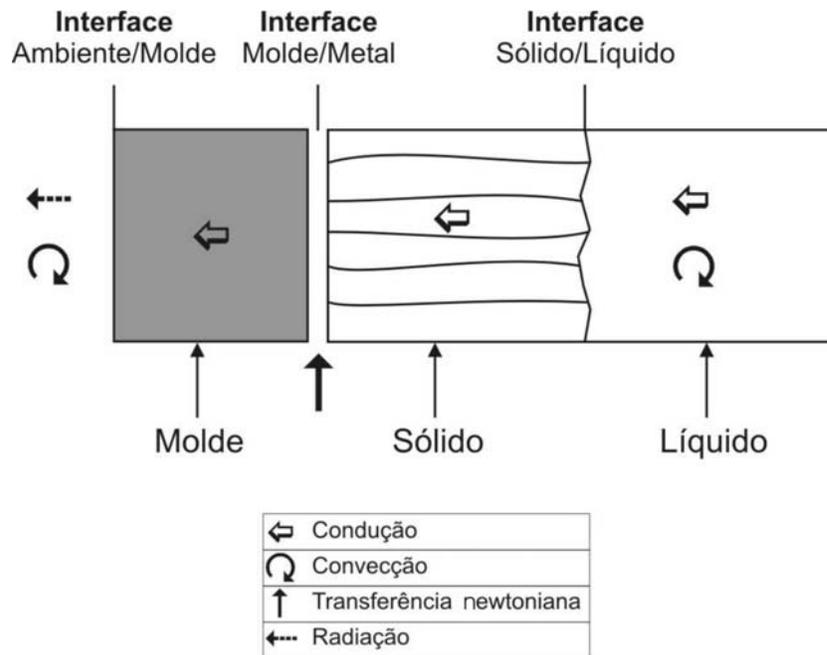


Figura 2.2 - Modos de transferência de calor atuantes no sistema metal/molde (Goulat, 2005).

A Figura 2.2 apresenta 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.

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, tem-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.

A partir da caracterização dos perfis transitórios de  $h_i$  ao longo da solidificação, é possível a determinação das velocidades de deslocamento das isotermas *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, 2001).

## 2.2 – Macroestrutura

A solidificação se processa a partir da formação no líquido, de núcleos sólidos, que em condições termodinâmicas favoráveis crescem dando origem aos grãos cristalinos que definirão a macroestrutura da peça. A macroestrutura de um metal solidificado será então caracterizada pelos seus grãos cristalinos, ou seja, suas dimensões, orientação, forma e distribuição.

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

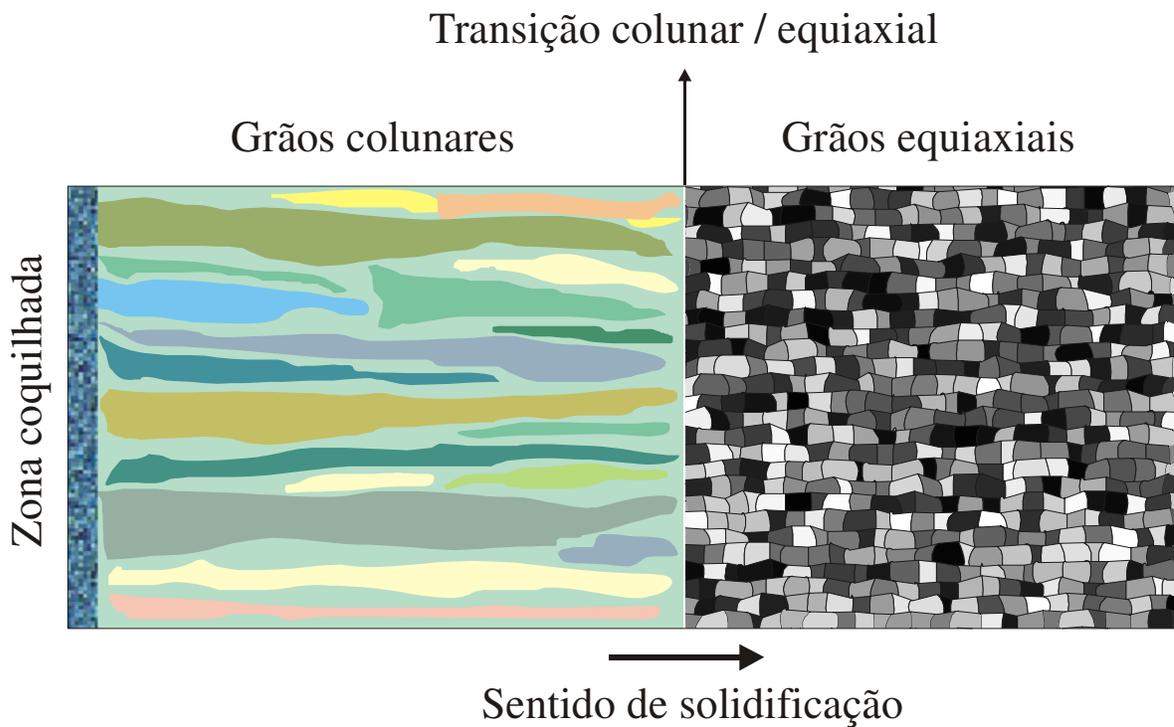


Figura 2.3 - Representação esquemática de macroestruturas de solidificação (Goulart, 2005).

### 2.2.1 - Zona Coquilhada

A zona coquilhada é constituída por uma camada de grãos cristalinos de orientações aleatórias, normalmente de pequenas dimensões, localizados junto às paredes do molde, resultado do primeiro contato do metal líquido com o molde frio no vazamento. As altas taxas de resfriamento obtidas irão provocar uma rápida diminuição local da temperatura e favorecer uma

nucleação intensa de grãos. Esse decréscimo de temperatura ocasionará um super-resfriamento térmico; com isso, os primeiros grãos cristalinos começam a se desenvolver de forma e tamanho pequenos, quase sempre uniformes, constituindo uma fina camada de grãos de crescimento aleatório junto às paredes do molde. Diversos autores apresentam teorias para explicar detalhes e mecanismos de formação da zona coquilhada: Bower e Flemings, (1967); Chalmers, (1968); Biloni e Morando, (1968) e Ohno, (1976).

### **2.2.2 - Zona Colunar**

A zona colunar é constituída por grãos cristalinos alongados e alinhados paralelamente à direção do fluxo de calor. Inicia-se a constituição da zona colunar pelo crescimento de grãos formados a partir dos núcleos oriundos do rápido resfriamento do líquido nos instantes iniciais da solidificação, e que apresentam direção cristalográfica favorável ao crescimento na direção da extração de calor. Esses núcleos tendem a crescer mais rapidamente que os outros, bloqueando o crescimento dos demais grãos coquilhados. Os grãos assim formados são alongados e de dimensões bem maiores que os grãos da zona coquilhada, apresentando ainda direções cristalográficas fortemente orientadas. Diversos autores apresentam teorias para explicar mais detalhadamente o mecanismo de formação da zona colunar: Walton e Chalmers, (1959); Chalmers, (1968) e Biloni e Morando, (1968).

### **2.2.3 - Zona Equiaxial Central**

A terceira zona macroestrutural é constituída por uma região central de grãos cristalinos sem orientações preferenciais, denominados equiaxiais, e de dimensões relativamente grandes quando comparados com os grãos da zona coquilhada. Diferente do crescimento da zona colunar, a zona equiaxial central é caracterizada por grãos que crescem com direções cristalográficas aleatórias. Diversos autores desenvolvem estudos de mecanismos de formação da zona equiaxial: Chalmers e Winegard, (1954); Chalmers, (1968); Jackson *et al.*, (1966); Southin, (1968); Ohno, (1976); Flood e Hunt, (1987A e 1987B).

#### 2.2.4 - A Transição Colunar - Equiaxial (TCE)

Peças fundidas ou lingotes de materiais metálicos podem apresentar estruturas completamente colunares ou totalmente equiaxiais, dependendo da composição química da liga e das condições de solidificação. Entretanto, uma estrutura mais complexa, e que geralmente ocorre na solidificação em moldes metálicos, apresenta os dois tipos de estrutura, cuja fronteira é chamada de zona de transição colunar-equiaxial .

Essa forma estrutural mista só acontece se for possível nuclear e crescer grãos equiaxiais à frente da interface colunar de crescimento, provocando uma transição entre os modos de crescimento. Os grãos equiaxiais exercem um crescimento competitivo com a frente colunar, de tal forma que, se os cristais equiaxiais forem pequenos, eles são absorvidos pela frente e passam a crescer de forma colunar dendrítica. Entretanto, se a zona super-resfriada à frente da interface colunar for relativamente grande e com alta densidade de cristais, esses grãos equiaxiais podem formar uma fração volumétrica suficientemente alta a ponto de bloquear o crescimento colunar.

A determinação do ponto em que ocorre a transição colunar/equiaxial é importante para o planejamento do processo e para que se possa projetar as propriedades mecânicas do produto. A literatura apresenta uma série de trabalhos teóricos e experimentais que revelam alguns dos principais fatores que influenciam na transição colunar equiaxial e que são:

- Superaquecimentos crescentes: quando não impedem completamente a formação de zona equiaxial, podem retardar a transição colunar/equiaxial, aumentando dessa forma o comprimento relativo da zona colunar. O aquecimento do molde pode provocar efeito semelhante;
- A capacidade de extração de calor na interface metal/molde, traduzida pelo coeficiente de transferência de calor metal/molde  $h_i$ , influi retardando a transição para valores de  $h_i$  mais elevados;
- Taxas de resfriamento mais elevadas favorecem o aumento da zona colunar;
- O teor de soluto na composição química da liga atua no sentido de antecipar a transição, à medida que é aumentado até um limite em que impede completamente a presença de zona colunar; porém, podem ocorrer exceções, como é o caso do teor de carbono nos aços;

- Um parâmetro do sistema binário ligado à composição da liga, e conhecido como parâmetro do super-resfriamento constitucional (PSC) por estar contido na equação que estabelece as condições para as quais pode ocorrer super-resfriamento constitucional, e definido por:

$$PSC = -\frac{m_L C_0(1-k_o)}{k_o}. \quad (2.1)$$

Valores de PSC mais altos provocam uma transição colunar/equiaxial mais rápida;

- Fluxo de fluido natural ou forçado: à medida que tem sua intensidade aumentada favorece a diminuição da zona colunar; e
- Tamanho do molde: à medida em que se aumenta a seção transversal favorece-se a formação da zona equiaxial, já que o efeito do super-aquecimento é diminuído.

Diversos autores apresentam trabalhos visando explicar a transição colunar-equiaxial, podendo-se citar: Flood e Hunt, (1987A); Hunt, (1984); Fredriksson e Olsson, (1986); Suri *et al.*, (1991); Gandin, (2000); Ziv e Weinberg, (1989); Mahapatra e Weinberg, (1987); Ares e Schvezov, (2000); e Siqueira *et al.*, (2003).

### 2.3 - Microestruturas

Os tipos de microestruturas presentes em uma liga 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 uma distribuição não uniforme no líquido à frente da interface, originando a sua instabilidade. Este acúmulo de teor de soluto 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 2.4.

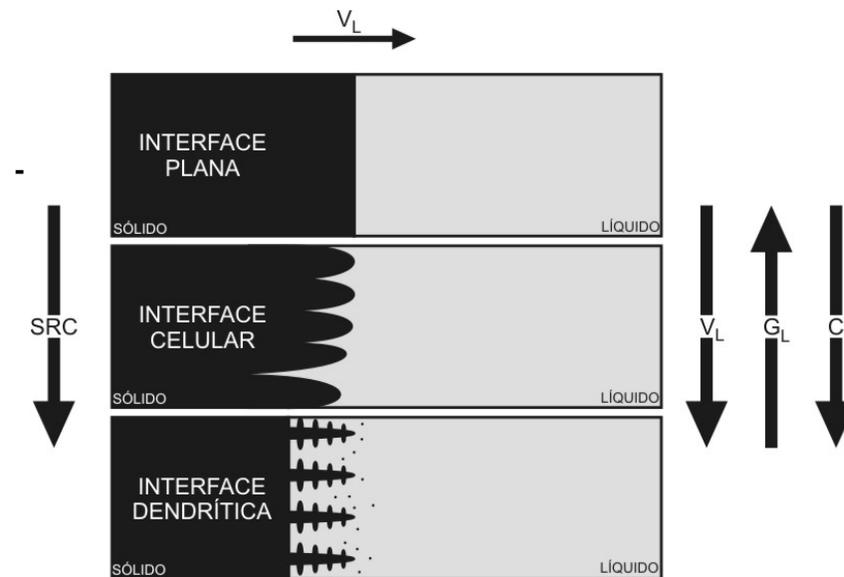


Figura 2.4 - Representações esquemáticas da atuação dos fatores de influência na formação das estruturas de solidificação: SRC – grau de super-resfriamento;  $G_L$  – gradiente térmico à frente da interface;  $V_L$  – velocidade da interface; e  $C_0$  – concentração de soluto (Goulart, 2005).

Quando uma liga binária diluída é solidificada na presença de uma pequena quantidade 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. 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.

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, 2001; Ding e Tewari, 2002). As distâncias entre centros de células e de ramificações ou braços dendríticos são definidas como espaçamentos intercelulares e interdendríticos (Figura 2.5), e esses parâmetros microestruturais quantitativos são utilizados para determinar os efeitos das variáveis de solidificação sobre a microestrutura formada.

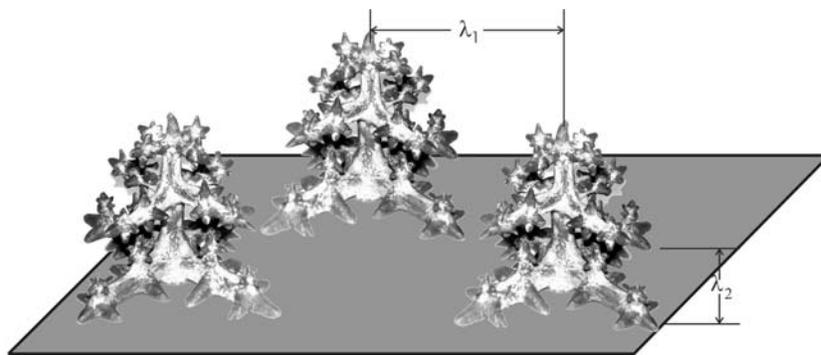


Figura 2.5 - Esquema representativo das ramificações interdendríticas primárias ( $\lambda_1$ ) e secundárias ( $\lambda_2$ ) (Rosa, 2007).

## 2.4 - 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 isothermas *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, 2001).

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.

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 microsonda entre dois braços dendríticos primários adjacentes, passando por toda a região interdendrítica, ou através de um braço secundário para uma avaliação mais localizada (Garcia, 2001). A evolução do perfil de soluto durante a solidificação na interface sólido/líquido é comumente abordada por modelos existentes na literatura, por exemplo, a equação de Scheil.

A literatura mostra que esses modelos de não-equilíbrio conseguem fazer uma previsão bastante razoável do perfil de soluto para taxas moderadas de resfriamento. Por outro lado, têm sido observados alguns desvios para outras condições de solidificação (Su *et al.*, 1998).

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 2.6, caracterizam um arranjo estrutural responsável pelas características mecânicas resultantes.

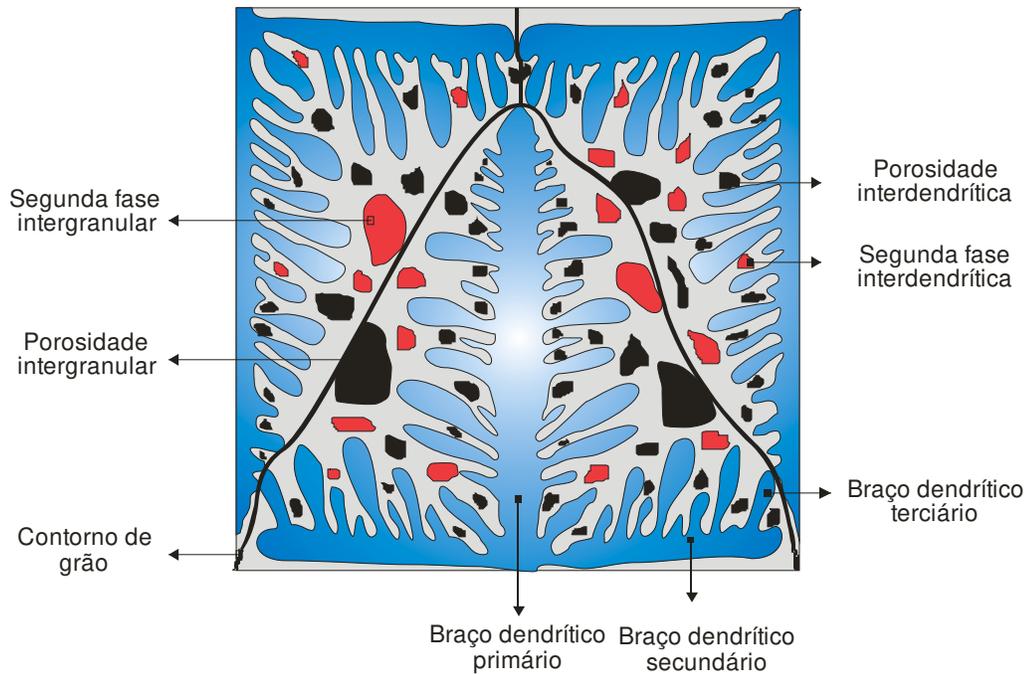


Figura 2.6 - Representação esquemática de microestrutura de fundidos (Rosa, 2007).

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 isotermas características ( $V_L$ ), taxas de resfriamento ( $\dot{T}$ ) 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 entre parâmetros estruturais e as variáveis térmicas de solidificação 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  $\lambda_C$ ,  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ , 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 ( $\lambda_2$ ), 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 ( $\dot{T}$ ) 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).

## **CAPÍTULO 3**

### **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **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 2000 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 65000 (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 às pessoas responsáveis pela reciclagem, mas também o próprio meio ambiente, que cerca os lugares de estocagem inicial antes de seu retratamento.

Em 2005, uma legislação europeia (RoHS - *Restriction of Certain Hazardous Substances*- Restrição de Certas Substâncias Perigosas) que proíbe que certas substâncias perigosas sejam utilizadas em processos de fabricação de produtos em geral, determina que, a partir do dia 1° de julho de 2006, nenhum produto utilizando essas substâncias pode ser vendido na Europa (Islam *et al.*, 2006). Citam como exemplos: produtos contendo cádmio, mercúrio, cromo hexavalente, bifenilos polibromatos, éteres difenil-polibromato e chumbo. Devido à RoHS, fabricantes de produtos eletrônicos tiveram que adequar seus produtos à nova lei e desenvolver novas ligas de solda sem chumbo.

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 aos esperados níveis de confiabilidade, 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 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 existente (Seelig, 1995).

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 livres de chumbo 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	221	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 as ligas Sn-Ag, Sn-Bi e Sn-Zn.

As ligas Sn-Ag formam uma dispersão de partículas de  $Ag_3Sn$  que confere boas propriedades mecânicas à liga, sendo uma das melhores opções alternativas. Essa liga, porém, apresenta ponto de fusão relativamente mais alto quando comparado às outras, em torno de 216 – 221° C, requerendo adaptações no setor industrial, já que o ponto de fusão da liga contendo chumbo (Sn-40%Pb) é de 183° C, podendo causar sérios problemas aos componentes eletrônicos (Wu *et al.*, 2002). Por outro lado, as ligas Sn-Bi e Sn-In possuem pontos de fusão muito baixos, sendo 139° C e 120° C, respectivamente (Cheng e Lin, 2002). Das ligas em desenvolvimento, a liga eutética Sn-9%Zn é a que possui o ponto de fusão mais próximo à liga à base de chumbo utilizada até o momento, não necessitando assim de mudanças significativas no setor industrial de interconexões e também por possuir excelentes propriedades mecânicas; porém, é muito suscetível à corrosão (Yu *et al.*, 2000A), e tem baixa molhabilidade. Além disso, sabe-se também que dentre as ligas de Sn, aquelas com teores até 9% de zinco (liga eutética) apresentam menores custos para a confecção da liga, devido ao menor custo relativo do zinco com os outros elementos que também podem ser utilizados para compor as ligas de estanho.

## 3.2 - Molhabilidade

Boa molhabilidade é uma característica que estudiosos e pesquisadores de ligas de solda têm procurado alcançar, pois pode influenciar na qualidade final e custos do material soldado ou da superfície recoberta. Sabe-se que a molhabilidade está diretamente relacionada à **tensão superficial** e ao **ângulo de contato** do líquido com o substrato (superfície) e é representada pela tendência de um líquido se espalhar sobre uma superfície. Quanto menor o ângulo de contato, maior é a facilidade do líquido se espalhar na superfície e, portanto, maior é a energia superficial do substrato (Lepten, 2007).

### 3.2.1 - Ângulo de Contato

O **ângulo de contato** ( $\theta$ ) é determinado a partir de um balanço de forças devido às **tensões superficiais** ao longo da linha de contato entre uma massa determinada de metal líquido e o substrato que a condiciona, conforme mostrado na Figura 3.1. O ângulo de contato de uma interface líquida depende apenas das propriedades físicas dos três meios de contato (sólido, líquido e fluido), sendo independente do formato do recipiente que a contém e da gravidade.

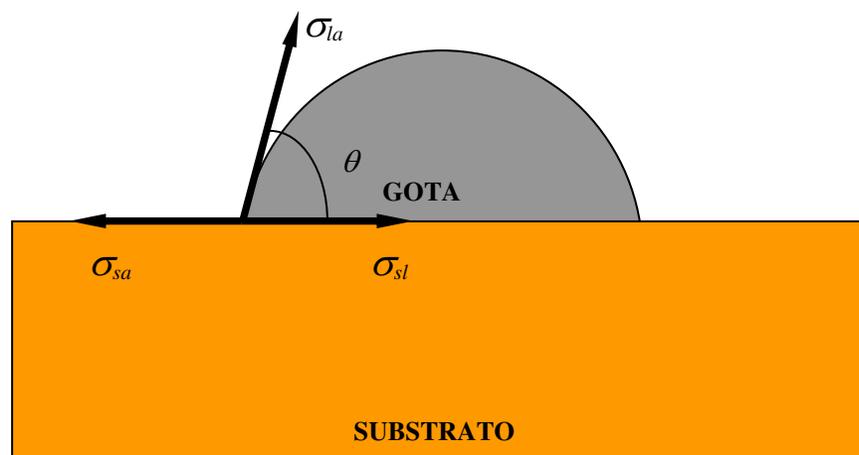


Figura 3.1 - Gota de material líquido sobre uma superfície sólida (substrato).

### 3.2.2 - Tensão Superficial

De acordo com o princípio de Arquimedes, uma agulha de aço ao ser colocada na superfície da água, afunda. Porém, colocando a mesma agulha cuidadosamente sobre a mesma superfície, ela pode flutuar devido à tensão superficial, ou seja, o líquido reage como se fosse uma membrana. Uma maneira de se pensar na tensão superficial é em termos de energia. Quanto maior for a superfície, maior será a energia que está acumulada nela. Para minimizar a energia, a maioria dos fluidos assume formas com a menor área de superfície. Esta é a razão pela qual, pequenas gotas de água são redondas. Uma esfera tem a menor superfície possível para um dado volume. Bolhas de sabão também tendem a se formar com áreas de menor superfície (esferas) (Bertulani, 2007).

Uma molécula de um líquido é atraída por outras moléculas ao seu redor e, na média, não resulta em nenhuma força resultante. Quando o líquido está em contato com outro meio (que pode ser líquido, vapor ou sólido), as forças de atração sobre as moléculas situadas na superfície do líquido ou perto dela não estão mais em equilíbrio e sofrem uma força resultante, normalmente na direção da superfície para o líquido, caso a atração entre as moléculas no líquido forem mais fortes do que do líquido e o meio (que é o caso do contato entre o líquido e seu vapor) (Lepten, 2007). Devido a este efeito, o líquido tende a assumir um formato que apresente uma área mínima de superfície, que no caso de uma gota de água em queda livre no vácuo, é uma esfera. Devido a esta tendência espontânea de se contrair, a superfície do líquido comporta-se como uma membrana de borracha sob tensão. Para se aumentar a área desta superfície, deve ser exercido trabalho sobre o líquido. A energia associada a este trabalho é conhecida como energia livre superficial  $[E]$ , que dividida pela área superficial  $[A]$ , recebe o símbolo  $\sigma$ , sendo denominada tensão superficial, ou seja:

$$\sigma = \left( \frac{\partial E}{\partial A} \right)_{T, p, n_i} \quad (3.1)$$

onde  $T$  é a temperatura,  $p$  a pressão e  $n_i$  o número de moles do  $i$ -ésimo componente para sistemas multicomponentes.

A unidade da tensão superficial é de energia por unidade de área ou força por unidade de comprimento. Note-se que esta equação é válida para interfaces sólido-líquido, sólido-vapor, líquido-vapor e sólido-líquido. Interfaces líquido-líquido são presentes entre dois líquidos imiscíveis, tais como óleo e água. A tensão superficial é uma quantidade fundamental que caracteriza as propriedades superficiais de um determinado líquido. A superfície na qual a tensão superficial é aplicada é tridimensional, com uma espessura muito pequena e suas propriedades variam daquelas das fases que esta separa (Lepten, 2007)

Considere-se o caso de uma gota de fluido em contato com um sólido e num meio de vapor, conforme ilustrado anteriormente na Figura 3.1. A linha na qual as três fases se encontram, que na verdade forma um círculo, é denominada “linha de contato”. As tensões superficiais resultantes das interações entre os três meios (sólido, líquido e ambiente), representadas por  $\sigma_{lv}$ ,  $\sigma_{sl}$ ,  $\sigma_{sv}$ , para as interfaces líquido-vapor, sólido-líquido e sólido-ambiente, respectivamente, são as responsáveis pelas forças superficiais, que agem tangencialmente na interface.

Se o volume da gota é fixo, ou seja, se não ocorrer vaporização nem condensação, então, o aumento do **ângulo de contato**  $\theta$  representa uma diminuição da área de interface sólido-líquido. Por outro lado, uma diminuição deste ângulo representa um espalhamento do líquido, aumentando a área da interface entre sólido-líquido. No limite, quando  $\theta \rightarrow 0$ , o líquido forma um filme fino, que se espalha por toda a superfície.

Um balanço de forças na direção horizontal deve ser igual à zero para uma gota em equilíbrio estático (Fig. 3.1). Assim, tem-se:

$$\sigma_{sa} = \sigma_{sl} + \sigma_{la} \cos \theta. \quad (3.2)$$

A Equação 3.2 conhecida como Fórmula de Neumann ou Equação de Young permite o cálculo do ângulo de contato ( $\theta$ ), Mayappan *et al.*, (2006), como sendo:

$$\theta = \cos^{-1} \left( \frac{\sigma_{sa} - \sigma_{sl}}{\sigma_{la}} \right). \quad (3.3)$$

A Figura 3.2 mostra o comportamento de uma gota sobre uma superfície que apresenta alta molhabilidade ( $\theta = 0$ ), molhabilidade média ( $0 < \theta < \pi$ ) e nenhuma molhabilidade ( $\theta = \pi$ ). Para líquidos de elevada molhabilidade, as forças coercivas (forças líquido-líquido) são maiores que as forças adesivas (forças sólido-líquido). Em líquidos de baixa molhabilidade, ocorre o oposto. É evidente que, se as forças de campo (gravitacionais, por exemplo) que agem no sistema são pequenas, o formato das gotas se aproxima de uma esfera, com contato com a superfície em apenas um ponto, ou seja, com um ângulo de contato que se aproxima de  $180^\circ$ .

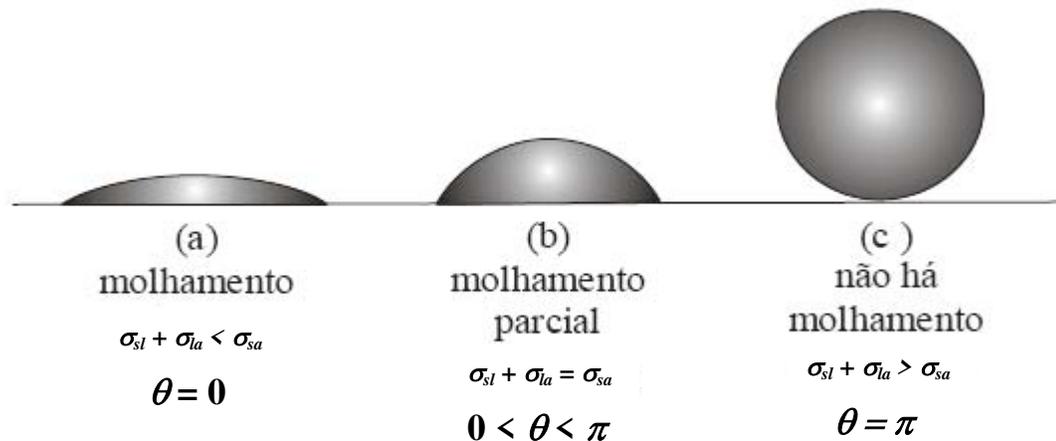


Figura 3.2 - Características de molhabilidade (adaptado de Lepten, 2007).

### 3.2.3 - Viscosidade

Viscosidade é uma propriedade que descreve a resistência interna de moléculas ao deslocamento e deve ser pensada como a medida do atrito do fluido em seu deslocamento. Uma investigação teórica da viscosidade das ligas líquidas Sn-X (X = Ag, Bi, In e Zn) é reportada na literatura e observou-se que elas apresentam similaridade na variação da tensão superficial e da viscosidade com o aumento de estanho. Prasad e Jha, (2005) reportam que a viscosidade ( $\eta$ ) e a tensão superficial ( $\sigma$ ) dos sistemas Sn-Ag e Sn-Zn diminuem com a adição de estanho, até a composição de 1%. Para as ligas Sn-In, a viscosidade diminui com a concentração de estanho acima de 20% e então se torna constante, enquanto a tensão superficial apresenta um pequeno aumento até certo ponto, quando se torna constante. As superfícies das ligas Sn-Ag e Sn-Zn são

totalmente enriquecidas com átomos de estanho, enquanto o sistema Sn-In apresenta acentuada diminuição da segregação de estanho. O sistema Sn-Bi é diferente dos anteriores em relação à tensão superficial e a viscosidade, ambas aumentam com o aumento da quantidade de estanho e em contraste com os sistemas anteriores, átomos de bismuto são segregados para a superfície da liga Sn-Bi.

Toye e Jones, (1957) determinaram a viscosidade e a massa específica de alguns sistemas binários com base em estanho e em zinco como Zn-Al, Zn-Pb, Zn-Sn, Sn-Zn, Sn-Ag, Sn-Cu, Sn-Ni e Sn-Pb, em variadas faixas de temperatura. Na Figura 3.3 exibe-se a variação da viscosidade da liga Sn-Zn como função do teor de zinco, até 15% (em peso).

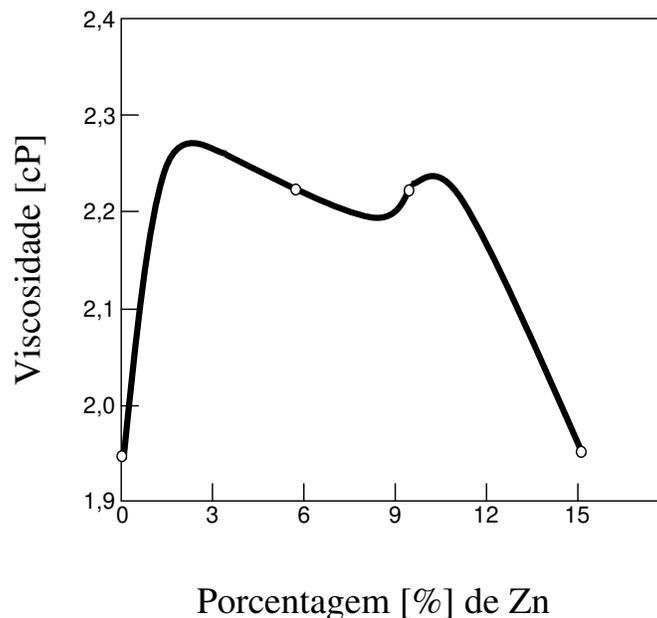


Figura 3.3 - Gráfico que relaciona a viscosidade com a porcentagem em peso de Zn na liga Sn-Zn (adaptado de Toye e Jones, 1957).

As curvas obtidas mostram que a viscosidade não muda uniformemente com a composição, mas tende a um valor mínimo nos pontos que podem ser associados aos pontos da composição eutética e do limite de solubilidade sólida.

Um estudo realizado por Suganuma e Niihara, (1998) com ligas Sn-Zn em três composições diferentes, sendo Sn-3%Zn, Sn-6%Zn e Sn-9%Zn (eutética), mostra que a **molhabilidade** da liga

Sn-Zn é inferior a do estanho puro. Contudo, o teor de zinco não influencia na molhabilidade, pois em todas as composições a molhabilidade foi muito semelhante. Em geral, duas razões explicam a baixa molhabilidade da liga Sn-Zn: uma é o óxido de zinco (ZnO) na interface entre a solda e o substrato, e a outra é o aumento na tensão superficial causada pelo zinco, sendo a primeira, a maior razão para tal fato.

Geralmente, a molhabilidade da liga de solda contendo Sn-Zn pode ser melhorada de duas formas: desenvolvendo um novo tipo de fluxo e melhorando a resistência à corrosão. O fluxo (conhecido usualmente como pasta de soldagem) pode ser entendido como uma mistura de polímeros (PVA – polivinil acetato, e PMM – poli-metil-metacrilato), ativadores normalmente aminas (etanol amina, di ou tri-etanol amina) e aditivos (2-etil hexanoato de Sn II). Ele protege as superfícies do substrato e da liga de solda da re-oxidação durante o processo de soldagem e melhora a transferência de calor, por reduzir o ângulo de contato entre a solda e o substrato (Waynman e Fine, 1999 e 2000; Chen *et al.*, 2006).

### **3.3 - Efeito da Adição de Elementos de Liga na Microestrutura e Propriedades**

Sabe-se que para a maioria dos processos de fundição e solidificação, a morfologia microestrutural é tipicamente dendrítica e não se altera significativamente da superfície a outras posições da peça, exceto pelo tamanho dos espaçamentos dendríticos. A importância tecnológica desses processos justifica o intenso trabalho de pesquisa na busca de relações quantitativas entre parâmetros dos processos e parâmetros microestruturais, por exemplo, os espaçamentos dendríticos. Vários estudos foram realizados com as microestruturas brutas de solidificação de ligas binárias com o objetivo de se estabelecer correlações teóricas/experimentais entre espaçamentos dendríticos e variáveis térmicas de solidificação (Hunt, 1979; Spinelli, 2005). Estes espaçamentos foram obtidos 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; Goulart *et al.*, 2006).

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. 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. A Figura 3.4 apresenta uma representação esquemática de uma microestrutura com os elementos resultantes da solidificação.

Recentemente, em trabalhos com ligas Al-Si, Goulart *et al.*, (2006), Al-Cu, Cuaresma, Santo e Garcia, (2000) e Zn-Al Osório, (2000) e Osório *et al.*, (2003), 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 estrutural.

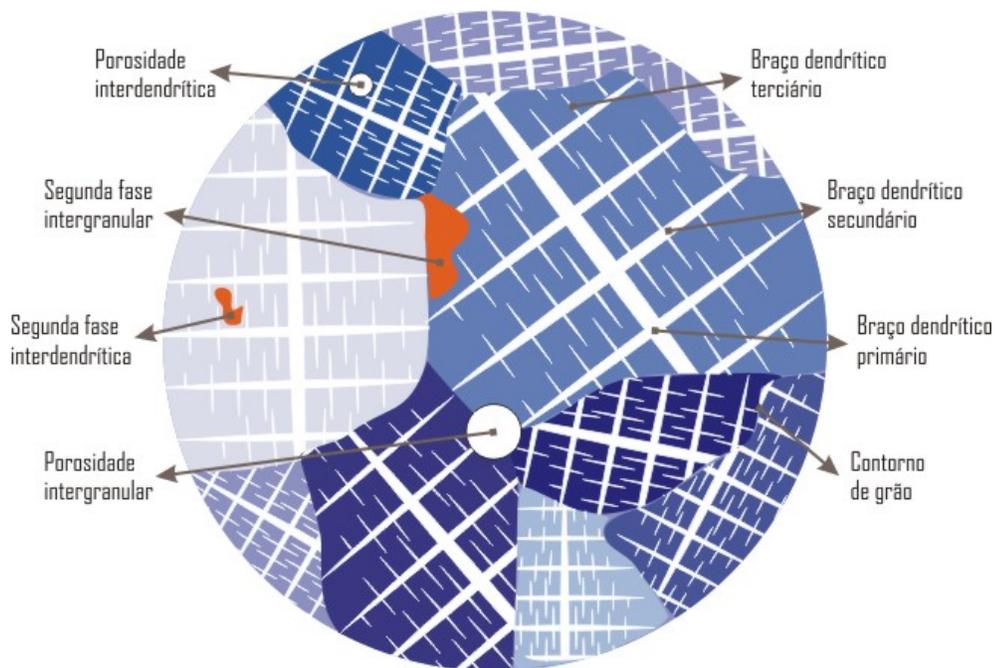


Figura 3.4 - Representação esquemática de microestrutura de solidificação (Rosa, 2007).

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).

Sabe-se que a temperatura de fusão da liga é uma das mais importantes propriedades da solda, sendo o principal fator da liga a ser analisado. Os resultados reportados por Chen *et al.*, (2006) utilizando-se da técnica CVD (Calorimetria por Varredura Diferencial) mostram que a adição de elementos de liga tem um efeito limitado na temperatura de fusão da liga Sn-9%Zn, como apresentado pelos dados da Tabela 3.2.

**Tabela 3.2** Resultados CVD para varias ligas de soldas (adaptado de Chen *et al.*, 2006).

Liga	Temperatura <i>Solidus</i> (°C)	Pico CVD (°C)	Temperatura <i>Liquidus</i> (°C)	Varição da Temperatura de Transformação (°C)
Sn-9%Zn	198,18	200,45	202,69	4,51
Sn-9%Zn-Al	196,00	198,15	200,65	4,65
Sn-9%Zn-Ti	198,17	200,65	203,12	4,95
Sn-9%Zn-La	198,16	200,87	203,20	5,04
Sn-9%Zn-Cr	198,04	200,00	202,54	4,50

Na literatura, a liga eutética Sn-Zn tem sido considerada uma das ligas mais promissoras para substituir a clássica liga de chumbo para soldagem (Sn-40%Pb) sem aumentar a temperatura de trabalho. 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), porém a zona pastosa aumenta de 2,36°C para 6,72° C (Wu *et al.*, 2004).

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, como reportado por Kim *et al.*, (2003) e apresentado a Figura 3.5.

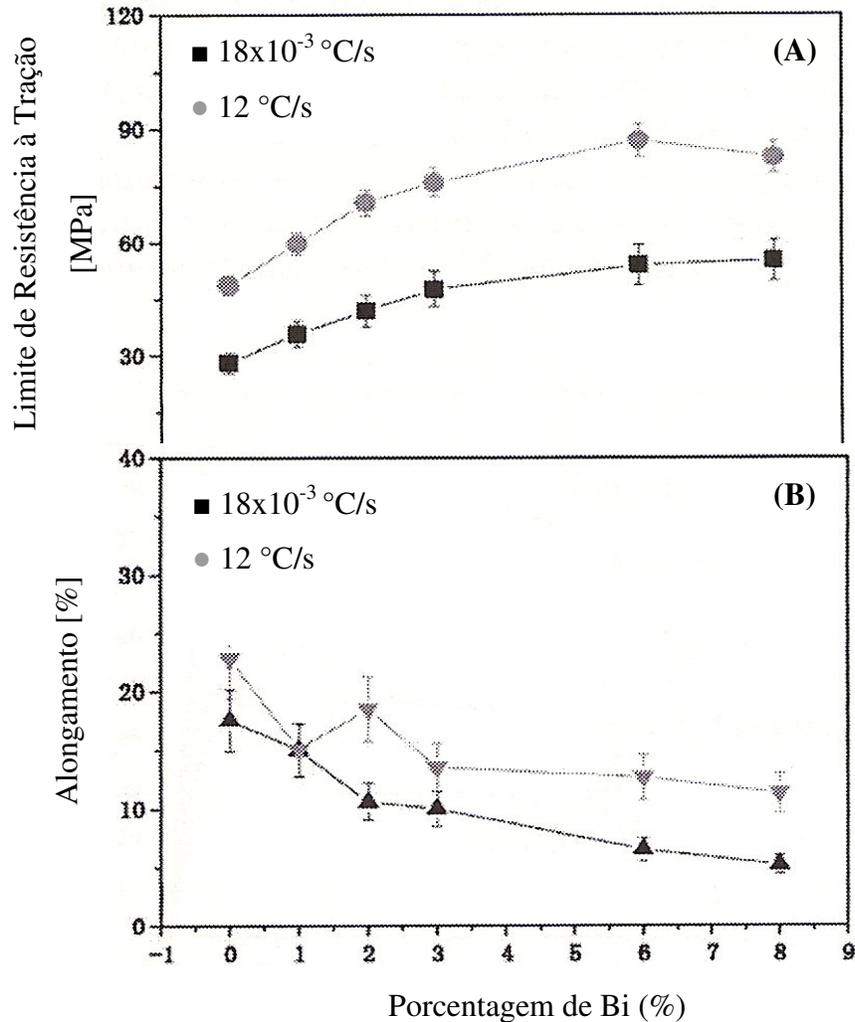


Figura 3.5 - Influência da porcentagem de bismuto no limite de resistência à tração (A) e no alongamento específico (B), para duas diferentes taxas de resfriamento (adaptado de Kim *et al.*, 2003).

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%, 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, como é discutido no item 3.3.2 desse mesmo capítulo. 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, como apresentado nas Figuras 3.6 e 3.7. 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.

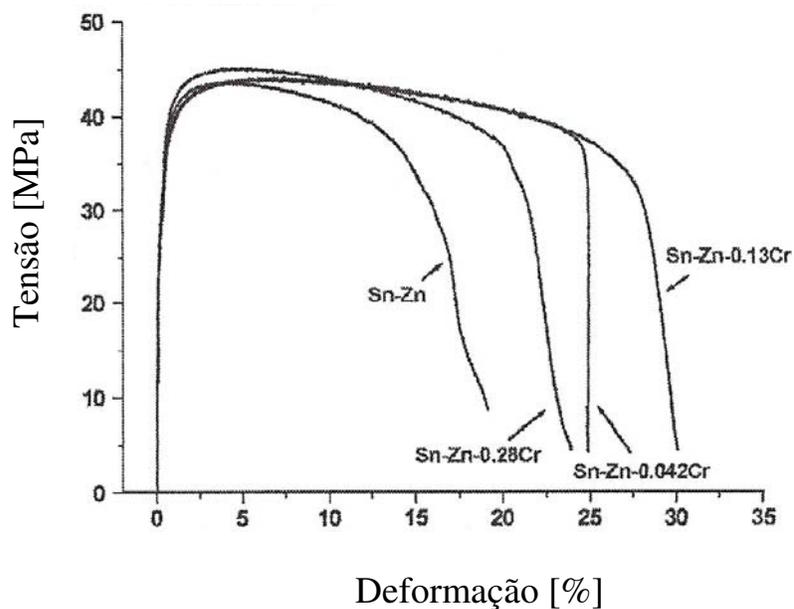


Figura 3.6 - Curvas Tensão/Deformação das ligas de solda Sn-9%Zn com teores de cromo até 0,28% (em peso) (adaptado de Chen *et al.*, 2006).

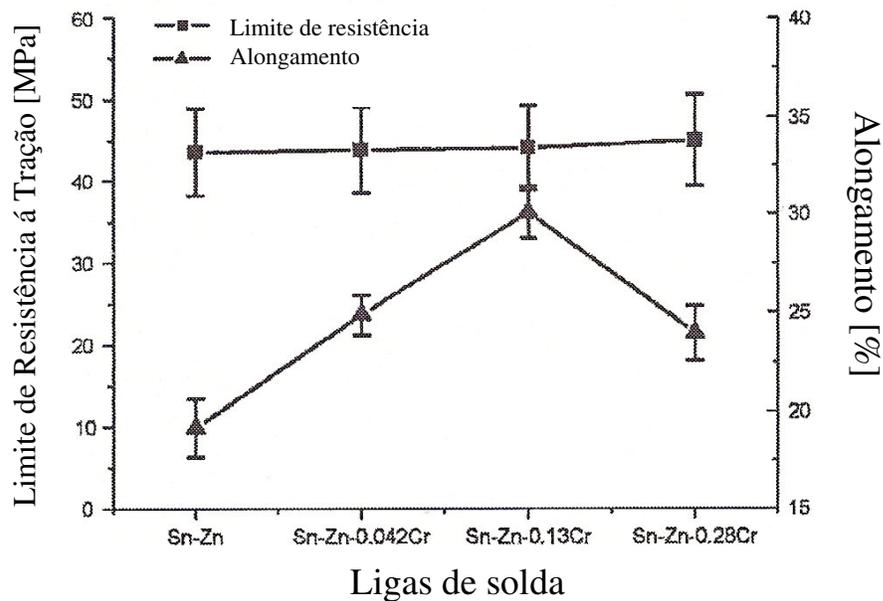


Figura 3.7 - Influência do teor de cromo no limite de resistência à tração e no alongamento específico da liga de solda Sn-9%Zn (adaptado de Chen *et al.*, 2006).

Outros pesquisadores investigaram os efeitos da adição da prata e cobre nas concentrações de 1, 2 e 4% para os dois metais nas microestruturas e propriedades da liga eutética Sn-Zn, como pode ser observado na Figura 3.8 (Lee *et al.*, 2007). Onde pode ser verificado a existência de três fases: uma matriz rica em estanho; as “agulhas” de zinco e intermetálicos ( $\text{AgZn}$ ,  $\text{Ag}_5\text{Zn}_8$ ,  $\text{AgZn}_3$ ,  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$  e  $\text{CuZn}_5$ ). 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.

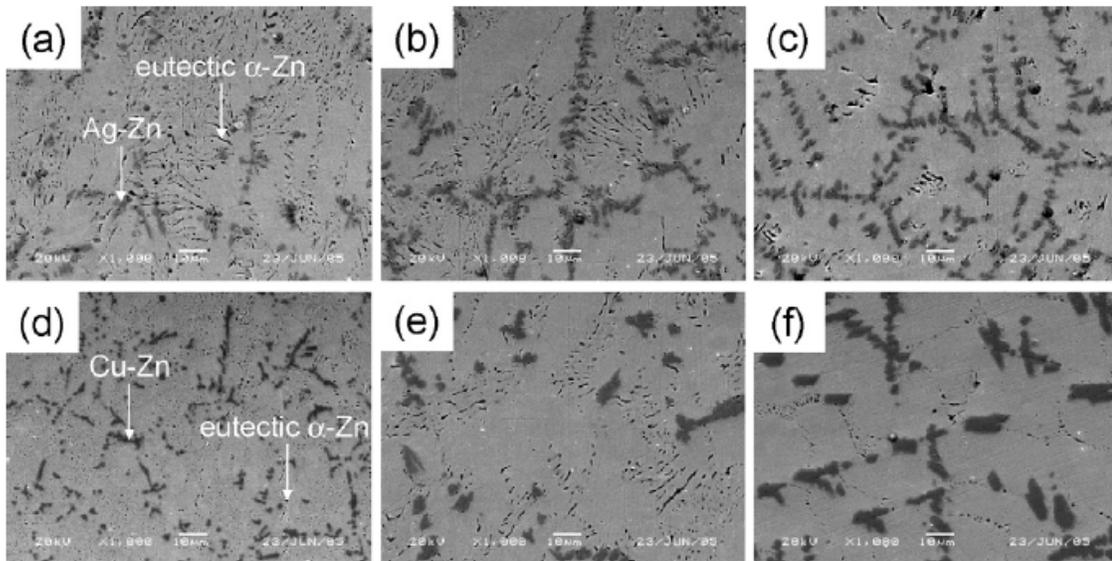


Figura 3.8 - Microestruturas das ligas: a) Sn-9%Zn-1%Ag, b) Sn-9%Zn-2%Ag, c) Sn-9%Zn-4%Ag, d) Sn-9%Zn-1%Cu, e) Sn-9%Zn-2%Cu, f) Sn-9%Zn-4%Cu (Lee *et al.*, 2007).

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, conforme ilustrado na Figura 3.9.

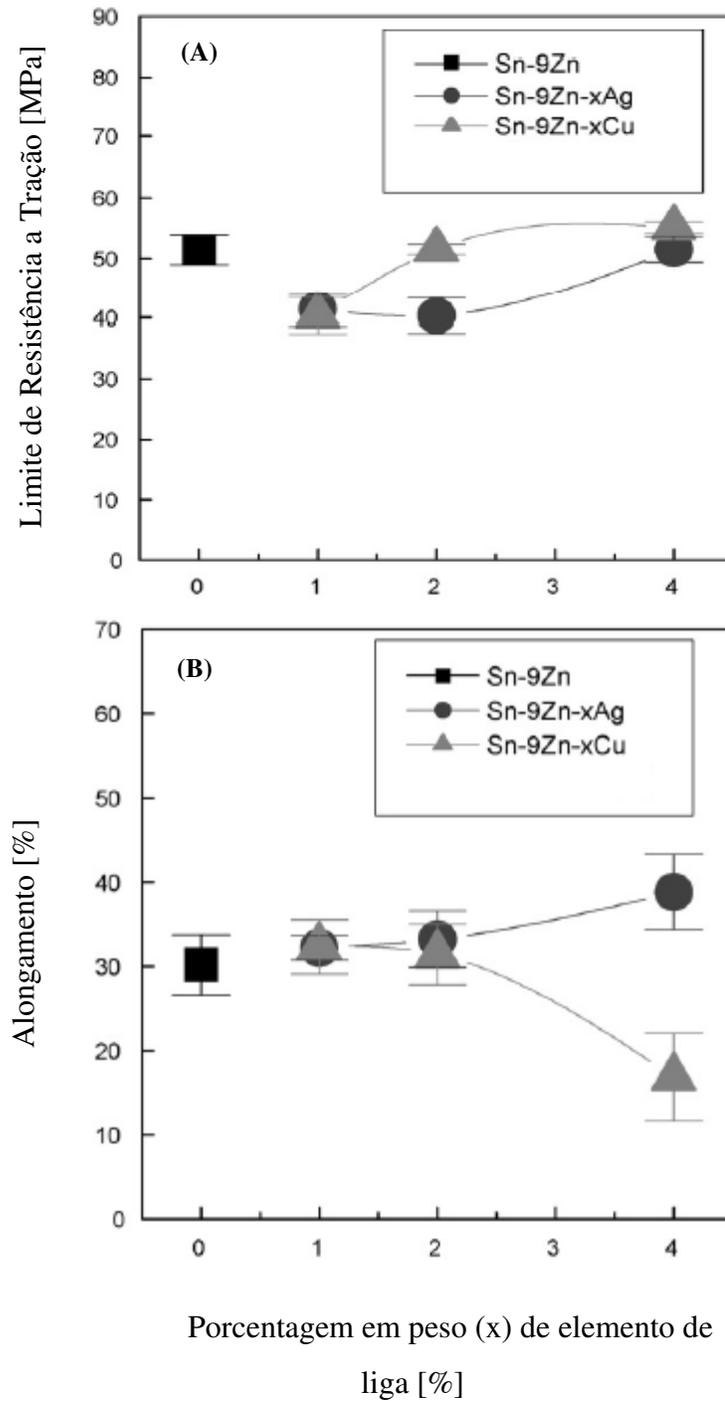


Figura 3.9. Limite de resistência à tração (a) e alongamento específico (b) da liga eutética Sn-Zn com diferentes teores de elementos de liga (adaptado de Lee *et al.*, 2007).

### 3.3.1 - Adição de Terras Raras (TR)

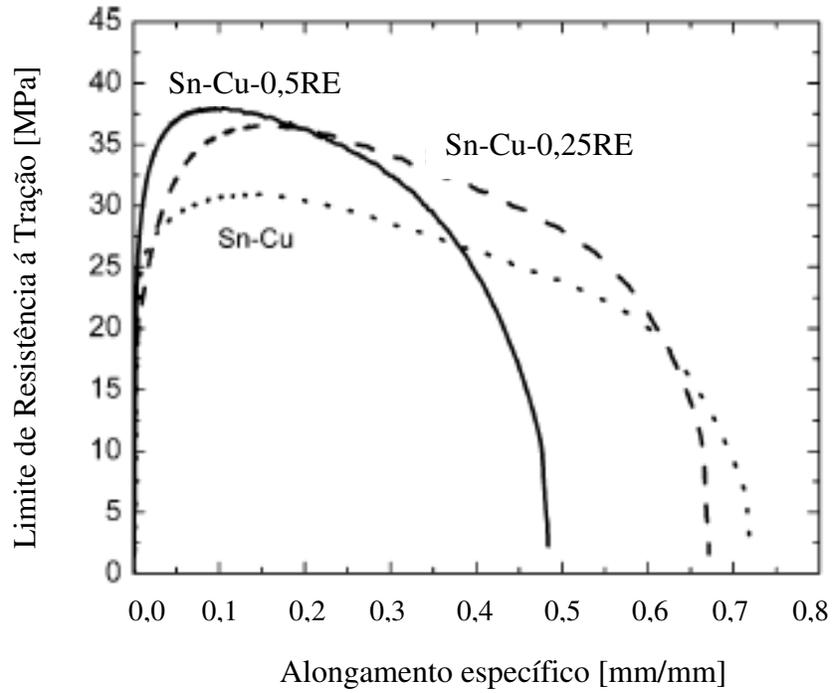
Wu *et al.*, (2004) realizaram uma revisão bibliográfica e verificaram que, para o desenvolvimento de ligas de solda livre de chumbo com melhores propriedades, uma faixa de 0,05% a 0,5% de elementos terras raras, principalmente cério, lantânio e lutécio, foram selecionados por alguns pesquisadores e adicionados como elementos de liga nas ligas de solda à base de estanho, sendo elas: SnAg, SnBi, SnZn, Sn-In, SnCu dentre outras.

Os elementos terras raras (TR) têm sido chamados de “vitaminas” para os metais, devido ao baixo teor adicionado e 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.

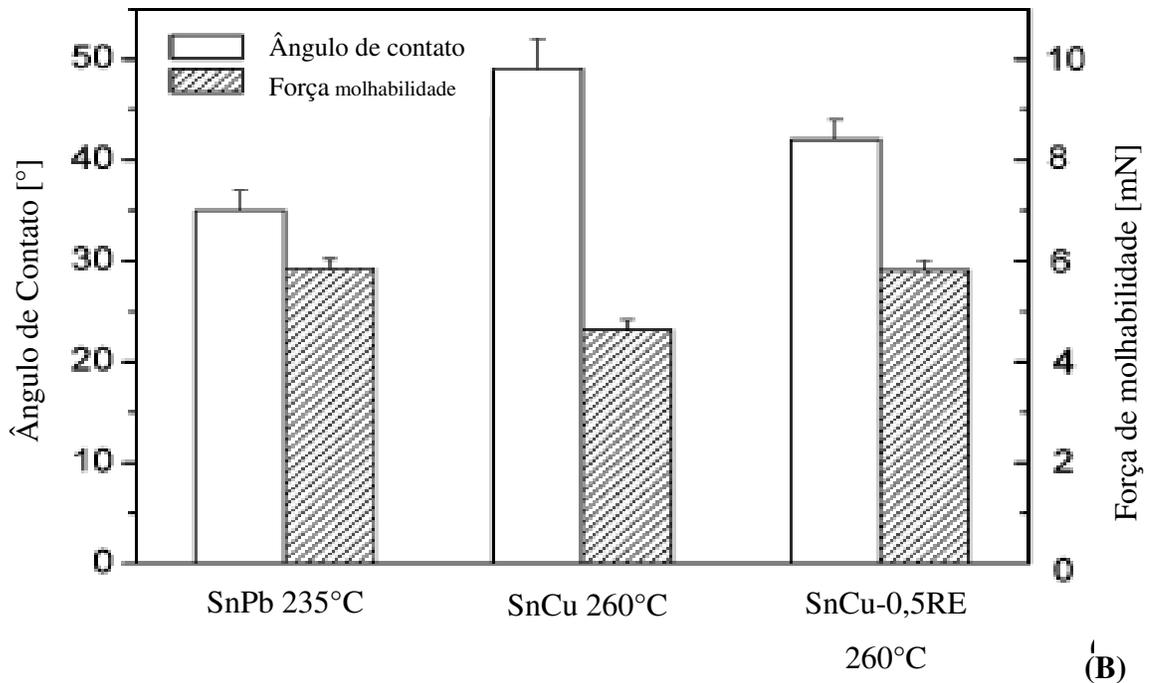
Na Figura 3.10 (a) apresentam-se resultados de tensão e deformação da liga Sn-0,7%Cu com e sem a adição de TR. Observa-se um aumento de 30% no LRT (Limite de Resistência à Tração), atingindo em torno de 38MPa com adição de 0,5% de TR e redução no alongamento específico, embora muito similar ao valor da liga SnPb (Wu *et al.*, 2004).

Na Figura 3.10 (b) 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.

Recentes 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.



(A)



(B)

Figura 3.10 - Limite de resistência à tração (a) e ângulo de contato e força de molhabilidade (b) da liga eutética Sn-Cu com adição de elementos terras-raras (adaptado de Wu *et al.*, 2004).

### 3.3.2 - Taxa de Resfriamento e Microestrutura

Kim *et al.*, (2003) realizaram um estudo adicionando bismuto à liga eutética Sn-Zn 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, como mostrado na Figura 3.5. 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 –  $18 \times 10^{-3}$  °C/s), a liga Sn-Zn apresenta estrutura dendrítica e grandes “agulhas” ricas em zinco precipitadas com superfície grosseira e porosa e extensiva segregação de bismuto em direção à superfície, como apresentado na Figura 3.11.

No caso de resfriamento rápido, a liga 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, como já apresentado na Figura 3.5.

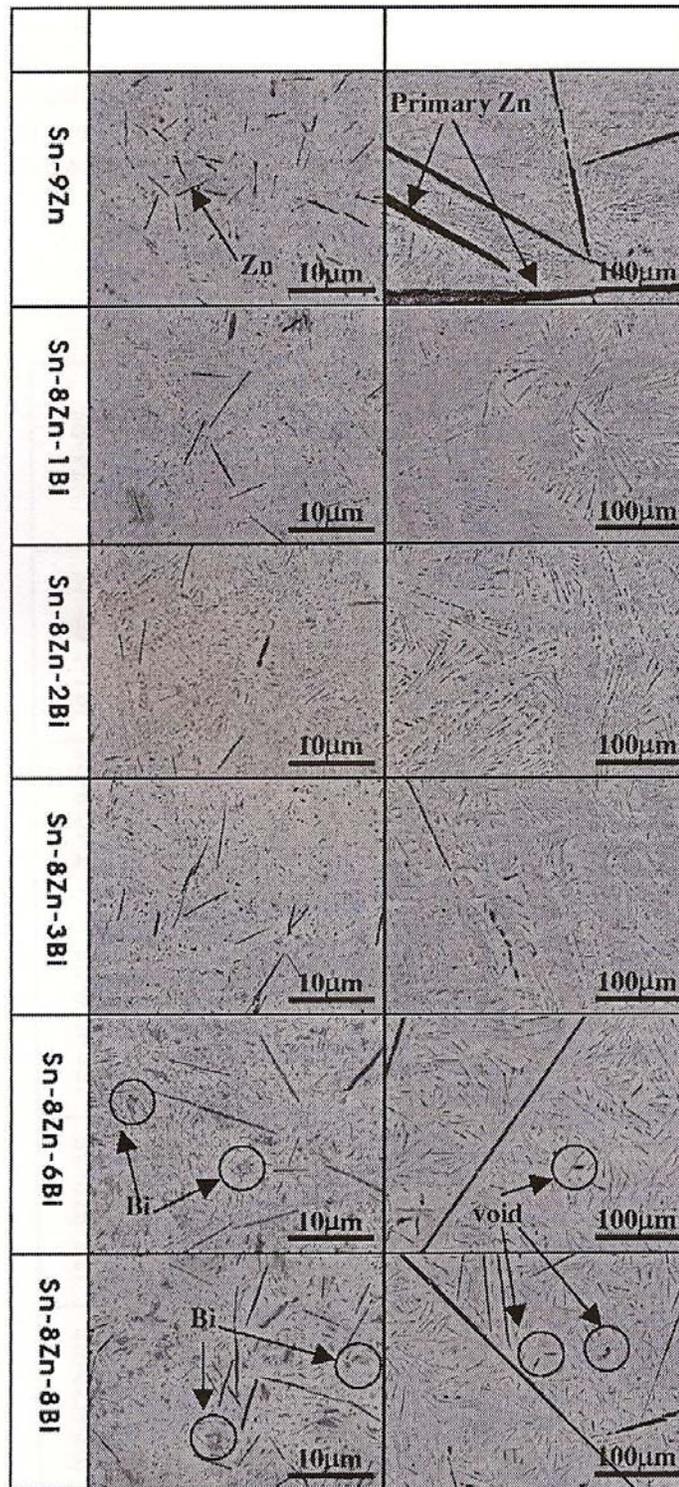


Figura 3.11 - Micrografia da liga Sn-Zn-Bi, variando as concentrações de bismuto e a taxa de resfriamento (adaptado de Kim *et al.*, 2003).

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 para o resfriamento com fluxo forçado de ar e ao fluxo estacionário de ar resultou 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.

O resfriamento em água promove maior nucleação e suprime o crescimento do intermetálico  $Ag_3Sn$ , produzindo partículas finas de  $Ag_3Sn$  com morfologia esférica. No resfriamento ao ar e com fluxo forçado de ar, as partículas de  $Ag_3Sn$  formam frequentemente um cordão. Quando o resfriamento é ainda mais lento, algumas partículas do cordão crescem juntas para formar longas agulhas de  $Ag_3Sn$ .

### **3.3.3 – Resistências à Oxidação e à Corrosão**

A literatura reporta que, devido a presença do zinco, as ligas Sn-Zn apresentam susceptibilidade à oxidação da superfície do banho de solda e corrosão da liga (Wu *et al.*, 2004; Chen *et al.*, 2006). Para melhorar o efeito da corrosão nas ligas livre de chumbo, alguns estudos acrescentam terceiros e quartos elementos à liga estudada (Chen *et al.*, 2006; Kim *et al.*, 2003; Lee *et al.*, 2007).

Estudos realizados relatam a adição de elementos de ligas como alumínio, cromo, titânio e lantânio à liga eutética Sn-9%Zn. Teores de 0,6%, 0,24%, 0,113% e 0,077%, respectivamente, provocaram oxidação na superfície das ligas a 250°C e compararam com as ligas eutética Sn-9%Zn e Sn-40%Pb. Os resultados obtidos mostram que ZnO foi o único óxido encontrado na superfície das ligas Sn-9%Zn e Sn-9%Zn-Cr, e os óxidos encontrados nas superfícies das ligas

Sn-9%Zn-Al e Sn-9%Zn-Ti foram  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e TiO, respectivamente. Contudo, antes que o estanho e o zinco possam ser oxidados, o alumínio e o titânio oxidam formando  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e TiO, que são ambos relativamente estáveis e compactos, e melhoram a resistência à corrosão das ligas de solda (Chen *et al.*, 2006).

Para quantificar o estudo dos efeitos dos diferentes elementos de liga sobre a resistência à corrosão, Chen *et al.*, (2006) realizaram uma investigação por AGT (Análise por Gravimetria Térmica). Os resultados obtidos podem ser entendidos como sendo que o alumínio e o cromo podem melhorar distintamente a resistência à oxidação da liga Sn-Zn, como o titânio. Entretanto, a presença de lantânio acelera o processo de oxidação. A eficiência dos elementos de liga estudados para melhorar a resistência à oxidação diminui na seguinte ordem: Al, Cr, Ti e La.

Foram feitas análises da adição de bismuto na liga eutética Sn-9%Zn e foi verificado que houve melhora nas propriedades de soldagem, como maior resistência de junção, boa molhabilidade e baixa temperatura de fusão. Entretanto, a adição de bismuto na liga eutética Sn-Zn junto ao substrato de cobre teve como resultado uma baixa resistência à corrosão e degradação da junta de solda quando submetida a temperatura elevada e umidade (Kim *et al.*, 2003).

Para melhorar a oxidação do zinco na liga eutética Sn-Zn, foi proposta a adição de terceiros elementos como prata e cobre, que são selecionados como elementos reativos, formando um composto intermetálico com o zinco. São formados os intermetálicos Ag-Zn e Cu-Zn nos respectivos sistemas Ag-Sn-Zn e Cu-Sn-Zn, especialmente a formação de compostos Ag-Zn por melhorarem 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 efetivas 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 (molhabilidade, ângulo de contato, propriedades mecânicas, força de adesão e

resistência à corrosão) 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.

## **CAPÍTULO 4**

### **MATERIAIS E MÉTODOS**

A análise experimental deste trabalho está dividida em nove (9) etapas:

1. Registro das Curvas de Resfriamento das Ligas;
2. Determinação dos Parâmetros Térmicos de Solidificação nas Posições Específicas;
3. Análise da Microestrutura e Caracterização dos Espaçamentos Dendríticos Secundários ( $\lambda_2$ );
4. Determinação das Equações Experimentais de  $\lambda_2 = f$  (Posição);
5. Determinação das Equações Experimentais de  $\lambda_2 = f$  (tempo local de solidificação)
6. Determinação do Coeficiente de Transferência de Calor  $h_i$ ;
7. Ensaio de Tração para Determinação da Relação entre Limite de Resistência à Tração ( $\sigma_{m\acute{a}x}$ ) e Espaçamento Dendrítico Secundário  $\lambda_2$ ;
8. Ensaio de Mergulho com Lâminas de Cobre;
9. Análise do Ângulo de Contato das Ligas.

A Figura 4.1 representa o fluxograma do procedimento experimental.

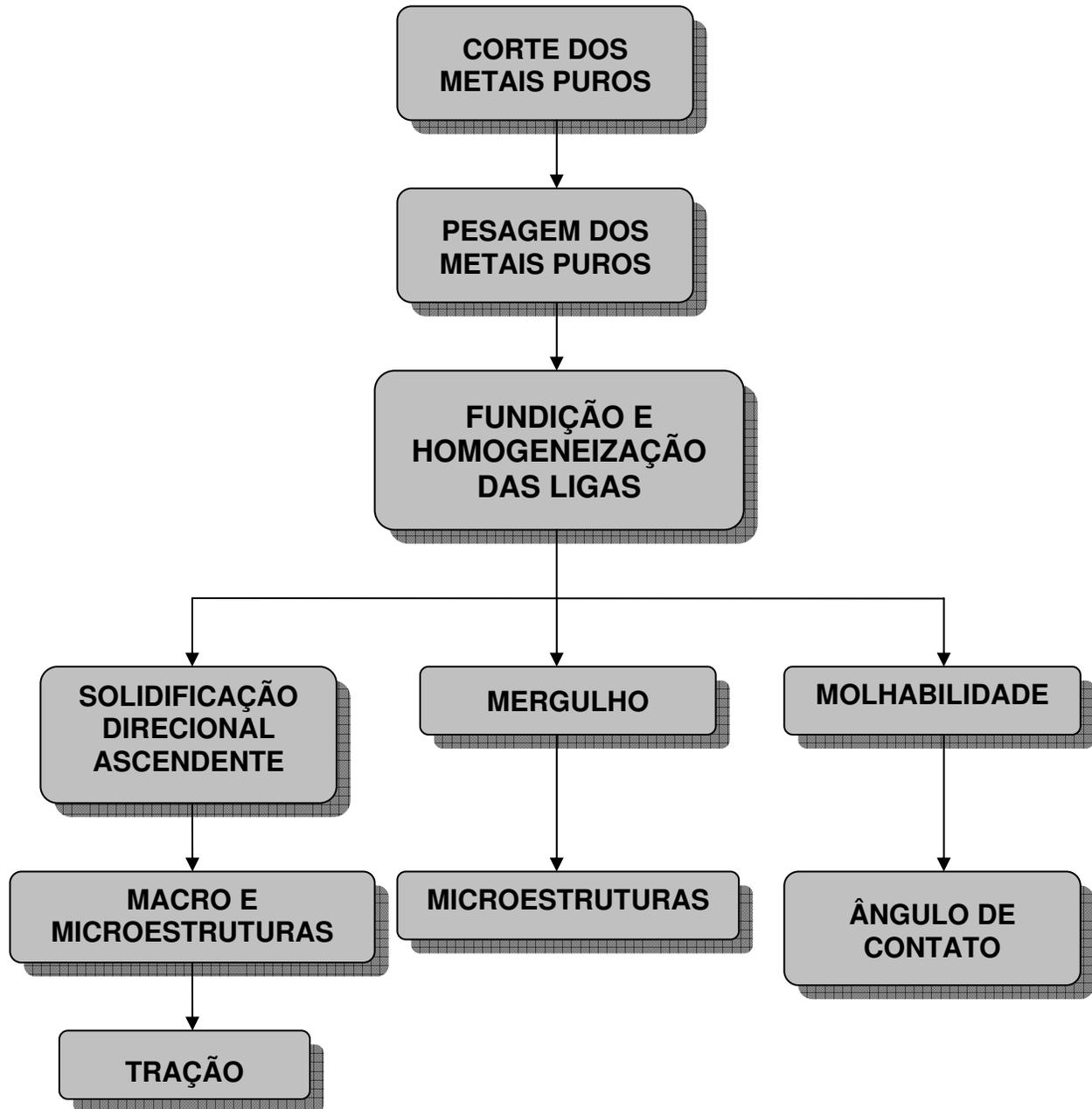


Figura 4.1 - Fluxograma do Procedimento Experimental

Para a realização dos ensaios, foram utilizados aproximadamente 18 Kg de estanho, 1,5 Kg de zinco e 3 Kg de chumbo para o preparo das ligas. Foram extraídos 8 lingotes solidificados unidirecionalmente na forma ascendente para a obtenção das macro e microestruturas, totalizando aproximadamente 1000 medições de  $\lambda_2$ , e 60 corpos-de-prova para ensaios de tração. Foram realizados 64 ensaios de mergulho com laminas de cobre e realizadas em torno de 100 medições de  $\lambda_2$  para caracterização microestrutural. Também foram realizados ensaios de molhabilidade,

totalizando 90 procedimentos e 200 medições dos ângulos de contato das ligas em substrato 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 os cortes dos metais puros foi utilizada uma serra de fita, fabricação Franho, modelo FM-50, com boa capacidade de refrigeração e elevado acabamento superficial. 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). Os cadinhos de carboneto de silício, modelo AS-08 da linha Blackstar, fornecidos pela Morganite do Brasil Ltda., receberam os metais já pesados e 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. A Figura 4.2. apresenta os equipamentos e materiais utilizados nesta etapa de preparação da liga.



Figura 4.2 - Balança digital (A), cadinho de carboneto de silício (B) e forno elétrico tipo mufla (C).

#### **4.1.1 - Elaboração das Ligas em Estudo.**

As ligas foram fabricadas a partir de zinco eletrolítico, com pureza 99,995% e estanho, com pureza 99,94%, ambos materiais adquiridos com certificados de qualidade. Primeiramente, fundiu-se a massa de estanho, depois adicionaram-se pequenos pedaços de zinco, agitando 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. Optou-se pela análise de uma liga compreendida entre o metal puro (estanho) e a composição eutética ( Sn-4%Zn), de uma liga compreendida acima da composição eutética (Sn-12%Zn) e de uma liga de composição eutética (Sn-9%Zn).

#### **4.2 - Procedimento de 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 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 podem ser observadas nas Figura 4.3

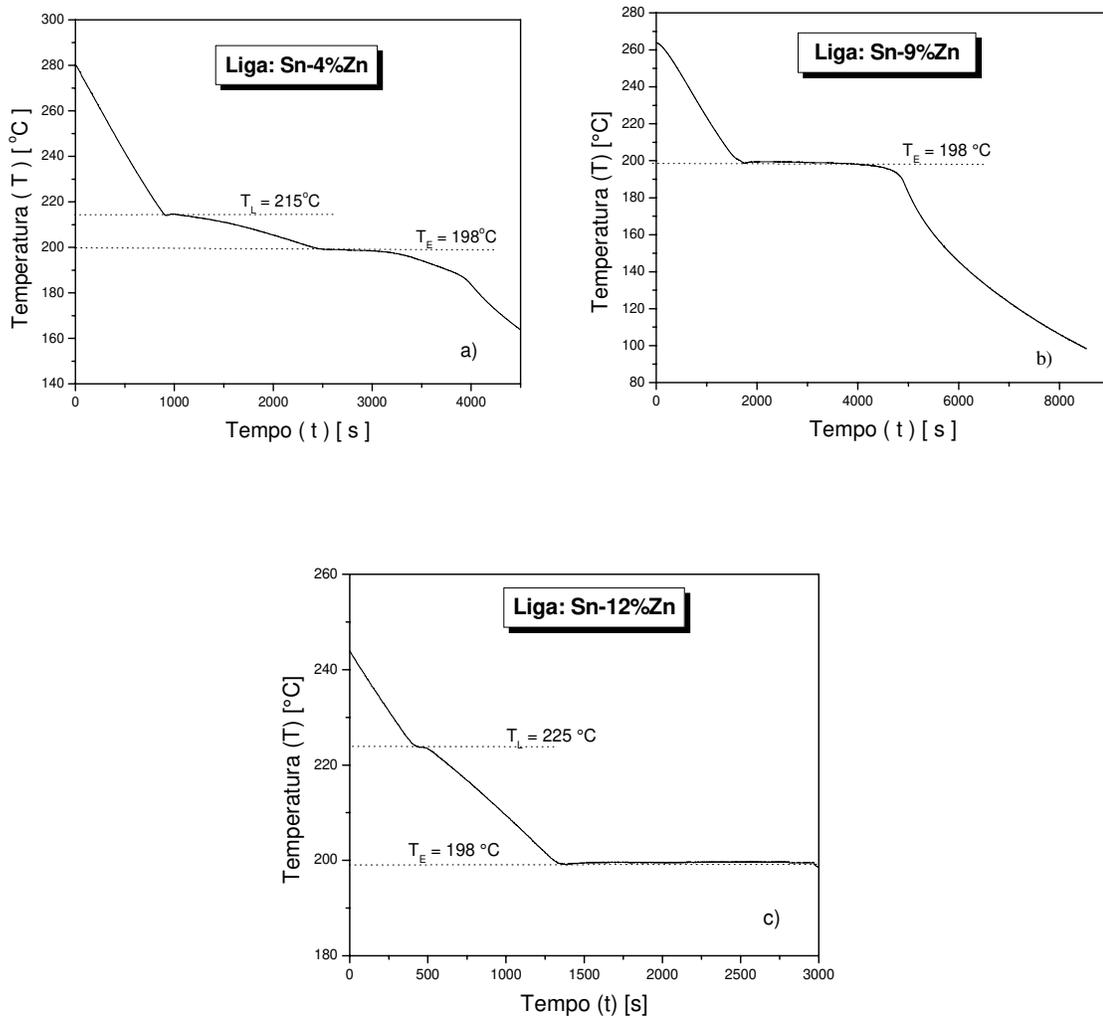


Figura 4.3 - Curvas de Resfriamento das Ligas: (a) Sn-4%Zn, (b) Sn-9%Zn e (c) Sn-12%Zn.

Na Figura 4.4 pode ser observado o diagrama de fases do sistema Zn-Sn para observação das temperaturas de transformações em cada composição química. As temperaturas de transformações *solidus* e *liquidus* foram transcritas para a Tabela 4.1.

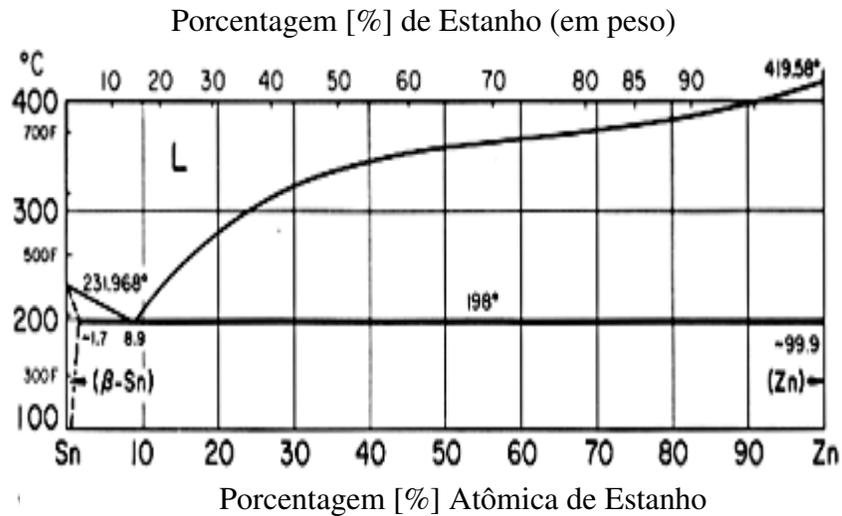


Figura 4.4 - Diagrama de fases completo do sistema Zn-Sn (Fonte: Metals Handbook, editado pela ASM International)

**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-4%Zn	215	198	218
Sn-12%Zn	225	198	227
Sn-9%Zn (eut.)	198	198	203

As ligas produzidas em laboratório pelo cálculo do balanço de massas dos metais passaram por dois critérios de aferição da composição do soluto: uma análise térmica e uma análise química. O primeiro diz respeito à correção do teor de soluto desejado, tomando como referência a linha de transformação *liquidus* fornecida pelos diagramas de equilíbrio do sistema binário Sn-Zn, já apresentado na Figura 4.4.

Para a análise química foram retiradas amostras de cada liga produzida experimentalmente, e que foram analisadas pela técnica de espectrometria de fluorescência de raios X, permitindo uma aferição adicional da composição final das ligas produzidas. Para essa análise, utilizou-se de um equipamento de Espectrometria de Fluorescência de Raios X, modelo Rigaku RIX3100 (Figura 4.5), que indicam valores quantitativos de concentração de soluto. As amostras foram lixadas seqüencialmente por lixas de granulometria 320, 400 e 600 e, logo após, submetidas à técnica de análise. Para cada amostra foram feitas cinco medições em áreas diferentes na mesma amostra para determinação da concentração média de soluto em cada posição do lingote.



Figura 4.5 - Espectrômetro de fluorescência de raios X modelo Rigaku RIX 3100.

As Figuras 4.6, 4.7 e 4.8 apresentam as fichas fornecidas pelo espectrômetro de fluorescência de raios X para as ligas Sn-4%Zn, Sn-9%Zn e Sn-12%Zn, respectivamente.

```

*** Results of Semi-Quantitative Analysis ***    07-08-29 14:45
P#   JOB   CODE   SAMPLE NAME   FILE   File
  2  8:SCN SnZn   SnZn-1       Sn-4%Zn

Analy. Method : FP (Bulk)      Sample Model   : Metal
Balance Comp.:                 Flux Component :
                               Flux Ratio         :

Comp.  Meas. C.  Spectrum  Intensity  ResultsUnnormalized
      (kcps)    (mass%)   (mass%)
Sn     Sn00     Sn-KA     227.6621  96.2836   92.0216
Zn     Zn00     Zn-KB1    2.9896   3.7164    3.5519

```

Figura 4.6 - Ficha de resultados da liga Sn-4%Zn, realizados por análise química, segundo a técnica de espectrometria por fluorescência de raios X.

```

*** Results of Semi-Quantitative Analysis ***    07-08-29 15:13
P#   JOB   CODE   SAMPLE NAME   FILE   File
  4  8:SCN SnZn   SnZn-3       Sn-9%Zn

Analy. Method : FP (Bulk)      Sample Model   : Metal
Balance Comp.:                 Flux Component :
                               Flux Ratio         :

Comp.  Meas. C.  Spectrum  Intensity  ResultsUnnormalized
      (kcps)    (mass%)   (mass%)
Sn     Sn00     Sn-KA     217.2172  91.1886   86.9871
Zn     Zn00     Zn-KB1    7.2330   8.8114    8.4054

```

Figura 4.7 - Ficha de resultados da liga Sn-9%Zn, realizados por análise química, segundo a técnica de espectrometria por fluorescência de raios X.

```

*** Results of Semi-Quantitative Analysis ***    07-08-29 15:08
P#   JOB   CODE   SAMPLE NAME       FILE           File
  3  8:SCN SnZn   SnZn-2           Sn-12%Zn

Analy. Method : FP   (Bulk)           Sample Model   : Metal
Balance Comp.:                               Flux Component :
                                           Flux Ratio    :

Comp.  Meas. C.  Spectrum  Intensity  ResultsUnnormalized
      (kcps)   (mass%)   (mass%)
Sn     Sn00     Sn-KA     209.6496  87.2150   83.3415
Zn     Zn00     Zn-KB1    10.7012   12.7850   12.2172

```

Figura 4.8 - Ficha de resultados da liga Sn-12%Zn, realizados por análise química, segundo a técnica de espectrometria por fluorescência de raios X.

A Tabela 4.2 apresenta as propriedades termofísicas das ligas analisadas experimentalmente neste trabalho.

**Tabela 4.2** - Propriedades termofísicas das ligas do sistema Sn-Zn utilizadas nos procedimentos experimentais (Siqueira, 2002 e Osório, 2000).

Propriedades	Símbolo	Sn	Sn-4%Zn	Sn-9%Zn	Sn-12%Zn	Zn
Condutividade térmica (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	K <sub>S</sub>	67	68	70	71	101
	K <sub>L</sub>	33	34	34	35	49
Calor específico (J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	c <sub>S</sub>	221	230	241	248	446
	c <sub>L</sub>	259	268	279	286	480
Massa específica (kg.m <sup>-3</sup> )	ρ <sub>S</sub>	7300	7272	7236	7215	6597
	ρ <sub>L</sub>	7000	6983	6961	6949	6575
Calor latente de fusão (J.kg <sup>-1</sup> )	ΔH	60710	58286	55256	53438	113
Temperaturas de fusão, <i>liquidus</i> ou eutética (°C)	T <sub>f</sub> , T <sub>Liq</sub> ou T <sub>E</sub>	232	215	198	225	420
Temperaturas de fusão, <i>solidus</i> ou eutética (°C)	T <sub>f</sub> , T <sub>Sol</sub> ou T <sub>E</sub>	232	198	198	198	420

### 4.3 - Solidificação Direcional Ascendente

A estrutura do forno utilizado para experimentos de solidificação unidirecional consiste em um tubo de aço carbono 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, mostrado na Figura 4.9, apresenta um bom isolamento térmico para evitar perdas de calor pelas laterais.

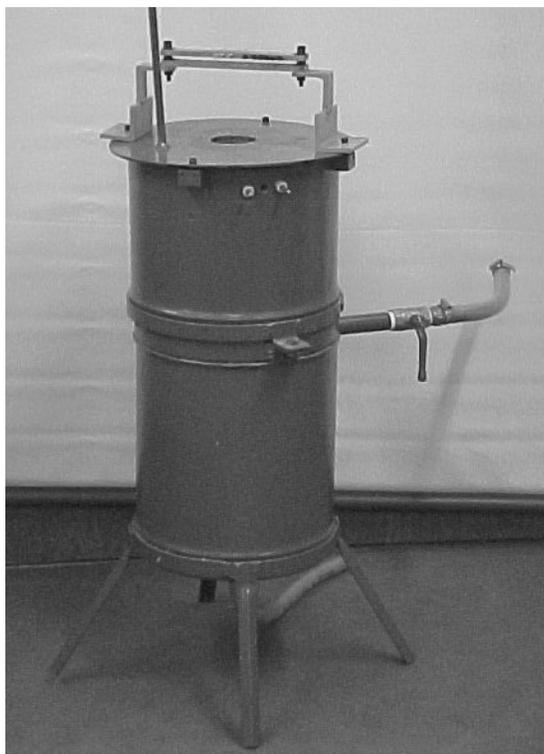


Figura 4.9 - Dispositivo de solidificação vertical ascendente refrigerado a água (Rosa, 2007).

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 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 4.10 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 (Rosa, 2007).

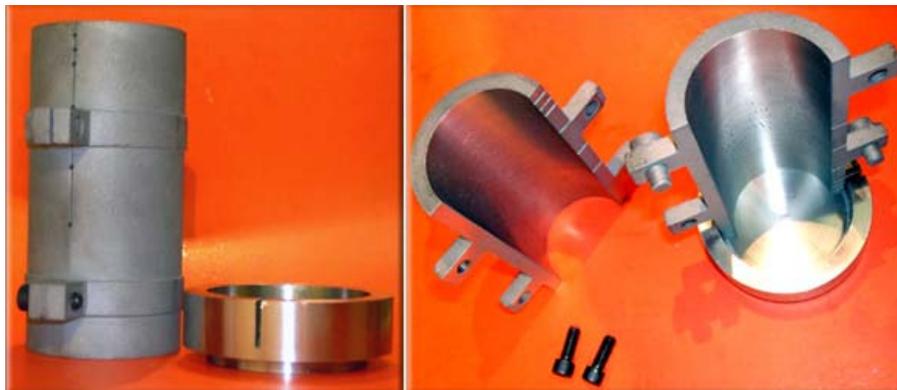


Figura 4.10 - Lingoteira e a chapa molde, ambas em aço inoxidável, utilizadas na solidificação ascendente e obtenção dos lingotes resultantes (Rosa, 2007).

O sistema completo utilizado no processo de solidificação ascendente deste trabalho encontra-se esquematizado na Figura 4.11.

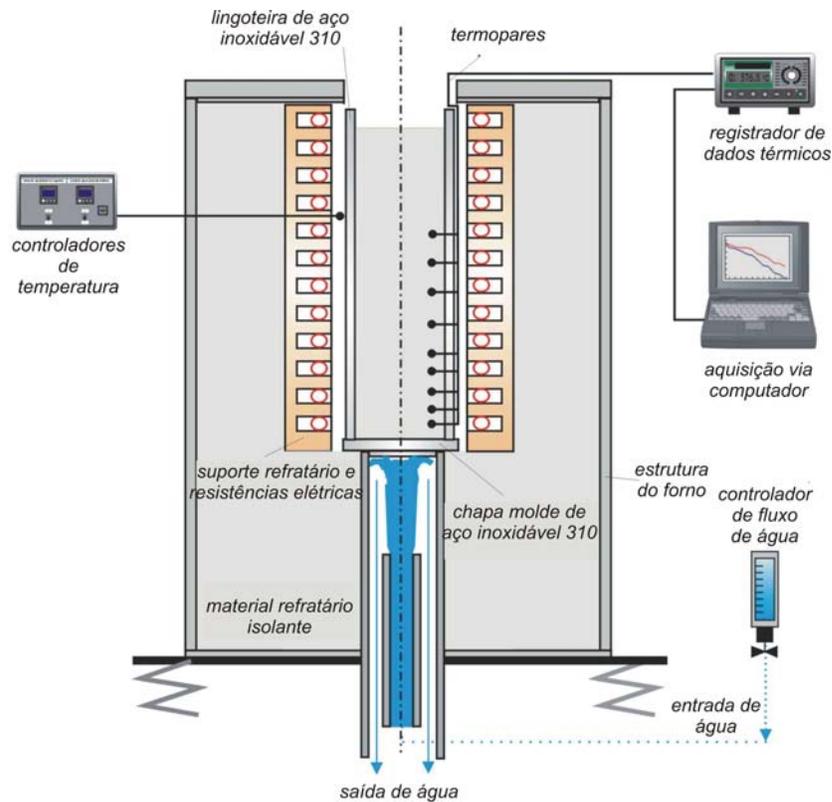


Figura 4.11 - Dispositivo de solidificação vertical ascendente (Rosa, 2007).

Após a primeira fusão e homogeneização da liga, foi vertido metal suficiente para completar o volume da lingoteira, até altura de 100 mm, já montada no dispositivo de solidificação direcional ascendente. Na seqüência, o lingote foi refundido utilizando das resistências elétricas do próprio forno de solidificação direcional. Ao atingir a temperatura *liquidus* (leitura pelos termopares), as resistências foram desligadas. Devido à inércia térmica, a temperatura no metal líquido continuou subindo, necessitando de alguns instantes para chegarem ao equilíbrio e posterior queda gradual. No instante em que a temperatura do fundido chegou em torno de 2 °C acima da temperatura *liquidus* respectiva de cada liga, acionou-se o sistema de refrigeração. Todo o monitoramento e registro térmico foram feitos através de termopares tipo J, com bainha em aço inoxidável de diâmetro externo de 1,5 mm localizados dentro da lingoteira em posições específicas e com 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 em tempo real dos termopares 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 da 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 4.12.

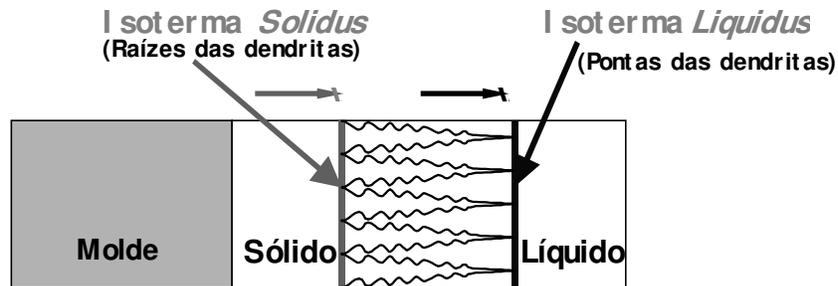


Figura 4.12 – Ilustração esquemática das isotermas *solidus* e *liquidus* em deslocamento, (Osório, 2000), onde :

$V_S$  = 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 ( $\lambda_2$ ) e Posições Específicas.

A partir dos lingotes solidificados unidirecionalmente foram retiradas amostras para análise metalográfica da microestrutura de solidificação, conforme mostrado na Figura 4.13.

Os procedimentos para obtenção dos lingotes foram os mesmos daqueles descritos na partição 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 4.14, 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 as ligas Sn-9%Zn e Sn-12%Zn. Uma solução contendo 120 ml de água ( $H_2O$ ), 30 ml de  $HCl$  e 10 g de cloreto férrico ( $FeCl_3$ ) foi utilizada para ataque químico das ligas Sn-4%Zn e Sn-40%Pb, todas com tempo de ataque de 5 minutos.

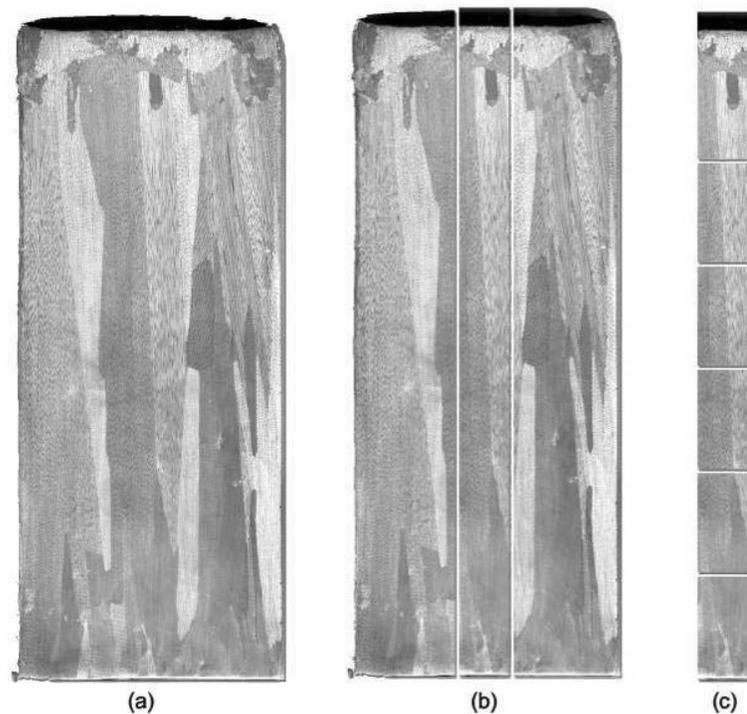


Figura 4.13 - Representação esquemática da obtenção das amostras para macroestruturas e microestruturas: (a) macroestrutura colunar solidificada no dispositivo vertical ascendente; (b) cortes para obtenção de amostras para a metalografia e (c) cortes longitudinais.

As amostras para análise microestrutural, após devidamente lixadas e polidas, foram atacadas por imersão com um reagente contendo 92% de metanol (CH<sub>3</sub>OH), 5% de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) e 3% ácido clorídrico (HCl) com um tempo de ataque entre 3 a 5 segundos, dependendo da composição da liga atacada. Foram então observadas e examinadas em um microscópio óptico, **Neophot-32, Zeiss/Gena**, utilizando-se do software **Q500 MC–Leica Cambridge Ltda**, interconectado 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 ( $\lambda_2$ ), conforme esquematizados na Figura 4.14.

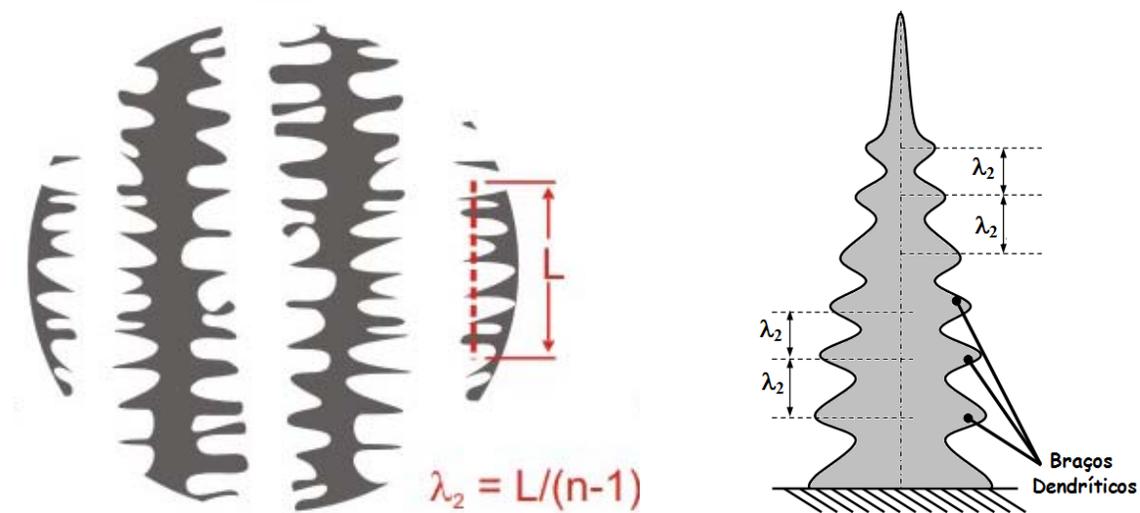


Figura 4.14 - Representação esquemática para quantificar os espaçamentos dendríticos secundários ( $\lambda_2$ ).

Os valores de  $\lambda_2$  foram medidos de acordo com esquema mostrado na Figura 4.14 e de acordo com procedimento proposto por McCartney e Hunt, (1981). Esse método baseia-se em calcular o valor de  $\lambda_2$  pela média das distâncias entres 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..

As medidas executadas foram feitas de maneira sistemática e repetidas, padronizando-se todas as medições realizadas. Para todas posições (distâncias a partir da base refrigerada do lingote) foi realizado um total de 20 medições, das quais foi extraído um valor médio representativo.

#### 4.6 - Correlação entre Espaçamento Dendrítico Secundário ( $\lambda_2$ ) 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 4.15, 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 ( $t_2$ ).

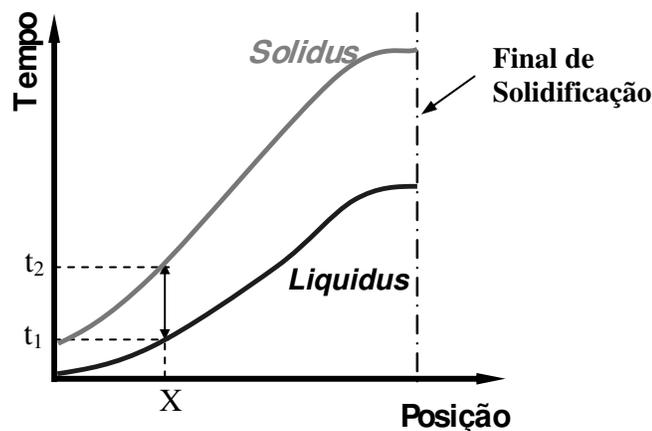


Figura 4.15 - Ilustração esquemática para determinação do tempo local de solidificação ( $t_{SL}$ ).

## 4.7 - Determinação Experimental das Variáveis Térmicas de Solidificação

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

- Apoiados no método do confronto dos perfis térmicos e experimentais, Cheung (2003), os coeficientes transitórios de transferência de calor metal/fluido de refrigeração ( $h_i$ ) podem ser determinados a partir dos arquivos contendo o monitoramento experimental das temperaturas, Ferreira *et al.* (2004 e 2005). As curvas de resfriamento experimentais foram comparadas com aquelas simuladas numericamente e o coeficiente  $h_i$ , extraído do melhor ajuste entre curvas. O método numérico utilizado acopla campos de concentração e temperatura em sua solução.

- 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 4.16 esquematizam-se os procedimentos aplicados para determinar  $v_L$  e  $\dot{T}$ .

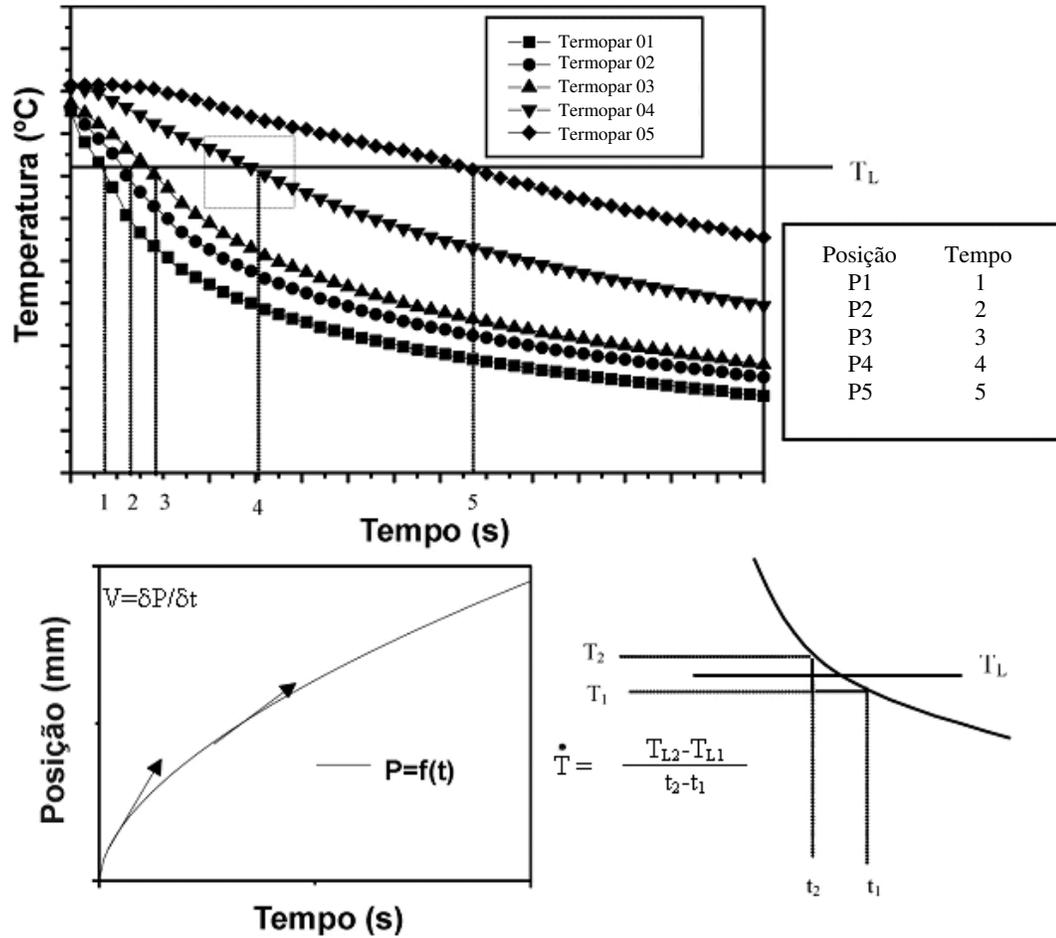


Figura 4.16 - Procedimento experimental para determinação das variáveis térmicas ( $v_L$  e  $\dot{T}$ ).

#### 4.8 - Determinação da Relação entre Espaçamento Dendrítico Secundário ( $\lambda_2$ ) e Limite de Resistência à Tração (LRT)

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  $\lambda_2$ ).

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 velocidade de ensaio em torno de 3 mm/s.

Na Figura 4.17 são apresentadas, respectivamente, uma ilustração esquemática do posicionamento para retirada dos corpos-de-prova (A) e máquina de ensaio de tração (B). Na Tabela 4.3 é exibida a relação entre o posicionamento dos corpos-de-prova e as posições específicas, ou seja, distâncias relativas à interface Metal/Molde.

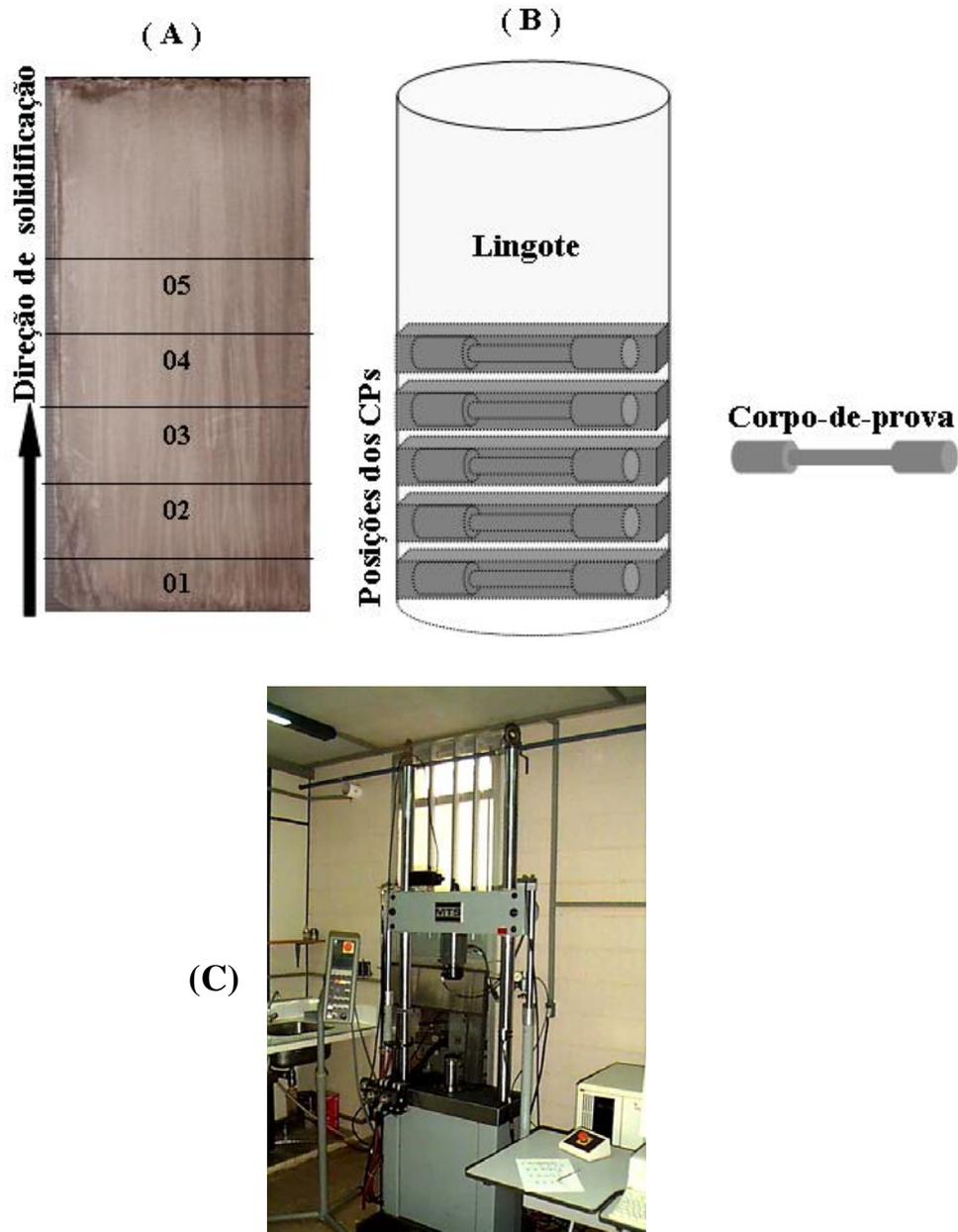


Figura 4.17 - Esquema ilustrativo do posicionamento no lingote (A) para corte das amostras (B); para confecção dos corpos-de-prova para ensaio de tração na máquina MTS – Test Star II (C).

**Tabela 4.3** - Relação entre o posicionamento dos corpos-de-prova e a distância relativa à interface Metal/Molde.

Posição do Corpo-de-Prova*	Distância Relativa à Interface Metal/Molde
1	06 mm
2	20 mm
3	34 mm
4	45 mm
5	60 mm

\* Relacionar com Figura 4.18 (A).

Para cada uma das cinco posições indicadas na Tabela 4.3, foram retirados corpos-de-prova para tração. Por exemplo, a **Posição 2** apresenta uma distância de 20mm 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 4.18. Para cada uma das cinco posições, foram utilizados três corpos de prova. Assim, os valores do limite de resistência à tração determinados representam uma média dos valores obtidos nos ensaios em cada posição.

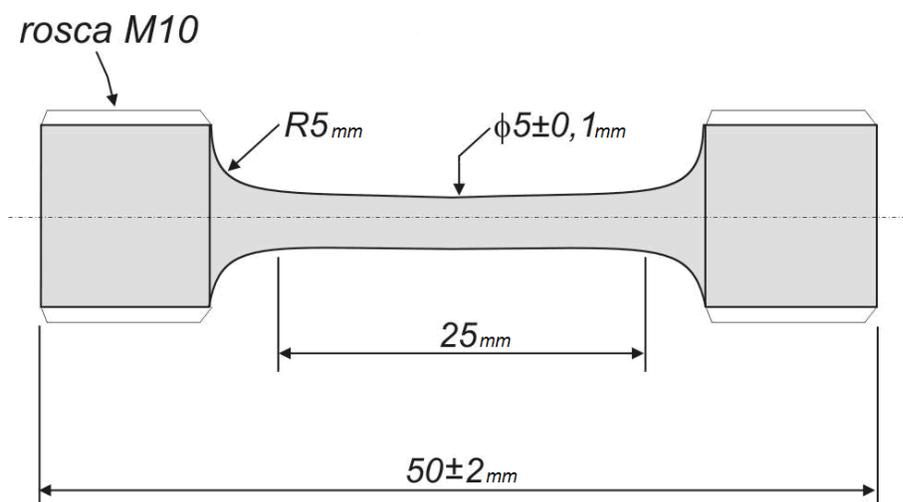


Figura 4.18 - Esquema ilustrativo dos corpos-de-prova conforme preserva a Norma ASTM E 8M.

## 4.9 - Ensaio de Mergulho

Conforme mencionado no capítulo de introdução deste trabalho, as ligas Sn-Zn têm sido consideradas como material alternativo de solda livre de chumbo em componentes eletrônicos e automotivos e na indústria alimentícia. Para avaliar a interatividade, reações interfaciais, força de adesão e microestrutura resultantes 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 na Figura 4.19. Para determinar a porcentagem de área recoberta utilizando-se das 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 de 70 mm com velocidade em torno de 12 ( $\pm 2$ ) mm/s e mantida por 3 segundos, em concordância às 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 todas as ligas, por tratar-se faixa 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 com as ligas Sn-Zn, utilizaram-se lâminas de cobre para cada mergulho, sendo que ambas foram “limpas” em uma solução alcalina contendo 10% de hidróxido de sódio (NaOH) em água durante 15s e depois neutralizada em uma solução ácida contendo 10% de ácido clorídrico (HCl) durante

10s. Uma dessas lâminas foi lixada até a granulometria 1200, antes do ensaio, a fim de obter uma superfície mais homogênea e sem resíduos de vernizes e elementos do processo eletrolítico.

A área recoberta foi determinada utilizando-se do software ImageJ, versão 1.38x, USA ([http://www.fem.unicamp.br/~usinagem/index\\_arquivos/Page394.html](http://www.fem.unicamp.br/~usinagem/index_arquivos/Page394.html)).

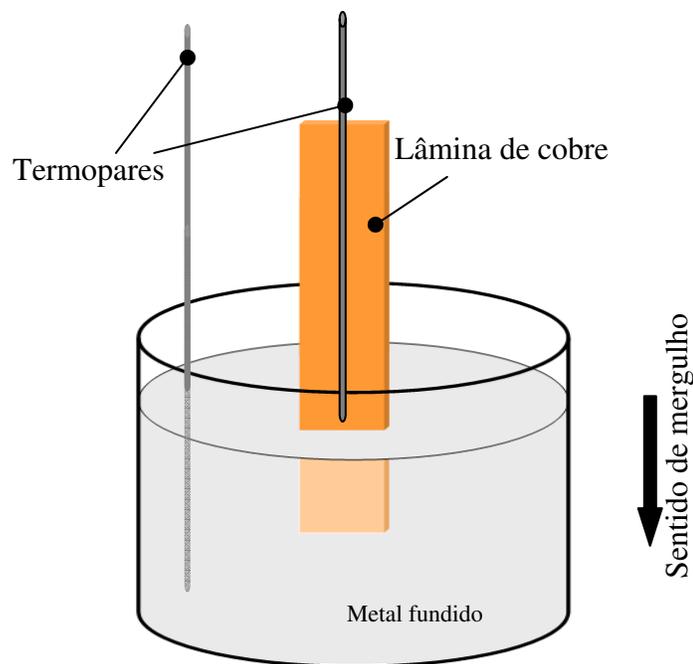


Figura 4.19 - Representação esquemática do ensaio de mergulho.

Das amostras obtidas, também foram determinadas as espessuras das camadas depositadas sobre o substrato, e as microestruturas longitudinais e transversais, como apresentado na Figura 4.20.

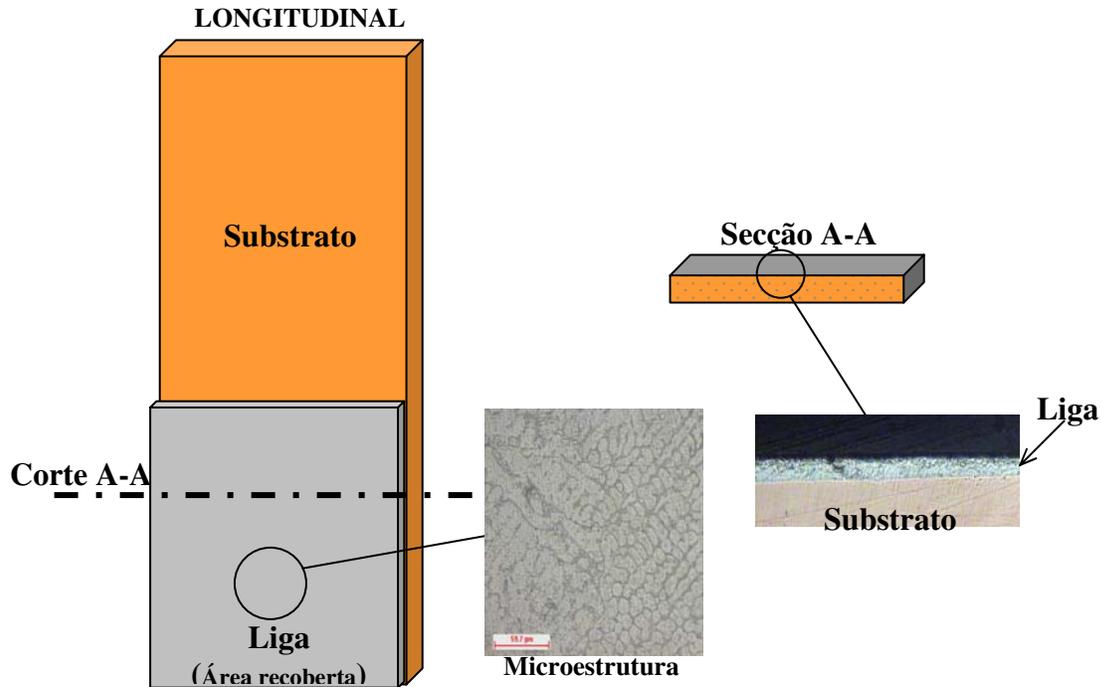


Figura 4.20 - Representação esquemática das amostras longitudinais e transversais para obtenção das microestruturas e espessura de revestimento, respectivamente.

#### 4.10 - Ensaio de Molhabilidade

Foram também realizados ensaios de molhabilidade, com intuito em se determinar o ângulo de contato formado entre cada liga estudada em três diferentes substratos (cobre, aço inoxidável e folha de flandres). Esses diferentes substratos foram escolhidos devido ao uso nas indústrias de componentes eletrônicos, automotiva e alimentícia.

Para isso, foi vertida (depositada) uma gota fundida de cada uma das ligas na superfície de cada um dos três substratos, sendo que os substratos de cobre e aço foram lixados com lixa de granulometria 1200. A folha de flandres não foi lixada para não perder a camada de estanho

depositada na superfície. Em todos os ensaios foram utilizados dois diferentes graus de superaquecimento: 50 e 100°C, representando as faixas de temperaturas que podem ser aplicadas no processo.

Para avaliação do ângulo de contato formado entre o metal depositado e o substrato, como mostra a Figura 4.21, foi utilizado o software ImageJ, mencionado anteriormente.

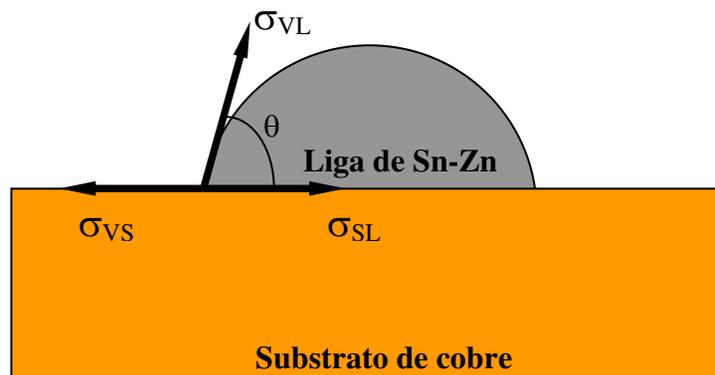


Figura 4.21 - Representação esquemática do ensaio de molhabilidade no substrato de cobre.

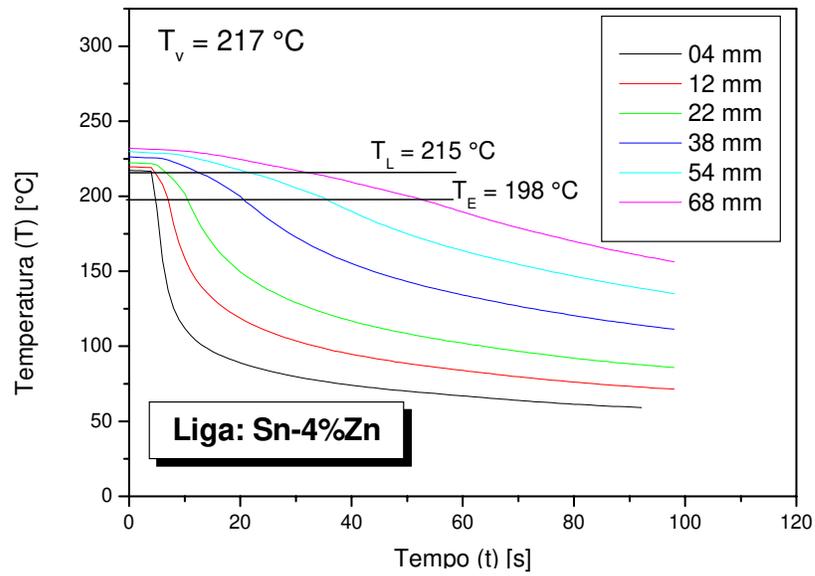
## **CAPÍTULO 5**

### **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

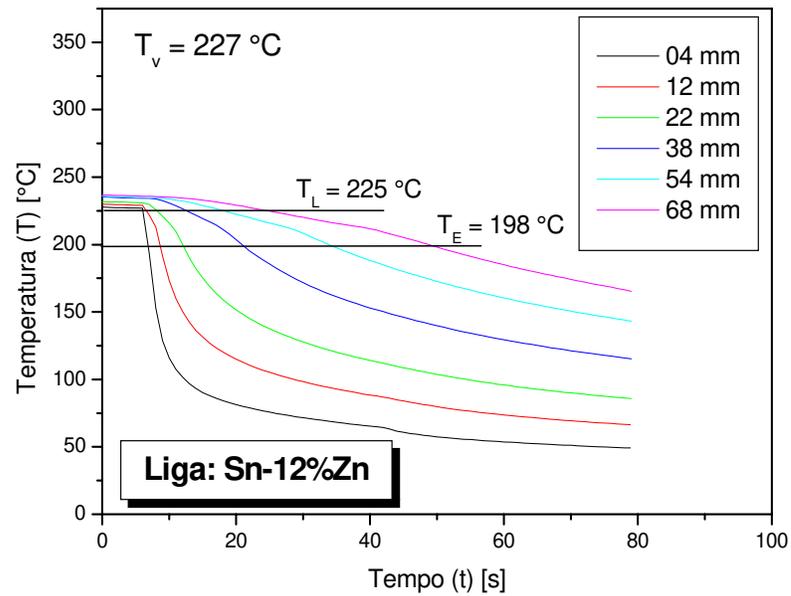
#### **5.1 - Curvas de Resfriamento das Ligas**

Na Figura 5.1. A e B, e 5.2. A e B, apresentam-se as curvas de resfriamento das ligas Sn-4%Zn, Sn-12%Zn, Sn-9%Zn e Sn-40%Pb, 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 diferentes posições específicas a partir da chapa-molde (base refrigerada do lingote), sendo: 04, 12, 22, 38, 54 e 68mm 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 ocorrendo na base de refrigeração.



(A)



(B)

Figura 5.1 - Curvas experimentais de resfriamento das ligas na solidificação direcional ascendente: (a) Sn-4%Zn e (b) Sn-12%Zn.

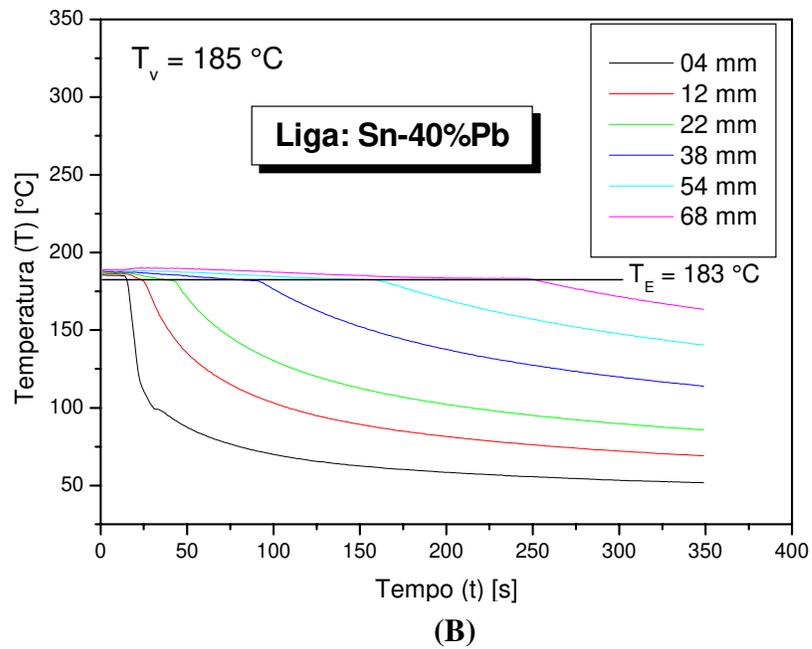
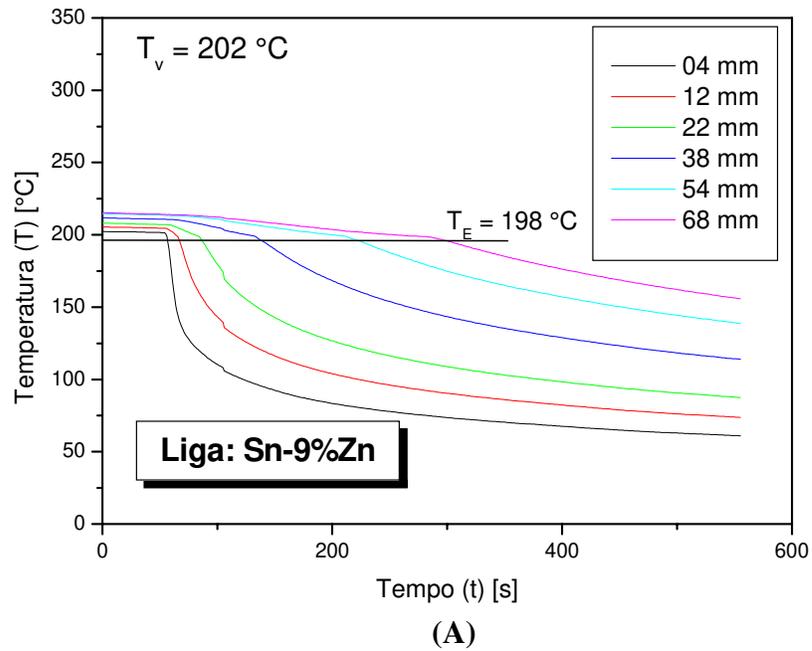


Figura 5.2 - Curvas experimentais de resfriamento das ligas na solidificação direcional ascendente: (a) Sn-9%Zn e (b) Sn-40%Pb.

## 5.2 – Coeficiente de Transferência de Calor Metal/Molde ( $h_i$ )

Para a determinação do coeficiente de transferência de calor metal/molde ( $h_i$ ) foi utilizado o método do confronto de perfis térmicos experimentais, com as previsões teóricas fornecidas por um modelo de diferenças finitas que simula as condições de solidificação, modelo desenvolvido anteriormente por membros do GPS (Spim e Garcia, 2000 A e B; Cheung, 2003). Para efeito de determinação dos valores de  $h_i$ , foram utilizados os perfis térmicos para o primeiro termopar, posicionado mais próximo à base de refrigeração, posição para a qual eventuais perdas de calor pelas laterais das paredes da lingoteira são mais improváveis, e que assegura condições mais completas de unidirecionalidade do fluxo de calor.

Nas Figuras 5.3., 5.4 A e B, e 5.5 apresentam-se as curvas de resfriamento experimentais e simuladas numericamente para as ligas Sn-4%Zn, Sn-12%Zn, Sn-9%Zn e Sn-40%Pb, respectivamente, com as respectivas equações de  $h_i$  em função do tempo.

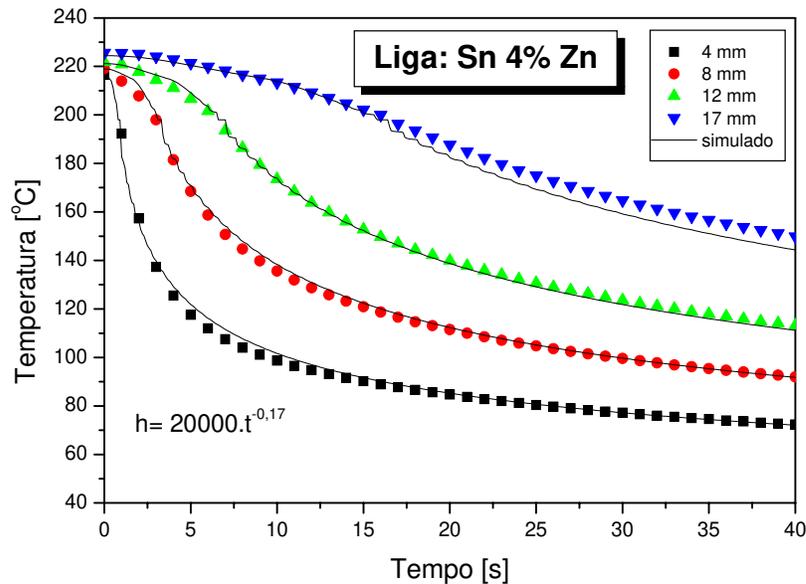


Figura 5.3 - Curvas experimentais e simuladas para determinação do coeficiente de transferência de calor metal/molde ( $h_i$ ) para a liga Sn-4%Zn.

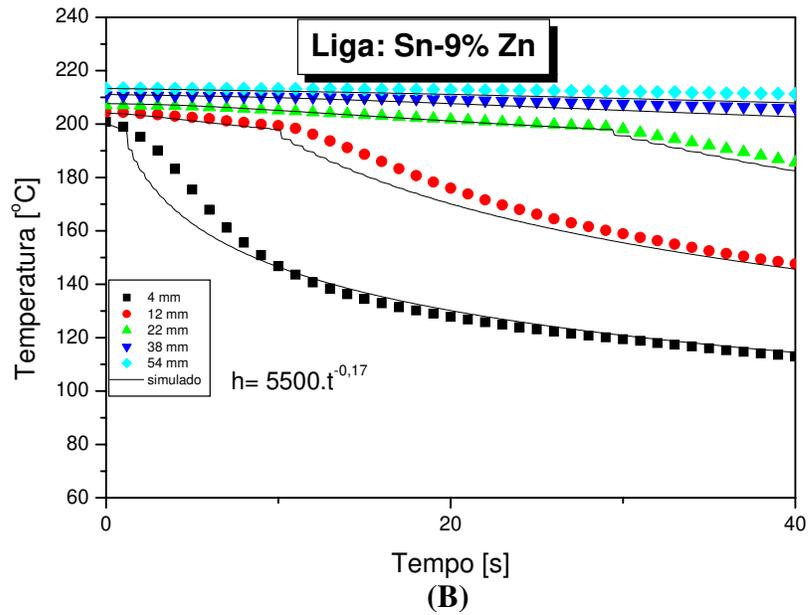
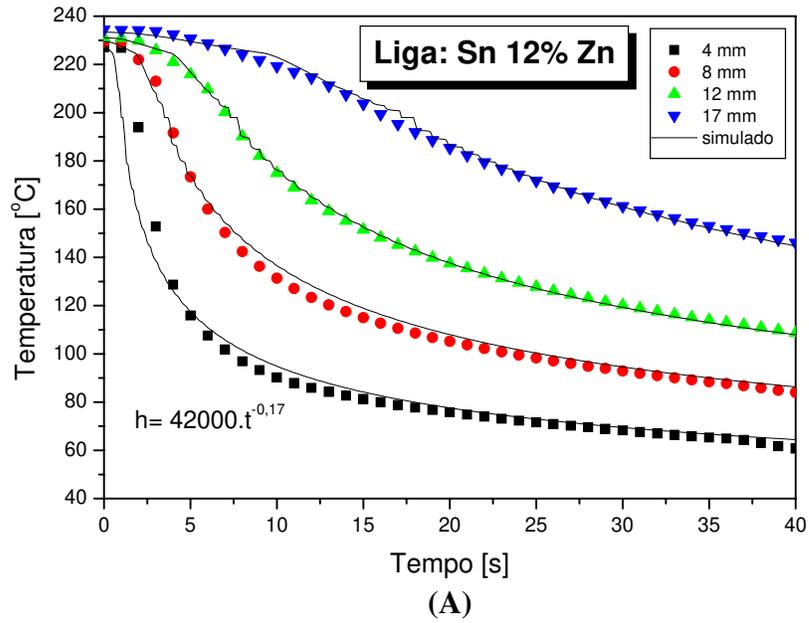


Figura 5.4 - Curvas experimentais e simuladas para determinação do coeficiente de transferência de calor metal/molde ( $h_i$ ) para as ligas: (a) Sn-12%Zn e (b) Sn-9%Zn.

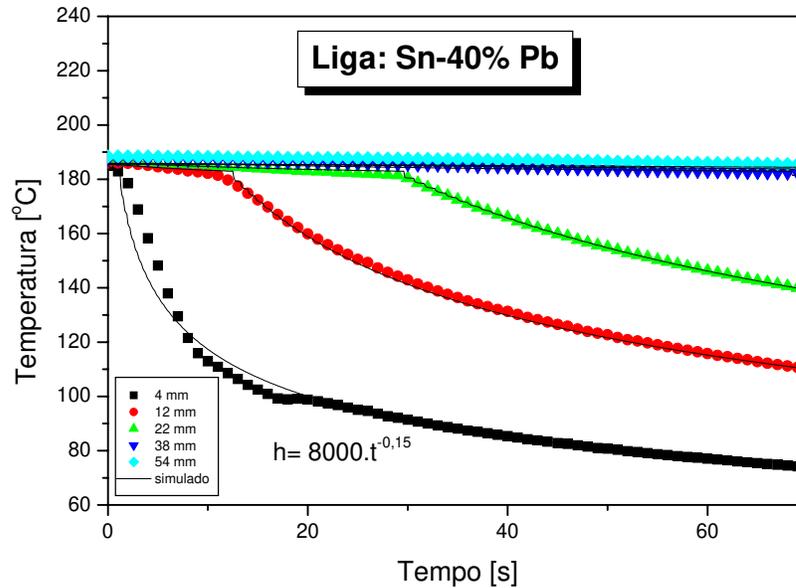


Figura 5.5 - Curvas experimentais e simuladas para determinação do coeficiente de transferência de calor metal/molde ( $h_i$ ) para a liga Sn-40%Pb.

De maneira geral, o coeficiente  $h_i$  apresenta no início do processo de solidificação uma variação brusca na curva representativa de seu comportamento, resultando em valores elevados, devido ao melhor contato térmico metal líquido e molde. Com a evolução da solidificação e conseqüente formação do *gap* de ar, devido à contração do metal, desprendendo-se da chapamolde e dificultando a transferência de calor (Santos, 1997; Quaresma, Santos e Garcia, 2000; Osório, 2000), os valores desse coeficiente vão rapidamente decrescendo.

Comparando-se os valores de  $h_i$  obtidos, verifica-se que, entre as duas ligas, uma hipoeutética (Sn-4%Zn) e outra hipereutética (Sn-12%Zn), aquela com maior teor de zinco apresenta um maior perfil de coeficiente de transferência de calor ( $42000.t^{-0,17}$ ). Isso está relacionado às propriedades termofísicas das ligas. Além disso, na literatura, Toye e Jones, (1957) reportam que a liga Sn-12%Zn possui uma menor viscosidade (em torno de 6%) comparada à da liga Sn-4%Zn, o que propicia uma melhor molhabilidade e, conseqüentemente, aumentando o multiplicador da equação de  $h_i$ .

### 5.3 - Tempo de Passagem das Isothermas Características (Liquidus e Eutética) por Posições Específicas

A partir dos registros das curvas de resfriamento das ligas hipereutética e hipoeutética apresentadas nas Figuras da seção 5.1 e 5.2, é possível determinar perfis que correlacionam o tempo de passagem da ponta e da raiz das dendritas nas ligas hipo e hipereutéticas e da isoterma na liga eutética, em relação às posições específicas em que se encontram posicionados os termopares. 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 5.6 (a) e (b), para as ligas Sn-4 e 12%Zn e Sn-9%Zn, respectivamente.

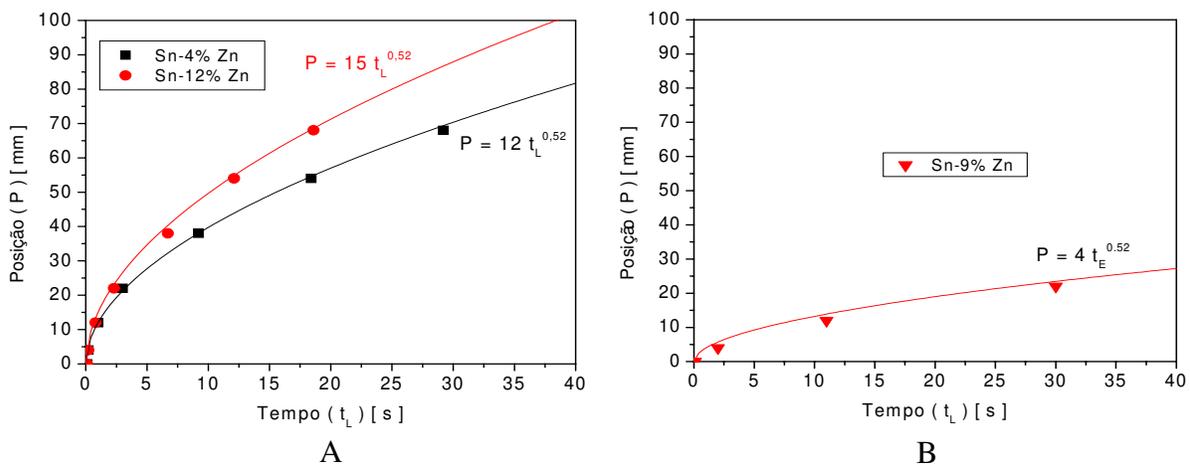
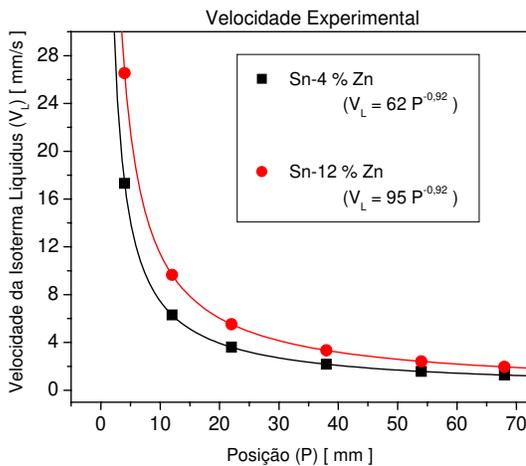


Figura 5.6 - Tempo de passagem da isoterma *liquidus* por uma posição (P) da interface metal/molde em função do tempo (t) para as ligas: (a) Sn-4%Zn e Sn-12%Zn e (b) Sn-9%Zn.

## 5.4 - Velocidade da Isoterma *Liquidus* ( $V_L$ ) e Eutética ( $V_E$ )

As velocidades das isothermas *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,  $V_L = dP/dt$ . Observa-se, pelos gráficos da Figura 5.7 (a) e (b), para as ligas Sn-4 e 12%Zn e Sn-9%Zn respectivamente, diminuição da velocidade das isothermas *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 na Figura 5.6, observa-se que a liga Sn-12%Zn apresenta uma maior velocidade como função da posição, ou seja, para uma mesma posição sempre a liga com maior teor de zinco (Sn-12%Zn) apresentou maior velocidade. Após a posição de 70 mm da interface as ligas passam a apresentar velocidades semelhantes.



A

B

Figura 5.7 - Velocidades das isothermas *liquidus* em função da posição para as ligas:

(a) Sn-4%Zn e Sn-12%Zn e (b) Sn-9%Zn.

## 5.5 - Determinação das Taxas de Resfriamento ( $\dot{T}$ )

As taxas de resfriamento foram determinadas considerando-se os dados térmicos coletados imediatamente após a passagem da isoterma *liquidus* por cada termopar. Na Figura 5.8 A e B, apresenta-se a consolidação das curvas experimentais que representam a taxa de resfriamento em função da posição para as ligas Sn-4%Zn e Sn-12%Zn, respectivamente, devidamente comparadas com as simulações de um modelo numérico de solidificação utilizando os valores de  $h_i$  previamente determinados. Observa-se uma diminuição progressiva desta variável térmica para as posições mais afastadas da interface metal/molde. As diferenças observadas entre resultados experimentais e simulados devem-se provavelmente à falta de valores precisos de propriedades termofísicas dessas ligas.

Pode-se verificar que não existe diferença significativa nos perfis de taxas de resfriamento para as duas ligas (Sn-4%Zn e Sn-12%Zn) estudadas, podendo ser representadas por uma única equação ( $\dot{T} = 160 P^{-1,2}$ ). Contudo, verificou-se experimentalmente que, na posição inicial  $P=4$  mm, a liga Sn-12%Zn apresentou uma taxa em torno de 33 °C/s e a liga Sn-4%Zn, em torno de 24 °C/s. Nas demais posições, os valores experimentais das taxas de resfriamento foram muito similares. Embora as ligas apresentem diferentes valores de  $h_i$  e diferentes valores de velocidades da isoterma *liquidus*, as taxas de resfriamento experimentais dessas ligas apresentam, em geral, uma mesma tendência na ordem de grandeza, exceto nas posições iniciais. Isso indica que existe uma compensação de outras propriedades termofísicas e/ou variáveis térmicas (por exemplo, o gradiente térmico) para que isso ocorra.

Na Figura 5.9 para efeito de comparação são consolidados os resultados experimentais das taxas de resfriamento de ambas as ligas Sn-4%Zn e Sn-12%Zn em função da posição.

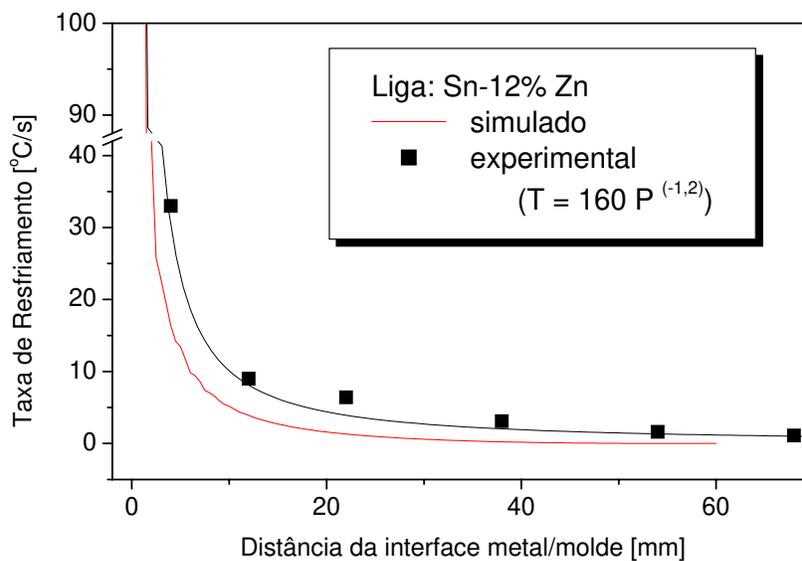
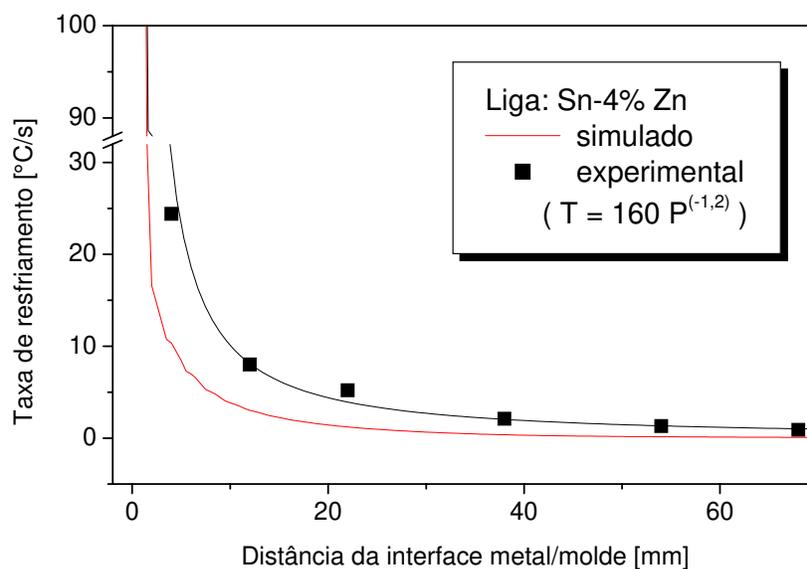


Figura 5.8 - Taxas de resfriamento em função da posição a partir da interface metal/molde para as ligas: (a) Sn-4%Zn; e (b) Sn-12%Zn.

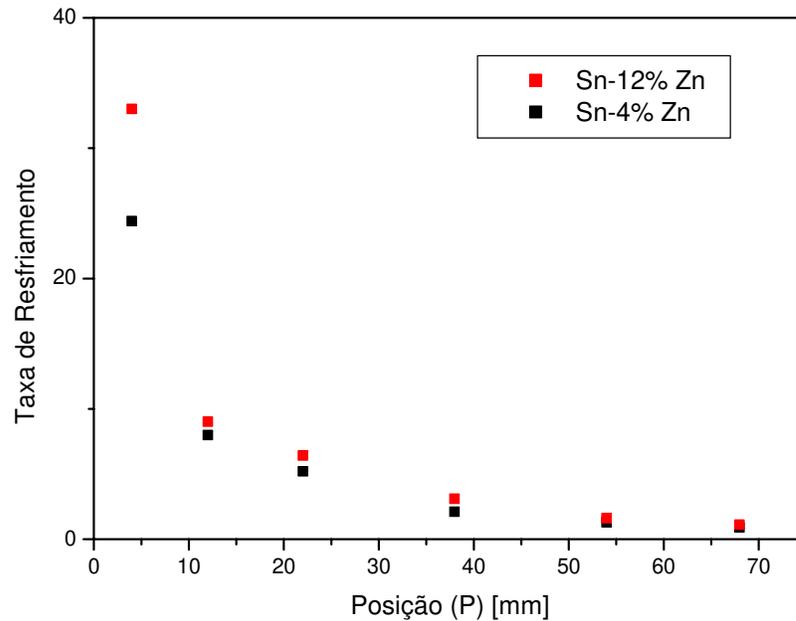


Figura 5.9 - Comparação entre as taxas experimentais de resfriamento das ligas Sn-4%Zn e Sn-12%Zn.

## 5.6 - Estruturas de Solidificação – Macroestruturas

As macroestruturas das ligas Sn-4%Zn, Sn-12%Zn, Sn-9%Zn e Sn-40%Pb são apresentadas na Figura 5.10 A, B, C e D, 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 para as ligas Sn-Zn.

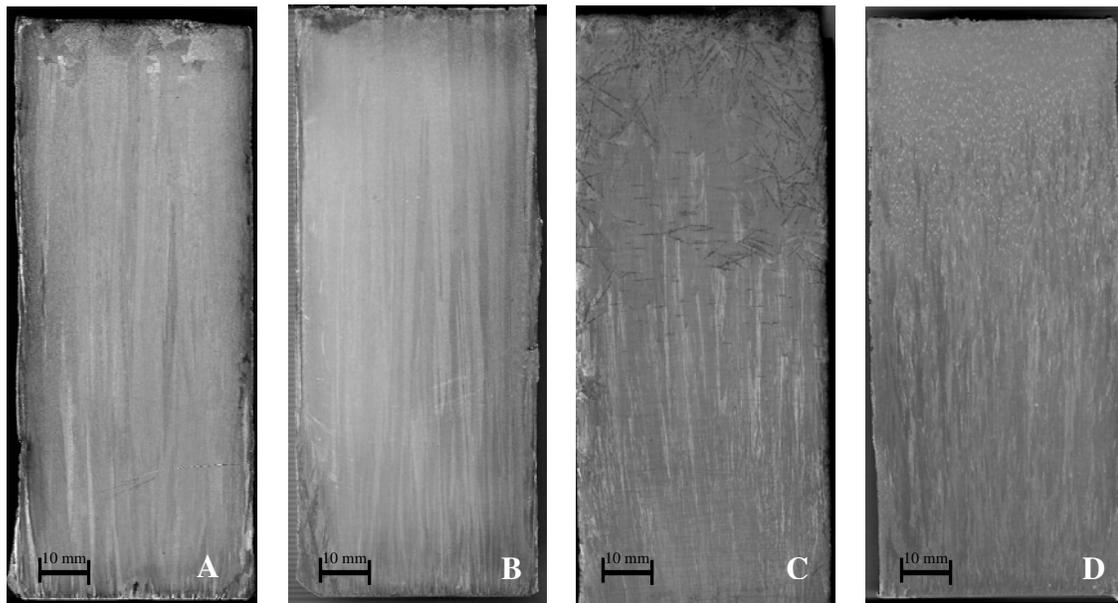


Figura 5.10 - Macroestruturas de lingotes das ligas Sn-4%Zn (a), Sn-12%Zn (b), Sn-9%Zn (c) e Sn-40%Pb (d) [reagente: 92% de metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), 5% de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e 3% ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ )].

### 5.7 - Estruturas de Solidificação - Microestruturas

As microestruturas típicas, observadas ao longo das secções longitudinais das ligas analisadas, são apresentadas nas Figuras 5.11, 5.12 e 5.13, para as ligas Sn-4%Zn, Sn-12%Zn, Sn-9%Zn, 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, podendo ser observada a tendência de maiores valores de espaçamentos dendríticos secundários,  $\lambda_2$ , e de espaçamentos interfásicos,  $\lambda$ , na liga eutética para posições mais distantes da base de refrigeração.

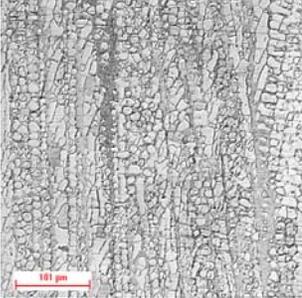
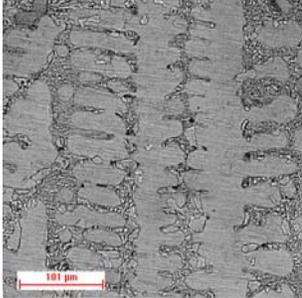
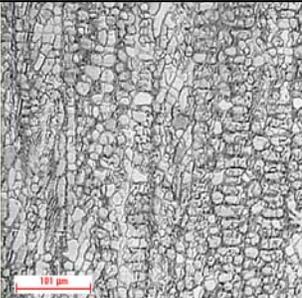
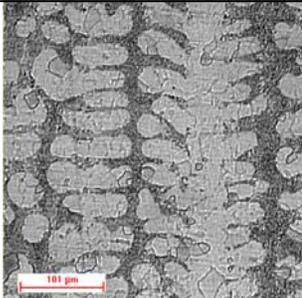
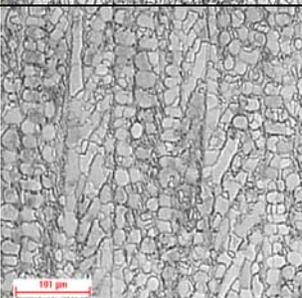
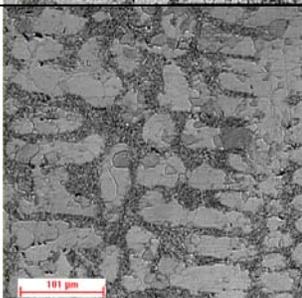
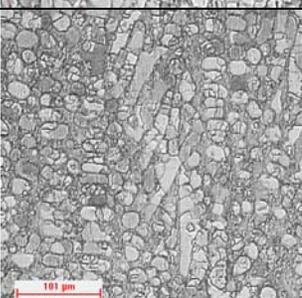
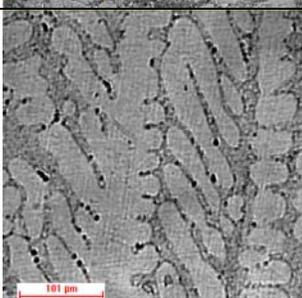
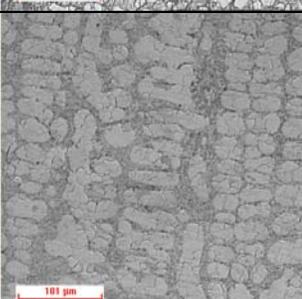
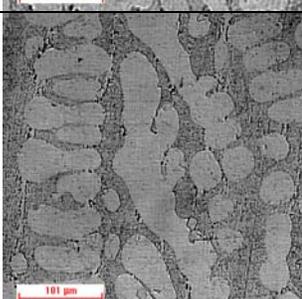
	P = 05 mm $\lambda_2 = 7 \mu\text{m}$		P = 40 mm $\lambda_2 = 20 \mu\text{m}$
	P = 10 mm $\lambda_2 = 8 \mu\text{m}$		P = 50 mm $\lambda_2 = 26 \mu\text{m}$
	P = 15 mm $\lambda_2 = 10 \mu\text{m}$		P = 60 mm $\lambda_2 = 30 \mu\text{m}$
	P = 20 mm $\lambda_2 = 13 \mu\text{m}$		P = 70 mm $\lambda_2 = 33 \mu\text{m}$
	P = 30 mm $\lambda_2 = 16 \mu\text{m}$		P = 80 mm $\lambda_2 = 35 \mu\text{m}$

Figura 5.11 - Microestruturas da liga Sn-4%Zn, com 125x de aumento óptico, da posição 05mm à 80mm.

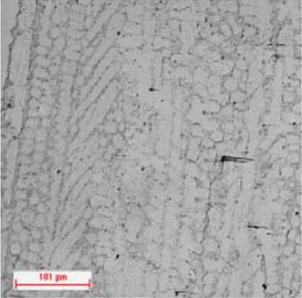
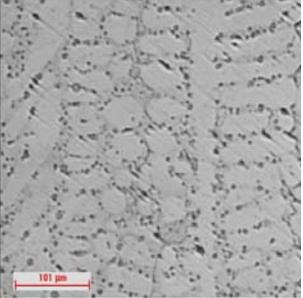
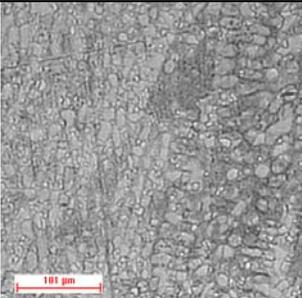
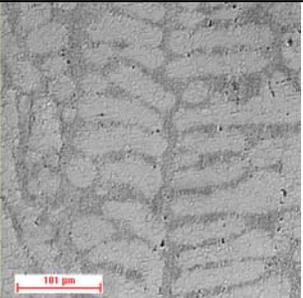
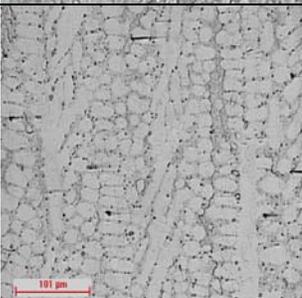
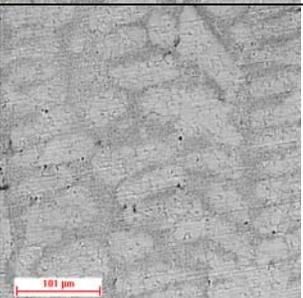
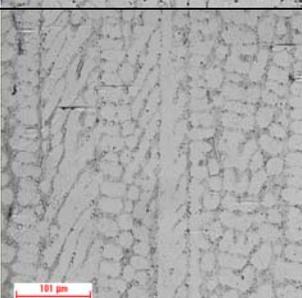
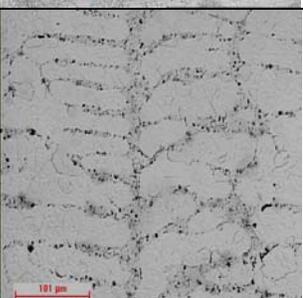
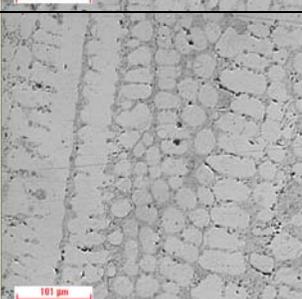
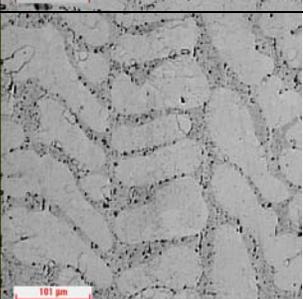
	P = 05 mm $\lambda_2 = 13 \mu\text{m}$		P = 40 mm $\lambda_2 = 25 \mu\text{m}$
	P = 10 mm $\lambda_2 = 15 \mu\text{m}$		P = 50 mm $\lambda_2 = 30 \mu\text{m}$
	P = 15 mm $\lambda_2 = 17 \mu\text{m}$		P = 60 mm $\lambda_2 = 31 \mu\text{m}$
	P = 20 mm $\lambda_2 = 18 \mu\text{m}$		P = 70 mm $\lambda_2 = 37 \mu\text{m}$
	P = 30 mm $\lambda_2 = 21 \mu\text{m}$		P = 80 mm $\lambda_2 = 40 \mu\text{m}$

Figura 5.12 - Microestruturas da liga Sn-12%Zn, com 125x de aumento óptico, da posição 05mm à 80mm.

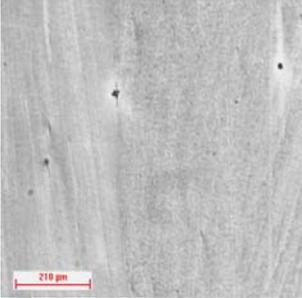
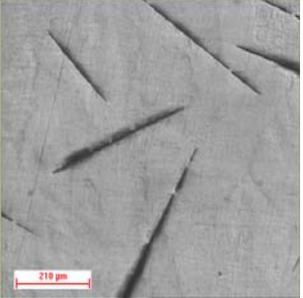
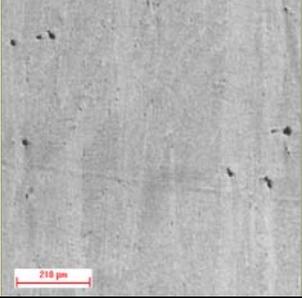
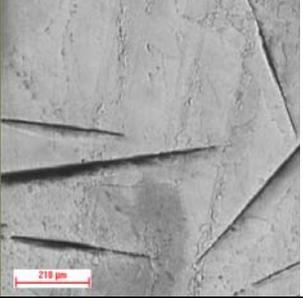
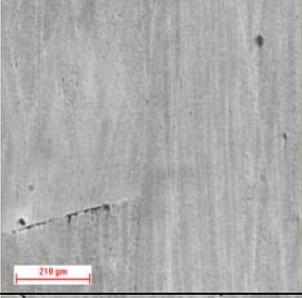
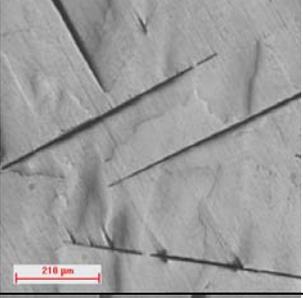
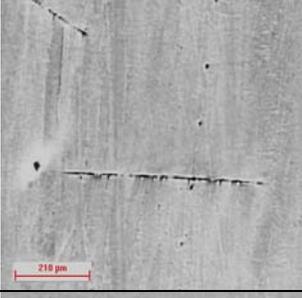
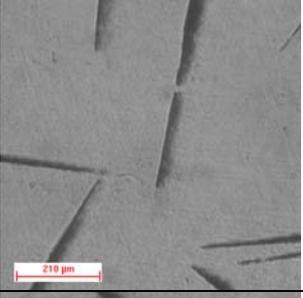
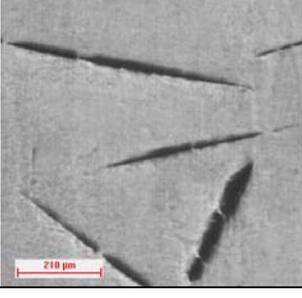
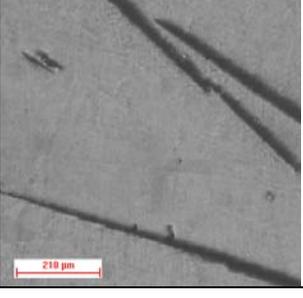
	P = 05 mm $\lambda = 5 \mu\text{m}$		P = 40 mm $\lambda = 9 \mu\text{m}$
	P = 10 mm $\lambda = 5 \mu\text{m}$		P = 50 mm $\lambda = 9 \mu\text{m}$
	P = 15 mm $\lambda = 5 \mu\text{m}$		P = 60 mm $\lambda = 11 \mu\text{m}$
	P = 20 mm $\lambda = 5 \mu\text{m}$		P = 70 mm $\lambda = 16 \mu\text{m}$
	P = 30 mm $\lambda = 9 \mu\text{m}$		P = 80 mm $\lambda = 16 \mu\text{m}$

Figura 5.13 - Microestruturas da liga Sn-9%Zn, com 64x de aumento óptico, da posição 05mm à 80mm.

### 5.7.1 - Espaços Dendríticos Secundários ( $\lambda_2$ )

Utilizando-se de equipamentos e métodos descritos no Capítulo 4, foram realizadas as medições dos espaçamentos dendríticos secundários em posições específicas a partir da interface metal/molde. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 5.14 com as respectivas equações que correlacionam os espaçamentos dendríticos secundários ( $\lambda_2$ ) e a posição relativa à interface metal/molde. Pode-se observar que, quanto maior for a distância da base de refrigeração, maiores são os espaçamentos dendríticos secundários.

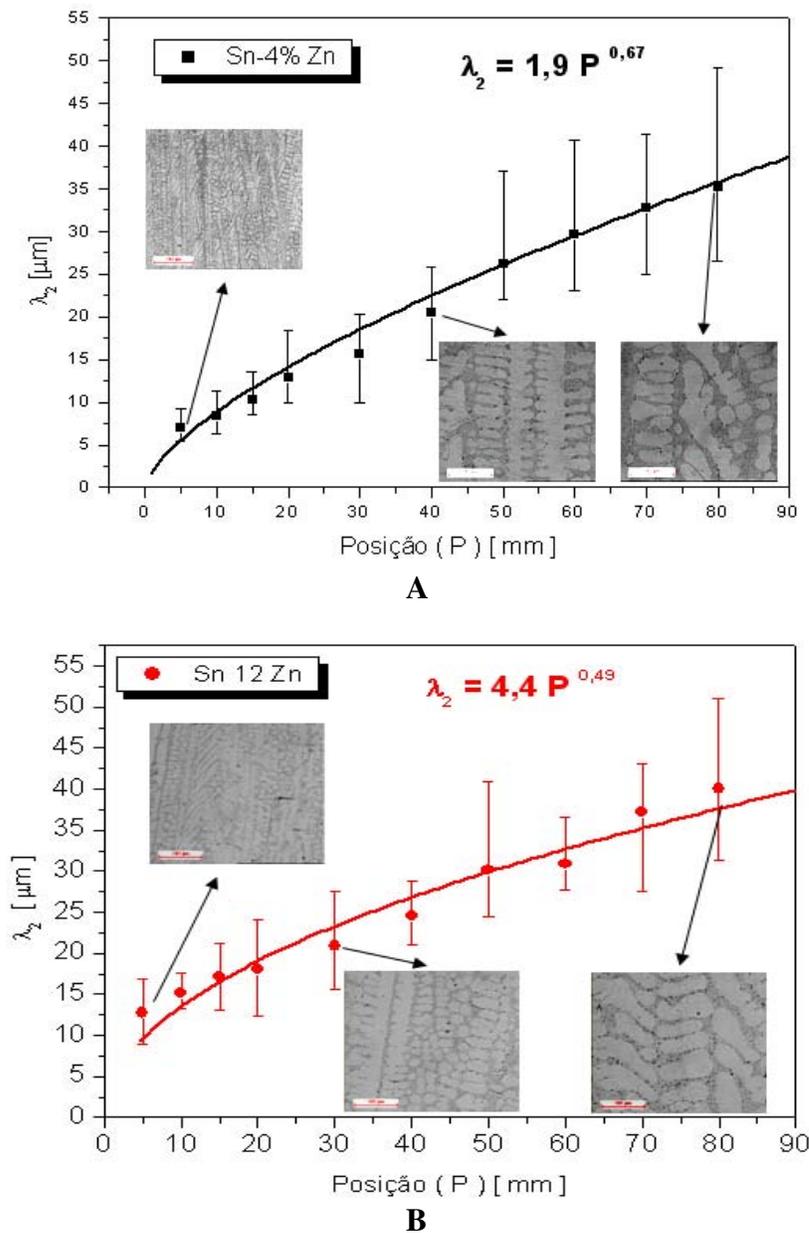


Figura 5.14 - Variação dos espaçamentos dendríticos secundários ( $\lambda_2$ ) em função da posição para as ligas: (a) Sn-4%Zn e (b) Sn-12%Zn.

Na Figura 5.15 apresentam-se as correlações entre os espaçamentos dendríticos secundários ( $\lambda_2$ ) e a velocidade da isoterma *liquidus* para as ligas estudadas. 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 o expoente do modelo teórico desenvolvido por Bouchard e Kirkaldy, (1997).

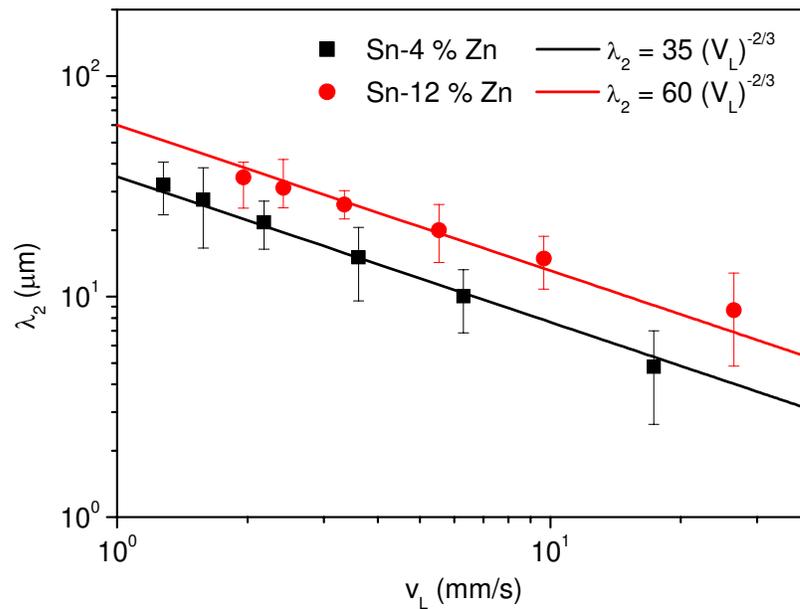


Figura 5.15 - Variação dos espaçamentos dendríticos secundários ( $\lambda_2$ ) em função da velocidade da isoterma *liquidus* ( $V_L$ ) para as ligas Sn-4%Zn e Sn-12%Zn.

Na literatura inexistem trabalhos investigando o efeito do teor de soluto ( $C_0$ ) sobre os espaçamentos dendríticos para ligas do sistema Sn-Zn. Analisando a Figura 5.15, nota-se que  $C_0$  exerce influência nos espaçamentos dendríticos secundários ( $\lambda_2$ ) das ligas do sistema Sn-Zn. A literatura mostra que em geral ocorre uma diminuição nos espaçamentos dendríticos secundários ( $\lambda_2$ ) com o aumento do teor de  $C_0$  para ligas hipoeutéticas de vários sistemas metálicos (Garcia, 2001). Entretanto, não há uma regra geral de comparação entre ligas hipoeutéticas e hipereutéticas. Os presentes resultados evidenciam que a liga hipereutética, com maior teor de zinco, apresenta maiores valores de  $\lambda_2$ .

A Figura 5.16 correlaciona a variação dos espaçamentos dendríticos com a taxa de resfriamento das ligas Sn-4%Zn e Sn-12%Zn.

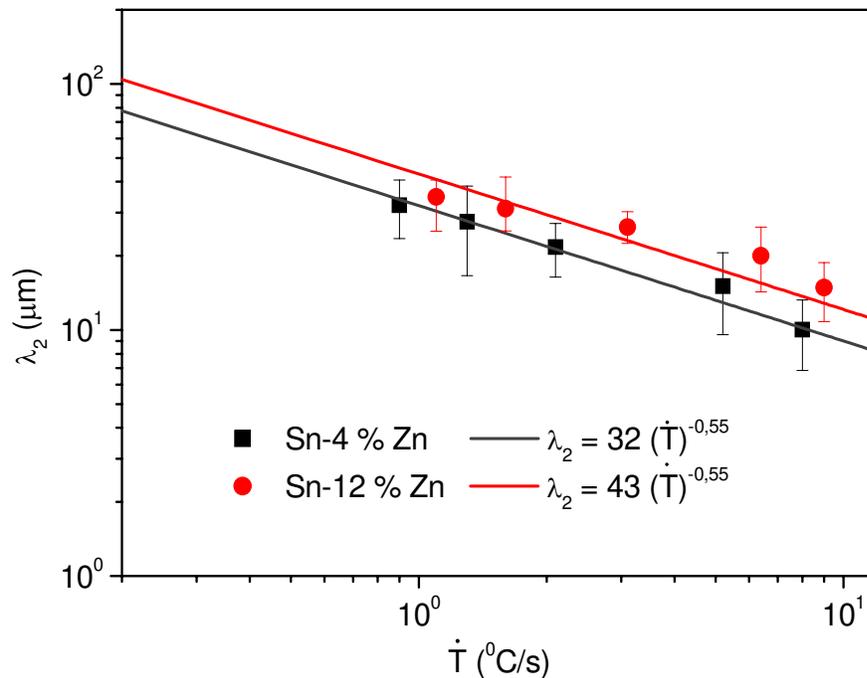


Figura 5.16 - Variação dos espaçamentos dendríticos secundários ( $\lambda_2$ ) em relação à taxa de resfriamento das ligas Sn-4%Zn e Sn-12%Zn.

### 5.7.2 - Espaçamentos Interfásicos ( $\lambda$ ) da Liga Sn-9%Zn

A liga Sn-9%Zn apresenta microestrutura diferente das demais por ser eutética. Nas posições próximas da base de refrigeração, ela forma pequenos “glóbulos” de zinco na ordem de 5  $\mu\text{m}$  de diâmetro na matriz rica em estanho; porém, para posições mais distantes, como a 70 mm da base de refrigeração, a mesma liga forma agulhas de zinco da ordem de 16  $\mu\text{m}$  de largura na mesma matriz. Foi identificada também uma região de transição microestrutural glóbulos/agulhas de zinco, coexistindo as duas fases entre as posições de 15 a 30mm a partir da base do lingote. Determinou-se uma relação entre os valores do diâmetro médio desses “glóbulos” e a largura média das lamelas em função da posição, como apresentado na Figura 5.17 e também em função da velocidade experimental de solidificação, como apresentado na Figura 5.18.

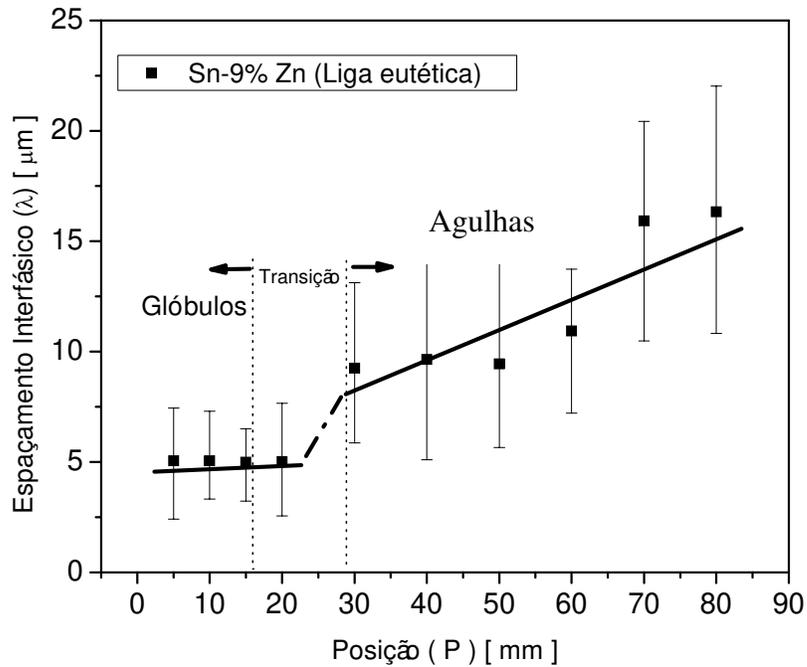


Figura 5.17 - Valores médios do diâmetro e largura das partículas de zinco como função da posição a partir da interface metal/molde da liga Sn-9%Zn.

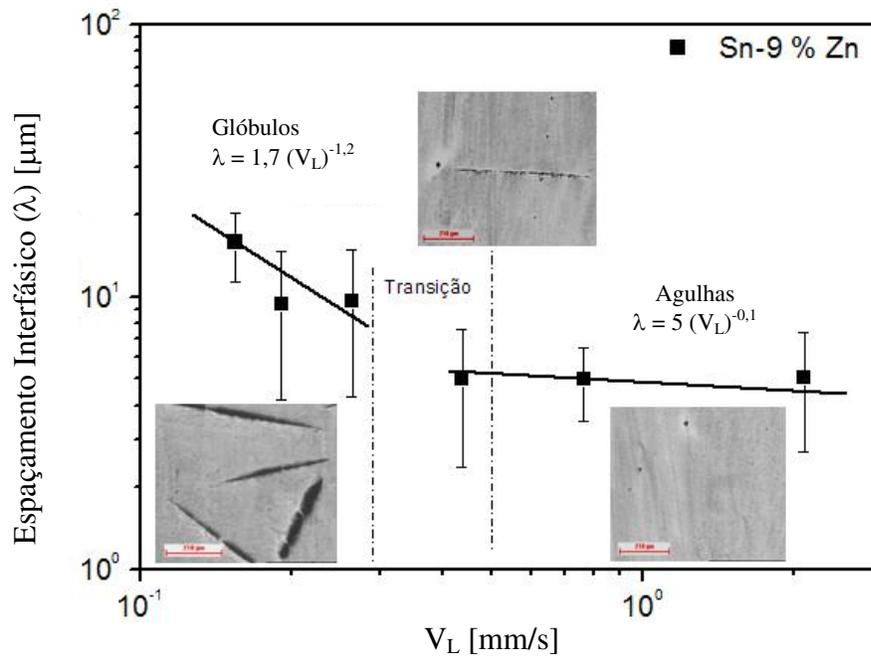


Figura 5.18 - Valores médios do diâmetro e largura das partículas e lamelas de zinco como função da velocidade experimental de solidificação da liga Sn-9%Zn

## 5.8 - Correlações entre Espaçamentos Dendríticos e o Limite de Resistência à Tração

Para a determinação da relação entre os espaçamentos dendríticos secundários ( $\lambda_2$ ) e o limite de resistência à tração (**LRT** ou  $\sigma_{\text{máx.}}$ ), foi necessário conhecer o comportamento desses espaçamentos dendríticos ao longo das posições específicas, chegando-se aos perfis e equações que retratam esse comportamento.

Determinada a correlação  $\lambda_2 = f(\text{posição})$ , foi providenciada a confecção de corpos-de-prova destinados ao ensaio de tração, correlacionadas com essas mesmas posições específicas, conforme representação esquemática mostrada no Capítulo 4. A partir dos resultados do ensaio de tração para cada posição, foi possível determinar os valores de limite de resistência à tração e o alongamento específico de cada uma das ligas, em cada uma das posições escolhidas. Conhecendo-se também o arranjo microestrutural em cada uma dessas posições, foi possível correlacionar  $\sigma_{\text{máx.}} = f(\lambda_2)$ . Nas Figuras 5.19, 5.20 A e B, e 5.21, apresentam-se os resultados de tensão-deformação para as ligas Sn-4%Zn, Sn-12%Zn, Sn-9%Zn e Sn-40%Pb, respectivamente, associados à cada posição ensaiada.

Para a liga Sn-4%Zn, observa-se que todos os valores de  $\sigma_{\text{máx.}}$  ficam muito próximos da ordem de 30 a 32MPa, enquanto que, para a liga Sn-12%Zn, esses valores apresentam-se na ordem de 28 a 32MPa. Por sua vez, os alongamentos específicos destas ligas ficaram na ordem de 25 a 40% e 30 a 50%, respectivamente.

Para as ligas eutéticas, analisando-se primeiramente a eutética Sn-Zn, observa-se que, embora exista uma maior variação entre os valores de  $\sigma_{\text{máx.}}$ , eles são superiores (da ordem de 42 a 60MPa) àqueles observados tanto para as outras duas ligas Sn-Zn, quanto com os valores de  $\sigma_{\text{máx.}}$  observados para a tradicional liga Sn-40%Pb. Isso comprova o que foi reportado na literatura para as ligas eutéticas Sn-Zn no que diz respeito aos valores de  $\sigma_{\text{máx.}}$ . Kim *et al.*, (2003) e Suganuma e Kim, (2007) obtiveram valores de aproximadamente 50 MPa de limite de resistência à tração e 24% de alongamento específico, enquanto Lee *et al.*, (2007) obtiveram resultados de aproximadamente 53 MPa de limite de resistência à tração e 30% de alongamento específico. Chen *et al.*, (2006) obtiveram valores aproximadamente de 43 MPa para o limite de resistência à tração e 19% de alongamento específico.

Um efeito muito interessante observado nos resultados experimentais da liga eutética Sn-9%Zn foi a tendência oposta nos valores de alongamento, comparado às outras ligas. As outras ligas exibiram uma tendência decrescente do alongamento como função da posição a partir da interface chapa-molde, ou seja, maior a distância da interface (menor taxa de resfriamento), menor o alongamento. Assim, a liga Sn-9%Zn foi a única que apresentou o alongamento com uma tendência direta com a evolução da microestrutura, ou seja, maiores os valores dos espaçamentos interfásicos, maiores os alongamentos, conforme observa-se na Figura 5.20 (B).

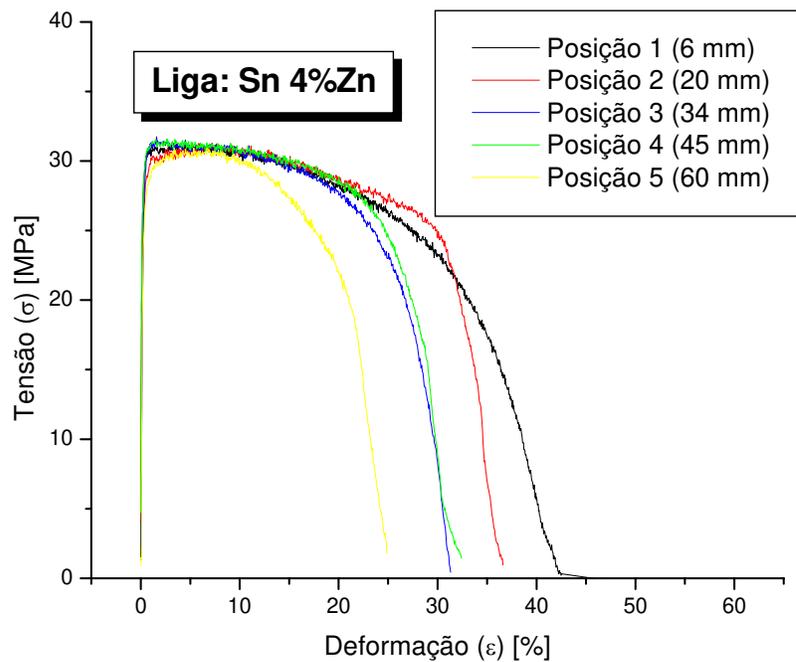
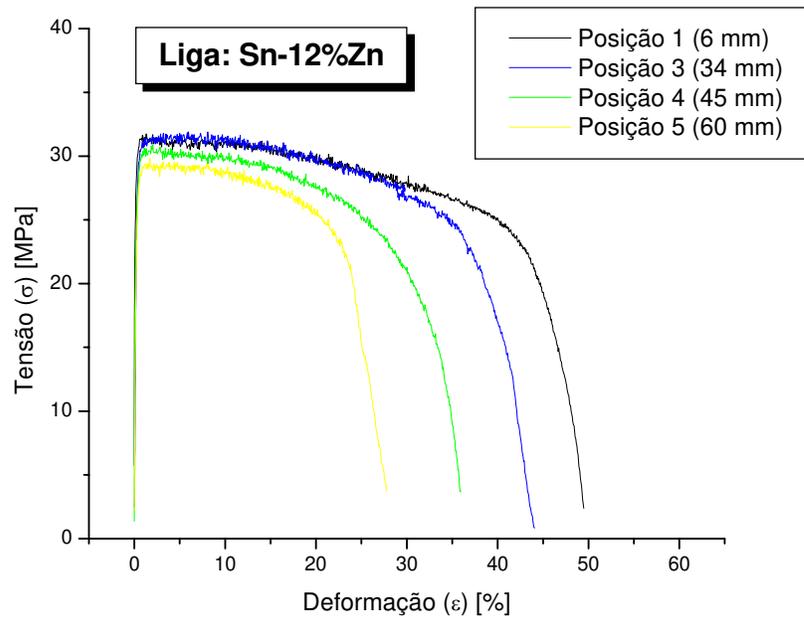
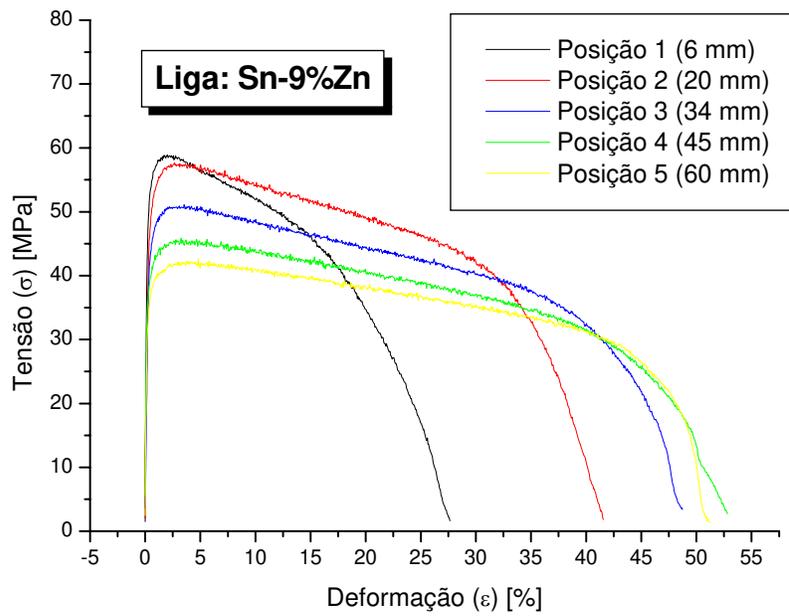


Figura 5.19 - Curvas tensão/deformação para a liga Sn-4%Zn, obtidas de corpos-de-prova retirados das posições específicas.



(A)



(B)

Figura 5.20 - Curvas tensão/deformação para as ligas (A) Sn12%Zn e (B) Sn-9%Zn, obtidas de corpos-de-prova retirados das posições específicas.

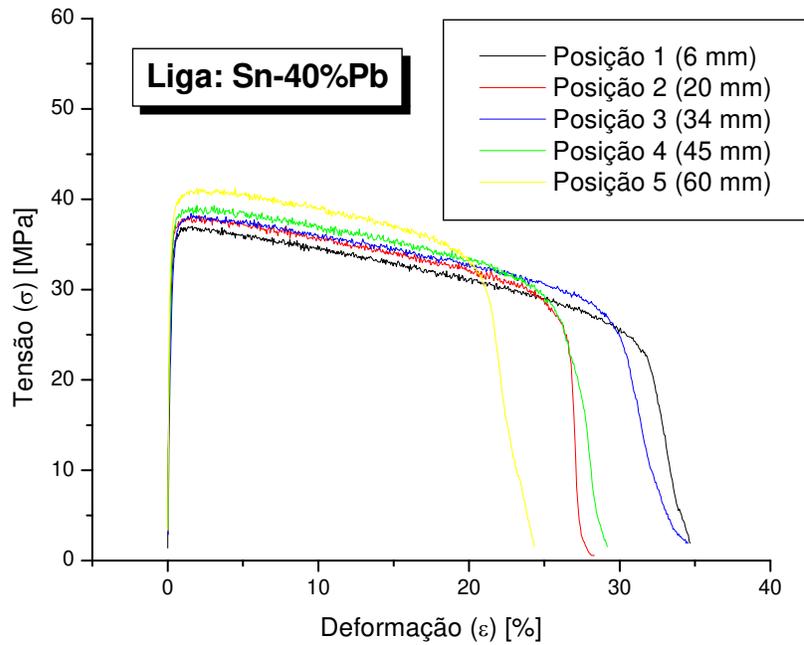


Figura 5.21 - Curvas tensão/deformação para a liga Sn-40%Pb, obtidas de corpos-de-prova retirados das posições específicas.

A Figura 5.22 ilustra a representação esquemática das posições dos corpos-de-prova em relação ao lingote de cada liga.

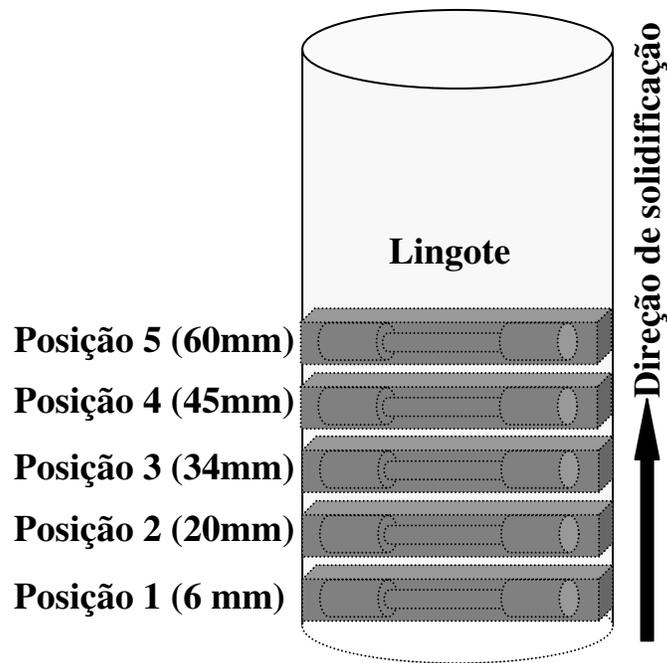
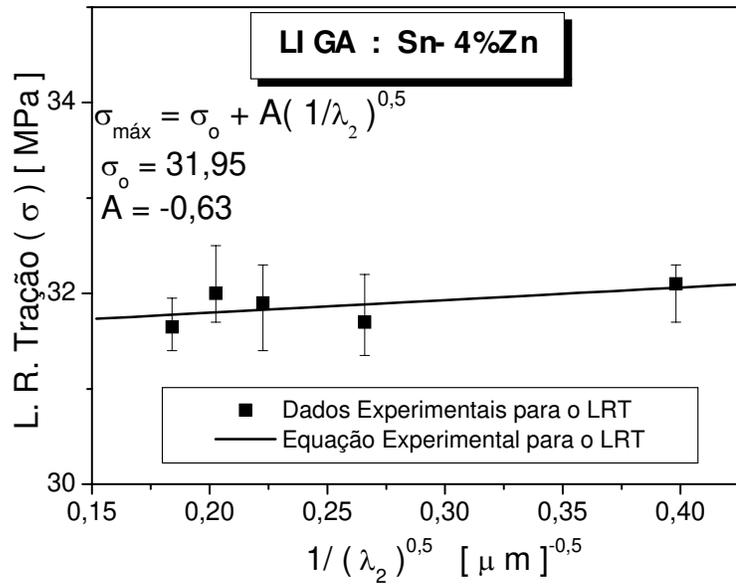


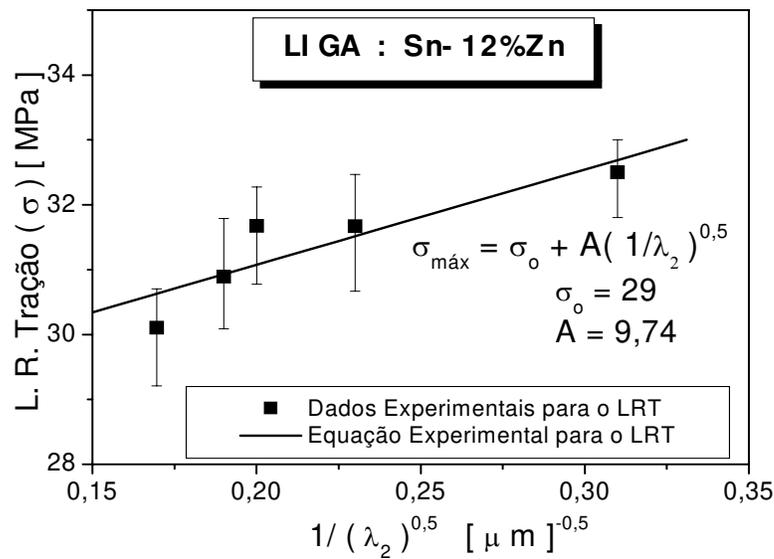
Figura 5.22 - Esquema ilustrativo da localização dos corpos-de-prova para ensaio de tração.

De modo geral, a partir dos resultados experimentais dos ensaios de tração realizados para as ligas estudadas, pode-se dizer que, nas posições próximas à base do lingote, são obtidos os maiores valores para o limite de resistência à tração, por estarem mais próximos à interface metal/molde, ou seja, mais próximos da base de extração de calor do molde que absorve mais rapidamente a carga térmica do metal líquido, formando assim uma estrutura mais refinada. Entretanto, com a liga Sn-40%Pb, ocorre exatamente o contrário, quanto maior a distância da base de extração de calor, maiores são as resistências à tração, conforme ilustrado na Figura 5.21. Uma possível explicação para essa diferença pode estar associada à ocorrência de um perfil de macrosegregação inversa causada por efeito gravitacional, que implica em um aumento do teor de Pb na base do lingote e diminuição em direção ao topo. Assim as posições mais próximas à base do lingote em função do maior teor de Pb apresentariam limites de resistência à tração inferiores.

Nas Figuras 5.23 (A) e (B) apresentam-se equações correlacionando os resultados experimentais do limite de resistência à tração ( $\sigma_{\text{máx.}}$ ) e os correspondentes valores médios de  $\lambda_2$  correspondente a cada posição. Como mencionado anteriormente, existe, para as duas composições analisadas, uma ligeira tendência de crescimento de  $\sigma_{\text{máx.}}$  com a diminuição  $\lambda_2$ , sendo mais expressiva para a liga Sn-12%Zn, conforme equações mostradas na Figura 5.23.



(A)



(B)

Figura 5.23 - Correlação entre limite de resistência a tração e  $\lambda_2$  para as ligas: (a) Sn-4%Zn e (b) Sn-12%Zn.

As Figuras 5.24 (A) e (B) apresentam a relação entre o alongamento específico e o espaçamento dendrítico secundário para as ligas Sn-4%Zn e Sn-12%Zn, respectivamente, mostrando que quanto menor o espaçamento dendrítico, maior é o alongamento.

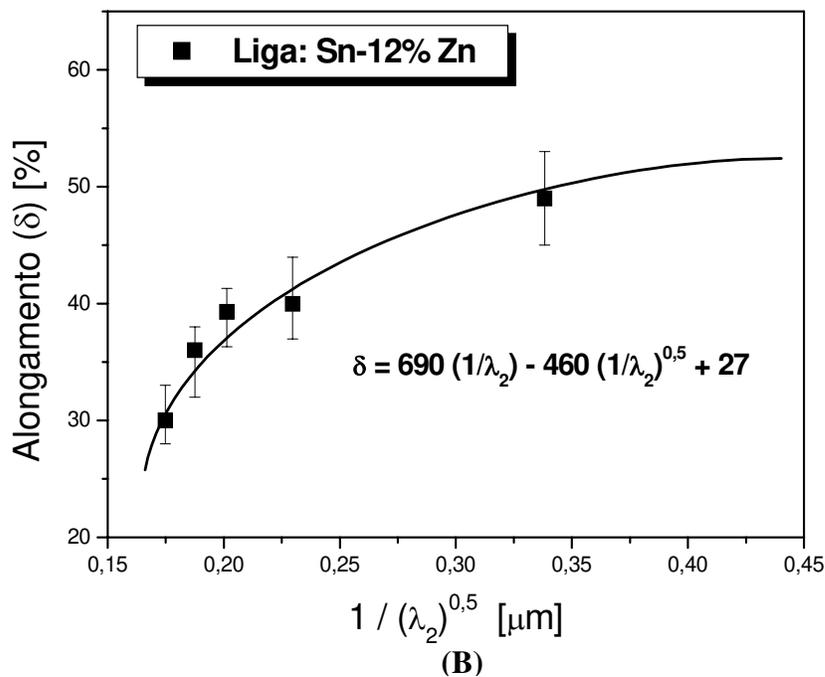
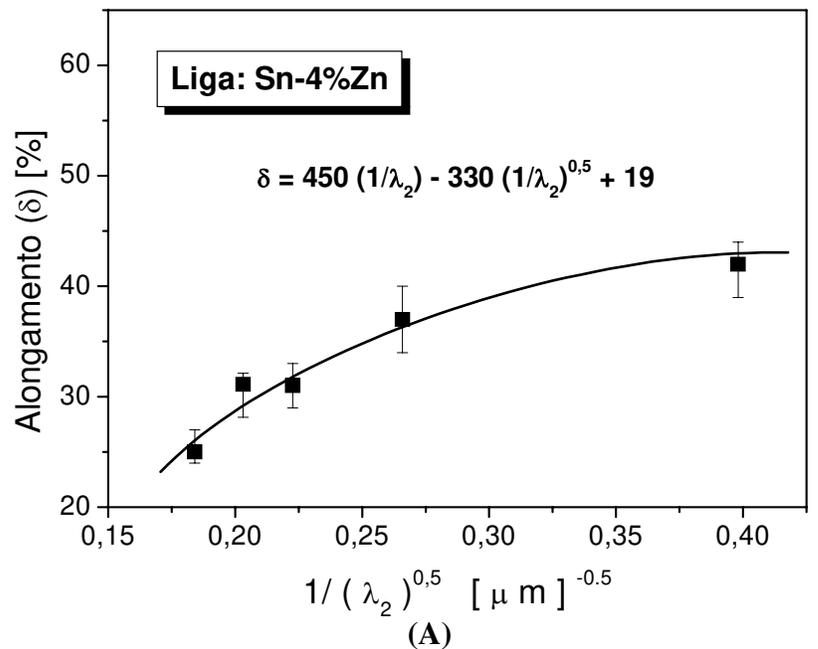


Figura 5.24 - Correlações entre alongamento e  $\lambda_2$  para as ligas: (a) Sn-4%Zn e (b) Sn-12%Zn.

Analisando-se as equações experimentais de  $\sigma_{m\acute{a}x.} = f(\lambda_2)$ , verifica-se que  $\sigma_0$  representa um valor mínimo de resistência mecânica, mesmo o material apresentando elevados valores para os espaçamentos dendríticos.

Alguns estudiosos utilizam-se de modelos analíticos para determinarem equações que expressam os parâmetros térmicos envolvidos no fenmeno de solidificação (Garcia, 1984; Quaresma *et al.*, 1999). Também determinam analiticamente os espaçamentos dendríticos em função dos parâmetros térmicos (Tunca e Smith, 1988; Bouchard e Kirkaldy, 1997). As expressões do limite de resistência  tração ( $\sigma_{m\acute{a}x.}$ ) em função do espaçamento dendrítico secundário, obtidas experimentalmente para as ligas Sn-4%Zn e Sn-12%Zn e apresentadas anteriormente, se agregadas às equações analíticas anteriormente citadas permitem a determinação de parâmetros de controle do processo de solidificação para a programação das propriedades mecânicas desejadas.

## 5.9 - Ensaio de Mergulho

Nas Figuras 5.25 (A) e (B), e 5.26 (A) e (B) apresentam-se as curvas de resfriamento obtidas nos ensaios de mergulho para as ligas Sn-4%Zn, Sn-12%Zn, Sn-9%Zn e Sn-40%Pb, 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).

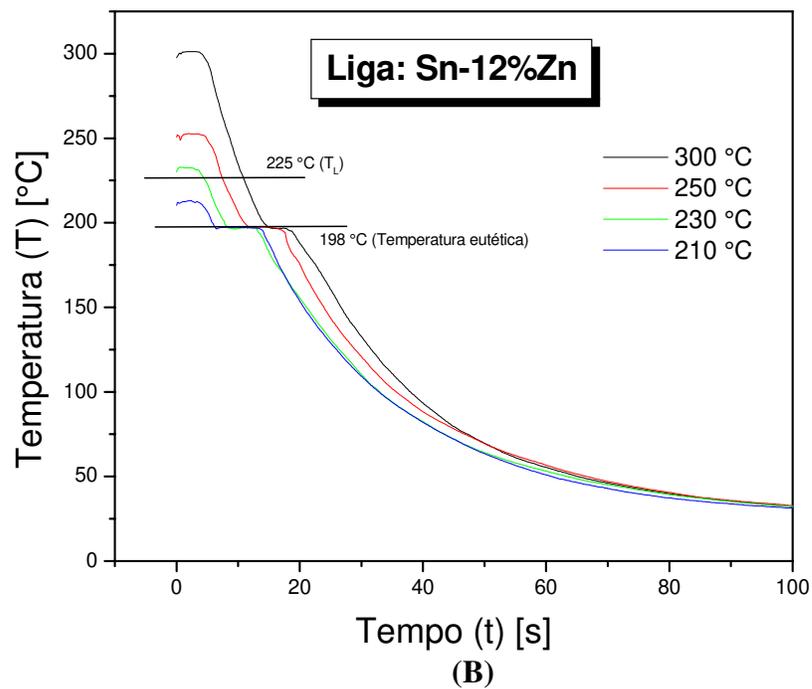
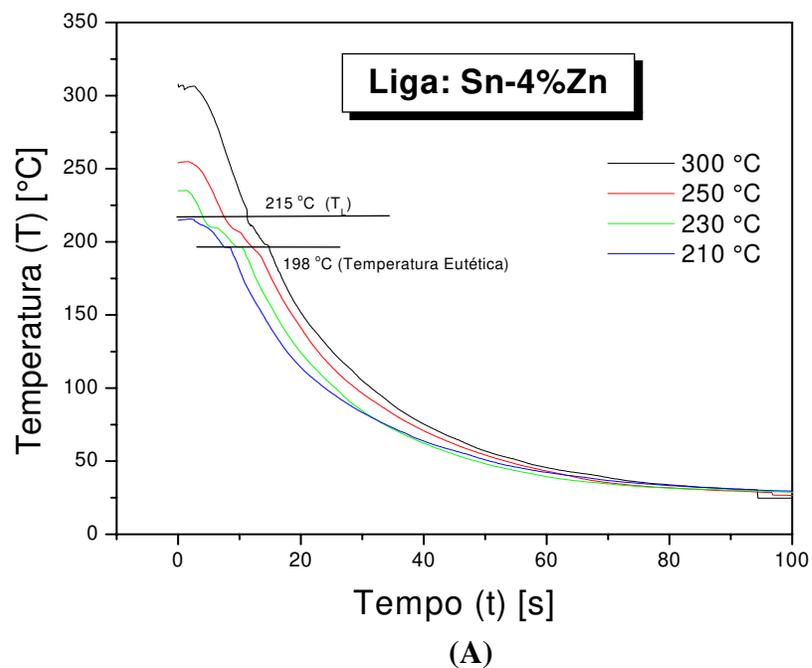


Figura 5.25 - Perfis térmicos de solidificação nos ensaios de mergulho para as ligas: (A) Sn-4%Zn e (B) Sn-12%Zn, nas temperaturas de mergulho de 210, 230, 250 e 300 °C.

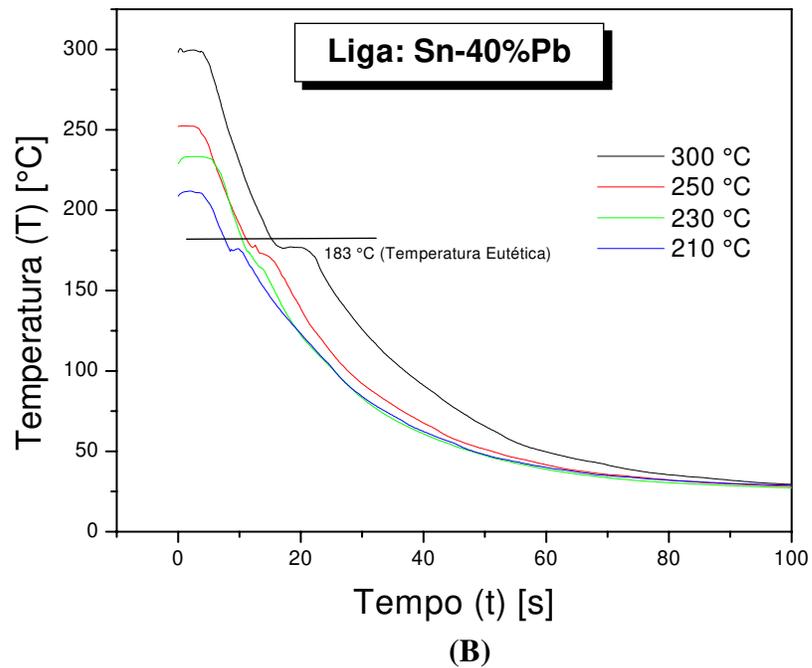
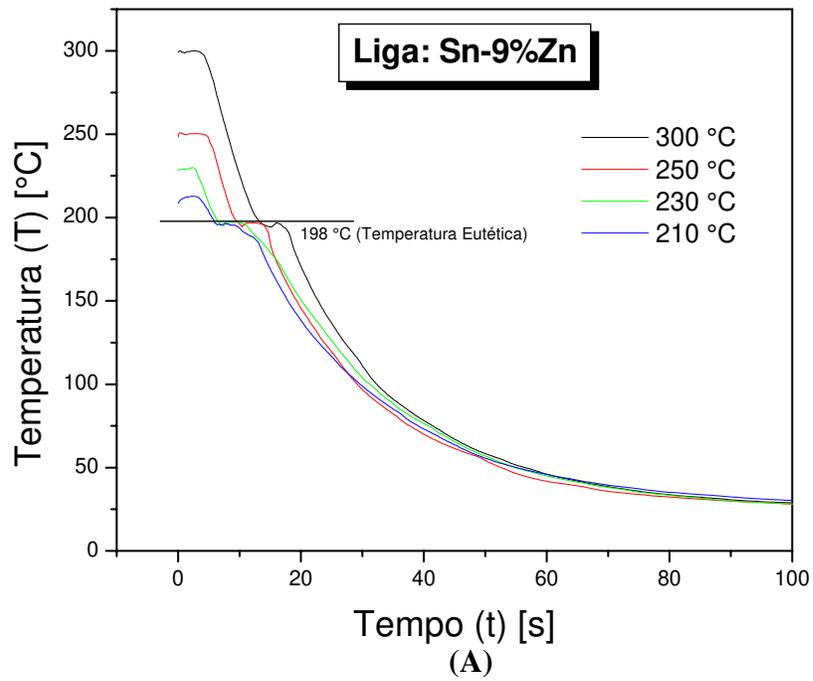


Figura 5.26 - Perfis térmicos de solidificação nos ensaios de mergulho para as ligas: (A) Sn-9%Zn e (B) Sn-40%Pb, nas temperaturas de mergulho de 210, 230, 250 e 300 °C.

Feito o corte transversal das lâminas de cobre recobertas com as ligas, como apresenta a Figura 5.27, foram avaliadas as espessuras das camadas recobertas em função das temperaturas de mergulho. Concluiu-se que a melhor faixa de trabalho está entre 230 e 250 °C, em que todas as ligas apresentaram valores de espessuras muito próximos, como pode ser observado na Figura 5.28. Recentemente, foi reportado que o aumento no teor de zinco aumenta a espessura da camada (Wei *et al.*, 2007). Isso também foi observado nos experimentos realizados neste trabalho, porém nas temperaturas acima de 250 °C.

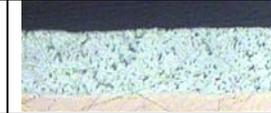
°C	Sn-4%Zn	Sn-12%Zn	Sn-9%Zn	Sn-40%Pb
210				
230				
250				
300				

Figura 5.27 - Corte transversal da camada solidificada da ligas após ensaio de mergulho do substrato de cobre para diferentes temperaturas de trabalho (aumento óptico de 200x).

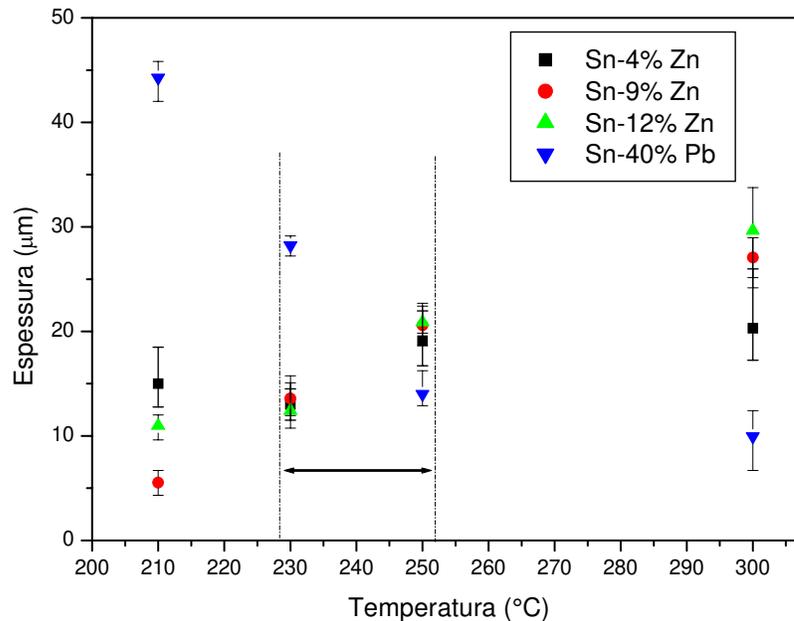


Figura 5.28 - Espessura das camadas solidificadas sobre o substrato (lâmina) de cobre, após ensaios de mergulho, como função das temperaturas dos banhos de mergulho de: 210, 230, 250 e 300 °C, para as ligas Sn-4%Zn; Sn-12%Zn; Sn-9%Zn e Sn-40%Pb.

Verificou-se também a microestrutura longitudinal das camadas solidificadas sobre o substrato (lâminas) de cobre, como apresentado na Figura 5.29, para a liga Sn-4%Zn, com a formação de espaçamentos dendríticos secundários ( $\lambda_2$ ) da ordem de 10 a 14  $\mu\text{m}$ , exceto na temperatura de 210 °C, pois a transformação ocorreu a 215 °C (temperatura *liquidus*). Esses valores de  $\lambda_2$  são similares aos valores de espaçamentos dendríticos quando na solidificação direcional, comparando-se na mesma faixa de taxa de resfriamento, sendo entre 5 e 7 °C/s (ver Figura 5.16). Para a liga Sn-9%Zn (liga eutética), observa-se a formação de “agulhas” de zinco nas temperaturas de 210 e 230 °C e somente a formação de “glóbulos” de zinco nas temperaturas de 250 e 300 °C, como se observa na Figura 5.30. Isso está diretamente relacionado com a taxa de resfriamento. Assim, em maiores velocidades existe uma tendência de formação apenas de “glóbulos (esferas)”, como constatado nos ensaios de solidificação unidirecional (ver Figura 5.18).

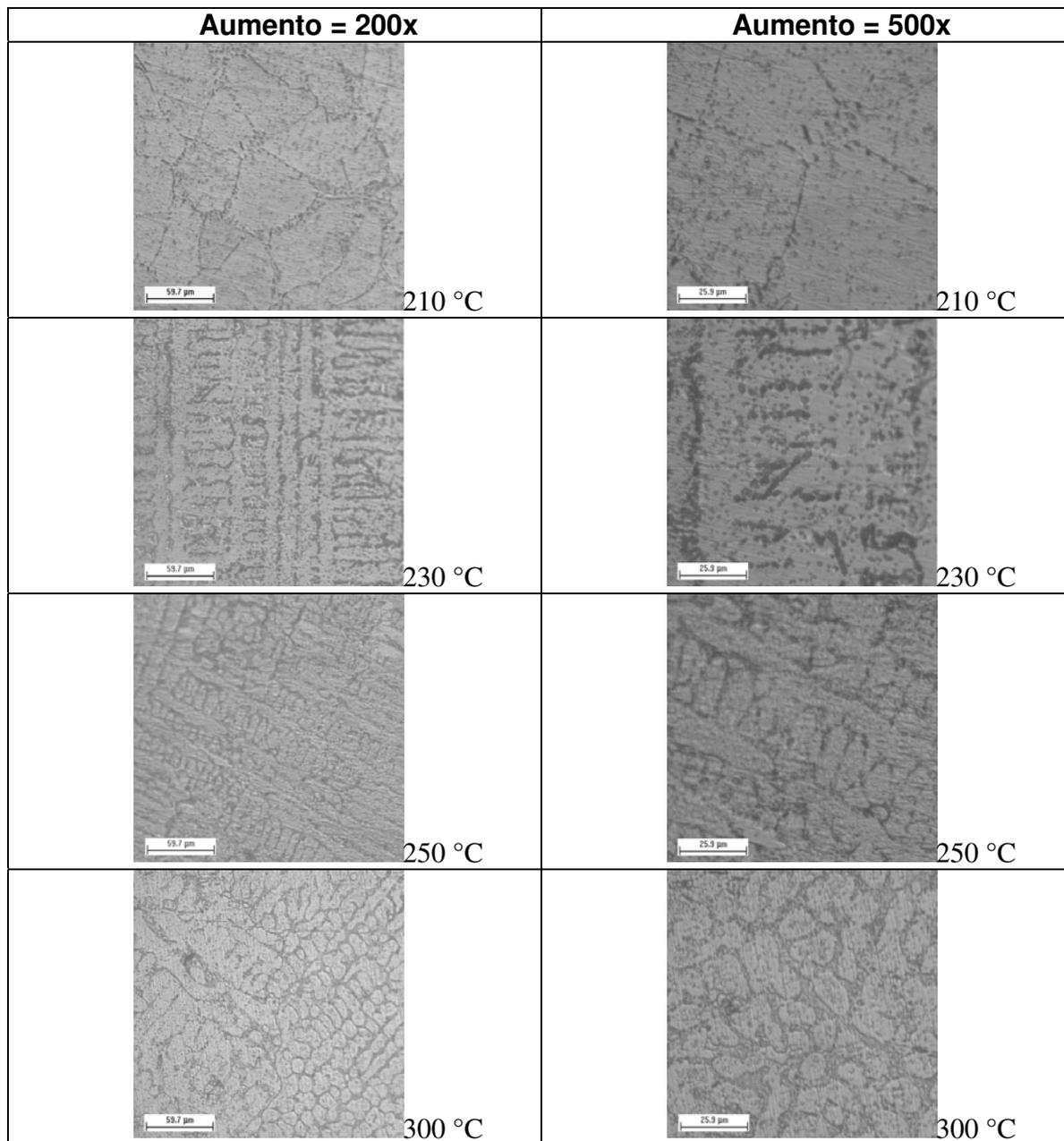


Figura 5.29 - Microestruturas na seção longitudinal da liga Sn-4%Zn em diferentes temperaturas de mergulho (200 e 500x de aumento óptico).

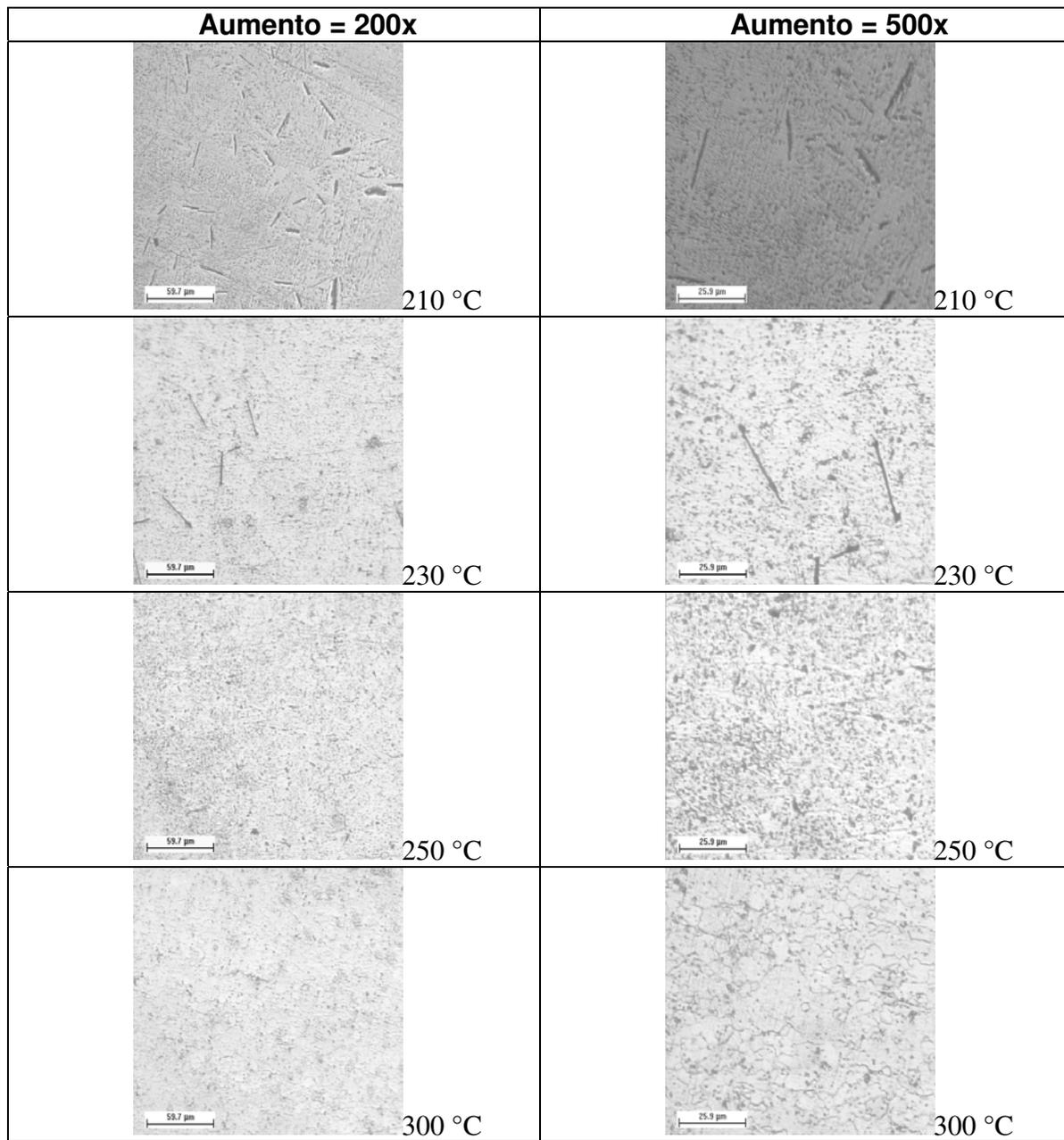


Figura 5.30 - Microestruturas na seção longitudinal da liga Sn-9%Zn em diferentes temperaturas de mergulho (200 e 500x de aumento óptico).

As Figuras 5.31 e 5.32 apresentam os exemplos dos resultados obtidos pelos ensaios de mergulho comparando as ligas de Sn-Zn e as ligas eutéticas Sn-9%Zn e Sn-40%Pb respectivamente, a diferentes temperaturas de mergulho e em duas diferentes amostras do substrato de (lâminas) cobre, sendo uma lixada (granulometria:1200) e outra limpa por banho de soda e ácido (ver Capítulo 4). 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 5.1.

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. Dentre essas temperaturas, nos ensaios a 250 e 300 °C, estão as maiores cargas térmicas até a temperatura de transformação. Sabe-se que, quanto maior a temperatura de ensaio, menor a viscosidade e mais fluida é a liga (Yu *et al.*, 2000). Na Figura 5.231 observa-se que, para todas as ligas do sistema Sn-Zn, a melhor temperatura em relação ao recobrimento da superfície do substrato foi a de 250 °C, que está em conformidade com as faixas de temperaturas de trabalho aplicadas nos processos de revestimento na indústria (Yu *et al.*, 2000; Wu *et al.*, 2003/4; Suganuma *et al.*, 1998).

Da análise da área recoberta das ligas eutéticas (Figura 5.32 e Tabela 5.1), conclui-se que a liga Sn-9%Zn recobre melhor o substrato de cobre que a liga Sn-Pb nas temperaturas de 210 e 230 °C. Na melhor faixa de trabalho, ou seja, 250 °C, as ligas tiveram as respectivas áreas recobertas muito similares, da ordem de 98,68% e 98,72%, respectivamente. A liga Sn-Zn apresentou menor área recoberta somente na temperatura de 300 °C, porém essa não é a melhor temperatura de trabalho, como reportado anteriormente.

Dos resultados de espessura da camada revestida e porcentagem da área recoberta, pode-se dizer que as duas ligas eutéticas apresentam desempenhos similares, confirmando que a liga Sn-9Zn é uma potencial sucessora da liga Sn-Pb.

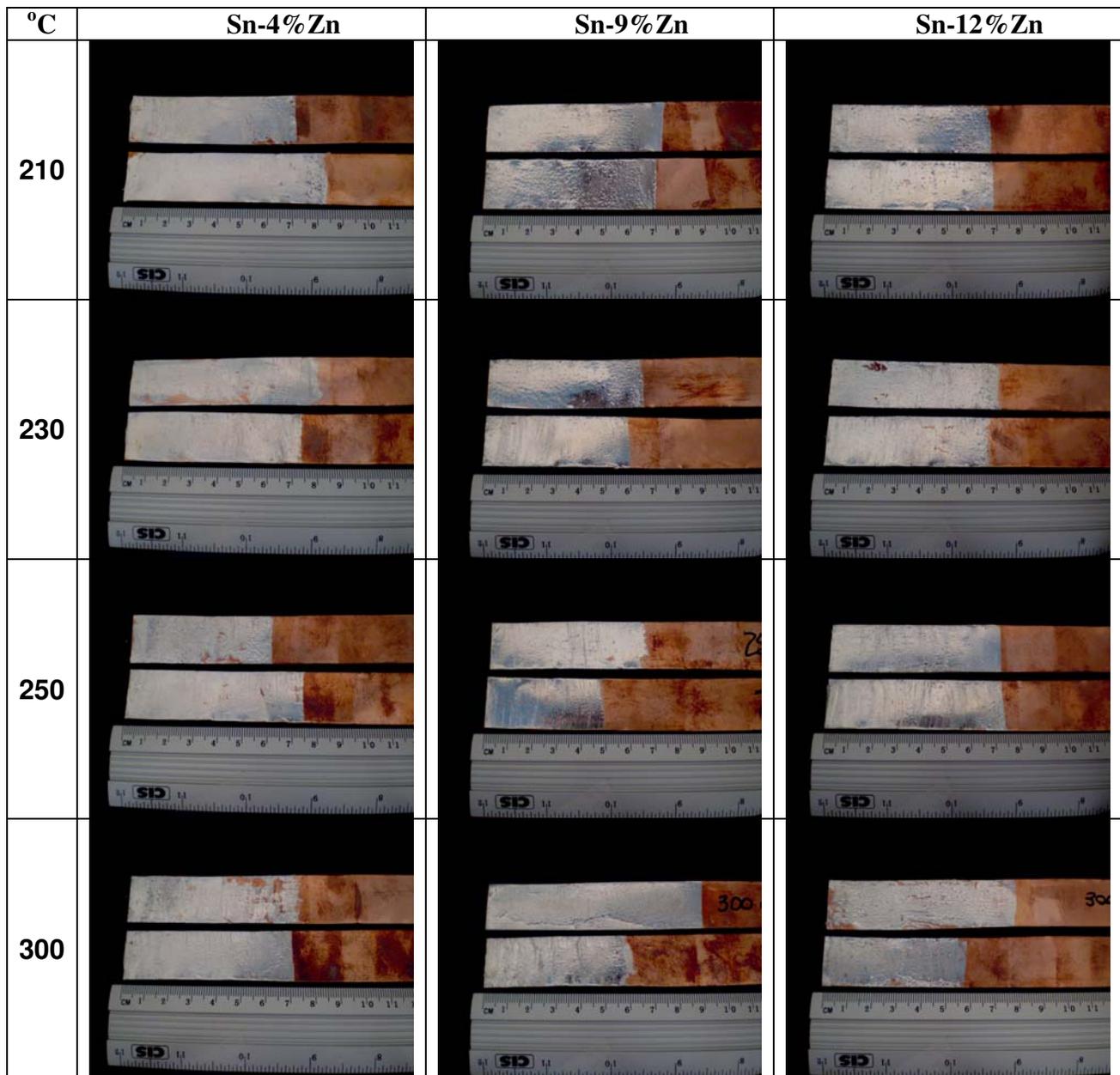


Figura 5.31 - Imagens do recobrimento em diferentes temperaturas das ligas: Sn-4%Zn; Sn-9%Zn e Sn-12%Zn para diferentes temperaturas

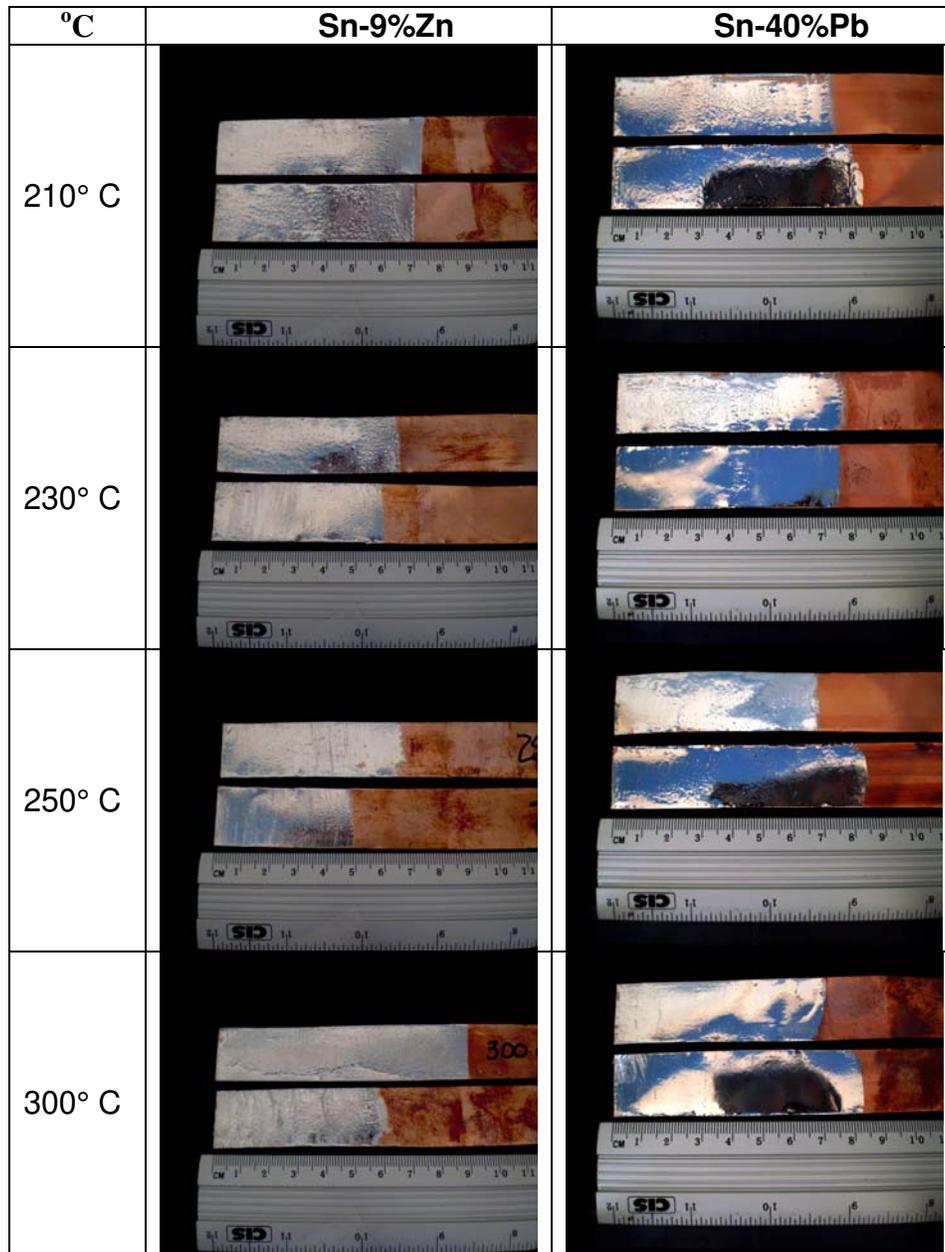


Figura 5.32 - Imagens do recobrimento em diferentes temperaturas das ligas eutéticas:  
Sn-9%Zn e Sn-40%Zn para diferentes temperaturas.

Tabela 5.1. Porcentagem da área recoberta para as respectivas ligas em diferentes temperaturas.

Liga	Temperatura (°C)	Área Recoberta (%)
Sn-4%Zn	210	98,29 ±0,5
	230	98,12 ±0,3
	250	97,49 ±0,4
	300	96,89 ±0,5
Sn-9%Zn	210	98,96 ±0,2
	230	98,88 ±0,5
	250	98,68 ±0,4
	300	98,73 ±0,2
Sn-12%Zn	210	97,41 ±0,5
	230	98,66 ±0,2
	250	98,76 ±0,5
	300	94,96 ±0,7
Sn-40%Pb	210	98,36 ±0,2
	230	98,61 ±0,4
	250	98,72 ±0,4
	300	99,05 ±0,3

## 5.10 - Ensaio de Molhabilidade

Os ensaios de molhabilidade foram assim nomeados no intuito de se determinar os ângulos de contato entre gota da liga solidificada e o substrato. Para isso, gotas das ligas fundidas foram depositadas sobre substratos de Cu, Aço SAE 1020 e folha de flandres com dois níveis de superaquecimentos: 50 e 100 °C a partir da temperatura de transformação.

Na Figura 5.33 apresenta-se uma fotografia típica mostrando uma gota solidificada da liga e o substrato de cobre. A partir das imagens foram determinados os ângulos de contato, cujos

valores são apresentados na Figura 5.34, para as ligas Sn-4%Zn, Sn-12%Zn, Sn-9%Zn, e na comparação entre as ligas Sn-9%Zn e Sn-40%Pb, na Figura 5.29.

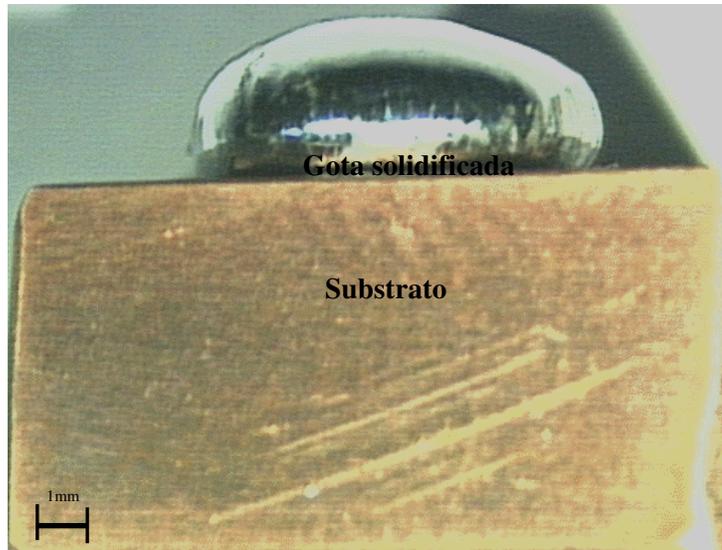


Figura 5.33 - Foto da gota solidificada sobre substrato de cobre para determinação do ângulo de contato.

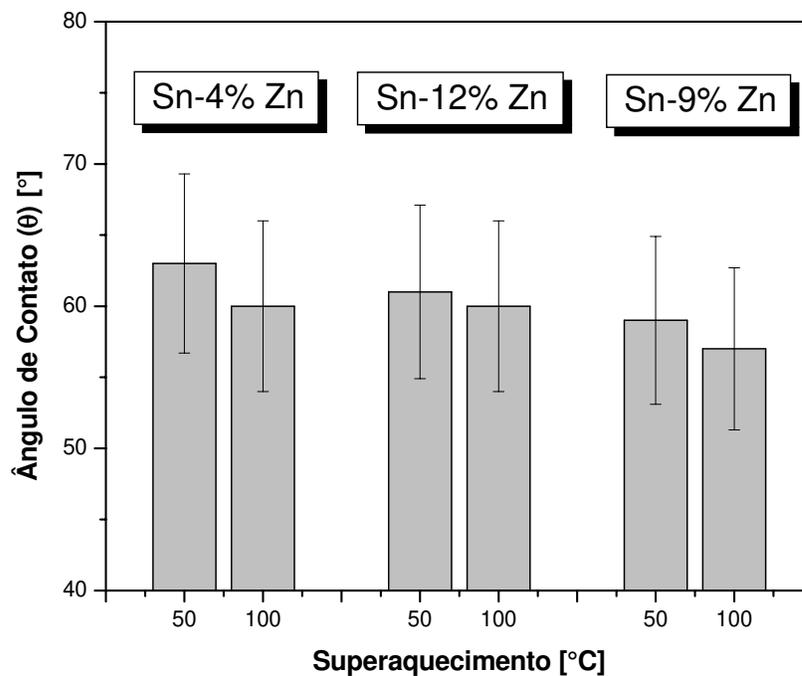


Figura 5.34 - Valores médios dos ângulos de contato das ligas Sn-4, 12 e 9% Zn, obtidos em substrato de cobre e com dois diferentes superaquecimentos.

Como esperado, observa-se que nos superaquecimentos de 100 °C as ligas exibiram ângulos de contato mais baixos, correlacionados a uma menor viscosidade e melhor molhabilidade. A queda no ângulo de contato com o aumento da temperatura de trabalho também foi reportado na literatura para ligas Sn-9%Zn e Sn-9%Zn com 0,05 e 0,1% de terras raras (Wu *et al.*, 2003)

Entre as ligas Sn-4%Zn e Sn-12%Zn, esta última foi aquela que apresentou o menor ângulo de contato, o que está compatível com os valores dos coeficientes de transferência de calor ( $h_i$ ), obtidos nos ensaios experimentais na solidificação unidirecional (Figura 5.3 e 5.4 A) e também com os valores indicados de viscosidade, Toye e Jones, (1957), pois menor viscosidade, conduz a maior fluidez e menor o ângulo de contato.

Os ângulos de contato encontrados nos experimentos deste trabalho mostram-se condizentes com àqueles indicados na literatura (Islam *et al.*, 2006; Wu *et al.*, 2004; Cheng e Lin, 2002). Salienta-se que os ângulos de contato podem ser ainda menores quando diferentes tipos de fluxo são utilizados, como reportado por Wu *et al.*, (2004). No entanto, neste estudo somente as ligas em seu processo de solidificação foram analisadas, sem levar em conta a aplicação de fluxo. Em estudo realizado por Cheng e Lin, (2002), foi encontrado um valor de 54° ( $\pm 3^\circ$ ) para ângulo de contato da liga Sn-9%Zn. Nos resultados experimentais da Fig. 5.35, observa-se que esses valores ficam em torno de 57°.

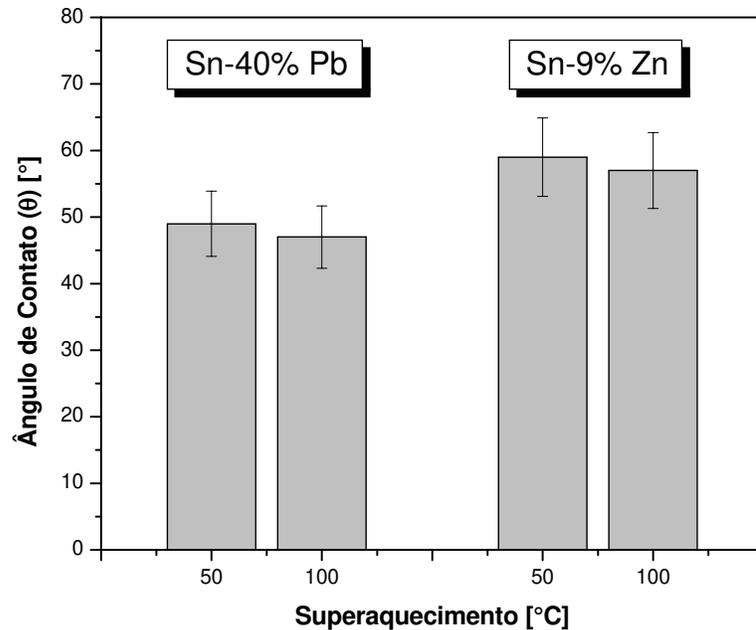


Figura 5.35 – Comparação entre os valores médios dos ângulos de contato para as ligas eutéticas: Sn-9%Zn e Sn-40%Pb em substrato de cobre nos superaquecimentos de 50 e 100 °C.

Os ângulos de contato encontrados para as ligas também podem ser significativamente alterados quando os ensaios forem realizados em outros tipos de substratos. Isso por conta das diferentes propriedades termofísicas e interação com as gotas depositadas.

Nas Figuras 5.36, 5.37, 5.38 e 5.39 apresentam-se comparações entre os valores dos ângulos de contato para diferentes substratos (cobre, aço e folha de flandres) nos superaquecimentos de 50 e 100 °C para as ligas Sn-4%Zn, Sn-12%Zn, Sn-9%Zn e Sn-40%Pb, respectivamente. Observa-se que os ângulos de contato de todas as ligas apresentaram os maiores valores para o substrato de cobre, indicando menor molhabilidade que os outros substratos. Os menores ângulos de contato para todas as ligas foram obtidos para o substrato de aço, seguido pelo substrato de folha de flandres e, posteriormente, pelo substrato de cobre. Lembrando que a folha de flandres é uma chapa de aço (nesse caso em torno de 2mm) com deposição de estanho em sua superfície (muito fina – em torno de 1~10µm), o que explica a similaridade dos resultados de ângulo de contato entre o aço e folha de flandres.

Considerando o substrato de cobre e o superaquecimento de 100 °C, verifica-se que todas as ligas estudadas apresentam maiores molhabilidades, conforme era esperado. No entanto,

quando são considerados os substratos em aço e flandres, no superaquecimento de 100 °C, com exceção da liga eutética Sn-9%Zn, que apresenta uma tendência de crescimento da molhabilidade, os resultados para as demais ligas flutuam dentro da margem de erro experimental e não permitem uma conclusão de tendência. Provavelmente o valor de 100 °C de superaquecimento não seja suficiente para promover um reflexo significativo na molhabilidade.

Para a substituição da clássica liga Sn-40%Pb, deve-se considerar: i) o superaquecimento e ii) o substrato.

Assim, a liga Sn-4%Zn é aquela que, no substrato de aço assemelha-se aos resultados apresentados pela liga Sn-Pb. Na folha de flandres, Sn-4% e 12%Zn são similares em ângulo de contato e Sn-9%Zn, da ordem de 10% melhor. No que diz respeito ao substrato de cobre, a liga que mais se assemelha aos resultados apresentados pela liga Sn-Pb é a Sn-9%Zn.

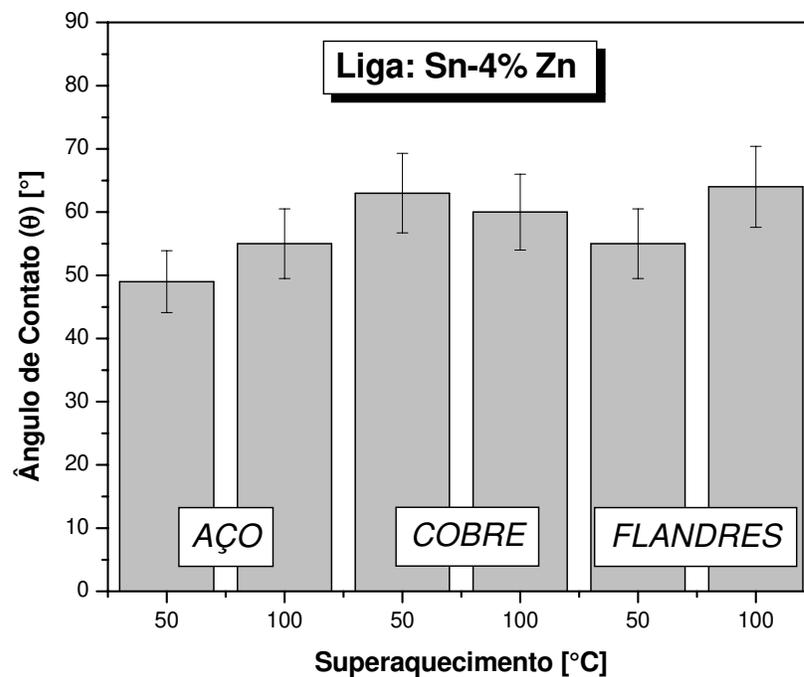


Figura 5.36 - Valores médios dos ângulos de contato da liga Sn-4%Zn em diferentes substratos com dois diferentes superaquecimentos.

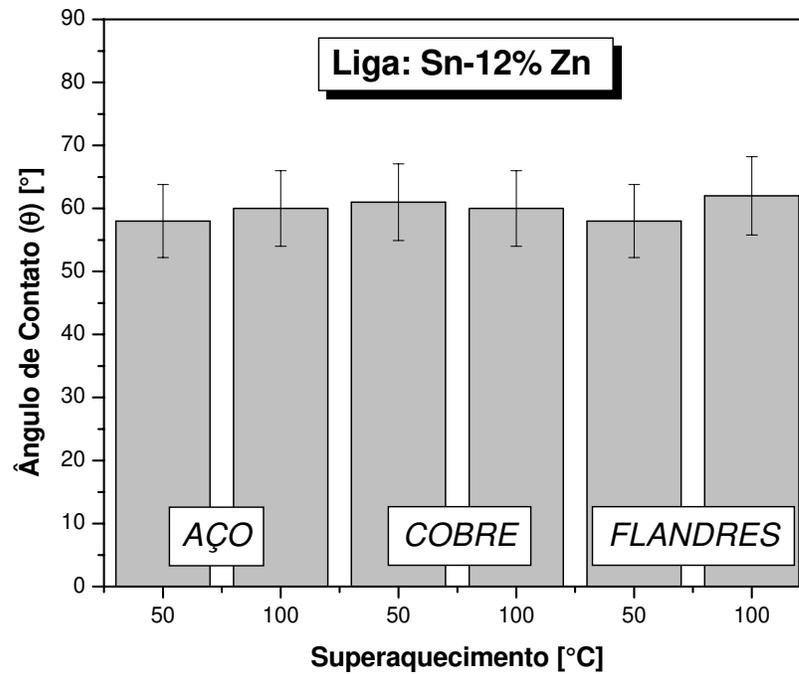


Figura 5.37 - Valores médios dos ângulos de contato da liga Sn-12%Zn em diferentes substratos com dois diferentes superaquecimentos.

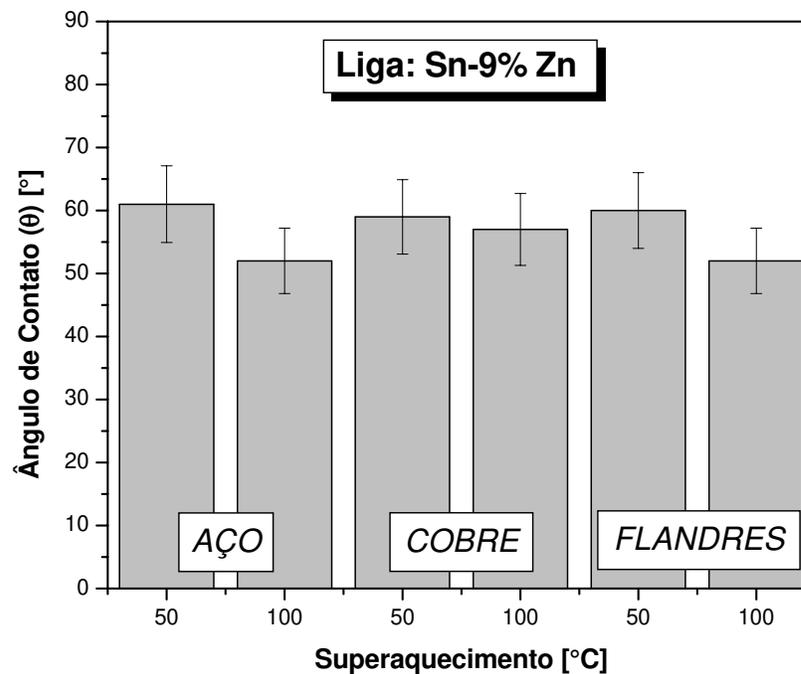


Figura 5.38 - Valores médios dos ângulos de contato da liga Sn-9%Zn em diferentes substratos com dois diferentes superaquecimentos.

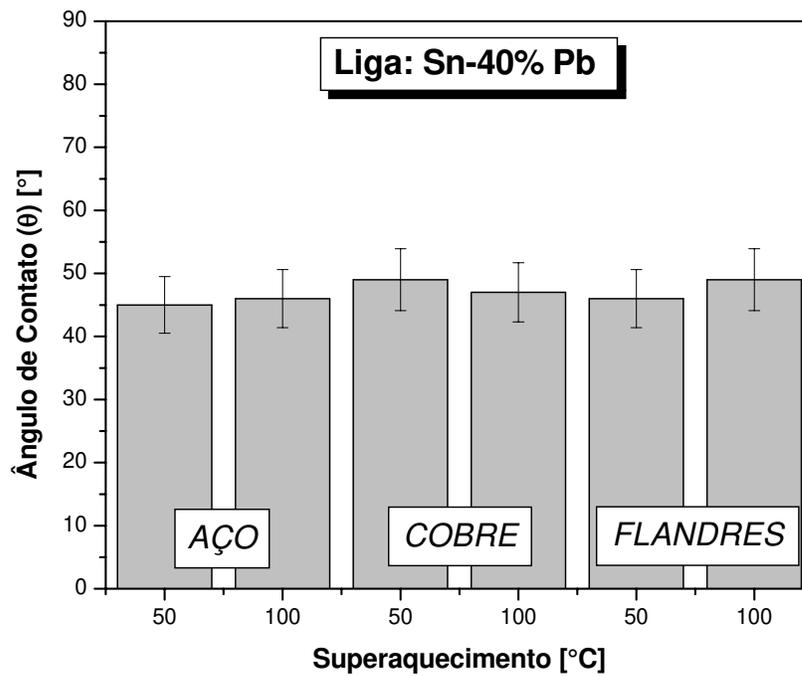


Figura 5.39 - Valores médios dos ângulos de contato da liga Sn-40%Pb em diferentes substratos com dois diferentes superaquecimentos.

## **CAPÍTULO 6**

### **CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS**

#### **6.1 - Conclusões**

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

6.1.1 – Para a liga eutética Sn-Zn observou-se uma estranha variação microestrutural caracterizada por glóbulos de zinco disseminadas na matriz rica em Sn para taxas de resfriamento mais elevadas e agulhas de zinco para menores taxas de resfriamento. Verificou-se a existência de uma região de transição com ocorrência das duas formas microestruturais.

6.1.2 – Foi obtida uma lei experimental única para crescimento de ramificações dendríticas secundárias em função da taxa de resfriamento para as ligas Sn-Zn hipoeutética e hipereutética examinadas.

6.1.3 – Os resultados experimentais dos ensaios de tração realizados para as ligas Sn-Zn estudadas indicaram que nas posições próximas à base do lingote foram obtidos os maiores valores para o limite de resistência à tração, em função das maiores taxas de resfriamento e do maior grau de refino da microestrutura. Entretanto, com a liga Sn-40%Pb, ocorreu exatamente o contrário, quanto menores as taxas de resfriamento maiores são os limites de resistências à tração. Associou-se esse fato à ocorrência de uma macrossegregação inversa causada por efeito gravitacional em ligas Sn-Pb.

6.1.4 – Para as ligas Sn-4%Zn e Sn-12%Zn foram obtidos maiores valores de alongamento específico para menores espaçamentos dendríticos secundários.

6.1.5 – Após observação do corte transversal das lâminas de cobre dos ensaios de mergulho em diferentes temperaturas de superaquecimento, e avaliada as espessuras das camadas recobertas pelas ligas, concluiu-se que a melhor faixa de trabalho situa-se entre 230 e 250 °C, onde todas as ligas apresentaram valores muito próximos de espessura.

6.1.6 – Verifica-se que, dentre as ligas eutéticas, a liga Sn-Zn recobre melhor a superfície do substrato de cobre com superaquecimento de 210 e 230 °C. Com superaquecimento de 250 °C, ambas tiveram valores de recobrimento muito similares; porém, com 300 °C de superaquecimento, a liga Sn-Pb recobriu melhor o substrato.

6.1.7 – Observa-se que os ângulos de contato de todas as ligas apresentaram os maiores valores para o substrato de cobre, indicando menor molhabilidade que os outros substratos. Os menores ângulos de contato para todas as ligas foram obtidos para o substrato de aço, seguido pelo substrato de folha de Flandres e, posteriormente, pelo substrato de cobre.

6.1.8 – A liga Sn-4%Zn é aquela que, no substrato de aço, assemelha-se aos resultados de molhabilidade apresentados pela liga Sn-Pb. Na folha de Flandres, Sn-4% e 12%Zn são similares em ângulo de contato e Sn-9%Zn, da ordem de 10% melhor. No que diz respeito ao substrato de cobre, a liga que mais se assemelha aos resultados de molhabilidade apresentados pela liga Sn-Pb é a Sn-9%Zn. A análise combinada dos resultados de propriedades mecânicas, recobrimento e molhabilidade (ângulo de contato) evidenciam que a liga Sn-9%Zn apresenta um conjunto de características melhores que as apresentadas pela liga Sn-40%Pb, o que a habilita como substituta dessas ligas em processos de soldagem e recobrimento.

## **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:

6.2.1 - Desenvolver uma análise teórica/ experimental da transição entre glóbulos e agulhas de zinco na liga eutética Sn-Zn.

6.2.2 - Avaliar o efeito da corrosão (impedância e polarização) em ligas do sistema Sn-Zn com crescimento dendrítico.

6.2.3 - Avaliar a adição de terceiros elementos como elementos de liga nas ligas Sn-Zn, sobre as características finais de aplicação em soldagem.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ares, A. E., Schvezov, C. E. Solidification parameters during the columnar-to-equiaxed transition in lead-tin alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A.*, v. 31A, pp. 1611-1625, 2000.
- ASTM E-8M. Standard test methods for tension testing of metallic materials (Metric). ASTM International, 2004.
- Bertulani, C.A. Viscosidade, turbulência e tensão superficial. Disponível em: <http://www.if.ufrj.br/teaching/fis2/hidrodinamica/viscosidade.html> Acessado em: 07/2007
- Billia, B., Jamgotchian, H., Ad Capella L. Unidirectional solidification of dilute Pb-Bi alloys, *Acta Metallurgica*, v. 29, pp. 1785-1789, 1981.
- Biloni, H., Morando, R. On the nature of the chill zone in ingot solidification. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v. 242, p. 1121. 1968.
- 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.
- Bower, T. F., Flemings, M. C. Formation of chill zone in ingot solidification. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v. 239, p. 216, 1967.
- Çardili, E., Gündüz, M. The directional solidification of Pb-Sn alloys, *Journal of Materials Science*, v. 35, pp. 3837-3848, 2000.

- Chalmers, B., Winegard, W. C. Supercooling and dendritic freezing in alloys. *Transactions of the ASM*, v. 46, pp.1214, 1954.
- 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.
- 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.
- Cheung, N. *Simulação Numérica de Tratamento Superficial por Refusão com Laser: Interação Radiação Laser-Matéria e Solidificação*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2003, Tese de Doutorado.
- 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.

- 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.
- 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., Santos, C. A., Voller, V. R., Garcia, A. Analytical, numerical and experimental analysis of inverse macrosegregation during upward unidirectional solidification of Al-Cu alloys. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v.35B, n.April, p.285 - 297, 2004.
- Ferreira, I. L., Spinelli, J. E., Pires, J. C., Garcia, A. The effect of melt temperature profile on the transient metal/mold heat transfer coefficient during solidification. *Materials Science and Engineering. A, Structural Materials: properties, microstructure and processing*, v. 408 (1-2), p. 317-325, 2005.
- Flemings, M. C. *Solidification Processing*. New York: McGraw-Hill, 1974.
- Flood, S. C., Hunt, J. D. Columnar and equiaxed growth I. A model of a columnar front with a temperature dependent velocity. *Journal of Crystal Growth*, v. 82, pp. 543-551, 1987A.
- Flood, S. C., Hunt, J. D. Columnar and equiaxed growth II. Equiaxed growth ahead of a columnar front. *Journal of Crystal Growth*, v. 82, pp. 552-560, 1987B.
- Fredriksson, H. and Olsson, A. Mechanism of transition from columnar to equiaxed zone in ingots. *Materials Science and Technology*, v. 2, pp. 508-516, 1986.
- Gandin, Ch.-A. From constrained to unconstrained growth during directional solidification, *Acta Materialia*, v. 48, pp. 2483-2501, 2000.

- 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, 2001, 399p.
- Goulart, P.R. *Variáveis térmicas de solidificação, microestruturas e propriedades mecânicas de ligas hipoeutéticas Al-Si*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2005, Monografia de Mestrado.
- 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.
- 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.
- Horwath, J. A., Mondolfo, L. F. Dendrite growth, *Acta Metallurgica*, v. 10, pp.1037-1042. 1962.
- 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. Steady state columnar and equiaxed growth of dendrites and eutetic, *Materials Science and Engineering*, v. 65, p. 75-83, 1984.

- 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.
- ImageJ, [http://www.fem.unicamp.br/~usinagem/index\\_arquivos/Page394.html](http://www.fem.unicamp.br/~usinagem/index_arquivos/Page394.html), acessado em: 02/2008.
- 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.
- Jackson, K. A., Hunt, J. D., Uhlmann, D. R. On origin of equiaxed zone in castings, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v. 236 (2): 149-&, 1966.
- 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.
- Lapin, J., Klimova, A., Velisek, R., Kurska. 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., Sukanuma, K. Effects of Ag and Cu addition on microstructural properties and oxidation resistance of Sn-Zn eutectic alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007. **in press**.
- Lepten, *Tensão superficial e molhabilidade*. Disponível em: <http://www.lepten.ufsc.br/disciplinas/emc5416/aulas/aula02.pdf> Acessado em: 07/2007
- 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.
- 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](http://lqes.iqm.unicamp.br/canal_cientifico/lqes_news/lqes_news_cit/lqes_news_2004/lqes_news_novidades_409.html) Acessado em: 07/2007.
- Mahapatra, R. B., Weinberg, F. The columnar to equiaxed transition in tin-lead alloys, *Metallurgical Transactions B*, v. 18B, pp. 425-432, 1987.
- 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.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro. NBR-6152; Materiais Metálicos – Ensaio de Tração à Temperatura Ambiente. Rio de Janeiro, 2002, 40p.
- 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.
- Ohno, A. Formation mechanism of the equiaxed chill zone in ingots. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, v. 10, p. 459, 1976.
- 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.
- Osório, W. R. R. *Correlação entre parâmetros da solidificação, microestrutura e propriedades mecânicas de ligas Zn-Al*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2000, Dissertação de Mestrado.
- 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.
- Prasad, L. C., Jha, R. K. Surface tension and viscosity of Sn-based binary liquid alloys. *Physica Status Solidi*, v.202, (14), pp.2709-2719, 2005.

- 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. *54º 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 Ingeniería 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. *Estruturas celulares, transição celular/dendrítica e estruturas dendríticas na solidificação unidirecional transitória*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2007, Tese de Doutorado.
- Rooy, E. L. *Aluminum and aluminum alloys*, ASM Casting - Metals Handbook, v. 15, pp. 743-770, 1988.

- Santos, C. A. *Influências das taxas direcionais de resfriamento na evolução da solidificação em sistemas metal/molde*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1997, Dissertação de Mestrado.
- 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.
- Siqueira, C. A. *Influência de parâmetros térmicos de solidificação na transição colunar/equiaxial*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2002, Tese de Doutorado.
- 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.
- Spim, J. A., Garcia, A. A modified network approach for modeling solidification of complex-shaped domains, *Numerical Heat Transfer – B*, v. 38, pp. 75-92, 2000A.
- Spim, J. A., Garcia, A. Numerical analysis of solidification of complex bodies: coupling of mesh elements of different geometries, *Materials Science and Engineering A*, v. 277, pp. 198-205, 2000B.
- 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*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2005, Tese de Doutorado.

- 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.
- Southin, R. T. Discussion of – Influence of mechanical stirring on columnar to equiaxed transition in aluminum-copper alloys, *Transactions of the Metallurgical of Society AIME*, vol 242 (10), pp. 2240-&, 1968.
- Su, R. J., Overfelt, R. A., Jemian, W. A. Microstructural and compositional transients during accelerated directional solidification of Al-4.5 wt pct Cu. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.29A, pp. 2375-2381, 1998.
- 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., Kim, K. S. Sn-Zn low temperature solder. *Journal of Materials Science: Materials Electronics*, v.18, pp.121-127, 2007.
- Suri, V. K., El-Kaddah, N., Berry, J. T. Control of macrostructure in aluminum casting, Part i: determination of columnar/equiaxed transition for Al-4,5%Cu alloy. *AFS Transactions*, v. 99, pp. 187-191, 1991.
- Trivedi, R. Interdendritic spacings. A comparison of theory and experiment, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 15A, n. 6, pp. 977-982, 1984.
- Toye, T.C., Jones, E.R. Physical properties of certain liquid binary alloys of tin and zinc, *Proceedings of the Physical Society*, v. 71, pp. 88-99, 1957.
- 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.
- Vaynman, S., Fine, M.E. Development of fluxes for lead-free solders containing zinc, *Scripta Materialia*, v. 41, pp. 1269-1271, 1999.

- Vaynman, S., Fine, M.E. Flux development for lead-free solder containing zinc, *Journal of Electronic Materials*, v. 29, pp. 1160-1163, 2000.
- Walton, D., Chalmers, B. The origin of the preferred orientation in the columnar zone of ingots. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v. 215, p. 447, 1959.
- Wei, X., Huang, H., Zhou, L., Zhang, M., Liu, X. On the advantages of using a hypoeutectic Sn-Zn as lead-free solder materials. *Materials Letters*, v.61, pp.655-658, 2007.
- 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 aditions. *Materials Science and Engineering R*, v.44, pp.1-44, 2004.
- 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.
- Ziv I., Weinberg F. The columnar-to-equiaxed transition in Al 3 Pct Cu, *Metallurgical Transactions B*, v. 20B, pp. 731-734, 1989.