

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS

PARÂMETROS TÉRMICOS DE SOLIDIFICAÇÃO, MICROESTRUTURA E
RESISTÊNCIA MECÂNICA DE LIGAS EUTÉTICAS Sn-0,7%Cu-(xNi)

Bismarck Luiz Silva

SÃO CARLOS
2013

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**PARÂMETROS TÉRMICOS DE SOLIDIFICAÇÃO, MICROESTRUTURA E
RESISTÊNCIA MECÂNICA DE LIGAS EUTÉTICAS Sn-0,7%Cu-(xNi)**

Bismarck Luiz Silva

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como Requisito parcial à
obtenção do Título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. José Eduardo Spinelli

Co-orientador: Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa

Agência Financiadora: CNPq

SÃO CARLOS

2013

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

S586pt

Silva, Bismarck Luiz.

Parâmetros térmicos de solidificação, microestrutura e resistência mecânica de ligas eutéticas Sn-0,7%Cu-(xNi) / Bismarck Luiz Silva. -- São Carlos : UFSCar, 2013.
105 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2013.

1. Solidificação. 2. Liga eutética. 3. Parâmetros térmicos de solidificação. 4. Microestrutura. 5. Propriedades mecânicas. I. Título.

CDD: 669.94 (20^a)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais,

José Luiz e Francinete Xavier,

Aos meus irmãos,

Bruno Luiz e Berger Luiz,

À minha noiva,

Thayane Costa.

VITAE DO CANDIDATO

Graduado em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

Membros da banca examinadora da dissertação de mestrado de

Bismarck Luiz Silva

apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais, da Universidade Federal de São Carlos, em 29 de Julho de 2013.

BANCA EXAMINADORA:



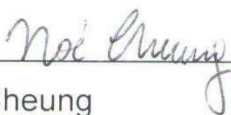
José Eduardo Spinelli

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS (UFSCar)



Conrado Ramos Moreira Afonso

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS (UFSCar)



Noé Cheung

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS (UNICAMP)

AGRADECIMENTOS

À Deus, razão do meu viver, pela oportunidade de crescer pessoal e profissionalmente durante este período.

Aos meus pais, José e Francinete, e meus irmãos, Bruno e Berger, pelo apoio e companheirismo constantes durante toda esta jornada.

À minha amada, Thayane Costa, pelo apoio incondicional em todos os momentos, pelas orações e Amor, sendo a minha fonte inspiradora.

Ao meu orientador, Prof. Dr. José Eduardo Spinelli, pela recepção inicial em São Carlos em 2011 e pelo incentivo, compreensão, conselhos, ideias e orientações durante este trabalho, meu muito obrigado.

Ao Prof. Dr. Wanderson Santana do DEMat/UFRN por ter sido um “catalisador” de minha trajetória acadêmica até o DEMa/UFSCar.

Ao Prof. Dr. Tomaz Ishikawa pelo apoio e conselhos desde o período inicial de minha estadia em São Carlos até o presente momento.

Ao Prof. Dr. Noé Cheung do DEMa/FEM/UNICAMP pelas simulações realizadas neste trabalho.

Ao amigo Adillys dos Santos pela paciência, amizade, companheirismo e motivação que colaboraram de forma direta neste trabalho.

Ao técnico Edson Roberto pelo auxílio nas preparações e fusões das ligas, ao técnico Leomar Scarpa pela ajuda nos procedimentos de corte e usinagens dos metais e ao técnico José Luiz pelo apoio nos ensaios de tração.

A todos que compõem a secretaria do PPG-CEM/DEMa/UFSCar, Geraldo Biason, Guilherme Filho, Fernando Aracati, Silmara Correia e Fabiana Helen pela ótima assistência oferecida.

Aos companheiros do Grupo de Solidificação e amigos do DEMa/UFSCar, João Dessi, Eric Mazzer, Tadeu Jimenez, Leonardo Gomes, Matheus Lotumolo, Ana Carolina, Roger Piva, Rafael Nuernberg, Juan Pablo, Mariana Beatriz, Francisco Coury, Roman Alvarez e José Paganelli pelas trocas de experiências e conhecimento.

Aos amigos e colegas do Departamento de Engenharia de Materiais da UFRN, Prof. Dr. Edson Ito, Rodolfo Luiz, Heloísa Pimenta, João Genuíno, João José, Vera Lúcia e Igor Jefferson e a todos do DEMat, pelo apoio e motivação durante esta pesquisa. A todos os meus tios, tias, primos e primas residentes em Osasco-SP e Garulhos-SP pela bela recepção em 2011 e pela ajuda contínua durante 2012. Aos meus tios João Maria e Nazaré Silva e a todos os irmãos da Igreja Assembleia de Deus de Vida Nova (Parnamirim, RN) pela força, orações e conselhos dados de forma contínua ao longo deste período.

RESUMO

As tradicionais ligas de soldagem Sn-Pb foram excessivamente utilizadas na indústria de dispositivos eletrônicos, uma vez que suas características de uso e propriedades eram adequadas e bem conhecidas. Contudo, devido aos problemas acarretados pela toxicidade do Pb, várias restrições/diretrizes foram e estão sendo criadas a fim de minimizar ou eliminar o uso desse metal na indústria eletrônica. Com isso, diversas ligas de soldagem livres de Pb surgiram e dentre tais ligas, a liga eutética Sn-0,7%Cu ($T_E=227^\circ\text{C}$) surge com uma alternativa promissora para a substituição de ligas de solda contendo Pb, pois apresentam menor custo que as demais ligas de soldagem e propriedades como resistência à fadiga e fluidez semelhantes às obtidas para ligas do sistema Sn-Pb. Neste contexto, microadições de Ni em ligas eutéticas Sn-Cu em níveis entre 20 e 1000ppm podem trazer melhorias de propriedades de soldagem como boa fluidez, boa soldabilidade, bom grau de molhamento, garantindo adequada resistência mecânica da junta soldada. Assim, o presente estudo objetiva investigar a influência de microadições de Ni nos parâmetros térmicos de solidificação (coeficiente interfacial de transferência de calor metal/molde - h_i , velocidade de solidificação - v e taxa de resfriamento - \dot{T}), nas características estruturais (espaçamento intercelular e interdendrítico, λ_C e λ_1) e nas propriedades mecânicas de tração das ligas Sn-0,7%Cu, Sn-0,7%Cu-0,05%Ni e Sn-0,7%Cu-0,1%Ni solidificadas unidirecionalmente no sentido vertical ascendente contra chapa molde de aço carbono 1020. Os valores de h_i mostraram que microadições de Ni (500 e 1000ppm) em ligas eutéticas Sn-0,7%Cu afetaram consideravelmente o nível de fluidez. As microestruturas das ligas Sn-0,7%Cu-(xNi) apresentaram colônias eutéticas ao longo dos lingotes, com regiões dendríticas apenas nas posições próximas da base refrigerada. As microadições de Ni promoveram um aumento do limite de resistência à tração (σ_u) e do alongamento específico (δ), com a liga Sn-0,7%Cu-0,05%Ni apresentando a melhor combinação σ_u/δ , 36,6 MPa e 12,1%, respectivamente.

ABSTRACT

SOLIDIFICATION THERMAL PARAMETERS, MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL RESISTANCE OF THE EUTECTIC Sn-0,7wt%Cu (-Ni) ALLOYS

Sn-Pb traditional solder alloys were overly utilize in electronic devices industry, since their properties and features use were adequate and well known. In the last years many restrictions and directives were and have been designed with a view to minimize or eliminate the use of this metal in the electronic industry. Thereby, several lead-free solder alloys emerged. Among these alloys, eutectic Sn-0.7wt%Cu ($T_E=227^\circ\text{C}$) appears as potential candidate to replace eutectic Sn-37wt%Pb alloys, because present low cost when compared with the other lead-free solder alloys. Fatigue resistance and fluidity are quite similar compared with those obtained for the traditional Sn-Pb alloys. Small alloying additions of Ni in Sn-Cu eutectics between levels 20-1000ppm Ni can improve welding properties such as good fluidity, reliability, fine degree of wetting, ensuring suitable mechanical resistance of solder joint. Thus, the main goals of present study are investigate the influence of the Ni microadditions on solidification thermal parameters (transient interfacial heat transfer coefficient - h_i), eutectic growth rate - v and cooling rate - \dot{T}), microstructure features (dendritic and cellular spacings, λ_1 and λ_C) and tensile properties in directionally solidified Sn-0.7wt%Cu, Sn-0.7wt%Cu-0.05wt%Ni e Sn-0.7wt%Cu-0.1wt%Ni alloys under unsteady-state conditions against AISI steel carbon 1020 water-cooled bottom part. Measurements of h_i coefficient showed that Ni microadditions (500 and 1000ppm of Ni) in the eutectic Sn-0.7wt%Cu affected significantly the fluidity levels. The microstructures obtained for the Sn-0,7wt%Cu-(xNi) alloys presented eutectic colonies/cells along the casting length, with dendritic regions only on first positions close to the bottom. Small Ni additions promoted increase on ultimate tensile strength (σ_u) and elongation (δ), with the Sn-0.7wt%Cu-0.05wt%Ni alloy corresponding to the better combination of σ_u and δ , 36.6MPa and 12.1%, respectively.

PUBLICAÇÕES

1. GHIRALDELLI, G.L.; BISMARCK, L.S.; SPINELLI, J.E. Influência da adição de níquel nos parâmetros térmicos de solidificação de ligas de soldagem Sn-Cu-Ni. In: 20° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Joinvile, 2012.
2. BISMARCK, L.S.; CHEUNG, N.; GARCIA, A.; SPINELLI, J.E. Thermal Parameters, Microstructure, and Mechanical Properties of Directionally Solidified Sn-0.7wt%Cu Solder Alloys Containing 0 ppm to 1000 ppm Ni. **Journal of Electronic Materials**, v. 42, p. 179-191, 2013.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xxi
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	5
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	7
3.1 TRANSFERÊNCIA DE CALOR NA SOLIDIFICAÇÃO.....	7
3.2 SOLIDIFICAÇÃO DE EUTÉTICOS.....	14
3.3 PARÂMETROS TÉRMICOS E MICROESTRUTURA.....	25
3.4 RESISTÊNCIA MECÂNICA.....	28
3.4.1 Propriedades mecânicas de ligas à base de Sn.....	29
3.5 LIGAS ALTERNATIVAS DE SOLDAGEM LIVRES DE CHUMBO.....	33
3.6 MICROADIÇÕES DE Ni.....	38
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	49
4.1 EQUIPAMENTOS E MATERIAIS UTILIZADOS.....	50
4.2 DISPOSITIVO DE SOLIDIFICAÇÃO VERTICAL ASCENDENTE.....	53
4.3 DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DAS VARIÁVEIS TÉRMICAS DE SOLIDIFICAÇÃO.....	55
4.4 CARACTERIZAÇÕES MACRO E MICROESTRUTURAL.....	57
4.4.1 Procedimentos Metalográficos para as Macroestruturas.....	58
4.4.2 Procedimentos Metalográficos para as Microestruturas.....	59
4.5 ENSAIOS DE TRAÇÃO.....	60
4.6 ANÁLISES.....	63
4.6.1 Difração de Raios-x.....	63
4.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	63

4.7 MACROSEGREGAÇÃO	64
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	65
5.1 VARIÁVEIS TÉRMICAS DE SOLIDIFICAÇÃO	66
5.2 MACROESTRUTURAS DE SOLIDIFICAÇÃO	72
5.3 MICROESTRUTURAS DE SOLIDIFICAÇÃO.....	72
5.4 MACROSEGREGAÇÃO	81
5.6 PROPRIEDADES MECÂNICAS DE TRAÇÃO.....	86
6 CONCLUSÕES	91
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	95
REFERÊNCIAS.....	97

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 Valores dos limites de resistência à tração, limites de escoamento e alongamento específico das ligas Sn-2%Ag, Sn-3,5%Ag e Sn-40%Bi [56].....	48
Tabela 3.2 Ligas de soldagem com e livres de Pb [1].....	52
Tabela 4.1 Soluções para decapagem dos metais utilizados na preparação das ligas [68].....	65
Tabela 5.1 Composições químicas das ligas Sn-0,7%Cu-(xNi) fundidas determinadas por ICP-OES.....	79
Tabela 5.2 Propriedades mecânicas das ligas de soldagem Sn-0,7%Cu com e sem adição de Ni contra chapa molde de aço carbono.....	86

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Encadeamento de fenômenos durante a solidificação de um metal [adaptada de 9].	7
Figura 2. Modos de transferência de calor durante a solidificação direcional [15].	9
Figura 3. Representação esquemática do método experimental de determinação de h_i , através do confronto de perfis térmicos experimentais e simulados [9].	11
Figura 4. Dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente (refrigerado): 1. Aquisição via computador; 2. Material refratário isolante; 3. Resistências elétricas (sistema de aquecimento); 4. Lingoteira bipartida em aço inoxidável AISI 310; 5. Termopares; 6. Registrador de dados térmicos; 7. Chapa molde em aço carbono 1020; 8. Rotâmetro; 9. Controlador de potência do forno; 10. Metal líquido [22].	14
Figura 5. Representações esquemáticas de estruturas eutéticas, (a) regular lamelar, (b) regular fibrosa, (c) regular globular e (d) irregular [9].	15
Figura 6. Representação esquemática do crescimento de colônias eutéticas: (a) seção longitudinal e (b) seção transversal [9].	17
Figura 7. Zona de crescimento acoplado em diagramas de fases eutéticos (região sombreada): (a) região acoplada aproximadamente simétrica para eutéticos regulares e (b) região acoplada deslocada em eutéticos irregulares [9].	18
Figura 8. Crescimento acoplado do eutético Sn-Cu [Adaptada de 14].	20
Figura 9. Microestruturas da liga Sn-0,7%Cu: (a) dendritas de Sn rodeadas por regiões eutéticas – $v=20\mu\text{m/s}$ e (b) colônias eutéticas – $v=100\mu\text{m/s}$ [Adaptada de 14].	21
Figura 10. (a) Diagrama de fases Sn-Cu e (b) ampliação da região rica em Sn [Adaptada de 34].	23
Figura 11. Formas de crescimento (a) do intermetálico facetado Cu_6Sn_5 e (b) da fase $\beta\text{-Sn}$ não facetada [37].	23

Figura 12. Representações esquemáticas da atuação das variáveis térmicas na formação das estruturas de solidificação [15].....	26
Figura 13. Esquema representativo das ramificações interdendríticas primárias (λ_1), secundárias (λ_2) e terciárias (λ_3) [15].	27
Figura 14. Representação esquemática do arranjo microestrutural de fundidos [15].	28
Figura 15. (a) Curvas tensão-deformação obtidas a 25°C com velocidade de ensaio de $1,2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ para as ligas Sn-0,7%Cu, Sn-0,7%Cu-2%Ag, Sn-0,7%Cu-2%In e Sn-0,7%Cu-2%Ag-2%In; (b) propriedades mecânicas das ligas de soldagem: limite de resistência à tração (σ_u), limite de escoamento (σ_y) e alongamento específico total (δ) [adaptada de 2].....	32
Figura 16. Identificações feitas nos intermetálicos Cu_6Sn_5 formados na interface Sn-0,7%Cu/Cu [Adaptada de 57].	33
Figura 17. Fotografia dos pontos de soldagem realizados com a liga Sn-0,7%Cu-600ppmNi em um circuito com 100 pinos do tipo QFP (<i>Quad Flat Package</i>) [65].	39
Figura 18. Seção transversal de uma região de solda em substrato de Cu com as ligas (a) Sn-0,7%Cu-0,05%Ni e (b) Sn-0,7%Cu [Adaptada de 34].	41
Figura 19. Seção transversal de uma região soldada entre as ligas de soldagem Sn-Cu-Ni obtidas pelo processo BGA [Adaptada de 40].....	42
Figura 20. Seção transversal de uma região soldada entre as ligas de soldagem Sn-Cu-Ni obtidas pelo processo Dip [Adaptada de 40].....	43
Figura 21. Efeito da microadição de Ni no número e tamanho de fissuras em compostos intermetálicos obtidos pelos processos de (a) BGA (b) Dip [Adaptada de 35].	44
Figura 22. Grau de fluidez médio versus teor de Ni para ligas Sn-0,7%Cu-xNi [Adaptada de 65].	45
Figura 23. Definição da camada de dissolução para o substrato de Cu [Adaptada de 66].	46
Figura 24. Efeito do teor de Ni (a) na espessura diluída para cada tempo de processo de refusão e (b) na espessura da camada formada por compostos intermetálicos [Adaptada de 66].	47

Figura 25. Fluxograma do procedimento experimental.	50
Figura 26. (a) Centrífuga Titancast 700 Vac para fusão controlada de metais; (b) balança analítica; (c) cadinho de alumina e (d) metais puros no interior do cadinho de alumina para fusão na centrífuga.	52
Figura 27. Aparato experimental para o experimento de solidificação unidirecional vertical ascendente.	54
Figura 28. Lingoteira de aço inoxidável AISI 310 com chapa molde de aço carbono 1020.	55
Figura 29. Procedimento para determinar as variáveis térmicas.....	57
Figura 30. Esquema da obtenção das amostras para análises macro e microestrutural. (a) macroestrutura solidificada no dispositivo de solidificação vertical ascendente; (b) cortes para obtenção de amostras para a metalografia; (c) cortes longitudinais e (d) cortes transversais [15].	58
Figura 31. Esquema representativo do método utilizado para quantificar os espaçamentos celulares e dendríticos: (a) Seção transversal de uma estrutura dendrítica para medição de λ_1 ; (b) Seção transversal de uma estrutura celular para medição de λ_C [15].	60
Figura 32. Esquema para retirada dos corpos de prova de tração do lingote solidificado direcionalmente (dimensões em mm).....	61
Figura 33. Ensaio de tração; (a) máquina universal de ensaios mecânicos Instron modelo 5500R e (b) corpo de prova durante ensaio mecânico.....	62
Figura 34. Representação do corpo de prova de tração para as ligas solidificadas unidirecionalmente Sn-0,7%Cu-(xNi); dimensões em mm.	62
Figura 35. Curvas de resfriamento experimentais e simuladas, e os perfis transientes de h_i para: (a) liga Sn-0,7%Cu; (b) liga Sn-0,7%Cu-0,05%Ni e (c) liga Sn-0,7%Cu-0,1%Ni.	68
Figura 36. Deslocamento da frente eutética a partir da base refrigerada para as ligas (a) Sn-0,7%Cu e (b) Sn-0,7%Cu-0,1%Ni.....	69
Figura 37. Velocidade de avanço da frente eutética para as ligas (a) Sn-0,7%Cu, (b) Sn-0,7%Cu-0,05%Ni e (c) Sn-0,7%Cu-0,1%Ni com a posição solidificadas unidirecionalmente contra chapa molde de aço carbono 1020....	70

Figura 38. Evolução da taxa de resfriamento para as ligas (a) Sn-0,7%Cu, (b) Sn-0,7%Cu-0,05%Ni e (c) Sn-0,7%Cu-0,1%Ni com a posição solidificadas unidirecionalmente contra chapa molde de aço carbono 1020.....	71
Figura 39. Macroestruturas longitudinais das ligas (a) Sn-0,7%Cu, (b) Sn-0,7%Cu-0,05%Ni e (b) Sn-0,7%Cu-0,1%Ni.....	72
Figura 40. Microestruturas longitudinais típicas mostrando colônias eutéticas para as ligas (a,b) Sn-0,7%Cu; (c,d) Sn-0,7%Cu-0,05%Ni e (e,f) Sn-0,7%Cu-0,1%Ni.....	75
Figura 41. Microestruturas transversais típicas mostrando colônias eutéticas com seus respectivos espaçamentos e taxas de resfriamento: ligas (a,b) Sn-0,7%Cu; (c,d) Sn-0,7%Cu-0,05%Ni e (e,f) Sn-0,7%Cu-0,1%Ni.	76
Figura 42. Microestruturas longitudinais (a) sem Ni, (b) 500ppm e (c) 1000ppm de Ni, evidenciando a presença de crescimento dendrítico no início do lingote em chapa molde de aço carbono e as transições dendrítica/celular.	76
Figura 43. Desenvolvimento do espaçamento celular/dendrítico primário em função da posição nas ligas Sn-0,7%Cu-(xNi) solidificadas unidirecionalmente.	77
Figura 44. Evolução do espaçamento dendrítico primário (λ_1) / celular (λ_C) com a taxa de resfriamento, \dot{T} (a, c, e) e com a velocidade de crescimento, v (b, d, f) para as ligas Sn-0,7%Cu, Sn-0,7%Cu-0,05%Ni e Sn-0,7%Cu-0,1%Ni, respectivamente solidificadas contra chapa molde de carbono 1020.....	81
Figura 45. Perfil da macrossegregação de Cu na liga Sn-0,7%Cu.....	82
Figura 46. Difratoogramas para diversas posições ao longo dos lingotes (a) Sn-0,7%Cu, (b) Sn-0,7%Cu-0,05%Ni e (c) Sn-0,7%Cu-0,1%Ni.	84
Figura 47. Microestruturas obtidas por MEV e análise química correspondente feita por EDS da liga Sn-0,7%Cu-0,1%Ni nas posições: (a) 5mm e (b) 30mm. As setas vermelhas indicam as partículas de Cu_6Sn_5 e as setas amarelas referem-se aos intermetálicos Ni_3Sn_4	86
Figura 48. Curvas tensão/deformação referentes a três posições distintas no lingote Sn-0,7%Cu-0,1%Ni.	87

Figura 49. (a) Limite de resistência a tração (σ_u) e (b) alongamento específico (δ) em função do inverso do espaçamento dendrítico/celular $\lambda^{-1/2}$ para as ligas Sn-0,7%Cu, Sn-0,7%Cu-0,05%Ni e Sn-0,7%Cu-0,1%Ni..... 90

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

ASTM – American Society for Testing and Materials

BGA – Ball Grid Array Process

BSE – Elétrons Secundários

C₀ – Concentração de soluto

DRX – Difração de Raios-X

DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura

EDS – Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva

FRX – Fluorescência de Raios-X

G – Gradiente térmico

h_i – Coeficiente interfacial de transferência de calor metal/molde

ICP-OES – Espectroscopia de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado

ISA – Instrument Society of America

JEIDA – Japan Institute of Electronics Industry Development Association

σ_y – Limite de Escoamento

σ_u – Limite de Resistência à Tração

MDF – Método de Diferenças Finitas

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

QFP – Quad Flat Package

RoHS – Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances

SAC – Ligas do sistema Sn-Ag-Cu

SRC – Super-resfriamento Constitucional

Ḥ - Taxa de resfriamento

T_E – Temperatura eutética

UE – União Europeia

v – Velocidade de solidificação ou velocidade de crescimento eutético

V_L – Velocidade da isoterma *liquidus*

WEEE – Waste of Electrical and Eletronic Equipment

δ – Alongamento Específico

θ – Ângulo de contato

λ_1 – Espaçamento dendrítico primário

λ_2 – Espaçamento dendrítico secundário

λ_3 – Espaçamento dendrítico terciário

1 INTRODUÇÃO

Durante muitos anos, as ligas de soldagem Sn-37%Pb ou Sn-40%Pb foram utilizadas em dispositivos eletrônicos em geral [1], sendo a melhor opção para fabricação de produtos eletrônicos devido ao seu baixo ponto de fusão, baixo custo e bom molhamento em substratos metálicos usados na indústria eletrônica, principalmente nos substratos de Cu [2,3]. Essas ligas do sistema Sn-Pb possuem propriedades, particularmente, excepcionais para aplicações em soldagem branda como: baixo ponto de fusão (183°C), excelente molhamento em substratos metálicos, boa fluidez, resistências e condutividades elétricas e térmicas adequadas e propriedades mecânicas apropriadas [1,4]. Contudo, ao longo dos últimos anos, tendências e diretrizes foram e estão sendo criadas a fim de restringir o uso de Pb em processos de fabricação de componentes eletrônicos, principalmente devido sua alta toxicidade [5].

Neste panorama, surgem as ligas alternativas livres de chumbo (*do inglês - Lead-free Solder Alloys*), que têm por objetivo, substituir a liga tradicional Sn-Pb, suprimindo todas as exigências requeridas para a aplicação na indústria eletrônica. Dentre as várias ligas disponíveis, pode-se citar a liga Sn-Cu, que apresenta composição eutética de 0,7%Cu (%em peso) e ponto de fusão de 227°C. A reação eutética acontece entre a fase não facetada β -Sn e o intermetálico Cu_6Sn_5 (facetado). Esta liga tem recebido intensa atenção devido ao seu baixo preço de produção quando comparada com outras ligas alternativas, que incluem o elemento de liga Ag em sua composição [6]. Contudo, esta liga ainda apresenta propriedades de soldagem como grau de molhamento, fluidez e resistência mecânica inferiores as obtidas para o sistema Sn-Pb. Assim, uma grande quantidade de estudos tem proposto a microadição de elementos de liga para reverter este quadro. No caso da liga eutética Sn-0,7%Cu, uma alternativa promissora é a adição de pequenas quantidades de níquel, uma vez que tal incremento não afetaria substancialmente o ponto de fusão da liga. Com isso, esta alternativa torna-se uma solução viável do ponto de vista econômico e de implementação em

processo na união de componentes eletrônicos. Trabalhos recentes mostraram que microadições Ni (entre 20 e 1000ppm) podem incrementar fortemente o nível de molhamento entre o metal de adição (liga de alternativa de soldagem) e o metal base (placa de circuito eletrônico, por exemplo) [7]. Segundo Gourlay e colaboradores [8] e Dahle et. al. [7], quantidades maiores que 20ppm são suficientes para obtenção de ligas de boa fluidez e boa soldabilidade, garantindo ainda adequada resistência mecânica da junta soldada. Além disso, a interface entre o metal de solda e o substrato é melhorada e o acabamento superficial da solda é superior. Portanto, o sistema metálico Sn-0,7%Cu-(xNi) é uma promessa entre as ligas alternativas de soldagem, embora estudos detalhados de solidificação em equilíbrio e fora de equilíbrio ainda sejam escassos na literatura.

A fase inicial de solidificação e as fases de refino e produção de metais puros e de ligas são cruciais no processo de produção de metais, pois a ocorrência de defeitos resultará em prejuízos significativos nas operações posteriores de fabricação. Do ponto de vista metalúrgico, é importante o estudo da solidificação de metais e ligas em sistemas metal/molde, onde o molde confere forma à peça produzida e transfere calor do metal para o meio, que o dissipará. No caso da solidificação durante a conexão de microcomponentes (brasagem) a situação é exatamente a mesma salvo que não há a presença de um molde dissipador, no entanto, o calor é dissipado pelo substrato.

De acordo com Gourlay et. al. [8], mesmo em condições práticas onde não haja unidirecionalidade, havendo similaridade de condições térmicas a estrutura também será similar. Os resultados obtidos no mapeamento unidirecional geram informações mais detalhadas correlacionado condições térmicas com microestruturas e propriedades, que podem ser de muita valia na programação de operações industriais que envolvam fusão. A soldagem de microcomponentes é um exemplo típico onde a aplicação da solidificação direcional pode ser de extrema utilidade, assim como operações de lingotamento contínuo e fundição.

Muitas das ligas alternativas de soldagem, inclusive a Sn-0,7%Cu, possuem composição química eutética ou próxima da composição eutética. O potencial de diversificação microestrutural dos eutéticos é enorme e três diferentes categorias podem ser citadas, quais sejam: eutéticos regulares, eutéticos complexos e eutéticos irregulares [9]. Quando um líquido puro de composição eutética solidifica, a composição média do sólido é a mesma do líquido do qual é formado. Embora ocorra difusão lateral para alimentar o crescimento cooperativo das duas fases, sempre haverá um pequeno acúmulo de soluto defronte uma das fases e um esgotamento de soluto defronte a outra. Estes perfis de soluto podem provocar um pequeno grau de super-resfriamento constitucional, porém insuficiente para criar uma instabilidade na interface.

Portanto, o conhecimento dos efeitos térmicos, microestruturais e mecânicos provocados pela microadição de Ni em ligas eutéticas Sn-0,7%Cu solidificadas unidirecionalmente é essencial para que sejam estabelecidas correlações experimentais do tipo microestrutura/parâmetros térmicos (h_i , v , \dot{T}) de solidificação e microestrutura/propriedades mecânicas.

2 OBJETIVOS

Considerando a importância da previsão das estruturas de solidificação de ligas de soldagem livres de Pb e sua influência no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos com propriedades otimizadas, o presente trabalho tem o objetivo de realizar um estudo da solidificação transitória de ligas eutéicas Sn-0,7%Cu com e sem a microadição de Ni contra chapa molde de aço carbono 1020. Assim, os seguintes pontos serão abordados:

- (i) Realizar experimentos de solidificação unidirecional vertical ascendente em condições transitórias de extração de calor, utilizando dispositivo refrigerado a água de ligas Sn-0,7%Cu-(xNi);
- (ii) Analisar o efeito das microadições de 500ppm e 1000ppm de Ni na evolução de macroestruturas e microestruturas de solidificação da liga eutética Sn-0,7%Cu por meio da quantificação dos parâmetros microestruturais (λ_1, λ_C);
- (iii) Investigar o comportamento térmico da liga eutética Sn-0,7%Cu com e sem a presença de Ni em chapa molde de aço carbono 1020 através da determinação dos coeficientes transitórios de transferência de calor metal/molde (h_i) para as ligas analisadas experimentalmente (Método do Confronto de Perfis Térmicos Teóricos e Experimentais), bem como das variáveis térmicas de solidificação: velocidades da frente eutética (v) e taxas de resfriamento (\dot{T}) – determinados a partir dos registros térmicos experimentais;
- (iv) Determinar a resistência mecânica das ligas eutéicas Sn-0,7%Cu-(xNi) por meio da quantificação dos limites de resistência à tração (σ_u) e alongamento específico (δ) após realização de ensaios de tração;
- (v) Comparar os resultados experimentais obtidos para parâmetros microestruturais e resistências mecânicas das ligas estudadas com resultados já existentes na literatura;

(vi) Mapear o perfil de composição química ao longo dos lingotes fundidos (Sn-0,7%Cu-(xNi) através da técnica de fluorescência de raios-x;

(vii) Realizar análises de difração de raios-x, visando a identificação das fases presentes nos lingotes.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 TRANSFERÊNCIA DE CALOR NA SOLIDIFICAÇÃO

A descrição do processo de solidificação de metais e ligas envolve o controle de variáveis térmicas, análises de transferência de calor e massa, e técnicas de caracterização de macroestruturas e microestruturas, que permitem avaliar a influência das variáveis de processo na qualidade dos produtos gerados. A Figura 1 apresenta o encadeamento dos fenômenos decorrentes da solidificação de um metal, desde o metal líquido até o produto final [9,10].

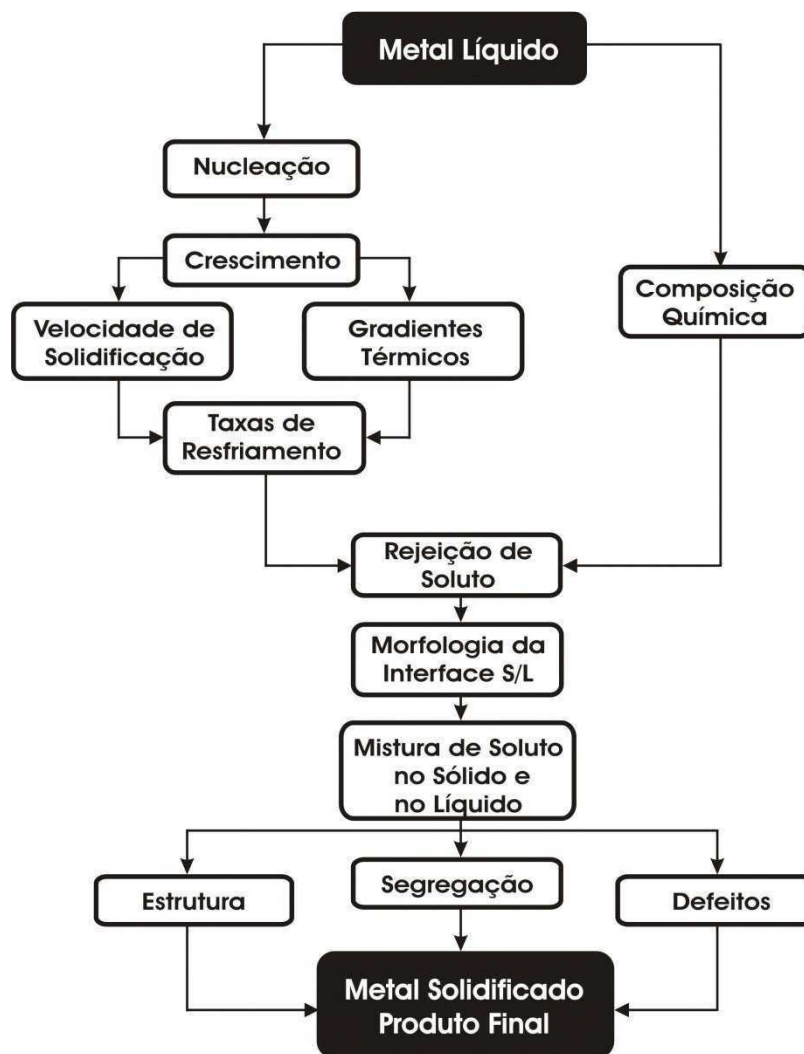


Figura 1. Encadeamento de fenômenos durante a solidificação de um metal [adaptada de 9].

No aspecto experimental, a técnica de solidificação direcional tem sido bastante utilizada em estudos de caracterização de aspectos da macroestrutura, da microestrutura e de análise de segregação de soluto. Em geral, estes estudos podem ser divididos em dois grandes grupos: *i)* aqueles que tratam a solidificação em condições estacionárias de fluxo de calor; *ii)* os que abordam a solidificação em regime transitório. No primeiro caso, o gradiente de temperatura (G) e a velocidade de crescimento (v) são controlados de forma independente e mantidos constantes durante todo o experimento, como nos experimentos com a técnica Bridgman/Stockbarger [11-14].

Contudo, a análise da solidificação em condições transitórias de fluxo de calor é de fundamental importância, uma vez que nestas condições inclui-se a maioria dos processos industriais que envolvem a solidificação de metais e ligas [9,15,16]. Neste caso, tanto o gradiente de temperatura quanto a velocidade de crescimento variam livremente com o tempo e com a posição dentro do metal fundido [15,17]. Assim, espera-se que os parâmetros térmicos de solidificação, a microestrutura e as propriedades finais do lingote sejam funções do tempo e conseqüentemente da posição no componente solidificado [18].

A solidificação de materiais pode ser considerada fundamentalmente como um processo de transferência de calor em regime transitório. A transformação líquido/sólido é acompanhada por liberação de energia térmica, com uma fronteira móvel separando as duas fases de propriedades termofísicas distintas. A análise da transferência de calor na solidificação apresenta essencialmente dois objetivos: a determinação da distribuição de temperaturas no sistema material/molde e a determinação da cinética da solidificação [9,16]. A Figura 2 apresenta esquematicamente os modos de transferência de calor que podem ocorrer ao longo da solidificação unidirecional ascendente com o molde metálico refrigerado a água, tais como: convecção forçada na água, transferência newtoniana na interface água/molde, condução no molde, transferência newtoniana na interface molde/metálico, condução no metal, convecção e condução térmica no metal líquido.

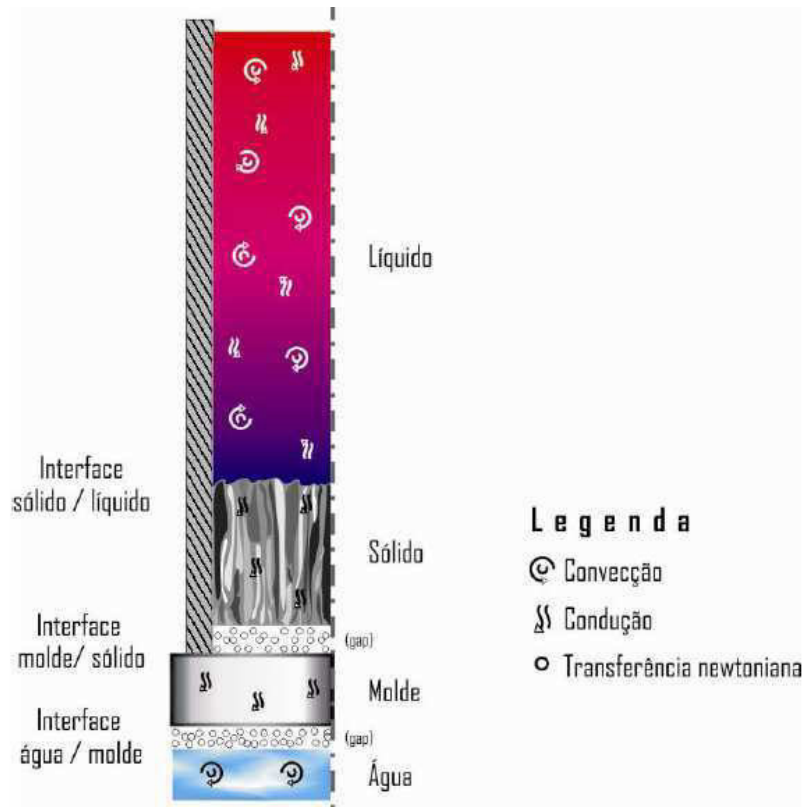


Figura 2. Modos de transferência de calor durante a solidificação direcional [15].

No início do processo de solidificação uma fina camada de metal solidifica-se junto à parede do molde. À medida que o processo avança, forma-se um espaço físico separando o metal e o molde (*gap*), e que pode desenvolver-se segundo os mecanismos associados a:

- Interação do metal com o molde em função de suas diferentes características físico-químicas;
- Contração do metal/expansão do molde.

Sabe-se que as paredes do molde, além de conferir forma à peça, atuam na transferência de calor do metal, garantindo a mudança de fase. Assim, se a cinética de transferência de calor variar, as taxas de resfriamento do metal da

peça variarão numa função direta [9]. Portanto, a transferência de calor empregada na mudança de fase da massa metálica condicionará o arranjo microestrutural. Neste contexto insere-se o coeficiente interfacial de transferência de calor metal/molde, h_i . Este parâmetro é determinado experimentalmente e representa a eficiência térmica do processo, sendo dependente das propriedades termofísicas do sistema metal/molde, fluidez e intervalo de solidificação da liga avaliada [19,20]. Desta forma, quatro metodologias de determinação de h_i apoiadas em diferentes abordagens do processo de solidificação podem ser citadas, quais sejam:

- Cinética de solidificação unidirecional controlada;
- Medidas de parâmetros da microestrutura de solidificação;
- Medidas de temperatura e vazão em moldes refrigerados;
- Confronto de perfis térmicos teóricos (simulados)/experimentais.

Neste trabalho, apenas o último método será abordado.

O método do confronto teórico experimental de perfis térmicos é uma forma indireta de determinação de h_i . Consiste em mapear experimentalmente as temperaturas em determinados pontos do molde e do metal ao longo da solidificação e, posteriormente, confrontar os perfis de temperatura ou curvas de resfriamento experimentais com as curvas teóricas simuladas através de um modelo numérico de solidificação, que tenha sido prévia e devidamente aferido. Um modelo numérico de solidificação, aplicando o método de diferenças finitas (MDF), desenvolvido pelo Grupo de Pesquisa em Solidificação da UNICAMP (GPS), é utilizado para obtenção das curvas teóricas. O respectivo modelo encontra-se detalhado no trabalho desenvolvido por Santos et. al. [21].

A Figura 3 ilustra uma seqüência deste procedimento, onde é mostrada a possibilidade da determinação tanto de valores médios de h_i quanto de valores variáveis com tempo. Esse método de determinação de h_i , em função da maior disponibilidade de ferramentas e de facilidades computacionais, é extremamente conveniente, principalmente quando se dispõe de um sistema de aquisição de dados para o monitoramento experimental de temperaturas.

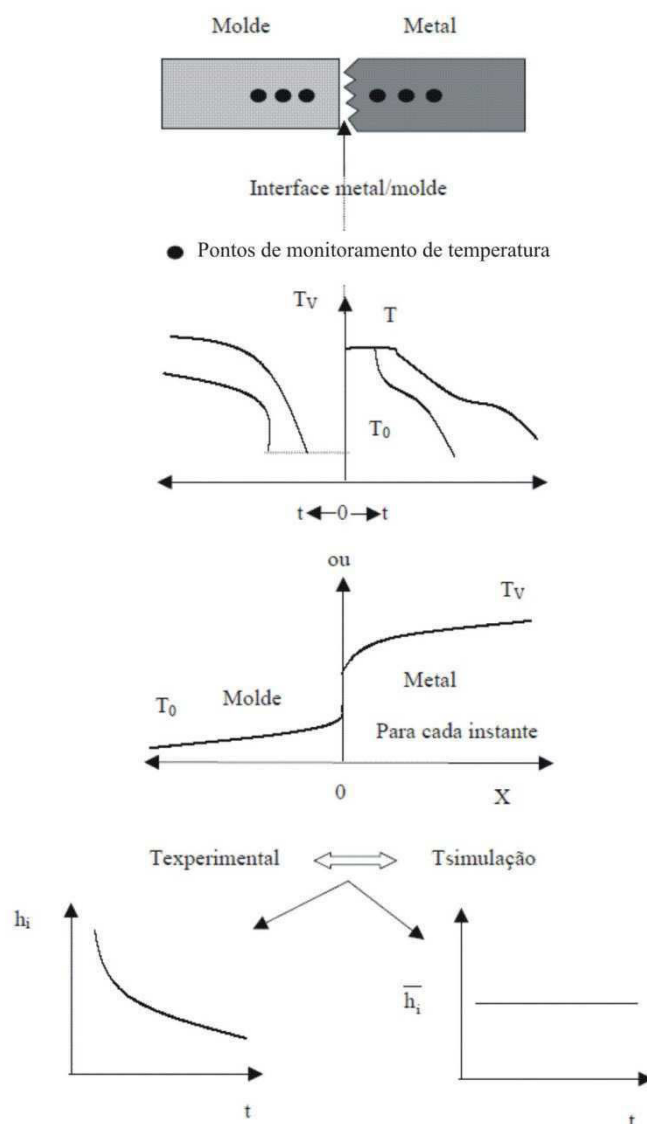


Figura 3. Representação esquemática do método experimental de determinação de h_i , através do confronto de perfis térmicos experimentais e simulados [9].

Estudos de solidificação direcional de ligas hipoeutéticas Al-Fe e Pb-Sb mostraram haver uma relação direta entre a evolução da fluidez e multiplicadores do coeficiente transitório de transferência de calor metal/molde, h_i , que é expresso segundo a relação $h_i = at^m$, sendo a e m constantes [22,23]. A eficiência térmica de sistemas metal/molde parece ter uma relação direta com a fluidez, a qual por sua vez é dependente do molhamento. Este tipo de análise é uma forma indireta de aferir a interação físico-química molde/metal e merece investigações complementares especialmente para o caso de ligas de soldagem. As taxas de resfriamento ao longo dos processos de soldagem para conexão de dispositivos eletrônicos são diretamente afetadas pelo grau de molhamento das ligas nos diversos substratos metálicos.

Para investigar tais características e fenômenos térmicos associados a diferentes ligas metálicas, vários trabalhos na literatura fazem o uso da solidificação direcional, uma vez que esta permite uma análise mais simples e simplificada do processo de solidificação. Neste contexto, o fenômeno da solidificação pode ser investigado experimentalmente em função da direção na qual o fluxo de calor é extraído e do sentido de avanço da frente de solidificação. Na solidificação unidirecional vertical, em condições transitórias, duas situações podem ser estudadas: na forma ascendente ou na forma descendente. No avanço ascendente, o soluto é rejeitado na frente de solidificação, e dependendo do par soluto/solvente, pode ocorrer a formação de um líquido interdendrítico mais denso que o restante do volume global de metal líquido, garantindo assim, do ponto de vista de movimentação de líquido, a estabilidade do processo de solidificação. Nessa situação, a refrigeração do metal ocorre na parte inferior, o que produz um perfil de temperaturas no líquido crescente em sentido ascendente, forçando o líquido mais denso a localizar-se junto à fronteira de transformação sólido/líquido, minimizando as correntes convectivas tanto por diferenças de temperatura quanto por diferenças de concentração. A transferência de calor ocorre essencialmente por condução térmica unidirecional; isso permite uma análise experimental e cálculos teóricos isentos desse complicador (convecção natural). Os

fenômenos e eventos para o avanço descendente estão fora do escopo deste trabalho [10,15,17].

Uma representação esquemática do dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente é apresentada na Figura 4. O metal é fundido dentro do dispositivo e quando a temperatura atinge certo valor, a solidificação é iniciada através do acionamento de um jato água na parte inferior do molde. Assim, a solidificação se desenvolve de forma vertical, de baixo para cima. Uma série de termopares é inserida no metal em diferentes posições ao longo da lingoteira para posterior análise da evolução térmica do processo. Estes dados armazenados na memória de um computador são posteriormente utilizados para levantamento das variáveis térmicas de solidificação como: coeficiente de transferência de calor interfacial metal/molde (h_i), as velocidades das isothermas características (temperatura de fusão se metal puro, ou temperaturas *solidus* e *liquidus* se for o caso de uma liga, ou frente eutética, no caso de uma liga eutética), gradientes térmicos e taxas de resfriamento.

Neste dispositivo, a solidificação evolui em sentido contrário ao da ação da gravidade e conseqüentemente o peso próprio do lingote atua no sentido de favorecer o contato térmico com a base refrigerada. Outro aspecto típico deste dispositivo experimental é que, quando o soluto rejeitado na solidificação provoca a formação de um líquido interdendrítico mais denso que o volume global de metal líquido, a solidificação de processa de forma completamente estável do ponto de vista de movimentação do líquido. Assim, como o perfil de temperaturas no líquido é crescente em direção ao topo do lingote e o líquido mais denso localiza-se junto à fronteira de transformação sólido/líquido, não ocorrem correntes convectivas nem por diferenças de temperatura nem por diferenças de densidade (massa específica). Isto permite uma análise experimental e cálculos teóricos isentos deste complicador, já que a transferência de calor dentro de lingote é realizada essencialmente por condução térmica unidimensional. Após o término da solidificação, os lingotes são seccionados longitudinalmente ao meio, sendo objetos de estudo para análise macroestrutural e microestrutural das ligas [24-29].

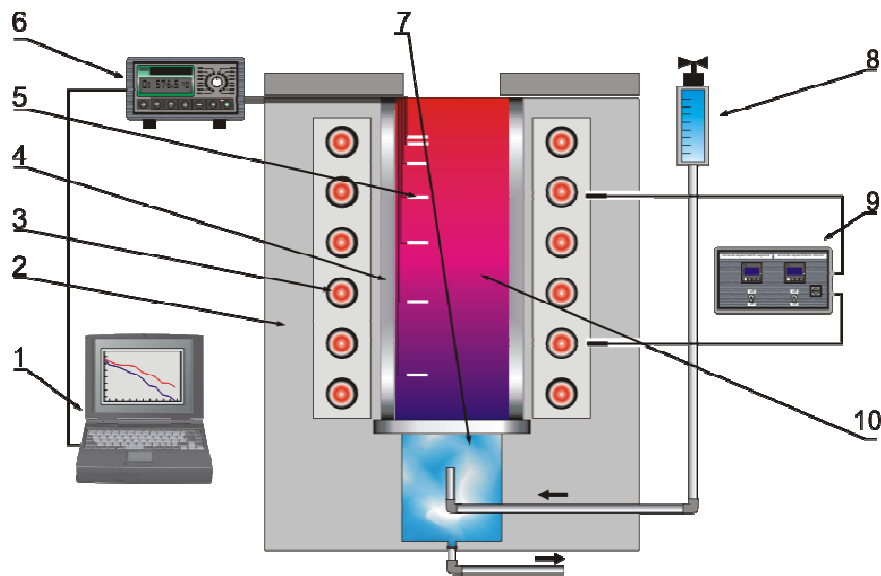


Figura 4. Dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente (refrigerado): 1. Aquisição via computador; 2. Material refratário isolante; 3. Resistências elétricas (sistema de aquecimento); 4. Lingoteira bipartida em aço inoxidável AISI 310; 5. Termopares; 6. Registrador de dados térmicos; 7. Chapa molde em aço carbono 1020; 8. Rotâmetro; 9. Controlador de potência do forno; 10. Metal líquido [22].

3.2 SOLIDIFICAÇÃO DE EUTÉTICOS

Ligas com composições eutéticas se destacam pela grande variedade de morfologias que podem assumir durante a solidificação e conseqüentemente pela diversidade de propriedades e aplicações obtidas. Existem dois pontos principais que abrangem as reações eutéticas: *i)* a completa solubilidade no estado líquido e solubilidade parcial no estado sólido e *ii)* os dois pares de linhas *liquidus* e *solidus* apresentam coeficientes de distribuição de soluto (k) menor que a unidade. A solidificação destas ligas envolve a formação de um sólido que representa uma mistura íntima de duas soluções sólidas, apesar de a microestrutura que decorre dessa mistura depender da forma de crescimento de cada fase individual, facetada ou difusa [9].

O potencial de diversificação microestrutural dos eutéticos é enorme e três diferentes categorias podem ser citadas, quais sejam: eutéticos regulares, eutéticos complexos e eutéticos irregulares. Os eutéticos regulares consistem em três tipos microestruturais: lamelares, fibrosos ou globulares. A estrutura lamelar é constituída de placas paralelas e alternadas das duas fases sólidas que compõem o eutético (Figura 5a). A microestrutura fibrosa é composta de fibras finas de uma das fases, envolvida por uma matriz (Figura 5b). Os eutéticos globulares, embora não muito comuns, apresentam importância comercial (eutético Cu-CuO₂) em aplicações como radiadores, revestimentos de motores a jato e na indústria automotiva (cabeçotes e discos de freio) (Figura 5c).

Nos eutéticos com estruturas regulares complexas, notam-se duas regiões distintas, uma delas com um padrão regular repetitivo e outra com orientação ao acaso, como por exemplo, o eutético Bi-Pb [9]. Por fim, as estruturas irregulares consistem de orientações ao acaso das duas fases que constituem o eutético (Figura 5d).

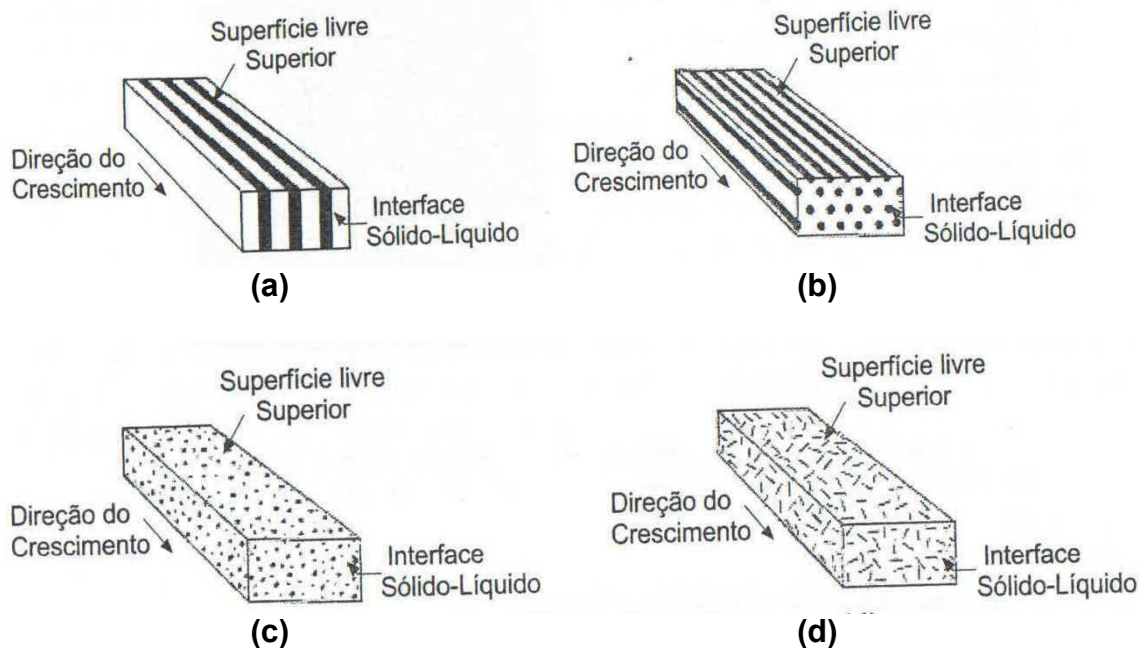


Figura 5. Representações esquemáticas de estruturas eutéticas, (a) regular lamelar, (b) regular fibrosa, (c) regular globular e (d) irregular [9].

Sabe-se que na análise da estabilidade da interface sólido/líquido no crescimento de ligas monofásicas, tanto pelo critério do super-resfriamento constitucional (SRC) quanto pela análise de perturbação da interface, os valores de gradientes térmicos críticos que permitem manter a interface estável são muito próximos. Contudo, para o crescimento simultâneo de duas fases, como em eutéticos, tais considerações não são válidas, sendo necessária a avaliação individual de cada caso (eutéticos binários puros, eutéticos binários impuros e estruturas eutéticas obtidas a partir de ligas pró-eutéticos).

Para eutéticos binários puros, quando um líquido puro de composição eutética solidifica, a composição média do sólido é a mesma do líquido do qual é formado. Embora ocorra difusão lateral para alimentar o crescimento cooperativo das duas fases, sempre haverá defronte uma pequena acumulação defronte uma das fases e um esgotamento de soluto defronte a outra. Estes perfis de soluto podem provocar um pequeno grau de super-resfriamento constitucional, porém insuficiente para criar uma instabilidade na interface.

No caso de eutéticos binários impuros, ao acrescentar uma impureza a uma liga eutética pura, significa que estarão impondo um coeficiente de distribuição de soluto entre as duas fases sólidas e o líquido. Isso trará como consequência um perfil de acúmulo dessa impureza no líquido à frente da interface, dando origem a certo grau de super-resfriamento, que será capaz de induzir uma mudança, de uma interface plana para uma interface celular (semelhante ao crescimento celular de ligas monofásicas). As células tendem a crescer como lamelas perpendicularmente à interface sólido/líquido, como mostra a Figura 6a, de tal forma que as células ficam bem definidas na seção transversal (Figura 6b). Estas estruturas são conhecidas como “colônias eutéticas”. Dependendo dos metais que formam a liga, para certos teores de impurezas, um crescimento dendrítico pode ser observado [9].

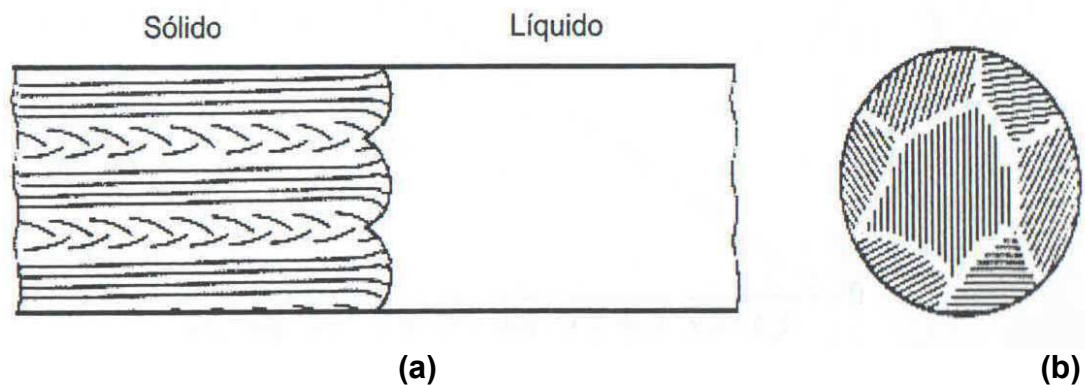
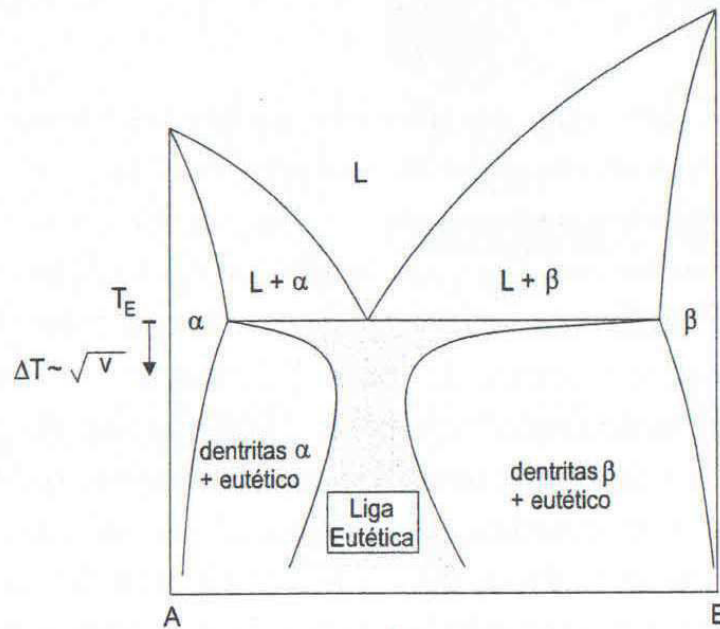


Figura 6. Representação esquemática do crescimento de colônias eutéticas: (a) seção longitudinal e (b) seção transversal [9].

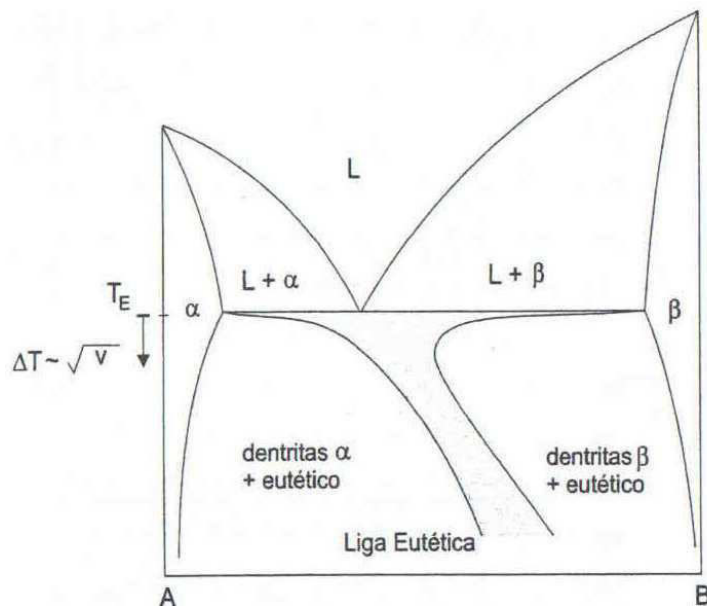
As ligas pró-eutéticas têm concentrações próximas ao ponto eutético, podendo situar-se tanto à direita quanto à esquerda deste ponto no diagrama de fases. Tais ligas devem apresentar, em condições normais de solidificação (em equilíbrio termodinâmico), uma microestrutura constituída de dendritas de uma fase α ou da fase β , e dependendo de sua posição em relação à composição eutética, podem conter agregados eutéticos entre as ramificações dendríticas.

A solidificação de um eutético envolve um processo de acoplamento difusivo de alta eficiência e que pode ser mais rápido do que o crescimento isolado de uma única fase, como por exemplo, dendritas primárias, mesmo para ligas de composição pró-eutética. Nesse caso, o crescimento dendrítico é contido pelo crescimento mais rápido do eutético e microestruturas puramente eutéticas são obtidas. A temperatura da interface eutética depende da velocidade de crescimento, sendo esta relação utilizada juntamente com a temperatura das pontas das dendritas de cristais α e β , para definir a chamada zona de crescimento acoplado, onde ocorre a formação de microestruturas completamente eutéticas, conforme apresenta a Figura 7. A Figura 7a é referente a eutéticos regulares e a Figura 7b eutéticos regulares complexos, onde a fase β é a facetada. Assim, a região de crescimento acoplado é uma região dependente da composição e da velocidade de crescimento, na qual a

microestrutura é completamente eutética. Fora dessa zona de crescimento acoplado, a microestrutura será constituída de dendritas primárias com eutético compreendido entre suas ramificações [9].



(a)



(b)

Figura 7. Zona de crescimento acoplado em diagramas de fases eutéticos (região sombreada): (a) região acoplada aproximadamente simétrica para eutéticos regulares e (b) região acoplada deslocada em eutéticos irregulares [9].

A liga eutética Sn-0,7%Cu é uma alternativa promissora para o uso em processos de soldagem branda na indústria de microcomponentes eletrônicos, em função do seu baixo preço (1,3 vezes maior do que ligas eutéticas Sn-37%Pb) quando comparada com as outras ligas de soldagem livres de Pb que contêm elementos com alto preço como a Ag [8,30-33]; e da baixa possibilidade de dissolução do substrato de Cu [2,6].

Ventura e coautores [14] investigaram o crescimento eutético de ligas Sn-0,5-0,9%Cu, cuja zona de crescimento acoplado é mostrada na Figura 8. Estes autores consideram 0,9%Cu como composição eutética. Seis diferentes velocidades foram impostas em forno de solidificação de regime estacionário, variando de 2-100 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, mantendo gradiente de temperatura constante de 2,5 °C/s. Ocorre uma transição de estrutura totalmente eutética para não-eutética com aumento da velocidade de solidificação, com zona acoplada resultante com simetria parcial.

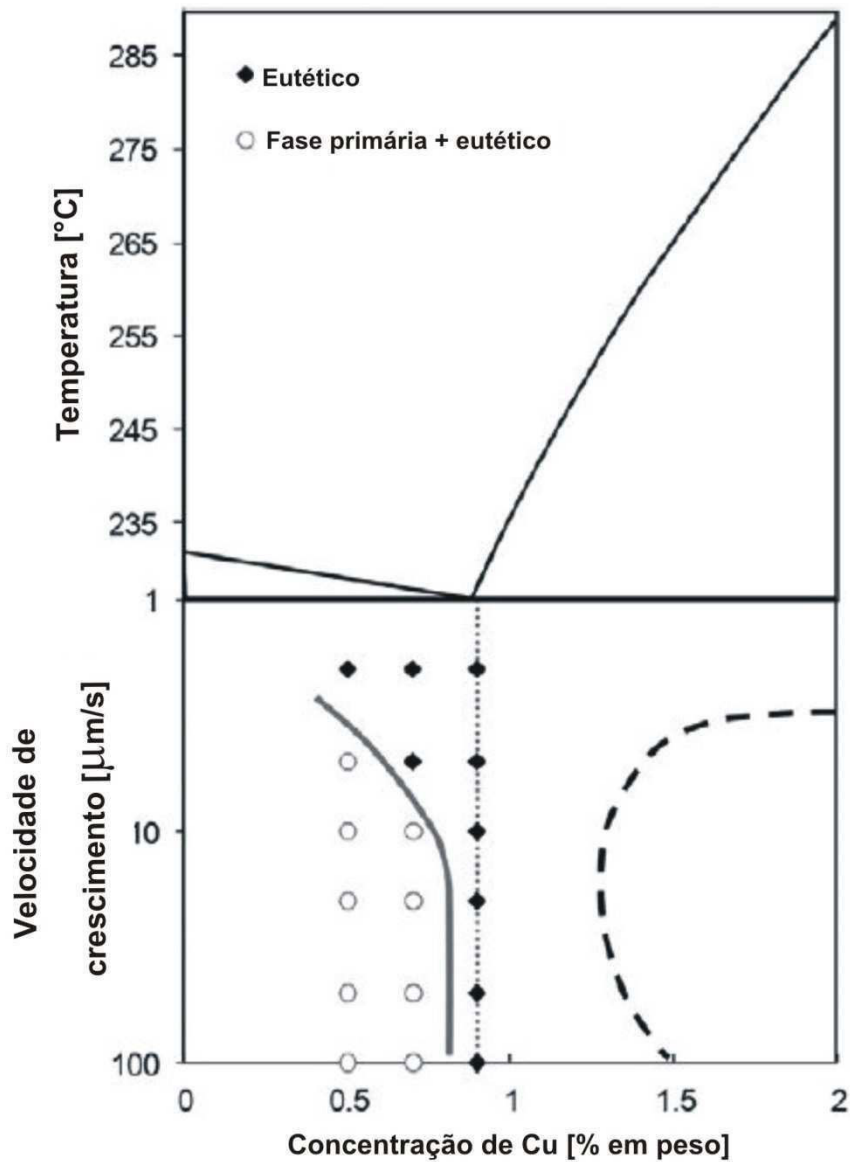


Figura 8. Crescimento acoplado do eutético Sn-Cu [Adaptada de 14].

Em processos de solidificação mais afastados das condições de equilíbrio, a microestrutura do eutético Sn-0,7%Cu se caracterizou por uma matriz dendrítica rica Sn circundada por estruturas eutéticas globulares ou lamelares, conforme relata Ventura et. al. [14]. A Figura 9a mostra uma imagem típica para esta configuração microestrutural obtida para uma velocidade de $20 \mu\text{m/s}$. Tais autores relataram ainda que uma microestrutura de colônias (ou células) eutéticas foi obtida para uma velocidade $100 \mu\text{m/s}$ (Figura 9b) durante

a solidificação da liga Sn-0,7%Cu, sendo associado seu desenvolvimento ao aumento da velocidade e à presença de impurezas de Pb (350ppm) e Sb (200ppm).

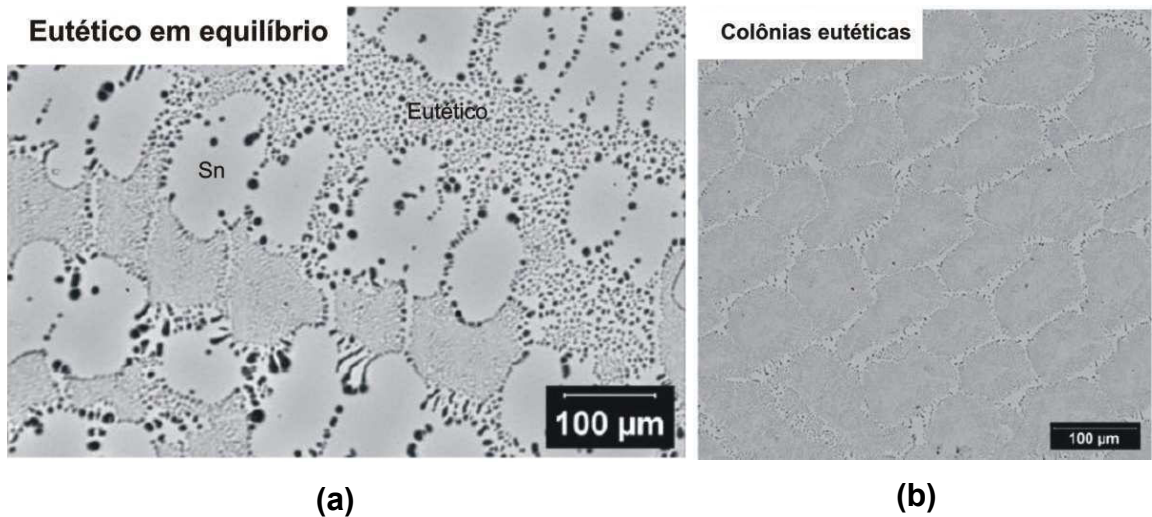


Figura 9. Microestruturas da liga Sn-0,7%Cu: (a) dendritas de Sn rodeadas por regiões eutéticas – $v=20\mu\text{m/s}$ e (b) colônias eutéticas – $v=100\mu\text{m/s}$ [Adaptada de 14].

A Figura 10 mostra o diagrama de fases Sn-Cu, o qual apresenta a composição eutética de Sn-0,7%Cu a 227°C . A reação eutética de equilíbrio ocorre entre o intermetálico facetado de Cu_6Sn_5 e a fase $\beta\text{-Sn}$ não facetada [34,35]. A maioria das ligas alternativas de soldagem sem Pb possuem suas composições próximas da composição eutéticas [31]. Drevet et. al. [36] relataram que o crescimento eutético é governado pelo intermetálico Cu_6Sn_5 e que a fase $\beta\text{-Sn}$ cresce ao longo dos planos atômicos menos empacotados, visando alcançar uma baixa energia interfacial Sn- Cu_6Sn_5 . A fase Cu_6Sn_5 cresce em forma de bastões que são incorporados a matriz rica em Sn [31]. Baseado no diagrama de fases e nas densidades das fases $\beta\text{-Sn}$ e Cu_6Sn_5 , Gourlay e colaboradores [37] observaram que a mistura eutética contém aproximadamente 2% (em volume) da fase facetada na matriz de Sn e a morfologia eutética com fibras irregulares. Tais autores no intuito de evidenciar

o crescimento facetado das partículas de Cu_6Sn_5 e não facetado da fase β -Sn obtiveram imagens de ambos os crescimentos. A Figura 11a mostra claramente as etapas do crescimento facetado do intermetálico Cu_6Sn_5 , mostrando a interface líquido/ Cu_6Sn_5 e a Figura 11b revela que a fase β -Sn não é facetada.

A partir da adição de Cu no estanho, sete diferentes fases podem ser formadas: β , γ , $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ (δ), $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$ (ζ), Cu_3Sn (γ), Cu_6Sn_5 (η -hexagonal) e Cu_6Sn_5 (η' -monoclínica). Todas estas fases intermediárias ricas em Cu se decompõem em reações eutetóides para temperaturas abaixo de 350°C (Figura 10a) e, portanto, apenas as três últimas são interesse para aplicações em ligas de soldagem [38].

A fim de avaliar a correlação entre a evolução microestrutural e as variáveis térmicas durante a solidificação em condições não estacionárias de fluxo de calor de ligas de soldagem Sn-0,7%Cu, Itamazeo et. al. [31] relataram que um arranjo dendrítico prevaleceu para velocidades de crescimento maiores do que 0,50 mm/s, enquanto células foram encontradas para $v < 0,35$ mm/s. Segundo estes autores, o crescimento eutético nas regiões dendríticas obedece a clássica relação de Jackson-Hunt para sistemas eutéticos, com o espaçamento interfásico sendo relacionado com velocidades de crescimento de expoente -0,5. Entretanto, para o crescimento celular, para melhor representar a dispersão dos dados, um expoente de -2,8 foi encontrado. Tal estudo verificou que a transição celular/dendrítica ocorreu de forma gradual entre velocidades de crescimento de 0,3-0,5 mm/s e taxas de resfriamento entre 0,9 e 1,5 K/s.

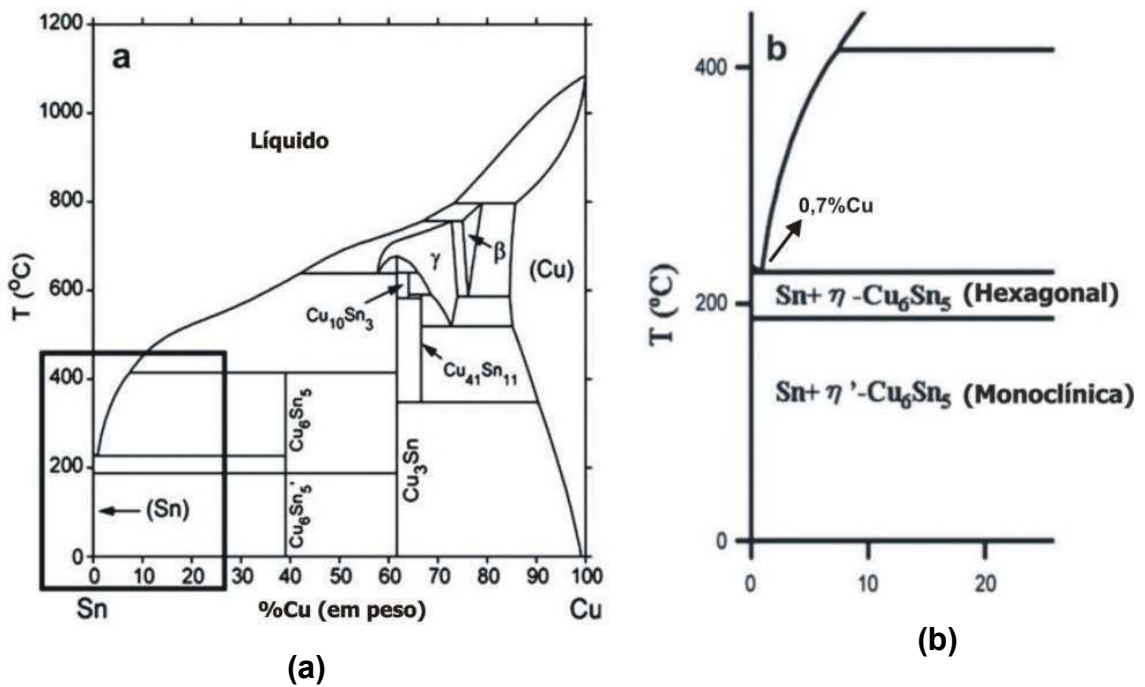


Figura 10. (a) Diagrama de fases Sn-Cu e (b) ampliação da região rica em Sn [Adaptada de 34].

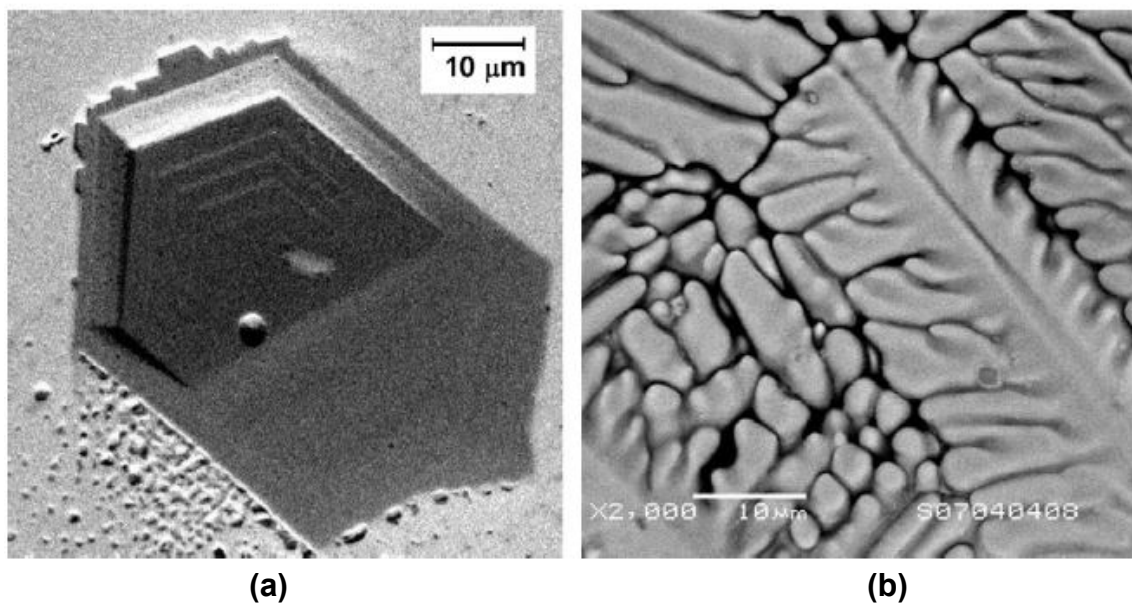


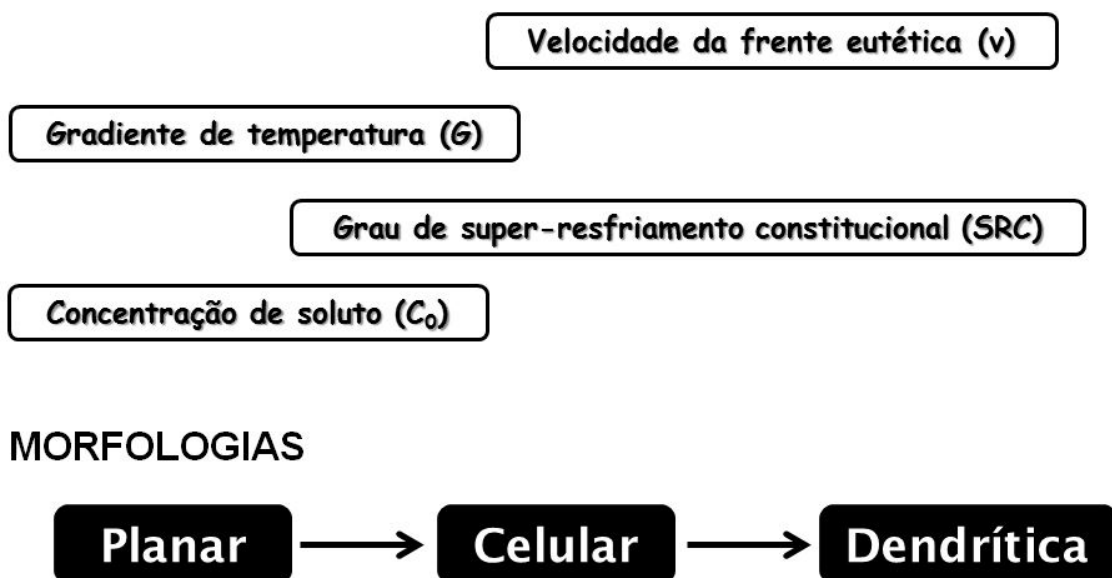
Figura 11. Formas de crescimento (a) do intermetálico facetado Cu_6Sn_5 e (b) da fase $\beta\text{-Sn}$ não facetada [37].

A partir do diagrama de fases da Figura 10, observa-se que o intermetálico Cu_6Sn_5 existe na forma de duas estruturas cristalinas, $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ e $\eta'\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$, hexagonal e monoclinica, respectivamente. A transformação alotrópica ocorre a uma temperatura de 186°C , sendo a fase $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ estável acima desta temperatura (Figura 10b) [39]. Em convencionais ligas de soldagem livres de Pb, o frágil intermetálico Cu_6Sn_5 é frequentemente associado à presença de microtrincas, que podem crescer, dando origem a falha mecânica do componente em serviço [40]. De acordo com Laurila et. al. [41], durante o processo de soldagem branda e o posterior resfriamento, o tempo disponível para a transformação em $\eta'\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ monoclinico em baixas temperaturas não é suficiente e então o $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ hexagonal é mantido como a fase estável. Se a temperatura é próxima da temperatura ambiente, a transformação não ocorre devido às limitações cinéticas [34,35].

Contudo, recentes estudos descreveram que a fase hexagonal obtida em altas temperaturas pode ser estabilizada pela presença de Ni nos intermetálicos, com teores a partir de 9%atNi para formar o intermetálico $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ [39]. Nogita [34] mostrou o efeito do Ni na estabilização do intermetálico Cu_6Sn_5 de ligas Sn-0,7%Cu-0,05%Ni por diferentes técnicas de caracterização como Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). Estas observações apoiam as previsões teóricas, que preveem que o Ni estabiliza termodinamicamente o intermetálico $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$. A fase alotrópica $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ hexagonal torna-se mais estável para uma faixa maior de temperatura, ou seja, estável em temperaturas inferiores a 186°C [39]. A estabilização do intermetálico $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ hexagonal devido a presença de Ni pode impedir uma variação de volume mais acentuada (cerca de 2%), que por sua vez, poderia contribuir para o processo de fissuramento de juntas soldadas de ligas não modificadas com Ni, onde a transformação hexagonal/monoclinica ocorre em aproximadamente 186°C [34]. Além disso, as composições químicas das partículas do intermetálico $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ indicam que o Ni ocupa sítios atômicos da rede do Cu nestes compostos, chegando a 27%at [37]. Este valor indica aproximadamente que o Ni ocupa um em cada seis sítios de Cu [33].

3.3 PARÂMETROS TÉRMICOS E MICROESTRUTURA

O controle dos parâmetros térmicos de solidificação, para determinada composição química da liga, definirá a microestrutura final. Então, o ponto de partida do processo de solidificação é a temperatura de início de vazamento e, subsequentemente, as formas de transporte de energia térmica a partir daquele instante. Trabalhos na literatura mostram que há variáveis significativas para o controle do processo de solidificação, como velocidade da isoterma *liquidus* (V_L) ou velocidade de crescimento eutético (v), gradiente térmico à frente da interface sólido/líquido (G), grau de super-resfriamento constitucional (SRC) e concentração de soluto (C_o). Estas variáveis podem ser correlacionadas com a morfologia e conseqüentemente com as microestruturas brutas de solidificação. Dependendo do valor do super-resfriamento constitucional (SRC), criam-se instabilidades na frente de solidificação e diferentes morfologias na interface sólido/líquido podem ser obtidas. Por ordem crescente de valores de SRC, são denominadas por: planar, celular e dendrítica. As Figura 12a e 12b mostram como essas variáveis térmicas influenciam na formação de morfologias de solidificação [9,16].



(a)

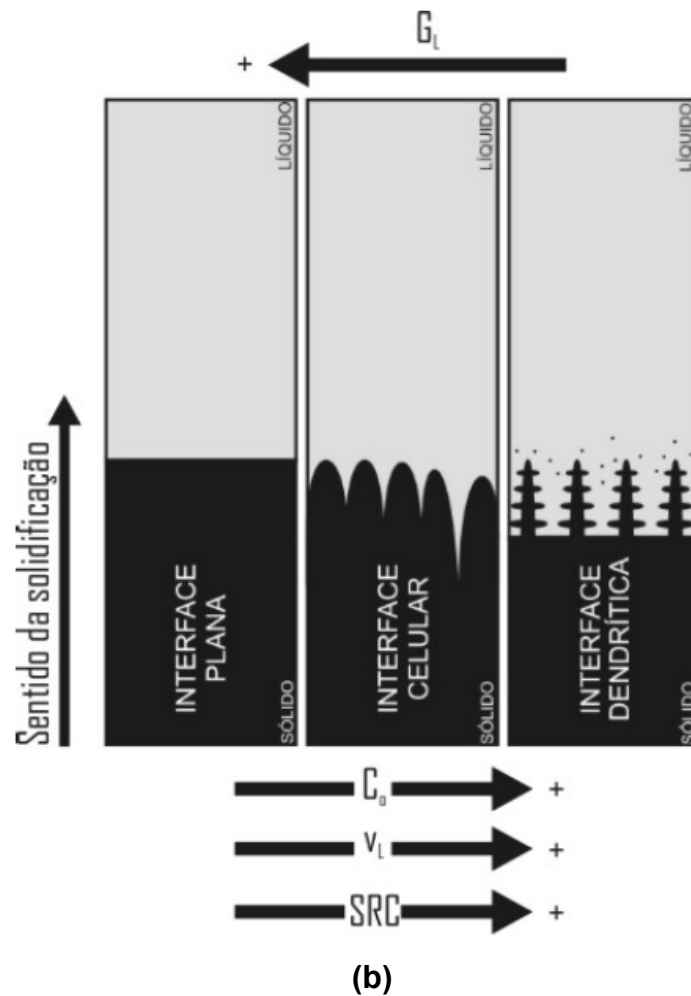


Figura 12. Representações esquemáticas da atuação das variáveis térmicas na formação das estruturas de solidificação [15].

O aumento do grau de super-resfriamento constitucional (SRC) favorece instabilidades de maior ordem com surgimento de braços secundários que caracterizam as redes dendríticas. As distâncias entre centros de células e de ramificações ou braços dendríticos são definidas como espaçamentos intercelulares e interdendríticos, que são muito utilizados para determinar os efeitos das condições de solidificação sobre a microestrutura formada, conforme apresentado na Figura 13.

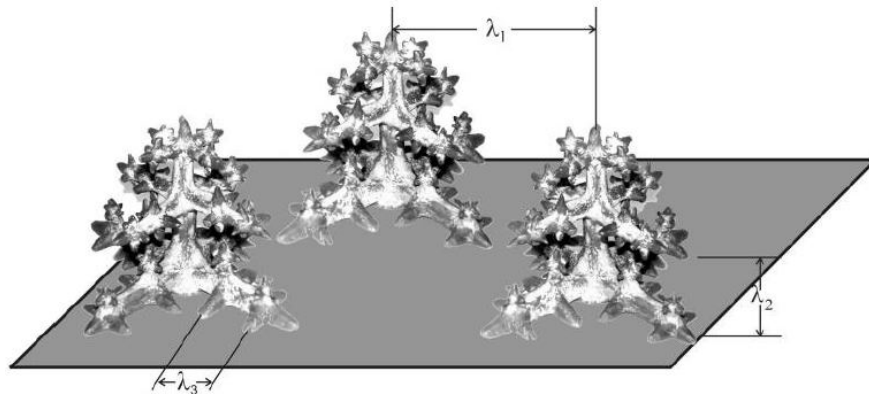


Figura 13. Esquema representativo das ramificações interdendríticas primárias (λ_1), secundárias (λ_2) e terciárias (λ_3) [15].

Uma interessante forma de estudar o crescimento de células e dendritas em peças fundidas é por meio da análise de estruturas brutas obtidas a partir de sistemas de solidificação unidirecional. Modelos teóricos [16,42-46], fundamentados nesses sistemas de solidificação, foram desenvolvidos para examinar a influência das variáveis térmicas da solidificação sobre os espaçamentos celulares e dendríticos primários e secundários. Para espaçamentos interdendríticos primários, somente os modelos de Hunt-Lu e Bouchard-Kirkaldy foram 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 da Equação 3.1:

$$(\lambda_C, \lambda_1, \lambda_2) = c(G_L, v_L, \dot{T})^{-b}, \quad (\text{Eq. 3.1})$$

3.4 RESISTÊNCIA MECÂNICA

As propriedades mecânicas de estruturas brutas de solidificação, à temperatura ambiente, tendem a ser melhoradas com o refino microestrutural do metal ou liga estudada. Além dos espaçamentos interdendríticos ou intercelulares, o arranjo microestrutural encontrado nessas estruturas composto por tamanho de grão, forma, tamanho e distribuição de eventuais poros, produtos segregados e outras fases, irão também determinar o comportamento mecânico global da liga, representado por tensões e/ou deformações. A Figura 14 mostra uma representação esquemática de uma microestrutura com os elementos resultantes da solidificação [9,15,17].

Neste contexto, diversos trabalhos foram desenvolvidos no intuito de estabelecer correlações entre propriedades mecânicas de tração e crescimento dendrítico/celular de ligas Al-Cu [47], Al-Si [48], Zn-Al [24,49], Al-Ni [50] e Al-Fe [51]. Todos estes trabalhos concluíram que o refino do parâmetro microestrutural (espaçamento celular ou dendrítico) proporciona um aumento do limite de resistência à tração.

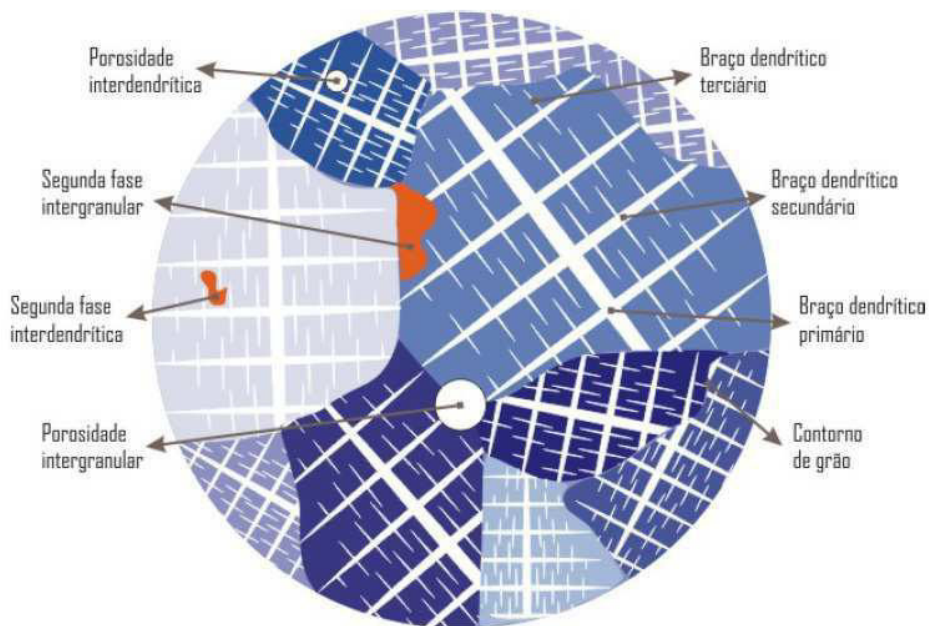


Figura 14. Representação esquemática do arranjo microestrutural de fundidos [15].

3.4.1 Propriedades mecânicas de ligas à base de Sn

As estruturas resultantes na região de solda ou no recobrimento superficial são estruturas brutas de fusão. Segundo Bresciani [52] a resistência da junta depende fundamentalmente de sua estrutura fundida e da capacidade de interação entre o metal de adição e o metal base, visto que o processo difusivo entre a liga adicionada e o metal base pode modificar a estrutura da junta soldada. A interação resultante do metal base e da liga depende da afinidade físico-química entre o metal líquido e a superfície do substrato, que é expressa pelo grau de molhamento. Neste contexto, pode-se inserir as ligas de soldagem empregadas em placas de circuito eletrônico e em vários outros dispositivos eletrônicos como as ligas eutéticas Sn-37%Pb ou ligas Sn-40%Pb [1]. Essas tradicionais ligas de soldagem Sn-Pb por muito anos foram a melhor opção para fabricação de produtos eletrônicos devido ao seu baixo ponto de fusão, baixo custo e bom molhamento em substratos de Ni/Au, Pd e principalmente de Cu [2,3].

Apesar destas vantagens, restrições criadas por órgãos ambientais da Europa e de outros países vêm ao longo dos últimos 15 anos tentando minimizar ou remover por completo a presença de Pb em produtos eletrônicos, devido sua toxicidade que traz danos ambientais e riscos ao ser humano.

A União Europeia (UE) foi particularmente agressiva na busca pela remoção do Pb em produtos eletrônicos. Em junho de 2000, A UE adotou duas diretrizes: *The Waste of Electrical and Electronic Equipment* (WEEE) e *The Directive of the Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances* (RoHS). A primeira diretriz relatava que o Pb deveria ser removido por completo de qualquer produto eletroeletrônico em péssimas condições de uso e a segunda diretriz proibia a presença de Pb em componentes eletroeletrônicos que seriam produzidos a partir de 1 de julho de 2006 [5].

No Japão, embora não existisse leis governamentais que proibissem o uso de Pb em dispositivos eletrônicos, em 1998 o comitê organizador do *Japan Institute of Electronics Industry Development Association* (JEIDA) estabeleceu um roteiro para a comercialização de ligas de soldagem livres de Pb no país. Desde então, a indústria eletrônica no Japão tornou-se atuante na busca de

produtos livres de Pb, impulsionando várias companhias do ramo eletrônico a introduzir dispositivos sem a presença do Pb, incluindo: Toshiba em 2000, Panasonic em 2001, Sony em 2001, Hitachi em 2001 e NEC em 2002.

Nos Estados Unidos, semelhantemente ao Japão, não existiam leis que inibissem o uso de Pb em dispositivos eletroeletrônicos. Contudo, a Agência de Proteção Ambiental dos EUA acabou listando os 17 elementos químicos de maior ameaça para a saúde do ser humano, estando o Pb presente entre eles. Dessa forma, o *Interconnecting and Packaging Electrical Circuits Institut* desenvolveu um roteiro para a circulação de produtos livres de Pb nos EUA e desde então, companhias como Motorola, Cisco e Intel buscam, quase que intensamente, desenvolver e introduzir dispositivos eletrônicos livres de Pb [5,53].

Portanto, o desenvolvimento de ligas de soldagem livres de Pb torna-se uma tarefa essencial e urgente nas indústrias de dispositivos eletrônicos. Em ligas de soldagem aplicadas na união de interconexões eletrônicas, o comportamento à fadiga é uma das principais preocupações, uma vez que o material de solda funciona como um suporte mecânico para fixar microcomponentes eletrônicos em placas de circuito impresso. É conhecido que estas ligas de soldagem estão sujeitas a processos de fadiga de baixo ciclo e que a variação de temperatura induz tensões cíclicas na região de solda devido à incompatibilidade entre os coeficientes de expansão térmica do componente eletrônico e da placa de circuito impresso.

Desta forma, dados de resistência à fadiga (baixo ciclo) são necessários para avaliar o comportamento a fadiga destas ligas de solda. Assim, com o propósito de comparar o comportamento à fadiga da liga Sn-37%Pb e Sn-0,7%Cu, Pang et. al. [54] mostraram que a liga de soldagem livre de Pb apresentou maiores valores de vida à fadiga (baixo ciclo) que a liga convencional Sn-37%Pb. Os autores afirmaram que este efeito é válido para frequências de 1 Hz a 298 K (25°C) e 10^{-3} Hz a 398 K (125°C). Relataram que em geral o aumento da temperatura provoca uma diminuição da vida à fadiga para as duas ligas avaliadas e que o aumento da frequência proporciona maiores valores de vida à fadiga. Confirmando os resultados de Pang e

coautores [54], Lin et. al. [55] investigando ligas de soldagem livres de Pb para aplicações em *flip chips interconnects* (conexões mecânicas e elétricas entre um circuito integrado semiconductor e uma placa elétrica), indicaram que ligas eutéticas Sn-0,7%Cu são mais adequadas no uso deste componentes, uma vez que apresentaram maiores valores de vida à fadiga em ciclos térmicos e isotérmicos. Os resultados mostraram também que esta liga sofre grande deformação durante a formação e propagação de trincas nas regiões soldadas. Quando os dispositivos eletrônicos estão em operação, as conexões soldadas estão sujeitas a cargas e deformações mecânicas. Estas cargas e deformações aumentam pelo fato de os componentes envolvidos no conjunto possuírem diferentes coeficientes de expansão térmica e diferentes respostas aos esforços aplicados. Deste modo, propriedades de tração como limite de resistência à tração (σ_u), limite de escoamento (σ_y) e alongamento específico (δ) são necessárias para descrever o comportamento mecânico de regiões soldadas presentes em equipamentos eletrônicos [1].

EI-Daly e Hammad [2] analisaram os efeitos de pequenas adições de Ag e/ou In na microestrutura e nas propriedades mecânicas da liga eutética Sn-0,7%Cu e verificaram que a presença destes elementos na liga provoca um aumento no σ_u e no alongamento específico. Este comportamento pode ser visualizado na Figura 15. Tal aumento pode está relacionado com a presença dos compostos intermetálicos Cu_6Sn_5 , Ag_3Sn , $InSn_4$, In_4Ag_9 na matriz de Sn. Quando comparado com o sistema Sn-Cu, o sistema quaternário Sn-Cu-Ag-In, apresenta valores de σ_u e σ_y , 215% e 255% superiores, respectivamente.

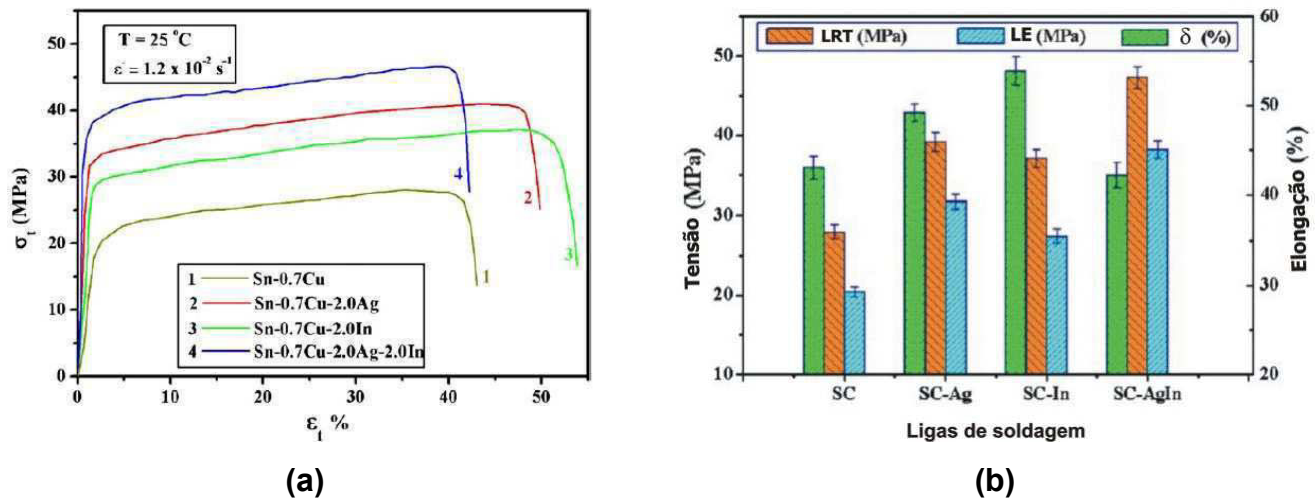


Figura 15. (a) Curvas tensão-deformação obtidas a 25°C com velocidade de ensaio de $1,2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ para as ligas Sn-0,7%Cu, Sn-0,7%Cu-2%Ag, Sn-0,7%Cu-2%In e Sn-0,7%Cu-2%Ag-2%In; (b) propriedades mecânicas das ligas de soldagem: limite de resistência à tração (σ_u), limite de escoamento (σ_y) e alongamento específico total (δ) [adaptada de 2].

Garcia [56] investigou correlações entre parâmetros estruturais de solidificação e propriedades mecânicas de ligas Sn-Ag e Sn-Bi solidificadas unidirecionalmente em regime transiente de calor. Através de ensaios de tração à temperatura ambiente determinou propriedades mecânicas como σ_u , σ_y e δ , conforme mostra a Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Valores dos limites de resistência à tração, limites de escoamento e alongamento específico das ligas Sn-2%Ag, Sn-3,5%Ag e Sn-40%Bi [56].

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

Os compostos intermetálicos desempenham um papel importante nas características mecânicas nas ligas de soldagem. Neste contexto, Tsukamoto et. al. [57] investigaram medidas de módulo de elasticidade e dureza de compostos intermetálicos Cu_6Sn_5 e $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ formados na interface entre a ligas de soldagem Sn-0,7%Cu e Sn-0,7%Cu-0,05%Ni e substratos de Cu, usando testes de nanodureza. Estes autores concluíram que os intermetálicos contendo Ni possuem dureza e modulo de elasticidades superiores aos intermetálicos Cu_6Sn_5 . A Figura 16 mostra as identações feitas no intermetálico Cu_6Sn_5 . A investigação das propriedades mecânicas e dos mecanismos de deformação destes intermetálicos pode permitir a avaliação do comportamento mecânico juntas de soldagem.

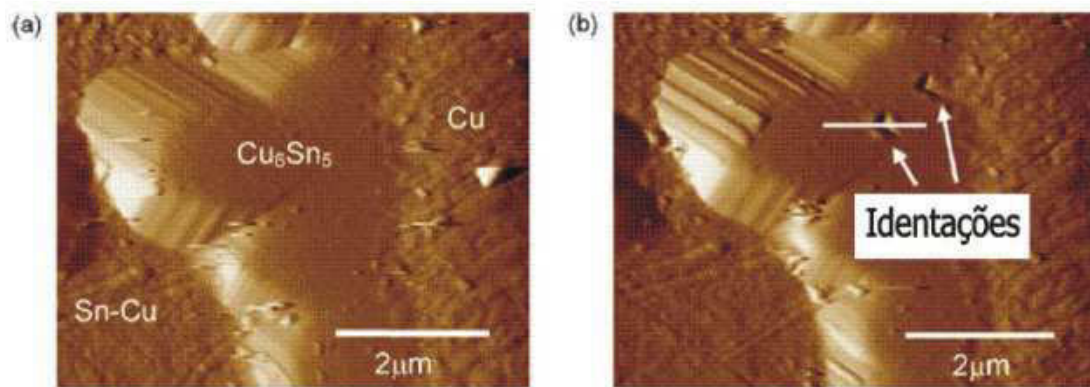


Figura 16. Identações feitas nos intermetálicos Cu_6Sn_5 formados na interface Sn-0,7%Cu/Cu [Adaptada de 57].

3.5 LIGAS ALTERNATIVAS DE SOLDAGEM LIVRES DE CHUMBO

A seleção de uma liga de soldagem para dispositivos eletrônicos deve levar em conta o seu ponto de fusão, uma vez que terão forte impacto nos materiais poliméricos utilizados nestes microcomponentes, além de outras questões importantes na fabricação como o custo, a disponibilidade e as características de molhamento. Com um ponto de fusão de 183°C , os sistemas binários Sn-Pb permitem condições de soldagem branda que são compatíveis

para diversos substratos e dispositivos. Como um dos primeiros componentes de soldas eutéticas, o Pb fornece muitas vantagens técnicas, que incluem:

- Pb reduz as tensões superficiais do estanho puro, que é de 550 mN/m a 232°C, para 470 mN/m a 280°C em ligas Sn-37%Pb, facilitando o molhamento;
- Como uma impureza no estanho, o Pb, mesmo que em pequenas quantidades (0,1% em peso) impede a transformação de β -Sn (estanho branco) para α -Sn (estanho cinza). Caso esta transformação ocorra, ela resultará em perda de integridade estrutural para a região soldada.

Estes fatores, associados à disponibilidade e ao baixo custo do Pb, fazem deste metal um elemento de liga ideal para ligas a base de estanho. Na literatura, tem-se uma base de conhecimento relativamente bem estabelecida sobre a metalurgia física, propriedades mecânicas, química do fluxo, processo de fabricação e confiabilidade das ligas Sn-Pb existentes. Cerca de 20 anos atrás, a montagem de microcomponentes eletrônicos e equipamentos de soldagem branda eram quase que exclusivamente projetados para ligas Sn-Pb [1].

A escolha de uma liga de soldagem está baseada principalmente na comparação de propriedades de soldagem com a liga convencional Sn-Pb [58]. Abtew e Selvaduray [1] citam que as principais características para o uso de ligas de soldagem em equipamentos eletroeletrônicos são: temperatura de fusão ou da linha *liquidus*, grau de molhamento (principalmente em Cu), custo, ambientalmente correta, disponibilidade, adequação aos processos atuais, possibilidade de levantamento de taxas de resfriamento em substratos de Cu e reciclabilidade. Quanto às propriedades que fornecem confiabilidade e desempenho, pode-se citar: condutividades térmica e elétrica, coeficiente de expansão térmica, resistência à fadiga e corrosão/oxidação e formação de compostos intermetálicos. Dentre todas estas características, o grau de

molhamento entre o metal de adição e o substrato, que é quantificado através de medições de ângulo de contato (θ) é o mais investigado e relatado na literatura [59-62]. Por exemplo, Arenas e Acoff [59] estudaram o comportamento de molhamento de ligas de soldagem livres de Pb em substratos de Cu através de medidas de ângulo de contato. Os resultados para as ligas Sn-3,5%Ag, Sn-3,5%Ag-4,8%Bi, Sn-3,8%Ag-0,7%Cu e Sn-0,7%Cu mostraram que em média θ variou entre 33° a 42°, enquanto que para a liga eutética Sn-37%Pb ângulos de contato próximos de 13° foram obtidos. Os maiores valores de ângulo de contato encontrados para as ligas livres de Pb podem ser explicados pelo aumento na tensão interfacial de vapor/liga de soldagem causada pela ausência de Pb nestas ligas.

O resultado destes esforços é o grande número de trabalhos e pesquisas científicas desenvolvidas ao longo dos últimos 15 anos para o entendimento de ligas de soldagem livres de Pb na indústria eletrônica [2,8]. A Tabela 3.2 apresenta algumas destas ligas e mostra os seus principais elementos constituintes. Essas ligas de soldagem são normalmente sistemas binários e ternários, chegando a alguns casos a ligas quaternárias. Pode-se verificar que a maioria dessas ligas tem o estanho como elemento majoritário [1].

Tabela 3.2 Ligas de soldagem com e livres de Pb [1].

Ligas de soldagem	Sn	In	Zn	Ag	Bi	Sb	Cu	Mg	Fe	Pb	Ni
Sn-37%Pb	63,0									37,0	
Sn-40%Pb	60,0									40,0	
Bi-26%In-17%Sn	17,0	26,0			57,0						
Bi-32%In		32,0			68,0						
Bi-41,7%Sn-1,3%Zn	41,7		1,3		57,0						
Bi-41%Sn-1%Ag	41,0			1,0	58,0						
Bi-41%Sn-1%Pb	41,0				58,0					1,0	
Bi-42%Sn	42,0				58,0						
Bi-43%Sn (eutética)	43,0				57,0						
Bi-43%Sn-2,5%Fe	43,0				54,5				2,5		
Bi-45%Sn-0,33%Ag	45,0			0,3	54,7						
In-3%Ag		97,0		3,0							
In-34%Bi		66,0			34,0						
In-48%Sn (eutética)	48,0	52,0									
Sn-1%Ag-1%Sb	98,0			1,0		1,0					
Sn-1%Ag-1%Sb-1%Zn	97,0		1,0	1,0		1,0					
Sn-2,5%Ag-0,8%Cu-0,5%Sb	96,2			2,5		0,5	0,8				
Sn-2,8%Ag-20%In	77,2	20,0		2,8							
Sn-25%Ag-10%Sb				25,0		10,0					
Sn-2%Ag	98,0			2,0							
Sn-2%Ag-0,8%Cu-0,6%Sb	96,6			2,0		0,6	0,8				
Sn-2%Ag-0,8%Cu-6%Zn	91,2		6,0	2,0			0,8				
Sn-2%Ag-0,8%Cu-8%Zn	89,2		8,0	2,0			0,8				
Sn-3,5%Ag	96,5			3,5							
Sn-3,5%Ag-<6%Bi	90,5			3,5	6,0						

Sn-3,5%Ag-1%Zn	95,5		1,0	3,5							
Sn-3,5%Ag-1%Zn-0,5%Cu	95,0		1,0	3,5			0,5				
Sn-3,6%Ag-1,5%Cu	94,9			3,6			1,5				
Sn-4,7%Ag-1,7%Cu	93,6			4,7			1,7				
Sn-4%Ag	96,0			4,0							
Sn-4%Ag-7%Sb	89,0			4,0		7,0					
Sn-4%Ag-7%Sb-1%Zn	88,0		1,0	4,0		7,0					
Sn-10%Bi-0,8%Cu	89,2				10,0		0,8				
Sn-10%Bi-0,8%Cu-1%Zn	88,2		1,0		10,0		0,8				
Sn-10%Bi-5%Sb	85,0				10,0	5,0					
Sn-10%Bi-5%Sb-1%Zn	84,0		1,0		10,0	5,0					
Sn-4,8%Bi-3,4%Ag	91,8			3,4	4,8						
Sn-42%Bi	58,0				42,0						
Sn-45%Bi-3%Sb	52,0				45,0	3,0					
Sn-45%Bi-3%Sb-1%Zn	51,0		1,0		45,0	3,0					
Sn-56%Bi-1%Ag	43,0			1,0	56,0						
Sn-57%Bi-1,3%Zn	41,7		1,3		57,0						
Sn-5%Bi-3,5%Ag	91,5			3,5	5,0						
Sn-75%Bi-2%Ag-0,5%Cu	90,0			2,0	75,0		0,5				
Sn-0,75%Cu	99,25						0,75				
Sn-0,7%Cu (eutética)	99,3						0,7				
Sn-0,7%Cu-0,03%Ni	99,27						0,7				0,03
Sn-0,7%Cu-0,05%Ni	99,25						0,7				0,05
Sn-0,7%Cu-0,06%Ni	99,24						0,7				0,06
Sn-0,7%Cu-0,1%Ni	99,2						0,7				0,1
Sn-2%Cu-0,8%Sb-0,2%Ag	97,0			0,2		0,8	2,0				
Sn-3%Cu	97,0						3,0				
Sn-4%Cu-0,5%Ag	95,5			0,5			4,0				
Sn-10%In-1%Ag-(0-10,5) %Bi	78,5	10,0		1,0	10,5						

Sn-10%In-1%Ag	89,0	10,0		1,0							
Sn-20%In-2,8%Ag	77,2	20,0		2,8							
Sn-42%In	58,0	42,0									
Sn-5%In-3,5%Ag	91,5	5,0		3,5							
Sn-10%In-1%Ag-0,5%Sb	88,5	10,0		1,0		0,5					
Sn-36%In	64,0	36,0									
Sn-50%In	50,0	50,0									
Sn-8,8%In-7,6%Zn	83,6	8,8	7,6								
Sn-2%Mg (eutética)	98,0						2,0				
Sn-5%Sb	95,0					5,0					
Sn-4%Sb-8%Zn	88,0		8,0			4,0					
Sn-7%Zn-10%In-2%Sb	81,0	10,0	7,0			2,0					
Sn-8%Zn-10%In-2%Bi	80,0	10,0	8,0		2,0						
Sn-8%Zn-4%In	88,0	4,0	8,0								
Sn-8%Zn-5%In-(0,1-0,5)%Ag	86,5	5,0	8,0	0,5							
Sn-9%Zn-10%In	81,0	10,0	9,0								
Sn-5,5%Zn-4,5%In-3,5%Bi	86,5	4,5	5,5		3,5						
Sn-6%Zn-6%Bi	88,0		6,0		6,0						
Sn-9%Zn (eutética)	91,0		9,0								
Sn-9%Zn-5%In	86,0	5,0	9,0								

3.6 MICROADIÇÕES DE Ni

É conhecido que a microestrutura e propriedades de ligas Sn-0,7%Cu podem ser alteradas por meio da adição de elementos de liga e por elementos de terras raras [58,63,64]. A adição de 20-1000ppm de Ni em ligas eutéticas Sn-Cu melhora consideravelmente as propriedades de soldagem. Quantidades maiores que 20ppm são suficientes para obtenção de ligas de boa fluidez e boa soldabilidade, garantindo ainda adequada resistência mecânica da junta soldada [8,65,14]. A Figura 17 mostra que a liga Sn-0,7%Cu com 600ppm de Ni

pode com êxito soldar campos de solda distanciados 0,5 mm sem formar pontes entre os pingos de solda.

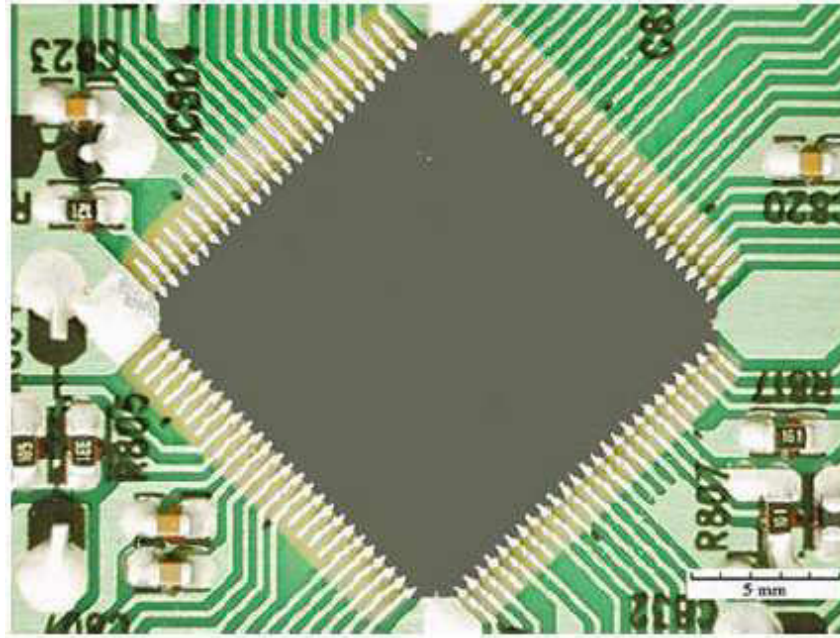


Figura 17. Fotografia dos pontos de soldagem realizados com a liga Sn-0,7%Cu-600ppmNi em um circuito com 100 pinos do tipo QFP (*Quad Flat Package*) [65].

A adição de Ni pode também incrementar fortemente grau de molhamento entre o metal de adição (liga de soldagem livre de Pb) e o metal base (placa de circuito eletrônico, por exemplo). Recentemente, Dahle et. al. [7] estudaram o efeito da adição de pequenas quantidades de Ni no comportamento de solidificação de ligas Sn-0,7%Cu e observou três importantes alterações na solidificação desta liga com a adição de 600ppm de Ni. Primeiro, a fase Cu_6Sn_5 tornou-se maior e mais arredondada. Segundo, houve uma pequena redução na fração volumétrica de dendritas primárias ricas em Sn. E terceiro, ocorreu uma mudança no modo de solidificação eutética. Além disso, estes autores relataram que a maioria do Ni estaria concentrada nos intermetálicos Cu_6Sn_5 , confirmando estudos anteriores que afirmavam que o Ni possui extensa solubilidade no Cu_6Sn_5 [7].

Gourlay e coautores [8] verificaram a influência do teor de Ni (0-1000ppm) nas alterações microestruturais e na solidificação de ligas eutéticas Sn-0,7%Cu por meio de ensaios reológicos. Os experimentos reológicos mostraram que a rotação da pá no centro térmico do reômetro ocorreu mais facilmente para a liga Sn-0,7%Cu com 600ppm de Ni do que para a liga Sn-0,7%Cu. Isto apoia as observações microestruturais relatadas anteriormente, onde a mudança no modo de solidificação passou de um crescimento próximo as paredes do molde para um crescimento equiaxial ao longo de toda a amostra Sn-0,7%Cu-0,06%Ni [7]. A transição morfológica ocorreu entre 0-300ppm de Ni. Por fim, para 600ppm de Ni, a microestrutura mostrou-se com predomínio de grãos equiaxiais.

Um recente estudo [34] avaliou a estabilidade do intermetálico Cu_6Sn_5 hexagonal na liga de soldagem Sn-0,7%Cu-0,05%Ni utilizando técnicas de caracterização como DRX, MEV, MET e DSC. A Figura 18 mostra a seção transversal de uma amostra soldada em substrato de Cu de uma placa de circuito eletrônico realizada usando-se uma liga Sn-0,7%Cu e uma liga com 500ppm de Ni (Sn-0,7%Cu-0,05%Ni). Fissuras foram observadas na camada formada por compostos intermetálicos entre a liga de soldagem e o substrato de Cu. Estes intermetálicos são do tipo Cu_6Sn_5 e se apresentaram com menos fissuras quando o Ni é adicionado à liga Sn-0,7%Cu. Esta camada de intermetálico é crucial para as propriedades mecânicas de juntas soldadas e estas observações de diferentes comportamentos na presença de Ni devem ser estudadas, visto que a literatura apresenta poucas informações sobre este tipo de ocorrência. Portanto, a estabilização do intermetálico $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ hexagonal devido a presença de Ni pode impedir uma mudança de volume mais acentuada, que por sua vez, poderia contribuir para o processo de fissuramento de juntas soldadas de ligas não modificadas com Ni, onde a transformação hexagonal/monoclínica ocorre em aproximadamente 186°C.

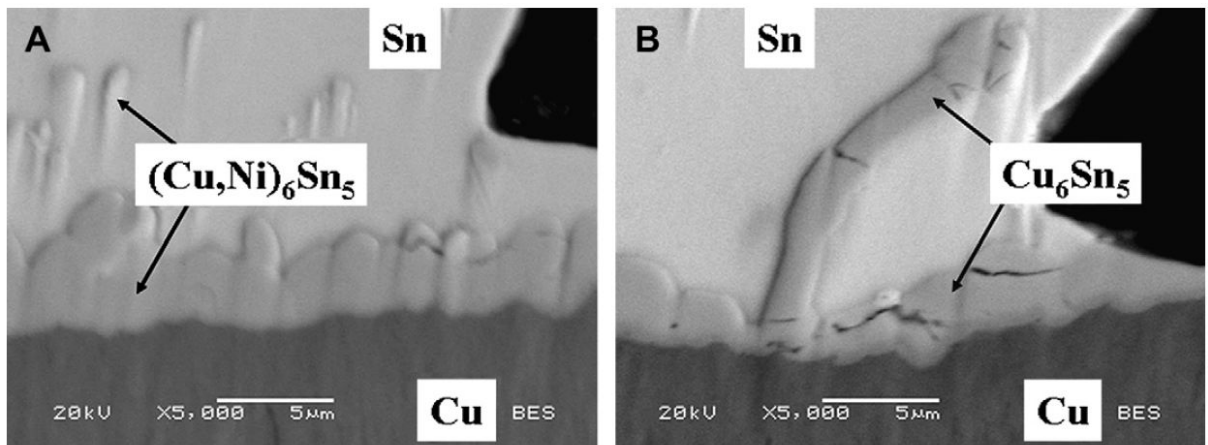


Figura 18. Seção transversal de uma região de solda em substrato de Cu com as ligas (a) Sn-0,7%Cu-0,05%Ni e (b) Sn-0,7%Cu [Adaptada de 34].

Estudando a estabilização de fases e de fissuras em camadas de reação entre ligas de soldagem Sn-Cu-Ni e substrato de Cu, Nogita et. al. [35] relataram que a microadição de Ni em ligas eutéticas Sn-0,7%Cu alterou a morfologia dos intermetálicos presentes na interface liga de soldagem/Cu, passando de uma morfologia mais facetada e descontínua para uma morfologia mais arredondada e contínua; e também o número de fissuras nessas regiões. A Figura 19 apresenta seções transversais da interface Sn-0,7%Cu/Cu e Sn-0,7%Cu-0,05%Ni/Cu obtidas a partir do processo BGA (*Ball Grid Array Process*) e a Figura 20 mostra regiões de interface Sn-0,7%Cu/Cu e Sn-0,7%Cu-0,05%Ni/Cu obtidas a partir do processo Dip (*Dip Process*) após ataque de dissolução da matriz. É possível observar fissuras na liga sem modificação de Ni (Figura 19 e 20), enquanto que para a liga modificada com Ni, a presença destes defeitos é menos intensa. Portanto, acredita-se que o Ni reduz a intensidade de fissuramentos em compostos intermetálicos formados na interface liga de soldagem/substrato de Cu [40]. As microestruturas apresentadas nas Figura 19 e 20 mostraram que o tamanho de grão $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ da liga contendo Ni é significativamente menor que o apresentado pela liga sem adição. Este menor tamanho de grão pode proporcionar uma

melhora na tenacidade à fratura destas ligas contendo Ni, que reduzirão a tendência de compostos intermetálicos fraturarem durante serviço [39].

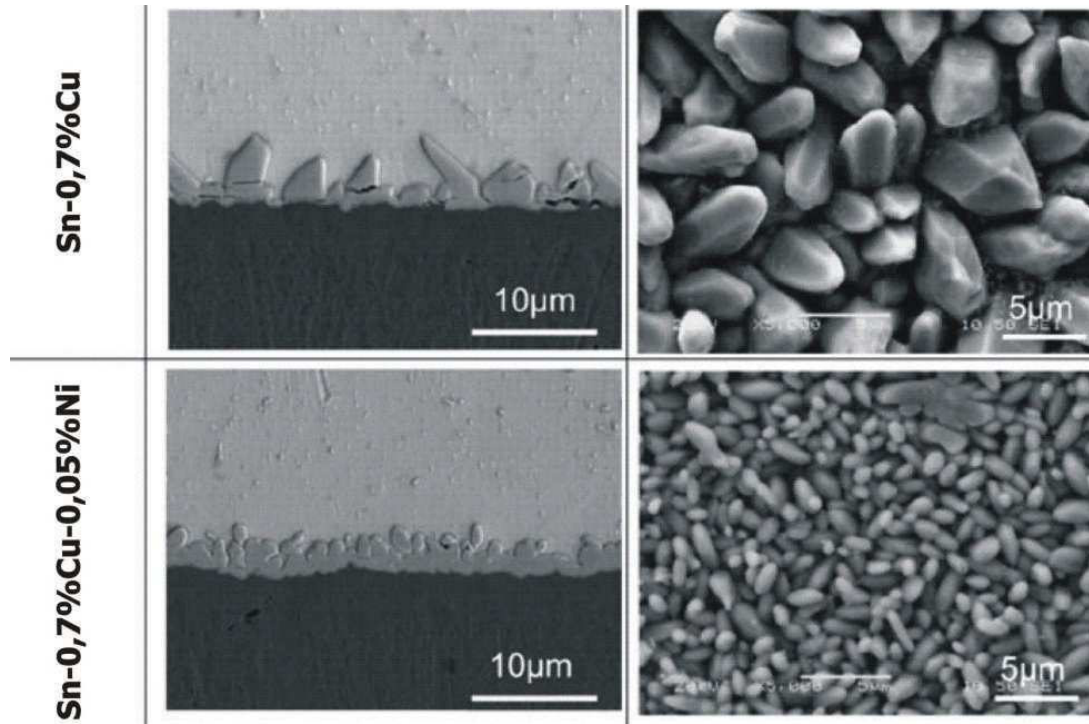


Figura 19. Seção transversal de uma região soldada entre as ligas de soldagem Sn-Cu-Ni obtidas pelo processo BGA [Adaptada de 40].

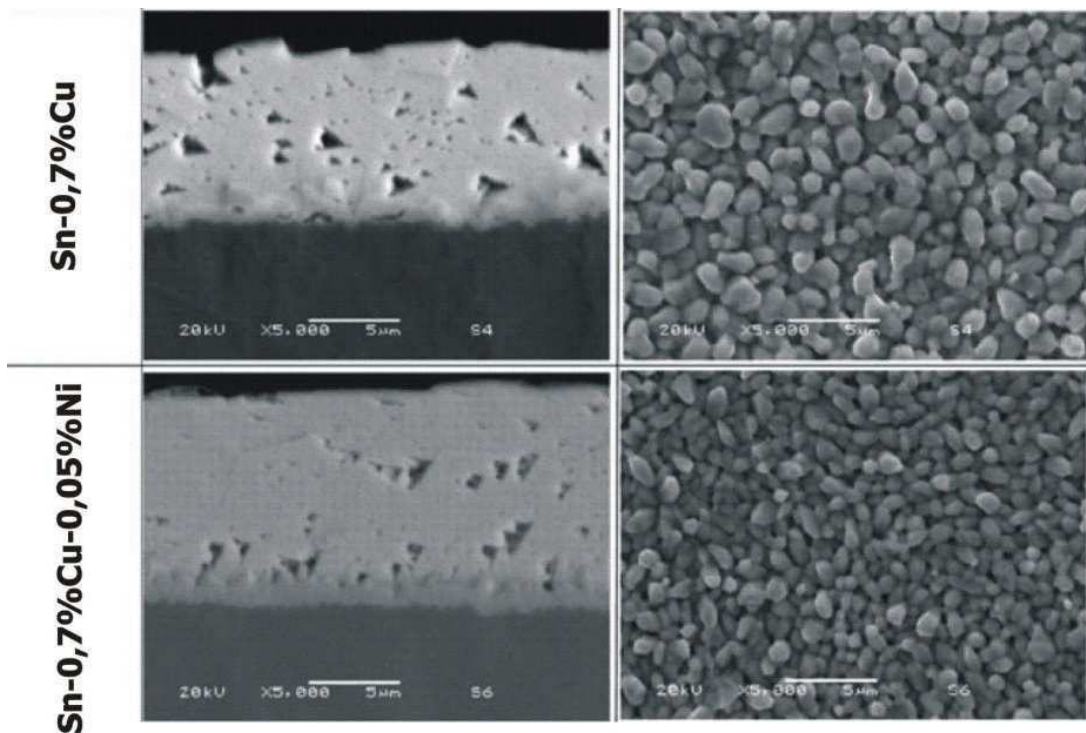
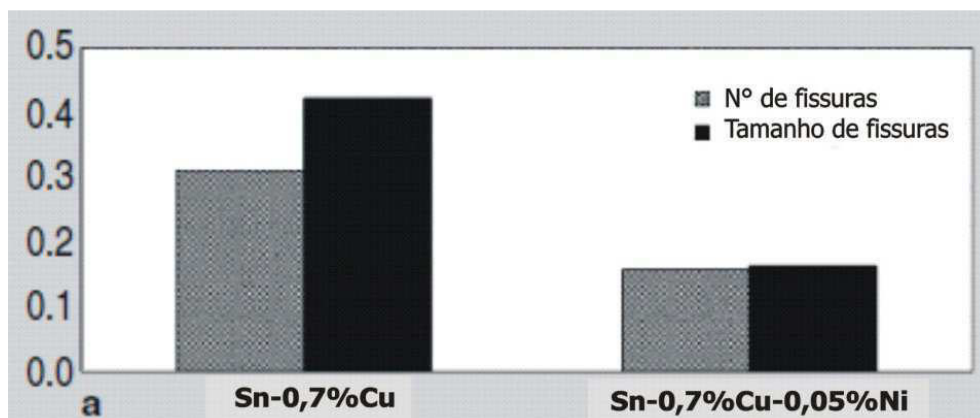


Figura 20. Seção transversal de uma região soldada entre as ligas de soldagem Sn-Cu-Ni obtidas pelo processo Dip [Adaptada de 40].

A influência das pequenas adições de Ni na redução do número de fissuras nas regiões de soldadas para ambos os processos analisados pode ser visualizada na Figura 21.



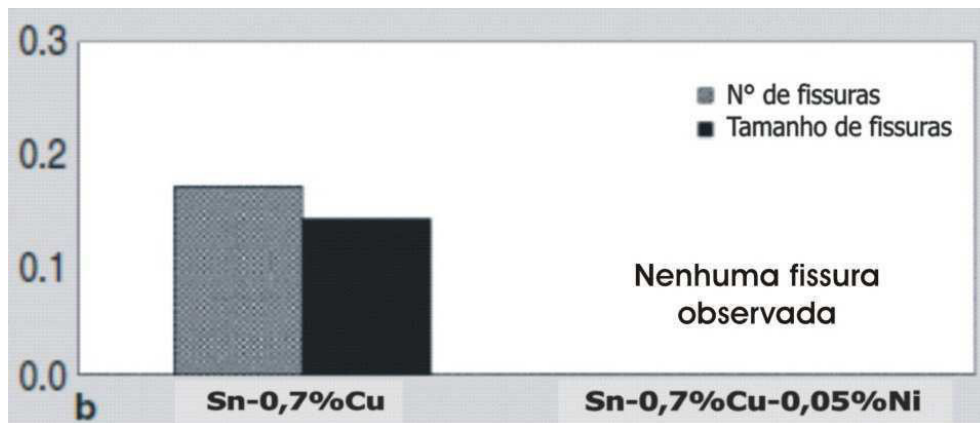


Figura 21. Efeito da microadição de Ni no número e tamanho de fissuras em compostos intermetálicos obtidos pelos processos de (a) BGA (b) Dip [Adaptada de 35].

Para verificar as alterações decorrentes da adição de Ni no comportamento de solidificação e soldabilidade de ligas Sn-0,7%Cu, Ventura e colaboradores [65] realizaram análises microestruturais e medidas de comprimento de fluidez. Segundo estes autores a presença de Ni modificou a fração volumétrica de dendritas primárias ricas em estanho e alterou a morfologia dos precipitados. O escoamento da liga modificada Sn-0,7%Cu-(xNi) mostrou-se dependente das quantidades adicionadas de Ni. Para adições de Ni entre 300-400ppm, a fluidez aumentou significativamente. O maior valor de fluidez foi relatado para a modificação com aproximadamente 500ppm, conforme mostra a Figura 22. Este fato está ligado ao predomínio da fase eutética na matriz de Sn, enquanto que as microestruturas com morfologias dendríticas estão relacionadas com menores valores de fluidez.

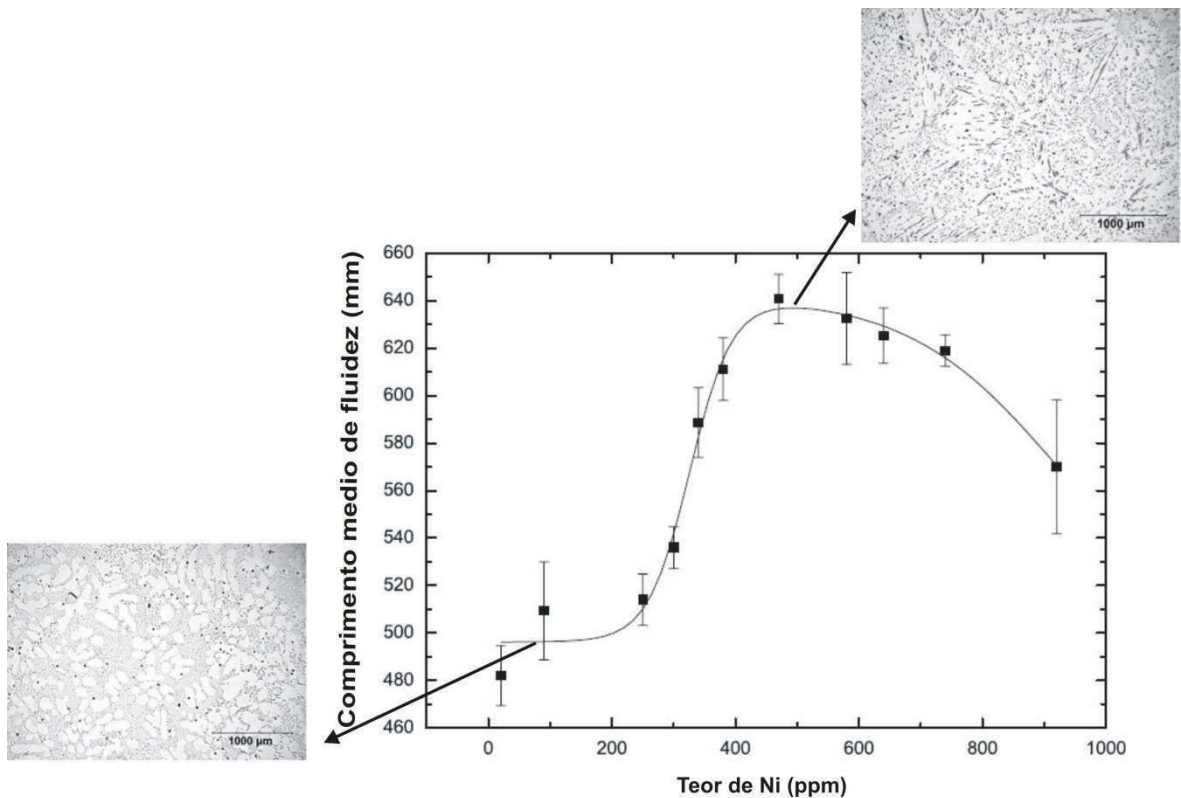


Figura 22. Grau de fluidez médio versus teor de Ni para ligas Sn-0,7%Cu-xNi [Adaptada de 65].

Nishikawa et. al. [66] examinaram reações interfaciais entre ligas de soldagem Sn-Cu-Ni em substrato de Cu, verificando eventos de dissolução do Cu e também o efeito da adição de Ni na formação de compostos intermetálicos. A Figura 23 mostra uma representação esquemática do processo de dissolução do substrato de Cu (pequena espessura) que ocorre durante o processo de soldagem branda. As medidas de espessura da camada diluída são apresentadas na Figura 24. As imagens de interface mostraram que todas as ligas modificadas com Ni apresentaram interfaces completamente diferentes da liga sem adição de Ni. Na liga eutética Sn-0,7%Cu verificou-se uma camada de compostos intermetálicos bem irregular com intermetálicos na forma de agulhas finas. Enquanto, que para as ligas Sn-0,7%Cu com 500, 1000 e 2000ppm de Ni, a camada de reação se apresentou de forma plana, independente da quantidade de Ni presente.

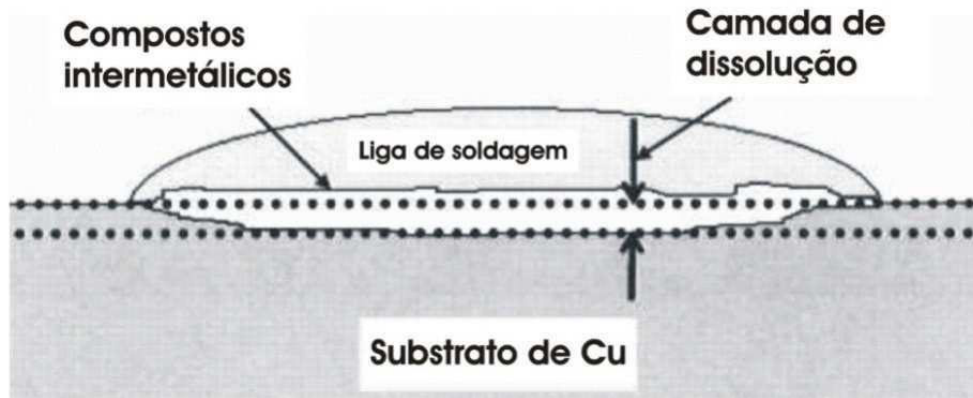


Figura 23. Definição da camada de dissolução para o substrato de Cu [Adaptada de 66].

Na Figura 24a é possível observar o efeito do teor de Ni na espessura diluída para cada tempo de processo (1, 5 e 12 minutos) de refusão utilizado. A espessura diluída aumentou com o aumento do tempo de refusão para todas as quatro ligas. Esta figura mostrou que a espessura de dissolução do substrato de Cu aumentou à medida que o teor de Ni foi elevado. O efeito da quantidade de Ni na espessura da camada formada por compostos intermetálicos está representado na Figura 24b. Sabe-se que o crescimento excessivo da camada de intermetálicos na interface liga de soldagem/substrato traz efeitos negativos para região soldada. Notou-se nesta figura que as menores espessuras de intermetálicos são formadas para a liga com 500ppm de Ni, independente do tempo de refusão. Ou seja, a adição de 500ppm de Ni parece reduzir efetivamente a formação de compostos intermetálicos na região de interface, reduzindo a probabilidade de falhas durante serviço.

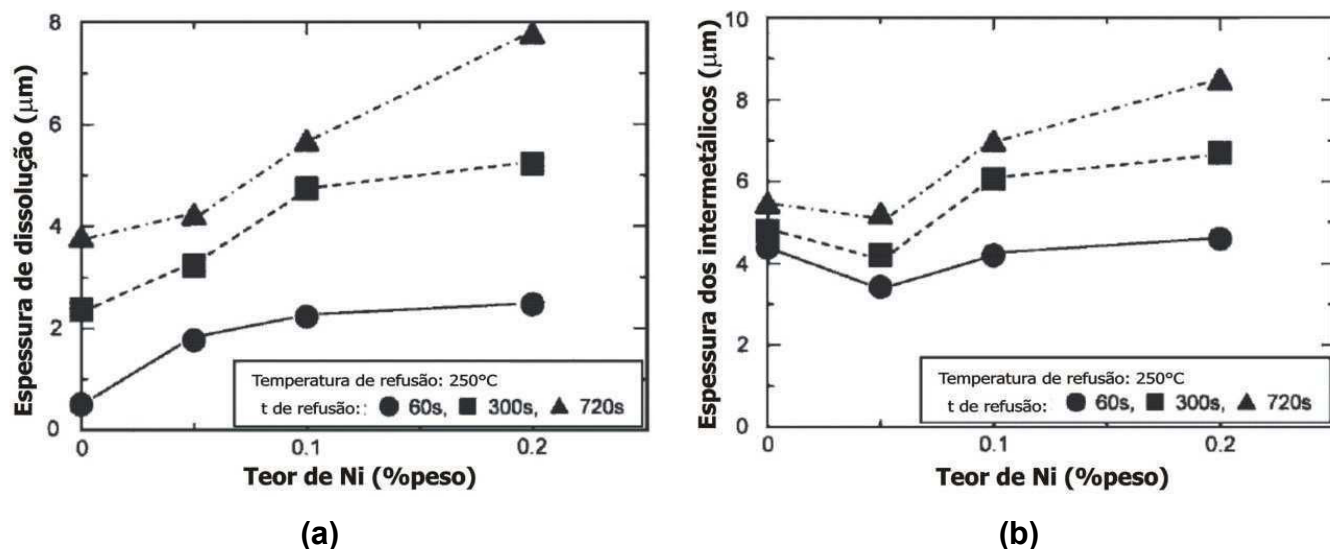


Figura 24. Efeito do teor de Ni (a) na espessura diluída para cada tempo de processo de refusão e (b) na espessura da camada formada por compostos intermetálicos [Adaptada de 66].

Sabe-se que durante o processo de soldagem branda, a liga de soldagem fundida reage com o substrato provocando o surgimento de compostos intermetálicos. É desejável que a camada formada por estes compostos tenha uma pequena espessura, permitindo que ligações metalúrgicas sejam alcançadas. Contudo, uma região com excesso de compostos intermetálicos pode ter um efeito danoso para a junta soldada. Portanto, a degradação por envelhecimento em junções de placas eletrônicas é uma preocupação crítica na indústria de microcomponentes eletrônicos. Para minimizar os problemas associados à soldagem de microcircuitos eletrônicos, a cinética das reações interfaciais deve ser entendida. Entretanto, pouco se conhece ainda sobre as propriedades básicas e interfaciais da interação entre ligas Sn-Cu-Ni e substrato de Cu. Assim, Yoon e coautores [67] analisaram a cinética envolvida no crescimento de compostos intermetálicos para ligas de soldagem Sn-Cu-Ni/Cu durante o estado de solidificação e envelhecimento após o processo de brasagem. A energia de ativação para o crescimento desses intermetálicos foi calculada a partir da equação de Arrhenius. A liga utilizada neste trabalho foi uma liga hipoeutética Sn-0,6%Cu-0,05%Ni. As

micrografias mostraram que na junta como soldada, compostos Cu_6Sn_5 e $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ foram identificados na interface liga de soldagem/Cu e a espessura média dos intermetálicos foi de aproximadamente de $0,8 \mu\text{m}$. O intermetálico Cu_3Sn não foi encontrado tanto para a condição soldada (sem envelhecimento) como para os tratamentos de envelhecimento de 80 , 100 e 120°C . Após um envelhecimento a 150°C por 30 dias, o intermetálico Cu_3Sn surgiu. Os autores comentaram que o mecanismo de crescimento de compostos intermetálicos para o par Sn-Cu-Ni/Cu é um processo de difusão controlado. A taxa de crescimento para camadas de intermetálicos cresce com o tempo e a temperatura.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A metodologia experimental para as análises das ligas utilizadas neste trabalho consiste nas seguintes etapas: *i.* Corte dos metais puros, cálculo das massas e pesagem dos metais (estequiometria); *ii.* Preparação das “pré-ligas” a vácuo por centrifugação; *iii.* Montagem da lingoteira com termopares posicionados em pontos específicos e acoplamento ao dispositivo de solidificação direcional; *iv.* Fusão das ligas, vazamento na lingoteira do dispositivo de solidificação escolhido, solidificação natural e posterior refusão; *v.* Início do experimento com a refrigeração da chapa molde e registro dos dados térmicos; *vi.* Cortes transversais e longitudinais do lingote solidificado, retirando as amostras necessárias para análise metalográfica (macroestrutura e microestrutura) e *vii.* Usinagem dos corpos de prova de tração tipo chapa a partir dos lingotes fundidos para a realização dos ensaios de tração das ligas em análise. O fluxo do procedimento experimental é apresentado na Figura 25.

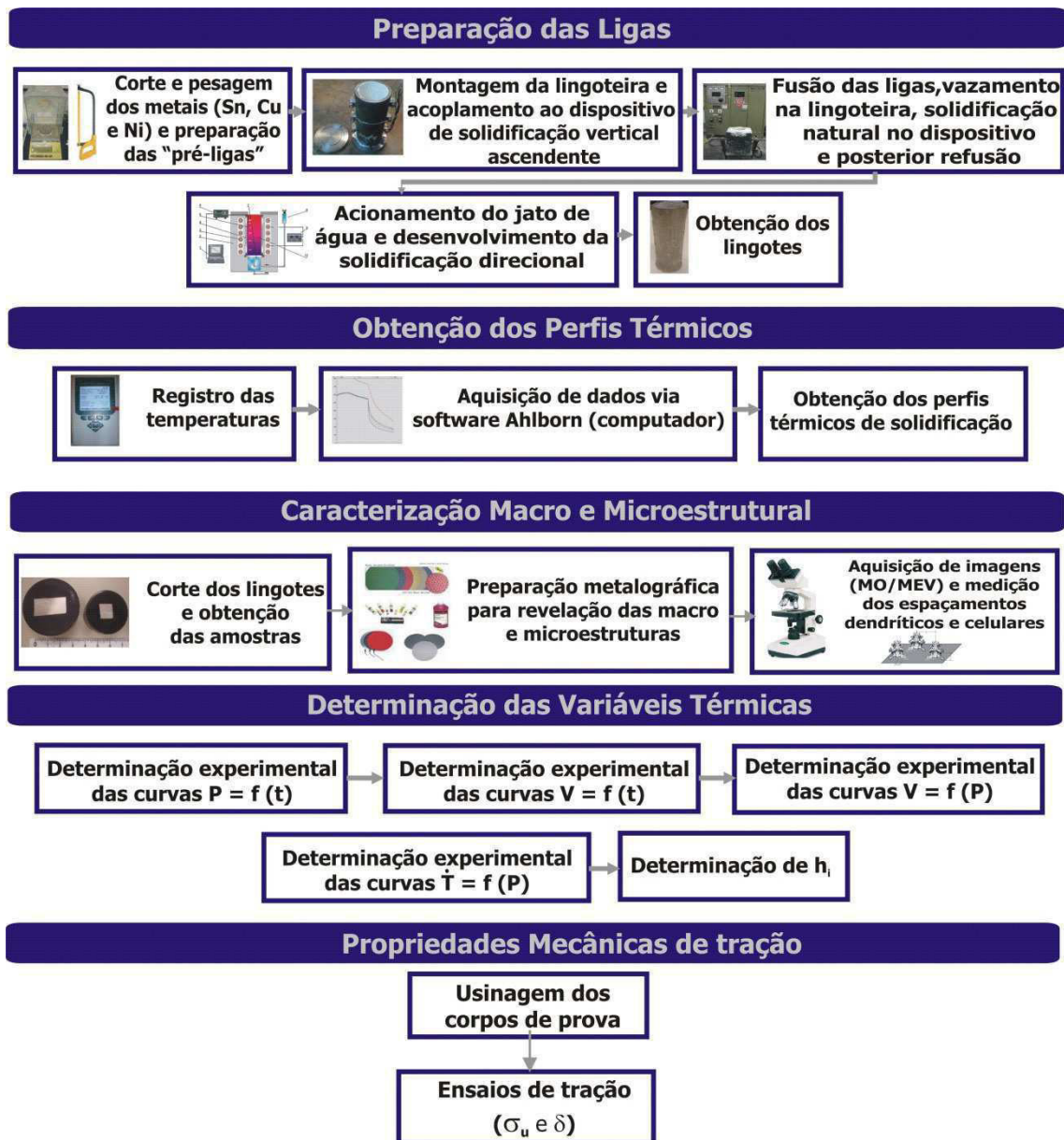


Figura 25. Fluxograma do procedimento experimental.

4.1 EQUIPAMENTOS E MATERIAIS UTILIZADOS

Para os cortes dos metais puros foi utilizada uma serra de fita, fabricação Franho, modelo FM-50. Após os cortes, os metais foram pesados em uma balança eletrônica de precisão, necessária para o exato balanço de massas na elaboração de ligas (estequiometria). Logo após a pesagem dos

metais, todos os elementos envolvidos na produção das ligas devem ser decapados (Tabela 4.1), visando a remoção de eventuais impurezas orgânicas ou óxidos. Todas as porcentagens de metais puros envolvidos para preparação das ligas estudadas estão em porcentagem em peso.

Tabela 4.1 Soluções para decapagem dos metais utilizados na preparação das ligas [68].

Metal	Solução para decapagem
Sn	10 mL HF + 10 mL HNO ₃ + 10 mL H ₂ SO ₄ + 20 mL H ₂ O
Cu	40 mL HNO ₃ + 10 mL H ₂ O
Ni	30 mL H ₂ SO ₄ + 30 mL HNO ₃ + 30 mL HF + 10 mL H ₂ O

Na preparação das “pré-ligas” -enriquecidas em Cu e Ni- foi utilizada uma Centrífuga do tipo Titancast 700 VAC, do fabricante Linn High Therm de procedência alemã. A fusão foi realizada a vácuo o que minimizou a presença de óxidos e as eventuais perdas de composição. Todos os sistemas desse tipo permitem operação a vácuo, além da conversão em ar, gás inerte, vácuo ou vácuo com gás inerte. No caso das fusões das “pré-ligas” foram utilizados cadinhos de alumina (Al₂O₃). A Figura 26 apresenta os equipamentos e materiais utilizados nesta etapa de preparação.

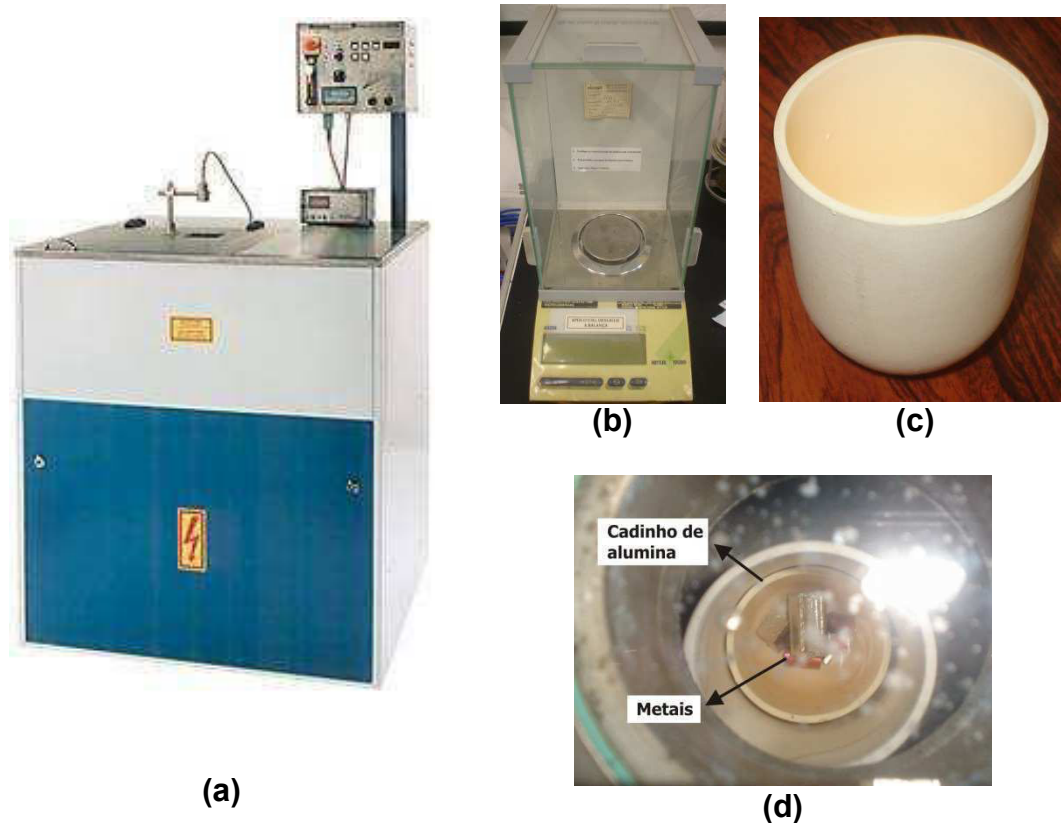


Figura 26. (a) Centrífuga Titancast 700 Vac para fusão controlada de metais; (b) balança analítica; (c) cadinho de alumina e (d) metais puros no interior do cadinho de alumina para fusão na centrífuga.

As “pré-ligas” processadas por centrifugação foram diluídas num “banho” de Sn até atingir as composições desejadas, ou seja, 0,7%Cu ou 0,7%Cu-0,05%Ni ou 0,7%Cu-0,1%Ni. O forno de indução utilizado para fusão das ligas é da marca Inductotherm VIP modelo power-trak 50-30 R. Nesse estágio o metal líquido é vertido em uma lingoteira, que se encontra acoplada ao dispositivo de solidificação, ocorrendo a solidificação espontânea do metal. Com o intuito de refundir o material, deve ser acionado o sistema de aquecimento do dispositivo (por resistências elétricas). Para garantir a total fusão da liga e a estabilização do líquido será aplicado um superaquecimento de aproximadamente 20% acima da temperatura eutética (TE). A partir dessa

temperatura, o sistema de aquecimento do dispositivo é desligado iniciando-se simultaneamente o resfriamento do metal. No instante em que a temperatura do metal líquido alcança a estipulada para o início do experimento é acionada a refrigeração forçada a água na chapa molde. Essa condição de resfriamento permanece até a total solidificação do lingote. O monitoramento e os registros térmicos são feitos através de termopares posicionados no interior da lingoteira, conectados a um sistema de aquisição de dados.

Os termopares são identificados por letras segundo a I.S.A. (Instrument Society of America) e adotados como padrão americano na ANSI C96-1963. Neste trabalho, devido à faixa de temperaturas em que ocorre o processo de solidificação, são utilizados termopares tipo J (par metálico Ferro/Constantan) revestidos por uma bainha de aço inoxidável com diâmetro externo de 1,5mm e estrategicamente posicionados ao longo da lingoteira.

O sistema de aquisição de dados para registro dos perfis térmicos da marca ALMEMO, modelo 2890-8 com resolução de leitura de um ponto por segundo apresenta uma configuração que permite a aquisição direta de temperatura em até nove 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.

4.2 DISPOSITIVO DE SOLIDIFICAÇÃO VERTICAL ASCENDENTE

O sistema de solidificação ascendente utilizado nos experimentos é mostrado na Figura 27. A estrutura do forno desse sistema consiste em um tubo mecânico de aço carbono sem costura. Acoplado a base encontra-se o sistema de refrigeração, que utiliza água como fluido de refrigeração e também o sistema de acoplamento das lingoteiras. O forno utilizado no dispositivo de solidificação é constituído de resistências elétricas, montadas em uma peça refratária cilíndrica, com potência controlada, o que permite obter diferentes níveis de superaquecimento para o metal líquido. Para garantir um bom isolamento térmico, a peça refratária que dá suporte às resistências elétricas

encontra-se isolada do meio ambiente por uma camada de cimento refratário, o que dificulta a nucleação de cristais nas paredes.

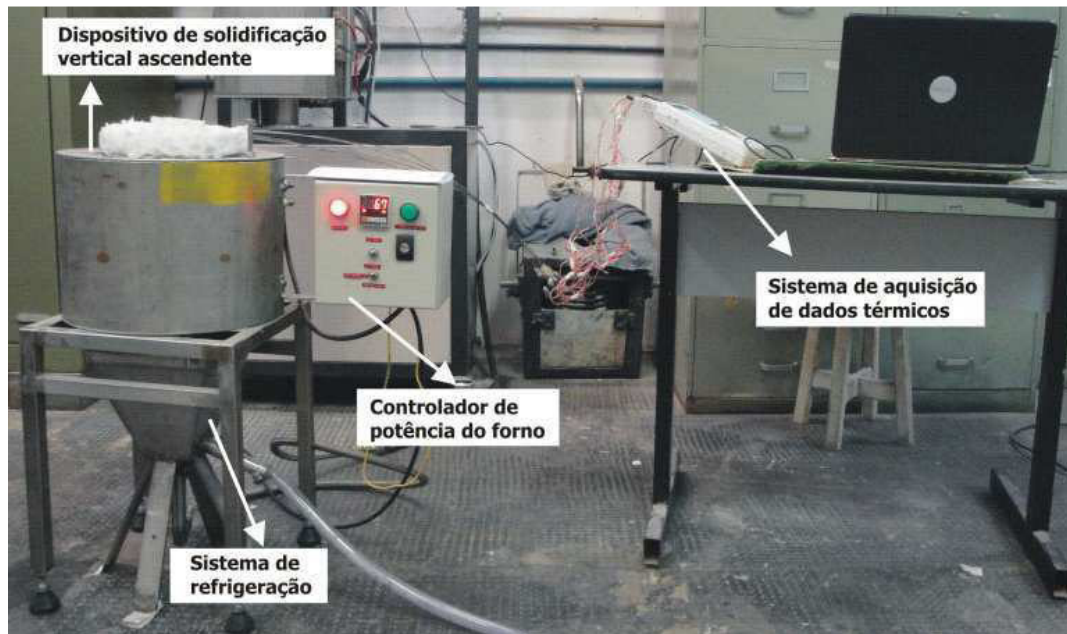


Figura 27. Aparato experimental para o experimento de solidificação unidirecional vertical ascendente.

Nos experimentos de solidificação foi utilizada uma lingoteira de aço inoxidável AISI 310 com 60mm de diâmetro interno, 157mm de altura e 5mm de espessura de parede. No presente trabalho uma chapa molde de aço carbono 1020 com 3 mm de espessura foi utilizada. Mesmo havendo um conhecimento prévio da solidificação de ligas metálicas em chapas de aço carbono 1020, sua escolha foi arbitrária, uma vez que este tipo de material não é utilizado como substrato em na soldagem de conexões eletrônicas. A lingoteira possui furos de 1,5mm de diâmetro em suas laterais para a passagem de termopares que registram a evolução das temperaturas do metal. Foram utilizados sete (7) termopares nas posições: 2, 7, 17, 24, 39, 55 e 89mm à partir da interface metal/molde para as ligas Sn-0,7%Cu e Sn-0,7%Cu-0,1%Ni e 6 (seis) termopares nas posições: 4, 9, 26, 45, 60 e 75mm à partir da

interface metal/molde para a liga Sn-0,7%Cu-0,05%Ni. Para evitar possíveis extrações de calor na direção radial e facilitar a desmoldagem dos lingotes fundidos foi utilizada uma pintura cerâmica constituída de cimento sílico-aluminoso. A Figura 28 mostra a lingoteira devidamente coberta pela pintura cerâmica e a chapa molde utilizada nos experimentos de solidificação direcional.

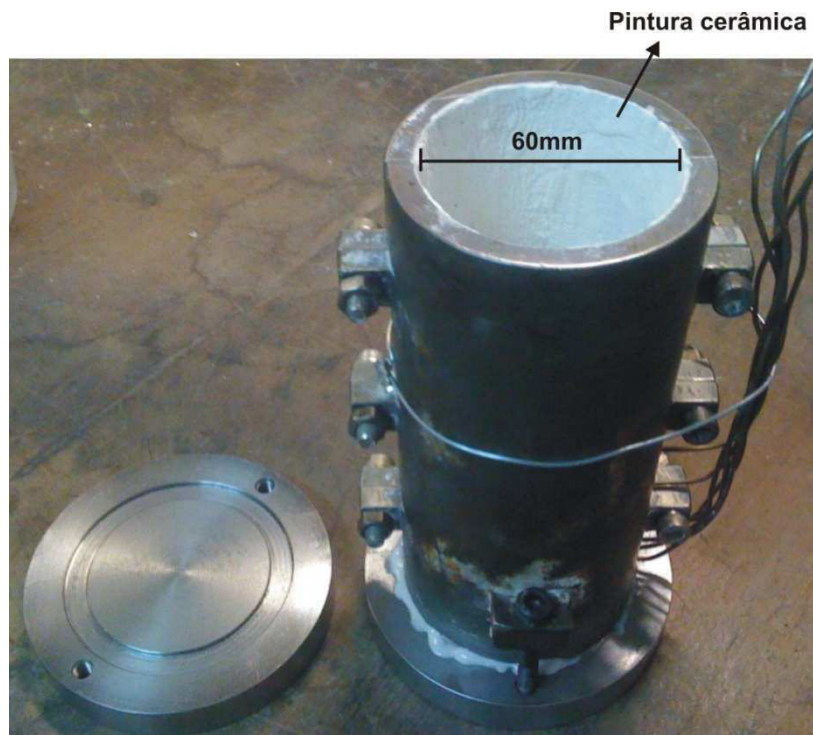


Figura 28. Lingoteira de aço inoxidável AISI 310 com chapa molde de aço carbono 1020.

4.3 DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DAS VARIÁVEIS TÉRMICAS DE SOLIDIFICAÇÃO

As variáveis térmicas de solidificação (v , \bar{T} e h_i) são determinadas experimentalmente após a obtenção das curvas de resfriamento durante a evolução do processo de solidificação, de acordo com os seguintes procedimentos:

- As velocidades experimentais da frente eutética (v), para todas as ligas analisadas, são determinadas por meio das derivadas das funções $P=f(t)$, isto é, $v=dP/dt$. As funções $P=f(t)$ são obtidas experimentalmente através de interpolações para os tempos de passagem da frente eutética para cada posição monitorada dos termopares. Com os pares ordenados (P,t) , obtidos a partir deste procedimento, é possível traçar um gráfico experimental da posição da frente de eutética em função do tempo. A partir deste gráfico, extrai-se uma lei de potência, cuja derivada fornece uma equação $v=f(t)$. Com isso, pode-se observar a variação de v em função da posição ao longo de todo o lingote;
- A taxa de resfriamento (\dot{T}), para cada posição dos termopares, é obtida pelo resultado da leitura direta do quociente das temperaturas imediatamente antes e depois da T_E e dos tempos correspondentes, isto é, $\dot{T} = \Delta T/\Delta t$;
- Baseado no método de diferenças finitas (MDF) são feitas simulações numéricas e mediante o confronto das curvas de perfil térmico experimental com aquelas simuladas numericamente é possível extrair os coeficientes transitórios de transferência de calor metal/fluido de refrigeração (h_i) a partir dos melhores ajustes entre as curvas experimentais e simuladas, conforme mencionado no item 3.1 [19-21].

A Figura 29 apresenta de forma esquemática os procedimentos utilizados para determinar as variáveis térmicas v e \dot{T} .

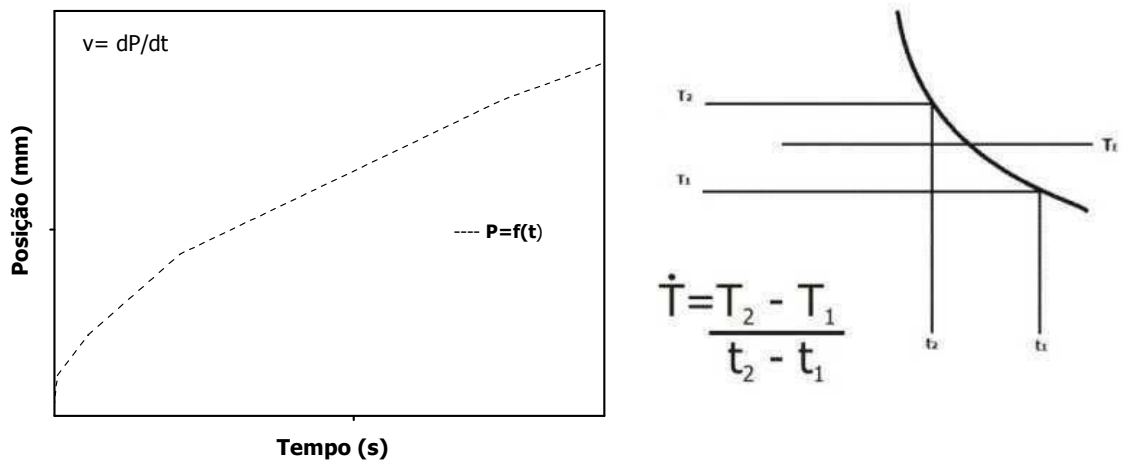


Figura 29. Procedimento para determinar as variáveis térmicas.

4.4 CARACTERIZAÇÕES MACRO E MICROESTRUTURAL

Por meio das macroestruturas pode-se aferir a precisão dos experimentos de solidificação quanto à direcionalidade em que o processo ocorreu, a morfologia estrutural e também a verificação da transição colunar/equiaxial. Em contrapartida, as microestruturas permitem investigar a influência das variáveis de solidificação na constituição estrutural das ligas metálicas. A Figura 30 apresenta um lingote cilíndrico seccionado ao meio, utilizado para a revelação da macroestrutura e a sequência de retirada das amostras usadas para a obtenção das microestruturas. Os cortes das amostras para as microestruturas devem ser localizados no centro do lingote, evitando a perda de direcionalidade da estrutura devido à fuga de calor pelas paredes laterais da lingoteira, nos sentidos longitudinais e transversais ao fluxo de calor.

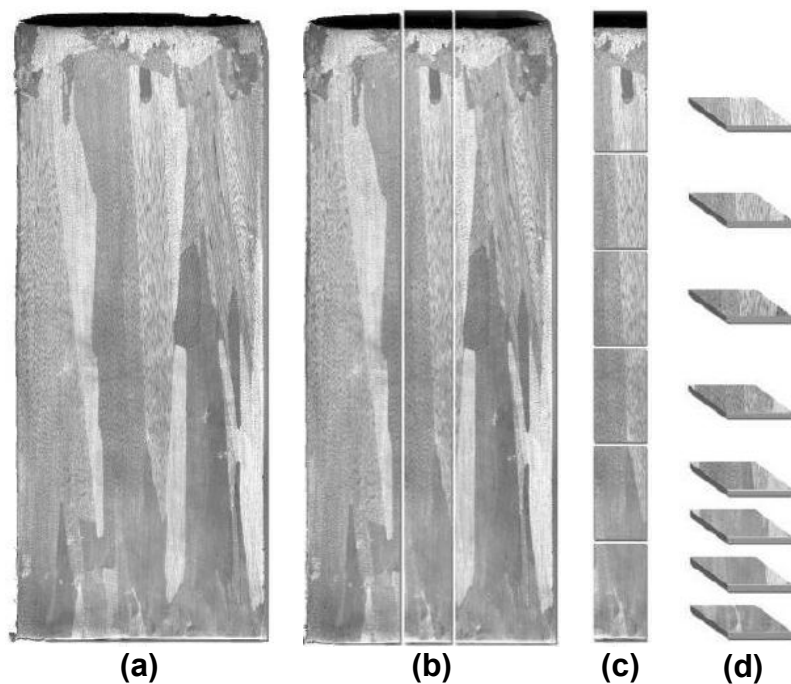


Figura 30. Esquema da obtenção das amostras para análises macro e microestrutural. (a) macroestrutura solidificada no dispositivo de solidificação vertical ascendente; (b) cortes para obtenção de amostras para a metalografia; (c) cortes longitudinais e (d) cortes transversais [15].

4.4.1 Procedimentos Metalográficos para as Macroestruturas

Após a obtenção dos perfis térmicos, os lingotes obtidos foram seccionados longitudinalmente ao meio através de uma serra fita modelo FM-500, sendo uma das metades aproveitada para caracterização macroestrutural. Após isso as amostras foram lixadas com lixas de granulometria 120, 180, 240, 320, 400 e 600 mesh, para posterior ataque químico. As superfícies lixadas foram atacadas quimicamente utilizando-se uma solução aquosa com a seguinte composição: 100 mL H₂O, 10g FeCl₃ e 5 mL HCl.

O ataque foi realizado por contato na superfície da amostra por algodão embebido no reagente químico durante 15-20 segundos, aproximadamente. Logo após, a amostra foi lavada em água corrente, seca e o resultado da revelação registrado.

4.4.2 Procedimentos Metalográficos para as Microestruturas

Com o intuito de investigar as estruturas brutas de solidificação obtidas para as ligas Sn-0,7%Cu-(xNi), cortes transversais e longitudinais foram realizados para a obtenção das amostras. Após os cortes, as amostras devem ser identificadas com a posição da superfície a ser analisada em relação à interface metal/molde e embutidas para posterior análise metalográfica. As posições monitoradas quanto à sua microestrutura foram 5mm, 10mm, 15mm, 20mm, 30mm, 50mm, 70mm e 90mm em relação à base do lingote. As ligas Sn-0,7%Cu-(xNi) foram embutidas a frio em resina poliéster. As amostras embutidas foram lixadas sequencialmente por lixas de granulometria 150, 240, 320, 400, 600, 1200, 1500 e 2000 mesh em lixadeiras manuais refrigeradas a água.

Com as amostras lixadas e limpas, elas foram polidas manualmente com auxílio de uma politriz rotativa (Aropol2V – Arotec), utilizando uma suspensão metalográfica de alumina de granulometria 1 μm .

Assim, a revelação das microestruturas é feita mediante imersão das amostras em uma solução aquosa de 100 mL H_2O , 10 mL FeCl_3 e 5 mL HCl por um tempo entre 10-40 segundos. O registro das microestruturas foi realizado com auxílio do microscópio ótico Olympus BX41M-LED e do sistema de processamento de imagens Infinity Capture acoplado ao microscópio.

As condições de solidificação com fluxo de calor transitório podem proporcionar um crescimento bastante irregular das dendritas, principalmente no início do processo, por isso o método do triângulo deve ser utilizado [15,69] para medidas diretas dos espaçamentos celulares (λ_C) e dendríticos primários (λ_1). As medições para ambos os espaçamentos (λ_C e λ_1) foram realizadas sobre a secção transversal (perpendicular à direção de extração de calor), utilizando-se o critério de vizinhança, que considera o valor do espaçamento primário igual à distância média entre o centro geométrico das ramificações dendríticas. No total foram executadas em média 40 medidas para cada posição selecionada, sendo ao final, obtida uma média dos valores e um intervalo de dispersão. A Figura 31 apresenta representações dos métodos usados nas medições.

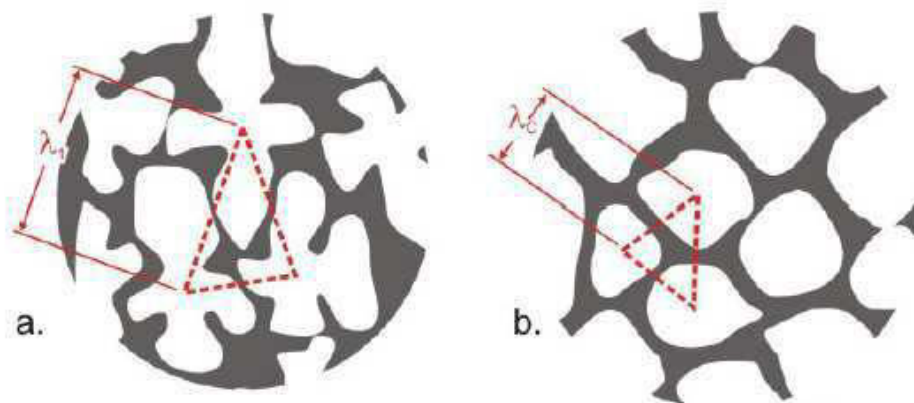


Figura 31. Esquema representativo do método utilizado para quantificar os espaçamentos celulares e dendríticos: (a) Seção transversal de uma estrutura dendrítica para medição de λ_1 ; (b) Seção transversal de uma estrutura celular para medição de λ_C [15].

4.5 ENSAIOS DE TRAÇÃO

A fim de estabelecer correlações entre os parâmetros estruturais (espaçamentos celular e dendrítico) e as propriedades mecânicas das ligas Sn-0,7%Cu, Sn-0,7%Cu-0,05%Ni e Sn-0,7%Cu-0,1%Ni solidificadas unidirecionalmente contra chapa molde de aço carbono 1020, foram realizados ensaios de tração à temperatura ambiente para determinação do limite de resistência à tração (σ_u) e alongamento específico (δ) de cada liga analisada.

Os corpos-de-prova para tração foram retirados dos lingotes solidificados direcionalmente. Os ensaios de tração devem ser executados segundo preserva a norma ASTM/E8-E8M-11 [70]. A Figura 32 mostra esquematicamente o modo como foram retirados os três (3) corpos de prova tipo chapa para cada posição dos lingotes cilíndricos solidificados verticalmente. As posições de retirada de corpos de prova foram 0-12mm, 14-26mm, 28-40mm, 42-54mm, 56-68mm, 70-82mm e 84-96mm. Para cada posição escolhida foram usinados três corpos de prova. Na obtenção dos blocos para a confecção dos corpos-de-prova de tração é esperada uma perda

de aproximadamente 2mm para cada corte, por isso uma margem de 2mm entre cada posição estabelecida no lingote deverá ser considerada. O equipamento utilizado para os ensaios de tração é uma máquina universal de ensaios mecânicos Instron modelo 5500R (Figura 33a), com uma velocidade de deslocamento de 1mm/min.

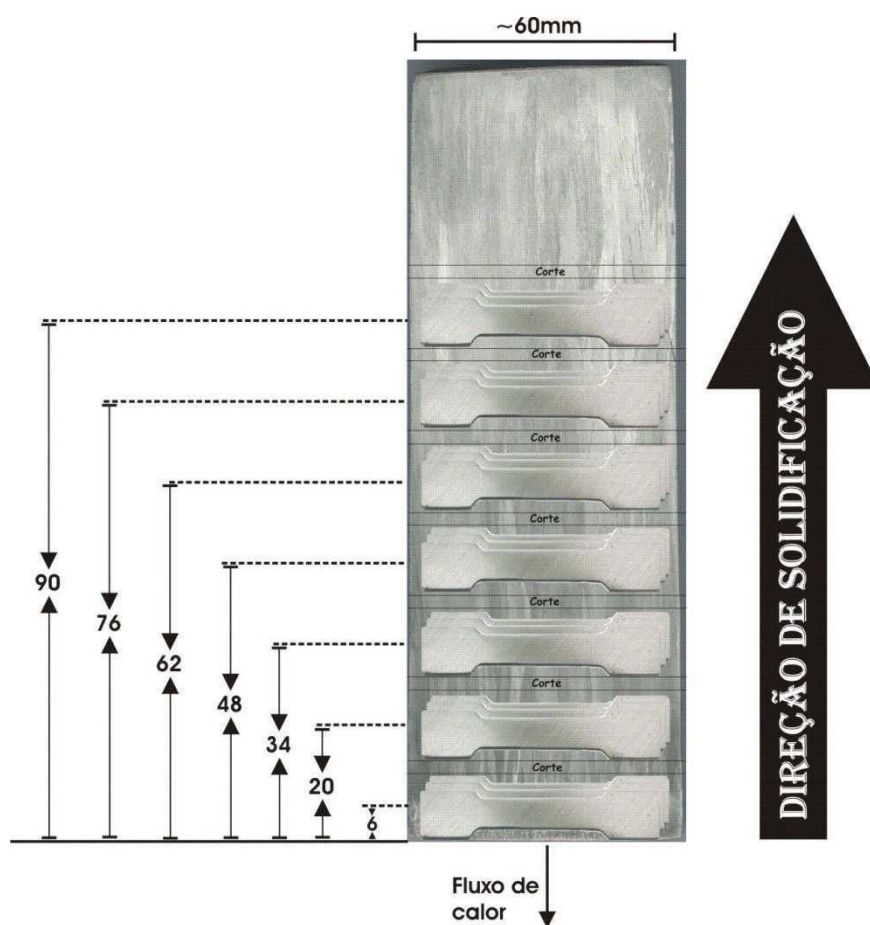


Figura 32. Esquema para retirada dos corpos de prova de tração do lingote solidificado direcionalmente (dimensões em mm).

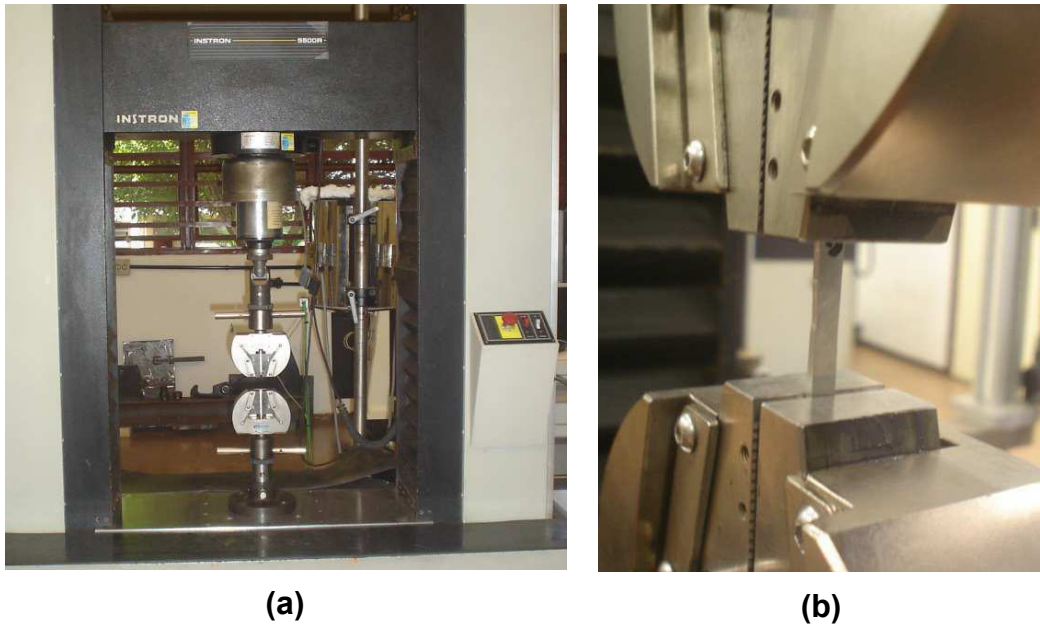


Figura 33. Ensaio de tração; (a) máquina universal de ensaios mecânicos Instron modelo 5500R e (b) corpo de prova durante ensaio mecânico.

As dimensões dos corpos-de-prova utilizados neste trabalho são apresentadas na Figura 34.

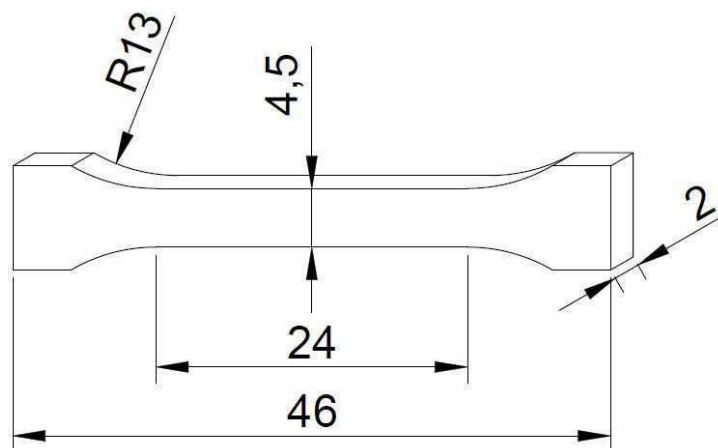


Figura 34. Representação do corpo de prova de tração para as ligas solidificadas unidirecionalmente Sn-0,7%Cu-(xNi); dimensões em mm.

4.6 ANÁLISES

4.6.1 Difração de Raios-x

A técnica de difração de raios-x permite a identificação de fases cristalinas, quantificação de fases e determinação dos parâmetros de rede por meio da difração de raios-x que incidem sobre planos cristalinos específicos inerentes a cada cristal [71]. Neste contexto, análises de difração de raios-x foram realizadas em amostras retiradas de posições específicas dos lingotes solidificados direcionalmente, englobando as taxas de resfriamento envolvidas nos processos de solidificação de cada liga estudada. Para realização das análises, as amostras foram devidamente aplainadas e suas superfícies com acabamento adequado para tal. O difratômetro utilizado é da marca Siemens, modelo D5000 com radiação Cu-K α e comprimento de onda (λ) de 0,15406 nm, com varredura de 20-90°. Este equipamento está localizado no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) – UFSCar/DEMa.

4.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000 x) e resolução (3 nm). O MEV é um aparelho que pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida. Outra característica importante do MEV é a aparência tridimensional da imagem das amostras, resultado direto da grande profundidade de campo permitindo a realização de análise química na amostra em observação. O MEV engloba técnicas como o EDS, que permitem a análise quantitativa (BSE), semi-quantitativa e quantitativa para elementos com número atômico maior ou igual a 6 ($Z \geq 6$). Através da captação pelos detectores e da análise dos raios-x característicos emitidos pela amostra, é possível obter informações qualitativas e quantitativas da composição química da amostra na região submicrométrica

de incidência do feixe de elétrons. Este procedimento facilita a identificação de precipitados e de variações de composição química dentro de um grão [72].

A análise de MEV foi utilizada para obtenção de imagens das microestruturas características para cada posição ao longo dos lingotes solidificados unidirecionalmente com ataque de dissolução da matriz (solução aquosa de 100 mL H₂O, 10 mL FeCl₃ e 5 mL HCl por 2 minutos), além da visualização detalhada das morfologias e composição química dos intermetálicos. As imagens foram obtidas utilizando o microscópio eletrônico de varredura (MEV) marca Philips do LCE modelo XL-30 FEG. As análises químicas localizadas foram realizadas por meio da técnica de espectroscopia de dispersão de energia (EDS) acoplada ao MEV.

4.7 MACROSSEGREGAÇÃO

A macrossegregação é a segregação de longo alcance que é causada pelo movimento de líquido ou sólido e que provoca uma composição química que difere da composição média estabelecida inicialmente. Neste contexto, análises de fluorescência de raios-x (FRX) foram realizadas em diversas posições ao longo dos cortes longitudinais dos lingotes. As superfícies foram lixadas até uma granulação de 1200 mesh e polidas com alumina 1 μ m. O equipamento usado foi um EDX-720 da Shimadzu (LCE/DEMa).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para determinar as composições químicas das ligas Sn-0,7%Cu-(xNi), amostras das ligas fundidas foram submetidas à espectroscopia de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). A análise química foi realizada no CCDM-DEMa/UFSCar (Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais) utilizando o espectrômetro modelo VISTA, marca Varian. As composições químicas para as ligas de soldagem são mostradas na Tabela 5.1.

Nota-se que as percentagens dos elementos Cu e Ni se encaixam dentro dos valores ditos teóricos para as três ligas estudadas, uma vez que seus valores estão bem próximos àqueles pré-estabelecidos. As percentagens dos demais elementos são tão pequenas que podem ser consideradas insignificantes para a liga em estudo e seus efeitos também. Tais análises se referem aos lingotes produzidos por solidificação direcional.

Tabela 5.1 Composições químicas das ligas Sn-0,7%Cu-(xNi) fundidas determinadas por ICP-OES.

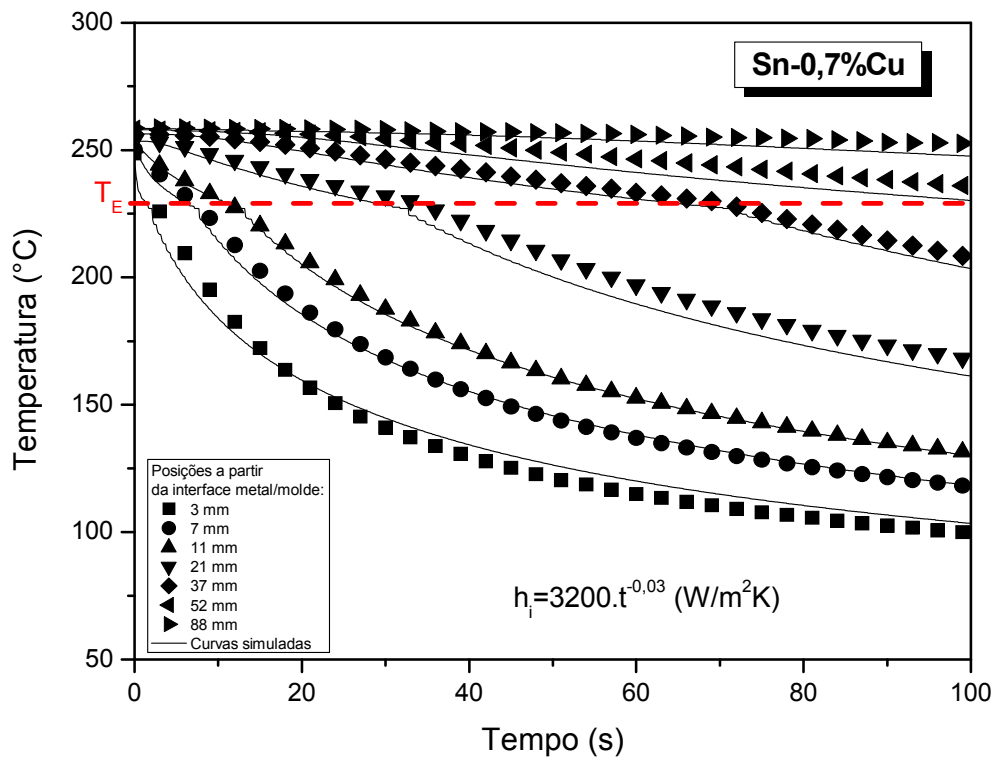
Composição química (% em peso)									
Liga	Sn	Cu	Ni	Ag	Pb	Sb	Zn	Al	Fe
Sn-0,7%Cu	Bal.	0,69	<0,002	<0,003	0,029	<0,007	<0,002	<0,002	0,004
Sn-0,7%Cu-0,05%Ni	Bal.	0,68	0,050	<0,006	0,037	<0,007	<0,001	<0,002	0,006
Sn-0,7%Cu-0,1%Ni	Bal.	0,68	0,100	<0,005	0,038	<0,007	<0,001	<0,002	0,006

5.1 VARIÁVEIS TÉRMICAS DE SOLIDIFICAÇÃO

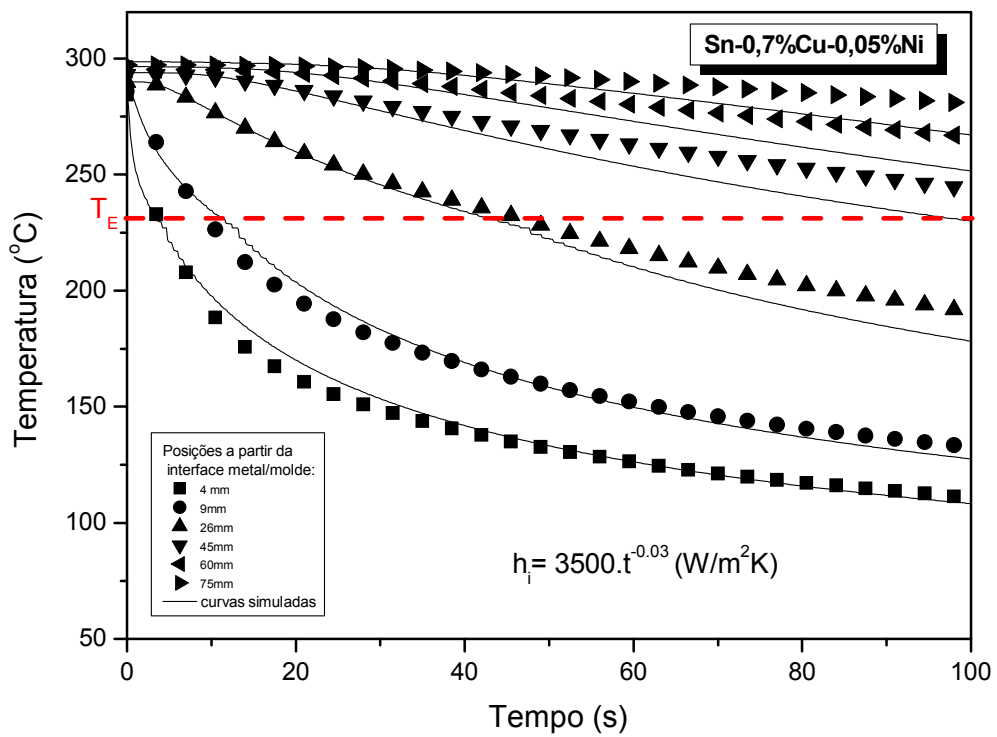
A Figura 35 mostra as curvas de resfriamento experimentais obtidas para a liga eutética Sn-0,7%Cu e para as ligas com adições de 500ppm e 1000ppm de Ni, considerando o conjunto de termopares para cada composição. Além disso, são apresentados os perfis teóricos simulados com a ajuda do modelo de diferenças finitas (MDF) proposto por Cheung et. al. [20] citado no item 3.1 deste trabalho. É possível observar o histórico térmico monitorado durante o experimento para as três ligas em análise. Quando atingida a temperatura eutética (227°C), tem-se início a liberação de calor latente de fusão e de cristalização, e o fim da solidificação, respectivamente.

O multiplicador da expressão de h_i passou de 3200 (sem adição de Ni) para 3500 (500ppm Ni), chegando a 3800, no caso da liga com 1000ppm de Ni, o que parece ser explicado pela presença do Ni e pelo aumento da fluidez constatado por Ventura e coautores [65]. Leis de potência experimentais relacionam h_i com o tempo como mostra a Figura 35d. Recente estudo demonstrou que h_i varia com o tempo de acordo com a expressão $h_i=at^{-m}$, onde o multiplicador e o expoente m são constantes, sendo $m<0,5$ [20]. É conhecido que as propriedades termofísicas, as diversas condições de solidificação e o grau de fluidez do metal fundido são importantes fatores que afetam h_i . Rosa e coautores [22] determinaram diferentes multiplicadores através de leis de potência, caracterizando a variação de h_i durante todo o processo de solidificação direcional ascendente de ligas Pb-Sb. Os autores relataram que estes multiplicadores estão principalmente ligados ao molhamento de uma camada do líquido em contato com a superfície interna do molde, ou seja, relacionado a fluidez da liga fundida.

De acordo com os resultados para as modificações com Ni, verifica-se que as pequenas adições de 500 e 1000ppm de Ni na liga eutética Sn-0,7%Cu são suficientes para aumentar o multiplicador “a”, como mostra a Figura 35d, o que são indicações de melhorias no nível de molhamento das ligas eutéticas após a modificação com Ni.



(a)



(b)

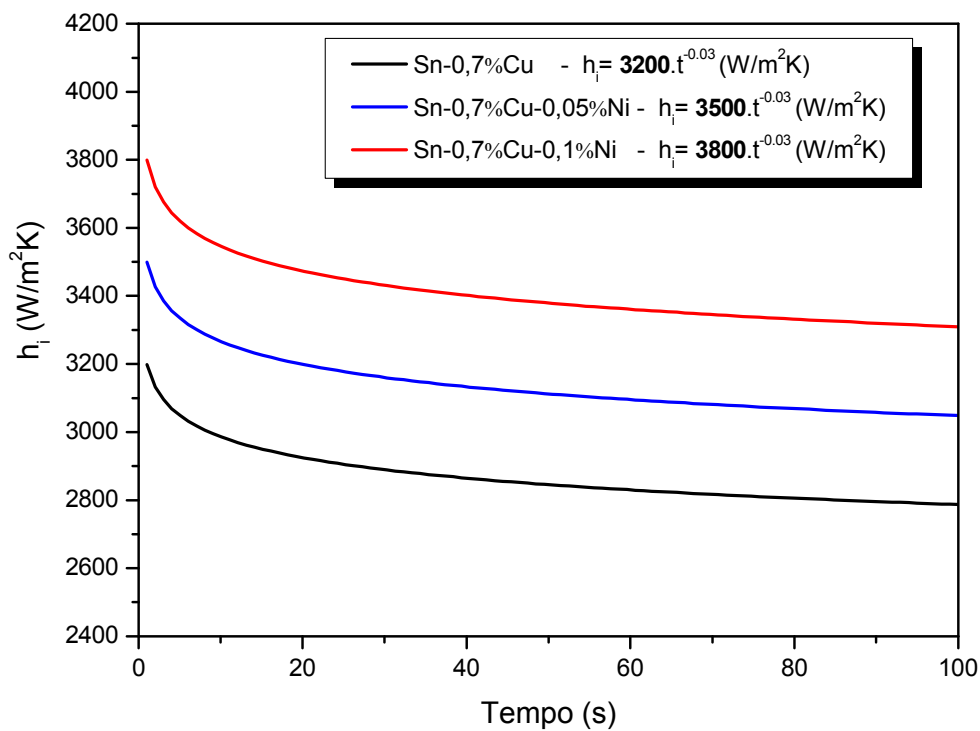
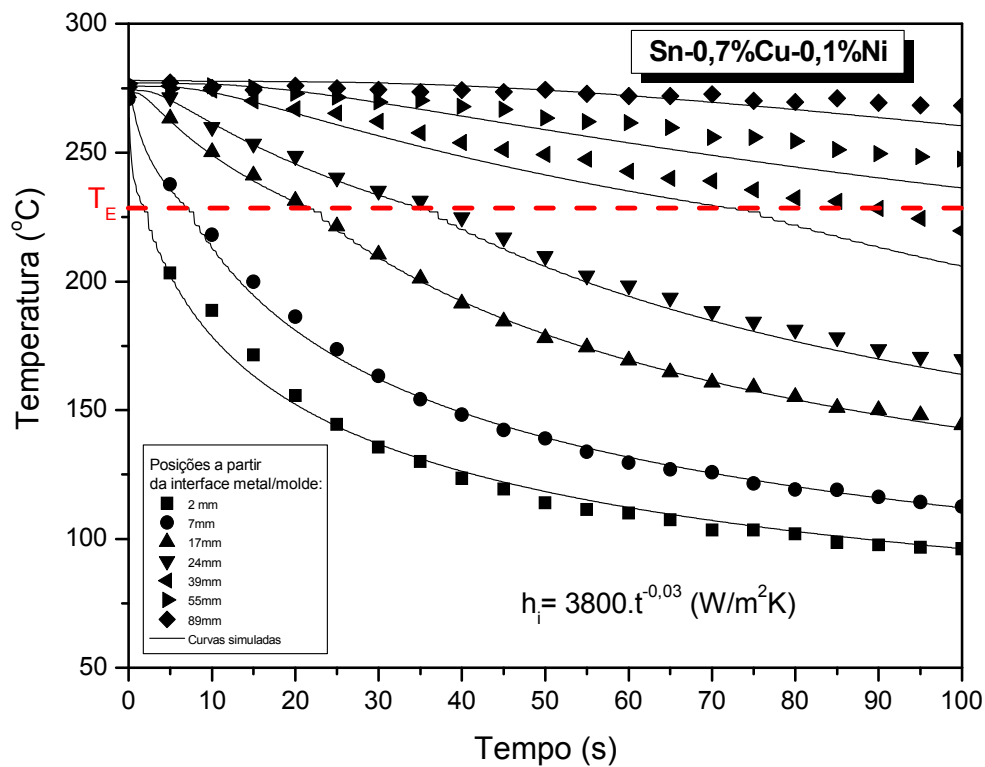


Figura 35. Curvas de resfriamento experimentais e simuladas, e os perfis transientes de h_i para: (a) liga Sn-0,7%Cu; (b) liga Sn-0,7%Cu-0,05%Ni e (c) liga Sn-0,7%Cu-0,1%Ni.

A partir dos perfis térmicos foi possível mapear a passagem da frente eutética em cada um dos termopares, permitindo relacionar a posição desta frente com tempo. A representação gráfica desse mapeamento para as ligas Sn-0,7%Cu e Sn-0,7%Cu-0,1%Ni é mostrada na Figura 36. Por meio da aplicação de técnicas matemáticas de ajustes de curvas aos pontos experimentais é possível representar a dependência funcional frente eutética com o tempo, utilizando-se uma função potência. A derivada dessa função com relação ao tempo resulta na velocidade de avanço da frente eutética. As Figuras 37 e 38 mostram as evoluções da velocidade da frente eutética e da taxa de resfriamento com a posição, respectivamente. Os gráficos apresentam também as curvas simuladas obtidas pelo método MDF descrito no item 3.1.

Os valores de v e \dot{T} são menores para posições mais afastadas da interface metal/molde. Isso ocorre fundamentalmente por conta das novas resistências térmicas incorporadas ao longo do processo que são representadas pelas camadas sólidas que se formam continuamente durante a evolução da solidificação a partir da base do lingote. As menores velocidades e taxas de resfriamento foram obtidas para a liga Sn-0,7%Cu.

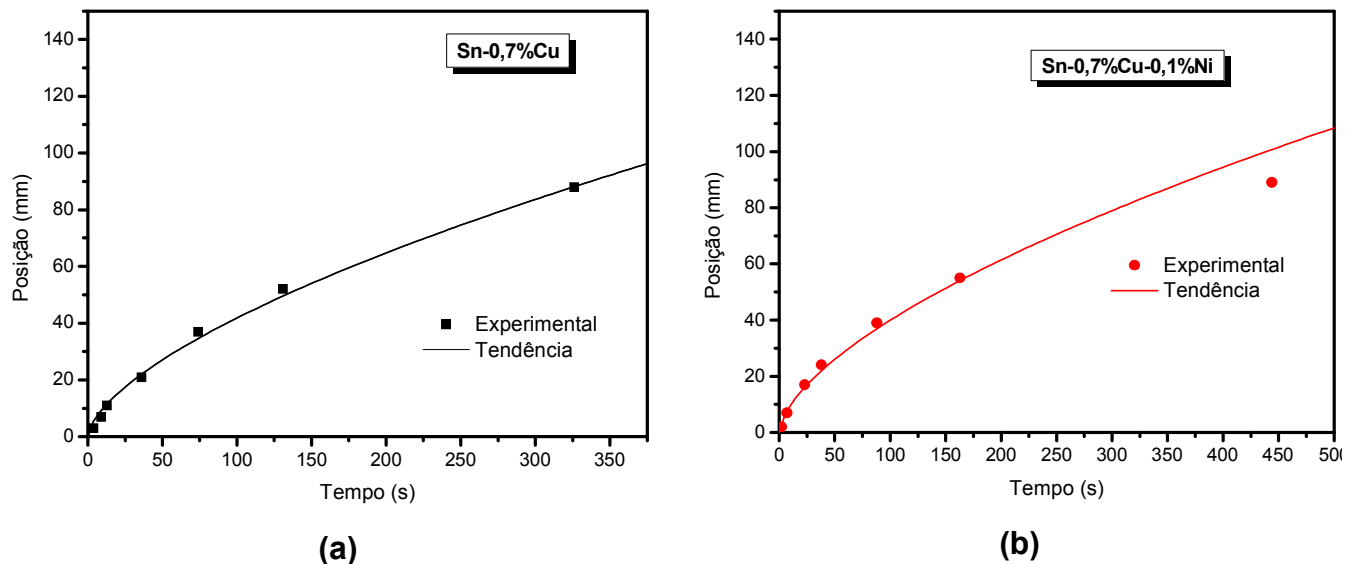


Figura 36. Deslocamento da frente eutética a partir da base refrigerada para as ligas (a) Sn-0,7%Cu e (b) Sn-0,7%Cu-0,1%Ni.

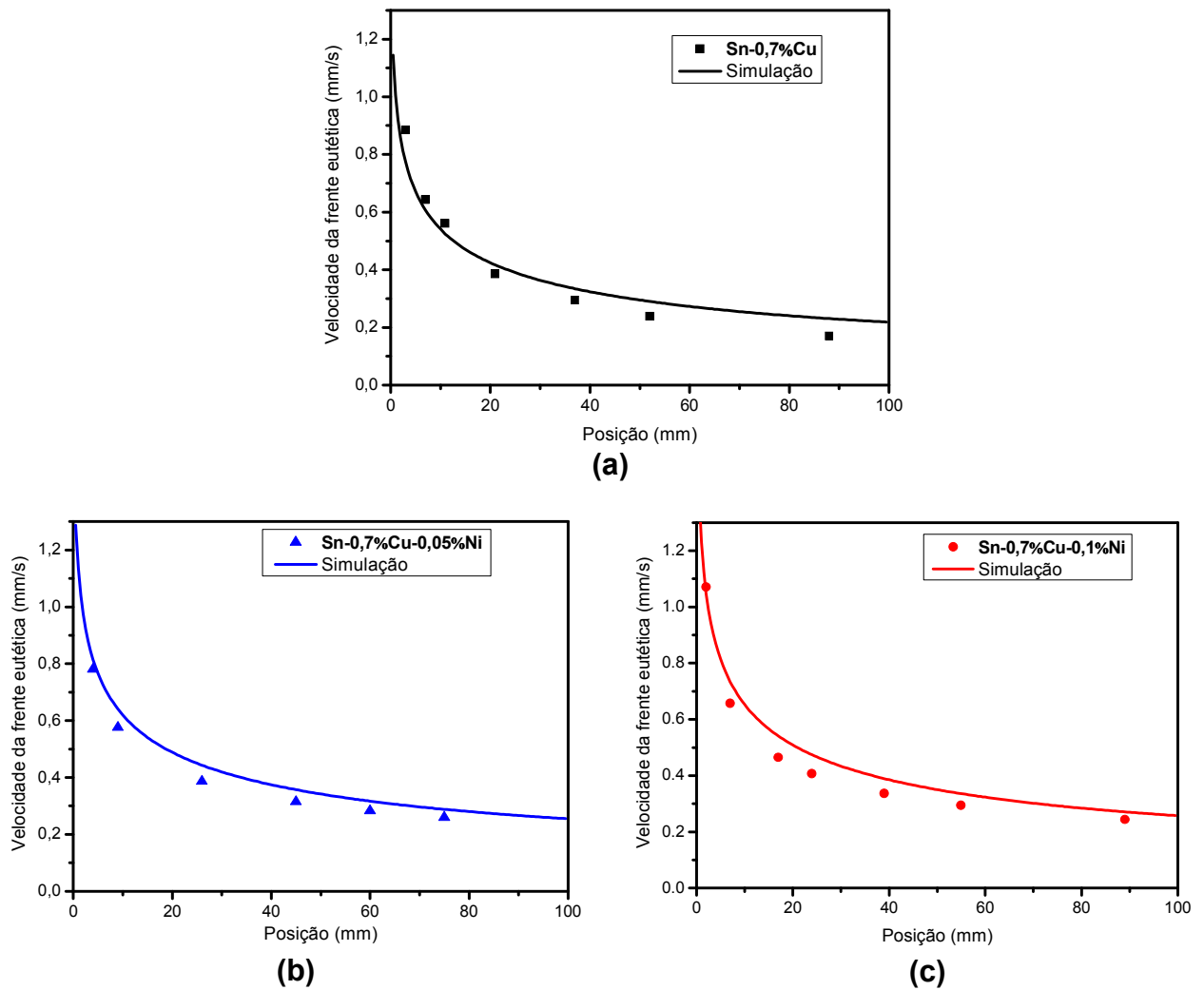
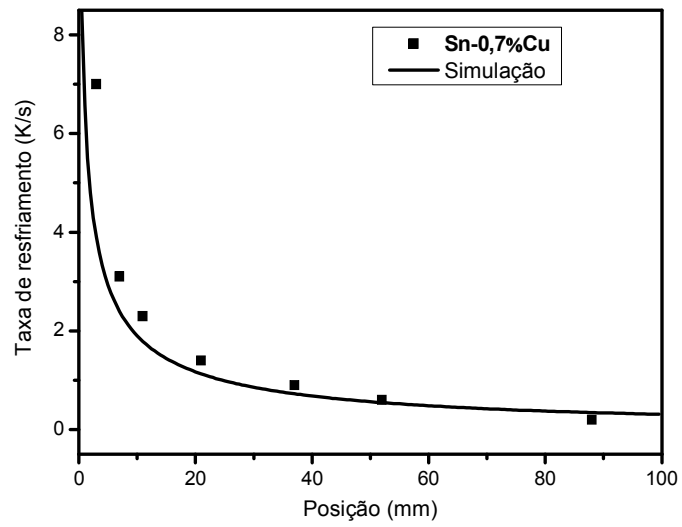
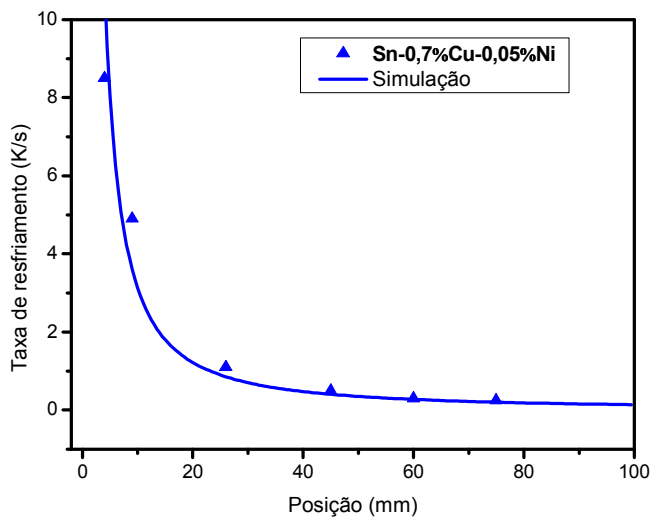


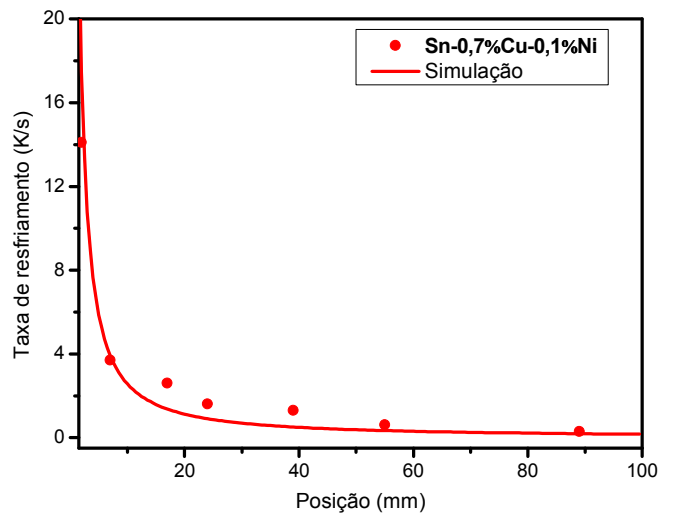
Figura 37. Velocidade de avanço da frente eutética para as ligas (a) Sn-0,7%Cu, (b) Sn-0,7%Cu-0,05%Ni e (c) Sn-0,7%Cu-0,1%Ni com a posição solidificadas unidirecionalmente contra chapa molde de aço carbono 1020.



(a)



(b)



(c)

Figura 38. Evolução da taxa de resfriamento para as ligas (a) Sn-0,7%Cu, (b) Sn-0,7%Cu-0,05%Ni e (c) Sn-0,7%Cu-0,1%Ni com a posição solidificadas unidirecionalmente contra chapa molde de aço carbono 1020.

5.2 MACROESTRUTURAS DE SOLIDIFICAÇÃO

As macroestruturas obtidas em corte longitudinal após a realização de do ataque químico são apresentadas na Figura 39. Observou-se uma morfologia predominantemente colunar e vertical dos grãos na direção de extração de calor ao longo dos lingotes Sn-0,7%Cu, Sn-0,7%Cu-0,05%Ni e Sn-0,7%Cu-0,1%Ni, confirmando a direcionalidade do processo de solidificação.

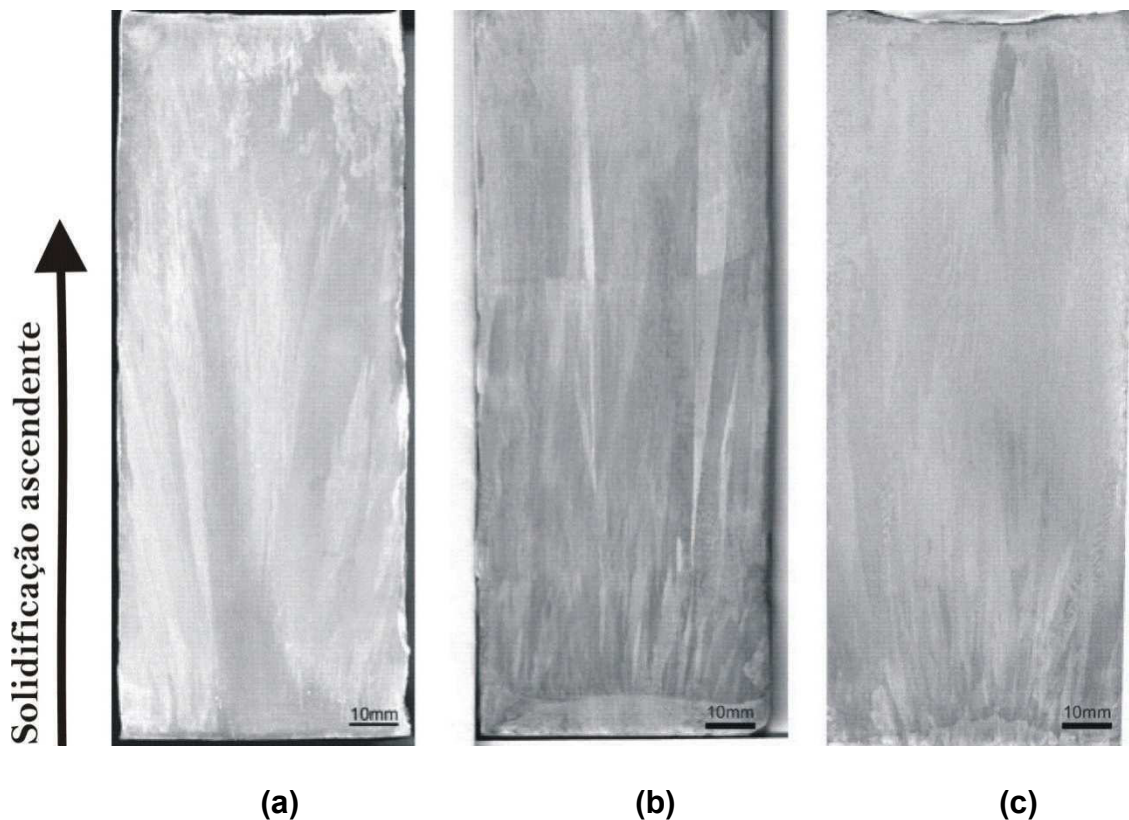
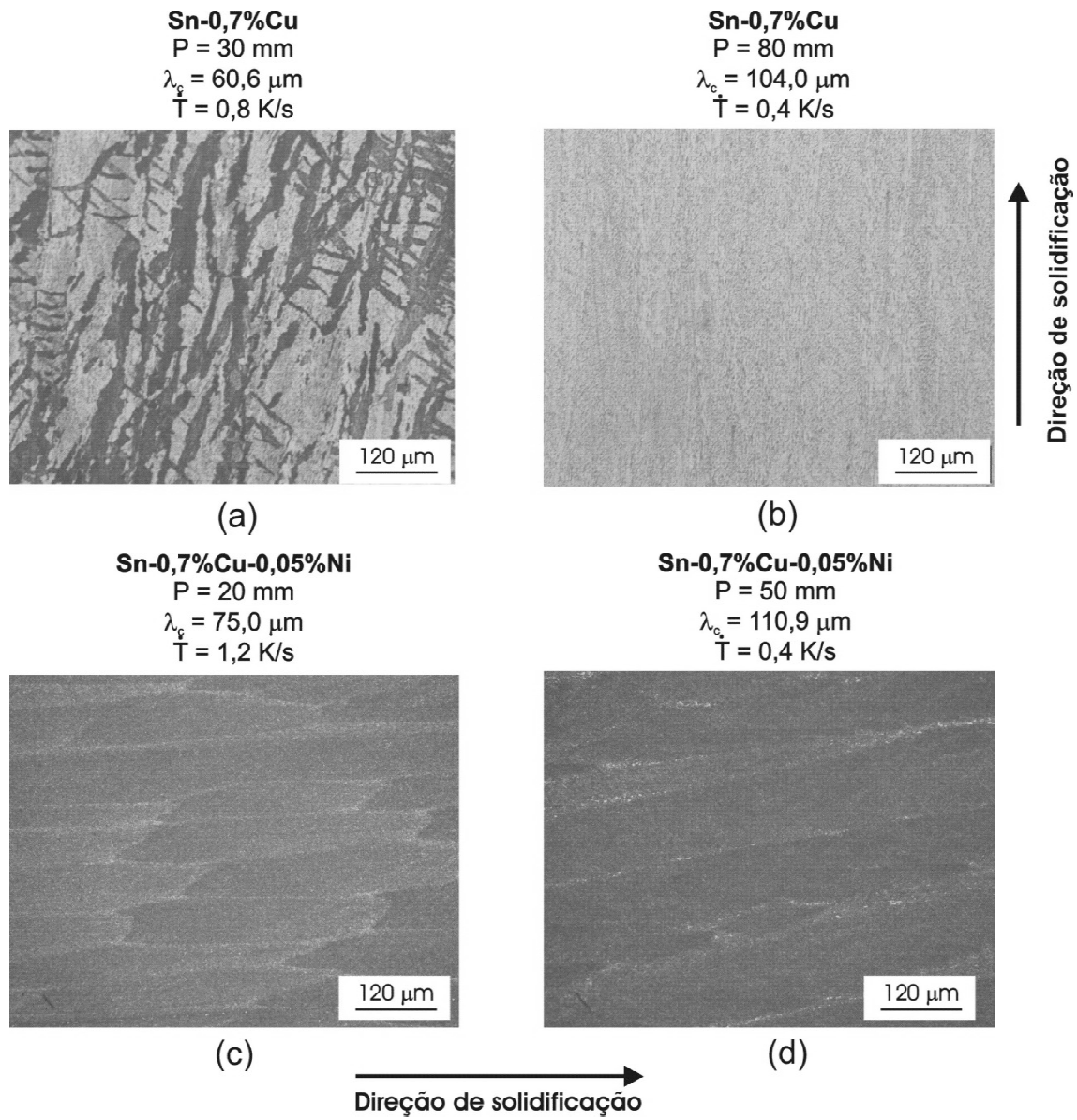


Figura 39. Macroestruturas longitudinais das ligas (a) Sn-0,7%Cu, (b) Sn-0,7%Cu-0,05%Ni e (c) Sn-0,7%Cu-0,1%Ni.

5.3 MICROESTRUTURAS DE SOLIDIFICAÇÃO

As microestruturas típicas longitudinais e transversais para as três ligas examinadas são apresentadas, respectivamente nas Figuras 40 e 41. De um modo geral, nota-se o crescimento celular ao longo das ligas Sn-0,7Cu%Cu, Sn-0,7%Cu-0,05%Ni e 0,1%Ni a partir da interface metal/molde, com regiões dendríticas apenas nas posições iniciais do lingote como mostra a Figura 42. É

possível observar que para a liga sem modificação, tem-se uma transição dendrítica/celular gradual e que para as ligas modificadas (500 e 1000ppm Ni), este tipo de transição ocorre de forma abrupta. Todas as microestruturas apresentadas foram obtidas por microscopia ótica. Tais resultados são confirmados na Figura 43, que apresenta os gráficos $\lambda_{c,1}$ versus posição para as três ligas Sn-0,7%Cu-(xNi). As linhas representam as leis experimentais ajustadas por uma função exponencial. Para as três ligas em questão, à medida que a distância da base refrigerada aumenta, os espaçamentos dendríticos/celulares tendem a crescer. Além disso, os gráficos mostram os limites das regiões dendrítica e celular: *i)* para a liga Sn-0,7%Cu, até uma posição inicial de 15mm só existem dendrítas, passando por uma região de convivência entre as duas morfologias (15-30mm) e a partir de 30mm prevalece a estrutura celular; *ii)* no caso da liga com 500ppm de Ni, a transição dendrítica/celular de forma abrupta na posição 6mm e *iii)* para a liga com 1000ppm de Ni, tal transição estrutural ocorre em 5mm. Isto pode indicar que as microadições de Ni podem estabilizar o crescimento celular, mesmo para altas taxas de resfriamento ou velocidades de crescimento da frente eutética quando comparadas com a evolução microestrutural da liga Sn-0,7%Cu. Tais resultados estão de acordo com observações experimentais realizadas por Ventura et. al. [65], que relataram que a presença de Ni em ligas eutéticas Sn-Cu altera significativamente o arranjo microestrutural destas ligas, diminuindo a fração volumétrica de dendrítas de β -Sn.



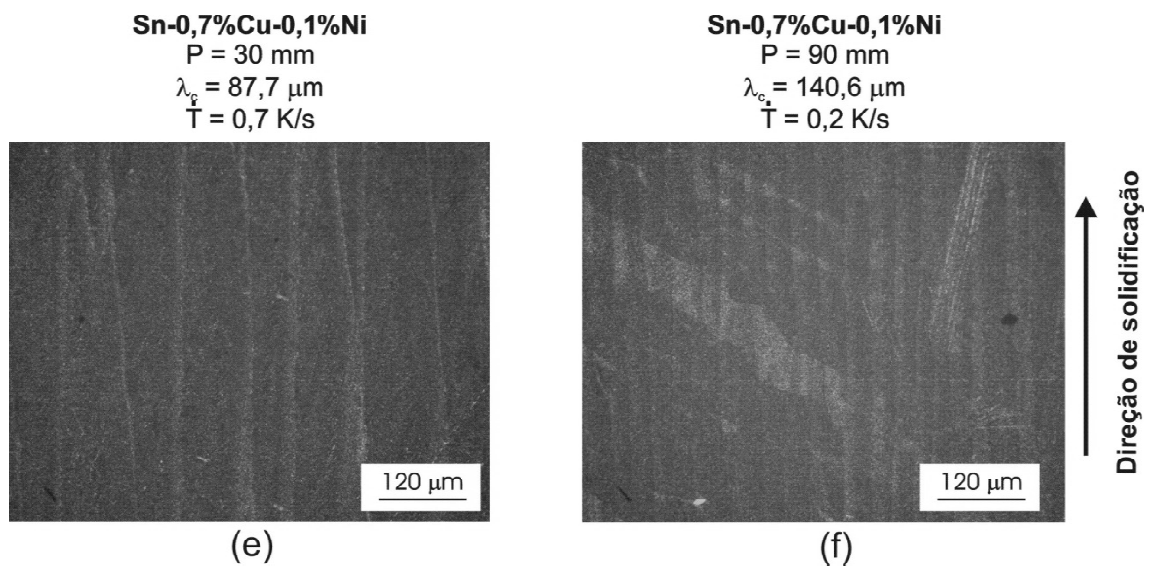
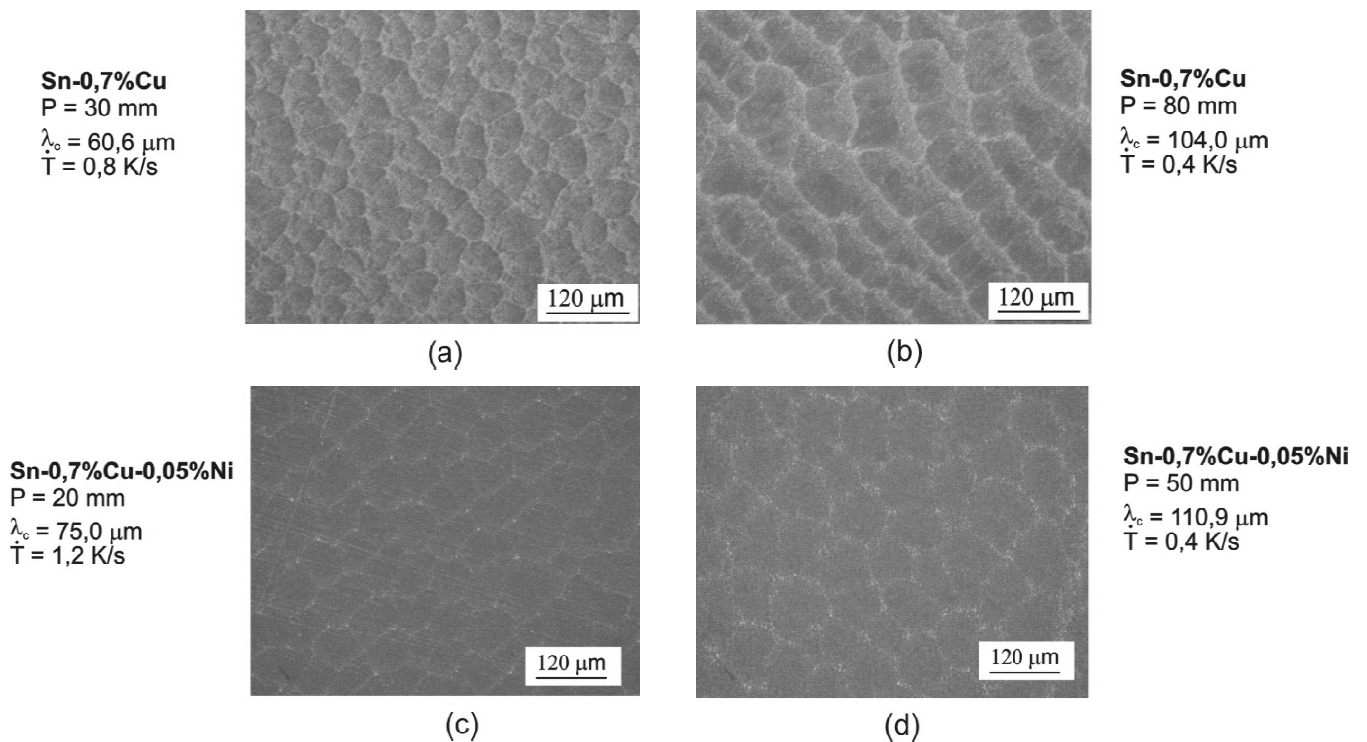


Figura 40. Microestruturas longitudinais típicas mostrando colônias eutéticas para as ligas (a,b) Sn-0,7%Cu; (c,d) Sn-0,7%Cu-0,05%Ni e (e,f) Sn-0,7%Cu-0,1%Ni obtidas por microscopia ótica.



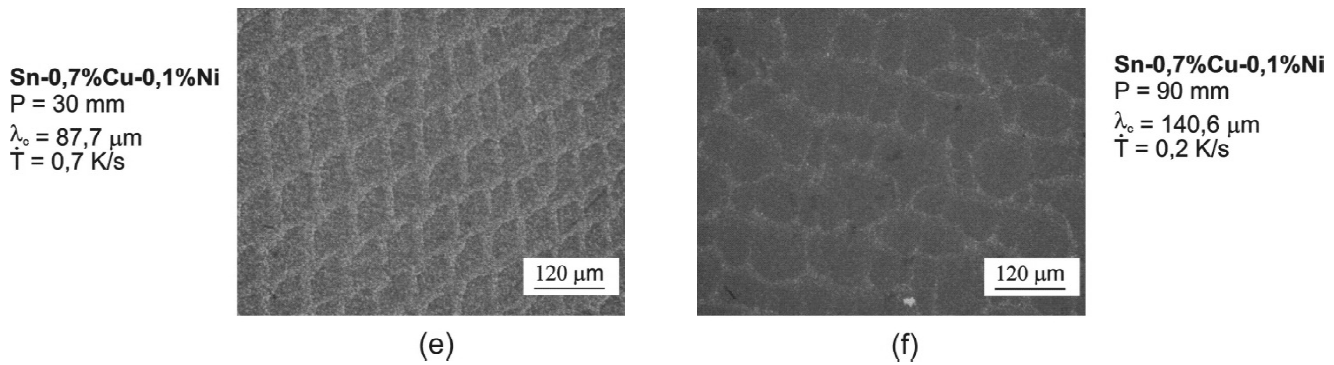


Figura 41. Microestruturas transversais típicas mostrando colônias eutéticas com seus respectivos espaçamentos e taxas de resfriamento: ligas (a,b) Sn-0,7%Cu; (c,d) Sn-0,7%Cu-0,05%Ni e (e,f) Sn-0,7%Cu-0,1%Ni obtidas por microscopia ótica.

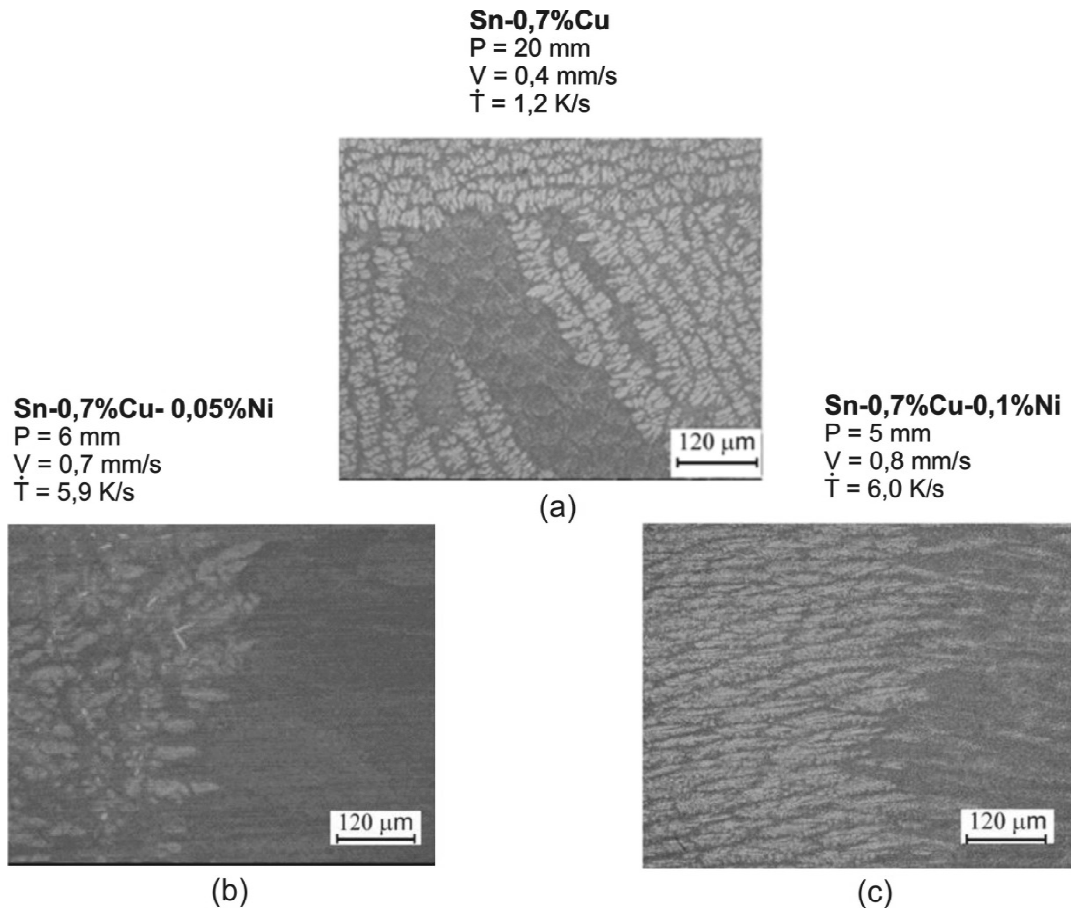


Figura 42. Microestruturas longitudinais (a) sem Ni, (b) 500ppm e (c) 1000ppm de Ni, evidenciando a presença de crescimento dendrítico no início do lingote em chapa molde de aço carbono e as transições dendrítica/celular obtidas por microscopia ótica.

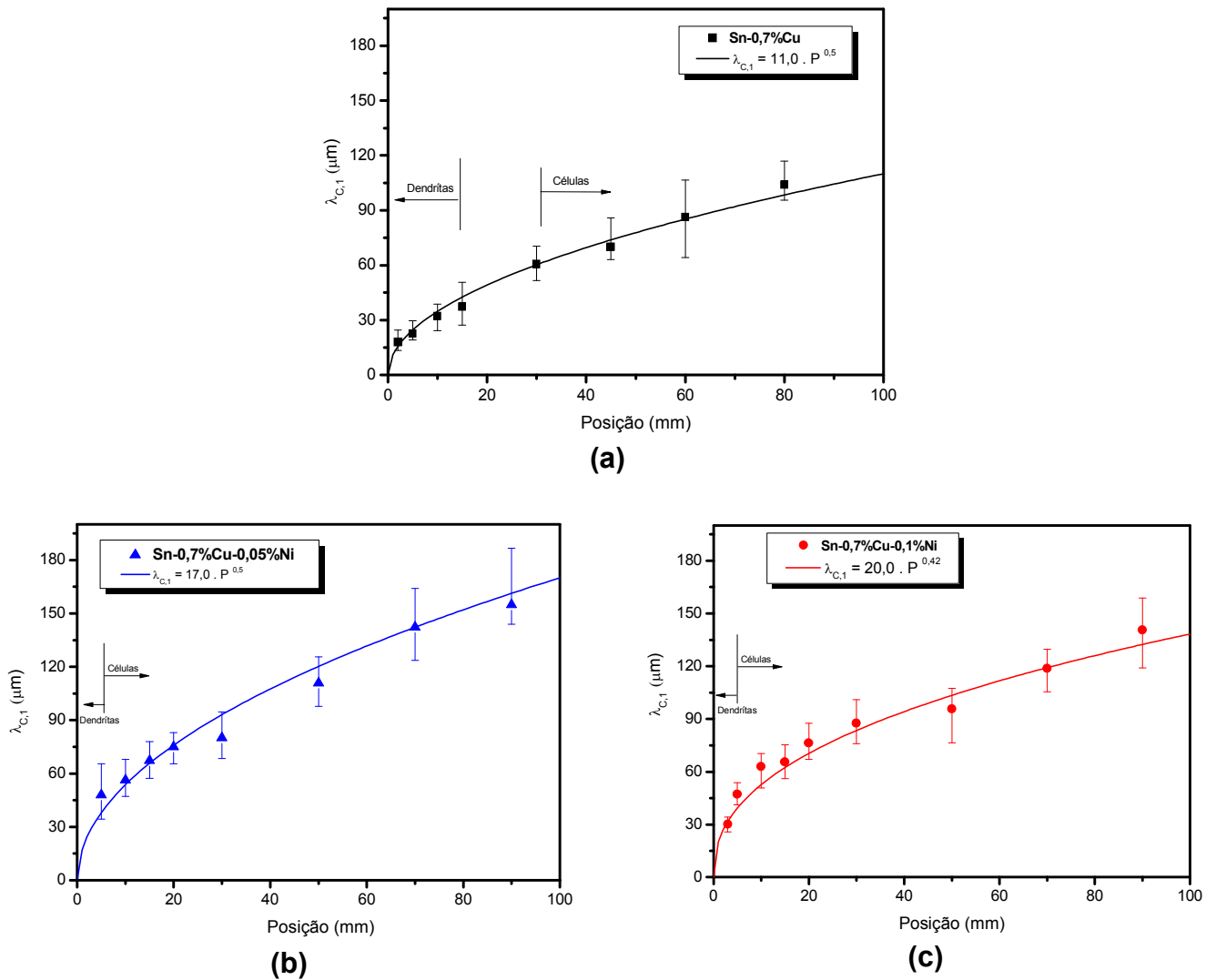


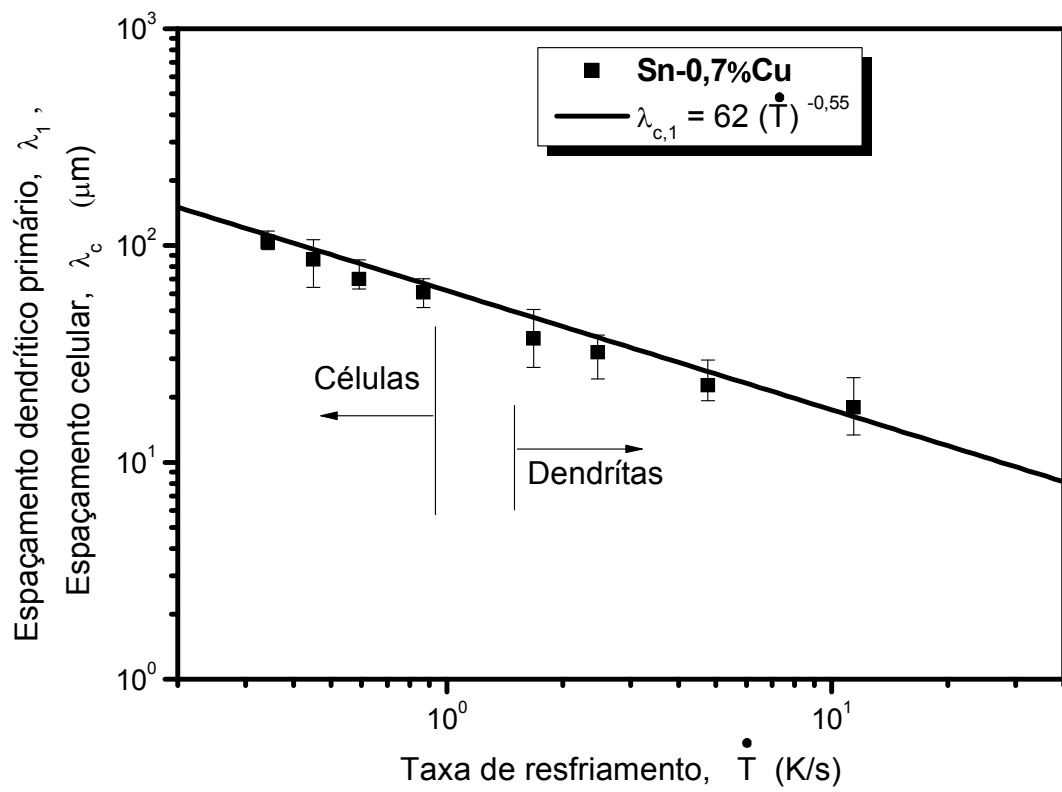
Figura 43. Desenvolvimento do espaçamento celular/dendrítico primário em função da posição nas ligas Sn-0,7%Cu-(xNi) solidificadas unidirecionalmente.

É conhecido que para investigar a competição entre os crescimentos dendrítico e celular de peças fundidas faz-se o uso de modelos teóricos. No caso de processos de solidificação em condições transientes de fluxo de calor, os modelos mais comumente usados são os de Hunt-Lu [45] e Bouchard-Kirkaldy [18]. Esses estudos têm estabelecido relações entre parâmetros estruturais e parâmetros térmicos de solidificação na forma generalizada pela Equação 5.1:

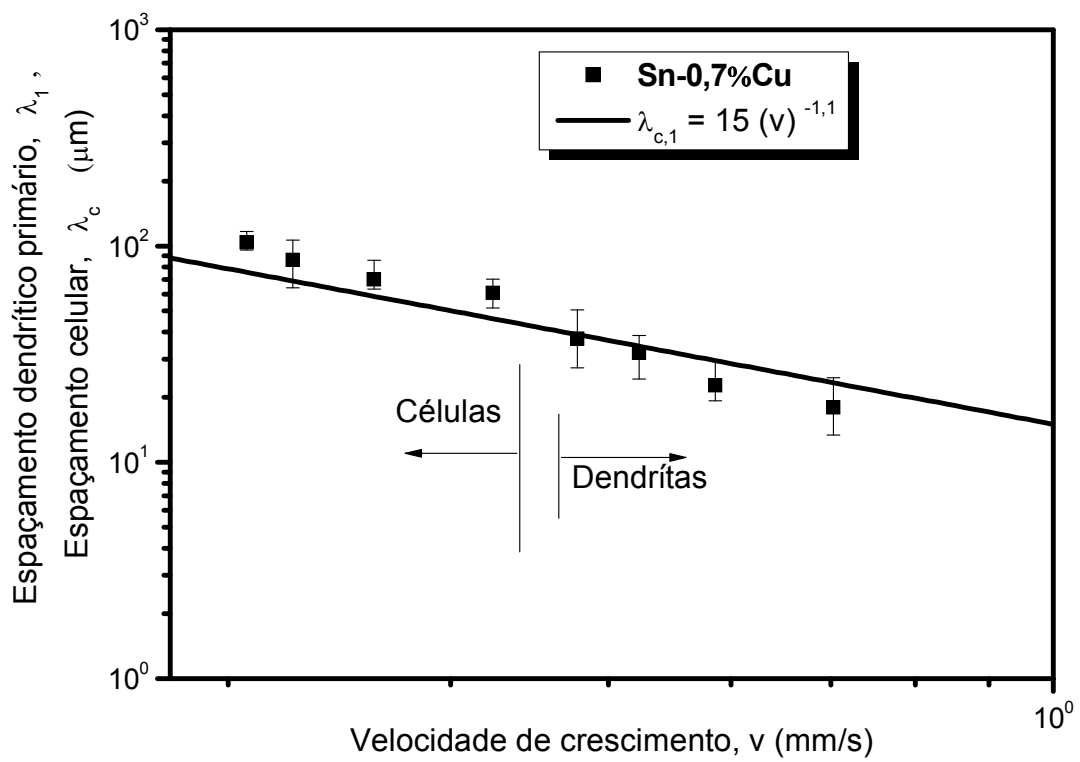
$$(\lambda_c, \lambda_1, \lambda_2) = c (v, G, \dot{T})^{-b} \quad (\text{Eq. 5.1})$$

Trabalhos na literatura [73-76] já relataram uma expressão tipo $\lambda = c\dot{T}^{0,55}$ para correlacionar características microestruturais e variáveis térmicas de solidificação.

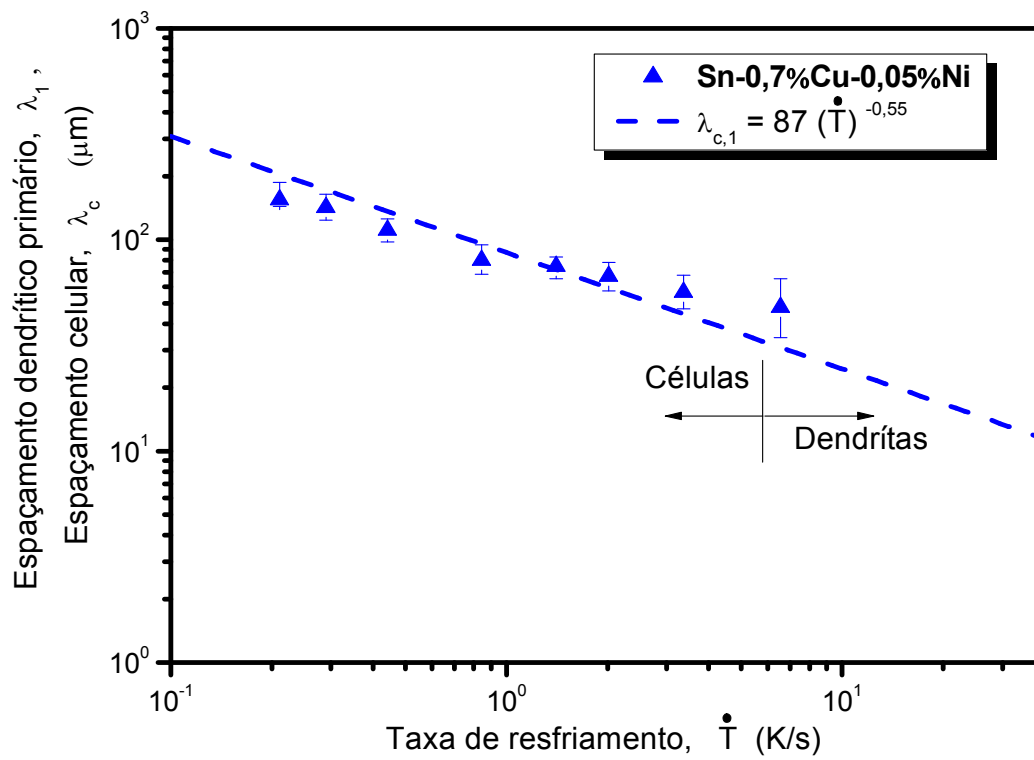
Neste contexto, leis experimentais de crescimento do tipo $\lambda = c(\dot{T})^{-0,55}$ e $\lambda = c(v)^{-1,1}$ foram determinadas para as ligas Sn-0,7%Cu, Sn-0,7%Cu-0,05%Ni e Sn-0,7%Cu-0,1%Ni conforme por ser visto na Figura 44. Para a liga sem modificação de Ni, a transição celular/dendrítica ocorreu de forma gradual entre taxas de 0,9-1,5 K/s e para velocidades de crescimento entre 0,3-0,5 mm/s. Por outro lado, para as ligas modificadas com Ni células eutéticas prevalecem para taxas menores que 6,0 K/s, tendo uma transição dendrítica/celular abrupta. A velocidade de crescimento associada com a transição celular/dendrítica foi a mesma para estas ligas, aproximadamente 0,8 mm/s. A variação dos espaçamentos com a taxa de resfriamento foi caracterizada pelos expoentes -0,55, como relatado por Rocha e coautores [26] para o crescimento celular de ligas Sn-Pb solidificadas unidirecionalmente sob condições de fluxo de calor transitório. Enquanto as leis experimentais para a velocidade de crescimento foram caracterizadas por um expoente de -1,1.



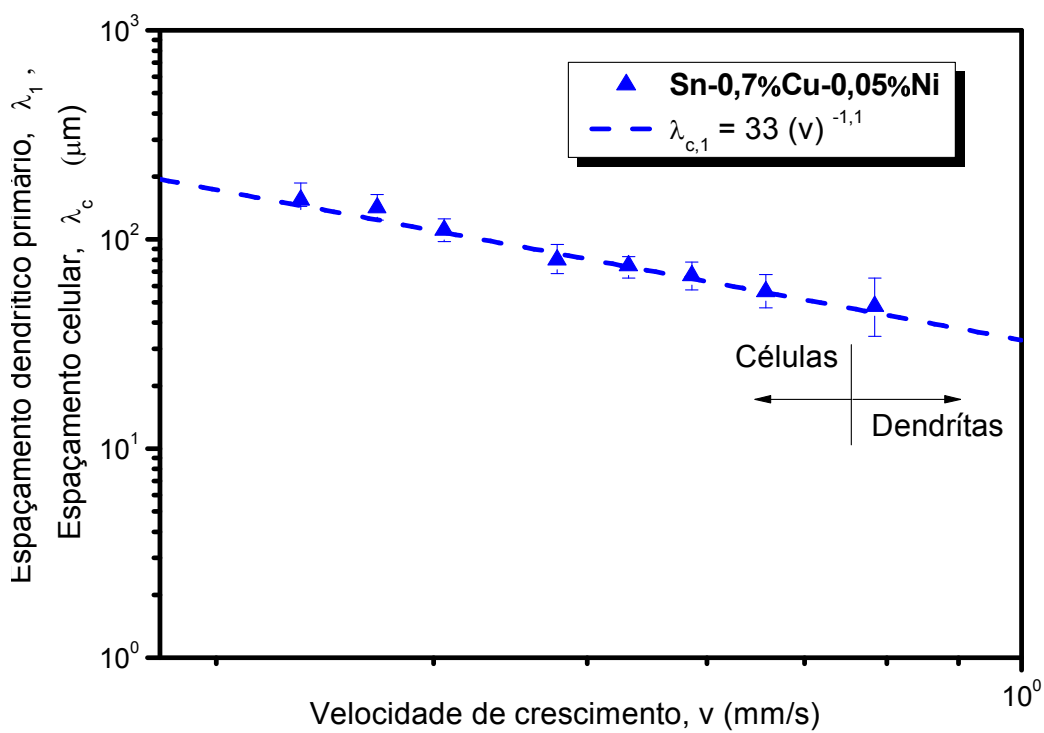
(a)



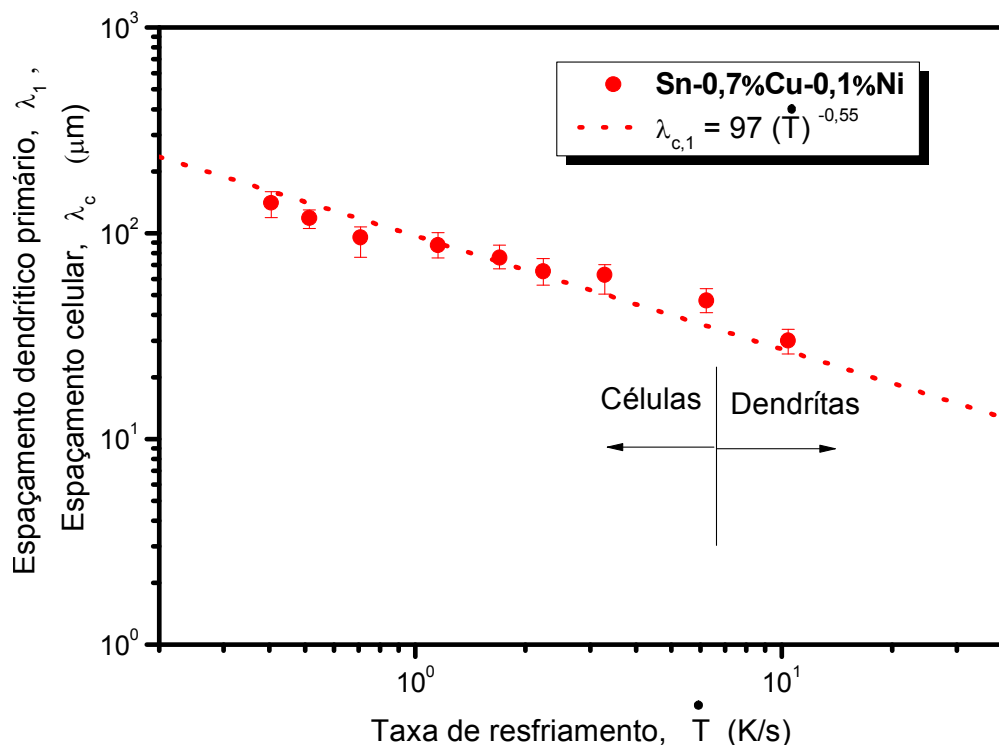
(b)



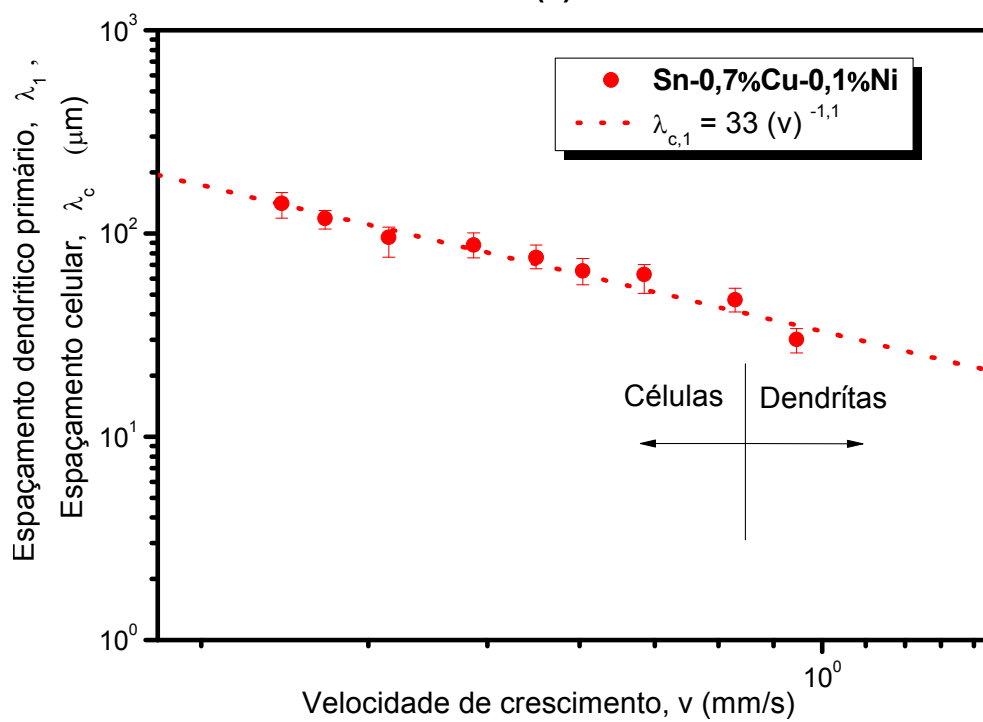
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 44. Evolução do espaçamento dendrítico primário (λ_1) / celular (λ_c) com a taxa de resfriamento, \dot{T} (a, c, e) e com a velocidade de crescimento, v (b, d, f)

para as ligas Sn-0,7%Cu, Sn-0,7%Cu-0,05%Ni e Sn-0,7%Cu-0,1%Ni, respectivamente solidificadas contra chapa molde de carbono 1020.

5.4 MACROSSEGREGAÇÃO

A Figura 45 mostra a variação dos teores de Cu ao longo apenas do lingote Sn-0,7%Cu, uma vez que a concentração de Ni nas outras duas ligas (com 500 e 1000ppm Ni) é considerada muito pequena, podendo ser considerada desprezível variação de Ni ao longo dos lingotes solidificados. Observou-se uma ligeira variação de Cu nas posições iniciais do lingote (até 10mm), mantendo-se praticamente em torno de 0,7% no restante do fundido. Este comportamento parece indicar um tipo de segregação inversa do Cu, a qual é causada pelo movimento do fluxo de líquido interdendrítico em sentido contrário ao da evolução da frente sólido/líquido, onde esse líquido residual enriquecido de soluto movimenta-se em direção à base refrigerada em função da contração durante a solidificação. Neste caso, como a concentração de Cu no início do lingote não é tão elevada quando comparada com a concentração média (0,7% em peso) no restante do comprimento, pode-se considerar este tipo de segregação desprezível.

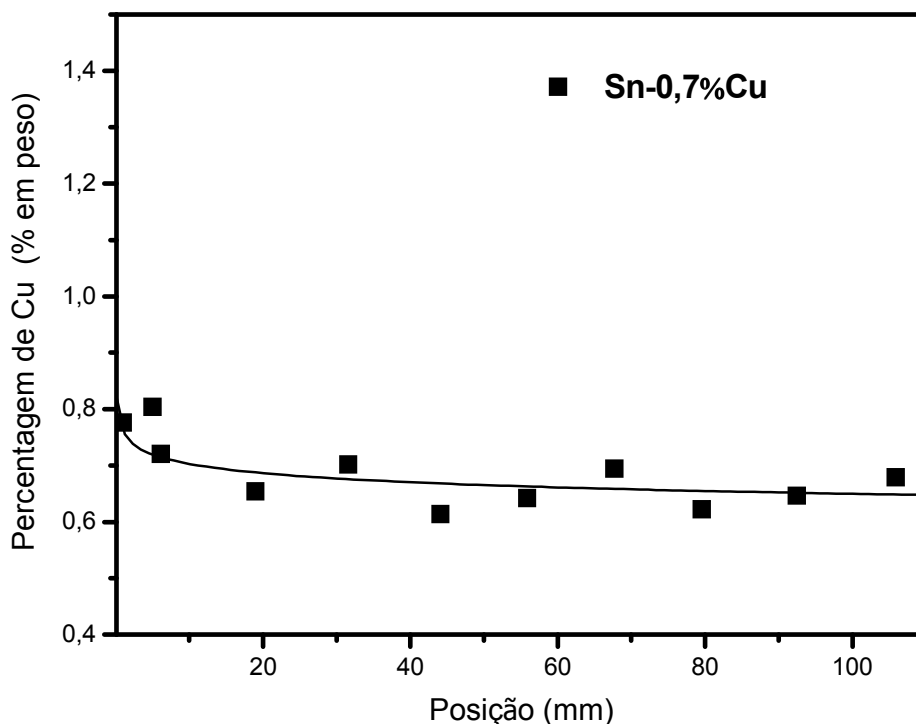
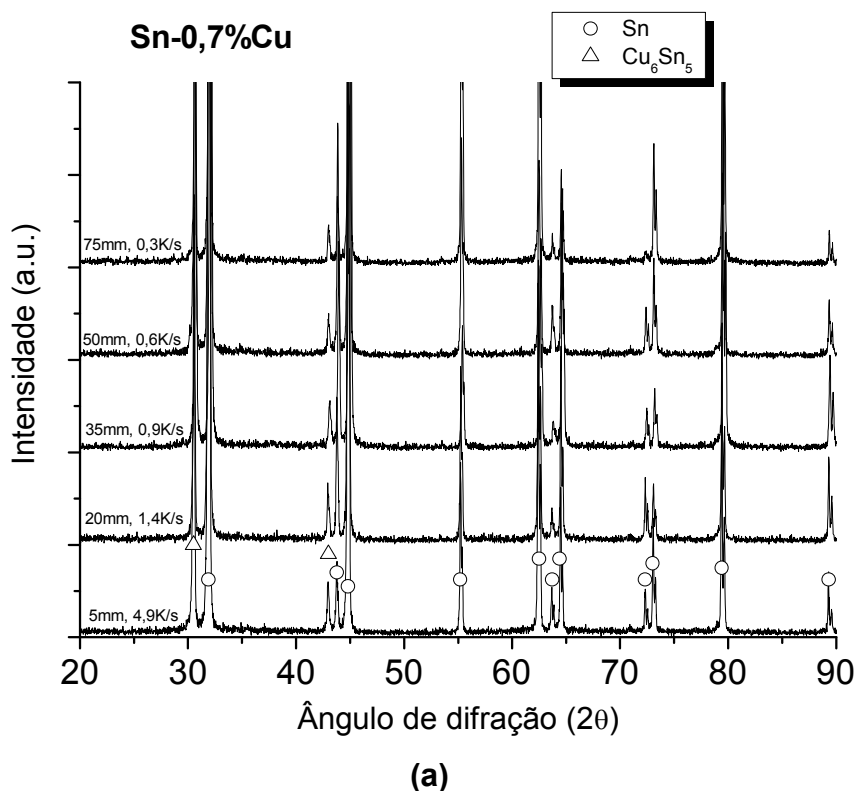


Figura 45. Perfil da macrosegregação de Cu na liga Sn-0,7%Cu.

5.5 DRX E MEV

Os difratogramas obtidos para as três ligas Sn-0,7%Cu-(xNi) (Figura 46) mostraram que para a liga sem modificação, apenas as fases Sn puro e o intermetálico Cu_6Sn_5 estão presentes, havendo em alguns casos a sobreposição de picos de ambos. Para a liga Sn-0,7%Cu-0,05%Ni, notou-se a presença do intermetálico $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$, confirmando o que haviam relatado as referências 34, 37, 39 e 64. Para a liga com 1000ppm de Ni, observou-se aumento da fração dos intermetálicos $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ visto a maior quantidade de picos presentes no difratograma. Além disso, notou-se a presença do intermetálico Ni_3Sn_4 , em posições muito próximas da interface metal/chapa molde (0,1mm), não tendo sido detectada a presença de partículas tipo Ni-Sn para posições mais afastadas da base refrigerada. Tal fato pode ser explicado pela maior concentração de Ni no início do lingote. Os picos relatados para o intermetálico $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ para as ligas modificadas com Ni referem-se a fase alotrópica hexagonal, conforme descreveu Nogita [34].



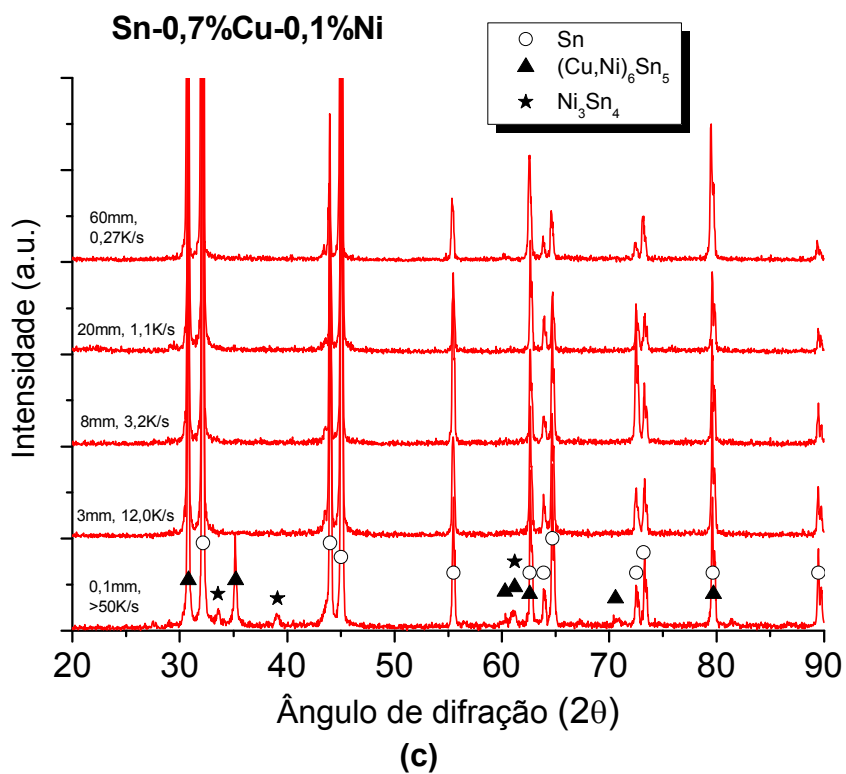
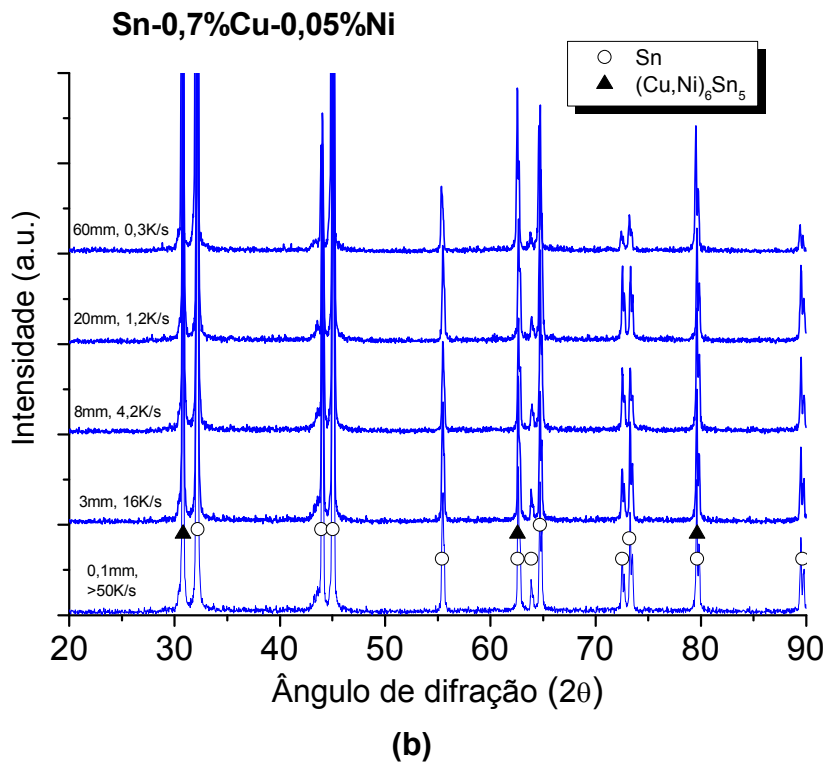
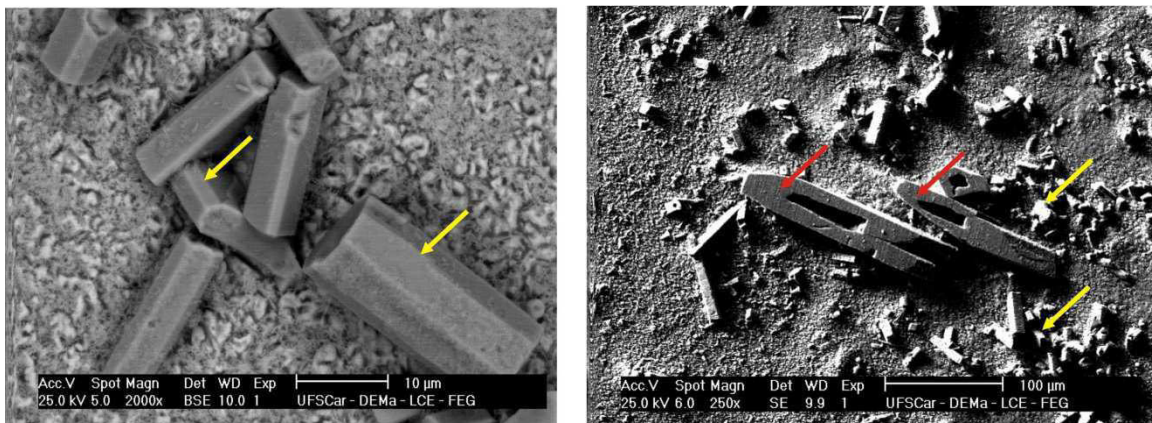
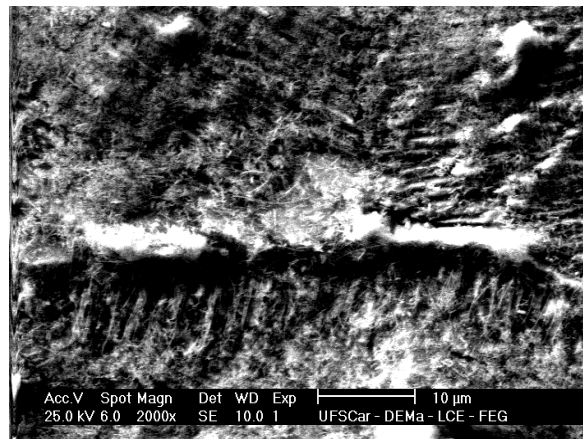


Figura 46. Difratogramas para diversas posições ao longo dos lingotes (a) Sn-0,7%Cu, (b) Sn-0,7%Cu-0,05%Ni e (c) Sn-0,7%Cu-0,1%Ni.

Segundo Wang e Shen [77] intermetálicos tipo Cu_6Sn_5 e Ni_3Sn_4 são fases predominantes em processos industriais de microcomponentes eletrônicos de ligas de soldagem Sn-Cu. Estes autores afirmam também que microadições de 500ppm de Ni em ligas eutéticas Sn-0,7%Cu podem promover uma mudança morfológica da fase Cu_6Sn_5 passando de fibras para cristais facetados, que são caracterizados por intermetálicos em forma de H ou M bastante facetado. Neste contexto, a Figura 47 mostra imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura e análises químicas locais realizadas por EDS em amostras transversais da liga Sn-0,7%Cu-0,1%Ni, tomando duas posições (5 e 30mm) ao longo do lingote fundido. A Figura 47a apresenta uma microestrutura constituída de partículas grosseiras de $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ distribuídas na matriz rica em Sn, enquanto a Figura 47b mostra que a morfologia de fibras para o intermetálico $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ prevalece para posição de 30mm.



(a)



(b)

Figura 47. Microestruturas obtidas por MEV da liga Sn-0,7%Cu-0,1%Ni nas posições: (a) 5mm e (b) 30mm. As setas vermelhas indicam as partículas de Cu_6Sn_5 e as setas amarelas referem-se aos intermetálicos Ni_3Sn_4 .

5.6 PROPRIEDADES MECÂNICAS DE TRAÇÃO

As propriedades finais e o desempenho de componentes, por exemplo, à base de ligas metálicas estão estreitamente ligados ao desenvolvimento otimizado das microestruturas durante o processo de solidificação. Para o caso de ligas eutéticas Sn-Cu, observa-se o predomínio de colônias eutéticas e a presença de intermetálicos grandes Cu-Sn-Ni especialmente dispersos nas primeiras posições avaliadas, além de intermetálicos Ni-Sn presentes em algumas posições.

A Figura 48 mostra três curvas tensão/deformação típicas geradas por meio dos ensaios de tração de corpos de prova retirados da liga Sn-0,7%Cu-0,1%Ni correspondentes as posições 6mm, 33mm e 87mm. Cada curva corresponde a uma posição distinta em relação à superfície refrigerada do lingote. Em geral, nota-se que para a posição mais próxima da interface metal/molde (6mm - curva preta) tem-se um limite de resistência a tração (σ_u) superior as demais e nível de alongamento específico (δ) inferior,

correspondentemente. O crescimento celular eutético reforçado com partículas duras e frágeis Cu-Ni-Sn parece promover esse aumento de σ_U .

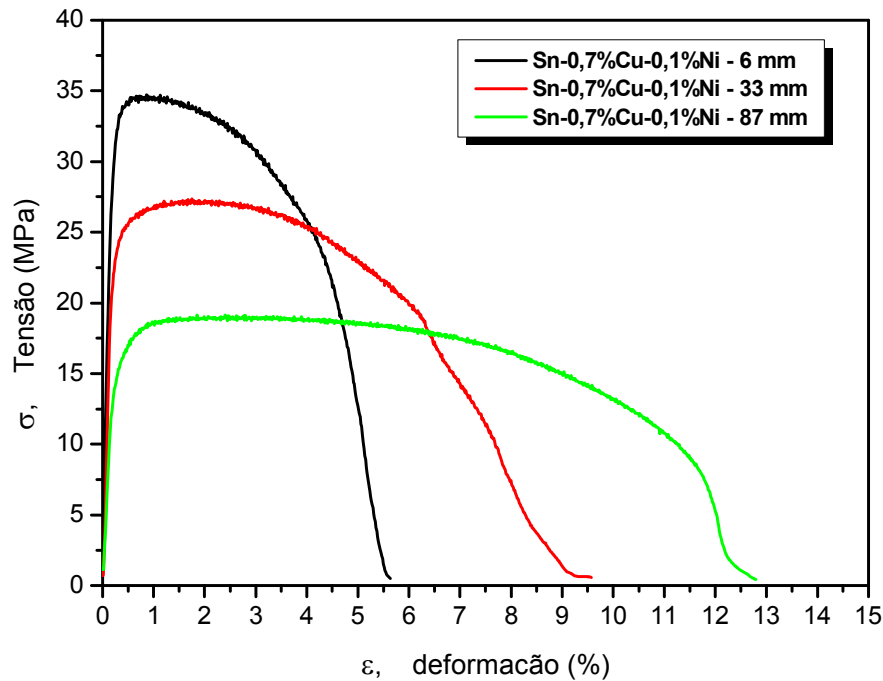


Figura 48. Curvas tensão/deformação referentes a três posições distintas no lingote Sn-0,7%Cu-0,1%Ni.

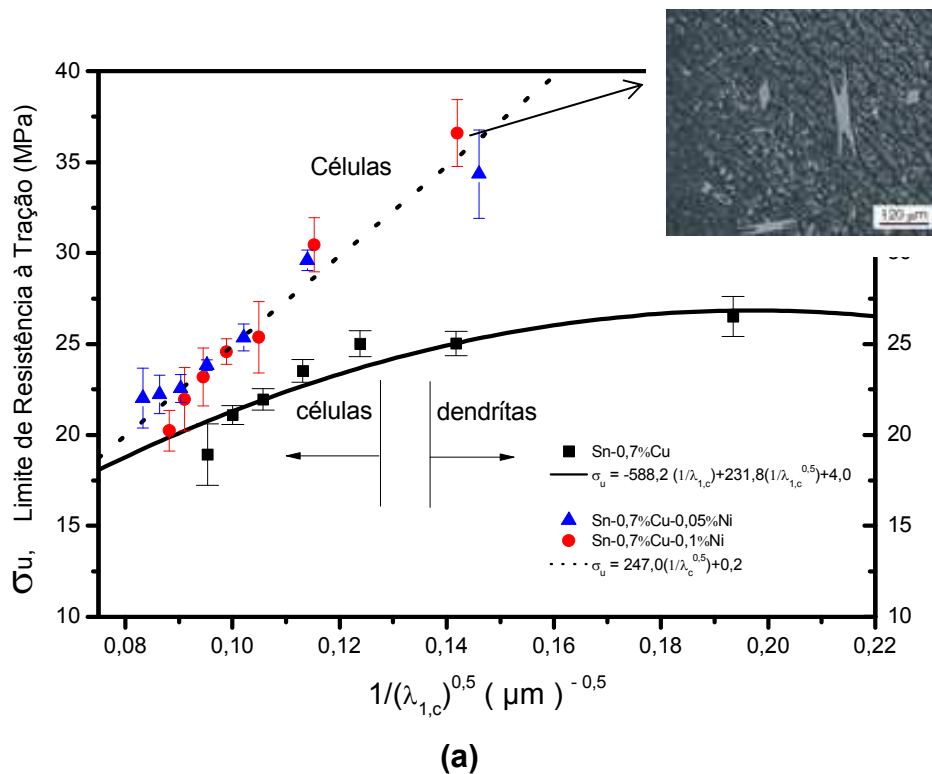
Assim, no presente estudo busca verificar a convencional lei de Hall-Petch é extensivamente utilizada para relacionar tamanho de grão e propriedades mecânicas, fazendo com que outros fatores não sejam incluídos na análise. Contudo, análises mais detalhadas de microestruturas revelaram que a existência de uma estrutura dendrítica ou celular, além do teor de soluto, presença de segunda fase, inclusões ou poros exercem influência significativa nas propriedades finais, não podendo ser negligenciados. Assim, este trabalho visa investigar a influência dos espaçamentos primários (λ_1) e celulares (λ_C) sobre as propriedades mecânicas finais dos produtos solidificados. Isto será feito através da aplicação da clássica lei de Hall-Petch ($\sigma = \sigma_0 + kd^{-1/2}$), substituindo o tamanho de grão “d” pelos λ_1 e λ_C .

As Figuras 49a e 49b descrevem as correlações experimentais encontradas para o limite de resistência à tração (σ_u) e alongamento específico (δ) em função dos espaçamentos dendríticos primários (λ_1) e celulares (λ_c), respectivamente. Considerando que as ligas Sn-0,7%Cu-(xNi) apresentaram basicamente estruturas celulares ao longo de quase todo o lingote, exceto para as posições iniciais, as análises e comparações de suas propriedades mecânicas de tração serão feitas (no caso dessas ligas) apenas para o campo de microestruturas celulares. A correlação tipo Hall-Petch representa bem tanto os pontos experimentais quanto a lei experimental que descrevem o σ_u para as três ligas em análise, como pode ser visto na Figura 49a. Partículas intermetálicas foram identificadas nas posições iniciais do lingote (Figura 49a), tendo como matriz uma estrutura celular. Os altos valores de σ_u obtidos para as ligas com 500 e 1000ppm Ni podem estar relacionados com a estrutura celular refinada e também devido a presença destes intermetálicos. Estes resultados podem ser considerados como adequados, uma vez que estão ligeiramente superiores àqueles relatados por Nishimura [78] para a liga Sn-0,6%Cu-0,05%Ni ($\sigma_u = 33$ MPa), por Lin et. al. [55] e El-Daly e Hammad [2] para a liga eutética Sn0,7%Cu com σ_u próximo de 30 e 28 MPa, respectivamente. Nimmo [79] estudando o efeito da adição de Ni no comportamento mecânico de ligas eutéticas Sn-0,7%Cu mostraram que para as ligas investigadas Sn-0,7%Cu-(xNi) o σ_u aumentou com a diminuição dos espaçamentos dendríticos primários e celulares (λ_1 e λ_c), ocorrendo um comportamento inverso para o alongamento específico.

Como mencionado anteriormente, a liga sem adição apresentou uma região dendrítica mais extensa que as ligas modificadas e é nestas condições que o σ_u , em torno de 25 MPa, permanece quase que constante, mesmo para regiões dendríticas mais refinadas. Enquanto correlações tipo Hall-Petch ($\sigma_u = \sigma_{u0} + k\lambda_c^{-1/2}$) descreveram bem os dados experimentais para as ligas Sn-0,7%Cu com 500 e 1000ppm de Ni, uma equação alternativa foi utilizada para a liga sem adição ($\sigma_u = \sigma_{u0} + k_1\lambda_{1,c}^{-1/2} - k_2\lambda_{1,c}$), que por sua vez, mostrou-se adequada para representar a liga Sn-0,7%Cu.

De forma semelhante ao proposto para o limite de resistência à tração, expressões tipo Hall-Petch também foram sugeridas para descrever os níveis de alongamento específico das ligas estudadas. Apesar dos altos valores de σ_u para as ligas modificadas com Ni, maiores níveis de alongamento específico foram obtidos para a liga Sn-0,7%Cu-0,05%Ni, como mostra a Figura 49b. Isto pode está relacionado com uma estrutura de colônias eutéticas mais refinada nas posições iniciais do lingote (por exemplo, para a posição 30mm, λ_c para as ligas com 500 e 1000ppm de Ni mede 80 μm e 87 μm , respectivamente) e com os menores tamanhos e quantidade de intermetálicos Sn-Cu-Ni.

Em geral, analisando as propriedades mecânicas de tração das três ligas investigadas, notou-se que a liga Sn-0,7%Cu-0,05%Ni apresentou a melhor combinação σ_u/δ dentre as demais. Na Tabela 5.2 são apresentados valores correspondentes a uma posição próxima da base refrigerada (6mm) e outra mais distante (87mm), no intuito de mostrar o contraste dos resultados obtidos.



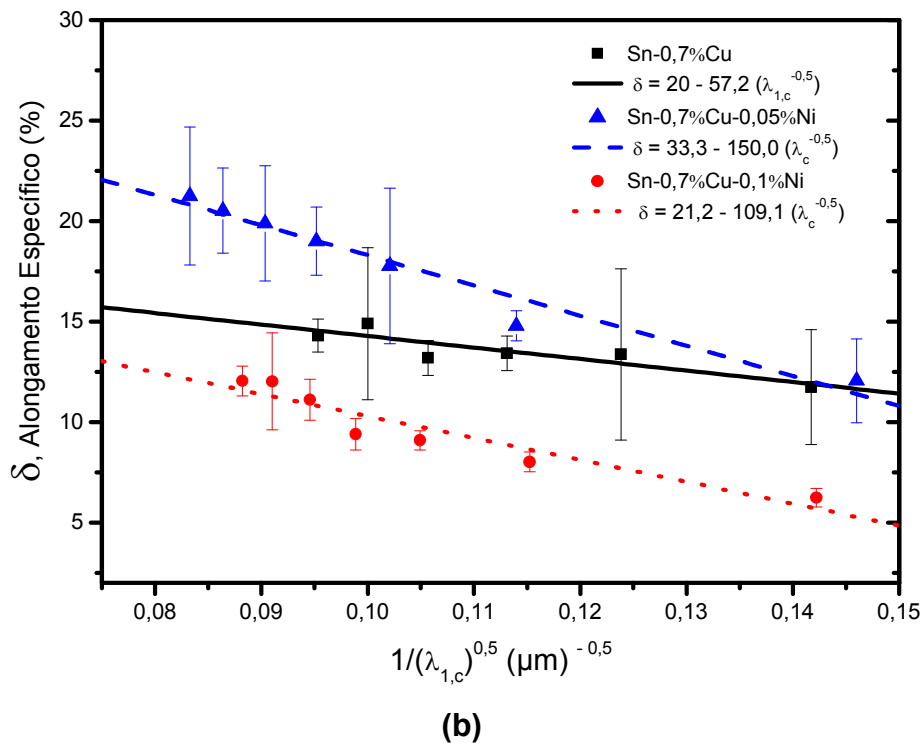


Figura 49. (a) Limite de resistência à tração (σ_u) e (b) alongamento específico (δ) em função do inverso do espaçamento dendrítico/celular $\lambda^{-1/2}$ para as ligas Sn-0,7%Cu, Sn-0,7%Cu-0,05%Ni e Sn-0,7%Cu-0,1%Ni.

Tabela 5.2 Propriedades mecânicas das ligas de soldagem Sn-0,7%Cu com e sem adição de Ni contra chapa molde de aço carbono.

Liga de soldagem	Posição (mm) / $\lambda_{1,c}$ (μm)	Limite de Resistência à Tração, σ_u (MPa)	Alongamento Específico, δ (%)
Sn-0,7%Cu	6 / 36,6	~26,0	10,5
	87 / 112,0	~21,0	14,6
Sn-0,7%Cu-0,05%Ni	6 / 40,5	39,0	11,0
	87 / 170,0	19,0	15,6
Sn-0,7%Cu-0,1%Ni	6 / 41,4	~39,0	11,1
	87 / 235,0	~16,0	16,3

6 CONCLUSÕES

A partir das análises teórica e experimental conduzidas neste trabalho para solidificação de ligas Sn-0,7%Cu-(xNi) em condições transitórias de fluxo de calor, as seguintes conclusões foram extraídas:

1. De acordo com as curvas de resfriamento para as ligas Sn-0,7%Cu-(xNi), verificou-se que as pequenas adições de 500 e 1000ppm de Ni na liga eutética Sn-0,7%Cu são suficientes para aumentar o multiplicador “a” e o coeficiente interfacial de transferência de calor metal/molde (h_i), indicando melhorias no nível de molhamento das ligas eutéticas após a modificação com Ni;
2. As evoluções da velocidade da frente eutética e da taxa de resfriamento com a posição mostraram que os valores de v e \dot{T} diminuem à medida que distância da base refrigerada aumenta, sendo as menores velocidades e taxas de resfriamento obtidas para a liga Sn-0,7%Cu;
3. As macroestruturas dos lingotes Sn-0,7%Cu, Sn-0,7%Cu-0,05%Ni e Sn-0,7%Cu-0,1%Ni, confirmaram a direcionalidade do processo de solidificação, apresentando perfis completamente colunares em todas suas extensões;
4. As análises microestruturais mostraram que um crescimento celular prevaleceu ao longo das ligas Sn-0,7Cu%Cu, Sn-0,7%Cu-0,05%Ni e 0,1%Ni a partir da interface metal/molde, com regiões dendríticas apenas nas posições iniciais do lingote. Notou-se o predomínio de colônias eutéticas ao longo das três ligas analisadas;

5. A partir de imagens óticas das amostras longitudinais observou-se que para a liga Sn-0,7%Cu, tem-se uma transição dendrítica/celular gradual ocorrendo entre 15-30mm (\dot{T} variando entre 0,9 e 1,6 K/s) e que para as ligas modificadas com 500 e 1000ppm Ni, esta transição ocorreu de forma abrupta para taxas de resfriamento próximas de 6 K/s (6 e 5mm, respectivamente). A variação dos espaçamentos celulares (λ_C) e dendríticos primários (λ_1), em função da taxa de resfriamento e da velocidade da frente eutética para as ligas Sn-0,7%Cu-(xNi) foi caracterizada por expoentes experimentais de -0,55 e -1,1, respectivamente. Uma diminuição gradativa dos espaçamentos dendríticos primários (λ_1) e celulares (λ_C) foi observada com o distanciamento da interface metal/molde. As equações de λ_1 e λ_C em função da taxa de resfriamento (\dot{T}) e da velocidade de deslocamento da frente eutética (v) para cada uma das ligas estudadas são:

- **Sn-0,7%Cu**

$$\lambda_{C,1} = 62,0 \cdot (\dot{T})^{-0,55}$$

$$\lambda_{C,1} = 15,0 \cdot (v)^{-1,1}$$

- **Sn-0,7%Cu-0,05%Ni**

$$\lambda_{C,1} = 87,0 \cdot (\dot{T})^{-0,55}$$

$$\lambda_{C,1} = 33,0 \cdot (v)^{-1,1}$$

- **Sn-0,7%Cu-0,1%Ni**

$$\lambda_{C,1} = 97,0 \cdot (\dot{T})^{-0,55}$$

$$\lambda_{C,1} = 33,0 \cdot (v)^{-1,1}$$

6. Com base nos difratogramas para as três ligas Sn-0,7%Cu-(xNi), verificou-se a presença de β -Sn e o intermetálico Cu_6Sn_5 para a liga sem

modificação, enquanto que para as ligas com 500 e 1000ppm de Ni, intermetálicos $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ e Ni_3Sn_4 , foram observados, sendo este último notado apenas nas posições iniciais (0,1mm) do lingote Sn-0,7%Cu-0,1%Ni. As imagens MEV para a liga com 1000ppm de Ni revelaram que partículas grosseiras de $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ estão dispersamente distribuídas na matriz rica em Sn, ressaltando a incorporação de Ni no intermetálico (hexagonal) estável Cu_6Sn_5 . Tais análises ainda mostraram que uma morfologia de fibras de Cu_6Sn_5 prevalece para posições próximas de 30mm;

- Os resultados de propriedades mecânicas de tração mostraram que maiores valores de σ_u e δ foram encontrados para as ligas modificadas com Ni. Os altos valores de σ_u obtidos para as ligas com adição de Ni (500 e 1000ppm) podem estar relacionados com uma estrutura celular eutética refinada presente nestas ligas associada à presença de intermetálicos $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ e Ni_3Sn_4 , no caso da liga Sn-0,7%Cu-0,1%Ni. Em resumo, a liga Sn-0,7%Cu-0,05%Ni apresentou a melhor combinação σ_u/δ dentre as demais.

- Sn-0,7%Cu**

$$\sigma_u = -588,2 (1/\square_{1,c}) + 231,8 (1/\square_{1,c}^{0,5}) + 4,0$$

$$\square = 20 - 57,2 (\square_{1,c})$$

- Sn-0,7%Cu-0,05%Ni**

$$\sigma_u = 247,0 (1/\square_{1,c}^{0,5}) + 0,2$$

$$\square \square = 33,3 - 150,0 (\square_c^{-0,5})$$

- Sn-0,7%Cu-0,1%Ni**

$$\sigma_u = 247,0 (1/\square_{1,c}^{0,5}) + 0,2$$

$$\square = 21,2 - 109,1 (\square_c^{-0,5})$$

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar experimentos de solidificação unidirecional em regime transitório de fluxo de calor contra chapa molde Cu eletrolítico para as três ligas estudadas, Sn-0,7%Cu, Sn-0,7%Cu-0,05%Ni e Sn-0,7%Cu-0,1%Ni, a fim de investigar suas características microestruturais, variação dos parâmetros térmicos e resistências mecânicas. Tal análise é de fundamental importância tecnológica, uma vez que o Cu é um dos três principais substratos utilizados na indústria eletrônica;

- Efetuar ensaios de tração a quente nas ligas Sn-0,7%Cu-(xNi) com objetivo de determinar as propriedades mecânicas em condições similares às aquelas encontradas durante serviço;

- Avaliar os fenômenos envolvidos nas possíveis reações interfaciais (segundo a literatura) entre cada liga de soldagem e chapa molde de Cu eletrolítico, realizando caracterizações por MEV (EDS) e DRX. Como complemento, realizar ensaios de molhamento em substratos de Cu eletrolítico para obtenção de medidas de ângulos de contato, aferindo de forma mais eficaz a questão do fator controlador da transferência de calor nestes pares liga/substrato;

- Realizar experimentos de fadiga flexo-rotativa em corpos de prova das ligas Sn-0,7%Cu-(xNi) visando a determinação de vida em fadiga para tais sistemas. Estes resultados forneceriam informações importantes quanto ao comportamento cíclico dessas ligas quando submetidas a esforços de tração e compressão, além da variação de temperatura durante operação.

REFERÊNCIAS

- [1]. ABTEW, M.; SELVADURAY, G. Lead-free Solders in Microelectronics. **Materials Science and Engineering**, v. 27, n° 5-6, p. 95-141, 2000.
- [2]. EL-DALY, A.A.; HAMMAD, A.E. Development of high strength Sn-0,7Cu solders with the addition of small amount of Ag and In. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n° 34, p. 8554-8560, 2011.
- [3]. LI, D.; LIU, C.; CONWAY, P.P. Characteristics of intermetallics and micromechanical properties during thermal ageing of Sn-Ag-Cu flip-chip solder interconnects. **Materials Science and Engineering A**, v. 391, n° 1-2, p. 95-103, 2005.
- [4]. ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA. NASA. PARECK, N. Parts and Packaging Program, Lead-free solders, Goddard Space Flight Center, Greenbelt, Maryland, 1996.
- [5]. MA, H.; SUHLING, J.C. A review of mechanical properties of lead-free solders for electronic packaging. **Journal Materials Science**, v. 44, n° 5, p. 1141-1158, 2009.
- [6]. ÇADIRLI, E. et al. Experimental investigation of the effect of solidification processing parameters on the rod spacing in the Sn-1.2wt%Cu alloy, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 486, n° 1-2, p. 199-206, 2009.
- [7]. DAHLE, A.K. et al. Microstructure control in Sn-0.7wt%Cu alloys. **Materials Transactions**, v. 46, n° 11, p. 2419-2425, 2005.
- [8]. GOURLAY, C.M. et al. A rheological assessment of the effect of trace level Ni additions on the solidification of Sn-0.7Cu. **Scripta Materialia**, v. 54, n° 9, p. 1557-1562, 2006.
- [9]. GARCIA, A. **Solidificação: Fundamentos e Aplicações**. 2ª edição. Campinas: Editora da Unicamp, 2007, 399 p.

- [10]. CANTÉ, M.V. **Solidificação Transitória, Microestrutura e Propriedades de Ligas Al-Ni**. 2009. 204 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, 2009.
- [11]. MERTINGER, V. et al. Gravity influenced convection in Al-Ni melt. **Materials Science Forum**, v. 215-216, p. 331-338, 1996.
- [12]. JONES, H. Some effects of solidification kinetics on microstructure formation in aluminium base alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 413-414, p.165-173, 2005.
- [13]. GRUGEL, R. N. Secondary and tertiary dendrite arm spacing relationships in directionally solidified Al-Si alloys. **Journal of Materials Science**, v. 28, p. 677-683, 1993.
- [14]. VENTURA, T. et al. Effects of solidification kinetics on microstructure formation in binary Sn-Cu solder alloys. **Acta Materialia**, v. 59, p. 1651-1658, 2011A.
- [15]. ROSA, D.M. **Estruturas Celulares, Transição Celular/Dendrítica e Estruturas Dendríticas na Solidificação Unidirecional Transitória**. 2007. 199 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, 2007.
- [16]. KURZ, W.; FISHER D.J. **Fundamentals of Solidification**, 4th edition. Trans Tech Publications Ltd, 1981/1984/1986/1989/1992/2005, 304 p.
- [17]. SPINELLI, J.E. **Influência da convecção no líquido nas variáveis térmicas e estruturais na solidificação descendente de ligas Sn-Pb**. 2007. 190 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, 2005.
- [18]. BOUCHARD, D.; KIRKALDY, J.S. Prediction of dendrite arm spacings in unsteady-and steady-state heat flow of unidirectionally solidified binary alloys. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 28, n° 4, p. 651-663, 1997.

- [19]. FERREIRA, I.L. et al. The effect of melt temperature profile on the transient metal/mold heat transfer coefficient during solidification. **Materials Science and Engineering A**, v. 408, n° 1-2, p. 317-325, 2005.
- [20]. CHEUNG, N. et al. Interfacial heat transfer coefficients and solidification of an aluminum alloy in a rotary continuous caster. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 52, n° 1-2, p. 451-459, 2009.
- [21]. SANTOS, C.A.; QUARESMA, J.M.V.; GARCIA, A. Determination of transient interfacial heat transfer coefficients in chill mold castings. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 319, n° 1-2, p. 174-186, 2001.
- [22]. ROSA, D.M. et al. Cellular/dendritic transition and microstructure evolution during transient directional solidification of Pb-Sb alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 39A, n° 9, p. 2161-2174, 2008.
- [23]. GOULART, P.R. et al. Cellular growth during transient directional solidification of hypoeutectic Al-Fe alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 470, n° 1-2, p. 589-599, 2009.
- [24]. OSÓRIO, W.R.R. et al. Mechanical properties as a function of thermal parameters and microstructure of Zn-Al castings. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 143-44, p. 703-709, 2003.
- [25]. SIQUEIRA, C.A.; GARCIA, A. Solidification thermal parameter affecting the columnar-to-equiaxed transition. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 33, n° 7, p. 2107-2118, 2002.
- [26]. ROCHA, O.L.; SIQUEIRA, C.A.; GARCIA, A. Cellular spacings in unsteady-state directionally solidified Sn-Pb alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 361, n° 1-2 p. 111-118, 2003A.
- [27]. ROCHA, O.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, n° 1-2, p. 59-69, 2003B.

- [28]. ROCHA, O.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 Transaction A**, v. 34, n° 4, p. 995-1006, 2003C.
- [29]. FERREIRA, I.L. et al. Influence of metal/mold heat transfer coefficient on the inverse macrosegregation profile of an Al-6.2wt%Cu alloy unidirectionally solidified. **Materials Science Forum**, v. 455-456, p. 728-731, 2004.
- [30]. ALATALO, M. et al. Comparing SAC and SnCuNi solders in lead-free wave soldering process. **Journal of Automated Methods and Management in Chemistry**, v. 2005, n° 3, p. 59-209, 2005.
- [31]. MOURA, I.T.L. et al. Cellular to dendritic transition during transient solidification of a eutectic Sn-0.7wt%Cu solder alloy. **Materials Chemistry and Physics**, v. 132, n° 1, p. 203-209, 2012.
- [32]. YOON, J. et al. Intermetallic compound layer growth at the interface between Sn-Cu-Ni solder and Cu substrate. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 381, n° 1-2, p. 151-157, 2004.
- [33]. ZENG, G. et al. Recent advances on Sn-Cu solders with alloying elements: review. **Journal Materials Science: Materials Electronics**, v. 22, n° 6, p. 565-578, 2011A.
- [34]. NOGITA, K. Stabilization of Cu_6Sn_5 by Ni in Sn-0.7Cu-0.05Ni lead-free solder alloys. **Intermetallics**, v. 18, n° 1, p. 145-149, 2010.
- [35]. NOGITA, K.; GOURLAY, C.M.; NISHIMURA, T. Cracking and phase stability in reaction layers between Sn-Cu-Ni solders and Cu substrates. **Journal of Materials (JOM)**, v. 61, n° 6, p. 45-51, 2009A.
- [36]. DREVET, B. et al. Microstructure of the Sn-Cu $_6$ Sn $_5$ fibrous eutectic and its modification by segregation. **Acta Materialia**, v. 44, n° 10, p. 4071-4084, 1996.
- [37]. GOURLAY, C.M. et al. In situ investigation of unidirectional solidification in Sn-0.7 and Sn-0.7Cu-0.06Ni. **Acta Materialia**, v. 59, n° 9, p. 4043-4054, 2011.

- [38]. KATTNER, U.R. Phase diagrams for lead-free solder alloys. **Journal of Materials (JOM)**, v. 54, n° 12, p. 45-51, 2002.
- [39]. NOGITA, K.; NISHIMURA, T. Nickel-stabilized hexagonal $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ in Sn-Cu-Ni lead-free solder alloys. **Scripta Materialia**, v. 59, n° 2, p. 191-194, 2008.
- [40]. NOGITA, K. et al. Inhibition of cracking in Cu_6Sn_5 intermetallic compounds at Sn-Cu lead-free solders and Cu substrate interfaces. In: Hideyuki Nishida, 2009. **Proceedings...** of International Conference on Electronics Packaging, Kyoto, Japan, (K14-2-2-x), 2009B, p. K14-2-2 – X.
- [41]. LAURILA, T.; VUORINEN, V.; KIVILAHTI, J.K. Interfacial reactions between lead-free solders and common base materials. **Materials Science and Engineering R**, v. 49, n° 1-2, p. 1-60, 2005.
- [42]. OKAMOTO, T.; KISHITAKE, K. Dendritic structure in unidirectionally solidified aluminum, tin, and zinc base binary alloys. **Journal of Crystal Growth**, v. 29, p. 137-146, 1975.
- [43]. HUNT, J.D. Keynote Address: Cellular and primary dendrite spacings. In: Metals Society, 1979. **Proceedings...** of International Conference on Solidification and Casting of Metals, London, Metals Society, 1979, p. 3-9.
- [44]. TRIVEDI, R. Interdendritic spacings: Parte II. A comparison of theory and experiment. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 15A, n° 6, p. 977-982, 1984.
- [45]. HUNT, J.D.; LU, S.Z. Numerical modeling of cellular array growth: spacing and structure predictions. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 27A, p. 611-623, 1996.
- [46]. BOUCHARD, D.; KIRKALDY, J.S. Scaling of intragranular dendritic microstructure in ingot solidification. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 27B, p.101-113, 1996.

- [47]. 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, p. 3167-3178, 2000.
- [48]. GOULART, P. et al. 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, Grã-Bretanha, v. 421, p. 245-253, 2006.
- [49]. 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, p. 103-111, 2002.
- [50]. CANTÉ, M.V. et al. Microstructural Development in Al-Ni Alloys Directionally Solidified under Unsteady-State Conditions. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 39, p. 1712-1726, 2008.
- [51]. GOULART, P.R. et al. Cellular Microstructure and Mechanical Properties of a Directionally Solidified Al-1.0wt%Fe Alloy. **Materials Science Forum**, v. 636-637, p. 564-570, 2010.
- [52]. BRESCIANI, F.E. Processos de brasagem e soldagem branda. In: WAINER, E.; BRANDI, S.D.; DE MELO, F.D.H. **Soldagem: Processos e Metalurgia**. São Paulo, EDGARD BLUCHER, 1992. 65-104.
- [53]. FREAR, D.R. et al. Pb-free solders for flip-chip interconnects. **Journal of Materials (JOM)**, v. 53, n° 6, p. 28-33, 2001.
- [54]. PANG, J.H.L.; XIONG, B.S.; LOW, T.H. Low cycle fatigue study of lead free 99.3Sn-0.7Cu solder alloy. **International Journal of Fatigue**, v. 26, n° 8, p. 865-872, 2004.
- [55]. LIN, J. et al. Characterization of lead-free solders and under bump metallurgies for flip-chip package. **IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing**, v. 25, n° 3, p. 455-462, 2002.

- [56]. GARCIA, L.R. **Análise da evolução microestrutural e de propriedades mecânicas de ligas Sn-Ag e Sn-Bi para soldagem e recobrimento de superfícies**. 2012. 196 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, 2012.
- [57]. TSUKAMOTO, H. et al. Nanoindentation characterization of intermetallic compounds formed between Sn-Cu(-Ni) ball grid arrays and Cu substrates. **Materials Science and Engineering B**, v. 164, n° 1, p. 44-50, 2009.
- [58]. ZHANG, L. et al. Effects of rare earths on properties and microstructures of lead-free solder alloys. **Journal Materials Science: Materials Electronics**, v. 20, n° 8, p. 685-694, 2009.
- [59]. ARENAS, M.F.; ACOFF, V.L. Contact angle measurements of Sn-Ag and Sn-Cu lead-free solders on copper substrates. **Journal of Electronic Materials**, v. 33, n° 12, p. 1452-1458, 2004.
- [60]. JIANQIANG, L. et al. Wetting behavior and interfacial characteristic of Sn-Ag-Cu solder alloy on Cu substrate. **Physical Chemistry**, v. 55, n° 9, p. 797-801, 2010.
- [61]. KNORR, D.B.; FELTON, L.E. Designing lead-free solder alloys for advanced electronics assembly. In: Design for Manufacturability Conference, New York. **Proceedings...** 1994, ASME N.Y., p. 27-34.
- [62]. RIZVI, M.J. et al. Effect of adding 0.3wt% Ni into the Sn-0.7wt%Cu solder Part I: Wetting behavior on Cu and Ni substrates. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 438, n° 1-2, p. 116-121, 2007.
- [63]. SHI, Y. et al. Lead-free solder rare earth additions. **Journal of Materials (JOM)**, v. 61, n° 6, p. 39-44, 2009.
- [64]. ZENG, G. et al. Properties and microstructure of Sn-0.7Cu-0.05Ni solder bearing rare earth element Pr. **Journal Materials Science: Materials Electronics**, v. 22, n° 6, p. 1101-1108, 2011B.

- [65]. VENTURA, T. et al. The influence of 0-0.1wt% Ni on the microstructure and fluidity length of Sn-0.7Cu-xNi. **Journal of Electronic Materials**, v. 37, n° 1, p. 32-39, 2008.
- [66]. NISHIKAWA, H.; PIAO, J.Y.; TAKEMOTO, T. Interfacial reaction between Sn-0.7Cu(-Ni) solder and Cu substrate. **Journal Electronic Materials**, v. 35, n° 5, p. 1127-1132, 2006.
- [67]. YOON, J.W. Intermetallic compound layer growth at the interface between Sn-Cu-Ni solder and Cu substrate. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 381, p. 151-157, 2004.
- [68]. VOORT, G.F.V. Metallography: Principles and practice. 1st ed. New York: **ASM International**, 1999.
- [69]. GÜNDÜZ, M.; ÇADIRLI, E. Directional solidification of aluminium-copper alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 327, n° 2, p. 167-185, 2002.
- [70]. **AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM)**. ASTM E8/E8M-11. West Conshohocken, Pennsylvania. 2011. 27 p.
- [71]. CULLITY, B.D. **Elements X-Ray Diffraction**. 1st ed. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, 1956, 531 p.
- [72]. GOLDSTEIN, J. et al. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. 3rd ed. New York: Springer, 2003, 689 p.
- [73]. ROCHA, O.F.L.; SIQUEIRA, C.A.; GARCIA, A. Heat flow parameters dendrite spacings during unsteady state solidification of Sn-Pb and Al-Cu alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.34A, p. 995-1006, 2003D.
- [74]. PERES, M.D.; SIQUEIRA, C.A.; GARCIA, A. Macrostructural and microstructural development in Al-Si alloys directionally solidified under unsteady-state conditions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 381, p. 168-181, 2004.

- [75]. CRUZ, K.A.S. **Microestrutura de Solidificação, Resistências Mecânica e ao Desgaste de ligas Al-Sn e Al-Si**. 2008. 196 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, 2008.
- [76]. BISMARCK, L.S.; CHEUNG, N.; GARCIA, A.; SPINELLI, J.E. Thermal Parameters, Microstructure, and Mechanical Properties of Directionally Solidified Sn-0.7wt%Cu Solder Alloys Containing 0 ppm to 1000 ppm Ni. **Journal of Electronic Materials**, v. 42, p. 179-191, 2013.
- [77]. WANG, Ch.; SHEN, Ht. Effects of Ni addition on the interfacial reactions between Sn-Cu solders and Ni substrate. **Intermetallics**, v. 18, n° 4, p. 616-622, 2010.
- [78]. NIHON SUPERIOR SHA CO LTD (US), Nishimura T; Lead-free solder alloys; US-45063299-A, 24 nov. 1999. Classificação internacional C22C 13/00.
- [79]. NIMMO, K. Alloy Selections. In: SUGANUMA, K. **Lead-free soldering in electronics: Science, Technology and Environmental impact**. New York: CRC Press, 2003. p. 49-90.