

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

LIGAS Sn-Ni: EFEITOS DA TAXA DE RESFRIAMENTO E DA
MICROESTRUTURA NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE TRAÇÃO

Marcella Gautê Cavalcante Xavier

São Carlos-SP
2018

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

LIGAS Sn-Ni: EFEITOS DA TAXA DE RESFRIAMENTO E DA
MICROESTRUTURA NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE TRAÇÃO

Marcella Gautê Cavalcante Xavier

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

Orientador: Dr. José Eduardo Spinelli

Coorientador: Dr. Bismarck Luiz Silva

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos-SP

2018

DEDICATÓRIA

À minha querida família, com todo carinho.

VITAE

Pós-Graduado em Gestão de Projetos pelo Instituto de Educação Tecnológica (2014); Bacharel em Engenharia Metalúrgica pela Universidade Federal Fluminense (2014).

FOLHA DE APROVAÇÃO

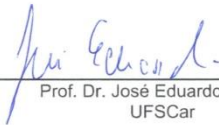


UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Marcella Gautê Cavalcante Xavier, realizada em 28/02/2018:



Prof. Dr. José Eduardo Spinelli
UFSCar



Profa. Dra. Andrea Madeira Kliauga
UFSCar



Prof. Dr. Crystopher Cardoso de Brito
UNIFESP

“É preciso saber viver”.

(Erasmu Carlos/ Roberto Carlos Braga).

AGRADECIMENTOS

Antes de tudo, gostaria de agradecer ao meu orientador Prof. José Eduardo Spinelli e ao meu coorientador Prof. Bismarck Luiz Silva por toda a ajuda e orientação durante todo este projeto.

O meu muito obrigado aos grandes amigos do laboratório – grupo Microestrutura e Propriedades em Processos de Solidificação (M2PS) da UFSCar-DEMa que estiveram presentes no dia-a-dia de trabalho e aos colegas do PPG-CEM. “Uma das vantagens de fazer Mestrado é não ter chefes e sim colegas para poder discutir e ajudar”, disseram-me uma vez. Agradeço também a grande parceria e apoio do Grupo de Pesquisas em Solidificação da UNICAMP (GPS). Gostaria de agradecer aos funcionários do PPG-CEM/DEMa/UFSCar por toda assistência oferecida, bem como, a CAPES e FAPESP (nº 2015/11863-5) pelo apoio financeiro.

Por fim, mas não menos importante, agradeço a toda minha família pelo incentivo, carinho e suporte durante este trabalho.

RESUMO

O presente trabalho de Mestrado examinou os arranjos microestruturais formados durante a solidificação direcional transitória das ligas eutética Sn-0,2%Ni e hipereutética Sn-0,5%Ni contra chapa-moldes de cobre e aço carbono 1020. Foram destacados não somente os aspectos micromorfológicos da fase β -Sn, mas também a natureza e a morfologia dos compostos intermetálicos desenvolvidos. O objetivo deste trabalho foi verificar os efeitos proporcionados tanto por substratos de diferentes materiais quanto pelo teor de Ni sobre a cinética de solidificação da liga na formação da microestrutura e nas propriedades de tração. A dissolução de Cu, proveniente da chapa-molde de cobre, na liga eutética Sn-0,2%Ni contribuiu para o crescimento predominante da fase fibrosa eutética $(\text{Cu, Ni})_6\text{Sn}_5$. Além disso, uma transição morfológica do tipo dendritas/ células β -Sn ocorre neste caso para taxas de resfriamento, $\dot{T}_E > 5,5^\circ\text{C/s}$. Por outro lado, para a liga Sn-0,2%Ni, solidificada contra molde de aço, a predominância da fase eutética de não equilíbrio NiSn_4 com morfologia do tipo placas foi identificada por MEV/EDS. Quanto à liga hipereutética Sn-0,5%Ni, solidificada em molde de cobre, os resultados apontam que o aumento do teor de Ni pode ter influenciado o comportamento térmico e o espaçamento celular (λ_C). Uma transição de células do tipo placa para células de alta taxa de resfriamento caracteriza essa liga hipereutética, para $\dot{T}_E > 2,7^\circ\text{C/s}$. O intermetálico NiSn_4 está presente compondo a mistura eutética dessa liga. Foram propostas as leis de crescimento experimental relativas aos espaçamentos microestruturais ($\lambda_{1,C}$) em função da taxa de resfriamento e da velocidade de crescimento do eutético, bem como as equações experimentais do tipo Hall-Petch associadas às propriedades mecânicas de tração em função dos espaçamentos microestruturais ($\lambda_{1,C}$) para ambas as ligas Sn-0,2%Ni e Sn-0,5%Ni.

Palavras-chave: Ligas Sn-Ni; solidificação direcional; crescimento celular; eutético; intermetálicos; propriedades mecânicas de tração.

ABSTRACT

SN-NI ALLOYS: EFFECTS OF COOLING RATE AND MICROSTRUCTURE ON THE TENSILE PROPERTIES

The present investigation examined the microstructural arrangements formed during the transient solidification of the eutectic Sn-0.2wt.%Ni and the hypereutectic Sn-0.5wt.%Ni alloys using two different substrates as mold sheets separating the alloy casting from the cooling fluid: copper and low carbon steel. The examination of the obtained microstructures was carried out highlighting not only the micromorphology aspects of the formed β -Sn phase but also the nature and the shape of the intermetallic compounds (IMCs) developed. The purpose of this research work is to verify the influences that both substrates of different materials and Ni content may have on the alloy solidification kinetics, resultant microstructures and tensile properties of the Sn-Ni solder alloys. The dissolution of Cu from the copper mold in the eutectic alloy contributed to the prevalent growth of the $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ fiber-like eutectic phase along the length of the casting. Furthermore, a β -Sn morphological cellular/dendritic transition occurs in the eutectic alloy against copper mold for $\dot{T}_E > 5.5^\circ\text{C/s}$. On the other hand, for the alloy solidified against the steel mold, a predominance of the non-equilibrium NiSn_4 eutectic phase with plate-like shape has been identified by SEM/EDS. For the solidified hypereutectic Sn-0.5wt.%Ni alloy in copper mold, the results indicate that the increase in Ni content may have influenced both thermal behavior and cellular spacing (λ_C). A transition from high cooling rate cells to plate like cells characterizes the hypereutectic alloy for $\dot{T}_E > 2.7^\circ\text{C/s}$. The NiSn_4 intermetallic particles are also present in the eutectic mixture of the Sn-0.5wt.%Ni. Experimental growth laws relating the microstructural spacings, $\lambda_{1,C}$, to the cooling rate and eutectic growth rate have been proposed, as well as Hall-Petch type experimental equations associated with tensile properties as a function of the length scale of the β -Sn matrix, for both the eutectic and hypereutectic chemistries.

Keywords: Sn-Ni alloys; directional solidification; cellular growth; eutectics; intermetallics; tensile properties.

PUBLICAÇÕES

- XAVIER, M.G.C.; CRUZ, C.B.; KAKITANI, R.; SILVA, B.L.; CHEUNG, N.; SPINELLI, J.E. Directional solidification of a Sn-0.2Ni solder alloy in water-cooled copper and steel molds: Related effects on the matrix micromorphology, nature of intermetallics and tensile properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 723,p. 1039-1052, 2017;
- XAVIER, M.G.C.; SILVA, B.L.; AMAURI, G.; SPINELLI, J.E..High Cooling Rate, regular and Plate Like Cells in Sn-Ni Solder Alloys. **Advanced Engineering Materials**, <https://doi.org/10.1002/adem.201701179>, Aprovado;
- CRUZ, C.B.; KAKITANI, R.; XAVIER, M.G.C.; SILVA, B.L.; AMAURI, G.; CHEUNG, N.; SPINELLI, J.E.Transient Unidirectional Solidification, Microstructure and Intermetallics in Sn-Ni Alloys. **Materials Research**, <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-1099>, Aprovado;
- XAVIER, M.G.C.; CRUZ, C.B.; KAKITANI, R.; SILVA, B.L.; SPINELLI, J.E.; CHEUNG, N. Microestrutura de Solidificação e Propriedades Mecânicas da Liga Sn-0,5%Ni para Soldagem e Recobrimento de Superfícies. In: 72º Congresso Anual da ABM. Anais do Congresso Anual da ABM. São Paulo, 2017;
- XAVIER, M.G.C.; CRUZ, C.B.; KAKITANI, R.; SILVA, B.L.; CHEUNG, N.; SPINELLI, J.E. Solidificação Unidirecional Transitória, Microestrutura e Intermetálicos de Ligas Sn-Ni. In: 72º Congresso Anual da ABM. Anais do Congresso Anual da ABM. São Paulo, 2017.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xxi
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS.....	5
2.1 Geral.....	5
2.2 Específicos	5
3 REVISÃO BIBLIGRÁFICA	7
3.1 Aspectos Gerais da Solidificação.....	7
3.1.1 Inter-relações Parâmetros Térmicos-Microestrutura-Propriedades Mecânicas de Tração.....	8
3.2 Transferência de Calor no Processo de Solidificação.....	10
3.3 Microestruturas de Solidificação	13
3.3.1 Modelos para Crescimento Celular, Dendrítico e Eutético.....	15
3.4 Transição Celular/Dendrítica, Tipos de Células e Transição Reversa de Alta Velocidade	16
3.5 Sistemas Eutéticos	20
3.5.1 Estabilidade da Interface Eutética.....	23
3.6 Ligas de Soldagem branda livres de Pb (Lead-free Solder Alloys).....	24
3.7 Ligas Sn-Ni e Sn-Ni-X.....	26
4 MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1 Planejamento Experimental	33
4.2 Acessórios e Equipamentos para Obtenção dos Lingotes.....	34
4.3 Preparação das Ligas	37

4.4	Determinação dos Parâmetros Térmicos de Solidificação	39
4.5	Caracterização das Estruturas de Solidificação por Microscopia Ótica....	41
4.5.1	Procedimentos Experimentais para a Obtenção da Macroestrutura	42
4.5.2	Procedimentos Experimentais para a Obtenção e Caracterização da Microestrutura.....	42
4.6	Caracterização das Estruturas de Solidificação por Microscopia por MEV/EDS	44
4.7	Ensaio de Tração	45
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
5.1	Curvas de resfriamento das Ligas Sn-Ni.....	47
5.2	Determinação dos coeficientes interfaciais de transferência de calor metal/molde (h_i) da liga Sn-0,2%Ni contra substrato de cobre e aço	50
5.3	Determinação dos Parâmetros Térmicos Eutéticos de Solidificação	53
5.4	Macroestruturas de Solidificação	55
5.5	Microestruturas de Solidificação.....	56
5.5.1	Avaliação das Transições Micromorfológicas nas Ligas Sn-0,2 e 0,5Ni solidificadas contra substrato de cobre	60
5.6	Caracterização Microestrutural dos intermetálicos por Análises de MEV/EDS	63
5.6.1	Liga Sn-0,2%Ni solidificada contra substrato de cobre	63
5.6.2	Liga Sn-0,2%Ni solidificada contra substrato de aço carbono	66
5.6.3	Liga Sn-0,5%Ni solidificada contra substrato de cobre	70
5.7	Correlações entre Espaçamentos Microestruturais e Parâmetros Térmicos de Solidificação	72
5.8	Correlações entre Propriedades Mecânicas de Tração e Parâmetros Microestruturais	78
6	CONCLUSÕES	85
6.1	Efeito do substrato (ou chapa-molde)	85
6.2	Efeito do teor de Ni.....	86
6.3	Geral	86
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	89
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 3.1. Relações experimentais tipo Hall-Petch para ligas Sn-Cu-(xNi) [20].	10
Tabela 3.2. Leis experimentais genéricas para descrever a evolução dos espaçamentos celulares/dendríticos ($\lambda_{1,C}$ e λ_2, λ_3) em função dos parâmetros térmicos de solidificação (V_L e \dot{T}_L) para ligas metálicas [35].	16
Tabela 4.1. Propriedades termofísicas da liga eutética Sn-0,2%Ni utilizadas para as simulações numéricas [99-100].	41
Tabela 5.1. Resultados químicos por MEV/EDS dos intermetálicos presentes nas ligas de Sn-Ni.	72
Tabela 6.1. Resumo das relações experimentais obtidas para as ligas Sn-Ni eutética e hipereutética.	88

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 3.1. Representação esquemática de aspectos contidos na microestrutura de um componente solidificado [Modificada de 25].....	8
Figura 3.2. Modos de transferência de calor atuantes no sistema metal/molde durante o processo de solidificação [36].....	12
Figura 3.3. Variação do coeficiente de transferência de calor metal/molde na solidificação unidirecional da liga eutética Sn-0,7%Cu-(xNi) [20].....	13
Figura 3.4. Representação esquemática da atuação das variáveis constitucionais (C_0 e SRC) e térmicas (G_L e V_L) na formação das microestruturas de solidificação [Modificado de 25].....	14
Figura 3.5. Evolução morfológica da interface S/L em função da velocidade de crescimento [33].....	18
Figura 3.6. Eutéticos com estrutura (A)/(B) regular lamelar [64]; (C)/(D) regular fibrosa [64]; (E)/(F) regulares complexas; e (G)/(H) irregulares [Modificado de 65].....	22
Figura 3.7. Tipo de zona de crescimento acoplado em diagramas de fases eutéticos (região hachurada): (a) zona simétrica para eutéticos regulares, (ex. Pb-Sn); e (b) zona assimétrica para eutéticos irregulares (ex. Al-Si) [25,31]...	24
Figura 3.8. Diferentes escalas envolvidas na soldagem de microeletrônicos: (A) equipamento eletrônico (monitor), (B) processador soldado a uma placa de circuito impresso, (C) seção transversal da junta soldada, e (D) detalhe da interface entre a liga de solda e o substrato [69].....	26
Figura 3.9. Fases de não-equilíbrio possíveis no sistema Sn-Ni formadas sob diferentes rotas de processamento [10].	28
Figura 3.10. Micrografias de MEV que apresentam o constituinte eutético $NiSn_4$ formado no estanho comercialmente puro (99,99%Sn) solidificado sobre substrato de Ni (a) polida e (b) depois do ataque seletivo de β -Sn [Modificada de 91].....	30
Figura 3.11. Eutéticos: Sn+ Ni_3Sn_4 e Sn+ $NiSn_4$ detectados na microestrutura da liga Sn-0,2%Ni solidificada em ENIG por (a) microscopia ótica, (B) MEV, revelando a morfologia 3D dos intermetálicos Ni-Sn e (C) MEV, destacando a	

presença dos intermetálicos Ni_3Sn_4 e NiSn_4 nas regiões interfaciais Sn-0,2%Ni/Cu-Ni (ENIG) [Modificada de 91].....	30
Figura 3.12. Micrografias MEV mostrando (A) eutético de NiSn_4 formado no estanho comercialmente puro em molde de Fe-42%Ni e (B) fase primária de Ni_3Sn_4 formada próxima a interface Sn-0,45%Ni/Fe-42%Ni [Modificada de 69].	31
Figura 3.13. Camadas de reação formadas entre (A) 100%Sn puro/Cu e (B) Sn-1%Ni/Cu após tratamentos térmicos de recozimento a 150°C durante 2560h [14].	32
Figura 4.1. Fluxograma das etapas experimentais desenvolvidas para este trabalho com intuito de avaliar as ligas Sn-Ni solidificadas direcionalmente. ...	34
Figura 4.2. (A) Lingoteira bipartida de aço inoxidável 310 e chapas-molde de (B) aço baixo carbono 1020 e (C) cobre eletrolítico.	36
Figura 4.3. Esquema ilustrativo do sistema de solidificação unidirecional para regime de fluxo transiente acoplado com os dispositivos necessários.	37
Figura 4.4. (A) Diagrama de fases em equilíbrio do sistema Ni-Sn [Modificado de 77]; e (B) diagrama parcial com destaque para composição eutética [Adaptado de 69].	38
Figura 4.5. (A) Perfis térmicos indicando os tempos de passagem da frente eutética em cada posição monitorada, (B) obtenção da função de potência do gráfico “Posição vs Tempo” e (C) evolução das velocidades de crescimento eutético em função da posição ao longo do lingote Sn-Ni [97].	40
Figura 4.6. Representação esquemática dos cortes transversais do lingote solidificado Sn-Ni e as respectivas amostras usadas para caracterização microestrutural.	43
Figura 4.7. Esquema representativo das técnicas utilizadas para quantificar os espaçamentos (A) dendríticos e celulares - método do triângulo e (B) eutéticos – intercepto.	44
Figura 4.8. Corpos-de-prova tipo chapa utilizados nos ensaios de tração das ligas Sn-Ni (dimensões em mm).	46
Figura 5.1. Curvas de resfriamento experimentais obtidas para as ligas de Sn-Ni (A) Hipereutética e (B) Eutéticas.	48

Figura 5.2. Perfis térmicos experimentais obtidos para a liga eutética Sn-0,2%Ni contra chapa-molde de cobre eletrolítico.....	48
Figura 5.3. Perfis térmicos experimentais obtidos para a liga eutética Sn-0,2%Ni contra chapa-molde de aço 1020.	49
Figura 5.4. Perfis térmicos experimentais obtidos para a liga hipereutética Sn-0,5%Ni contra chapa-molde de cobre eletrolítico.....	49
Figura 5.5. Perfis térmicos experimentais e simulados para a liga Sn-0,2%Ni contra chapa-molde de (a) cobre e (b) aço carbono 1020.	52
Figura 5.6. Perfis transientes de \dot{T} obtidos para a liga Sn-0,2%Ni solidificada contra chapas-molde de cobre e aço carbono 1020.	52
Figura 5.7. Evoluções experimentais (A) da velocidade de avanço da frente eutética, (B) da taxa de resfriamento eutética e (C) do gradiente térmico eutético, a partir da interface metal/molde para ligas eutéticas Sn-0,2%Ni e hipereutéticas Sn-0,5%Ni.....	55
Figura 5.8. Macroestruturas das ligas (a) Sn-0,2%Ni/Cu, (b) Sn-0,2%Ni/Aço e (c) Sn-0,5%Ni/Cu.	56
Figura 5.9. Microestruturas transversais e longitudinais da liga Sn-0,2%Ni solidificada direcionalmente contra substrato de cobre. P é a distância a partir da interface metal/molde.	58
Figura 5.10. Microestruturas transversais e longitudinais da liga Sn-0,2%Ni solidificada direcionalmente contra substrato de aço carbono 1020. P é a distância a partir da interface metal/molde.....	59
Figura 5.11. Microestruturas transversais e longitudinais da liga hipereutética Sn-0,5%Ni solidificada direcionalmente contra substrato de cobre. P é a distância a partir da interface metal/molde.....	60
Figura 5.12. Evolução das morfologias microestruturais das ligas Sn-0,2 e 0,5%Ni com a taxa de resfriamento e teor de Ni.....	62
Figura 5.13. Micrografias de MEV de alta magnificação mostrando as células β -Sn de alta velocidade para posições próximas à interface Sn-0,2%Ni/Cu e as partículas intermetálicas $(Cu, Ni)_6Sn_5$: em (A)/(B) P=5mm; (C)/(D) P=20mm e (E)/(F) P=60mm.	65

- Figura 5.14. Micrografias de MEV nas posições (A)/(B) P=5mm; (C) P=20mm e (D) P=60mm a partir da base refrigerada, da liga eutética Sn-0,2%Ni solidificada contra Cu. Estas imagens estão relacionadas com os resultados de EDS enfatizando as composições das fases nas quais os cristais hexagonais de Ni_3Sn_4 aparecem em (A) e o intermetálico eutético $(Cu, Ni)_6Sn_5$ em (B), (C) e (D). 66
- Figura 5.15. Microestruturas EDS representativas de alta magnificação encontradas para a liga Sn-0,2%Ni solidificada em molde de aço carbono 1020 enfatizando a presença das partículas intermetálicas $NiSn_4$: (A)/(B) P=5mm; (C)/(D) P=10mm e (E)/(F) P=15mm (P é a posição a partir da interface metal/molde)..... 67
- Figura 5.16. Micrografias de MEV nas posições (A) P=5mm; (B) P=10mm e (C) P=15mm a partir da base refrigerada, da liga de Sn-0,2%Ni contra molde de aço. Cada microestrutura está associada com os resultados de EDS, os quais revelam a composição da fase $NiSn_4$ em todos os casos. 68
- Figura 5.17. Mapa elemental de amostra 5mm da liga Sn-0,2%Ni solidificada contra aço carbono 1020 obtido por análise MEV/EDS (Magnificação 20.000x) (P é a posição a partir da interface metal/molde). 69
- Figura 5.18. Micrografias de MEV correspondentes as posições (A) P=5mm e (B) P=15mm mostrando as possíveis morfologias das células ricas em Sn; e (C,D) as análises químicas locais dos intermetálicos para a liga Sn-0,5%Ni solidificada contra cobre..... 71
- Figura 5.19. Evoluções dos espaçamentos dendrítico primário (λ_1) e celular (λ_C) com (A) a taxa de resfriamento (\dot{T}_L) e (B) com a velocidade de avanço da frente eutética (V_E) para as ligas Sn-Ni solidificadas direcionalmente..... 75
- Figura 5.20. Evoluções experimentais dos espaçamentos eutéticos (λ_E) com (A) a velocidade de avanço da frente eutética (V_E) e com (B) $G_E^{-1/2} \times V_E^{-1/4}$ para a liga eutética Sn-0,2%Ni solidificada contra chapa-molde de Cu..... 77
- Figura 5.21. Curvas de tensão vs deformação referentes a três posições distintas de cada lingote solidificado direcionalmente das ligas (A) Sn-0,2%Ni/Cu (B) Sn-0,2%Ni/aço e (C) Sn-0,5%Ni/Cu. 79

Figura 5.22. (A) Limite de resistência à tração (σ_u), (B) limite de escoamento (σ_y) e (C) alongamento específico (δ) em função do inverso do espaçamento celular ($\lambda_c^{-1/2}$) e dendrítico primário ($\lambda_1^{-1/2}$) para as ligas Sn-Ni. 83

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ASTM – American Society for Testing and Materials

ANSI – American National Standards

C_0 – Composição nominal de soluto

EDS – Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva

ENIG – Electroless Nickel Immersion Gold

e_s – Espessura da camada do substrato

G ou G_L – Gradiente térmico no líquido

G_E – Gradiente térmico eutético

h_i – Coeficiente de transferência de calor interfacial metal/molde

h_g – Coeficiente global de transferência de calor

h_w – Coeficiente de transferência de calor do molde refrigerado

IHCP – Inverse Heat Conduction Problem

ISA – Instrument Society of America

K_s – Condutividade térmica do material do substrato

k_0 – Coeficiente de Partição de Soluto

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MO – Microscopia Óptica

ppm – Partes por milhão

SAE – Society of Automotive Engineers

SE – Detector de Elétrons Secundários

SRC – Super-resfriamento Constitucional

\dot{T} ou \dot{T}_E – Taxa de resfriamento eutético

t_E – tempo de passagem da frente eutética

T_E – Temperatura eutética

T_L – Temperatura *liquidus*

V ou V_L – Velocidade de solidificação

V_a – Velocidade absoluta

V_c – Velocidade crítica

V_E – velocidade de crescimento da frente eutética

δ – Alongamento Específico

λ – Espaçamento microestrutural ou interfásico

λ_c – Espaçamento intercelular

λ_E – Espaçamento eutético

λ_1 – Espaçamento interdendrítico primário

λ_2 – Espaçamento interdendrítico secundário

λ_3 – Espaçamento interdendrítico terciário

σ_u – Limite de resistência à tração

σ_y – Limite de escoamento

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento sustentável em processos de soldagem branda experimenta uma mudança positiva por meio da produção de produtos eletrônicos sem a presença de chumbo e outros metais tóxicos, a chamada eletrônica “verde” [1,2]. Restrições legais impostas à utilização do Pb, impulsionaram a busca de ligas alternativas livres desse metal [3]. Muitos estudos examinaram diferentes ligas metálicas (binárias, ternárias e quaternárias) dos mais variados sistemas nos últimos anos. Dentre essas, destacam-se as ligas à base de Sn por apresentar excelente fluidez e temperaturas de trabalho ideais para montagem de componentes microeletrônicos, tais como as ligas do sistema Sn-Cu [4-6] e Sn-Cu-Ag [7-9]. Embora estas ligas tenham sido razoavelmente bem estudadas no que tangem ao comportamento térmico (já em serviço), microestrutural e mecânico, não existem informações concretas na literatura enfatizando o comportamento de solidificação das ligas de brasagem (ou soldagem branda) de Sn-Ni [10] e Sn-Cu-Ni [11-13].

No caso do sistema Sn-Ni, diversas fases Ni_xSn_y de não equilíbrio foram reportadas e relacionadas aos tratamentos térmicos de ligas de Sn-Ni. No entanto, Belyakov e Gourlay [10] mostraram que o metaestável $NiSn_4$ também pode ser formado durante a solidificação de ligas Sn-Ni, ricas em Sn. Este trabalho examinou uma série de ligas de Sn-Ni contendo 0-0,45%Ni (% em peso). Enfatizou, também, que a fase $NiSn_4$ pode ser formada tanto como fase primária quanto como fase compondo o constituinte eutético. Apesar do predomínio do eutético Sn- $NiSn_4$, independente da condição de solidificação usada, isto é, 115-120°C/s; 1,7-2,6°C/s; 0,2-0,5°C/s; ou 0,008-0,022°C/s, uma pequena fração de Sn- Ni_3Sn_4 foi observada para composições hipereutéticas (0,3; 0,37; 0,39; e 0,4%Ni, em peso).

A formação e estabilidade dos compostos intermetálicos em ligas de Sn-Ni (como fase primária ou crescendo cooperativamente como estrutura eutética) foram consideravelmente investigadas [10-13], entretanto as morfologias de solidificação da fase β -Sn ainda não estão claras neste nicho de pesquisa. Os efeitos da taxa de resfriamento na micromorfologia da matriz rica em Sn e na

evolução da microestrutura das ligas de Sn-Ni não foram completamente examinados até o momento. Este conhecimento é muito importante, uma vez que tais atributos podem afetar diretamente as propriedades mecânicas e químicas de juntas e interfaces conectadas por soldagem branda [14].

Outro motivo relevante para investigar as ligas de Sn-Ni permanece no fato que o Ni é um substrato muito comum para aplicações em componentes eletrônicos. Além disso, a cinética de crescimento entre o Ni e o Sn é menos intensa do que aquela existente entre o Cu e o Sn, tornando-se uma vantagem no âmbito da pesquisa. Existe uma necessidade de se abordar os comportamentos de solidificação de ligas Sn-Ni em diferentes substratos (aço, Cu, Ni, Invar) e seus respectivos efeitos na microestrutura final das ligas (ou das juntas soldadas). O uso destas ligas (à base de Sn) para aplicações na indústria eletrônica dependerá da morfologia, distribuição e tamanho das fases (primárias, intermetálicas e eutéticas) presentes na microestrutura.

Um dos fatores chaves para se obter uma junta soldada com as propriedades desejadas é entender o fenômeno da dissolução dos substratos. Considerando o cobre, nota-se que sua presença nas ligas fundidas pode induzir um comportamento não desejado durante as operações de soldagem branda. Isto é causado pelo acúmulo do intermetálico cobre-estanho (CuSn), o qual é mais denso que a liga fundida. Já no caso das ligas de soldagem branda Sn-Pb, os intermetálicos de cobre-estanho flutuam e podem ser facilmente removidos [15]. Outra desvantagem está relacionada ao aumento da temperatura de fusão provocada pelo aumento de teor de cobre na liga. Como resultado, o uso de ligas de soldagem livres de Pb em contato com substratos de cobre pode requerer maiores cuidados quanto ao processamento destas ligas na fabricação de componentes eletrônicos.

Neste contexto, pesquisas dedicadas as ligas de Sn-Cu que envolvem evoluções microestruturais e propriedades mecânicas merecem destaque [16,17]. Estudos relacionados à liga eutética Sn-0,7%Cu, em peso, indicaram que a microestrutura pode apresentar tanto um padrão de crescimento dendritico quanto uma configuração contendo células eutéticas. Para velocidades de crescimento inferiores a 0,35mm/s, observa-se a prevalência de

células eutéticas, que são chamadas também de colônias eutéticas [13,18]. Além disso, Felberbaum e colaboradores [19] observaram uma transição de completamente eutético para células eutéticas com aumento da velocidade de solidificação. Esses autores afirmaram que esta mudança morfológica é consequência da segregação de elementos de impurezas, em particular o Pb.

A presença de impurezas em ligas de brasagem para interconexão de componentes eletrônicos pode ter efeitos marcantes nas propriedades mecânicas e no crescimento das camadas de intermetálicos. Elementos de liga, mesmo que em pequenas quantidades (por exemplo, ppm) podem influenciar diretamente a interação liga/substrato [14]. Assim, pequenas adições de Ni em ligas de Sn-Cu merecem atenção. As microestruturas de ligas Sn-Cu modificadas com 500 e 1000ppm de Ni apresentaram simultaneamente as fases intermetálicas $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ (nas regiões eutéticas) e Ni_3Sn_4 (fase primária) em condições de solidificação rápida [20].

Um estudo sistemático para compreender os efeitos dos parâmetros térmicos de solidificação tais como velocidade de crescimento do eutético (V_E), taxas de resfriamento eutético (\dot{T}_E) e gradiente térmico eutético (G_E) na evolução microestrutural de ligas eutética e hipereutética Sn-Ni ainda não foi realizado até o momento. Existe um senso comum que os parâmetros térmicos de solidificação controlam o arranjo microestrutural final de ligas metálicas [18, 21-24]. Por esta razão, torna-se essencial expandir o estudo de ligas de Sn-Ni, levando em conta as características microestruturais e campos térmicos atuantes no processo de solidificação, além dos níveis de resistências mecânicas e ductilidade destas ligas.

Nota-se, portanto, que o conhecimento dos efeitos combinados dos parâmetros térmicos de solidificação, material do substrato (chapa metal/molde) e teor de Ni na microestrutura, na formação de fases e nas propriedades mecânicas de ligas Sn-Ni solidificadas direcionalmente é fundamental para que sejam estabelecidas correlações experimentais do tipo microestrutura/parâmetros térmicos e microestrutura/propriedades mecânicas. Estas correlações são de extrema importância para o critério de avaliação dessas ligas na forma de juntas soldadas em montagens de dispositivos

eletrônicos. Além disso, é necessário compreender os mecanismos envolvidos na definição da morfologia da fase rica em Sn e na formação de intermetálicos primários e presentes no eutético.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

O presente trabalho está focado na caracterização microestrutural das ligas eutética Sn-0,2%Ni e hipereutética Sn-0,5%Ni solidificadas direcionalmente contra substratos de aço e cobre. Serão determinadas inter-relações experimentais tipo microestrutura-parâmetros térmicos e microestrutura-propriedades mecânicas. Além disso, serão discutidas as morfologias, tamanhos e distribuição da matriz rica em Sn e a natureza/ morfologia dos compostos intermetálicos presentes nas ligas Sn-Ni, considerando diferentes teores de Ni e dois substratos: cobre eletrolítico e aço carbono 1020.

2.2 Específicos

1. Determinação experimental dos parâmetros térmicos de solidificação, tais como: velocidades da frente eutética (V_E), taxas de resfriamento (\dot{T}_E) e gradientes térmicos (G_E), considerando a influência tanto do tipo de substrato (aço e Cu) quanto do teor de Ni nas ligas e seus efeitos na microestrutura final. Os coeficientes de transferência de calor interfacial metal/molde (h_i) para os diferentes substratos (Cu e aço) também foram investigados;

2. Caracterização dos compostos intermetálicos nas ligas Sn-Ni por meio de Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);

3. Análise do teor de Ni (0,2%p e 0,5%p) e/ou eventuais contaminações de Cu e Fe, provenientes dos substratos, na evolução de macro e microestruturas de solidificação para ligas Sn-Ni, através da quantificação dos espaçamentos microestruturais ($\lambda_{1,c}$);

4. Determinação das propriedades mecânicas de tração de duas ligas Sn-Ni e três condições (Sn-0,2%Ni/aço; Sn-0,2%Ni/cobre e Sn-0,5%Ni/cobre) por meio da quantificação dos limites de resistência à tração (σ_u), limite de escoamento (σ_y) e alongamento específico (δ);

5. Levantamento das leis de crescimento microestrutural (relações V_E , \dot{T}_E e G_E vs. $\lambda_{1,C}$) e das relações tipo Hall-Petch (relações $\lambda_{1,C}$ vs. σ_u , σ_y e δ).

3 REVISÃO BIBLIGRÁFICA

3.1 Aspectos Gerais da Solidificação

A produção de produtos metálicos envolve, necessariamente, o processo de solidificação em alguma etapa de sua fabricação. A solidificação de ligas metálicas ocorre pelo resfriamento do líquido abaixo da temperatura *líquidus* da liga. Por questões termodinâmicas, o super-resfriamento é gerado para que ocorra o crescimento dos aglomerados sólidos no interior do líquido. Esta nucleação pode ou não ter a interferência de fatores externos, como por exemplo, a presença de um substrato para reduzir a parcela de energia livre associada à criação da interface sólido/líquido [25]. A taxa com que o calor latente é extraído e transferido ao sistema liga/molde tem relação direta com os parâmetros térmicos de solidificação [velocidade da fronteira sólido/líquido (V), gradiente térmico (G) e taxa de resfriamento (\dot{T})].

Na prática, é usual que o vazamento do metal líquido em moldes ou lingoteiras seja realizado a uma temperatura acima da temperatura de transformação líquido/sólido para que o metal possa acomodar-se à geometria do molde antes do início da solidificação [25]. A troca de calor que ocorre durante o processo está intimamente ligada à rejeição de solutos ou solventes e causará efeitos na morfologia de crescimento e conseqüentemente, no arranjo microestrutural do metal solidificado. A estrutura que se forma imediatamente após a solidificação determinará as propriedades do produto final. A Figura 3.1 mostra uma representação esquemática de uma microestrutura bruta de fusão, incluindo apontamento de algumas características típicas.

No aspecto experimental, técnicas de solidificação unidirecional são bastante utilizadas, pois auxiliam na caracterização macro e microestrutural, térmica (transferência de calor durante a solidificação) e composicional da liga em estudo. Neste contexto, podem-se destacar: *i*) a técnica Bridgman/Stockbarger que garante condições de fluxo de calor estacionário, ou seja, gradiente térmico (G) e a velocidade de solidificação (V) sejam controlados de forma independente e permaneçam constantes durante todo o processo [26-29]; e *ii*) a técnica de solidificação de metais e ligas em condições

transitórias de fluxo de calor [25,30-31], onde tanto os parâmetros térmicos de solidificação quanto microestrutura serão funções do tempo e da posição dentro do metal [30,32-33].

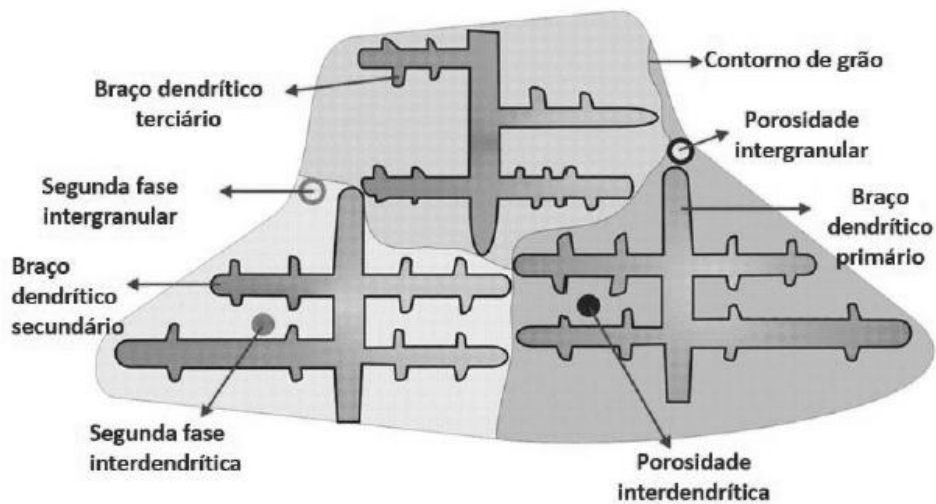


Figura 3.1. Representação esquemática de aspectos contidos na microestrutura de um componente solidificado [Modificada de 25].

3.1.1 Inter-relações Parâmetros Térmicos-Microestrutura-Propriedades Mecânicas de Tração

Uma maneira conveniente para representar os efeitos das condições de solidificação, isto é, o efeito das variáveis térmicas sobre a microestrutura resultante do material solidificado consiste em quantificar a estrutura do produto final a partir de medidas de espaçamentos intercelulares, interdendríticos e eutéticos. Esses por sua vez exercem uma influência significativa sobre as propriedades mecânicas de ligas apresentando estruturas brutas de solidificação. Microestruturas que apresentam pequenas ramificações entre células ou dendritas são caracterizadas pela distribuição homogênea de segregados que favorecem o comportamento mecânico [30]. Outros fatores como a morfologia, tamanho e distribuição de eventuais poros também podem interferir na resistência do material [32]. Sabe-se que os espaçamentos

celulares (λ_C) e dendríticos primários (λ_1), secundários (λ_2) e terciários (λ_3) diminuem com o aumento da velocidade de solidificação (V) e da taxa de resfriamento (\dot{T}). Portanto, condições de solidificação que favoreçam amplas faixas de V e \dot{T} contribuem para obtenção de diferentes aspectos microestruturais e conseqüentemente obtenção de produtos fundidos com comportamento mecânico variado.

Recentes trabalhos realizados com ligas de soldagem branda livres de Pb, tais como os sistemas Sn-Cu-Ni [34], Sn-Bi e Sn-Bi-Ag [35], foram desenvolvidos no intuito de estabelecer correlações experimentais, do tipo Hall-Petch, entre propriedades mecânicas de tração (limite de resistência à tração, σ_u ; limite de escoamento, σ_y e alongamento específico, δ) e os parâmetros microestruturais (espaçamentos celulares, λ_C ; dendríticos primários e/ou secundários e/ou terciários, $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$; além dos espaçamentos eutéticos, λ_E). Estes estudos concluíram que o refino microestrutural promovido por maiores valores de taxa de resfriamento e velocidade de solidificação proporcionam melhorias significativas nas resistências mecânicas examinadas.

Silva e colaboradores relataram que ligas Sn-0,7Cu modificadas com Ni obedeceram as relações tipo Hall-Petch, ou seja, $\sigma = A + B \cdot (1/\lambda^{1/2})$, onde A e B são constantes dependentes da liga metálica em análise. Os maiores valores de σ_u obtidos para as ligas com adição de Ni (500 e 1000ppm) podem estar relacionados com uma estrutura celular/dendrítica eutética mais refinada presente nestas ligas associada à presença de intermetálicos $(Cu,Ni)_6Sn_5$ e Ni_3Sn_4 [20]. A Tabela 3.1 abaixo apresenta os resultados obtidos e as relações tipo Hall-Petch para as diferentes configurações microestruturais e considerando diferentes propriedades mecânicas de tração [20].

Tabela 3.1. Relações experimentais tipo Hall-Petch para ligas Sn-Cu-(xNi) [20].

Ligas Sn-Cu-(xNi)	Relações σ_u vs $\lambda_{1,c}^*$	Relações $\bar{\delta}$ vs $\lambda_{1,c}^*$
Sn-0,7%Cu	$\sigma_u = 95,0 (1/\lambda_{1,c}^{0,5}) + 6,0$	$\bar{\delta} = 8 + 60(1/\lambda_{1,c}^{0,5})$ $\bar{\delta} = 54 - 210(1/\lambda_{1,c}^{0,5})$
Sn-0,7%Cu-0,05%Ni	$\sigma_u = 220,0 (1/\lambda_{1,c}^{0,5}) + 2,7$	$\bar{\delta} = 30,5 - 90 (1/\lambda_{1,c}^{0,5})$
Sn-0,7%Cu-0,1%Ni	$\sigma_u = 62,0 (1/\lambda_{1,c}^{0,5}) + 20,4$	$\bar{\delta} = 8 + 60(1/\lambda_{1,c}^{0,5})$ $\bar{\delta} = 26 - 82(1/\lambda_{1,c}^{0,5})$

* $\lambda_{1,c}$ correspondem a espaçamento dendrítico primário ou celular, respectivamente.

3.2 Transferência de Calor no Processo de Solidificação

Em geral, a solidificação de metais e ligas pode ser descrita pelo processo de transferência de calor, cujo calor sensível (proveniente da temperatura de vazamento) e latente (liberado na frente de solidificação) são transferidos através dos mecanismos de condução, convecção, radiação e transferência newtoniana [34-35].

Conforme descrito por Garcia [25], a condução térmica (i) consiste na transferência interna de calor devido ao gradiente de temperatura; a convecção (ii) está relacionada ao contato com correntes de fluido em circulação; a radiação (iii) associada à perda de calor para o meio externo, enquanto que a transferência de calor newtoniana (iv) é resultado da resistência térmica metal/molde devido à afinidade físico-química entre este sistema e a rugosidade interna do substrato. A Figura 3.2 apresenta um elemento de referência extraído de um sistema metal/molde, representativo de uma solidificação unidirecional vertical ascendente, que evidencia todas as formas de transferência de calor atuantes durante o processo [36].

Quando a solidificação de um metal ocorre, o comportamento do processo é descrito em função da direção na qual o fluxo de calor é extraído e do sentido de avanço da frente de solidificação. Os experimentos de solidificação unidirecional (Figura 3.2) possuem a extração de calor no sentido vertical, devido à refrigeração na parte inferior do molde. A solidificação ascendente neste caso evolui em sentido contrário a ação da gravidade, ou

seja, o próprio peso do metal solidificado favorecerá o contato térmico com a base refrigerada. Outro aspecto típico importante é que o soluto rejeitado na solidificação provocará a formação de um líquido interdendrítico mais denso que o volume global de metal líquido, garantindo a estabilidade do processo. Este se localizará próximo à fronteira de transformação sólido/líquido, minimizando os efeitos convectivos por diferença de densidade (massa específica) e por diferença térmica. Sendo assim, pode-se simplificar e considerar apenas o mecanismo por condução térmica unidirecional [37-40].

Na interface entre o material solidificado e o molde, existe uma resistência térmica decorrente da contração do metal solidificado (*gap*). Nestas condições, a transferência de calor na interface metal/molde (h_i) é significativa e compreende a maior parcela da resistência térmica global ($1/h_g$) envolvida no processo [25]. Esta variável por sua vez pode ser descrita conforme Equação 3.1:

$$\frac{1}{h_g} = \frac{1}{h_i} + \frac{e_s}{K_s} + \frac{1}{h_w} \quad (3.1)$$

onde h_g é o coeficiente global de transferência de calor entre a superfície do material solidificado e o fluido de refrigeração; h_i é o coeficiente de transferência de calor entre a superfície do metal solidificado e a superfície do molde; e_s é a espessura da camada de molde que separa o metal do fluido refrigerado; K_s representa a condutividade térmica do material do substrato (ou molde); e por fim o coeficiente de transferência de calor do molde refrigerado, h_w .

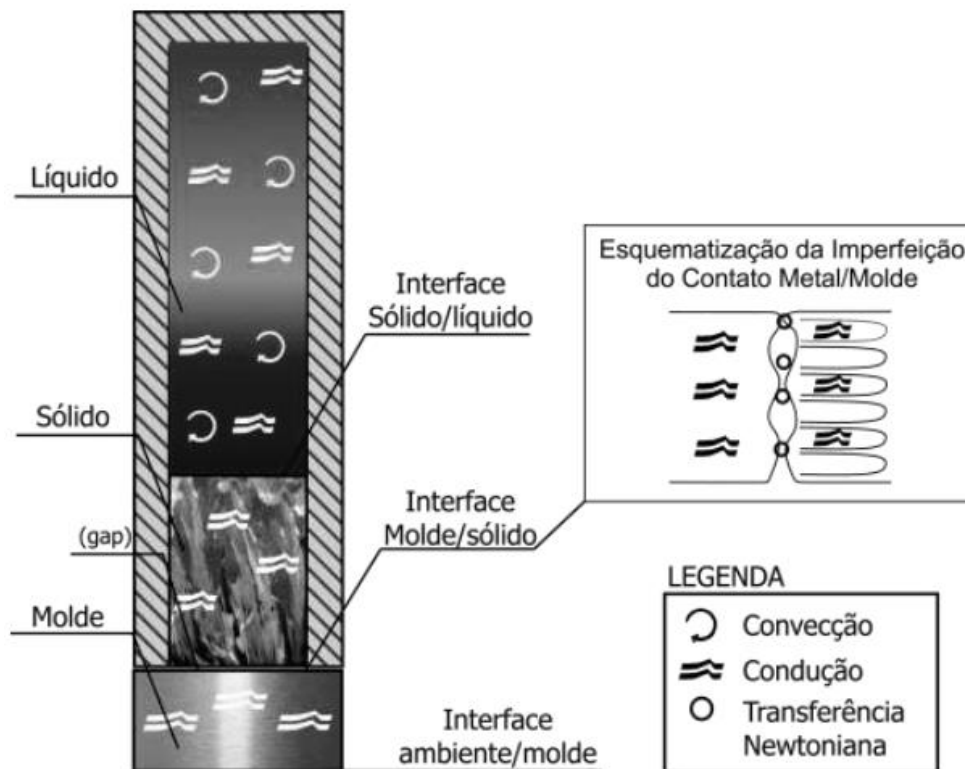


Figura 3.2. Modos de transferência de calor atuantes no sistema metal/molde durante o processo de solidificação [36].

Uma forma indireta de determinação do coeficiente de transferência de calor na interface metal/molde (h_i) consiste em mapear experimentalmente os pares de temperatura (molde e metal) ao longo da solidificação e em seguida, confrontar os perfis térmicos teórico-experimental. Os dados experimentais de evolução da temperatura monitorados em alguns pontos do sistema metal/molde são utilizados como dados de entrada em modelos numéricos, que fornecerão as condições de contorno na interface metal/molde [25]. A Figura 3.3 apresenta como exemplo curvas de variação de h_i para ligas Sn-0,7%Cu-(xNi) solidificadas unidirecionalmente em condições transitórias de fluxo de calor [20]. Neste caso, nota-se que a liga contendo maior teor de Ni refere-se aos maiores valores de h_i ao longo do tempo de processo.

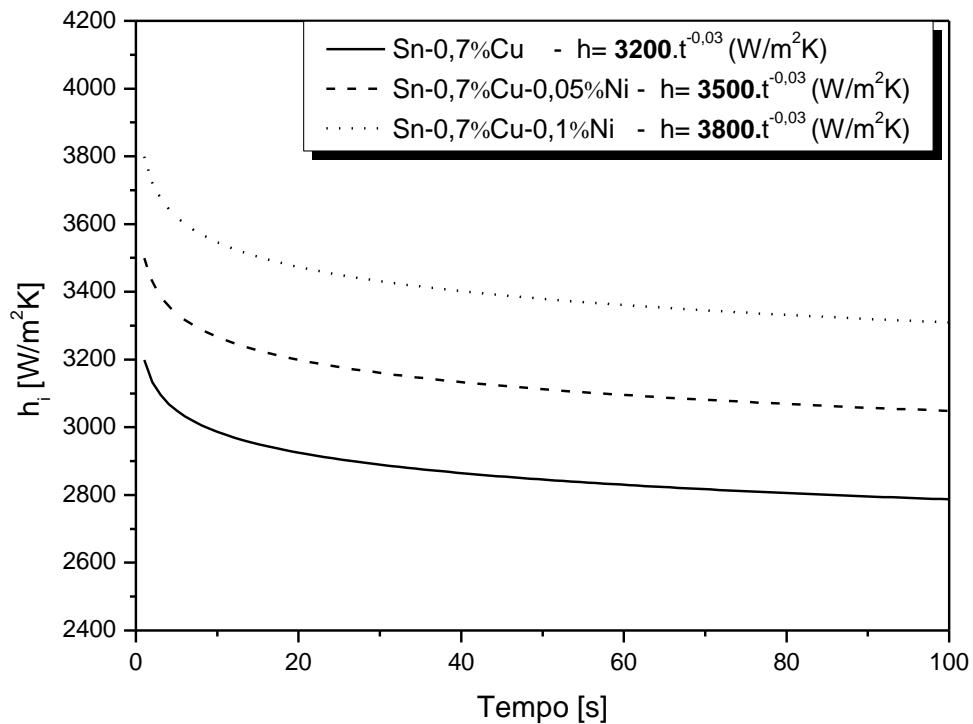


Figura 3.3. Variação do coeficiente de transferência de calor metal/molde na solidificação unidirecional da liga eutética Sn-0,7%Cu-(xNi) [20].

3.3 Microestruturas de Solidificação

A morfologia microestrutural resultante do processo de solidificação está relacionada diretamente com o tipo de interface sólido/líquido. Em situações ideais, essa interface é planar, entretanto em condições reais, a instabilidade interfacial causada por efeitos constitucionais (concentração de soluto - C_0 e super-resfriamento constitucional - SRC) e térmicos (gradiente térmico existente no líquido - G_L e velocidade de crescimento do sólido - V_L) do sistema metal/molde, provoca diferentes morfologias microestruturais [31-32]. A Figura 3.4 mostra a relação existente entre essas variáveis e as possíveis morfologias formadas durante a solidificação na interface sólido/líquido.

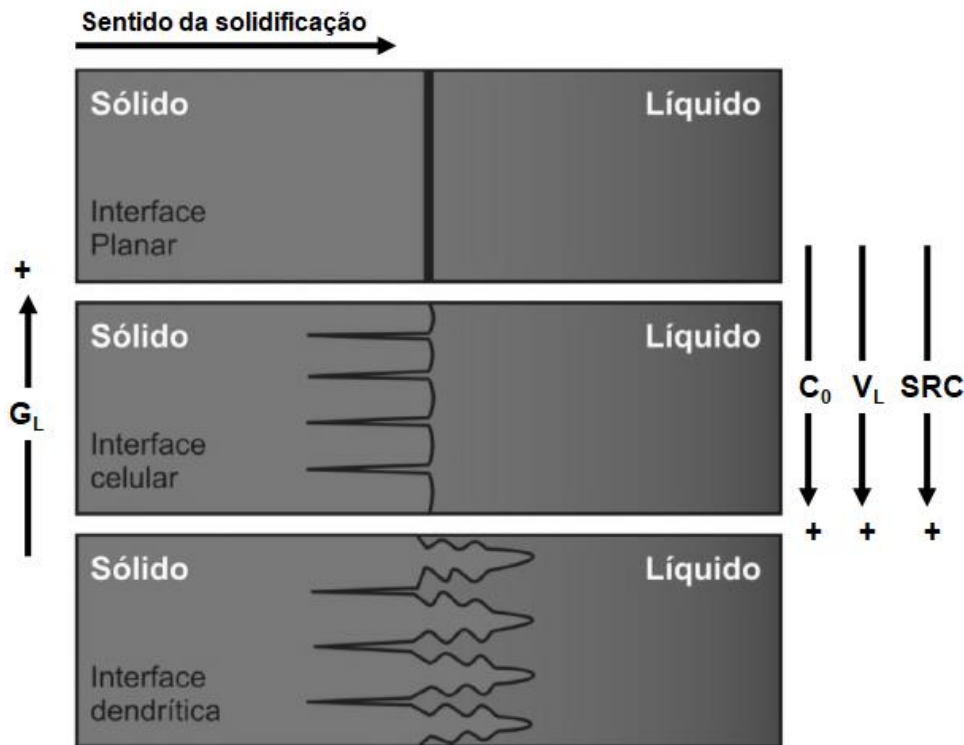


Figura 3.4. Representação esquemática da atuação das variáveis constitucionais (C_0 e SRC) e térmicas (G_L e V_L) na formação das microestruturas de solidificação [Modificado de 25].

Para condições de velocidade crescimento de solidificação baixa (mas acima da velocidade crítica), a interface sólido/líquido que é inicialmente plana, poderá sofrer instabilidade, causando crescimento de células regulares na direção de extração de fluxo de calor. No entanto, se o gradiente de temperatura do líquido diminuir e a velocidade de avanço da fronteira sólido/líquido aumentar ainda mais, a região de super-resfriamento constitucional será estendida e as células começam a apresentar protuberâncias laterais (ramificações secundárias) que definem a estrutura dendrítica [25,31]. Fatores cristalográficos podem influenciar a formação deste tipo de estrutura que crescem segundo uma direção cristalográfica preferencial, passando a apresentar uma configuração do tipo “cruz-de-malta” [25,31]. Sabe-se que o gradiente de temperatura (G_L), a velocidade de crescimento (V_L) e taxa de resfriamento (\dot{T}) são parâmetros térmicos que governam a morfologia e grau de refinamento da microestrutura bruta de fusão [21-23].

3.3.1 Modelos para Crescimento Celular, Dendrítico e Eutético

Modelos teóricos fundamentados em sistemas de solidificação unidirecional foram desenvolvidos com o propósito de verificar a influência das variáveis térmicas de solidificação sobre os espaçamentos celulares e dendríticos. Alguns dos modelos desenvolvidos para o crescimento dendrítico de ligas binárias em condições transitórias de extração de calor são descritos pelos trabalhos de Hunt-Lu [41] e Bouchard e Kirkaldy [33], sendo os demais modelos disponíveis na literatura apropriados para regime estacionário. Esses estudos têm estabelecido relações entre parâmetros estruturais e parâmetros térmicos de solidificação na forma generalizada pela Equação 3.2 a seguir:

$$(\lambda_C, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda) = a (V, G, \dot{T})^{-b} \quad (3.2)$$

sendo $\lambda_C, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda$: espaçamentos celulares, espaçamentos dendríticos primário, secundário, terciário e interfásico (ou eutético); G : gradiente de temperatura; V : velocidade de solidificação e; \dot{T} : taxa de resfriamento.

Já “a” é uma constante que depende da composição química da liga e “b” é um expoente que tem sido determinado experimentalmente na literatura para as diversas ligas binárias Al-Si, Al-Cu, Zn-Sn, Sn-Bi, Sn-Cu [9,40,42-44]. Estes trabalhos têm se dedicado a definir fatores que afetam os parâmetros microestruturais dessas ligas.

A Tabela 3.2 apresenta um resumo das leis de crescimento (dendrítico ou celular) para diversos sistemas de ligas metálicas [35].

Tabela 3.2. Leis experimentais genéricas para descrever a evolução dos espaçamentos celulares/dendríticos ($\lambda_{1,C}$ e λ_2 , λ_3) em função dos parâmetros térmicos de solidificação (V_L e \dot{T}_L) para ligas metálicas [35].

Parâmetro térmico	Relações λ_1 com V_L e \dot{T}_L	Relações λ_2 com V_L e \dot{T}_L
Taxa de resfriamento - \dot{T}_L	$\lambda_{1,C,3}=a(\dot{T}_L)^{-0,55}$	$\lambda_2=b(\dot{T}_L)^{-1/3}$
Velocidade de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i> - V_L	$\lambda_{1,C,3}=c(V_L)^{-1,1}$	$\lambda_2=d(V_L)^{-2/3}$

*a, b, c e d são constantes.

Além dos expoentes citados anteriormente para os crescimentos dendrítico e celular, os expoentes -1/2 e -1/4 propostos por Jackson e Hunt vêm sendo adotados para descrever a evolução de espaçamentos eutéticos em ligas binárias com a velocidade de solidificação e taxa de resfriamento. Estes expoentes foram adotados para ligas de soldagem branda livres de Pb como Sn-Bi, Sn-Bi-Cu, Sn-Bi-Ag (eutético lamelar tipo irregular ou regular-complexo) [35, 45-46], Sn-Zn-Cu (eutético tipo fibroso e/ou globular) [47] e Zn-Sn (morfologia alternada de células tipo placa de Zn) [48]. Estes expoentes foram derivados da relação proposta por Jackson e Hunt para os espaçamentos interfásicos (λ) e a velocidade de crescimento (V), ou seja, uma solução clássica para crescimento eutético [49].

3.4 Transição Celular/Dendrítica, Tipos de Células e Transição Reversa de Alta Velocidade

Durante a solidificação de uma liga monofásica é possível verificar dois tipos de transições microestruturais que envolvem a interface sólido/líquido. Se a velocidade de crescimento de solidificação (V) aumentar, a morfologia da interface sólido/líquido pode variar de planar > celular > dendrítica > celular > planar, conforme mostra a Figura 3.5. A primeira transição em baixos valores de “ V ” (velocidade acima da velocidade crítica, V_C) está relacionada ao limite

de super-resfriamento constitucional (SRC), enquanto que a segunda (alto “V”, velocidade acima da velocidade absoluta, V_a) está ligada ao limite de estabilidade absoluta [31,50]. A Figura 3.5 apresenta o ciclo completo da variação morfológica da interface sólido/líquido da liga Al-2%Cu em função da velocidade de crescimento (V), com gradiente térmico fixo. É importante observar que o aumento desta velocidade (e da taxa de resfriamento) é acompanhado por um refinamento gradativo da microestrutura dendrítica, o que pode conduzir a estruturas não convencionais como células de alta velocidade ou até mesmo a interfaces macroscopicamente planas para $V > 10^2$ mm/s [33]. A curvatura da protuberância (R) diminui com o aumento da velocidade de crescimento (V).

Fu *et. al.* [51] investigaram o efeito da taxa de resfriamento em amostras solidificadas de aço inoxidável AISI 304. Eles relataram a ocorrência de uma transição de dendritas austeníticas para células austeníticas de altas taxas de resfriamento. No caso de soldas de aço austenítico, Inoue e Koseki [52] reportaram o crescimento de austenitas (γ) celulares como uma fase secundária formada nos contornos da ferrita primária (δ). De acordo com estes autores, a formação de ferrita vermicular pode ser afetada pelo crescimento celular da austenita, uma vez que o domínio de uma ferrita sobre a outra pode depender da direção do fluxo de calor e das direções de crescimento preferencial de ambas as fases ($\gamma+\delta$) durante a soldagem. As características estruturais dessas ferritas, bem como da austenita, podem influenciar significativamente as propriedades de juntas soldadas de aço inoxidável.

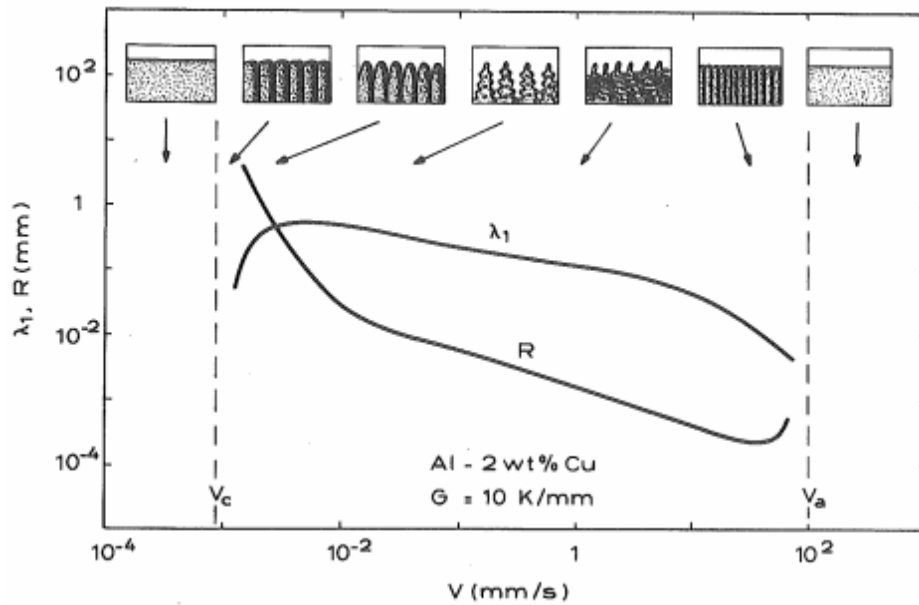


Figura 3.5. Evolução morfológica da interface S/L em função da velocidade de crescimento [33].

A solidificação celular refere-se a um modo particular de transformação, no qual a morfologia da interface sólido/líquido é celular. Células são consideradas precursoras da morfologia dendrítica na presença de um gradiente de temperatura positivo no líquido. O parâmetro “ α ” é derivado do super-resfriamento constitucional [53] e combina-se com três variáveis em sua definição, sendo eles: gradiente térmico (G), velocidade de crescimento (V) e composição da liga (C_0), conforme indicado na Equação 3.3:

$$\alpha = \frac{GDk}{vm C_0 (1-k)} \quad (3.3)$$

onde “ k ” é o coeficiente de partição, “ m ” corresponde à inclinação *liquidus* e “ D ” a difusividade de soluto no líquido.

A partir das observações experimentais relatadas [54-55], pode-se inferir que certa faixa de “ α ” permite a obtenção de uma morfologia celular. Para um arranjo de células regulares, um α crítico ($\alpha \ll 1$) deve ser alcançado. As estruturas tipo “Pox” ou células irregulares determinam o primeiro estágio de instabilidade de células e devem prevalecer para α variando entre este valor

crítico e a unidade (1,0). No entanto, ainda não existem estudos sistemáticos experimentais ou teóricos que abordem células regulares-irregulares em vários sistemas de ligas. De acordo com Xu *et. al.* [56], o crescimento de células pode ser seguido por estruturas tipo Pox > células em formas de placas > células regulares.

Apesar dos trabalhos existentes na literatura sobre configurações de células estáveis [57], estudos enfatizando transições microestruturais próximas ao limite de estabilidade absoluta das ligas metálicas são muito escassos. O conhecimento sobre este campo persiste focado em ligas de Zn, ligas de Al e aços. Por exemplo, uma investigação em que as velocidades de crescimento variaram até 4,8mm/s com uma liga de Zn-1,52%Cu (% em peso) foi realizada por Ma e coautores [58]. Eles observaram uma transição de células regulares para células do tipo placas quando a velocidade de crescimento excedeu a 1,0mm/s. Outro estudo [59] revelou que a morfologia da fase rica em Zn para as ligas Zn-0,3%Mg e Zn-0,5%Mg (% em peso) variou de células do tipo placas de altas taxas de resfriamento (para $\dot{T} > 9,5$ e $> 24^\circ\text{C/s}$, respectivamente) para uma região de transição do tipo dendritas granulares com menores taxas de resfriamento.

Embora tais microestruturas de alta velocidade e transições reversas do tipo celular/dendrítica possam surgir em determinadas condições de processos para ligas metálicas, poucos estudos aprofundados se dedicaram a tal tema. Para sistemas binários, as teorias mais contundentes da área mostram que transições microestruturais reversas são típicas para ligas diluídas em soluto, e para faixas estreitas de taxas de resfriamento [60-61], ou seja, compatível com a clássica transição de células para dendritas presente para baixos valores de \dot{T} e V . No entanto, estudos recentes [62] utilizando a liga multicomponente Al-3%Mg-1%Si evidenciaram a presença dessa transição morfológica e de células de alta velocidade para taxas de resfriamento consideradas apenas moderadas: acima de 2°C/s . Considerada uma das raras investigações nesta área, Fu e Geng [63] obtiveram resultados com ligas à base de Ni, que permitiram claramente verificar a transição celular/dendrítica/celular, com características de ramificações dendríticas degeneradas, para taxas de

resfriamento da ordem de 10^3 °C/s. Portanto, investigações mais conclusivas sobre quais valores de taxas de resfriamento, de velocidades de solidificação e gradientes térmicos se fazem necessárias na literatura especializada em solidificação de metais e ligas.

3.5 Sistemas Eutéticos

As ligas de composição eutética se destacam, principalmente, por apresentar um ponto de fusão menor do que os apresentados pelos constituintes que a compõem. Sendo assim, a solidificação destas ligas é caracterizada, normalmente, pela formação de um sólido, composto de duas soluções sólidas ($\alpha+\beta$), a partir do resfriamento de um líquido homogêneo. A microestrutura resultante desta mistura dependerá fortemente da forma de crescimento de cada fase individual, podendo este ser difuso (curvaturas mais suaves) ou facetado (interface de aspecto mais acentuado devido ao crescimento preferencial de planos cristalográficos) [25].

As ligas eutéticas exibem uma variedade de arranjos geométricos distintos em sua microestrutura, que por meio da relação entre o tipo de microestrutura do eutético e a morfologia da interface sólido/líquido de cada fase que compõe o eutético, podem estar reunidas em três categorias: estruturas regulares, estruturas regulares complexas e estruturas irregulares [25].

- i) Estruturas regulares: A morfologia é do tipo difusa/difusa e consistem em microestruturas lamelares ou do tipo fibrosas. A estrutura lamelar é caracterizada por placas intercaladas de duas fases que constituem o eutético; enquanto a microestrutura regular fibrosa é formada de uma das fases, envolvida pela matriz.
- ii) As estruturas regulares complexas exibem morfologia do tipo difusa/facetada, na qual uma região apresenta um padrão regular repetitivo e a outra com orientação ao acaso;

- iii) Estruturas irregulares podem revelar morfologias do tipo facetada/facetada ou difusa/facetada e consistem em estruturas cujas orientações das duas fases que constituem o eutético são aleatórias.

Na Figura 3.6 são exibidas as micrografias de diferentes estruturas de ligas eutéticas. As ligas eutéticas solidificadas direcionalmente dos sistemas Ni-Sn e Ni-Al-Mo apresentaram estruturas regulares do tipo lamelar (Figura 3.6 A/B) e fibrosa (Figura 3.6 C/D), respectivamente [64]. As estruturas regulares complexas foram formadas nas ligas eutéticas Al-Si (Figura 3.6E) e Sn-Bi (Figura 3.6F). A liga eutética Al-Si apresenta uma estrutura irregular como pode ser visto na Figura 3.6G. Outra forma possível de aleatoriedade estrutural, é mostrada na microestrutura da liga eutética do sistema Fe-C na Figura 3.6H [65].

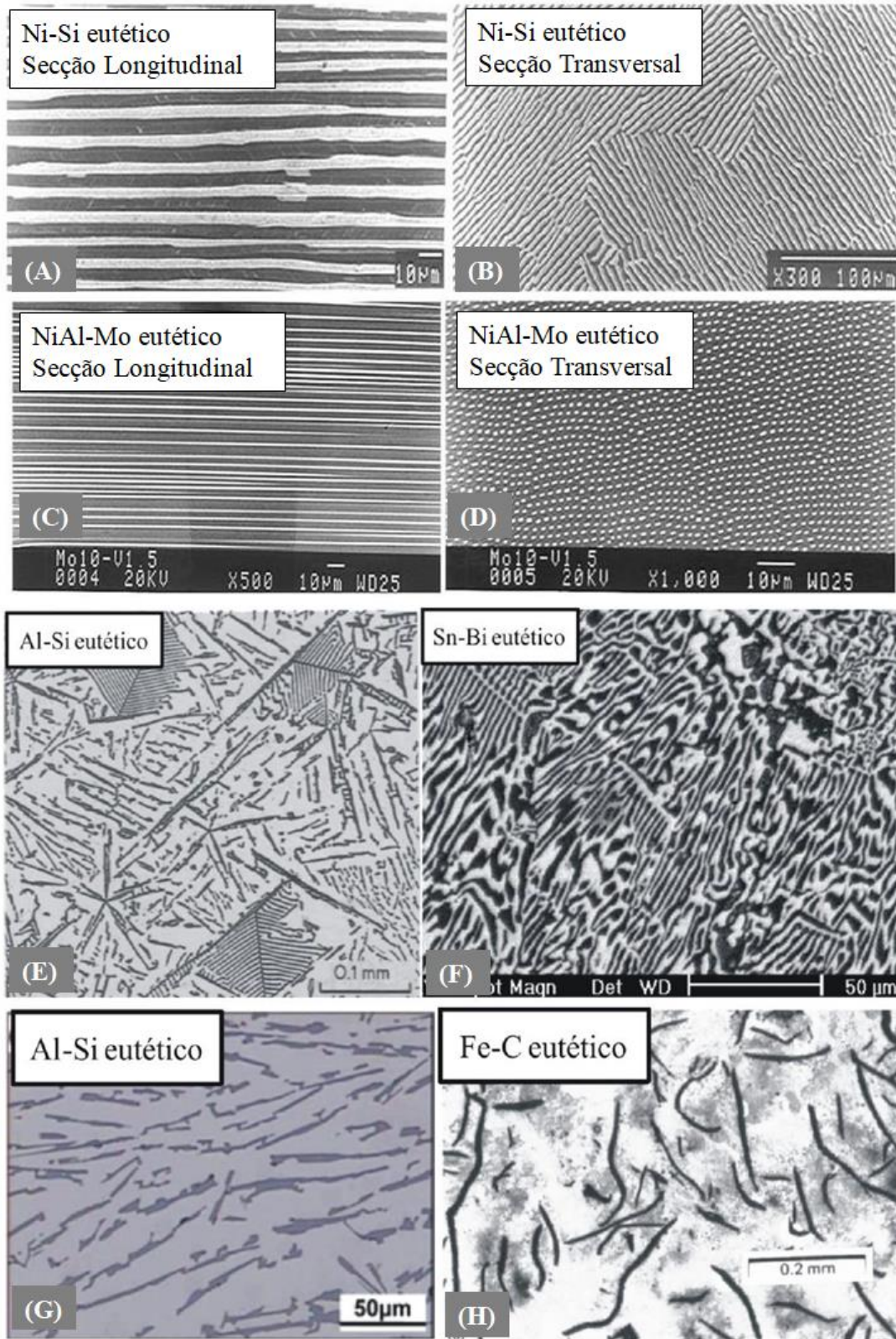


Figura 3.6. Eutéticos com estrutura (A)/(B) regular lamelar [64]; (C)/(D) regular fibrosa [64]; (E)/(F) regulares complexas; e (G)/(H) irregulares [Modificado de 65].

3.5.1 Estabilidade da Interface Eutética

A estabilidade da interface sólido/líquido no crescimento simultâneo de duas fases é extremamente complexa e faz-se necessário a avaliação individual de cada caso: eutéticos binários puros, eutéticos binários impuros; e estruturas eutéticas obtidas a partir de ligas pró-eutéticas.

Para o primeiro caso (eutéticos binários), a composição média do sólido é a mesma do líquido do qual é formado. Embora exista um perfil de soluto (SRC) temporário entre as duas fases, este não é suficiente para criar instabilidade na interface. Já ao acrescentar uma impureza a uma liga eutética pura, a distribuição de soluto entre as duas fases sólidas e o líquido variará ao longo do tempo, e será capaz de induzir uma mudança de interface plana para a forma celular. As “colônias eutéticas” serão formadas a partir do crescimento lado a lado de células. A adição de impurezas pode provocar a formação de estrutura dendrítica proveniente ou da fase α ou da fase β que constituem o eutético, ou mesmo de uma fase formada com a própria impureza [25].

De acordo com Kurz e Fisher [31], dois tipos de instabilidade morfológica são possíveis no caso dos eutéticos binários, nos quais são monofásicos ou bifásicos. A interface monofásica, por exemplo, pode prevalecer devido ao acúmulo de soluto à frente da interface de solidificação. Sob tais condições, esta fase torna-se constitucionalmente super-resfriada. Conseqüentemente, as dendritas ou células formadas por uma fase e eutético podem caracterizar a estrutura final.

As estruturas eutéticas podem ser obtidas também ao longo de um intervalo de composição próximas ao ponto eutético. Sob condições normais de solidificação (através da técnica de solidificação direcional), a microestrutura final deve apresentar dendritas de uma fase α ou da fase β , podendo conter agregados eutéticos nas regiões interdendríticas. A solidificação de uma liga pró-eutética envolve um processo de acoplamento difusivo de alta eficiência e que pode ser mais rápido do que o crescimento isolado de uma única fase [31, 66].

A região delimitada de crescimento é chamada de zonas de acoplamento e os fatores que determinam as dimensões e a simetria são o

gradiente térmico (G_L) e/ou velocidade de crescimento (V). A Figura 3.7 mostra essa região hachurada dos diagramas de fases para eutéticos regulares (Figura 3.7a) e eutéticos irregulares (Figura 3.7b). Nas regiões fora desse intervalo de composições, a microestrutura será constituída de dendritas primárias com eutético compreendido entre suas ramificações [25].

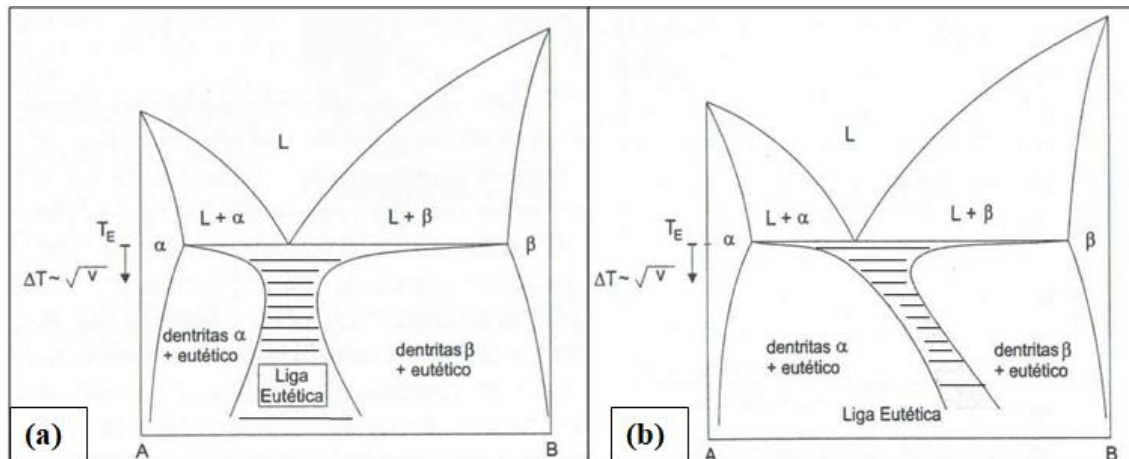


Figura 3.7. Tipo de zona de crescimento acoplado em diagramas de fases eutéticos (região hachurada): (a) zona simétrica para eutéticos regulares, (ex. Pb-Sn); e (b) zona assimétrica para eutéticos irregulares (ex. Al-Si) [25,31].

3.6 Ligas de Soldagem branda livres de Pb (Lead-free Solder Alloys)

Ligas de soldagem branda experimentam crescimento de eutéticos, segregação, competição entre intermetálicos e formação de morfologias da fase rica em Sn durante a etapa de solidificação. Esta ocorre tradicionalmente entre faixas de $1,0^{\circ}\text{C/s}$ a $10,0^{\circ}\text{C/s}$, a depender do tipo de processamento aplicado para produção das conexões.

O movimento em direção ao uso de ligas sem chumbo na indústria microeletrônica foi impulsionado, sobretudo por políticas de saúde e meio ambiente, tendo em vista a elevada toxicidade deste elemento [3]. Novos produtos eletrônicos montados com ligas metálicas sem chumbo já são realidade em alguns países e ainda estão em desenvolvimento para um futuro

mais sustentável neste setor tecnológico. Com base nisso, as tradicionais ligas Sn-Pb vêm sendo substituídas por outras ligas à base de Sn.

Comportamentos de molhabilidade e difusibilidade tornaram o estanho o principal constituinte das ligas de soldas para aplicações eletrônicas. Este elemento apresenta médio ponto de fusão ($PF_{Sn}=231^{\circ}C$) e em estado sólido pode assumir as formas cristalinas cúbicas para a fase estanho cinza (Sn- α), estável abaixo de $13^{\circ}C$; e tetragonal de corpo centrado para estanho branco (Sn- β), fase estável a temperatura ambiente [67]. A transformação $\beta \rightarrow \alpha$ resulta em um aumento de volume e formação de trincas. No entanto, adições de elementos de liga (como Cu, Ag, Ni, Zn e outros) melhoram os problemas associados a aplicações em regiões de baixas temperaturas [68].

O processo de soldagem branda é um processo vital na indústria eletrônica moderna que envolve processos complexos de transferência de calor e massa através de uma interface. [69]. A seleção de uma liga, neste caso, está baseada principalmente na comparação com as propriedades das ligas eutéicas Sn-Pb [70] e além de outras questões importantes na fabricação como custo, a disponibilidade e as características de molhamento.

As ligas livres de Pb devem ter baixas temperaturas de trabalho durante operações de conexão com propósito de evitar danos à placa de circuitos, entretanto essas devem ser altas suficientes para fundir e molhar os componentes da placa no decorrer do processamento [71]. Através do processo de brasagem (ou soldagem branda), as ligas metálicas são fundidas e adicionadas na interconexão de dois ou mais componentes a fim de obter uma junta soldada (Figura 3.8 C/D) com adequada resistência mecânica e condutividade elétrica. A formação de uma junta soldada depende ainda das reações de interface, que envolvem o crescimento de intermetálicos e dissolução parcial do substrato [72]. A Figura 3.8 é um exemplo de junta soldada em um componente eletrônico evidenciando as diferentes escalas de observação [69].

Muitos estudos examinaram diferentes ligas nos últimos anos propondo ligas ternárias e quaternárias pró-eutéicas baseadas em Sn, Cu, Ag e/ou Ni, as quais são amplamente utilizadas na indústria eletrônica. Embora as ligas

relativas aos sistemas Sn-Cu [4-6] e Sn-Cu-Ag [7-9] tenham sido investigadas e compreendidas, existe pouca pesquisa enfatizando o comportamento de solidificação transitória de ligas Sn-Ni [10] e Sn-Cu-Ni [11-13].

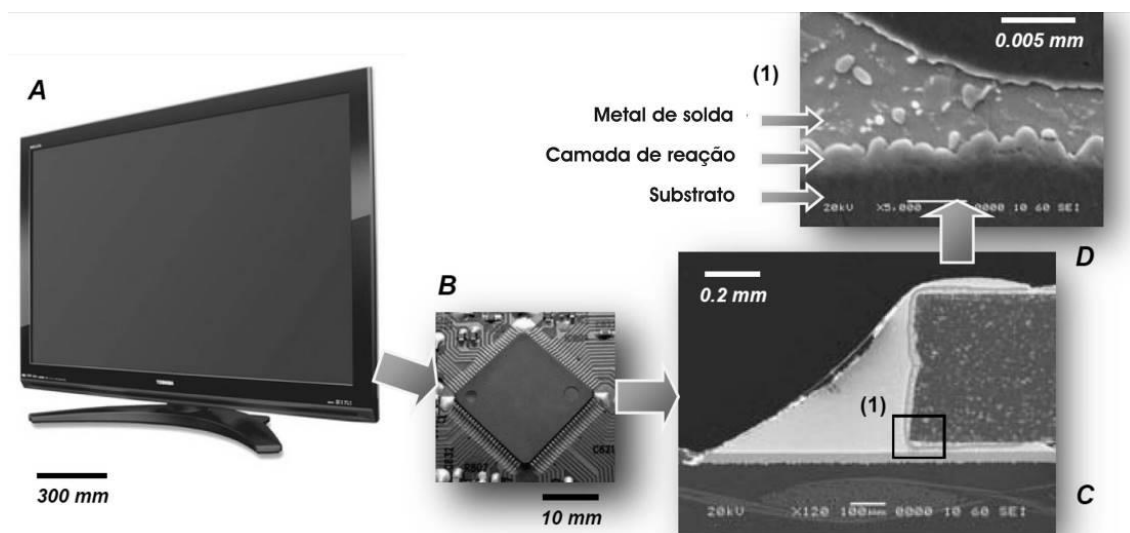


Figura 3.8. Diferentes escalas envolvidas na soldagem de microeletrônicos: (A) equipamento eletrônico (monitor), (B) processador soldado a uma placa de circuito impresso, (C) seção transversal da junta soldada, e (D) detalhe da interface entre a liga de solda e o substrato [69].

3.7 Ligas Sn-Ni e Sn-Ni-X

As ligas Sn-Ni são consideradas alternativas para substituição das tradicionais ligas Sn-Pb, devido suas elevadas resistências à corrosão e soldabilidade [73]. A partir do entendimento destas propriedades, ligas do sistema Sn-Ni têm sido utilizadas como recobrimentos de superfície de componentes eletrônicos em armações de condutores, meios de gravação magnética e em placas de circuito impresso [74]. Além disso, essas ligas são usadas como excelentes materiais eletrodos aplicados em baterias íon-lítio, as quais são amplamente usadas como fonte de energia para diversos equipamentos eletrônicos portáteis [75-76].

É consenso na literatura que a reação eutética do sistema Sn-Ni caracteriza-se por L (líquido) \rightarrow Sn- β + Ni₃Sn₄, com solubilidade bastante

limitada do Ni no Sn. Experimentalmente, verificaram-se as fases intermetálicas Ni_3Sn , Ni_3Sn_2 e Ni_3Sn_4 [77-78], além da fase rica em estanho $\beta\text{-Sn}$ no sistema Sn-Ni. A fase estável Ni_3Sn cristaliza na estrutura cúbica, mas pode se transformar em tetragonal de corpo centrado (martensita) sob altas taxas de resfriamento [77]. Ni_3Sn_2 apresenta estrutura do tipo hexagonal compacta e converte-se em ortorrômbica a temperaturas mais baixas [79]. E dentro de uma ampla homogeneidade de 53-57%Sn, a fase Ni_3Sn_4 é monoclinica, onde átomos de Sn ocupam as posições de rede do Ni e vice-versa [77,80].

A indústria eletrônica geralmente utiliza o revestimento de Ni sobre o substrato de Cu como uma barreira de difusão que impede o crescimento excessivo da camada de intermetálicos, uma vez que a taxa de reação nas regiões do estado líquido, ricas em Sn, para os substratos de Ni é mais lenta que para o Cu [81]. Vários pesquisadores [81-87] observaram que a fase Ni_3Sn_4 se forma primeiro ao longo da interface Sn/Ni ainda com o metal líquido, enquanto os outros intermetálicos estáveis (Ni_3Sn e Ni_3Sn_2) precipitarão somente após a solidificação estar completa.

Além das fases intermetálicas estáveis esperadas no sistema Sn-Ni, uma gama de intermetálicos metaestáveis também foram reportados em reações envolvendo o par Sn-Ni, sendo eles: Ni_3Sn_7 , Ni_3Sn_8 , NiSn_3 , NiSn_4 e NiSn_9 [69]. A Figura 3.9 apresenta as condições nas quais estas fases foram formadas e suas respectivas estequiometrias. Elas foram observadas em i) amostras revestidas de Sn/Ni ou em ii) filmes finos tratados termicamente, iii) na camada de reação Sn/Ni e em iv) juntas soldadas. É importante destacar que tais estequiometrias foram baseadas puramente em composições químicas sem investigações cristalográficas [69].

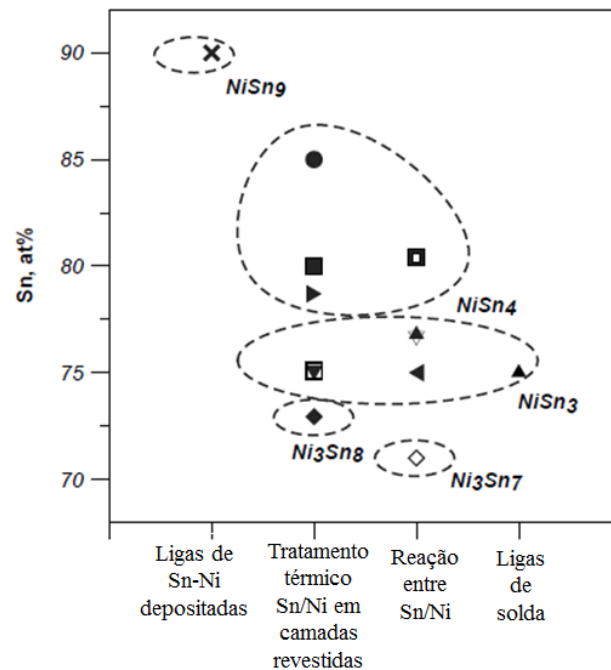


Figura 3.9. Fases de não-equilíbrio possíveis no sistema Sn-Ni formadas sob diferentes rotas de processamento [10].

Diversos trabalhos mostraram que adições de impurezas às ligas Sn-Ni (ricas em Sn) favorecem a nucleação heterogênea de β -Sn e resultam em um refinamento microestrutural. Adições de Fe (0,2%, em peso) [88] e Co (0,15-0,45%, em peso) são responsáveis por reduzirem a formação de fases primárias de não-equilíbrio. Kang *et. al.* [89] investigaram o efeito da adição de Zn em ligas ternárias Sn-Ag-Cu solidificadas sobre substrato de Cu. A formação de intermetálicos primários Ag_3Sn foi suprimida por adições de 0,1% e 0,7% de Zn (% em peso) devido à reação preferencial de Cu-Zn, restringindo o teor de Zn em solução sólida na matriz.

A dissolução do substrato é um processo de não-equilíbrio durante os estágios iniciais da solidificação e as concentrações consideradas metaestáveis do metal base podem ser alcançadas próximas a interface liga/substrato [81]. Assim, a camada intermetálica poderá ser formada nesta interface e retornará os níveis de solubilidade em equilíbrio [82]. A taxa de dissolução de um substrato na solda é também uma função da composição da liga de solda e tipicamente aumenta com o maior teor de Sn [69].

Estudos recentes [10,69,90-91] avaliaram tanto a microestrutura quanto a camada de reação formada durante a solidificação de ligas Sn-Ni (composições 0-0,45%Ni; em peso), em diferentes substratos: Ni, Cu revestido de Ni eletrolítico com uma fina camada de ouro (ENIG) e Fe-42%Ni (Invar). Para todos os casos, o eutético formado é composto por Sn+NiSn₄ e transforma-se em Ni₃Sn₄ + líquido ou β-Sn durante os tratamentos térmicos, nas faixas de temperaturas entre 270-220°C. A Figura 3.10 apresenta as microestruturas típicas formadas para o estanho comercialmente puro (99,99%Sn) solidificado em molde de Ni. A microestrutura consiste de uma camada de cristais primários Ni₃Sn₄ formadas próximas a interface metal/molde e eutético Sn+NiSn₄ disperso ao longo de toda a matriz [91].

A liga 0,2%Ni (% em peso) solidificada em ENIG originou dois tipos de eutéticos: Sn+Ni₃Sn₄ e Sn+NiSn₄, como mostra a Figura 3.11. Em detalhe (Figura 3.11B), podem-se verificar as diferentes morfologias dos constituintes eutéticos: em camadas finas de NiSn₄ e em estrutura complexa altamente ramificada do Ni₃Sn₄ [91]. Estes mesmos autores relataram em outro trabalho [10,69] que a formação da fase primária metaestável NiSn₄ pode ser afetada diretamente pela taxa de resfriamento (em um intervalo de 1,0 a 10,0°C/s) associada ao processo de solidificação de ligas com composições hipereutéticas e sugerem que as cinéticas de crescimento da interface NiSn₄ são mais eficientes em comparação com Ni₃Sn₄.

Para a solidificação do estanho comercialmente puro (99,99%Sn) e da liga hipereutética (Sn-0,45%Ni, em peso) contra substrato de Fe-42%Ni (Invar), eutéticos Sn+NiSn₄ e cristais de FeSn₂ estão presentes na microestrutura final (Figura 3.12) [69]. Devido às baixas taxas de dissolução do substrato de Fe-42%Ni (Invar), a fração eutética na liga hipereutética é superior à fração de eutético no estanho comercialmente puro. Nota-se também a presença da fase primária Ni₃Sn₄ (com aproximadamente, 5%Fe, em peso) próxima a camada de reação, para a liga hipereutética, o que está relacionado ao teor de Ni contido na liga utilizada (Figura 3.12B). Em geral, a camada interfacial de Ni₃Sn₄ é muito mais espessa quando o estanho comercialmente puro é solidificado em ENIG do que em substratos de Ni puro.

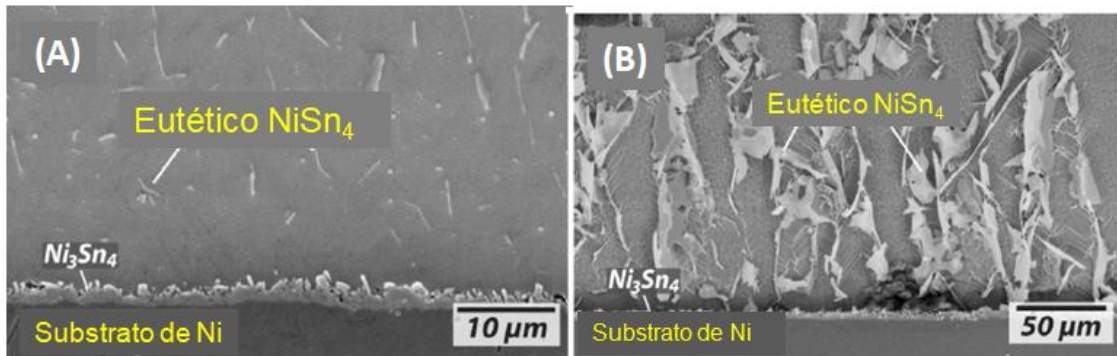


Figura 3.10. Micrografias de MEV que apresentam o constituinte eutético NiSn_4 formado no estanho comercialmente puro (99,99%Sn) solidificado sobre substrato de Ni (a) polida e (b) depois do ataque seletivo de $\beta\text{-Sn}$ [Modificada de 91].

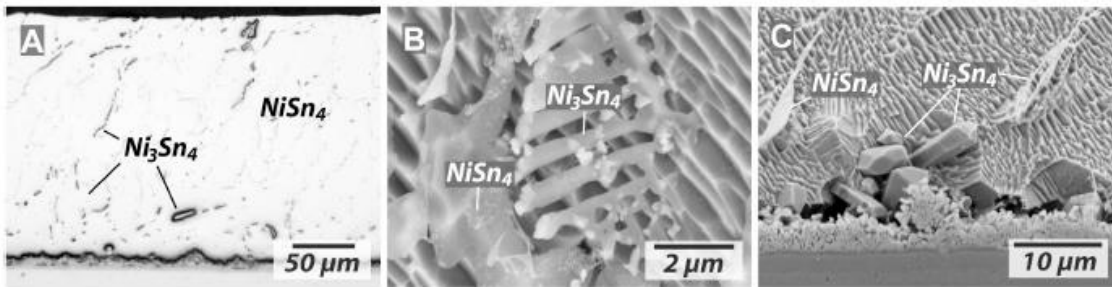


Figura 3.11. Eutéticos: $\text{Sn}+\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ e $\text{Sn}+\text{NiSn}_4$ detectados na microestrutura da liga $\text{Sn}-0,2\%\text{Ni}$ solidificada em ENIG por (a) microscopia ótica, (B) MEV, revelando a morfologia 3D dos intermetálicos Ni-Sn e (C) MEV, destacando a presença dos intermetálicos Ni_3Sn_4 e NiSn_4 nas regiões interfaciais $\text{Sn}-0,2\%\text{Ni}/\text{Cu-Ni}$ (ENIG) [Modificada de 91].

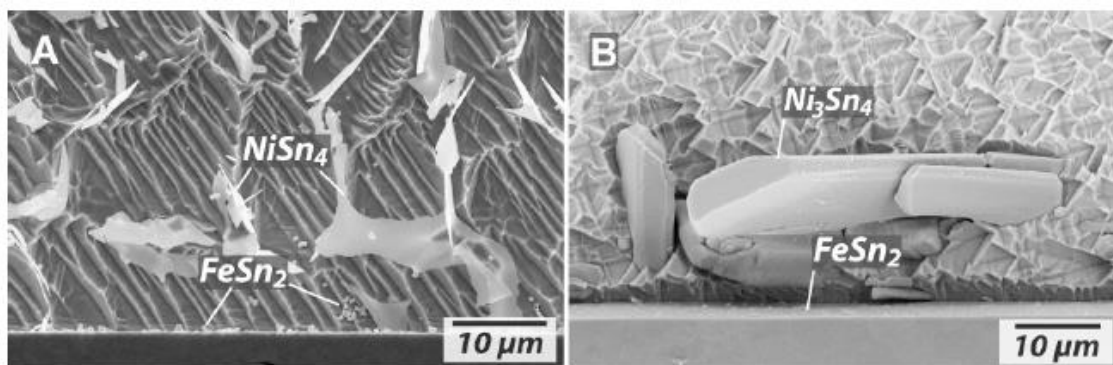


Figura 3.12. Micrografias MEV mostrando (A) eutético de $NiSn_4$ formado no estanho comercialmente puro em molde de Fe-42%Ni e (B) fase primária de Ni_3Sn_4 formada próxima a interface Sn-0,45%Ni/Fe-42%Ni [Modificada de 69].

Não foram encontrados estudos na literatura com ligas de Sn-Ni envolvendo a determinação da evolução do crescimento dendrítico ou celular; e a análise da solidificação transitória dessas ligas com ênfase na determinação da transição ou coexistência dos intermetálicos de equilíbrio (Ni_3Sn_4) e fora de equilíbrio ($NiSn_4$).

Gur *et. al.* [83] propuseram que a presença de partículas de Ni_3Sn_4 finas e grosseiras próximas a camada de reação na interface seja devido à diferença nos caminhos de difusão: uma estrutura grosseira é formada durante a dissolução do substrato e a difusão de átomos de Ni ocorre no líquido super-resfriado, enquanto a camada mais fina de Ni_3Sn_4 é consequência da difusão de átomos de Sn no substrato de Ni.

Outros trabalhos relacionados à formação de intermetálicos na interface liga/substrato foram propostos para outros sistemas. Wang e colaboradores [92] descreveram que concentrações de Ni superiores a 0,01% (% em peso) na liga de Sn-2,5Ag-0,8Cu podem retardar o crescimento de partículas intermetálicas Cu_3Sn na interface liga/substrato de cobre, mesmo após um tempo de envelhecimento de 2000h. De acordo com Nishikawa e coautores [93], a adição de 0,1%Ni (% em peso) numa liga eutética Sn-3,5Ag não afeta a resistência mecânica das juntas com aglomerados de Cu, mas muda o modo de fratura final. A investigação das propriedades mecânicas, dos mecanismos de deformação e de fratura de intermetálicos presentes na interface

liga/substrato fornece informações relevantes para a obtenção de juntas soldadas de alta qualidade quanto ao comportamento mecânico, térmico e químico. Este tipo de informação é bastante escasso na literatura especializada no caso de ligas Sn-Ni.

Em contraponto, adições de Ni em ligas do sistema Sn-Cu promovem um efeito benéfico significativo na reação interfacial, reduzindo a espessura de intermetálicos Cu_6Sn - Cu_3Sn devido à alta solubilidade do Ni em ambas as partículas [14]. A Figura 3.13 mostra as camadas de reação formadas entre o substrato de Cu e o Sn puro (Figura 3.13A), e entre o substrato de Cu e a liga Sn-1%Ni (Figura 3.13B). Estudos na literatura relatam comportamentos mecânicos do tipo frágil destes intermetálicos associados à presença de microtrincas, que podem crescer dando origem às falhas mecânicas do componente em serviço [94].

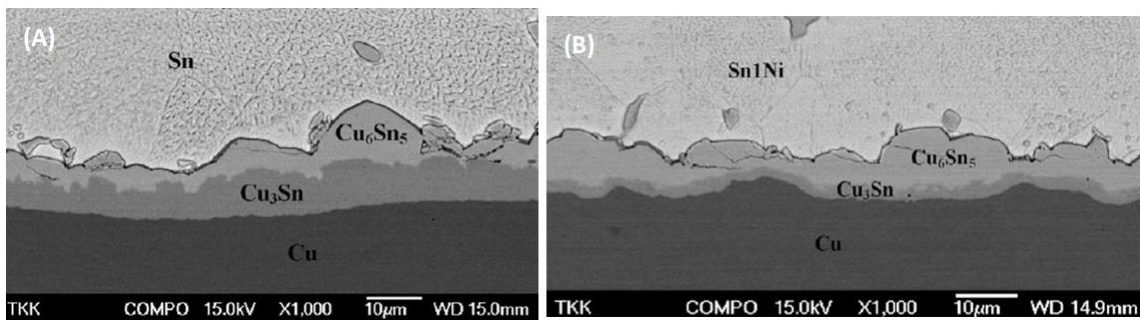


Figura 3.13. Camadas de reação formadas entre (A) 100%Sn puro/Cu e (B) Sn-1%Ni/Cu após tratamentos térmicos de recozimento a 150°C durante 2560h [14].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Planejamento Experimental

A metodologia experimental utilizada nesta Dissertação de Mestrado para os diferentes pares liga/chapa molde: Sn-0,2%Ni/ Cu; Sn-0,2%Ni/ Aço 1020; e Sn-0,5%Ni/ Cu, consiste nas seguintes etapas:

1. Preparação e obtenção das ligas Sn-Ni a partir da solidificação direcional em condições transientes de extração de calor

- i. Corte dos metais puros (Sn e Ni), cálculo das massas e pesagem dos metais (estequiometria);
- ii. Montagem da lingoteira com termopares tipo J posicionados em pontos específicos ao longo dos lingotes (para ligas solidificadas contra cobre: P= 5, 10, 15, 20, 25, 45, 60 e 75mm; e contra aço carbono 1020: P= 4, 8, 12, 17, 47, 58 e 70mm, posições (P) a partir da base refrigerada) e lixamento da chapa molde (#1200) para o consequente acoplamento ao dispositivo de solidificação direcional;
- iii. Fusão das ligas (forno de indução), vazamento do metal líquido na lingoteira, solidificação natural e posterior refusão (aquecimento por resistências elétricas) com a refrigeração da chapa-molde. Superaquecimentos da ordem de 10% acima das temperaturas de transformação foram empregados;

2. Obtenção dos parâmetros térmicos de solidificação

- iv. Registro dos dados térmicos (computador e software ALMEMO), aquisição dos perfis térmicos de resfriamento e determinação experimental da velocidade da isoterma eutética (V_E); da taxa de resfriamento eutético (\dot{T}_E); do gradiente térmico de solidificação (G_E); e coeficiente de transferência de calor interfacial metal/molde (h_i), considerando a posição ao longo do lingote;

3. Preparação e Caracterização Macro e Microestrutural

- v. Cortes longitudinais e transversais dos lingotes solidificados para retirada das amostras e a posterior análise metalográfica (macroestrutura e microestrutura);
- vi. Aquisição de imagens (via microscópico óptico e MEV) e quantificação dos espaçamentos dendríticos, celulares e eutéticos por métodos clássicos [95-96];
- vii. Análises químicas qualitativas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS);

4. Propriedades Mecânicas de Tração

- viii. Usinagem dos corpos-de-prova tipo chapa para os ensaios de tração;
- ix. Realização dos ensaios de tração à temperatura ambiente.

A Figura 4.1 apresenta o fluxo do procedimento experimental simplificado.

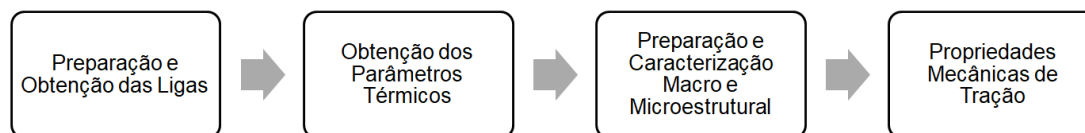


Figura 4.1. Fluxograma das etapas experimentais desenvolvidas para este trabalho com intuito de avaliar as ligas Sn-Ni solidificadas direcionalmente.

4.2 **Acessórios e Equipamentos para Obtenção dos Lingotes**

❖ *Serra de fita*: O equipamento para cortes dos metais e dos lingotes solidificados foi a serra da marca *Franho*, modelo *FM-50*;

❖ *Balança digital*: Utilizada na pesagem de metais puros para a elaboração das ligas, a balança eletrônica de precisão foi da marca *Toledo*, modelo *AB-204 Mettler*, com precisão de 0,01g;

❖ *Lingoteira*: Para a obtenção dos lingotes solidificados foi utilizado um molde bipartido de aço inoxidável 310 (Figura 4.2A) com dimensões: 60mm de diâmetro interno, 157mm de altura e 5mm de espessura na parede. Possui oito furos laterais de 1,6mm de diâmetro para inserção dos termopares empregados no monitoramento das temperaturas do metal a ser solidificado;

❖ *Termopares*: Os termopares utilizados são identificados por letras segundo I.S.A. (Instrument Society of America) e adotado como padrão americano na ANSI C96-1964. Para este trabalho utilizou termopares do tipo J (1,5mm de diâmetro da bainha de aço inoxidável), marca *ECIL*, cuja faixa de utilização é de 0°C a 760°C e limite de erro 2,2°C;

❖ *Chapa-molde*: substratos fabricados em aço baixo carbono SAE 1020 e em cobre eletrolítico (Figura 4.2B/C), com 100mm de diâmetro e 3mm de espessura. A superfície de contato com a liga foi preparada com lixas até acabamento de 1200 *mesh*;

❖ *Cadinho*: O cadinho de carbetto de silício foi revestido internamente com camada de suspensão à base de alumina, na especificação *Carborundum* modelo *QF-180*, para evitar contaminação das ligas e facilitar a desmoldagem do fundido;

❖ *Forno de indução*: Para a completa fusão dos metais utilizou-se um forno de indução, marca *Inductotherm VIP*, modelo *Power-trak 50-30R*.

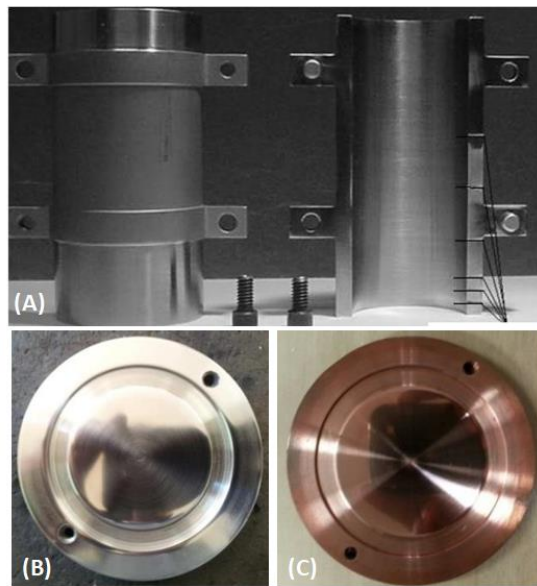


Figura 4.2. (A) Lingoteira bipartida de aço inoxidável 310 e chapas-molde de (B) aço baixo carbono 1020 e (C) cobre eletrolítico.

❖ *Dispositivo de solidificação direcional transitória:* A estrutura deste forno consiste em um tubo mecânico de aço carbono sem costura com uma camada interna de massa refratária e suportes para as resistências elétricas. O sistema de controle de potência do dispositivo permite controlar os diferentes níveis de superaquecimento para o metal líquido. Acoplado a base do equipamento encontra-se o sistema de refrigeração, que utiliza água como fluido refrigerante e também o sistema de conexão com a lingoteira. O fluido refrigerado ao atingir a lingoteira promove a extração de calor unidirecional vertical e conseqüentemente a solidificação ascendente da liga. A Figura 4.3 mostra uma representação esquemática do aparato experimental utilizado.

❖ *Equipamento de aquisição de dados:* O sistema de aquisição de dados para registro dos perfis térmicos é da marca *ALMEMO*, modelo 2890-8 com resolução de leitura de um ponto por segundo e 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 permite que esses dados sejam armazenados e monitorados via computador.

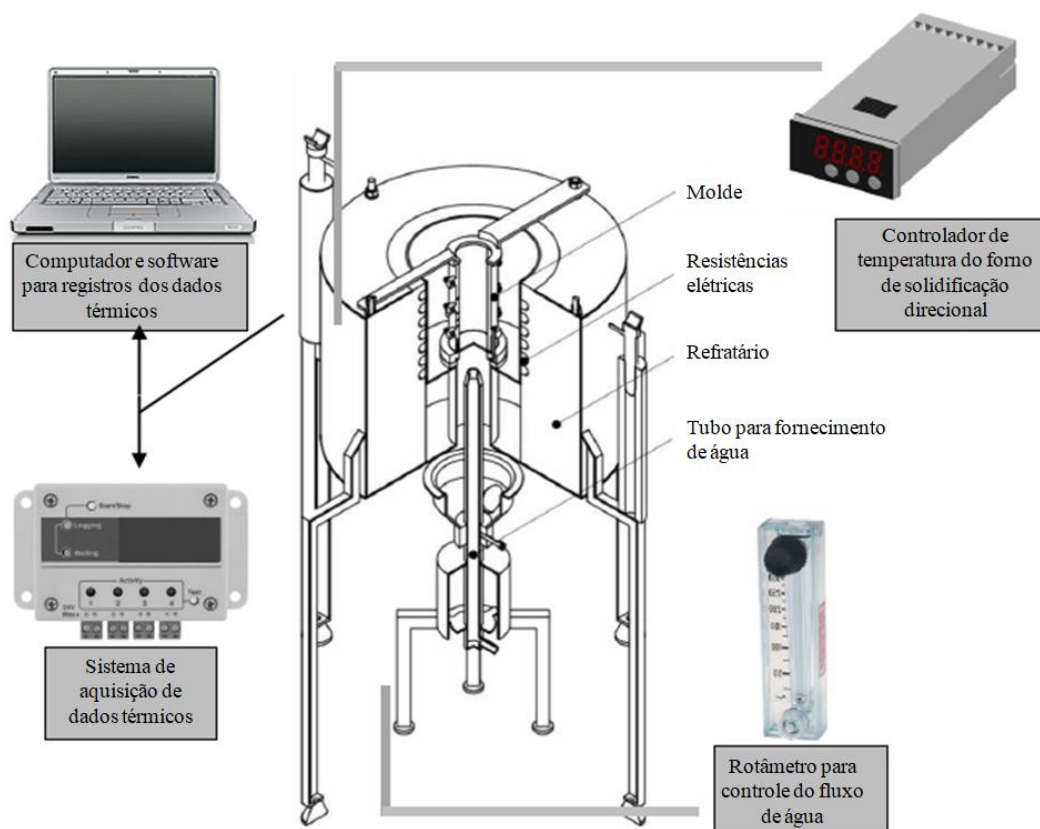


Figura 4.3. Esquema ilustrativo do sistema de solidificação unidirecional para regime de fluxo transiente acoplado com os dispositivos necessários.

4.3 Preparação das Ligas

Levando em conta a capacidade volumétrica, tanto da lingoteira quanto do cadinho de carvão de silício, foi calculada uma quantidade de metal líquido necessária a fim de evitar desperdícios. Assim, em uma balança eletrônica de precisão, os metais comercialmente puros tais como o estanho (99,95% de pureza, em peso) e níquel (99,98% de pureza, em peso) foram então pesados para garantir o exato balanço estequiométrico de massas na elaboração das ligas.

A Figura 4.4A mostra o diagrama de fases em equilíbrio do sistema Ni-Sn [77], com destaque para a região de composição eutética (Figura 4.4B) [69].

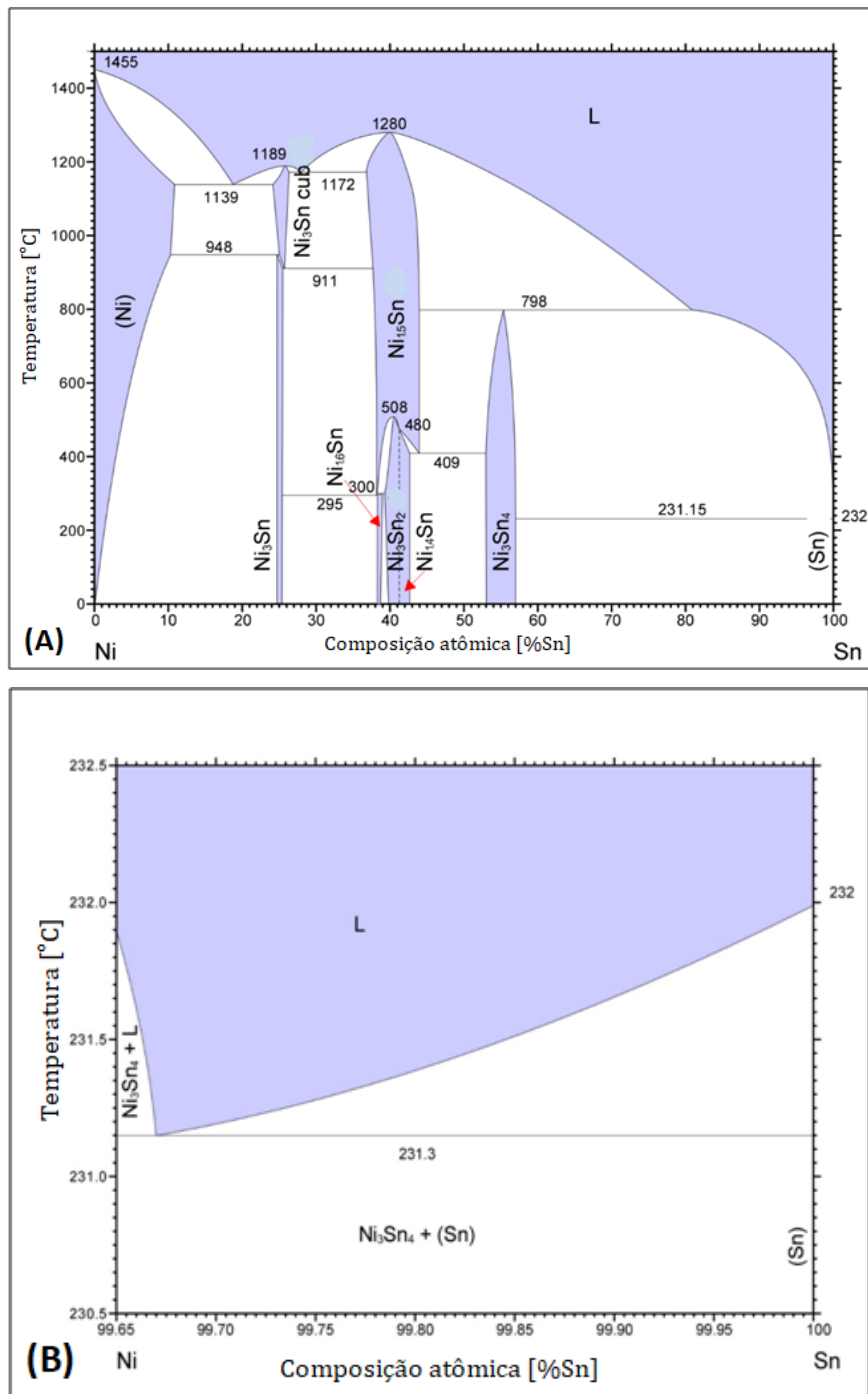


Figura 4.4. (A) Diagrama de fases em equilíbrio do sistema Ni-Sn [Modificado de 77]; e (B) diagrama parcial com destaque para composição eutética [Adaptado de 69].

Os metais puros foram inseridos em um forno de indução para completa homogeneização e obtenção das ligas eutética Sn-0,2%Ni e hipereutética Sn-0,5%Ni. Nesta fase, um pequeno volume da liga fundida foi vertido em um

cadinho, previamente revestido com uma camada de material refratário e com termopar tipo J inserido em seu interior para registro, com maior precisão, das temperaturas de transformação *liquidus* e/ou eutética das ligas estudadas. A outra parte do volume fundido foi vertida em uma lingoteira que se encontra acoplada ao dispositivo de solidificação para obtenção dos lingotes.

Após a solidificação natural da liga na lingoteira, o dispositivo foi mantido sob aquecimento até atingir uma temperatura correspondente a 10% acima da temperatura *liquidus* ($T_L=374^\circ\text{C}$) e eutética ($T_E=231^\circ\text{C}$) para as ligas Sn-0,5%Ni e Sn-0,2%Ni, respectivamente. Quando alcançado o nível de temperatura estipulado para cada liga, registrado pelo termopar mais próximo da chapa-molde (5mm), o sistema de refrigeração foi acionado. Essa condição de resfriamento permaneceu até a total solidificação do lingote.

4.4 Determinação dos Parâmetros Térmicos de Solidificação

As evoluções térmicas do processo de solidificação foram registradas a partir da aquisição das temperaturas ao longo dos lingotes (da base até o topo). O histórico térmico de cada experimento foi analisado tornando-se possível identificar os tempos correspondentes à passagem da frente eutética ou isoterma *liquidus* em cada posição monitorada (Figura 4.5A). Com isso, diversos pares posição/tempo foram plotados. Uma função de potência $P=f(t_E)$, cuja derivada, $V_E = dP/dt$ (Figura 4.5C), fornece uma expressão que descreve a evolução da velocidade da frente eutética ou isoterma *liquidus* em função da posição. A função $P=f(t_E)$ foi obtida experimentalmente (Figura 4.5B) através de interpolações para os tempos de passagem da frente eutética ou isoterma *liquidus* em cada posição monitorada por termopares.

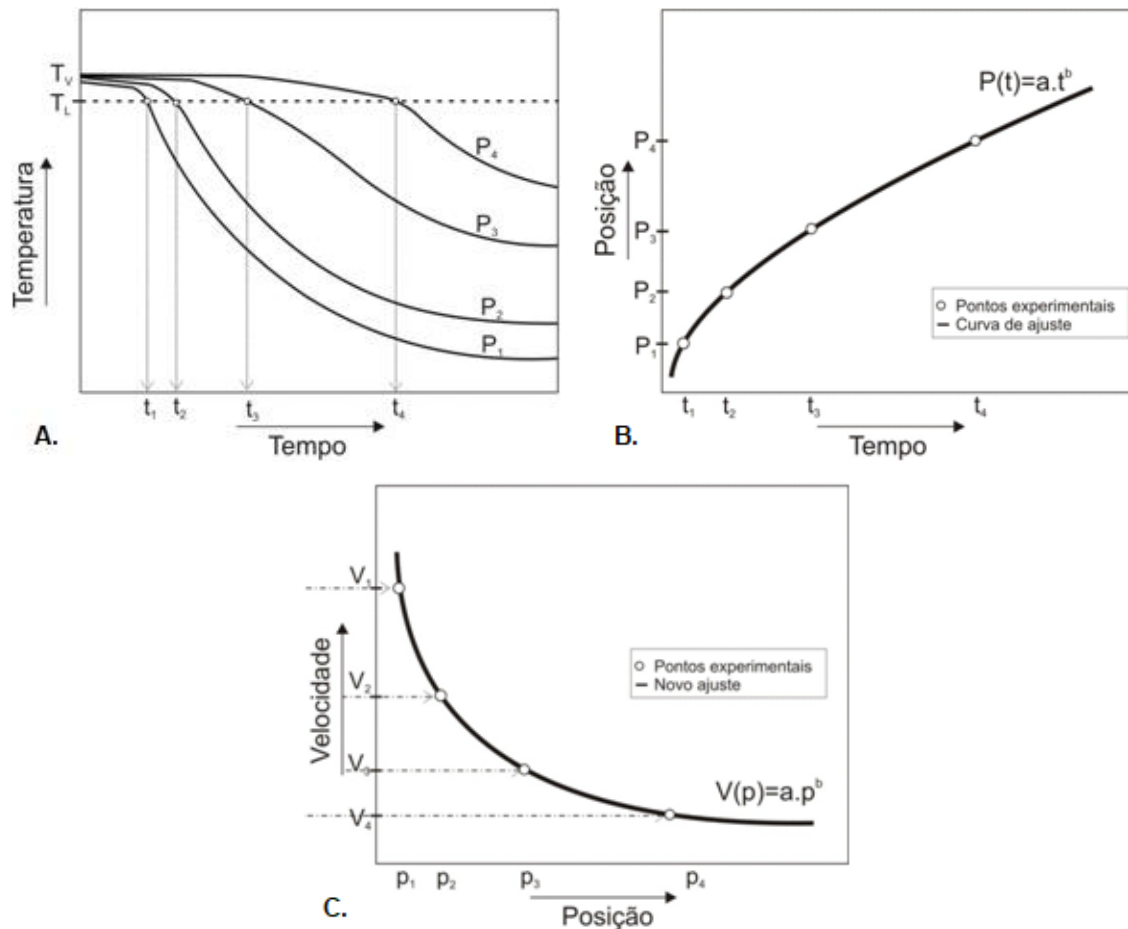


Figura 4.5. (A) Perfis térmicos indicando os tempos de passagem da frente eutética em cada posição monitorada, (B) obtenção da função de potência do gráfico “Posição vs Tempo” e (C) evolução das velocidades de crescimento eutético em função da posição ao longo do lingote Sn-Ni [97].

As taxas de resfriamento (\dot{T}_E), para cada posição monitorada por termopar foram obtidas pelo resultado da leitura direta do quociente das temperaturas imediatamente antes e depois da temperatura eutética, T_E , e dos tempos correspondentes, isto é, $\dot{T}_E = \Delta T / \Delta t$. Este parâmetro representa a inclinação da curva de resfriamento associada à passagem da frente de solidificação.

Os gradientes térmicos (G_E) estão associados à taxa de crescimento do eutético e puderam ser calculados a partir do quociente da taxa de resfriamento e velocidade de crescimento eutético, conforme a relação $G_E = \dot{T}_E / V_E$.

Por fim, determinou-se também o coeficiente de transferência de calor entre a interface metal/molde (h_i), a fim de permitir a avaliação dos possíveis efeitos advindos do uso de moldes de materiais diferentes, quais sejam: cobre (Cu) ou aço baixo carbono 1020. A determinação desta variável h_i foi realizada empregando-se o Método Inverso de Análise da Condução de Calor, juntamente com os perfis térmicos experimentais e um modelo matemático de transferência de calor baseado no Método de Diferenças Finitas que simula as condições de solidificação, desenvolvido por Cheung e colaboradores [98]. As propriedades termofísicas utilizadas para executar as simulações numéricas estão apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Propriedades termofísicas da liga eutética Sn-0,2%Ni utilizadas para as simulações numéricas [99-100].

Propriedades	Símbolo/ Unidades	Sn-0,2%Ni
Condutividade térmica	k_S/k_L ($Wm^{-1}K^{-1}$)	67 / 33 [99]
Calor específico	c_S/c_L ($J kg^{-1}K^{-1}$)	245 / 257 [100]
Densidade	ρ_S/ρ_L ($kg m^{-3}$)	7166 / 6986 [100]
Calor latente de fusão	L ($J kg^{-1}$)	59600 [99]
Temperatura eutética	T_E ($^{\circ}C$)	231

4.5 Caracterização das Estruturas de Solidificação por Microscopia Ótica

Após a obtenção dos lingotes Sn-0,2%Ni/Cu; Sn-0,2%Ni/Aço; e Sn-0,5%Ni/Cu, foram realizados, primeiramente, cortes nas secções longitudinais, cujas direções são paralelas ao sentido de extração de calor para análise macroestrutural; e posteriormente transversais, em diferentes posições a partir da base refrigerada, para análise das estruturas brutas de solidificação.

4.5.1 Procedimentos Experimentais para a Obtenção da Macroestrutura

A caracterização da macroestrutura foi realizada via técnica metalográfica, a fim de verificar a macromorfologia estrutural resultante do processo de solidificação. As amostras foram lixadas com lixas de granulometria de 120 a 600*mesh* e posteriormente, atacadas com solução química composta por 2,0 mL HCl + 10g FeCl₃ + 100mL H₂O.

4.5.2 Procedimentos Experimentais para a Obtenção e Caracterização da Microestrutura

Foram realizados cortes transversais e longitudinais no intuito de mapear as morfologias e a distribuição das fases presentes em cada liga investigada. As amostras para análise microestrutural foram devidamente identificadas e em seguida, retalhadas e embutidas a frio em resina poliéster. Para as ligas Sn-0,2%Ni e Sn-0,5%Ni solidificadas em molde de cobre, as posições monitoradas foram 5mm, 10mm, 15mm, 20mm, 30mm, 50mm, 70mm e 90mm, a partir da interface metal/molde, enquanto que para a liga Sn-0,2%Ni solidificada contra substrato de aço carbono as posições analisadas foram: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60 e 70mm (Figura 4.6).

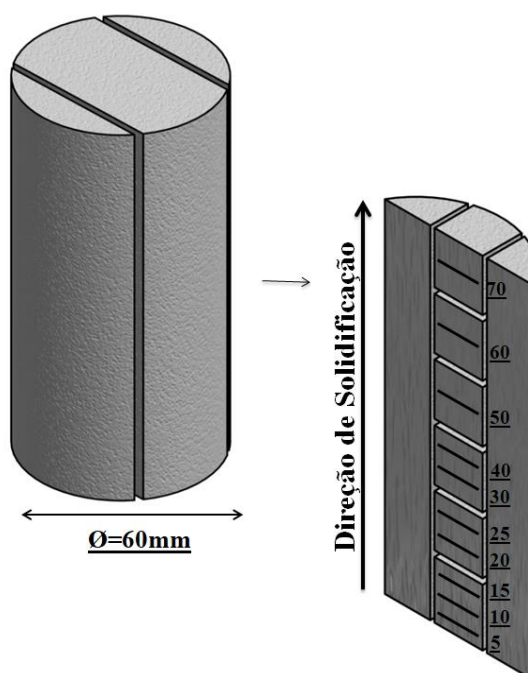


Figura 4.6. Representação esquemática dos cortes transversais do lingote solidificado Sn-Ni e as respectivas amostras usadas para caracterização microestrutural.

Todas as amostras embutidas foram lixadas manualmente com lixas de granulometria 150 a 1200 *mesh* e posteriormente polidas com pasta de diamante 1 μ m usando uma politriz rotativa. Um procedimento de ataque químico com solução de 92% (vol.) CH₃OH + 5% (vol.) HNO₃ + 3% (vol.) HCl foi utilizado durante um período de 5-10 segundos de modo que as características microestruturais em relação às morfologias β -Sn da matriz fossem reveladas.

As micrografias foram registradas usando um microscópio óptico com um sistema de processamento de imagens *Olympus GX51* (Olympus Co. Japão).

O método do triângulo foi utilizado para quantificar os parâmetros microestruturais a partir das medidas de espaçamentos dendríticos primários (λ_1) e celulares (λ_C) em seções transversais das ligas solidificadas [95]. Este método de caracterização microestrutural utiliza o critério de vizinhança, que considera o valor dos espaçamentos igual à distância média entre o centro geométrico das dendritas e células, desde que consideradas três estruturas

formando um triângulo entre si, cujos centros referem-se aos vértices da figura geométrica (Figura 4.7A). A técnica utilizada para quantificar os espaçamentos eutéticos (λ_E) baseia-se no método do intercepto linear [96] (Figura 4.7B). Pelo menos 40 medidas foram realizadas para cada posição selecionada ao longo de cada lingote investigado, sendo ao final, obtida uma média dos valores e um intervalo de desvio de cada posição avaliada a partir da interface metal/molde.

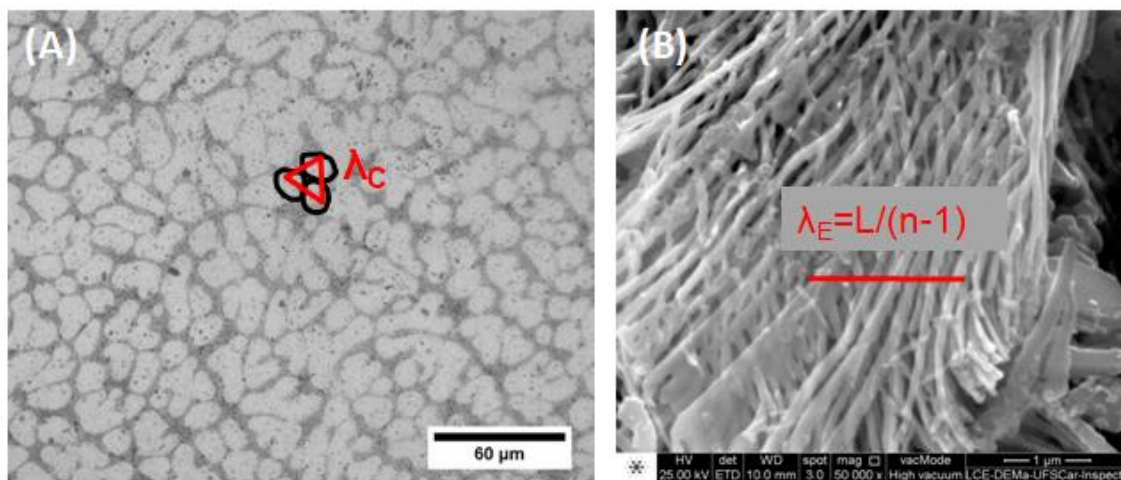


Figura 4.7. Esquema representativo das técnicas utilizadas para quantificar os espaçamentos (A) dendríticos e celulares - método do triângulo e (B) eutéticos – intercepto.

4.6 Caracterização das Estruturas de Solidificação por Microscopia por MEV/EDS

A fim de avaliar a morfologia tridimensional dos compostos intermetálicos formados nas ligas Sn-Ni, foi realizado o ataque químico profundo usando uma solução de 5% NaOH, 3,5% Ortonitrofenol e água destilada aquecida a 60°C durante 30 minutos.

As microestruturas foram investigadas utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), *FEI Inspect S50L*, acoplado a um Espectroscópio de Dispersão de Energia – EDS – *Oxford Link ISIS 300*. Após o registro das imagens (Figura 4.7B) foi possível determinar os espaçamentos eutéticos (λ_E). O tamanho das partículas formadoras do eutético e a grande

densidade das mesmas permitem assegurar o uso da técnica de EDS, cujo sinal de raios-X capturado certamente refere-se às fases analisadas.

Algumas posições (P) ao longo dos lingotes Sn-0,2%Ni/ Cu (P=5, 10, 20, 30 e 90mm), Sn-0,2%Ni/ Aço 1020 (P=5, 10, 15, 20 e 30mm) e Sn-0,5%Ni/ Cu (P=5, 10, 15, 30 e 70mm) foram selecionadas e suas amostras, pós ataque profundo, analisadas por meio de MEV-EDS.

4.7 Ensaio de Tração

Os corpos-de-prova tipo chapa foram extraídos para diferentes posições ao longo do comprimento dos lingotes Sn-Ni solidificados unidirecionalmente, como mostra o esquema da Figura 4.8. Os corpos-de-prova foram preparados de acordo com as especificações da norma ASTM Standard E 8M/04 e testados em uma máquina *Instron 5500R* a uma taxa de deformação de $1 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$. Com intenção de assegurar reprodutividade dos resultados de tração, quatro corpos-de-prova foram retirados para cada posição a fim de determinar o limite de resistência à tração (σ_u), limite de escoamento (σ_e) e alongamento específico (δ).

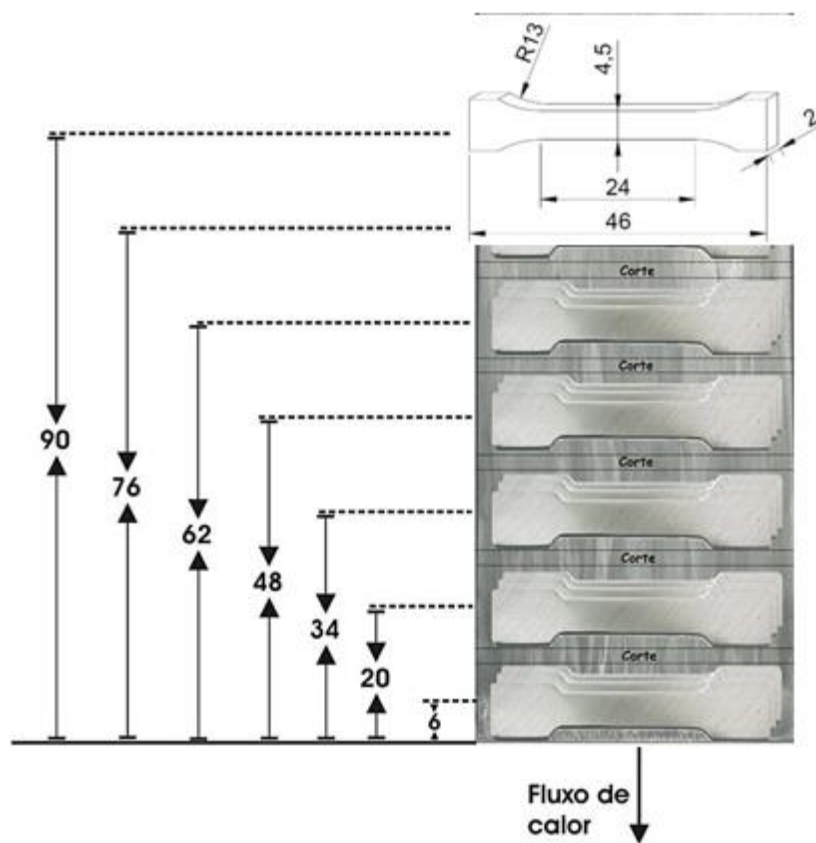


Figura 4.8. Corpos-de-prova tipo chapa utilizados nos ensaios de tração das ligas Sn-Ni (dimensões em mm).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Curvas de resfriamento das Ligas Sn-Ni

A partir do resfriamento lento, foi possível verificar as temperaturas de transformação *líquidus* (T_L) e eutética (T_E) das ligas hipereutética (Figura 5.1A) e eutética (Figura 5.1B), respectivamente. Os valores das temperaturas de transformação foram comparados com aqueles do diagrama de fases Sn-Ni, confirmando as composições desejadas de 0,2 e 0,5%Ni (% em peso).

Figura 5.2, Figura 5.3 e Figura 5.4 mostram perfis térmicos para as ligas eutéticas Sn-0,2%Ni/Cu, Sn-0,2%Ni/Aço, e para a liga hipereutética Sn-0,5%Ni/Cu, respectivamente, considerando o conjunto de termopares ao longo de cada lingote. Estas curvas experimentais foram utilizadas para determinar as evoluções experimentais dos parâmetros térmicos de solidificação, tais como: a velocidade de crescimento do eutético (V_E), a taxa de resfriamento eutética (\dot{T}_E) e o gradiente térmico eutético (G_E), durante a solidificação direcional transitória das ligas binárias Sn-Ni. Nos perfis térmicos obtidos foram inseridas as temperaturas *líquidus* (T_L) e eutética (T_E) no intuito de facilitar a leitura dos dados.

Verifica-se através dos registros térmicos das ligas eutéticas (Figura 5.2 e Figura 5.3) que as posições próximas à base refrigerada do lingote (P=4 mm: chapa-molde de aço e P=5mm: substrato de cobre) apresentam diferenças significativas nas inclinações das curvas quando comparadas com as demais posições monitoradas. Essas diferenças serão refletidas mais adiante quando forem apresentados os resultados experimentais dos parâmetros térmicos de solidificação.

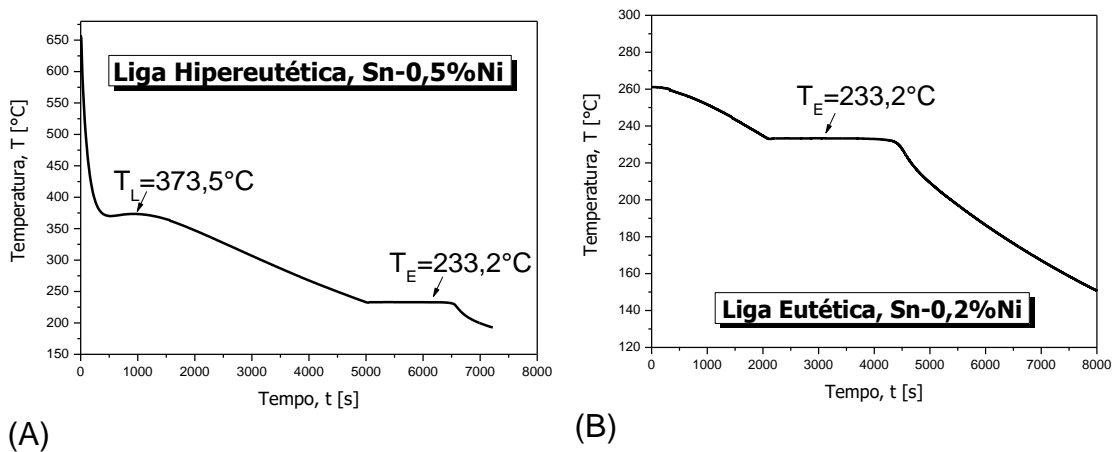


Figura 5.1. Curvas de resfriamento experimentais obtidas para as ligas de Sn-Ni (A) Hipereutética e (B) Eutéticas.

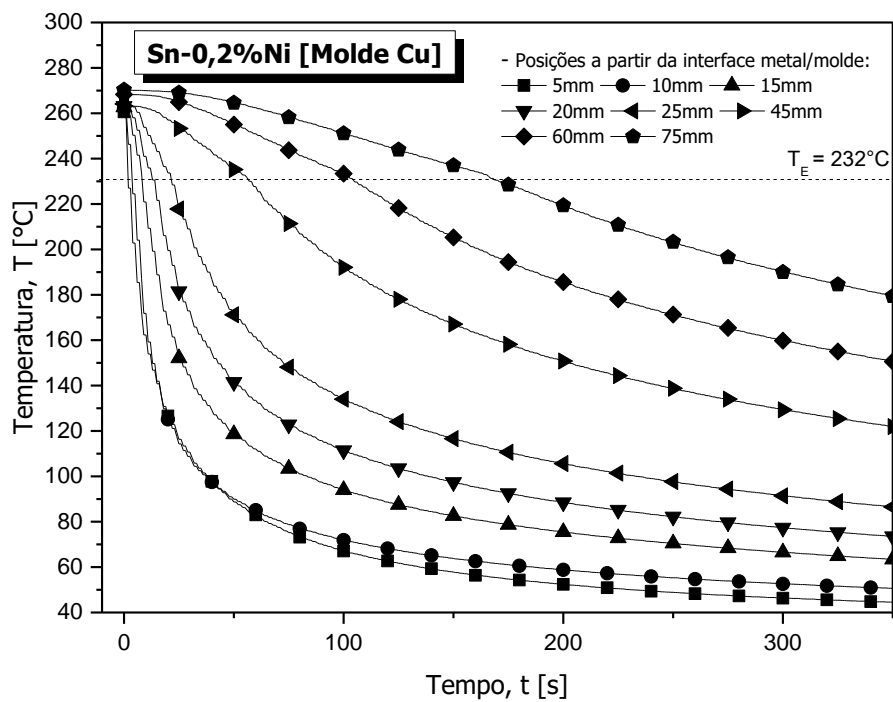


Figura 5.2. Perfis térmicos experimentais obtidos para a liga eutética Sn-0,2%Ni contra chapa-molde de cobre eletrolítico.

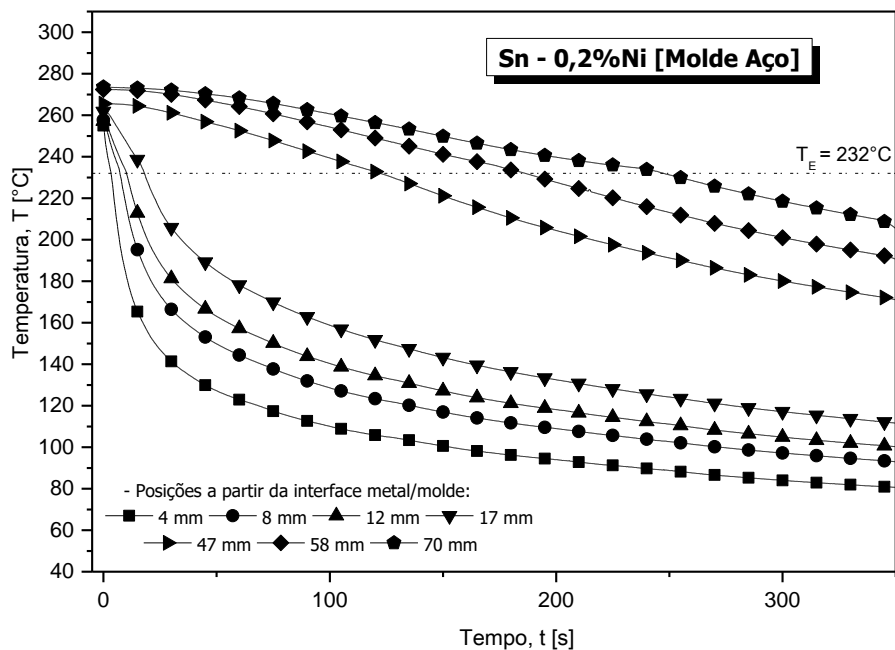


Figura 5.3. Perfis térmicos experimentais obtidos para a liga eutética Sn-0,2%Ni contra chapa-molde de aço 1020.

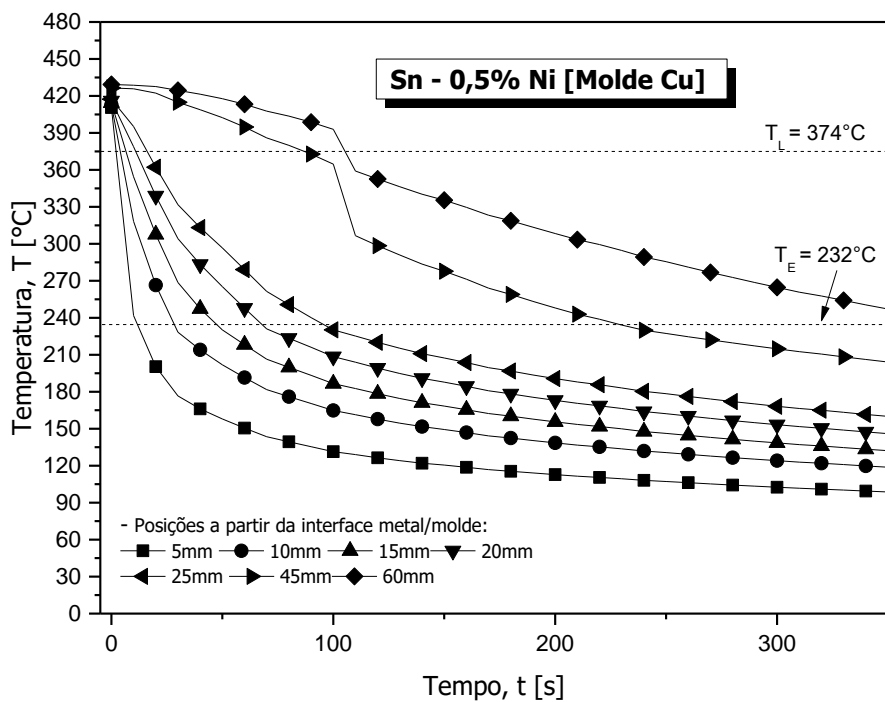


Figura 5.4. Perfis térmicos experimentais obtidos para a liga hipereutética Sn-0,5%Ni contra chapa-molde de cobre eletrolítico.

5.2 Determinação dos coeficientes interfaciais de transferência de calor metal/molde (h_i) da liga Sn-0,2%Ni contra substrato de cobre e aço

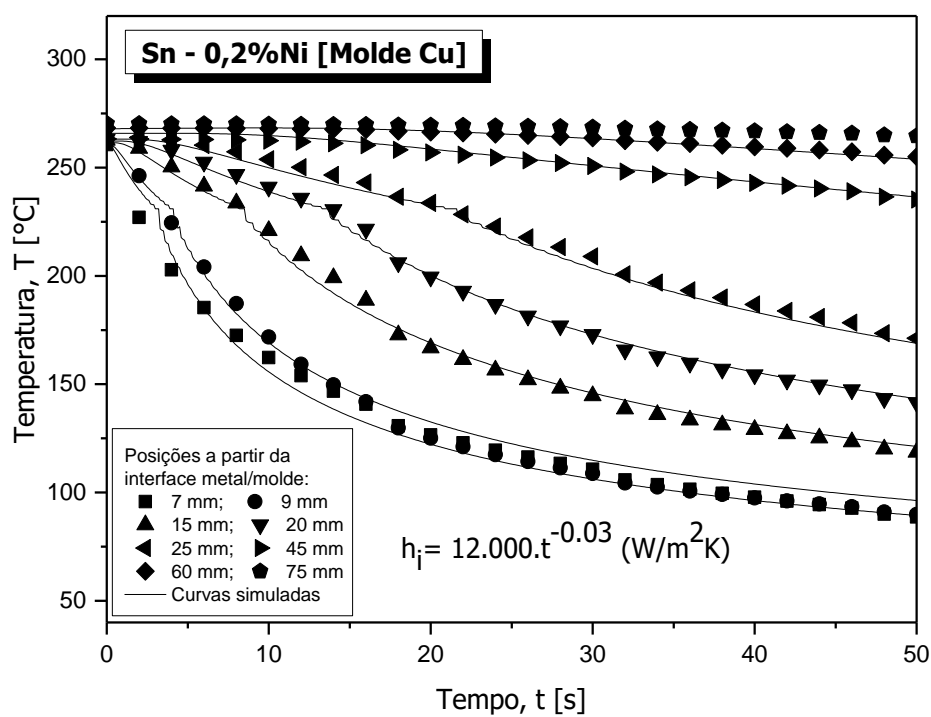
A eficiência da transferência de calor entre uma liga fundida e um substrato é determinada pelo coeficiente de transferência de calor interfacial liga/substrato, h_i , o qual é considerado um parâmetro chave no controle da cinética de solidificação, sendo afetado pelas propriedades termofísicas, as diferentes condições de solidificação e o grau de fluidez do metal fundido [101-103]. Cheung e coautores [103] demonstraram que h_i varia com o tempo de acordo com a expressão $h_i = a \cdot t^m$, onde o multiplicador “a” e o expoente “m” são constantes, sendo $m < 0,5$. Este modelo matemático baseia no método IHCP (*Inverse Heat Conduction Problem*), resolvendo os modos de transferência de calor por condução e transferência newtoniana. O melhor ajuste entre as curvas experimentais e simuladas resulta no valor transitório do coeficiente de transferência de calor, representativo de uma determinada condição experimental. Esses ajustes podem ser observados na Figura 5.5.

Recentemente, relações experimentais de potência de h_i com o tempo ($h_i = a \cdot t^m$) foram propostas para as ligas de Sn-0,7%Cu-xNi: (x=0, 500 e 1.000 ppm de Ni) solidificadas contra chapas-molde de aço carbono [20] e cobre eletrolítico [104]. O mesmo expoente “m” de 0,03 foi verificado para todas as ligas examinadas, contudo, os multiplicadores “a” para o substrato de cobre foram cerca de três vezes mais elevados quando comparados com aqueles referentes ao substrato de aço carbono 1020.

Comportamento semelhante foi observado (Figura 5.5) nos perfis térmicos simulados para a determinação de h_i no presente trabalho, aplicando-se procedimentos similares aos descritos nos estudos conduzidos por outros autores [20,104-105]. Na presente investigação, o objetivo das simulações foi comparar qualitativamente o perfil de h_i com o uso de diferentes substratos, considerando uma liga de aplicação para processos de soldagem branda e recobrimento, ou seja, a liga Sn-0,2%Ni. Observando os resultados apresentados na Figura 5.6, nota-se que o mesmo expoente, -0,03, usado para ligas Sn-0,7%Cu com microadições de Ni, pode ser adotado para as ligas Sn-0,2%Ni solidificadas contra substratos de aço carbono 1020 e cobre. Verifica-

se que o multiplicador “a” determinado no experimento com molde de cobre é em torno de quatro vezes superior ao do experimento em molde de aço, indicando assim uma melhor molhabilidade da liga Sn-0,2%Ni em Cu. Sabe-se que a molhabilidade incrementa a afinidade físico-química entre metal e substrato, favorecendo a transferência de calor.

A relação linear entre h_i e molhabilidade mostra que a determinação de h_i é um método alternativo para avaliar a molhabilidade e, portanto, um parâmetro importante a ser considerado nos processos de soldagem branda e recobrimentos com ligas de Sn [105].



(A)

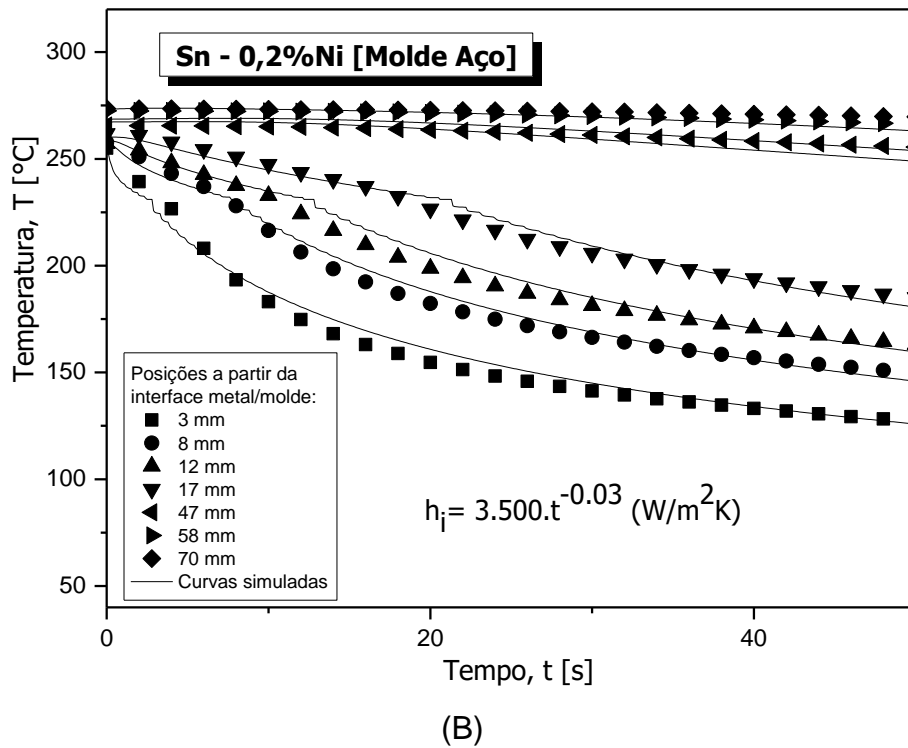


Figura 5.5. Perfis térmicos experimentais e simulados para a liga Sn-0,2%Ni contra chapa-molde de (a) cobre e (b) aço carbono 1020.

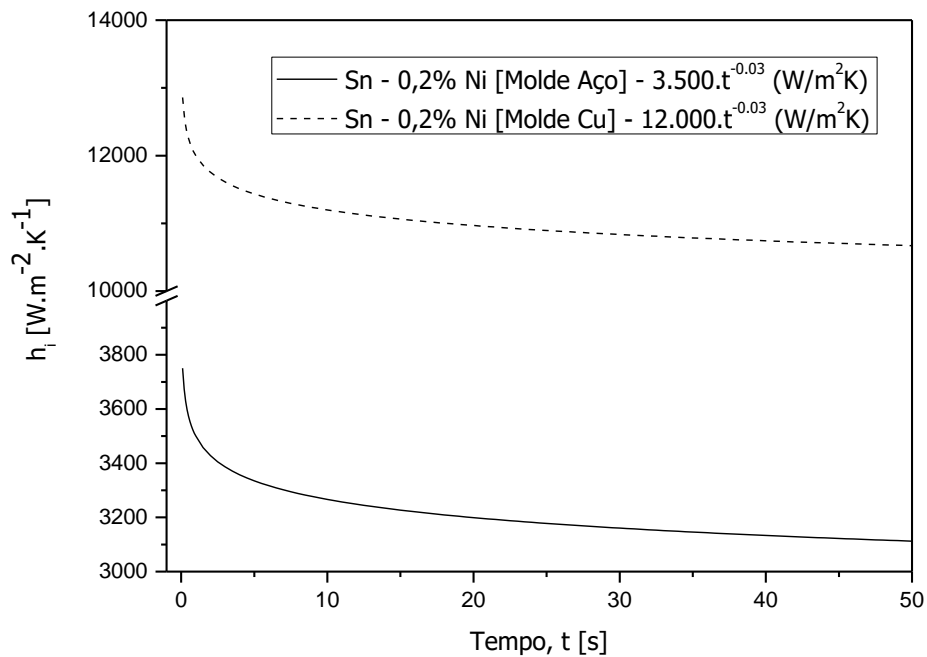
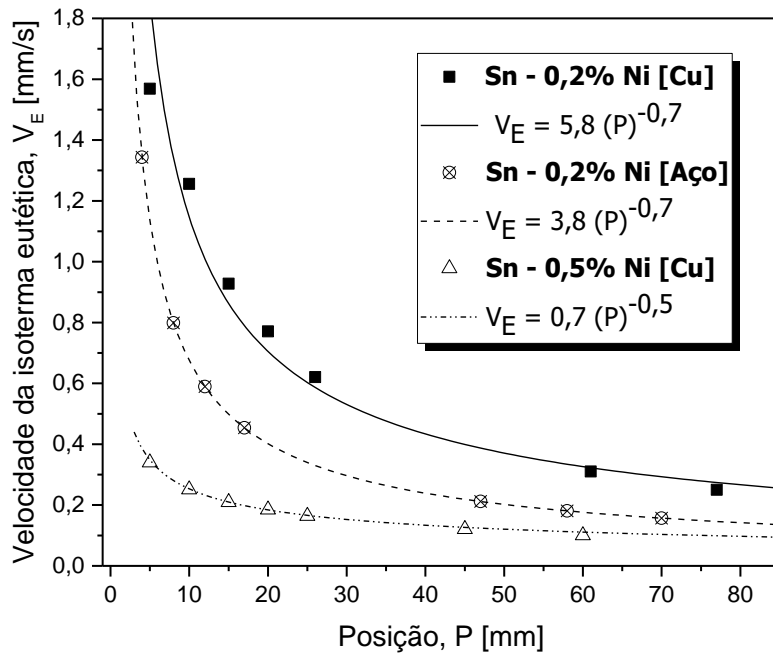


Figura 5.6. Perfis transientes de h_i obtidos para a liga Sn-0,2%Ni solidificada contra chapas-molde de cobre e aço carbono 1020.

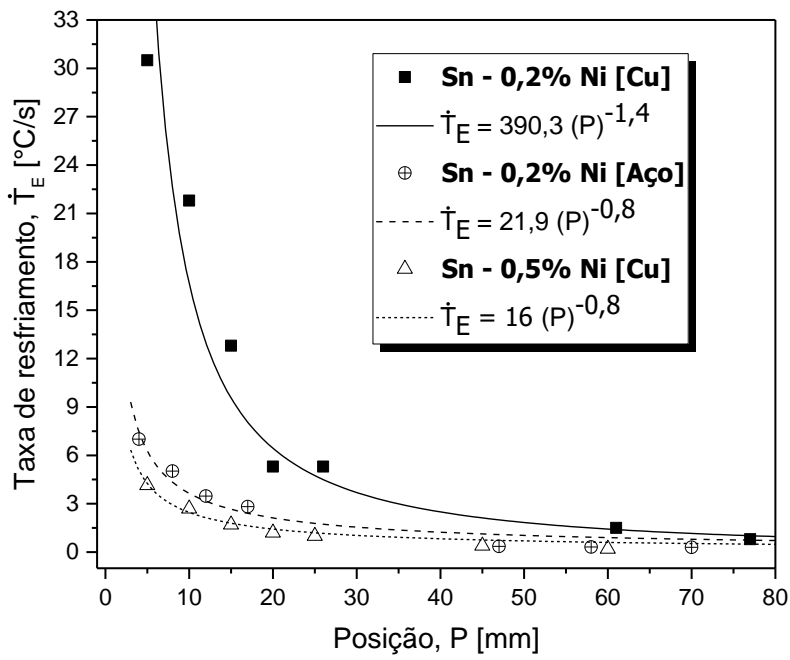
5.3 Determinação dos Parâmetros Térmicos Eutéticos de Solidificação

A Figura 5.7 exibe as evoluções experimentais da velocidade de avanço da frente eutética (V_E), da taxa de resfriamento eutético (\dot{T}_E) e do gradiente térmico eutético (G_E) com a posição a partir da base refrigerada para os lingotes Sn-Ni. Em geral, os valores destes parâmetros térmicos diminuem à medida que há o afastamento da interface metal/molde. Essa diminuição é decorrente de resistências térmicas que são gradualmente incorporadas ao longo do processo (camadas sólidas que se formam continuamente durante a evolução da solidificação a partir da base do lingote) de solidificação. Considerando a liga eutética Sn-0,2%Ni, verifica-se que a liga solidificada contra substrato de Cu apresenta os maiores valores de V_E , \dot{T}_E e G_E , possivelmente atribuídos à maior eficiência térmica e molhabilidade existentes na combinação Sn-0,2%Ni/Cu.

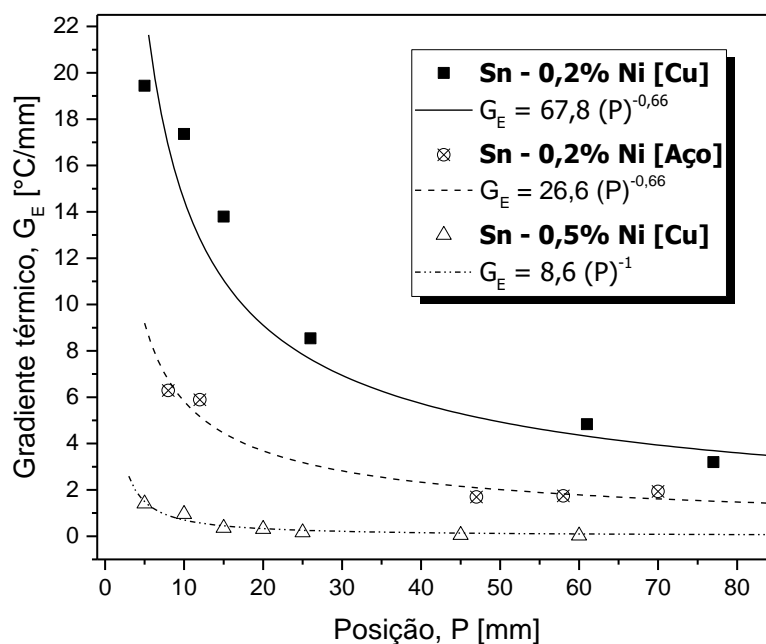
Contudo, nota-se que os valores de V_E , \dot{T}_E e G_E para a liga hipereutética Sn-0,5%Ni solidificada contra chapa-molde de Cu são os menores em relação à liga eutética Sn-0,2%Ni (contra Cu e aço), indicando que o maior teor de soluto (Ni) pode ser um fator de redução dos valores dos parâmetros térmicos de solidificação. As evoluções experimentais de V_E , \dot{T}_E e G_E ao longo dos lingotes solidificados direcionalmente influenciam as tendências quanto à escala microestrutural (celular, dendrítica e eutética) das ligas Sn-Ni investigadas. Estes aspectos serão abordados mais adiante ainda nesta Seção.



(A)



(B)



(C)

Figura 5.7. Evoluções experimentais (A) da velocidade de avanço da frente eutética, (B) da taxa de resfriamento eutético e (C) do gradiente térmico eutético, a partir da interface metal/molde para ligas eutéticas Sn-0,2%Ni e hipereutéticas Sn-0,5%Ni.

5.4 Macroestruturas de Solidificação

A Figura 5.8 apresenta as macroestruturas correspondentes aos lingotes solidificados direcionalmente das ligas eutéticas Sn-Ni solidificadas contra substratos de aço carbono 1020 e cobre. Morfologia predominantemente colunar e vertical dos grãos foi observada na direção de extração de calor para todos os lingotes, confirmando a direcionalidade do processo de solidificação.

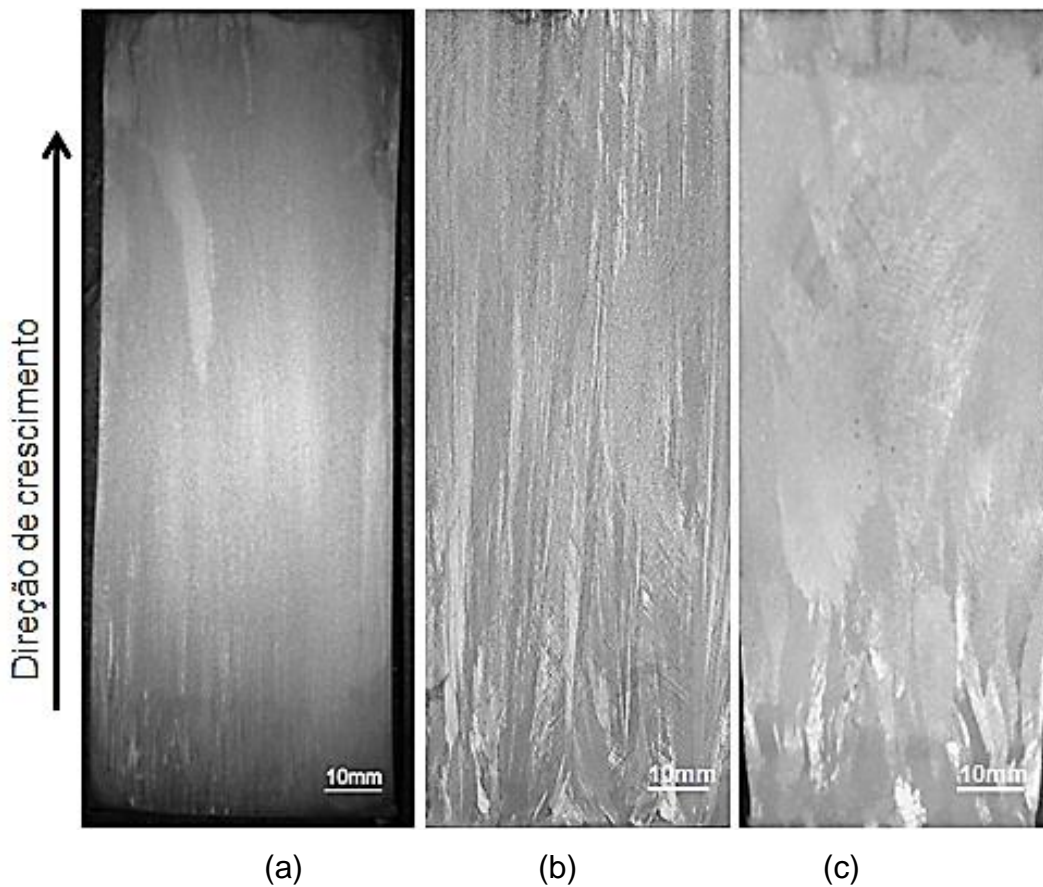


Figura 5.8. Macroestruturas das ligas (a) Sn-0,2%Ni/Cu, (b) Sn-0,2%Ni/Aço e (c) Sn-0,5%Ni/Cu.

5.5 Microestruturas de Solidificação

Figura 5.9, Figura 5.10 e Figura 5.11 apresentam algumas microestruturas típicas longitudinais e transversais para as três ligas Sn-Ni analisadas, juntamente com os parâmetros térmicos de solidificação (taxa de resfriamento eutética e velocidade de crescimento eutético) e microestruturais (λ_1, λ_C) associados. Além disso, descrição do tipo de morfologia da fase rica em Sn (β -Sn) foi inserida. Todas as microestruturas foram obtidas por microscopia ótica. A direção de solidificação é indicada por uma seta preta na seção longitudinal das ligas estudadas.

De um modo geral, as microestruturas são compostas por formações da fase β -Sn circundadas por uma mistura eutética, ao longo dos lingotes das ligas Sn-0,2%Ni/Cu, Sn-0,2%Ni/Aço e Sn-0,5%Ni/Cu. A liga eutética Sn-0,2%Ni

solidificada em Cu exibiu um crescimento predominantemente dendrítico. No entanto, células de alta velocidade se desenvolveram nas posições iniciais (base até 15mm) do lingote (Figura 5.9). Intermetálicos primários Ni_3Sn_4 estão presentes nas posições próximas à base para as ligas eutética Sn-0,2%Ni e hipereutética Sn-0,5%Ni solidificadas em Cu. Microestruturas mais refinadas podem ser observadas para as posições mais próximas a base refrigerada, ao passo que se tornam gradativamente mais grosseiras para posições mais afastadas. Isto está correlacionado com os valores de taxas de resfriamento e velocidades de solidificação, que diminuem à medida que se afastam da base refrigerada.

Valores de taxa de resfriamento inferiores a 7°C/s foram encontrados ao longo de toda a liga eutética Sn-0,2%Ni/aço. Neste caso, a micromorfologia ficou restrita ao crescimento celular, conforme pode ser observado na Figura 5.10. Mesmo para posições mais próximas a base refrigerada, onde taxas de resfriamento são geralmente mais elevadas, verifica-se a presença de células $\beta\text{-Sn}$ circundadas por uma mistura eutética. A estabilização da estrutura celular na região de maiores taxas de resfriamento parece ser causada pela difusão do Fe, presente no molde de aço, afetando a composição local da liga em regiões próximas a interface metal/molde. Canté *et. al.* [106] reportaram uma função similar do Fe como um elemento capaz de favorecer o crescimento de células em ligas de Al-Ni. Uma liga de Al-1%Ni, em peso, solidificada direcionalmente em um dispositivo de solidificação semelhante ao utilizado neste presente trabalho, apresentou uma matriz dendrítica em toda a sua extensão. Com a adição de 1,0%Fe, em peso, a esta liga (isto é, uma liga de Al-1%Ni-1%Fe), verificou-se, no produto solidificado direcionalmente, uma matriz completamente celular, visto que a adição de Fe antecipou a transição de dendritas para células de baixas taxas de resfriamento.

A liga hipereutética Sn-0,5%Ni apresenta microestrutura predominantemente celular (rica em Sn) ao longo do lingote, como mostra a Figura 5.11. Nas posições iniciais foram desenvolvidas células regulares circundadas por mistura eutética Sn+intermetálico tipo NiSn, com uma transição entre as posições 15mm ($\dot{T}_E=1,7^\circ\text{C/s}$) e 30mm ($\dot{T}_E=1,1^\circ\text{C/s}$), de

células regulares (CR) para células tipo placa (CTP); enquanto que para as posições mais afastadas da base refrigerada, células tipo placa predominaram. Notou-se ainda a presença de intermetálicos primários NiSn distribuídos ao longo da matriz nas posições iniciais do lingote.

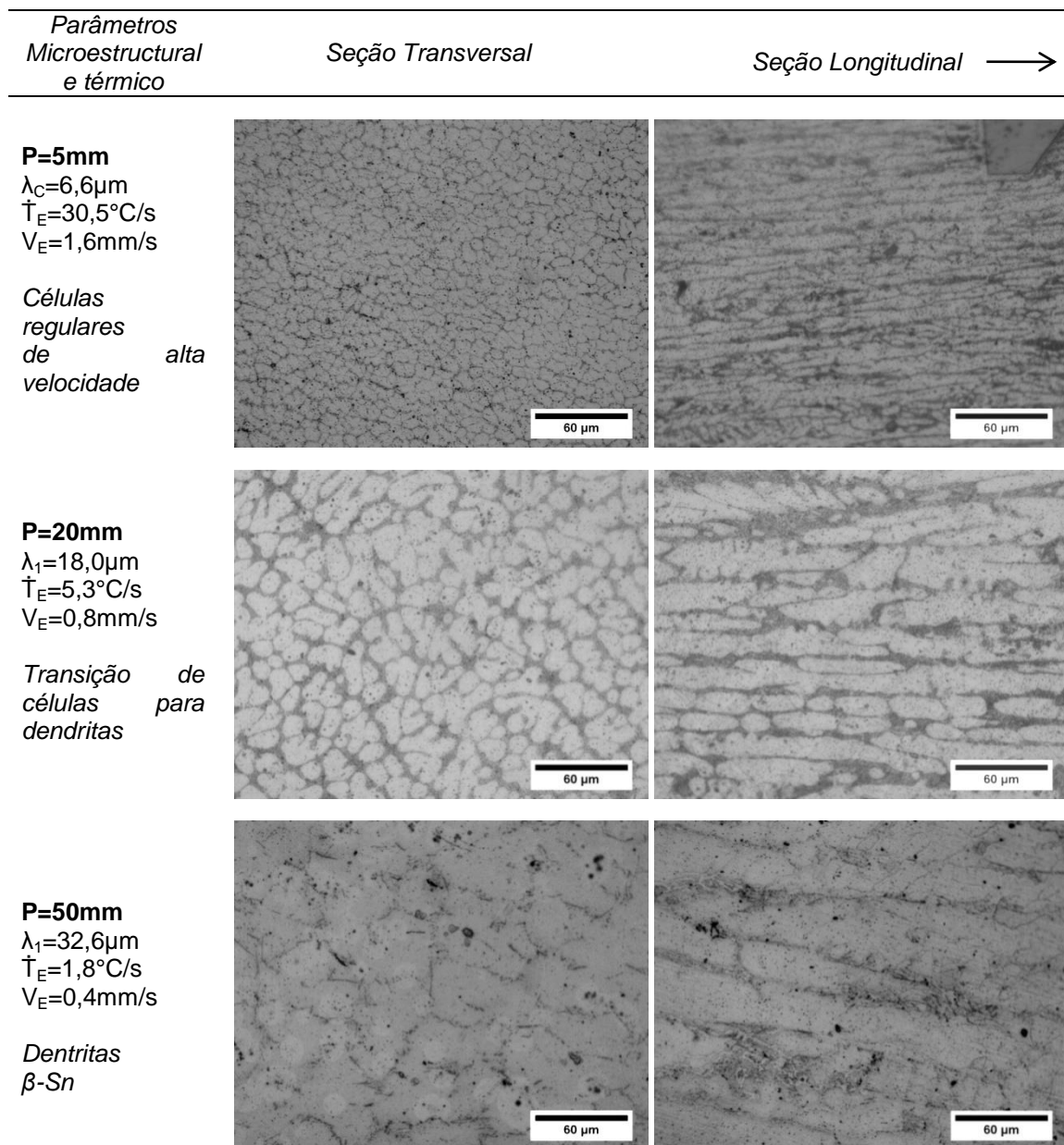


Figura 5.9. Microestruturas transversais e longitudinais da liga Sn-0,2%Ni solidificada direcionalmente contra substrato de cobre. P é a distância a partir da interface metal/molde.

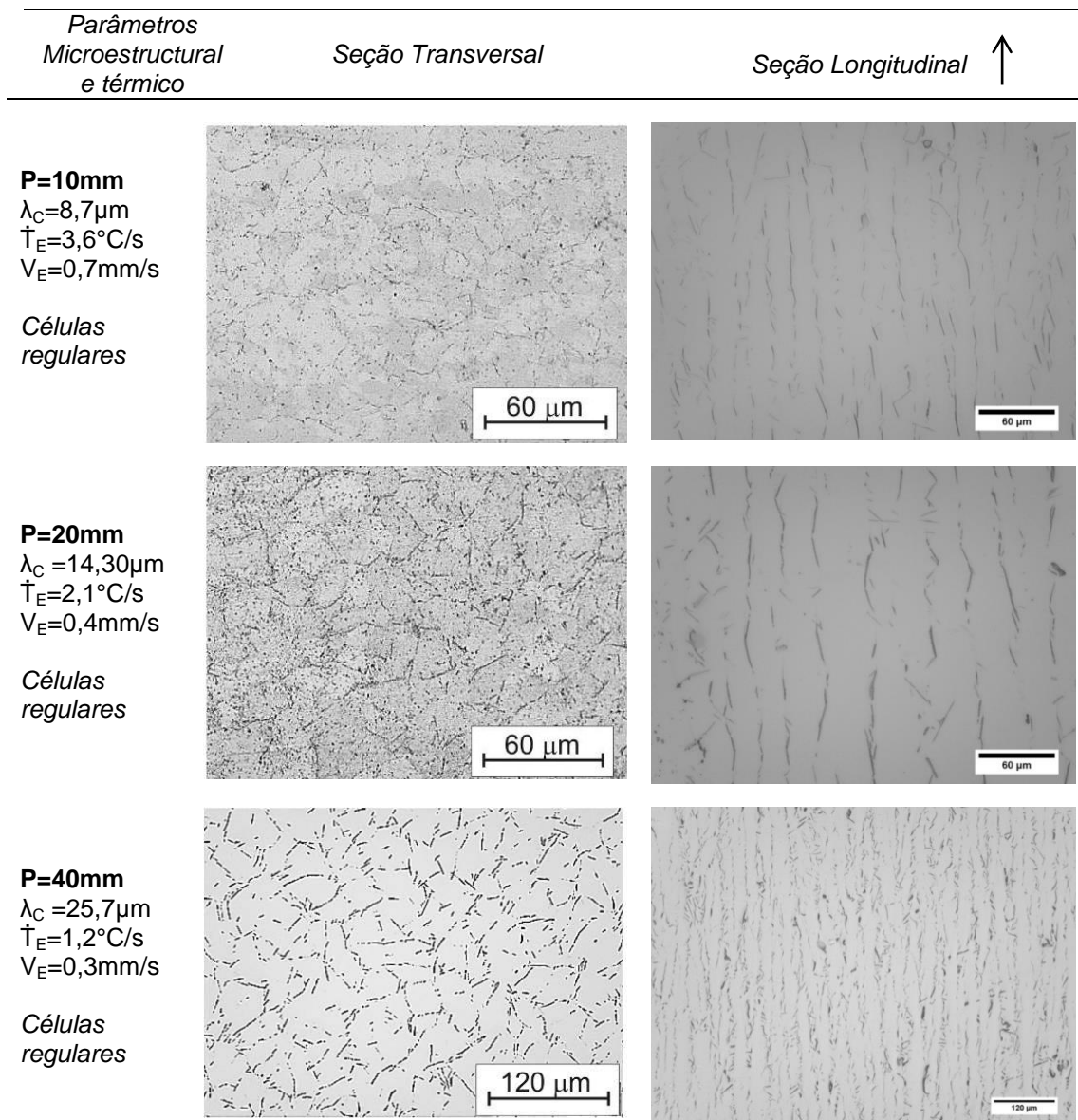


Figura 5.10. Microestruturas transversais e longitudinais da liga Sn-0,2%Ni solidificada direcionalmente contra substrato de aço carbono 1020. P é a distância a partir da interface metal/molde.

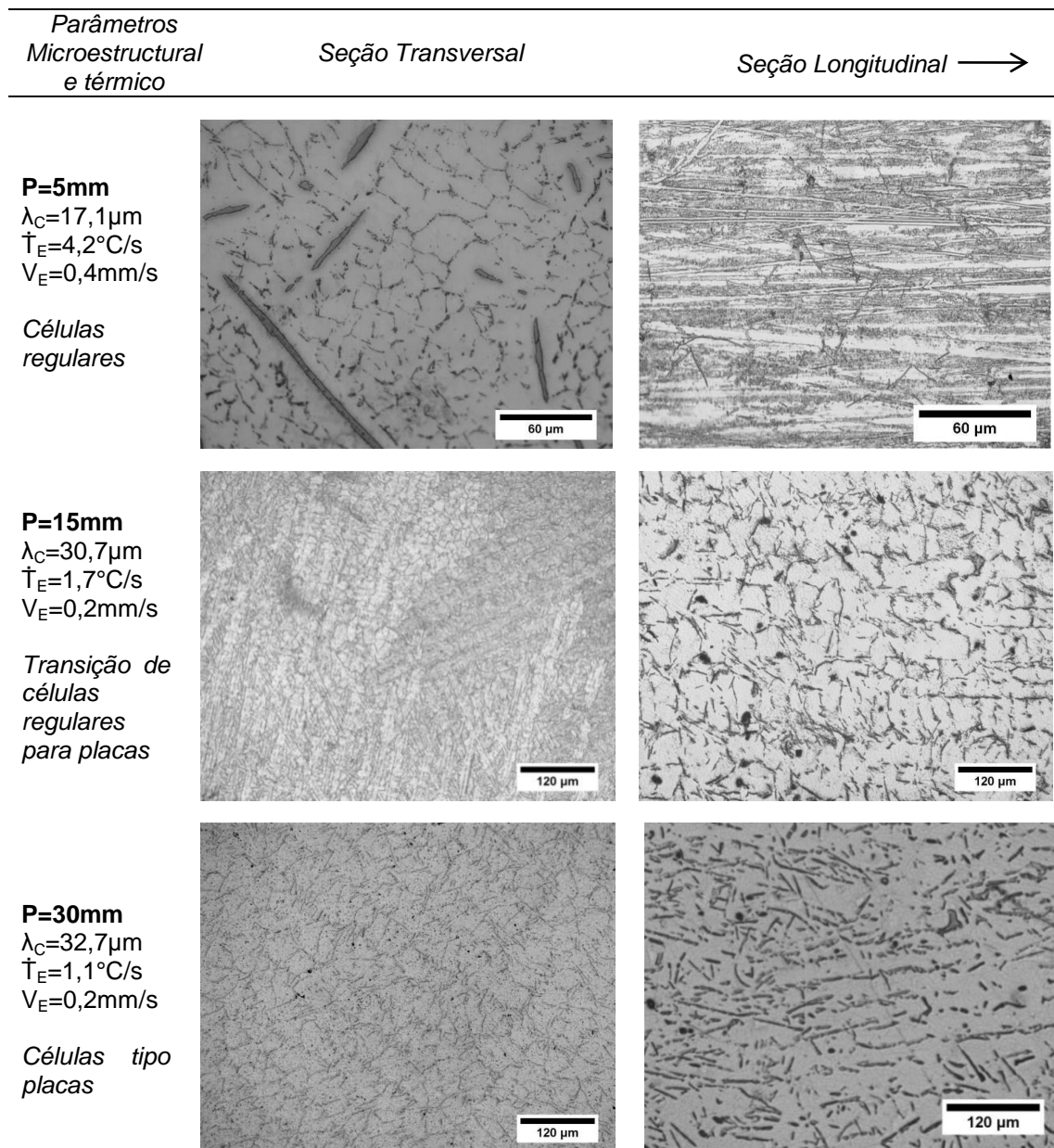


Figura 5.11. Microestruturas transversais e longitudinais da liga hipereutética Sn-0,5%Ni solidificada direcionalmente contra substrato de cobre. P é a distância a partir da interface metal/molde.

5.5.1 Avaliação das Transições Micromorfológicas nas Ligas Sn-0,2 e 0,5Ni solidificadas contra substrato de cobre

As microestruturas transversais da liga eutética Sn-0,2%Ni solidificada contra chapa-molde de cobre caracterizam-se por células regulares muito finas

da fase β -Sn considerando posições mais próximas da interface metal/molde, seguido pela formação de uma zona de transição estreita e, finalmente, por uma rede dendrítica β -Sn. A região celular está associada com taxas de resfriamento maiores que $5,5^{\circ}\text{C/s}$, para posições relativas abaixo de $P=20\text{mm}$. As áreas mais escuras são formadas pela mistura eutética (Figura 5.9).

A transição microestrutural observada na Figura 5.9 apresenta um regime de altas taxas de resfriamento, podendo ser considerada um tipo de transição celular/dendrítica reversa desde que a morfologia celular da fase β -Sn prevaleça para elevadas taxas de resfriamento, ao passo que as dendritas β -Sn se desenvolvam em taxas de resfriamento inferiores. Este tipo de ocorrência pode ser considerado raro quando comparado com as características comuns encontradas para microestruturas solidificadas direcionalmente, cujas transições microestruturais planar > celular > dendrítica podem ser estabelecidas com o aumento da velocidade de deslocamento da frente eutética [24]. A transição reversa de dendritas para células também foi observada para a liga Sn-0,7%Cu (% em peso) solidificada rapidamente pelo processo de atomização de pós [107]. Neste caso, as células eutéticas de alta velocidade foram encontradas em pós de tamanhos menores que $300\mu\text{m}$. Vale ressaltar que a transição reversa celular/dendrítica para a liga Sn-0,7%Cu, ocorre para taxas de resfriamento de, aproximadamente, 12°C/s (para $\dot{T}_E > 12^{\circ}\text{C/s}$, o crescimento celular prevalece), cerca de duas vezes maior que o valor crítico encontrado para a liga eutética Sn-0,2%Ni solidificada contra cobre, conforme determinado no presente estudo.

De acordo com Curreri *et. al.* [108], a diminuição da velocidade de deslocamento da frente eutética a partir de uma certa distância pode fazer com que o tronco da célula se desloque mais lentamente e acabe sendo incorporado pela frente de crescimento dendrítico, aumentando o espaçamento microestrutural. Isso parece acontecer na liga eutética Sn-0,2%Ni/Cu (Figura 5.9). Em um certo ponto, células de altas taxas de resfriamento com morfologias regulares desenvolveram aspecto dendrítico em dendritas, devido a redução nas taxas de resfriamento, caracterizando uma transição celular/dendrítica reversa.

As células regulares, compostas pela matriz rica em Sn e cercadas por uma mistura eutética, caracterizam a liga hipereutética Sn-0,5%Ni solidificada contra chapa-molde de cobre, para as regiões próximas à base refrigerada, cujas taxas de resfriamento são superiores a $2,7^{\circ}\text{C/s}$ (Figura 5.11). Para posições mais afastadas, onde taxas de resfriamento são menores, foi formada uma microestrutura celular, rica em Sn, em forma de placas, apesar das condições de não equilíbrio. Essas placas parecem crescer lado a lado, como mostra a Figura 5.11.

A Figura 5.12 mostra um mapa qualitativo do tipo teor de Ni vs. taxa de resfriamento apresentando as microestruturas longitudinais. Este esquema descreve a variação da morfologia da fase rica em Sn com a taxa de resfriamento para ambas as ligas Sn-Ni (0,2% e 0,5%) solidificadas em molde de cobre.

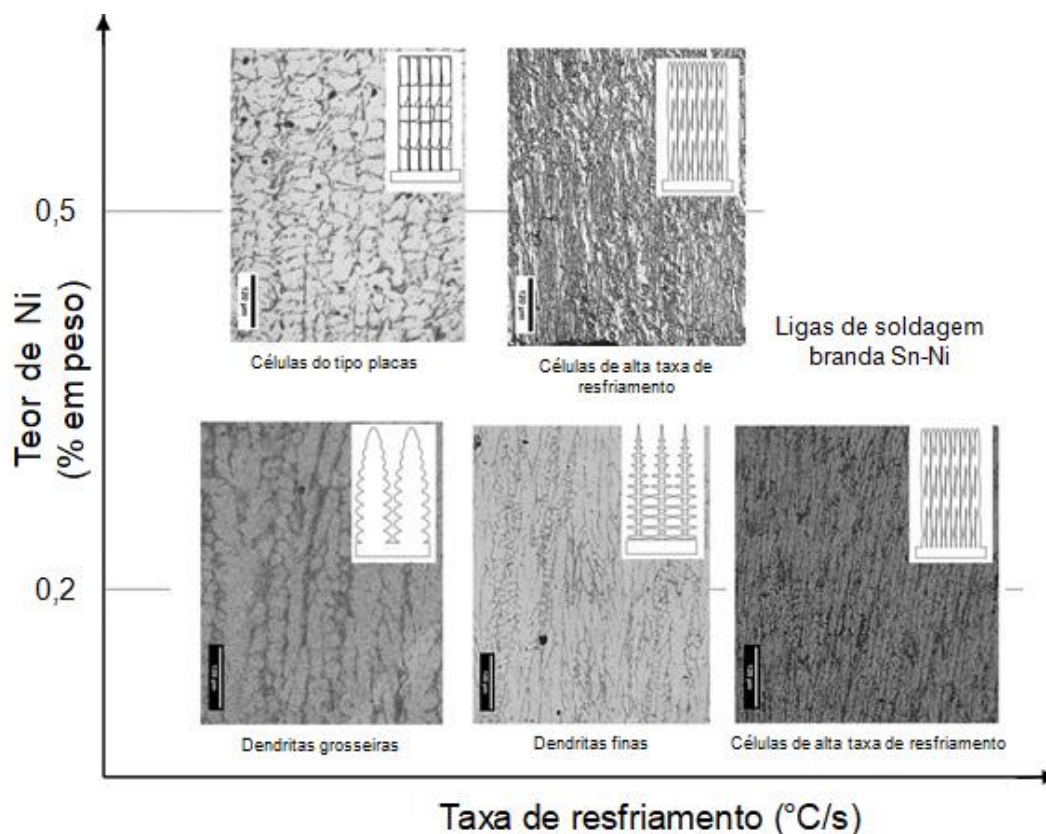


Figura 5.12. Evolução das morfologias microestruturais das ligas Sn-0,2 e 0,5%Ni com a taxa de resfriamento e teor de Ni.

5.6 Caracterização Microestrutural dos intermetálicos por Análises de MEV/EDS

5.6.1 Liga Sn-0,2%Ni solidificada contra substrato de cobre

A dissolução de cobre (procedente do substrato) na liga fundida Sn-0,2%Ni durante a solidificação afetou a natureza da fase eutética localizada nas regiões intercelulares e interdendríticas (áreas escuras das micrografias mostradas na Figura 5.9). As fases eutéticas NiSn esperadas ricas em Ni foram substituídas pela fase $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$, a qual foi identificada pelas análises de MEV/EDS e por sua morfologia fibrosa, conforme Figura 5.13 e Figura 5.14. A fase Cu_6Sn_5 , proveniente dos componentes intermetálicos Cu-Ni-Sn, é frequentemente verificada em materiais de soldagem à base de Sn [109-110]. As fases ternária $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ e binária Cu_6Sn_5 formadas a partir dos componentes intermetálicos apresentam estruturas cristalinas semelhantes, nas quais os átomos de Ni podem substituir os átomos de Cu, dando origem a esta fase ternária $(\text{Cu, Ni})_6\text{Sn}_5$ [33]. A Figura 5.13 mostra que a morfologia típica desta fase intermetálica da região eutética é fibrosa ou do tipo “rod-like”. A composição da fase NiSn_4 (tipicamente encontrada em ligas Sn-Ni) é relacionada com baixo teor de Cu e cerca de 80%, atômico, de Sn [10]. Isso difere substancialmente dos valores encontrados por EDS, na Figura 5.14. Considerando que o intermetálico eutético possui apreciável concentração de Ni, a fase com na forma de fibras na Figura 5.13 é, portanto, $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$.

As principais características microestruturais da liga eutética Sn-0,2%Ni/Cu, observada por MEV, são mostradas na Figura 5.13. Após o ataque químico profundo, as amostras extraídas das posições mais próximas a base refrigerada ($P=5\text{mm}$ e $P=20\text{mm}$) exibem células finas, ricas em Sn, envolvidas por camadas densas de partículas $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ presentes nas regiões eutéticas. Esses intermetálicos tornam-se consideravelmente grosseiros devido à redução da taxa de resfriamento para posições mais afastadas da base refrigerada. Os espaçamentos entre as fases $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ (espaçamento eutético, λ_E) variaram ao longo do comprimento do lingote Sn-0,2%Ni, de 100nm a 900nm (Figura 5.14C/D). Pode ser observado na Figura 5.13 que partículas $(\text{Cu, Ni})_6\text{Sn}_5$ grosseiras e finas foram formadas.

Os resultados de MEV/EDS mostrados na Figura 5.14 confirmam o crescimento da fase primária Ni_3Sn_4 e da fase eutética $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ que constituem a microestrutura da liga eutética Sn-0,2%Ni/Cu. A presença de cobre (oriundo da chapa-molde) é mais predominante para as posições próximas à base refrigerada, induzindo o crescimento de grandes cristais hexagonais Ni_3Sn_4 , conforme mostra a Figura 5.14A. Estes componentes intermetálicos apresentam teores de Cu em torno de 11% atômico [10]. Na Figura 5.14A é possível notar que o teor de Cu, segundo análise por MEV/EDS está próximo a 8% atômico.

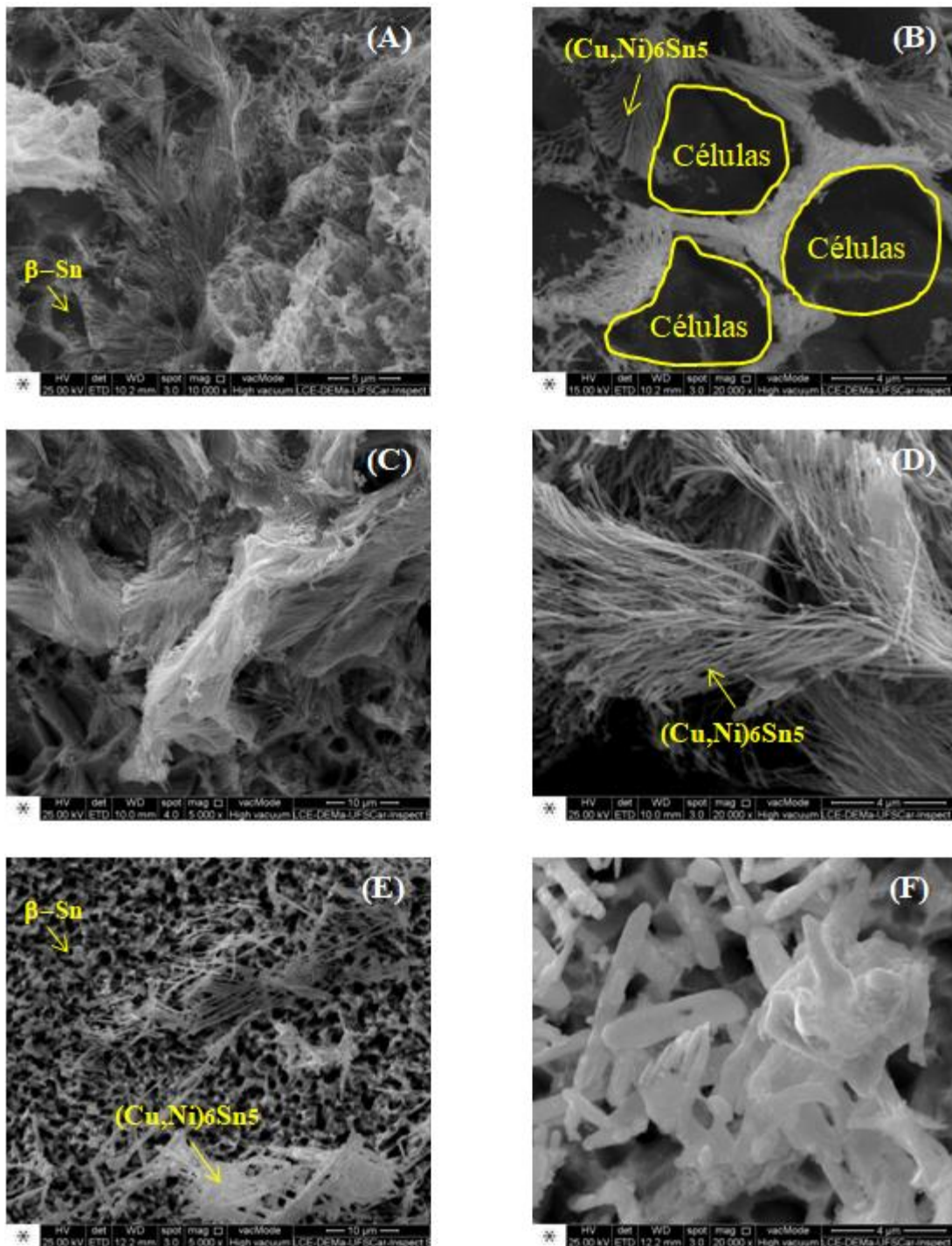


Figura 5.13. Micrografias de MEVde alta magnificação mostrando as células β -Sn de alta velocidade para posições próximas à interface Sn-0,2%Ni/Cu e as partículas intermetálicas $(\text{Cu, Ni})_6\text{Sn}_5$: em (A)/(B) P=5mm; (C)/(D) P=20mm e (E)/(F) P=60mm.

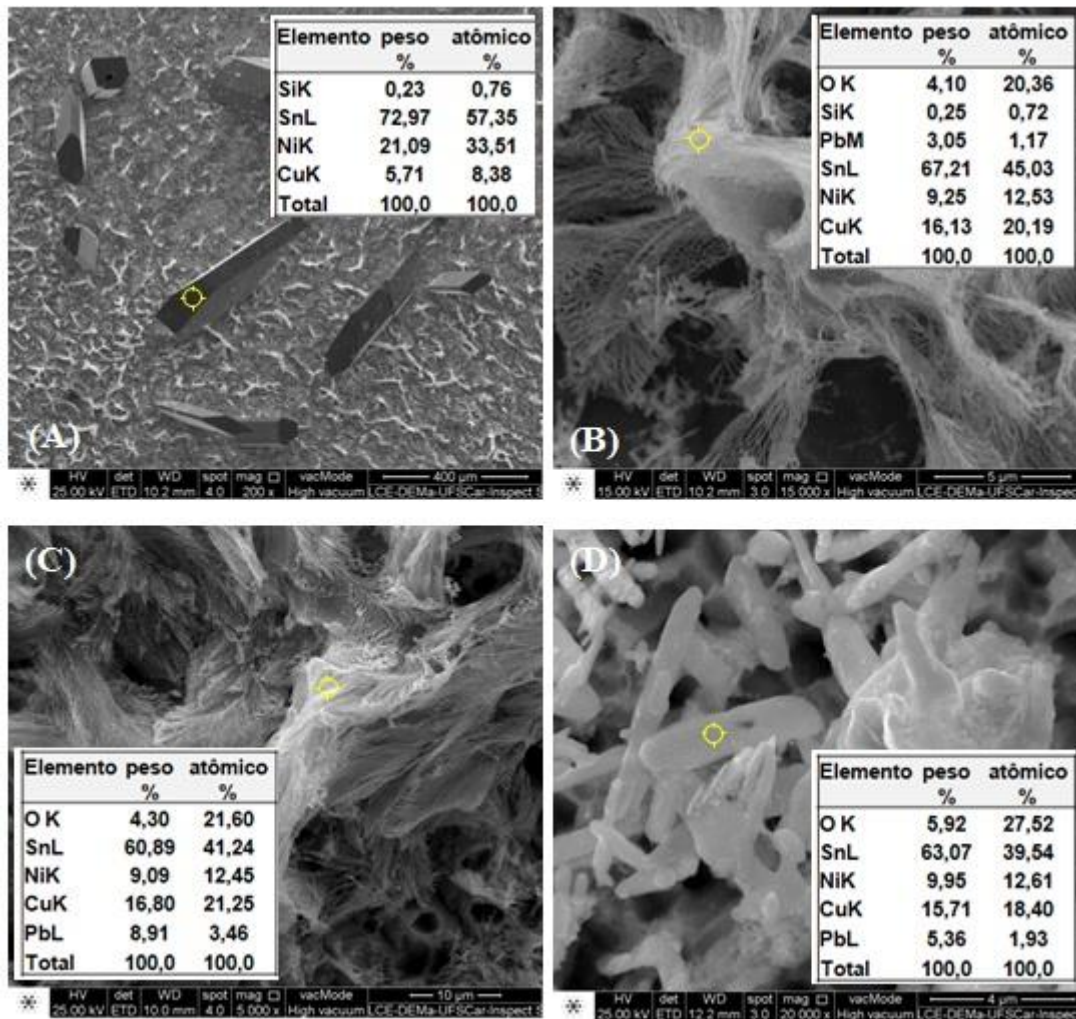


Figura 5.14. Micrografias de MEV nas posições (A)/(B) P=5mm; (C) P=20mm e (D) P=60mm a partir da base refrigerada, da liga eutética Sn-0,2%Ni solidificada contra Cu. Estas imagens estão relacionadas com os resultados de EDS enfatizando as composições das fases nas quais os cristais hexagonais de Ni_3Sn_4 aparecem em (A) e o intermetálico eutético $(Cu, Ni)_6Sn_5$ em (B), (C) e (D).

5.6.2 Liga Sn-0,2%Ni solidificada contra substrato de aço carbono

A fase eutética de não equilíbrio, $NiSn_4$, formada na solidificação direcional da liga Sn-0,2%Ni em chapa-molde de aço, exibe uma morfologia de placas, conforme pode ser verificado através das imagens MEV da Figura 5.15.

Os resultados químicos qualitativos confirmam a presença da fase NiSn_4 como parte da mistura eutética, conforme indicados na Figura 5.16.

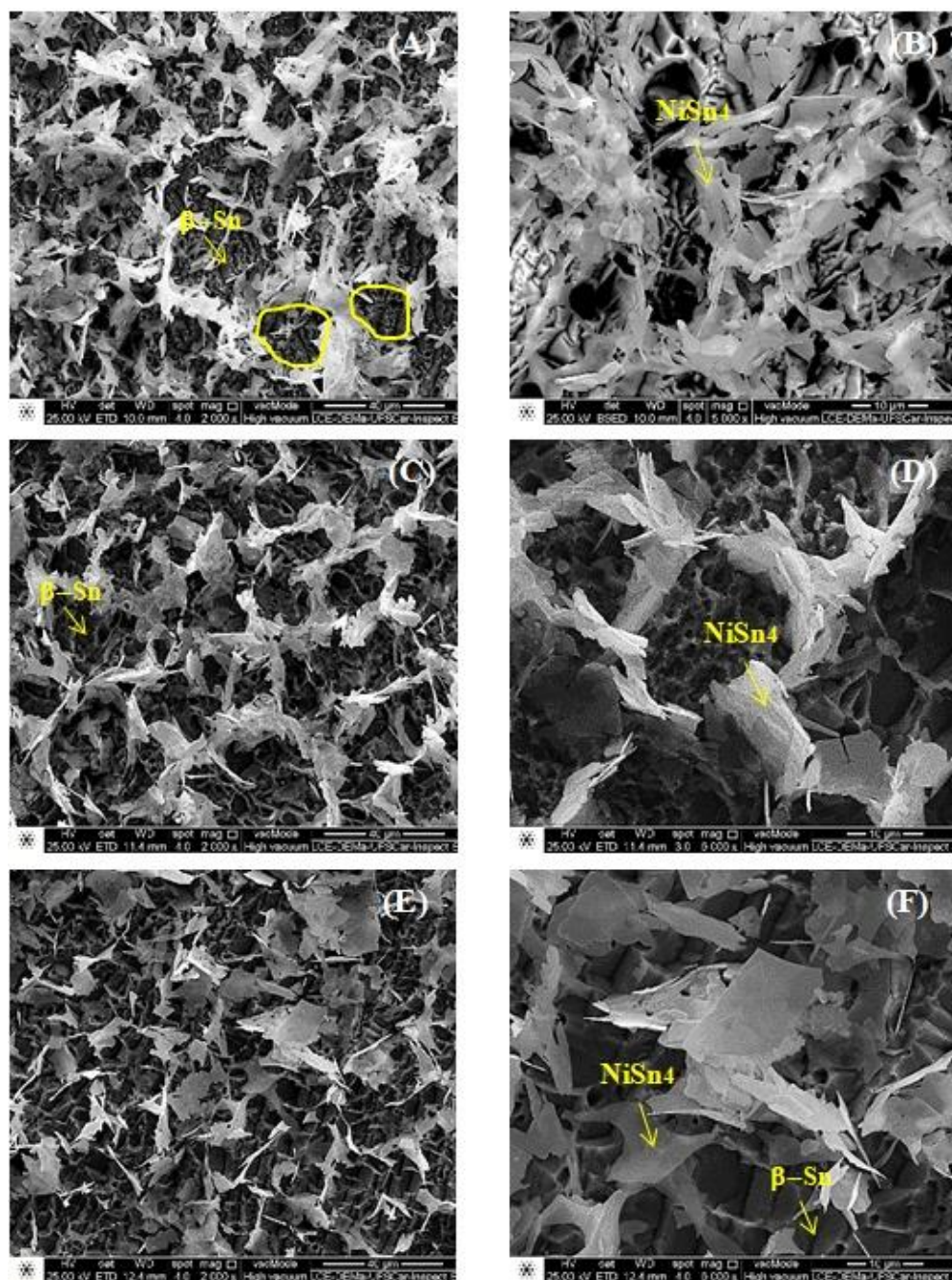


Figura 5.15. Microestruturas EDS representativas de alta magnificação encontradas para a liga Sn-0,2%Ni solidificada em molde de aço carbono 1020 enfatizando a presença das partículas intermetálicas NiSn_4 : (A)/(B) P=5mm; (C)/(D) P=10mm e (E)/(F) P=15mm (P é a posição a partir da interface metal/molde).

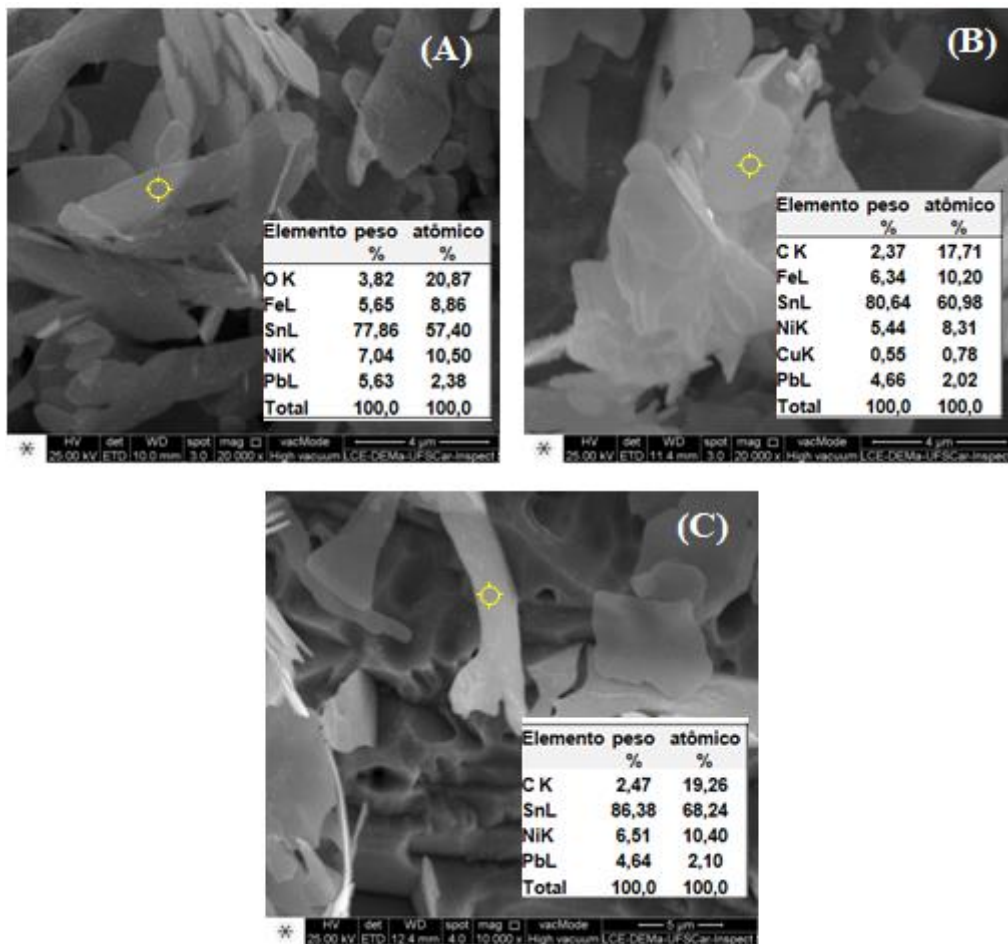


Figura 5.16. Micrografias de MEV nas posições (A) P=5mm; (B) P=10mm e (C) P=15mm a partir da base refrigerada, da liga de Sn-0,2%Ni contra molde de aço. Cada microestrutura está associada com os resultados de EDS, os quais revelam a composição da fase NiSn_4 em todos os casos.

A Figura 5.17 apresenta o mapeamento químico dos elementos, via MEV/EDS, presentes na microestrutura da amostra P=5mm da liga Sn-0,2%Ni solidificada contra aço 1020. Em geral, nota-se uma alta concentração de Sn na matriz (em verde), enquanto o Ni (em rosa) aparece concentrado na fase de não-equilíbrio NiSn_4 .

O ferro (Fe) (em amarelo), por sua vez, está mais homoganeamente distribuído na matriz. De acordo com Belyakov e Gourlay [91], a fase FeSn_2 é formada durante a solidificação da maioria das ligas comerciais livres de chumbo devido à impureza do Fe. Em condições de equilíbrio, o primeiro sólido a ser formado em ligas Sn-Ni, ricas em Sn, é o FeSn_2 com as três fases em

equilíbrio, $L+FeSn_2+Ni_3Sn_4$, a $270^\circ C$. As partículas de $FeSn_2$ podem funcionar como sítios de nucleação heterogênea para $NiSn_4$, sendo completamente consumidas por $NiSn_4$, na maioria dos casos. Os teores de Fe verificados nos resultados de MEV/EDS, para este estudo, têm origem provavelmente da interação entre a chapa-molde de aço carbono 1020 e a liga Sn-0,2%Ni. O Fe, da fase pré-existente $FeSn_2$, foi incorporado na fase $NiSn_4$, durante o crescimento das placas eutéticas. Portanto, uma distribuição homogênea de Fe pode ser vista na Figura 5.17.

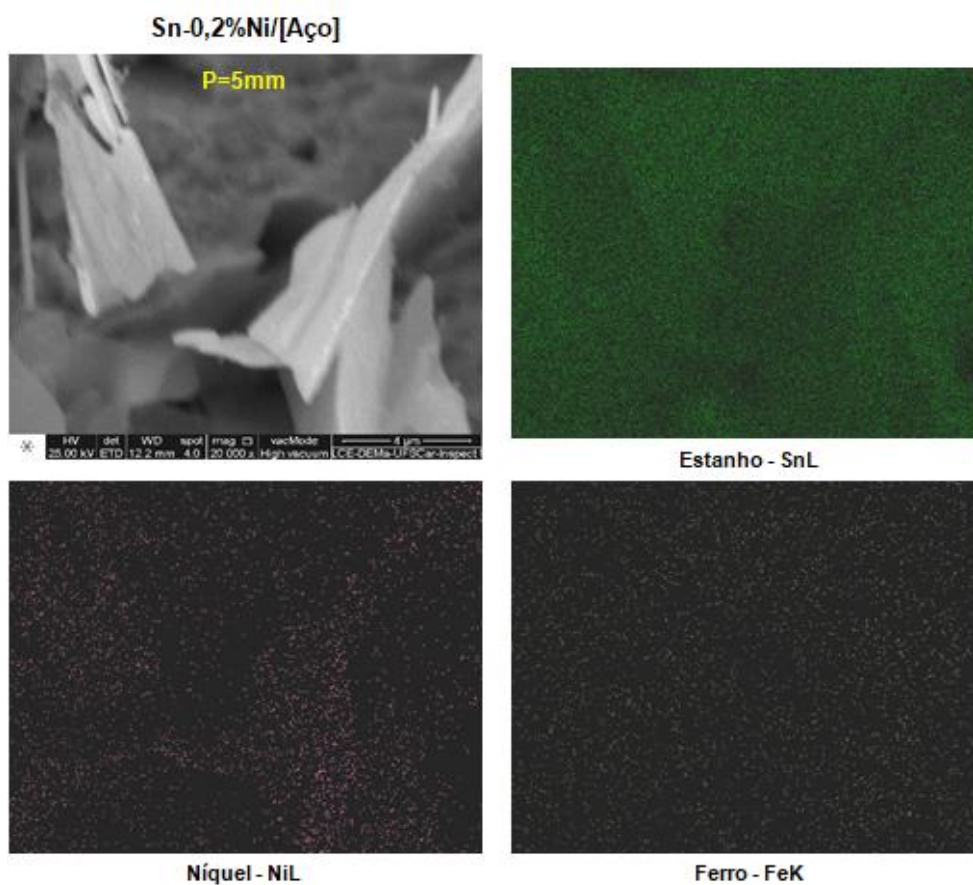


Figura 5.17. Mapa elemental de amostra 5mm da liga Sn-0,2%Ni solidificada contra aço carbono 1020 obtido por análise MEV/EDS (Magnificação 20.000x) (P é a posição a partir da interface metal/molde).

5.6.3 Liga Sn-0,5%Ni solidificada contra substrato de cobre

A Figura 5.18 apresenta os resultados das análises MEV/EDS para a liga hipereutética Sn-0,5%Ni solidificada contra Cu. A microestrutura típica consiste em células, ricas em Sn, envoltas por uma estrutura eutética de Sn- β + NiSn₄. Do ponto de vista da formação intermetálica, as placas de NiSn₄ constituem a mistura eutética e as partículas primárias Ni₃Sn₄ podem ser observadas nas primeiras posições do lingote. Isto está de acordo com o estudo realizado em ligas de Sn-Ni [10]. Esta pesquisa relatou que para taxas de resfriamento entre 1-10°C/s em composições hipereutéticas, uma fração significativa do intermetálico primário Ni₃Sn₄ cresceu em detrimento do NiSn₄. Os valores apresentados na análise MEV/EDS (Figura 5.18) em (C) P=10mm e (D) P=30mm estão relacionados com as composições correspondentes do intermetálico primário Ni₃Sn₄ e da estrutura eutética NiSn₄, respectivamente.

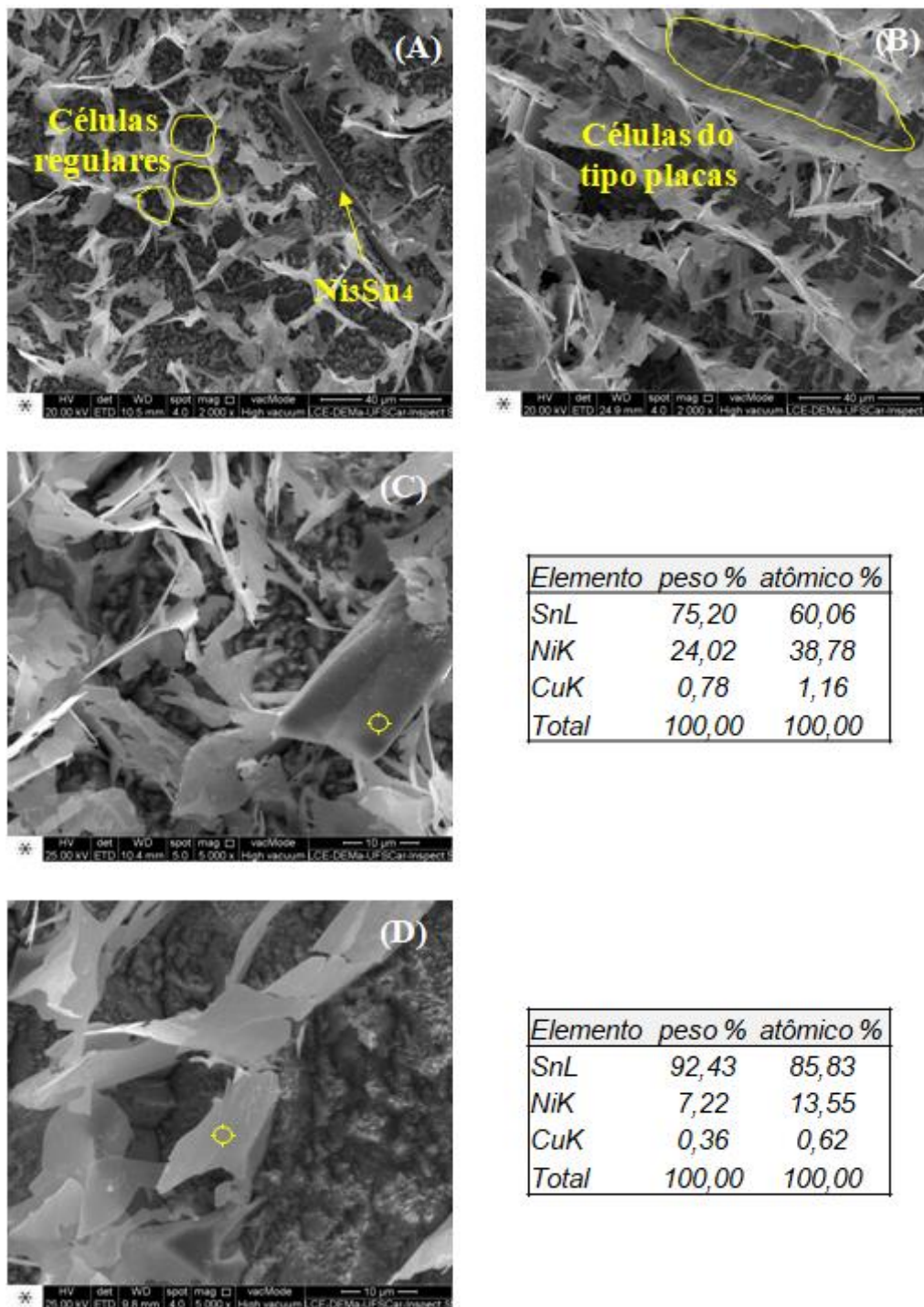


Figura 5.18. Micrografias de MEV correspondentes as posições (A) P=5mm e (B) P=15mm mostrando as possíveis morfologias das células ricas em Sn; e (C,D) as análises químicas locais dos intermetálicos para a liga Sn-0,5%Ni solidificada contra cobre.

Tendo em vista que várias imagens MEV foram geradas e analisadas por EDS, a Tabela 5.1 apresenta uma síntese dos resultados para os intermetálicos primários e eutéticos verificados nas ligas Sn-0,2%Ni/Cu, Sn-0,2%Ni/Aço e Sn-0,5%Ni/Cu examinadas neste trabalho.

Tabela 5.1. Resultados químicos por MEV/EDS dos intermetálicos presentes nas ligas de Sn-Ni.

Fase identificada	Número de análises EDS	Sn,%at	Desvio médio	Ni,%at	Desvio médio
Fase Primária					
<i>Liga Sn-0,2%Ni/Cu</i> Ni ₃ Sn ₄	2	58,16	0,38	34,20	0,44
<i>Liga Sn-0,5%Ni/Cu</i> Ni ₃ Sn ₄	4	59,55	1,68	38,85	1,97
Fase Eutética					
<i>Liga Sn-0,2%Ni/Cu</i> (Cu,Ni) ₆ Sn ₅	10	60,79	2,84	15,22	1,56
<i>Liga Sn-0,2%Ni/Aço</i> NiSn ₄	4	87,34	0,85	11,92	1,00
<i>Liga Sn-0,5%Ni/Cu</i> NiSn ₄	8	83,83	2,36	15,17	2,39

5.7 Correlações entre Espaçamentos Microestruturais e Parâmetros Térmicos de Solidificação

A Figura 5.19 mostra as evoluções dos espaçamentos dendríticos primários (λ_1) e celulares (regular ou em forma de placas, λ_c) como uma função da taxa de resfriamento eutética (T_E) e da velocidade de avanço da frente eutética (V_E) para a liga eutética Sn-0,2%Ni solidificada nas chapas-molde de cobre e aço carbono 1020, e para a liga hipereutética Sn-0,5%Ni solidificada contra chapa-molde de cobre.

Os pontos representam os valores médios de espaçamento juntamente com seus desvios-padrão para cada posição monitorada ao longo de cada lingote Sn-Ni investigado. Relações experimentais são exibidas para ajustar os pontos experimentais, a fim de que as leis experimentais de potência sejam levantadas para os crescimentos dendrítico e celular. O aumento dos valores

de T_E e V_E induzem a formação de uma estrutura mais refinada, ou seja, espaçamentos dendríticos, celulares e eutéticos menores, independente da condição experimental observada.

Um expoente de -0,55 caracterizou a variação dos espaçamentos dendrítico e celular com a \dot{T}_E para as três ligas Sn-Ni examinadas, conforme observado, em outras investigações, para ligas livres de Pb [104,111-112]. Se uma taxa de resfriamento específica for verificada no gráfico da Figura 5.19A, pode-se inferir que o espaçamento microestrutural das ligas Sn-Ni solidificadas em molde de cobre permanece muito próximo. Os multiplicadores adotados nas funções potenciais de crescimento microestrutural indicam que tanto o espaçamento dendrítico primário λ_1 , para a liga Sn-0,2%Ni/Cu, quanto o espaçamento celular λ_c , para a liga Sn-0,5%Ni/Cu, são cerca de duas vezes maiores que os espaçamentos celulares λ_c , para a liga Sn-0,2%Ni/Aço.

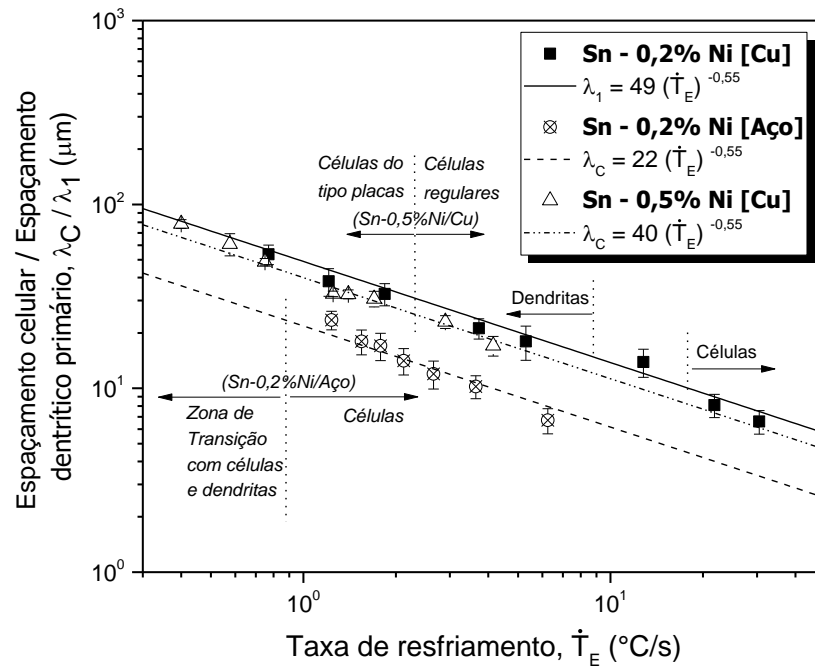
Para a liga hipereutética Sn-0,5%Ni, a zona de transição microestrutural células regulares/ células tipo placa foi observada entre as posições 15 e 30mm. Esta microestrutura celular do tipo placa também foi verificada para ligas hipoeutéticas solidificadas unidirecionalmente do sistema Zn-Sn, cujas células (ricas em Zn) alongadas em forma de placas cresciam de forma acoplada com a fase eutética, localizada nas regiões intercelulares [112].

Considerando as três ligas Sn-Ni investigadas, nota-se que a evolução do espaçamento celular (estrutura predominante) e dendrítico (Sn-0,2%Ni em Cu) com a velocidade de avanço da frente eutética pode ser descrita por um expoente de -1,1. Um recente trabalho [104] analisou ligas eutéticas Sn-0,7%Cu com e sem microadições de Ni solidificadas direcionalmente contra chapa-molde de Cu em condições transitórias de fluxo de calor e relatou o mesmo expoente para descrever a variação de λ_C com V_E .

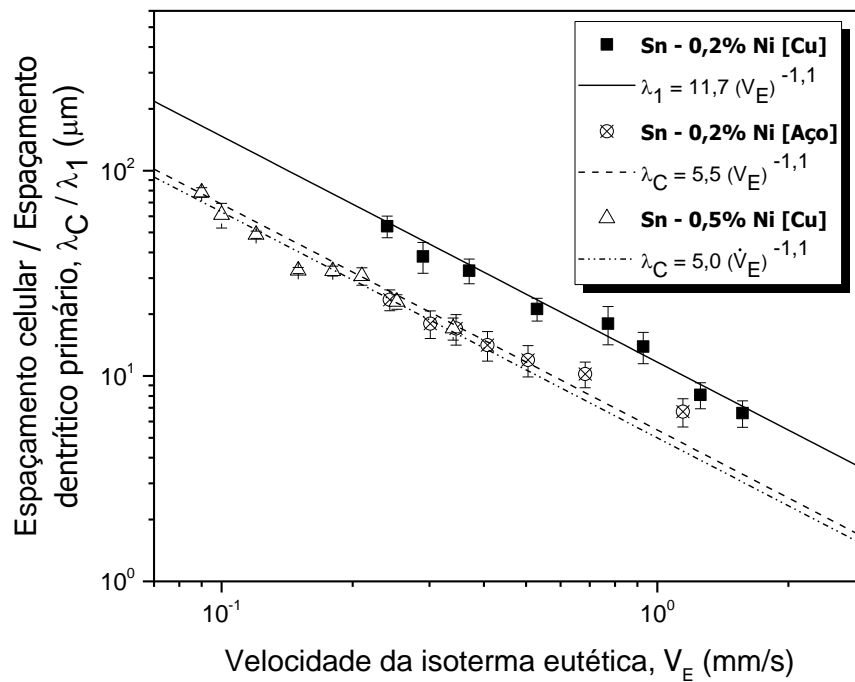
Ao verificar as relações entre os parâmetros microestruturais e V_E , constatou-se que λ_1 é cerca de duas vezes maior que λ_c para um dado valor de V_E (Figura 5.19B). Isto ocorre devido às diversas morfologias da matriz rica em Sn para os experimentos com as ligas eutética e hipereutética considerando os diferentes materiais da chapa-molde. Outros estudos dedicados aos efeitos da morfologia da matriz na escala de comprimento microestrutural relataram

observações semelhantes em torno das ocorrências de transições do tipo celular/ dendrítica [55,111]. Eshelman e coautores [55] notaram um aumento significativo nos espaçamentos microestruturais no início da transição celular/dendrítica e atribuíram tal engrossamento a um aumento na extensão das protuberâncias formadas lateralmente.

O arranjo dendrítico prevaleceu para a liga eutética Sn-0,2%Ni solidificada contra Cu, enquanto as células regulares de baixa taxa de resfriamento formaram-se na liga eutética Sn-0,2%Ni contra aço. As perturbações laterais durante o crescimento dos troncos primários da dendrita induzem o crescimento de braços secundários. O crescimento destas estruturas secundárias pode aumentar a distância entre os troncos primários adjacentes, resultando em maior espaçamento entre eles. Este tipo de formação não é apropriado para o crescimento de células, as quais permanecem mais finas que as dendritas. Apesar das altas taxas de resfriamento associadas com o lingote Sn-0,2%Ni em molde de cobre (Figura 5.19A), maiores espaçamentos microestruturais caracterizam a escala de comprimento da fase β -Sn quando comparado com os valores correspondentes da liga eutética solidificada contra substrato de aço.



(A)



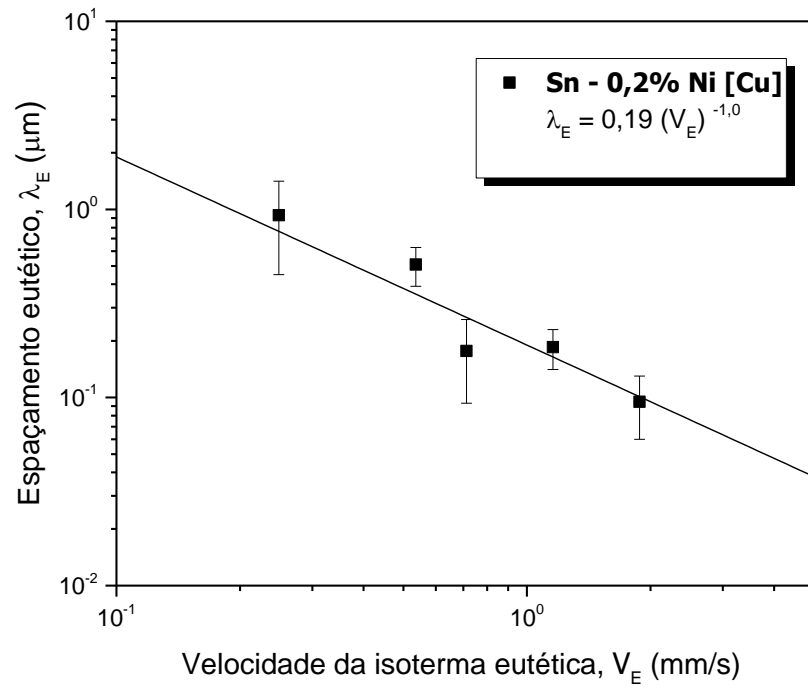
(B)

Figura 5.19. Evoluções dos espaçamentos dendrítico primário (λ_1) e celular (λ_C) com (A) a taxa de resfriamento (\dot{T}_L) e (B) com a velocidade de avanço da frente eutética (V_E) para as ligas Sn-Ni solidificadas direcionalmente.

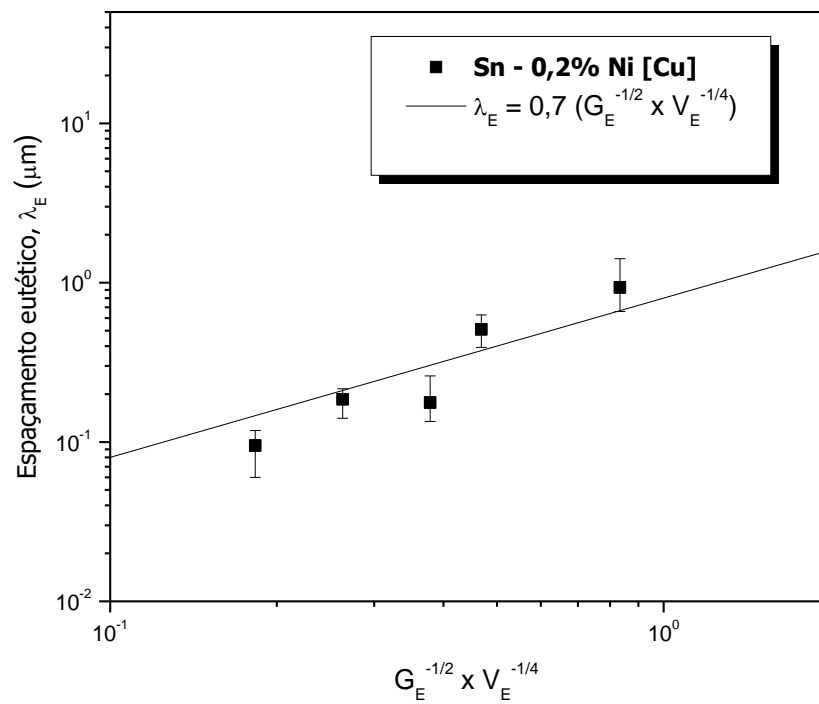
A Figura 5.20 mostra as evoluções dos espaçamentos eutéticos (λ_E) como uma função da velocidade de avanço da frente eutética (V_E) e da relação $G_E^{-1/2} \times V_E^{-1/4}$ para a liga eutética Sn-0,2%Ni solidificada sobre substrato de cobre. Os pontos representam os valores médios de espaçamento juntamente com seus desvios-padrão para cada posição monitorada ao longo do lingote.

Observando a Figura 5.20A, verifica-se que o expoente -1,0 caracterizou a variação do espaçamento eutético (λ_E) com V_E , para a liga eutética Sn-0,2%Ni solidificada em molde de cobre. A lei de crescimento clássica proposta por Jackson e Hunt para eutéticos é restrita a ligas binárias [49] e não incorpora em sua aplicabilidade o crescimento de eutéticos binários na presença de outros elementos de influência como Fe e Cu. Dessa forma, o tradicional expoente -1/2 proposto por estes autores para descrever a evolução do espaçamento eutético com a velocidade de solidificação não parece ser adequado para representar o crescimento eutético da liga Sn-0,2%Ni contendo a fase ternária $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$.

Uma inter-relação alternativa λ_E vs $(G_E^{-1/2} \times V_E^{-1/4})$ foi proposta, com uma boa compatibilidade da curva de ajuste com os dados experimentais, conforme mostra a Figura 5.20B. Vale ressaltar que o crescimento em escala atômica da fase eutética de equilíbrio Ni_3Sn_4 é do tipo facetado e forma uma estrutura altamente ramificada [113]. Além disso, o crescimento do constituinte eutético de não equilíbrio Sn-NiSn₄ em ligas de Sn-Ni é do tipo não facetado/facetado, exibindo regiões com alinhamento lamelar quase perfeito, além de outras regiões características de eutético irregular.



(A)

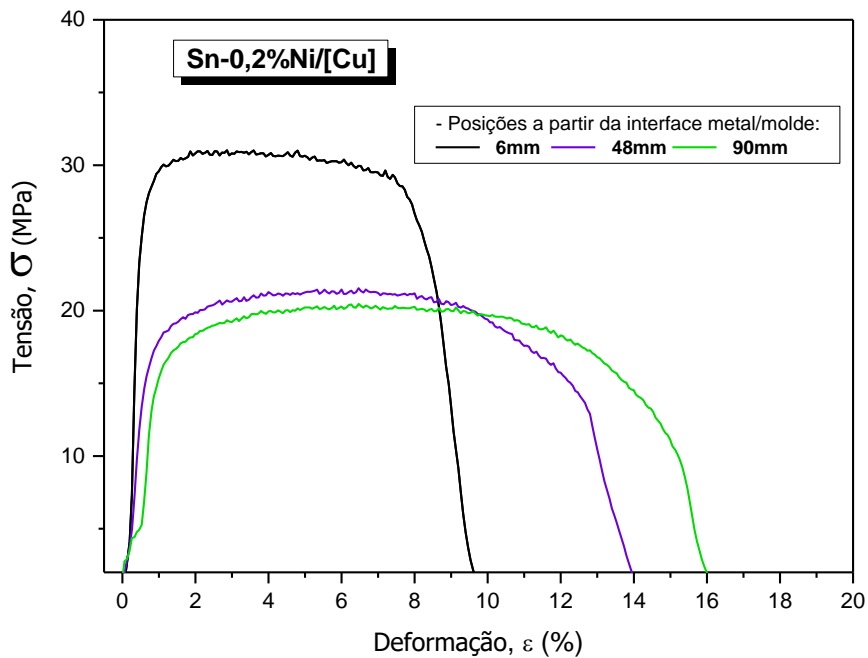


(B)

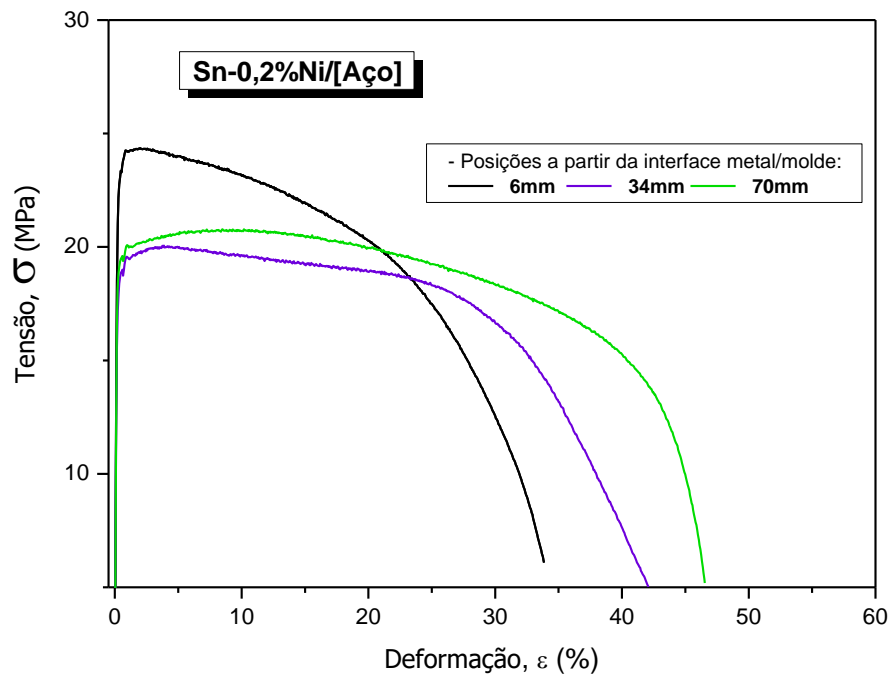
Figura 5.20. Evoluções experimentais dos espaçamentos eutéticos (λ_E) com (A) a velocidade de avanço da frente eutética (V_E) e com (B) $G_E^{-1/2} \times V_E^{-1/4}$ para a liga eutética Sn-0,2%Ni solidificada contra chapa-molde de Cu.

5.8 Correlações entre Propriedades Mecânicas de Tração e Parâmetros Microestruturais

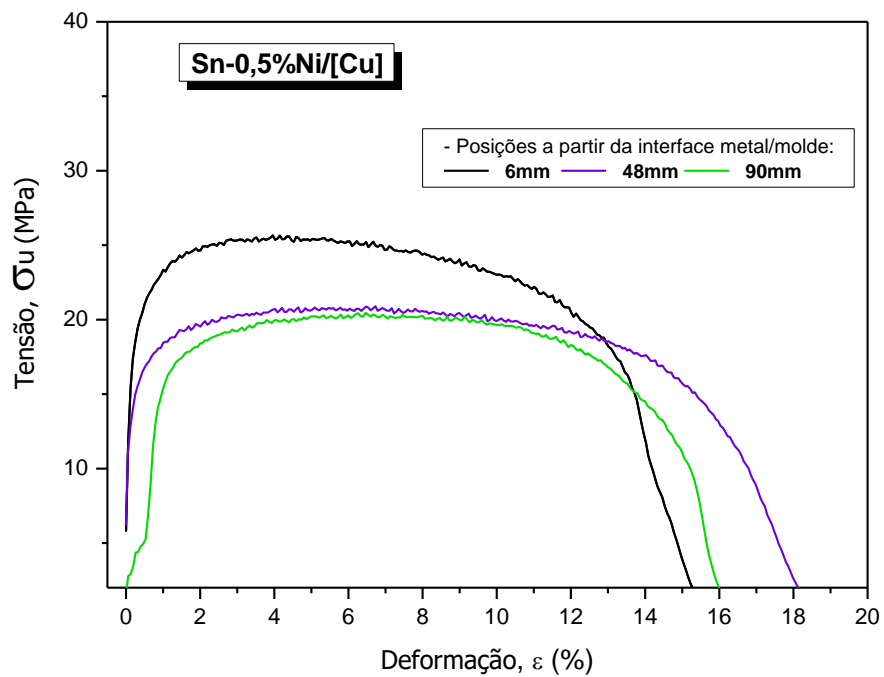
A Figura 5.21 mostra as curvas tensão vs deformação típicas geradas por meio dos ensaios de tração de corpos-de-prova retirados das ligas Sn-0,2 e 0,5Ni. Cada curva representa uma posição distinta em relação à superfície refrigerada do lingote solidificado direcionalmente. Nota-se que para posições mais próximas à interface metal/molde (curvas pretas), as ligas eutéticas e hipereutética solidificadas apresentam resistências mecânicas superiores das demais, entretanto os níveis de deformação até a fratura (ϵ) são inferiores.



(A)



(B)



(C)

Figura 5.21. Curvas de tensão vs deformação referentes a três posições distintas de cada lingote solidificado direcionalmente das ligas (A) Sn-0,2%Ni/Cu (B) Sn-0,2%Ni/aço e (C) Sn-0,5%Ni/Cu.

A Figura 5.22 descreve as correlações experimentais encontradas para o limite de resistência à tração (σ_u), limite de escoamento (σ_y) e alongamento específico (δ) em função dos espaçamentos microestruturais, considerando as combinações liga Sn-Ni/chapa-molde: Sn-0,2%Ni/Cu, Sn-0,2%Ni/Aço e Sn-0,5%Ni/Cu. Todos os dados experimentais foram ajustados por correlações do tipo Hall-Petch.

Em geral, σ_u e σ_y aumentam com a redução de $\lambda_{1,c}$ para todas as ligas Sn-Ni estudadas. Espaçamentos microestruturais (celulares, predominantemente, e dendríticos) mais finos permitem uma melhor distribuição dos componentes intermetálicos de reforço ao longo da microestrutura. Em contrapartida, o comportamento inverso foi verificado para o alongamento específico (Figura 5.22C).

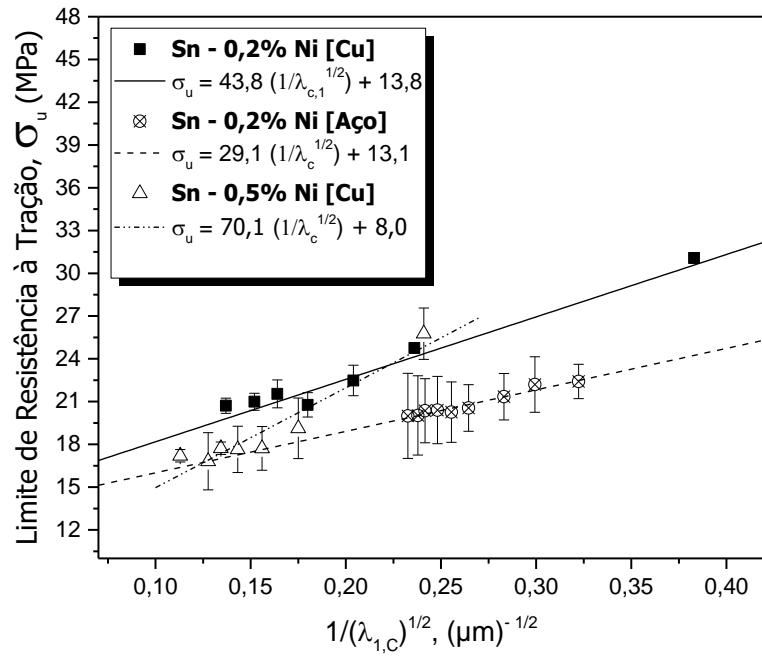
Maiores resistências mecânicas estão associadas com as amostras da liga eutética Sn-0,2%Ni solidificada contra chapa-molde de Cu (Figura 5.22A/B). Isso provavelmente pode ser explicado pela prevalência ou de células muito finas ricas em Sn reforçadas por fibras de $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ em escala submicrométrica ou por uma morfologia mais complexa da fase β -Sn encontrada nas posições mais distantes da base refrigerada. Devido à complexidade intrínseca associada ao crescimento dendrítico, uma distribuição homogênea e alternada da fase eutética rígida, $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$, foi obtida, mesmo no caso de estruturas um pouco mais grosseiras.

O desenvolvimento de placas eutéticas NiSn_4 grosseiras (regiões intercelulares) [114] parece ter contribuído para reduzir os valores de resistência mecânica, tanto nas amostras da liga eutética Sn-0,2%Ni solidificada contra aço quanto para a liga hipereutética Sn-0,5%Ni solidificada contra cobre, como observado na Figura 5.22A/B. Valores mais elevados de ductilidade são verificados para estes casos (Figura 5.22C). Esses resultados podem estar associados ao refinamento do espaçamento das células combinado com a maior tenacidade à fratura das fases NiSn conforme reportado na literatura [115]. A tenacidade à fratura indicada para a fase rica em Ni é de $4,22 \text{ MPa}/\sqrt{\text{m}}$, enquanto que a fase Cu_6Sn_5 está ligada a $2,68 \text{ MPa}/\sqrt{\text{m}}$ [115]. Considerando que a microdureza Vickers destes componentes

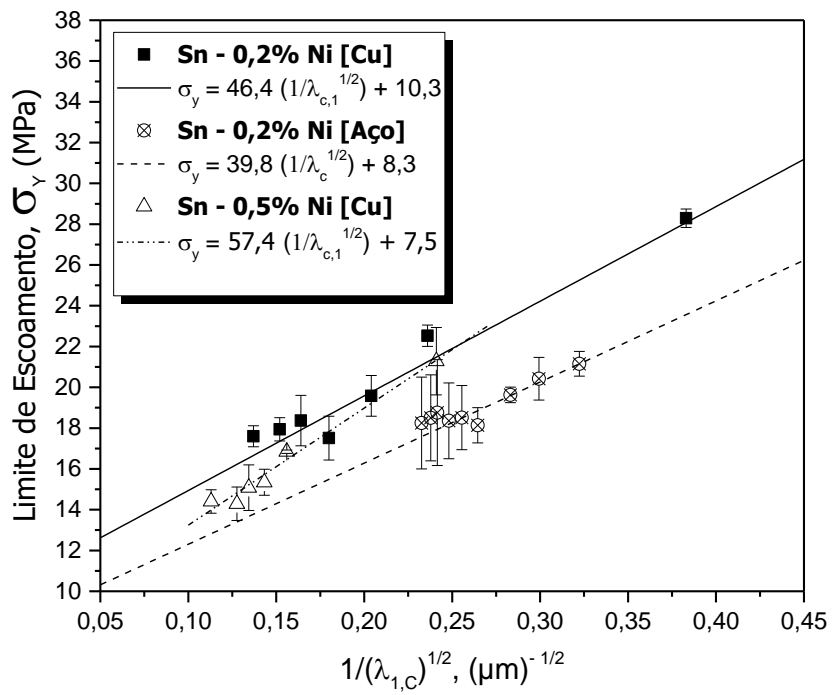
intermetálicos é cerca de 370HV para uma carga de 10g, pode-se qualitativamente inferir que a ductilidade intrínseca da fase NiSn é maior, contribuindo para os resultados fornecidos na Figura 5.22C para as ligas/molde, Sn-0,2%Ni/aço e Sn-0,5%Ni/Cu.

Comportamento semelhante em ductilidade contra $\lambda_C^{-1/2}$ foi observado para as amostras das ligas Sn-0,7%Cu(-xNi) solidificadas direcionalmente [105]. Estruturas formadas totalmente por células eutéticas, também permitiram que o aumento de ductilidade fosse obtido com o aumento do espaçamento celular.

Embora os valores δ de ambas as ligas avaliadas em molde de cobre permaneçam próximos para $\lambda_C^{-1/2} > 0,13$, uma quebra de tendência experimental mostra-se associada ao λ_C maior, ou seja, para as regiões celulares na liga Sn-0,5%Ni, que cresceram em condições de resfriamento mais lentas. As células do tipo placa para a liga hipereutética Sn-0,5%Ni parecem crescer lado a lado e de forma acoplada com a mistura eutética durante o crescimento direcional, semelhante ao crescimento lamelar de eutéticos (Figura 5.11). Devido ao aumento da área de contato entre as fases, espera-se maior facilidade no deslizamento das interfaces entre as fases adjacentes. Essa interação complexa pode ocorrer especialmente durante o empescoçamento (estricção) influenciando diretamente a ductilidade [116]. Este efeito benéfico parece explicar a diferença nas evoluções experimentais de ductilidade entre as ligas Sn-Ni solidificadas em molde de cobre, como mostra a Figura 5.22C.



(A)



(B)

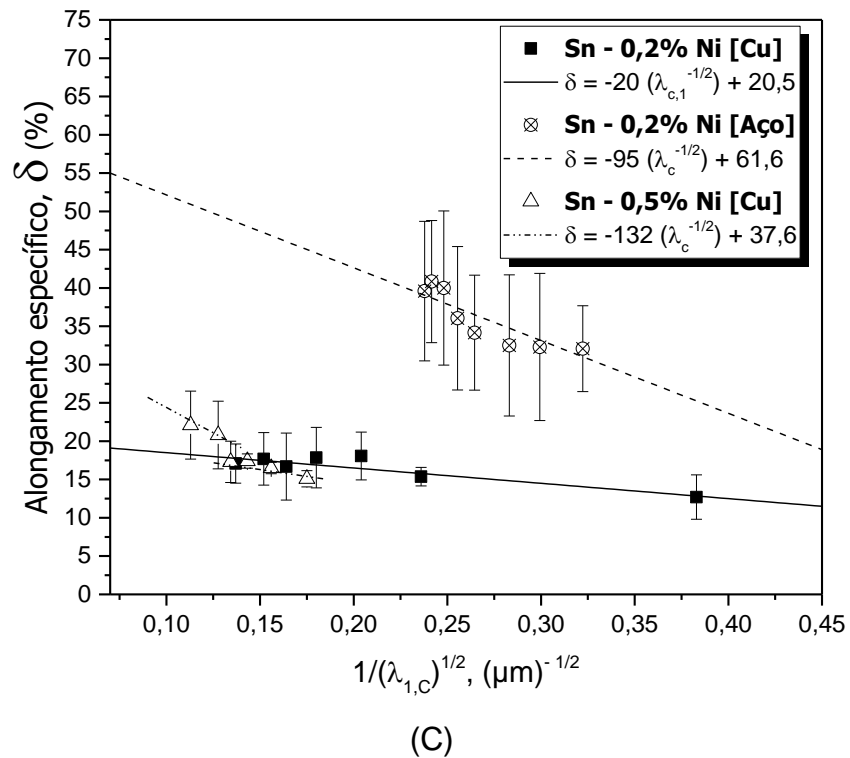


Figura 5.22. (A) Limite de resistência à tração (σ_u), (B) limite de escoamento (σ_y) e (C) alongamento específico (δ) em função do inverso do espaçamento celular ($\lambda_c^{-1/2}$) e dendrítico primário ($\lambda_1^{-1/2}$) para as ligas Sn-Ni.

6 CONCLUSÕES

Com base nos experimentos de solidificação direcional, em regime transiente de extração de calor, utilizando as ligas eutética Sn-0,2%Ni e hipereutética Sn-0,5%Ni, as seguintes conclusões podem ser extraídas do presente trabalho de Mestrado:

6.1 Efeito do substrato (ou chapa-molde)

Para avaliar esta condição do processo, são comparados os resultados obtidos através dos experimentos Sn-0,2%Ni/aço e Sn-0,2%Ni/Cu:

1. A eficiência da transferência de calor na interface metal/molde, representado pelo coeficiente interfacial de transferência de calor (h_i) aumentou cerca de 4 vezes quando utilizado substrato de cobre. Isto reflete em diferenças significativas nas taxas de resfriamento (\dot{T}_E) de solidificação para regiões próximas à base refrigerada. Por exemplo, para posição em 5mm, o valor de \dot{T}_E aumentou de 7°C/s com molde de aço para 31°C/s quando se utilizou substrato de cobre;
2. A microestrutura da liga eutética Sn-0,2%Ni apresentou certas particularidades na morfologia da matriz β -Sn. O uso do molde de cobre induziu a ocorrência de células de altas taxas de resfriamento para $\dot{T}_E > 5,5^\circ\text{C/s}$, seguidas pelo crescimento dendritico com a redução na taxa de resfriamento, caracterizando assim uma transição reversa de células/dendritas. Para o experimento com substrato de aço carbono 1020, a matriz β -Sn apresentou predominantemente morfologias celulares (células de baixas taxas de resfriamento) ao longo de todo comprimento da peça solidificada, ou seja, o intervalo de taxas de resfriamento não foi suficientemente alto para induzir a transição usual de dendritas/células;
3. Ambos os substratos, cobre e aço, têm seus elementos (Cu e Fe) incorporados na composição da liga que afetam, principalmente, as posições próximas a interface metal/molde induzindo a formação de

cristais primários de Ni_3Sn_4 e partículas de FeSn_2 , respectivamente. Estes (FeSn_2), por sua vez, desempenham o papel de facilitadores para a nucleação de partículas metaestáveis de NiSn_4 do tipo placa (constituintes do eutético). A dissolução de Cu na liga fundida, durante a solidificação da liga Sn-0,2%Ni contra substrato de cobre, afetou a natureza da fase eutética localizada nas regiões intercelulares e interdendríticas. As fases eutéticas esperadas ricas em Ni foram substituídas pela fase fibrosa $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$.

6.2 Efeito do teor de Ni

Para avaliar o teor de Ni são comparados os resultados obtidos através dos experimentos Sn-0,2%Ni/Cu e Sn-0,5%Ni/Cu:

1. As células de altas taxas de resfriamento, de morfologia regular, caracterizaram a microestrutura da matriz, rica em Sn, das ligas Sn-0,2%Ni e Sn-0,5%Ni, ou seja, taxas de resfriamento $>5,5^\circ\text{C/s}$ e $>2,7^\circ\text{C/s}$, respectivamente, indicando que um maior teor de Ni pode antecipar o crescimento deste tipo de célula;
2. A microestrutura da liga Sn-0,2%Ni apresentou uma transição de células de alta taxa de resfriamento para dendritas com a redução na taxa de resfriamento, enquanto a liga hipereutética Sn-0,5%Ni exibiu uma transição de células de alta taxa de resfriamento para células do tipo placa;
3. Fibras de $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ formaram a estrutura eutética da liga Sn-0,2%Ni, ao passo que placas de NiSn_4 prevaleceram no eutético da liga Sn-0,5%Ni.

6.3 Geral

1. Foram propostas leis de crescimento experimental (Tabela 6.1) relacionando espaçamentos microestruturais ($\lambda_{1,C}$), característicos de

cada liga solidificada, com parâmetros térmicos de solidificação [taxas de resfriamento eutético (\dot{T}_E) e velocidade de crescimento da frente eutética (V_E)];

2. Equações do tipo Hall-Petch (Tabela 6.1) associadas às propriedades mecânicas de tração [limite de resistência à tração (σ_u), limite de escoamento (σ_y) e alongamento específico (δ)] foram estabelecidas em função dos espaçamentos microestruturais da matriz β -Sn para as ligas Sn-Ni eutéticas e hipereutéticas. Os valores de σ_u e σ_y aumentaram com a diminuição de $\lambda_{1,C}$. A resposta à tração associada a diferentes morfologias microestruturais mostrou que resistências mecânicas elevadas são obtidas quando células e dendritas são reforçadas com intermetálicos eutéticos fibrosos $(Cu,Ni)_6Sn_5$. No que diz respeito a δ , o melhor comportamento observado mostrou-se estar associado a células envolvidas por intermetálicos eutéticos $NiSn_4$ em forma de placa.

Tabela 6.1. Resumo das relações experimentais obtidas para as ligas Sn-Ni eutética e hipereutética.

Ligas/ substratos	Parâmetros Microestruturais vs. Parâmetros térmicos de solidificação		
	$\lambda_{1,C} \times \dot{T}_E$	$\lambda_{1,C} \times V_E$	
Sn-0,2Ni/Cu	$\lambda_{1,C} = 49 (\dot{T}_E)^{-0,55}$	$\lambda_{1,C} = 11,7 (V_E)^{-1,1}$	
Sn-0,2Ni/Aço	$\lambda_C = 22 (\dot{T}_E)^{-0,55}$	$\lambda_C = 5,5 (V_E)^{-1,1}$	
Sn-0,5Ni/Cu	$\lambda_C = 40 (\dot{T}_E)^{-0,55}$	$\lambda_C = 5,0 (V_E)^{-1,1}$	
Ligas/ substratos	Propriedades Mecânicas vs. Parâmetros Microestruturais		
	$\sigma_u \times \lambda_{1,C}$	$\sigma_y \times \lambda_{1,C}$	$\delta \times \lambda_{1,C}$
Sn-0,2Ni/Cu	$\sigma_u = 43,8 (\lambda_{1,C}^{-1/2}) + 13,8$	$\sigma_y = 46,4 (\lambda_{1,C}^{-1/2}) + 10,3$	$\delta = -20 (\lambda_{1,C}^{-1/2}) + 20,5$
Sn-0,2Ni/Aço	$\sigma_u = 29,1 (\lambda_{1,C}^{-1/2}) + 13,1$	$\sigma_y = 39,8 (\lambda_{1,C}^{-1/2}) + 8,3$	$\delta = -95 (\lambda_C)^{-1/2} + 61,6$
Sn-0,5Ni/Cu	$\sigma_u = 70,1 (\lambda_{1,C}^{-1/2}) + 8,0$	$\sigma_y = 57,4 (\lambda_{1,C}^{-1/2}) + 7,5$	$\delta = -132 (\lambda_C)^{-1/2} + 37,6$

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos e apresentados nesta Dissertação de Mestrado, podem ser extraídas as seguintes sugestões:

1. Mapear o crescimento primário de intermetálicos quanto às diferentes morfologias presentes na liga Sn-0,5%Ni solidificada contra cobre e aço carbono 1020;
2. Avaliar os fenômenos envolvidos nas possíveis reações interfaciais entre a liga de soldagem branda Sn-0,2%Ni e as chapas-molde de cobre eletrolítico e aço carbono 1020, realizando caracterizações por MEV/EDS, ensaios de molhamento e difração de raios-X (DRX);
3. Analisar o efeito da adição de Cu na liga base Sn-0,2%Ni com relação à evolução microestrutural e propriedades mecânicas, confrontando com os resultados das ligas Sn-0,2%Ni e Sn-0,7%Cu-(xNi).

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MA H.; SUHLING J.C. *A review of mechanical properties of lead-free solders for electronic packaging*. Journal Materials Science: 2009; 44(5):1141-1158.
- [2] WU C.M.L.; et al. *Properties of lead-free solder alloys with rare earth elements aditions*. Materials Science and Engineering: R: Reports. 2004; 44(1):1-44.
- [3] ROHS, (2006). *Restriction of Hazardous Substances Directive*. http://www.mel.nist.gov/msid/SSP/standard_landscape/RoHS_analysis.html, acessado em 30 de Outubro de 2016.
- [4] Abd El-Rehima, A.F.; Zahrana, H.Y. *Investigation of microstructure and mechanical properties of Sn-xCu solder alloys*. J Alloys Compd. 695 (2017) 3666–367.
- [5] YANG, L.; et al. *Microstructure, interfacial IMC and mechanical properties of Sn–0.7Cu–xAl (x = 0–0.075) lead-free solder alloy*. Mater.Des. 67 (2015) 209–216.
- [6] BELYAKOV, S.A.; et al. *Influence of bismuth on the solidification of Sn–0.7Cu–0.05Ni–xBi/Cu joints*. J Alloys Compd. 701 (2017) 321-334.
- [7] BÖYÜK, U.; Maraşlı, N. *Dependency of eutectic spacings and microhardness on the temperature gradient for directionally solidified Sn–Ag–Cu lead-free solder*. Mater Chem Phys 119 (2010) 442-448.
- [8] PEREIRA, P.D.; SPINELLI, J.E.; GARCIA, A. *Combined effects of Ag content and cooling rate on microstructure and mechanical behavior of Sn Ag Cu solders*. Mater Des. 45 (2013) 377–383.
- [9] OSÓRIO, W.R.; et al. *Mechanical properties of Sn Ag lead-free solder alloys based on the dendritic array and Ag₃Sn morphology*. J Alloys Compd. 562 (2013) 194-204.
- [10] BELYAKOV, S.A.; GOURLAY, C.M. *NiSn₄ formation during the solidification of Sn-Ni alloys*. J Alloys Compd. 701 (2017) 321-334.
- [11] SCHUELLER, R.; et al. *Second generation Pb-free alloys*. J. Smta 23 (2010) 18-26.

- [12] Gourlay, C.M.; et al. *Intermetallic formation and fluidity in Sn-Rich Sn-Cu-Ni alloys*. J. Electron Mater 39 (2010) 56-69.
- [13] VENTURA, T.; et al. *The influence of 0-0.1 wt.% Ni on the microstructure and fluidity length of Sn- 0.7Cu-xNi*. J. Electron Mater 37 (2008) 32-39.
- [14] LAURILA, T.; et al. *Effect of Ag, Fe, Au and Ni on the growth kinetics of Sn-Cu intermetallic compound layers*. Microelectronics Reliability 49 (2009) 242-247.
- [15] NG, W. C. W.; et al. *Dissolution in Service of the Copper Substrate of Solder Joints*. 2016 IEEE 18th Electronics Packaging Technology Conference (EPTC), 388-393.
- [16] BOGNO, A.; et al. *Microstructural and mechanical properties analysis of extruded Sn-0.7Cu solder alloy*. J Mater. Res Technol. 2015 (4) 84-92.
- [17] XIAN, J.W.; BELYAKOV, S.A.; GOURLAY, C.M. *Controlling bulk Cu₆Sn₅ nucleation in Sn_{0.7}Cu/Cu joints with Al micro-alloying*. J. Electron Mater 45 (2015) 69-78.
- [18] MOURA, I.T.L.; et al. *Cellular to dendritic transition during transient solidification of a eutectic Sn 0.7wt%Cu solder alloy*. Mater Chem Phys 132 (2012) 203-209.
- [19] FELBERBAUM, M.; et al. *Microstructure Formation in Sn-Cu-Ni Solder Alloys*, JOM 63 (2011) 56-59.
- [20] SILVA, B.L.; et al. *Thermal parameters, microstructure, and mechanical properties of directionally solidified Sn-0.7 wt%Cu solder alloys containing 0 ppm to 1000 ppm Ni*. J. Electron. Mater. 42 (2013) 179-191.
- [21] SPINELLI, J.E.; et al. *Influence of melt convection on dendritic spacings of downward unsteady-state directionally solidified Al-Cu alloys*. Mater.Sci. Eng. A 383 (2004) 271-282.
- [22] DONELAN, P. *Modelling microstructural and mechanical properties of ferritic ductile cast iron*. Mater. Sci. Technol. 16 (2000) 261-269.
- [23] GOULART, P.R.; et al. *The effects of cell spacing and distribution of intermetallic fibers on the mechanical properties of hypoeutectic Al-Fe alloys*. Mater. Chem. Phys. 119 (2010) 272-278.

- [24] PINTO, M.A.; et al. *Microstructural and hardness investigation of an aluminum-copper alloy processed by laser melting*. Mater. Character. 50 (2003) 249-253.
- [25] GARCIA, A. *Solidificação: Fundamentos e Aplicações*. 2ª edição. Campinas: Editora da Unicamp, 2007, 399 p.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] MERTINGER, V.; et al. *Gravity influenced convection in Al-Ni melt*. Materials Science Forum, v. 215-216, p. 331-338, 1996.
- [30] 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.
- [31] KURZ, W.; FISHER D.J. *Fundamentals of Solidification*. 4th edition. Trans Tech Publications Ltd, 1981/1984/1986/1989/1992/2005, 304 p.
- [32] 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.
- [33] 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.

- [34] SILVA, L.B. *Parâmetros Térmicos de Solidificação, Microestrutura e Resistência Mecânica de Ligas Eutécticas Sn-0,7%Cu-(xNi)*. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, 2013.
- [35] SILVA, L.B. *Correlações entre Parâmetros Microestruturais, Parâmetros Térmicos e Resistência Mecânica de Ligas Sn-Bi e Sn-Bi-(Cu,Ag)*. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, 2016.
- [36] FILHO, J.M.S.D. *Solidificação Transitória e Permanente de Ligas Monofásicas e Peritéticas Sn-Sb e Sn-Sb-(Ag;Cu): Evolução Microestrutural, Molhabilidade e Propriedades Mecânicas*. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, 2016.
- [37] OSORIO, 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.
- [38] 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.
- [39] 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.
- [40] ROCHA, O. F. L., SIQUEIRA, C. A., GARCIA, A. *Metallurgical and Materials Transactions*. Physical Metallurgy and Materials Science, v. 34A, p. 995-1006, 2003.
- [41] 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.

- [42] GOULART, P.; et al. *Mechanical properties as a function of microstructure and solidification thermal variables of Al Si castings*. Materials Science & Engineering. A, v. 421, p. 245-253, 2006.
- [43] SANTOS, W.L.R.; et al. *Plate-like cell growth during directional solidification of a Zn-20wt%Sn high-temperature lead-free solder alloy*. Materials Science & Engineering. B, v. 182, p. 29-36, 2014.
- [44] FREITAS, E.S.; et al. *Mechanical and corrosion resistances of a Sn-0.7wt.%Cu lead-free solder alloy*. Microelectronics and Reliability, v. 54, p. 1392-1400, 2014.
- [45] SILVA, B.L.; GARCIA, A.; SPINELLI, J.E. *Cooling thermal parameters and microstructure features of directionally solidified ternary Sn-Bi-(Cu,Ag) solder alloys*. Materials Characterization, v. 114, p. 30-42, 2016.
- [46] SILVA, B.L.; GARCIA, A.; SPINELLI, J.E. *Complex eutectic growth and Bi precipitation in ternary Sn-Bi-Cu and Sn-Bi-Ag alloys*. Journal of Alloys and Compounds, v. 691, p. 600-605, 2017a.
- [47] SILVA, B.L.; et al. *Dendritic Growth, Eutectic Features and Their Effects on Hardness of a Ternary Sn-Zn-Cu Solder Alloy*. Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.), 2017b, 30(6), 528-540.
- [48] SANTOS, W.L.R. *Microestruturas de Solidificação, Propriedades Mecânicas e Molhabilidade de Ligas Zn-Sn para Soldagem*. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, 2016.
- [49] JACKSON, K.; HUNT, J. *Lamellar and rod eutectic growth*. T Metall Soc AIME 236 (1966) 1129-1142.
- [50] PIERANTONI, M.; et al. *The coupled zone of rapidly solidified Al-Si alloys in laser treatment*. Acta Metall. Mater. 40 (1992) 1637-1644.
- [51] FU, J.W.; et al. *Effect of cooling rate on solidification microstructures in AISI 304 stainless steel*. Mater. Sci. Technol. 24 (2008) 941-944.
- [52] INOUE, H.; KOSEKI, T. *Clarification of Solidification Behaviors in Austenitic Stainless Steels Based on Welding Process*. Nippon Steel Technical Report No 95 (2007) 62-70.

- [53] TILLER, W.A.; et al. *The redistribution of solute atoms during the solidification of metals*. Acta Metall. 1 (1953) 428-437.
- [54] VENUGOPALAN, D.; KIRKALDY, J.S. *Theory of cellular solidification of binary alloys with applications to succinonitrile-salol*. Acta Metall. 32 (1984) 893-906.
- [55] ESHELMAN, M. A.; SEETHARAMAN, V.; TRIVEDI, R. *Cellular spacings—I. Steady-state growth*. Acta Metall. 36 (1988) 1165-1174.
- [56] Xu, W.; et al. *Cellular growth of Zn-rich Zn–Ag alloys processed by rapid solidification*. Mater. Sci. Eng. A 373 (2004) 139-145.
- [57] ROCHA, O. L.; SIQUEIRA, C.A.; GARCIA, A. *Cellular/dendritic transition during unsteady-state unidirectional solidification of Sn–Pb alloys*. Mater. Sci. Eng. A 347 (2003) 59-69.
- [58] Ma, D.; et al. *Unidirectional solidification of Zn-rich Zn–Cu peritectic alloys—II. Microstructural length scales*. Acta Mater. 48 (2000) 1741-1751.
- [59] Vida, T. A.; et al. *Thermal Parameters and Microstructural Development in Directionally Solidified Zn-Rich Zn-Mg Alloys*. Metall Mater Trans 47 (2016) 3052-3064.
- [60] TRIVEDI, R.; SEKHAR, J.A.; SEETHARAMAN, V. *Solidification microstructures near the limit of absolute stability*. Metall. Trans. A 20A (1989) 769-777.
- [61] MULLINS, W.W.; SEKERKA, R.F. *Stability of a planar interface during solidification of a dilute binary alloy*. J. Appl. Phys. 35 (1964) 444-451.
- [62] BRITO, C.; et al. *High cooling rate cells, dendrites, microstructural spacings and microhardness in a directionally solidified Al-Mg-Si alloy*. Journal of Alloys and Compounds, p. 145-149, 2015.
- [63] FU, H.; GENG, X. *High rate directional solidification and its application in single crystal superalloys*. Science and Technology of Advanced Materials v. 2(1), pp. 197-204. 2001.
- [64] TOLEDO, R. C. *Estudo da Solidificação de Ligas Metálicas Eutéticas em Ambiente de Microgravidade*. Tese de Doutorado – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2013.

- [65] KAKITANI, R. *Solidificação Transitória das Ligas Al-11%Si e Eutética Al-11%Si-5%Ni: Parâmetros Térmicos, Microestrutura e Propriedades Mecânicas*. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2017.
- [66] HUNT, J. D. *Developments in eutectics*. Journal of Crystal Growth, v. 3, n. 4, p. 82-91, 1968.
- [67] RUSSELL, A. *Structure–property relations in nonferrous metals*. Ed. Wiley, New Jersey, USA, pp.405, 2005.
- [68] FIORUCCI, A. R.; FILHO E.B.; OLIVEIRA N. *Os Alótropos do Estanho: Ocorrências do Estanho α e as Novas Soldas sem Chumbo Usadas em Eletrônicos*. Química nova na escola, Vol. 34, p. 124-130, 2012.
- [69] BELYAKOV, S.A. Tese de Doutorado, *Microstructure formation and soldering in Sn-Ni alloys*. Imperial College of Science London, Technology and Medicine Department of Materials, 252p., 2013.
- [70] HEUMANN T. *The equilibrium state in the Ni-Sn system*. Zeitschrift für Metallkunde.1943:206 - 11.
- [71] HANDWERKER, C.; KATTHER, U.; MOON, K. W. *Materials Science Concepts in Lead-Free Soldering*. In_____.(Org.) Lead-Free Soldering in Electronics Science, Technology and Environmental Impact. Osaka: Katsuaki Sukanuma, 2004. p. 19-48.
- [72] 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.
- [73] KONG, Y.; et al. *Electroless Sn-Ni alloy plating with high Sn content free of activation pretreatment*. Journal of Alloys and Compounds, v. 477, p. 328-332, 2009.
- [74] WILSON, G.C. *The use of tin when alloyed with nickel or lead as a printed circuit finish*. Transactions of the Institute of Metal, v. 50, p. 109-113, 1972.
- [75] MUKAIBO, H.; et al. *Electrodeposited Sn-Ni alloy film as a high capacity anode material for lithium-ion secondary batteries*. Electrochemical and Solid-State Letters, v. 6, p. A218-A220, 2003.

- [76] NISHIKAWA, K.; et al. *In Situ Measurement of Lithium Mass Transfer During Charging and Discharging of A Ni-Sn Alloy Electrode*. Journal of Power Sources, v. 174, p. 668-672, 2007.
- [77] SCHMETTERER, C.; et al. *A new investigation of the system Ni-Sn*. Intermetallics. 2007;15:869-84.
- [78] NASH, P., NASH, A. *The Ni-Sn (Nickel-Tin) system*. Journal of Phase Equilibria. 1985; 6:350-9.
- [79] SCHWINGENSCHLOGL U.; et al. *The influence of Ni additions on the relative stability of eta and eta(') Cu₆Sn₅*. Applied Physics Letters. 2010
- [80] JEITSCHKO, W.; JABERG, B. *Structure Refinement of Ni₃Sn₄*. Acta Crystallographica Section B-Structural Science. 1982;38:598-600.
- [81] LAURILA, T.; VUORINEN, V.; KIVILAHTI, J.K. *Interfacial reactions between lead-free solders and common base materials*. Materials Science & Engineering R-Reports. 2005;49:1-60.
- [82] GORLICH, J.; BAITHER, D.; SCHMITZ, G. *Reaction kinetics of Ni/Sn soldering reaction*. Acta Materialia. 2010;58:3187-97.
- [83] GUR, D.; BAMBERGER, M. *Reactive isothermal solidification in the Ni-Sn system*. Acta Materialia. 1998;46:4917-23.
- [84] BADER, S.; GUST, W.; HIEBER, H. *Rapid formation of intermetallic compounds interdiffusion in the Cu-Sn and Ni-Sn systems*. Acta Metallurgical Et Materialia. 1995;43:329-37.
- [85] TOMLINSON, W.J.; RHODES, H.G. *Kinetics of intermetallic compound growth between nickel, electroless, Ni-P, electroless Ni-B and tin at 453 to 493K*. Journal of Materials Science. 1987;22:1769-72.
- [86] KANG, S.K.; RAMACHANDRAN, V. *Growth kinetics of intermetallic phases at the liquid Sn and solid Ni interface*. Scripta Metallurgical. 1980;14:421-4.
- [87] SHEN, J.; CHAN, Y.C.; LIU, S.Y. *Growth mechanism of Ni₃Sn₄ in a Sn/Ni liquid/solid interfacial reaction*. Acta Materialia. 2009;57:5196-206.
- [88] ANDERSON, I.E.; et al. *Microstructural modifications and properties of Sn-Ag-Cu solder joints induced by alloying*. Journal of Electronic Materials. 2002;31:1166-74.

- [89] KANG, S.K.; et al. *Controlling Ag₃Sn plate formation, in near-ternary-eutectic Sn-Ag-Cu solder by minor Zn alloying*. Journal of Electronic Materials. 2004;56:34-8.
- [90] BELYAKOV, S.A.; GOURLAY, C.M. *NiSn₄ Formation in As-Soldered Ni-Sn and ENIG-Sn Couples*. Journal of Electronic Materials. 2012;41(12):3331-3341.
- [91] BELYAKOV, S.A.; GOURLAY, C.M. *Role of Fe impurities in the nucleation of metastable NiSn₄*. Intermetallics 37 (2013) 32–41.
- [92] WANG, Y.W.; CHANG, C.C.; KAO, C.R. *Minimum effective Ni addition to SnAgCu solders for retarding Cu₃Sn growth*. Journal of Alloys and Compounds: 2009;478 L1-L4.
- [93] NISHIKAWA, H.; KOMATSU, A.; TAKEMOTO, T. *Effect of Ni or Co Addition to Sn-Ag Solder on Microstructure and Joint Strength at Interface*. Materials Transaction: 2008;49(7):1518-1523.
- [94] NOGITA, K.; et al. *Inhibition of cracking in Cu₆Sn₅ 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.
- [95] GUNDUZ, M.; ÇADIRLI, E. *Directional solidification of aluminium–copper alloys*. Mater Sci. Eng A 327 (2002) 167-185.
- [96] MCCARTNEY, D.G.; HUNT, J.D. *Measurements of Cells and Primary Dendrite Arm Spacing in Directionally Solidified Aluminium Alloys*. Acta Metallurgical, v. 29, p. 1851-1863, 1981.
- [97] DIAS, J. M. S. *Análises Térmicas e Microestrutural na Solidificação de Ligas Monofásica e Peritéticas do Sistema Zn-Ag*. 2013. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2013.
- [98] CHEUNG, N.; et al. *Melt characteristics and solidification growth direction with respect to gravity affecting the interfacial heat transfer coefficient of chill castings*. Materials and Design, vol. 30, pp. 3592–3601, 2009.
- [99] BRANDES, E. A.; BROOK, G. B. *Smithells Metals Reference Book -7th Edition*, Imprint: Butterworth-Heinemann, 2013.

- [100] PEHLKE, R. D.; JEYARAJAN, A.; WADA, H. *Summary of Thermal Properties for Casting Alloys and Mold Materials*. University of Michigan, 1982.
- [101] KRISHNAN, M.; SHARMA, D.G.R.; *Determination of the interfacial heat transfer coefficient h in unidirectional heat flow by Becks nonlinear estimation procedure*. Int. Commun. Heat Mass Transf. 23 (1996) 203-214.
- [102] BERTELLI, F.; et al. *An Effective Inverse Heat Transfer Procedure Based on Evolutionary Algorithms to Determine Cooling Conditions of a Steel Continuous Casting Machine*. Mater. Manuf. Process. 30,(2015) 414-424.
- [103] 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.
- [104] SILVA, B.L.; et al. *Sn–0.7wt%Cu–(xNi) alloys: Microstructure–mechanical properties correlations with solder/substrate interfacial heat transfer coefficient*. J Alloys Compd. 632 (2015) 274-285.
- [105] SANTOS, W.L.R.; et al. *An alternative thermal approach to evaluate the wettability of solder alloys*. Applied Thermal Engineering 107 (2016) 431-440.
- [106] CANTÉ, M.V.; et al. *Interrelation of cell spacing, intermetallic compounds and hardness on a directionally solidified Al-1.0Fe-1.0Ni alloy*. Mater Des 51 (2013) 342-346.
- [107] MORENO, G. R.; et al. *Microstructure-property relations in as-atomized and as-extruded Sn-Cu (-Ag) solder alloys*. J Alloys Compd. 680 (2016) 259-267.
- [108] CURRERI, P.A.; LEE, J.E.; STEFANESCU, D.M. *Dendritic Solidification of Alloys in Low Gravity*. Metall Mater Trans 19 (1988) 2671-2676.
- [109] MOHDSALLEH, M. A. A.; et al. *In situ imaging of microstructure formation in electronic interconnections*. Sci Rep. 7 (2017) 40010.
- [110] LEE, H.; HUANG, K. *Effects of Cooling Rate on the Microstructure and Morphology of Sn-3.0Ag-0.5Cu Solder*. J Electron Mater 45 (2016) 182-190.

- [111] ROSA, D.M.; et al. *Cellular/dendritic transition and microstructure evolution during transient directional solidification of Pb–Sb alloys*. Metall. Mater. Trans. A 39 (2008) 2161-2174.
- [112] SANTOS, W.L.R.; et al. *Microstructural development of hypoeutectic Zn-(10-40)wt%Sn solder alloys and impacts of interphase spacing and macrosegregation pattern on hardness*. Journal of Alloys and Compounds 2015; 647, 989-996.
- [113] ELLIOTT, R. *Eutectic Solidification*, London, Butterworth, 1983.
- [114] SCHIMPF, C.; et al. *Stacking disorder in metastable NiSn₄*. Mater Des 109 (2016) 324-333.
- [115] GHOSH, G. *Elastic properties, hardness, and indentation fracture toughness of intermetallics relevant to electronic packaging*. J. Mater. Res. 19 (2004) 1439-1454.
- [116] RAEDER, C.H.; MITLIN, D.; MESSLER, R.W. *Modelling the creep rates of eutectic Bi–Sn solder using the data from its constitutive phases*. J. Mater. Sci. 33 (1998) 4503-4508.