

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL APLICADA AO ESTUDO  
DE JUNTAS Sn-Bi-In/Cu E Sn-Bi-Zn/Cu UNIDAS POR  
SOLDAGEM BRANDA**

**ALESSANDRO ROCHA SOUSA JUNIOR**

**SÃO CARLOS - SP**  
**2021**



# **SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL APLICADA AO ESTUDO DE JUNTAS Sn-Bi-In/Cu E Sn-Bi-Zn/Cu UNIDAS POR SOLDAGEM BRANDA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, como requisito para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. José E. Spinelli



## ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO (TCC)

**NOME:** Alessandro Rocha Sousa Junior

**RA:** 727361

**TÍTULO:** Simulação computacional aplicada ao estudo de juntas Sn-Bi-In/Cu e Sn-Bi-Zn/Cu unidas por soldagem branda

**ORIENTADOR(A):** Prof. Dr. José Eduardo Spinelli

**CO-ORIENTADOR(A):** Me. Guilherme Lisboa de Gouveia

**DATA/HORÁRIO:** 17/11/2021, 16h30

### BANCA – NOTAS:

	Monografia	Defesa
Prof. Dr. José Eduardo Spinelli	10,0	10,0
Prof. Dr. Francisco Gil Coury	10,0	10,0
<b>Média</b>	10,0	10,0

Certifico que a defesa de monografia de TCC realizou-se com a participação a distância dos membros Prof. Dr. José Eduardo Spinelli e Prof. Dr. Francisco Gil Coury e depois das arguições e deliberações realizadas, os participantes à distância estão de acordo com as informações redigidas nesta ata de defesa.

Prof. Dr. José Eduardo Spinelli

## RESUMO

Este trabalho avaliou a utilização da base de dados TCSD3 para o *design* de ligas de soldagem branda dos sistemas Sn-Bi-In e Sn-Bi-Zn por meio do *software* Thermo-Calc e do método CALPHAD. As análises termodinâmicas passaram por um detalhamento preliminar dos sistemas binários Sn-Bi e Cu-Sn, progredindo para o estudo dos sistemas ternários de interesse com o intuito de encontrar as composições ótimas para as ligas, levando, nas etapas finais, à adição de cobre em cada um dos sistemas escolhidos. Inicialmente, para os sistemas binários, verificou-se pequenas diferenças em relação aos dados fornecidos na literatura. Para o sistema Sn-Bi-In, a composição otimizada Sn-53,55%Bi-2%In (em %p. = % em peso) apresentou uma temperatura *liquidus* ( $T_L$ ) de 134,5°C e um intervalo de solidificação de 12,2°C. Já para o sistema Sn-Bi-Zn, foi encontrada a composição eutética Sn-50,53%Bi-2,28%Zn com  $T_L$  de 130,3°C. Em ambos os casos, verificou-se uma correlação concisa com os dados disponíveis em outros trabalhos da literatura. Já o método para simular o efeito de um substrato de cobre indicou resultados satisfatórios no que tange à identificação das fases contendo Cu previstas: no sistema Sn-Bi-In, a base TCSD3 pôde descrever a admissão do elemento In no lugar do Sn nos intermetálicos  $Cu_6Sn_5$  e  $Cu_3Sn$ . No caso do sistema Sn-Bi-Zn, a principal fase responsável por suprimir a formação dos dois intermetálicos supracitados,  $Cu_5Zn_8$ , teve a sua estabilidade indicada para teores de Cu de 0,5% a 1,0%, isto é, antecedendo a formação dos intermetálicos  $Cu_6Sn_5$  e  $Cu_3Sn$  vistos em teores intermediários.

**Palavras-chave:** Soldagem Branda. CALPHAD. Ligas livres de chumbo. Simulações termodinâmicas.

## ABSTRACT

This work assessed the TCSD3 database use for designing solder alloys of the Sn-Bi-In and Sn-Bi-Zn systems using the Thermo-Calc software and CALPHAD method. The thermodynamic analyses went through a preliminary detailing of the Sn-Bi and Cu-Sn binary systems, progressing to the study of the ternary systems of interest in order. As such, the final optimal compositions could be defined, leading, in the final steps, to the addition of copper in each one of the selected alloys. Initially, for the binary systems, small differences from the data provided in the literature were found. For the Sn-Bi-In system, the optimized Sn-53.55%Bi-2%In (in wt. %) alloy presented a *liquidus* temperature ( $T_L$ ) of 122.3°C and a solidification interval of 12.2°C. For Sn-Bi-Zn system, the eutectic Sn-50.53%Bi-2.28%Zn alloy composition was found with a  $T_L$  of 130.3°C. In both cases, a reliable correlation with the data available in other studies was verified. Additionally, the method for simulating the effect of the contact with a copper substrate indicated satisfactory results regarding the identification of the expected Cu-containing phases. In the Sn-Bi-In system, the TCSD3 database could describe the admission of the In element replacing Sn within the  $Cu_6Sn_5$  and  $Cu_3Sn$  intermetallics. In the matter of the Sn-Bi-Zn system, the main phase responsible for suppressing the formation of the two aforementioned intermetallics,  $Cu_5Zn_8$ , had its stability indicated for Cu contents between 0.5% and 1.0%, i.e., preceding the formation of the  $Cu_6Sn_5$  and  $Cu_3Sn$  intermetallics observed at intermediate contents.

**Keywords:** Soldering. CALPHAD. Lead-free solders. Thermodynamic simulations.

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS .....	1
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	3
2.1	SOLDAGEM BRANDA.....	3
2.2	LIGAS DE SOLDAGEM BRANDA LIVRES DE CHUMBO .....	8
2.2.1	Contexto.....	8
2.2.2	Ligas Sn-Bi.....	11
3	MATERIAIS E MÉTODOS .....	17
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	21
4.1	DESCRIÇÃO DOS DIAGRAMAS DE FASES Sn-Bi e Cu-Sn.....	21
4.2	AVALIAÇÃO DE LIGAS ALTERNATIVAS DO SISTEMA Sn-Bi-In.....	25
4.3	AVALIAÇÃO DE LIGAS ALTERNATIVAS DO SISTEMA Sn-Bi-Zn.....	32
4.4	SIMULAÇÃO DE JUNTAS SOLDADAS Sn-Bi-In/Cu E Sn-Bi-Zn/Cu.....	38
5	CONCLUSÕES.....	45
	REFERÊNCIAS .....	49
	APÊNDICE A - Análise de confiabilidade da base de dados TCS Solder (v. 3.3) para os sistemas Sn-Bi, Sn-Cu, Sn-Bi-In, Sn-Bi-Zn, Sn-Bi-In-Cu e Sn-Bi-Zn-Cu .....	53
	APÊNDICE B - Frações de fases dos sistemas Sn-Bi-In-Cu e Sn-Bi-Zn-Cu.....	55

## 1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Nas últimas décadas, buscas por metais de adição destinados a processos de soldagem branda que possam substituir as tradicionais ligas Sn-Pb vieram crescendo de maneira considerável. Em um contexto de intensa informatização nos âmbitos da Indústria 4.0 e de tecnologias envolvendo a Internet das Coisas (*Internet of Things* - IoT), são necessárias soluções que atendam à crescente demanda tecnológica desses meios de maneira sustentável (KANG; RAJENDRAN; JUNG, 2021).

Por se tratar de um elemento tóxico para a natureza e para a saúde humana, o chumbo e suas ligas tiveram a sua utilização cessada em uma grande gama de equipamentos eletrônicos produzidos a partir do início deste século. Tal fator inviabilizou a utilização de ligas Sn-Pb para a interconexão de componentes eletrônicos em placas de circuitos impressos utilizando a técnica de soldagem branda (PUTTLITZ; STALTER, 2004). Nesse sentido, diversas ligas que pudessem apresentar propriedades similares aos metais de adição do sistema Sn-Pb, tanto em termos de processamento quanto durante o serviço, foram investigadas. Dentre elas, destacam-se as ligas Sn-Bi as quais apresentam uma temperatura de reação eutética relativamente inferior àquela observada para o sistema Sn-Pb. Contudo, contrapondo a simplicidade do sistema binário Sn-Pb, as ligas Sn-Bi requerem elementos adicionais em sua composição para alcançar propriedades similares nos quesitos de molhabilidade e propriedades mecânicas (BRANDI, 2012).

Nesse sentido, técnicas de simulação computacional relacionadas ao *design* de novas ligas metálicas acabam sendo bastante atraentes sob um ponto de vista de custo e eficiência, uma vez que visam a minimizar o número de experimentos realizados em laboratório. A metodologia CALPHAD, por exemplo, realiza o uso de uma base de dados para prever a estabilidade termodinâmica de determinadas fases em um sistema de diversos componentes, dadas as condições de temperatura, pressão e teores de elementos presentes (KROUPA, 2012).

Considerando os fatores mencionados, este trabalho objetiva propor um estudo sobre a viabilidade do uso do método CALPHAD na elaboração de novas composições de metais de adição para a soldagem branda de componentes eletrônicos em placas de circuito impresso. Para tanto, foram escolhidos os sistemas Sn-Bi-In e Sn-Bi-Zn para serem estudados. Ligas derivadas destes sistemas possuem



um amplo número de pesquisas realizadas na literatura, o que permite a validação dos dados obtidos por meio das simulações. Adicionalmente, uma maneira de avaliar o efeito de um substrato de cobre nas simulações foi apresentada, a fim de descrever o comportamento da camada de reação formada entre o metal de adição e o substrato.

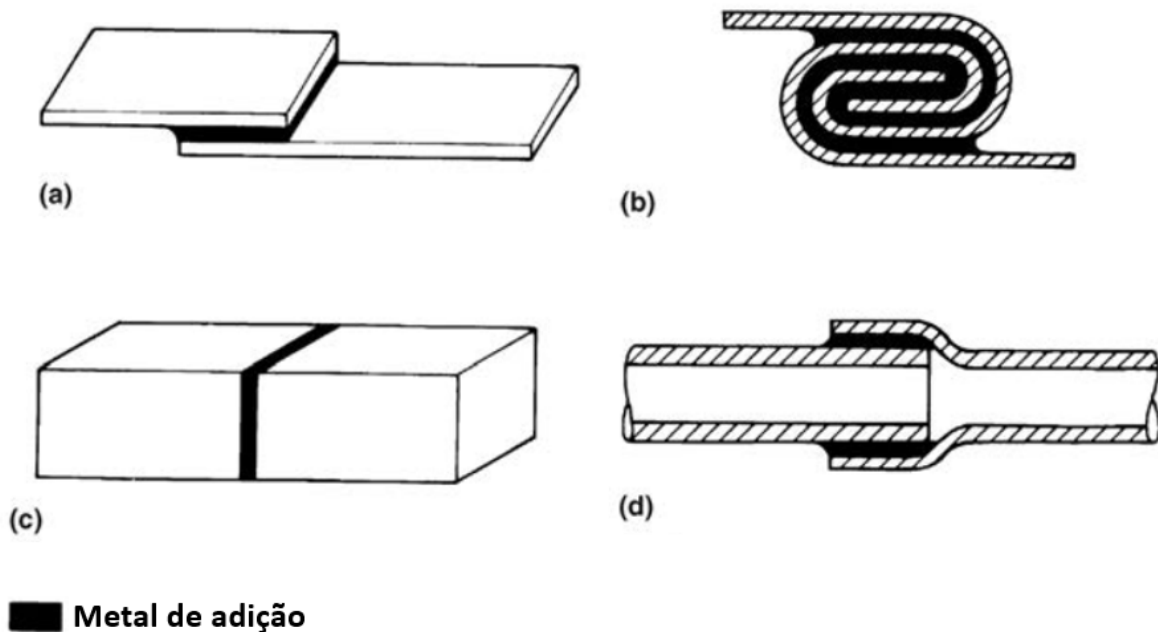
## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 SOLDAGEM BRANDA

A soldagem branda é uma técnica de união de ligas metálicas que, diferente dos processos tradicionais desse setor, utiliza a fusão do metal de adição para promover a junção dos componentes. Como os materiais de base não se fundem, o mecanismo de junção ocorre via capilaridade do metal de adição nas superfícies a serem unidas, gerando, após a solidificação, juntas de natureza mecânica e difusional (OLSON et al., 1993).

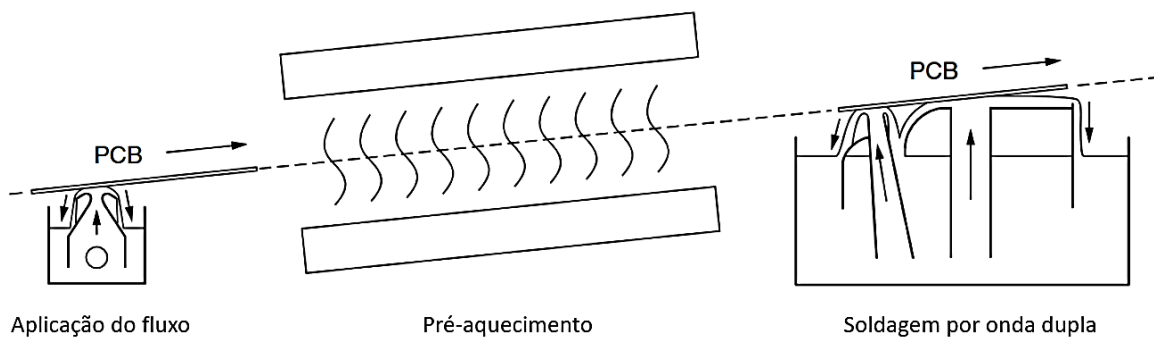
Geralmente, o termo designado à soldagem no inglês (*welding*) trata das técnicas que envolvem a fusão parcial de pelo menos um dos metais de base (VAIDYA et al., 2010; PARKER, 1989), com exceção de processos mais recentes relacionados às áreas de soldagem no estado sólido (e.g. *friction stir welding*). Já para as técnicas de soldagem branda e brasagem, emprega-se os termos *soldering* e *brazing*, respectivamente, uma vez que os materiais de base permanecem no estado sólido e a união ocorre com o auxílio de um metal de adição. Uma vez que a denominação em português (“soldagem branda”) herdou certa ambiguidade por classificar o processo em destaque como soldagem, optou-se pela utilização de palavras como “junção”, “união” e seus derivados para se dirigir às juntas soldadas ao longo do texto, a não ser que se queira identificar especificamente a técnica em questão.

Diferentemente do processo de brasagem, as temperaturas *liquidus* ( $T_L$ ) das ligas empregadas na soldagem branda se encontram no intervalo de temperaturas inferiores a 450°C. Outra peculiaridade deste processo consiste na utilização de um agente químico denominado fluxo. Como será detalhado mais adiante, o fluxo desempenha um papel-chave no aumento da molhabilidade do metal de adição sobre as superfícies de junção, facilitando a união das ligas por meio do mecanismo mencionado anteriormente (OLSON et al., 1993). As representações dispostas na **Figura 2.1** mostram os principais tipos de juntas que são resultantes do processo de soldagem branda, destacando a localização do metal de adição para cada caso.



**Figura 2.1.** Representação esquemática das possíveis configurações de juntas unidas por soldagem branda: **(a)** Junta sobreposta (*lap joint*); **(b)** Junta dobrada (*lock seam joint*); **(c)** Junta de topo (*butt joint*) e **(d)** Junta tubular (*pipe joint*). Adaptado de Schwartz (2014, p. 10).

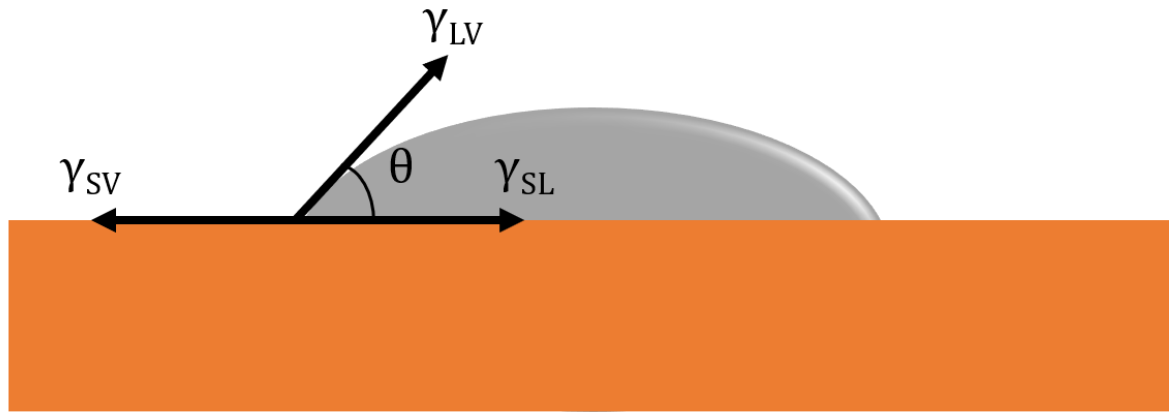
Atualmente, a soldagem branda ocupa uma posição importante na indústria de eletroeletrônicos. Dentre os processos de soldagem branda mais comuns nesta indústria, pode-se citar a soldagem por refusão (*reflow*) e por ondas (*wave*). No primeiro, utiliza-se uma pasta contendo fluxo incorporado às partículas do metal de adição. Tal pasta promove uma fixação preliminar dos dispositivos a serem unidos à placa de circuito impresso. Em seguida, a placa é levada a um forno – onde ocorre aquecimento e a fusão controlada do metal de adição, sendo por fim resfriada. Já no método de ondas, deposita-se uma certa quantidade de fluxo nas áreas das juntas, realizando um pré-aquecimento posterior para dar início à atividade do fluxo e também para amenizar os efeitos de choque térmico nas etapas subsequentes. Depois, uma ou mais ondas do metal de adição líquido atinge as regiões de interesse pelo lado inferior, gerando as juntas após o resfriamento. A **Figura 2.2** exemplifica o processo de soldagem branda por ondas onde se faz o uso de uma onda turbulenta inicial para promover a junção dos componentes à placa, seguida de uma onda laminar para remover o excedente de metal líquido da superfície (LEE, 2002).



**Figura 2.2.** Exemplo de processo de soldagem branda por ondas duplas. Adaptado de Lee (2002, p. 18).

Tanto o método por refusão quanto por ondas possuem um alto grau de automatização nesse tipo de indústria, e suas variações podem ser escolhidas de acordo com o investimento inicial disponível, escala de produção e tipos de metal de adição e substrato (LEE, 2002). A fabricação de alguns produtos deste setor pode envolver milhares de juntas utilizando esses processos, como no caso de microcomputadores (BRANDI, 2012). Para garantir que a união das ligas seja de boa qualidade, realiza-se um estudo da molhabilidade do metal de adição sobre o substrato onde o metal líquido permeia.

A **Figura 2.3** reúne os principais componentes que descrevem o molhamento de um líquido sobre certa superfície. Para o exemplo específico da soldagem branda, três tipos de fase podem coexistir durante o processo: sólida (substrato). Líquida (metal de adição) e líquida/gasosa (fluxo). Na transição de cada uma das fases, existe uma tensão superficial  $\gamma$  associada à afinidade entre as fases presentes no sistema. O critério de molhamento da fase líquida, por sua vez, é dado pelo ângulo de contato  $\theta$  entre  $\gamma_{LV}$  e  $\gamma_{SL}$ . Quando  $\theta$  é inferior a  $90^\circ$ , diz-se que o líquido tende a molhar o substrato; já para  $\theta$  maior que  $90^\circ$ , a fase líquida não molha a superfície (BRANDI, 2012; JIANG et al., 2021).



**Figura 2.3.** Componentes  $\gamma$  de tensão superficial para uma gota sobre dada superfície, sendo  $\gamma_{SV}$  a tensão sólido-vapor,  $\gamma_{LV}$  a tensão líquido-vapor e  $\gamma_{SL}$  a tensão sólido-líquido. Adaptado de Jiang et al. (2021, p. 22734).

A **Equação 2.1** (JIANG et al., 2021), derivada da relação de Young, estabelece a relação entre o ângulo de molhamento e as três componentes interfaciais presentes do líquido sobre o substrato. Idealmente, o espalhamento do líquido na superfície é melhorado a partir da redução do ângulo  $\theta$ , isto é, com o aumento do valor de  $\cos \theta$ . Assim, é desejável que fatores como parâmetros de processo, composição do metal de adição e condição inicial do substrato promovam um aumento da tensão superficial sólido-vapor  $\gamma_{SV}$  e diminuição das tensões superficiais líquido-vapor  $\gamma_{LV}$  e sólido-líquido  $\gamma_{SL}$ .

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (2.1)$$

A princípio, a tensão superficial sólido-vapor é fortemente influenciada pelo tipo de substrato sólido sendo utilizado ou por sua condição superficial. Na soldagem branda, é comum empregar o uso de fluxo que atua na desoxidação da superfície metálica, fazendo com que o metal de adição líquido tenha contato direto com o substrato, melhorando a interação química entre os dois componentes e, conseqüentemente, aumentando  $\gamma_{SV}$ .

Em se tratando dos substratos na indústria eletrônica, opta-se pela utilização de materiais dielétricos para garantir que a condutividade elétrica ocorra apenas nos

locais onde os circuitos se encontram, sem perdas consideráveis de energia para outros meios. Esses substratos podem ser cerâmicos, metálicos (desde que sejam envoltos por materiais isolantes), compósitos ou de origem orgânica. Em contrapartida, o molhamento de ligas de soldagem branda nessas superfícies é relativamente baixo. Para contornar esse problema, realiza-se o revestimento da superfície com uma fina camada de material metálico (SCHWARTZ, 2014). Na produção de placas de circuitos impressos, por exemplo, são usados substratos laminados de epóxi e fibra de vidro (GARDINER, 2014) recobertos por uma fina camada metálica de cobre ou níquel, com espessura variando entre 18  $\mu\text{m}$  a 71  $\mu\text{m}$ . Em relação ao níquel, o cobre possui a vantagem de poder reagir prontamente com certos metais de adição (e.g. Sn-Pb) utilizando fluxos específicos, sem a necessidade de etapas adicionais de acabamento superficial e adição de camadas protetivas. Já uma superfície de Ni não protegida exige a utilização de fluxos mais reativos para que a molhabilidade do metal de adição seja suficiente para promover a união do componente ao substrato (SCHWARTZ, 2014).

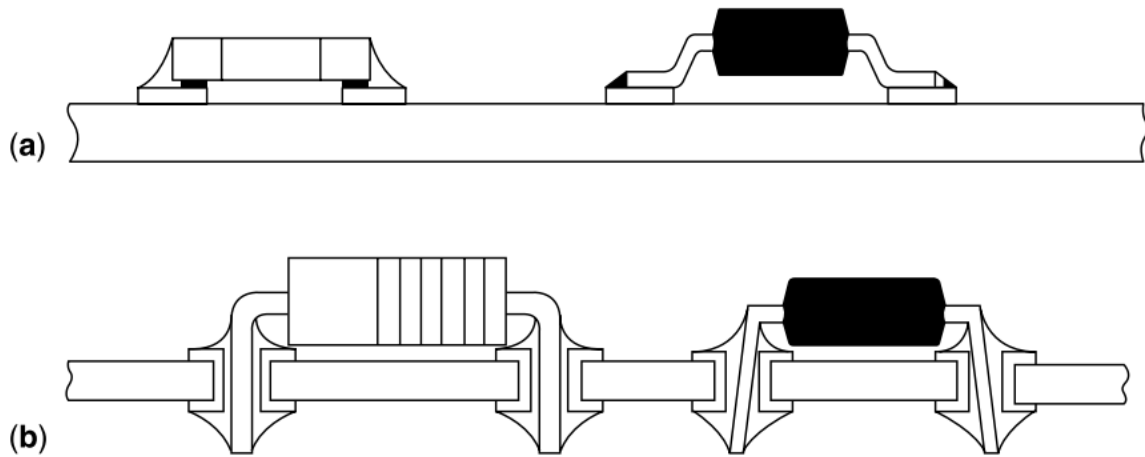
Já o termo relacionado à interface líquido-vapor associa-se à atuação do fluxo no metal de adição, à composição química deste e à temperatura em que a técnica de soldagem branda ocorre. Além de conter os óxidos destacados do substrato, o fluxo também carrega os óxidos formados na reação do metal de adição líquido com a atmosfera. Assim, para evitar que essas partículas influenciem a molhabilidade do líquido de maneira deletéria, é necessário que os dois tipos de óxidos sejam dissolvidos no fluxo de modo que sua viscosidade não apresente aumentos consideráveis. Em se tratando da composição química do metal de adição, deve-se optar por elementos de liga que tenham um baixo valor de  $\gamma_{LV}$  e que formam composições eutéticas de baixa  $T_L$ , garantindo a fluidez do metal de adição durante a junção. Por fim, a temperatura do processo terá impacto na eficiência com que o fluxo atua em relação às camadas de óxido presentes no substrato. Nesse sentido, recomenda-se que a temperatura não seja superior a um valor recomendado a fim de evitar a degradação de componentes químicos presentes no fluxo. Por outro lado, temperaturas muito baixas também podem diminuir a atividade química do fluxo, reduzindo a atuação do agente (BRANDI, 2012).

## 2.2 LIGAS DE SOLDAGEM BRANDA LIVRES DE CHUMBO

### 2.2.1 Contexto

O interesse pelo desenvolvimento de novas ligas de soldagem branda teve um aumento considerável após mudanças em setores onde essa técnica predomina. No final da década de 70, a indústria eletrônica enfrentava grandes desafios para conciliar as demandas de desenvolvimento no setor e as necessidades de densificação dos circuitos elétricos. Os componentes das placas de circuitos impressos, por exemplo, eram fixados utilizando métodos de *through-hole technology* (THT), envolvendo o encaixe dos componentes ao circuito por meio de ganchos junto ao metal de adição. Contudo, além de ocuparem um volume adicional no circuito, os ganchos inutilizavam boa parte da área oposta das placas.

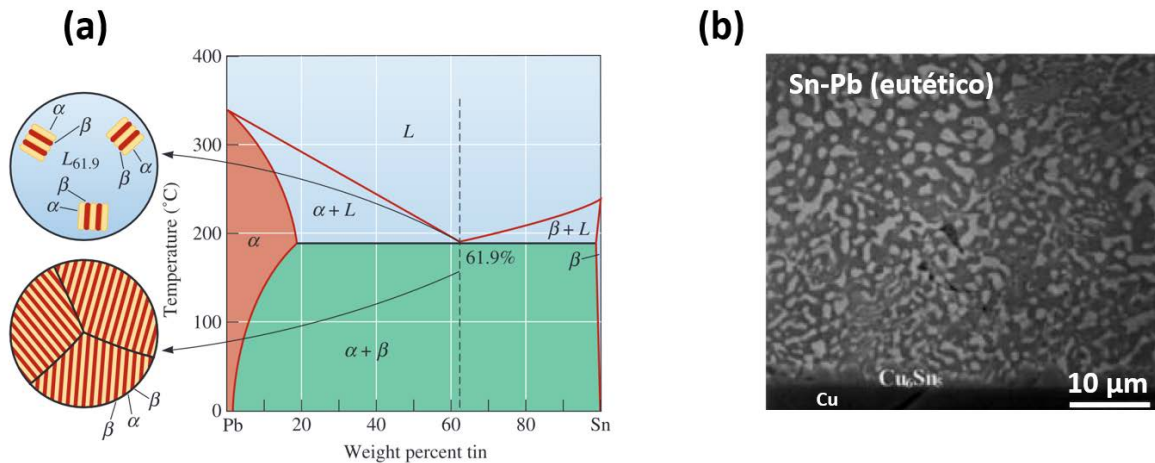
Em um contexto de contínua densificação e miniaturização dos circuitos elétricos, os métodos de THT vinham sofrendo diversas dificuldades de utilização na indústria eletrônica, haja vista a diminuição do diâmetro dos furos para acoplar os componentes aos circuitos. A partir desse momento, técnicas de *surface mount technology* (SMT) começaram a ganhar mais relevância e notoriedade nesse setor. A premissa de implementação desse processo era bastante benéfica, uma vez que viabilizava a solução dos problemas supracitados, garantindo o melhor aproveitamento dos circuitos elétricos (LEE, 2002). A **Figura 2.4** evidencia a diferença entre as tecnologias THT e SMT voltadas para a conexão dos componentes aos circuitos.



**Figura 2.4.** Diferenças entre as tecnologias de **(a)** *surface mount technology* (SMT) e **(b)** *through-hole technology* (THT) na conexão de dispositivos em placas de circuitos impressos (LEE, 2002).

Até então, as ligas de chumbo como a Sn-37%Pb (eutética) e Sn-40%Pb se apresentavam como ótimas candidatas para suprirem as demandas da indústria eletrônica como metais de adição, detendo propriedades térmicas, mecânicas e elétricas apropriadas para as aplicações em serviço. Além disso, a molhabilidade do metal líquido assegurava uma ótima qualidade de juntas, com uma temperatura eutética,  $T_E$ , de cerca de 183°C (REN; COLLINS, 2020). Assim, fatores como a simplicidade da composição da liga, sua eficiência energética de processamento e baixo custo fizeram com que as ligas Sn-Pb estabelecessem uma posição importante no ramo eletrônico, acompanhando os avanços tecnológicos das décadas seguintes. As **Figuras 2.5a** e **2.5b** mostram o diagrama de equilíbrio do sistema Sn-Pb e um exemplo de microestrutura de uma liga eutética Sn-Pb unida a um substrato de cobre por soldagem branda, respectivamente.





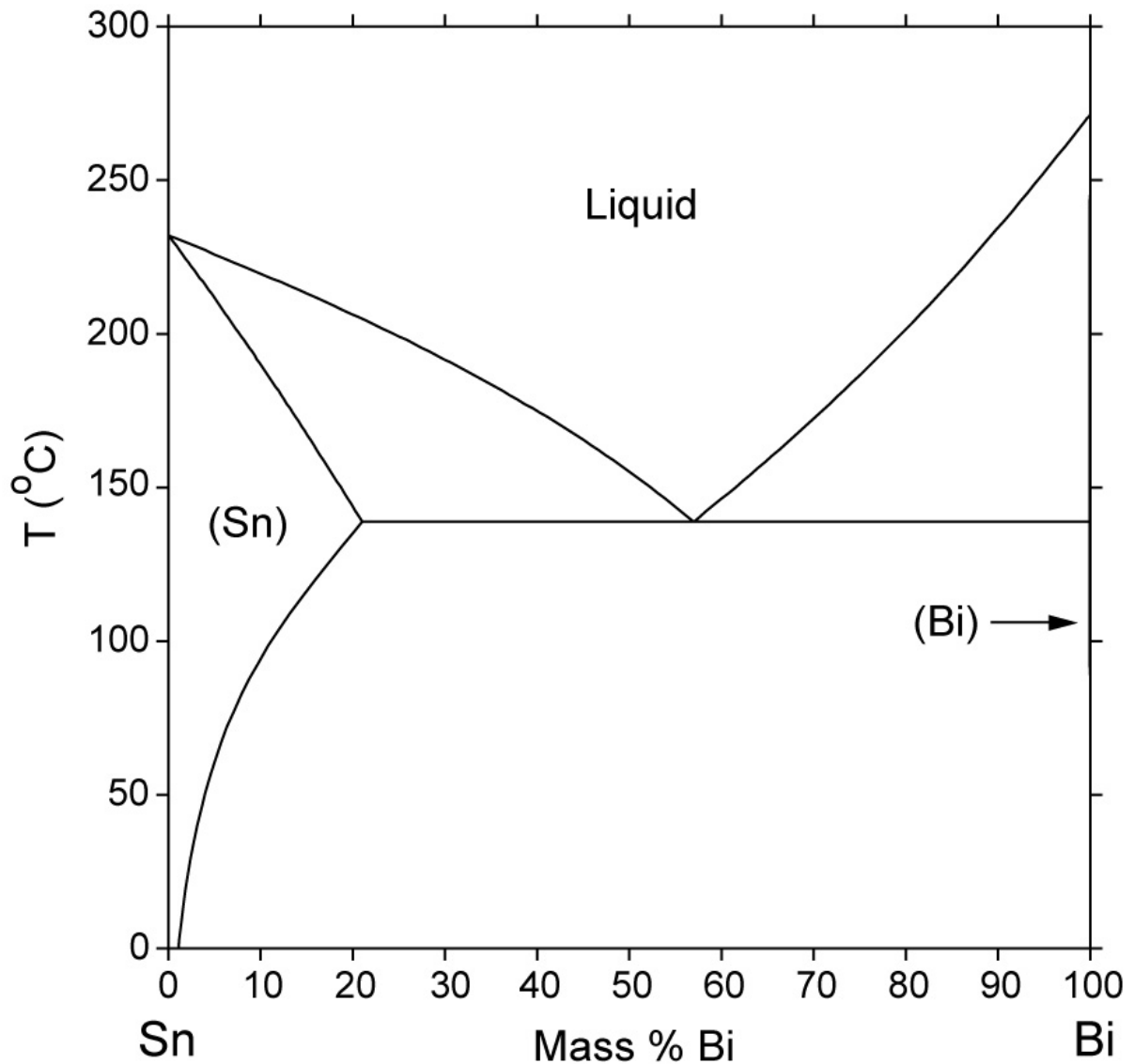
**Figura 2.5. (a)** Diagrama de equilíbrio do sistema Sn-Pb, destacando a evolução da microestrutura na composição eutética a partir do líquido (ASKELAND; FULAY; WRIGHT, 2011); **(b)** micrografia de uma liga eutética Sn-Pb em contato com um substrato de cobre registrada por microscopia eletrônica de varredura, adaptado de Choi et al. (1999, p. 1211).

Por outro lado, certas entidades ao redor do mundo começaram a questionar o uso desenfreado de ligas à base de Pb em detrimento aos seus possíveis impactos ambientais e na saúde humana. Em meados da década de 80, uma medida que limitava o uso de chumbo na composição de fluxos, metais de adição e ligas metálicas destinadas ao transporte de água potável entrou em vigor nos Estados Unidos (EPA, 2021). Alguns anos depois, a publicação da *International Standards Organization* (ISO) 14001 (ISO, 1996) pressionou ainda mais as indústrias a buscarem por práticas de manufatura mais sustentáveis, não recomendando o uso de Pb em ligas metálicas. Por fim, em julho de 2006, a diretiva RoHS (*Restriction of Certain Hazardous Substances*) (ROHS, 2006), que limita o uso de certas substâncias tóxicas a uma determinada porcentagem, banuiu a utilização de chumbo em componentes eletrônicos de consumo em massa em todo o território europeu. Por se tratar de um mercado estratégico, outros países que desempenhavam um papel relevante na indústria eletrônica precisaram adotar medidas similares para continuarem atuando na Europa (PUTTLITZ; STALTER, 2004). Como exceção, produtos que exijam uma alta performance de interconexão fornecida por soldas Sn-Pb – como em equipamentos das áreas industriais, médica e de medição – não entram nas restrições da RoHS (RODRIGUES, 2013).

Desde então, diversas ações vêm sendo empenhadas para a busca de novas ligas para soldagem branda que sejam livres de chumbo. Uma possível alternativa para tal problemática baseia-se na utilização das ligas Sn-Bi. A princípio, as propriedades da liga eutética Sn-Bi não são muito boas em relação às propriedades do Sn-Pb. Nesse sentido, como será detalhado a seguir, medidas como a modificação do substrato e a adição de outros elementos de liga têm sido estudadas para potencializar o uso de ligas Sn-Bi na indústria eletrônica.

### 2.2.2 Ligas Sn-Bi

A **Figura 2.6** mostra o diagrama de equilíbrio do sistema Sn-Bi. As curvas do gráfico indicam uma reação invariante do tipo eutética  $L \rightarrow Bi + Sn$  que ocorre a  $138,8^{\circ}\text{C}$  para 56,97% Bi (% em peso). Também, é nessa temperatura que o Bi apresenta maior solubilidade no Sn, sendo admitido em um teor de 21,01% em solução na rede do estanho (NIST). No campo em que coexistem as fases sólidas de bismuto e estanho, os átomos de Bi se organizam em uma estrutura cristalina romboédrica, enquanto no Sn- $\beta$  observa-se uma estrutura tetragonal de corpo centrado. Para este último, algumas transformações alotrópicas podem ser notadas, com a transição mais notória ocorrendo por volta de  $13,2^{\circ}\text{C}$  (Sn- $\beta \rightarrow$  Sn- $\alpha$ ). Os átomos na rede do Sn- $\alpha$  passam a compor uma estrutura cristalina cúbica do diamante.

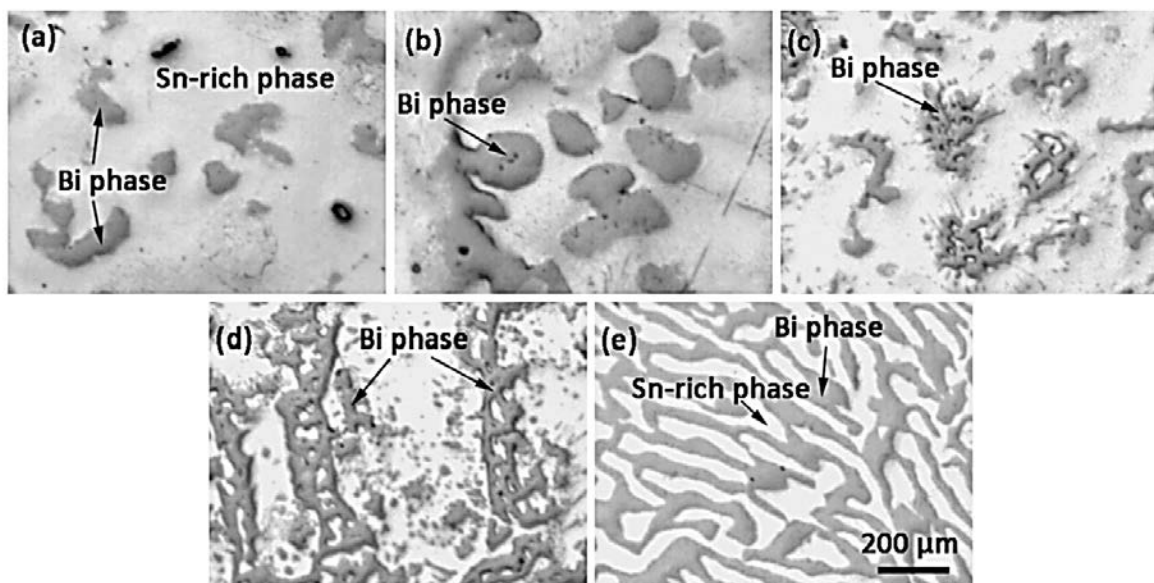


**Figura 2.6.** Diagrama de fases do sistema Sn-Bi (NIST).

A transformação alotrópica  $\beta \rightarrow \alpha$  também é popularmente conhecida como “peste do estanho”. Nesse caso, quando uma liga de estanho sofre essa transição, diversas erupções visíveis macroscopicamente surgem na superfície do objeto. Esse fenômeno é acompanhado por um aumento no volume da rede cristalina e na fragilidade do material como um todo, levando à falha catastrófica do componente. No entanto, apesar de essa transformação ser prevista para ocorrer em uma temperatura crítica para o uso para aplicações cotidianas, o tempo de nucleação da fase  $\alpha$  é demasiado longo, principalmente quando existem elementos dissolvidos na rede cristalina do Sn, sendo o bismuto um deles. Para fins de comparação, alguns estudos da literatura reportam a ausência do evento alotrópico no equilíbrio para uma

liga Sn-37%Pb sob condições extremas de ambiente, permanecendo a  $-18^{\circ}\text{C}$  durante 22 meses sem apresentar a transformação (FIORUCCI; FILHO; OLIVEIRA, 2012). No contexto da técnica de soldagem branda, Dimaio et al. (2011) complementam que fatores como a utilização da liga em pasta e o tipo de fluxo também contribuem para a supressão da nucleação da fase  $\alpha$  para o estanho puro e ligas Sn-Cu.

Em termos microestruturais, as ligas Sn-Bi hipoeutéticas tendem a apresentar uma matriz Sn- $\beta$  (fase primária) contendo partículas dispersas de bismuto. À medida que o teor de Bi aumenta, a microestrutura passa a adquirir uma morfologia gradualmente lamelar até atingir a composição eutética (JIANG et al., 2021; YE et al., 2015). Outros fatores que influenciam na morfologia das partículas de Bi podem envolver a presença de elementos de liga e a taxa de resfriamento empregada durante a solidificação do material (SILVA et al., 2017). A **Figura 2.7** destaca as diferenças microestruturais observadas pelo aumento gradual do teor de Bi.



**Figura 2.7.** Alteração da microestrutura de ligas Sn-Bi com as seguintes composições: **(a)** Sn-3,6%Bi; **(b)** Sn-7,25%Bi; **(c)** Sn-14,5%Bi; **(d)** Sn-29%Bi e **(e)** Sn-58%Bi (% em peso). Adaptado de Ye et al. (2015, p. 3631).

Geralmente, o *design* de novas ligas para soldagem branda livres de chumbo segue alguns critérios que estabelecem os principais atributos que o produto final

deve ter para ser um substituto robusto das ligas Sn-Pb. Puttlitz e Stalter (2004), por exemplo, enumeram os seguintes requisitos para os elementos que constituirão essas novas ligas na indústria eletrônica: não tóxico; alta disponibilidade na crosta terrestre; condutividade térmica e elétrica adequadas; propriedades mecânicas suficientes para atenderem as solicitações em serviço; compatibilidade com elementos utilizados nos recobrimentos de terminais; viabilidade econômica; intervalo de temperatura adequado para a soldagem e desempenho em aplicações; similaridade com a liga eutética Sn-Pb.

Nesse sentido, a **Tabela 2.1** lista algumas características preliminares para avaliar o potencial de certas combinações (BRANDI, 2012). Em um primeiro momento, nota-se que os elementos Sn e Pb detêm baixas temperaturas de fusão se comparados ao Zn e ao Sb, por exemplo. Além disso, a tensão superficial líquido-vapor do Pb a 350°C é relativamente baixa, o que garante uma boa molhabilidade para os metais de adição que utilizam o chumbo em sua composição. Ao considerar a restrição para o uso dessas ligas, o Bi se apresenta como um possível elemento para a substituição do Pb, tendo em vista o seu baixo valor de  $\gamma_{LV}$  (350 mN/m vs. 448 mN/m do chumbo) e com valor de temperatura de fusão próximo à temperatura do Pb.

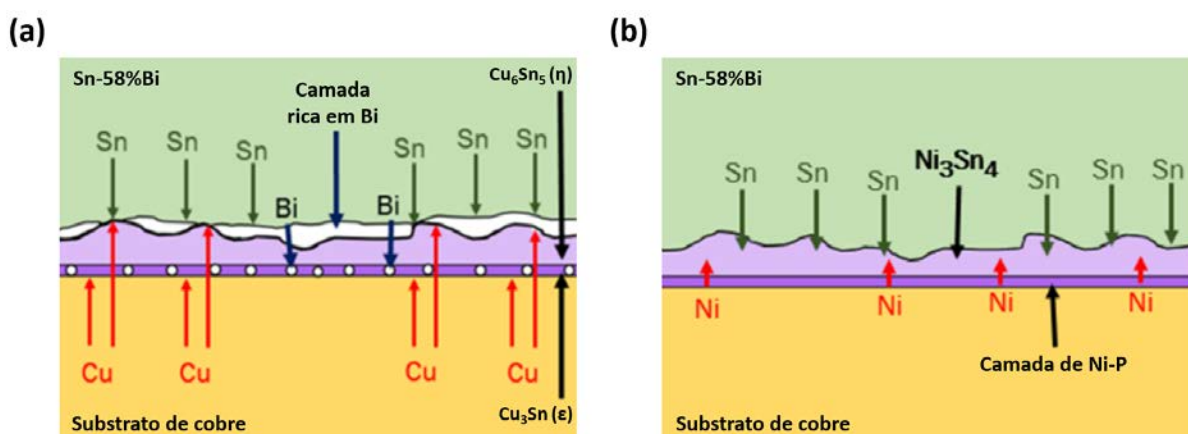
**Tabela 2.1.** Características do Pb e de potenciais elementos para composições de ligas de soldagem branda livres chumbo. Adaptado de Brandi (2012, p. 23).

Elemento	Temperatura de fusão (°C)	Tensão líquido-vapor $\gamma_{LV}$ a 350°C (mN/m)
Pb	327	448
Sn	232	541
Bi	271	350
In	157	543
Sb	631	(Sólido a 350°C)
Zn	420	(Sólido a 350°C)

Já para os casos do In e do Zn, apesar de ambos os elementos não se mostrarem tão adequados para serem componentes em predominância sob o contexto e os critérios anteriores, é necessário levar em conta os seus efeitos na possível solução de um desafio que dificulta a substituição plena das ligas Sn-Pb

pelas ligas Sn-Bi na indústria eletrônica. Conforme a camada de reação Sn-Bi/Cu esquematizada na **Figura 2.8a**, dois tipos de intermetálicos podem ser formados quando a liga eutética Sn-58%Bi se solidifica sobre um substrato de cobre. O primeiro deles é o  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  ( $\eta$ ) ou  $\text{Cu}_6(\text{Sn},\text{Bi})_5$ , próximo ao lado da liga. Já sobre o cobre, aparece uma camada do segundo intermetálico  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  ( $\epsilon$ ). Nesse caso, a formação da fase  $\eta$  acaba sendo extremamente deletéria para as propriedades mecânicas da junta, uma vez que uma rica camada de Bi é gerada quando os átomos de estanho da liga migram em direção ao cobre para formarem o  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ . Tal camada é bastante propícia à propagação de trincas, fragilizando a união como um todo. Adicionalmente, devido à baixa solubilidade do bismuto na fase  $\epsilon$ , algumas partículas ricas do elemento podem segregar ao redor da área a partir da transformação  $\eta \rightarrow \epsilon$ , podendo deixar vazios na região.

A **Figura 2.8b**, por sua vez, esquematiza a supressão da camada rica em Bi por meio do recobrimento do substrato com uma camada de níquel fósforo. No lugar das fases  $\eta$  e  $\epsilon$ , o intermetálico  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  é formado, e como o seu crescimento possui uma cinética relativamente lenta, a região de Ni-P atua como uma barreira difusional para a migração do cobre em direção ao Sn-Bi, evitando a segregação de bismuto em camada vizinha ao metal de adição (YANG et al., 2015; LIU; SHANG, 2001; SHEN; TAN; CHEN, 2013; KANG; RAJENDRAN; JUNG, 2021; YOON; LEE; JUNG, 2002).



**Figura 2.8.** Características da interface de reação da liga eutética Sn-58%Bi sobre um substrato de cobre **(a)** sem recobrimento e **(b)** com uma camada de Ni-P. Adaptado de Kang, Rajendran e Jung (2021, p. 12).

Similarmente, a presença de elementos de liga na composição da liga Sn-Bi pode atuar na redução da formação da fase  $\eta$  – diminuindo, portanto, o efeito da camada rica em Bi -, caso o elemento tenha maior tendência a formar fases intermetálicas com o Sn no lugar do Cu. Na literatura, é reportado que o In tem a capacidade de ocupar o lugar do Sn na fase  $\text{Cu}_6(\text{Sn},\text{Bi})_5$ , reduzindo o volume da fase  $\eta$  na microestrutura final (CHEN et al., 2015). Outra peculiaridade deste elemento consiste no aumento de partículas de Sn primárias no formato esférico. Devido à boa interação entre as redes do índio e do estanho, os átomos de In tendem a se dissolver em quantidades razoáveis no Sn ao longo da solidificação. Isso contribui para um aumento da ductilidade que chega a um valor de 0,44, mais que o dobro do valor típico relacionado à liga eutética do sistema Sn-Bi. Esse acréscimo altera as demais propriedades de resistência mecânica da liga de maneira irrisória, as quais são associadas ao efeito endurecedor das partículas de Bi. No entanto, para teores de In acima de 2,5%, o valor da ductilidade cai de modo considerável devido à formação do intermetálico  $\text{BiIn}$  (KANG; RAJENDRAN; JUNG, 2021; CHEN et al., 2015).

Em se tratando da influência do zinco, Shen et al. (2014) indicaram a possibilidade de impedimento da formação da fase  $\eta$  para ligas Sn-40%Bi-2%Zn-0,1%Cu, devido à maior afinidade química de reação do Zn com o Cu em relação ao Sn. Além disso, a formação de partículas do tipo  $\text{CuZn}_2$  na microestrutura podem promover um aumento na resistência à tração da liga, dificultando o movimento de discordâncias. Outro trabalho (MA; WU, 2015) associa o aumento das propriedades mecânicas de ligas Sn-58%Bi-0,7%Zn ao refino das partículas de Bi na microestrutura. Para baixos teores, tal elemento forma uma camada de  $\text{CuZn}$  e  $\text{Cu}_6(\text{Sn},\text{Zn})_5$  na interface de reação junta/cobre, o que retarda a difusão dos átomos de Cu em direção ao Sn.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização das simulações termodinâmicas, foi utilizado o *software* Thermo-Calc 2021a disponível no Laboratório de Solidificação por meio do grupo Microestrutura e Propriedades em Processos de Solidificação (M2PS - DEMa/UFSCar). O Thermo-Calc emprega a metodologia CALPHAD (*Calculation of Phase Diagrams*) para modelar o comportamento termodinâmico, cinético, e de outras características associadas a sistemas multicomponentes (KROUPA, 2012). Nesse método, faz-se o acesso a uma base de dados termodinâmica a qual contém informações específicas acerca da energia livre de Gibbs de cada uma das fases possíveis de serem formadas em um sistema composto por diferentes elementos. Assim, para condições específicas de temperatura, pressão e teor de elemento presente, o valor da energia livre de cada uma das fases é minimizado, indicando a estabilidade ou metaestabilidade dos componentes no sistema (BOTTA, 2021).

Na maior parte das simulações, a base de dados TCS Solder versão 3.3 (TCSLD3) foi usada para a realização dos cálculos termodinâmicos. Essa base contém a descrição de fases associadas aos principais componentes empregados em ligas para soldagem branda, viabilizando a análise de possíveis ligas ternárias baseadas em ligas Sn-Bi para operações de soldagem branda (THERMO-CALC).

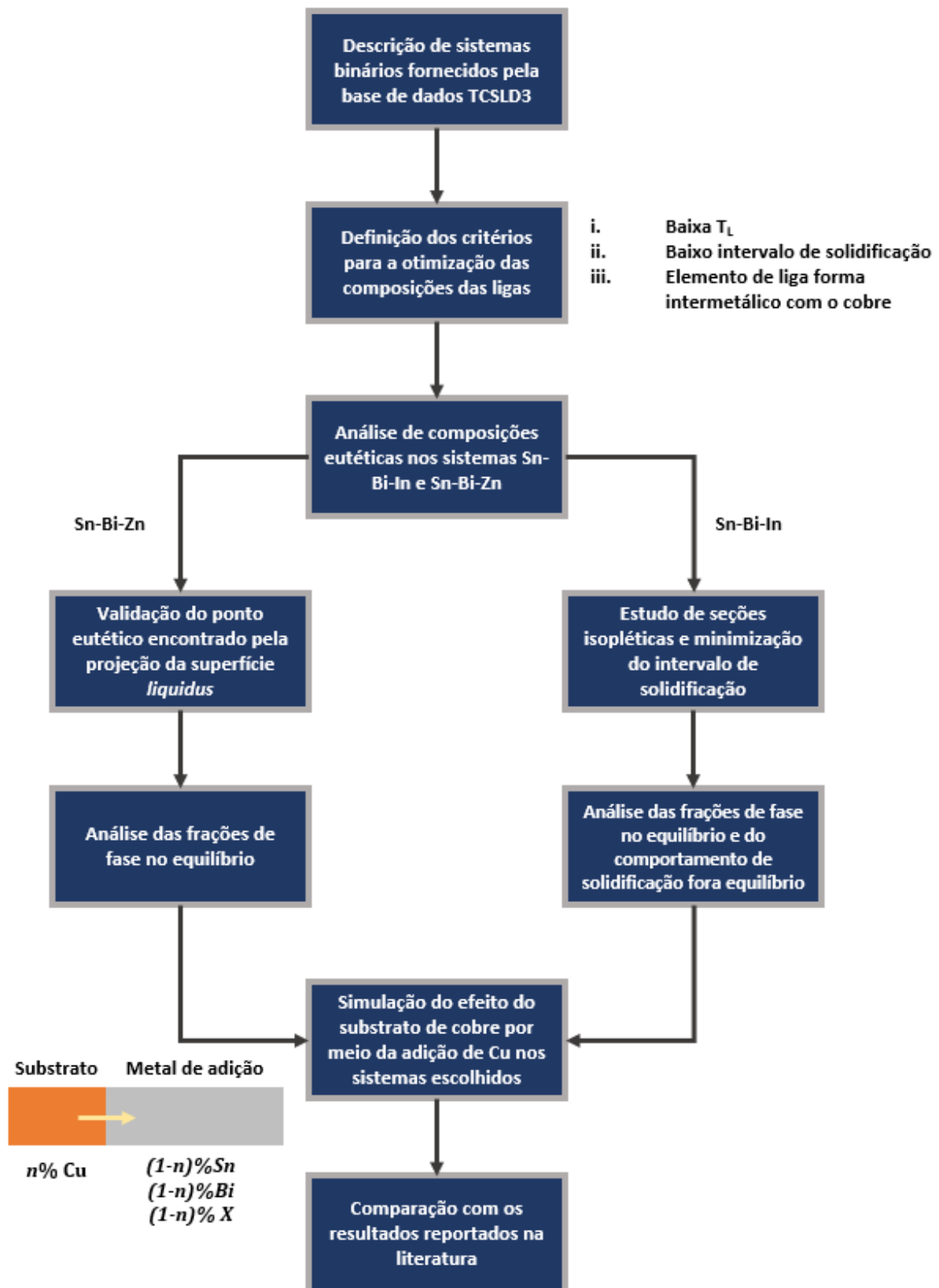
Inicialmente, foram feitos alguns cálculos preliminares gerando diagramas binários para avaliar se a descrição oferecida pela base TCSLD3 condizia com os resultados previstos na literatura. Na sequência, iniciou-se a busca por composições envolvendo adição dos elementos In e Zn, utilizando como referência gráficos de frações de fases, curvas de Scheil (solidificação em condições fora de equilíbrio) e seguindo os seguintes critérios:

- i. A liga deve apresentar uma temperatura *liquidus* baixa, preferencialmente inferior à  $T_L$  observada na reação eutética do sistema Sn-Bi;
- ii. O intervalo de solidificação  $\Delta T$  da liga deve ser minimizado uma vez que, na prática, altos intervalos podem levar a defeitos como, por exemplo, trincas a quente (KANG; RAJENDRAN; JUNG, 2021);
- iii. Para validar as composições obtidas dentro dos critérios anteriores, os elementos de liga devem formar fases intermetálicas com o cobre a fim de reduzir ou suprimir a nucleação das fases deletérias  $Cu_6Sn_5$  e  $Cu_3Sn$ .



A princípio, estudou-se a ocorrência de reações eutéticas nos sistemas ternários escolhidos por meio da funcionalidade de *Fix phase* disponível no Thermo-Calc. Com ela, é possível encontrar os pontos de temperatura e composição onde essas reações estão previstas fixando-se as fases que participam da reação invariante no lugar das condições de contorno usuais (temperatura, composição e quantidade de mols total no sistema). Teoricamente, como o ponto eutético pressupõe a coexistência de todas as fases sólidas resultantes junto à fase líquida, assume-se que a quantidade de todas as fases presentes no sistema para esse caso é nula, já que cada uma se encontra na iminência de sua formação/decomposição. Para garantir a convergência dos cálculos nos amplos intervalos de temperatura e composição analisados, utiliza-se uma sequência de calculadoras de equilíbrio (*Equilibrium Calculator*) que visa a guiar os cálculos para o encontro da reação de interesse. Adicionalmente, outras análises de adição de In e Zn para composições ao redor da reação eutética do binário Sn-Bi foram realizadas.

Ao definir as composições desejadas, foram avaliadas algumas formas de implementar o efeito do substrato de cobre e da formação de seus intermetálicos com os elementos do metal de adição nas simulações. Primeiramente, uma observação nas isopleias das ligas definidas variando os teores de Cu e Sn foi cogitada, a fim de identificar as principais fases formadas com o cobre. No entanto, esse tipo de análise acaba sendo limitado, uma vez que o eixo x das seções isopléticas indicam a variação de dois elementos, sendo um deles o constituinte da composição da liga Sn-Bi-In ou Sn-Bi-Zn necessariamente. Dessa forma, optou-se por descrever o comportamento dos sistemas envolvendo Cu fixando diferentes teores de tal elemento e multiplicando a fração restante pela fração dos componentes presentes em cada uma das ligas. A **Figura 3.1** resume as etapas de avaliação de cada um dos sistemas a serem estudados neste trabalho.



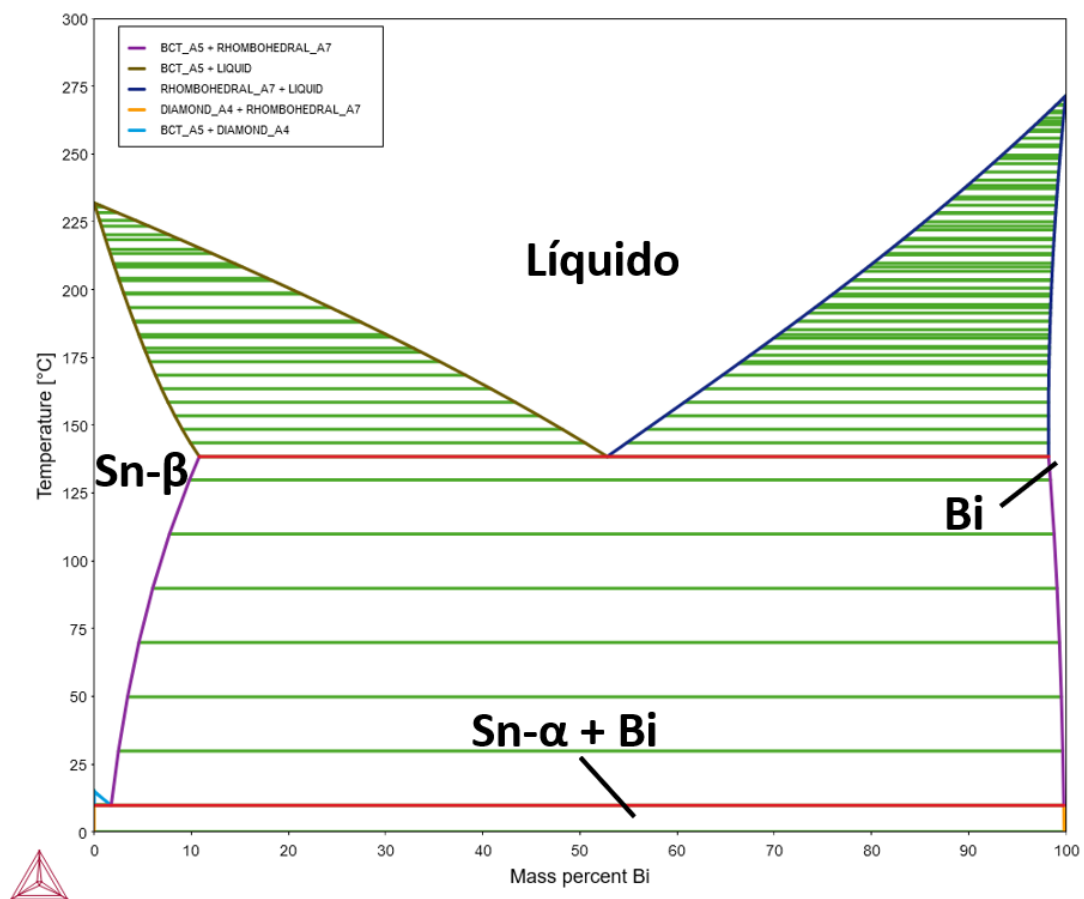
**Figura 3.1.** Etapas de avaliação e otimização dos sistemas Sn-Bi-In e Sn-Bi-Zn, juntamente à influência do cobre na forma de substrato.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 DESCRIÇÃO DOS DIAGRAMAS DE FASES Sn-Bi e Cu-Sn

A **Figura 4.1** evidencia o diagrama do sistema Sn-Bi fornecido pela base de dados TCSLD3. Em um primeiro momento, pode-se observar que os campos de fases se destoam daqueles observados no diagrama da base NIST previamente detalhado (**Figura 2.4**), haja vista a previsão de ocorrência da fase Sn- $\alpha$  para temperaturas inferiores a 9,8°C. Adicionalmente, apesar de a temperatura da reação eutética deste caso estar bem próxima à temperatura reportada pela literatura (138,4°C na base TCSLD3 e 138,8°C na NIST), notam-se diferenças acerca da máxima solubilidade de Bi na fase Sn- $\beta$  e, principalmente, na composição em que ocorre a reação eutética. A **Tabela 4.1** compara os dados complementares obtidos pelas duas bases.

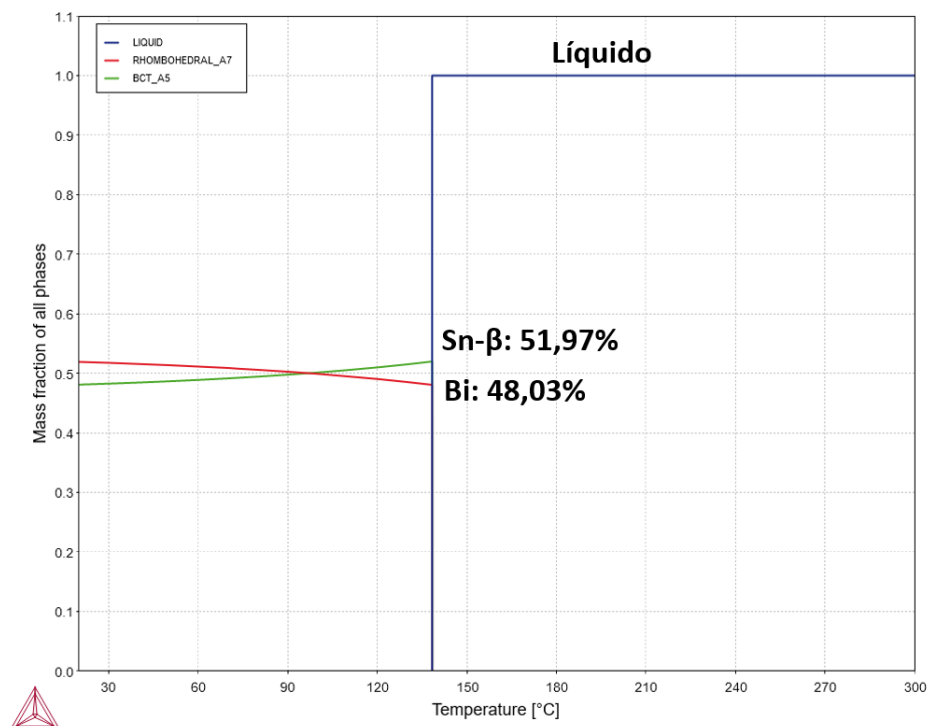


**Figura 4.1.** Diagrama de equilíbrio Sn-Bi calculado pela base de dados TCSLD3.

**Tabela 4.1.** Informações complementares sobre as reações invariantes do sistema Sn-Bi apresentadas pelas bases NIST e TCSLD3 (%p. = % em peso).

Base	Solubilidade de Bi em Sn- $\beta$ (%p.)	Temperatura da reação eutética (°C)	Composição da reação eutética (%p.)
TCSLD3	10,83	138,4	52,81
NIST	21,01	138,8	56,97

Para verificar o impacto das diferenças supracitadas, foram calculadas as frações de cada uma das fases presentes no equilíbrio na composição e temperatura eutética observadas nas respectivas bases. Enquanto os resultados disponibilizados pela TCSLD3 podem ser observados na **Figura 4.2**, o cálculo das frações de fases na temperatura eutética da base NIST – estimadas via regra da alavanca na **Figura 2.6** – encontram-se nas **Equações 4.1 e 4.2**. Na prática, a distinção entre as frações de fase no ponto de ocorrência da reação eutética levou a uma diferença percentual relativamente baixa, sendo esta da ordem 2,4%.

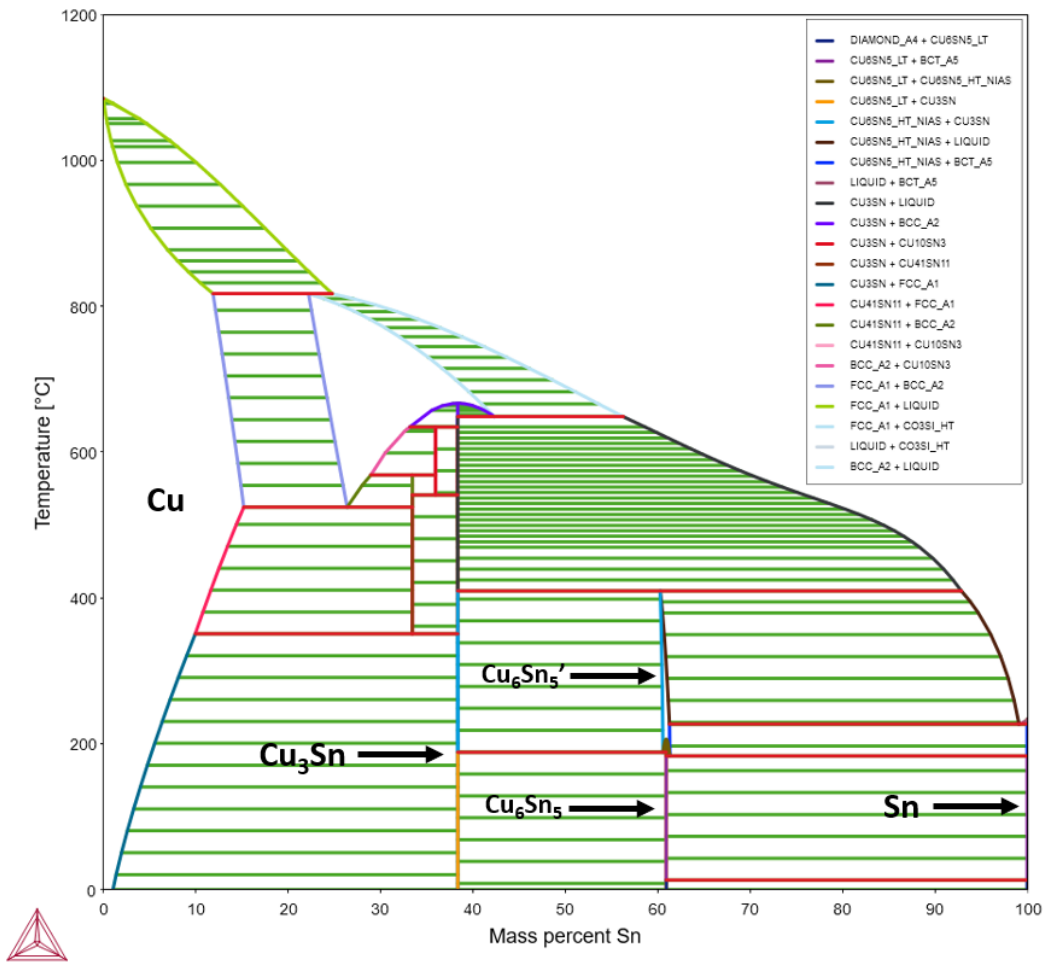


**Figura 4.2.** Frações de fases da composição eutética do sistema Sn-Bi, evidenciando as frações de interesse na temperatura eutética tomando como referência a base de dados TCSLD3.

$$\text{Fração de Bi} = \frac{56,97 - 21,01}{100 - 0,11 - 21,01} = 45,59\%p. \quad (4.1)$$

$$\text{Fração de Sn } \beta = 100 - 45,59 = 54,41\%p. \quad (4.2)$$

Outra maneira de avaliar os desvios dos dados fornecidos pela base TCSLD3 baseou-se no cálculo de outros sistemas binários pertinentes às ligas de soldagem branda a serem verificadas neste trabalho. Como exemplo, foi selecionado o binário Cu-Sn que pode ser visualizado na **Figura 4.3**. Sua descrição é de considerável importância neste contexto, pois além de prover uma noção sobre a estabilidade dos campos das fases deletérias  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  e  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ , tal cálculo também detalha a composição dos intermetálicos disponibilizada pela base de dados (**Tabela 4.2**). Dessa vez, os valores de composição que delimitam a formação das fases de interesse foram bastante similares em relação às informações reportadas na literatura (NIST) para este sistema, enquanto as temperaturas de estabilidade das fases demonstraram certa variação. Uma descrição mais detalhada referente à confiabilidade da base de dados TCSLD3 pode ser encontrada no **Apêndice A**.



**Figura 4.3.** Diagrama de equilíbrio do sistema Cu-Sn fornecido pela base de dados TCSLD3, evidenciando a formação dos intermetálicos  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5^1$  e  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ .

**Tabela 4.2.** Informações sobre as temperaturas (T) e teores de Cu (C) de formação dos intermetálicos  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  e  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  previstos nas bases TCSLD3 e NIST.

Fase	$T_{\text{TCSLD3}}$ (°C)	$T_{\text{NIST}}$ (°C)	$C_{\text{TCSLD3}}$ (%p.)	$C_{\text{NIST}}$ (%p.)	Descrição da fase na base TCSLD3
$\text{Cu}_3\text{Sn}$	666,7	677,0	61,47	61,63	$(\text{Cu})_{0.75} (\text{Sn}, \text{Cu})_{0.25}$
$\text{Cu}_6\text{Sn}_5'$	409,4	415,0	38,80	39,07	$(\text{VA}, \text{Cu})_1 (\text{Sn}, \text{Cu})_1 (\text{VA}, \text{Cu})_1$
$\text{Cu}_6\text{Sn}_5$	206,0	187,5			$(\text{Cu})_{0.55} (\text{Sn})_{0.46}$

<sup>1</sup> Na literatura, é prevista a transformação alotrópica do intermetálico  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  em temperaturas próximas a 186°C, envolvendo a mudança da rede cristalina de hexagonal ( $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ) para monoclinica ( $\text{Cu}_6\text{Sn}_5'$ ) (LEE et al., 2021).

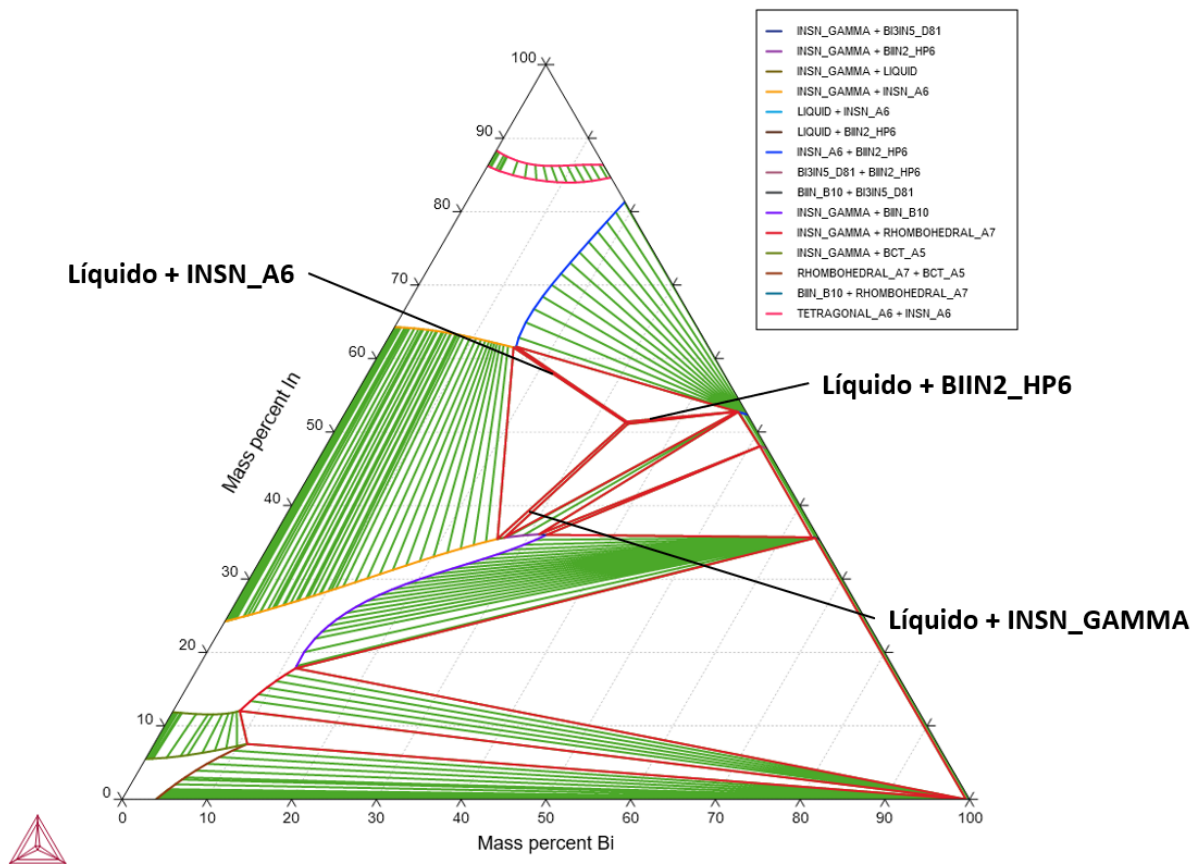
## 4.2 AVALIAÇÃO DE LIGAS ALTERNATIVAS DO SISTEMA Sn-Bi-In

Inicialmente, para o sistema ternário Sn-Bi-In, verificou-se a possibilidade de reações eutéticas que pudessem satisfazer os critérios térmicos de minimização da temperatura *liquidus* e do intervalo de solidificação da liga. Como pode ser visto na isoterma a 60°C da **Figura 4.4**, há evidências de ocorrência da reação invariante  $L \rightarrow \text{INSN\_A6} + \text{INSN\_GAMMA} + \text{BIIN2\_HP6}$  logo abaixo dessa temperatura. A condição de *Fix Phase* confirmou a reação eutética de interesse a 59,8°C com composição de 51,28%p. In e 33,86%p. Bi. Na literatura, resultados similares foram obtidos por meio da base COST 531 (MANASIJEVIĆ, 2019). Enquanto alguns estudos apontam a ocorrência de uma única reação eutética no sistema, outras pesquisas relatam múltiplos pontos em que ela é prevista, variando entre 56,5°C e 86°C (YOON et al., 1999). A **Tabela 4.3**, por sua vez, indica as descrições de cada uma das fases fornecidas pela base de dados TCSLD3.

**Tabela 4.3.** Informações dos sólidos gerados na composição do eutético ternário encontrado para o sistema Sn-Bi-In.

Fase	Descrição na base de dados TCSLD3
INSN_A6	(Sn, Bi, In) <sub>1</sub>
INSN_GAMMA	(Sn, Bi, In) <sub>1</sub>
BIIN2_HP6	(In) <sub>1</sub> (Sn, In) <sub>1</sub> (Sn, Bi, In) <sub>1</sub>





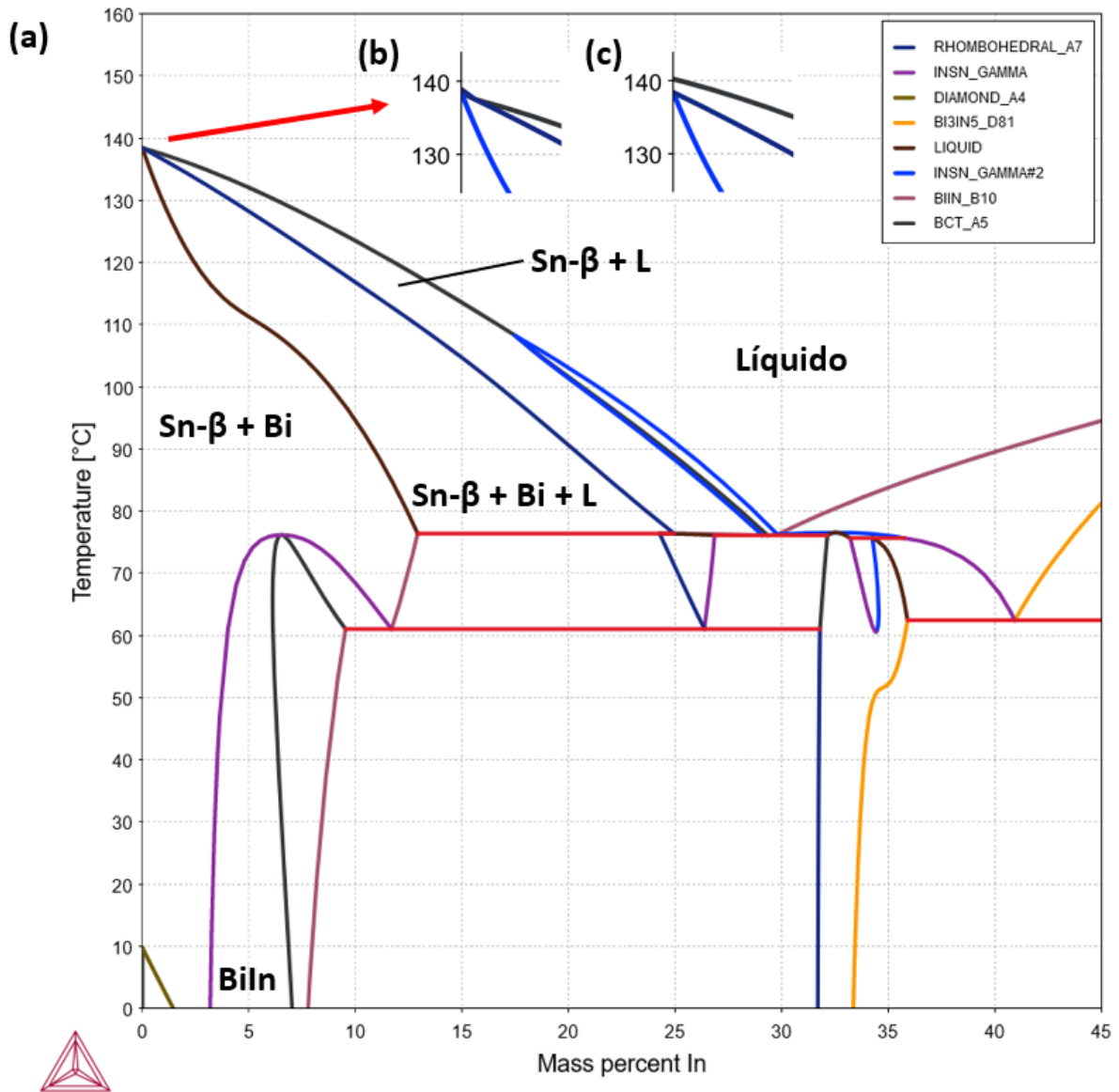
**Figura 4.4.** Isoterma do sistema ternário Sn-Bi-In a 60°C.

Em termos práticos, apesar de a minimização da  $T_L$  ser bastante favorável sob o aspecto energético, fatores como temperatura de operação usual de circuitos impressos e o custo associado à produção dessas ligas devem ser considerados no *design* utilizando novos metais de adição. Algumas placas de circuito impresso de baixa temperatura de transição vítrea são projetadas para operarem até 110°C (CADENCE, 2020), por exemplo, o que tornaria a utilização da liga eutética calculada inviável. Outro ponto relevante é que o In é um elemento bastante escasso na natureza (BRANDI, 2012), aumentando o custo da liga para composições onde o índio é predominante. A **Tabela 4.4** evidencia a diferença dos custos associados à obtenção do In e de outros elementos e ligas de pureza comercial de interesse para a produção de metais de adição para soldagem branda. As informações foram obtidas do *software* CES EduPack 2019.

**Tabela 4.4.** Estimativas de custos associados à aquisição de ligas e elementos de pureza comercial para a produção de metais de adição para a soldagem branda.

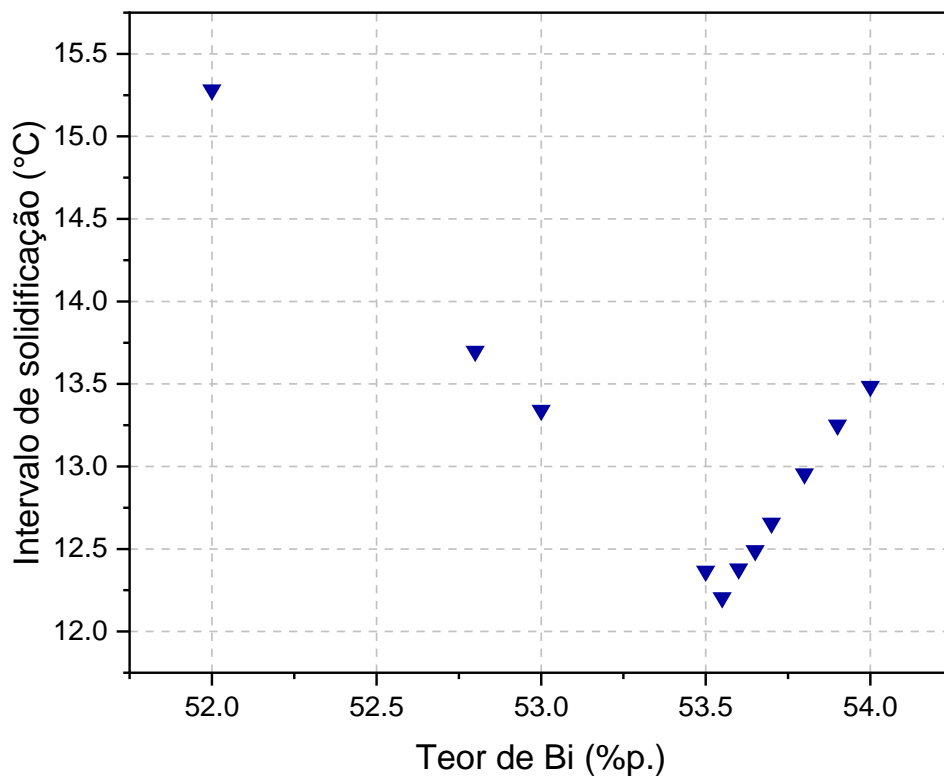
Elemento/Liga	Faixa de custo (US\$/Kg)
Sn-37Pb	13,8 - 15,2
Sn-40Pb	13,2 - 14,5
Sn-3,5%Ag	39,2 - 44,1
Sn	19,3 - 21,2
Bi	8,8 - 15,9
Zn	2,75 - 3,65
In	205 - 258

Desse modo, para contornar os problemas de baixa temperatura *liquidus* e alto teor de In observados anteriormente, novas composições com inserção do In foram avaliadas partindo da composição eutética do sistema binário Sn-Bi. Conforme indica o corte isoplético na **Figura 4.5a** (fixando-se o teor de Bi), existe uma janela ideal na região de baixas composições de In onde a fase Sn- $\alpha$  e o intermetálico BiIn não estão previstos de serem formados no equilíbrio. Assim, um teor de In de 2,0% foi selecionado para constituir a composição da liga. Ao variar o teor fixo de Bi ao redor do valor obtido na composição eutética do sistema Sn-Bi, verificou-se que a linha que delimita a formação da fase Sn- $\beta$  vindo do estado líquido poderia restringir ou expandir o campo em questão nas regiões de baixo teor de In, como retratam os detalhes nas **Figuras 4.5b** e **4.5c**, respectivamente.



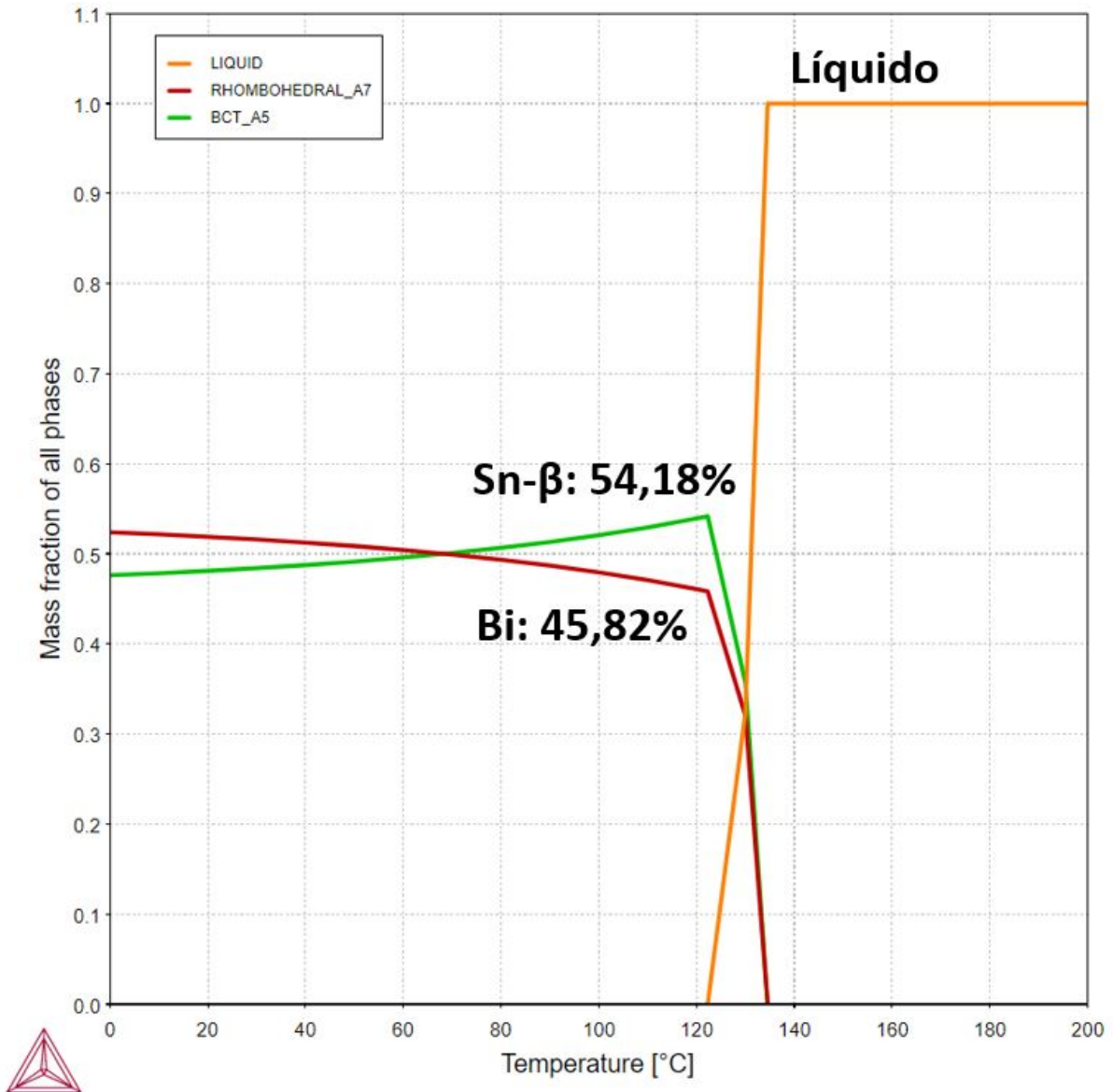
**Figura 4.5. (a)** Isopleta Sn-In com um teor de Bi fixado em 52,8%p; detalhes de regiões de baixo teor de In do corte isoplético Sn-In com teores de Bi fixados em **(b)** 53%p, e **(c)** 52%p.

Em seguida, visando a minimizar o intervalo de solidificação nessa área, pequenas variações do teor de Bi foram avaliadas. A **Figura 4.6** mostra a mudança do intervalo de solidificação em função do teor de bismuto fixado no sistema, indicando um valor mínimo de  $\Delta T$  de 12,2°C para 53,55%p. de Bi. Para este teor em 2%p. de In, as curvas que delimitam a entrada no campo de formação das fases Sn- $\beta$  e Bi se cruzam, anulando a passagem pela região Sn- $\beta$  + L.



**Figura 4.6.** Variação do intervalo de solidificação em função do teor de Bi fixado, considerando um teor de In de 2%p.

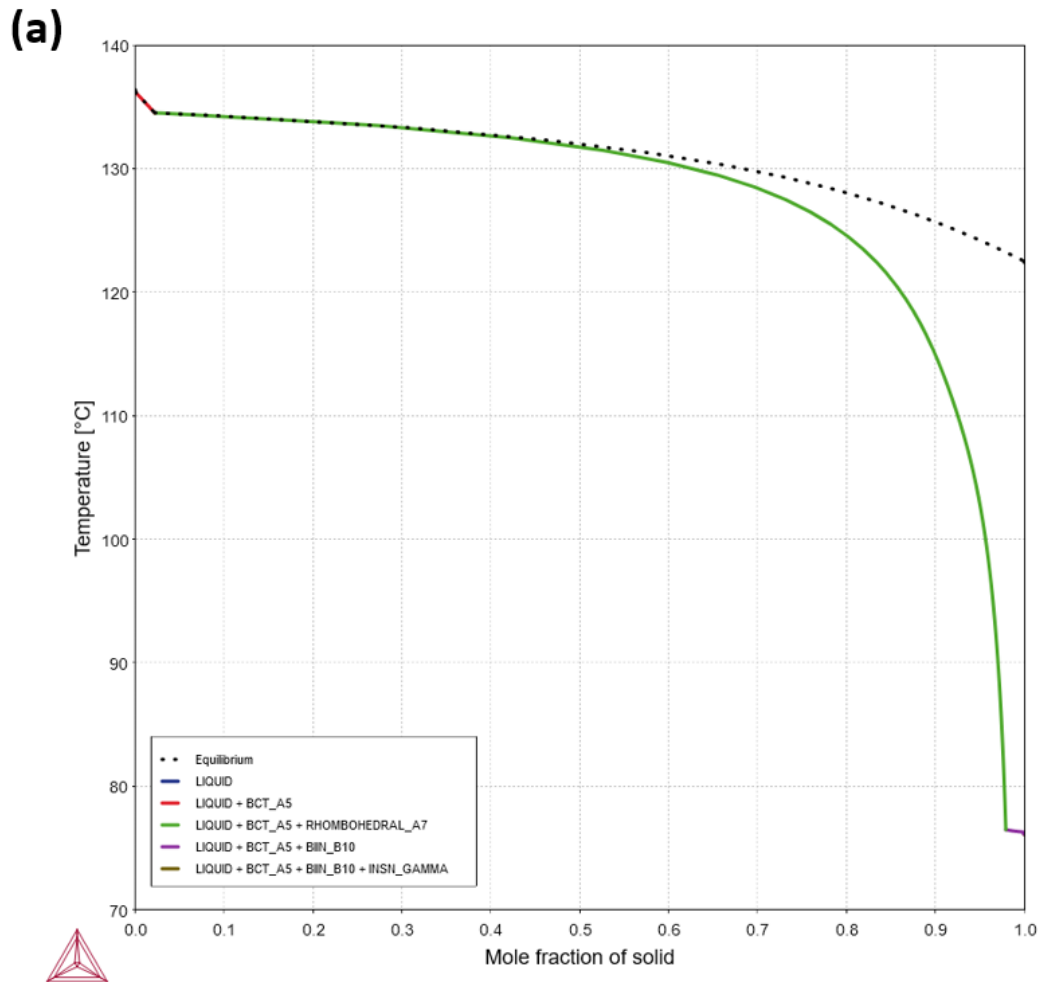
A **Figura 4.7** mostra as frações de fases da composição otimizada para o sistema Sn-Bi-In, destacando as respectivas frações mássicas na temperatura final de solidificação, isto é, a 122,3°C. Nesse caso, os resultados obtidos são bastante similares aos valores de frações observados anteriormente para a composição eutética do sistema binário Sn-Bi, com uma variação percentual em torno de 2,2% apenas, considerando as frações de fases obtidas ao final da solidificação. Com esse resultado, conclui-se que os 2%p. de In adicionados à composição da liga não influenciam de maneira significativa na fração final das fases Sn- $\beta$  e Bi em equilíbrio.

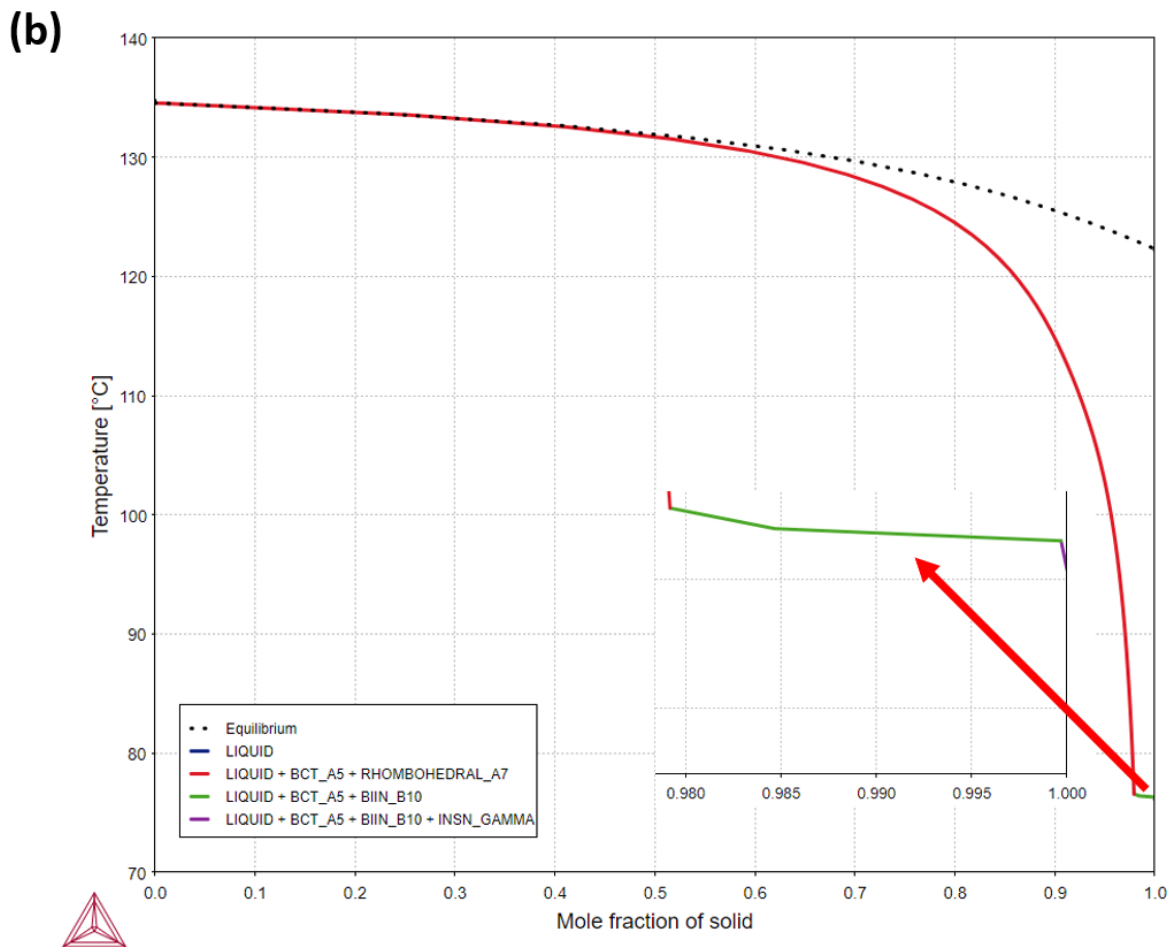


**Figura 4.7.** Frações de fases da liga Sn-53,55%Bi-2%In (em %p.), indicando as evoluções das fases em equilíbrio.

Já as **Figuras 4.8a e 4.8b** comparam as curvas de Scheil obtidas para as ligas Sn-52,8%Bi-2%In e Sn-53,55%Bi-2,0%In. De modo geral, o aumento do teor de Bi para a minimização do intervalo de solidificação não provocou alterações significativas no comportamento de segregação de soluto e da formação das fases adicionais fora de equilíbrio. Em ambos os casos, a solidificação passa a se desviar do comportamento previsto no equilíbrio de maneira notória após cerca de 60% de fração molar de sólido formada, estendendo o intervalo de solidificação para valores superiores a 50°C. Adicionalmente, verifica-se a formação das fases BIIN\_B10 (BiIn)

e INSN\_GAMMA ao final da solidificação. Para evitar a formação dessas fases indesejadas assim como o aumento abrupto do intervalo de solidificação, medidas como o controle da taxa de resfriamento da liga durante o processo e o emprego de etapas de tratamentos térmicos de homogeneização podem ser realizados.





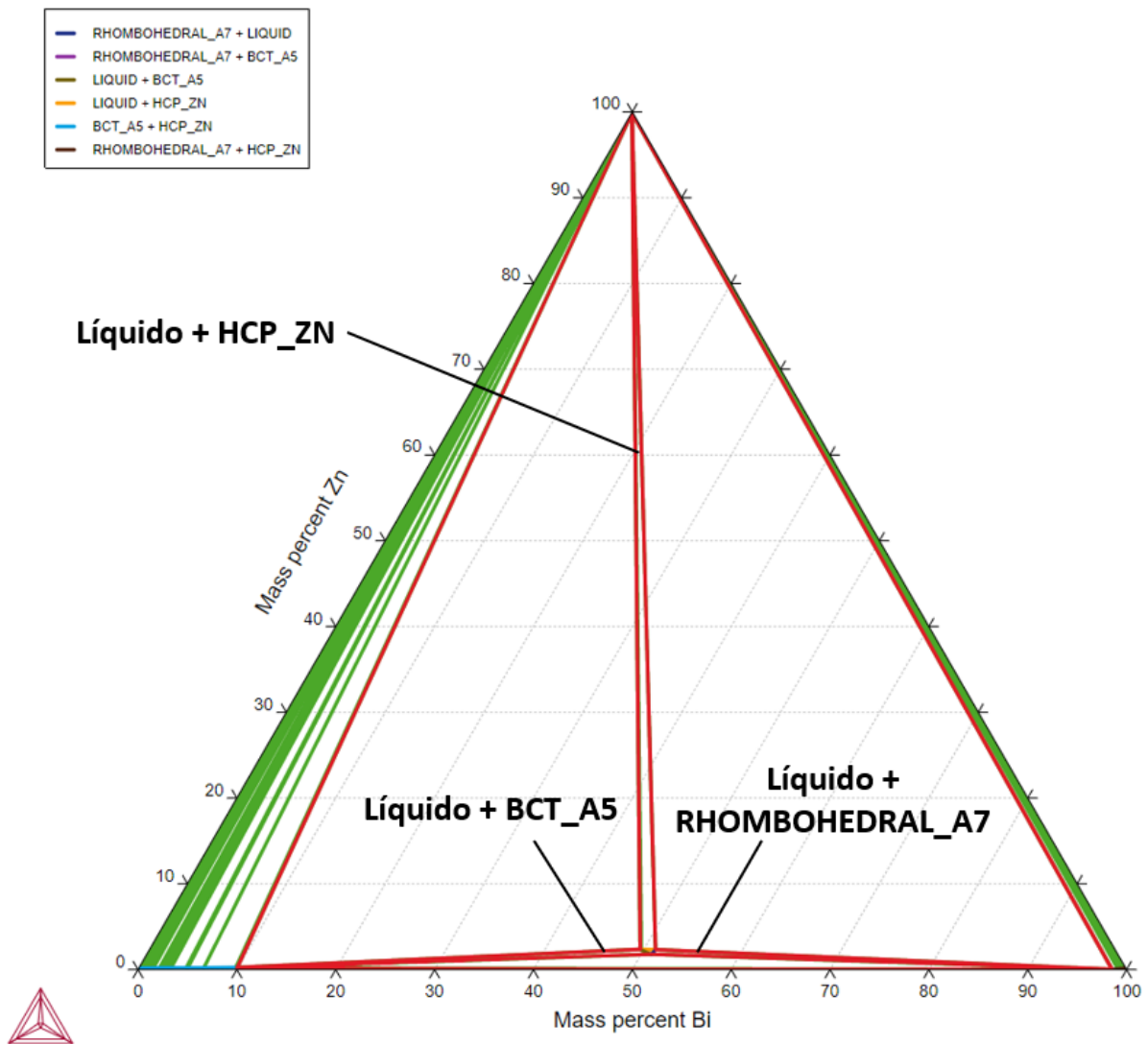
**Figura 4.8.** Curvas de solidificação de Scheil para as ligas do sistema Sn-Bi-In de composição: **(a)** Sn-52,8%Bi-2%In e **(b)** Sn-53,55%Bi-2%In (em %p.).

#### 4.3 AVALIAÇÃO DE LIGAS ALTERNATIVAS DO SISTEMA Sn-Bi-Zn

De maneira análoga à elaboração da liga anterior, investigou-se o diagrama ternário do sistema Sn-Bi-Zn à procura de uma reação invariante do tipo eutética, objetivando o encontro de uma composição associada a uma temperatura *liquidus* inferior. A **Figura 4.9** mostra a isoterma do ternário a 132°C, indicando a possível ocorrência de uma reação eutética do tipo  $L \rightarrow \text{Sn-}\beta + \text{Bi} + \text{Zn}$ . Nesse caso, a condição de *Fix Phase* apontou a reação eutética prevista na temperatura de 130,3°C e composição de Sn-50,53%Bi-2,28%Zn (em %p.<sup>2</sup>). Esses dados são relativamente próximos ao que é reportado na literatura. Yang et al. (2008), por exemplo, obtiveram resultados semelhantes ao empregarem a metodologia CALPHAD para o estudo do sistema Sn-Bi-Zn, encontrando a reação invariante à temperatura de 135,9°C para a composição

<sup>2</sup> Em %át: Sn-35,87Bi-5,17Zn (%át = % atômica).

de Sn-39%Bi-5%Zn (em %át.). Os autores também apontaram uma razoável correlação com os dados experimentais disponíveis para esta combinação (MALAKHOV et al., 2000).

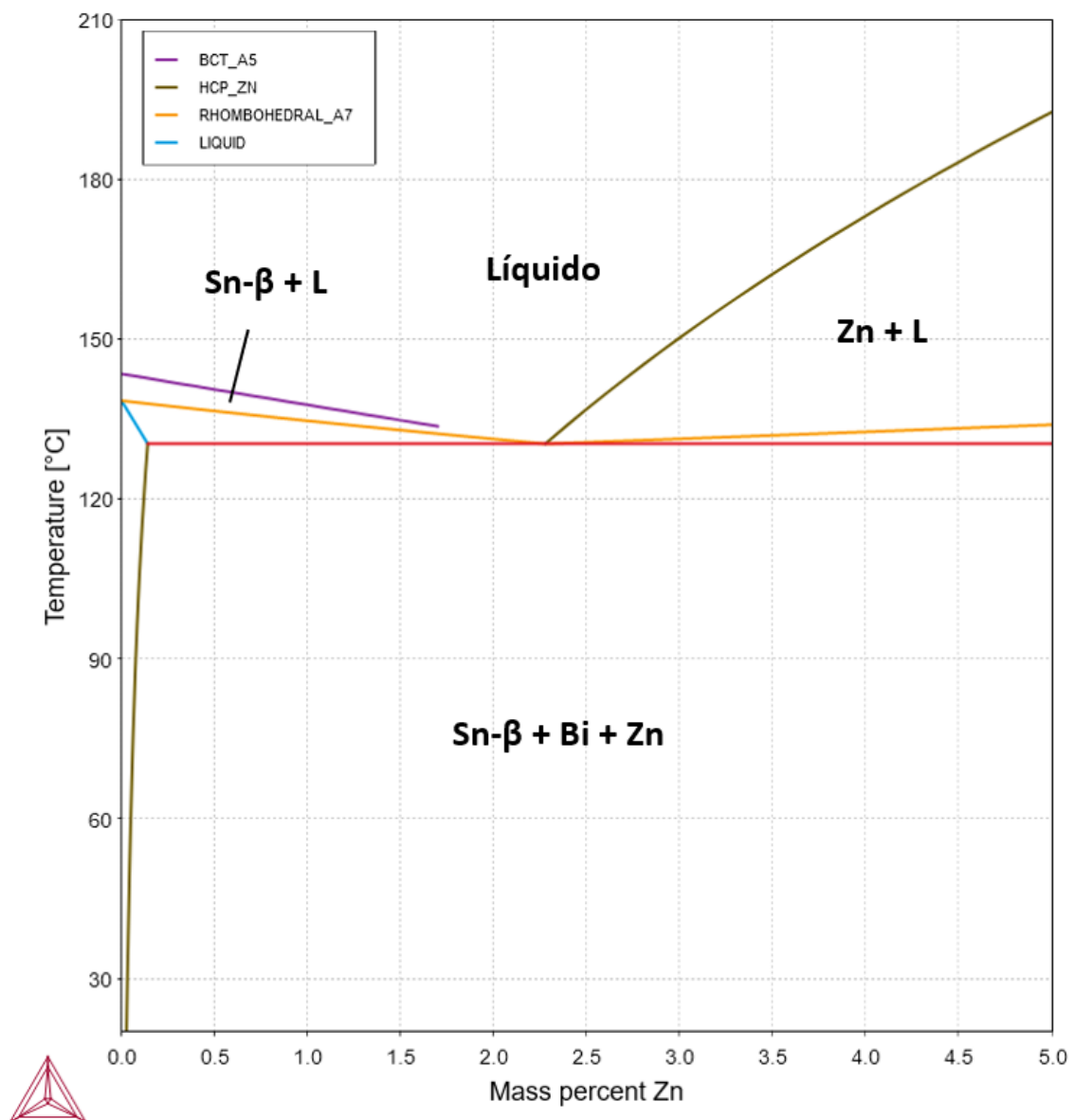


**Figura 4.9.** Isoterma a 132°C do sistema ternário Sn-Bi-Zn, evidenciando a ocorrência da reação eutética em temperaturas inferiores.

A fim de descrever as possíveis fases em equilíbrio na composição ao redor da composição eutética, calculou-se a isopleta fixando-se o teor de Bi em 50,53%p. (i.e., o valor obtido anteriormente para tal composição). Como mostra a **Figura 4.10**, nota-se que a base de dados demonstrou limitações para descrever o comportamento do equilíbrio para teores de Zn e temperaturas próximas à reação eutética, dada a



descontinuidade da linha que delimita o campo de formação da fase Sn-β. A princípio, cogitou-se que a base poderia estar tendo dificuldades para minimizar a energia livre de todas as fases consideradas nos cálculos de equilíbrio para este intervalo de composição e temperatura, já que a realização desses cálculos obtinha êxito ao desativar a opção de *Global Minimization* no Thermo-Calc. Contudo, para este último caso, a fase referente ao componente Zn deixava de ser descrita pela HCP\_ZN e adquiria a descrição de outra denominada EPSILON\_HCP.



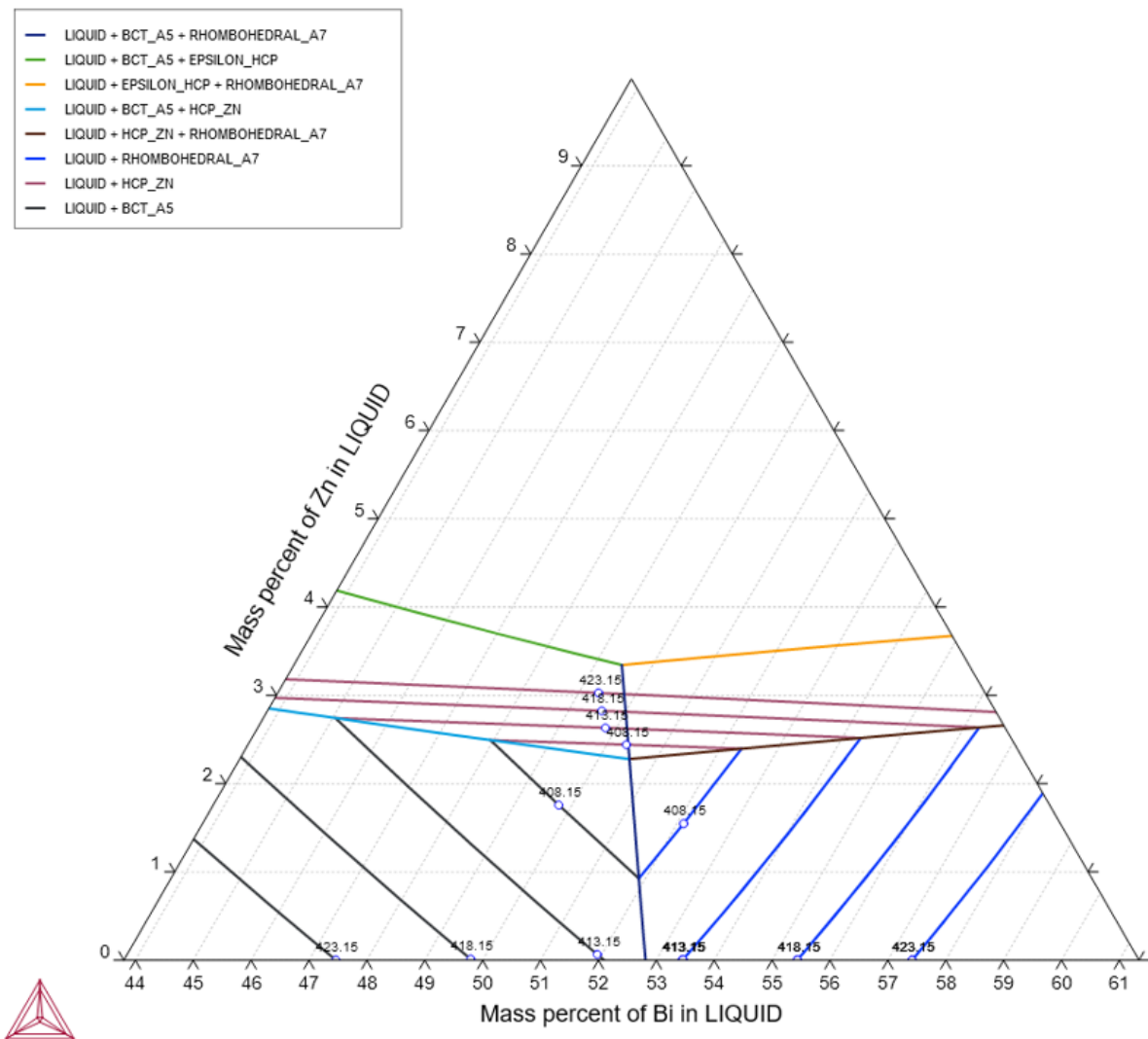
**Figura 4.10.** Isopleta do sistema Sn-Bi-Zn, fixando-se um teor de Bi de 50,53%p..

Essa nova descrição da fase rica e Zn causou um leve deslocamento do ponto eutético para teores de Zn da ordem de 3,34%p. na temperatura de 126,9°C. Nesse caso, além de os valores se distanciarem dos resultados previstos pela literatura, não foi possível encontrar nenhum trabalho que vinculasse a fase EPSILON\_HCP ao Zn na consideração dos cálculos em equilíbrio. Assim sendo, em conjunto com as análises dispostas a seguir, decidiu-se seguir com a consideração da fase HCP\_ZN e os valores da reação eutética encontrados inicialmente. A **Tabela 4.5** lista a descrição das fases HCP\_ZN e EPSILON\_HCP fornecidas pela base TCSLD3. Pela análise de confiabilidade da base TCSLD3 (**Apêndice A**), pode-se verificar que as diferenças observadas não estão associadas à ausência de descrição de determinada interação entre os componentes do sistema em questão.

**Tabela 4.5.** Descrições das fases HCP\_ZN e EPSILON\_HCP no sistema Sn-Bi-Zn pela base de dados TCSLD3.

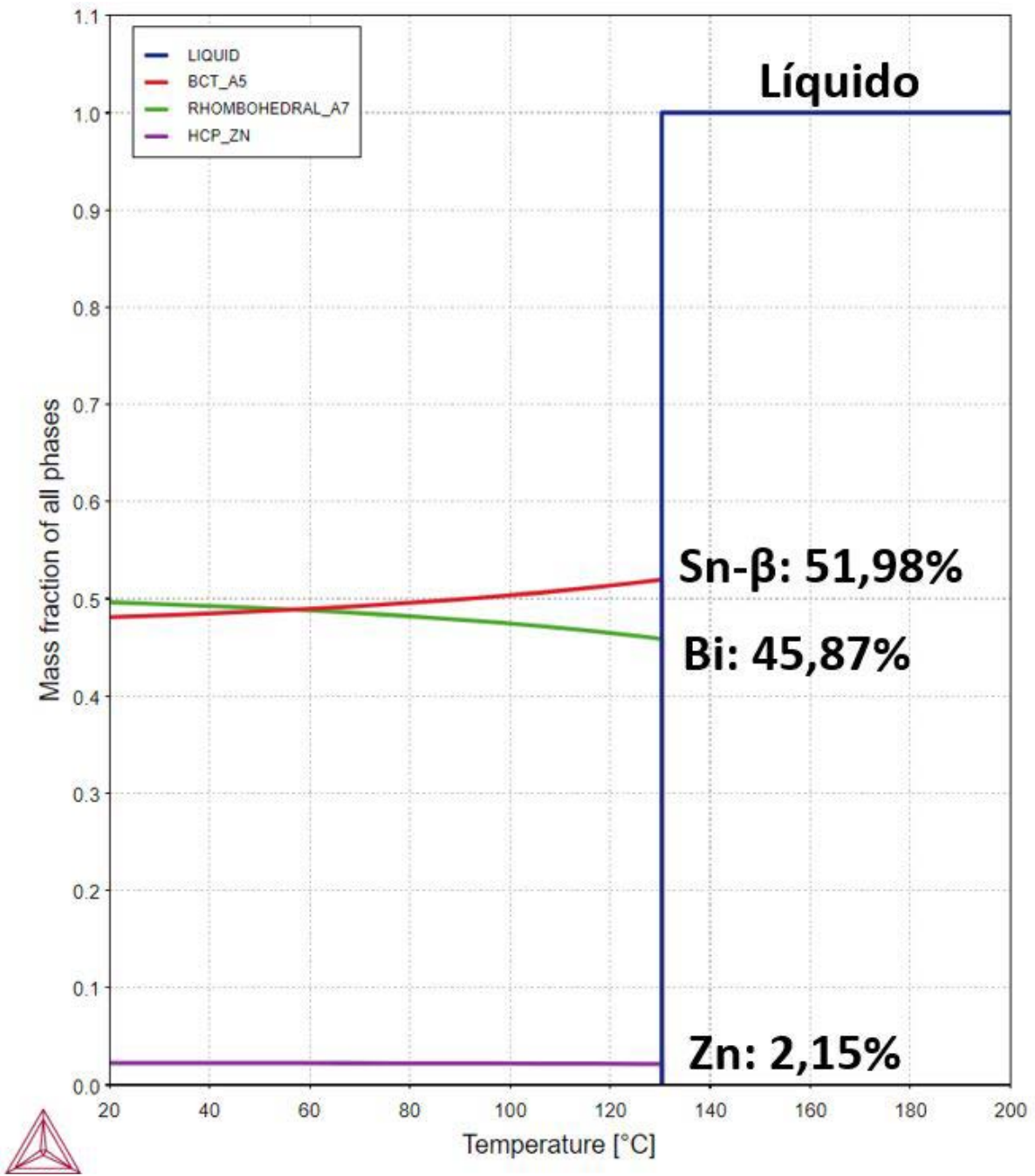
Fase	Descrição na base de dados TCSLD3
HCP_ZN	(Sn, Bi, Zn) <sub>1</sub> (VA) <sub>0.5</sub>
EPSILON_HCP	(Sn, Bi, Zn) <sub>1</sub>

A **Figura 4.11** representa a projeção da superfície *liquidus* para o sistema Sn-Bi-Zn. Essa ferramenta consiste em uma forma alternativa para validar o ponto eutético escolhido anteriormente. No diagrama, cada uma das linhas designadas com temperaturas (em K) atuam como curvas de nível e delimitam as composições de ocorrência de cristalização primária ( $L \rightarrow L + S_1$ , sendo S uma fase sólida), a depender da região. Já as linhas que dividem a mudança de direção das linhas com temperaturas consistem em curvas de fronteiras, e indicam as áreas com cristalizações do tipo  $L \rightarrow L + S_1 + S_2$ . Por fim, o encontro dessas últimas indica a possibilidade da ocorrência de uma reação eutética que, para este caso, coincidiu com a composição e temperatura obtidos com a utilização da fase HCP\_ZN nos cálculos de equilíbrio.



**Figura 4.11.** Projeção da superfície *liquidus* do sistema Sn-Bi-Zn.

Já a **Figura 4.12** exibe a fração de cada uma das fases no equilíbrio em função da temperatura para a composição eutética escolhida anteriormente. Como característica da ocorrência de uma reação eutética, nota-se que a fase líquida se decompõe sem coexistir com as demais fases sólidas formadas. Adicionalmente, na temperatura eutética, enquanto o Sn- $\beta$  se apresenta em uma fração similar ao que foi obtido na composição eutética do sistema Sn-Bi, o Zn se forma em uma fração mássica de 2,15% e o Bi – com o seu componente presente em menor quantidade – aparece com cerca de 45,87%.

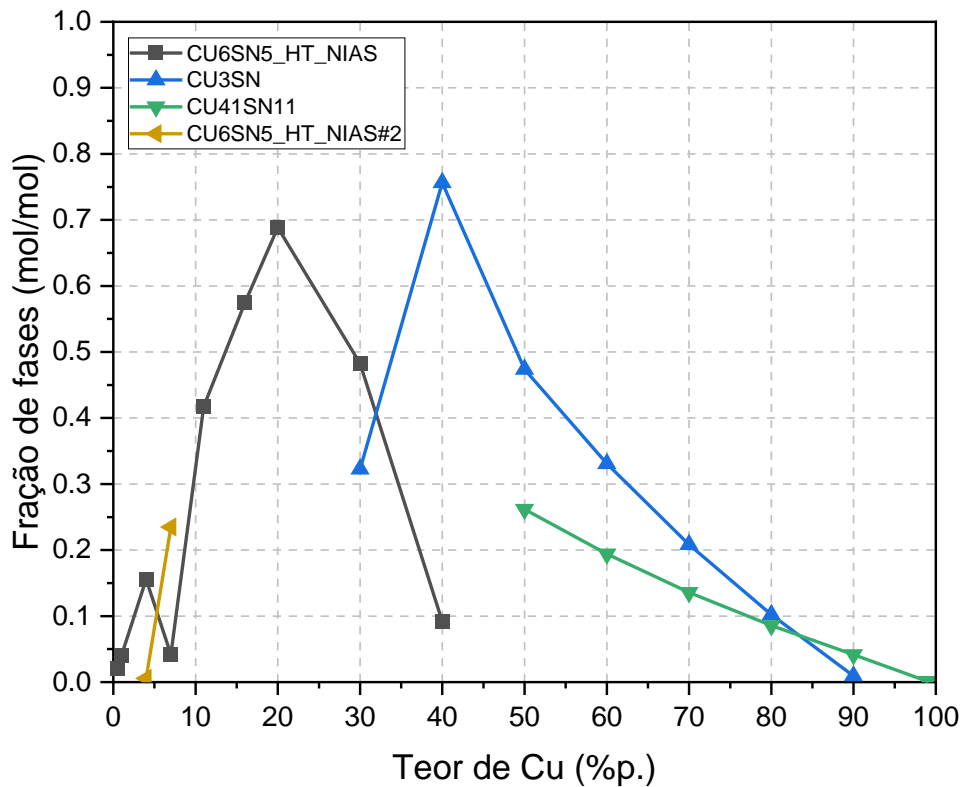


**Figura 4.12.** Fração mássica das fases presentes no equilíbrio em função da temperatura para a composição eutética Sn-50,53%Bi-2,28%Zn (em %p.).

#### 4.4 SIMULAÇÃO DE JUNTAS SOLDADAS Sn-Bi-In/Cu E Sn-Bi-Zn/Cu

Com base nas composições das ligas Sn-Bi-In e Sn-Bi-Zn escolhidas anteriormente, foram avaliados os comportamentos da nucleação e fração de intermetálicos ao se adicionar cobre nos sistemas. Nesse caso, a metodologia escolhida busca simular o gradiente de concentração de cobre partindo de regiões do substrato onde não se observa solução sólida (ou seja, contendo somente Cu) até o final da camada de reação com o metal de adição. Ademais, selecionou-se uma temperatura de 100°C para a realização das simulações, valor próximo ao limite de temperatura para placas de circuitos impressos de baixa temperatura de transição vítrea descrito na **Seção 4.2**.

O gráfico da **Figura 4.13** mostra as variações das frações de fases formadas com o cobre em função do teor do elemento presente no sistema. Para os pontos calculados, nota-se que as fases CU6SN5\_HT\_NIAS e CU3SN são formadas em predominância para regiões da camada de reação com teores intermediários de Cu, enquanto que a partir de 50% de Cu, verifica-se a formação da fase CU41SN11. Já para baixos teores de cobre, observou-se a coexistência das fases CU6SN5\_HT\_NIAS e CU6SN5\_HT\_NIAS#2, que serão analisadas na sequência.



**Figura 4.13.** Variações das frações de fase contendo cobre em função do teor de Cu no sistema, mantendo-se as proporções de composição dos elementos referentes à liga Sn-53,55%Bi-2%In.

A **Tabela 4.6**, por sua vez, reúne as informações referentes às descrições das fases encontradas fornecidas pela base de dados TCSLD3 nas ligas do sistema Sn-Bi-In-Cu. Nesse caso, nota-se que todos os intermetálicos admitem o In nas posições atômicas ocupadas pelo Sn, o que poderia levar a uma redução do efeito de segregação de Bi como previsto na literatura e discutido na **Seção 2.2.2**. Já a **Tabela 4.7** confirma a incorporação do In nas redes das fases indicadas com base nos cálculos de equilíbrio nos teores de Cu que indicaram o início da formação das respectivas fases analisadas. Além disso, observa-se que a fase CU6SN5\_HT\_NIAS#2 possui uma menor tendência em admitir In em sua rede em comparação à CU6SN5\_HT\_NIAS.

**Tabela 4.6.** Descrição das fases contendo cobre na base de dados TCSLD3 (sistema Sn-Bi-In-Cu).

Fase	Descrição da TCSLD3 (Sn-Bi-In-Cu)
CU6SN5_HT_NIAS	$(VA, Cu)_1 (Sn, Cu, Bi, In)_1 (VA, Cu)_1$
CU3SN	$(Cu)_{0.75} (Sn, Cu, In)_{0.25}$
CU41SN11	$(Cu)_{0.79} (Sn, In)_{0.21}$

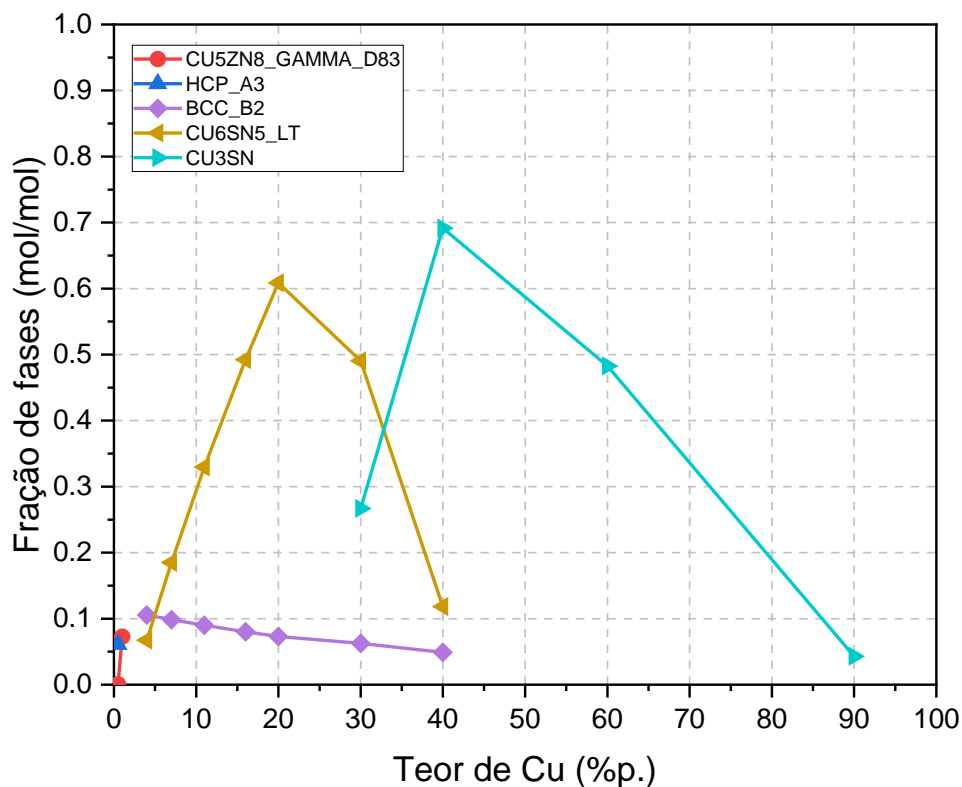
**Tabela 4.7.** Composições das fases que admitem o elemento In no intervalo de teor de Cu avaliado para o sistema Sn-Bi-In-Cu.

Fase	Sn (%p.)	Bi (%p.)	In (%p.)	Cu (%p.)
CU6SN5_HT_NIAS	38,89	-	17,59	43,52
CU6SN5_HT_NIAS#2	54,30	-	5,48	40,22
CU3SN	36,50	-	1,84	61,66
CU41SN11	38,22	-	0,15	61,63

Já a **Figura 4.14** exibe as evoluções das frações das fases em função da %p. de Cu para a liga Sn-50,53%Bi-2,28%Zn. Em um primeiro momento, boa parte das composições definidas não obtiveram êxito no cálculo das frações de fases presentes em baixas temperaturas. Nesse caso, foi necessário desligar a opção de *Global Minimization* para que a base de dados retornasse algum valor de interesse. Pela análise de confiabilidade realizada no **Apêndice A**, ainda que a fração de interações de ordem ternária avaliadas pela base TCSLD3 seja inferior a 1, dificilmente a falha nos cálculos observada estaria vinculada à ausência da descrição de uma das interações presentes neste sistema. Essa premissa advém do fato de que uma dificuldade similar nos cálculos pôde ser encontrada para a definição de um dos campos de estabilidade para o sistema Sn-Bi-Zn (**Figura 4.10**), sendo que todas as interações dos componentes deste sistema estão descritas pela TCSLD3. Além disso, o sistema Sn-Bi-In-Cu também contou com a ausência de uma interação de ordem ternária, sem evidenciar falha durante os cálculos termodinâmicos de estabilidade das

fases nas composições e temperaturas avaliadas.

Ainda no gráfico da **Figura 4.14**, nota-se a presença das fases CU5ZN8\_GAMMA\_D83 e HCP\_A3 para baixos teores de cobre. Na sequência, de maneira similar ao que foi visto para o sistema anterior, as fases CU6SN5\_LT e CU3SN tornam-se estáveis e aparecem em maior quantidade em teores intermediários de cobre. Junto a essas fases, verifica-se a presença da fase BCT\_B2 em menor quantidade até cerca de 40%p. de Cu. Para este caso, também, nota-se que a fase  $\eta$  permanece estável a 100°C ao invés da  $\eta'$ . Em relação aos teores de 50%p., 70%p. e 80%p. de cobre, a base de dados não conseguiu definir a estabilidade das fases na temperatura de 100°C. As frações de todas as fases previstas, tanto para o sistema Sn-Bi-In-Cu quanto para o sistema Sn-Bi-Zn-Cu, estão reunidas no **Apêndice B**.



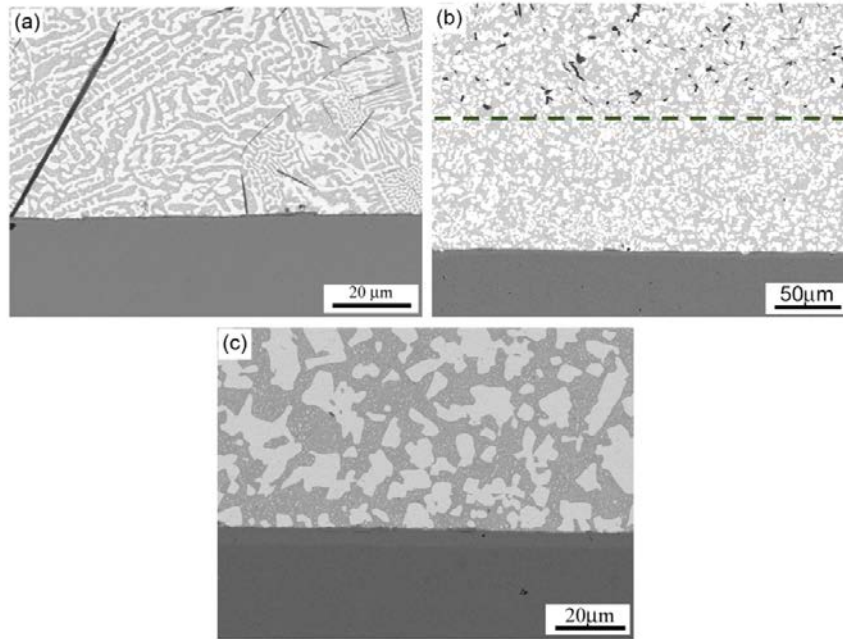
**Figura 4.14.** Variações das frações de fase contendo cobre em função do teor de Cu no sistema, mantendo-se as proporções de composição dos elementos referentes à liga Sn-50,53%Bi-2,28%Zn.



Por fim, a **Tabela 4.8** fornece as fases encontradas anteriormente para o sistema Sn-Bi-Zn-Cu. A princípio, uma primeira diferença considerável em relação ao sistema Sn-Bi-In-Cu baseia-se na ausência do Zn nas redes das fases CU6SN5\_LT e CU3SN. Para as composições avaliadas, o Zn só aparece nas fases CU5ZN8\_GAMMA\_D83, HCP\_A3 e BCC\_B2. Uma pesquisa (ZHU et al., 2009) relacionada a uma composição similar (Sn-56%Bi-3%Zn, em %p.) apontou resultados microestruturais parecidos ao que foi proposto pelos resultados termodinâmicos observados no Thermo-Calc para a composição eutética estimada. Contudo, ao invés de conter uma fração de intermetálicos Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> e Cu<sub>3</sub>Sn, a camada de reação apresentou somente a fase Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub>. Os autores mencionam que pelo fato de a formação do intermetálico Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub> anteceder a nucleação dos outros três previstos, a camada de reação passa a consumir o Zn presente ao redor da interface, formando a fase Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub> exclusivamente. As micrografias da **Figura 4.15** evidenciam as diferenças da microestrutura ao redor da camada de reação da liga estudada após uma etapa de refusão por 2 minutos e com um envelhecimento na temperatura de 120°C durante 7 dias.

**Tabela 4.8.** Descrição das fases contendo cobre na base de dados TCSLD3 (sistema Sn-Bi-Zn-Cu).

Fase	Descrição da TCSLD3 (Sn-Bi-Zn-Cu)
CU5ZN8_GAMMA_D83	(Zn) <sub>4</sub> (Zn, Cu) <sub>1</sub> (Sn, Zn, Cu) <sub>8</sub>
HCP_A3	(Sn, Zn, Bi, Cu) <sub>1</sub> (VA) <sub>0.5</sub>
BCC_B2	(VA, Sn, Bi, Zn, Cu) <sub>0.5</sub> (VA, Sn, Bi, Zn, Cu) <sub>0.5</sub> (VA) <sub>3</sub>
CU6SN5_LT	(Cu) <sub>0.55</sub> (Sn) <sub>0.46</sub>
CU3SN	(Cu) <sub>0.75</sub> (Sn, Cu) <sub>0.25</sub>



**Figura 4.15.** Micrografias das regiões de camada de reação obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a liga Sn-56%Bi-3%Zn (em %p.) nas condições **(a)** após *reflow* por 2 minutos; **(b)** após envelhecimento a 120°C por 7 dias (a linha tracejada delimita a área onde o Zn foi consumido para constituir o intermetálico Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub> na camada de reação) e **(c)** condição envelhecida em maior magnificação. Adaptado de Zhu et al. (2009, p. 1045).



## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi analisada a viabilidade do uso do *software* Thermo-Calc para o *design* de ligas de soldagem branda livres de chumbo. Com base nos resultados fornecidos pela base de dados TCSLD3, duas composições otimizadas dos sistemas Sn-Bi-In e Sn-Bi-Zn foram encontradas e, na sequência, suas respectivas interações considerando um substrato de cobre foram elaboradas e descritas. Assim sendo, destacaram-se os principais resultados:

- Em uma avaliação preliminar da precisão dos dados oferecidos pela base de dados TCSLD3, verificou-se a ocorrência de pequenas diferenças em relação às informações disponíveis na literatura. No entanto, para o intervalo de composição e temperatura de interesse (em essência, na região onde ocorre a reação eutética no sistema Sn-Bi), tais diferenças foram consideradas desprezíveis.
- Na análise da liga do sistema Sn-Bi-In, constatou-se que o ponto eutético encontrado pelo Thermo-Calc encontrava-se muito abaixo da temperatura limite de utilização de placas de circuitos impressos de baixa temperatura de transição vítrea. Dessa forma, outras composições ao redor dos valores observados para o ponto eutético do sistema binário Sn-Bi foram investigadas, sendo possível alcançar uma  $T_L$  de 134,5°C e um intervalo de solidificação otimizado de 12,2°C para a composição Sn-53,55%Bi-2%In (em %p.). Esta composição foi considerada como aquela ótima para este sistema de ligas.
- Ainda para o sistema Sn-Bi-In, observou-se uma coerência da seção isoplética com o que é descrito na literatura para metais de adição contendo esses elementos, considerando o limite próximo a 2,5%p. de In a partir do qual se observa a nucleação de intermetálicos da forma BiIn, que podem ser deletérios para as propriedades mecânicas finais da junta soldada. Já a curva de fração de fases indicou valores bastante similares ao que foi visto para a composição eutética do sistema binário Sn-Bi considerando a temperatura referente ao final do intervalo de solidificação visto. Todavia, pelo fato de a composição escolhida não se tratar de uma composição essencialmente eutética, a curva de Scheil indicou a possível formação das fases BiIn e INSN\_GAMMA ao final da solidificação devido ao fenômeno de segregação de soluto.

- Já para o sistema Sn-Bi-Zn, foi possível encontrar uma composição eutética que atendesse aos requisitos térmicos pré-estabelecidos e voltados para a utilização em componentes de placas de circuitos impressos. Nesse caso, a liga encontrada apresentou uma  $T_L$  de 130,3°C na composição Sn-50,53%Bi-2,28%Zn (em %p.), com as fases Sn- $\beta$ , Bi e Zn coexistindo no equilíbrio ao final da solidificação. Esta composição foi considerada como aquela ótima para este sistema de ligas. A base TCSLD3, por sua vez, apresentou dificuldades para calcular a estabilidade de determinadas fases em certos intervalos de composição, o que levou à desativação da opção de *Global Minimization* para que cálculos posteriores referentes aos sistemas contendo cobre pudessem ser efetuados.
- Por fim, a forma de consideração do substrato de cobre nas composições escolhidas para os sistemas Sn-Bi-In-Cu e Sn-Bi-Zn-Cu indicou resultados interessantes no que diz respeito à previsão de redução ou supressão dos intermetálicos indesejáveis  $Cu_3Sn$  e  $Cu_6Sn_5$ . Para o primeiro caso, em teores intermediários de Cu, notou-se a predominância de duas fases que, segundo as suas respectivas descrições na base TCSLD3 e composições, admitem In em suas redes. Para maiores teores de Cu, observou-se a formação de uma fase da forma  $(Cu)_{0.79} (Sn, In)_{0.21}$ , possivelmente associada à fase  $Cu_4In$  reportada na literatura para juntas intermetálicas formadas a partir de ligas de alta pureza contendo os respectivos elementos.
- Já para o sistema Sn-Bi-Zn-Cu, nenhuma das fases em predominância nos teores intermediários de Cu indicou a admissão de Zn em suas redes. Contudo, uma pesquisa associada à uma liga de composição próxima à estudada mostrou que a supressão das fases  $Cu_6Sn_5$  e  $Cu_3Sn$  ocorre por completo pela formação do intermetálico  $Cu_5Zn_8$ , cuja nucleação foi termodinamicamente prevista pela base TCSLD3 para baixos teores de Cu no sistema, contando com reduzidas frações de fase.

Para trabalhos futuros, sugere-se a validação das composições obtidas por meio de caracterizações térmicas, mecânicas e microestruturais das ligas encontradas nas simulações. Adicionalmente, outras vertentes de trabalho podem investigar outras bases de dados que forneçam resultados mais próximos em relação

aos dados de estabilidade de fases disponíveis na literatura. Finalmente, uma análise mais aprofundada acerca da evolução da camada de reação nas interfaces dos metais de adição e do substrato de cobre pode complementar os resultados obtidos nesta pesquisa, contribuindo para uma predição ainda mais acurada dos intermetálicos formados nessa região.



## REFERÊNCIAS

KANG, H; RAJENDRAN, S. H.; JUNG, J. P. Low Melting Temperature Sn-Bi Solder: Effect of Alloying and Nanoparticle Addition on the Microstructural, Thermal, Interfacial Bonding and Mechanical Characteristics. **Metals**, Suíça, v. 11, n. 2, p. 364, fev. 2021.

PUTTLITZ, K.; STALTER, K. A. **Handbook of Lead-Free Solder Technology for Microelectronic Assemblies**. Estados Unidos: Marcel Dekker, 2004. 1026 p.

BRANDI, S. D. Ligas isentas de chumbo para soldagem branda para aplicação em eletrônica: uma abordagem ambiental. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**, n. 26, p. 18-32, dez. 2012.

KROUPA, A. Modelling of phase diagrams and thermodynamic properties using Calphad method - Development of thermodynamic databases. **Computational Materials Science**, v. 66, p. 3-13, mar. 2012.

SCHWARTZ, M.M. Fundamentals of Brazing and Soldering. In: OLSON, David. **ASM Handbook: Welding, Brazing and Soldering**. ASM International, 1993.

VAIDYA, W. V.; HORSTMANN, M.; VENTZKE, V.; PETROVSKI, B.; KOÇAK, M.; KOCIK, R.; TEMPUS, G. Improving interfacial properties of a laser beam welded dissimilar joint of aluminium AA6056 and titanium Ti6Al4V for aeronautical applications. **J. Mater. Sci.**, v. 45, p. 6242-6254, jun. 2010.

PARKER, S. P. **McGraw-Hill dictionary of scientific and technical terms**. 5. Ed. Estados Unidos: McGraw-Hill Inc., 1994. 2242 p.

LEE, N. C. **Reflow Soldering Processes and Troubleshooting: SMT, BGA, CSP and Flip Chip Technologies**. Estados Unidos: Newnes, 2002. 273 p.

JIANG, N.; ZHANG, L.; GAO, L. L.; SONG, X. G.; HE, P. Recent advances on SnBi low-temperature solder for electronic interconnections. **J. Mater. Sci.: Mater. Electron.**, Suíça, v. 32, p. 22731-22759, ago. 2021.

SCHWARTZ, M. M. **Soldering: Understanding the Basics**. Estados Unidos: ASM International, 2014. 184 p.

GARDINER, G. **Printed circuit boards: A mobile market**. Disponível em: <<https://www.compositesworld.com/articles/printed-circuit-boards-a-mobile-market>>. Acesso em: 03 out. 2021.

REN, G.; COLLINS, M. Effect of Sb additions on the creep behaviour of low temperature lead-free Sn-8Zn-3Bi solder alloy. **Soldering & Surface Mount Technology**, Reino Unido, v. 33, n. 3, p. 159-169, set. 2020.

ASKELAND, D. R.; FULAY, P. P.; WRIGHT, W. J. **The Science and Engineering of Materials**. 6. ed. Estados Unidos: Cengage Learning, 2011. 944 p.



CHOI, S.; BIELER, T. R.; LUCAS, J. P.; SUBRAMANIAN, K. N. Characterization of the growth of intermetallic interfacial layers of Sn-Ag and Sn-Pb eutectic solders and their composite solders on Cu substrate during isothermal long-term aging. **Journal of Electronic Materials**, Suíça, v. 28, n. 11, p. 1209-1215, ago. 1999.

United States Environmental Protection Agency. **Use of Lead Free Pipes, Fittings, Fixtures, Solder, and Flux for Drinking Water**. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sdwa/use-lead-free-pipes-fittings-fixtures-solder-and-flux-drinking-water>>. Acesso em: 04 set. 2021.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 14001:1996: Environmental Management Systems-Specification with Guidance for Use. Suíça, 1996. 14 p.

UNIÃO EUROPEIA. Restriction of Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment (RoHS), 2002/95/EC, 13 de fevereiro de 2003. *Directive on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment*. **Parlamento Europeu**, Official Journal L 037, p. 19-23.

RODRIGUES, G. V. S. **Contribuição ao desenvolvimento de ligas para interconexão eletrônica utilizando moagem de alta energia**. 2013. 117f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

**Bi-Sn phase diagram & Computational Thermodynamics**. Disponível em: <<https://www.metallurgy.nist.gov/phase/solder/bisn.html>>. Acesso em: 01 out. 2021.

FIORUCCI, A.R.; FILHO, E. B.; OLIVEIRA, N. Os Alótropos do Estanho: Ocorrências do Estanho  $\alpha$  e as Novas Soldas sem Chumbo Usadas em Eletrônicos. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v. 34, n.3, p. 124-130, ago. 2012.

DI MAIO, D; HUNT, C. On the absence of the  $\beta$  to  $\alpha$  Sn allotropic transformation in solder joints made from paste and metal powder. **Microelectronic Engineering**, vol. 88, n. 1, p. 117-120, set. 2020.

YE, D.; DU, C.; WU, M.; LAI, Z. Microstructure and mechanical properties of Sn-xBi solder alloy. **J. Mater. Sci.: Mater. Electron.**, vol. 26, p. 3629-3637, fev. 2015.

SILVA, B. L.; SILVA, V. C. E.; GARCIA, A.; SPINELLI, J. E. Effects of Solidification Thermal Parameters on Microstructure and Mechanical Properties of Sn-Bi Solder Alloys. **J. Electron. Mater.**, Suíça, v. 46, n. 3, p. 1754-1769, jan. 2017.

YANG, L.; ZHOU, W; LIANG, Y.; CUI, W.; WU, P. Improved microstructure and mechanical properties for Sn58Bi solder alloy by addition of Ni-coated carbon nanotubes. **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 642, p. 7-15, jun. 2015.

LIU, P. L.; SHANG, J. K. Interfacial embrittlement by bismuth segregation in copper/tin-bismuth Pb-free solder interconnect. **J. Mater. Res.**, Suíça, v. 16, n. 6, p. 1651-1659, mar. 2001.

LIU, L.; WU, P.; ZHOU, W. Effects of Cu on the interfacial reactions between Sn-8Zn-3Bi-xCu solders and Cu substrate. **Microelectron. Reliab.**, v. 54, n. 1, p. 259-264, out. 2013.

SHEN, L.; TAN, Z. Y.; CHEN, Z. Nanoindentation study on the creep resistance of SnBi solder alloy with reactive nano-metallic fillers. **Mater. Sci. Eng. A.**, vol. 561, p. 232-238, nov. 2012.

YOON, J. W.; LEE, C. B.; JUNG, S. B. Interfacial reactions between Sn-58 mass% Bi eutectic solder and (Cu, Electroless Ni-P/Cu) substrate. **Materials Transactions, Japão**, v. 43, n. 8, p. 1821-1826, jul. 2002.

CHEN, X.; XUE, F.; ZHOU, J.; YAO, Y. Effect of In on microstructure, thermodynamic characteristic and mechanical properties of Sn-Bi based lead-free solder. **J. Alloys Compd.**, v. 633, p. 377-383, jan. 2015.

SHEN, J.; PU, Y.; YIN, H.; LUO, D.; CHEN, J. Effects of minor Cu and Zn additions on the thermal, microstructure and tensile properties of Sn-Bi-based solder alloys. **J. Alloys Compd.**, v. 614, p. 63-70, jun. 2014.

MA, D. L.; WU, P. Effects of Zn addition on mechanical properties of eutectic Sn-58Bi solder during liquid-state aging. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, China, v. 25, n. 4, p. 1225-1233, out. 2014.

BOTTA, W. J. F. **Simulação de Processamento de Materiais Metálicos**. Notas de aula, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, 2021.

Thermo-Calc. **TCSLD3**: TCS Solder Alloy Solutions Database, Version 3. Disponível em: <[https://www.engineering-eye.com/THERMOCALC/details/db/pdf/thermo-calc/06/tcsld3-2\\_extended\\_info.pdf](https://www.engineering-eye.com/THERMOCALC/details/db/pdf/thermo-calc/06/tcsld3-2_extended_info.pdf)>. Acesso em: 18 out. 2021.

**Cu-Sn phase diagram & Computational Thermodynamics**. Disponível em: <<https://www.metallurgy.nist.gov/phase/solder/bisn.html>>. Acesso em: 21 out. 2021.

LEE, P. T.; HSIEH, W. Z.; LEE, C. Y.; HUANG, C. Y.; CHIANG, C. S.; KU, C.S.; KAO, C.R.; HO, C.E. Synchrotron white Laue nanodiffraction study on the allotropic phase transformation between hexagonal and monoclinic Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 13, p. 1316-122, mai. 2021.

MANASIJEVIĆ, I.; BALANOVIĆ, L.; HOLJEVAC, T. G.; MINIĆ, D.; GORGIEVSKI, M. Study of microstructure and thermal properties of the low-melting Bi-In eutectic alloys. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 136, n. 2, p. 643-649, set. 2018.

YOON, S. W.; RHO, B. S.; LEE, H. M.O.; KIM, C. U.N.; LEE, B. J. Investigation of the phase equilibria in the Sn-Bi-In alloy system. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 30, n. 6, p. 1503-1515, jun. 1999.

**FR4 Maximum Temperature and Thermal Dissipation**. Disponível em: <<https://resources.pcb.cadence.com/blog/2020-fr4-maximum-temperature-and-thermal-dissipation>>. Acesso em: 22 out. 2021.

YANG, C. F.; CHEN, F. L.; GIERLOTKA, W.; CHEN, S.W.; HSIEH, K. C.; HUANG, L. L. Thermodynamic properties and phase equilibria of Sn-Bi-Zn ternary alloys. **Materials Chemistry and Physics**, v. 112, n. 1, p. 94-103, mai. 2008.

MALAKHOV, D.V.; LIU, X.J.; OHNUMA, I.; ISHIDA, K. Thermodynamic calculation of phase equilibria of the Bi-Sn-Zn system. **Journal of Phase Equilibria**, v. 21, n. 6, p. 514-520, mai. 2000.

NOGITA, K.; MCDONALD, S.D.; TSUKAMOTO, H.; READ, J.; SUENAGA, S.; NISHIMURA, T. Inhibiting Cracking of Interfacial Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> by Ni Additions to Sn-based Lead-free Solders. **Transactions of The Japan Institute of Electronics Packaging**, v. 2, n. 1, p. 46-54, out. 2009.

LIU, B.; TIAN, Y.; LIU, Y.; WANG, C. Rapid formation of full Cu-In intermetallic compounds (IMCs) joints under electric current. In: **Electronic Components and Technology Conference**, 65, 2015, San Diego, p. 1780-1784.

ZHU, Q.S.; SONG, H.Y.; LIU, H.Y.; WANG, Z.G.; SHANG, J.K. Effect of Zn addition on microstructure of Sn-Bi joint. In: **International Conference on Electronic Packaging Technology and High Density Packaging**, 2009, Beijing, p. 1043-1046.

**APÊNDICE A - Análise de confiabilidade da base de dados TCS Solder (v. 3.3) para os sistemas Sn-Bi, Sn-Cu, Sn-Bi-In, Sn-Bi-Zn, Sn-Bi-In-Cu e Sn-Bi-Zn-Cu**

De acordo com as informações fornecidas pela base de dados TCSLD3 não foram encontradas restrições referentes aos teores dos sistemas cujos dados termodinâmicos encontram-se disponíveis na base. Já as **Tabelas A.1** e **A.2** listam as possíveis interações entre os componentes presentes na base de dados para os sistemas ternários e quaternários (ligas e adição de cobre) utilizados neste trabalho, respectivamente. Para os campos destacados em verde, verificou-se a presença da interação na base de dados, enquanto os campos vermelhos denotam a ausência da interação. Note que os termos  $f_A$  estão associados à fração de interações avaliadas pela base TCSLD3 em relação ao número total de interações que aparecem em determinado sistema. Idealmente, deseja-se que tal valor esteja o mais próximo possível de 1, o que seria equivalente a ter todas as interações consideradas pela base de dados.

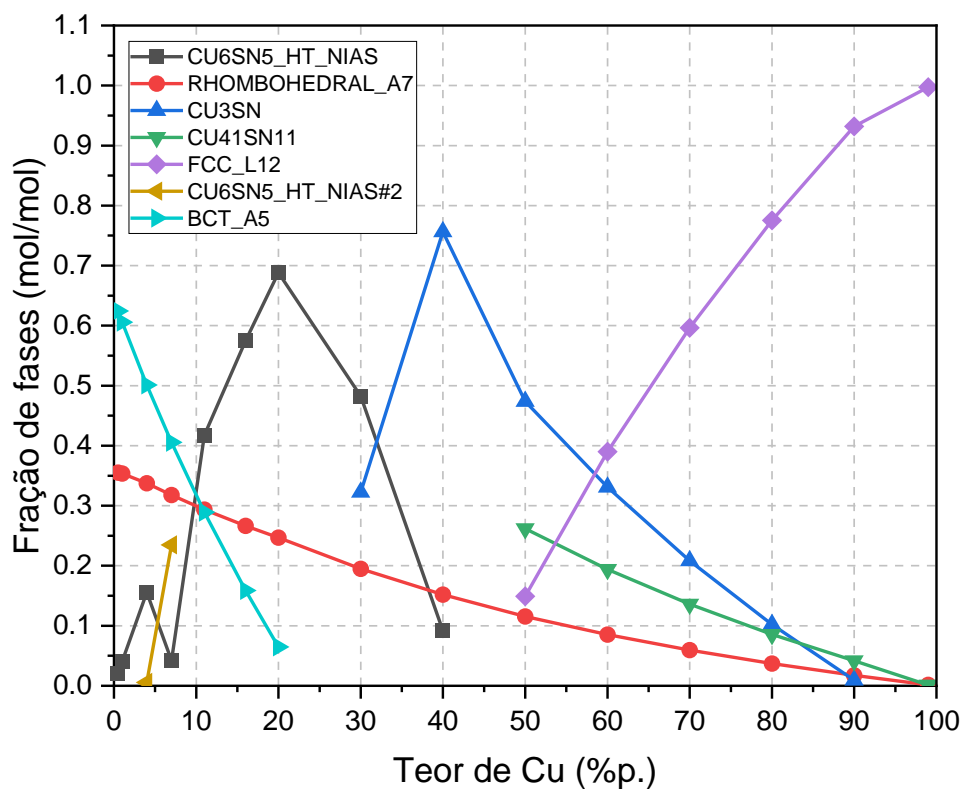
**Tabela A.1.** Análise de confiabilidade para os sistemas ternários de interesse: Sn-Bi-In e Sn-Bi-Zn.

<b>Sistema</b>	<b>Interações</b>	<b><math>f_A</math>, binário</b>
Sn-Bi-In	Sn-Bi	1
	Sn-In	
	Bi-In	
Sn-Bi-Zn	Sn-Bi	1
	Sn-Zn	
	Bi-Zn	

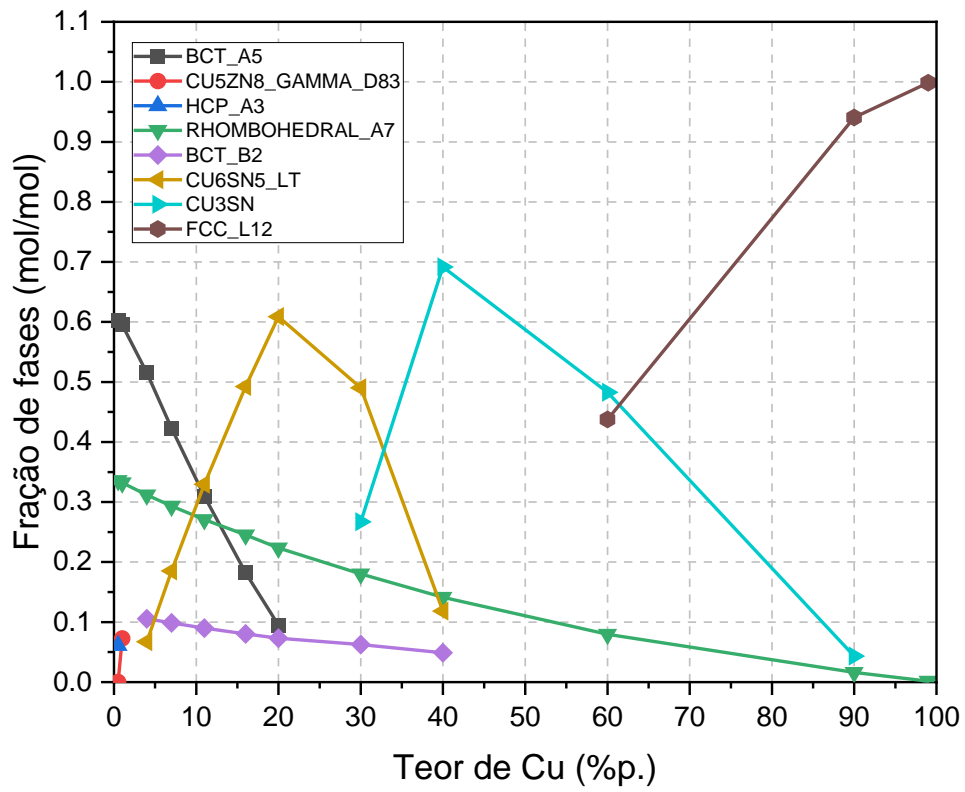
**Tabela A.2.** Análise de confiabilidade para os sistemas quaternários de interesse: Sn-Bi-In-Cu e Sn-Bi-Zn-Cu.

Sistema	Interações binárias	$f_A$ , binário	Interações ternárias	$f_A$ , ternário
Sn-Bi-In-Cu	Sn-Bi	1	Sn-Bi-In	0,75
	Sn-In		Sn-Bi-Cu	
	Sn-Cu		Sn-In-Cu	
	Bi-In		Bi-In-Cu	
	Bi-Cu			
	In-Cu			
Sn-Bi-Zn-Cu	Sn-Bi	1	Sn-Bi-Zn	0,75
	Sn-Zn		Sn-Bi-Cu	
	Sn-Cu		Sn-Zn-Cu	
	Bi-Zn		Bi-Zn-Cu	
	Bi-Cu			
	Zn-Cu			

**APÊNDICE B - Frações de fases compoendo ligas dos sistemas Sn-Bi-In(xCu) e Sn-Bi-Zn(xCu)**



**Figura B.1.** Variações das frações de todas as fases em função do teor de Cu no sistema Sn-Bi-In-Cu, mantendo-se as proporções de composição dos elementos referentes à liga Sn-53,55%Bi-2%In.



**Figura B.2.** Variações das frações de todas as fases em função do teor de Cu no sistema Sn-Bi-Zn-Cu, mantendo-se as proporções de composição dos elementos referentes à liga Sn-50,53%Bi-2,28%Zn.