

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

CORRELAÇÕES ENTRE PARÂMETROS MICROESTRUTURAIS,  
PARÂMETROS TÉRMICOS E RESISTÊNCIA  
MECÂNICA DE LIGAS Sn-Bi E Sn-Bi-(Cu,Ag)

Bismarck Luiz Silva

São Carlos  
2016



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

**CORRELAÇÕES ENTRE PARÂMETROS MICROESTRUTURAIS,  
PARÂMETROS TÉRMICOS E RESISTÊNCIA  
MECÂNICA DE LIGAS Sn-Bi E Sn-Bi-(Cu,Ag)**

Bismarck Luiz Silva

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

Orientador: Dr. José Eduardo Spinelli

Agência Financiadora: FAPESP

São Carlos

2016

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar  
Processamento Técnico  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S586c Silva, Bismarck Luiz  
Correlações entre parâmetros microestruturais,  
parâmetros térmicos e resistência mecânica de ligas Sn-  
Bi e Sn-Bi-(Cu,Ag) / Bismarck Luiz Silva. -- São  
Carlos : UFSCar, 2016.  
174 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São  
Carlos, 2016.

1. Solidificação. 2. Parâmetros térmicos. 3. Ligas  
Sn-Bi-(Cu,Ag). 4. Crescimentos dendrítico e eutético.  
5. Propriedades mecânicas de tração. I. Título.



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

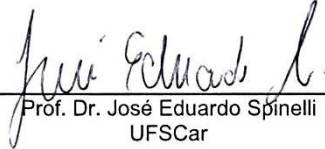
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

---

**Folha de Aprovação**

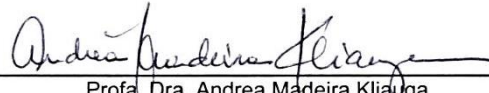
---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Bismarck Luiz Silva, realizada em 07/10/2016:




---

Prof. Dr. José Eduardo Spinelli  
UFSCar



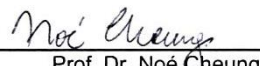
---

Profa. Dra. Andrea Madeira Klikauga  
UFSCar



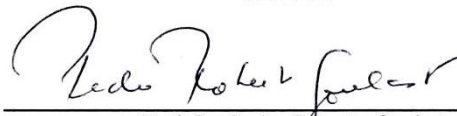
---

Prof. Dr. Vitor Luiz Sordi  
UFSCar



---

Prof. Dr. Noé Cheung  
UNICAMP



---

Prof. Dr. Pedro Roberto Goulart  
IFSP



## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais,

**José Luiz e Francinete Xavier,**

Aos meus irmãos,

**Bruno Luiz e Berger Luiz,**

À minha querida avó,

**Maria do Carmo Xavier (*in memoriam*),**

À minha esposa e filha,

**Thayane D.C. Silva e Rebeca.**

## VITAE DO CANDIDATO

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

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais com ênfase em Metalurgia pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

*Portanto, quer comais quer bebais, ou façais qualquer outra  
coisa, fazei tudo para glória de Deus.*

*(Paulo de Tarso em 1 Coríntios 10.31)*

## AGRADECIMENTOS

À Jesus Cristo, pela rica oportunidade, saúde, ajuda e força durante todo este período.

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

À minha amada, Thayane Silva, pela amizade, força, companheirismo, pelas orações e Amor.

Ao meu orientador, Prof. Dr. José Eduardo Spinelli, pela ajuda, incentivo, compreensão, conselhos, formação acadêmica, ideias e orientações durante todo este período, meu muito obrigado.

A pesquisadora Nathalie Mangelinck-Nöel pela supervisão e apoio científico fornecidos no estágio de doutoramento (BEPE-FAPESP) no IM2NP (Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence) CNRS UMR 7334, na Universidade Aix Marseille, Marselha/França.

Aos professores e pesquisadores do Grupo de Pesquisas em Solidificação da UNICAMP (GPS), prof. Amauri Garcia, prof. Noé Cheung, prof. Pedro Goulart, prof. Manuel Canté, prof. Crystopher Brito, prof. Felipe Bertelli, Marcelino Dias, Washington Luis, Thiago Soares, Thiago Costa e Clarissa Barros pela parceria, ideias e incentivo.

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

A todos que compõem a secretaria do PPG-CEM/DEMa/UFSCar, Geraldo Biason, Fernando Aracati, Itame de Paula e Marcelo Cesar pela assistência oferecida.

Aos companheiros do Laboratório de Solidificação - Grupo Microestrutura e Propriedades em Processos de Solidificação (M2PS) e colegas de pós-graduação, Leonardo Gomes, Rodrigo Reyes, Marcella Gautê, David Gonzalez, João Dessi, Cesar Escobar, Roger e Diógenes Piva, Thiago Spinola, Vitor Covre, Thômas Bello, José Paganelli, Gustavo Moreno, Felipe Gaudêncio, pelas conversas, trocas de experiências e conhecimento.

A todos os meus tios, tias, primos e primas residentes em Osasco-SP e Guarulhos-SP pelo apoio em minhas viagens a São Paulo. Aos irmãos da Igreja Assembleia de Deus de Vida Nova (Parnamirim, RN) pela força e orações.

A FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) pelo suporte financeiro fornecido durante todo este período de doutorado (2013/08259-3) e também no projeto BEPE-FAPESP (2015/18689-0).



## RESUMO

A presente proposta objetiva desenvolver uma análise teórico/experimental sobre os efeitos combinados dos parâmetros térmicos de solidificação (velocidade de solidificação  $V_L$  e taxa de resfriamento,  $\dot{T}_L$ ), do teor de Bi e das adições de terceiros elementos (Cu, Ag) na microestrutura e na resistência mecânica de ligas Sn-Bi, Sn-Bi-Ag e Sn-Bi-Cu solidificadas unidirecionalmente, estabelecendo correlações experimentais do tipo microestrutura/parâmetros térmicos e microestrutura/propriedades mecânicas. As microestruturas para as ligas binárias Sn-34%Bi e Sn-52%Bi são constituídas de dendritas de Sn com precipitados de Bi em seu interior, circundadas por um eutético lamelar binário, Sn-Bi. A liga eutética Sn-58%Bi mostrou uma ampla gama de microestruturas ao longo de todo o lingote, englobando o eutético binário Sn-Bi, placas e *trifolds* de Bi e eutético *fishbone*. Quanto às ligas ternárias Sn-Bi-Cu e Sn-Bi-Ag observa-se que as microestruturas são constituídas de dendritas  $\beta$ -Sn “decoradas” com partículas de Bi em seu interior, circundadas por uma mistura eutética irregular (Bi+Sn) e seus respectivos compostos intermetálicos primários  $Cu_6Sn_5$  e  $Ag_3Sn$ , respectivamente. As leis de crescimento experimentais dendrítico ( $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $\lambda_3$ ) e eutético ( $\lambda_{fino}$ ,  $\lambda_{grosseiro}$ ) para as ligas binárias Sn-34%Bi, Sn-52%Bi e Sn-58%Bi e para as ligas ternárias Sn-34%Bi-0,1%Cu, Sn-34%Bi-0,7%Cu e Sn-33%Bi-2%Ag em função de  $V$  e  $\dot{T}$  foram caracterizadas por equações na forma de potência com aplicação de expoentes típicos. No caso das ligas binárias Sn-Bi, foi observado que com o aumento do teor de Bi (34%-->52%-->58%Bi), tanto o limite de resistência à tração ( $\sigma_t$ ) quanto o alongamento específico diminuem, com exceção dos resultados para a amostra P=6mm da liga Sn-52%Bi. Relações funcionais do tipo Hall-Petch foram capazes de descrever a variação das propriedades mecânicas de tração de ligas Sn-Bi e Sn-Bi-X.

Palavras-Chave: Solidificação; Parâmetros Térmicos; Ligas Sn-Bi-(Cu,Ag); Crescimentos Dendrítico e Eutético; Propriedades Mecânicas de Tração.





## **CORRELATIONS AMONG MICROSTRUCTURES, THERMAL PARAMETERS AND MECHANICAL RESISTANCES OF Sn-Bi-(Cu,Ag) ALLOYS**

### **ABSTRACT**

The present research aims to develop a theoretical/experimental analysis of the combined effects of solidification thermal parameters, Bi content and addition of ternary elements (Cu, Ag) on the final microstructure aspects and on the final mechanical resistances of directionally solidified Sn-Bi, Sn-Bi-Ag and Sn-Bi-Cu solder alloys under transient heat flow conditions. Hence, experimental interrelations between microstructure and thermal parameters and between mechanical properties and microstructure could be established. The microstructures regarding the Sn-34wt.%Bi and Sn-52wt.%Bi alloys show the presence of  $\beta$ -Sn dendrites with Bi precipitates on their own, being enveloped by a lamellar binary Sn-Bi eutectic. The Sn-58wt.%Bi eutectic alloy show a variety of microstructures along the length of the directionally solidified casting, which includes binary eutectic, Bi plates, Bi *trifolds* and *fishbone* eutectic. In the case of the ternary Sn-Bi-Ag and Sn-Bi-Cu chemistries, microstructures are constituted by  $\beta$ -Sn dendrites decorated with Bi particles, Bi-Sn eutectic and  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  and  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  intermetallic particles for the Cu and the Ag bearing alloys, respectively. Experimental growth laws have been derived for both dendritic ( $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $\lambda_3$ ) and eutectic ( $\lambda_{\text{fine}}$ ,  $\lambda_{\text{coarse}}$ ) arrangements considering the following alloys: binary Sn-34wt.%Bi, Sn-52wt.%Bi e Sn-58wt.%Bi alloys and ternary Sn-34wt.%Bi-0.1wt.%Cu, Sn-34wt.%Bi-0.7wt.%Cu e Sn-33wt.%Bi-2wt.%Ag. Considering the binary Sn-Bi, it has been observed that increasing Bi content (34wt.%-->52wt.%-->58wt.%Bi), may cause a decrease on both strength and ductility, except for the sample at P=6mm of the Sn-52wt%Bi alloy. Hall-Petch type functional correlations have been able to represent the evolution of the tensile mechanical properties for the examined Sn-Bi and Sn-Bi-X alloys.

**Keywords:** Solidification; Thermal Parameters; Sn-Bi-(Cu,Ag) alloys; Dendritic and Eutectic Growth; Tensile Mechanical Properties.



## PUBLICAÇÕES

1. BISMARCK, L.S.; REINHART, G.; NGUYEN-THI, H.; MANGELINCK-NOEL, N.; GARCIA, A.; SPINELLI, J.E. Microstructural development and mechanical properties of a near-eutectic directionally solidified Sn-Bi solder alloy. **Materials Characterization**, v. 107, p. 43-53, 2015.
2. BISMARCK, L.SILVA; AMAURI, GARCIA; JOSÉ, E.SPINELLI. Cooling thermal parameters and microstructure features of directionally solidified ternary Sn-Bi-(Cu,Ag) solder alloys. **Materials Characterization**, v. 114, p. 30-42, 2016.
3. BISMARCK, L.SILVA; VITOR, C.E.SILVA; AMAURI, GARCIA; JOSÉ, E.SPINELLI. Effects of solidification thermal parameters on microstructure and mechanical properties of Sn-Bi solder alloys. **Journal of Electronic Materials**, submetido na 1<sup>o</sup> revisão.
4. BISMARCK, L.SILVA; AMAURI, GARCIA; JOSÉ, E.SPINELLI. 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, 2017.



## SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO .....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES .....	xi
SUMÁRIO .....	xii
ÍNDICE DE TABELAS.....	xvii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xix
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES .....	xxvii
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 OBJETIVOS.....	6
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	9
2.1 Considerações Iniciais .....	9
2.2 Variáveis Térmicas De Solidificação.....	15
2.3 Estruturas de Solidificação vs. Variáveis Térmicas.....	20
2.3.1 Modelos de crescimento Teóricos e Leis de Experimentais: Espaçamentos Dendríticos Primários.....	21
2.3.2 Modelos de crescimento Teóricos e Leis de Crescimento Experimentais: Espaçamentos Dendríticos Secundários .....	23
2.3.3 Modelos de crescimento Teóricos e Leis de Crescimento Experimentais: Espaçamentos Dendríticos Terciários .....	24
2.4 Estruturas de Solidificação vs. Propriedades Mecânicas.....	26
2.5 Ligas Sn-bi: Características e Propriedades.....	28
2.5.1 Características Microestruturais .....	28
2.5.2 Propriedades Mecânicas .....	35
2.6 Ligas Sn-Bi (Cu,Ag): Características e Propriedades .....	39
2.6.1 Características Microestruturais .....	39
2.6.2 Propriedades Mecânicas .....	45
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	49
3.1 Equipamentos e Materiais Utilizados .....	50
3.1.1 Dispositivo de Solidificação Direcional Transitória.....	52

3.2	Determinação Experimental das Variáveis Térmicas de Solidificação ....	54
3.3	Caracterizações Macro e Microestrutural.....	57
3.3.1	Procedimentos Metalográficos para as Macroestruturas .....	58
3.3.2	Procedimentos Metalográficos para revelar as Microestruturas .....	58
3.4	Difração de Raios-x.....	60
3.5	Análise De Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV) E Mapeamento Químico MEV/EDS.....	61
3.6	Macrossegregação.....	62
3.7	Ensaio De Tração.....	65
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	69
4.1	Históricos Térmicos das Ligas Sn-Bi e Sn-Bi-(Cu,Ag).....	69
4.2	Variáveis Térmicas de Solidificação para as Ligas Sn-Bi e Sn-Bi-(Cu,Ag) .....	76
4.3	Macroestruturas de Solidificação e Perfis de Macrossegregação das Ligas Sn-Bi e Sn-Bi-(Cu,Ag).....	81
4.4	Microestruturas de Solidificação.....	86
4.4.1	Ligas Binárias Sn-Bi.....	86
4.4.2	Ligas Ternárias Sn-Bi-X.....	92
4.4.3	Análise do Surgimento de $\lambda_3$ .....	97
4.5	Caracterização das Zonas de Precipitações e das Regiões Eutéticas por DRX e MEV/EDS.....	101
4.5.1	Precipitados de Bi na matriz rica em Sn .....	101
4.5.2	Estruturas Eutéticas .....	106
4.5.3	Difratogramas de Raios-X.....	112
4.5.4	Mapeamento de composição química por MEV/EDS .....	116
4.6	Leis de Crescimento Experimental.....	120
4.6.1	Ligas Binárias Sn-34% e 52%Bi.....	120
4.6.2	Ligas ternárias Sn-Bi-Cu e Sn-Bi-Ag.....	125
4.7	Propriedades Mecânicas de Tração.....	134
4.7.1	Ligas Binárias Sn-Bi.....	134
4.7.2	Ligas ternárias Sn-Bi-Cu e Sn-Bi-Ag.....	143
5	CONCLUSÕES .....	153
5.1	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	157

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	159
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	161





## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 Classificação de algumas ligas de brasagem livres de Pb segundo sua temperatura de fusão [6]. .....	3
Tabela 2.1 Fator exponencial da lei de crescimento dendrítico primário para ligas metálicas solidificadas com condições de extração de calor transiente [48]. .....	22
Tabela 2.2 Fator exponencial da lei de crescimento dendrítico primário para ligas metálicas solidificadas com condições de extração de calor transiente [48]. .....	24
Tabela 2.3 Expressões empíricas para descrever a evolução dos espaçamentos dendríticos ( $\lambda_1$ e $\lambda_2$ , $\lambda_3$ ) em função dos parâmetros térmicos de solidificação ( $V_L$ e $\dot{T}_L$ ) para ligas metálicas. ....	26
Tabela 2.4 Equações genéricas do tipo Hall-Petch ou Hall-Petch modificada correlacionando propriedades mecânicas ( $\sigma_t$ , $\sigma_e$ , $\delta$ e dureza) e parâmetros estruturais ( $\lambda_{1,C}^{-1/2}$ , $\lambda_2^{-1/2}$ ) de ligas metálicas solidificadas direcionalmente em regime transitório de fluxo de calor. ....	28
Tabela 3.1 Soluções para decapagem dos metais utilizados na preparação das ligas [132]. .....	51
Tabela 3.2 Resumo de algumas atividades realizadas durante esta investigação de Doutorado. ....	67
Tabela 4.1 Temperaturas de transformação <i>liquidus</i> e eutética e fases constituintes dos eutéticos presentes nas ligas Sn-Bi e Sn-Bi-(Cu,Ag). ....	76
Tabela 4.2 Valores de diâmetro médio e espaçamento dos precipitados de Bi, conforme a taxa de resfriamento nas ligas Sn-Bi, Sn-Bi-Cu e Sn-Bi-Ag. ....	106
Tabela 4.3 Propriedades termofísicas das ligas Sn-Bi-Cu e Sn-Bi-Ag. [120-122,146]. .....	130



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Encadeamento de fenômenos durante a solidificação de um metal [48].	9
Figura 2. Modos de transferência de calor durante a solidificação direcional [57].	11
Figura 3. Dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente (refrigerado): 1. Aquisição de dados via computador; 2. Material refratário isolante; 3. Resistências elétricas (sistema de aquecimento); 4. Lingoteira bipartida em aço inoxidável AISI 310; 5. Termopares; 6. Registrador de dados térmicos; 7. Chapa molde em aço carbono 1020; 8. Rotâmetro; 9. Controlador de potência do forno; 10. Metal líquido [62].	12
Figura 4. Técnicas experimentais de solidificação unidirecional em condições estacionárias de fluxo de calor: (a) vertical com deslocamento do forno; (b) vertical com deslocamento da amostra [48].	15
Figura 5. Desenho esquemático mostrando um gráfico da velocidade em função da posição e os deslocamentos das isothermas <i>solidus</i> e <i>liquidus</i> ao longo de um elemento de volume L: $T_L$ -isoterma <i>liquidus</i> ; $T_S$ -isoterma <i>solidus</i> [71].	16
Figura 6. Direção do gradiente de temperatura em uma dimensão [70].	16
Figura 7. Desenho esquemático mostrando um gráfico dos deslocamentos das isothermas <i>solidus</i> e <i>liquidus</i> ao longo de um elemento de volume de comprimento L: $T_L$ -isoterma <i>liquidus</i> ; $T_S$ -isoterma <i>solidus</i> [71].	18
Figura 8. Representações esquemáticas da atuação das variáveis térmicas na formação das estruturas de solidificação [57].	19
Figura 9. Esquema representativo das ramificações interdendríticas primárias ( $\lambda_1$ ), secundárias ( $\lambda_2$ ) e terciárias ( $\lambda_3$ ) [57].	20
Figura 10. Diagrama de fases do sistema Sn-Bi [32].	29
Figura 11. (a) Eutético Sn-Bi e (b) detalhe do eutético Sn-Bi [45].	29
Figura 12. Zona de crescimento acoplado em diagramas de fases eutéticos (região sombreada): (a) região acoplada aproximadamente simétrica para	

eutéticos regulares e (b) região acoplada deslocada em eutéticos irregulares [48]. .....	31
Figura 13. Diagrama de fases parcial Sn-Bi com zona de crescimento acoplado assimétrica [105,108]. .....	32
Figura 14. Estrutura tipo “ <i>Chinese script</i> ” numa liga Sn-58%Bi [36]. .....	34
Figura 15. Representação esquemática do arranjo microestrutural de fundidos [57]. .....	35
Figura 16. Influência do teor de Bi nas propriedades mecânicas de tração, tendo como referência a liga Sn-37%Pb [29]. .....	38
Figura 17. (a) Diagrama de fases ternário e (b) superfície <i>liquidus</i> para o sistema Sn-Bi-Cu [119]. .....	41
Figura 18. Imagens MEV do (a) eutético ternário $\{[(\text{Sn})+(\text{Bi})]+ \text{Cu}_6\text{Sn}_5\}$ do sistema Sn-Bi-Cu e (b) do eutético ternário $\{[(\text{Sn})+(\text{Bi})]+\text{Ag}_3\text{Sn}\}$ no sistema Sn-Bi-Ag (imagens de autoria do candidato). .....	42
Figura 19. (a) Diagrama de fases ternário e (b) superfície <i>liquidus</i> para o sistema Sn-Bi-Ag [49]. .....	44
Figura 20. Influência do teor de Cu nos valores de (a) limite de resistência à tração e (b) alongamento específico da liga Sn-37%Bi [29]. .....	46
Figura 21. Fluxograma geral das etapas experimentais envolvendo solidificação de ligas Sn-Bi e Sn-Bi-X. D.S.V.A. significa dispositivo de solidificação vertical ascendente. .....	50
Figura 22. Representação esquemática do aparato experimental para o dispositivo de solidificação direcional transitória. .....	53
Figura 23. Lingoteira de aço inoxidável AISI 310 e a chapa molde de aço carbono 1020. ....	54
Figura 24. Procedimento para determinar as variáveis térmicas de solidificação por meio de experimento de solidificação direcional [57]. .....	56
Figura 25. Cadinho de carbetto de silício, metal fundido e termopar utilizados para determinação das temperaturas <i>liquidus</i> , <i>solidus</i> e eutética das ligas binárias Sn-Bi, e ternárias Sn-Bi-Cu e Sn-Bi-Ag. ....	56

Figura 26. Esquema da obtenção das amostras para análises macro e microestrutural. (a) macroestrutura solidificada no dispositivo de solidificação vertical ascendente; (b) cortes para obtenção de amostras para a metalografia; (c) cortes longitudinais e (d) cortes transversais [57].	57
Figura 27. Esquema representativo do método utilizado para quantificar os espaçamentos dendríticos e eutéticos lamelares: (a) Seção transversal de uma estrutura dendrítica para medição de $\lambda_1$ ; (b) Seção longitudinal de uma estrutura dendrítica para medição de $\lambda_2$ ; (c) Seção transversal de uma estrutura dendrítica para medição de $\lambda_3$ ; (d) Seção transversal de uma estrutura eutética para medição de $\lambda$ [57,134].	60
Figura 28. Exemplos de perfis de segregação (a) normal e (b) inversa.	64
Figura 29. (a) Esquema para retirada dos corpos de prova de tração do lingote solidificado direcionalmente e (b) desenho técnico do corpo-de-prova com dimensões em mm.	65
Figura 30. Ensaio de tração; (a) máquina universal de ensaios mecânicos Instron modelo 5500R e (b) corpo de prova durante ensaio mecânico.	66
Figura 31. (a) Perfis térmicos e (b) curva de resfriamento experimental obtidos para a liga Sn-34%Bi.	70
Figura 32. (a) Perfis térmicos e (b) curva de resfriamento experimental obtidos para a liga Sn-52%Bi.	71
Figura 33. (a) Perfis térmicos e (b) curva de resfriamento experimental obtidos para a liga Sn-58%Bi.	72
Figura 34. (a) Perfis térmicos e (b) curva de resfriamento experimental obtidos para a liga ternária Sn-34%Bi-0,1%Cu.	73
Figura 35. (a) Perfis térmicos e (b) curva de resfriamento experimental obtidos para a liga ternária Sn-34%Bi-0,7%Cu.	74
Figura 36. (a) Perfis térmicos e (b) curva de resfriamento experimental obtidos para a liga ternária Sn-33%Bi-2%Ag.	75
Figura 37. (a) Deslocamento da isoterma <i>liquidus</i> e/ou frente eutética, (b) velocidade de avanço da isoterma <i>liquidus</i> e/ou da frente eutética, (c) evolução da taxa de resfriamento e (d) evolução do gradiente térmico a partir da base refrigerada para as ligas binárias Sn-34, 52 e 58%Bi.	78

Figura 38. (a) Deslocamento da isoterma <i>liquidus</i> e/ou frente eutética, (b) velocidade de avanço da isoterma <i>liquidus</i> e/ou da frente eutética, (c) evolução da taxa de resfriamento e (d) evolução do gradiente térmico a partir da base refrigerada para as ligas ternárias Sn-Bi-Cu e Sn-Bi-Ag, em comparação com a liga binária Sn-34%Bi. ....	80
Figura 39. Macroestruturas longitudinais das ligas (a) liga Sn-34%Bi, (b) Sn-52%Bi e (c) Sn-58%Bi. ....	81
Figura 40. Macroestruturas longitudinais das ligas (a) liga Sn-34%Bi, (b) Sn-52%Bi, (c) Sn-58%Bi, (d) Sn-34%Bi-0,1%Cu, (e) Sn-34%Bi-0,7%Cu e (f) Sn-33%Bi-2%Ag. ....	82
Figura 41. Perfis experimentais de macrossegregação ao longo dos lingotes (a) Sn-34%Bi, Sn-52%Bi e Sn-58%Bi para o Bi; (b) Sn-34%Bi-0,1%Cu, Sn-34%Bi-0,7%Cu e Sn-33%Bi-2%Ag para o Bi e (c) Sn-34%Bi-0,1%Cu, Sn-34%Bi-0,7%Cu e Sn-33%Bi-2%Ag para o Cu e a Ag. P é a posição a partir da interface metal/molde. ....	85
Figura 42. Microestruturas longitudinais e transversais típicas ao longo do lingote Sn-34%Bi para as posições: (a) P=5mm, (b) P=30mm e (c) P=70mm com seus respectivos espaçamentos dendríticos e variáveis térmicas de solidificação. P é a posição a partir da interface metal/molde. ....	87
Figura 43. Microestruturas longitudinais e transversais típicas ao longo do lingote Sn-52%Bi para as posições: (a) P=5mm, (b) P=30mm e (c) P=70mm com seus respectivos espaçamentos dendríticos e variáveis térmicas de solidificação. P é a posição a partir da interface metal/molde. ....	88
Figura 44. Evolução da fração sólida para as ligas hipoeutéticas (a) Sn-34%Bi e (b) Sn-52%Bi [32]. ....	89
Figura 45. Microestruturas óticas representativas e detalhes das fases presentes considerando dois valores de taxa de resfriamento para as ligas (a) Sn-34%Bi, (b) Sn-52%Bi e (c) Sn-58%Bi. ....	91
Figura 46. Microestruturas longitudinais e transversais típicas ao longo do lingote Sn-34%Bi-0,1%Cu para as posições: (a) P=5mm, (b) P=30mm e (c) P=70mm com seus respectivos espaçamentos dendríticos e variáveis térmicas de solidificação. P é a posição a partir da interface metal/molde. ....	93

Figura 47. Microestruturas longitudinais e transversais típicas ao longo do lingote Sn-34%Bi-0,7%Cu para as posições: (a) P=5mm, (b) P=30mm e (c) P=70mm com seus respectivos espaçamentos dendríticos e variáveis térmicas de solidificação. P é a posição a partir da interface metal/molde.....	94
Figura 48. Microestruturas longitudinais e transversais típicas ao longo do lingote Sn-33%Bi-2%Ag para as posições: (a) P=5mm, (b) P=30mm e (c) P=70mm com seus respectivos espaçamentos dendríticos e variáveis térmicas de solidificação. P é a posição a partir da interface metal/molde.....	95
Figura 49. Representação esquemática da sequência de formação de fases durante solidificação e resfriamento de ligas ternárias Sn-34%Bi-0,1%Cu, Sn-34%Bi-0,7%Cu e Sn-33%Bi-2%Ag. ....	97
Figura 50. Microestruturas MEV correspondentes às seções transversais destacando o crescimento terciário nas ligas binárias (a) Sn-34%Bi e (b) Sn-52%Bi solidificadas direcionalmente. P é a posição a partir da interface metal/molde.....	99
Figura 51. Microestruturas MEV correspondentes às seções transversais destacando o crescimento dendrítico terciário detectado para as ligas ternárias (a) Sn-34%Bi-0,1%Cu, (b) Sn-34%Bi-0,7%Cu e (c) Sn-33%Bi-2%Ag solidificadas direcionalmente. P é a posição a partir da interface metal/molde. ....	100
Figura 52. Imagens óticas destacando ramificações dendríticas terciárias para a liga Sn-52%Bi solidificada direcionalmente nas posições: (a) P=15mm e (b) P=70mm a partir da interface metal/molde. ....	101
Figura 53. Imagens MEV destacando a distribuição, a morfologia e o tamanho médio de partículas de Bi na microestrutura das ligas (a) Sn-34%Bi e (b) Sn-52%Bi. P é a posição a partir da interface metal/molde.....	103
Figura 54. Imagens MEV destacando a distribuição, a morfologia e o tamanho médio de partículas de Bi na microestrutura das ligas ternárias (a) Sn-34%Bi-0,1%Cu, (b) Sn-34%Bi-0,7%Cu e (c) Sn-33%Bi-2%Ag. P é a posição a partir da interface metal/molde.....	105

Figura 55. Microestruturas obtidas por MEV para as ligas (a) Sn-34%Bi e (b) Sn-52%Bi considerando as taxas de resfriamento: 12°C/s, 1°C/s e 0,3°C/s. P é a posição a partir da interface metal/molde. ....	108
Figura 56. Imagens obtidas por MEV destacando as estruturas eutéticas para a liga Sn-58%Bi. A presença de dois diferentes arranjos eutéticos (grosseiro e fino) é enfatizada para duas diferentes posições (P) a partir da interface metal/molde. ....	109
Figura 57. Imagens MEV destacando as estruturas eutéticas Sn-Bi para as ligas (a,b) Sn-34%Bi-0,1%Cu, (c,d) Sn-34%Bi-0,7%Cu e (e,f) Sn-33%Bi-2%Ag, considerando duas diferentes taxas de resfriamento, 1°C/s e 0,2°C/s. ....	110
Figura 58. Microestruturas obtidas por MEV destacando as estruturas eutéticas ternárias para as ligas (a) Sn-34%Bi-0,1%Cu, (b) Sn-34%Bi-0,7%Cu e (c) Sn-33%Bi-2%Ag. ....	112
Figura 59. Difrátogramas de Raios-X para diversas posições (e taxas de resfriamento associadas) ao longo dos lingotes (a) Sn-34%Bi-0,1%Cu, (b) Sn-34%Bi-0,7%Cu e (c) Sn-33%Bi-2%Ag. ....	115
Figura 60. Mapas Elementares MEV/EDS obtidos ao longo de amostras transversais para as posições P=15mm, P=50mm e P=70mm a partir da interface metal/molde da liga Sn-34%Bi-0,1%Cu solidificada em regime transitório de fluxo de calor. ....	117
Figura 61. Mapas Elementares MEV/EDS obtidos ao longo de amostras transversais para as posições P=15mm, P=50mm e P=70mm a partir da interface metal/molde da liga Sn-34%Bi-0,7%Cu solidificada em regime transitório de fluxo de calor. ....	118
Figura 62. Mapas Elementares MEV/EDS obtidos ao longo de amostras transversais para as posições P=15mm, P=50mm e P=70mm a partir da interface metal/molde da liga Sn-33%Bi-2%Ag solidificada em regime transitório de fluxo de calor. ....	119
Figura 63. Evoluções dos espaçamentos dendríticos (a) primário, (b) terciário e (c) secundário com a taxa de resfriamento ( $\dot{T}_L$ ) e com a velocidade da isoterma <i>liquidus</i> ( $V_L$ ), respectivamente, para as ligas Sn-34%Bi e Sn-52%Bi solidificadas direcionalmente. $R^2$ é o coeficiente de correlação. ....	123



Figura 64. Evoluções dos espaçamentos eutéticos (a) grosseiro e (b) fino em função da velocidade de solidificação ( $V$ ) para as ligas Sn-34%Bi, Sn-52%Bi e Sn-58%Bi solidificadas direcionalmente. $R^2$ é o coeficiente de correlação. ...	125
Figura 65. Evoluções experimentais dos espaçamentos dendríticos (a) primário/(b) terciário e (c) secundário vs. taxa de resfriamento ( $\dot{T}_L$ ) e vs. velocidade da isoterma <i>liquidus</i> ( $V_L$ ), respectivamente, para as ligas Sn-34%Bi, Sn-34%Bi-0,1%Cu, Sn-34%Bi-0,7%Cu e Sn-33%Bi-2%Ag solidificadas direcionalmente. $R^2$ é o coeficiente de correlação. ....	128
Figura 66. Comparação entre valores teóricos e experimentais do espaçamento dendrítico secundário, calculados e medidos para as ligas ternárias Sn-34%Bi-0,1%Cu, Sn-34%Bi-0,7%Cu e Sn-33%Bi-2%Ag. ....	131
Figura 67. Evoluções dos espaçamentos eutéticos (a) grosseiro e (b) fino em função da taxa de resfriamento ( $\dot{T}_L$ ) para as ligas Sn-34%Bi, Sn-34%Bi-0,7%Cu e Sn-33%Bi-2%Ag solidificadas direcionalmente. $R^2$ é o coeficiente de correlação. ....	133
Figura 68. Curvas de tração tensão x deformação referentes a duas posições distintas nos lingotes solidificados direcionalmente (a) Sn-34%Bi, (b) Sn-52%Bi e (c) Sn-58%Bi. ....	137
Figura 69. (a) Limite de resistência à tração ( $\sigma_t$ ), (b) limite de escoamento ( $\sigma_e$ ) e (c) alongamento específico ( $\delta$ ) em função do inverso do espaçamento eutético fino ( $\lambda_{\text{fino}}^{-1/2}$ ) para as ligas Sn-34%Bi, Sn-52%Bi e Sn-58%Bi. ....	140
Figura 70. Imagens MEV das superfícies de fratura obtidas após ensaio de tração das ligas binárias solidificadas direcionalmente (a) Sn-34%Bi, (b) Sn-52%Bi e (c) Sn-58%Bi. ....	142
Figura 71. Curvas de tração tensão x deformação referentes a duas posições distintas nos lingotes solidificados direcionalmente das ligas ternárias (a) Sn-34%Bi-0,1%Cu, (b) Sn-34%Bi-0,7%Cu e (c) Sn-33%Bi-2%Ag. ....	144
Figura 72. (a) Limite de resistência à tração ( $\sigma_t$ ), (b) limite de escoamento ( $\sigma_e$ ) e (c) alongamento específico ( $\delta$ ) em função do inverso do espaçamento dendrítico secundário ( $\lambda_2$ ) para as ligas Sn-34%Bi e Sn-34%Bi-0,1%Cu. ....	147

Figura 73. (a) Limite de resistência à tração ( $\sigma_t$ ), (b) limite de escoamento ( $\sigma_e$ ) e (c) alongamento específico ( $\delta$ ) em função do inverso do espaçamento dendrítico secundário ( $\lambda_2$ ) para as ligas ternárias Sn-34%Bi-0,7%Cu e Sn-33%Bi-2%Ag. ....	148
Figura 74. Imagens MEV das superfícies de fratura obtidas por meio de ensaio de tração das ligas ternárias (a) Sn-34%Bi-0,1%Cu, (b) Sn-34%Bi-0,7%Cu e (c) Sn-33%Bi-2%Ag. ....	150
Figura 75. Imagens MEV das superfícies de fratura obtidas por meio de ensaio de tração das ligas ternárias (a) Sn-34%Bi-0,7%Cu e (b) Sn-33%Bi-2%Ag, destacando a fratura das partículas intermetálicas primárias. ....	151

## SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

ASTM – American Society for Testing and Materials

$a_2$  - Fator de Calibração usado para ajustar os desvios nos valores de difusividade térmica e de  $\lambda_2$ .

BSE – Detector de Elétrons Retroespalhados

$C_0$  – Composição nominal

DRX – Difração de Raios-X

$D_L$  - Coeficiente de Difusão no Líquido

EDS – Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva

FRX – Fluorescência de Raios-X

G – Gradiente Térmico

$h_i$  – Coeficiente de Transferência de Calor Interfacial Metal/Molde

ISA – Instrument Society of America

JEIDA – Japan Institute of Electronics Industry Development Association

$k_0$  - Coeficiente de Partição de Solute

$L_v$  - Calor Latente na Base Volumétrica

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

SAC – Ligas do sistema Sn-Ag-Cu

SE – Detector de Elétrons Secundários

SRC – Super-resfriamento Constitucional

$\dot{T}$  ou  $\dot{T}_L$  - Taxa de resfriamento

$T_E$  – Temperatura eutética

$T_L$  – Temperatura *liquidus*

$T_S$  – Temperatura *solidus*

$t_{SL}$  – tempo local de solidificação

UE – União Europeia

$v$  – Velocidade de solidificação ou velocidade da frente eutética

$V_L$  – Velocidade da isoterma *liquidus*

$\delta$  – Alongamento Específico

$\lambda_1$  – Espaçamento Dendrítico Primário

$\lambda_2$  – Espaçamento Dendrítico Secundário

$\lambda_3$  – Espaçamento Dendrítico Terciário

$\lambda$  – Espaçamento Eutético

$\sigma_e$  – Limite de Escoamento

$\sigma_t$  – Limite de Resistência à Tração

$\sigma_{sl}$  - Tensão Superficial Sólido-Líquido

## 1 INTRODUÇÃO

A acelerada revolução tecnológica dos últimos anos produziu inúmeros equipamentos em larga escala com variadas utilidades, propiciando um aumento na quantidade e diversidade de equipamentos eletroeletrônicos. Estes equipamentos surgiram com o intuito de facilitar a vida da população, proporcionando conforto e praticidade. Por outro lado, esta revolução tecnológica vem acarretando grandes alterações no meio ambiente em que vivemos, transformando um ecossistema antes simples de interações químicas, físicas e biológicas em sistemas muito mais complexos, além dos danos diretos a saúde do homem. Rodrigues [1] ressalta a quantidade de televisores, rádios, celulares, eletrodomésticos portáteis, todos os aparelhos de microinformática, DVD'S, luminárias fluorescentes, brinquedos eletrônicos e milhares de outros produtos que foram idealizados para facilitar a vida moderna e que hoje são descartados na medida em que ficam tecnologicamente ultrapassados em um ciclo de vida cada vez mais curto. Estes quando descartados são chamados de Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos (REEs) ou popularmente lixo eletrônico [2].

Assim, a necessidade de estudos sobre os problemas ambientais causados pela industrialização desenfreada obrigou a sociedade e órgãos ambientais de todo o mundo a iniciar discussões voltadas ao destino correto dos produtos eletroeletrônicos e/ou alternativas para minimizar tais prejuízos ecológicos e sociais, como por exemplo, reduzir ou banir o uso metais tóxicos e produtos eletrônicos.

Dentre os vários metais tóxicos presentes no lixo eletrônico como cádmio, mercúrio, bário, o chumbo (Pb) é um dos mais preocupantes devido a extensiva utilização de ligas de brasagem contendo este elemento como as ligas Sn-37%Pb ou Sn-40%Pb [3]. Estes sistemas metálicos, do ponto visto meramente técnico, eram e ainda são a melhor opção para fabricação de produtos eletrônicos devido ao seu baixo ponto de fusão, boas propriedades mecânicas, boas propriedades elétricas, baixo custo e bom molhamento em diferentes substratos metálicos usados na indústria eletrônica [4,5,6].

Neste contexto, nos últimos 15-25 anos diversos países e blocos econômicos em todo o mundo vêm criando e debatendo sobre o assunto. No Japão, em 1998 o comitê organizador do Japan Institute of Electronics Industry Development Association (JEIDA) estabeleceu um roteiro para a comercialização de ligas de brasagem livres de Pb no país. Desde então, a indústria eletrônica no Japão tornou-se atuante na busca de produtos livres de Pb. Desde o ano 2000, a União Europeia (UE) vem adotando diretrizes para combater o uso de chumbo e outros metais tóxicos presentes em produtos eletroeletrônicos [7], sendo a última diretriz oficializada em 2011 [8]. Nos Estados Unidos, a Agência de Proteção Ambiental listou os 17 elementos químicos de maior ameaça para a saúde do ser humano, estando o Pb presente entre eles. Dessa forma, o Interconnecting and Packaging Electrical Circuits Institut desenvolveu um roteiro para a circulação de produtos livres de Pb nos EUA e desde então, companhias como Motorola, Cisco e Intel buscam de forma intensa desenvolver e introduzir dispositivos eletrônicos livres de Pb [7,9]. No Brasil, para tratar desta problemática existe a Lei da Política Nacional de Resíduos Sólidos [10] aprovada em agosto de 2010.

Portanto, o desenvolvimento de ligas de brasagem livres de Pb, do inglês, *Lead-free Solder Alloys*, tornou-se uma tarefa essencial e urgente nas indústrias de dispositivos eletrônicos. Estas ligas podem ser classificadas em função da temperatura de fusão (temperatura *liquidus* ou eutética), de baixas (<180°C), médias (200°-230°C) ou altas temperaturas (230°-350°C) [6,11,12] como mostra a Tabela 1.1. Abordando, especificamente, as ligas de brasagem de baixas temperaturas, nota-se que embora tenha havido significativos esforços de pesquisa na busca de novas ligas alternativas nos últimos anos, poucos são os estudos relacionados com esta categoria. Contudo, tais ligas são indispensáveis para várias montagens industriais como interconexão de microchips e LED's (*light-emitting diode*) [13-16], conexão de circuito integrado e placa de circuito impresso.

Tabela 1.1 Classificação de algumas ligas de brasagem livres de Pb segundo sua temperatura de fusão [6].

Categoria	Composição (%em peso)	Temperatura de Fusão (°C)
Baixas temperaturas (<180°C)	<u>Sn-58Bi</u>	138/139
	<u>Sn-40Bi</u>	170
Temperaturas equivalentes à liga Sn-Pb (183 a 200°C)	Sn-9Zn	198,5
	Sn-8Zn-3Bi	189-199
Médias temperaturas (200 a 230°C)	Sn-3,5Ag	221
	Sn-0,7Cu	227
Altas temperaturas (230 a 350°C)	Sn-5Sb	232-240
	Sn-80Au	280

Neste contexto, merecem destaque as ligas de brasagem Sn-Bi com ou sem adição de elementos de liga (como Ag, Cu, Sb), as quais se mostram promissoras quanto a substituição de ligas contendo metais tóxicos como o Pb. Estas ligas possuem em geral baixo ponto de fusão, baixo custo, adequados níveis de resistência mecânica e resistência à fluência, e baixo coeficiente de expansão térmica, fatores estes, importantes para aplicações em baixa temperatura. Entretanto, ainda apresentam deficiências como baixo nível de molhamento em substratos metálicos (principalmente o Cu), baixa tenacidade e problemas de segregação [17,18]. Porém, estudos na literatura relatam que a adição de Ag [19-25] ou Cu [26-30] pode promover melhorias nessas propriedades. Estas melhorias estão fortemente ligadas às características microestruturais formadas após a solidificação. As características mencionadas dessas ligas tornam atraente pesquisas direcionadas ao desenvolvimento de ferramentas que permitam projetar níveis de propriedades mecânicas em função de parâmetros microestruturais.

Elementos de liga adicionados às ligas binárias Sn-Bi (hipoeutéticas, eutéticas ou hipereutéticas), em quase sua totalidade, são inseridos como formadores de compostos intermetálicos, uma vez que o bismuto não forma

qualquer espécie intermetálica com o estanho, nem com a prata e nem com o cobre [3]. Várias investigações têm abordado a liga eutética Sn-Bi, 57%Bi [19,20,21,31,32] ou 58%Bi (em peso) [33-43] como base de seus estudos. Em processos de equilíbrio termodinâmico, a microestrutura descrita por estes trabalhos é um eutético lamelar do tipo regular complexo, com lamelas ricas em Sn e outras ricas em Bi, não apresentando nenhum tipo de composto intermetálico, ocorrendo numa temperatura de 139°C. Quando se trata de processos fora do equilíbrio, nota-se que as fases ricas em Sn (dendritas com até 21% em peso de Bi) são decoradas com precipitados de Bi.

Em ligas hipoeutéticas Sn-Bi, as microestruturas podem ser constituídas de dendritas ricas em Sn decoradas ou não com precipitados de Bi circundadas por um eutético Sn+Bi. Osório e coautores [44] mencionaram que os precipitados de Bi não foram detectados na matriz dendrítica rica em Sn. Por outro lado, Goldstein e Morris Jr [45] mostraram que estas partículas de Bi estavam presentes na fase Sn.

A solidificação de ligas metálicas tem como ponto de partida a obtenção do metal líquido, o qual passa por um processo de resfriamento atingindo condições termodinâmicas suficientes para que a transformação líquido-sólido seja obtida. A transferência de calor tem um papel fundamental nestas condições, tendo em vista que são gerados gradientes de temperatura entre o material e o meio que absorve calor, com conseqüente liberação do calor latente de fusão. No caso de ligas de composição eutética ou próxima da eutética a estabilidade da interface de solidificação é influenciada não somente pelo gradiente de temperatura ( $G$ ) como também pela velocidade de avanço da frente de solidificação ( $v$ ). Estes parâmetros térmicos podem ser correlacionados com a morfologia e aspectos quantitativos da microestrutura resultante e com a distribuição das fases, devidamente determinados pela metalografia quantitativa, ótica e eletrônica.

Um recente trabalho [44] relatou relações entre parâmetros da microestrutura (espaçamento dendrítico secundário -  $\lambda_2$ ) e parâmetros térmicos de solidificação de uma liga hipoeutética Sn-Bi em regime transitório de extração de calor [47]. Neste estudo foi examinada a liga Sn-40%Bi. Foram



obtidas leis experimentais para crescimento de ramificações dendríticas secundárias ( $\lambda_2$  - $\mu\text{m}$ ) em função de velocidade de solidificação ( $V_L$  -  $\text{mm/s}$ ); taxa de resfriamento ( $dT/dt$  -  $^{\circ}\text{C/s}$ ) e tempo local de solidificação ( $t_{SL}$  -  $s$ ), dadas por:  $\lambda_2=40(V_L)^{-2/3}$ ;  $\lambda_2=35(\dot{T}_L)^{-1/3}$  e  $\lambda_2=11(t_{SL})^{1/3}$ . Embora a literatura apresente este trabalho, não foram encontrados trabalhos de pesquisa voltados para o crescimento eutético de ligas Sn-Bi de composição eutética ou próxima dessa, com possibilidade de examinar a dependência da microestrutura resultante tanto em relação à composição química frente aos parâmetros térmicos de solidificação.

Uma grande variedade de morfologias eutéticas pode ser assumida durante a solidificação de ligas metálicas, como por exemplo, eutéticos regulares (por exemplo, ligas Al-Ni), irregulares (Al-Si) e regulares complexos (Bi-Pb) [48]. Embora haja extenso conhecimento nessa área, uma menor quantidade de estudos pode ser notada para o caso de eutéticos regulares complexos, onde duas regiões de aspecto distinto forma a estrutura, uma com padrão repetitivo e outra com orientação ao acaso. As ligas Sn-Bi são caracterizadas por este tipo de formações.

No caso de ligas hipoeutéticas Sn-Bi com adição de Cu e Ag, tem-se a presença de partículas intermetálicas e uma mudança na sequência de formação de fases durante o processo de solidificação. Nas ligas ternárias Sn-Bi-Ag [20,49,50] e Sn-Bi-Cu [50], os compostos intermetálicos  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  e  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  estão presentes como partículas primárias, tanto nas regiões ricas em Sn quanto na região eutética. Takao e coautores [29] mostraram que a liga Sn-40%Bi-0,1%Cu exibiu microestrutura similar. Um recente estudo [51] descreveu que a microestrutura do sistema ternário Sn-Bi-Ag consiste em partículas de  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  dispersas nas fases Sn e Bi. Por isso, as adições desses elementos de liga devem ser mais precisamente investigadas, uma vez que a formação desses compostos intermetálicos de  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  na microestrutura de ligas binárias Sn-Bi, pode ser determinante no comportamento mecânico destas ligas.

Nota-se, portanto, que o conhecimento dos efeitos combinados dos parâmetros térmicos de solidificação (velocidade de solidificação  $V_L$  e taxa de resfriamento,  $\dot{T}_L$ ), do teor de Bi e das adições de terceiros elementos (Cu, Ag)

na microestrutura e na resistência mecânica de ligas Sn-Bi, Sn-Bi-Ag e Sn-Bi-Cu solidificadas unidirecionalmente é essencial para que sejam estabelecidas correlações experimentais do tipo microestrutura/parâmetros térmicos e microestrutura/propriedades mecânicas. Estas correlações são de extrema importância para a programação otimizada da solidificação dessas ligas na forma de juntas soldadas em montagens de dispositivos eletrônicos. Além disso, uma maior compreensão dos mecanismos envolvidos no crescimento dendrítico e na formação tanto do eutético Sn-Bi quanto de partículas intermetálicas se faz necessária no caso de ligas Sn-Bi-Cu e Sn-Bi-Ag. O levantamento de leis de crescimento eutético e dendrítico referentes às ligas binárias Sn-34%Bi, Sn-52%Bi, Sn-58%Bi (composição eutética), e ternárias Sn-34%Bi-0,1%Cu, Sn-34%Bi-07%Cu e Sn-33%Bi-2%Ag solidificadas sob diversas taxas de resfriamento, e analisando a natureza e morfologia dos compostos intermetálicos formados, preenche uma lacuna importante da literatura.

## 1.1 Objetivos

Com base na escassez de estudos de solidificação em ligas multicomponentes Sn-Bi-X e na caracterização da evolução microestrutural contando com crescimento dendrítico, eutético e de intermetálicos primários, esta investigação visa entender a influência dos parâmetros de processo de solidificação (taxas de resfriamento e velocidades de solidificação) nas estruturas brutas de solidificação, e conseqüentemente nas propriedades mecânicas de ligas hipoeutéticas Sn-Bi sem e com adições de Cu e Ag. Assim, as seguintes etapas serão adotadas:

1. Revisão da literatura no intuito de localizar os principais avanços e resultados no campo das ligas binárias Sn-Bi e ternárias Sn-Bi-(Cu,Ag), tanto no que diz respeito aos aspectos microestruturais quanto no que tangem as leis de crescimento; e relações de dependência entre processo de solidificação-microestrutura-propriedades;

2. Realização de experimentos de solidificação unidirecional vertical ascendente em condições transitórias de extração de calor, utilizando um dispositivo refrigerado à água, respectivamente, para as ligas binárias Sn-34%Bi, Sn-52%Bi, Sn-58%Bi e ternárias Sn-34%Bi-0,1%Cu, Sn-34%Bi-0,7%Cu e Sn-33%Bi-2%Ag;
3. Determinação experimental dos parâmetros térmicos da solidificação, tais como: velocidades de crescimento ( $V_L$ ) e taxas de resfriamento ( $\dot{T}_L$ ), considerando a influência tanto da variação de Bi quanto dos teores de Cu e Ag. Estabelecer leis experimentais de crescimento;
4. Levantamento de perfis de macrossegregação em amostras retiradas ao longo do comprimento dos lingotes através de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), e análise dos compostos intermetálicos e precipitados de bismuto, com o auxílio de difração de raios-X (DRX), de microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
5. Análise do teor de Bi na evolução de macroestruturas e microestruturas de solidificação para as ligas binárias Sn-Bi, por meio da quantificação dos parâmetros microestruturais ( $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda$ );
6. Análise do efeito das adições de Cu e Ag na evolução de macroestruturas e microestruturas de solidificação por meio da quantificação dos parâmetros microestruturais ( $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda$ ), empregando-se técnicas metalográficas adequadas;
7. Determinação das propriedades mecânicas das ligas binárias Sn-34%Bi, Sn-52%Bi, Sn-58%Bi e das ternárias Sn-34%Bi-0,1%Cu, Sn-34%Bi-0,7%Cu e Sn-33%Bi-2%Ag por meio da quantificação dos limites de resistência à tração ( $\sigma_t$ ), limite de escoamento ( $\sigma_e$ ) e alongamento específico ( $\delta$ ). Além disso, os mecanismos de fratura (dúctil e/ou frágil) foram discutidos nestes ensaios;
8. Correlações das variáveis térmicas de solidificação ( $V_L$  e  $\dot{T}_L$ ) com os parâmetros estruturais ( $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda$ ) e propriedades mecânicas ( $\sigma_t, \sigma_e, \delta$ ) das ligas analisadas. Estabelecer leis experimentais correlacionando propriedades de tração com os espaçamentos microestruturais das ligas Sn-Bi-X;

9. Análise dos efeitos dos teores de Cu e Ag, fixando o teor de Bi, nos espaçamentos microestruturais e propriedades mecânicas;
10. Estudo do efeito das variáveis térmicas de solidificação ( $V_L$  e  $\dot{T}_L$ ) e dos teores de Cu e Ag, na distribuição, morfologia e tamanho dos precipitados de Bi na matriz rica em Sn.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Considerações Iniciais

A descrição do processo de solidificação de metais e ligas envolve o controle de variáveis térmicas, análises de transferência de calor e massa, e técnicas de caracterização de macroestruturas e microestruturas, que permitem avaliar a influência das variáveis de processo na qualidade dos produtos gerados, obtendo dessa forma um controle prévio da produção. A Figura 1 apresenta o encadeamento dos fenômenos decorrentes da solidificação de um metal, desde o metal líquido até o produto final [48].

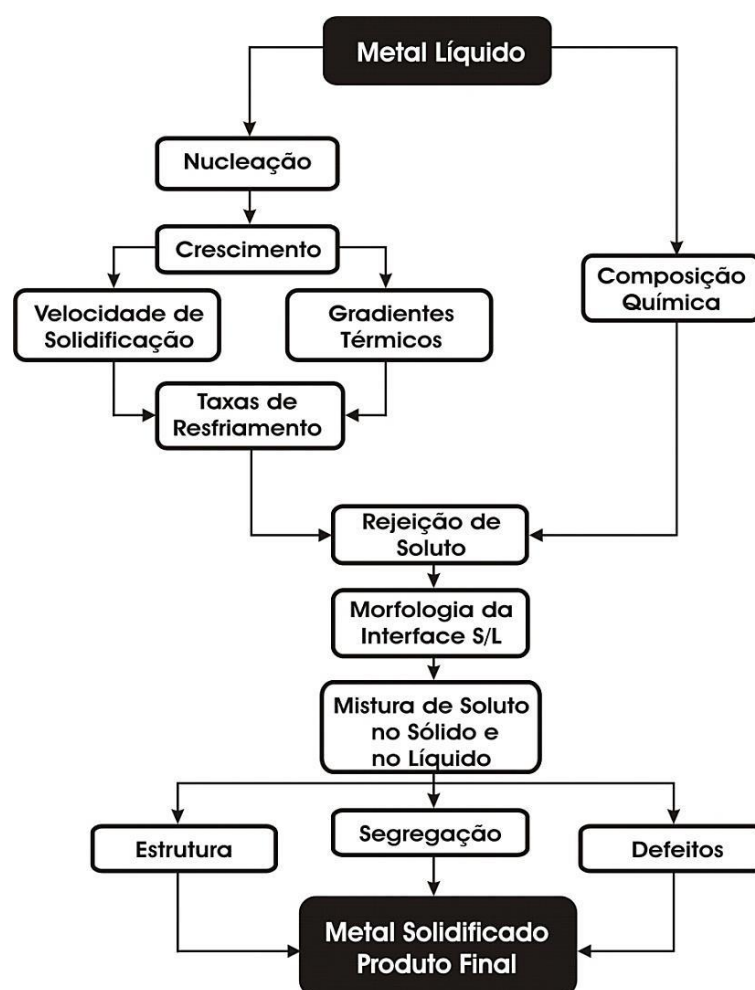


Figura 1 Encadeamento de fenômenos durante a solidificação de um metal [48].

No aspecto experimental, a técnica de solidificação direcional tem sido bastante utilizada em estudos de caracterização da macroestrutura, da microestrutura, de propriedades mecânicas e de análise de segregação de soluto em produtos fundidos. Em geral, estes estudos podem ser divididos em dois grandes grupos: *i)* aqueles que tratam a solidificação em condições estacionárias de fluxo de calor; *ii)* e os que abordam a solidificação em regime transitório. No primeiro caso, o gradiente de temperatura ( $G$ ) e a velocidade de crescimento ( $v$ ) são controlados de forma independente e mantidos constantes durante todo o processo, como nos experimentos com a técnica Bridgman/Stockbarger [52-55]. Nestas condições, por exemplo, é possível produzir palhetas de turbina de aviões a jato [56], as quais tendo uma estrutura de um monocristal permitem elevar a sua resistência à fluência.

A análise da solidificação em condições transitórias de fluxo de calor também é de fundamental importância, uma vez que nestas condições inclui-se a maioria dos processos industriais que envolvem a solidificação de metais e ligas [48,57,58]. Neste caso, tanto o gradiente de temperatura quanto a velocidade de crescimento variam livremente com o tempo e com a posição dentro do metal fundido [57,59]. Assim, espera-se que os parâmetros térmicos de solidificação, a microestrutura e as propriedades finais do lingote sejam funções do tempo e conseqüentemente da posição no componente solidificado [60].

A solidificação de materiais pode ser considerada fundamentalmente como um processo de transferência de calor em regime transitório. A transformação líquido/sólido é acompanhada por liberação de energia térmica, com uma fronteira móvel separando as duas fases de propriedades termofísicas distintas. A análise da transferência de calor na solidificação apresenta essencialmente dois objetivos: a determinação da distribuição de temperaturas no sistema material/molde e a determinação da cinética da solidificação [48,58]. A Figura 2 apresenta esquematicamente os modos de transferência de calor que podem ocorrer ao longo da solidificação unidirecional ascendente com o molde metálico refrigerado a água, tais como: convecção forçada na água, condução no molde, transferência newtoniana na

interface molde/metal, condução no metal, convecção e condução térmica no metal líquido.

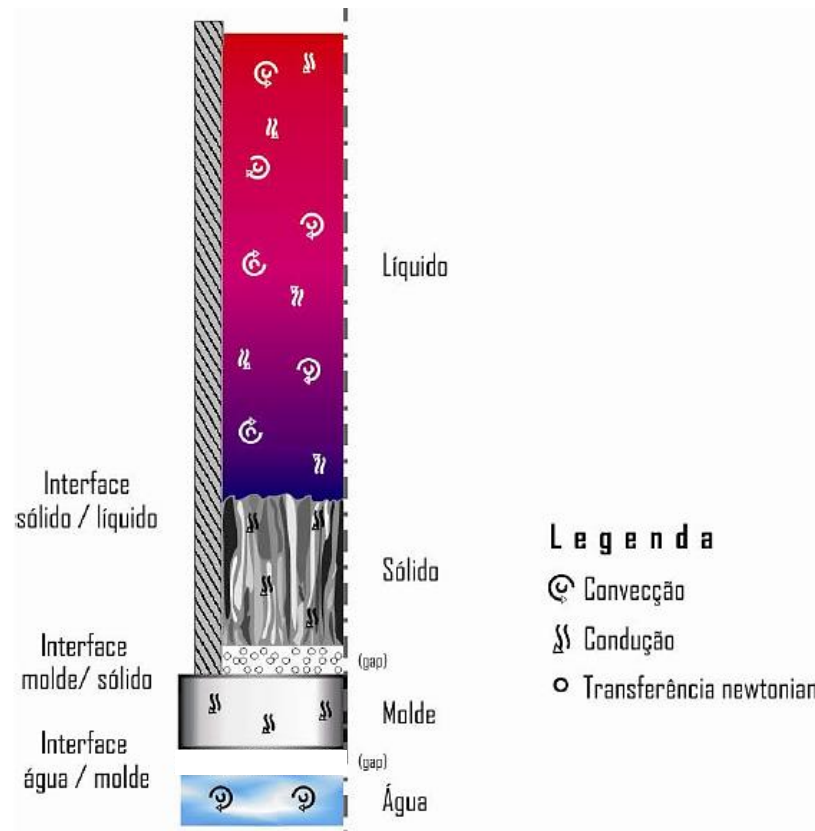


Figura 2 Modos de transferência de calor durante a solidificação direcional [57].

Para investigar as características microestruturais e fenômenos térmicos associados a diferentes ligas metálicas como os citados anteriormente, vários trabalhos na literatura fazem o uso da solidificação direcional, uma vez que esta permite uma análise mais simples do processo de solidificação. Neste contexto, o fenômeno da solidificação pode ser investigado experimentalmente em função da direção na qual o fluxo de calor é extraído e do sentido de avanço da frente de solidificação. Na solidificação unidirecional vertical, em condições transitórias, duas situações podem ser estudadas: na forma ascendente ou na forma descendente. No avanço ascendente, o soluto é rejeitado na frente de solidificação, e dependendo do par soluto/solvente, pode ocorrer a formação de um líquido interdendrítico mais denso que o restante do

volume global de metal líquido, garantindo assim, do ponto de vista de movimentação de líquido, a estabilidade do processo de solidificação. Nessa situação, a refrigeração do metal ocorre na parte inferior, o que produz um perfil de temperaturas no líquido crescente em sentido ascendente, forçando o líquido mais denso a localizar-se junto à fronteira de transformação sólido/líquido, minimizando as correntes convectivas tanto por diferenças de temperatura quanto por diferenças de concentração. A transferência de calor ocorre essencialmente por condução térmica unidirecional; isso permite uma análise experimental e cálculos teóricos isentos desse complicador (convecção natural). Os fenômenos e eventos para o avanço descendente estão fora do escopo deste trabalho [57,59,61]. Uma representação esquemática do dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente é apresentada na Figura 3.

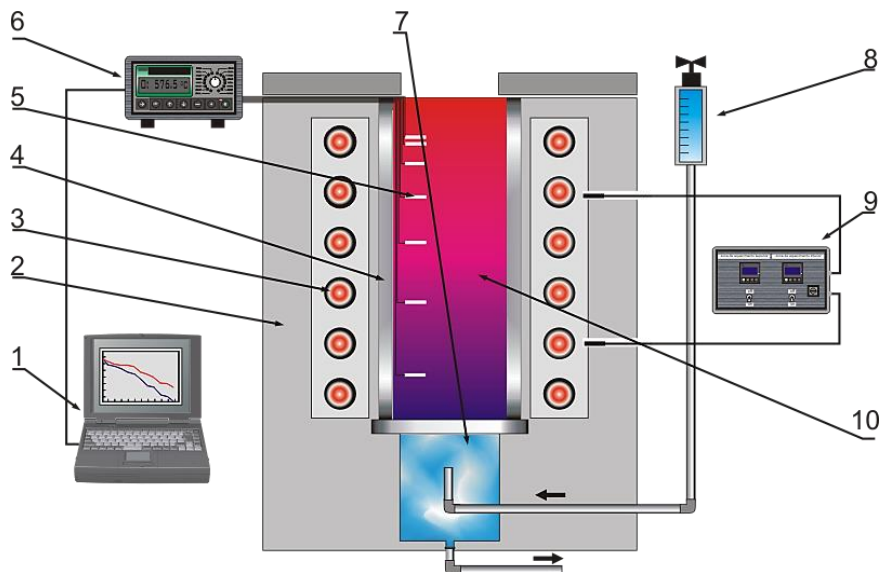


Figura 3 Dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente (refrigerado): 1. Aquisição de dados via computador; 2. Material refratário isolante; 3. Resistências elétricas (sistema de aquecimento); 4. Lingoteira bipartida em aço inoxidável AISI 310; 5. Termopares; 6. Registrador de dados térmicos; 7. Chapa molde em aço carbono 1020; 8. Rotâmetro; 9. Controlador de potência do forno; 10. Metal líquido [62].



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

Neste dispositivo, a solidificação evolui em sentido contrário ao da ação da gravidade e conseqüentemente o peso próprio do lingote atua no sentido de favorecer o contato térmico com a base refrigerada. Outro aspecto típico deste dispositivo experimental é que, quando o soluto rejeitado na solidificação provoca a formação de um líquido interdendrítico mais denso que o volume global de metal líquido, a solidificação de processa de forma completamente estável do ponto de vista de movimentação do líquido. Assim, como o perfil de temperaturas no líquido é crescente em direção ao topo do lingote e o líquido mais denso localiza-se junto à fronteira de transformação sólido/líquido, não ocorrem correntes convectivas nem por diferenças de temperatura nem por diferenças de densidade (massa específica). Isto permite uma análise experimental e cálculos teóricos isentos deste complicador, já que a transferência de calor dentro de lingote é realizada essencialmente por condução térmica unidimensional. Após o término da solidificação, os lingotes são seccionados longitudinalmente ao meio, sendo objetos de estudo para análise macroestrutural e microestrutural das ligas [63-68].

Ainda neste âmbito, existem também os dispositivos para solidificação em regime estacionário de fluxo de calor, dentro os quais se destacam as técnicas Bridgman e Stockbarger, que foram desenvolvidas, respectivamente, por Percy Williams Bridgman (1882-1961) e Donald C. Stockbarger (1895-1952-tese) [69]. Essas técnicas foram inicialmente usadas para crescimento de

monocristais. Seu uso vem sendo gradualmente expandido para a aplicação na solidificação de sistemas multicomponentes, multifásicos e materiais policristalinos. Os dois métodos envolvem aquecimento de uma liga com composição nominal  $C_0$ , com superaquecimento superior ao ponto de fusão da liga, com o resfriamento ocorrendo lentamente a partir da temperatura de superaquecimento. Devido à imposição de um gradiente térmico, essas técnicas proporcionam o processo de solidificação direcional.

O método Stockbarger envolve movimento relativo da amostra para uma dada velocidade de puxamento (velocidade de crescimento) com gradiente térmico constante sendo imposto por duas zonas dentro do forno, uma chamada fria e outra quente. No método Bridgman, a amostra é fixada e o gradiente térmico do forno é gradualmente alterado pela variação das taxas de resfriamento de cada uma das zonas de aquecimento (quente e fria) do forno. Essas técnicas são bastante empregadas no estudo da variação microestrutural durante a solidificação, em função do controle dos parâmetros térmicos de solidificação:  $G_L$  e  $V_L$ , além da composição química  $C_0$ .

Assim, as técnicas Bridgman e Stockbarger (Figura 4) são extremamente úteis na determinação de relações quantitativas entre aspectos da microestrutura, como os espaçamentos interdendríticos e as variáveis térmicas da solidificação, já que permite analisar a influência de cada variável de forma independente, e permite um mapeamento experimental de parâmetros microestruturais em um espectro mais amplo da amostra solidificada. A grande maioria dos resultados experimentais de espaçamentos dendríticos e os correspondentes modelos teóricos de crescimento dendrítico existentes na literatura enquadram-se dentro desta categoria de análise [57].

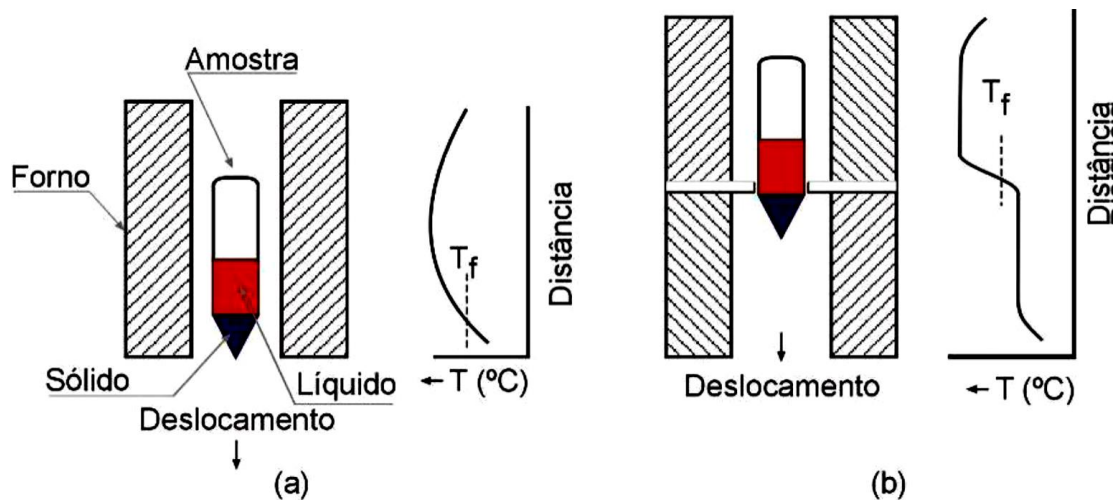


Figura 4 Técnicas experimentais de solidificação unidirecional em condições estacionárias de fluxo de calor: (a) vertical com deslocamento do forno; (b) vertical com deslocamento da amostra [48].

## 2.2 Variáveis Térmicas De Solidificação

É conhecido que as estruturas brutas de solidificação, ou seja, estruturas formadas na transformação líquido/sólido influenciam diretamente as propriedades dos fundidos como também de produtos trabalhados mecanicamente ou daqueles que sofrem tratamentos térmicos posteriormente. O estudo da formação destas estruturas em relação às variáveis térmicas do processo, como taxas resfriamento ( $\dot{T}_L$ ), coeficiente de transferência de calor interfacial metal/molde ( $h_i$ ), velocidades de deslocamento da isoterma liquidus ( $V_L$ ) ou frente eutética ( $v$ ) e gradientes de temperatura ( $G_L$ ) possibilitam estabelecer correlações experimentais com as propriedades desejadas nos produtos acabados.

Na determinação dessas variáveis, segundo Garcia [48], se a temperatura da ponta da dendrita (interface sólido/líquido) for igualada à temperatura *liquidus* é possível determinar a velocidade de solidificação (ou velocidade de avanço da isoterma *liquidus* -  $V_L$ ), ou seja, a velocidade da ponta da dendrita será igual a  $V_L$ . A Figura 5 mostra as evoluções teóricas das velocidades de deslocamento das isotermas *liquidus* e *solidus*, além de um esquema representativo ilustrando a base e a ponta da dendrita.

Durante o processo de solidificação a energia na forma de calor move-se espontaneamente da região com maior temperatura (líquido) para uma região de menor temperatura (sólido), e segundo Fredriksson [70] o gradiente de temperatura ( $G$ ) é um vetor na direção de aumento da temperatura, sendo este vetor normal a cada superfície isotérmica, como mostra a Figura 6. Portanto,  $G$  é a variação de temperatura em um volume conhecido de material.

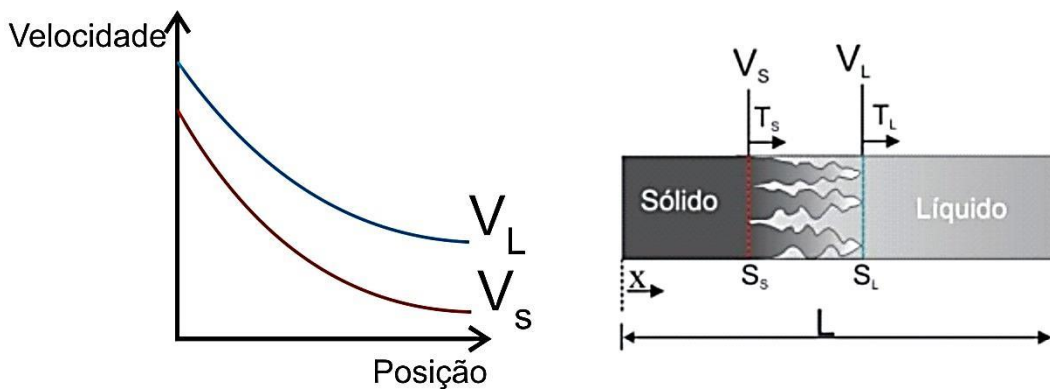


Figura 5 Desenho esquemático mostrando um gráfico da velocidade em função da posição e os deslocamentos das isoterma *solidus* e *liquidus* ao longo de um elemento de volume  $L$ :  $T_L$ -isoterma *liquidus*;  $T_S$ -isoterma *solidus* [71].

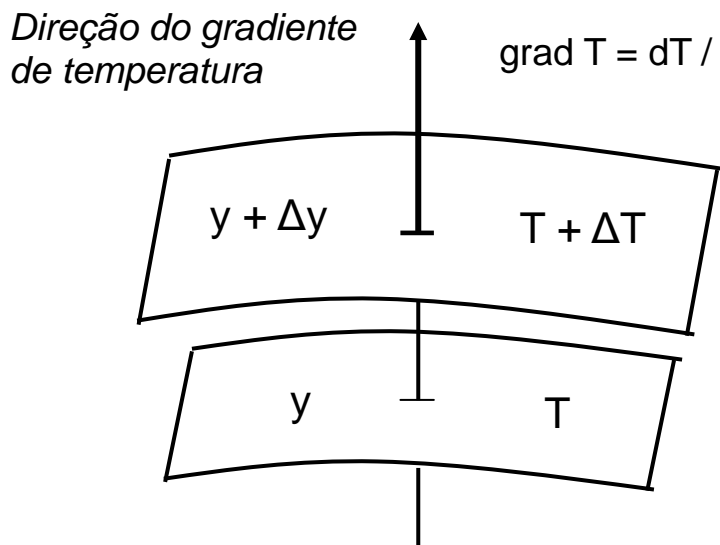


Figura 6 Direção do gradiente de temperatura em uma dimensão [70].

A temperatura é uma quantidade escalar e  $G$  é um vetor. Como o calor flui de uma temperatura superior para uma inferior, o gradiente térmico tem

sentido oposto ao fluxo de calor. O gradiente térmico no líquido junto à isoterma *liquidus* pode ser determinado segundo a Equação 2.1.

$$G_L = \left( \frac{dT_L}{dx} \right)_{x=S_L} \quad (\text{Eq. 2.1})$$

onde  $S_L$  é a posição da isoterma *liquidus*. Em condições onde não há superaquecimento no líquido, o gradiente controlador do crescimento da camada solidificada é aquele junto à isoterma *liquidus*, do lado da zona pastosa (mushy zone), sendo determinado por [48] (Equação 2.2).

$$G_{SL} = \left( \frac{dT_{SL}}{dx} \right)_{x=S_L} \quad (\text{Eq. 2.2})$$

A taxa de resfriamento ( $\dot{T}$ ) junto à isoterma *liquidus* pode ser definida como a inclinação da curva de resfriamento no momento da passagem pela temperatura *liquidus*, ou ainda a partir dos valores de  $G_L$  e  $V_L$ , conforme as equações 2.3 e 2.4, sendo a variação de temperatura no tempo.

$$\dot{T} = \frac{\partial T_L}{\partial t} = \left( \frac{dT_L}{dx} \right)_{x=S_L} \left( \frac{dx}{dt} \right)_{x=S_L} \quad (\text{Eq. 2.3})$$

Como,  $\left( \frac{dT_L}{dx} \right)_{x=S_L} \left( \frac{dx}{dt} \right)_{x=S_L} = G_L \times V_L$  implica que:

$$\dot{T} = G_L \times V_L \quad (\text{Eq. 2.4})$$

O tempo local de solidificação ( $t_{SL}$ ) é definido como a diferença entre o tempo de passagem da isoterma *solidus* ( $t_S$ ) e o tempo de passagem da isoterma *liquidus* ( $t_L$ ) por um determinado ponto da peça em solidificação, de acordo com a Equação 2.5 e Figura 7. No caso de solidificação direcional,  $t_{SL} = \frac{\Delta T}{G_L \times V_L} = \frac{\Delta T}{\dot{T}}$ , onde  $\Delta T$  é o intervalo de solidificação para condições fora do equilíbrio.

$$t_{SL} = t_S - t_L$$

(Eq. 2.5)

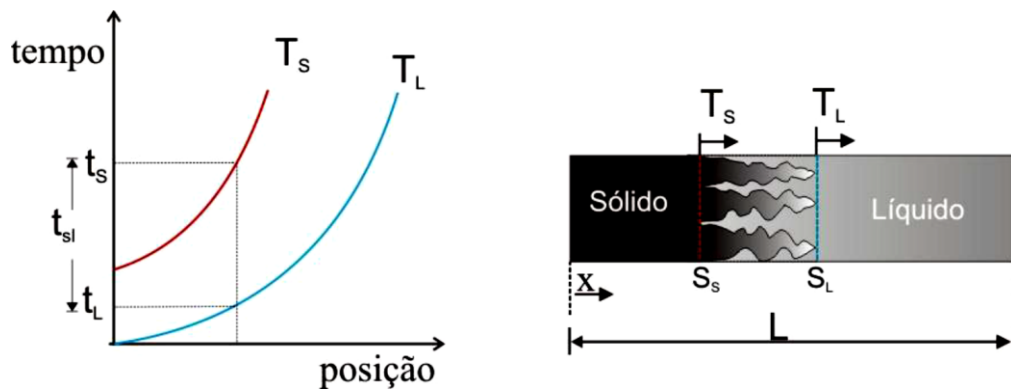


Figura 7 Desenho esquemático mostrando um gráfico dos deslocamentos das isothermas *solidus* e *liquidus* ao longo de um elemento de volume de comprimento  $L$ :  $T_L$ -isoterma *liquidus*;  $T_S$ -isoterma *solidus* [71].

O controle das variáveis térmicas de solidificação, para determinada composição química da liga, definirá a microestrutura final. Então, o ponto de partida do processo de solidificação é a temperatura de início de vazamento e, subsequentemente, as formas de transporte de energia térmica a partir daquele instante. Trabalhos na literatura mostram que há variáveis significativas para o controle do processo de solidificação, como velocidade da isoterma *liquidus* ( $V_L$ ) ou velocidade da frente eutética ( $v$ ), gradiente térmico à frente da interface sólido/líquido ( $G$ ), grau de super-resfriamento constitucional (SRC) e concentração de soluto ( $C_0$ ). Estas variáveis podem ser correlacionadas com a morfologia e conseqüentemente com as microestruturas brutas de solidificação. Dependendo do valor do super-resfriamento constitucional (SRC), criam-se instabilidades na frente de solidificação e diferentes morfologias na interface sólido/líquido podem ser obtidas. Por ordem crescente de valores de SRC, são denominadas por: planar, celular e dendrítica. A Figura 8 mostra como essas variáveis térmicas influenciam na formação de morfologias de solidificação [48,58].

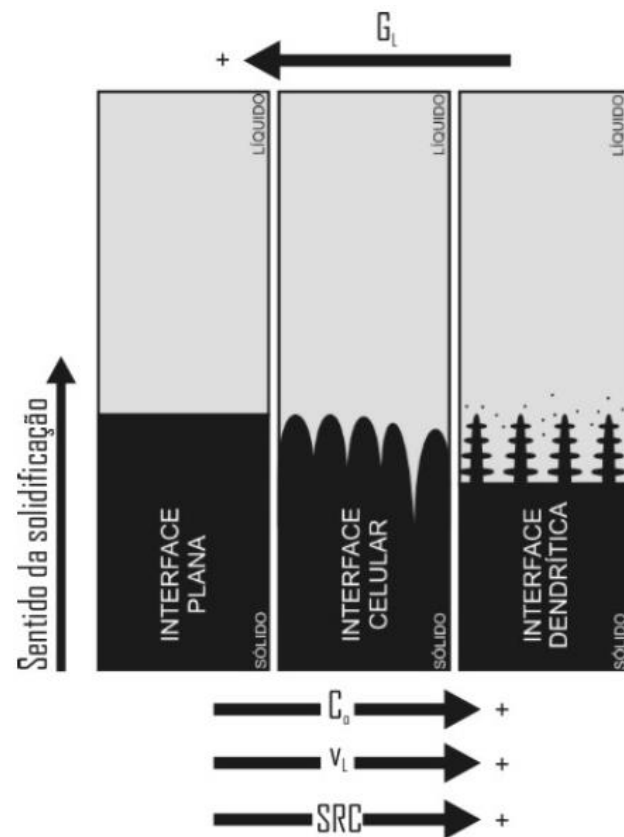


Figura 8 Representações esquemáticas da atuação das variáveis térmicas na formação das estruturas de solidificação [57].

O aumento do grau de super-resfriamento constitucional (SRC) favorece instabilidades de maior ordem com surgimento de braços secundários que caracterizam as redes dendríticas. As distâncias entre centros de células e de ramificações ou braços dendríticos são definidas como espaçamentos intercelulares e interdendríticos, que são muito utilizados para determinar os efeitos das condições de solidificação sobre a microestrutura formada, conforme apresentado na Figura 9.

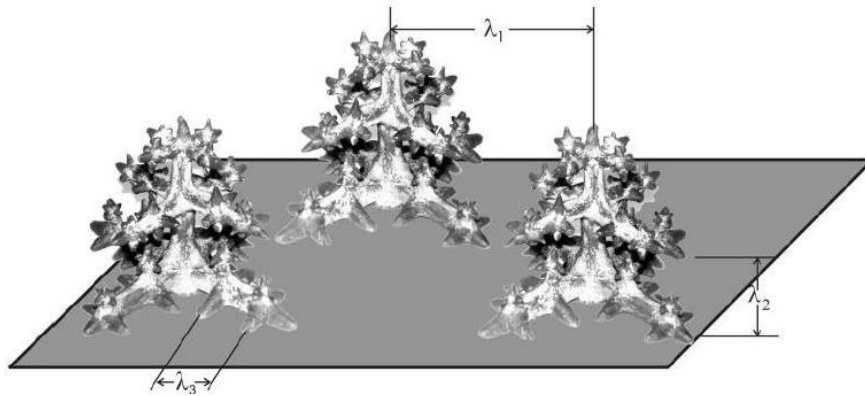


Figura 9 Esquema representativo das ramificações interdendríticas primárias ( $\lambda_1$ ), secundárias ( $\lambda_2$ ) e terciárias ( $\lambda_3$ ) [57].

### 2.3 Estruturas de Solidificação vs. Variáveis Térmicas

Como mencionado anteriormente e levando em conta os dois grandes grupos dentro do contexto de solidificação, regimes transiente e estacionário, notam-se, na literatura, que poucos são os modelos teóricos desenvolvidos, por exemplo, para o crescimento dendrítico em condições transientes. Estes são os modelos de Hunt-Lu [72] e Bouchard e Kirkaldy [60], sendo os demais são para regime estacionário. Esses estudos têm estabelecido relações entre parâmetros estruturais e parâmetros térmicos de solidificação na forma generalizada pela Equação 2.6.

$$(\lambda_C, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda) = c (v, G, \dot{T})^{-b} \quad (\text{Eq. 2.6})$$

em que: “c” é uma constante que depende da composição química da liga e “b” é um expoente que tem sido determinado experimentalmente na literatura para diversas ligas [73-91],  $\lambda_C$ ,  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $\lambda_3$ ,  $\lambda$ , são respectivamente, os espaçamentos celulares e dendríticos primários, secundários, terciário e eutético (ou interfásico), G é o gradiente de temperatura, v é a velocidade de solidificação e  $\dot{T}$  é a taxa de resfriamento.

Em face desta situação, torna-se extremamente importante a avaliação teórico-experimental da influência das variáveis térmicas ( $V_L$ ,  $G_L$  e  $\dot{T}_L$ ), nessas



condições, sobre os parâmetros da macro e microestrutura para diversos sistemas metálicos, e em uma ampla faixa de concentração de soluto e sua consequente correlação com as propriedades mecânicas. Como mencionado anteriormente, as características microestruturais de ligas metálicas em seu estado bruto de solidificação exercem influência no comportamento mecânico, uma vez que espaçamentos menores promovem uma distribuição mais uniforme de fases, gerando um material mais homogêneo do ponto de vista mecânico. Assim, é fundamental a determinação correta dos parâmetros que controlam esses espaçamentos durante o processo de solidificação.

### **2.3.1 Modelos de crescimento Teóricos e Leis de Experimentais: Espaçamentos Dendríticos Primários**

Hunt [92] foi o primeiro a desenvolver uma previsão teórica de espaçamentos celulares e dendríticos primários em função da velocidade de crescimento ( $V_L$ ) e taxa de resfriamento ( $\dot{T}$ ) da ponta da célula ou dendrita. Contudo, várias simplificações de natureza física e matemática, são levadas em consideração durante a elaboração do modelo, algumas das quais foram abordadas anteriormente por Burden [93]. Este modelo foi objeto de comprovação experimental por Lapin e colaboradores [94] e Çardili e Gunduz [80,95], os quais mostraram que o espaçamento dendrítico primário não é afetado na mesma proporção por  $G_L$  e  $V_L$ . Posteriormente, Hunt e Lu [72] desenvolveram um modelo numérico também para prever os espaçamentos celulares e dendríticos primários sob regimes estacionário e transitório de extração de calor, porém utilizando considerações de naturezas físicas e matemáticas mais próximas da realidade. Desta forma, vários estudos experimentais descritos na literatura compararam seus resultados com tal modelo para diferentes sistemas metálicos: Pb-Sb [76], Al-Zn [77], Al-Cu [79,95,96], Al-Si [82] e Al-Si-Cu [73] e obtiveram boas concordâncias entre os dados experimentais e teóricos.

Bouchard e Kirkaldy [60] desenvolveram um modelo que denominaram de semiempírico, correlacionando o espaçamento dendrítico primário com os

parâmetros térmicos de solidificação para condições de extração de calor em regime transitório, que incorpora a racionalidade e os parâmetros constitutivos dos modelos teóricos desenvolvidos para condições estacionárias de fluxo de calor. Este modelo foi comprovado por Quaresma e coautores [79], mas não descreveu bem os valores experimentais desenvolvidos por Peres e colaboradores [82].

Para condições de solidificação com fluxo de calor transitório, foram determinadas relações experimentais do tipo,  $\lambda_1 = \text{constante}(\dot{T})^{-a}$ , para ligas binárias à base de alumínio e estanho, conforme mostra a Tabela 2.1. Fazendo-se uma análise mais abrangente dos sistemas metálicos, foi possível indicar um expoente experimental médio de -0,5, ou seja,  $\lambda_1 = \text{constante}(\dot{T})^{-0,5}$  [60].

Tabela 2.1 Fator exponencial da lei de crescimento dendrítico primário para ligas metálicas solidificadas com condições de extração de calor transiente [48].

Liga metálica (% em peso)	Relações experimentais
Al-4,0%Cu	$\lambda_1 = c(\dot{T}_L)^{-0,45}$
Al-10,0%Cu	$\lambda_1 = c(\dot{T}_L)^{-0,57}$
Al-1,1%Si	$\lambda_1 = c(\dot{T}_L)^{-0,56}$
Al-2,8%Si	$\lambda_1 = c(\dot{T}_L)^{-0,57}$
Al-0,5%Ni	$\lambda_1 = c(\dot{T}_L)^{-0,48}$
Sn-1,7%Pb	$\lambda_1 = c(\dot{T}_L)^{-0,50}$

Rocha *et. al.* [66] relataram um expoente -0,55 para descrever o comportamento dos espaçamentos dendríticos primários em função da taxa de resfriamento. Eles mostraram que expressões analíticas de solidificação podem ser usadas para determinação da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* ( $V_L$ ) e gradiente de temperatura ( $G_L$ ) em condições transientes de fluxo

de calor, as quais foram desenvolvidas a partir de considerações de natureza física e matemática, empregando-se propriedades termofísicas das ligas em análise. Estas expressões revelaram que  $G_L$  e  $V_L$  podem ser acopladas conforme a expressão:  $G_L = constante \times V_L$ . Assim, quando relacionadas com a taxa de resfriamento, chega-se:  $\dot{T}_L = constante \times (V_L)^2$ . Esta última expressão tornou-se possível devido à multiplicação das equações analíticas para  $G_L$  e  $V_L$ , detalhadas no estudo desses pesquisadores. Desta forma, um expoente -1,1 foi usado para representar a variação de  $\lambda_1$  com  $V_L$ .

### 2.3.2 Modelos de crescimento Teóricos e Leis de Crescimento Experimentais: Espaçamentos Dendríticos Secundários

Os espaçamentos dendríticos secundários ( $\lambda_2$ ) também dependem dos parâmetros térmicos de solidificação, como mostra uma serie de trabalhos na literatura (Tabela 2.2), onde são relacionados com a taxa de resfriamento ( $\dot{T}$ ) e o tempo local de solidificação ( $t_{SL}$ ), que corresponde à diferença entre os tempos de passagem das isoterma *liquidus* e *solidus* por uma determinada posição (tempo transcorrido do início ao final da solidificação desse ponto). A maioria dos modelos descritos na literatura, como menciona Garcia [48] é para condições de extração de calor em regime estacionário, exceto o modelo proposto por Bouchard-Kirkaldy [60] citado anteriormente. Este último modelo é o único que independe do gradiente térmico e não considera o fenômeno do engrossamento do braço secundário, apresentando como única variável do controle do crescimento secundário, a velocidade de crescimento da ponta da dendrita, definida na Equação 2.7 do modelo por  $V_L$ .

Rocha e coautores [66] descreveram que a evolução do espaçamento dendrítico secundário em função de  $V_L$  para ligas hipoeutéticas Sn-Pb e Al-Cu, foi caracterizada por expoentes -2/3, isto é,  $\lambda_2 = constante(V_L)^{-2/3}$ . Embora as expressões experimentais não predigam explicitamente as relações de  $\lambda_2$  em função da  $\dot{T}_L$ , utilizando-se um expoente -1/3, está implícito que relações lineares entre  $G_L$  e  $V_L$  existem.

Tabela 2.2 Fator exponencial da lei de crescimento dendrítico primário para ligas metálicas solidificadas com condições de extração de calor transiente [48].

Liga metálica (% em peso)	Relações experimentais $\lambda_2$ ( $\mu\text{m}$ ); $t_{\text{SL}}$ (s); $\dot{T}$ ( $^{\circ}\text{C/s}$ )
Al-4,5%Cu	$\lambda_2 = 7,5(t_{\text{SL}})^{0,39}$
Al-Si	$\lambda_2 = k(t_{\text{SL}})^{0,43}$ , com $k=11,5$ a $k=15,3$
Fe-0,62%C	$\lambda_2 = 15,8(t_{\text{SL}})^{0,44}$
Fe-C (0,14 a 0,88%C)	$\lambda_2 = c(\dot{T})^{-0,39}$

$$\lambda_2 = 2\pi a_2 \cdot \left[ \frac{4\sigma_{\text{sl}}}{[C_0(1-k_0)^2 L_V]} \cdot (D_L/V_L)^2 \right]^{1/3} \quad (\text{Eq. 2.7})$$

onde  $\sigma_{\text{sl}}$  é a tensão superficial sólido-líquido,  $D_L$  é o coeficiente de difusão no líquido,  $C_0$  é a composição nominal,  $k_0$  é o coeficiente de partição de soluto (adimensional),  $L_V$  é o calor latente na base volumétrica ( $\text{J/m}^3$ ) e  $a_2$ , um fator de calibração usado para ajustar os desvios nos valores de difusividade térmica e de  $\lambda_2$ .

### 2.3.3 Modelos de crescimento Teóricos e Leis de Crescimento Experimentais: Espaçamentos Dendríticos Terciários

Quando se pesquisa modelos teóricos que visam a caracterização e quantificação dos espaçamentos dendríticos terciários ( $\lambda_3$ ) na literatura, nota-se uma escassez de estudos experimentais. Estas ramificações terciárias, quando presentes nas estruturas brutas de solidificação, exercem forte influência nas propriedades dos materiais fundidos, devido sua ação de refinamento sobre as ramificações primárias e secundárias, além de distribuir mais uniformemente fases intermetálicas e precipitados ao longo da microestrutura.

Sá *et. al.* [83,84] utilizando um sistema de solidificação unidirecional refrigerado à água em regime transitório de extração de calor, para ligas dos sistemas Sn-Pb e Al-Cu, obtiveram expressões experimentais para  $\lambda_3$  em função dos parâmetros térmicos de solidificação. As equações foram: para as ligas hipoeutéticas Sn-(15, 20, 25%Pb)  $\rightarrow \lambda_3=13(\dot{T}_L)^{-0,55}$  e Sn-30%Pb  $\rightarrow \lambda_3=4,4(\dot{T}_L)^{-0,55}$ , e Al-Cu  $\rightarrow \lambda_3=13(\dot{T}_L)^{-0,55}$ . Os resultados obtidos pelos autores permitiram concluir que pode existir uma correlação entre a composição química e os parâmetros térmicos ( $\dot{T}_L$  e  $V_L$ ) capaz de explicar o mecanismo de surgimento das ramificações terciárias em uma estrutura dendrítica. Grugel [86] realizou experimentos de solidificação direcional através do sistema Bridgman (regime estacionário de extração de calor) em ligas Al-Si e encontrou uma expressão experimental de  $\lambda_3$  em função do tempo local de solidificação ( $t_{SL}$ ),  $\lambda_3=10(t_{SL})^{1/3}$ .

Spinelli e coautores [90] estudaram a influência do teor de prata e da taxa de resfriamento no surgimento de braços dendríticos terciários durante a solidificação direcional de ligas Sn-0,7%Cu-x%Ag. Os autores reportaram leis experimentais com -0,55 de expoente relacionando  $\lambda_3$ , sendo Sn-0,7%Cu-2%Ag e Sn-0,7%Cu-3%Ag  $\rightarrow \lambda_3=12(\dot{T}_L)^{-0,55}$  e  $\lambda_3=3,5(t_{SL})^{0,55}$ . Estas relações entre  $\lambda_3$  e parâmetros térmicos são válidas, pois os valores de  $\lambda_3$  crescem segundo a mesma orientação das ramificações primárias. A Tabela 2.3 apresenta um resumo das leis de crescimento dendrítico para sistemas metálicos.

Tabela 2.3 Expressões empíricas para descrever a evolução dos espaçamentos dendríticos ( $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ ,  $\lambda_3$ ) em função dos parâmetros térmicos de solidificação ( $V_L$  e  $\dot{T}_L$ ) para ligas metálicas [60,66,79,82-86].

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

Por fim, verifica-se que os expoentes acima citados, em sua maioria, para ligas binárias, tanto em relação à taxa de resfriamento quanto à velocidade da isoterma *liquidus* precisam ser caracterizados para descrever a evolução de espaçamentos dendríticos em ligas ternárias e/ou multicomponentes. A presença de dois ou mais solutos, as diferenças na contração volumétrica e a nucleação e crescimento de partículas intermetálicas parecem favorecer a expoentes diferentes dos citados acima na Tabela 2.3. Portanto, o estudo sistemático da solidificação de ligas ternárias, produzindo correlações experimentais, estruturas de solidificação/parâmetros térmicos, é de grande valia para a literatura especializada em processos de fundição e áreas afins.

## 2.4 Estruturas de Solidificação vs. Propriedades Mecânicas

Após o processo de solidificação as ligas metálicas geralmente são utilizadas em uma destas três condições: como produto final, tratadas termicamente com ou sem trabalho mecânico (usinados, forjados, laminados) posterior. Em todos os casos o processo de solidificação tem significativa influência sobre as propriedades mecânicas finais do material.

As propriedades mecânicas de estruturas brutas de solidificação, à temperatura ambiente, tendem a ser melhoradas com o refino microestrutural do metal ou liga estudada, e são influenciadas por vários fatores como

tamanho de grão, forma, tamanho e distribuição de eventuais poros, produtos segregados e outras fases, espaçamentos celulares, dendríticos e eutéticos. A tradicional equação de Hall-Petch [97,98] mostrou que resistência mecânica é proporcional ao inverso da raiz quadrada do diâmetro do grão ( $d$ ). De forma simplificada, para estruturas brutas de fusão, este “ $d$ ” pode ser substituído, por exemplo, por espaçamentos, seja ele celular ou dendrítico.

Nos últimos anos, diversos trabalhos foram desenvolvidos no intuito de estabelecer correlações experimentais (tipo Hall-Petch ou Hall-Petch modificada - Tabela 2.4) entre propriedades mecânicas de tração (Limite de Resistência à Tração- $\sigma_t$ , Limite de escoamento- $\sigma_e$ , Alogamento Específico- $\delta$  e dureza) e os parâmetros estruturais como espaçamentos celulares, dendríticos e eutéticos ( $\lambda_c$ ,  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $\lambda_3$ ,  $\lambda$ ) de ligas Al-Cu [79], Al-Si [85], Zn-Al [63,81], Al-Ni [88] e Al-Fe [87]. Recentes estudos [44,46,90,91,99-102] reportaram relações empíricas de mesma natureza para ligas alternativas de brasagem livres de Pb: Sn-3,5%Ag, Sn-40%Bi, Sn-9%Zn, Sn-xAg-0,7%Cu, Bi-(1,5; 2,5; 4%Ag), Sn-0,7%Cu-xNi e Sn-52%Bi. Estes trabalhos, em sua maioria, descreveram que o refino microestrutural (espaçamento celular, dendrítico ou eutético) proporcionou melhorias das propriedades mecânicas das ligas metálicas fundidas. Além disso, estes estudos relataram que relações do tipo Hall-Petch ou Hall-Petch modificada tiveram boa concordância com dos valores experimentais obtidos.

Tabela 2.4 Equações genéricas do tipo Hall-Petch ou Hall-Petch modificada correlacionando propriedades mecânicas ( $\sigma_t$ ,  $\sigma_e$ ,  $\bar{\delta}$  e dureza) e parâmetros estruturais ( $\lambda_{1,C}^{-1/2}$ ,  $\lambda_{2}^{-1/2}$ ) de ligas metálicas solidificadas direcionalmente em regime transitório de fluxo de calor.

Tipo	$\sigma_t$ , $\sigma_e$ , $\bar{\delta}$ e dureza Vickers HV como função de espaçamentos celulares/dendríticos
Hall-Petch	$\sigma_t = \sigma_{t0} + k(\lambda_{1,C}^{-1/2}, \lambda_2^{-1/2})$ $\sigma_e = \sigma_{e0} + k(\lambda_{1,C}^{-1/2}, \lambda_2^{-1/2})$ $\bar{\delta} = \bar{\delta}_0 + k(\lambda_{1,C}^{-1/2}, \lambda_2^{-1/2})$ $HV = HV_0 + k(\lambda_{1,C}^{-1/2}, \lambda_2^{-1/2})$
Hall-Petch modificada	$\sigma_t = \sigma_{t0} + k_1(\lambda_{1,C}^{-1/2}, \lambda_2^{-1/2}) \text{ -/+ } k_2(\lambda_{1,C}^{-1}, \lambda_2^{-1})$ $\sigma_e = \sigma_{e0} + k_1(\lambda_{1,C}^{-1/2}, \lambda_2^{-1/2}) \text{ -/+ } k_2(\lambda_{1,C}^{-1}, \lambda_2^{-1})$ $\bar{\delta} = \bar{\delta}_0 + k_1(\lambda_{1,C}^{-1/2}, \lambda_2^{-1/2}) \text{ -/+ } k_2(\lambda_{1,C}^{-1}, \lambda_2^{-1})$ $HV = HV_0 + k_1(\lambda_{1,C}^{-1/2}, \lambda_2^{-1/2}) \text{ -/+ } k_2(\lambda_{1,C}^{-1}, \lambda_2^{-1})$

## 2.5 Ligas Sn-bi: Características e Propriedades

### 2.5.1 Características Microestruturais

Ligas binárias Sn-Bi são utilizadas em aplicações eletrônicas onde a baixa temperatura (<180°C) é um requisito [11,12]. Ligas do sistema Sn-Bi com teores de Bi entre 30-60% (em peso) são alternativas interessantes, pois incluem boa resistência mecânica, excelente resistência à fluência, baixo coeficiente de expansão térmica e baixo custo. Contudo, problemas de segregação, baixo grau de molhamento e baixa tenacidade ainda são desvantagens para este sistema [17,18]. Como mostra o diagrama de fases da Figura 10, a reação eutética ocorre para 57%Bi ou 58%Bi (em peso) a 138° ou 139°C apresentando uma microestrutura constituída de uma mistura eutética, Bi+Sn, como mostra a Figura 11. Goldstein e Morris [45,103] observaram que a microestrutura da liga eutética Sn-Bi é do tipo eutético regular complexo (uma



vez que as lamelas não mantêm um padrão dentro da estrutura), consistindo basicamente de lamelas ricas em Bi e ricas em Sn. Em algumas regiões das amostras observadas pelos autores citados foi possível ver dendritas ricas em Sn com partículas de Bi em seu interior.

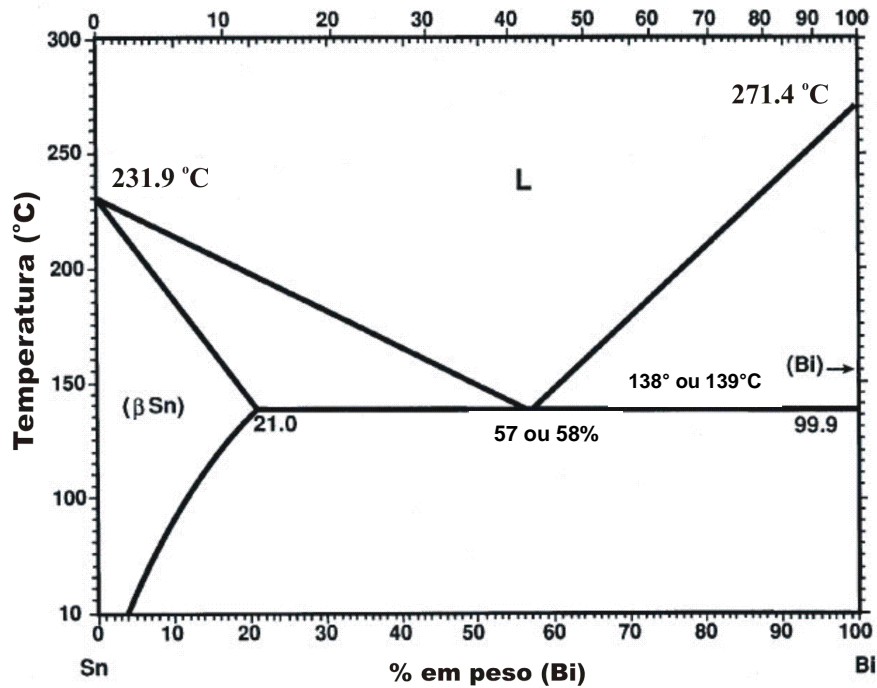


Figura 10 Diagrama de fases do sistema Sn-Bi [32].

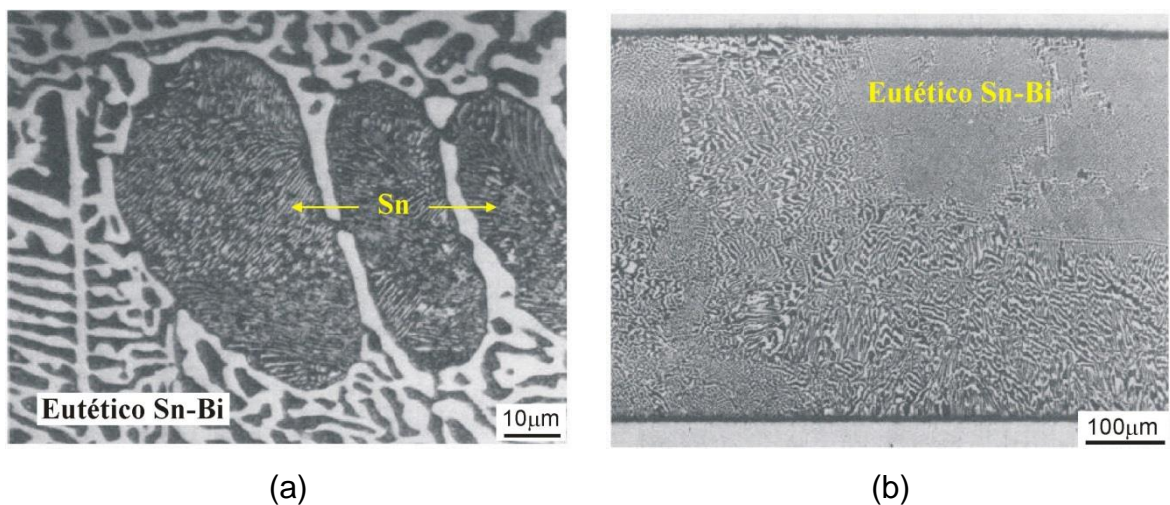


Figura 11 (a) Eutético Sn-Bi e (b) detalhe do eutético Sn-Bi [45].

Sabe-se que a solidificação de um eutético envolve um processo de acoplamento difusivo de alta eficiência e que pode ser mais rápido do que o crescimento isolado de uma única fase, como por exemplo, dendritas primárias, mesmo para ligas de composição pró-eutética. Nesse caso, o crescimento dendrítico é contido pelo crescimento mais rápido do eutético e microestruturas puramente eutéticas são obtidas. A temperatura da interface eutética depende da velocidade de crescimento, sendo esta relação utilizada juntamente com a temperatura das pontas das dendritas de cristais  $\alpha$  e  $\beta$ , para definir a chamada zona de crescimento acoplado, onde ocorre a formação de microestruturas completamente eutéticas, conforme apresenta a Figura 12. A Figura 12a é referente aos eutéticos regulares e a Figura 12b eutéticos regulares complexos, onde a fase  $\beta$  é a facetada. Assim, a região de crescimento acoplado é uma região dependente da composição e da velocidade de crescimento, na qual a microestrutura é completamente eutética. Fora dessa zona de crescimento acoplado, a microestrutura será constituída de dendritas primárias com eutético compreendido entre suas ramificações [48]. A zona de crescimento acoplado representa um conjunto de temperaturas e composições, onde o crescimento do eutético é mais rápido do que o crescimento de outra fase primária, ou seja, dentro desta região, a preferência será da formação deste eutético acoplado [104].

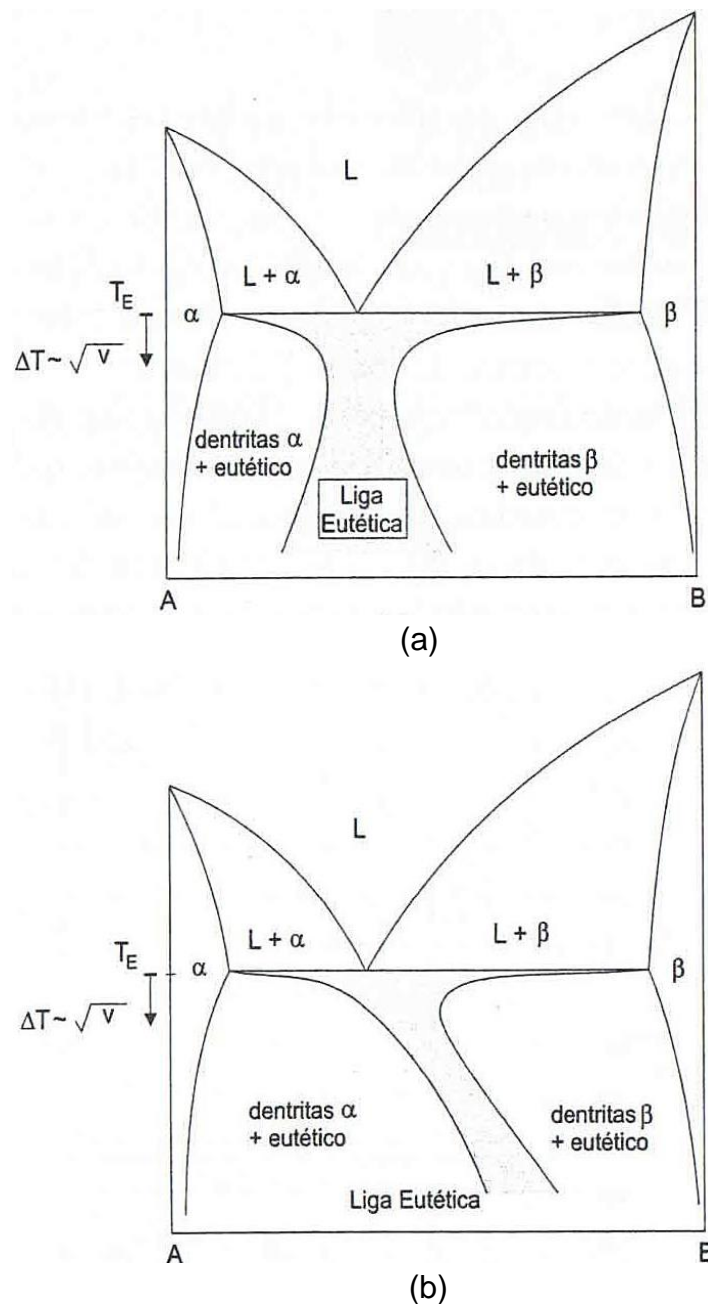


Figura 12 Zona de crescimento acoplado em diagramas de fases eutéticos (região sombreada): (a) região acoplada aproximadamente simétrica para eutéticos regulares e (b) região acoplada deslocada em eutéticos irregulares [48].

Dentro deste contexto, o sistema Sn-Bi apresenta zona de crescimento acoplado e trata-se de um eutético não facetado-facetado, Sn-Bi, respectivamente [104,105]. Gigliotti *et. al.* [105] construíram um diagrama de

fases parcial Sn-Bi (Figura 13) com uma zona de crescimento acoplada assimétrica utilizando concentrações de Bi entre 55-65% (em peso) e duas temperaturas de nucleação, 130° e 134°C. Eles obtiveram uma ampla gama de microestruturas para ligas hipoeutéticas, eutéticas e hipereutéticas, descrevendo as fases encontradas para cada teor de Bi e temperatura de nucleação. Além disso, as ligas Sn-Bi ricas em Sn apresentaram em suas microestruturas um predomínio de eutético irregular, enquanto que para ligas com alto teor de Bi, o eutético dominante é o eutético regular complexo (onde dois tipos de regiões são observadas, com zonas regulares se repetindo e outras zonas em orientação aleatória), caracterizado por *trifoils* e lamelas espessas de Bi [106,107]. Estes *trifoils* e lamelas aumentam de espessura quando o teor de Bi aumenta.

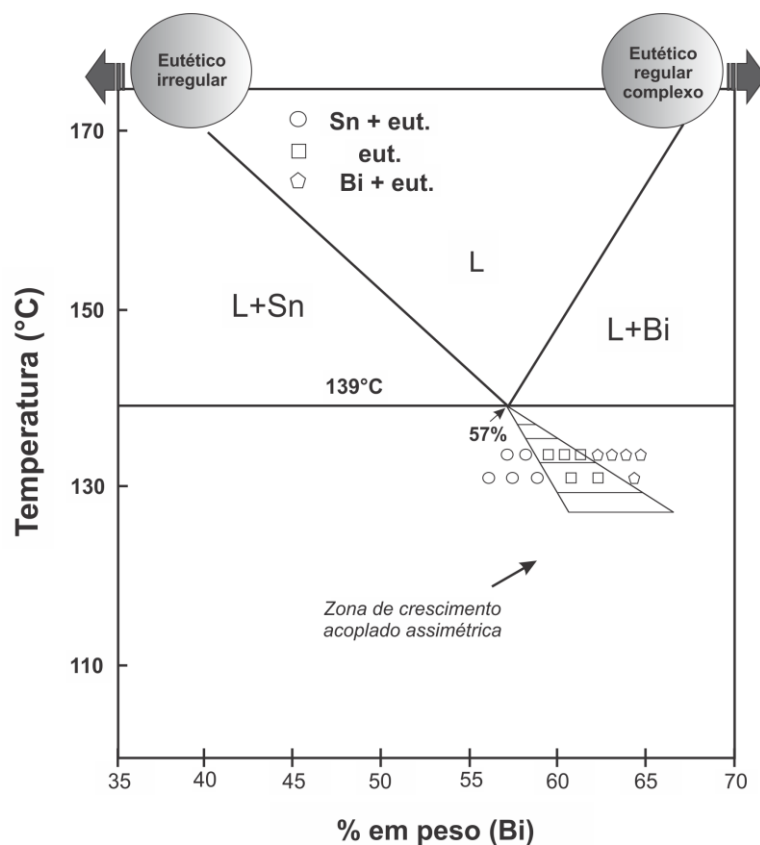


Figura 13 Diagrama de fases parcial Sn-Bi com zona de crescimento acoplado assimétrica [105,108].

Este arranjo do eutético Sn-Bi é considerado como oposto daquele encontrado para a liga eutética Sn-37%Pb, ou seja, a fase Sn é essencialmente pura em estanho, enquanto que a fase Pb contém precipitados de estanho. Estas características microestruturais das ligas Sn-Bi podem ser incluídas na classe de eutéticos descontínuos chamados de estrutura em forma de “Escrita Chinesa” ou do inglês “*Chinese script*” (Figura 14). Esta microestrutura não convencional também pode ser observada em outros sistemas binários como Pb-Bi e Bi-Cd [109]. Apesar de algumas diferenças peculiares, o eutético Sn-Bi apresenta algumas semelhanças quando comparado ao eutético Sn-Pb. Dado o mesmo volume de liga, as proporções volumétricas de fases que formam o eutético são diferentes, tendo o eutético Sn-Bi maior uniformidade estrutural. A razão de fração volumétrica “fase rica em Pb/fase rica em Sn” no eutético Sn-37%Pb é de 27:73, enquanto que “fase rica em Pb/ fase rica em Sn” no eutético Sn-57%Bi é de 49:51 [33]. Mei e Morris [33] investigaram o desenvolvimento microestrutural de ligas Sn-58%Bi solidificadas contra molde de cobre. Estes autores encontraram que as microestruturas de ligas eutéticas Sn-Bi são constituídas por fases lamelares ricas em Sn e Bi, com precipitados de Bi no interior de fase rica em Sn. Outros estudos [34-36,45] também reportaram similares arranjos microestruturais para a liga Sn-58%Bi, com precipitados de Bi com geometria esférica e elipsoidal. Muitos dos trabalhos que tiveram a liga eutética Sn-Bi como base de estudo não mencionaram algo importante em suas avaliações microestruturais, que é o tamanho relativo das estruturas eutéticas. Analisando-se estas investigações, notou-se a presença de dois tamanhos de eutéticos, um grosseiro e outro mais fino. Tal característica deve ser levada em consideração no comportamento mecânico de ligas binárias e ternárias Sn-Bi, visto que o predomínio de um ou outro tamanho pode ter influência direta nas propriedades finais do material.

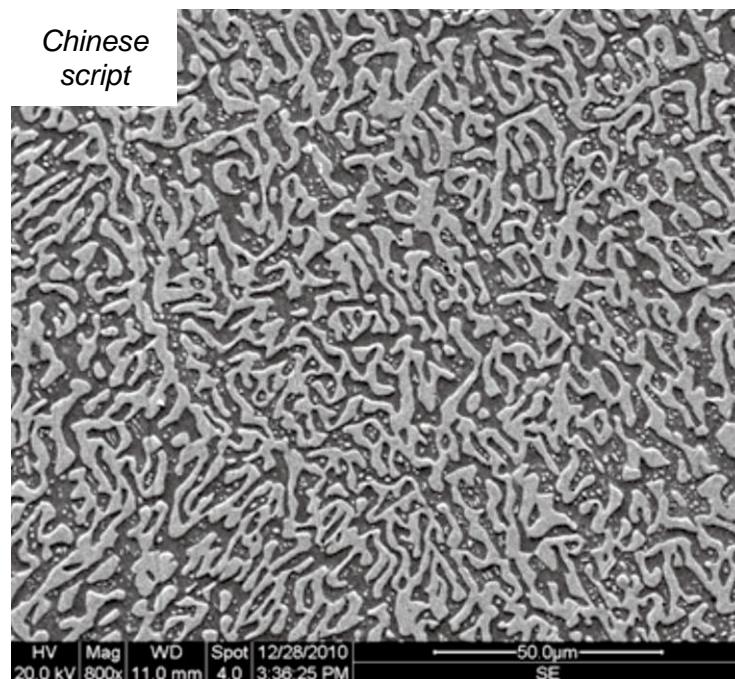


Figura 14 Estrutura tipo “*Chinese script*” numa liga Sn-58%Bi [36].

Microestruturas brutas de solidificação de ligas hipoeutéticas Sn-Bi são compostas de dendritas ricas em Sn decoradas ou não com precipitados de Bi cercadas por uma mistura eutética (uma fase rica em Bi - de estrutura cristalina romboédrica e uma fase rica em Sn - de estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado). A formação destas fases durante o processo de solidificação fora do equilíbrio segue a sequência: (I)  $\rightarrow$  L; (II)  $\rightarrow$  L + (dendritas de ricas em Sn); (III)  $\rightarrow$  L + (dendritas de ricas em Sn + precipitados de Bi) e (IV)  $\rightarrow$  (dendritas de ricas em Sn + precipitados de Bi) + (eutético: Sn+Bi)), onde L é a fase líquida. A diminuição na solubilidade sólida do Bi no Sn durante o resfriamento explica a precipitação de partículas de Bi dentro das regiões ricas em Sn, enfatizando que o Bi e o Sn não formam qualquer tipo de intermetálico [45]. Osório e coautores [44], entretanto, não mencionaram os precipitados de Bi na matriz dendrítica rica em Sn. Esta configuração microestrutural de precipitados de Bi na fase rica em Sn levando em consideração sua morfologia, distribuição e tamanho precisa ser mais bem estudada, uma vez que pode exercer papel decisivo no comportamento mecânico dessas ligas binárias Sn-Bi com ou sem adição de elementos de liga [21,45].



## 2.5.2 Propriedades Mecânicas

Propriedades mecânicas sejam elas ligadas a esforços estáticos (limite de resistência à tração, limite de escoamento, alongamento específico) ou dinâmicos (resistência à fadiga) e características químicas (resistência à corrosão) de materiais metálicos solidificados dependem do arranjo microestrutural, principalmente do tamanho de grão e espaçamentos celulares ou dendríticos, das heterogeneidades de composição química, do tamanho, forma e distribuição das inclusões e de porosidade [48,58], como mostra a Figura 15. Em estruturas brutas de solidificação, estabelecer correlações entre estrutura e as propriedades resultantes é uma tarefa complexa que precisa ser realizada através de uma visão crítica das propriedades finais que se buscam para a vida em serviço do material.

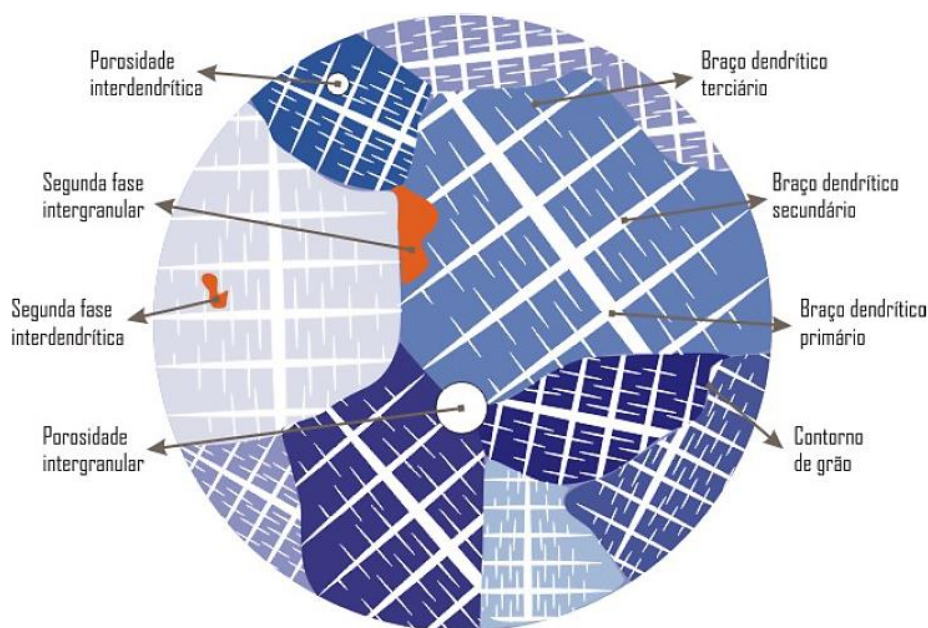


Figura 15 Representação esquemática do arranjo microestrutural de fundidos [57].

Do ponto de vista de comportamento mecânico, alguns trabalhos na literatura relataram que ligas eutéticas Sn-Bi possuem resistência ao cisalhamento similar a tradicional liga Sn-37%Pb, enquanto a ductilidade e resistência à fadiga apresentaram valores inferiores [110,111]. Em contradição,

outras pesquisas apontaram que ligas Sn-Bi possuem medidas superiores de vida à fadiga que as ligas Sn-Pb [112]. Por isso, a investigação detalhada da influência de estruturas brutas de fusão de ligas Sn-Bi com ou sem adição de elementos de liga nas propriedades mecânicas deve ser realizada de forma sistemática e criteriosa, procurando um entendimento do processo e propriedades do material próximo das condições reais de trabalho.

Neste contexto, Goldstein e Morris [45] também investigaram as propriedades mecânicas da liga eutética Sn-Bi. Assim, observando as curvas tensão x deformação a 25°C com taxa de deformação entre  $2-8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , notou-se que o limite de resistência à tração alcançou valores entre 53-62 MPa. Estas medidas são superiores àquelas encontradas para a liga Sn-37%Pb, ~30 MPa [113]. Vadayar e Rani [114] mostraram que a liga Sn-57%Bi possui maior resistência mecânica que a liga eutética Sn-Pb, porém com nível de alongamento específico 4 vezes menor, ou seja: ~60MPa/~10% e ~27MPa/~40%, respectivamente.

Para ligas ternárias ou multicomponentes a complexidade microestrutural cresce bastante devido ao surgimento de diferentes compostos intermetálicos e reações eutéticas binárias e ternárias ao longo do fundido. Considerando tais características, escassas são as investigações que correlacionam propriedades mecânicas com parâmetros microestruturais de ligas ternárias, principalmente quando se trata de ligas alternativas de brasagem. Silva e colaboradores [99,100] reportaram relações tipo Hall-Petch com limite de resistência à tração ( $\sigma_t$ ), limite de escoamento ( $\sigma_e$ ) e alongamento específico ( $\bar{\delta}$ ) em função do inverso do espaçamento dendrítico primário e/ou celular ( $\lambda_{1,C}^{-1/2}$ ) para ligas Sn-Cu-Ni. Spinelli e coautores [90] analisando características microestruturais e propriedades mecânicas de ligas de brasagem Sn-Cu-Ag (ligas SAC) também estabeleceram correlações Hall-Petch, neste caso, foram estabelecidas correlações experimentais entre o  $\sigma_t$ ,  $\sigma_e$  e  $\bar{\delta}$  como função do inverso do espaçamento dendrítico secundário ( $\lambda_2^{-1/2}$ ).

Uma recente investigação [115] exibiu resultados de microestrutura e propriedades mecânicas de tração para ligas Sn-(10; 20; 25; 35; 58%Bi). A velocidade de propagação de trinca foi determinada durante os ensaios de



tração para a liga com 10%Bi, tendo sido a menor em comparação com as demais velocidades considerando maiores teor de Bi. Este comportamento parece estar ligado a menor fração volumétrica de eutético (Sn-Bi), local preferencial de caminho de trinca. A energia absorvida durante a fratura, calculada segundo a área sob a curva tensão x deformação, foi continuamente diminuindo com o aumento do teor de Bi, por exemplo: Sn-10%Bi → 139,3mJ e Sn-35%Bi → 25,7mJ.

Os resultados dos ensaios de tração [115] realizados para as ligas Sn-10%Bi, Sn-20%Bi e Sn-58%Bi mostraram que as ligas hipoeutéticas possuem valores de Limite de Resistência à Tração e Alongamento Específico entre 80-90MPa e 75-80%, respectivamente, sendo estes valores superiores aos obtidos para a liga eutética Sn-58%Bi. Desta forma, pode-se entender que a fase primária rica em Sn possui maior tenacidade e resistência que o eutético. Além disso, observou-se que um maior teor de Bi promove uma maior fração de átomos de Bi na fase rica em Sn, e conseqüente uma maior contribuição do mecanismo de endurecimento por solução sólida na liga Sn-20%Bi em comparação com a liga Sn-10%Bi.

As superfícies de fratura revelaram que as ligas Sn-10%Bi e Sn-20%Bi fraturaram de forma dúctil e frágil, respectivamente, pois a liga com 10%Bi apresentou microvazios e um aspecto próximo de *dimples* ou alvéolos. Porém, em ambas as ligas, a fratura ocorreu nas fases ricas em Sn e Bi (precipitados). No caso das ligas com maior concentração de Bi, Sn-25%Bi e Sn-35%Bi, a fratura ocorreu mais facilmente pelas regiões eutéticas Sn-Bi. Para entender melhor esta preferência de caminho de trinca nestas ligas, Lay e Ye [115] realizaram simulações usando o método de elementos finitos. Considerando que na liga Sn-25%Bi a fase primária ( $\beta$ -Sn) é contínua e o eutético (Sn-Bi) é independente e na liga Sn-35%Bi o inverso acontece, verificou-se que para a liga com 25%Bi, a trinca iniciou na fase  $\beta$ -Sn e propagou na fase eutética, enquanto que para a liga com 35%Bi tudo ocorreu na fase eutética. Em ambas as ligas, o mecanismo de fratura predominante foi frágil, porém a liga Sn-25%Bi apresentou algumas regiões de caráter dúctil. Além disso, as propriedades mecânicas da fase  $\beta$ -Sn são maiores que as da fase eutética:  $\beta$ -Sn →

$E=39,7\text{GPa}$ ,  $\sigma_e=79,8\text{MPa}$ ,  $\sigma_t=92,8\text{MPa}$  e  $\delta=45,8\%$ ; eutético  $\rightarrow E=29,2\text{GPa}$ ,  $\sigma_e=54,6\text{MPa}$ ,  $\sigma_t=66,5\text{MPa}$  e  $\delta=41,1\%$ .

Takao e coautores [29] realizaram ensaios de tração ( $25^\circ$  e  $80^\circ\text{C}$ ) para determinar a resistência mecânica para ligas Sn-Bi, em comparação com a liga eutética Sn-Pb. Os corpos de prova foram obtidos a partir de lingotes fundidos. Antes dos ensaios, estas amostras foram submetidas a um tratamento térmico de recozimento para alívios de tensões a  $50^\circ\text{C}$  por 24 horas. Este comportamento pode ser mais bem visualizado nos gráficos resistência mecânica *versus* teor de Bi e alongamento específico *versus* teor de Bi (Figura 16). De um modo geral, notou-se que um aumento no teor de Bi provoca um aumento na resistência mecânica e um decréscimo no alongamento específico, exceto para a faixa de concentração entre 30-45%, os quais apresentaram níveis de alongamento próximos a 120%.

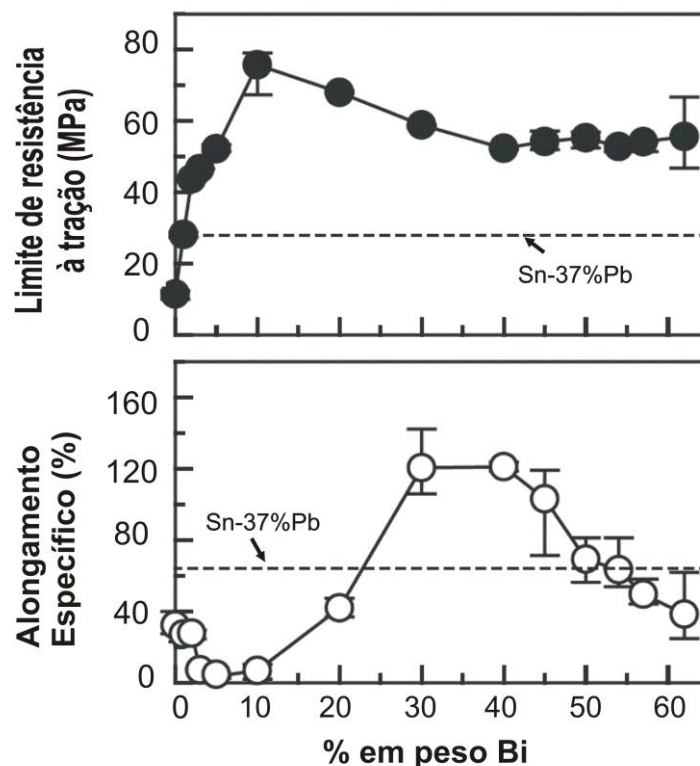


Figura 16 Influência do teor de Bi nas propriedades mecânicas de tração, tendo como referência a liga Sn-37%Pb [29].

Song *et. al.* [116] estudaram o comportamento de fratura das ligas Sn-10%Bi, Sn-30%Bi e Sn-58%Bi (em peso). Após os testes, notou-se que a propagação de trinca para a liga com 10% ocorre através da fase  $\beta$ -Sn, enquanto que para as ligas com 30% e 58% acontecem nas regiões de interface: eutético Sn-Bi/ $\beta$ -Sn e Precipitado de Bi/  $\beta$ -Sn. A partir das superfícies de fratura, observou-se que todas as ligas apresentaram fratura predominantemente frágil, com regiões facetadas da fase rica em Bi.

Investigando a influência de adições de Bi (0,7 e 1,3% em peso) nas propriedades mecânicas da liga eutética Sn-0,7%Cu, Hu e coautores [117] reportaram que as ligas sem e com modificação apresentaram um comportamento dúctil em sua fratura com presença extensiva de *dimples*. Isto mostrou que estas adições de Bi não mudaram o padrão de fratura da liga eutética Sn-Cu.

Osório *et. al.* [44] realizaram estudos sistemáticos em ligas binárias Sn-3,5%Ag, Sn-9%Zn e Sn-40%Bi solidificadas direcionalmente, abordando aspectos microestruturais e propriedades mecânicas destas ligas. A partir dos resultados de tração foi possível observar que a liga hipoeutética Sn-40%Bi apresentou níveis de limite de resistência à tração 2 vezes maior que a tradicional liga Sn-40%Pb, porém com alongamento específico 2 vezes menor. As faixas de valores apresentadas pela liga Sn-40%Bi foram de 71-76 MPa e 12-17%, para o  $\sigma_t$  e  $\delta$ , respectivamente.

## 2.6 Ligas Sn-Bi (Cu,Ag): Características e Propriedades

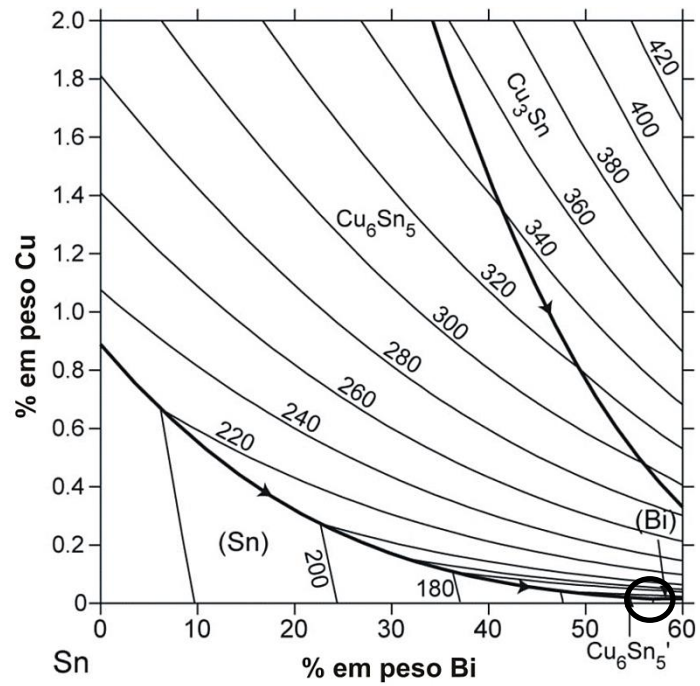
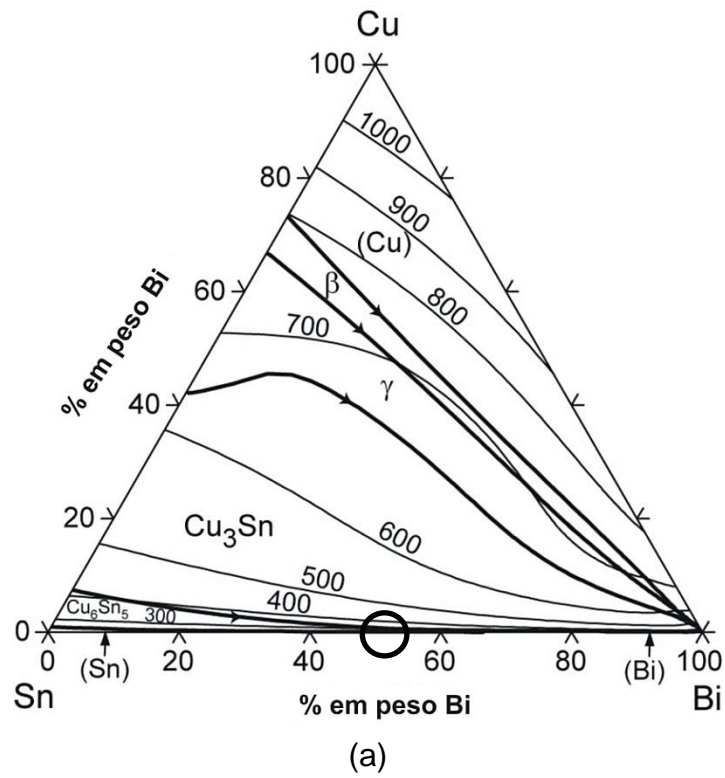
### 2.6.1 Características Microestruturais

Ligas ternárias ou multicomponentes exigem maiores cuidados quanto à composição química, segregação e nucleação e crescimento de fases primárias ou intermetálicas, entre outras características metalúrgicas, que resultam, em geral, em maior custo de produção. No contexto de ligas alternativas de brasagem livres de Pb, a literatura mostra que vários são os estudos voltados para ligas ternárias ou multicomponentes [3,6]. Dentre as

muitas ligas base destas investigações, destacam-se os seguintes sistemas ternários: Sn-Ag-Cu, Sn-Ag-Sb, Sn-Ag-Zn, Sn-Bi-Zn, Sn-Ag-In, Sn-Bi-Cu e Sn-Bi-Ag. Devido ao presente tema de Doutorado, as discussões serão voltadas para estes dois últimos sistemas.

É conhecido que os sistemas ternários Sn-Bi-Ag [22-26] e Sn-Bi-Cu [27-29] possuem ligas (de baixa temperatura) de brasagem de alto potencial para aplicações na indústria eletroeletrônica.

Agora, far-se-á uma breve descrição sobre o sistema ternário Sn-Bi-Cu. Kattner [50], percebendo a necessidade de um melhor entendimento das reações liga de brasagem/substrato em processos de brasagem branda, apresentou diagramas binários e ternários para diversas ligas de brasagem sem Pb. A Figura 17 exibe o diagrama de fases ternário (Figura 17a) e a projeção da superfície *liquidus* próximo a região rica em Sn (Figura 17b) para o sistema Sn-Bi-Cu. Pode-se ver a existência de um eutético ternário ocorrendo próximo a um teor de 55%Bi (em peso) e uma concentração de Cu muito baixa, com uma temperatura *liquidus* abaixo de 160°C (indicado por círculos pretos contínuos). Kattner [50] reportou que este eutético ocorre a uma temperatura de 138,8°C. De acordo com a Figura 17, a sequência de formação de fases durante a solidificação de uma liga Sn-34%Bi-(0,1; 0,7)%Cu segue estas etapas: **(i)** → L, **(ii)** → L + (intermetálico primário  $Cu_6Sn_5$ ), **(iii)** → L + (intermetálico primário  $Cu_6Sn_5$ ) + (Sn primário), **(iv)** → L + (intermetálico primário  $Cu_6Sn_5$ ) + (Sn primário + Precipitados de Bi) e **(v)** → (intermetálico primário  $Cu_6Sn_5$ ) + (Sn primário + Precipitados de Bi) + Eutético Ternário: [(Sn)+(Bi)+ $Cu_6Sn_5$ ] + Eutético binário: [(Sn)+(Bi)], onde L é fase líquida. Takao *et. al.* [29] descreveram que a microestrutura para uma liga Sn-40%Bi-0,1%Cu consiste de dendritas ricas em Sn circundadas por uma mistura eutético (Sn)+(Bi)+(Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>). A Figura 18a exibe uma microestrutura característica deste eutético ternário. Ao contrário de Kattner, Doi e coautores [118] informaram que o eutético ternário ocorre a 140,1°C e que esta reação invariante acontece para composições químicas próximas de 55%Bi e 0,015%Cu.




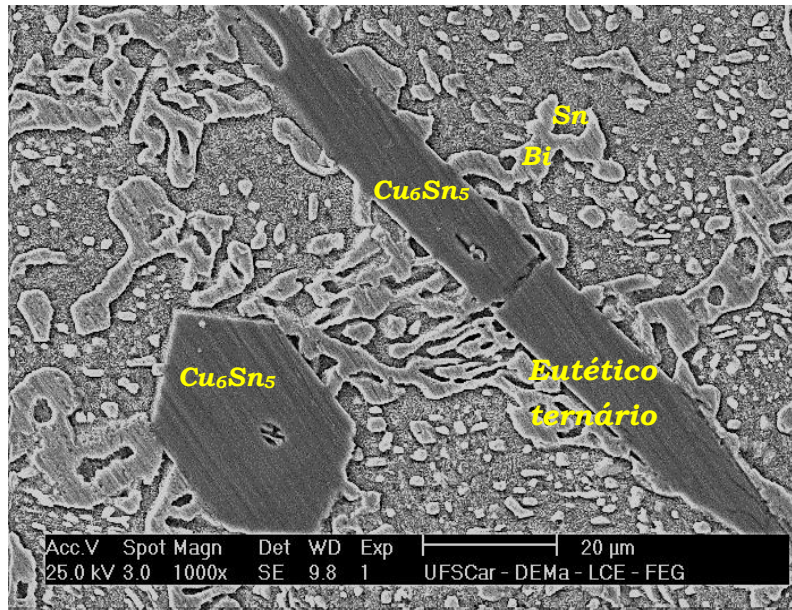
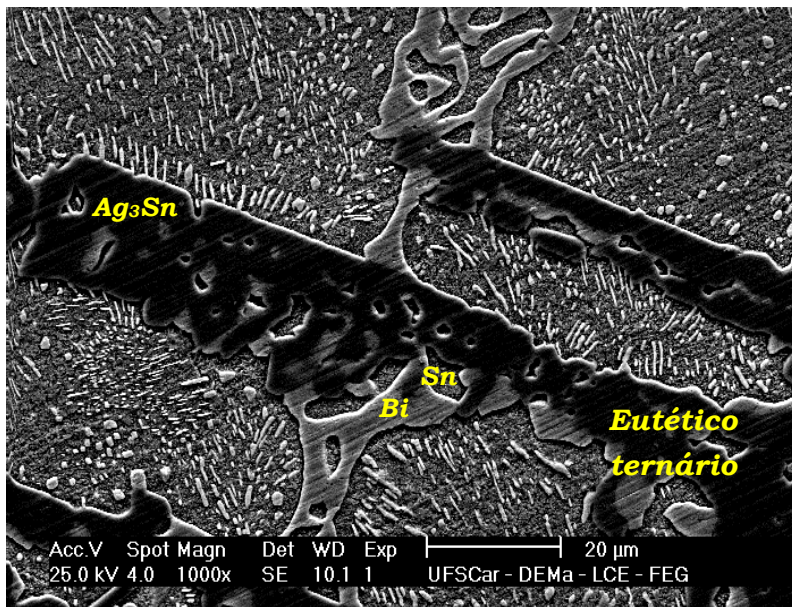
(b)   $\rightarrow$  **Eutético Ternário**  
 $\{[(\text{Sn})+(\text{Bi})]+\text{Cu}_6\text{Sn}_5\}$

Figura 17 (a) Diagrama de fases ternário e (b) superfície *liquidus* para o sistema Sn-Bi-Cu [119].



(a)



(b)

Figura 18 Imagens MEV do (a) eutético ternário  $\{[(\text{Sn})+(\text{Bi})]+\text{Cu}_6\text{Sn}_5\}$  do sistema Sn-Bi-Cu e (b) do eutético ternário  $\{[(\text{Sn})+(\text{Bi})]+\text{Ag}_3\text{Sn}\}$  no sistema Sn-Bi-Ag (imagens de autoria do candidato).

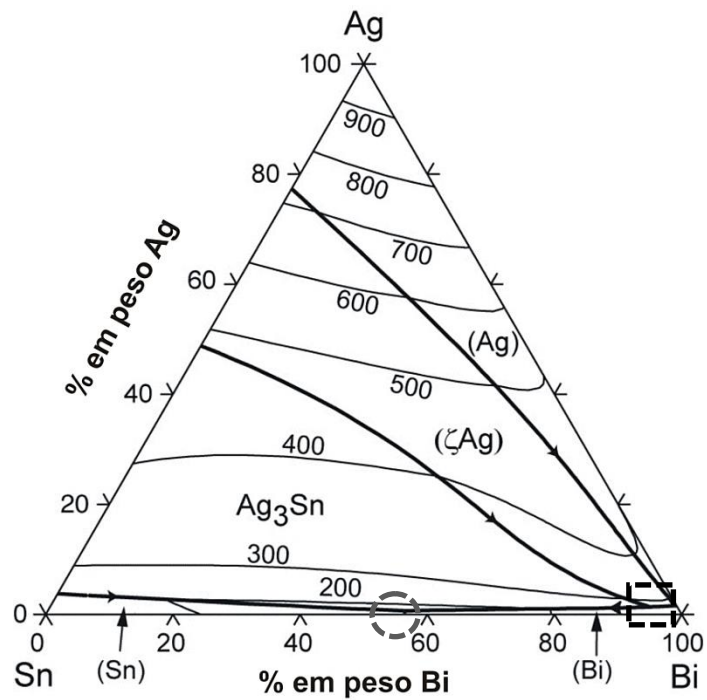
De maneira semelhante ao sistema Sn-Bi-Cu, a Figura 19 apresenta o diagrama de fases ternário (Figura 19a) e uma superfície *liquidus* próxima a região rica em Sn (Figura 19b) para o sistema Sn-Bi-Ag. Neste caso, verifica-se



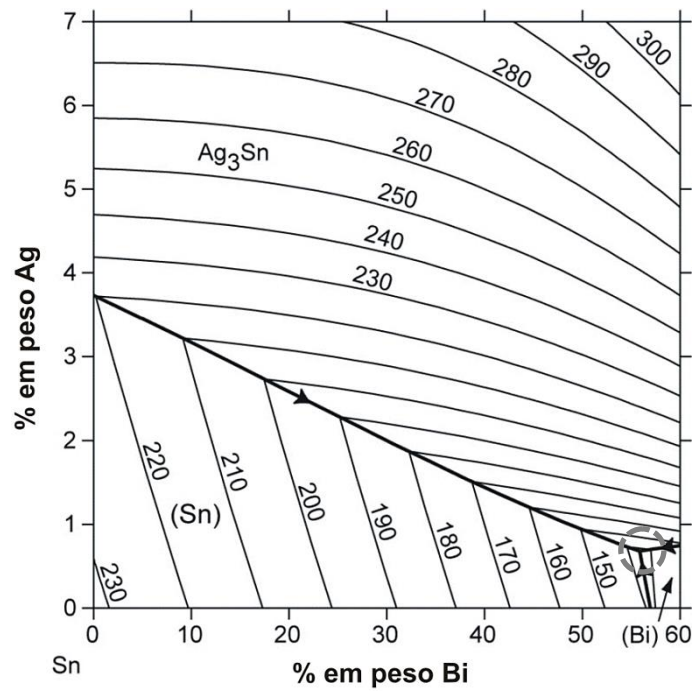
a presença de dois (2) eutéticos ternários. O primeiro ocorre próximo a 136,5°C com as fases: [(Sn)+(Bi)+Ag<sub>3</sub>Sn] (indicado por um círculo cinza tracejado), que é o eutético ternário de interesse para esta investigação. Kattner [50] mencionou uma temperatura de 138,4°C para esta reação. O segundo eutético ternário acontece para altos teores de Bi, tendo as seguintes fases envolvidas: [(ζAg)+(Bi)+Ag<sub>3</sub>Sn] (indicado por um quadrado preto tracejado). Assim, adições de prata (Ag) em ligas ternárias Sn-Bi-Ag devem ser bem controladas de modo que partículas intermetálicas Ag<sub>3</sub>Sn prevaleçam na microestrutura. Este intermetálico Ag-Sn não pode estar em alta fração volumétrica, uma vez que pode afetar negativamente as propriedades mecânicas de ligas ternárias Sn-Bi-Ag [23,44,51,120-122]. De acordo com a Figura 19, a sequência de formação de fases durante a solidificação de uma liga Sn-33%Bi-2%Ag segue as etapas: **(i)** → L, **(ii)** → L + (intermetálico primário Ag<sub>3</sub>Sn), **(iii)** → L + (intermetálico primário Ag<sub>3</sub>Sn) + (Sn primário), **(iv)** → L + (intermetálico primário Ag<sub>3</sub>Sn) + (Sn primário + Precipitados de Bi) e **(v)** → (intermetálico primário Ag<sub>3</sub>Sn) + (Sn primário + Precipitados de Bi) + eutético ternário: [(Sn)+(Bi)+Ag<sub>3</sub>Sn] + + Eutético binário: [(Sn)+(Bi)], onde L é a fase líquida. A Figura 18b apresenta esta configuração microestrutural.

Svec e coautores [51] descreveram que a microestrutura do sistema ternário Sn-Bi-Ag consiste basicamente de finas partículas de Ag<sub>3</sub>Sn dispersas nas fases Sn e Bi. De acordo com Chen e coautores [123] nenhum intermetálico ternário se desenvolveu nas ligas do sistema Sn-(1,6-55,8%)Bi-(22-72,9%)Ag. Além disso, a solubilidade do bismuto na partícula intermetálica Ag<sub>3</sub>Sn pode ser considerada virtualmente nula.

Além desses trabalhos que adicionaram um metal às ligas binárias Sn-Bi, nota-se também muitas investigações que estudaram o efeito da adição de partículas de óxidos [124,125], elementos de terra rara [126] e partículas de Sn-Ag-Cu [127] em sistemas Sn-Bi ou Sn-Bi-Ag.



(a)



(b)



**Eutético Ternário**

$\{(Sn)+(Bi)]+Ag_3Sn\}$

Figura 19 (a) Diagrama de fases ternário e (b) superfície *liquidus* para o sistema Sn-Bi-Ag [49].



## 2.6.2 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas de uma liga em seu estado bruto de solidificação dependem do arranjo microestrutural que se define no processo de solidificação. Neste contexto, McCormack e colaboradores [23] e Yamagishi *et. al.* [128] relataram que apenas 0,5%Ag (em peso) triplica a ductilidade da liga eutética Sn-57%Bi. Além disso, partículas intermetálicas de  $Ag_3Sn$  podem surgir funcionando como cargas de reforço, aumentando a resistência mecânica da liga [31]. Ferrer e Holder [129] descreveram que resultados de resistência mecânica, ao cisalhamento, à fluência e à fadiga da liga Sn-57%Bi-1%Ag foram próximos ou superiores aqueles encontrados para a liga eutética Sn-37%Pb. Seo e coautores [25] examinaram as mudanças microestruturais e das propriedades mecânicas de ligas Sn-Bi-Ag solidificadas contra chapa molde de Cu. Observou-se que o aumento do teor de Ag não alterou significativamente os valores de resistência mecânica, porém todos os valores se encontraram superiores àqueles apresentados pela liga eutética Sn-37%Pb.

Levando em consideração ligas hipoeutéticas Sn-Bi, Takao *et. al.* [29] fizeram uma descrição básica do aprimoramento de propriedades mecânicas e da confiabilidade de juntas soldadas para ligas de brasagem Sn-Bi com e sem adição de Cu. É conhecido que adições próximas a 40% (em peso) de bismuto em ligas a base de estanho melhoram a ductilidade. Por outro lado, quando os teores de Bi atingem certas quantidades, o efeito é inverso, fazendo com que as tensões e deformações de natureza térmica tenham dificuldade de ser aliviadas. Se o intuito for obter uma melhor combinação resistência mecânica/ductilidade, elementos de liga como o cobre podem ser adicionados a este sistema binário. Estudos [27,29] mostraram que microadições influenciam diretamente os valores de limite de resistência à tração ( $\sigma_t$ ), limite de escoamento ( $\sigma_e$ ) e alongamento específico ( $\delta$ ). Estes pesquisadores relataram que as resistências mecânicas e à fadiga térmica da liga Sn-40%Bi-0,1%Cu são superiores aos valores determinados para a liga eutética Sn-Pb.

Takao *et. al.* [29] estudaram a influência do teor de Cu nas propriedades mecânicas de tração para a liga Sn-37%Bi (Figura 20), tomando como

referência a liga eutética Sn-Pb. Observou-se que a resistência mecânica aumenta levemente com o aumento da quantidade de Cu (Figura 20a). Por outro lado, tem-se que os níveis de ductilidade alcançam melhores valores para a adição de 0,1%Cu (Figura 20b). Neste caso, a liga contendo 0,1%Cu é 1,4 vezes mais dúctil que a liga Sn-37%Bi. Tais resultados demonstraram que ligas Sn-Bi podem apresentar melhores propriedades mecânicas de tração quando um terceiro elemento de liga está presente. A liga ternária Sn-40%Bi-0,1%Cu possui o dobro do valor do  $\sigma_t$  e é 2,5 vezes mais dúctil que a liga Sn-37%Pb.

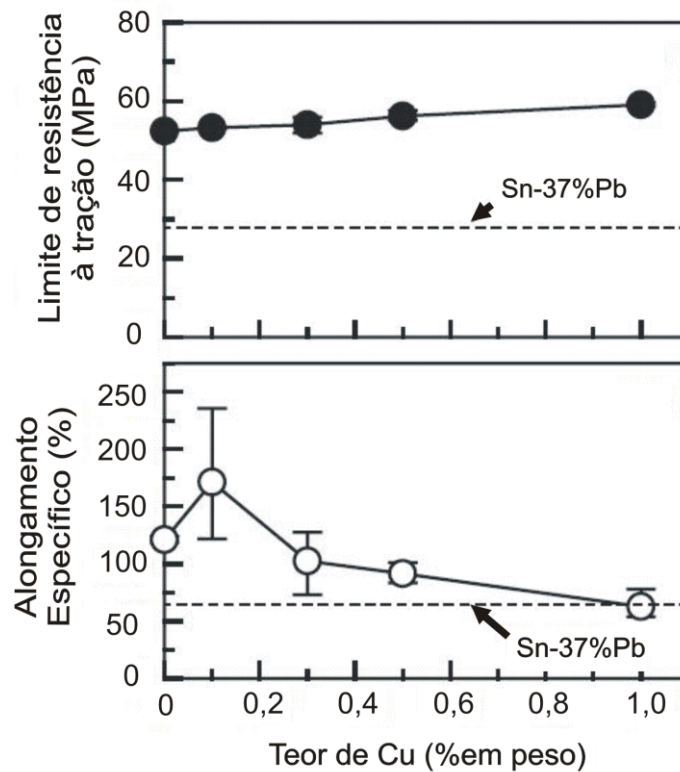


Figura 20 Influência do teor de Cu nos valores de (a) limite de resistência à tração e (b) alongamento específico da liga Sn-37%Bi [29].

Sakuyama *et. al.* [130] investigaram a influência de microadições de 4 diferentes elementos de liga (Cu,Ag,Zn,Sb) na liga eutética Sn-Bi. Com exceção do Zn, todos os outros elementos quando adicionados causaram um aumento da ductilidade devido a formação de eutéticos ternários mais finos e

homogêneos ao longo das respectivas microestruturas. Contudo, na resistência mecânica estes elementos não promoveram mudanças significativas.

Moon e coautores [41] estabeleceram que pequenas adições de Pb como 1% (em peso) em ligas Sn-Bi podem drasticamente expandir a faixa de resfriamento devido a formação de um eutético ternário a 95,3°C.

Vianco e Rejent [32] produziram um série de ligas Sn-Ag-Bi com o teor de Bi variando entre 1% e 10% (em peso). A liga contendo 4,8%Bi apresentou segregação de cuto alcance, que foi suficiente para modificar o comportamento térmico desta liga quando comparada com as outras. Tanto o endurecimento por solução sólida quanto por precipitação foram observados devido a presença de Bi, o que resultou no melhoramento das propriedades mecânicas exibidas pelas ligas ternárias. A precipitação de Bi é uma característica que merece atenção como explica He e Acoff [131], que reportaram que os efeitos de endurecimento aumentam com a adição de Bi. Entretanto, quando a adição de Bi é maior que 5% (em peso), não existe um aumento na dureza para as ligas Sn-Ag-xBi.

Apesar desses significativos esforços de pesquisa nesta literatura especializada, ainda se tem um déficit de trabalhos que reportem propriedades mecânicas, físicas e químicas de ligas ternárias Sn-Bi-Cu e Sn-Bi-Ag e suas correlações com os parâmetros térmicos e estruturais necessárias para obtenção de um produto final de qualidade.



### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Em linhas gerais, a metodologia experimental para o desenvolvimento da presente Tese de Doutorado consiste nas seguintes etapas: *i. Preparação das ligas metálicas e realização dos experimentos de solidificação direcional em condições transientes de extração de calor; ii. Determinação dos parâmetros térmicos de solidificação; iii. Caracterização macro e microestrutural e iv. Realização de ensaios mecânicos de tração das ligas analisadas.* Os detalhes de cada etapa estão apresentados na Figura 21.



Figura 21 Fluxograma geral das etapas experimentais envolvendo solidificação de ligas Sn-Bi e Sn-Bi-X. D.S.V.A. significa dispositivo de solidificação vertical ascendente.

### 3.1 Equipamentos e Materiais Utilizados

Para os cortes dos metais comercialmente puros como estanho (99,95% em peso), bismuto (99,99% em peso), cobre (99,94% em peso) e prata (99,99% em peso) foi utilizada uma serra de fita, fabricação Franho, modelo FM-50. Após os cortes, os metais foram pesados em uma balança eletrônica de precisão, necessária para o exato balanço de massas na elaboração de

ligas (estequiometria). Logo após a pesagem dos metais, todos os elementos envolvidos na produção das ligas devem ser decapados (Tabela 3.1), visando a remoção de eventuais impurezas orgânicas ou óxidos. Todas as porcentagens de metais puros envolvidos para preparação das ligas estudadas estão em porcentagem em peso.

Tabela 3.1 Soluções para decapagem dos metais utilizados na preparação das ligas [132].

<b>Metal</b>	<b>Solução para decapagem</b>
Sn	10 mL HF + 10 mL HNO <sub>3</sub> + 10 mL H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 20 mL H <sub>2</sub> O
Bi	25 g C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> + 10 g (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> + 100 mL H <sub>2</sub> O
Cu	40 mL HNO <sub>3</sub> + 10 mL H <sub>2</sub> O
Ag	10 mL HNO <sub>3</sub> + 90 mL C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O

Os metais puros foram inseridos em um forno de indução para fusão dos mesmos e para a obtenção das ligas binárias Sn-34%Bi, Sn-52%Bi, Sn-58%Bi e ternárias Sn-34%Bi-0,1%Cu, Sn-34%Bi-0,7%Cu e Sn-33%Bi-2%Ag. O forno é da marca Inductotherm VIP modelo power-trak 50-30 R. Nesse estágio o metal líquido foi vertido em uma lingoteira, que se encontra acoplada ao dispositivo de solidificação, onde ocorreu a solidificação espontânea do metal. Com o intuito de refundir o material, foi acionado o sistema de aquecimento do dispositivo (por resistências elétricas). Para garantir a total fusão da liga e a estabilização do líquido foi aplicado um superaquecimento de aproximadamente 10% acima da temperatura *liquidus* (TL) de cada liga examinada. A partir da temperatura estipulada para cada liga em análise, o sistema de aquecimento do dispositivo é desligado, iniciando-se simultaneamente o resfriamento do metal. No instante em que a temperatura do metal líquido alcança a temperatura escolhida para o início do experimento a refrigeração forçada a água é acionada na parte inferior da chapa molde. Essa condição de resfriamento permanece até a total solidificação do lingote. O monitoramento e os registros térmicos são feitos através de termopares

posicionados no interior da lingoteira, conectados a um sistema de aquisição de dados.

Os termopares são identificados por letras segundo a I.S.A. (Instrument Society of America) e adotados como padrão americano na ANSI C96-1963. Neste trabalho, devido à faixa de temperaturas em que ocorre o processo de solidificação, são utilizados termopares tipo J (par metálico Ferro/Constantan) revestidos por uma bainha de aço inoxidável com diâmetro externo de 1,5mm e estrategicamente posicionados ao longo da lingoteira. O sistema de aquisição de dados para registro dos perfis térmicos da marca ALMEMO, modelo 2890-8 com resolução de leitura de um ponto por segundo apresenta uma configuração que permite a aquisição direta de temperatura em até nove canais de entrada e dois canais de saída. Este sistema possui um software, do mesmo fabricante, que realiza as medições em tempo real dos termopares e as transforma em dados digitais.

### **3.1.1 Dispositivo de Solidificação Direcional Transitória**

Uma representação esquemática do sistema de solidificação transitória utilizado nos experimentos é mostrada na Figura 22. Representação esquemática do aparato experimental para o dispositivo de solidificação direcional transitória. A estrutura do forno desse sistema consiste em um tubo mecânico de aço carbono sem costura, além de resistências elétricas, montadas em uma peça refratária cilíndrica, com potência controlada, o que permite obter diferentes níveis de superaquecimento para o metal líquido. Para garantir um bom isolamento térmico, a peça refratária que dá suporte às resistências elétricas encontra-se isolada do meio ambiente por uma camada de cimento refratário, o que dificulta a nucleação de cristais nas paredes laterais do molde ou lingoteira. Acoplado a base encontra-se o sistema de refrigeração, que utiliza água como fluido de refrigeração e também o sistema de acoplamento das lingoteiras.



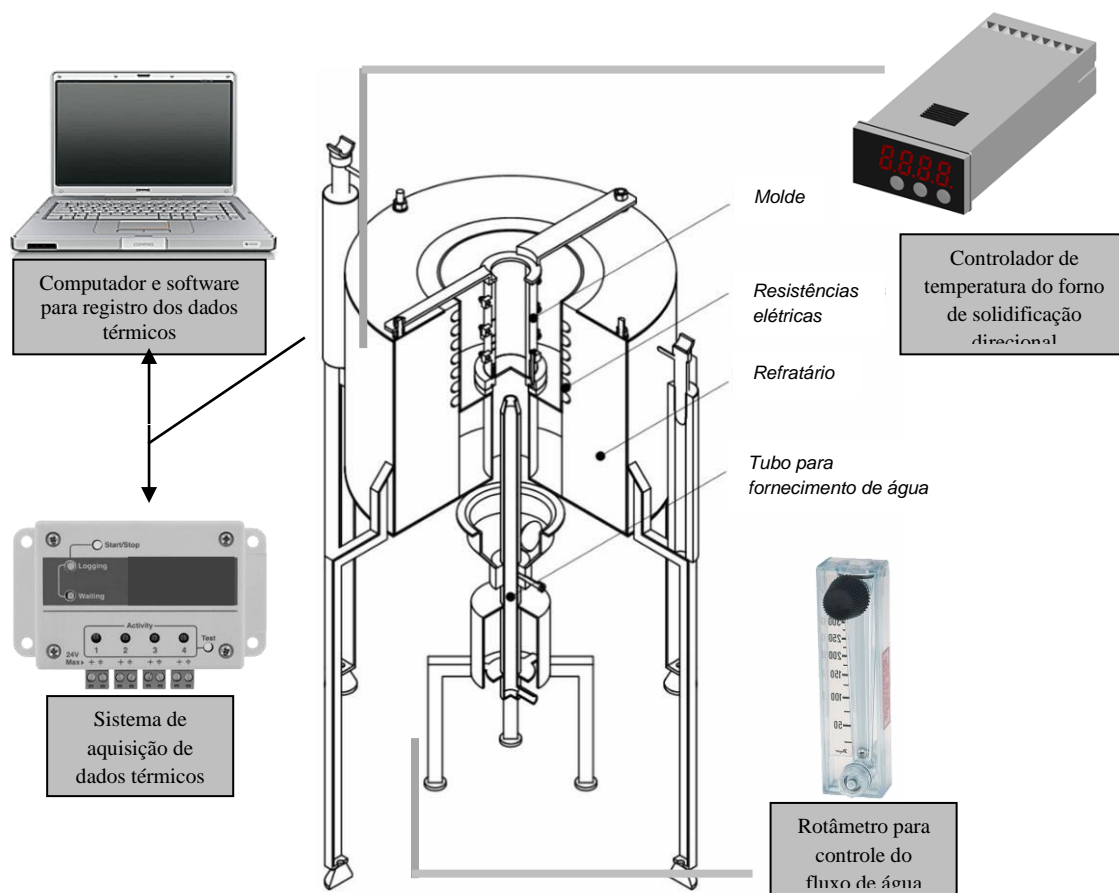


Figura 22 Representação esquemática do aparato experimental para o dispositivo de solidificação direcional transitória.

Nos experimentos de solidificação transitória foi utilizada uma lingoteira de aço inoxidável AISI 310 com 60mm de diâmetro interno, 157mm de altura e 5mm de espessura de parede. No presente trabalho uma chapa molde de aço carbono 1020 (lixada até 400 mesh) com 3 mm de espessura foi utilizada. A lingoteira possui 8 furos de 1,5mm de diâmetro em suas laterais para a passagem de termopares que registram a evolução das temperaturas do metal. Para minimizar possíveis fluxos de calor na direção radial, vedar o sistema lingoteira/chapa molde, e evitar a difusão de elementos químicos (ex: Fe) da lingoteira para o metal líquido além de facilitar a desmoldagem dos lingotes fundidos foi utilizada uma pintura cerâmica constituída de cimento sílico-aluminoso. A Figura 23 mostra a lingoteira devidamente recoberta pela pintura cerâmica e a chapa molde utilizada nos experimentos de solidificação direcional, além do conjunto de termopares tipo J.



Figura 23 Lingoteira de aço inoxidável AISI 310 e a chapa molde de aço carbono 1020.

### 3.2 Determinação Experimental das Variáveis Térmicas de Solidificação

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

- As velocidades experimentais da isoterma *liquidus* ( $V_L$ ) ou da frente eutética ( $v$ ) para as ligas analisadas, são determinadas por meio das derivadas das funções  $P=f(t)$ , isto é,  $v=dP/dt$ . As funções  $P=f(t)$  são obtidas experimentalmente através de interpolações para os tempos de passagem da frente eutética ou da isoterma *liquidus*, quando for o caso, para cada posição monitorada dos termopares. Com os pares

ordenados (P,t), é possível traçar um gráfico experimental da posição da frente de eutética em função do tempo ou da posição da isoterma *liquidus* em função do tempo. A partir deste gráfico, extrai-se uma lei de potência, cuja derivada fornece uma equação  $v=f(t)$ . Com isso, pode-se observar a variação de  $v$  em função da posição ao longo de todo o lingote;

- A taxa de resfriamento ( $\dot{T}_L$ ), para cada posição no fundido, é obtida pelo resultado da leitura direta do quociente das temperaturas imediatamente antes e depois da temperatura *liquidus*  $T_L$  ou temperatura ( $T_E$ ) e dos tempos correspondentes, isto é,  $\dot{T}_L = \Delta T/\Delta t$ ;

A Figura 24 apresenta de forma esquemática os procedimentos utilizados para determinar as variáveis térmicas  $V_L$  e  $\dot{T}_L$ .

Para obter as temperaturas *liquidus*, *solidus* e eutética de cada liga investigada foi feito o vazamento de uma porção da liga em um cadinho de carvão de Si (SiC) (Figura 25), onde o processo de resfriamento é bastante lento, evidenciando assim as mudanças de inclinação ao longo da curva de resfriamento. Dessa forma, podem ser determinadas tanto  $T_L$  quanto  $T_E$ .

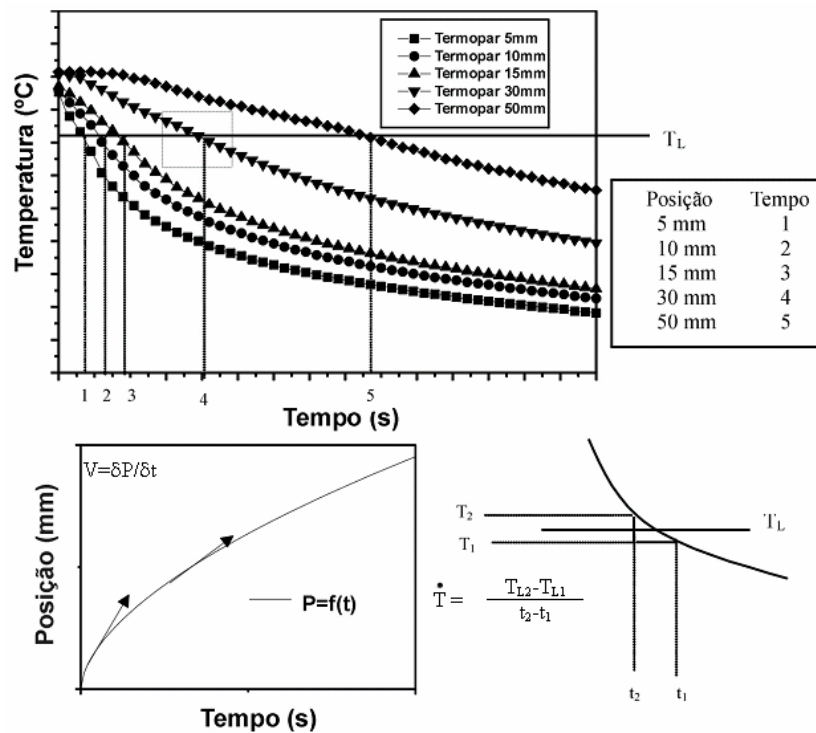


Figura 24 Procedimento para determinar as variáveis térmicas de solidificação por meio de experimento de solidificação direcional [57].



Figura 25 Cadinho de carbeto de silício, metal fundido e termopar utilizados para determinação das temperaturas *liquidus*, *solidus* e eutética das ligas binárias Sn-Bi, e ternárias Sn-Bi-Cu e Sn-Bi-Ag.

### 3.3 Caracterizações Macro e Microestrutural

Por meio das macroestruturas pode-se aferir a precisão dos experimentos de solidificação quanto à direcionalidade em que o processo ocorreu, a morfologia estrutural e também a verificação da transição colunar/equiaxial. Em contrapartida, as microestruturas ao longo dos lingotes permitem investigar a influência das variáveis de solidificação na constituição estrutural das ligas metálicas. A Figura 26 apresenta um exemplo de um lingote cilíndrico seccionado ao meio, utilizado para a revelação da macroestrutura e a sequência de retirada das amostras usadas para a obtenção das microestruturas. Os cortes das amostras para as microestruturas devem ser localizados na parte central do lingote, nos sentidos longitudinais e transversais ao fluxo de calor unidimensional, para evitar regiões com possíveis extrações de calor na direção radial.

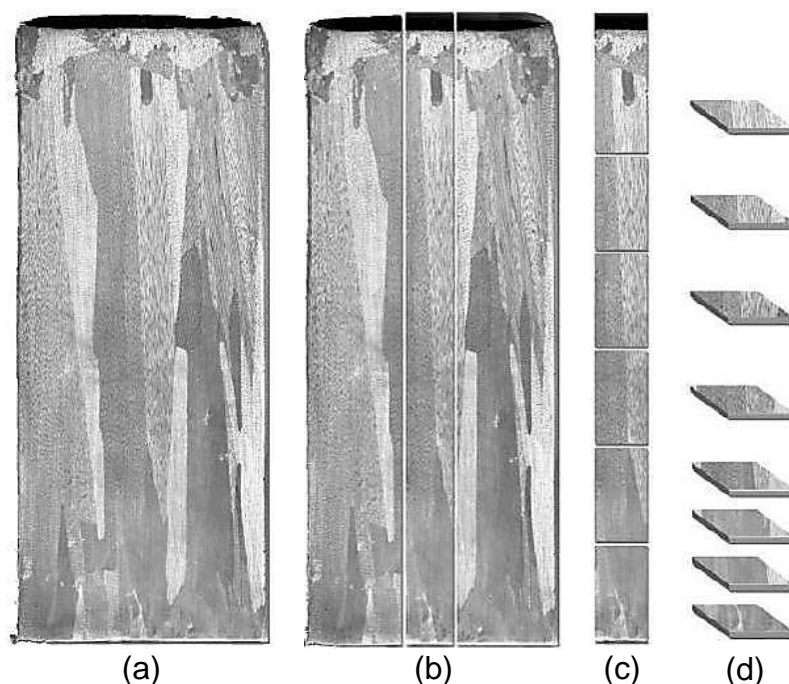


Figura 26 Esquema da obtenção das amostras para análises macro e microestrutural. (a) macroestrutura solidificada no dispositivo de solidificação vertical ascendente; (b) cortes para obtenção de amostras para a metalografia; (c) cortes longitudinais e (d) cortes transversais [57].

### 3.3.1 Procedimentos Metalográficos para as Macroestruturas

Após a obtenção dos perfis térmicos, os lingotes obtidos foram seccionados longitudinalmente ao meio através de uma serra fita modelo FM-500, sendo uma das metades aproveitada para caracterização macroestrutural. Após isso as amostras foram lixadas com lixas de granulometria 120, 180, 240, 320, 400 e 600 mesh, para posterior ataque químico. As superfícies lixadas foram atacadas quimicamente utilizando-se uma solução aquosa com a seguinte composição: 100 mL H<sub>2</sub>O, 10g FeCl<sub>3</sub> e 5 mL HCl. Esta solução foi utilizada tanto para as ligas binárias Sn-Bi quanto para as ternárias Sn-Bi-X.

O ataque foi realizado na superfície da amostra por repetidas vezes com algodão embebido no reagente químico até a obtenção de uma macroestrutura de qualidade. Logo após, a amostra foi lavada em água corrente, seca e o resultado da revelação registrado.

### 3.3.2 Procedimentos Metalográficos para Revelar as Microestruturas

Com o intuito de investigar as estruturas brutas de solidificação obtidas para as ligas Sn-Bi, Sn-Bi-Cu e Sn-Bi-Ag, cortes transversais e longitudinais foram realizados para a obtenção das amostras. Após os cortes, as amostras devem ser identificadas com a posição da superfície a ser analisada em relação à interface metal/molde e embutidas para posterior análise metalográfica. As posições monitoradas quanto à sua microestrutura foram 5mm, 10mm, 15mm, 20mm, 30mm, 40mm, 50mm, 60mm, 70mm e 90mm em relação à base do lingote. As ligas Sn-34%Bi, Sn-52%Bi, Sn-58%Bi e ternárias Sn-34%Bi-0,1%Cu, Sn-34%Bi-0,7%Cu e Sn-33%Bi-2%Ag foram embutidas a frio em resina poliéster. As amostras embutidas foram lixadas sequencialmente por lixas de granulometria 150, 240, 320, 400, 600, 1200 e 1500 mesh em lixadeiras manuais refrigeradas a água. Com as amostras lixadas e limpas, elas foram polidas manualmente com auxílio de uma politriz rotativa (Aropol2V-Arotec), utilizando uma suspensão metalográfica de alumina de granulometria 1 µm e água.

Assim, a revelação das microestruturas é feita mediante imersão das amostras em uma solução aquosa de 100 mL H<sub>2</sub>O, 10 mL FeCl<sub>3</sub> e 5 mL HCl por um tempo entre 5-30 segundos, com tempos específicos para cada amostra dentro deste intervalo de tempo. O registro das microestruturas foi realizado com auxílio do microscópio ótico Olympus BX41M-LED e do sistema de processamento de imagens Infinity Capture acoplado ao microscópio.

As condições de solidificação com fluxo de calor transitório podem proporcionar um crescimento bastante irregular das dendritas, principalmente no início do processo, por isso o método do triângulo deve ser utilizado [95] para medidas diretas dos espaçamentos dendríticos primários ( $\lambda_1$ ), que foram realizadas com base na secção transversal (perpendicular à direção de extração de calor). Foi utilizado Utilizando-se o critério de vizinhança, que considera o valor do espaçamento primário igual à distância média entre o centro geométrico das ramificações dendríticas. Para quantificar os espaçamentos dendríticos secundários ( $\lambda_2$ ) e terciários ( $\lambda_3$ ) foi utilizado o método do intercepto [133]. As medições de  $\lambda_2$  e  $\lambda_3$  foram realizadas sobre a secção longitudinal e transversal dos lingotes Sn-Bi, Sn-Bi-Cu e Sn-Bi-Ag, respectivamente. As medidas de espaçamento eutético ( $\lambda$ ) também foram realizadas segundo o método proposto por McCartney e Hunt [133]. Levando em consideração cada espaçamento dendrítico e eutético, no total foram executadas em média 40 medidas para cada posição selecionada, sendo ao final, obtida uma média dos valores e um intervalo de dispersão. A Figura 27 mostra as representações dos métodos usados nas medições.

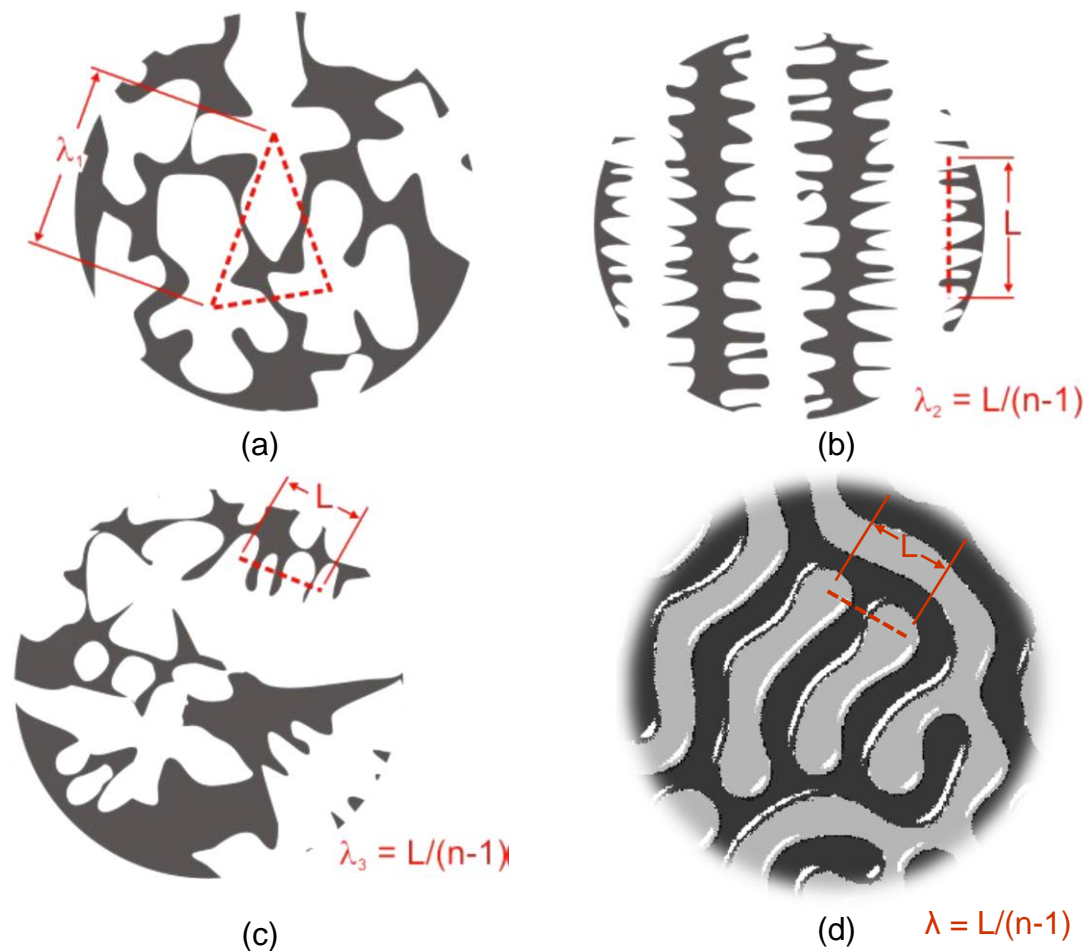


Figura 27 Esquema representativo do método utilizado para quantificar os espaçamentos dendríticos e eutéticos lamelares: (a) Seção transversal de uma estrutura dendrítica para medição de  $\lambda_1$ ; (b) Seção longitudinal de uma estrutura dendrítica para medição de  $\lambda_2$ ; (c) Seção transversal de uma estrutura dendrítica para medição de  $\lambda_3$ ; (d) Seção transversal de uma estrutura eutética para medição de  $\lambda$  [57,134].

### 3.4 Difração de Raios-x

A técnica de difração de raios-x permite a identificação de fases cristalinas, quantificação de fases e determinação dos parâmetros de rede por meio da difração de raios-x que incidem sobre os planos cristalinos específicos inerentes a cada cristal [135]. Neste contexto, análises de difração de raios-x foram realizadas em amostras retiradas de posições específicas dos lingotes solidificados direcionalmente, englobando as taxas de resfriamento envolvidas



nos processos de solidificação de cada liga estudada. Para realização das análises, as amostras foram devidamente aplainadas e suas superfícies lixadas sequencialmente por lixas de granulometria 150, 240, 320, 400, 600 e 1200. O difratômetro utilizado é da marca Siemens, modelo D5000 com radiação Cu-K $\alpha$  e comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 0,15406 nm, com varredura de 20-90° e uma velocidade de varredura de 2°/minuto. Este equipamento está localizado no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) – UFSCar/DEMa.

### **3.5 Análise De Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV) E Mapeamento Químico MEV/EDS**

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000 x) e resolução (3 nm). O MEV é um aparelho que pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida. Outra característica importante do MEV é a aparência tridimensional da imagem das amostras, resultado direto da grande profundidade de campo permitindo a realização de análise química na amostra em observação. O MEV engloba técnicas como o EDS (Espectroscopia de Dispersão de Energia), que permitem a análise quantitativa (BSE – elétrons retroespalhados), semi-quantitativa e quantitativa para elementos com número atômico maior ou igual a 6 ( $Z \geq 6$ ). Através da captação pelos detectores e da análise dos raios-x característicos emitidos pela amostra, é possível obter informações qualitativas e quantitativas da composição química da amostra na região submicrométrica de incidência do feixe de elétrons. Este procedimento facilita a identificação de precipitados e de variações de composição química dentro de um grão cristalino [136].

A análise de MEV foi utilizada para obtenção de imagens mais detalhadas das microestruturas brutas de solidificação (matriz, eutético, morfologias, distribuição dos precipitados de Bi e dos intermetálicos Cu-Sn e Ag-Sn) das ligas em estudo, levando em consideração cada posição ao longo dos lingotes solidificados unidirecionalmente. No âmbito das propriedades mecânicas de tração, a técnica de MEV foi usada para a aquisição de imagens

das superfícies de fratura dos corpos de prova ensaiados em tração, a fim de visualizar os possíveis mecanismos de fratura presentes nas ligas Sn-Bi, Sn-Bi-Cu e Sn-Bi-Ag. Os microscópios eletrônicos de varredura (MEV) utilizados são: o primeiro é da marca Philips do LCE modelo XL-30 FEG e o segundo da marca FEI modelo INSPECT S50, ambos do LCE–UFSCar/DEMa, utilizando os detectores de elétrons secundários (SE) e retroespalhados (BSE). As análises químicas locais e os mapeamentos químicos foram realizados por meio da técnica de espectroscopia de dispersão de energia (EDS) acoplada aos microscópios eletrônicos de varredura, visando entender melhor a composição química dos intermetálicos e onde os elementos de liga adicionados estão localizados na microestrutura final de cada liga.

### 3.6 Macrossegregação

A incorporação de um soluto a um solvente leva à formação de uma solução binária que pode ser caracterizada por meio de um coeficiente de distribuição (ou redistribuição de soluto). No caso de soluções que apresentem fases em estados de agregação sólido e líquido em equilíbrio a uma determinada temperatura, é possível calcular o coeficiente de distribuição de soluto ( $k$ ), como uma relação entre a concentração de soluto no sólido ( $C_s$ ) e a correspondente concentração de soluto no líquido ( $C_L$ ), conforme mostra a Equação 3.1. No caso em que a solubilidade do soluto no sólido é menor no líquido, o coeficiente de distribuição de soluto será menor que a unidade ( $k < 1$ ), e na situação oposta, o  $k$  será maior que a unidade ( $k > 1$ ) [48].

$$k = \frac{C_s}{C_0} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Neste contexto, a macrossegregação é a segregação de longo alcance que é causada pelo movimento de líquido ou sólido e que provoca uma composição química que difere da composição média estabelecida

inicialmente. Os fatores que influenciam o surgimento desse tipo de segregação são:

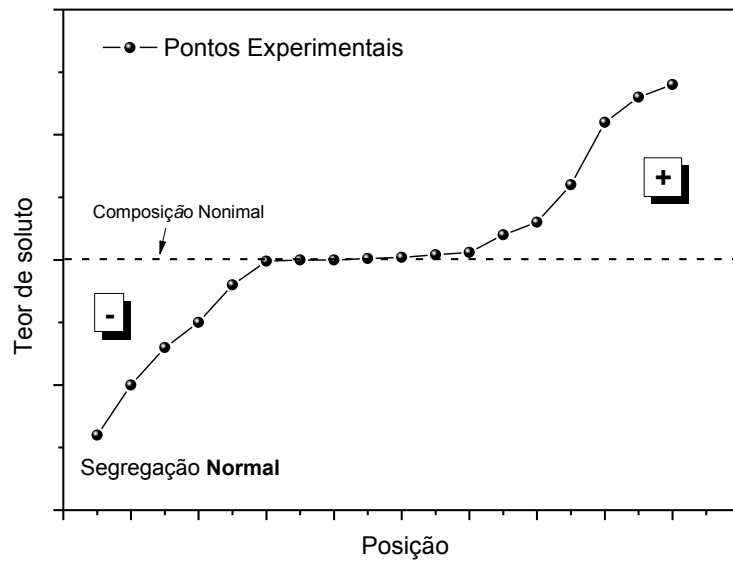
- Contração da solidificação e movimento do líquido interdendrítico;
- Diferenças de densidade causadas pela formação de uma fase sólida ou por diferenças de composição;
- Forças de origem externa aos sistema metal/molde como a ação de forças centrífugas ou aplicação de campos magnéticos;
- Deformação da fase solidificada por ação de tensões térmicas ou pressão.

A macrossegregação pode avaliada através da Equação 3.2:

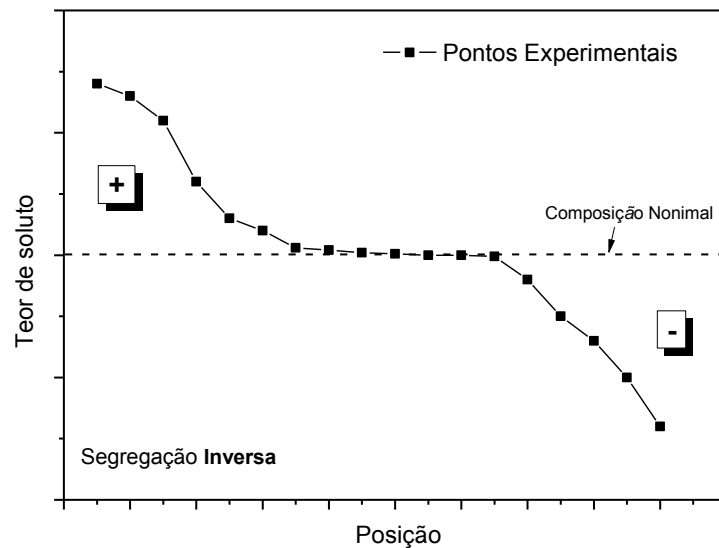
$$\Delta C = C_s - C_0 \quad (\text{Eq. 3.2})$$

onde  $C_0$  é a composição inicial/nominal da liga e  $C_s$  é a composição média em determinado ponto da peça após a solidificação. A segregação é considerada *positiva* (inversa) quando  $C_s > C_0$  e *negativa* (normal) quando  $C_s < C_0$ .

Considerando um lingote solidificado direcionalmente na direção vertical ascendente, nota-se que para ligas com  $k < 1$ , o topo do lingote apresentará uma concentração mais elevada que a superfície próxima ao molde. Isso ocorrerá devido a rejeição de soluto na interface sólido/líquido e a acumulação desse soluto no final da solidificação na região superior do fundido. Esse tipo de segregação é denominado de normal (negativa), como mostra a Figura 28a. Por outro lado, quando a concentração de soluto é maior na parte inferior do lingote, tem-se uma segregação do tipo inversa (positiva). Esta segregação (Figura 28b) é causada pelo movimento do fluxo de líquido interdendrítico em sentido contrário ao da evolução da frente sólido/líquido. Esse líquido residual enriquecido de soluto movimentava-se em direção à superfície em função da contração de solidificação, tanto que para ligas que expandem esse tipo de segregação é mais difícil de ocorrer.



(a)



(b)

Figura 28 Exemplos de perfis de segregação (a) normal e (b) inversa.

Assim, análises de fluorescência de raios-x (FRX) foram realizadas em diversas posições (amostras transversais) ao longo dos lingotes (5mm, 10mm, 15mm, 20mm, 25mm, 30mm, 40mm, 50mm, 60mm, 70mm, 80mm, 90mm). As superfícies foram lixadas até uma granulagem de 1200 mesh e encaminhadas para análise. O equipamento usado foi um EDX-720 da Shimadzu (LCE/DEMa).

### 3.7 Ensaios De Tração

A fim de estabelecer correlações entre os parâmetros microestruturais (espaçamentos dendríticos e eutéticos) e as propriedades mecânicas ( $\sigma_t$ ,  $\sigma_e$ ,  $\delta$ ) das ligas Sn-Bi, Sn-Bi-Cu e Sn-Bi-Ag solidificadas unidirecionalmente contra chapa molde de aço carbono 1020 em regime transitório, foram realizados ensaios de tração de cada liga analisada. Os corpos de prova para tração foram retirados dos lingotes solidificados direcionalmente. Os ensaios de tração devem ser executados segundo preserva a norma ASTM/E8-E8M-11 [137]. A Figura 29a mostra esquematicamente o modo como foram retirados os três (3) corpos de prova tipo chapa para cada posição dos lingotes cilíndricos solidificados verticalmente, enquanto a Figura 29b apresenta as dimensões dos corpos de prova utilizados neste trabalho.

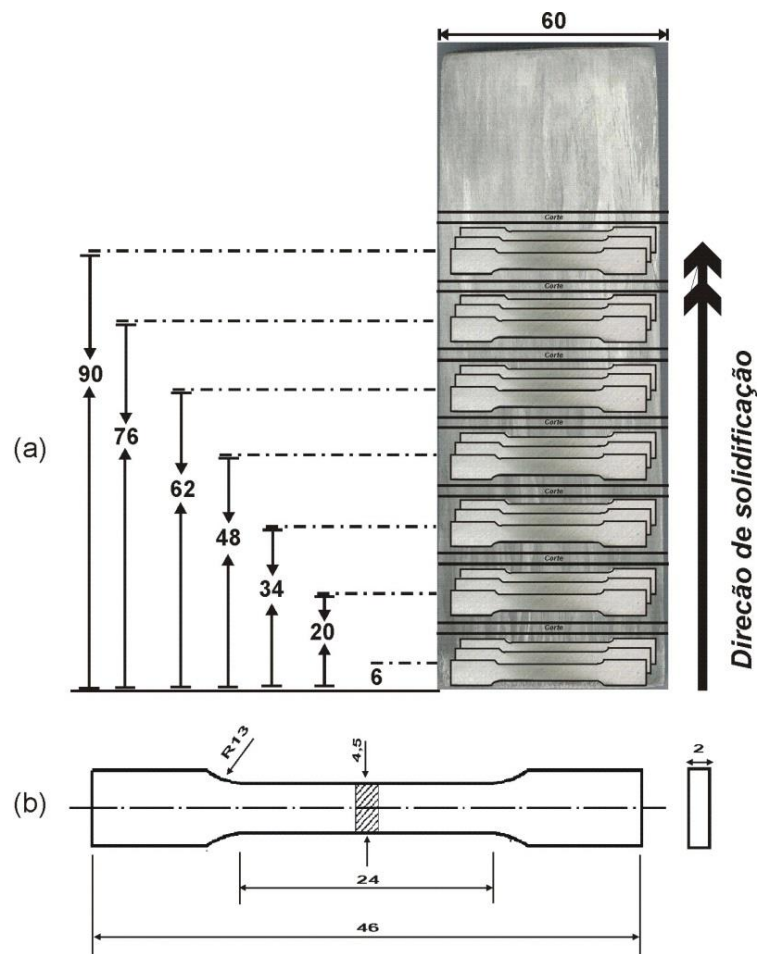
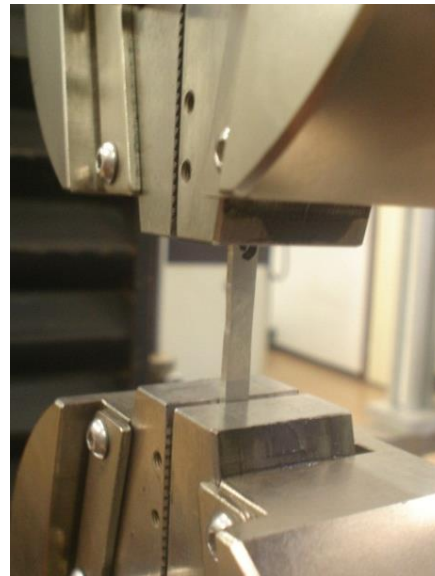


Figura 29 (a) Esquema para retirada dos corpos de prova de tração do lingote solidificado direcionalmente e (b) desenho técnico do corpo-de-prova com dimensões em mm.

As posições de retirada de corpos de prova foram entre: 0-12mm (6mm), 14-26mm (20mm), 28-40mm (34mm), 42-54mm (48mm), 56-68mm (62mm), 70-82mm (76mm) e 84-96mm (90mm). Na obtenção dos blocos para a confecção dos corpos de prova de tração é esperada uma perda de aproximadamente 2mm para cada corte, por isso uma margem de 2mm entre cada posição estabelecida no lingote foi considerada. O equipamento utilizado para os ensaios de tração é uma máquina universal de ensaios mecânicos Instron modelo 5500R (Figura 30), com uma velocidade de deslocamento de 1mm/min.



(a)



(b)

Figura 30 Ensaio de tração; (a) máquina universal de ensaios mecânicos Instron modelo 5500R e (b) corpo de prova durante ensaio mecânico.

Como o presente trabalho envolve a avaliação de seis (6) lingotes baseados em ligas Sn-Bi, a Tabela 3.2 a seguir mostra um resumo geral expondo de forma quantitativa algumas atividades de caracterização desenvolvidas.

Tabela 3.2 Resumo de algumas atividades realizadas durante esta investigação de Doutorado.

<b>Liga</b>	<b>NESD</b>	<b>NME</b>	<b>NI: MO / MEV</b>	<b>NMET</b>
Sn-34%Bi	2	3840	788/88	21
Sn-52%Bi	1	1440	214/152	19
Sn-58%Bi	1	960	879/47	19
Sn-34%Bi-0,1%Cu	2	4000	285/327	21
Sn-34%Bi-0,7%Cu	2	3760	464/111	21
Sn-33%Bi-2%Ag	2	4160	458/132	17
<b>Total</b>	<b>10</b>	<b>18160</b>	<b>3945</b>	<b>118</b>

**NESD:** Número de Experimentos de Solidificação Direcional;

**NME:** Número de Medidas de Espaçamentos (dendríticos e eutéticos);

**NI:** Número de Imagens obtidas via Microscopia Ótica (MO) e Eletrônica de Varredura (MEV);

**NMET:** Número Médio de Ensaios de Tração.





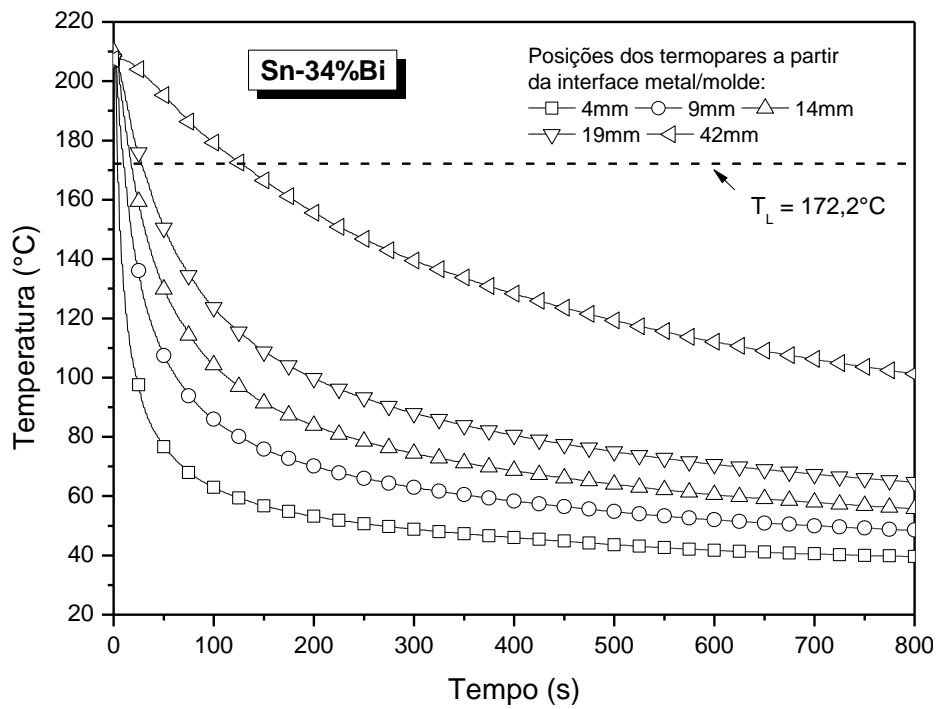
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Históricos Térmicos das Ligas Sn-Bi e Sn-Bi-(Cu,Ag)

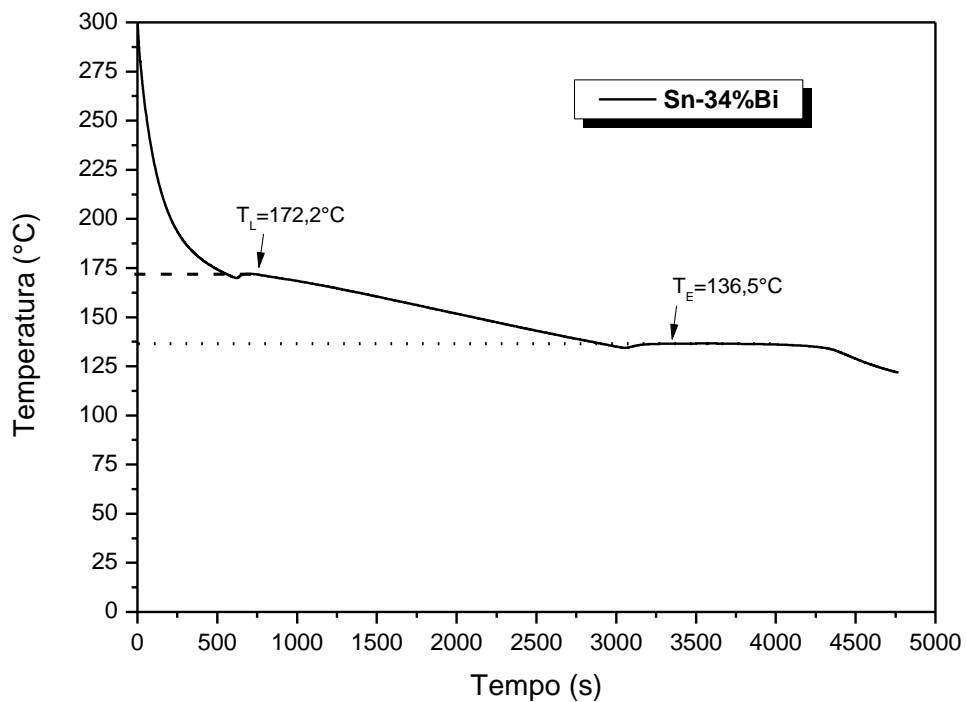
As Figuras 31, 32, 33, 34, 35 e 36 mostram os perfis térmicos e as curvas de resfriamento experimentais obtidas durante a solidificação direcional em regime transitório das ligas Sn-34%Bi, Sn-52%Bi, Sn-58%Bi, Sn-34%Bi-0,1%Cu, Sn-34%Bi-0,7%Cu e Sn-33%Bi-2%Ag considerando o conjunto de termopares ao longo da lingoteira para aquisição dos perfis térmicos. As curvas de resfriamento fornecem as temperaturas *liquidus* e eutética.

É possível observar o histórico térmico monitorado durante o experimento de solidificação direcional e notar que quando se atinge a temperatura *liquidus* ( $T_L$ ), especialmente no caso do perfil térmico correspondente ao último termopar (onde o resfriamento é expressivamente mais lento) ligado à lingoteira, tem-se início a liberação de calor latente de fusão, e o fim da solidificação, respectivamente. Os perfis térmicos das Figuras 31a, 32a, 33a, 34a, 35a e 36a foram utilizados como base experimental para determinação dos parâmetros térmicos de solidificação:  $V_L$  e  $\dot{T}_L$ .

A Tabela 4.1 resume as temperaturas típicas de transformação obtidas experimentalmente e fases dos eutéticos binários e ternários que são reportadas na literatura e neste estudo para as ligas binárias Sn-Bi e ternárias Sn-Bi-X.

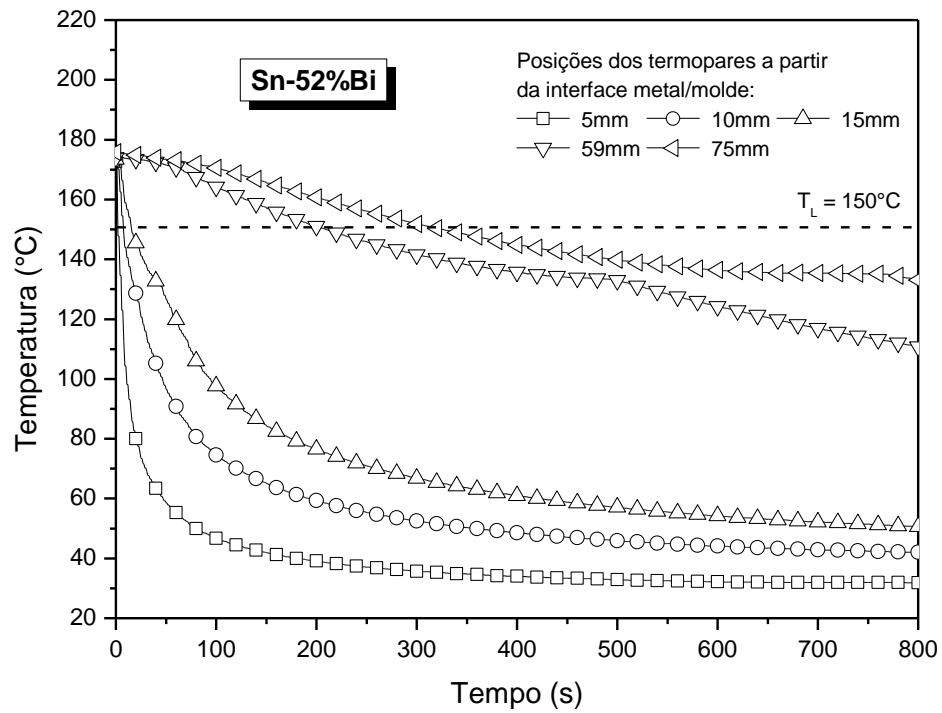


(a)

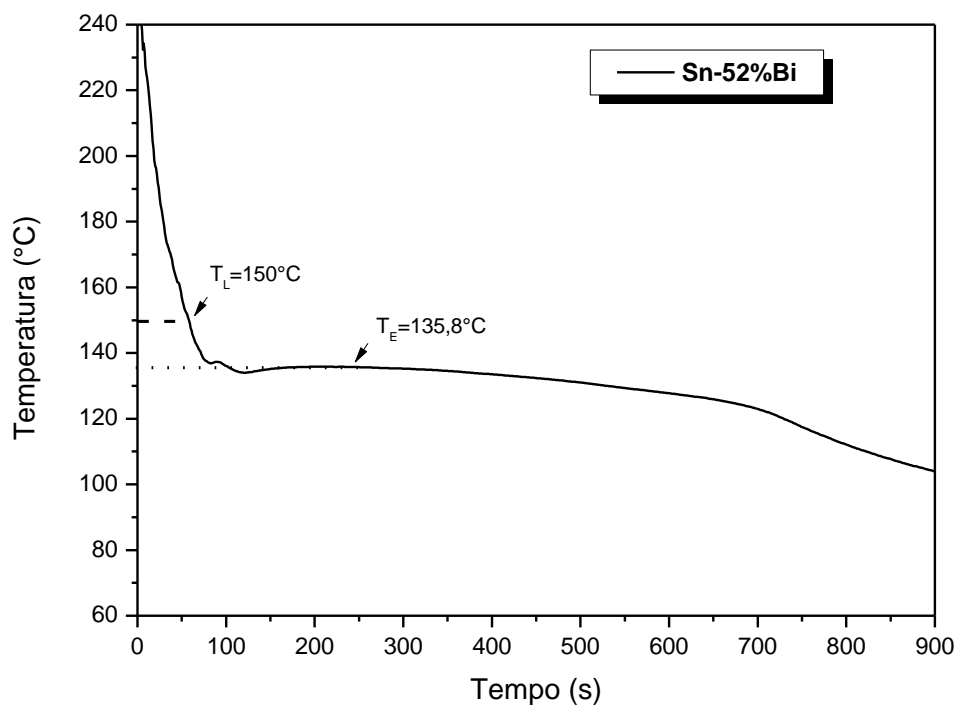


(b)

Figura 31 (a) Perfis térmicos e (b) curva de resfriamento experimental obtidos para a liga Sn-34%Bi.

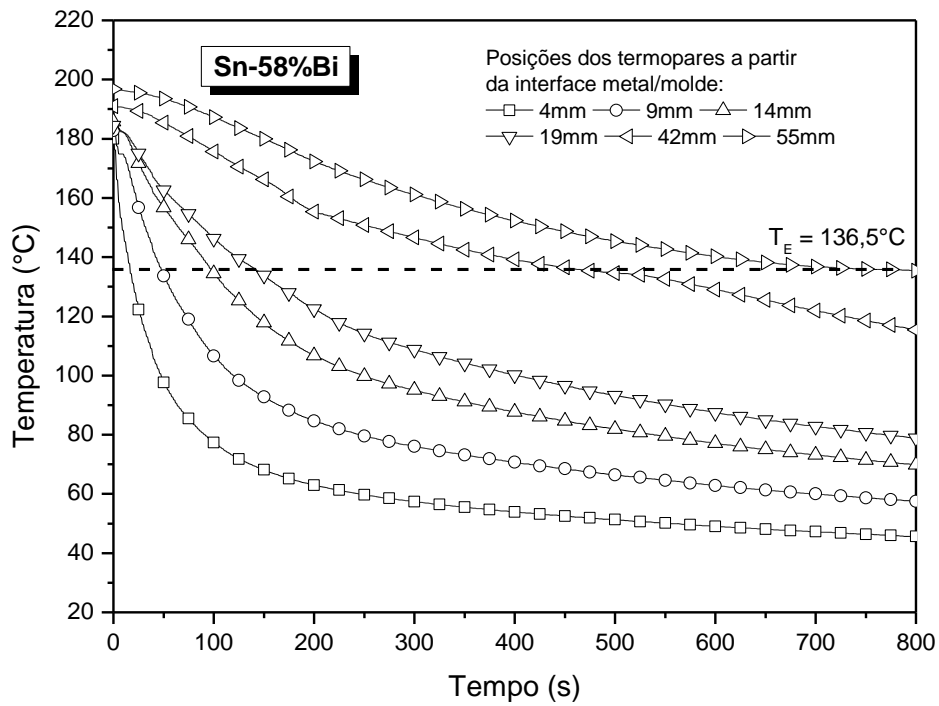


(a)

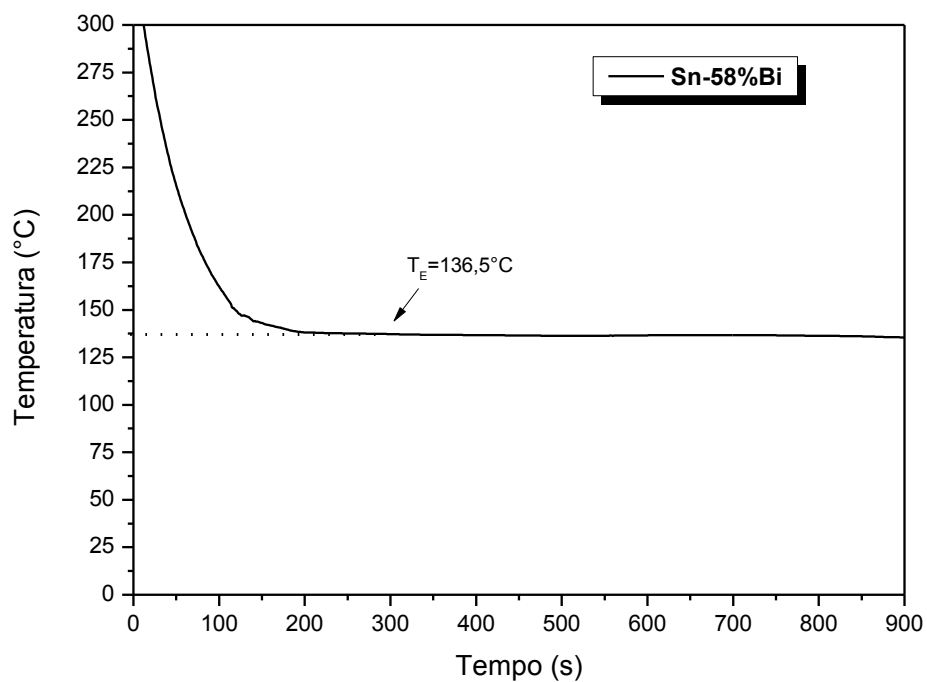


(b)

Figura 32 (a) Perfis térmicos e (b) curva de resfriamento experimental obtidos para a liga Sn-52%Bi.

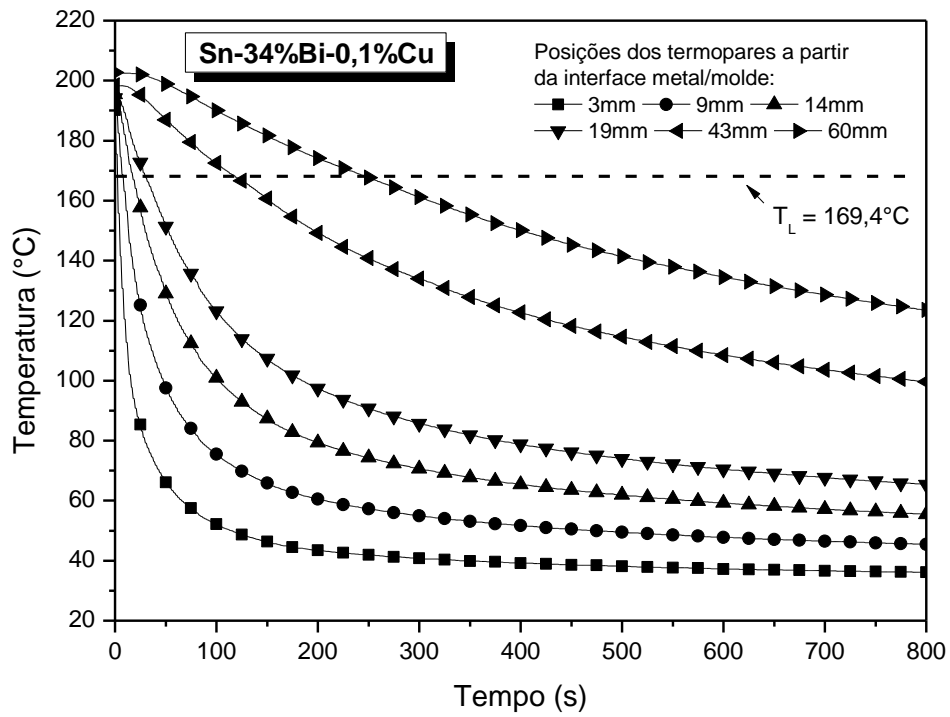


(a)

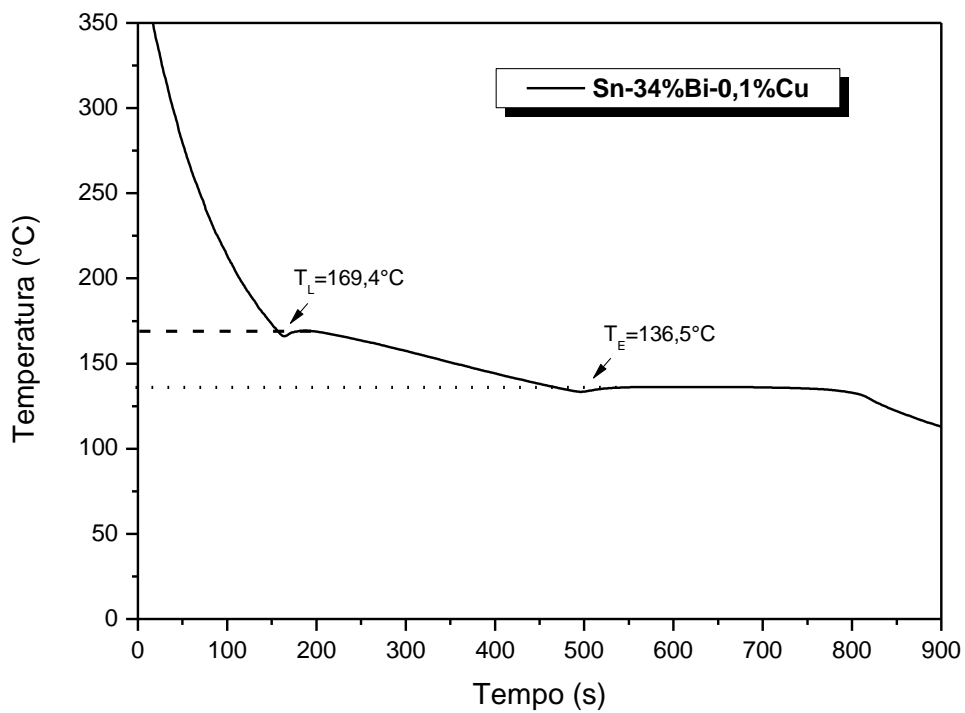


(b)

Figura 33 (a) Perfis térmicos e (b) curva de resfriamento experimental obtidos para a liga Sn-58%Bi.

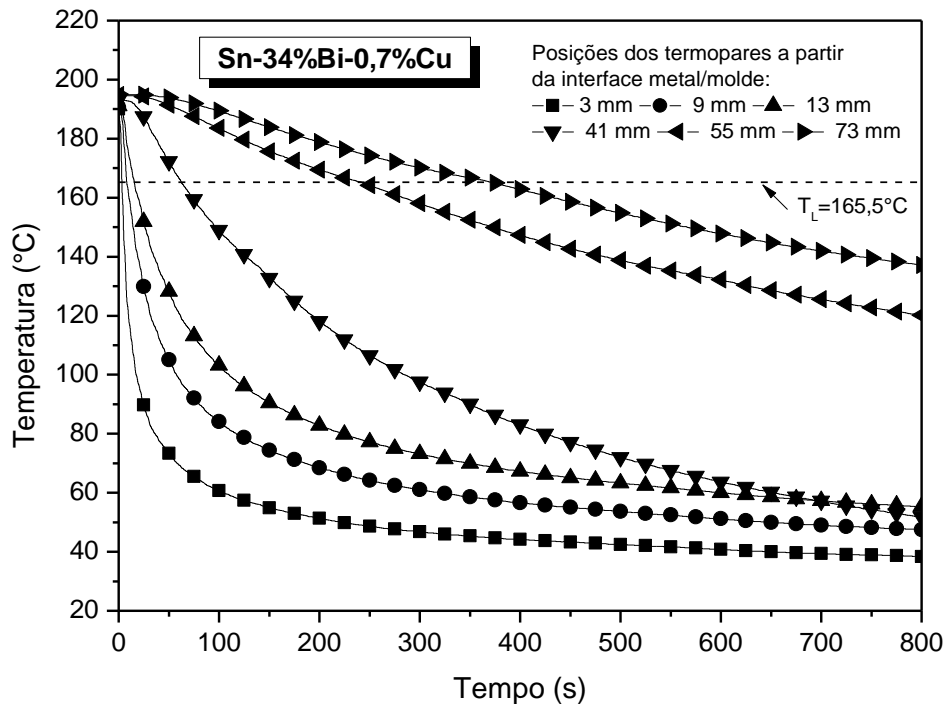


(a)

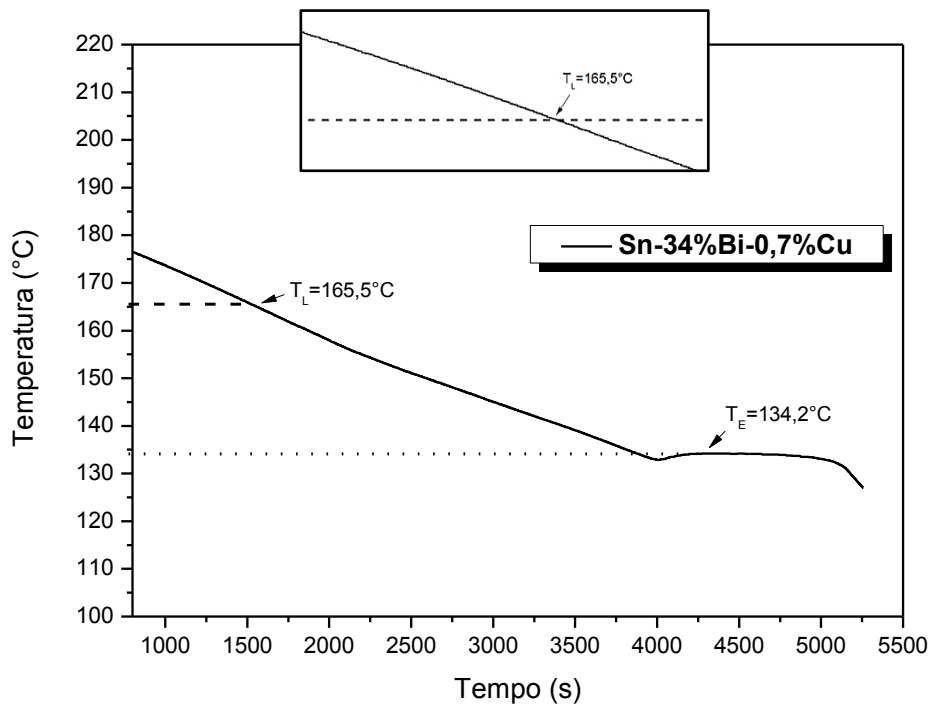


(b)

Figura 34 (a) Perfis térmicos e (b) curva de resfriamento experimental obtidos para a liga ternária Sn-34%Bi-0,1%Cu.

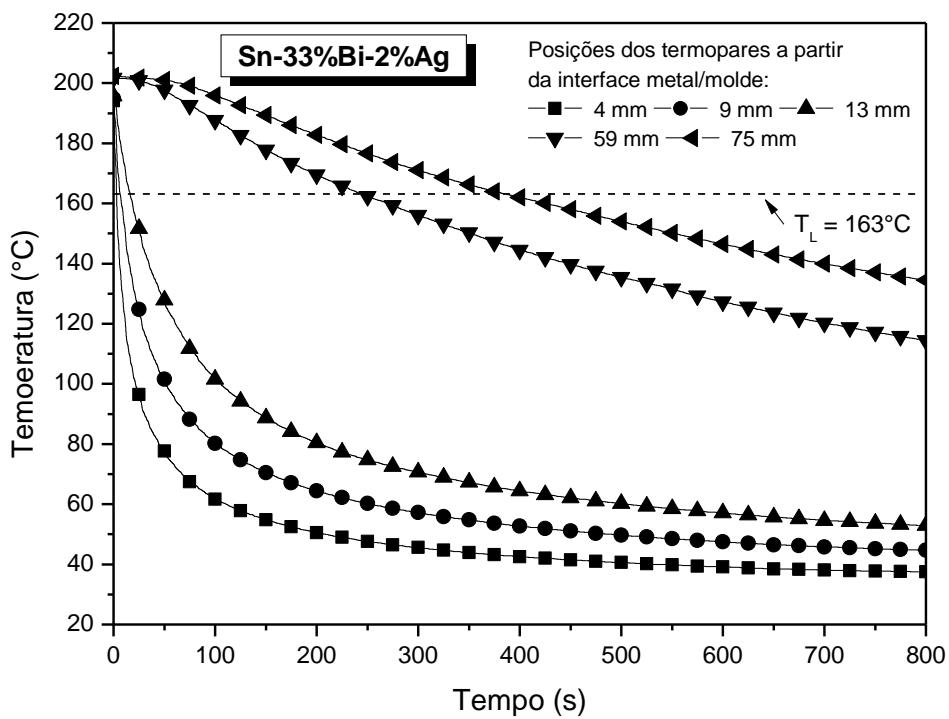


(a)

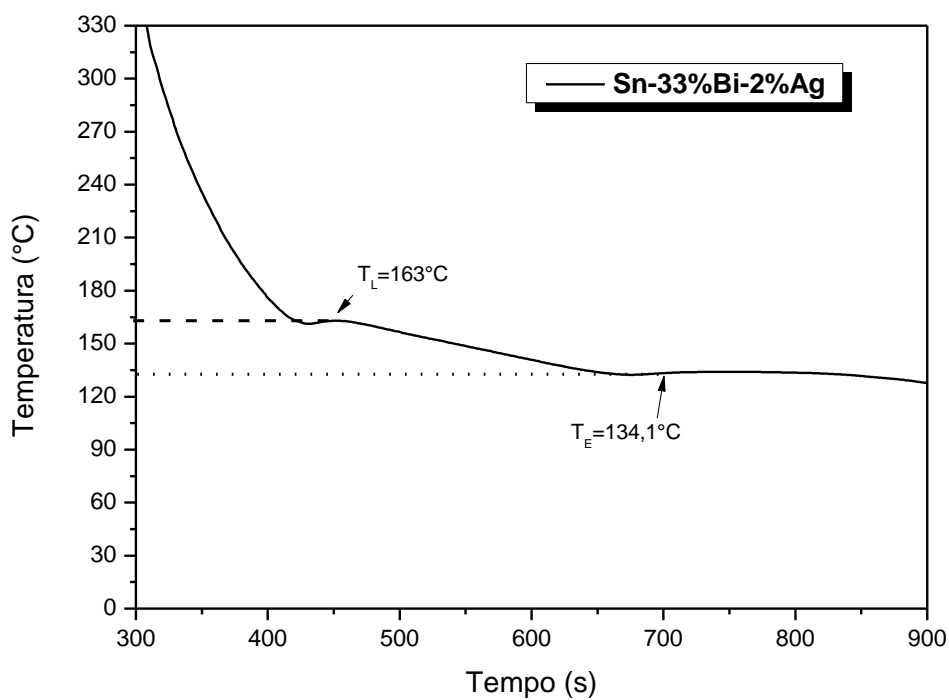


(b)

Figura 35 (a) Perfis térmicos e (b) curva de resfriamento experimental obtidos para a liga ternária Sn-34%Bi-0,7%Cu.



(a)



(b)

Figura 36 (a) Perfis térmicos e (b) curva de resfriamento experimental obtidos para a liga ternária Sn-33%Bi-2%Ag.

Tabela 4.1 Temperaturas de transformação *liquidus* e eutética e fases constituintes dos eutéticos presentes nas ligas Sn-Bi e Sn-Bi-(Cu,Ag).

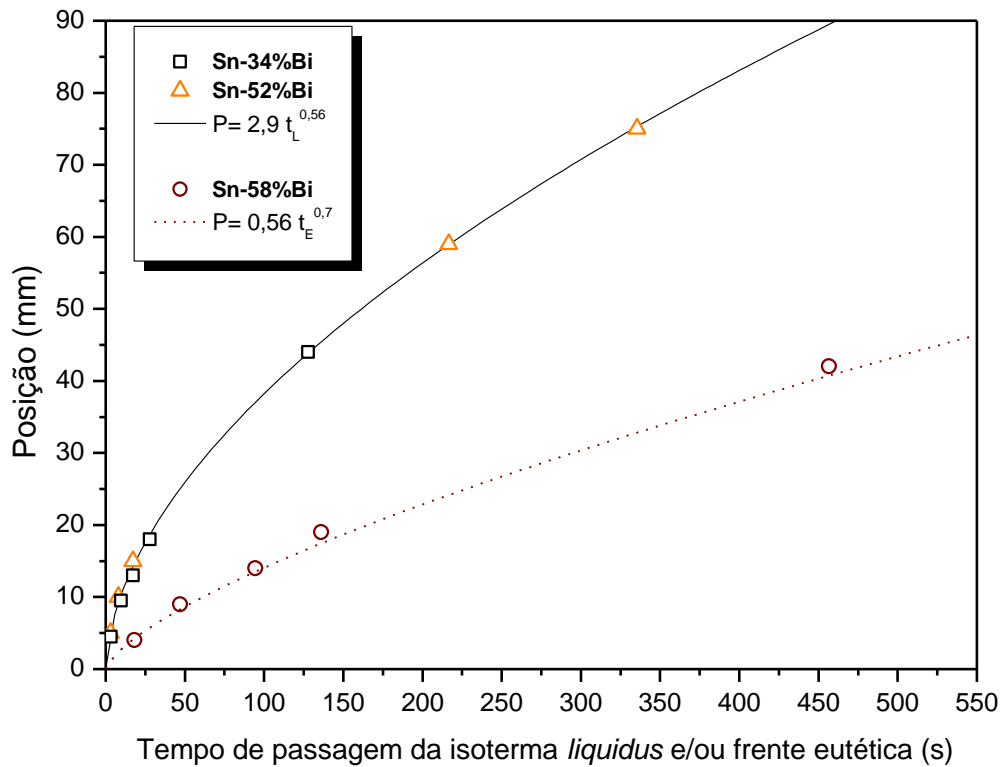
Liga	Temperaturas de transformação			Fases presentes no eutético
	$T_L$ experimental	$T_E$ experimental	$T_E$ teórica	
Sn-34%Bi	$T_L=172,2^\circ\text{C}$	$T_E=136,5^\circ\text{C}$	-	Sn+Bi
Sn-52%Bi	$T_L=150^\circ\text{C}$	$T_E=135,8^\circ\text{C}$	-	Sn+Bi
Sn-58%Bi	-	$T_E=136,5^\circ\text{C}$	-	Sn+Bi
Sn-34%Bi-0,1%Cu	$T_L=169,4^\circ\text{C}$	$T_E=136,5^\circ\text{C}$	$T_E=138,8^\circ\text{C}$ <sup>[50,119]</sup> $T_E=140,1^\circ\text{C}$ <sup>[118]</sup>	Sn+Bi+Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub>
Sn-34%Bi-0,7%Cu	$T_L=165,5^\circ\text{C}$	$T_E=134,2^\circ\text{C}$	$T_E=138,8^\circ\text{C}$ <sup>[50,119]</sup> $T_E=140,1^\circ\text{C}$ <sup>[118]</sup>	Sn+Bi+Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub>
Sn-33%Bi-2%Ag	$T_L=163^\circ\text{C}$	$T_E=134,1^\circ\text{C}$	$T_E=137,1^\circ\text{C}$ <sup>[119]</sup> $T_E=138,4^\circ\text{C}$ <sup>[50]</sup>	Sn+Bi+Ag <sub>3</sub> Sn

#### 4.2 Variáveis Térmicas de Solidificação para as Ligas Sn-Bi e Sn-Bi-(Cu,Ag)

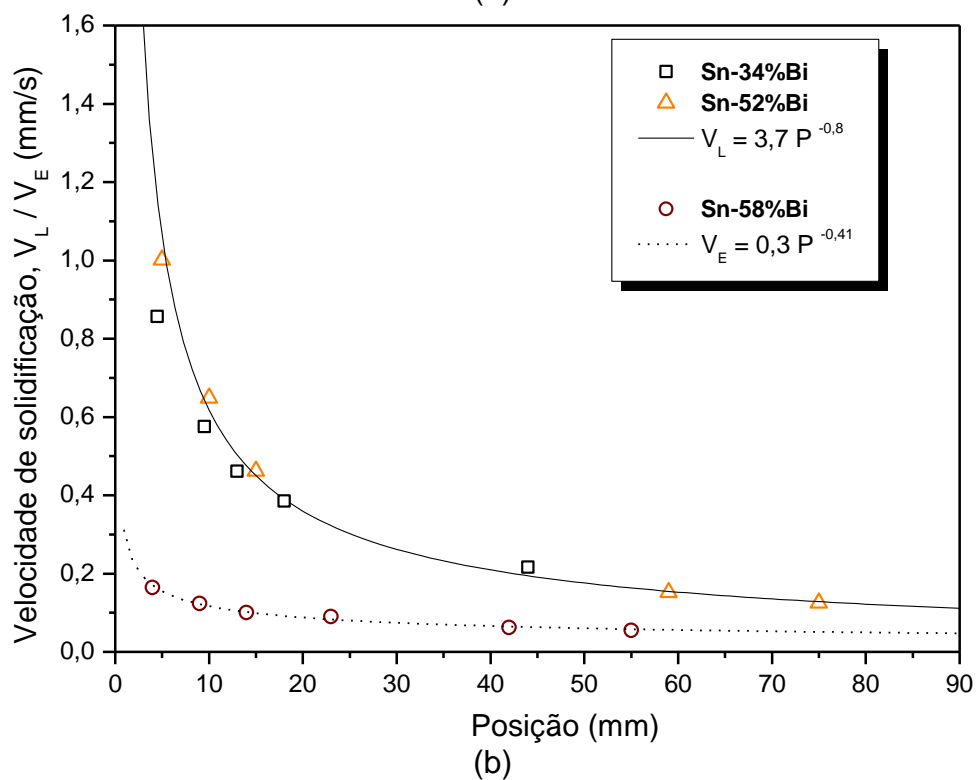
As Figuras 37a e 38a mostram o desenvolvimento da isoterma *liquidus* e/ou da frente eutética ao longo do comprimento dos lingotes solidificados direcionalmente para os casos de ligas: (i) binárias Sn-Bi e (ii) ternárias Sn-Bi-Cu e Sn-Bi-Ag, respectivamente. As Figuras 37b, 37c, 38b e 38c mostram as evoluções de  $V_L$  e  $\dot{T}_L$  com a posição a partir da base refrigerada do lingote para tais casos. Em geral, os valores destes parâmetros térmicos diminuem à medida que há o afastamento da interface metal/molde. Isso ocorre devido às novas resistências térmicas que são incorporadas ao longo do processo (camadas sólidas que se formam continuamente durante a evolução da solidificação a partir da base do lingote) de solidificação. Espera-se que os parâmetros microestruturais (espaçamentos dendríticos e eutéticos) sejam possivelmente afetados pela redução dos valores de  $V_L$  e  $\dot{T}_L$ . Primeiramente, a discussão será voltada para as ligas binárias Sn-34, 52 e 58%Bi. A partir das Figuras 37b e 37c, nota-se que os valores de  $V$  e  $\dot{T}$  para a liga eutética Sn-



58%Bi (linhas tracejadas) são menores que os encontrados para as outras composições examinadas de ligas Sn-Bi, indicando que o maior teor de soluto (Bi) pode reduzir  $V$  e  $\dot{T}$ .



(a)



(b)

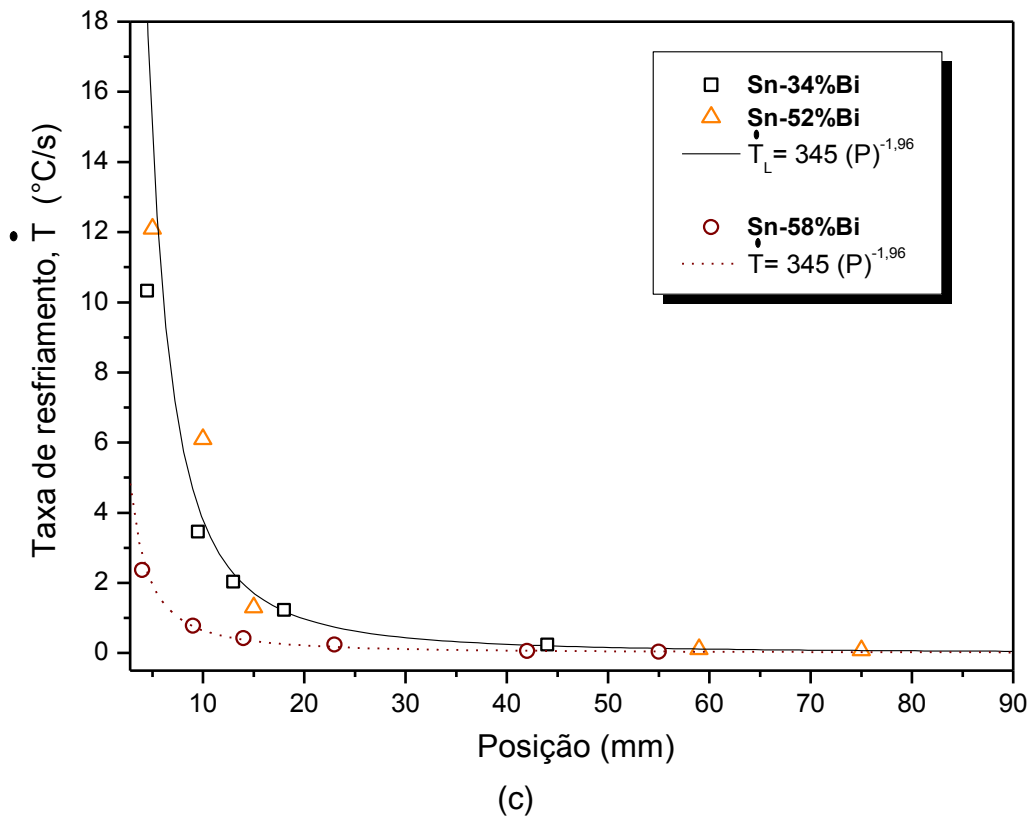


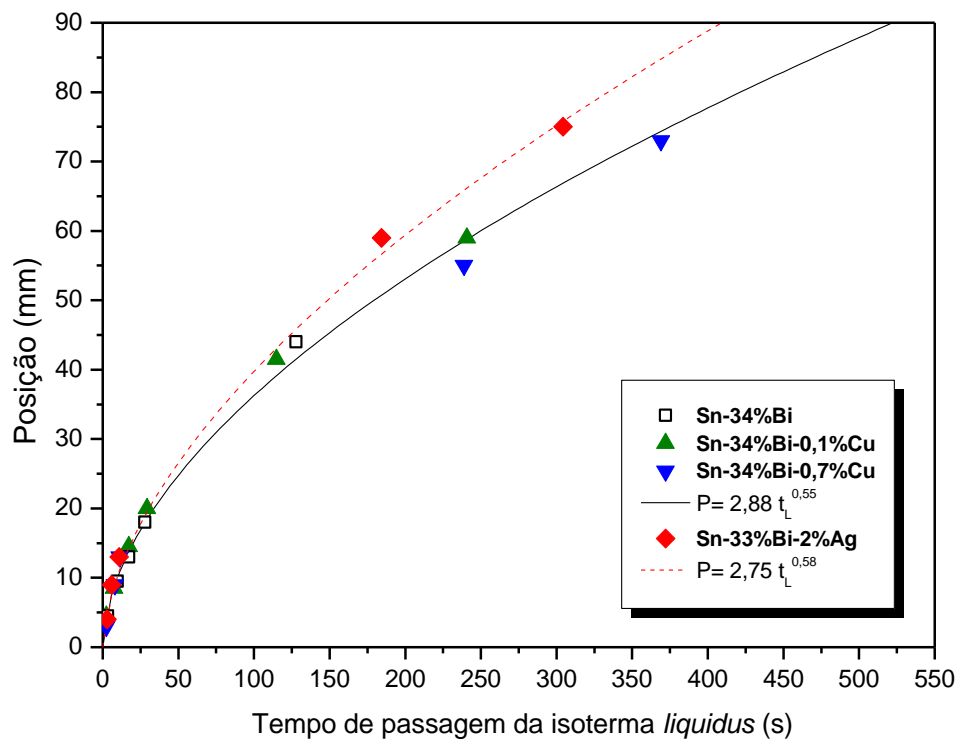
Figura 37 (a) Deslocamento da isoterma *liquidus* e/ou frente eutética, (b) velocidade de avanço da isoterma *liquidus* e/ou da frente eutética e (c) evolução da taxa de resfriamento a partir da base refrigerada para as ligas binárias Sn-34, 52 e 58%Bi.

Por fim, a Figura 38a mostra o desenvolvimento das isotermas *liquidus* ao longo dos lingotes Sn-34%Bi, Sn-34%Bi-0,1%Cu, Sn-34%Bi-0,7%Cu e Sn-33%Bi-2%Ag. Comparações entre os perfis experimentais de velocidade de solidificação, taxa de resfriamento e gradiente térmico são feitas entre estas ligas metálicas.

Em geral, os experimentos de solidificação permitiram faixas de  $V_L$  e  $\dot{T}_L$  em torno de 1,5-0,1mm/s e 11,5-0,1°C/s, respectivamente, valores estes que se enquadram dentro dos valores referentes aos processos industriais de brasagem branda [6]. De acordo com a Figura 38b, observa-se que as adições de Cu promovem um leve aumento nos valores de  $V_L$ , sendo o teor de 0,7%Cu

mais efetivo, enquanto que a adição de prata praticamente não causa mudança em  $V_L$ , quando em comparação com a liga Sn-34%Bi.

Considerando a evolução de  $\dot{T}_L$  contra posição (Figura 38c), verifica-se que os perfis estão muito próximos, diferenciando-se apenas nos primeiros 5mm, ou seja: Sn-34%Bi – 10,3°C/s; liga modificada com 0,1%Cu – 11,5°C/s; 0,7%Cu – 7,7°C/s e 2%Ag - 9,2°C/s. Segundo estes valores, apenas o menor teor de Cu foi capaz de promover um aumento em  $\dot{T}_L$  em comparação com a liga sem adição Sn-34%Bi.



(a)

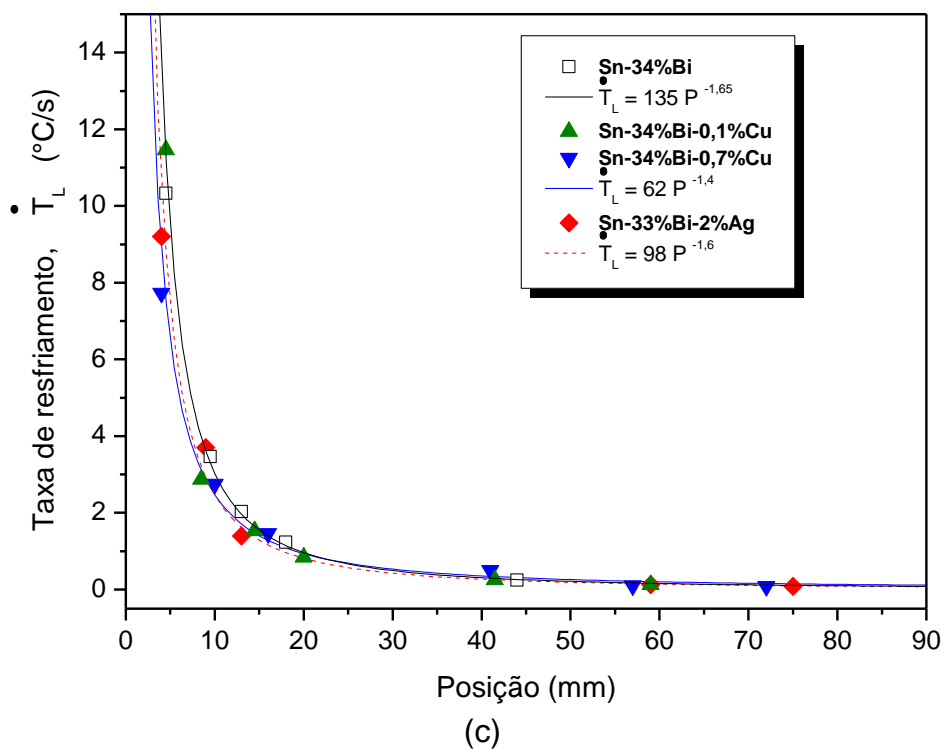
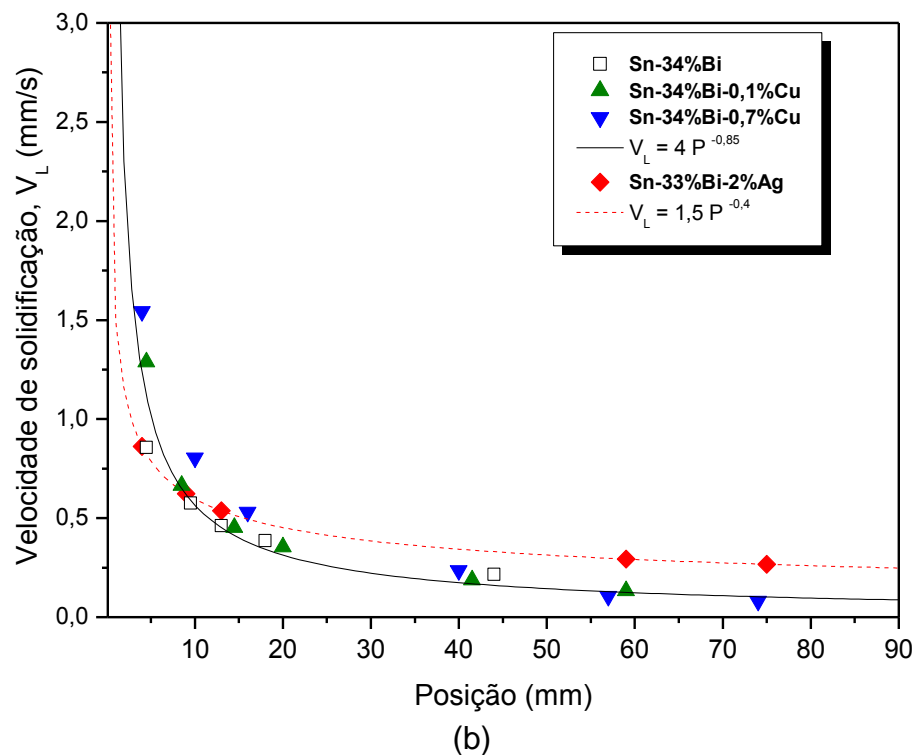


Figura 38 (a) Deslocamento da isoterma *liquidus* e/ou frente eutética, (b) velocidade de avanço da isoterma *liquidus* e/ou da frente eutética e (c) evolução da taxa de resfriamento a partir da base refrigerada para as ligas ternárias Sn-Bi-Cu e Sn-Bi-Ag, em comparação com a liga binária Sn-34%Bi.

### 4.3 Macroestruturas de Solidificação e Perfis de Macrossegregação das Ligas Sn-Bi e Sn-Bi-(Cu,Ag)

As macroestruturas obtidas em corte longitudinal após a realização de do ataque químico são apresentadas nas Figuras 39 e 40. Observou-se uma morfologia predominantemente colunar e vertical dos grãos na direção de extração de calor ao longo dos lingotes Sn-34%Bi, Sn-52%Bi, Sn-34%Bi-0,1%Cu, Sn-34%Bi-0,7%Cu e Sn-33%Bi-2%Ag, confirmando a direcionalidade do processo de solidificação. A exceção foi a liga eutética Sn-58%Bi, que apresentou morfologia equiaxial em toda sua extensão. A orientação dos grãos na forma vertical alinhada ao longo dos lingotes observada na maioria das ligas permite uma melhor determinação dos parâmetros microestruturais, quais sejam os espaçamentos dendríticos primários ( $\lambda_1$ ), secundários ( $\lambda_2$ ) e terciários ( $\lambda_3$ ).

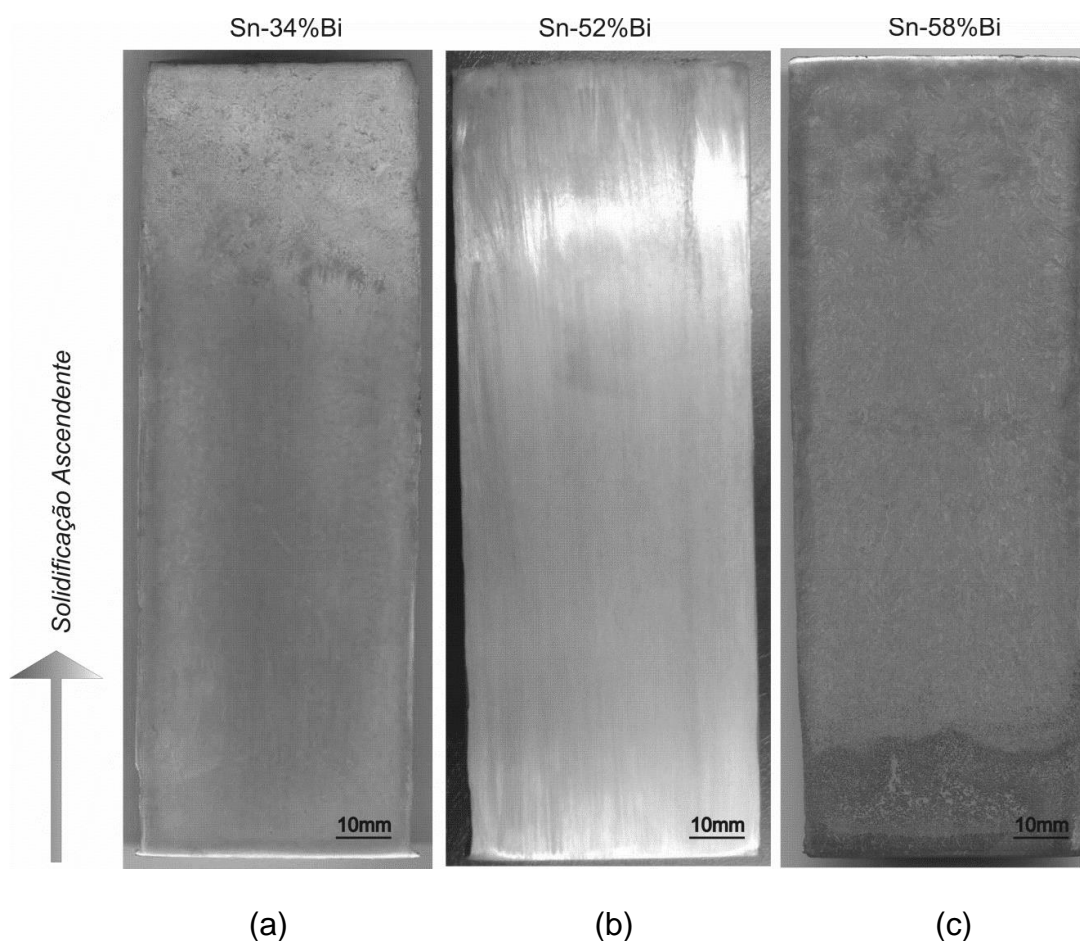


Figura 39 Macroestruturas longitudinais das ligas (a) liga Sn-34%Bi, (b) Sn-52%Bi e (c) Sn-58%Bi.

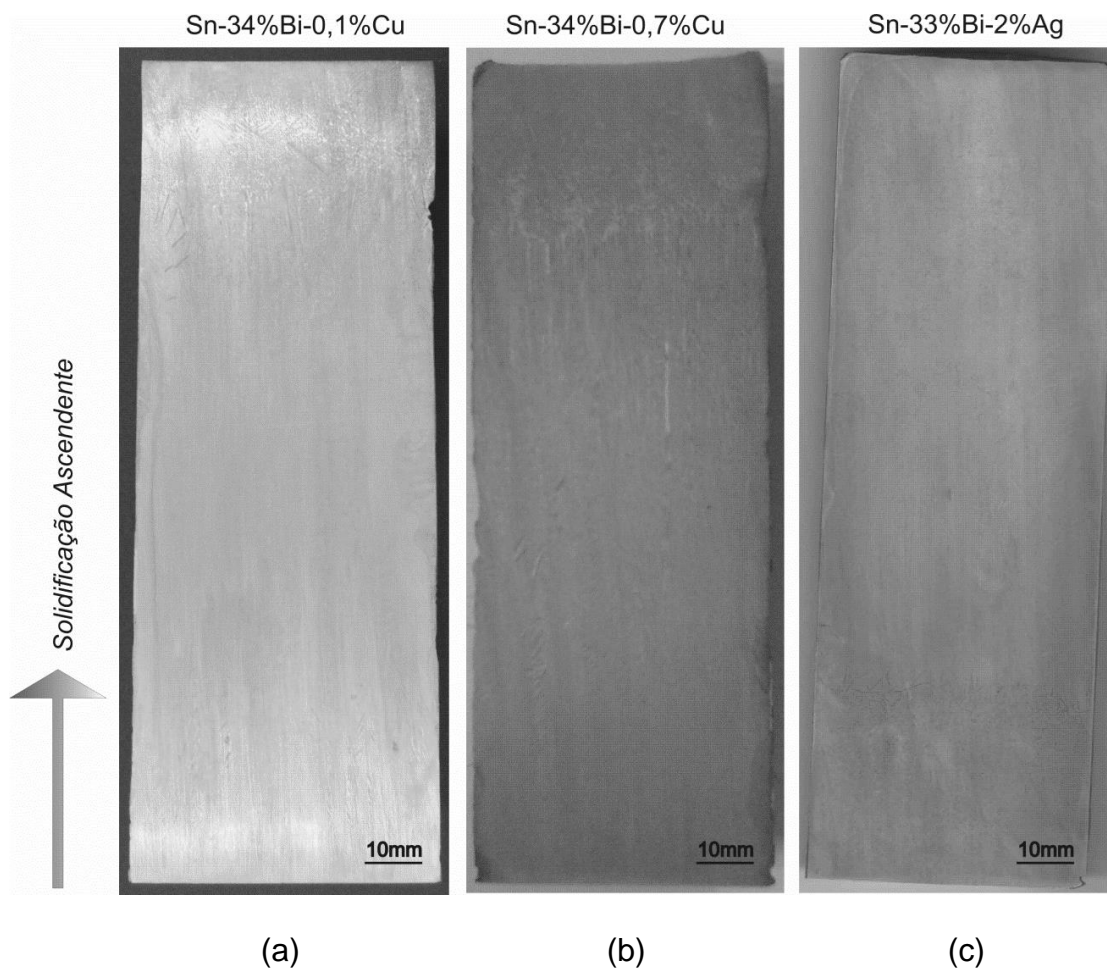


Figura 40 Macroestruturas longitudinais das ligas (a) liga Sn-34%Bi, (b) Sn-52%Bi, (c) Sn-58%Bi, (d) Sn-34%Bi-0,1%Cu, (e) Sn-34%Bi-0,7%Cu e (f) Sn-33%Bi-2%Ag.

Os perfis de segregação das ligas analisadas (Figura 41) confirmam suas respectivas composições químicas. A Figura 41 mostra os perfis experimentais de macrosegregação do Bi, Cu e Ag ao longo das ligas Sn-Bi, Sn-Bi-Cu e Sn-Bi-Ag solidificadas direcionalmente. Novamente, a discussão será voltada, primeiro, para as ligas binárias Sn-Bi e posteriormente, para as ligas ternárias Sn-Bi-Cu e Sn-Bi-Ag.

Na liga Sn-34%Bi, a concentração de Bi permanece praticamente constante ao longo do lingote, tendo proximidade com a composição nominal (Figura 41a). Para a liga Sn-52%Bi, observa-se que o teor de Bi é ligeiramente

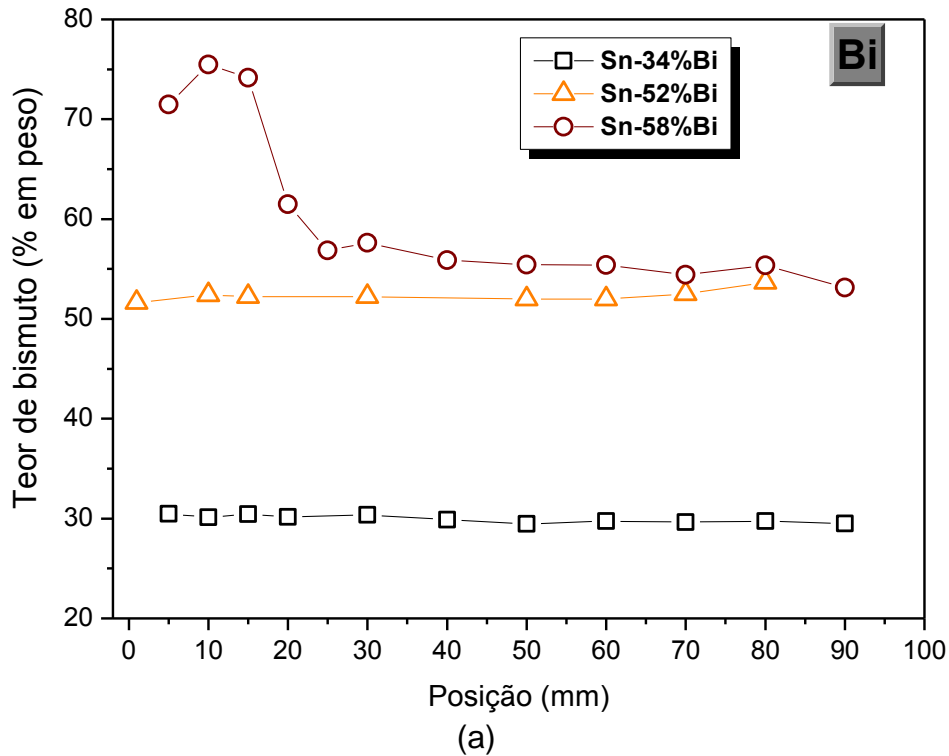
mais alto que a composição nominal para as posições mais afastadas da interface metal/molde. Isto indica uma ligeira tendência de segregação normal para o Bi. Por outro lado, a liga eutética Sn-58%Bi apresenta perfil de segregação inversa, onde o teor de Bi é maior (em torno de 73%) no início do lingote, diminuindo até manter um valor médio em torno da composição nominal. Essa diminuição da concentração de Bi nas regiões finais do lingote justifica o aparecimento das ilhas de Sn nestas regiões. A maior concentração de Bi no início do lingote é claramente refletida na microestrutura, a qual é caracterizada pela presença de placas de Bi nas regiões mais próximas à base do lingote Sn-58%Bi. Estes aspectos microestruturais serão apresentados na próxima seção deste Capítulo de Tese.

Para a liga Sn-58%Bi foi observado que a concentração de bismuto se mostrou mais alta no início do lingote, chegando a até aproximadamente 20% acima da nominal. Esse resultado pode ser associado ao maior valor de massa específica do Bi em relação ao Sn. Dessa forma, este componente pode ter ficado aprisionado na fronteira entre o sólido e o líquido durante a solidificação, fazendo com que esse se apresente em maiores concentrações nas posições iniciais do lingote, mais próximas à base refrigerada. Ao longo do restante do lingote a concentração se manteve próxima de 56-57% de bismuto (em peso), ou seja, bastante próximo da composição nominal da liga.

Para as ligas ternárias modificadas com cobre, observa-se uma macrossegregação de Bi ligeiramente na forma inversa (Figuras 41b), enquanto os perfis de concentração de cobre permanecem quase que constantes em torno das composições nominais, ou seja, 0,1% e 0,7%Cu (Figura 41c). Um perfil similar de macrossegregação foi reportado para a liga eutética Sn-0,7%Cu solidificada direcionalmente em regime transitório de fluxo de calor [99].

Para a liga Sn-33%Bi-2%Ag, o bismuto se manteve em torno de 33%Bi ao longo de todo o lingote, com leves flutuações, como mostra a Figura 41b. Por fim, o perfil de macrossegregação de prata (Figura 41c) mostra que este elemento está em grande parte acumulado na parte inferior do lingote, alcançando o dobro (4-5%Ag) do teor nominal, o que é típico de uma

macrossegregação inversa. O alto teor de Ag nas posições iniciais (0-35mm) pode estar associado com a maior densidade da Ag ( $9,3\text{g/cm}^3$ ), quando comparada com a densidade do Sn fundido ( $7\text{g/cm}^3$ ) [138]. Este fato pode facilitar o acúmulo de Ag na frente de solidificação e como consequência esta segregação seguir em direção à base refrigerada.





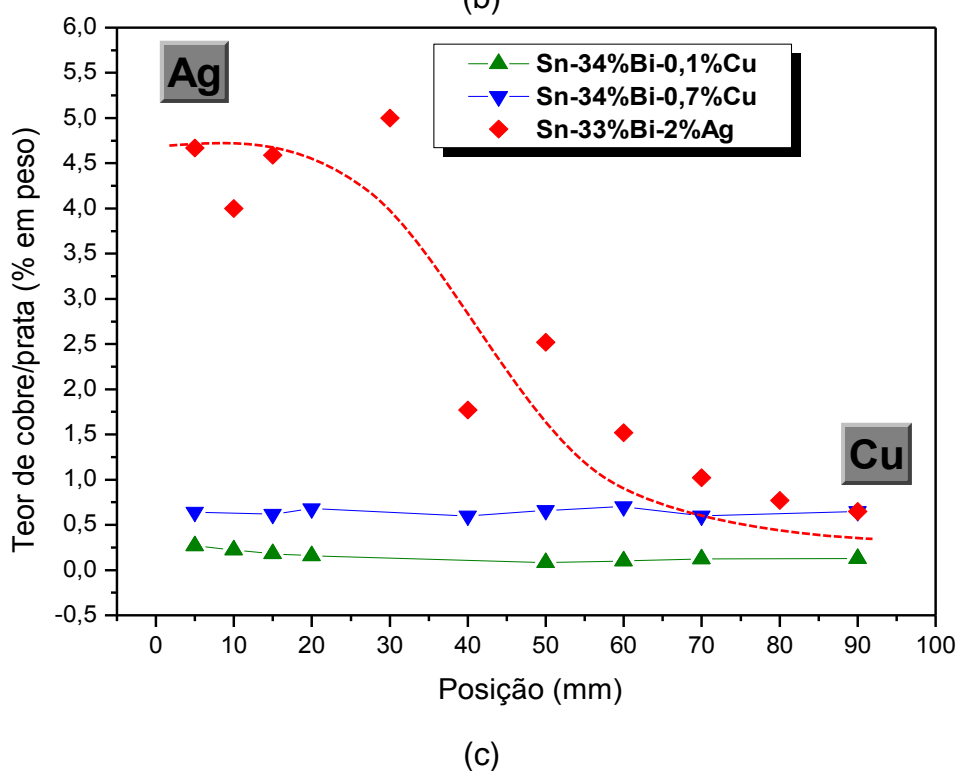
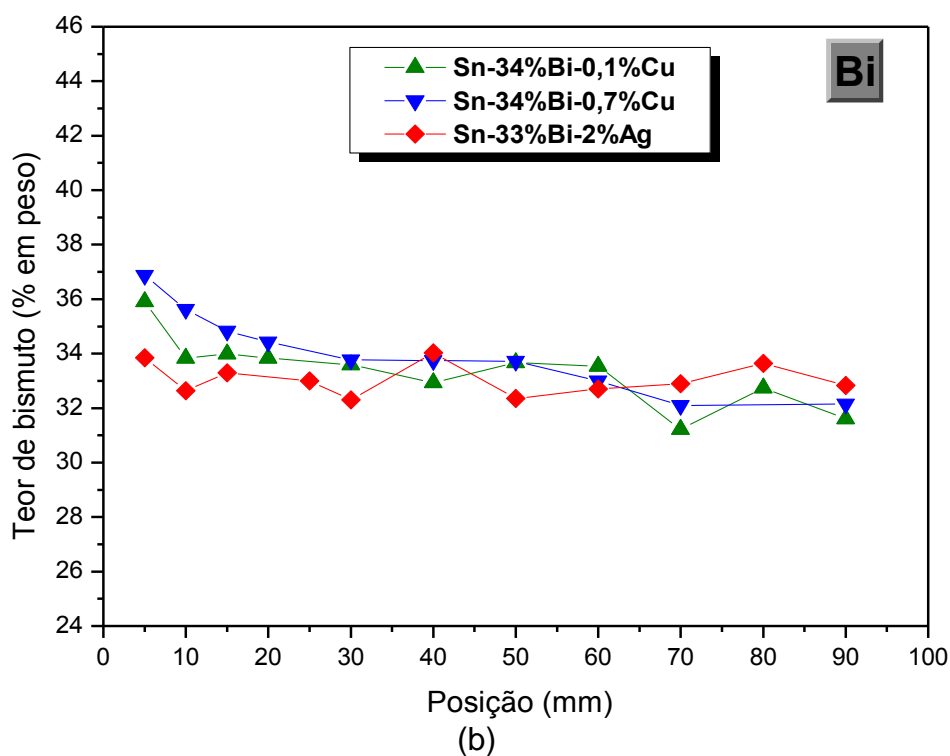


Figura 41 Perfis experimentais de macrosegregação ao longo dos lingotes (a) Sn-34%Bi, Sn-52%Bi e Sn-58%Bi para o Bi; (b) Sn-34%Bi-0,1%Cu, Sn-34%Bi-0,7%Cu e Sn-33%Bi-2%Ag para o Bi e (c) Sn-34%Bi-0,1%Cu, Sn-34%Bi-0,7%Cu e Sn-33%Bi-2%Ag para o Cu e a Ag. P é a posição a partir da interface metal/molde.

## 4.4 Microestruturas de Solidificação

### 4.4.1 Ligas Binárias Sn-Bi

As ligas Sn-34%Bi e Sn-52%Bi apresentaram crescimento dendrítico, enquanto que as microestruturas referentes à liga Sn-58%Bi mostraram predomínio de crescimento eutético. Assim, as microestruturas típicas longitudinais e transversais para as ligas Sn-34%Bi, Sn-52%Bi e Sn-58%Bi, respectivamente nas Figuras 42, 43, 44 e 45. Todas as microestruturas típicas obtidas por microscopia ótica são apresentadas em associação com os parâmetros térmicos de solidificação e parâmetros microestruturais. Todas as microestruturas apresentadas foram obtidas por microscopia ótica. Microestruturas mais refinadas podem ser notadas para posições mais próximas da base refrigerada, ao passo que microestruturas mais grosseiras são observadas para posições mais distantes. Isto está ligado aos valores de taxas de resfriamento e velocidades de solidificação, que diminuem à medida que se afastam da base refrigerada. Em todas as ligas estudadas, o eutético binário Sn-Bi é a estrutura predominante, sendo esta similar às estruturas obtidas para outros sistemas binários como Pb-Bi e Bi-Cd [109]. Ou seja, o eutético binário Sn-Bi apresenta duas escalas de tamanho: fino e grosseiro, onde o predomínio de uma destas estruturas na microestrutural final será dependente das variáveis térmicas de solidificação e do teor de Bi. Dentro deste eutético ainda surgem fases como lamelas alongadas ricas em Bi e o eutético tipo *fishbone* (Figura 45c), o qual está localizado preferencialmente ao lado destas lamelas ricas em Bi.

Observa-se que para as ligas hipoeutéticas Sn-34%Bi (Figura 42) e Sn-52%Bi (Figura 43), a microestrutura é constituída de dendritas de Sn com precipitados de Bi em seu interior, circundadas por um eutético lamelar binário, Sn-Bi. Com a finalidade de comparação entre estas duas ligas binárias, os perfis de Bi como uma função da fração sólida, gerados pelo modelo de Scheil, são apresentados na Figura 44. Os cálculos foram realizados considerando que a temperatura eutética para as ligas hipoeutéticas Sn-Bi é 139°C, com um coeficiente de redistribuição de soluto,  $k$ , igual a 0,37 ( $k = C_S / C_L = 21/57 =$

0,37), onde  $C_S$  e  $C_L$  são as composições de soluto no sólido e no líquido (limite de solubilidade no estado sólido e composição eutética de acordo com o correspondente diagrama de fases), respectivamente. De acordo com o modelo de Scheil, as frações de eutético para as ligas Sn-34%Bi e Sn-52%Bi são 45% e 88%, respectivamente. Durante a solidificação fora de equilíbrio, a composição do Bi varia do centro dendrítico até o centro da região interdendrítica adjacente (eutético), conforme Figura 44.

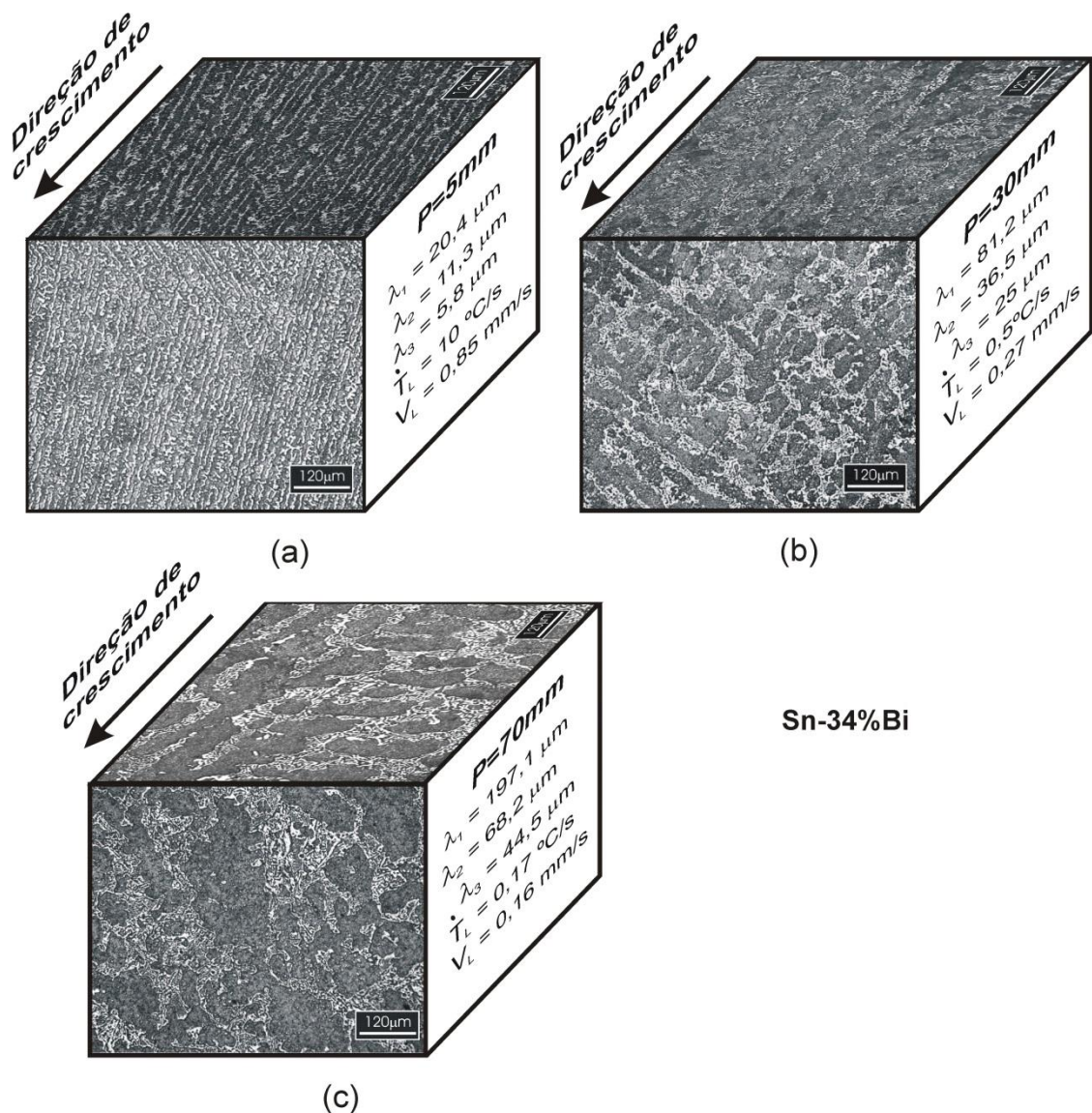


Figura 42 Microestruturas longitudinais e transversais típicas ao longo do lingote Sn-34%Bi para as posições: (a)  $P=5\text{mm}$ , (b)  $P=30\text{mm}$  e (c)  $P=70\text{mm}$

com seus respectivos espaçamentos dendríticos e variáveis térmicas de solidificação. P é a posição a partir da interface metal/molde.

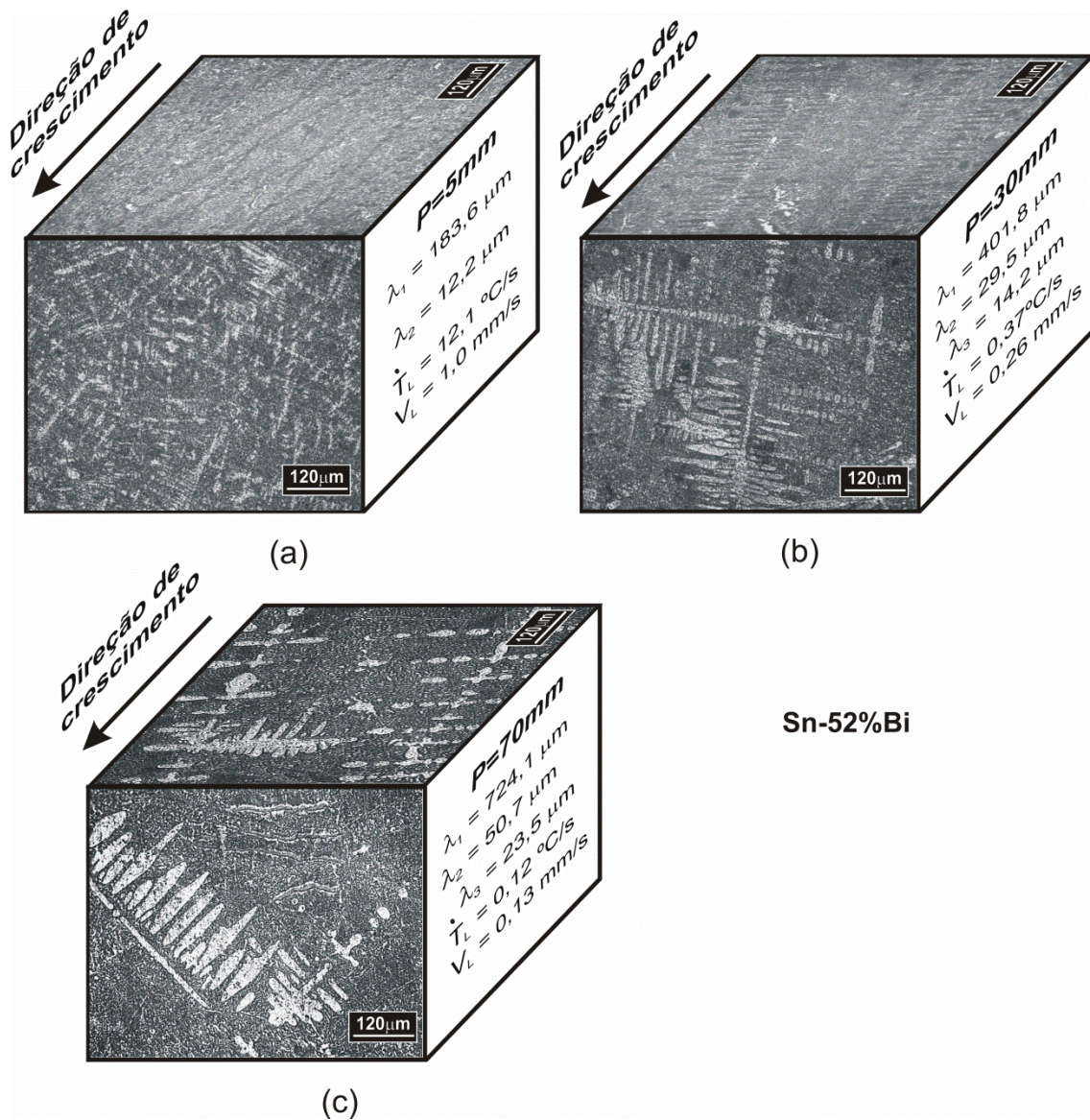


Figura 43 Microestruturas longitudinais e transversais típicas ao longo do lingote Sn-52%Bi para as posições: (a) P=5mm, (b) P=30mm e (c) P=70mm com seus respectivos espaçamentos dendríticos e variáveis térmicas de solidificação. P é a posição a partir da interface metal/molde.



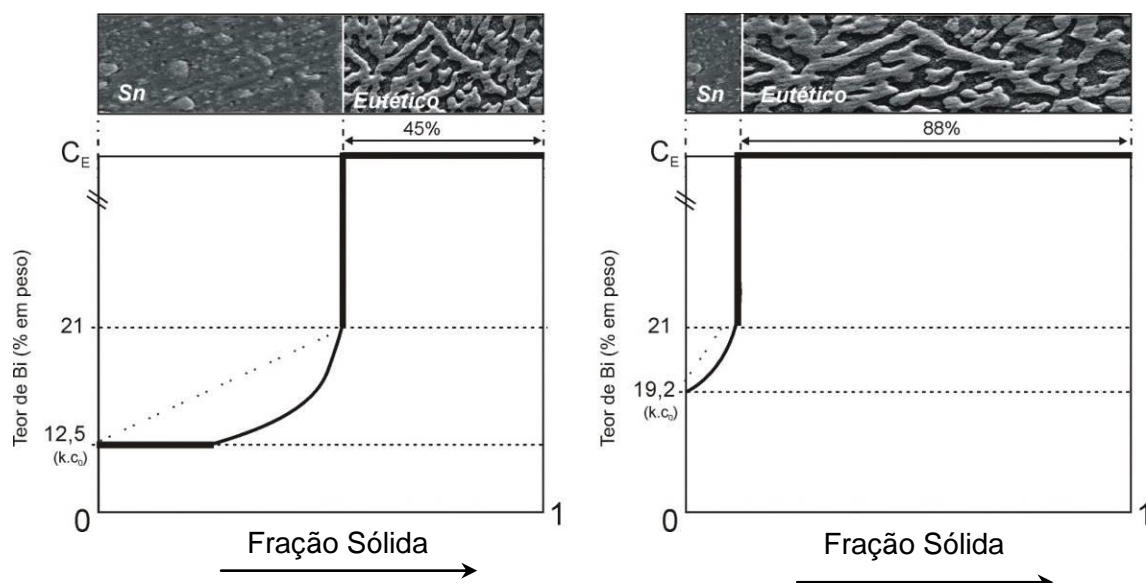
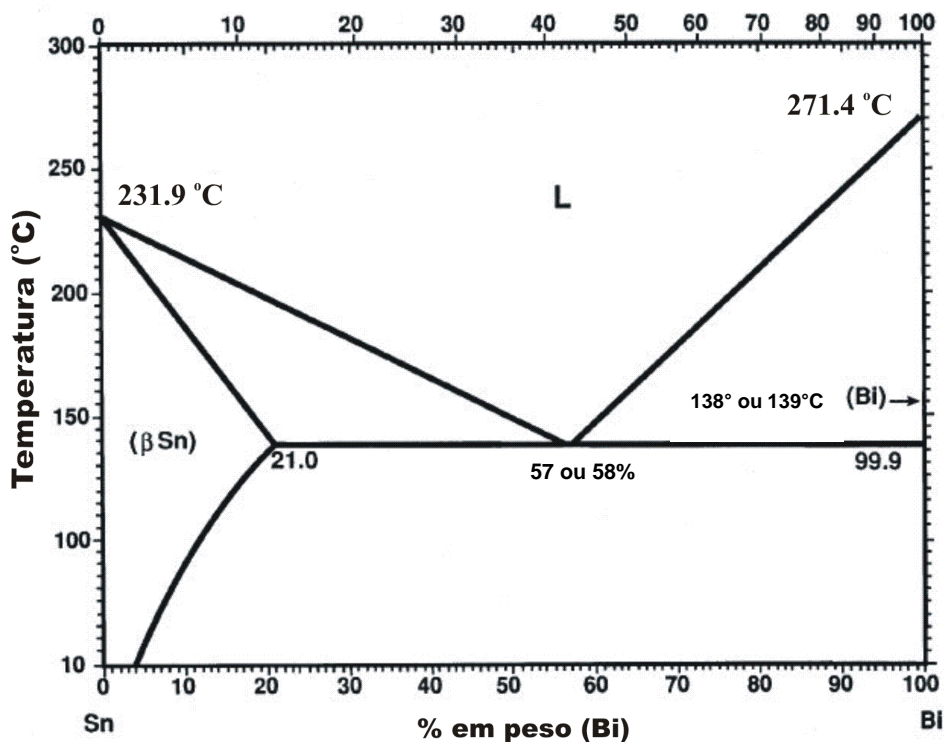


Figura 44 Evolução da fração sólida para as ligas hipoeutéticas (a) Sn-34%Bi e (b) Sn-52%Bi [32].

Em relação à liga eutética Sn-58%Bi (Figura 45c), nota-se que a microestrutura é composta predominantemente do eutético binário Sn-Bi,

placas de Bi (isoladas no início do lingote devido a maior concentração de Bi, conforme perfil de segregação da Figura 41a), *trifoils* de Bi e eutético tipo *fishbone*. Gigliotti *et. al.* [105], estudando o crescimento acoplado em ligas Sn-Bi, apontaram que, mesmo em regiões de maior concentração de bismuto em relação à composição eutética, pode haver uma formação contendo 100% de estrutura eutética. Essa formação eutética ocorre devido ao super-resfriamento e seria “liderada” pelo Bi (crescimento atômico facetado). Além disso, pela comparação das microestruturas das três ligas Sn-Bi associadas com as duas taxas de resfriamento (1,0°C/s e 0,3°C/s), pode-se ver a escala microestrutural aumenta com a diminuição da taxa de resfriamento para todos os casos.

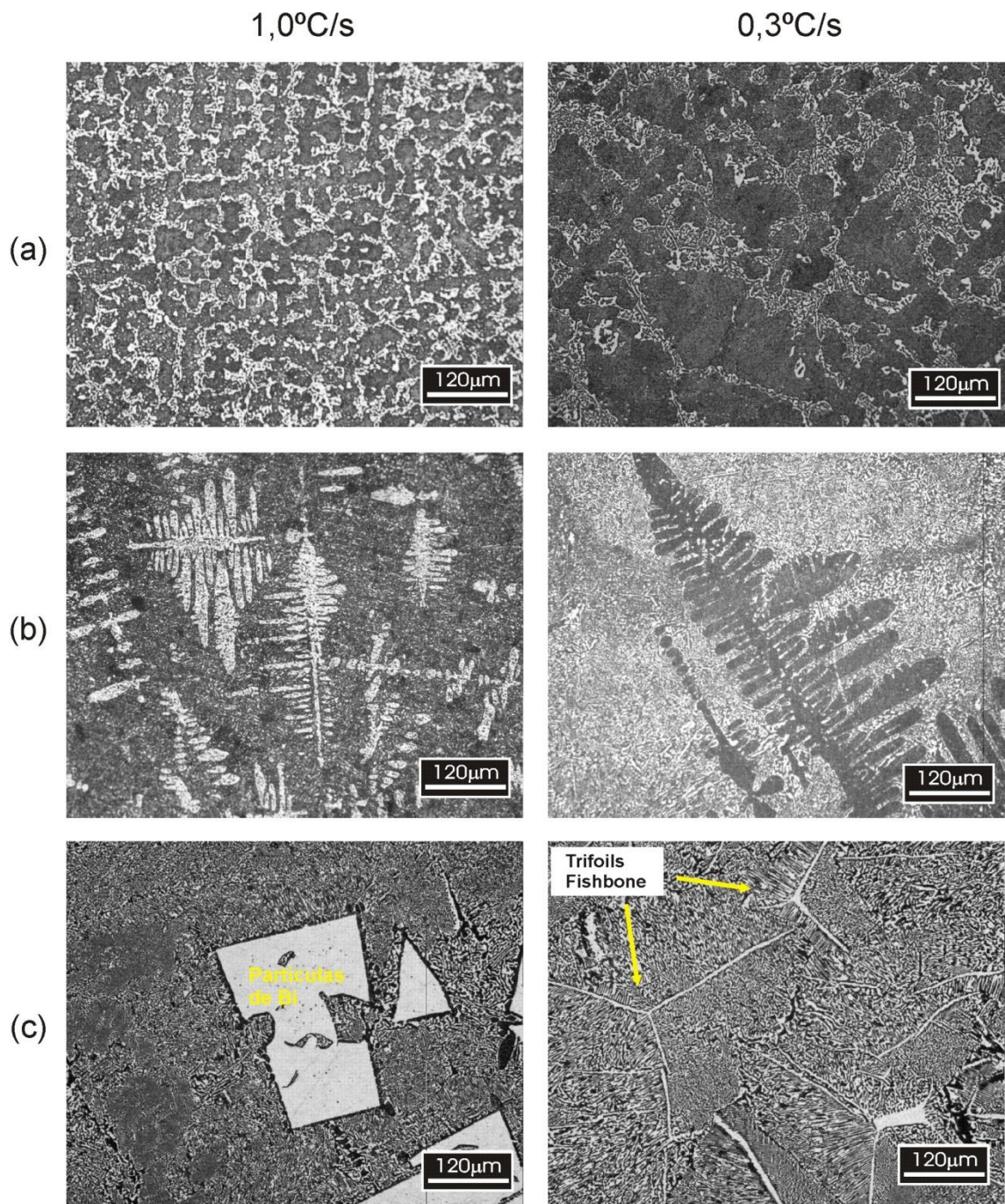


Figura 45 Microestruturas óticas representativas e detalhes das fases presentes considerando dois valores de taxa de resfriamento para as ligas (a) Sn-34%Bi, (b) Sn-52%Bi e(c) Sn-58%Bi.

#### 4.4.2 Ligas Ternárias Sn-Bi-X

Para melhorar o entendimento das microestruturas brutas de fusão analisadas nas ligas ternárias Sn-34%Bi-0,1%Cu, Sn-34%Bi-0,7%Cu e Sn-33%Bi-2%Ag - conforme mostram as Figuras 46, 47 e 48 - um esquema com as evoluções microestruturais para estas ligas é apresentado na Figura 49.

Considerando as ligas ternárias Sn-Bi-Cu e Sn-Bi-Ag, observa-se que as microestruturas são constituídas de dendritas  $\beta$ -Sn “decoradas” com partículas de Bi em seu interior, e circundadas por uma mistura eutética irregular (Bi+Sn) e seus respectivos compostos intermetálicos primários  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  e  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ . De forma similar às ligas binárias, há um engrossamento das estruturas para as posições mais afastadas da interface metal/molde. Para a liga modificada com 0,1%Cu, verifica-se uma menor fração de partículas primárias de  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ . Partículas primárias de  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  e  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  estão distribuídas de forma não uniforme ao longo dos lingotes Sn-Bi-Cu e Sn-Bi-Ag. Estes resultados estão de acordo com a distribuição observada por Takao *et. al.* [29] para intermetálicos  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  em ligas Sn-Bi-Cu.



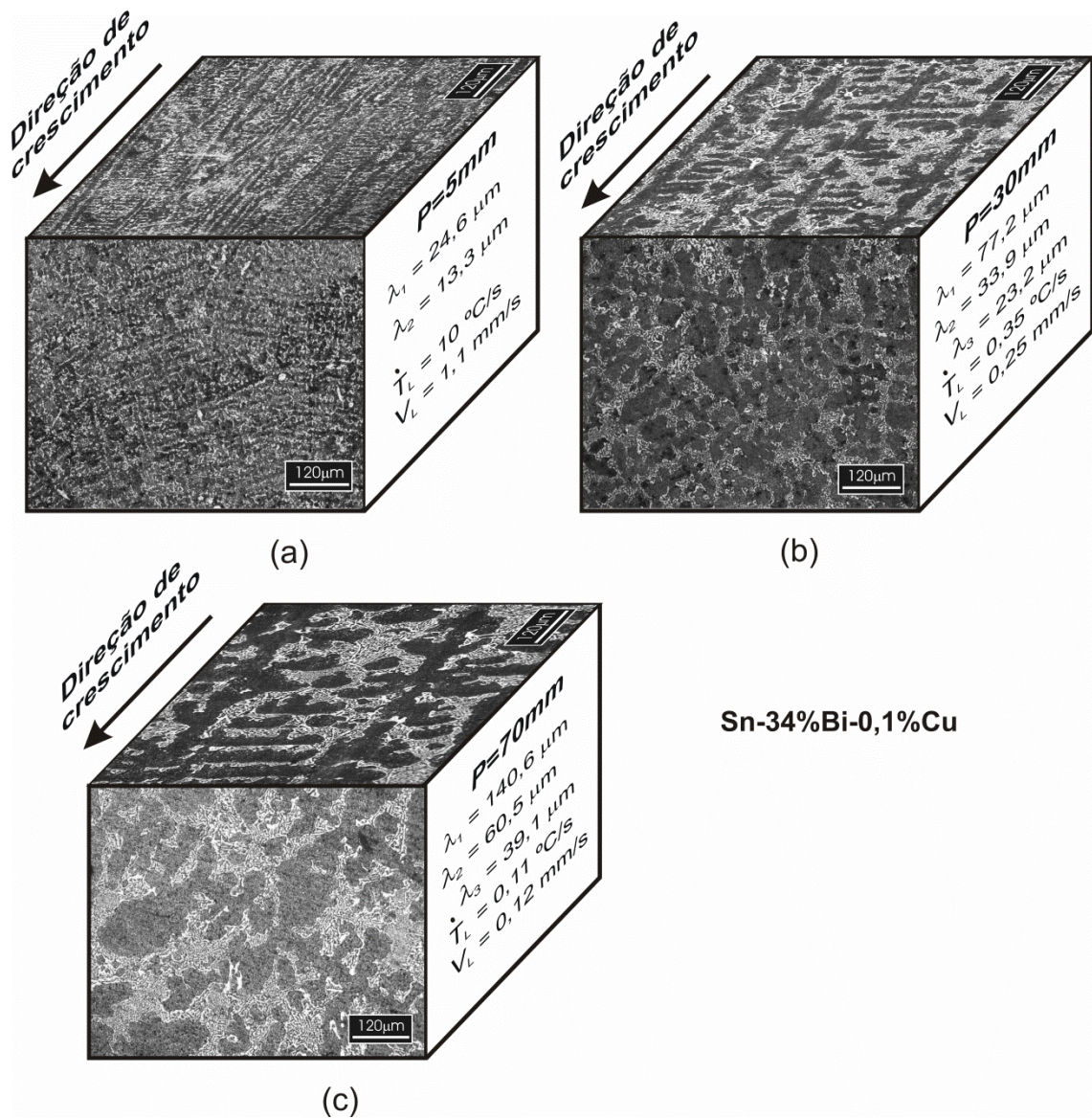


Figura 46 Microestruturas longitudinais e transversais típicas ao longo do lingote Sn-34%Bi-0,1%Cu para as posições: (a)  $P=5\text{mm}$ , (b)  $P=30\text{mm}$  e (c)  $P=70\text{mm}$  com seus respectivos espaçamentos dendríticos e variáveis térmicas de solidificação.  $P$  é a posição a partir da interface metal/molde.

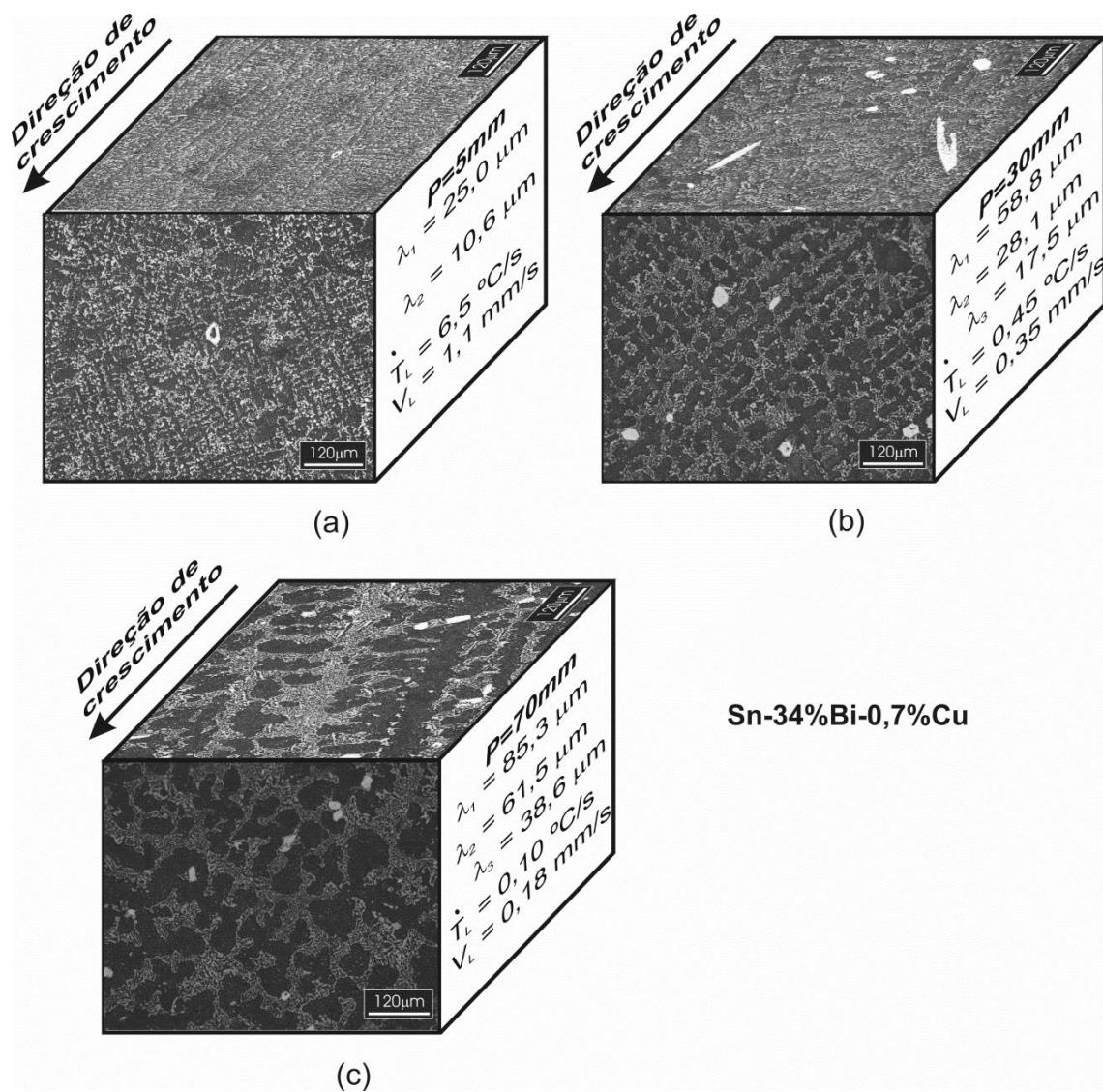


Figura 47 Microestruturas longitudinais e transversais típicas ao longo do lingote Sn-34%Bi-0,7%Cu para as posições: (a)  $P=5\text{mm}$ , (b)  $P=30\text{mm}$  e (c)  $P=70\text{mm}$  com seus respectivos espaçamentos dendríticos e variáveis térmicas de solidificação.  $P$  é a posição a partir da interface metal/molde.

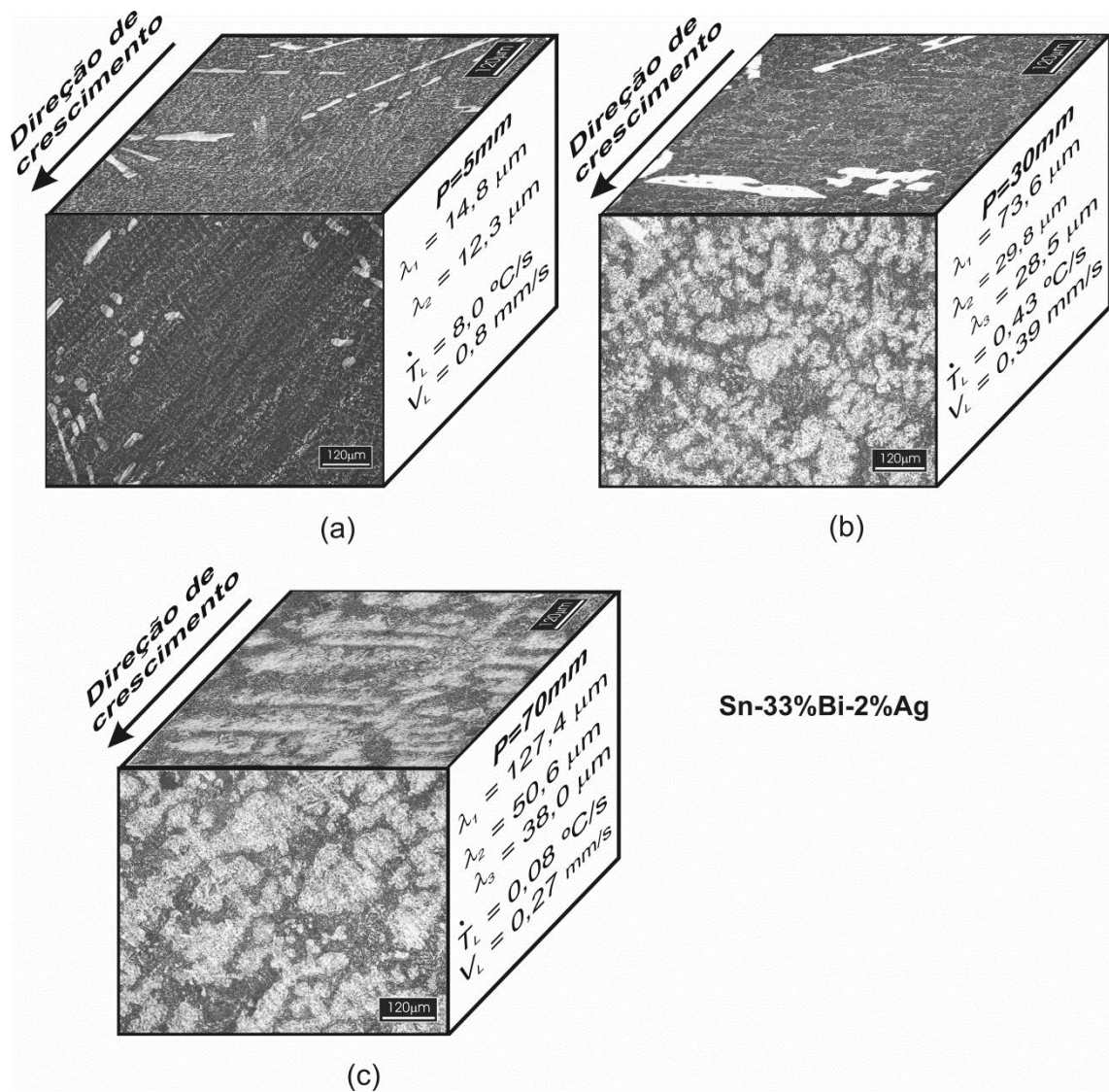
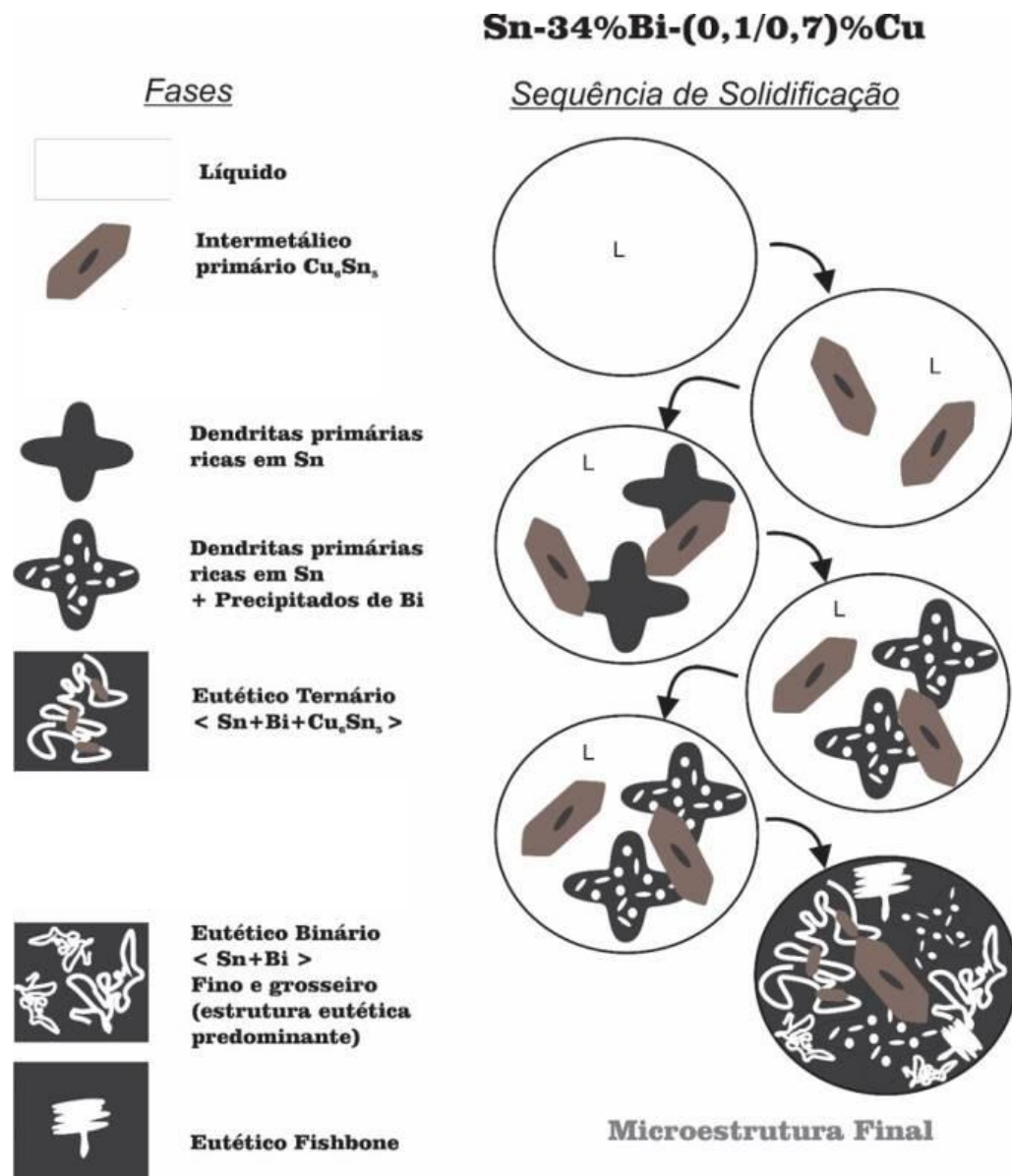
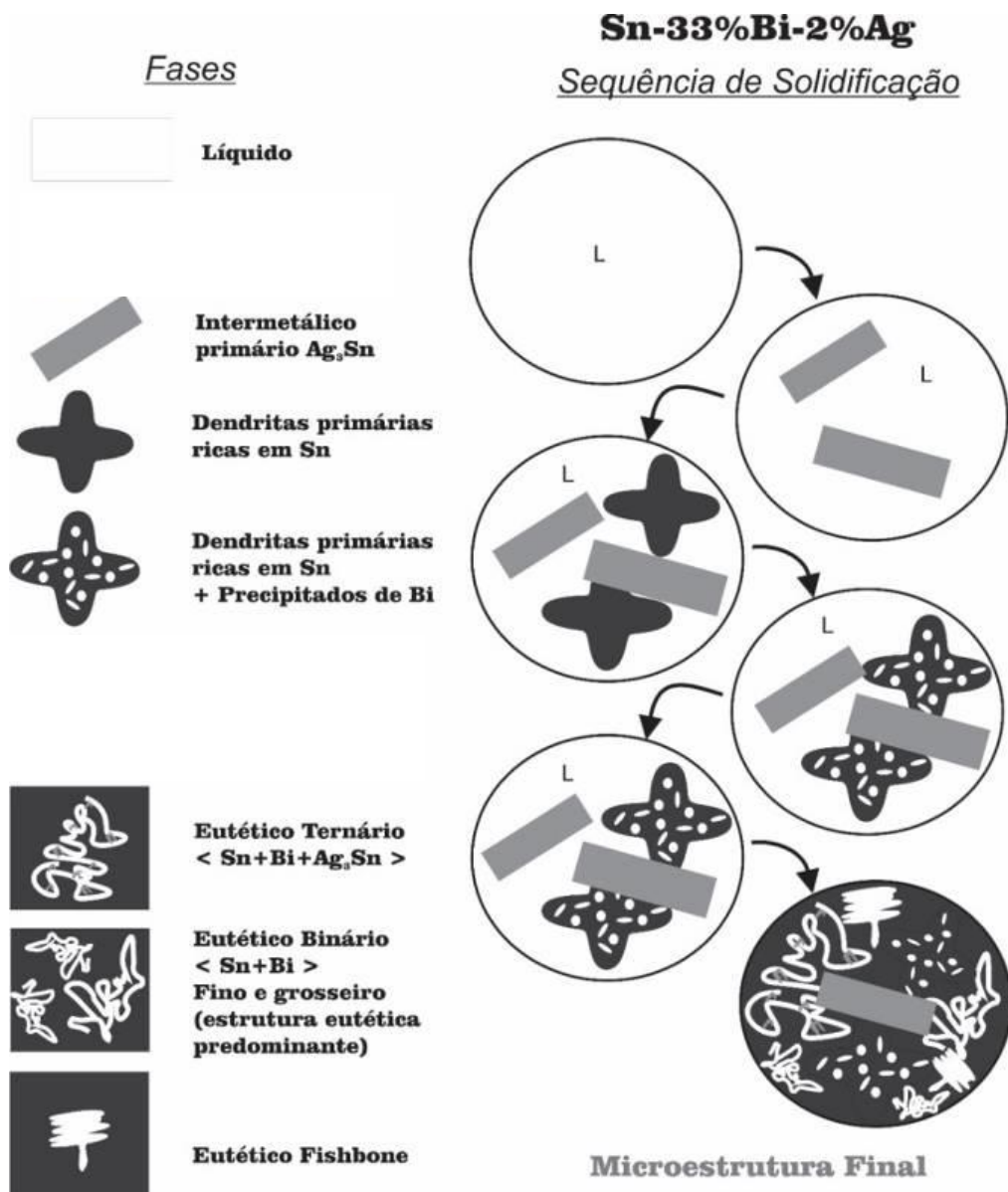


Figura 48 Microestruturas longitudinais e transversais típicas ao longo do lingote Sn-33%Bi-2%Ag para as posições: (a) P=5mm, (b) P=30mm e (c) P=70mm com seus respectivos espaçamentos dendríticos e variáveis térmicas de solidificação. P é a posição a partir da interface metal/molde.





(a)



(b)

Figura 49 Representação esquemática da sequência de formação de fases durante solidificação e resfriamento de ligas ternárias Sn-34%Bi-0,1%Cu, Sn-34%Bi-0,7%Cu e Sn-33%Bi-2%Ag.

#### 4.4.3 Análise do Surgimento de $\lambda_3$

Todas as ligas examinadas apresentaram crescimento dendrítico, com exceção da liga Sn-58%Bi. As microestruturas apresentadas na Figura 50 e 51 mostram onde os braços dendríticos terciários (indicados por setas amarelas),

os quais começaram a se desenvolver a partir das ramificações secundárias para cada liga estudada. As microestruturas obtidas por MEV pelos modos de operação elétrons secundários (SE) e retroespalhados (BSE) mostram a formação de ramificações terciárias para diferentes posições ao longo dos lingotes Sn-Bi, Sn-Bi-Cu e Sn-Bi-Ag, ou seja, para diferentes níveis de taxas de resfriamento ( $\dot{T}$ ) e teores de soluto. São destacadas as posições de surgimento de  $\lambda_3$  para cada liga.

Além disso, foram inseridas mais duas microestruturas obtidas por microscopia ótica (Figura 52) destacando o crescimento terciário na liga Sn-52%Bi. No caso desta liga um valor experimental de taxa de resfriamento está associado com o surgimento das ramificações terciárias, ou seja, estas estruturas surgem para  $\dot{T}_L < 1,5^\circ\text{C/s}$  (Figura 37c). Este mesmo valor não se confirma para o caso da liga Sn-34%Bi, cujo surgimento de  $\lambda_3$  está associado a valores mais elevados de  $\dot{T}_L$ . Um critério para surgimento de  $\lambda_3$  em ligas binárias Sn-Bi baseado só na taxa de resfriamento não parece realista, necessitando incorporar os efeitos de outros parâmetros do processo de solidificação nesta análise, como por exemplo,  $V_L$  e  $C_0$ .

Já no caso das ligas ternárias Sn-33%Bi-2%Ag e Sn-34%Bi-0,7%Cu, um fator paramétrico relacionando  $\dot{T}$  e os teores de Cu e Ag pode ser sugerido para descrever o surgimento de  $\lambda_3$ , considerando uma concentração de Bi constante. Um fator paramétrico de 0,65 foi determinado para o crescimento terciário das ligas Sn-34%Bi-0,7%Cu e Sn-33%Bi-2%Ag, ou seja, para razões  $(\dot{T} / C_{0-Ag, Cu}) \leq 0,65$  (Figura 38c), um arranjo dendrítico com  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  e  $\lambda_3$  será formado. A liga modificada com 0,1%Cu não foi analisada tendo em vista a baixa concentração de cobre empregada na modificação. Em um trabalho recente, um fator de 0,45 seguindo a mesma abordagem caracterizou o crescimento terciário em ligas Sn-Ag-Cu [21].

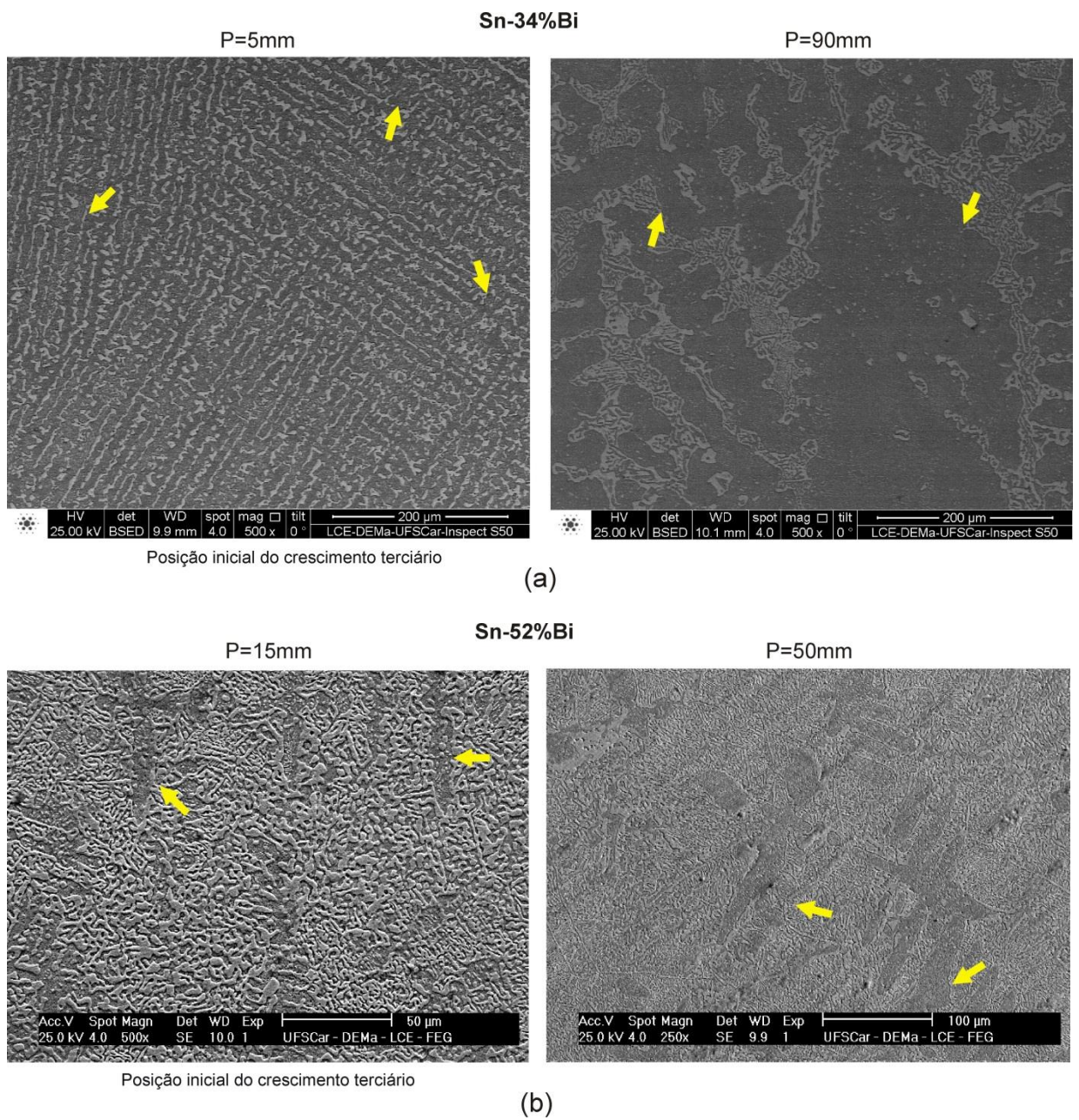


Figura 50 Microestruturas MEV correspondentes às seções transversais destacando o crescimento terciário nas ligas binárias (a) Sn-34%Bi e (b) Sn-52%Bi solidificadas direcionalmente. P é a posição a partir da interface metal/molde.







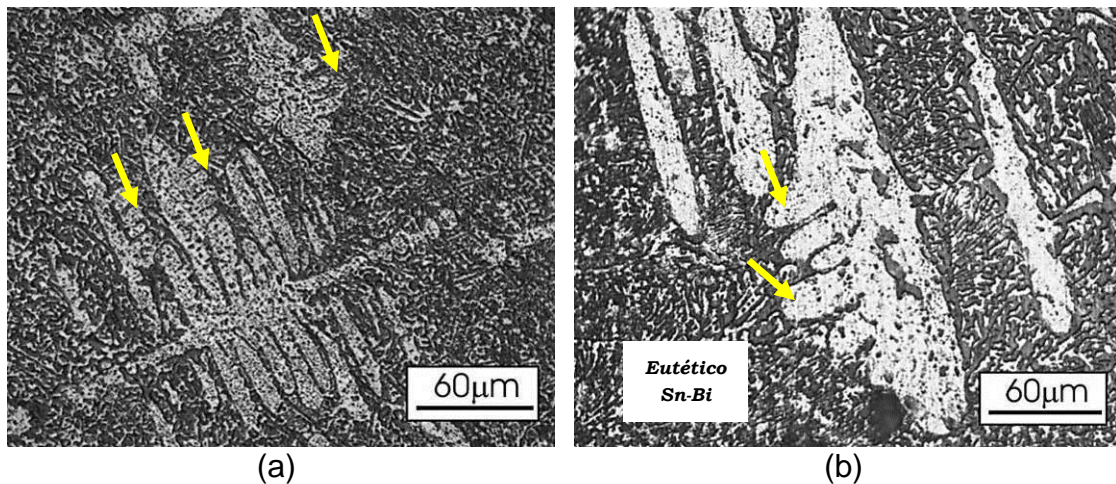


Figura 52 Imagens óticas destacando ramificações dendríticas terciárias para a liga Sn-52%Bi solidificada direcionalmente nas posições: (a) P=15mm e (b) P=70mm a partir da interface metal/molde.

#### 4.5 Caracterização das Zonas de Precipitações e das Regiões Eutéticas por DRX e MEV/EDS

##### 4.5.1 Precipitados de Bi na matriz rica em Sn

A distribuição, morfologia e tamanho dos precipitados de Bi são características que devem ser mais bem investigadas, uma vez que estas poderão afetar de forma direta as propriedades mecânicas finais de ligas Sn-Bi com e sem adição de elementos de liga. Estes precipitados, apesar de serem identificados e reportados nas microestruturas dessas ligas por meio da literatura especializada [29,33,41,45], ainda não foram devidamente relacionados com variáveis térmicas de solidificação como taxa de resfriamento, e também com a variação do teor de Bi e/ou adição de terceiros elementos de liga. Neste sentido, as Figuras 53 e 54 apresentam imagens MEV destacando a distribuição, as morfologias e os tamanhos médios das partículas de Bi para as ligas estudadas, considerando dois níveis de taxa de resfriamento. A Tabela 4.2 resume estes valores.

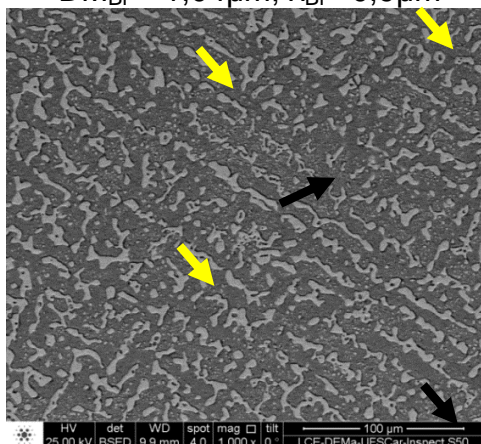
De um modo geral, nota-se que os precipitados de Bi estão distribuídos de forma não uniforme dentro das regiões dendríticas ricas em Sn. As regiões

com maior e menor fração de partículas estão destacadas por setas pretas e amarelas. Além disso, é possível observar, que para as todas as ligas examinadas, estas partículas de Bi possuem duas morfologias características, tanto esféricas quanto elipsoidais. Isso indica que as morfologias encontradas para as partículas de Bi são as mesmas de maneira independente dos teores de soluto, como Bi, Cu e Ag considerados.

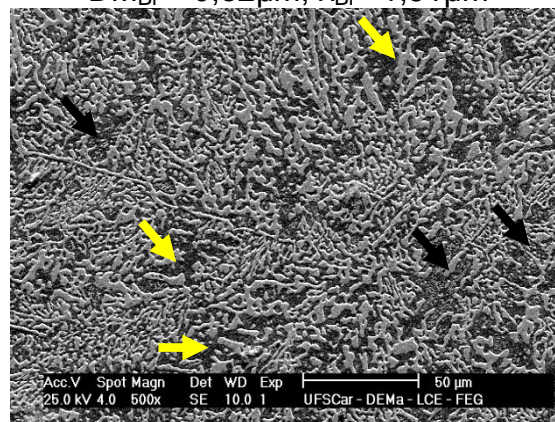
Comparando, primeiramente, as ligas hipoeutéticas Sn-Bi, nota-se que o aumento do teor de Bi promove um ligeiro refinamento tanto do diâmetro médio quanto no espaçamento entre partículas de Bi (Tabela 4.2). Por outro lado, quando se analisa as ligas ternárias em comparação com a liga binária Sn-34%Bi, pode-se ver que as adições de Cu e Ag promovem um ligeiro engrossamento tanto no diâmetro médio quanto no espaçamento entre estas partículas. Com relação às ligas modificadas com Cu, as concentrações de Cu de 0,1% ou 0,7%Cu afetam ligeiramente estas características ( $DM_{Bi}$  e  $\lambda_{Bi}$ ).



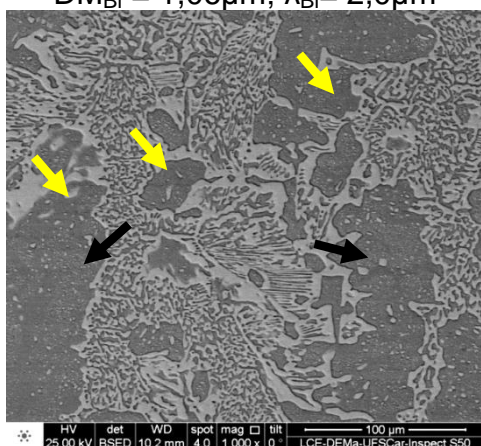
<< Sn-34%Bi >>  
**P=5mm** →  $\dot{T}_L=10,0^\circ\text{C/s}$  /  $V=1,0\text{mm/s}$   
 $DM_{Bi} = 1,04\mu\text{m}$ ;  $\lambda_{Bi} = 0,9\mu\text{m}$



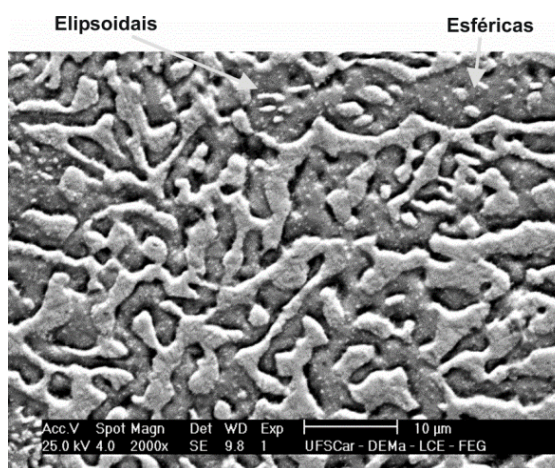
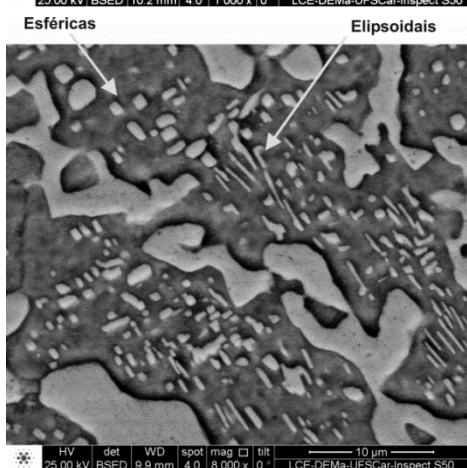
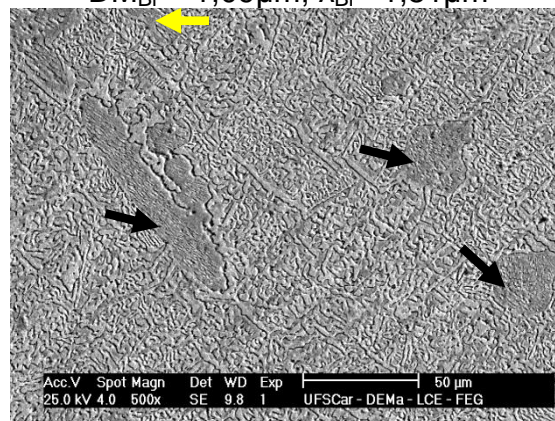
<< Sn-52%Bi >>  
**P=5mm** →  $\dot{T}_L=12,1^\circ\text{C/s}$  /  $V=1,0\text{mm/s}$   
 $DM_{Bi} = 0,82\mu\text{m}$ ;  $\lambda_{Bi} = 1,91\mu\text{m}$



**P=90mm** →  $\dot{T}_L=0,1^\circ\text{C/s}$  /  $V=0,13\text{mm/s}$   
 $DM_{Bi} = 1,06\mu\text{m}$ ;  $\lambda_{Bi} = 2,0\mu\text{m}$



**P=90mm** →  $\dot{T}_L=0,06^\circ\text{C/s}$  /  $V=0,13\text{mm/s}$   
 $DM_{Bi} = 1,09\mu\text{m}$ ;  $\lambda_{Bi} = 1,81\mu\text{m}$



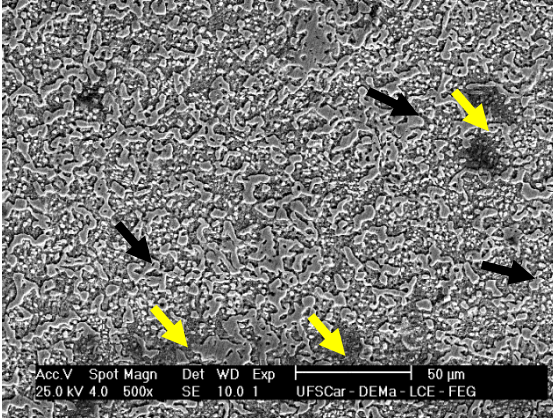
(a)

(b)

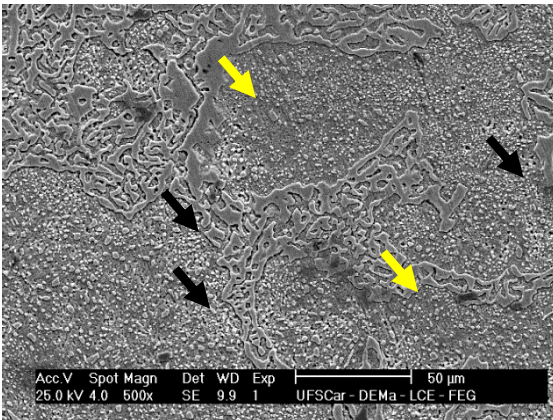
Figura 53 Imagens MEV destacando a distribuição, a morfologia e o tamanho médio de partículas de Bi na microestrutura das ligas (a) Sn-34%Bi e (b) Sn-52%Bi. P é a posição a partir da interface metal/molde.



<< Sn-34%Bi-0,1%Cu >>  
**P=5mm** →  $\dot{T}_L=10,0^\circ\text{C/s}$  /  $V=1,1\text{mm/s}$   
 $DM_{Bi} = 1,26\mu\text{m}$ ;  $\lambda_{Bi} = 2,21\mu\text{m}$

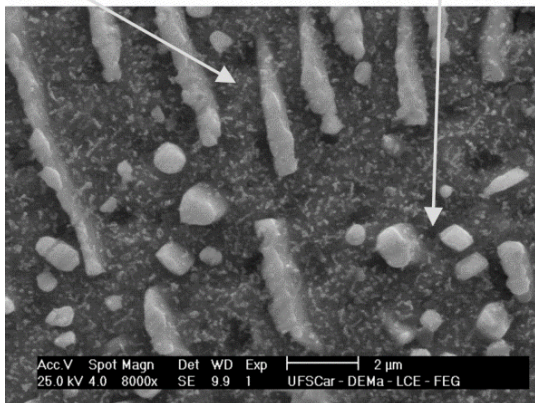


**P=90mm** →  $\dot{T}_L=0,03^\circ\text{C/s}$  /  $V=0,1\text{mm/s}$   
 $DM_{Bi} = 1,20\mu\text{m}$ ;  $\lambda_{Bi} = 2,01\mu\text{m}$



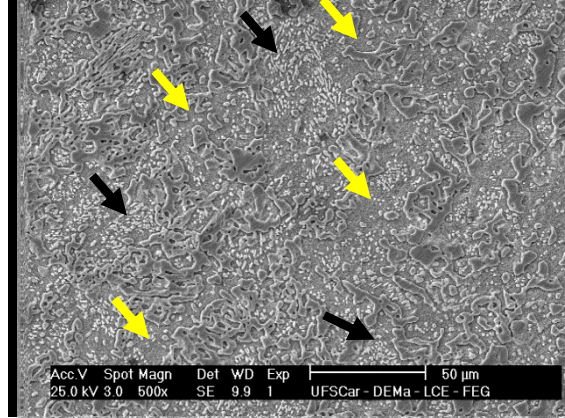
Elipsoidais

Esféricas

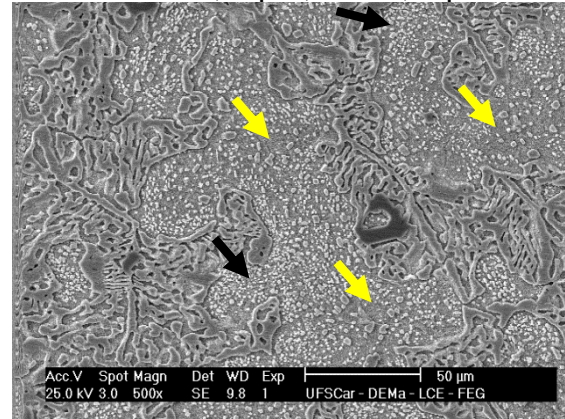


(a)

<< Sn-34%Bi-0,7%Cu >>  
**P=5mm** →  $\dot{T}_L=6,5^\circ\text{C/s}$  /  $V=1,47\text{mm/s}$   
 $DM_{Bi} = 1,02\mu\text{m}$ ;  $\lambda_{Bi} = 1,60\mu\text{m}$

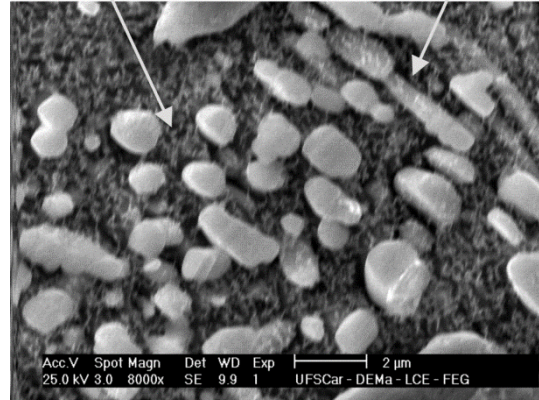


**P=90mm** →  $\dot{T}_L=0,05^\circ\text{C/s}$  /  $V=0,15\text{mm/s}$   
 $DM_{Bi} = 1,64\mu\text{m}$ ;  $\lambda_{Bi} = 2,20\mu\text{m}$



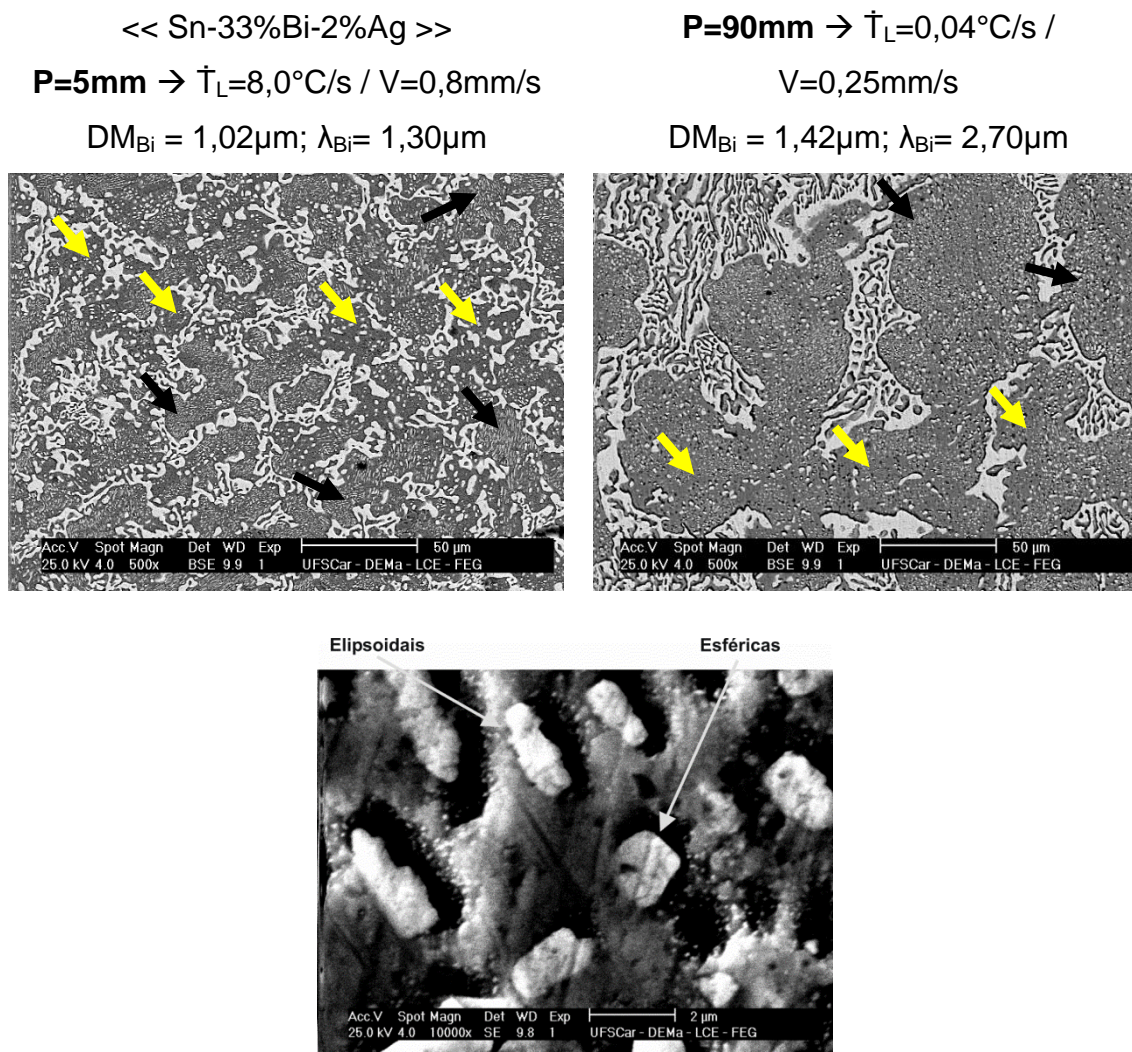
Esféricas

Elipsoidais



(b)





(c)

Figura 54 Imagens MEV destacando a distribuição, a morfologia e o tamanho médio de partículas de Bi na microestrutura das ligas ternárias (a) Sn-34%Bi-0,1%Cu, (b) Sn-34%Bi-0,7%Cu e (c) Sn-33%Bi-2%Ag. P é a posição a partir da interface metal/molde.

Tabela 4.2 Valores de diâmetro médio e espaçamento dos precipitados de Bi, conforme a taxa de resfriamento nas ligas Sn-Bi, Sn-Bi-Cu e Sn-Bi-Ag.

Liga	$\dot{T}$ (°C/s)	$DM_{Bi}$ (μm)	$\lambda_{Bi}$ (μm)
Sn-34%Bi	10,00	1,04	0,90
	0,10	1,06	2,00
Sn-52%Bi	12,10	0,82	1,91
	0,06	1,09	1,81
Sn-34%Bi-0,1%Cu	10,00	1,26	2,21
	0,03	1,20	2,01
Sn-34%Bi-0,7%Cu	6,50	1,02	1,60
	0,05	1,64	2,20
Sn-34%Bi-2,0%Ag	8,00	1,02	1,30
	0,04	1,42	2,70

## 4.5.2 Estruturas Eutéticas

### 4.5.2.1 Ligas Binárias Sn-Bi

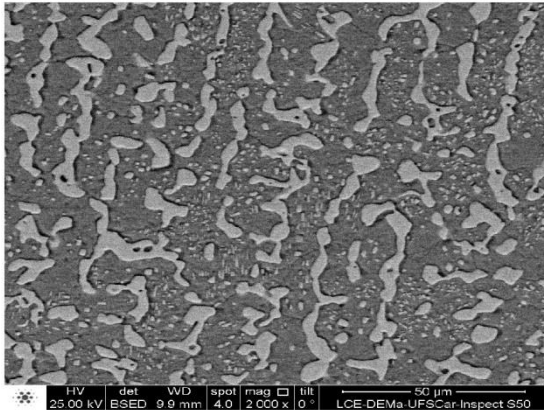
Típicas imagens de MEV das ligas hipoeutéticas Sn-34%Bi e Sn-52%Bi são apresentadas na Figura 55 com uma visão dos detalhes microestruturais associados com a formação das estruturas eutéticas lamelares. Camadas alternadas das fases ricas em Sn e Bi podem ser caracterizadas por regiões cinza claro e cinza escura, respectivamente. As microestruturas se tornam mais refinadas para as maiores taxas de resfriamento.

Considerando as ligas binárias Sn-Bi, pode-se notar que as ligas Sn-34%Bi e Sn-52%Bi apresentaram eutético do tipo irregular, enquanto que a liga eutética Sn-58% (Figura 56) mostrou um eutético do tipo regular complexo, onde dois tipos de regiões são observados: uma região de padrão repetitivo e outra de orientação aleatória [46]. Esta última configuração pode ser incluída na classe de eutéticos descontínuos chamado de “escrita chinesa” ou do inglês, “chinese script”. Estruturas denominadas *trifolds* (lamelas de ricas em Bi) foram

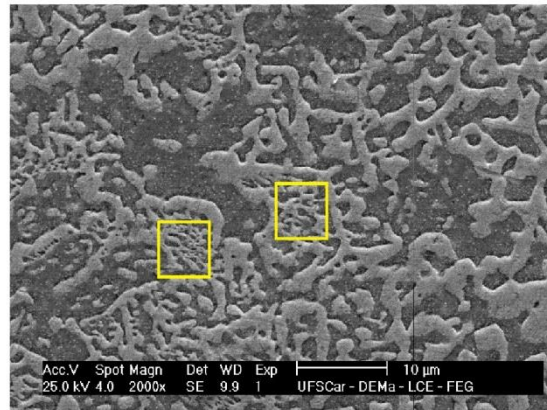
detectadas ao longo das ligas binárias Sn-Bi, com regiões de eutético *fishbone* preferencialmente adjacentes a estas. Chadwick [107] reportou estruturas similares aos *trifolds* para ligas eutéticas Zn-(ZnMg) solidificadas sob baixíssimas taxas de resfriamento, denominadas “estruturas angulares”. Mokhtari e Nishikawa [108] mencionaram que tais estruturas são decorrentes de uma mudança de direção de crescimento do Bi nos limites da zona de crescimento acoplado deste sistema.

Em geral, todas as ligas exibiram eutético binários com duas escalas de tamanho, grosseiro e fino (destacado com quadrados pretos), sendo o eutético grosseiro a estrutura predominante em todas as microestruturas e o eutético fino disposto de forma mais isolada. Estas “ilhas” de eutético fino podem estar associadas a instabilidades térmicas locais e composicionais, levando a formação de estruturas eutéticas mais refinadas. O eutético *fishbone* foi observado ao longo do lingote de todas as ligas examinadas, sendo menos evidente para a liga Sn-34%Bi. Em geral, os valores de espaçamento eutético, fino ( $\lambda_{\text{fino}}$ ) e grosseiro ( $\lambda_{\text{grosseiro}}$ ), aumentam ligeiramente à medida que a distância da base refrigerada é aumentada em todos os lingotes avaliados.

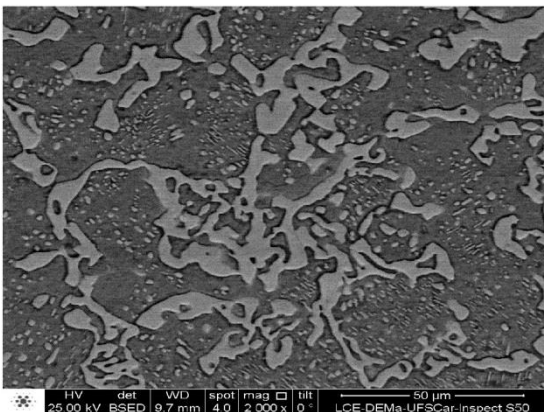
Sn-34%Bi/ P=5mm/12°C/s



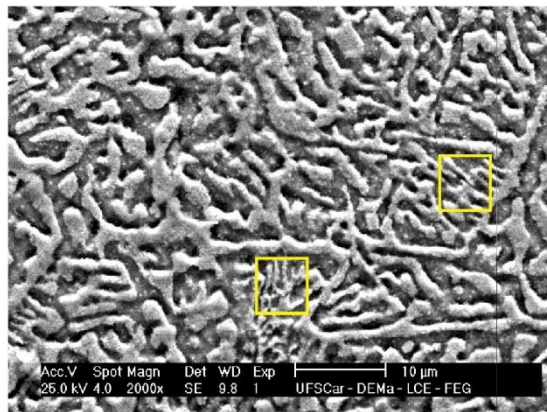
Sn-52%Bi/ P=5mm/12°C/s



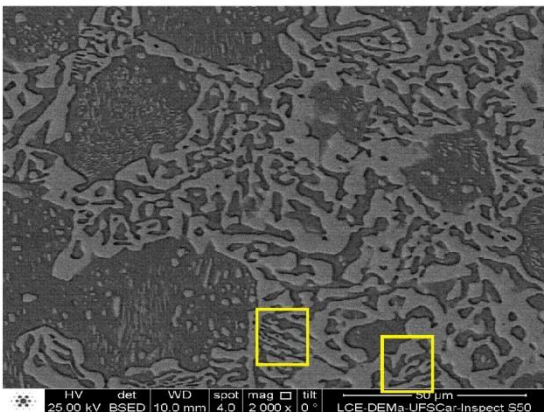
Sn-34%Bi/ P=20mm/1°C/s



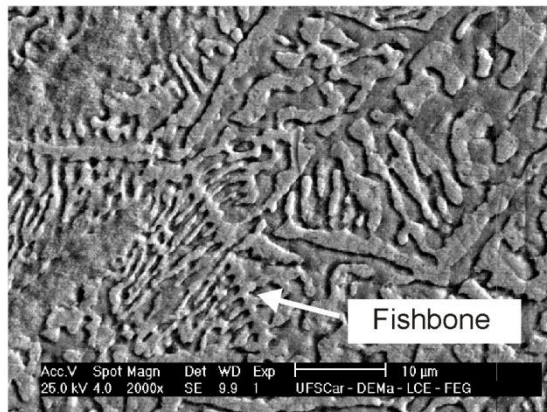
Sn-52%Bi/ P=20mm/1°C/s



Sn-34%Bi/ P=40mm/0,3°C/s



Sn-52%Bi/ P=40mm/0,3°C/s



(a)

(b)

Figura 55 Microestruturas obtidas por MEV para as ligas (a) Sn-34%Bi e (b) Sn-52%Bi considerando as taxas de resfriamento: 12°C/s, 1°C/s e 0,3°C/s. P é a posição a partir da interface metal/molde.



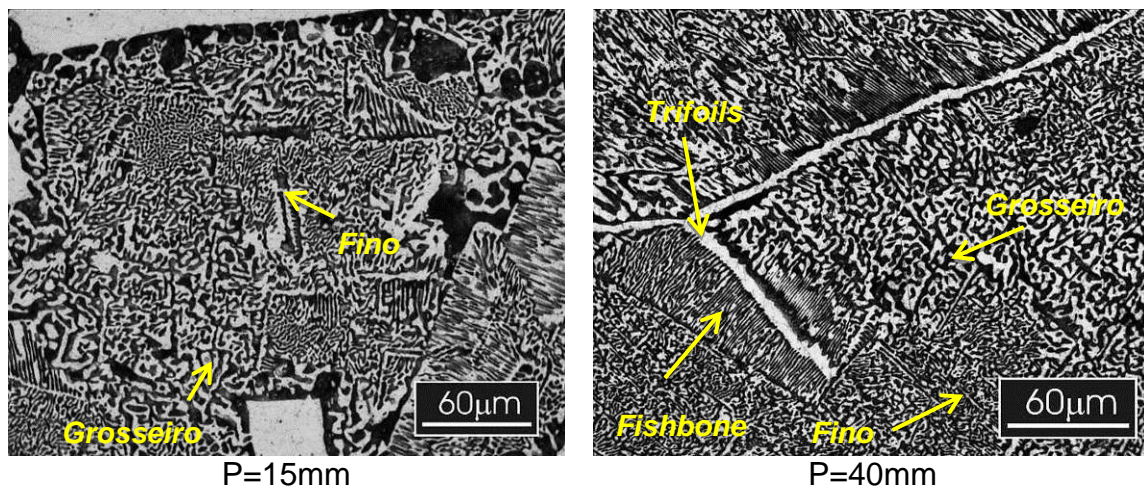


Figura 56 Imagens obtidas por MEV destacando as estruturas eutéticas para a liga Sn-58%Bi. A presença de dois diferentes arranjos eutéticos (grossoiro e fino) é enfatizada para duas diferentes posições (P) a partir da interface metal/molde.

#### 4.5.2.2 Ligas Ternárias Sn-Bi-X

Considerando as ligas ternárias Sn-Bi-Cu e Sn-Bi-Ag, observam-se microestruturas compostas por eutéticos binários irregulares Sn-Bi com duas escalas de grandeza, fino e grossoiro (Figura 57) e por eutéticos ternários Sn-Bi-Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> e Sn-Bi-Ag<sub>3</sub>Sn (Figura 58), sendo o eutético binário a estrutura predominante ao longo de todos os lingotes. O eutético fino está destacado pela inserção de quadrados pretos. As regiões de eutético ternário aparecem como “ilhas isoladas” em meio ao eutético binário. Apesar do extensivo estudo de ligas Sn-Bi-Cu e Sn-Bi-Ag, raríssimos são os pesquisadores [29,50,51,118] que mencionaram a formação de eutéticos ternários presentes nestes sistemas. Assim, a descrição dos eutéticos ternários Sn-Bi-Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> e Sn-Bi-Ag<sub>3</sub>Sn neste trabalho é de grande contribuição para literatura especializada em ligas com base em Sn-Bi.



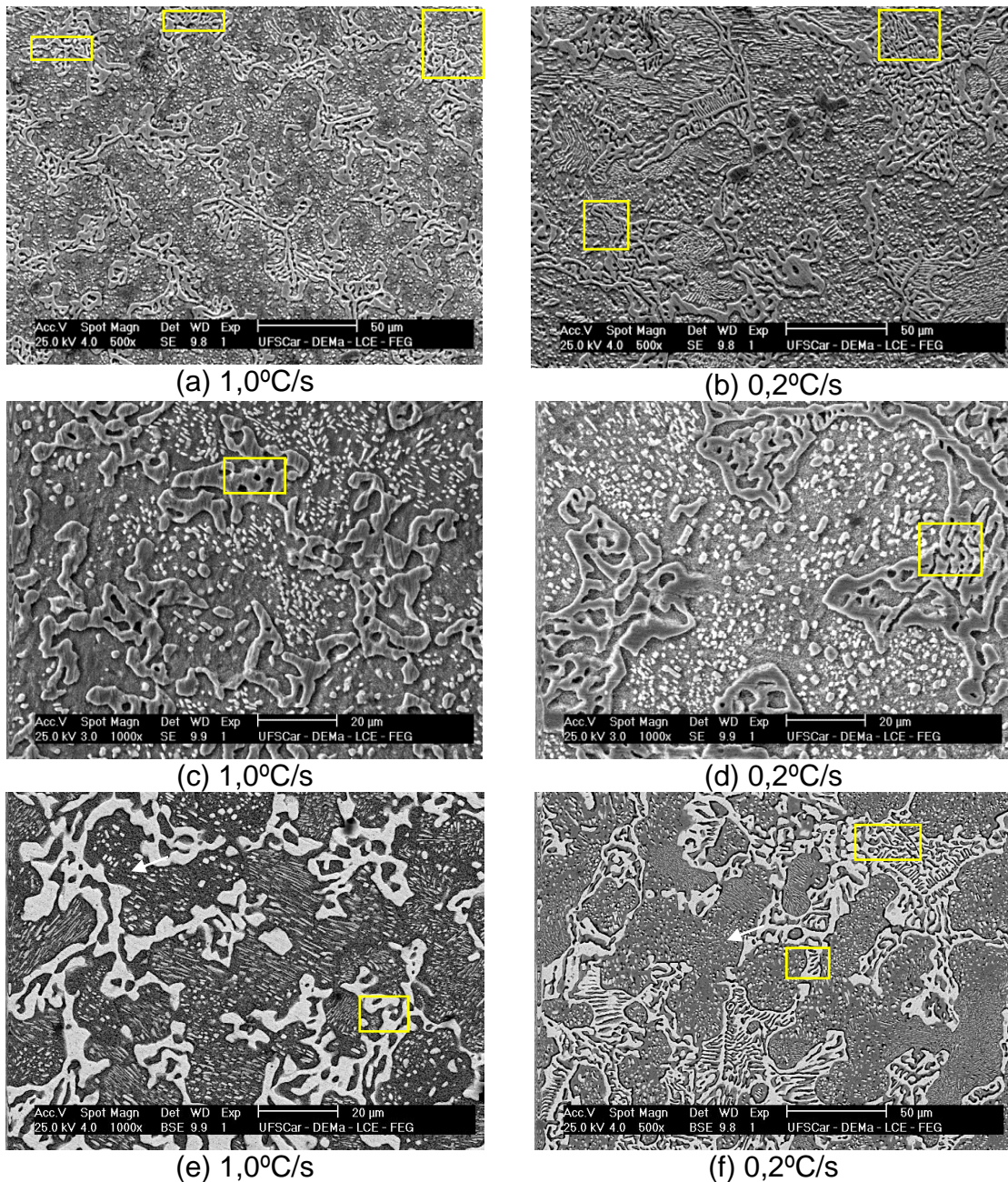
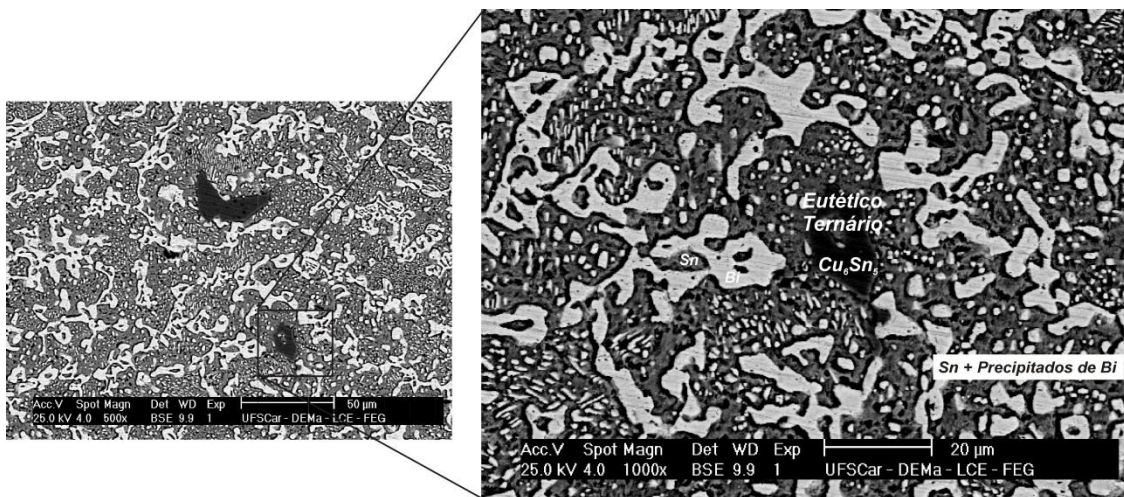


Figura 57 Imagens MEV destacando as estruturas eutéticas Sn-Bi para as ligas (a,b) Sn-34%Bi-0,1%Cu, (c,d) Sn-34%Bi-0,7%Cu e (e,f) Sn-33%Bi-2%Ag, considerando duas diferentes taxas de resfriamento, 1°C/s e 0,2°C/s.

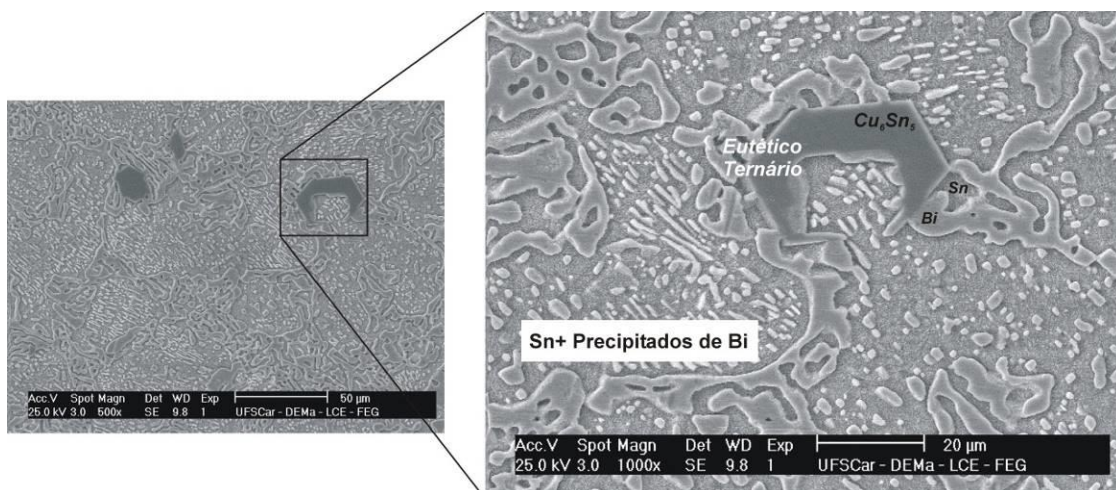
Os intermetálicos  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  e  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  constituintes do eutético ternário possuem morfologias do tipo placa, similares àquelas encontradas para as partículas primárias e típicas de fases facetadas. As partículas de  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  e  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  têm formatos de losangos (curtos ou alongados) e retângulos (curtos ou



alongados), respectivamente. Kim *et. al.* [139] reportaram morfologias similares para intermetálicos  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  e  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  em ligas Sn-Ag-Cu. Analisando os valores de  $\lambda_{\text{fino}}$  e  $\lambda_{\text{grosseiro}}$ , pode-se ver que as adições de Cu e Ag na liga Sn-34%Bi promovem um engrossamento dos espaçamentos eutéticos fino e grosseiro. Isto parece indicar que a presença dos intermetálicos  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  e  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  como fases constituintes do eutético ternário, incluso na mistura eutética, proporciona aumento dos valores de  $\lambda_{\text{fino}}$  e  $\lambda_{\text{grosseiro}}$  nas ligas ternárias Sn-Bi-0,1% e 0,7%Cu e Sn-Bi-2,0%Ag.



(a)



(b)

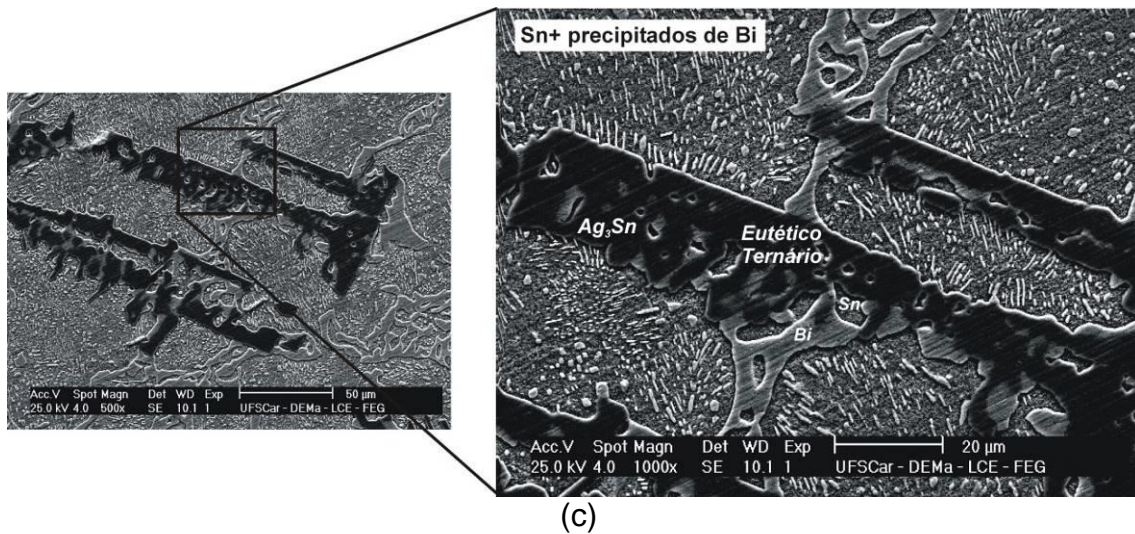


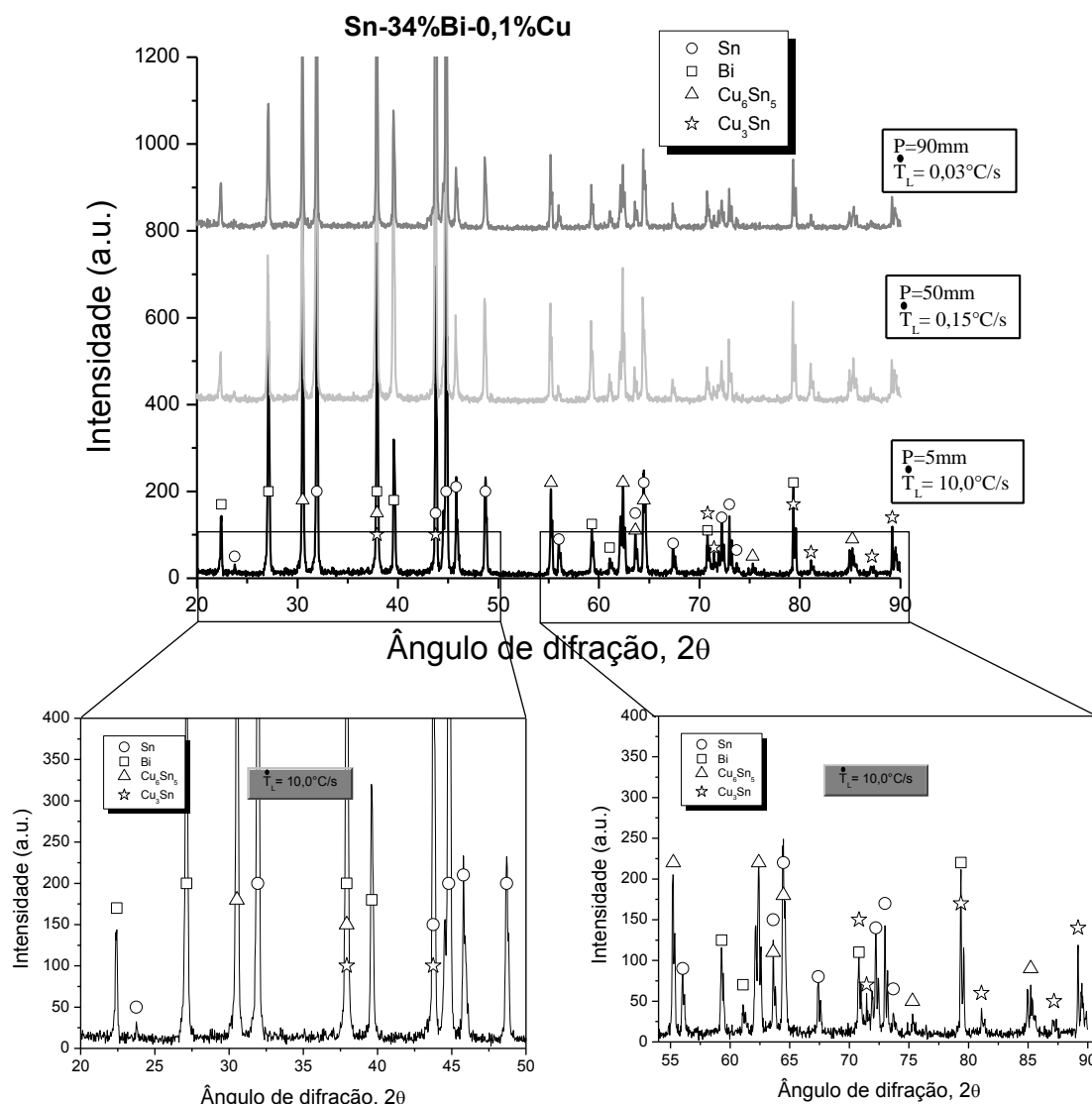
Figura 58 Microestruturas obtidas por MEV destacando as estruturas eutéticas ternárias para as ligas (a) Sn-34%Bi-0,1%Cu, (b) Sn-34%Bi-0,7%Cu e (c) Sn-33%Bi-2%Ag.

#### 4.5.3 Difratogramas de Raios-X

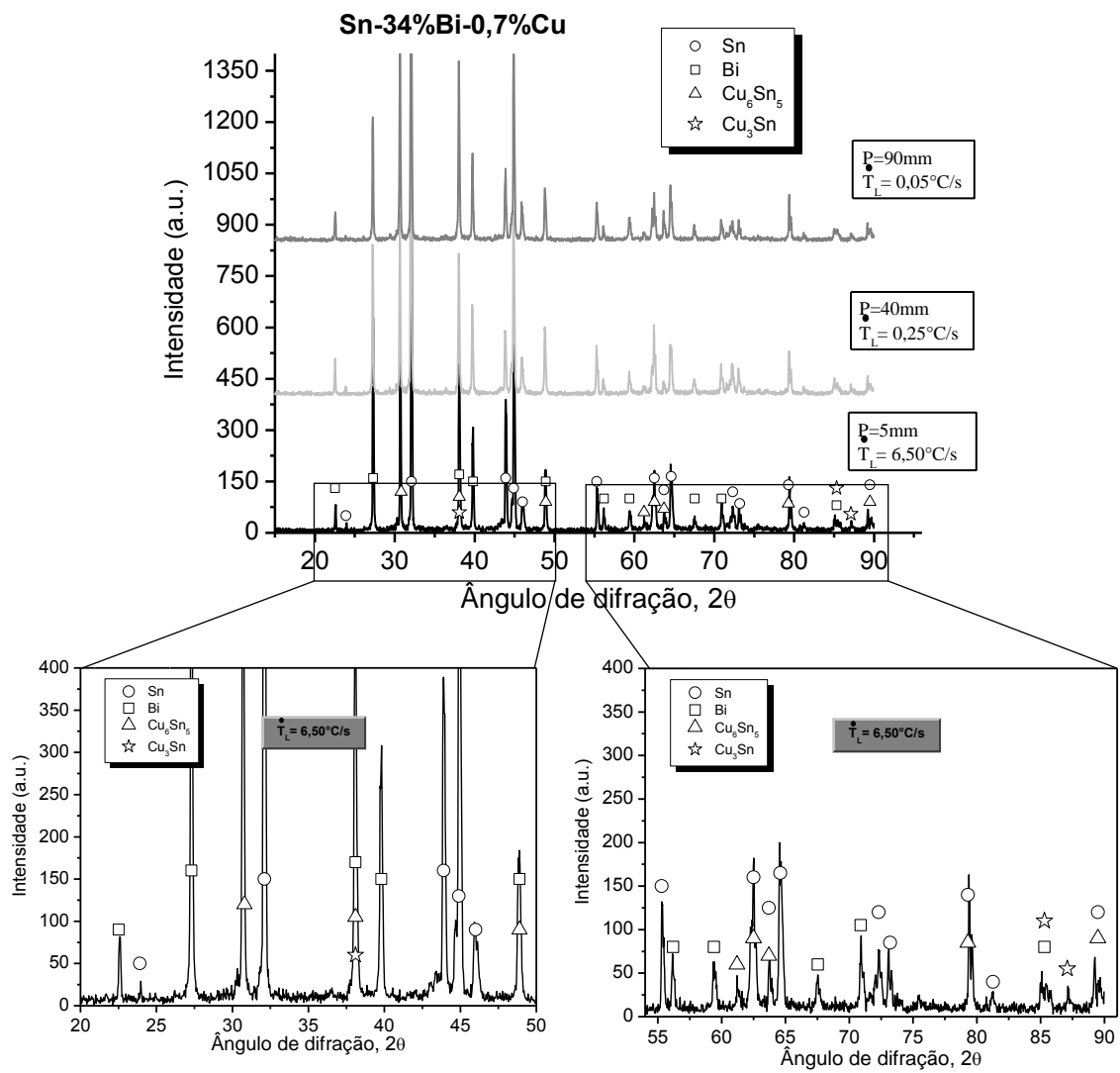
A análise de DRX foi realizada apenas para ligas ternárias, uma vez que estas apresentam partículas intermetálicas tanto como fase primária quanto fase constituinte dos eutéticos ternários nas ligas Sn-Bi-Cu e Sn-Bi-Ag. Portanto, a elucidação da natureza dos intermetálicos pode ser auxiliada pela técnica de DRX.

Difratogramas de raios-x para as ligas ternárias Sn-Bi-Cu e Sn-Bi-Ag são apresentados na Figura 59. Três diferentes posições foram examinadas ao longo de cada lingote abrangendo uma faixa representativa de taxas de resfriamento. As Figuras 59a e 60b mostram a presença de picos associados com os compostos intermetálicos  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  e  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ , uma fase rica em Sn e outra rica em Bi, para as ligas Sn-34%Bi-0,1%Cu e 0,7%Cu, respectivamente. Apesar da não identificação de partículas  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  por meio de microscopia eletrônica, picos de raios-x característicos foram detectados. Em geral, considerando as ligas Sn-Bi-Cu não se verifica uma tendência nas intensidades dos picos correspondentes as fases identificadas em função da variação da taxa de resfriamento para as três posições monitoradas.

A Figura 59c exibe os picos característicos de compostos intermetálicos  $Ag_3Sn$ , de uma fase rica em Sn e de outra rica em Bi. No caso das partículas de  $Ag_3Sn$ , as intensidades associadas diminuem para posições mais afastadas da base refrigerada (menores valores de  $\dot{T}_L$ ). Este resultado está de acordo com os dados de macrossegregação da liga Sn-Bi-Ag (Figura 41c), que mostra que o teor de Ag diminui para tais regiões. Com relação à fase rica em Bi, nota-se uma diminuição das intensidades dos picos com a redução da taxa de resfriamento, enquanto a fase rica em Sn não apresenta uma tendência definida.



(a)



(b)

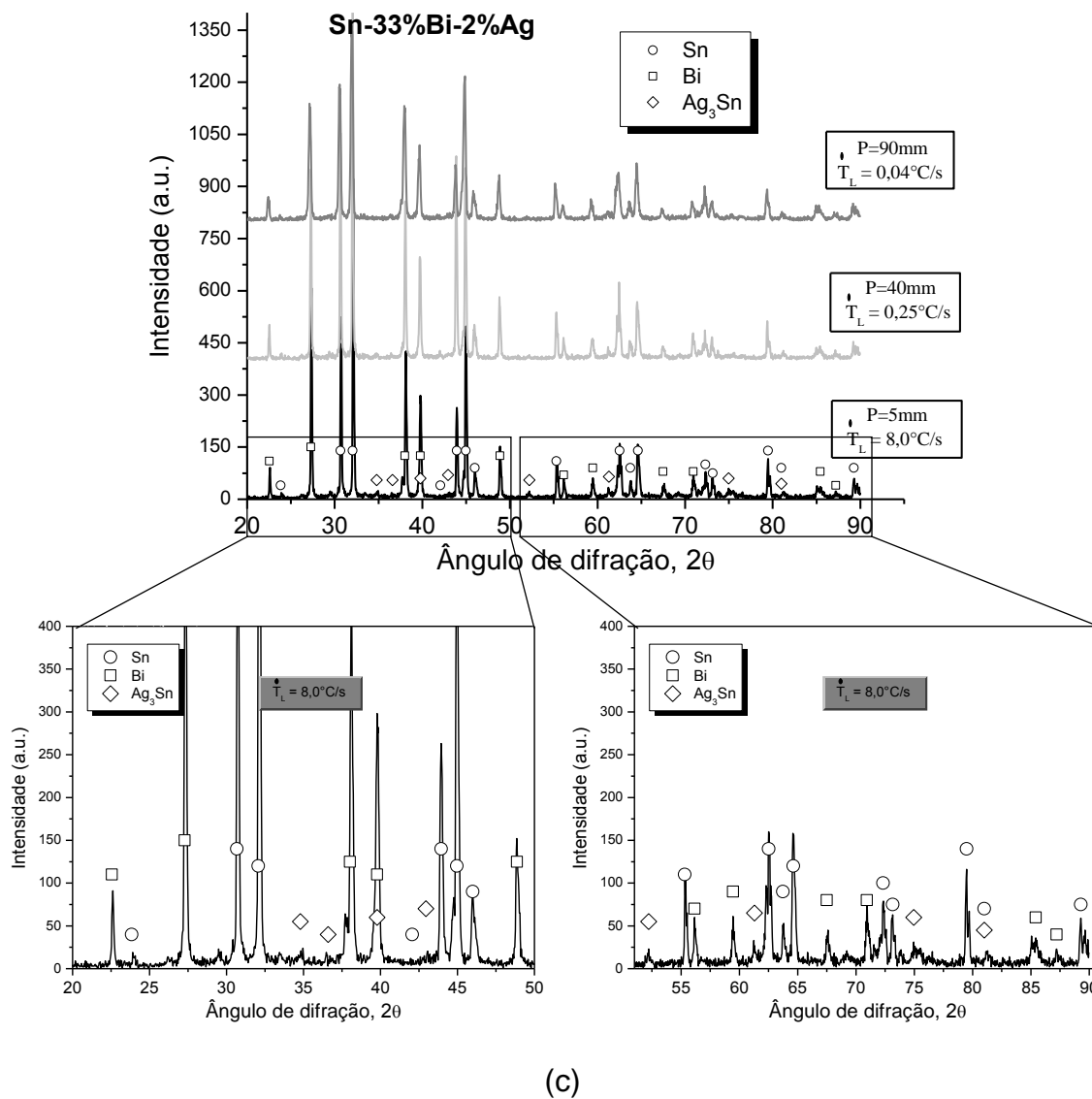


Figura 59 Difratomogramas de Raios-X para diversas posições (e taxas de resfriamento associadas) ao longo dos lingotes (a) Sn-34%Bi-0,1%Cu, (b) Sn-34%Bi-0,7%Cu e (c) Sn-33%Bi-2%Ag.

#### 4.5.4 Mapeamento de composição química por MEV/EDS

Com intuito de verificar em quais regiões preferenciais os elementos de liga Cu e Ag estão alojados nas microestruturas das ligas Sn-34%Bi-0,1%Cu, Sn-34%Bi-0,7%Cu e Sn-33%Bi-2%Ag, mapeamentos químicos dos elementos presentes foram realizados via MEV/EDS, como mostram as Figuras 60, 61 e 62, respectivamente.

Em geral, nota-se uma alta concentração de Sn nas dendritas e nas partículas intermetálicas de  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  e  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ . O bismuto está concentrado nas regiões eutéticas (lamelas de Bi) e nas partículas dispersas nas regiões dendríticas, sem presença nos intermetálicos  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  e  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ . O Cu nas ligas Sn-Bi-Cu foi claramente consumido apenas na formação dos intermetálicos  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ . Isto está condizente com a estequiometria destas partículas. Sabe-se que o intermetálico  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  está presente como fase primária e também como fase integrante do eutético ternário Sn+Bi+ $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ . Como parte do eutético ternário, o  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  se mostra na forma de placas finas. Para a liga com 0,1%Cu, a maior parte das partículas de  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  está no eutético ternário.

De forma similar ao Cu, a Ag foi consumida apenas na formação das partículas de  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ . Através dos mapas elementares vistos na Figura 62, observa-se que o intermetálico  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  possui duas configurações microestruturais: **(1)P=0 a 50mm**: o  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  está como partículas primárias em placas grosseiras tanto na mistura eutética quanto nas regiões dendríticas; **(2)P>50mm**: o  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  está como fase constituinte do eutético ternário Sn+Bi+ $\text{Ag}_3\text{Sn}$ , tendo morfologias de placas finas. Estas regiões eutéticas são semelhantes àquelas encontradas por Goldstein e Morris [45]. Para os altos valores dos parâmetros térmicos e considerando os altos teores de Ag nas posições iniciais do lingote Sn-33%Bi-2%Ag, a presença de partículas primárias de  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  pode prevalecer sobre aquelas formadas no eutético. Por outro lado, as placas finas de  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  tendem a crescer somente nas regiões eutéticas para  $\dot{T}_L < 0,17^\circ\text{C}$  e concentrações de Ag em torno de 1%.

Portanto, a compreensão dos efeitos dos parâmetros térmicos de solidificação na prevalência de uma ou outra morfologia é de grande importância, considerando que essas partículas intermetálicas interferem



diretamente nas propriedades mecânicas finais dos fundidos Sn-Bi-Cu e Sn-Bi-Ag.

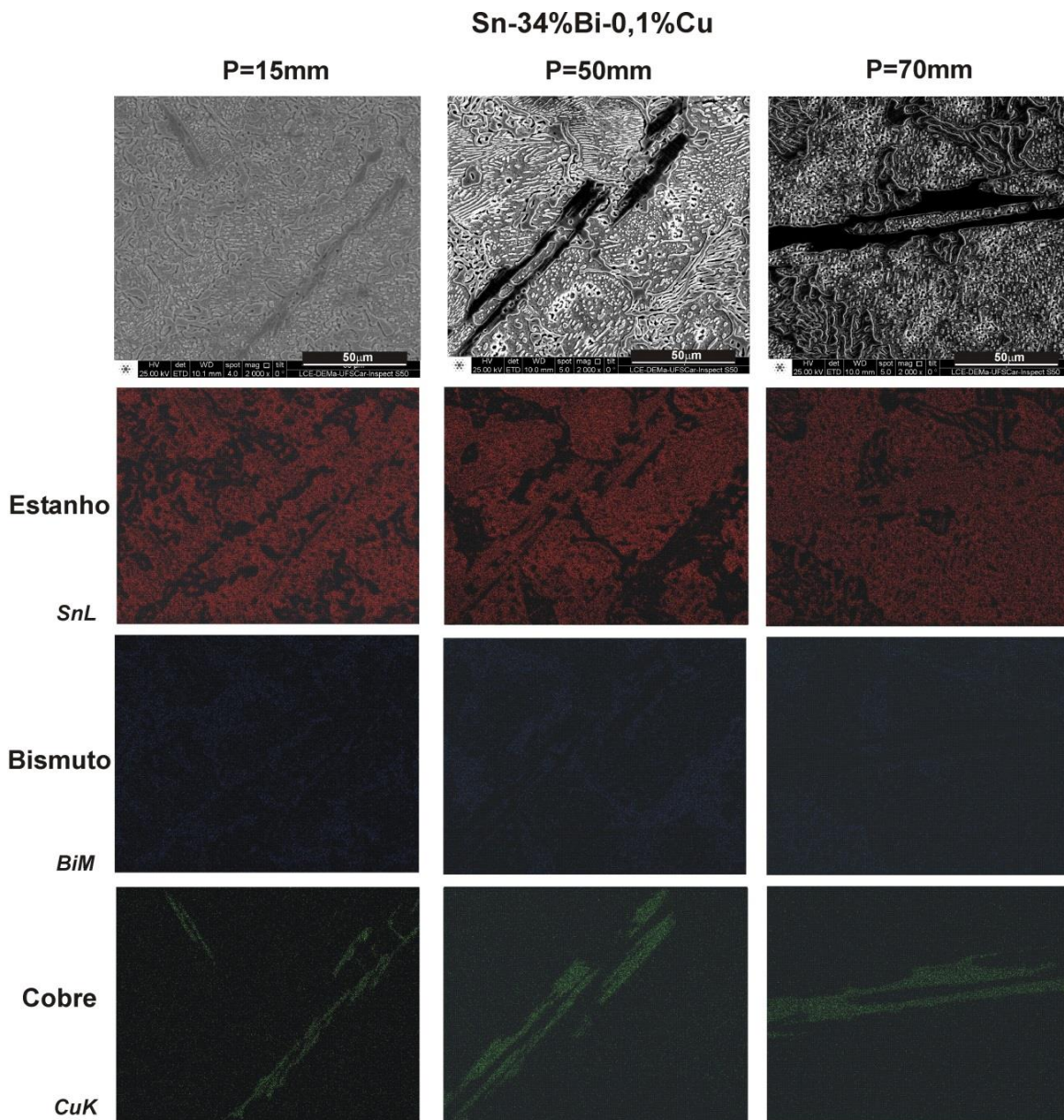


Figura 60 Mapas Elementares MEV/EDS obtidos ao longo de amostras transversais para as posições P=15mm, P=50mm e P=70mm a partir da interface metal/molde da liga Sn-34%Bi-0,1%Cu solidificada em regime transitório de fluxo de calor (aumento: 2000x).

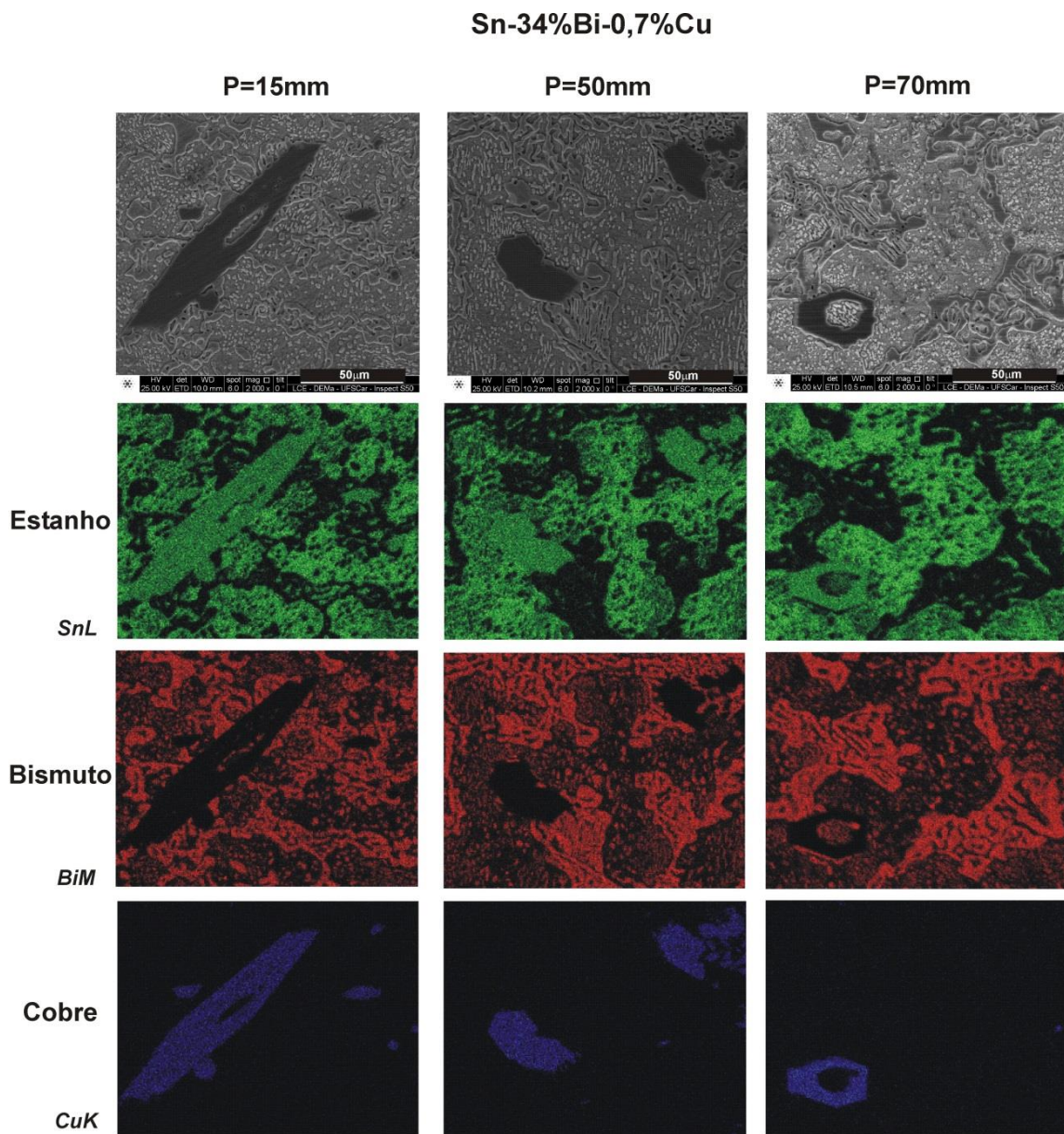


Figura 61 Mapas Elementares MEV/EDS obtidos ao longo de amostras transversais para as posições P=15mm, P=50mm e P=70mm a partir da interface metal/molde da liga Sn-34%Bi-0,7%Cu solidificada em regime transitório de fluxo de calor (aumento: 2000x).



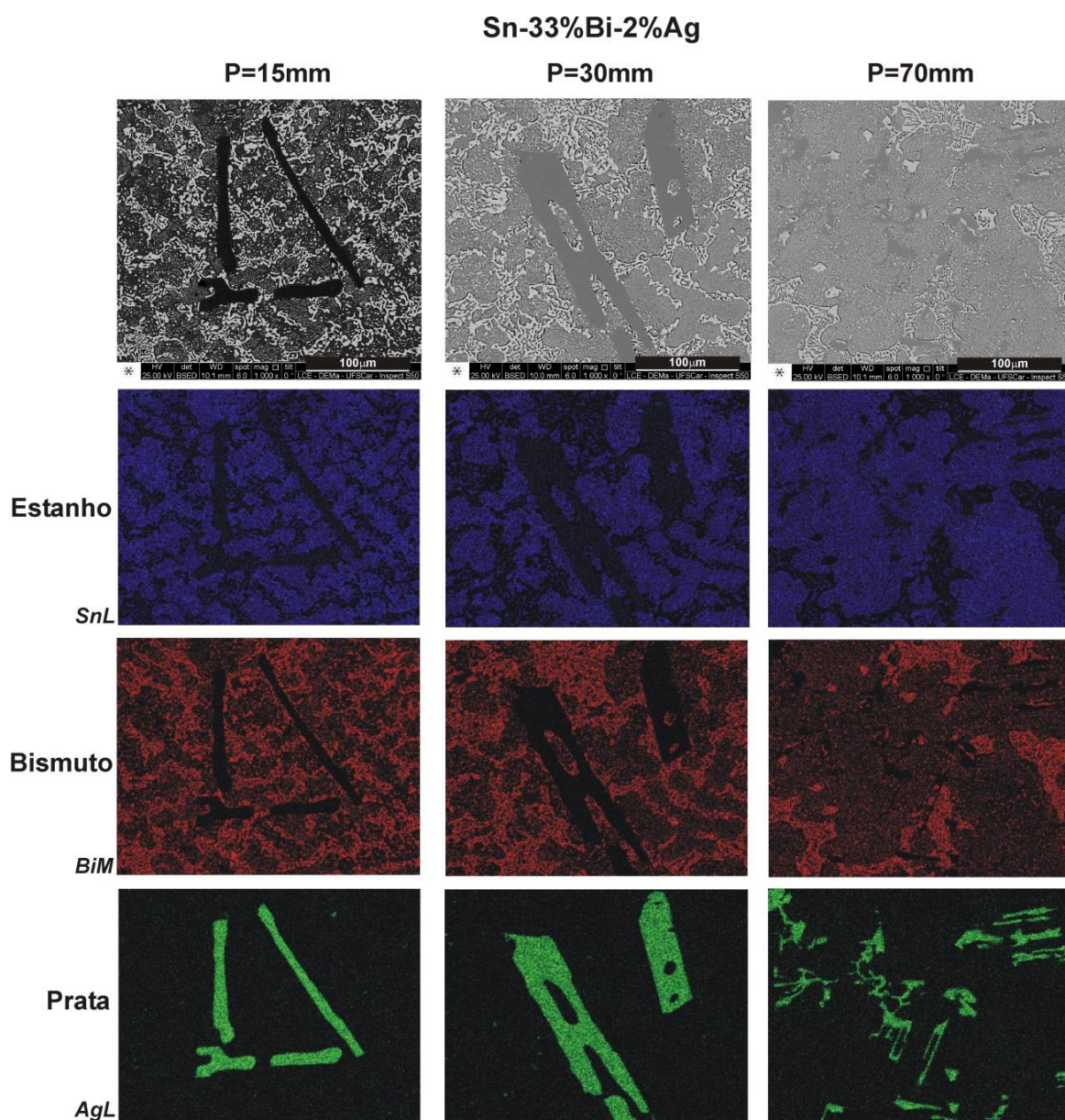


Figura 62 Mapas Elementares MEV/EDS obtidos ao longo de amostras transversais para as posições P=15mm, P=50mm e P=70mm a partir da interface metal/molde da liga Sn-33%Bi-2%Ag solidificada em regime transitório de fluxo de calor (aumento: 1000x).

## 4.6 Leis de Crescimento Experimental

### 4.6.1 Ligas Binárias Sn-34% e 52%Bi

#### 4.6.1.1 Leis de Crescimento Dendrítico Primário, Secundário e Terciário

A Figura 63 mostra as evoluções dos espaçamentos dendríticos primário ( $\lambda_1$ ), terciário ( $\lambda_3$ ), e secundário ( $\lambda_2$ ) como uma função da taxa de resfriamento ( $\dot{T}_L$ ) e da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* ( $V_L$ ) para as ligas binárias Sn-34%Bi e Sn-52%Bi. Os pontos nos gráficos representam a média do espaçamento microestrutural que foi determinado experimentalmente, e seus respectivos desvios padrão. Relações lineares são exibidas para ajustar os pontos, a fim de representar as leis experimentais de potência referentes ao crescimento dendrítico. O coeficiente de correlação ( $R^2$ ) foi inserido nos gráficos a fim de indicar o ajuste das relações lineares com os dados de espaçamento microestrutural.

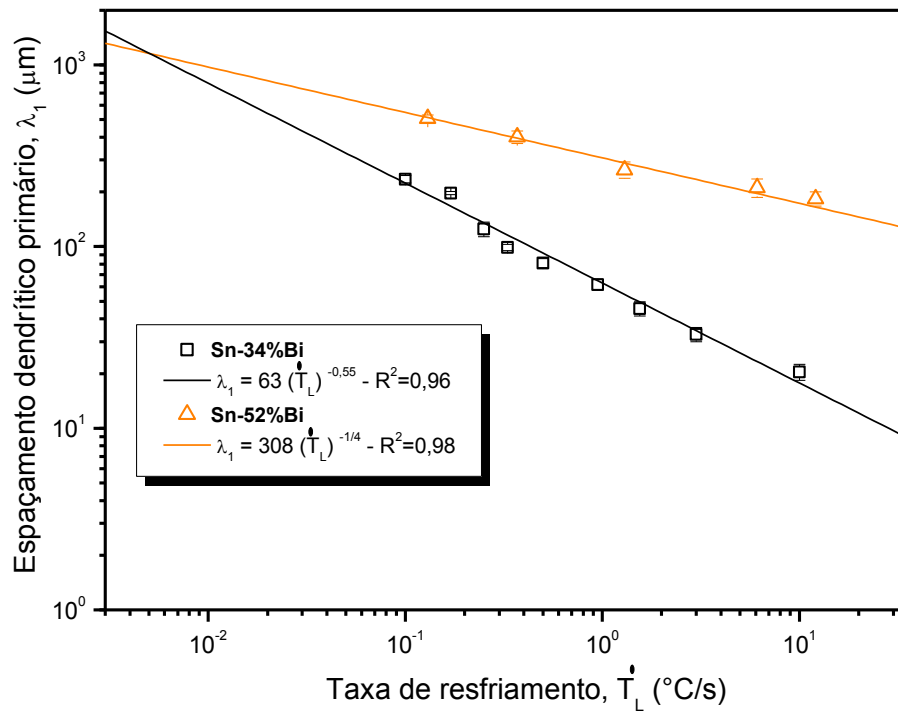
Os expoentes  $-1/4$  e  $-1/2$  caracterizaram as variações de  $\lambda_1/\lambda_3$  e  $\lambda_2$  com a taxa de resfriamento e velocidade da isoterma *liquidus*, respectivamente, para a liga Sn-52%Bi. É essencial notar que a liga Sn-52%Bi tem uma composição próxima do eutético com uma fração eutética de 88% de acordo com a equação de Scheil. Neste caso, devido à alta proporção de mistura eutética, a clássica lei de crescimento de eutéticos de Jackson e Hunt [140] pode ser aplicável a esta liga,  $\lambda = ax(V_L)^{-1/2}$ , onde  $V$  é a velocidade de solidificação -  $1/2$  é o expoente e “a” é uma constante. Considerando que a  $\dot{T}$  é dada por ‘constante’  $\times V_L^2$  [141], outra função de potência torna-se aplicável:  $\lambda = bx(\dot{T}_L)^{-1/4}$ , onde  $\dot{T}$  é a taxa de resfriamento,  $-1/4$  é o expoente e “b” é uma constante.

No caso da liga Sn-34%Bi, leis de potência de  $-0,55$  e  $-1,1$  representam as variações de  $\lambda_1/\lambda_3$  e  $\lambda_2$  com a taxa de resfriamento e velocidade da isoterma *liquidus*, respectivamente. O expoente de  $-0,55$  é o mais apropriado, pois está baseado em trabalhos com evidências experimentais que consideram o crescimento dendrítico primário sob condições transitórias de fluxo de calor

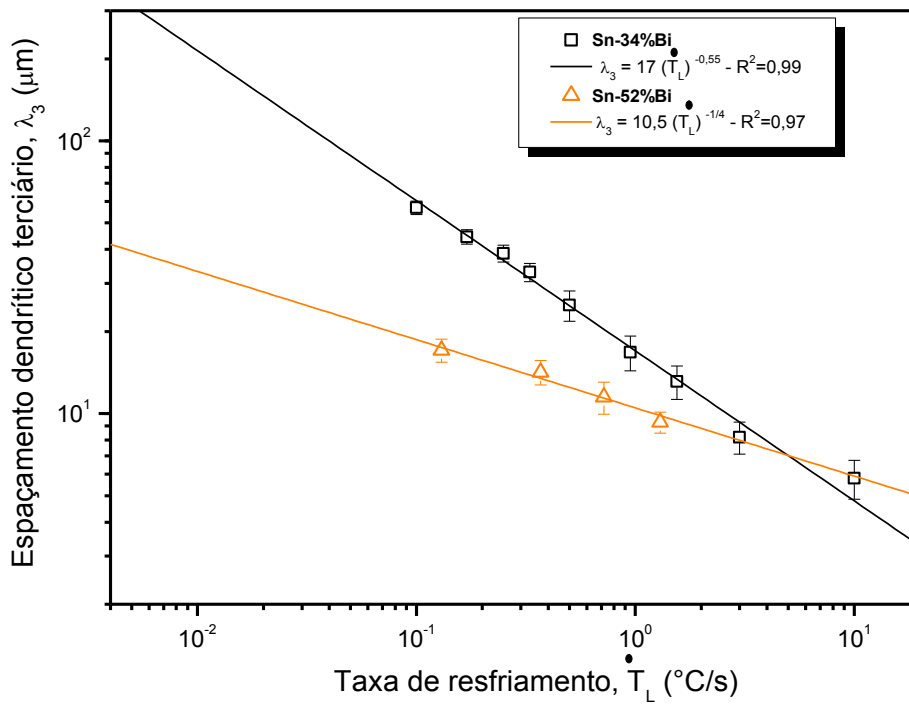
[142,143]. Esta lei experimental (-0,55) caracteriza bem os pontos experimentais de  $\lambda_1$  e  $\lambda_3$  obtidos para a liga Sn-34%Bi.

Neste contexto, o expoente -2/3 para descrever relações  $\lambda_2 \times V$  está baseado em um modelo de crescimento teórico proposto por Bouchard e Kirkaldy [60]. Entretanto, os pontos experimentais para ambas as ligas Sn-Bi, considerando  $\lambda_2$  em função de  $V$  não podem ser representados por este expoente teórico. É essencial estar ciente de que apesar da robustez das abordagens experimental e teórica para modelamento dos crescimentos celular ou dendrítico, incertezas associadas a diferentes sistemas metálicos e condições experimentais de crescimento podem surgir. Portanto, os expoentes -1/2 e -1,1 representam o crescimento dendrítico secundário ( $\lambda_2 \times V_L$ ) para as ligas Sn-52%Bi e Sn-34%Bi, respectivamente.

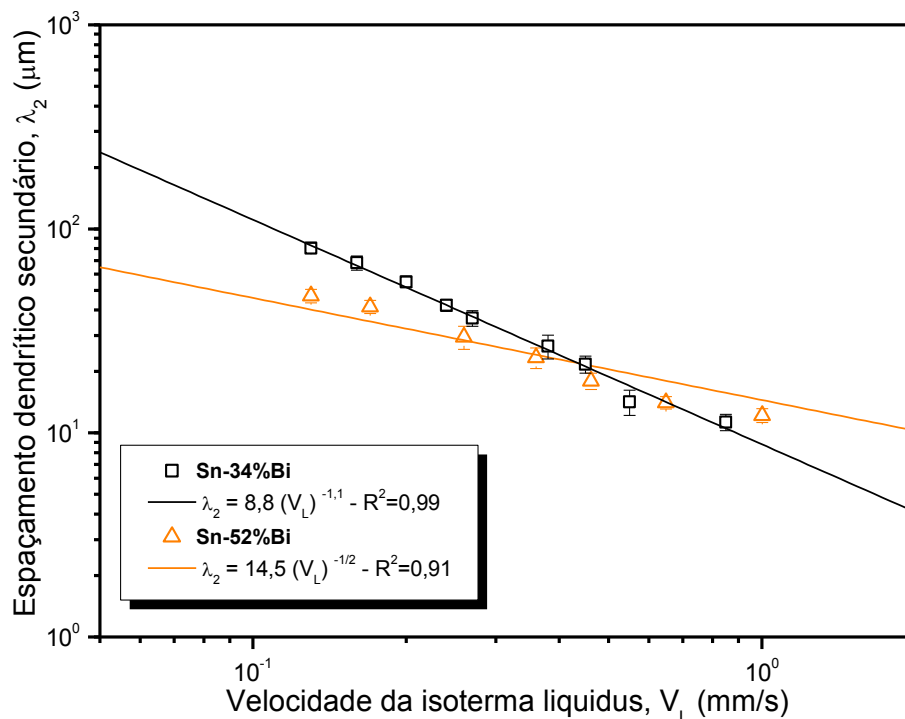
Apesar do espaçamento dendrítico primário da liga Sn-34%Bi ser menor que o determinado para a liga Sn-52%Bi considerando qualquer taxa de resfriamento examinada, os valores de  $\lambda_3$  obtidos para Sn-34%Bi mostram um aumento significativo em comparação com os valores encontrados para a liga Sn-52%Bi. Apesar da diminuição de  $\lambda_2$  com o aumento de  $V_L$ , parece que a magnitude do espaçamento secundário não é significativamente afetada pelo aumento do teor de Bi de 34% para 52%.



(a)



(b)



(c)

Figura 63 Evoluções dos espaçamentos dendríticos (a) primário, (b) terciário e (c) secundário com a taxa de resfriamento ( $\dot{T}_L$ ) e com a velocidade da isoterma *liquidus* ( $V_L$ ), respectivamente, para as ligas Sn-34%Bi e Sn-52%Bi solidificadas direcionalmente.  $R^2$  é o coeficiente de correlação.

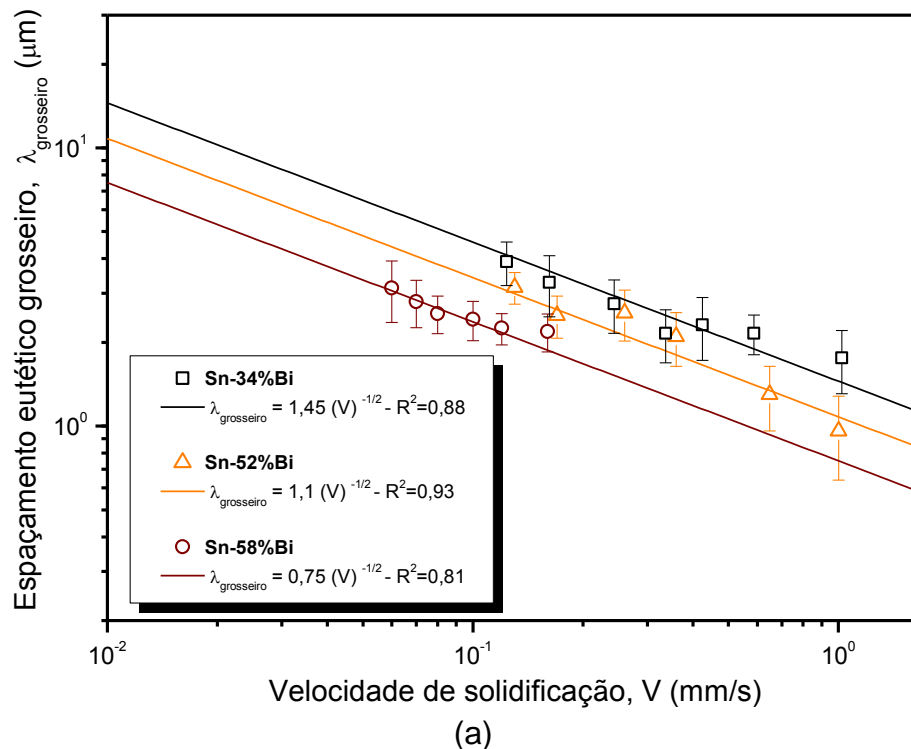
#### 4.6.1.2 Leis de crescimento Eutético

A Figura 64 mostra as evoluções dos espaçamentos eutéticos ( $\lambda_{\text{fino}}$  e  $\lambda_{\text{grosso}}$ ) como uma função da velocidade de solidificação ( $v$ ) para as ligas binárias Sn-34%Bi, Sn-52%Bi e Sn-58%Bi. Os pontos nos gráficos representam a média do espaçamento microestrutural e seus respectivos desvios padrão. Relações lineares são exibidas para ajustar os pontos, a fim de representar as leis experimentais de potência do crescimento eutético. O coeficiente de correlação ( $R^2$ ) foi inserido nos gráficos a fim de indicar o ajuste das relações lineares com os dados de espaçamento.

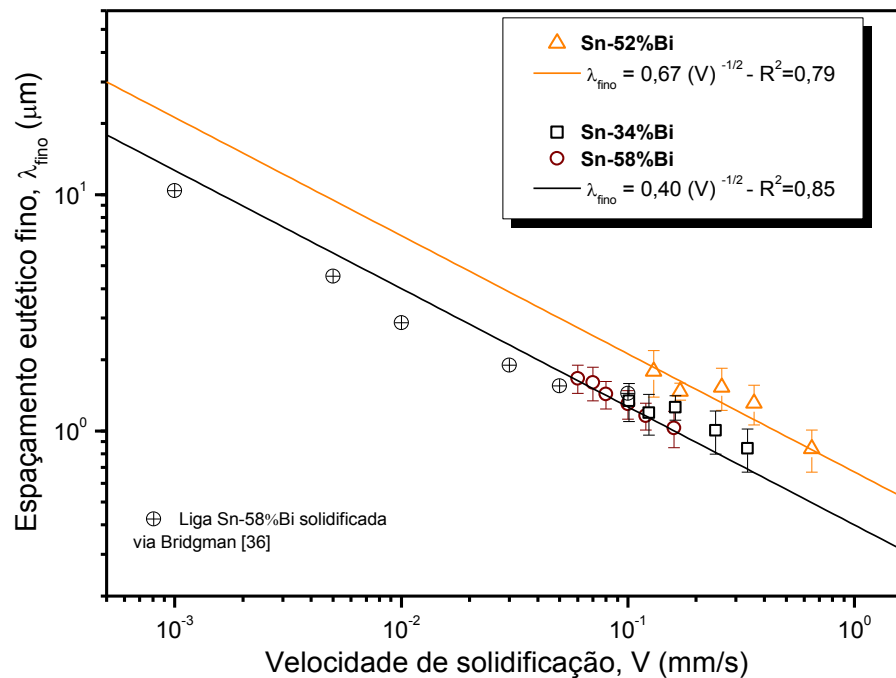
Nota-se que o expoente  $-1/2$  proposto por Jackson e Hunt [140] foi adotado para descrever as variações de  $\lambda_{\text{fino}}$  e  $\lambda_{\text{grosso}}$  com a  $v$ .

De acordo com a Figura 64, a faixa de valores do espaçamento eutético durante o crescimento transitório referente à mistura eutética é: de 1,7 a 3,9  $\mu\text{m}$  (grosso) e de 0,8 a 1,3  $\mu\text{m}$  (fino) para a liga Sn-34%Bi; de 0,9 a 3,1  $\mu\text{m}$  (grosso) e de 0,8 a 1,8  $\mu\text{m}$  (fino) para a liga Sn-52%Bi, e de 2,2 a 3,1  $\mu\text{m}$  (grosso) e de 1,0 a 1,7  $\mu\text{m}$  (fino) para a liga Sn-58%Bi. Em geral, se uma velocidade de solidificação de 0,2mm/s é considerada, observa-se que o espaçamento eutético da liga Sn-58%Bi é menor que aqueles obtidos para as ligas hipoeutéticas Sn-Bi.

Adicionalmente na Figura 64b, foram inseridos dados experimentais de uma liga eutética Sn-58%Bi [36] solidificada em regime estacionário de fluxo calor (via aparato de solidificação tipo Bridgman). Nota-se que os valores de  $\lambda$  associados com os baixos valores de velocidade de solidificação obtidos nesta referência e aqueles alcançados no presente estudo podem ser representados por uma única lei experimental,  $\lambda_{\text{fino}} = 0,40 \times (V)^{-1/2}$ .







(b)

Figura 64 Evoluções dos espaçamentos eutéticos (a) grosseiro e (b) fino em função da velocidade de solidificação ( $V$ ) para as ligas Sn-34%Bi, Sn-52%Bi e Sn-58%Bi solidificadas direcionalmente.  $R^2$  é o coeficiente de correlação.

#### 4.6.2 Ligas ternárias Sn-Bi-Cu e Sn-Bi-Ag

##### 4.6.2.1 Leis de Crescimento Dendrítico Primário, Secundário e Terciário

A Figura 65 apresenta as evoluções dos espaçamentos dendríticos primário ( $\lambda_1$ ), terciário ( $\lambda_3$ ), e secundário ( $\lambda_2$ ) como uma função da taxa de resfriamento ( $\dot{T}_L$ ) e da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* ( $V_L$ ) para as ligas Sn-34%Bi, Sn-34%Bi-0,1%Cu, Sn-34%Bi-0,7%Cu e Sn-33%Bi-2%Ag. Os pontos nos gráficos representam a média do espaçamento microestrutural que tem sido determinado experimentalmente, e seus respectivos desvios padrão. Relações lineares são exibidas para ajustar os pontos, a fim de representar as leis experimentais de potência do crescimento dendrítico. O coeficiente de correlação ( $R^2$ ) foi inserido nos gráficos a fim de

indicar o ajuste das relações lineares com os dados de espaçamento microestrutural.

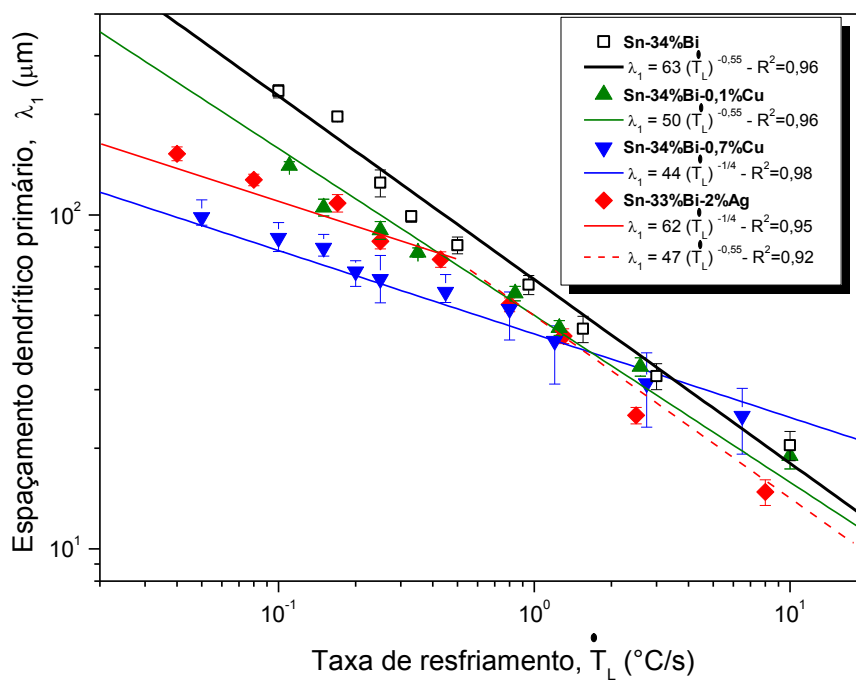
As ligas Sn-34%Bi-0,7%Cu e Sn-33%Bi-2%Ag desenvolveram uma significativa fração de mistura eutética durante a solidificação. Assim, a clássica lei de crescimento de eutéticos proposta por Jackson e Hunt [140] parece ser aplicável a estas ligas. Sabe-se que o espaçamento dendrítico terciário tem a mesma natureza de crescimento do espaçamento dendrítico primário [83,84,86], por isso o mesmo expoente será adotado.

No caso da liga Sn-Bi-Ag, uma segunda lei experimental de crescimento é necessária para  $\lambda_1$  devido o alto teor de Ag nas regiões próximas da base refrigerada. Este expoente de -0,55 pode ser explicado pelas altas taxas de resfriamento e altos teores de Ag nas regiões próximas à base refrigerada. Tal situação causa uma alta fração de intermetálicos primários  $Ag_3Sn$  que consomem soluto (Ag), promovendo segregação lateral e, portanto aumentando as instabilidades locais que levam a formação de novas ramificações primárias. No caso de  $\lambda_3$ , verifica-se que uma única lei experimental pode descrever a variação de  $\lambda_3$  em função da  $\dot{T}_L$ ,  $\lambda_3=20 (\dot{T}_L)^{-1/4}$ . Para qualquer valor de taxa de resfriamento nas Figuras 65a e 65b, os valores de  $\lambda_3$  são de duas a três vezes menores que os de  $\lambda_1$  para as ligas Sn-34%Bi-0,7%Cu e Sn-33%Bi-2%Ag, respectivamente. Para o caso das ligas Sn-34%Bi e Sn-34%Bi-0,1%Cu a relação  $\lambda_1/\lambda_3$  fica entre 3x e 4x.

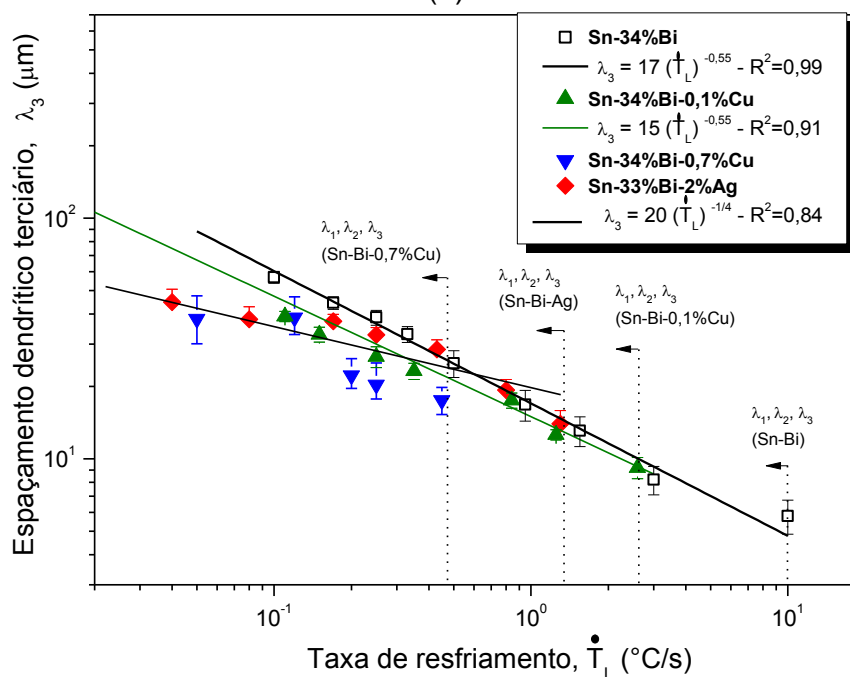
Com relação ao espaçamento dendrítico secundário, expoentes de -2/3 e -1,1 caracterizam a variação experimental de  $\lambda_2$  com  $V_L$  para as ligas Sn-34%Bi-0,7%Cu e Sn-33%Bi-2%Ag, respectivamente. Este expoente de -2/3 para relações  $\lambda_2 \times V_L$  é sugerido pelo modelo teórico de crescimento de Bouchard e Kirkaldy [60], e por outros estudos de solidificação envolvendo ligas à base de Sn como Sn-Ag-Cu [90], Sn-Bi e Sn-Ag [44].

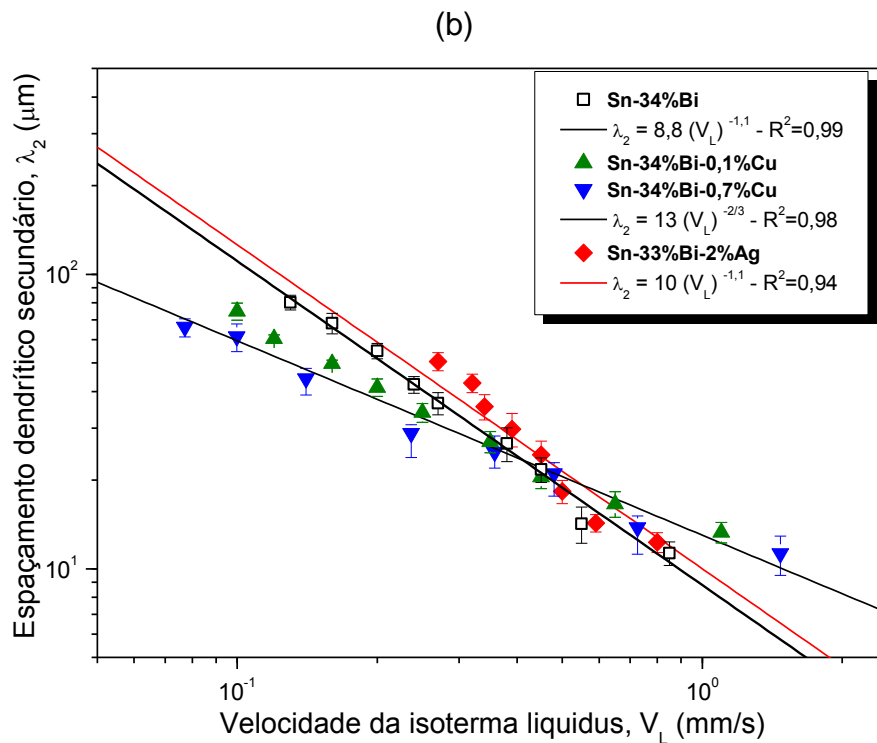
Para caracterizar as evoluções dos espaçamentos dendríticos  $\lambda_1/\lambda_3$  e  $\lambda_2$  em função de  $\dot{T}_L$  e  $V_L$ , respectivamente, para a liga Sn-34%Bi-0,1%Cu foram adotados os expoentes -0,55 e -2/3, respectivamente. Estes expoentes são tradicionalmente empregados para descrever o crescimento dendrítico de ligas binárias à base de Sn, conforme já mencionado anteriormente.

A partir da Figura 65, verifica-se que as adições de Cu e Ag na liga binária Sn-34%Bi promovem um refinamento do arranjo dendrítico, principalmente para taxas de resfriamento  $< 2,5^\circ\text{C/s}$  para  $\lambda_1$  e  $\lambda_3$  e para velocidades de solidificação  $< 0,4\text{mm/s}$  para  $\lambda_2$ . Dentre as três adições adotadas no presente trabalho, o teor de 0,7%Cu causou um maior efeito de refinamento da estrutura dendrítica.



(a)





(c)

Figura 65 Evoluções experimentais dos espaçamentos dendríticos (a) primário/(b) terciário e (c) secundário vs. taxa de resfriamento ( $\dot{T}_L$ ) e vs. velocidade da isoterma *liquidus* ( $V_L$ ), respectivamente, para as ligas Sn-34%Bi, Sn-34%Bi-0,1%Cu, Sn-34%Bi-0,7%Cu e Sn-33%Bi-2%Ag solidificadas direcionalmente.  $R^2$  é o coeficiente de correlação.

#### 4.6.2.1.1 Comparação com o modelo de crescimento de Rappaz e Boettinger

É importante destacar que modelos teóricos de crescimento desenvolvidos para ligas binárias, não se aplicam para previsão do crescimento dendrítico de ligas ternárias. Estudos na literatura que abordam sistematicamente a evolução microestrutural para ligas multicomponentes são escassos, mostrando a necessidade de investigações que visam a correlação entre as microestruturas e as variáveis térmicas de solidificação. É neste contexto que se encaixa a aplicação do modelo teórico proposto por Rappaz e

Boettinger [144], o qual se baseia na equação  $\lambda_2=5,5 (Mt_{SL})^{1/3}$ , onde M é definido segundo a Equação 4.1:

$$M = \frac{-\Gamma}{\sum_{j=1}^n m_j (1-k_j)(c_{fj} - c_{0j}) / D_j} \ln \left( \frac{\sum_{j=1}^n m_j (1-k_j) c_{fj} / D_j}{\sum_{j=1}^n m_j (1-k_j) c_{0j} / D_j} \right) \quad (\text{Eq. 4.1})$$

onde:  $t_{SL}$  é o tempo local de solidificação,  $\Gamma$  é o coeficiente Gibbs-Thomson,  $m$  é a inclinação da linha *liquidus*,  $k$  é o coeficiente de redistribuição de soluto,  $D$  é a difusividade de soluto no líquido,  $c_0$  é a composição nominal,  $c_f$  é a composição do final do líquido, isto é, a própria composição eutética, e os subscritos  $j$  são os valores que devem ser acrescentados na equação para cada componente que compõe a liga. Este modelo é o único existente na literatura para ligas multicomponentes e para regime estacionário de fluxo de calor, e foi validado recentemente por Easton [145] para ligas de alumínio multicomponentes das séries 1050, 2014, 3003, 5083, 6060, 6061 e 6082. Informações mais detalhadas deste modelo podem ser encontradas na investigação realizada por Rappaz e Boettinger [144].

Deste modo, a Figura 66 compara os valores experimentais do espaçamento dendrítico secundário ( $\lambda_2$ ) obtidos para as ligas Sn-34%Bi-0,1%Cu, Sn-34%Bi-0,7%Cu e Sn-33%Bi-2%Ag em função do tempo local de solidificação ( $t_{SL}$ ) com as previsões teóricas reportadas por Rappaz e Boettinger [144]. O objetivo principal é verificar se este modelo é capaz de abranger os resultados experimentais de ligas ternárias Sn-Bi-Cu e Sn-Bi-Ag solidificadas em regime transitório de fluxo de calor, usando as propriedades termofísicas listadas na Tabela 4.3. Pode-se ver que os perfis teóricos fornecidos pelo modelo estão ligeiramente localizados acima dos valores experimentais de  $\lambda_2$  para as três ligas ternárias Sn-Bi-Cu e Sn-Bi-Ag. Assim, este modelo descreve razoavelmente a evolução experimental de  $\lambda_2$ .

Tabela 4.3 Propriedades termofísicas das ligas Sn-Bi-Cu e Sn-Bi-Ag. [120-122,146].

Propriedades	Símbolo/Unidade	Valores
Difusividade do soluto no líquido	$D [m^2.s^{-1}]$	$4,13 \times 10^{-9}$ (Cu) $3,00 \times 10^{-9}$ (Ag) $3,60 \times 10^{-9}$ (Bi)
Coeficiente Gibbs-Thomson	$\Gamma [m.^{\circ}C]$	$0,84 \times 10^{-7}$ (Sn-Bi-Cu) $0,84 \times 10^{-7}$ (Sn-Bi-Ag)
Temperatura <i>Liquidus</i>	$T_L [^{\circ}C]$	169,4 (Sn-Bi-0,1%Cu) 165,5 (Sn-Bi-0,7%Cu) 163,0 (Sn-Bi-Ag)
Temperatura <i>Solidus</i>	$T_s [^{\circ}C]$	136,5 (Sn-Bi-0,1%Cu) 134,2 (Sn-Bi-0,7%Cu) 134,1 (Sn-Bi-Ag)
Inclinação da linha <i>Liquidus</i>	$m_L [^{\circ}C/\%]$	1,8 (Bi) 5,6 (Cu) 3,2 (Ag)
Coeficiente de Redistribuição de soluto	$k_0 [-]$	0,37 (Bi) 0,0 (Cu) 0,0 (Ag)

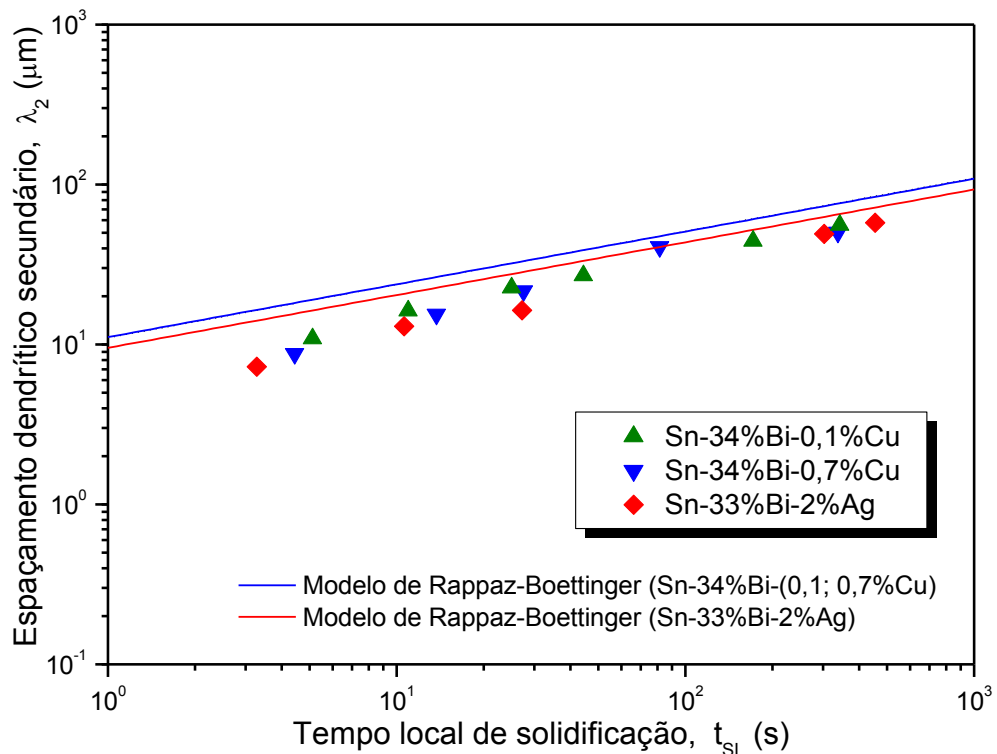


Figura 66 Comparação entre valores teóricos e experimentais do espaçamento dendrítico secundário, calculados e medidos para as ligas ternárias Sn-34%Bi-0,1%Cu, Sn-34%Bi-0,7%Cu e Sn-33%Bi-2%Ag.

#### 4.6.2.2 Leis de Crescimento Eutético

A Figura 67 mostra as evoluções dos espaçamentos eutéticos ( $\lambda_{\text{fino}}$  e  $\lambda_{\text{grosso}}$ ) como uma função da velocidade de solidificação e da taxa de resfriamento ( $\dot{T}_L$ ) para as ligas Sn-34%Bi, Sn-34%Bi-0,7%Cu e Sn-33%Bi-2%Ag. O lingote Sn-34%Bi-0,1%Cu não apresentou variação significativa do espaçamento eutético ao longo de seu comprimento, portanto não sendo necessário plotar as curvas correspondentes. Os pontos nos gráficos representam a média do espaçamento microestrutural e seus respectivos desvios padrão. Relações lineares são exibidas para ajustar os pontos, a fim de representar as leis experimentais de potência do crescimento eutético. O coeficiente de correlação ( $R^2$ ) foi inserido nos gráficos a fim de indicar o ajuste das relações lineares com os dados de espaçamento microestrutural.

Como reportado anteriormente, a evolução do espaçamento eutético pode ser descrito pela lei de crescimento de eutéticos proposta por Jackson e Hunt [140]. Observa-se que um expoente de  $-1/4$  caracterizou as relações experimentais  $\lambda_{\text{grosseiro}} \times \dot{T}_L$  e  $\lambda_{\text{fino}} \times \dot{T}_L$  tanto para a liga binária quanto para as ligas ternárias à base de Sn-Bi. Santos *et. al.* [147] reportou o mesmo expoente para ligas Zn-Sn.

Uma única lei é capaz de representar a variação de  $\lambda_{\text{grosseiro}}$  com a taxa de resfriamento para as ligas Sn-34%Bi, Sn-34%Bi-0,7%Cu e Sn-33%Bi-2%Ag. O espaçamento eutético diminui com o aumento da taxa de resfriamento, mostrando de valores entre 1,8 e 4,0 $\mu\text{m}$ . Em contraste, duas leis de crescimento são necessárias para descrever a variação de  $\lambda_{\text{fino}}$  com a taxa de resfriamento. Os valores de  $\lambda_{\text{fino}}$  da liga Sn-34%Bi são inferiores àqueles encontrados para as ligas modificadas com Cu e Ag, o que indica que as adições de Cu e Ag promovem um engrossamento da estrutura eutética.



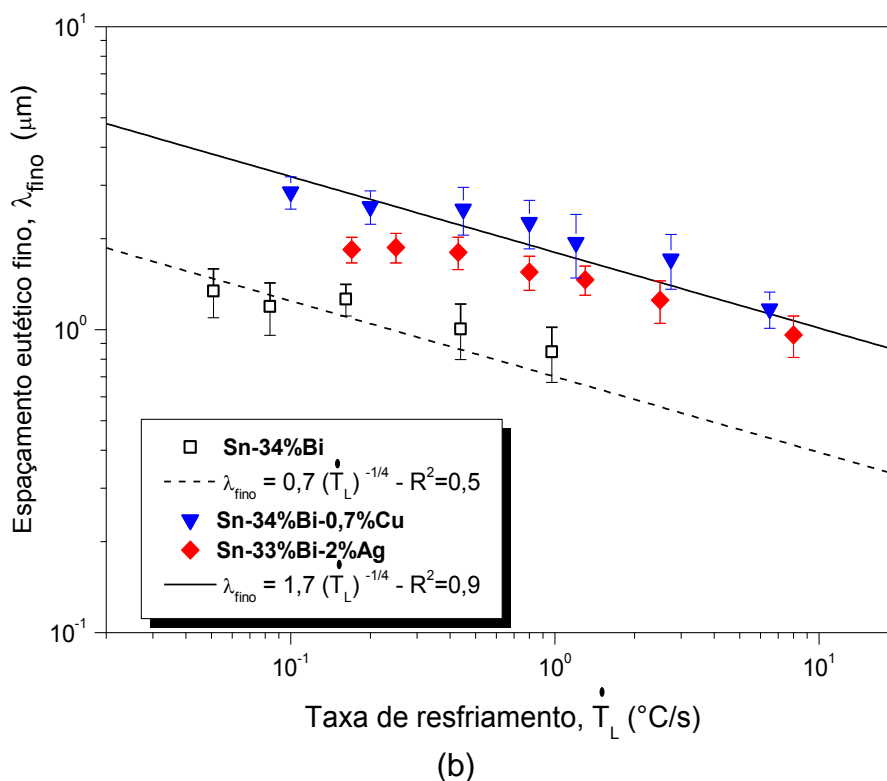
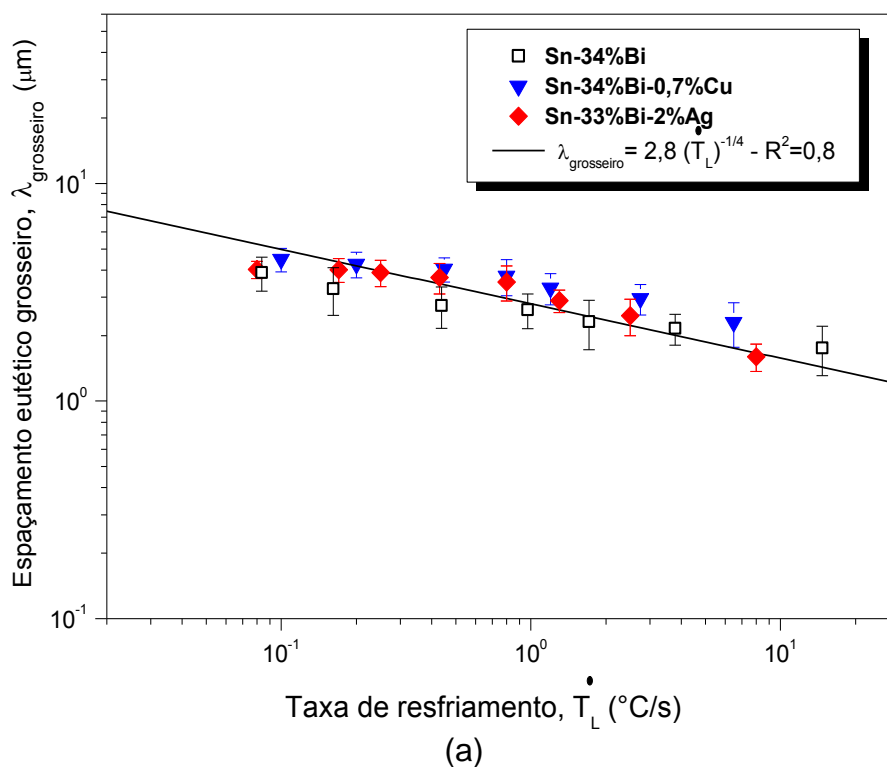


Figura 67 Evoluções dos espaçamentos eutéticos (a) grosseiro e (b) fino em função da taxa de resfriamento ( $\dot{T}_L$ ) para as ligas Sn-34%Bi, Sn-34%Bi-0,7%Cu e Sn-33%Bi-2%Ag solidificadas direcionalmente.  $R^2$  é o coeficiente de correlação.

## 4.7 Propriedades Mecânicas de Tração

As propriedades mecânicas finais de uma junta soldada por brasagem são fortemente dependentes da microestrutura final obtida após o processo de solidificação. Para o caso de ligas de brasagem livres de Pb como Sn-34%Bi, Sn-52%Bi, Sn-58%Bi, Sn-34%Bi-0,1%Cu, Sn-34%Bi-0,7%Cu e Sn-33%Bi-2%Ag, são observadas microestruturas compostas por regiões eutéticas binárias (Sn+Bi) e ternárias (Sn+Bi+Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> ou Sn+Bi+Ag<sub>3</sub>Sn), dendritas ricas em Sn com precipitados de Bi em seu interior, além de partículas primárias Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> e Ag<sub>3</sub>Sn dispersas de forma aleatória nas microestruturas examinadas. Todas estas características microestruturais foram descritas nas Seções anteriores deste capítulo.

### 4.7.1 Ligas Binárias Sn-Bi

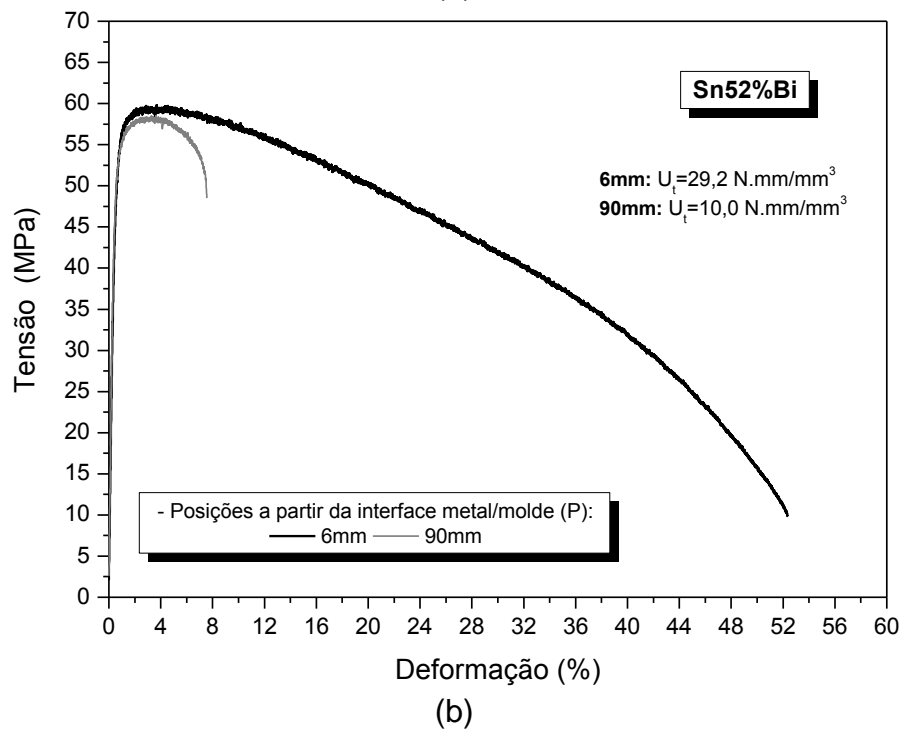
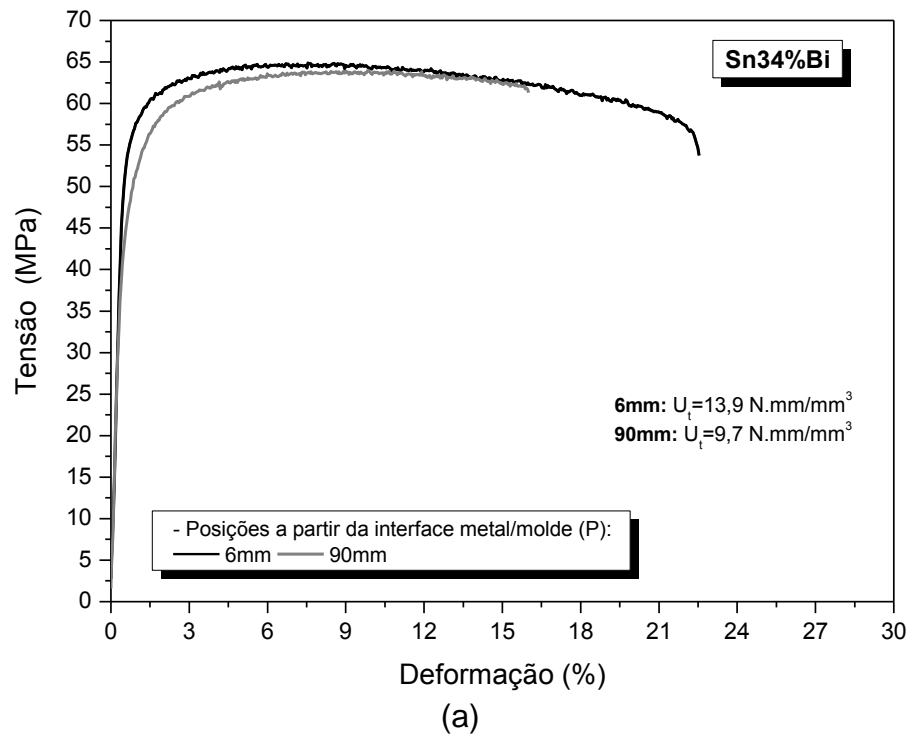
A Figura 68 mostra curvas tensão x deformação típicas geradas por meio dos ensaios de tração de corpos de prova retirados das ligas binárias Sn-34%Bi, Sn-52%Bi e Sn-58%Bi correspondentes às posições 6mm (linha preta) e 90mm (linha cinza). O módulo de tenacidade ( $U_t$ ) referente a cada posição foi inserido nos gráficos da Figura 68, tendo sido calculado segundo a expressão:

$$U_t = \frac{(\sigma_e + \sigma_t)}{2} \times \delta \quad [48].$$

Comparando-se as curvas obtidas para as ligas Sn-34%Bi e Sn-58%Bi, observa-se que com o aumento do teor de Bi, tanto o limite de resistência à tração ( $\sigma_t$ ) quanto o alongamento específico diminuem. Para a liga com alto teor de Bi, um decréscimo significativo do módulo de tenacidade ( $U_t$ ) pode ser notado, tendo em vista que a área total sob a curva tensão-deformação diminui bastante para a liga Sn-58%Bi. Os valores de  $U_t$  refletem tal comportamento. Tais diferenças encontradas podem ser explicadas pelo fato de que a resistência e a plasticidade da fase rica em Sn são reconhecidamente melhores que a fase eutética [115]. A liga Sn-34%Bi foi caracterizada pela presença significativa de dendritas ricas em Sn, enquanto que a microestrutura eutética da

liga de composição eutética (58%Bi) não revela a presença desta fase rica em Sn.

As curvas tensão x deformação para a liga Sn-52%Bi revelam uma evidente diferença no comportamento para as posições analisadas em relação à base refrigerada do lingote, que pode ser explicada com base nas características microestruturais. Neste caso, nota-se um comportamento frágil associado com a P=90mm com baixos valores de ductilidade. Uma microestrutura com predomínio do constituinte eutético grosseiro pode justificar por tal comportamento para esta posição. Por outro lado, um arranjo de dendritas bastante ramificadas juntamente com o crescimento de braços dendríticos terciários ( $\lambda_3$ ), precipitados de Bi bem refinados dentro da fase rica em Sn e uma importante proporção de regiões eutéticas finas (lamelas alternadas de Bi e Sn, ( $\lambda_{\text{fino}}=0,8\mu\text{m}$  e  $\lambda_{\text{grosseiro}}=0,9\mu\text{m}$ ) caracterizam a microestrutura associada com a P=6mm. Esta combinação entre os baixos valores do espaçamento eutético ( $\lambda_{\text{fino}}$  e  $\lambda_{\text{grosseiro}}$ ) e a alta densidade de precipitados finos de Bi no interior das dendritas de Sn parece induzir efeitos benéficos na magnitude da resistência mecânica e também da ductilidade para amostras associadas com P=6mm, quando comparadas com os valores obtidos para a P=90mm.



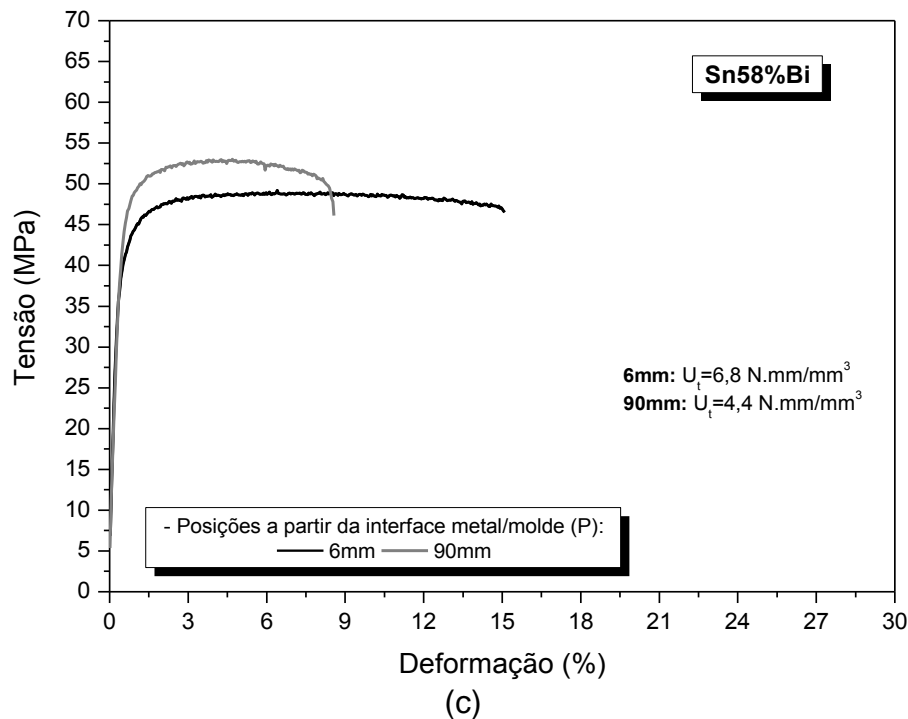


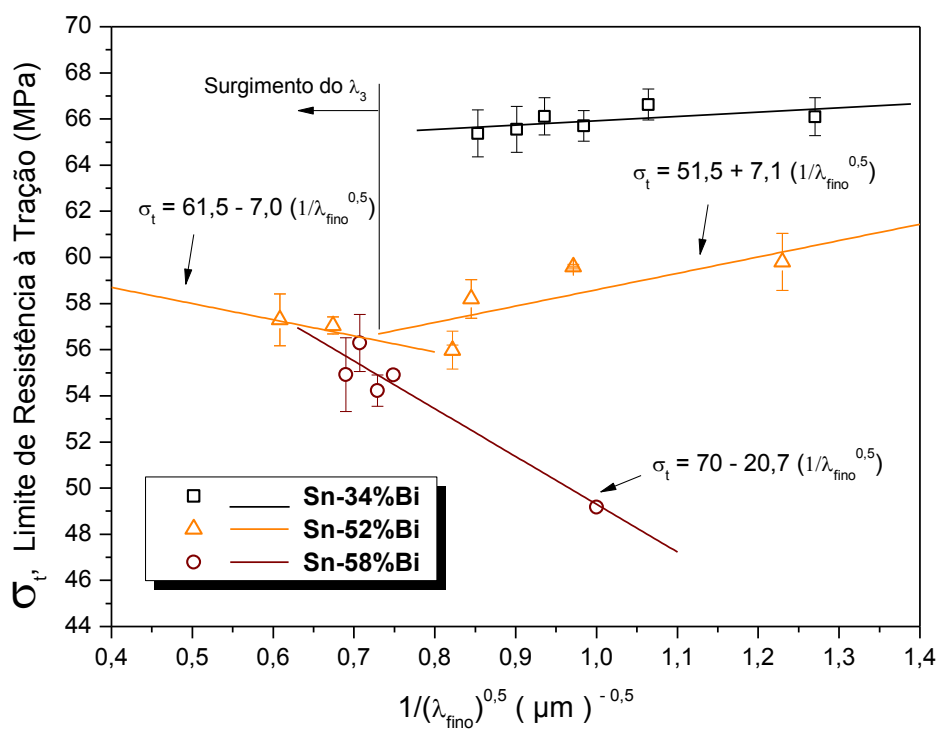
Figura 68 Curvas de tração tensão x deformação referentes a duas posições distintas nos lingotes solidificados direcionalmente (a) Sn-34%Bi, (b) Sn-52%Bi e (c) Sn-58%Bi.

A Figura 69 descreve as correlações experimentais encontradas para o limite de resistência à tração ( $\sigma_t$ ), limite de escoamento ( $\sigma_e$ ) e alongamento específico ( $\delta$ ) em função dos espaçamentos eutéticos finos ( $\lambda_{\text{fino}}$ ). Os dados experimentais foram ajustados por correlações tipo Hall-Petch. Considerando as ligas Sn-34%Bi e Sn-52%Bi, nota-se que  $\sigma_t$ ,  $\sigma_e$  e  $\delta$  aumentam com a diminuição de  $\lambda_{\text{fino}}$ . As resistências mecânicas representadas por  $\sigma_t$  e  $\sigma_e$  para a liga Sn-34%Bi são maiores do que os valores encontrados para a liga Sn-52%Bi. Isto ocorre devido à combinação da alta proporção da fase rica em Sn com a alta densidade de precipitados de Bi no interior desta na liga Sn-34%Bi, como provam os menores espaçamentos entre os precipitados desta liga quando comparado com aqueles para a liga Sn-52%Bi (Tabela 4.3). Outro aspecto a ser destacada refere-se à diminuição no espaçamento eutético, que significa uma redução no tamanho e uma distribuição mais homogênea das fases ricas em Sn e Bi ao longo da microestrutura e isto aumenta a resistência mecânica das ligas mencionadas. Por outro lado, os valores de alongamento

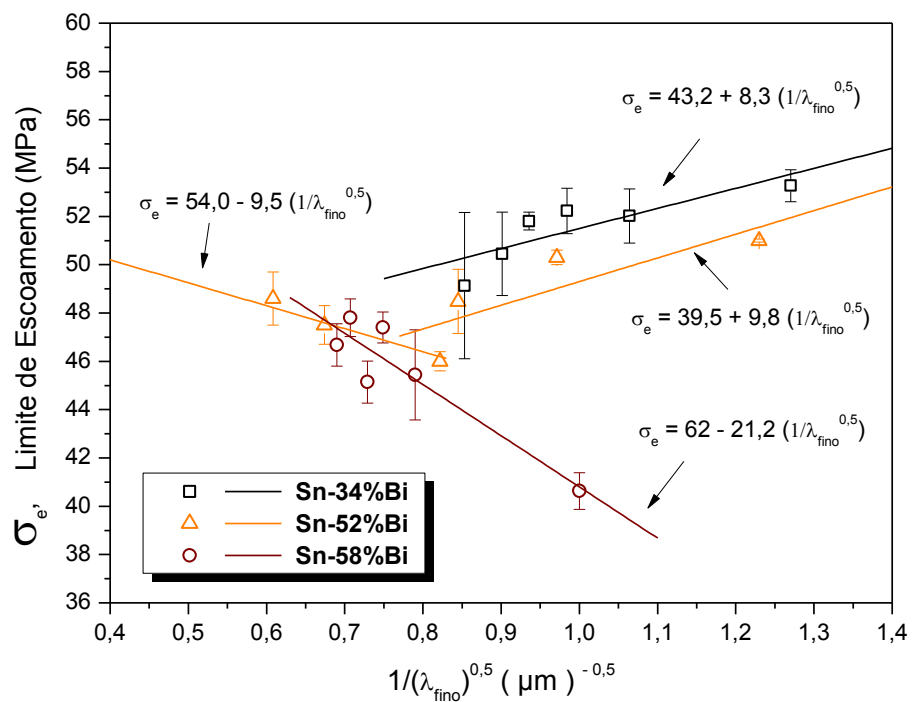
específico, considerando  $1/\lambda_{\text{fino}}^{1/2} > 0,9$  (ver Figura 69c) revelam ser maiores para a liga Sn-52%Bi quando comparada com aqueles obtidos para a liga Sn-34%Bi.

O melhor balanço entre resistência e ductilidade é aquele obtido com  $1/\lambda_{\text{fino}}^{1/2} \sim 1,23$ , que representa amostras extraídas de posições próximas à base refrigerada para a liga Sn-52%Bi. Para valores de  $1/\lambda_{\text{fino}}^{1/2}$  menores do que 0,85, uma recuperação de resistência mecânica é notada pelas linhas representando a liga Sn-52%Bi (Figuras 69a e 69b). Isto pode ser atribuído devido a dois aspectos microestruturais: um aumento na fração de eutético a partir deste ponto e uma distribuição mais homogênea desta mistura eutética devido à extensiva presença de braços dendríticos terciários.

Propriedades mecânicas inferiores são obtidas para a liga eutética Sn-58%Bi com tendência oposta quando comparada com as outras duas ligas hipoeutéticas, considerando  $\sigma_t$  e  $\sigma_e$ . O Bi é considerado uma fase frágil e parece contribuir com este particular comportamento, uma vez que a microestrutura da liga eutética Sn-58%Bi é constituída pelo predomínio da estrutura eutética (Sn+Bi), por *trifolds* [105] e partículas facetadas de Bi. A ductilidade é deteriorada quando comparada com os resultados correspondentes das outras duas ligas Sn-Bi. Vale a pena notar que os valores de resistência para as ligas Sn-52%Bi e Sn-58%Bi permaneceram próximos para  $1/\lambda_{\text{fino}}^{1/2} < 0,8$ . Isto ocorre provavelmente devido a maior fração de regiões eutéticas grosseiras para a liga Sn-52%Bi correspondendo a  $1/\lambda_{\text{fino}}^{1/2} = 0,7$ , que foi determinada experimentalmente como sendo em torno de 85% em área ocupada da microestrutura. Em contraste, para  $1/\lambda_{\text{fino}}^{1/2} = 1,2$  a proporção de eutético é de 77% na microestrutura. No caso de maiores frações de eutético, a resistência mecânica da liga Sn-52%Bi tende a se aproximar daquela obtida para a liga Sn-58%Bi.



(a)



(b)

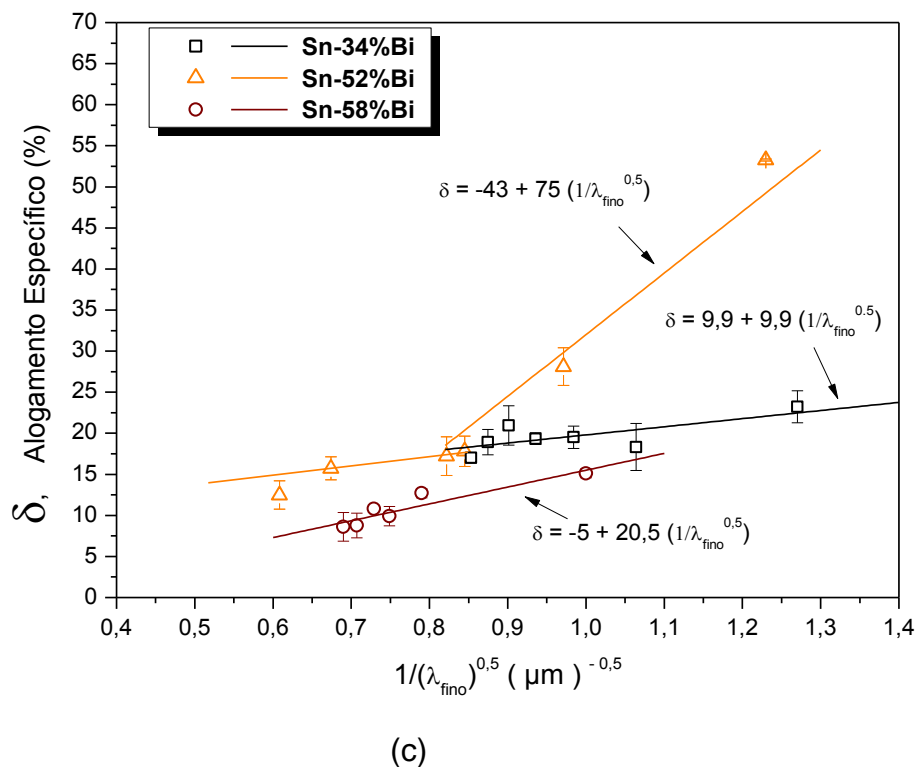


Figura 69 (a) Limite de resistência à tração ( $\sigma_t$ ), (b) limite de escoamento ( $\sigma_e$ ) e (c) alongamento específico ( $\delta$ ) em função do inverso do espaçamento eutético fino ( $\lambda_{\text{fino}}^{-1/2}$ ) para as ligas Sn-34%Bi, Sn-52%Bi e Sn-58%Bi.

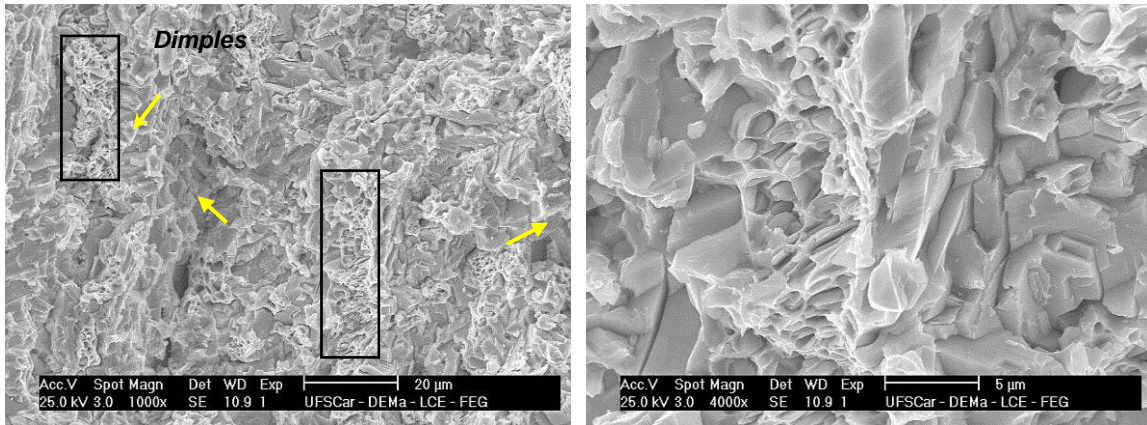
A Figura 70 mostra imagens MEV das superfícies de fratura das ligas Sn-34%Bi, Sn-52%Bi e Sn-58%Bi para amostras correspondentes aos maiores valores de ductilidade obtidos para cada liga. Dois níveis de magnificação foram utilizados para cada liga examinada.

As superfícies de fratura para as ligas Sn-34%Bi e Sn-58%Bi são caracterizadas pela presença de partículas facetadas de Bi como indicadas por setas amarelas. Estas regiões típicas de fratura frágil ou clivagem induzem fratura ao longo de tal fase. Em geral, estas imagens MEV mostrando tais regiões de fratura frágil indicam que este modo de fratura é basicamente o mesmo para tais ligas Sn-Bi. Apesar da presença de aspectos de fratura frágil referentes à liga Sn-34%Bi, pode-se ver “ilhas” de regiões de fratura dúctil, como destacado na Figura 70a.

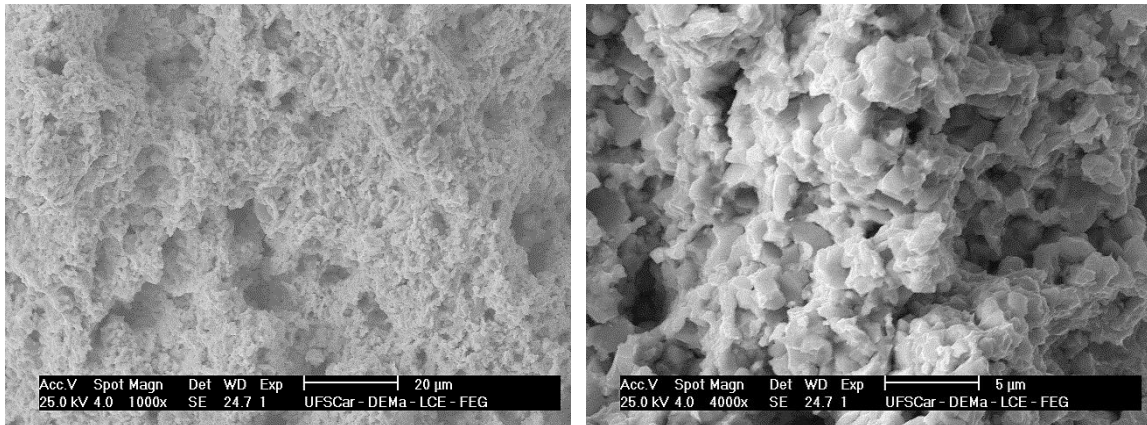


No caso da liga Sn-52%Bi, um comportamento particular é observado quando comparada com as características descritas anteriormente. Um modo típico de fratura dúctil pode ser notado, o qual está associado com uma curva tensão x deformação de alta tenacidade (linha preta – 6mm). Como pode ser visualizada na Figura 70b, uma grande proporção de *dimples* está presente na fratura desta amostra. Como uma estrutura eutética muito refinada é formada pelas fases ricas em Sn e Bi ( $\lambda_{\text{fino}}=0,8\mu\text{m}$  e  $\lambda_{\text{grosso}}=0,9\mu\text{m}$ ), um aumento de interface de deslizamento entre estas fases é obtido devido ao aumento da área de contato entre as mesmas [148]. Este resultado está de acordo com o diagrama tensão-deformação mostrado em preto na Figura 68b. Tais resultados de fratura para ligas Sn-Bi são semelhantes aos reportados por Lai e Ye [115], Song e colaboradores [116] e Hu e coautores [117].

(a)  $\sigma_t=66,1\text{MPa}$ ;  $\sigma_e=53,3\text{MPa}$  e  $\delta=23,2\%$  → **Sn-34%Bi**



(b)  $\sigma_t=59,8\text{MPa}$ ;  $\sigma_e=51,0\text{MPa}$  e  $\delta=53,2\%$  → **Sn-52%Bi**



(c)  $\sigma_t=49,2\text{MPa}$ ;  $\sigma_e=40,6\text{MPa}$  e  $\delta=15,1\%$  → **Sn-58%Bi**

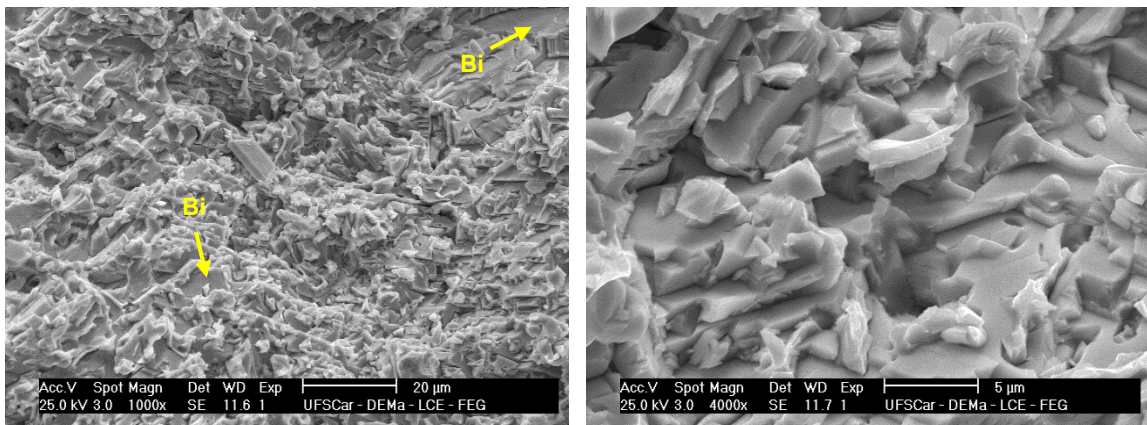
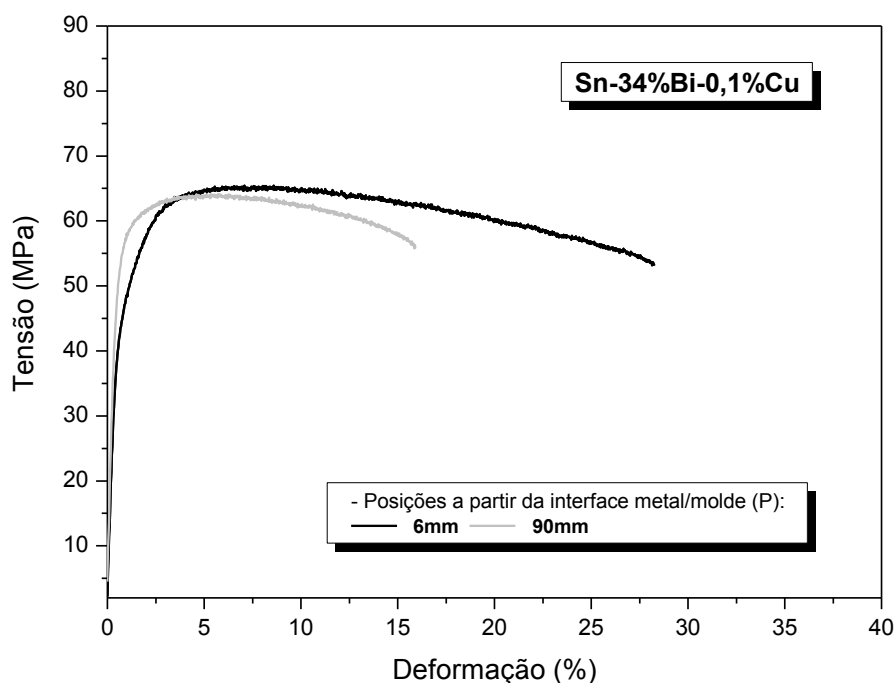


Figura 70 Imagens MEV das superfícies de fratura obtidas após ensaio de tração das ligas binárias solidificadas direcionalmente (a) Sn-34%Bi, (b) Sn-52%Bi e (c) Sn-58%Bi.

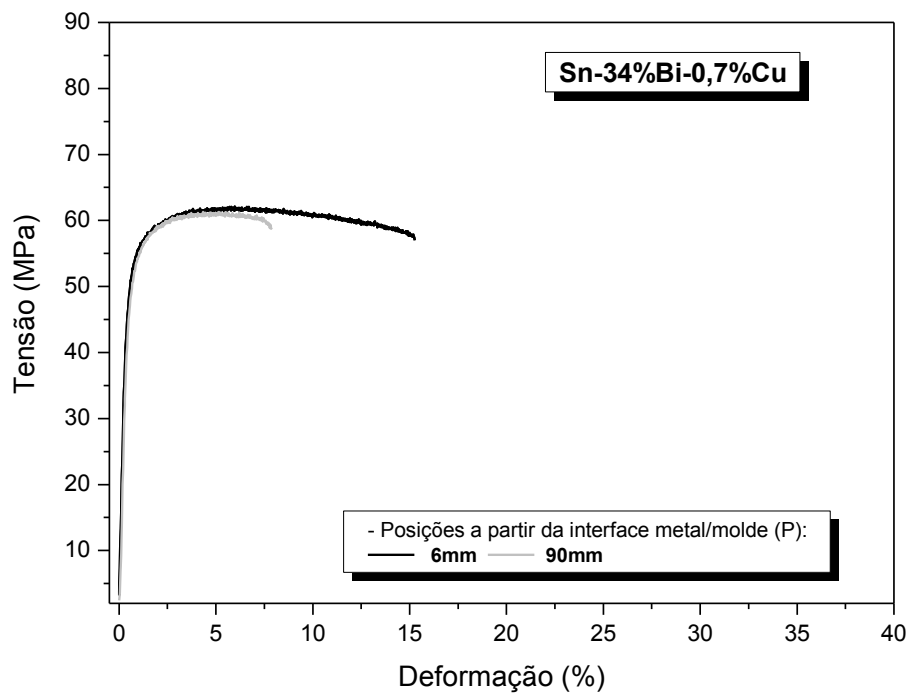
#### 4.7.2 Ligas ternárias Sn-Bi-Cu e Sn-Bi-Ag

A Figura 71 mostra curvas tensão x deformação típicas geradas por meio dos ensaios de tração de corpos de prova retirados das ligas ternárias Sn-34%Bi-0,1%Cu, Sn-34%Bi-0,7%Cu e Sn-33%Bi-2%Ag correspondentes às posições 6mm (linha preta) e 90mm (linha cinza).

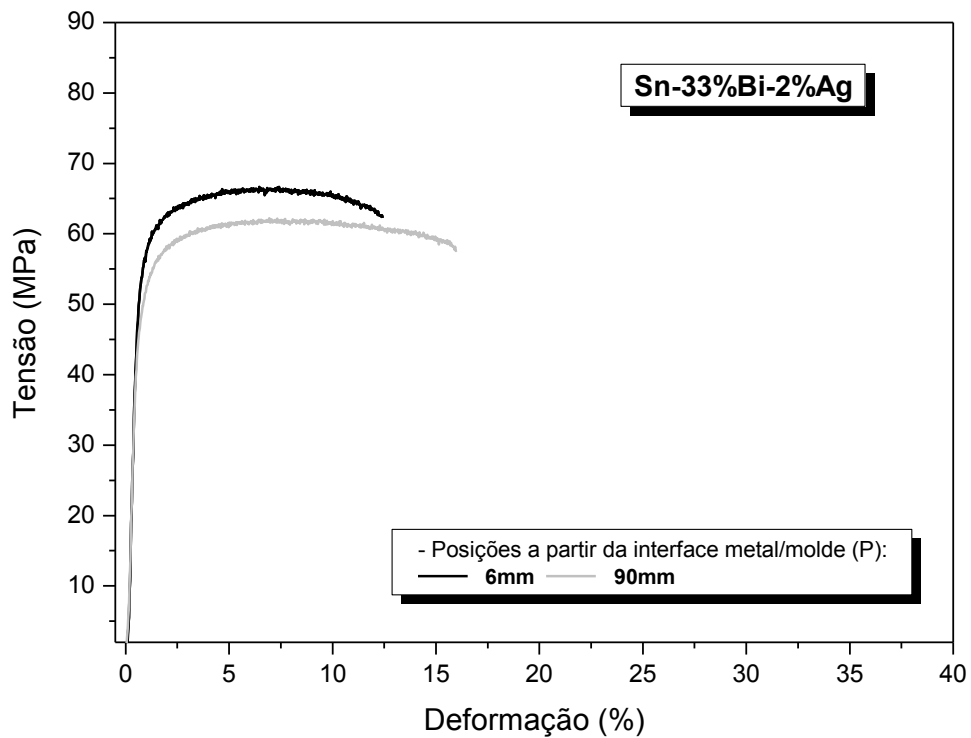
Comparando-se as curvas para as três ligas, nota-se que o nível de ductilidade da liga Sn-34%Bi-0,1%Cu é superior aos encontrados para as demais ligas. Takao e colaboradores [29] reportaram que teores de Cu entre 0,1 e 0,3% promovem significativo aumento da ductilidade. Com relação ao nível de resistência mecânica, verifica-se que a liga modificada com 0,1%Cu apresenta, em geral, valores superiores quando comparada as outras duas ligas ternárias. No caso da modificada com Ag, observa-se uma maior resistência mecânica para a posição de 6mm, o que está associado com a maior fração de partículas intermetálicas  $Ag_3Sn$  nas posições iniciais do lingote, provocada pela forte segregação de Ag em direção à base refrigerada.



(a)



(b)



(c)

Figura 71 Curvas de tração tensão x deformação referentes a duas posições distintas nos lingotes solidificados direcionalmente das ligas ternárias (a) Sn-34%Bi-0,1%Cu, (b) Sn-34%Bi-0,7%Cu e (c) Sn-33%Bi-2%Ag.

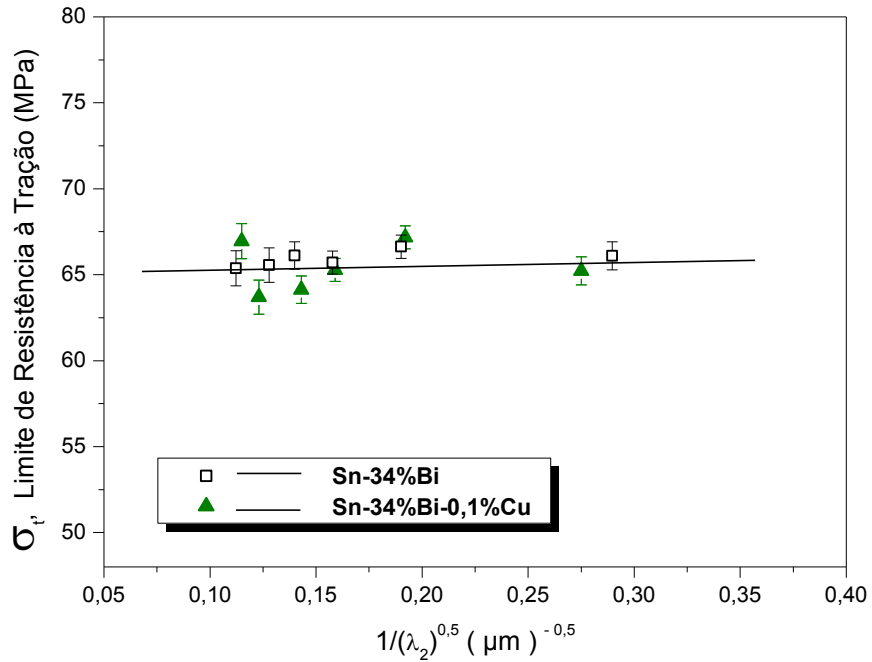
As Figuras 72 e 73 descrevem as correlações experimentais encontradas para o limite de resistência à tração ( $\sigma_t$ ), limite de escoamento ( $\sigma_e$ ) e alongamento específico ( $\delta$ ) em função dos espaçamentos dendríticos secundários ( $\lambda_2$ ). Para o caso das ligas ternárias Sn-Bi-Ag e Sn-Bi-Cu as propriedades mecânicas foram relacionadas com  $\lambda_2^{-1/2}$  tendo em vista a grande proporção de fase dendrítica  $\beta$ -Sn presente nestas ligas, além do que para o caso da liga modificada com 0,1%Cu uma variação pouco representativa do espaçamento eutético fino ( $\lambda_{\text{fino}}$ ) foi encontrada. A Figura 72 mostra a comparação direta entre as ligas Sn-34%Bi e Sn-34%Bi-0,1%Cu.

Os dados experimentais obtidos para cada liga foram ajustados com base em correlações do tipo Hall-Petch. As ligas com adição de cobre possuem propriedades mecânicas de tração menos susceptíveis à variação do espaçamento dendrítico secundário ( $\lambda_2$ ), especialmente para o caso de  $\sigma_t$  onde retas representativas foram inseridas porém sem a determinação da expressão Hall-Petch experimental. De acordo com a Figura 72 a microadição de Cu de 0,1% em peso praticamente não altera a evolução de  $\sigma_t$ ,  $\sigma_e$  ou  $\delta$ .

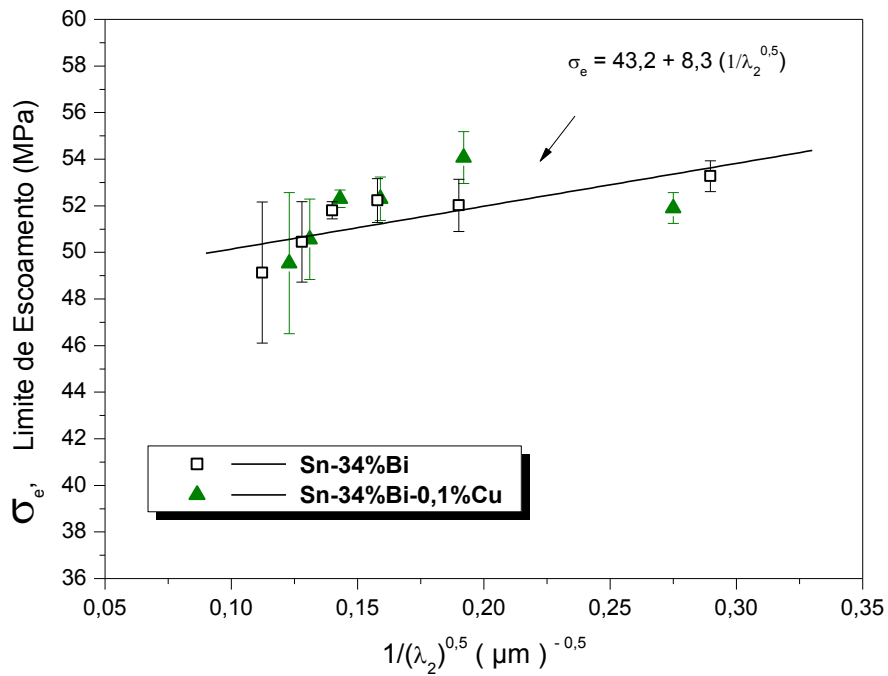
Já quando são analisadas as ligas Sn-33%Bi-2%Ag e Sn-34%Bi-0,7%Cu em comparação com os resultados da liga Sn-34%Bi (Figura 73) fica evidente a redução nos valores de  $\sigma_t$ ,  $\sigma_e$  ou  $\delta$ . A presença de intermetálicos  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  e  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  tanto na forma primária quanto no eutético ternário dessas ligas pode ter contribuído para o decréscimo das propriedades. De modo geral, os menores valores de resistência mecânica entre as ligas analisadas estão relacionados com as amostras das liga Sn-34%Bi-0,7%Cu.

Considerando a liga Sn-33%Bi-2%Ag, nota-se que valores de  $\sigma_t$ ,  $\sigma_e$  e  $\delta$  variam com a evolução de  $\lambda_2$ . Os maiores valores de resistência mecânica e menor ductilidade estão relacionados com os resultados obtidos para os dois corpos-de-prova retirados das posições mais próximas à base refrigerada do lingote Sn-Bi-Ag. Nos gráficos da Figura 73 estão associados a  $\lambda_2^{-1/2} > 0,19$ . Nestas regiões, a microestrutura é bastante refinada e propicia melhor distribuição da fase eutética, que atua como reforço mecânico da matriz rica em Sn. Além disso, devido à forte macrosegregação ocorrida durante a

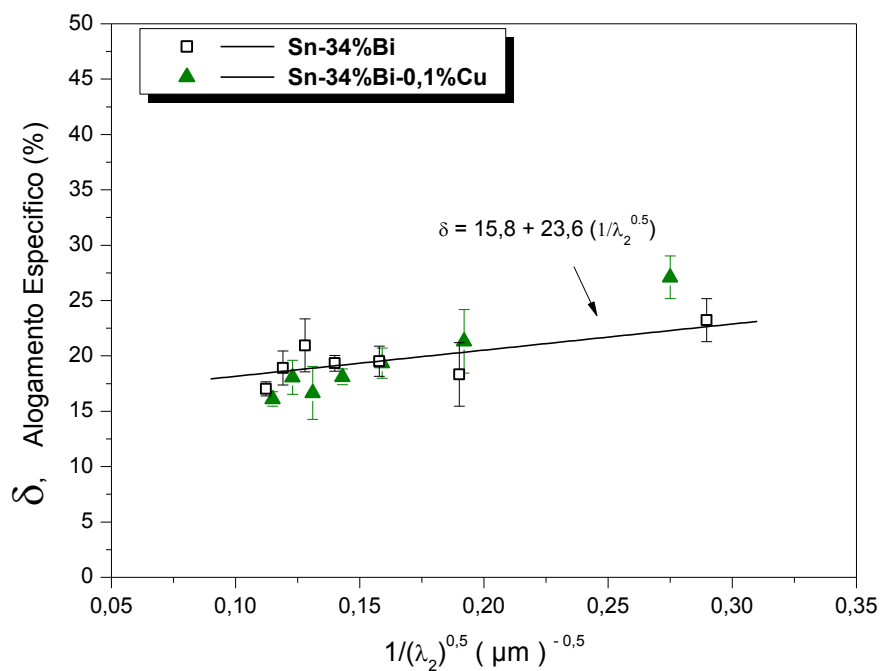
solidificação direcional desta liga, o teor de Ag nestas regiões foi em torno de 4,5%Ag, aumentando a proporção de partículas intermetálicas primárias.



(a)

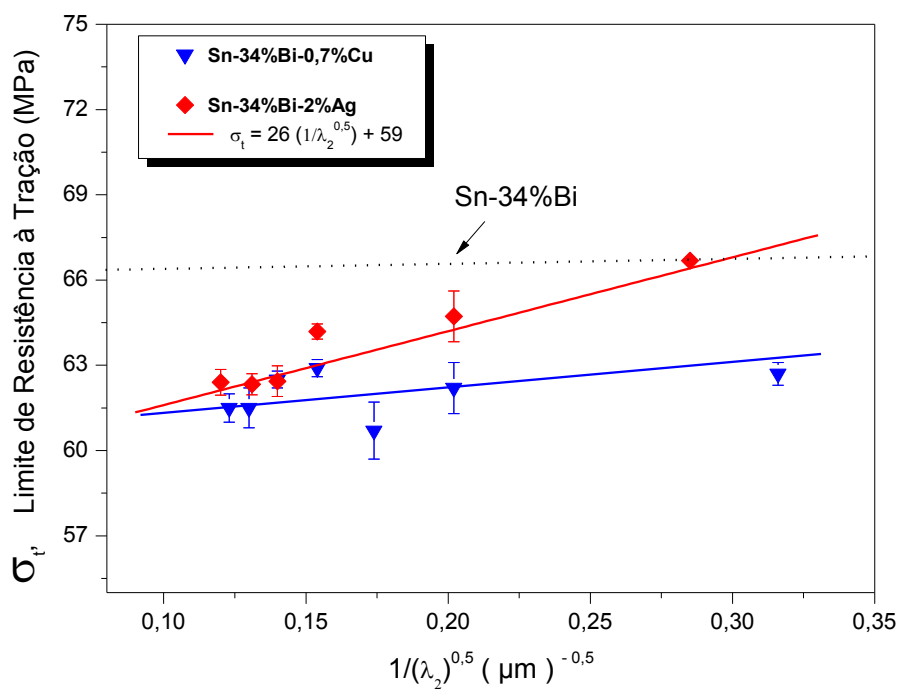


(b)

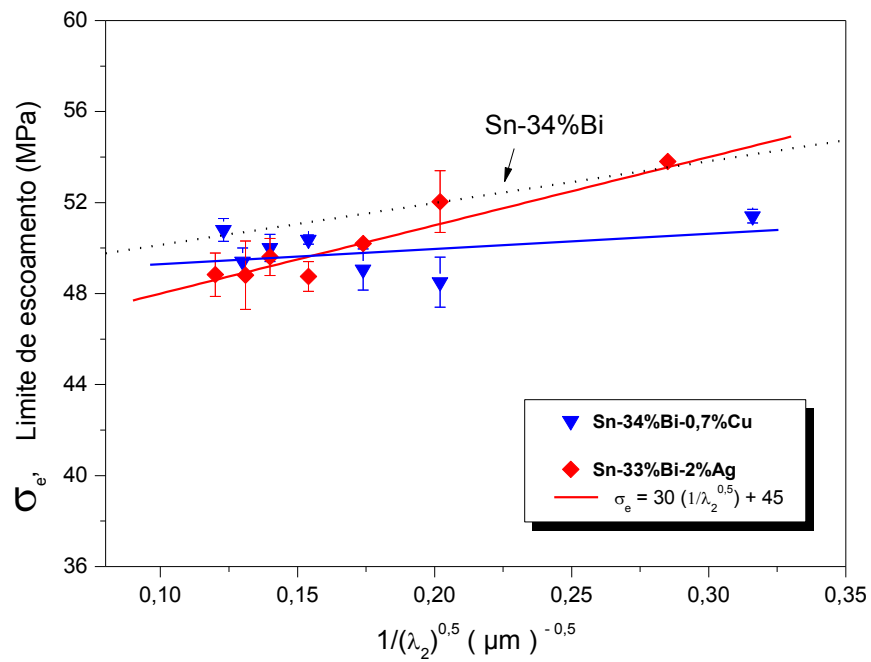


(c)

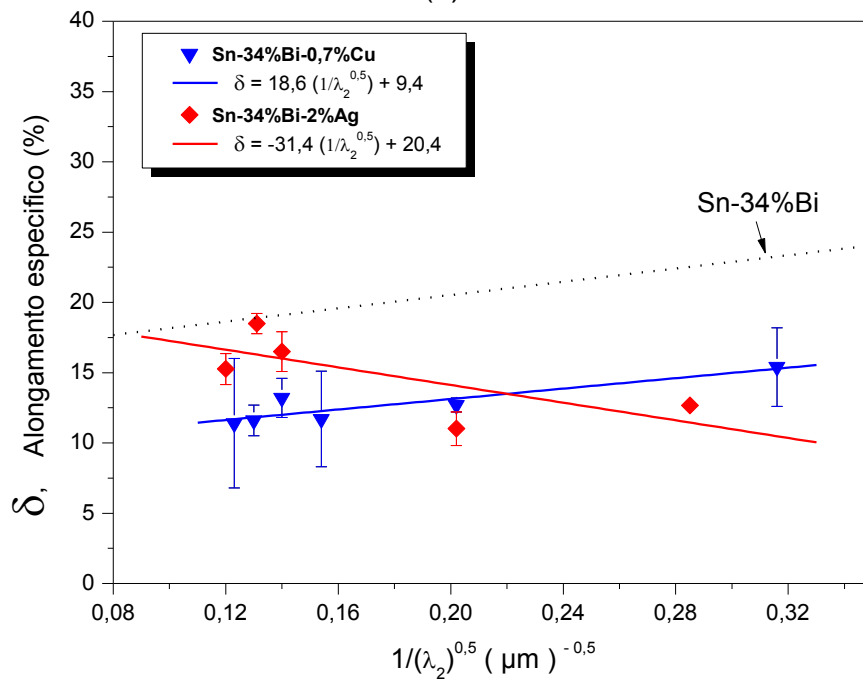
Figura 72 (a) Limite de resistência à tração ( $\sigma_t$ ), (b) limite de escoamento ( $\sigma_e$ ) e (c) alongamento específico ( $\delta$ ) em função do inverso do espaçamento dendrítico secundário ( $\lambda_2$ ) para as ligas Sn-34%Bi e Sn-34%Bi-0,1%Cu.



(a)



(b)



(c)

Figura 73 (a) Limite de resistência à tração ( $\sigma_t$ ), (b) limite de escoamento ( $\sigma_e$ ) e (c) alongamento específico ( $\delta$ ) em função do inverso do espaçamento dendrítico secundário ( $\lambda_2$ ) para as ligas ternárias Sn-34%Bi-0,7%Cu e Sn-33%Bi-2%Ag.



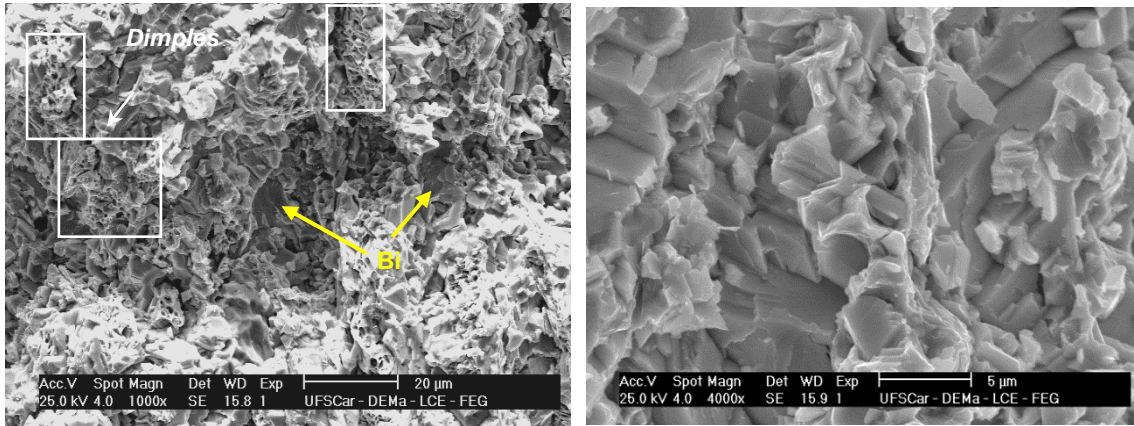
A Figura 74 mostra imagens MEV relativas às superfícies de fratura das ligas Sn-34%Bi-0,1%Cu, Sn-34%Bi-0,7%Cu e Sn-33%Bi-2%Ag para amostras correspondentes à posição 6mm a partir da interface metal/molde. As partículas primárias de  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  para as ligas Sn-Bi-Cu e de  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  para a liga Sn-Bi-Ag funcionam como pontos preferenciais para fratura destas ligas, sendo cisalhadas tanto na longitudinal quanto transversalmente. A Figura 75 mostra duas fractografias típicas evidenciando a fratura dos intermetálicos primários  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  e  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ .

As superfícies de fratura para a liga Sn-34%Bi-0,1%Cu para a posição de 6mm são caracterizadas tanto por regiões de fratura dúctil (*dimples*) quanto por aspectos morfológicos associados com modo de fratura frágil, por meio da clivagem das partículas Bi como as indicadas por setas pretas. Para a liga Sn-34%Bi-0,7%Cu, parece haver um balanço entre estes modos de fratura por meio da observação da fractografia. Por fim, a liga Sn-33%Bi-2%Ag exhibe praticamente apenas aspectos de fratura frágil com uma proporção muito reduzida de alvéolos ou *dimples* na superfície de fratura.

Tais aspectos de fratura observados para estas ligas ternárias Sn-Bi-Cu e Sn-Bi-Ag indicam que as adições de Cu e Ag não mudaram de forma efetiva o padrão de fratura reportado para ligas binárias Sn-Bi [115-117], o qual é predominantemente frágil.

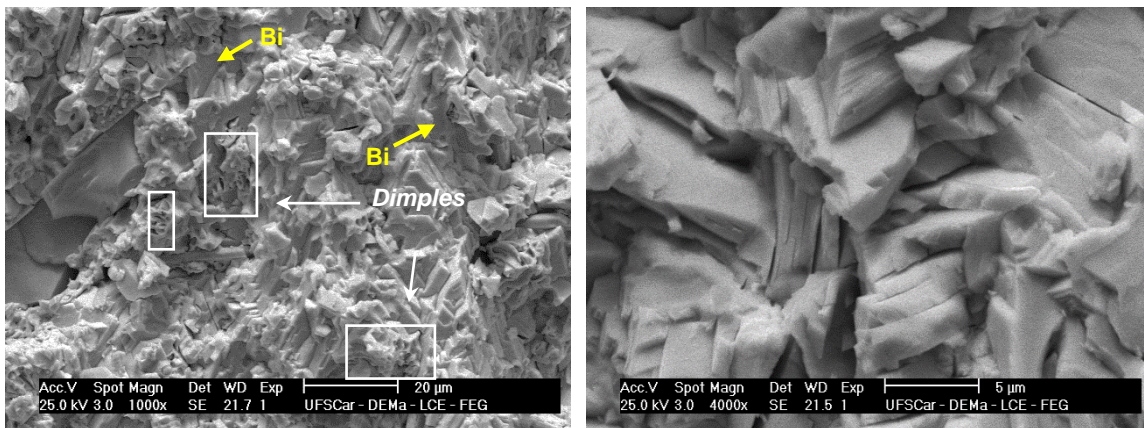
## (a) Sn-34%Bi-0,1%Cu

6mm:  $\sigma_t=64,3\text{MPa}$ ;  $\sigma_e=49,2\text{MPa}$  e  $\delta=28,5\%$



## (b) Sn-34%Bi-0,7%Cu

6mm:  $\sigma_t=62,7\text{MPa}$ ;  $\sigma_e=51,4\text{MPa}$  e  $\delta=15,4\%$



## (c) Sn-33%Bi-2%Ag

6mm:  $\sigma_t=66,7\text{MPa}$ ;  $\sigma_e=53,8\text{MPa}$  e  $\delta=12,6\%$

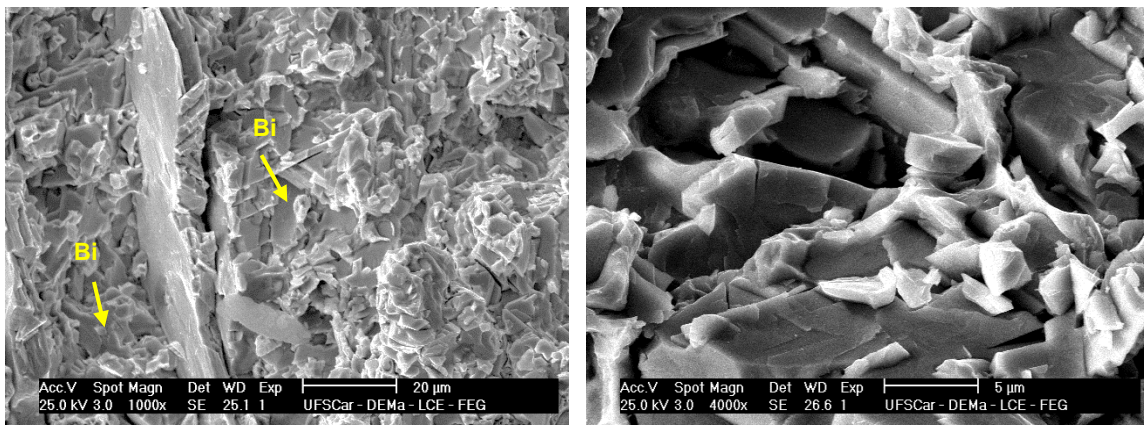
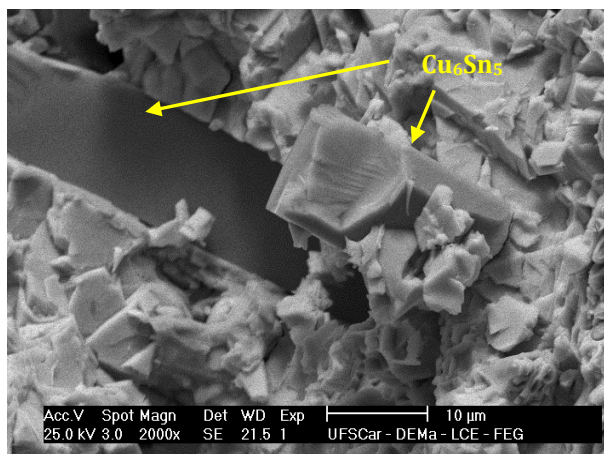
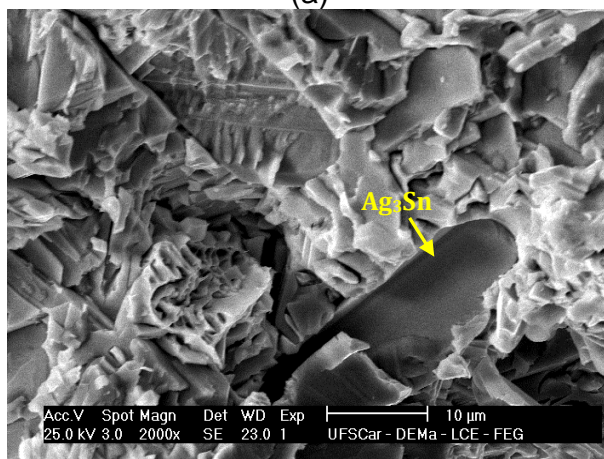


Figura 74 Imagens MEV das superfícies de fratura obtidas por meio de ensaio de tração das ligas ternárias (a) Sn-34%Bi-0,1%Cu, (b) Sn-34%Bi-0,7%Cu e (c) Sn-33%Bi-2%Ag.



(a)



(b)

Figura 75 Imagens MEV das superfícies de fratura obtidas por meio de ensaio de tração das ligas ternárias (a) Sn-34%Bi-0,7%Cu e (b) Sn-33%Bi-2%Ag, destacando a fratura das partículas intermetálicas primárias.



## 5 CONCLUSÕES

Com base nos experimentos de solidificação direcional em regime transiente utilizando as ligas binárias Sn-34%Bi, Sn-52%Bi, Sn-58%Bi, e ternárias Sn-34%Bi-0,1%Cu, Sn-34%Bi-0,7%Cu e Sn-33%Bi-2%Ag, aliados a uma série de investigações envolvendo aspectos microestruturais e propriedades mecânicas de tração, as seguintes conclusões podem ser estabelecidas:

1. Nas ligas hipoeutéticas Sn-34%Bi e Sn-52%Bi e nas ligas ternárias Sn-34%Bi-0,1%Cu, Sn-34%Bi-0,7%Cu e Sn-33%Bi-2%Ag analisadas nenhuma evidência de macrossegregação de Bismuto (Bi) foi notada, sendo que no caso da liga de composição eutética Sn-58%Bi um perfil inverso de macrossegregação de Bi foi determinado. Para as ligas com adição de cobre foi observado que o teor de cobre permanece inalterado ao longo do comprimento do lingote ao passo que para a liga com 2%Ag teores de Ag da ordem de 4,5%Ag foram observados para as primeiras regiões do lingote, ou seja, para posições distantes até 40mm a partir da base refrigerada.

2. A caracterização metalográfica revelou para as ligas binárias Sn-34%Bi e Sn-52%Bi, e para as ligas ternárias Sn-34%Bi-0,1%Cu, Sn-34%Bi-0,7%Cu e Sn-33%Bi-2%Ag, microestruturas com matriz dendrítica rica em Sn ao longo de todo o comprimento dos lingotes. Para a liga eutética Sn-58%Bi um predomínio de estruturas eutéticas foi observado, com ocorrência também de placas de Bi nas posições iniciais do lingote *trifoils* de Bi e eutético tipo *fishbone*. Em todas as ligas estudadas foram verificadas duas escalas de tamanho eutético, denominados fino e grosseiro. Eutéticos ternários caracterizaram as ligas Sn-Bi-Ag e Sn-Bi-Cu, sendo que o eutético binário nestes casos foi a estrutura predominante.

3. Para as ligas hipoeutéticas Sn-34%Bi e Sn-52%Bi, a microestrutura é constituída de dendritas de Sn com precipitados de Bi em seu interior,

circundadas por um eutético lamelar binário, Sn-Bi. Microestruturas constituídas por dendritas  $\beta$ -Sn “decoradas” com partículas de Bi em seu interior também caracterizaram os lingotes das ligas ternárias Sn-34%Bi-0,1%Cu, Sn-34%Bi-0,7%Cu e Sn-33%Bi-2%Ag.

4. Um fator paramétrico de 0,65 foi determinado para o crescimento terciário das ligas ternárias Sn-34%Bi-0,7%Cu e Sn-33%Bi-2%Ag, ou seja, para relações  $(\dot{T} / C_{0-Ag, Cu}) \leq 0.65$ , um arranjo dendrítico com presença de espaçamentos dendríticos primários ( $\lambda_1$ ), secundários ( $\lambda_2$ ) e terciários ( $\lambda_3$ ) será formado. Para as demais ligas Sn-Bi e Sn-Bi-X também foi observado o surgimento de ramificações terciárias, no entanto, nenhum critério foi estabelecido.

5. As zonas de precipitação de Bi no interior das formações dendríticas foram caracterizadas por meio da determinação dos espaçamentos dos precipitados de Bi e diâmetro dessas partículas. Em todos os casos analisados (à exceção da liga eutética Sn-58%Bi) estas partículas de Bi possuem duas morfologias características, tanto esféricas quanto elipsoidais. O aumento do teor de Bi para as ligas binárias (de 34 para 52%Bi) promove um ligeiro refinamento tanto do diâmetro médio quanto no espaçamento entre partículas de Bi. Por outro lado, quando se analisam as ligas ternárias em comparação com a liga binária Sn-34%Bi, pode-se ver que as adições de Cu e Ag promovem um engrossamento tanto no diâmetro médio quanto no espaçamento entre estas partículas.

6. Foram propostas leis experimentais de crescimento dendrítico para as ligas binárias Sn-34%Bi e Sn-52%Bi, que correlacionam a evolução dos espaçamentos dendríticos primários /terciários ( $\lambda_{1,3}$ ) com a taxa de resfriamento ( $\dot{T}$ ), e espaçamentos dendríticos secundários ( $\lambda_2$ ) com a velocidade da isoterma liquidus ( $V_L$ ), ambas na forma de função potência.

As seguintes relações experimentais foram obtidas para  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  e  $\lambda_3$ :

Liga	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$
Sn-34%Bi	$\lambda_1=63 (\dot{T})^{-0,55}$	$\lambda_2=8,8 (V)^{-1,1}$	$\lambda_3=17 (\dot{T})^{-0,55}$
Sn-52%Bi	$\lambda_1=308 (\dot{T})^{-0,25}$	$\lambda_2=14,5 (V)^{-0,5}$	$\lambda_3=10,5 (\dot{T})^{-0,25}$
Sn-34%Bi-0,1%Cu	$\lambda_1=50 (\dot{T})^{-0,55}$	$\lambda_2=13 (V)^{-2/3}$	$\lambda_3=15 (\dot{T})^{-0,55}$
Sn-34%Bi-0,7%Cu	$\lambda_1=44 (\dot{T})^{-0,25}$	$\lambda_2=13 (V)^{-2/3}$	$\lambda_3=20 (\dot{T})^{-0,25}$
Sn-33%Bi-2%Ag	$\lambda_1=62 (\dot{T})^{-0,25}$ e $\lambda_1=47 (\dot{T})^{-0,55}$	$\lambda_2=10 (V)^{-1,1}$	$\lambda_3=20 (\dot{T})^{-0,25}$

7. O expoente  $-1/4$  caracterizou as evoluções experimentais de  $\lambda_1$  em função da taxa de resfriamento para a liga binária Sn-52%Bi e para as ligas ternárias Sn-34%Bi-0,7%Cu e Sn-33%Bi-2%Ag. Isso deve não somente a maior fração de eutético como também à maior fração de partículas intermetálicas nessas ligas ternárias. No caso da análise da evolução de  $\lambda_2$  para as ligas binárias Sn-Bi, parece que a magnitude do espaçamento secundário não é significativamente afetada pelo aumento do teor de Bi de 34% para 52%. No caso de  $\lambda_3$  para as ligas ternárias Sn-34%Bi-0,7%Cu e Sn-33%Bi-2%Ag, verifica-se que uma única lei experimental pode descrever a variação experimental. Os valores de  $\lambda_3$  são em torno de duas a três vezes menores que os de  $\lambda_1$  para as ligas Sn-34%Bi-0,7%Cu e Sn-33%Bi-2%Ag. Para o caso das ligas Sn-34%Bi e Sn-34%Bi-0,1%Cu a relação  $\lambda_1/\lambda_3$  fica entre 3x e 4x. De modo geral, as adições de Cu e Ag na liga binária Sn-34%Bi promovem um refinamento do arranjo dendrítico.

8. Os expoentes  $-1/2$  e  $-1/4$  para velocidades de solidificação e taxa de resfriamento, respectivamente, foram suficientes para representar as variações experimentais dos espaçamentos eutéticos finos e grosseiros. Em geral, quando se analisa certa velocidade de solidificação, observa-se que o espaçamento eutético da liga Sn-58%Bi é menor que aquele obtido para as ligas hipoeutéticas Sn-Bi. Já os valores de  $\lambda_{\text{fino}}$  da liga Sn-34%Bi são inferiores àqueles encontrados para as ligas modificadas com Cu e Ag.



9. Para as ligas ternárias Sn-34%Bi-0,1% e 0,7%Cu e Sn-33%Bi-2%Ag o modelo teórico da literatura para crescimento dendrítico secundários de ligas multicomponentes proposto por Rappaz e Boettinger foi avaliado frente aos resultados experimentais. Os valores teóricos de  $\lambda_2$  situaram-se ligeiramente acima dos experimentais. Ficou comprovado que este modelo descreve razoavelmente a evolução experimental de  $\lambda_2$  das ligas mencionadas.

10. Para as ligas binárias Sn-34, 52 e 58%Bi, equações do tipo Hall-Petch foram estabelecidas relacionando o limite de resistência a tração ( $\sigma_t$ ), o limite de escoamento ( $\sigma_e$ ) e alongamento específico ( $\delta$ ) em função de  $\lambda_{\text{fino}}$ . Os valores de resistência mecânica e ductilidade tiveram seus valores reduzidos com o aumento de  $\lambda_{\text{fino}}$ , com exceção para  $\sigma_t$  e  $\sigma_e$  da liga Sn-58%Bi, cujo comportamento foi reverso. As resistências mecânicas da liga Sn-34%Bi são maiores do que aquelas encontradas para a liga Sn-52%Bi. Isto ocorre devido à combinação da alta proporção da fase rica em Sn com a alta densidade de precipitados de Bi no interior desta na liga Sn-34%Bi. A liga Sn-52%Bi mostrou alongamento específico 2,5x maior se comparada com corpo-de-prova equivalente (retirado na mesma posição relativa) das ligas Sn-34 e 58%Bi.

11. Para as ligas ternárias Sn-34%Bi-0,1%Cu, Sn-34%Bi-0,7%Cu e Sn-33%Bi-2%Ag, equações do tipo Hall-Petch foram estabelecidas relacionando o limite de resistência a tração ( $\sigma_t$ ), o limite de escoamento ( $\sigma_e$ ) e alongamento específico ( $\delta$ ) em função de  $\lambda_2$ . A microadição de Cu de 0,1% em peso praticamente não altera a evolução de  $\sigma_t$ ,  $\sigma_e$  ou  $\delta$  em comparação ao comportamento mecânico da liga Sn-34%Bi. De modo geral, os menores valores de resistência mecânica entre as ligas ternárias Sn-Bi-X analisadas estão relacionados com as amostras das liga Sn-34%Bi-0,7%Cu.

12. A caracterização das superfícies de fratura revelou um modo de fratura frágil predominante para as ligas binárias Sn-Bi e ternárias Sn-Bi-Cu e Sn-Bi-Ag com regiões de fratura dúctil (*dimples*) compondo a superfície de forma isolada. Foi observada uma exceção, a liga Sn-52%Bi, que apresentou um comportamento particular na posição 6mm, exibindo um modo de fratura tipicamente dúctil (*dimples*). Para as ligas ternárias, as partículas intermetálicas primárias  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  e  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  funcionaram como pontos preferenciais para fratura.



## 5.1 Considerações Finais

- De modo geral, as adições de Cu e Ag não promoveram melhorias nas propriedades mecânicas de tração ( $\sigma_t$ ,  $\sigma_e$ ,  $\delta$ ) em ligas hipoeutéticas Sn-Bi. Este resultado é contrário aos relatos reportados por muitos trabalhos na literatura, conforme citado na seção “2. Revisão da Literatura”.

- Entre as ligas binárias e ternárias investigadas, pode-se concluir que a liga Sn-34%Bi é a melhor opção como liga alternativa de brasagem para aplicações eletroeletrônicas, uma vez que apresenta estruturas dendríticas e eutéticas mais refinadas, menores valores de diâmetro e distância entre precipitados de Bi, características estas que são refletidas em propriedades mecânicas de tração superiores ( $\sigma_t$ ,  $\sigma_e$ ,  $\delta$ ). Além disso, a liga Sn-34%Bi exibe o menor teor de Bi sem adições de elementos de liga, o que diminui seu custo de produção.



## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar experimentos de solidificação unidirecional em regime transitório de fluxo de calor contras chapas-molde de Cu eletrolítico, Ni ou INVAR (Fe-42%Ni) (substratos utilizados na indústria eletrônica) para as ligas binárias Sn-34%Bi, Sn-52%Bi, Sn-58%Bi, e para as ligas ternárias Sn-34%Bi-0,1%Cu, Sn-34%Bi-7%Cu e Sn-33%Bi-2%Ag com o objetivo de estudar a microestrutura, a variação dos parâmetros térmicos de solidificação, as propriedades mecânicas e modos de fratura. A investigação de tais características tem papel crucial no desenvolvimento de processos de brasagem para interconexões eletrônicas;

- Efetuar ensaios de tração entre 50-70°C nas ligas Sn-34%Bi, Sn-52%Bi, Sn-58%Bi, Sn-34%Bi-0,1%Cu, Sn-34%Bi-7%Cu e Sn-33%Bi-2%Ag com objetivo de determinar as propriedades mecânicas em condições mais próximas daquelas encontradas em serviço;

- Avaliar os fenômenos envolvidos nas possíveis reações interfaciais entre a liga de brasagem e as chapas molde de Cu eletrolítico, Ni ou INVAR (Fe-42%Ni), realizando caracterizações por MEV/EDS e DRX. Para complementar o estudo, sugere-se a realização de ensaios de molhamento nos mesmos substratos para obtenção de medidas de ângulos de contato, verificando os níveis de interação físico-química entre os diversos pares metálicos liga de brasagem/substrato.



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. RODRIGUES, ANGELA CÁSSIA, 2003. Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos: Alternativas de Política e Gestão. Biblioteca da Escola de Sociologia e Política de SP.
- [2]. NATUME, R.Y; SANT´ANNA, F.S.P. Resíduos Eletroeletrônicos: Um Desafio Para o Desenvolvimento Sustentável e a Nova Lei da Política Nacional de Resíduos Sólidos. In: 3º International workshop advances in cleaner production, São Paulo. **Anais...** São Paulo, 2011. p.1-9.
- [3]. ABTEW, M.; SELVADURAY, G. Lead-free Solders in Microelectronics. **Materials Science and Engineering**, v. 27, nº 5-6, p. 95-141, 2000.
- [4]. EL-DALY, A.A.; HAMMAD, A.E. Development of high strength Sn-0,7Cu solders with the addition of small amount of Ag and In. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, nº 34, p. 8554-8560, 2011.
- [5]. LI, D.; LIU, C.; CONWAY, P.P. Characteristics of intermetallics and micromechanical properties during thermal ageing of Sn-Ag-Cu flip-chip solder interconnects. **Materials Science and Engineering A**, v. 391, nº 1-2, p. 95-103, 2005.
- [6]. PUTTLITZ, K.J.; STALTER, K.A. Overview of Lead-Free Solder Issues Including Selection. In: PUTTLITZ, K.J. **Handbook of lead-Free Solder Technology for Microelectronic Assemblies**. New York: Marcel Dekker, Inc., 2004. p. 1-47.
- [7]. MA, H.; SUHLING, J.C. A review of mechanical properties of lead-free solders for electronic packaging. **Journal Materials Science**, v. 44, nº 5, p. 1141-1158, 2009.
- [8]. EUROPA. Parlamento Europeu. **The restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment**. União Europeia, 2011. 23 p.
- [9]. FREAR, D.R. et al. Pb-free solders for flip-chip interconnects. **Journal of Materials**, v. 53, nº 6, p. 28-33, 2001.
- [10]. BRASIL. Ministério do meio ambiente. **O Plano Nacional de Resíduos Sólidos**. Brasília, 2010. 25 p.

- [11]. BRAGA, M.H. The experimental study of the Bi-Sn, Bi-Zn and Bi-Sn-Zn systems. **Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 31, p. 468-478, 2007.
- [12]. SHALABY, R.M. Effect of silver and indium addition on mechanical properties and indentation creep behavior of rapidly solidified Bi-Sn based lead-free solder alloys. **Materials Science & Engineering A**, v. 560, p. 86-95, 2013.
- [13]. SHU-GUANG, Z. et al. Progress of research and application of lead-free solder [J]. **Materials Review**, v. 18, n° 6, p.72-75, 2004.
- [14]. ARRA, M. et al. Development of lead-free wave soldering process [J]. *IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing*, 2002, 4: 289-299.
- [15]. JU-SHENG, M. Lead-free solder materials for sustainable development of green electronics [C]. **Proceedings** of the 6th International Conference on Electronics Packaging Technology. Shenzhen, 2005: 45-51.
- [16]. MULUGETA, A; GUNA, S. Lead-free solders in microelectronics [J]. **Materials Science and Engineering R**, v. 27, p. 95-141, 2000.
- [17]. GOH, Y. et al. Effects of hydroquinone and gelatin on the electrodeposition of Sn-Bi low temperature Pb-free solder. **Electrochimica Acta**, v. 90, p. 265-273, 2013.
- [18]. VIANCO, P.; REJENT, R.; GRANT, R. Development of Sn-Based, Low Melting Temperature Pb-Free Solder Alloys. **Materials Transactions**, v. 45, n° 3, p. 765-775, 2004.
- [19]. LAVAGNINO, A. et al. Eutectic Sn-Bi as an Alternative Pb-Free Solder. *Electronic Components & Technology Conference*, 48<sup>th</sup> IEEE, p. 277-283, 1998.
- [20]. SUGANUMA, K. Advances in lead-free electronics soldering. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 5, p. 55-64, 2001.
- [21]. MOSTOFIZADEH, M.; PIPPOLA, J.; FRISK, L. Reliability and Microstructural Evolution of Sn-Bi-Ag Solder Paste during Salt Spray Test. **Carts International**, 2012.
- [22]. LIN, J. et al. A study of Sn-Bi-Ag-(In) lead-free solders. **Journal of Materials Science**, v. 38, p. 1269-1279, 2003.

- [23]. McCORMACK, M. et al. Significantly Improved of Bi-Sn Solder Alloys Mechanical Properties by Ag-Doping. **Journal of Electronic Materials**, Vol. 26, n° 8, p. 954-958, 1997.
- [24]. HE, M.; ACOFF, V.L. Effect of Reflow and Thermal Aging on the Microstructure and Microhardness of Sn-3.7Ag-xBi Solder Alloys. **Journal of Electronic Materials**, v. 35, n° 12, 2006.
- [25]. SEO; Y.; LEE, K.; LEE, D. A study on wetting, interfacial reaction and mechanical properties between Sn-Bi-Ag system solders and Cu substrate. **Journal of the Korean Foundrymen's Society**, v. 7, n° 3, p 245-251, 1997.
- [26]. CHAN, Y.C. et al. Microstructural Evolution of a Lead-free Solder Alloy Sn-Bi-Ag-Cu Prepared by Mechanical Alloying during Thermal Shock and Aging. **Journal of Electronics Materials**, v. 29, n°8, p. 1021-1026, 2000.
- [27]. ZHANG, X. et al. Wettability of molten Sn-Bi-Cu solder on Cu substrate. **Materials Letters**, v. 63, p. 2067-2069, 2009.
- [28]. MIAO, H.; DUH, J.; CHIOU, B. Thermal cycling test in Sn-Bi and Sn-Bi-Cu solder joints. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 11, p. 609-618, 2000.
- [29]. TAKAO, H.; YAMADA, A.; HASEGAWA, H. Mechanical properties and solder joint reliability of low-melting Sn-Bi-Cu lead free solder alloy. R&D Review of Toyota CRDK, v. 39, n° 2, 2004.
- [30]. LI, J.F. et al. Interfacial reactions between molten Sn-Bi-X solders and Cu substrates for liquid solder interconnects. **Acta Materialia**, v. 54, p. 2907-2922, 2006.
- [31]. UESHIMA, M. et al. Thermal and Mechanical Stability of Soldering QFP With Sn-Bi-Ag Lead-Free Alloy. **Transactions on Electronics Packaging Manufacturing**, v. 25, n° 4, 2002.
- [32]. VIANCO, P.T.; REJENT, J.A. Properties of Ternary Sn-Ag-Bi Solder Alloys: Part I-Thermal Properties and Microstructural Analysis. **Thermal Properties and Microstructural**, v. 28, n° 10, p. 1127-1137, 1999.
- [33]. MEI, Z.; MORRIS Jr, J.W. Characterization of Eutectic Sn-Bi Solder Joints. **Journal of Electronic Materials**, v. 21, n° 6, p. 599-607, 1992.

- [34]. HUA, F. et al. Eutectic Sn-Bi as an Alternative Pb-Free Solder. Production Generation Solution – Technology Center Hewlett Packard Company.
- [35]. CHUANG, T.; WU, H. Effects of Ce Addition on the Microstructure and Mechanical Properties of Sn-58Bi Solder Joints. **Journal of Electronic Materials**, v. 40, n° 1, p. 71-77, 2011.
- [36]. XIAOWU, H.; KE, L.; FANRONG, A. Research on lamellar structure and micro-hardness of directionally solidified Sn-58Bi eutectic alloy. **China foundry**, v. 9, n° 4, p. 360-365, 2012.
- [37]. HUA, F.; MEI, Z.; GLAZER, J. Eutectic Sn-Bi as an Alternative to Pb-Free Solders. Production Generation Solution – Technology Center Hewlett Packard Company.
- [38]. WOOD, E.P.; NIMMO, K.L. In Search of New Lead-Free Electronic Solders. **Journal of Electronic Materials**, v. 23, n° 8, p. 709-713, 1994.
- [39]. LI, J.F. et. al. Interfacial reactions between molten Sn-Bi-X solders and Cu substrates for liquid solder interconnects. **Acta Materialia**, v. 54, p. 2907-2922, 2006.
- [40]. YOON, J.; LEE; JUNG, S. Interfacial reactions between Sn-58%mass Bi eutectic solder and (Cu, electroless Ni-P/Cu) substrate. **Materials Transactions A**, v. 43, n° 8, p. 712-1726, 2002. Special issue on Lead-free Electronics Packaging – The Japan Institute of Metals.
- [41]. MOON, K. et al. The Effect of Pb Contamination on the Solidification Behavior of Sn-Bi Solders. **Journal of Electronic Materials**, v. 30, p. 45-52, 2001.
- [42]. LIU, X. et al. The Evaluation of Sn-58Bi Composite Solder Mixed with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- [43]. ALBERTO TORRES, LUIS HERNÁNDEZ, OCTAVIO DOMÍNGUEZ. Effect of Antimony Additions on Corrosion and Mechanical Properties of Sn-Bi Eutectic Lead-Free Solder Alloy. **Materials Sciences and Applications**, 2012, v. 3, p. 355-362.



- [44]. OSÓRIO, W.R. et. al. Microstructure and mechanical properties of Sn-Bi, Sn-Ag and Sn-Zn lead-free solder alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 572, p.97-106, 2013.
- [45]. GOLDSTEIN, J.L.F.; MORRIS JR, J.W. Microstructural Development of Eutectic Bi-Sn and Eutectic In-Sn During High Temperature Deformation. **Journal of Electronic Materials**, v. 23, p. 477-486, 1994.
- [46]. SHEN, L.; SEPTIWERDANI, P.; CHEN, Z. Elastic modulus, hardness and creep performance of SnBi alloys using nanoindentation. **Materials Science and Engineering A**, v. 558, p. 253-258, 2012.
- [47]. GARCIA, L.R. **Análise da evolução microestrutural e de propriedades mecânicas de ligas Sn-Ag e Sn-Bi para soldagem e recobrimento de superfícies**. 2012. 196 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, 2012.
- [48]. GARCIA, A. **Solidificação: Fundamentos e Aplicações**. 2ª ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2007, 399 p.
- [49]. KATTNER, U.R; BOETTINGER, W.J. On the Sn-Bi-Ag ternary phase diagram. **Journal of Electronic Materials**, v. 23, n°7, p. 603-610, 1994.
- [50]. KATTNER, U.R. Phase diagram for Lead-free solder alloys. **Journal of Materials**, v. 54, n°12, p. 45-51, 2002.
- [51]. SVEC, P. et al. The influence of silver content on structure and properties of Sn-Bi-Ag solder and Cu/solder/Cu joints. **Materials Science & Engineering A**, v. 571, p. 184-192, 2013.
- [52]. MERTINGER, V. et al. Gravity influenced convection in Al-Ni melt. **Materials Science Forum**, v. 215-216, p. 331-338, 1996.
- [53]. 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.
- [54]. 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.

- [55]. 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.
- [56]. BROOKS, C.R. Heat Treatment, Structure, and Properties of Nonferrous Alloys. 2ª edição. American Society for Metals, 1982, 420 p.
- [57]. 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.
- [58]. KURZ, W.; FISHER D.J. **Fundamentals of Solidification**, 4<sup>th</sup> edition. Trans Tech Publications Ltd, 1981/1984/1986/1989/1992/2005, 304 p.
- [59]. 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.
- [60]. 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.
- [61]. CANTÉ, M.V. **Solidificação Transitória, Microestrutura e Propriedades de Ligas Al-Ni**. 2009. 204 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, 2009.
- [62]. ROSA, D.M. et al. Cellular/dendritic transition and microstructure evolution during transient directional solidification of Pb-Sb alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 39A, n° 9, p. 2161-2174, 2008.
- [63]. OSÓRIO, W.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.
- [64]. 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.

- [65]. ROCHA, O.L.; SIQUEIRA, C.A.; GARCIA, A. Cellular spacings in unsteady-state directionally solidified Sn-Pb alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 361, n° 1-2 p. 111-118, 2003A.
- [66]. ROCHA, O.L.; SIQUEIRA C.A.; GARCIA, A. Cellular/dendritic transition during unsteady-state unidirectional solidification of Sn-Pb alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 347, n° 1-2, p. 59-69, 2003B.
- [67]. ROCHA, O.L.; SIQUEIRA C.A.; GARCIA, A. Heat flow parameters affecting dendrite spacings during unsteady state solidification of Sn-Pb and Al-Cu alloys. **Metallurgical and Materials Transaction A**, v. 34, n° 4, p. 995-1006, 2003C.
- [68]. 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.
- [69]. SALLOUM-ABOU-JAOUDE, G. **In situ investigation by X-ray radiography of Microstructure Evolution during Solidification of Binary Alloys**. Tese de Doutorado. Aix-Marseille. 2014.
- [70]. FREDRIKSSON, H.; ULLA, A. **Solidification and crystallization processing in metals and alloys**. John Wiley & Sons, 2012.
- [71]. BERTELLI, F. **Modelagem numérica e análise experimental de parâmetros térmicos e microestruturais na solidificação radial de ligas binárias**. Tese de doutorado. Faculdade de Engenharia Mecânica. Universidade Estadual de Campinas, 2012.
- [72]. 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.
- [73]. RIOS, C.T.; CARAM, R. Primary dendrite spacing as a function of directional solidification parameters in the Al-Si-Cu, **Journal of Crystal Growth**, v. 174, p. 65-69, 1997.
- [74]. CHEN, M.; KATTAMIS, T.Z. Dendrite coarsening during directional solidification of Al-Cu-Mn alloys, **Materials Science and Engineering A**, v. 247, p. 239-247, 1998.

- [75]. LI, M.; MORI, T.; IWASAKI, H. Effect of solute convection on the primary arm spacing of Pb-Sn binary alloys during upward directional solidification, **Materials Science Engineering A**, v. 265, p. 217-223, 1999.
- [76]. O'DELL, S.P.; DING, G.I.; TEWARI, S.N. Cell/dendrite distribution directionally solidified hypoeutectic Pb-Sb alloys, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 30A, p. 2159-2165, 1999.
- [77]. FENG, J. et. al. Primary cellular/dendrite spacing selection of Al-Zn alloy during unidirectional solidification, **Journal of Crystal Growth**, v. 197, p. 393-395, 1999.
- [78]. LIMA, M.S.F.; GOLDENSTEIN, H. Morphological instability of the austenite growth front in a laser remelted iron-carbon-silicon alloy, **Journal of Crystal Growth**, v. 208, p. 709-716, 2000.
- [79]. QUARESMA, J.M.V.; SANTOS, C.A.; GARCIA, A. Correlation Between Unsteady-State Solidification Conditions, Dendrite Spacings and Mechanical Properties of Al-Cu Alloys, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 31A, p. 3167-3178. 2000.
- [80]. ÇARDILI, E.; GÜNDÜZ, M. The directional solidification of Pb-Sn alloys, **Journal of Materials Science**, v. 35, p. 3837-3848, 2000.
- [81]. OSÓRIO, W.R.; GARCIA, A. Modeling dendritic structure and mechanical properties of Zn-Al alloys as a function of solidification condition, **Materials Science and Engineering A**, v. 325, p. 103-111, 2002.
- [82]. PERES, M.D.; SIQUEIRA, C.A.; GARCIA, A. Macrostructural and microstructural development in Al-Si alloys directionally solidified under unsteady-state conditions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 381, p. 168-181, 2004.
- [83]. SÁ, F. et. al. **Espaçamentos dendríticos terciários na solidificação em condições de fluxo de calor transitório**, Anais do 10º Seminário de Metais não Ferrosos da ABM, São Paulo-SP, p. 207-216, 2002.
- [84]. SÁ, F. et. al. The effect of solidification variables on tertiary dendrite arm spacing in unsteady-state directional solidification of Sn-Pb and Al-Cu alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 373, p. 131-138, 2004.

- [85]. CRUZ, K.A.S. **Microestrutura de Solidificação, Resistências Mecânica e ao Desgaste de ligas Al-Sn e Al-Si**. 2008. 196 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, 2008.
- [86]. 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.
- [87]. GOULART, P.R. et. al. Cellular growth during transient directional solidification of hypoeutectic Al-Fe alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 470, n° 1-2, p. 589-599, 2009.
- [88]. CANTÉ, M.V. et. al. Microstructural Development in Al-Ni Alloys Directionally Solidified under Unsteady-State Conditions. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 39, p. 1712-1726, 2008.
- [89]. MOURA, I.T.L. et. al. Cellular to dendritic transition during transient solidification of a eutectic Sn-0.7wt%Cu solder alloy. **Materials Chemistry and Physics**, v. 132, n° 1, p. 203-209, 2012.
- [90]. SPINELLI, J.E.; SILVA, B.L.; GARCIA, A. Assessment of tertiary dendritic growth and its effects on mechanical properties of directionally solidified Sn-0.7Cu-xAg solder alloys. **Journal of Electronic Materials**, v. 43, n° 5, p. 1347-1361, 2014A.
- [91]. SPINELLI, J.E. et. al. The use of a directional solidification technique to investigate the interrelationship of thermal parameters, microstructure and microhardness of Bi-Ag solder alloys. **Materials Characterization**, v. 96, p. 115-125, 2014B.
- [92]. HUNT, J.D. Keynote Address: Cellular and primary dendrite spacings. In: Metals Society, 1979. **Proceeding** of International Conference on Solidification and Casting of Metals, London, Metals Society, 1979, p. 3-9.
- [93]. BURDEN, M.H.; HUNT, J.D. Cellular and dendritic growth. **Journal of Crystal Growth**, v. 22, p. 99-108, 1974.
- [94]. LAPIN, J. et al. Directional solidification of Ni-Al-Cr-Fe alloy, **Scripta Materialia**, v. 37, n°1, p. 85-91, 1997.

- [95]. GUNDUZ, M.; ÇARDILI E. Directional solidification of aluminium-copper alloys, **Materials Science and Engineering A**, v. 327, n°2, p. 167-185, 2002.
- [96]. SPINELLI, J.E. et. al. Influence of melt convection on dendritic spacings of downward unsteady-state directionally solidified Al-Cu alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 383, p. 271-282, 2004.
- [97]. HALL, E.O. The Deformation and Ageing of Mild Steel-Discussion of Results, Proceedings of the Physical Society of London Section B, v. 64, p. 747-753, 1951.
- [98]. PETCH, N.J. The Cleavage Strength of Polycrystals, **Journal of the Iron and Steel Institute**, v. 174, p. 25-28, 1953.
- [99]. SILVA, B.L. et. al. Thermal Parameters, Microstructure, and Mechanical Properties of Directionally Solidified Sn-0.7wt%Cu Solder Alloys Containing 0 ppm to 1000 ppm Ni. **Journal of Electronic Materials**, v. 42, p. 179-191, 2013.
- [100]. YOON, J.W. Intermetallic compound layer growth at the interface between Sn-Cu-Ni solder and Cu substrate. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 381, p. 151-157, 2004.
- [101]. SPINELLI, J.E.; GARCIA, A. Microstructural development and mechanical properties of hypereutectic Sn-Cu solder alloys. **Materials Science & Engineering A**, v. 568, p. 195-201, 2013.
- [102]. SPINELLI, J.E.; GARCIA, A. Development of solidification microstructure and tensile mechanical properties of Sn-0.7Cu and Sn-0.7Cu-2.0Ag solders. **Journal Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, p. 401-407, 2014C.
- [103]. GLAZER, J. Metallurgy of low temperature Pb-free solders for electronic assembly. **International Materials Reviews**, v. 40, p. 65-93, 1995.
- [104]. POWELL, G.L.F.; COLLIGAN, G. A. Solidification of undercooled Sn-Bi and Pb-Sb alloys. Metallurgy of low temperature Pb-free solders for electronic assembly. *Metallurgical Transactions*, v. 1, p. 133-138, 1970.
- [105]. GIGLIOTTI, M.F.X.J; POWELL, G.L.F; COLLIGAN, G.A. Temperature-Composition Zone of Coupled Eutectic Growth in the Sn-Bi System. **Metallurgical Transactions**, v.1, p.1038-1041, 1970.

- [106]. KOFLER, A. Precipitation anomalies during isothermal crystallization from undercooled, binary organic melts. **The Journal of the Australian Institute of Metals**, v. 10, n° 2, p. 132-139, 1965.
- [107]. CHADWICK, G.A. Controlled Eutectic Growth. **The Solidification of Metals, the Iron and Steel Institute**, Publication 110, p. 138-148, 1968.
- [108]. MOKHTARI, O.; NISHIKAWA, H. Correlation between microstructure and mechanical properties of Sn-Bi-X solders. **Materials Science & Engineering A**, v. 651, p. 831-839, 2016.
- [109]. GUPTA, S.P. **Phase equilibria in materials**. New Delhi-India: Allied publishers PVT, LTD.; 2003.
- [110]. GUO, Z. et. al. Effect of composition on the low-cycle fatigue of Pb alloy solder joints. **40th Electronic Components and Technology Conference**, Las Vegas, v. 1, p. 496-504, 1990.
- [111]. DOGRA, K.S. Bismuth tin alloy for hermetic seals. **Brazing and Soldering A**, v. 9, n° 3, p. 28-30, 1985.
- [112]. SEYYEDI, J. Thermal Fatigue Behavior of Low Melting Point Solder Joints. **Soldering and Surface Mount Technology**, n° 13, p. 26- 32, 1993.
- [113]. SIEWERT, T. et. al. **Database for Solder Properties with Emphasis on New Lead-free Solders**. 2002. 77 p. National Institute of Standards and Technology & Colorado School of Mines, United States American, Colorado, 2002.
- [114]. VADAYAR, K.S.; RANI, S.D. Characterization of Sn-Bi and Sn-Bi-Zn alloys. **Advanced Materials Manufacturing & Characterization**, v. 4, n° 1, p. 51-56, 2014.
- [115]. LAI, Z.; YE, D. Microstructure and fracture behavior of non-eutectic Sn–Bi solder alloys. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, p. 3182-3192, 2016.
- [116]. SONG, J. et. al. Vibration Fracture Behavior of Sn-Bi Solder Alloys with Various Bi Contents. **Materials Transactions**, v. 45, n°3, p. 666-672, 2004.
- [117]. HU, X. et. al. Developments of high strength Bi-containing Sn0.7Cu lead-free solder alloys prepared by directional solidification. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 625, p. 241-250, 2015.

- [118]. DOI, K.; OHTANI, H.; HASEBE, M. Thermodynamic Study of the Phase Equilibria in the Sn-Ag-Bi-Cu Quaternary System. **Materials Transactions**, v. 45, n° 2, p. 380-383, 2004.
- [119]. Material Measurement Laboratory – NIST: Phase Diagrams & Computational Thermodynamics, Solder Systems. Available in: <<http://www.metallurgy.nist.gov/phase/solder/solder.html>>.
- [120]. SWEATMAN, K. et. al. In: Proceedings of the IPC APEX EXPO Conference, v. 1, p. 561-589, 2013.
- [121]. WARNER, J.C. Effect of electrotransport on the solidification of some tin-bismuth and tin-lead alloys, Dissertation of Graduate College; Iowa State University; Ames, Iowa; 1972.
- [122]. ÖZTÜRK, E. et al. The measurement of interfacial energies for solid Sn solution in equilibrium with the Sn-Bi-Ag liquid. **Materials Chemistry Physics**, v. 139, p. 153-160, 2013.
- [123]. CHEN, S. et al. Phase equilibria and solidification of ternary Sn-Bi-Ag alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 497, p. 110-117, 2010.
- [124]. WU, N.; ISMATHULLAKHAN, S.; CHAN, Y.C. Effect of 1 wt% ZnO nanoparticles addition on the microstructure, IMC development, and mechanical properties of high Bi content Sn-57.6Bi-0.4Ag solder on Ni metalized Cu pads. **Journal Materials Science; Materials in Electronics**, v. 25, n°7, p. 2169-2176, 2014.
- [125]. LIU, X. et. al. The Evaluation of Sn-58Bi Composite Solder Mixed with  $Y_2O_3$ .
- [126]. CHUANG, T.; WU, H. Effects of Ce Addition on the Microstructure and Mechanical Properties of Sn-58Bi Solder Joints. **Journal of Electronic Materials**, v. 40, n°1, p. 71-77, 2011.
- [127]. ZHANG, L. et. al. Manufacture, Microstructure and Microhardness Analysis of Sn-Bi Lead-Free Solder Reinforced with Sn-Ag-Cu Nano-particles. In: International Conference on Electronic Packaging Technology & High Density Packaging (ICEPT-HDP), 2008.
- [128]. YAMAGISHI, Y. et. al. Step soldering with low temperature solders in: EcoDesign'99 Japan Symposium. **Proceedings** 1999, Tokyo, Japan, p. 54-55.



- [129]. FERRER, E.; HOLDER, H. 57Bi-42Sn-1Ag: A Lead Free, Low Temperature Solder for the Electronic Industry.
- [130]. SAKUYAMA, S. et. al. Effects of a Third Element on Microstructure and Mechanical Properties of Eutectic Sn-Bi Solder. **Transactions of The Japan Institute of Electronics Packaging**, v. 2, n° 1, p. 98-103, 2009.
- [131]. HE, M.; ACOFF, V.L. Effect of Reflow and Thermal Aging on the Microstructure and Microhardness of Sn-3.7Ag-xBi Solder Alloys. *J Electron Mater* 2006; 35: 2098-2106.
- [132]. VOORT, G.F.V. *Metallography: Principles and practice*. 1<sup>st</sup> ed. New York: **ASM International**, 1999.
- [133]. McCARTNEY, D.G.; HUNT, J.D. Measurements of Cells and Primary Dendrite Arm Spacing in Directionally Solidified Aluminium Alloys. **Acta Metallurgica**, v. 29, p. 1851-1863, 1981.
- [134]. PARISI, A.; PLAPP, M. Defects and multistability in eutectic solidification patterns, **Europhysics Letters - IOPscience**, v. 26010, p. 1-6, 2010.
- [135]. CULLITY, B.D. **Elements X-Ray Diffraction**. 1<sup>st</sup> ed. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, 1956, 531 p.
- [136]. GOLDSTEIN, J. et. al. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. 3<sup>rd</sup> ed. New York: Springer, 2003, 689 p.
- [137]. **AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM)**. ASTM E8/E8M-11. **West Conshohocken, Pennsylvania**. 2011. 27 p.
- [138]. SUGANUMA, K. et. al. In: *Proceedings of the IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing*, v. 25, p. 257-261, 2002.
- [139]. KIM, K.S.; HUH, S.H.; SUGANUMA, K. Effects of intermetallic compounds on properties of Sn-Ag-Cu lead-free soldered joints. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 352, p. 226-236, 2003.
- [140]. JACKSON, K.A.; HUNT, J.D. Lamellar and rod eutectic growth. **Transactions Metallurgical Society AIME**, v.236, p. 1129-1142, 1966.
- [141] GARCIA, A.; PRATES, M. Mathematical model for the unidirectional solidification of metals: 1. Cooled molds, *Metallurgical Transaction B*, v. 9, p. 449-457, 1978.

- [142]. FEURER, U. In: Proceedings of the Symposium on Quality Control of Engineering Alloys, Delft, p. 131-145, 1977.
- [143]. MORTENSEN, A. On the rate of dendrite arm coarsening. *Metallurgical Transaction A*, v. 22, p. 569-674, 1991.
- [144]. RAPPAZ, M.; BOETTINGER, W.J. On Dendritic solidification of multicomponent alloys with unequal liquid diffusion coefficients. **Acta Materialia**, v.47, p. 3205-3219, 1999.
- [145]. EASTON, M.; DAVIDSON, C.; JOHN, D. Effect of alloy composition on the dendrite arm spacing of multicomponent aluminum alloys. **Metals & Materials Society**, v. 41A, p. 1528-1538, 2010.
- [146]. ROY, A.K.; CHHABRA, R.P. Prediction of Solute Diffusion Coefficients in Liquid Metals. **Metallurgical Transaction A**, v. 19A, p. 273-279, 1988.
- [147]. 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*, v. 647, p. 989-996, 2015.
- [148]. MITLIN, D.; RAEDER, C.H.; MESSLER JR, R.W. Modelling the creep rates of eutectic Bi-Sn solder using the data from its constitutive phases. **Journal Materials Science**, v. 33, p. 4503-4508, 1998.