

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

**AVALIAÇÃO DA SOLIDIFICAÇÃO E DA INTERFACE DE REAÇÃO DE
JUNTAS SOLDADAS DE LIGAS Sn-Bi E Sn-Bi-In EM SUBSTRATOS DE
COBRE E NÍQUEL**

Jaderson Rodrigo da Silva Leal

São Carlos-SP
2024

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

**AVALIAÇÃO DA SOLIDIFICAÇÃO E DA INTERFACE DE REAÇÃO DE
JUNTAS SOLDADAS DE LIGAS Sn-Bi E Sn-Bi-In EM SUBSTRATOS DE
COBRE E NÍQUEL**

Jaderson Rodrigo da Silva Leal

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

Orientador: Dr. José Eduardo Spinelli

Coorientador: Dr. Francisco Gil Coury

Agência Financiadora: CAPES - Processo: 88887.671685/2022-00

São Carlos-SP

2024

DEDICATÓRIA

A Deus, pois sem Ele nada disso seria possível,
Em segundo lugar aos meu pais e ao meu irmão,
Aos professores que me deram todo suporte necessário,
Aos amigos que fiz durante o mestrado,
Obrigado por entenderem, acreditarem, confiarem em mais um objetivo que
estou prestes a ser alcançar, dando fim a mais um objetivo de vida,
Por todo carinho que transmitiram para mim, dedico esse trabalho a vocês.

VITAE DO CANDIDATO

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal da Paraíba
(2022).



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

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Jaderson Rodrigo da Silva Leal, realizada em 05/03/2024.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. José Eduardo Spinelli (UFSCar)

Prof. Dr. Piter Gargarella (UFSCar)

Profa. Dra. Marcella Gautê Cavalcante Xavier (UALBERTA)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, pela disciplina em enfrentar os desafios que me fizeram chegar até aqui.

Agradeço aos meus pais, Jaime Barbosa e Rosângela Maria, ao meu irmão Jameson Renan e a todos os meus familiares, pelo apoio e incentivo de permanecer nessa jornada de grandes altos e baixos.

Aos professores José Eduardo Spinelli e Francisco Gil Coury pelo exemplo de profissional, pessoa e docente. Sempre buscando a máxima qualificação teórica e prática de seus alunos orientandos e também pela contribuição no desenvolvimento desse trabalho de mestrado. Obrigado por me apresentarem esse mundo maravilhoso das ligas de soldagem branda.

Ao professor Dr. Piter Gargarella e a Dra. Marcella Gautê por aceitarem meu convite para compor a banca avaliadora desse trabalho.

Em especial aos amigos que fiz no M2PS, pessoas que me ajudaram muito para a conclusão deste trabalho, Guilherme Lisboa, Sarah Maria, Danusa Moura, Leonardo Gomes, Marcella Gautê, Rodrigo Reyes, Anderson Nunes, Mariana Rossi, Pedro Kuroda e Felype Narciso, por todo convívio e troca de experiências. Serei eternamente grato pela aprendizagem, companheirismo e pelas risadas ao longo desses 2 anos de mestrado.

Também não poderia esquecer dos amigos que fiz no mezanino, com essa turma vivi vários momentos que nunca esquecerei. Agradeço por estarem comigo nessa caminhada e ajudar a manter forças para continuar na luta.

Ao Laboratório de Microestrutura e Propriedades em Processos de Solidificação – M2PS, por ter me oferecido todo suporte para realização das atividades experimentais e escritas dessa dissertação.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pelo suporte financeiro com correspondente código de financiamento: 88887.671685/2022-00.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Com intuito de explorar as potencialidades do emprego de ligas Sn-Bi-In em operações de soldagem branda, a presente proposta analisou a influência da adição de In (10 % em peso) na solidificação, microestrutura, molhabilidade, propriedades de tração e nas características interfaciais da liga Sn-40%Bi soldada em substratos de Cu e Ni. Para esse estudo foram utilizadas diversas técnicas, tais como CALPHAD, DSC, MEV, DRX, ensaios de molhabilidade e de tração. A avaliação da solidificação da liga Sn-40%Bi-10%In pode ser bastante complexa devido às diferentes reações possíveis durante a solidificação. Neste sentido, a avaliação da microestrutura foi realizada por 3 rotas de processamento: molde de grafite, centrifugação em molde de cobre e resfriamento lento no goniômetro. A microestrutura foi formada pelas seguintes fases: β -Sn, Bi e InBi. Enquanto o resfriamento mais rápido propiciou a formação de aglomerados Bi+BiIn, para a condição mais lenta foi observada uma microestrutura grosseira lamelar. Os seguintes ângulos médios de contato foram medidos contra cobre e contra níquel: $24,5 \pm 4,7^\circ$ e $26,2 \pm 6,0^\circ$, respectivamente. Também foi avaliada a formação e crescimento das camadas de reação liga/Cu e liga/Ni em diferentes condições de envelhecimento da junta soldada (100 °C, 110 °C e 120 °C por 120 h, 240 h e 360 h), simulando condições de uso, as quais demonstraram a influência do In na redução do crescimento da camada de reação. No sistema Liga/Cu o envelhecimento de 15 dias promoveu um aumento de 495% na camada de reação, enquanto que para o substrato de Ni o aumento foi de 51%. Por fim, foi analisada a adesão dos pares soldados liga/Cu e liga/Ni por meio de ensaios de tração. Foi observado que o par liga/Ni apresentou uma melhor adesão. A força máxima média para o sistema liga/Ni foi de 163,9 N enquanto para o par liga/Cu foi de 133,5 N.

Palavras-chave: Ligas Sn-Bi-In; Solidificação; Molhabilidade; interface de reação.

ABSTRACT**EVALUATION OF SOLIDIFICATION AND REACTION INTERFACE OF SN-BI AND SN-BI-IN SOLDER ALLOYS IN COPPER AND NICKEL PADS**

In order to explore the potential of Sn-Bi-In alloy utilization in soldering operations, the present proposal analyzed the influence of In addition (10 wt.%) on solidification, microstructure, wettability, tensile properties, and interfacial characteristics of the Sn-40%Bi (wt.%) alloy soldered on Cu and Ni substrates. Various techniques were employed for this study, including CALPHAD, DSC, SEM, XRD, wettability tests, and tensile tests. Evaluating the solidification of the Sn-40%Bi-10%In alloy can be quite complex due to the different possible reactions during solidification. In this regard, microstructure assessment was conducted via three processing routes: graphite mold, centrifugation in copper mold, and slow cooling in a goniometer. The microstructure consisted of the following phases: β -Sn, Bi, and InBi. While faster cooling facilitated the formation of Bi+BiIn clusters, a coarse lamellar microstructure was observed under slower solidification conditions. Contact angles were measured against copper and nickel: $24.5 \pm 4.7^\circ$ and $26.2 \pm 6.0^\circ$, respectively. The formation and growth of alloy/Cu and alloy/Ni reaction layers were also evaluated under different aging conditions of the as-soldered joints (100 °C, 110 °C, and 120 °C for 120 h, 240 h, and 360 h), simulating usage conditions, revealing the influence of In in reducing the reaction layer growth. In the Alloy/Cu system, a 15 days aging period promoted a 495% increase in the reaction layer, whereas for the Ni substrate, the increase was 51%. Lastly, the adhesion of the soldered alloy/Cu and alloy/Ni couples was analyzed through tensile tests. It was observed that the alloy/Ni coupled exhibited better adhesion. The average maximum force for the alloy/Ni system was 163.9 N, while for the alloy/Cu was 133.5 N.

Keywords: Sn-Bi alloy; Solidification; Wettability; Interfacial reaction.

PUBLICAÇÕES

- LEAL, J.R.S.; GOUVEIA, G.L.; REYES, R.; COURY, F.G.; SPINELLI, J.E. Effects of Indium on Wetting and Interfacial Features of a Sn-40Bi Alloy in a Copper Substrate. **Journal of Electronic Materials** p. 1-14, 2023. Doi: doi.org/10.1007/s11664-023-10258-4.

- SPINELLI, J.E.; LEAL, J.R.S.; WU, J.; LUKTUKE, A.; GANJU, E.; CHAWLA, N. Long-Term Microstructural Stability of Sn-40Bi and Sn-40Bi-10In Alloys. **Journal of Electronic Materials** p. 1-21, 2024. Doi: <https://doi.org/10.1007/s11664-024-10995-0>.

- MARTINEZ, F.; JUNIOR, C.S.; LEAL, J.R.S; SILVA, A.; GOUVEIA, G.L.; J.E. SPINELLI. Effects of Sc Addition and Direct Aging Treatment on Microstructure and Hardness of AlSi10Mg Alloy. **Adv. Eng. Mater** p. 1-10, 2023. Doi: [10.1002/adem.202300596](https://doi.org/10.1002/adem.202300596)

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxi
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivos	4
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Ligas de Soldagem Branda de Baixo Ponto de Fusão.....	5
2.1.1 Ligas Sn-Bi.....	7
2.1.2 Adição de In em ligas Sn-Bi	11
2.1 Solidificação	14
2.3 Molhabilidade de ligas de soldagem branda	17
2.4 Reações de Interface em juntas soldadas	19
2.4.1 Morfologia e envelhecimento da camada de reação.....	20
2.4.2 Estudo da cinética de crescimento da camada de reação	23
2.5 Resistência da junta soldada	26
3 MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1 CALPHAD e Produção das Ligas.....	30
3.2 Processamento e preparação das amostras.....	32
3.2.1 Análise das microestruturas de solidificação e das propriedades de tração da liga Sn-40%Bi-10%In	32
3.2.2 Molhamento	34
3.2.3 Crescimento das camadas de Reação SnBiIn/Cu e SnBiIn/Ni	35
3.2.4 Soldagem para posterior Ensaios de Adesão	35
3.3 Caracterização microestrutural	38

3.3.1	Avaliação da microestrutura de Solidificação da liga Sn-Bi-In e das camadas intermetálicas.....	38
3.3.2	Determinação do Ângulo de Contato das ligas Sn-Bi e Sn-Bi-In.....	39
3.3.3	Ensaio de Tração e de Adesão	39
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1	Sequência de solidificação e efeito das diferentes taxas de resfriamento.....	41
4.2	Molhamento	54
4.3	Camadas de reação.....	58
4.3.1	Identificação das fases formadas nas ligas e na camada de reação em substrato de cobre.....	58
4.3.2	Cinética de crescimento da camada reação Sn-Bi-In/cobre	63
4.3.3	Microestruturas e camada de reação da junta Sn-40%Bi-10%In/níquel.....	76
4.3.4	Resistência mecânica e interface de fratura das juntas Sn-Bi-In/cobre e Sn-Bi-In/níquel.....	83
5	CONCLUSÕES.....	91
6	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	93
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	95

ÍNDICE DE TABELAS

Pág.

Tabela 2.1 - Estrutura cristalina e grupo espacial das fases β -Sn, Bi, InBi	12
Tabela 2.2 - Estrutura cristalina e grupo espacial das fases Cu_6Sn_5 e Cu_3Sn .	20
Tabela 3.1 - Cálculo das massas dos elementos e de pré-liga para produção das ligas Sn-40%Bi, Sn-50%Bi e Sn-40%Bi-10%In.....	31
Tabela 4.1 - Coeficientes de difusão das fases intermetálicas em cada temperatura de envelhecimento.....	73
Tabela 4.2 - Comparação da energia de ativação obtida experimentalmente no presente Mestrado para o intermetálico Cu(Sn,In) com aquelas de outros estudos da literatura.....	75

ÍNDICE DE FIGURAS

Pág.

Figura 2.1 - (a) Dispositivo de montagem de superfície montado com pasta de solda livre de chumbo e (b) Aplicação em circuito flexível de um rastreador fitness	5
Figura 2.2 - Classificação das faixas de temperatura das ligas de soldagem branda de acordo com o ponto de fusão	6
Figura 2.3 - (a) Diagrama de fases Sn-Bi, e (b) Micrografia da liga Sn-Bi de composição eutética.....	7
Figura 2.4 - Sequência de formação de fases em função da temperatura obtida pelo método CALPHAD em condições de equilíbrio para a liga binária Sn-40%Bi, usando base de dados TCSD3	8
Figura 2.5 - Micrografia óptica mostrando detalhes do constituinte eutético Sn-Bi	9
Figura 2.6 - Micrografia do complexo regular eutético da liga Sn-62%Bi, com magnificação de 188x	10
Figura 2.7 - Micrografia da liga Sn-41%Bi-12%In, processada por fundição convencional em cadinho de alumina.	11
Figura 2.8 - Sequência de formação de fases em função da temperatura obtida pelo método CALPHAD em condições de equilíbrio para a liga ternária Sn-40%Bi-8%In na base de dados TCSD3	13
Figura 2.9 - Fluxograma de fenômenos durante a solidificação de um metal ..	15
Figura 2.10 - Diagrama do ângulo de contato	17
Figura 2.11 - Método de gota sésil em superfície sólida descrita em coordenadas cilíndricas.....	19
Figura 2.12 - Exemplo esquemático geral da interface de reação liga/substrato	20

Figura 2.13 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura das juntas soldadas (a) Sn-15%Bi/Cu [58] e (b) Sn-50%Bi/Ni.....	21
Figura 2.14 - Gráfico da evolução da espessura da camada $Cu_3(Sn,In)$ no envelhecimento à 190°C da liga Sn-0,7%Cu-x%In em substrato de cobre.....	22
Figura 2.15 - Imagem por MEV da interface de reação da liga Sn-58%Bi-3%In/Cu	22
Figura 3.1 - Fluxograma esquemático dos métodos experimentais aplicados no Mestrado	29
Figura 3.2 - Fotografias dos moldes de grafite de alta densidade usados para solidificação das ligas Sn-Bi e Sn-Bi-In, a) molde para produção das ligas usadas nos ensaios de molhamento e b) molde para produção de material para a centrifugação em molde de cobre	31
Figura 3.3 - Cilindros das ligas Sn-Bi e SnBi-In para os ensaios de molhamento	32
Figura 3.4 - Geometria e dimensões do corpo de prova de tração (dimensões em mm).....	33
Figura 3.5 - Gota solidificada formando uma calota de liga soldada em substrato de cobre após o ensaio de molhabilidade para determinação do ângulo de contato	34
Figura 3.6 - (a) Esquema do corpo-de-prova para ensaios de adesão, e (b) desenho esquemático do suporte de aço inoxidável desenvolvido para a conexão da liga com as peças de cobre e níquel	37
Figura 4.1 - Diagramas de fases calculados via CALPHAD para as ligas binárias (a e c) Sn-40%Bi e (b e d) Sn-50%Bi, nas condições em (a e b) equilíbrio e (c e d) Scheil	42
Figura 4.2 - Gráficos gerados via CALPHAD para a liga ternária Sn-40%Bi-10%In nas condições: (a) em equilíbrio e (b) Scheil.....	43

Figura 4.3 - Difratograma de raios-x (DRX) da liga ternária Sn-40%Bi-10% em amostra obtida por fundição centrífuga	45
Figura 4.4 - Análise Térmica Diferencial (DSC) da liga ternária Sn-40%Bi-10%In obtida durante o resfriamento.....	46
Figura 4.5 - Microestruturas de solidificação caracterizadas a partir de imagens de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (BSE-MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDS-Pontual), produzidas: (a) a partir da fundição centrífuga, (b) por solidificação em molde de grafite, e (c) em forno de resfriamento lento	48
Figura 4.6 - Mapeamento químico por EDS da liga Sn-40%Bi-10%In obtido por fundição centrífuga em molde de cobre na amostra de 4mm de espessura	50
Figura 4.7 - Curvas tensão x deformação em ensaios de tração das chapas centrifugadas da liga Sn-40%Bi-10%In com espessuras: (a) 2 mm, (b) 3 mm e (c) 4 mm de espessura.....	51
Figura 4.8 - Imagens ópticas contendo as formas das gotas e os valores médios dos ângulos de contato para cada liga (Sn-40%Bi, Sn-50Bi e Sn-40Bi-10In) em substratos de cobre e níquel. Imagens e valores correspondentes ao final do processo, em aproximadamente 500 segundos ao atingir ângulos de equilíbrio	54
Figura 4.9 - Evoluções experimentais dos ângulos de contato das ligas Sn-40%Bi, Sn-50%Bi e Sn-40%Bi-10%In para os substratos de: (a) níquel e (b) cobre	56
Figura 4.10 - Comparação das camadas e das ligas (a, b) Sn-40%Bi e (c) Sn-40%Bi-10%In na condição como soldada (sem tratamento) por meio de imagens MEV	59
Figura 4.11 - Mapeamento químico por EDS da junta soldada liga Sn-40%Bi-10%In/cobre na condição como soldada em ampliação de 2000x.....	60

Figura 4.12 - Evolução dos elementos da base ao topo da junta soldada Sn-40%Bi-10%In na condição como soldada por meio de mapeamento por EDS em baixa magnificação.....	61
Figura 4.13 - Difratoograma de raios-x da camada de reação após ataque profundo na liga, expondo os intermetálicos da junta soldada Sn-40%Bi-10%In/Cobre, produzida a 120 °C por 15 dias	62
Figura 4.14 - Imagens de MEV da camada de reação entre a liga ternária Sn-40%Bi-10%In e substrato de cobre, para uma mesma magnificação 2000x, considerando (a) sem tratamento e 3 períodos de tempo expostos a 120°C: (b) 5 dias, (c) 10 dias e (d) 15 dias	63
Figura 4. 15 - Gráficos de colunas da espessura média da camada de reação em função da condição de tratamento para a junta Sn-Bi-In/cobre.....	65
Figura 4.16 - Comparação dos mapeamentos EDS das camadas de interface Sn-Bi-In/cobre nas condições (a e c) sem tratamento, e (b e d) expostas a 120 °C por 15 dias, sendo em (a e b) alta e (c e d) baixa magnificação	68
Figura 4.17 - Perfis EDS em linha registrados ao longo das camadas interfaciais Sn-40%Bi-10%In/Cobre para a (a) junta sem tratamento e (b) para a condição mais crítica de envelhecimento a 120 °C por 15 dias.....	70
Figura 4.18 - Evoluções das espessuras das camadas formadas em função da raiz quadrada do tempo para a junta Sn-Bi-In/cobre nas condições de 100 °C, 110 °C e 120 °C	72
Figura 4.19 - Variação de $\ln(D)$ em função de $1000/T$ para a camada de reação formada na junta Sn-40%Bi-10%In/cobre	74
Figura 4.20 - Imagem de MEV e resultados de EDS pontual da junta Sn-40%Bi-10%In/níquel na condição como soldada	76
Figura 4.21 - Comparação dos mapeamentos EDS das camadas de interface e liga formando a junta Sn-40%Bi-10%In/Níquel nas condições a) 120 °C por 15 dias e b) sem tratamento.....	78

- Figura 4.22 - Imagens de MEV da camada de reação entre a liga ternária e substrato de níquel considerando as 4 condições: (a) sem tratamento, (b) 5 dias/120°C, (c) 10 dias/120°C e (d) 15 dias/120°C..... 79
- Figura 4.23 - Perfis de EDS em linha registrados ao longo das camadas interfaciais Sn-40%Bi-10%In/Níquel para a condição mais crítica (a) 120 °C por 15 dias em comparação com o EDS em linha para a mesma junta (b) sem tratamento 81
- Figura 4.24 - Gráfico comparativo de colunas da espessura média da camada de reação exposta a 120 oC para as juntas Sn-40%Bi-10%In/Níquel e Sn-40%Bi-10%In/Cobre 82
- Figura 4.25 - Curvas força-deslocamento das juntas soldadas Sn-Bi-In/cobre e Sn-Bi-In/níquel sem tratamento térmico 84
- Figura 4.26 - Exemplo esquemático evidenciando o tipo de fratura obtido entre liga e intermetálico, e os planos de análise A e B gerados com a ruptura 85
- Figura 4.27 - Superfícies típicas de fratura das interfaces Sn-Bi-In/cobre e Sn-Bi-In/níquel após os ensaios de resistência das juntas na condição como soldadas em baixa magnitude, 500x: (a) liga/IMC em substrato de cobre (plano A), (b) Liga/IMC em substrato de cobre (plano B), (c) liga/IMC em substrato de níquel (plano A), (d) Liga/IMC em substrato de níquel (plano B) 86
- Figura 4.28 - Morfologias das superfícies de fratura e características dos intermetálicos após ensaios de resistência das juntas (imagens em alta magnitude, 2000x). Em interface do plano B: (a) Sn-Bi-In/Cu, (b) Sn-Bi-In/Ni e interface do plano A, (c) Sn-Bi-In/Cu, (d) Sn-Bi-In/Ni 87
- Figura 4. 29 - Mapeamento por EDS das superfícies de fratura: (a) Sn-Bi-In/IMC no plano B em substrato de cobre, (b) Sn-Bi-In/IMC no plano B em substrato de níquel 89

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

%at	porcentagem atômica
%w	porcentagem em peso
ADSA	Análise de Forma de Gota Axisimétrica
ASTM	American Society for Testing and Materials
BSE	elétrons retroespalhados
CALPHAD	CALculation of PHAse Diagrams
CP	Corpo de prova
DRX	Difratometria de Raios-X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva
IMC	compostos intermetálicos
iNEMI	International Electronics Manufacturing Initiative
JIS	Japanese Industrial Standard
LCE	Laboratório de Caracterização Estrutural
Ln	logaritmo natural
M2PS	Microestrutura e Propriedades em processos de solidificação.
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
S/L	interface sólido-líquido
SAC	Ligas Sn-Ag-Cu
SE	Elétrons secundários
SMT	tecnologia de montagem em superfície
θ	teta - ângulo de contato
β	beta - β -Sn
μ	micron
σ	sigma - tensão

1 INTRODUÇÃO

Computadores, celulares, televisores e outros dispositivos eletrônicos são ferramentas essenciais em quase todos os aspectos da sociedade moderna. Para acompanhar os avanços tecnológicos dos microprocessadores atuais é essencial desenvolver novas ligas para soldagem branda, as quais possam suportar o calor gerado pelos elevados fluxos de transmissão de elétrons [1–4]. As ligas à base de Sn-Bi são consideradas alternativas importantes para atender a esses requisitos.

As ligas pioneiras em aplicações de soldagem branda foram as ligas Sn-Pb, que apresentam excelentes propriedades mecânicas, baixo custo, boa molhabilidade e baixa temperatura de fusão. No entanto, devido ao seu alto grau de toxicidade, são necessárias alternativas às ligas contendo chumbo. Algumas ligas de Sn são consideradas substituições viáveis, por exemplo, ligas Sn-Zn, Sn-Bi, Sn-Bi-In, Sn-In, Sn-Ag-In e Sn-Ag-Bi, as quais são boas alternativas para aplicações de soldagem branda em baixa/média temperatura (118-250°C) [5–7].

Além das preocupações com a toxicidade do Pb, estudo atual [8] mostrou que os eletrônicos portáteis estão se tornando menores e mais complexos, com conexões de solda cada vez mais finas e processos de montagem cada vez mais trabalhosos. Nesse contexto, a maioria dos microprocessadores ultrafinos feitos com ligas Sn-Ag-Cu (SAC) apresenta empenamento significativo na placa de circuito impresso e nos substratos após a soldagem. Sob tais condições, usar um processo de soldagem de baixa temperatura com uma temperatura de refluxo abaixo de 200 °C pode ser benéfico [9].

Shen *et al.* [10] e Zhu *et al.* [11] relataram que a liga eutética Sn-58%Bi possui características/propriedades adequadas, como baixa temperatura de fusão, alta molhabilidade e alta capacidade de transferência de calor. No entanto, apresenta baixa ductilidade devido à formação de fases frágeis nas juntas soldadas. Além disso, a forte tendência de segregação de Bi durante a solidificação é reconhecida como uma desvantagem relacionada às ligas Sn-Bi [12, 13].

No caso do sistema Sn-Bi, na composição eutética Sn-58%Bi (% em peso) a temperatura de fusão é de 138 °C, sendo sua microestrutura tipicamente

formada pelo constituinte eutético lamelar, com as fases β -Sn e a rica em Bi, com parte das partículas de Bi distribuídas nas dendritas β -Sn, formando uma microestrutura contínua. Quando comparada com a liga de soldagem branda convencional eutética Sn-37%Pb, a liga eutética Sn-58%Bi possui características mais promissoras, como por exemplo calor específico inferior (167,3 J/K), menor coeficiente de expansão térmica ($15 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$), menor tensão superficial e maior resistividade elétrica (30-35 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$). Porém, a liga eutética Sn-Bi é deficiente quando submetida a condições de fadiga isotérmica, que pode estar relacionada com a forma da estrutura lamelar. Esta limitação é inclusive um dos principais motivos para o desenvolvimento de novas ligas Sn-Bi com adição de elementos de ligas [10, 13].

Devido às preocupações de segregação relacionadas ao alto teor de Bi, a melhor opção dentro da faixa hipoeutética de ligas é considerada a liga Sn-40%Bi, a qual amplia o intervalo de solidificação em cerca de 30 $^{\circ}\text{C}$ e atende aos requisitos para operações industriais estabelecidos pelo iNEMI (*International Electronics Manufacturing Initiative*). Outros pesquisadores [14, 15] também demonstraram que a liga Sn-40%Bi é uma liga base superior em termos de ductilidade e resistência mecânica.

Osório *et al.* [16] caracterizaram a microestrutura de solidificação da liga Sn-40%Bi que é composta por uma matriz dendrítica rica em Sn (solução sólida de Bi em Sn) com uma mistura eutética nas porções interdendríticas. Além disso, ensaios de tração foram realizados em amostras com diferentes espaçamentos dendríticos secundários e os valores medidos de limite de resistência à tração variaram de 72 MPa a 74 MPa. As amostras da liga Sn-Bi apresentaram valores de resistência superiores àqueles das ligas Sn-Ag e Sn-Zn, porém, o alongamento foi menor.

As ligas Sn-Bi têm boas características de molhabilidade e transferência de calor. Apesar da alta resistência que alguns estudos têm demonstrado, o desempenho mecânico ainda precisa ser melhorado [2]. Para atender a essa necessidade, a adição de índio (In) na liga Sn-Bi tem despertado a atenção como uma alternativa de ligas de soldagem branda de baixo ponto de fusão. Além disso, as ligas contendo In podem compor conjuntos verticais de conexões de

chips de silício e utilizadas como ligas viáveis para juntas térmicas, que atuam como um incremento na dissipação de calor em sistemas eletrônicos de alta densidade de potência e não são submetidas a altas cargas nem deformações [3, 17].

Wu *et al.* [17] demonstraram os impactos do aumento do teor de In na liga Sn-40%Bi (% em peso) a partir da microestrutura formada para diferentes teores de In. Para baixos teores de In (1, 2 e 4% em peso) foi registrada uma microestrutura composta por In dissolvido nas dendritas β -Sn e Bi precipitado. Já para teores maiores (6 e 8%) a microestrutura foi composta pelas fases β -Sn, BiIn e Bi. Esses efeitos na microestrutura podem provocar mudanças significativas nas propriedades mecânicas, como por exemplo a melhoria na resistência à tração e aumento na ductilidade, bem como redução na temperatura de fusão.

Além do entendimento da solidificação e da capacidade de molhamento de ligas Sn-Bi-In, um outro aspecto fundamental nas aplicações relacionadas a conexões microeletrônicas refere-se à formação e crescimento da camada interfacial de reação.

Li *et al.* [18] investigaram a camada de reação da liga Sn-41%Bi-12%In solidificada em substrato de cobre e observaram um aumento na espessura do intermetálico Cu_6Sn_5 na interface à medida que o teor de Bi na liga aumentava. Uma diminuição na molhabilidade foi demonstrada para teores de Sn superiores a 50% em peso. Sharif e Chan [19] afirmaram que o In foi capaz de ser dissolvido na camada de reação formando o intermetálico $\text{Cu}_6(\text{Sn}, \text{In})_5$.

O entendimento das ligas Sn-Bi-In envolve não apenas a formação microestrutural, mas também a avaliação das interfaces de reação resultantes entre a liga e um substrato de cobre (Cu), normalmente utilizado em componentes eletrônicos. Mokhtari e Nishikawa [20] afirmaram que as adições de 0,5% em peso de In na junta da liga Sn-58%Bi mostrou-se eficazes para reduzir o crescimento da camada intermetálica de modo que o índio seja inserido substituindo o Cu e o Sn, formando a fase $\text{Cu}_6(\text{Sn}, \text{In})_5$. Além disso, foi observado que a concentração de In na fase supracitada aumenta conforme aumenta o tempo de envelhecimento.

No caso de interfaces de reação, aspectos como molhabilidade, adesão, espessura e natureza da camada de reação, dissolução do elemento do substrato e microestrutura de solidificação são de fundamental importância, pois controlam as propriedades mecânicas, e resistência à corrosão [4, 5, 17–20].

Até o momento, há apenas informações limitadas sobre a microestrutura, a resistência à tração, a molhabilidade, cinética de crescimento de camada de reação e adesão ou resistência mecânica na relação Liga/Substrato, sendo as principais propriedades associadas às juntas soldadas Sn-Bi-In em substratos de interesse da indústria microeletrônica. Esse cenário leva à necessidade de investigações experimentais no intuito de determinar os efeitos da inserção de elevado teor de In em uma liga Sn-Bi, sendo esse o ponto de maior interesse no desenvolvimento desse Mestrado, onde foi realizada a inserção de 10% (% em peso) de In na liga Sn-40%Bi. Foram analisados os efeitos na microestrutura e nas características/propriedades da junta soldada.

1.1 Objetivos

O presente trabalho analisou a influência da adição de 10% de In (% em peso) na microestrutura de solidificação, nas fases formadas durante a solidificação e nas propriedades de tração da liga Sn-40%Bi. Foi ainda realizada uma análise comparativa entre os ângulos de contato em função do teor de Bi. Além disso, foi examinada as características da interface de reação da liga Sn-40%Bi-10%In em substratos de Cu e Ni. Foram identificados os intermetálicos compondo as camadas de reação, determinados os ângulos de molhamento e a resistência da junta soldada formada em Cu e Ni. Por fim, através de tratamentos de envelhecimento a 100 °C, 110 °C e 120 °C durante 5, 10 e 15 dias foi investigada a cinética de crescimento da camada intermetálica tanto em Cu quanto em Ni.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Ligas de Soldagem Branda de Baixo Ponto de Fusão

A partir do momento que as indústrias de montagem de placas de circuito impresso deixaram de utilizar o chumbo na composição de suas ligas, o desenvolvimento de novas ligas livre de chumbo (ou contendo menores teores de Pb) tem se tornado um tema de grande interesse tecnológico e científico. A restrição ao Pb deve-se a elevada toxicidade desse elemento, o qual tem sido banido em vários setores industriais. Essas ligas desempenham um papel mecânico, elétrico e térmico, servindo para união de componentes do circuito eletrônico, como por exemplo placas e terminais eletrônicos. A Figura 2.1 a seguir mostra aplicações típicas de uma junta soldada com liga livre de chumbo [21, 22].



Figura 2.1 - (a) Dispositivo de montagem de superfície montado com pasta de solda livre de chumbo e (b) Aplicação em circuito flexível de um rastreador fitness [22].

A primeira junta soldada livre de chumbo de interesse comercial foi desenvolvida com a utilização de ligas da família SAC (Sn-Ag-Cu). No entanto, essas ligas envolvem um custo relativamente alto, fazendo com que as indústrias busquem por alternativas que ofereçam um desempenho melhor ou próximo. Sendo assim, foram desenvolvidas outras classes de ligas de soldagem branda, inclusive aquelas consideradas de baixo ponto de fusão, conforme mostra a Figura 2.2 a seguir [22].

Alta Temperatura	>250°C
SAC	235 – 250°C
Média Temperatura	195 – 210°C
Baixa Temperatura	130 – 200°C
Ultra Baixa Temperatura	<110°C

Figura 2.2 - Classificação das faixas de temperatura das ligas de soldagem branda de acordo com o ponto de fusão. Adaptado de [22].

As ligas de soldagem branda mais comum dessas classes são: Sn-80%Au, como liga de alta temperatura; Sn-3,0%Ag-0,5%Cu, Sn-14,9%Zn, como média temperatura; Sn-58%Bi, como baixa temperatura; e Sn-52%In, como ultra baixa temperatura [22]. As ligas Sn-Bi-In pertencem ao grupo de ligas de soldagem branda de baixa temperatura.

Diante dos desafios de desenvolvimento de novas ligas com baixo ponto de fusão que acompanhem os requisitos da evolução tecnológica de componentes eletrônicos, é necessário aprimorar as ligas livre de chumbo no sentido de entender o seu comportamento/desempenho frente variadas condições de solicitação, sejam elas esforços mecânicos, ciclos térmicos, transferência elétrica, entre outros [22].

As ligas de soldagem branda respondem de modo específico quando submetidas a condições distintas, como por exemplo, diferentes tipos de coeficiente de expansão térmica entre o componente eletrônico e a liga. Esse comportamento compromete a resistência mecânica das juntas soldadas, além dos efeitos impostos pela ciclagem térmica, o que pode levar à falha da conexão por mecanismos associado à fadiga [16].

As ligas de baixo ponto de fusão que mais se destacam são: Sn-Pb, Sn-Bi-Ag, Sn-Bi, e Sn-Zn. As ligas Sn-Bi são consideradas ideais quando se trata de substituir as ligas Sn-Pb em operações de soldagem branda. Isso acontece pelo fato das suas excelentes características, como boa molhabilidade, boa

resistência mecânica, baixo coeficiente de expansão térmica, excelente resistência à fluência, ponto de fusão baixo (139 °C) e baixo custo. No entanto, sua fragilidade, baixa ductilidade e baixa tenacidade são fatores que limitam sua aplicação [23].

2.1.1 Ligas Sn-Bi

Para uma análise das fases compondo as ligas Sn-Bi, avaliar o diagrama de fases binário se torna fundamental.

A partir do diagrama de equilíbrio a seguir (Figura 2.3a), pode-se estabelecer uma sequência de fases formadas durante a solidificação, que são compostas por uma matriz dendrítica rica em β -Sn (tetragonal de corpo centrado) e outra fase rica em Bi (romboédrica) (Figura 2.3b).

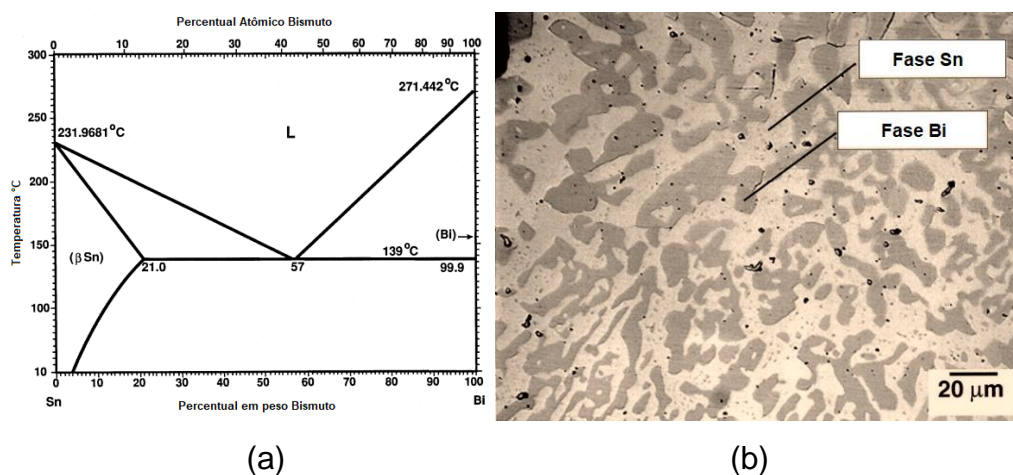


Figura 2.3 - (a) Diagrama de fases Sn-Bi, e (b) Micrografia da liga Sn-Bi de composição eutética. Adaptado de [24].

Ligas Sn-Bi com composição hipoeutéticas de teor entre 30-57% Bi apresentam boas características de propriedades mecânicas, baixo coeficiente de dilatação, além do baixo custo. No entanto, nessa faixa de composição, a liga apresenta deficiência na capacidade de molhamento e baixa tenacidade [12, 13]. A sequência de solidificação em equilíbrio prevista para composição binária hipoeutética é: *i.* \rightarrow L; *ii.* \rightarrow L + (dendritas ricas em Sn); e *iii.* \rightarrow (dendritas ricas em Sn + precipitados de Bi) + (eutético: Sn+Bi), em que L é a fase líquida. A

sequência de precipitação em equilíbrio termodinâmico da liga Sn-40%Bi pode ser avaliada na Figura 2.4 conforme diagrama elaborado pelo software ThermoCalc a partir de métodos CALPHAD [25].

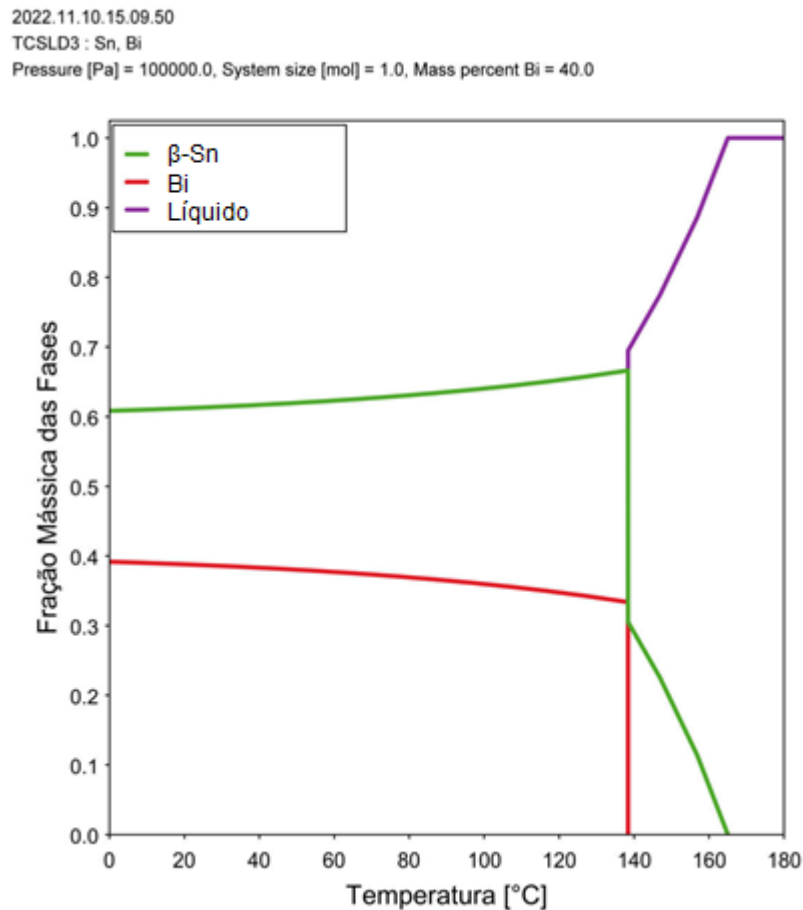


Figura 2.4 - Sequência de formação de fases em função da temperatura obtida pelo método CALPHAD em condições de equilíbrio para a liga binária Sn-40%Bi, usando base de dados TCSLD3. (Fonte: próprio autor).

Como pode ser visto no diagrama de fases da Figura 2.3a o eutético é formado a 138 °C correspondendo a 58% de Bi, formando na microestrutura uma mistura completamente eutética Sn+Bi, com uma fase rica em Bi e outra rica em Sn. O estudo desenvolvido por GOLDSTEIN e MORRIS [26] e GLAZER [27], demonstrou que a microestrutura eutética Sn+Bi é composta por um eutético regular complexo. No caso de ligas hipoeutéticas, é possível ainda observar

dendritas ricas em Sn com partículas de Bi em seu interior, as quais precipitaram no resfriamento da liga após sua solidificação, conforme mostrado na Figura 2.5.

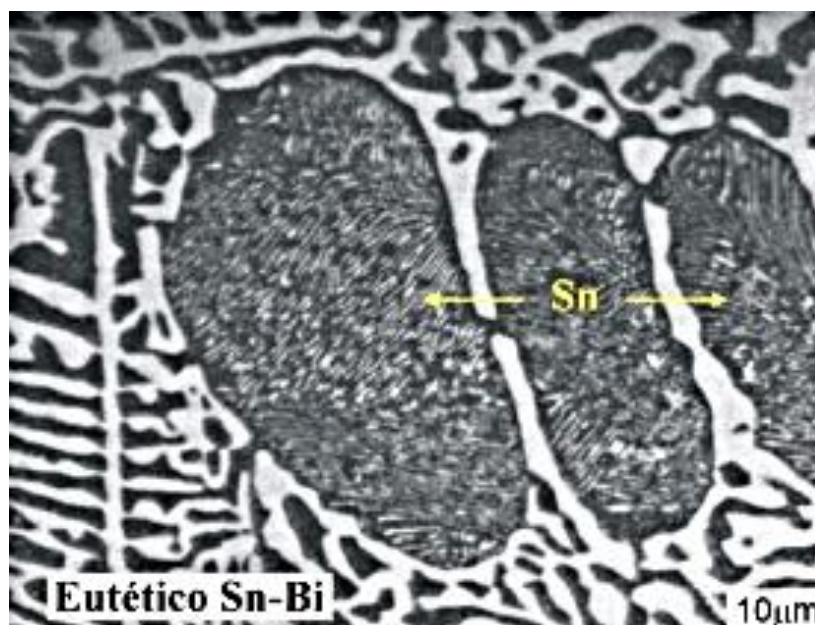


Figura 2.5 - Micrografia óptica mostrando detalhes do constituinte eutético Sn-Bi [26].

A solidificação de um eutético envolve um processo de acoplamento difusivo, que pode ser mais rápido do que o crescimento de uma única fase, como por exemplo, dendritas primárias. A velocidade de crescimento tem forte influência na temperatura da interface eutética, relacionando juntamente com a temperatura das pontas dos cristais das fases α e β , para definir a chamada zona de crescimento, onde ocorre a formação da microestrutura eutética [28].

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, caracterizado por *trifoils* em formato de espinha de peixe (do inglês *fishbone*) e lamelas espessas de Bi [29, 30]. Estes *trifoils* e lamelas aumentam de espessura em função do aumento do teor de Bi (Figura 2.6).

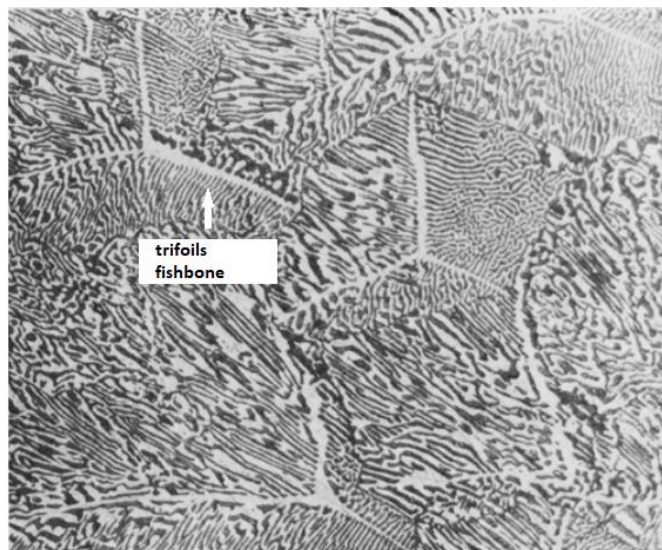


Figura 2.6 - Micrografia do complexo regular eutético da liga Sn-62%Bi, com magnificação de 188x [31].

Mei e Morris [32] investigaram as morfologias da liga Sn-58%Bi solidificada em molde de cobre. Demonstraram que a microestrutura da liga eutética Sn-Bi é constituída por fases lamelares ricas em Sn e Bi, com precipitados de Bi em meio à fase rica em Sn. Outros estudos [7, 16 e 17] também reportaram similares arranjos microestruturais para a liga Sn-58%Bi, com precipitados de Bi com geometria esférica e elipsoidal. Analisando estas investigações, em condições diferentes de solidificação, notou-se a presença de eutéticos com escalas distintas, um grosseiro e outro mais fino. Estes eutéticos devem ser levados em consideração no que diz respeito ao comportamento mecânico das ligas binárias e ternárias Sn-Bi.

No que se refere às propriedades mecânicas, Dogra [35] demonstrou que a liga eutética Sn-Bi possui resistência ao cisalhamento superior à da liga eutética Sn-37%Pb, sendo o contrário determinado para a ductilidade e resistência à fadiga, as quais são inferiores. Dessa forma, a adição de elementos de liga é fundamental para atingir propriedades superiores. Vadayar e Rani [36] analisaram os efeitos da adição de Zn nas propriedades mecânicas da liga eutética Sn-57%Bi e compararam os resultados com aqueles da liga tradicional para soldagem branda Sn-37%Pb. Foi observado que a liga ternária Sn-Bi-Zn possui maior resistência mecânica, porém com menor alongamento específico,

ou seja: 70MPa/25% para a liga Sn-Bi-Zn e 27MPa/40% para o eutético Sn-Pb, isso foi justificado com sendo consequência do refinamento da microestrutura ocasionado pela adição de Zn à liga Sn-57%Bi.

Para se obter uma maior capacidade de alongamento específico, uma possibilidade é trabalhar na adição de elementos de liga. O índio (In) é considerado por muitos pesquisadores [15, 17, 19, 20] uma boa alternativa para aprimorar as propriedades mecânicas da liga binária Sn-Bi.

2.1.2 Adição de In em ligas Sn-Bi

A adição de In como elemento ternário das ligas Sn-Bi provoca mudanças significativas em suas microestruturas e também no comportamento mecânico. O In quando adicionado promove a formação de novas fases na microestrutura, como pode ser visto na Figura 2.7 a seguir. Li *et al.* [18] demonstrou que para a liga Sn-41%Bi-12%In a microestrutura é formada pelas fases β -Sn, Bi e InBi, com temperatura de fusão atingindo 104 °C. Quando o teor de Sn excede 50% em peso, o intervalo de temperatura de solidificação torna-se maior e a molhabilidade é reduzida. Informações a respeito da estrutura cristalina e grupo espacial podem ser vistas na Tabela 2.1.

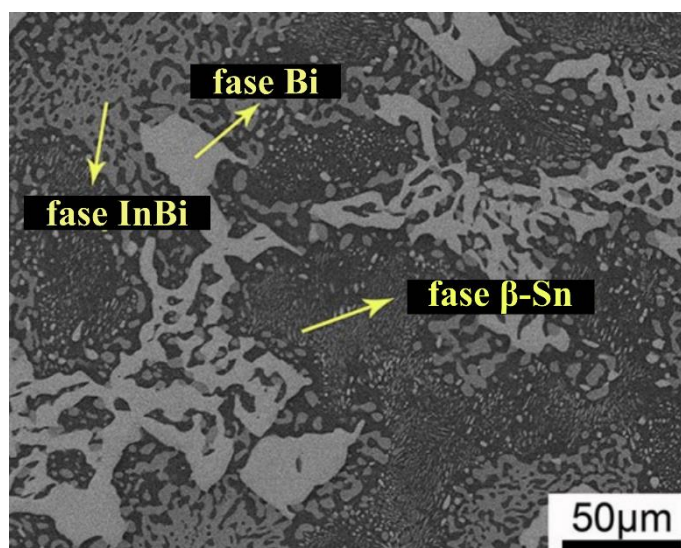


Figura 2.7 - Micrografia da liga Sn-41%Bi-12%In, processada por fundição convencional em cadinho de alumina [18].

Tabela 2.1 - Estrutura cristalina e grupo espacial das fases β -Sn, Bi, InBi

Fase	Estrutura Cristalina	Grupo Espacial
β -Sn	Tetragonal	I4/mmm
Bi	Romboédrico	C2/m
InBi	Tetragonal	P4/nmm

Wu *et al.* [17] estudou a sequência de solidificação e microestrutura formada para a liga Sn-40%Bi-8%In. Foi determinado que a sequência de solidificação é dada por: (i) \rightarrow L, (ii) \rightarrow L1 + β -Sn, (iii) \rightarrow L2 + Bi + β -Sn, (iv) \rightarrow L3 + eutético (Sn + Bi) + Bi + β -Sn, (v) \rightarrow L4 + eutético (Sn + Bi) + β -Sn + Bi, (vi) \rightarrow temperatura ambiente: β -Sn + BiIn + Bi, onde L é a fase líquida. Essa sequência pode ser comprovada pelo diagrama em equilíbrio simulado pelo Thermo-Calc a partir de método CALPHAD, conforme Figura 2.8.

2022.12.01.15.37.36
 TCSD3 : Sn, Bi, In
 Pressure [Pa] = 100000.0, System size [mol] = 1.0, Mass percent Bi = 40.0, Mass percent In = 8.0

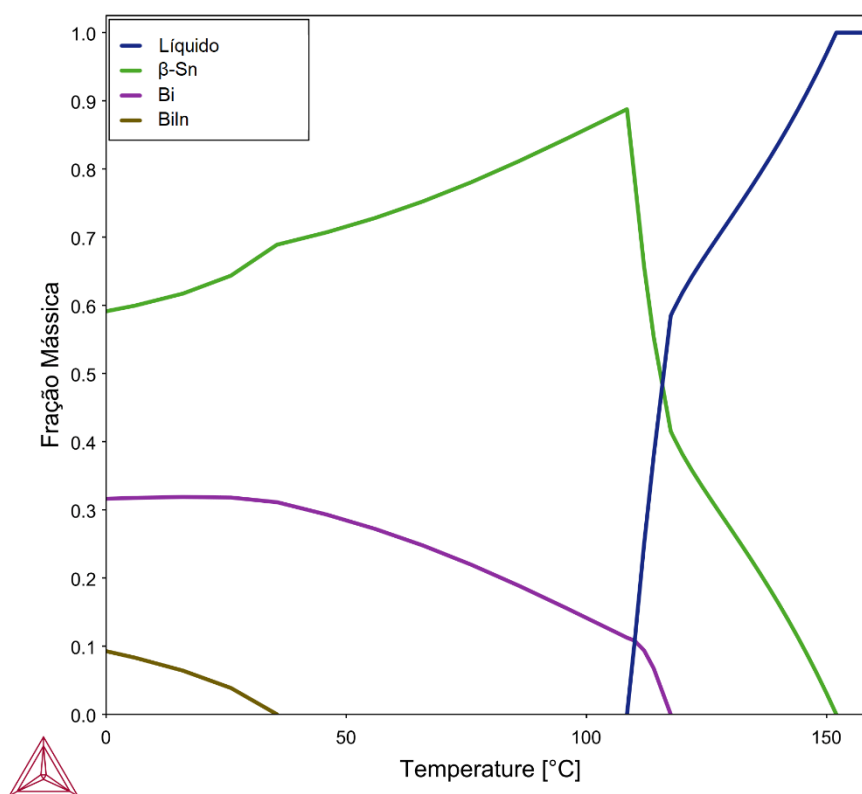


Figura 2.8 - Sequência de formação de fases em função da temperatura obtida pelo método CALPHAD em condições de equilíbrio para a liga ternária Sn-40%Bi-8%In na base de dados TCSD3. (Fonte: próprio autor).

O uso de elementos de liga em soldagem branda é frequentemente adotado para melhorar as propriedades mecânicas e a resistência ao envelhecimento térmico por meio da formação de solução sólida, endurecimento por precipitação, refinamento de grão. Wu *et al.* [17] determinaram que para teores até 6% de In houve um aumento na resistência mecânica de 57 para 77 MPa e na capacidade de deformação de 26 para 38%. Isso se deve à melhor distribuição do In em solução sólida nas fases β -Sn e BiIn.

Comparando os resultados de uma liga de solda eutética Bi-38%Sn-2%In-2%Ag em peso com a liga de solda eutética Pb-Sn, Shalaby [37] demonstrou que a liga de solda contendo In e Ag apresentou um resultado interessante, uma combinação de maior resistência à fluência, propriedades mecânicas adequadas e menor temperatura de fusão. Isso foi atribuído aos compostos intermetálicos

β -SnBi, ϵ -Ag₃Sn e InSn₁₉, que atuam como agentes de fortalecimento e refinadores de grãos na matriz da liga, bem como o efeito de fortalecimento do Bi como um forte elemento de solução sólida na matriz rica em Sn.

Algumas limitações na adição de índio estão na diminuição da temperatura de fusão e aumento significativo da ductilidade. A liga 51%In-32,5%Bi-16,5%Sn investigada por Yeh [38] tem temperatura de fusão de 59°C, é formada por uma microestrutura completamente eutética regular. No entanto, a ductilidade tem forte influência da temperatura, passando de um material dúctil em temperatura ambiente para um material frágil em baixas temperaturas. Com base nessas limitações (e outras) que se determina a composição ideal para cada aplicação.

2.1 Solidificação

O controle do processo de solidificação é fundamental para a obtenção de propriedades específicas de interesse nas operações de soldagem branda. O comportamento mecânico do material solidificado depende do tamanho de grão, espaçamento dendrítico, espaçamento lamelares ou fibrosos, das heterogeneidades de composição química, do tamanho, da forma e distribuição das inclusões, da porosidade, etc. Durante a solidificação, características como o controle das variáveis térmicas e da transferência de calor são pontos importantes a serem analisados a depender das variáveis do processo utilizado. Por isso se dá a importância de compreender o processo de solidificação do componente metálico [28].

Conhecendo a composição química da liga, o que dita a microestrutura resultante é a dinâmica do processo de solidificação. A solidificação consiste no processo de mover átomos do líquido para uma posição mais estável na rede sólida da liga. Por essa razão, a interface sólido-líquido (S/L) pode ser discutida em quatro escalas de comprimento, sendo elas macro, meso, micro e nanoescala [39].

De modo geral, na Figura 2.9 pode-se entender o processo de solidificação, sendo a temperatura de vazamento do metal líquido a primeira variável de influência. O molde, além de dar o formato da peça final, atuará como absorvedor de calor, garantindo a retirada de calor do líquido, permitindo que ocorra a

nucleação e crescimento do material sólido. O tipo de molde interfere diretamente na velocidade de solidificação e no gradiente térmico, fatores que determinam a taxa de resfriamento. A rejeição do soluto no líquido contribui com os aspectos da morfologia na interface S/L, sendo um dos fatores que controlam a formação da estrutura, segregação e defeitos que formam o metal solidificado [28].

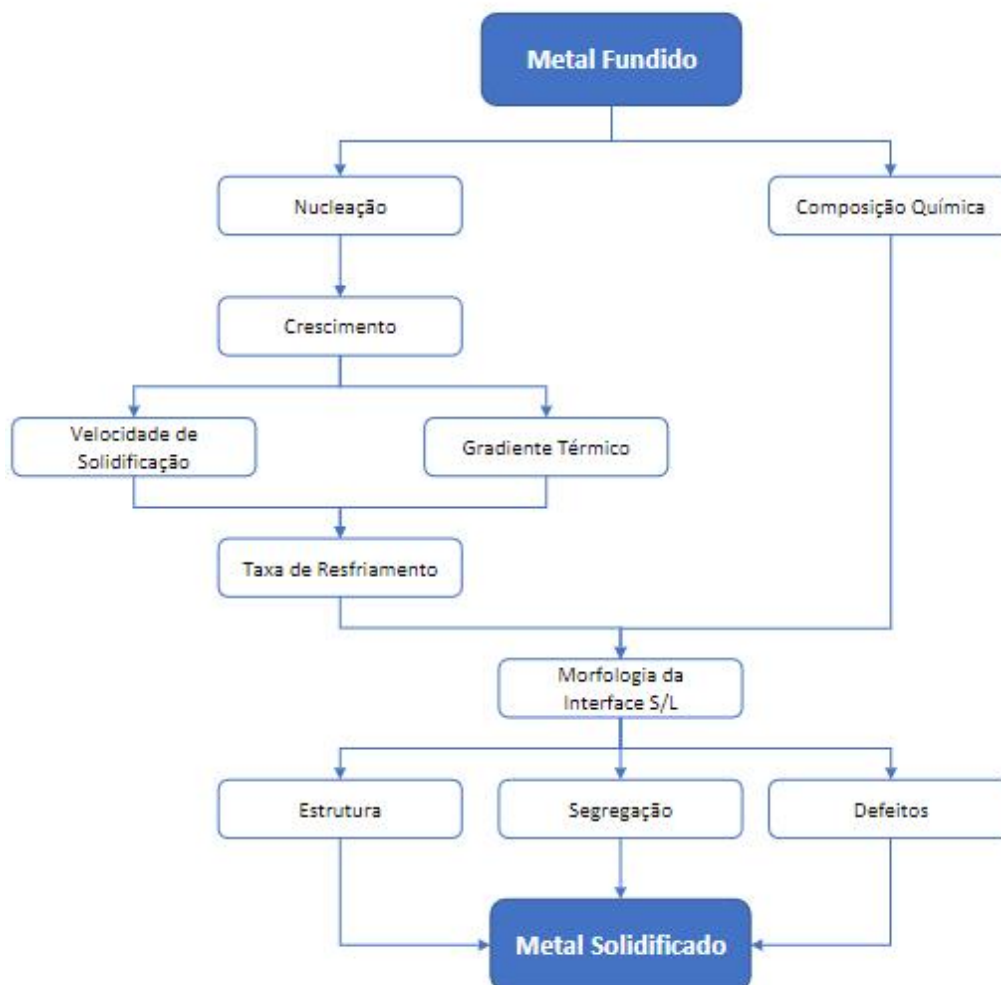


Figura 2.9 - Fluxograma de fenômenos durante a solidificação de um metal. Adaptado de [28].

A compreensão da solidificação é fundamental para o planejamento dos processos de fabricação, já que permite o conhecimento de fatores que influenciam a qualidade do produto, o que também se aplica ao caso de soldagem branda. A transformação do líquido no sólido ocorre por liberação de

energia térmica com uma interface móvel que separa as duas fases de propriedades termofísicas distintas. O estudo da transferência de calor na solidificação é determinado pela distribuição de calor no sistema metal/molde, afetando a velocidade de solidificação [28, 40].

Algumas técnicas usadas para análise da solidificação dos metais são: fundição por centrifugação em molde de cobre; fundição convencional em molde de grafite; e fundição com resfriamento controlado [28, 41, 42].

O processo de fundição centrífuga consiste no aquecimento dos metais em um forno a uma temperatura na qual todos os componentes estão no estado fundido. O equipamento de fundição centrífuga inclui um molde em rotação, sendo que o metal fundido é vertido através do canal de vazamento do molde, o qual está girando na velocidade especificada. Comumente utilizado para produção de tubos em ferro fundido, buchas curtas, rodas dentadas, rolos para siderurgia, entre outros [41].

Elevadas taxas de solidificação em moldes de grafite permite a produção de peças fundidas com propriedades mecânicas aprimoradas e alta precisão dimensional. Uma das vantagens em utilizar molde de grafite se dá pelo fato de ser um lubrificante sólido, podendo ser facilmente usinado em moldes com dimensões complicadas. Possuindo também baixo atrito entre as interfaces da superfície do molde e do metal fundido, sendo possível obter uma moldagem permanente e duradoura. Em termos de solidificação, o grafite apresenta boas vantagens por causa da boa transferência de calor, que minimiza a espessura da camada de óxido por meio de uma rápida taxa de resfriamento. Uma aplicação típica desse processo é para obtenção de ligas Ni-Cr usadas na produção de próteses dentárias [42].

Na condição de fundição com resfriamento controlado é possível reduzir consideravelmente a taxa de resfriamento da liga metálica. Isso favorece a solidificação nas condições próximas do equilíbrio, que ocorre quando o avanço da fronteira sólido/líquido é suficientemente lento de modo a permitir que o soluto rejeitado seja uniformemente misturado ao volume de líquido por difusão [28].

2.3 Molhabilidade de ligas de soldagem branda

Para que uma boa ligação metalúrgica aconteça é necessário que os dois metais tenham uma boa interação entre si. Para que isso ocorra o metal líquido deve fluir durante a soldagem na superfície sólida de modo adequado. O termo molhabilidade é frequentemente usado quando se trata de processos de soldagem de ligas de baixo ponto de fusão. A molhabilidade é uma medida da capacidade de um material, geralmente líquido, de se espalhar sobre a superfície de outro material, geralmente sólido [43–45]. Essa interação é calculada a partir de um ângulo de contato (Figura 2.10) formado na junção de um líquido com o sólido, denominado ângulo θ [43].

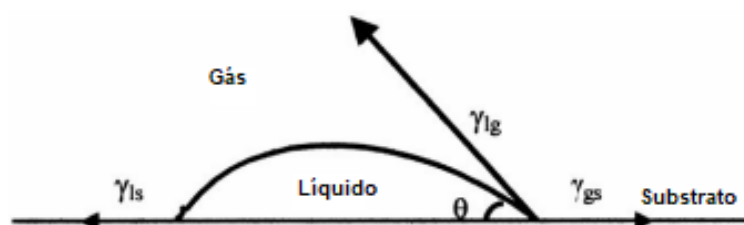


Figura 2.10 - Diagrama do ângulo de contato [43].

Se o θ for entre 0 e 90° o sistema tem uma boa interação, de forma contrária, se o θ for entre 90 e 180° o sistema é considerado não molhável, ou seja, não tem uma boa interação ou afinidade [43].

Em muitos casos, o estudo da propriedade de molhabilidade das ligas de soldagem branda é negligenciado, não vem sendo investigada de forma detalhada. Com o avanço tecnológico das ligas de soldagem livre de chumbo vem aumentando interesse em avaliar o ângulo de contato de modo a determinar a molhabilidade do sistema. Comparar valores dos ângulos ainda é tarefa difícil, em detrimento das diversas condições em que os testes são executados. Uma das primeiras ligas livre de chumbo desenvolvidas com intuito de analisar a interação com substratos foram as ligas do sistema eutético binário Sn-3,5%Ag e Sn-0,7%Cu e dos sistemas ternários Sn-3,8%Ag-0,7%Cu e Sn-3,5%Ag-4,8%Bi. Essas ligas são boas candidatas como possíveis alternativas, porém o alto ponto de fusão ($>235^\circ\text{C}$) limitou algumas aplicações [44–46]. Com o avanço

tecnológico, vem sendo necessário o aprimoramento de novas ligas analisando sua interação com substratos comumente encontrados na indústria eletrônica.

Liu e Tu [47] analisaram a interação da liga eutética binária Sn-58%Bi em um substrato de cobre e determinaram que o ângulo de contato foi de 35°.

Kamal *et al.* [48], investigaram a adição de diferentes teores de In na liga quaternária Sn-9%Zn-1%Bi-2%Cu em substrato de cobre e encontraram que a adição de In reduz o ângulo de contato de 41° para 23° com a adição de 5% em peso de In. Isso significa que a adição de In melhorou a capacidade de molhamento da liga no substrato. De forma análoga, Nabihah e Narulakmal [49] analisaram a adição de In na liga binária comercial Sn-0,7%Cu e encontraram uma diminuição no ângulo de contato, de 29,58° para 22,45°. Em ambos os estudos a justificativa para a redução do ângulo de contato ocorre pelo fato do In diminuir a tensão superficial da liga.

O método da gota séssil é uma das abordagens mais frequentemente empregadas na determinação do ângulo de contato. Embora seja uma técnica simples, é crucial exercer extrema cautela ao realizar as medições para garantir precisão nos resultados. Kwok e Neumann [50] e Murray e Darvell [51] fornecem uma boa descrição das precauções necessárias para conduzir um experimento significativo. Um dos exemplos dessas precauções é a limpeza da superfície, uma vez que as impurezas podem facilmente contaminar a relação de contato entre o líquido e o sólido durante o ensaio. Outro exemplo de precaução é preparar a superfície da amostra de modo a obter um perfil de baixa rugosidade, uma vez que em superfície muito rugosa, o ângulo de contato tende a ser maior do que em superfície lisa, considerando ambas quimicamente homogêneas. Allen [52] concluiu que a abordagem mais amplamente aceita para determinar o ângulo de contato estático é através da análise do formato de uma gota séssil, mensurando a altura da gota (h) em relação à distância (x) da gota. Posteriormente, uma curvatura é obtida, seja por meio de análise analítica ou numérica, e essa curvatura é ajustada ao perfil medido experimentalmente. O ângulo de contato preciso é determinado como aquele que proporciona o melhor ajuste entre a curvatura derivada e a geometria da gota medida experimentalmente, expressa como $h(x)$. Conforme a Figura 2.11 a seguir.

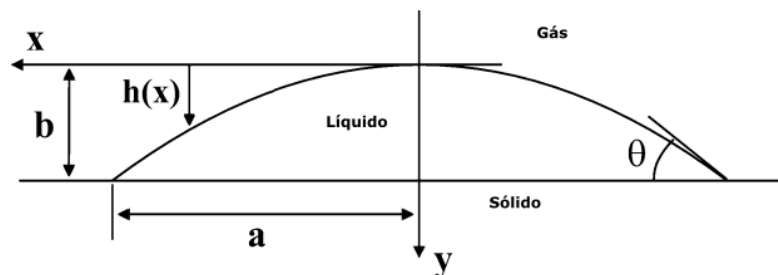


Figura 2.11 - Método de gota sésil em superfície sólida descrita em coordenadas cilíndricas [52].

Esse método leva em consideração desde o ajuste de uma linha reta à inclinação da queda no ângulo de contato até a integração numérica da equação de Laplace-Young.

Quando o ângulo de contato é baixo ($<20^\circ$), é difícil observar o perfil da gota sésil, tornando a técnica imprecisa. Sabendo disso, Álvarez *et al.* [53] desenvolveram uma metodologia conhecida como Análise de Forma de Gota Axisimétrica (ADSA) para automatizar grande parte do cálculo e integração numérica usada na determinação de ângulos de contato que vão de 4° até 122° . Na seção de materiais e métodos serão abordados mais detalhes sobre essa técnica.

2.4 Reações de Interface em juntas soldadas

Ligas de soldagem branda quando aplicadas em união de componentes eletrônicos, seja como revestimentos ou metalizações, podem formar compostos intermetálicos (IMCs) (Figura 2.12). O Sn é o principal elemento usado em ligas livres de Pb. Essas ligas no estado líquido ao entrarem em contato com o substrato de cobre induzem uma reação química de modo que promova a nucleação e o crescimento dos IMCs (Cu_6Sn_5 e Cu_3Sn), estrutura cristalina e grupo espacial pode ser vista na Tabela 2.2 na interface solda/substrato. O perfil ideal para uma camada IMC indica que esta precisa ser fina, contínua e uniforme. Quando muito espessa a camada pode reduzir a confiabilidade da junta soldada devido à natureza frágil e com tendência em gerar defeitos estruturais. Em razão

disso, torna-se necessário o estudo da interação entre liga/substrato e acompanhar a evolução da fase na interface para o entendimento da confiabilidade da junção do ponto de vista metalúrgico para otimização da junta soldada [54–56]. A adição de elementos de liga pode influenciar não somente a solidificação da liga como também a taxa de crescimento do intermetálico.

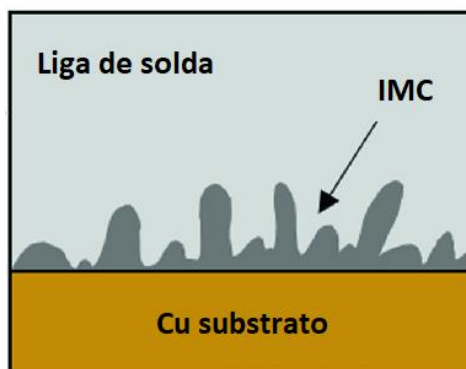


Figura 2.12 - Exemplo esquemático geral da interface de reação liga/substrato. Adaptado de [56].

Tabela 2.2 - Estrutura cristalina e grupo espacial das fases Cu_6Sn_5 e Cu_3Sn .

Fase	Estrutura Cristalina	Grupo Espacial
Cu_6Sn_5	Monoclínico	C12/c1
Cu_3Sn	Ortorrômbico	Cmcm

2.4.1 Morfologia e envelhecimento da camada de reação

No estudo da camada de reação de ligas à base de Sn-Bi a utilização dos substratos mais comuns são os de Cu [57–59], formando os intermetálicos, Cu_6Sn_5 e Cu_3Sn (Figura 2.13a), e de Ni [60, 61], formando o intermetálico Ni_3Sn_4 (Figura 2.13b) como sendo predominante na camada de reação. No entanto, além da formação das fases, torna-se importante determinar e compreender a taxa de crescimento da camada de reação com o passar dos dias e dos meses, para diferentes condições de envelhecimento.

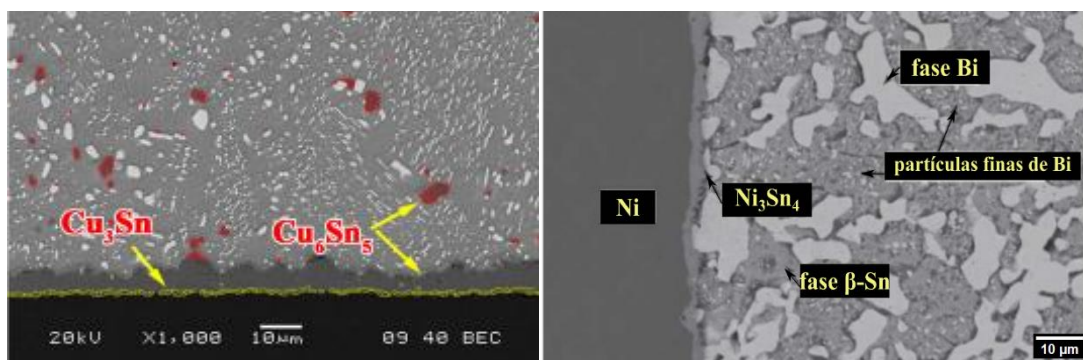


Figura 2.13 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura das juntas soldadas (a) Sn-15%Bi/Cu [57] e (b) Sn-50%Bi/Ni, adaptado de [60].

Estudos anteriores informam que ligas à base de estanho e índio em contato com substrato de cobre promovem a substituição de uma pequena fração de átomos de estanho por átomos de índio no IMC formado na camada de reação. Isso acontece em função de ambos possuírem o raio atômico próximo, sendo assim, os possíveis IMC formados são as seguintes fases: $\text{Cu}_2(\text{Sn},\text{In})$, $\text{Cu}_3(\text{Sn},\text{In})$ e $\text{Cu}_6(\text{Sn},\text{In})_5$ [62–64].

Tian *et al.* [64] analisaram o efeito da adição de In na liga binária Sn-0,7%Cu em contato com substrato de cobre, em diferentes condições de tratamento térmico (Figura 2.14). E observaram que o In promoveu uma ligeira redução no crescimento do intermetálico (IMC) $\text{Cu}_3(\text{Sn},\text{In})$. Isso foi justificado pelo fato do índio promover uma diminuição no coeficiente de difusão e um aumento na energia de ativação, fazendo com que a adição de índio seja benéfica na redução do crescimento do IMC formado entre a liga e o substrato.

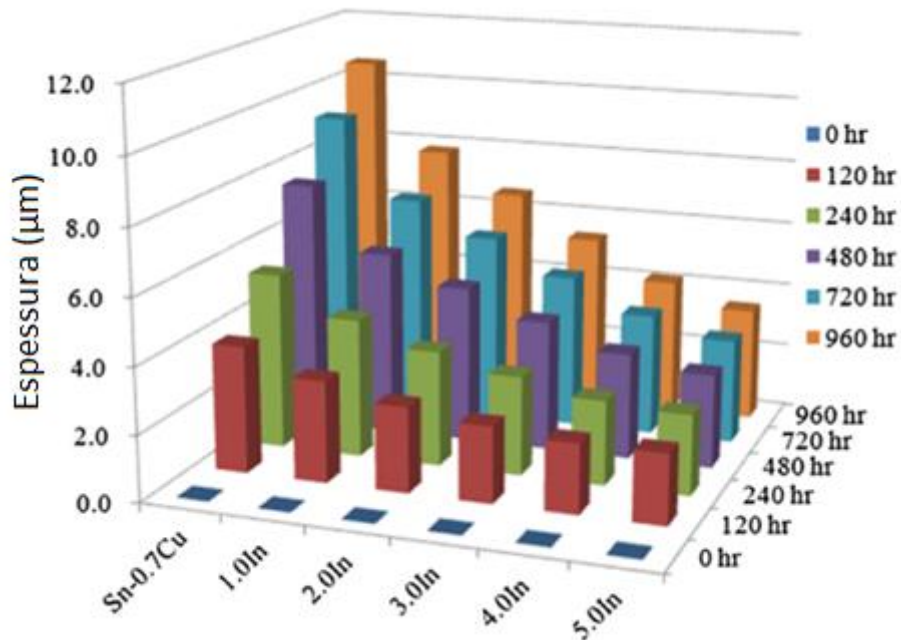


Figura 2.14 - Gráfico da evolução da espessura da camada $\text{Cu}_3(\text{Sn},\text{In})$ no envelhecimento à 190°C da liga $\text{Sn}-0,7\%\text{Cu}-x\%\text{In}$ em substrato de cobre [65].

Entretanto, Wang *et al.* [66] desenvolveram um estudo sobre o conjunto SnBiIn/Cu e determinaram que, a partir de uma análise de Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) que é formado por um único IMC $\text{Cu}_6(\text{Sn},\text{In})_5$, sem apresentar camada intermediária $\text{Cu}_3(\text{Sn},\text{In})$ ou $\text{Cu}_2(\text{Sn},\text{In})$ (Figura 2.15).

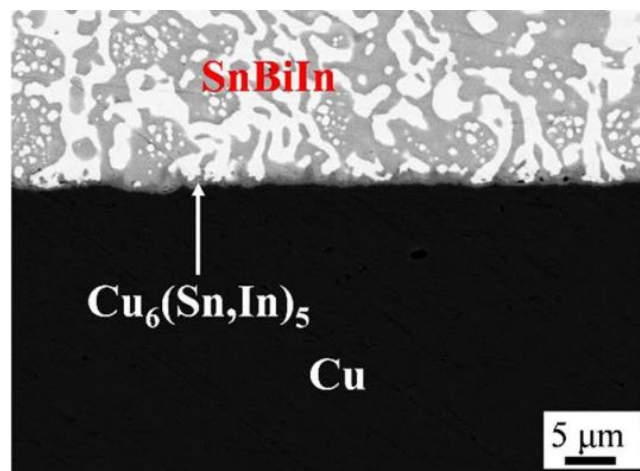


Figura 2.15 - Imagem por MEV da interface de reação da liga $\text{Sn}-58\%\text{Bi}-3\%\text{In}/\text{Cu}$ [63].

2.4.2 Estudo da cinética de crescimento da camada de reação

O entendimento da metalurgia física da camada de reação desempenha um papel crucial na determinação da composição ideal e na cinética de crescimento da camada de composto intermetálico. Esse conhecimento pode ser aplicado para desenvolver combinações específicas de ligas e substratos, com interfaces projetadas para atender aos requisitos tanto da fabricação quanto do serviço da junta de solda. As bases de dados provenientes da literatura desempenham um papel essencial ao documentar o desenvolvimento das camadas de compostos intermetálicos em vários tipos de soldas e substratos. A seleção de juntas soldadas específicas foi guiada pela necessidade de estabelecer uma variedade de microestruturas, dando a devida importância ao conhecimento da metalurgia da junta soldada na cinética de crescimento da camada interfacial. Além disso, as organizações de projeto e de fabricação têm interesse nos dados de cinética de crescimento intermetálico como um banco de dados de engenharia, o que facilita a seleção da solda ideal [67, 68].

Diante disso, sabe-se que a formação de IMCs nas juntas soldadas seja desejável para a ligação metalúrgica entre a liga e o substrato, sendo o crescimento excessivo da camada IMC deletério para a resistência mecânica das juntas soldadas, degradando cada vez mais as propriedades de fadiga e as resistências ao cisalhamento das juntas à medida que a espessura da camada IMC aumenta. É, portanto, uma questão crítica em dispositivos eletrônicos, especialmente no caso da tecnologia de montagem em superfície (SMT), controlar a cinética de crescimento da camada IMC para a confiabilidade da junta [68–73].

De acordo com Youl Huh [74], são duas camadas (Cu_6Sn_5 (η) e Cu_3Sn (ϵ)) que formam o composto intermetálico (IMC) na produção de ligas base de estanho (Sn) em um substrato de cobre (Cu). Sabe-se que a cinética de crescimento da camada Cu_6Sn_5 durante o processo de soldagem é conhecida por ser bastante complexa.

Quando as uniões de solda Sn/Cu passam por um processo de envelhecimento no estado sólido, a temperaturas superiores a 100 °C, ocorre a formação da fase Cu_3Sn entre a camada Cu_6Sn_5 e o substrato de cobre. As

alterações na espessura das camadas Cu_6Sn_5 e Cu_3Sn ao longo do tempo de envelhecimento isotérmico são proporcionais a $t^{1/2}$ [75–77].

Devido ao padrão de crescimento das camadas de composto intermetálico (IMC), a cinética de crescimento dessas camadas durante o processo de envelhecimento no estado sólido é comumente interpretada através de mecanismos controlados por difusão. Isso pressupõe um equilíbrio termodinâmico local nas interfaces das camadas, fundamentando-se na análise do comportamento difusivo das espécies envolvidas [67, 78].

Os trabalhos desenvolvidos por Dyson et al. [79, 80] descreveram que, em um par de difusão Cu-Sn, os átomos de Sn são deslocados em direção ao substrato de Cu durante o crescimento em baixas temperaturas (20 a 70 °C). No entanto, observa-se o oposto, quando os átomos de Cu são deslocados em direção ao Sn em temperaturas mais elevadas (> 170 °C). Essas observações foram interpretadas como indicativas de que a difusão de Cu domina em temperaturas mais baixas, enquanto a difusão de Sn é predominante em temperaturas mais altas. A rápida difusão de Cu em temperaturas relativamente baixas em ligas de Sn, Pb e Sn-Pb é atribuída ao seu mecanismo de difusão intersticial.

Vianco *et al.* [67] exibiu em seu trabalho, uma curva parabólica da cinética de crescimento com o passar do tempo para juntas soldadas Sn/Cu envelhecidas nas temperaturas de 70 °C, 100 °C, 135 °C e 170 °C por um período de 1 a 400 dias, mostrando uma etapa inicial consistindo em uma taxa de crescimento acelerada que persistiu pelos quatro primeiros dias de envelhecimento, mantendo-se mais uniforme em seguida.

Já Yao *et al.* [81] demonstraram uma forma para compreender a relação entre a espessura da camada IMC e o tempo de reação durante o processo de soldagem e pode ser expressa pela seguinte Equação 2.1 de lei empírica:

$$x = At^n \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) = kt^n \quad (2.1)$$

Em que, n é o expoente de tempo, t é o tempo de reação, k o coeficiente de taxa de crescimento, x é a espessura final após o tempo t , T é a temperatura

de envelhecimento, R é a constante dos gases, Q é a energia de ativação e A a constante de taxa de crescimento na unidade absoluta.

Mookam e Kanlayasiri [82], demonstraram que o mecanismo de difusão é o principal responsável pela formação da camada IMC de muitas juntas de solda a base de estanho em substrato de cobre, com expoentes n de tempo de valor aproximadamente 0,5.

Além disso, a energia de ativação Q pode ser estimada a partir da inclinação do gráfico entre $1/T$ e $\ln D$ empregando o modelo de regressão linear.

Como o crescimento da fase intermetálica, neste caso, é controlado por um mecanismo de difusão no estado sólido, a espessura da camada intermetálica é uma função do tempo, a relação entre a espessura da camada intermetálica (X) e o tempo de envelhecimento (t) pode ser explicada pela Equação 2.2.

$$X = X_0 + \sqrt{Dt} \quad (2.2)$$

Onde, X_0 é a espessura da camada intermetálica em $t=0$ e D é o coeficiente de difusão. Quando a espessura da camada intermetálica (X) é plotada em relação à raiz quadrada do tempo de envelhecimento ($t^{1/2}$), a inclinação do gráfico é igual à raiz quadrada do coeficiente de difusão ($D^{1/2}$).

Ainda assim não é o suficiente para calcular o coeficiente de difusão para esta condição. O coeficiente de difusão é uma função da temperatura conforme expresso pela equação de Arrhenius na Equação 2.3:

$$D = D_0 e^{\frac{-Q}{RT}} \quad (2.3)$$

Onde D_0 é uma constante independente da temperatura conhecida como fator de frequência. O coeficiente de difusão pode então ser expresso como Equação 2.4.

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (2.4)$$

Esta equação assume uma função de primeira ordem, onde a variável dependente é $\ln D$ e a variável independente é $1/T$. O logaritmo natural do coeficiente de difusão (D) é plotado em relação ao inverso da temperatura de envelhecimento ($1/T$). Como visto anteriormente, a energia de ativação (Q) pode ser calculada a partir da inclinação do gráfico, e o fator de frequência (D_0) pode ser calculado a partir da interceptação do gráfico.

A partir desses cálculos, é viável fazer uma estimativa da espessura final do composto intermetálico (IMC) para qualquer intervalo de tempo e temperatura ao qual a junta soldada é exposta. Além de conhecer informações fundamentais dos mecanismos associados a transformações difusionais que ocorrem entre os elementos metálicos estudados em questão.

2.5 Resistência da junta soldada

Esse tipo de análise torna-se crucial para compreender a resistência de adesão diante das solicitações mecânicas às quais as juntas soldadas Sn-Bi-In/Substrato são submetidas.

Wang *et al.* [83] analisaram o efeito da adição de bismuto (2,5 e 5%p) em estanho puro, investigando a resistência ao cisalhamento de juntas soldadas envelhecidas a 125 °C por 10, 20, 30 e 40 dias. A partir dos resultados pode-se notar que, pequenas adições de bismuto provocaram um aumento na resistência de cisalhamento, porém houve uma diminuição na capacidade de deformação. No entanto, após o envelhecimento da junta soldada, a força de cisalhamento demonstrou uma ligeira tendência ao decaimento, isso ocorreu pelo fato da quantidade de partículas de Cu_6Sn_5 na matriz de solda Sn-2.5%Bi ser menor do que na matriz de solda Sn-5%Bi.

Kikuchi *et al.* [84] investigaram a resistência da união de juntas soldadas das ligas Sn-3.5%Ag, Sn-57%Bi e Sn-57%Bi-1%Ag em superfícies de cobre, e perceberam que houve deformação plástica apenas na região da liga. A junta soldada contendo Ag na composição foi a que apresentou maior capacidade de deformação. A junta Sn-57%Bi foi a que mais resistiu aos esforços mecânicos, isso devido ao elevado teor de Bi na composição da liga. Notou-se também que

a deformação plástica aumentou com o aumento da temperatura e com a diminuição da taxa de deformação.

Li *et al.* [18] desenvolveram algumas ligas mantendo 12%p de In fixo e variando os teores de Bi e Sn de modo a descobrir a resistência mecânica de união das ligas Sn-Bi-In em superfícies de cobre. Em baixos teores, o bismuto interage com o estanho formando pequenos precipitados sólidos. Conforme se aumenta o teor de Bi, o mesmo passa a precipitar, formando fases mais grosseiras causando assim um declínio na resistência das juntas soldadas. Isso ocorre devido à segregação do Bi na interface da junta, tornando a camada IMC ligeiramente mais espessa. Os autores justificaram que, como a fase Bi e a camada IMC na junta soldada são frágeis, fissuras ocorrem mais facilmente na interface à medida que a junta soldada contém maior teor de Bi. Por esta razão, a resistência das juntas soldadas também diminuiu com o aumento do teor de Bi.

An e Qin [85] realizaram essa abordagem com intuito de analisar a força necessária para promover a deformação de juntas de solda em uma interface solda/IMC até a fratura.

Yazzie *et al.* [86] investigaram a influência da espessura da camada IMC no comportamento de fratura de juntas de solda, utilizando experimentos e simulações. A resistência dependente do volume foi incorporada em seu modelo para levar em consideração o efeito da espessura da camada IMC. Os resultados da simulação indicaram que o aumento da espessura da camada IMC reduziu a resistência da junta de solda e iniciou um maior número de fraturas por clivagem na camada IMC.

Por fim, é possível obter imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para analisar a superfície de fratura. Essa abordagem permite determinar se a fratura ocorreu de maneira frágil ou dúctil, e também possibilita verificar se fatores como porosidade ou impurezas interferiram nos resultados de resistência.

Todos os assuntos citados visam a compreensão microestrutural e mecânica de uma liga Sn-Bi modificada com a adição de índio (In). Para isso, foi necessário avaliar a microestrutura formada em condições distintas de

solidificação e o comportamento à tração da liga Sn-40%Bi-10%In (em peso). Bem como analisar o comportamento de molhabilidade, o crescimento do filme interfacial IMC em diferentes substratos, a partir da condição de exposição de uma junta soldada (100 °C, 110 °C e 120 °C), em diferentes tempos de envelhecimento (para 120 h, 240 h e 360 h), compreender a cinética de crescimento do intermetálico formado e também a força de aderência do par Liga/Substrato. Para obtenção dos resultados foram necessários o uso e a compreensão das técnicas de caracterização microestrutural e mecânica, a partir dos métodos descritos na Seção 3 dessa Dissertação.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

As atividades experimentais vinculadas ao Mestrado consistem em três etapas: 1. Produção das ligas; 2. Processamento das amostras; 3. Caracterização microestrutural e mecânica. Conforme o fluxograma representado pela Figura 3.1.

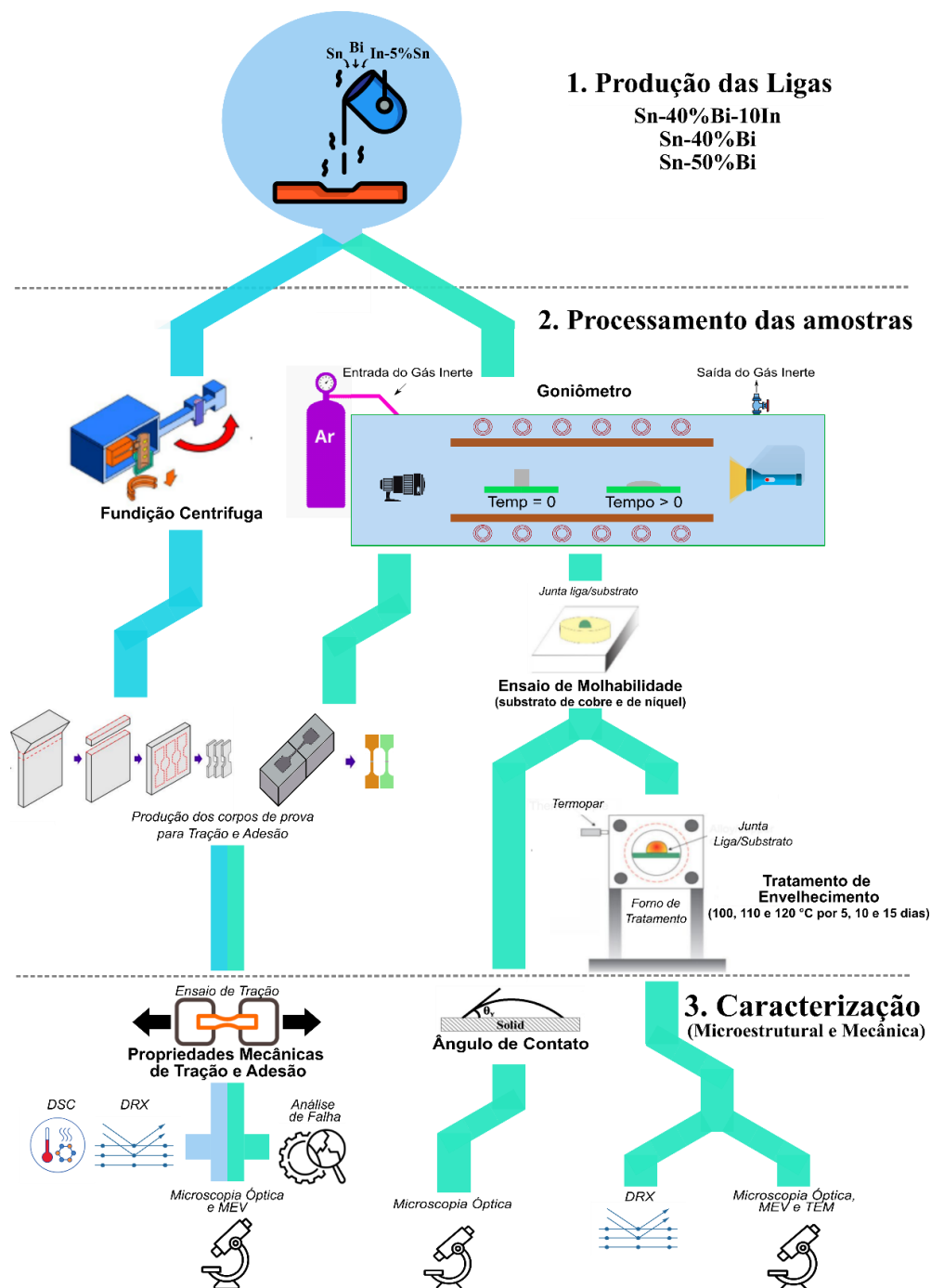


Figura 3.1 - Fluxograma esquemático dos métodos experimentais aplicados no Mestrado.

3.1 CALPHAD e Produção das Ligas

A princípio, foi investigada, a partir de cálculos termodinâmicos, a sequência de solidificação (Scheil) e a variação da fração mássica das fases em função da temperatura da liga ternária Sn-40%Bi-10%In e das ligas binárias Sn-40%Bi e Sn-50%Bi. Essas ligas binárias foram escolhidas uma vez que o teor de 40% de Bi é o mesmo da liga ternária, e no caso da liga Sn-50%Bi o teor de Sn da liga binária é o mesmo da ternária. Para isso, utilizou-se o software ThermoCalc® versão 2020 e a base de dados TCSD3 (2020b). O teor de 10%In da liga ternária foi escolhido em função da escassez de trabalhos para ligas desse tipo com elevado teor de In.

Com a realização desses cálculos, tornou-se possível compreender não apenas a evolução da microestrutura durante a solidificação das ligas, mas também identificar as faixas de temperatura de transformação das fases que estão sendo formadas.

As temperaturas de transformação de fases obtidas previamente por meio da simulação computacional foram comparadas com os resultados posteriormente obtidos pelo DSC, a fim de validar as informações da base de dados.

Para preparação das ligas Sn-40%Bi-10%In, Sn-40%Bi e Sn-50%Bi foi utilizado Sn com pureza de 99,979% e Bi com pureza de 99,99%. Já para a inserção do In foi utilizada uma pré-liga In-5%Sn (% em peso).

Inicialmente foram utilizados dois moldes de grafite de diferentes dimensões, sendo o primeiro (Figura 3.2a) para a produção de dez peças com aproximadamente 45 mm de comprimento útil e com 6 mm de diâmetro para cada liga de interesse, as quais após a devida preparação foram usadas nos ensaios de molhamento. A segunda cavidade (Figura 3.2b) foi utilizada para produção de três peças de aproximadamente 22 mm de diâmetro por 100 mm de comprimento da liga Sn-Bi-In, peças que foram processadas posteriormente por centrifugação em molde de cobre.

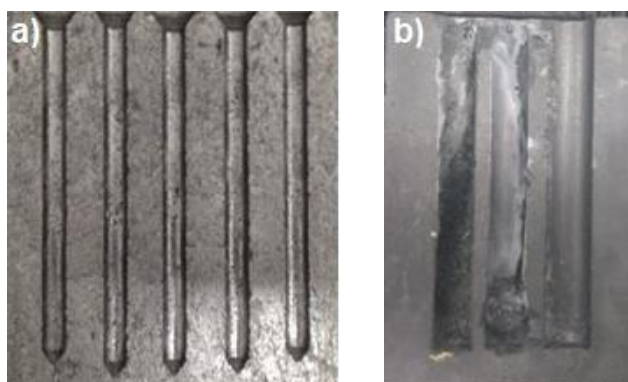


Figura 3.2 - Fotografias dos moldes de grafite de alta densidade usados para solidificação das ligas Sn-Bi e Sn-Bi-In, a) molde para produção das ligas usadas nos ensaios de molhamento e b) molde para produção de material para a centrifugação em molde de cobre.

A produção de aproximadamente 1 kg da liga ternária foi necessária para a preparação tanto para o processamento por centrifugação quanto para os ensaios de molhabilidade. Já para as ligas binárias, foram necessários apenas 200 g de material para os ensaios de molhabilidade.

A Tabela 3.1 a seguir apresenta os cálculos realizados para a obtenção da massa correta de cada elemento e da pré-liga para produção das ligas Sn-40%Bi, Sn-50%Bi e Sn-40%Bi-10%In. As ligas Sn-40%Bi e Sn-50%Bi foram produzidas especificamente para as análises de molhamento por meio de ensaios de solidificação lenta no goniômetro. As microestruturas das ligas solidificadas lentamente também foram examinadas.

Tabela 3.1 - Cálculo das massas dos elementos e de pré-liga para produção das ligas Sn-40%Bi, Sn-50%Bi e Sn-40%Bi-10%In.

Massas para a produção das ligas (em gramas)	Massa fundida (g) Sn-40%Bi-10%In	Massa fundida (g) Sn-40%Bi	Massa fundida (g) Sn-50%Bi
Liga mãe In95%wt-Sn5%wt	113,46	-	-
Sn	453,32	123,33	100,16
Bi	431,2	82,22	100,16
Total	997,98	205,55	200,32

A fusão foi realizada em um forno de indução fabricado pela Inductotherm VIP, modelo power-trak 50-30R. Foram utilizados dois cadinhos, um cadinho de carbetto de sílcio, no qual é inserido outro cadinho de mulita recoberto com tinta refratária sílico-aluminosa a fim de aumentar a resistência mecânica do sistema de fusão. Durante a fusão, os elementos foram inseridos ao mesmo tempo devido à baixa temperatura de fusão dos mesmos.

As peças para os ensaios de molhamento foram usinadas por meio de operações de torneamento, resultando em cilindros de 4 mm de diâmetro e 6 mm de altura, conforme a Figura 3.3.



Figura 3.3 - Cilindros das ligas Sn-Bi e SnBi-In para os ensaios de molhamento.

As peças a serem processadas por centrifugação também foram usinadas por torneamento, resultando em peças cilíndricas de 20 mm de diâmetro e 30 mm de comprimento.

Também foi necessário a aquisição de cobre e níquel eletrolítico de alta pureza, 99,9% e 99,85%, respectivamente, em formato de lingote, os quais foram utilizados como substratos para os ensaios de molhamento. Foram usinados por fresamento, gerando chapas com dimensões de: 29 mm de largura, 38 mm de comprimento e 6 mm de espessura.

3.2 Processamento e preparação das amostras

3.2.1 Análise das microestruturas de solidificação e das propriedades de tração da liga Sn-40%Bi-10%In

A princípio, foi possível examinar três métodos de solidificação, sendo eles: solidificação em molde de grafite, solidificação lenta durante o ensaio de

molhamento e solidificação por centrifugação utilizando coquilha de cobre. Nessas três condições foi possível analisar de forma qualitativa a morfologia microestrutural. Também foi possível a identificação das fases e as faixas de temperatura em que ocorre a transformação das fases. As microestruturas foram examinadas por meio de MEV e de microscopia óptica, conforme será detalhado mais adiante.

Com a obtenção dos cilindros produzidos no molde de grafite de maior diâmetro, foi possível realizar o processamento por centrifugação (modelo Titancast 700 VAC, fabricante Linn High Therm) em molde de cobre. Com isso, foram produzidas amostras da liga Sn-40%Bi10%In em formato de chapas com espessuras de 2,0mm, 3,0mm e 4,0mm com o intuito de alcançar diferentes taxas de resfriamento na produção das mesmas, a uma rotação de 400 RPM por dois minutos.

A produção das chapas também teve, com intuito, a realização de ensaios de tração da liga, utilizando 12 corpos de prova da liga Sn-40%Bi-10%In, cuja diferença está na espessura (três ensaios para 2 mm, quatro ensaios para 3 mm e quatro ensaios para 4 mm).

Na Figura 3.4 podem ser identificadas as dimensões do corpo de prova utilizado. Este refere-se ao corpo-de-prova tipo *subsize* da ASTM E8 / E8M-16a. Maiores especificações desses ensaios serão fornecidas em subseção posterior.

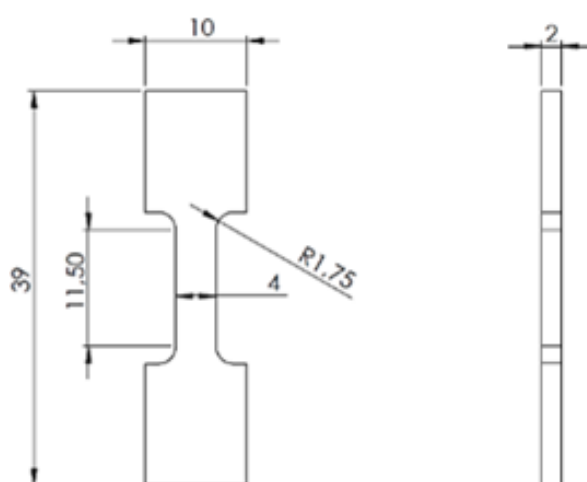


Figura 3.4 - Geometria e dimensões do corpo de prova de tração (dimensões em mm).

3.2.2 Molhamento

As amostras das ligas Sn-40%Bi, Sn-50%Bi e Sn-40%Bi-10%In para análise da interface de reação da junta soldada foram produzidas a partir de ensaios de molhamento, realizado no equipamento Kruss DSHAT HTM Reetz GmbH, denominado goniômetro alocado no laboratório do grupo de pesquisa M2PS (Microestrutura e Propriedades em processos de solidificação) do DEMa-UFSCar.

3.2.2.1 Ângulos de Contato

Os ângulos de molhamento foram determinados pelo método de gota sésil, em que uma gota de metal líquido é depositada sobre um substrato sólido (sendo cobre ou níquel) com controle de temperatura, taxa de resfriamento e da atmosfera do meio até que a gota se solidifique. Um exemplo de formação de calota solidificada no contato liga/cobre pode ser visto na Figura 3.5.

Para o estudo da molhabilidade foi considerado o valor médio de três medidas para cada condição, de modo que cada liga (Sn-40%Bi, Sn-50%Bi e Sn-40%Bi-10%In) interagiu com cada substrato (cobre e níquel). Utilizou-se uma taxa de aquecimento de 10 °C/min numa atmosfera de Argônio até atingir a temperatura de 200 °C para as ligas binárias e 180 °C para a liga ternária, sendo mantido nessas temperaturas por 15 minutos, resfriado até temperatura ambiente em seguida.

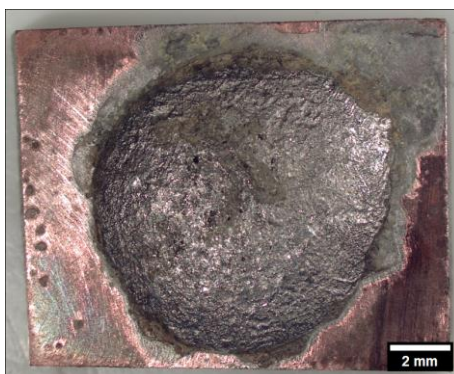


Figura 3.5 - Gota solidificada formando uma calota de liga soldada em substrato de cobre após o ensaio de molhabilidade para determinação do ângulo de contato.

3.2.3 Crescimento das camadas de Reação SnBiIn/Cu e SnBiIn/Ni

Após os ensaios de molhamento realizados no goniômetro, foram realizados tratamento térmico de envelhecimento com intuito de induzir o crescimento da camada intermetálica a partir das juntas soldadas SnBiIn/Cu e SnBiIn/Ni, nas condições de forno em 100 °C, 110 °C e 120 °C. Essas temperaturas são aquelas tipicamente empregadas em testes de envelhecimento de ligas Sn-Bi [87–89].

Para cada temperatura foram utilizadas quatro amostras sendo elas tratadas nas condições como soldadas (0 h), 120 h, 240 h e 360 h em um forno tipo mufla modelo 7000 – CPU 10P, fabricado pela EDG. As amostras foram inseridas simultaneamente e, quando se passava o devido tempo, eram retiradas do forno e resfriadas naturalmente no ambiente. Foram produzidas 24 amostras, 12 para o substrato de cobre e 12 para o de níquel. Com o término de cada tratamento, as quatro amostras de cada junta soldada tratadas a uma dada temperatura seguem para a preparação metalográfica.

Para determinar as espessuras das camadas intermetálicas, as amostras foram preparadas (cortadas, lixadas e polidas) e analisadas com o uso do detector de elétrons retroespalhados no microscópio eletrônica de varredura (BSE-MEV).

A espessura da camada intermetálica foi medida de acordo com a norma JIS Z3198-3, a qual foi examinada utilizando a seção transversal (imagem MEV). A área (A) da camada na imagem MEV foi medida e dividida pela sua largura (L) para calcular a espessura. De modo que, A e L foram cuidadosamente medidos usando o software ImageJ v1.52a. Os dados de espessura da camada são médias de três regiões diferentes para cada junta soldada. Todas as amostras foram calculadas utilizando uma mesma magnificação, 2000x.

3.2.4 Soldagem para posterior Ensaios de Adesão

Os ensaios de adesão das juntas soldadas Sn-Bi-In/Cu e Sn-Bi-In/Ni foram realizados em triplicatas para cada substrato.

A preparação dos corpos-de-prova (CP) foi realizada por meio da usinagem convencional em corpos-de-prova tipo chapa tanto de cobre quanto de níquel,

com intuito de alcançar a geometria estabelecida na Figura 3.4. Após o fresamento, o CP foi cortado em duas partes e soldado com a liga Sn-40%Bi-10%In na região central do comprimento útil (Figura 3.6a). Para que seja possível, um pequeno inserto da liga foi cortado na dimensão 2 mm de comprimento, 4 mm de largura e 2 mm de espessura. A peça foi inserida entre o CP cortado em um suporte bipartido de aço inoxidável, que durante a fundição se fecha longitudinalmente, deixando a região soldada com 0,7 mm de espessura, conforme mostra a Figura 3.6a. Para auxiliar nesse processamento, um suporte de aço inoxidável AISI 304 bipartido foi desenvolvido (Figura 3.6b).

Nesse processo foi necessário revestir o suporte com uma fina camada de suspensão sílico-aluminosa para evitar a união da liga no molde de aço inoxidável após a soldagem, o que dificultaria a desmoldagem.

Na preparação dessa soldagem foi necessário utilizar um fluxo de solda, do tipo pasta para soldar, do fabricante de solda Best para melhorar a aderência da liga nos CPs de cobre e de níquel.

Após a montagem do sistema de soldagem, o aquecimento ocorreu no interior do goniômetro, utilizando os seguintes parâmetros, aquecimento de 10°C/min até uma temperatura de 220 °C, sendo mantida por 20 min, e depois resfriado até temperatura ambiente. Todo processo ocorreu em ambiente controlado por gás inerte (Argônio).

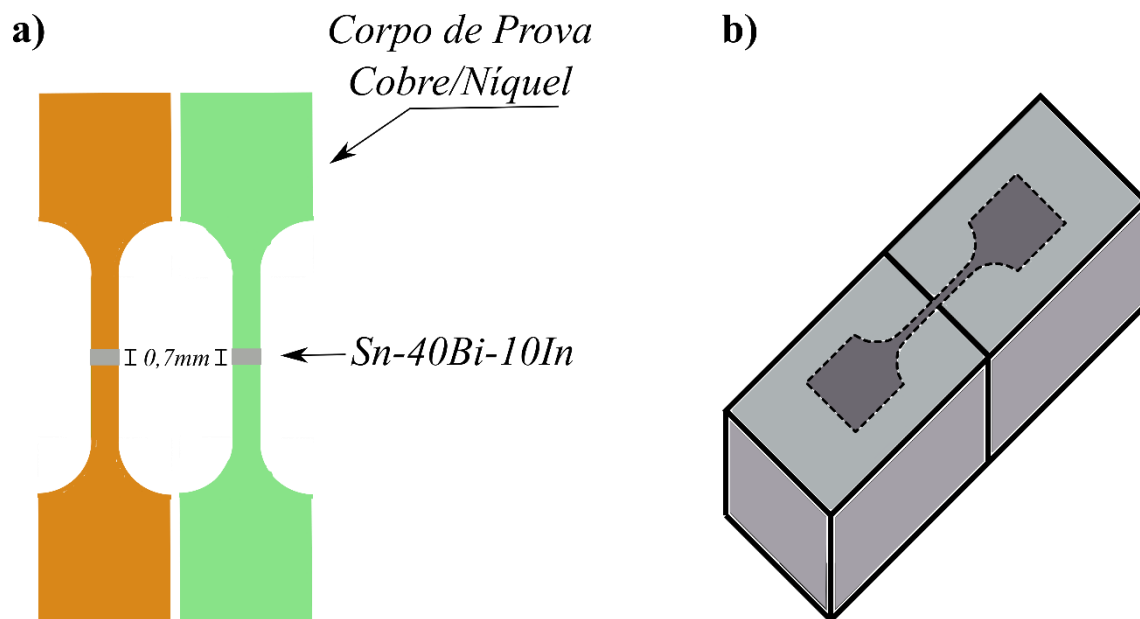


Figura 3.6 - (a) Esquema do corpo-de-prova para ensaios de adesão, e (b) desenho esquemático do suporte de aço inoxidável desenvolvido para a conexão da liga com as peças de cobre e níquel.

Após o rompimento do CP, foram analisadas as superfícies de fratura por meio de imagens em SE-MEV. Com isso, pode-se determinar se, após o esforço mecânico, o material se comportou de maneira dúctil ou frágil, em relação às características mecânicas impostas pelas fases presentes na microestrutura da liga Sn-40%Bi-10%In.

3.3 Caracterização microestrutural

3.3.1 Avaliação da microestrutura de Solidificação da liga Sn-Bi-In e das camadas intermetálicas

As amostras da liga Sn-40%Bi-10%In e também das juntas soldadas Sn-40%Bi-10%In/Cu,Ni foram analisadas por uma combinação de métodos de caracterização, a partir de processos metalográficos, ou seja, cortar, embutir, lixar, polir e atacar com reagente adequado a fim de revelar as fases presentes e morfologias de predomínio da junta soldada.

Inicialmente foi utilizado uma cortadeira da fabricante Buehler, modelo Isomet 2000 com disco de corte diamantado para fracionar as amostras. Com as amostras embutidas em resina, realizou-se o lixamento em diversas granulometrias; 240#, 400#, 600#, 800#, 1500#, 2000#, 2500#. Em seguida, o polimento das amostras foi realizado utilizando o pano metalográfico modelo Alupol-Plus fabricado pela Codemaq, com alumina em suspensão, com granulometria de 0,3 μm .

A solução reagente utilizada no ataque químico foi composta por 100ml H_2O + 10ml FeCl_3 + 5ml HCl , submetendo a amostra submersa por aproximadamente 10 segundos, tornando-as aptas a serem analisadas no microscópio óptico modelo Olympus BX41M-LED com câmera Olympus LC35 acoplada, como sistema de processamento de imagens, sendo possível obter imagens com aumentos de 200x, 500x e 1000x, equipamento alocado no laboratório de microscopia óptica (DEMa-UFSCar).

As amostras avaliadas por microscopia óptica, foram: 1. As amostras produzidas inicialmente em molde de grafite; 2. As amostras extraídas das chapas centrifugadas de 2mm, 3mm e 4 mm; 3. juntas soldadas Sn-Bi-In/substrato sem tratamento de envelhecimento; e 4. juntas soldadas após os tratamentos de envelhecimento a 100, 110 e 120 °C por 120, 240 e 360 horas.

Além da microscopia óptica, também se examinou as amostras por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios-x por energia dispersiva (EDS). As análises foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV - XL 30 FEG) com voltagem de 25 kV, distância de

trabalho de 10 mm e spot size 4, equipamento localizado no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE-UFSCar).

Para as amostras de 4 mm de espessura preparadas por centrifugação foi possível realizar a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e a Difratomia de Raios-X (DRX). A análise térmica de DSC foi realizada no Netzsch DSC 404, na faixa de 25 a 240 °C a uma taxa de 10 °C/min em ambiente controlado por Argônio. Já a análise de DRX foi feita no equipamento Bruker D8 Advance ECO operado com radiação Cu-K α (1.54 Å), presente também no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE-DEMa).

3.3.2 Determinação do Ângulo de Contato das ligas Sn-Bi e Sn-Bi-In

A determinação dos ângulos de molhamento foi obtida por meio do uso de um modelo conhecido como Análise de Formato de Gota Eixosimétrico (Axisymmetric Drop Shape Analysis - ASDA).

A técnica ASDA é capaz de medir tensões interfaciais e ângulos de contato de gotas pendentes, gotas sésseis e bolhas, baseando-se no melhor ajuste entre as curvas Laplacianas teóricas e um perfil experimental. Essa técnica consiste em um processo de análise de imagens e um método numérico para cálculo da tensão interfacial, ângulo de contato, volume da gota e área superficial da gota [90].

O software de processamento e análises de imagens ImageJ v1.52a possui uma extensão chamada Drop-Analysis (ASDA), capaz de realizar os cálculos de ângulo de contato com uma excelente precisão, ferramenta utilizada para calcular o ângulo de contato a partir das imagens obtidas por microscopia ótica.

Já o histórico de evolução do ângulo de contato foi realizado por meio de imagens ópticas capturadas a cada 15 segundos, desde o início da fusão até a completa solidificação, dados coletados diretamente no software do goniômetro.

3.3.3 Ensaios de Tração e de Adesão

A caracterização das propriedades mecânicas de tração foi realizada para a liga Sn-Bi-In em uma Máquina Universal Instron 5500R, a uma taxa de deformação de 1 mm/min, em temperatura ambiente e com o uso de

extensômetro óptico acoplado à máquina. Esse equipamento é localizado no Laboratório de Ensaio Mecânicos (DEMa-UFSCar).

Os ensaios de adesão (resistência mecânica) foram realizados no mesmo equipamento e nas mesmas condições do ensaio de tração, sendo apresentadas para fim de análise as curvas força x deslocamento.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Sequência de solidificação e efeito das diferentes taxas de resfriamento.

A Figura 4.1 mostra os cálculos termodinâmicos realizados para as ligas Sn-40%Bi e Sn-50%Bi (% em peso) nas condições de equilíbrio, e conforme as premissas do modelo de Scheil, o qual baseia-se na hipótese de mistura completa de soluto no líquido sem difusão no sólido.

Alguns autores [18, 91, 92] reportaram a respeito da sequência de solidificação para as ligas binárias hipoeutéticas Sn-Bi, determinando a formação da fase primária β -Sn seguido de uma reação eutética Sn + Bi. Os cálculos termodinâmicos via CALPHAD determinaram o caminho de solidificação em equilíbrio da liga Sn-40%Bi a partir do líquido, que tem como sequência de solidificação: (i) formação da fase primária β -Sn por volta dos 164 °C; (ii) seguido pela reação eutética por volta dos 138 °C (Ver Figura 4.1a). Já o caminho de solidificação de Scheil a partir do líquido ocorre com as seguintes etapas: (i) a fase primária β -Sn ocorre a 165 °C; (ii) e a reação eutética Bi + Sn a 138,4 °C (ver Figura 4.1c).

A solidificação da liga Sn-50%Bi ocorre na mesma sequência, apenas diferindo no que concerne às temperaturas de formação das fases. Para a condição em equilíbrio, a temperatura de formação dos primeiros cristais de β -Sn é prevista a 144 °C, já a reação eutética ocorre (conforme esperado) na mesma temperatura 138 °C (ver Figura 4.1b). Essa diminuição na temperatura da formação da fase primária justifica-se pelo fato da liga Sn-50%Bi estar mais próxima do ponto eutético do diagrama binário Sn-Bi [93]. Já para a condição Scheil, a formação da fase β -Sn inicia-se a 149,4 °C e a reação eutética é prevista a 140,7 °C (ver Figura 4.1d). O maior teor de Bi da liga Sn-50%Bi tende a facilitar a nucleação do constituinte eutético, necessitando de um menor abaixamento de temperatura (140,7°C vs. 138,4°C). Além disso, a liga Sn-50%Bi tende a formar uma fração de eutético superior, em torno de 88% de fração eutética, comparado com 72% para a liga Sn-40%Bi.

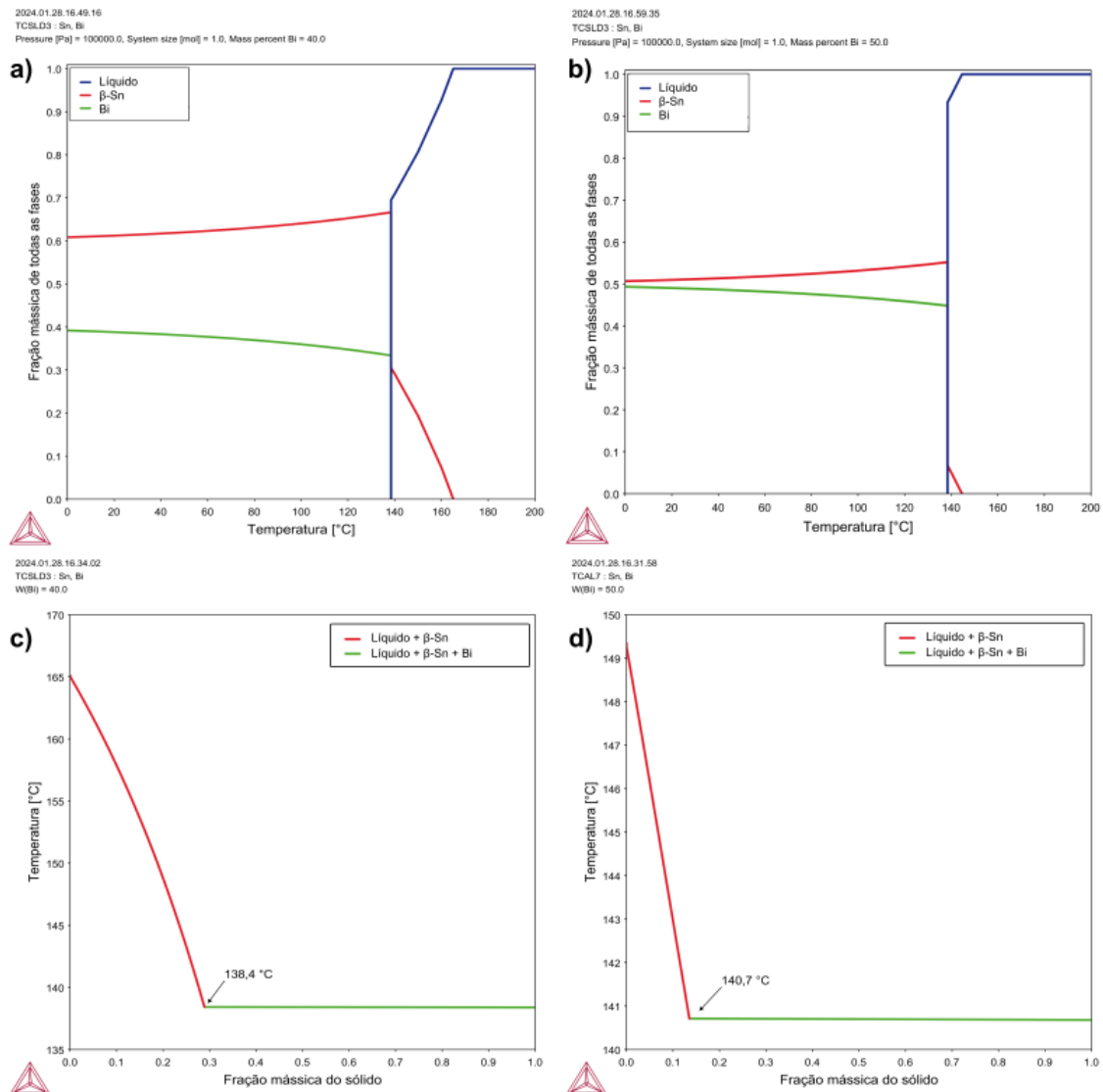


Figura 4.1 - Diagramas de fases calculados via CALPHAD para as ligas binárias (a e c) Sn-40%Bi e (b e d) Sn-50%Bi, nas condições em (a e b) equilíbrio e (c e d) Scheil.

De acordo com os cálculos e resultados experimentais demonstrados por Yoon et al. [94], previsões de reações de fases por meio de Scheil e em equilíbrio servem como bons indicativos para o que ocorre experimentalmente em termos dos caminhos de solidificação de ligas Sn-Bi-In. Além disso, considerando que os processos de solidificação abordados no presente mestrado expressam condições mais lentas de solidificação (próximas do equilíbrio) e mais rápidas (fora de equilíbrio), foram realizados cálculos CALPHAD Scheil e em equilíbrio, como pode ser visto na Figura 4.2 para a liga ternária Sn-40%Bi-10%In. Cabe

também ressaltar que experimentalmente, é possível que mesmo a condição Scheil assuma uma solidificação muito lenta comparada ao visto na prática, em especial para a condição de resfriamento em molde de cobre dado que dificilmente haverá tempo para difusão completa no líquido. Portanto todos os resultados desta seção serão interpretados de forma crítica ao se analisar os resultados experimentais.

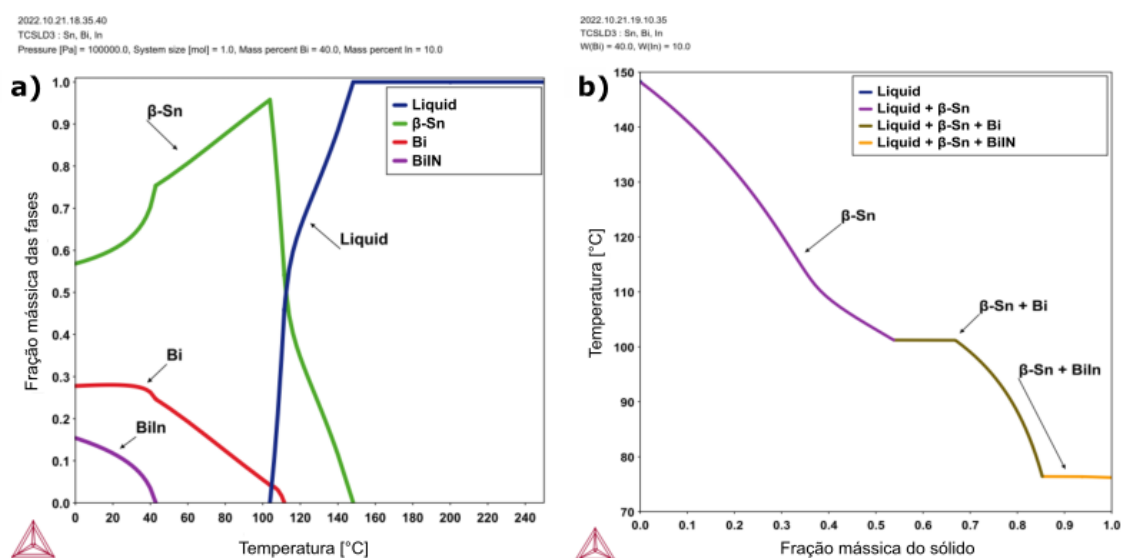


Figura 4.2 - Gráficos gerados via CALPHAD para a liga ternária Sn-40%Bi-10%In nas condições: (a) em equilíbrio e (b) Scheil.

Vários autores [18, 94, 95] reportaram a respeito do efeito da adição de In na sequência de solidificação em ligas Sn-Bi, e determinaram a formação de uma nova fase presente na microestrutura para teores inferiores a 12% em peso de In: a fase BiIn. A sequência de solidificação em condições de equilíbrio para a faixa entre 4% e 12% de In na composição Sn-40%Bi é composta pela formação da fase primária β -Sn, seguido de uma reação eutética Sn + Bi, finalizando com uma transformação no estado sólido da fase BiIn.

O caminho de solidificação da liga ternária Sn-40%Bi-10%In em equilíbrio (Figura 4.2a) a partir do líquido foi determinado como se segue: (i) a fase β -Sn solidifica como fase primária a partir de 148°C; (ii) a formação de Bi começa a 111 °C via reação pseudo-eutética (por se tratar de um ternário); e (iii) ocorre a precipitação da fase BiIn, a aproximadamente 42 °C. Para a condição Scheil a

solidificação inicia em 148 °C formando a fase β -Sn, seguindo pelo surgimento dos primeiros precipitados de Bi à 103 °C e finalmente formando a fase BiIn à 77,5 °C [94, 95]. Em ambas as condições, os cálculos termodinâmicos determinaram que a microestrutura final é composta por três fases, sendo elas β -Sn, Bi e BiIn.

Ainda com base nos cálculos, a adição de 10% de In em substituição com o Sn na liga Sn-40%Bi promoveu a redução da temperatura liquidus de 165°C para 148°C e a temperatura inicial de crescimento do Bi diminuiu de 138,4°C para 103°C. Comparando o intervalo de solidificação das ligas, houve um aumento de 27°C para 71°C. Um aumento na mesma ordem também foi demonstrado por Wu et al. [17] para ligas contendo In. Esta composição ternária indica a possibilidade de diminuir as temperaturas de transformação eutética, conforme previsto no gráfico da Figura 4.2b.

Os cálculos foram inicialmente realizados de acordo com as fases sugeridas pelo banco de dados TCSD3. No entanto, o resultado apresentou a fase INSN-GAMMA, se referindo ao γ -Sn. Assim, essa fase foi desativada e os parâmetros CALPHAD foram otimizados, resultando no gráfico apresentado na Figura 4.2. Isto foi feito após a observação experimental de que esta fase não se manifestou, como será mostrado mais adiante.

Múltiplas reações eutéticas invariantes foram consideradas possíveis de serem encontradas em estudos anteriores porque assumiram a existência de numerosos subsistemas, como Sn-Bi-BiIn e Sn-BiIn-In, em ligas Sn-Bi-In [96]. No entanto, Yoon et al. [94] relataram, de forma contrária, que os campos de equilíbrio neste sistema não poderiam ser subdivididos em subsistemas independentes. Como a temperatura eutética é a temperatura mais baixa para qualquer campo potencial de fase *liquidus*, apenas uma reação eutética é possível para cada sistema independente [94]. Como demonstrado aqui pelos cálculos do CALPHAD, uma reação eutética final (apenas três fases) ocorreu por volta de 77,5°C, conforme defendido por Yoon et al. [94].

Os resultados de DRX para a liga Sn-40%Bi-10%In podem ser vistos na Figura 4.3.

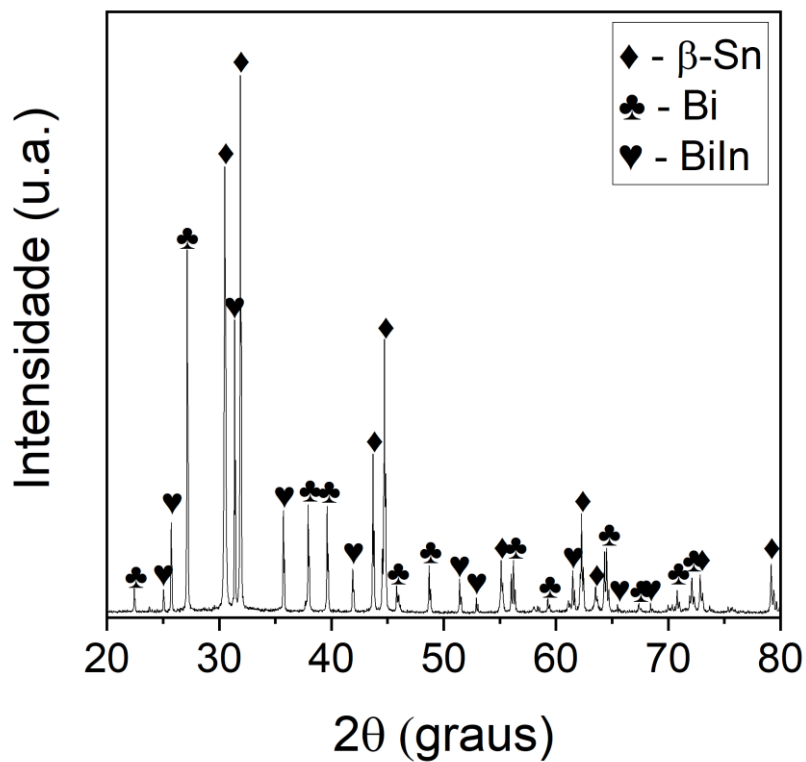


Figura 4.3 - Difratoograma de raios-x (DRX) da liga ternária Sn-40%Bi-10%In em amostra obtida por fundição centrífuga.

A fase rotulada como Sn foi identificada como β -Sn, enquanto Bi e BiIn completaram as fases formadas, conforme mostrado através dos picos 2θ obtidos por DRX.

Para complementar as informações obtidas pelo DRX, foi realizado o ensaio DSC com intuito de determinar as temperaturas de transformações das fases, cujo termograma pode ser visualizado na Figura 4.4.

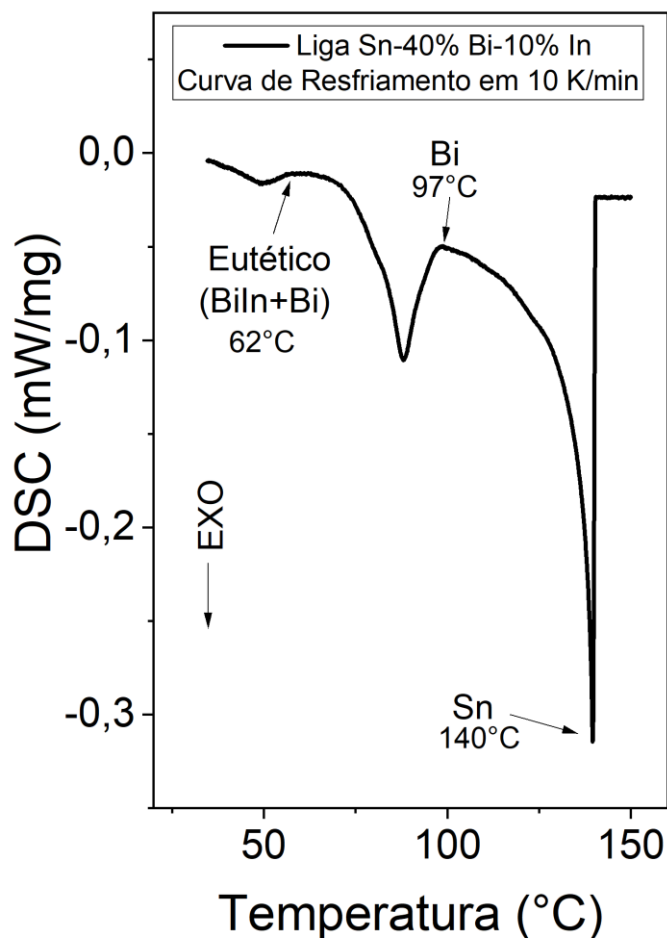


Figura 4.4 - Análise Térmica Diferencial (DSC) da liga ternária Sn-40%Bi-10%In obtida durante o resfriamento.

De acordo com a curva DSC apresentada na Figura 4.4, resultados CALPHAD e a caracterização por DRX mostrada anteriormente, pode ser proposta uma sequência de solidificação para a liga ternária. A fase β -Sn se forma a partir do líquido ao resfriar a liga Sn-40%Bi-10%In abaixo de 140 °C. A formação do Bi começa aproximadamente a 97 °C. A solidificação termina com o líquido residual formando as fases BiIn e Bi quando a temperatura atinge aproximadamente 62°C. O processo de solidificação desta liga é muito dependente da solubilidade do Bi na fase β -Sn. Os dados CALPHAD na condição Scheil traduzem uma abordagem de não-equilíbrio, já a solidificação por DSC está relacionada ao resfriamento lento (mais próximo das condições de equilíbrio). Assim sendo, foram notadas algumas diferenças nas temperaturas

de transformação, apesar de representarem o mesmo caminho e ordem de aparecimento das fases a partir do líquido.

Além de caracterizar as temperaturas de transformação, intervalos de solidificação e fases formadas, a avaliação de diferentes condições e taxas de resfriamento também é importante quando se analisa uma liga de interesse para operações de soldagem branda. Pesquisa recente nesta área [8] mostrou que à medida que os eletrônicos portáteis se tornam menores e mais complexos, as juntas de solda tornam-se mais finas e os processos de montagem dos componentes tornam-se mais trabalhosos. A microestrutura das juntas soldadas pode ter um impacto significativo nas propriedades, confiabilidade e desempenho da solda devido às tendências associadas aos processos de soldagem em baixa temperatura que são esperadas para os próximos anos.

Como resultado, três condições microestruturais distintas foram examinadas aqui. A primeira enfoca as características de amostras geradas por solidificação rápida (fundição centrífuga em molde de cobre, Figura 4.5a). A segunda condição (taxa de resfriamento intermediária) está relacionada às amostras fabricadas em molde de grafite e suas microestruturas visualizadas conforme a Figura 4.5b. Finalmente, amostras que foram submetidas a testes de molhabilidade no goniômetro, as quais solidificaram lentamente com resfriamento ao ar podem ser vistas na Figura 4.5c.

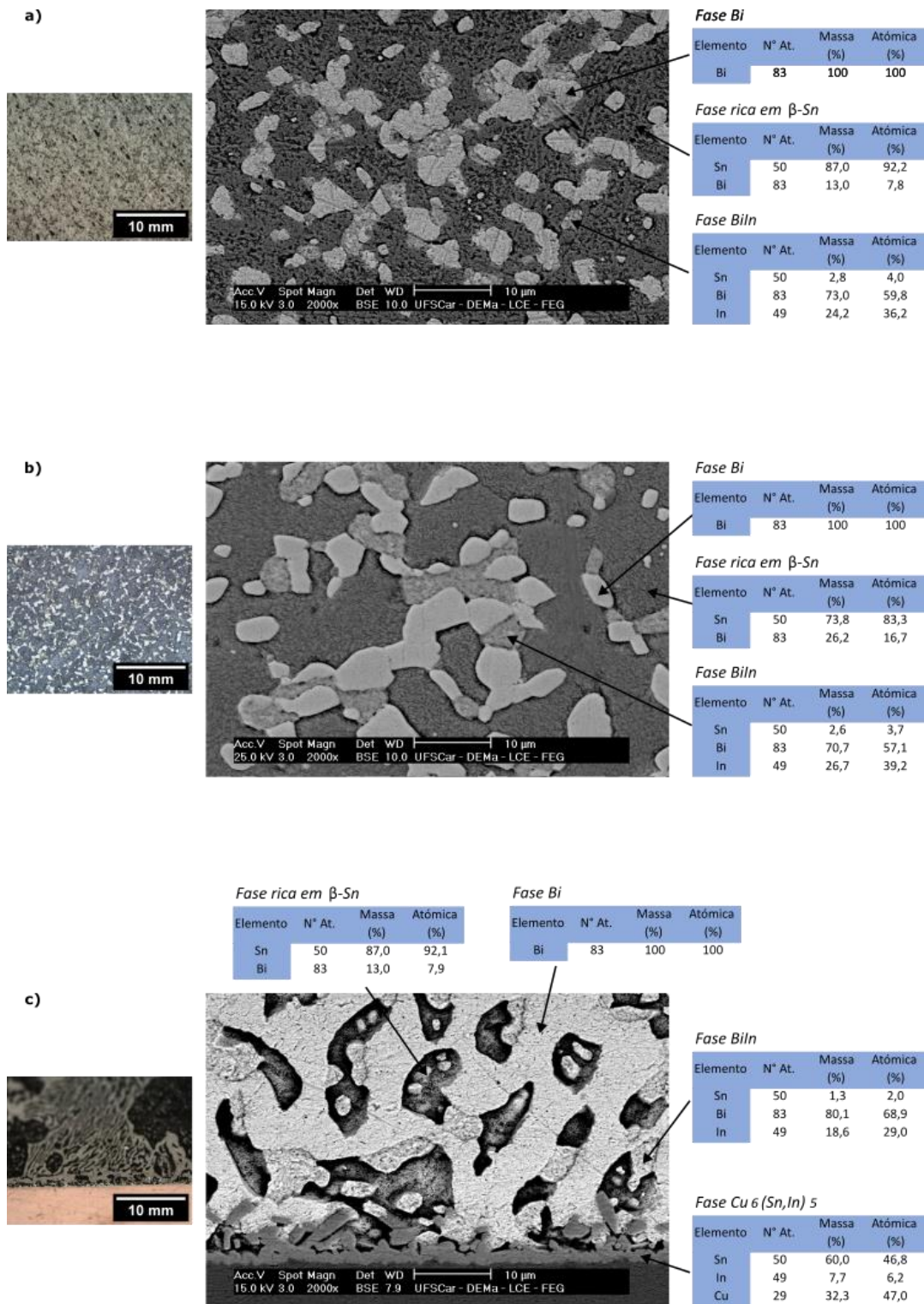


Figura 4.5 - Microestruturas de solidificação caracterizadas a partir de imagens de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (BSE-MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDS-Pontual), produzidas: (a) a partir da fundição centrífuga, (b) por solidificação em molde de grafite, e (c) em forno de resfriamento lento.

As fases discutidas até agora (Sn, Bi e BiIn) e os efeitos das diferentes condições de resfriamento no tamanho e na distribuição das fases são ambos confirmados pelos dados EDS, MEV e imagens ópticas contidos na Figura 4.5.

A partir da diferença de contraste obtido a partir de imagens BSE-MEV, verificou-se que as áreas mais escuras se referem à fase β -Sn e o Bi como sendo a fase branca. Uma fase intermediária cinza foi identificada como sendo composta principalmente de Bi, com 29 a 39 % atômica de In, e reduzido teor de Sn. Esta análise combinada com os resultados de DRX confirma a existência da fase BiIn. A morfologia e a distribuição das partículas BiIn interagindo com a fase Bi evidenciam ainda mais o fato de que elas se formaram devido a uma reação eutética, conforme demonstrado por Wu et al. [17].

É bastante clara a diferença no tamanho das partículas de Bi nas microestruturas dos três diferentes processos, ou seja, mais refinado para a fundição centrífuga, intermediário para o molde de grafite e mais grosseiro para o resfriamento ao ar. Taxas de resfriamento maiores estão relacionadas a microestruturas mais finas, como já demonstrado para as ligas Sn-Bi [16, 93, 97], o que também é o caso aqui para a liga ternária.

No caso da junta soldada produzida pelo processo de resfriamento lento, formou-se uma camada de reação na interface, como pode ser visto na Figura 4.5c. Os dados de EDS mostram que o In participou da formação da camada interfacial intermetálica Cu/Sn, identificada como o composto intermetálico $\text{Cu}_6(\text{Sn}, \text{In})_5$. De modo que o Sn no intermetálico parece ser substituído parcialmente por In, tendo sido esse efeito observado por outros autores [15, 19]. Percebe-se que a relação Cu:(Sn,In) está mais próxima de 1 do que de 6:5. Isto implica que a estrutura cristalina é provavelmente não estequiométrica, com deficiência de cobre.

Também foi realizado o mapeamento químico EDS da liga centrifugada para complementar, de forma qualitativa, a identificação das fases. A análise por mapeamento químico pode ser visualizada na Figura 4.6 a seguir.

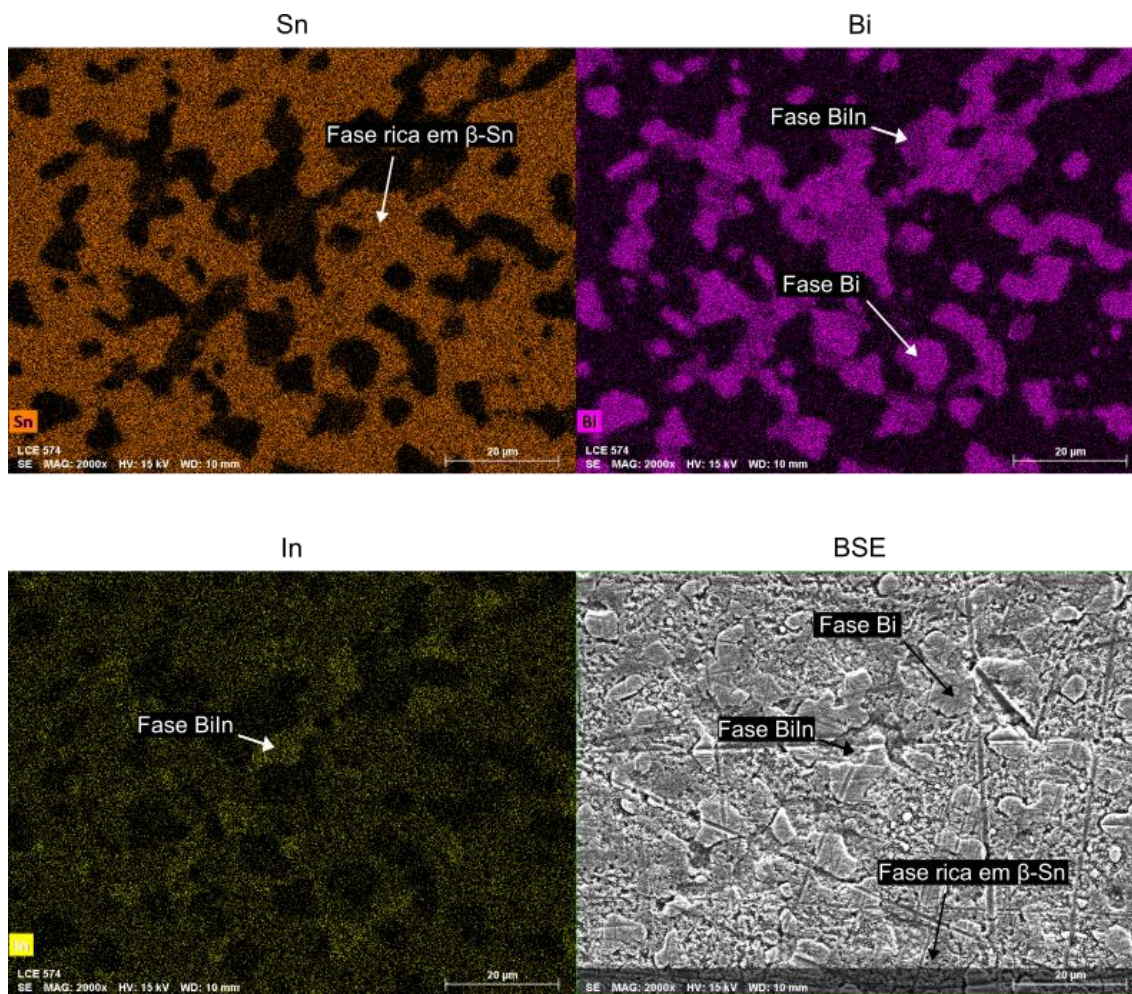


Figura 4.6 - Mapeamento químico por EDS da liga Sn-40%Bi-10%In obtido por fundição centrífuga em molde de cobre na amostra de 4mm de espessura.

A partir do mapeamento químico pode-se notar que, em alguns pontos houve uma relação entre a presença de In e de Bi, o que determina-se como sendo a fase de cor intermediária BiIn (indicada com seta na Figura 4.6). O mesmo aconteceu com as outras fases presentes, onde as fases β -Sn e Bi, definidas como sendo as regiões escura e branca da microestrutura, respectivamente, foram identificadas pelo mapeamento referente ao Sn e ao Bi.

As curvas tensão x deformação à temperatura ambiente da liga Sn-40Bi-10In, solidificada por fundição centrífuga, foram obtidas e são mostradas na Figura 4.7.

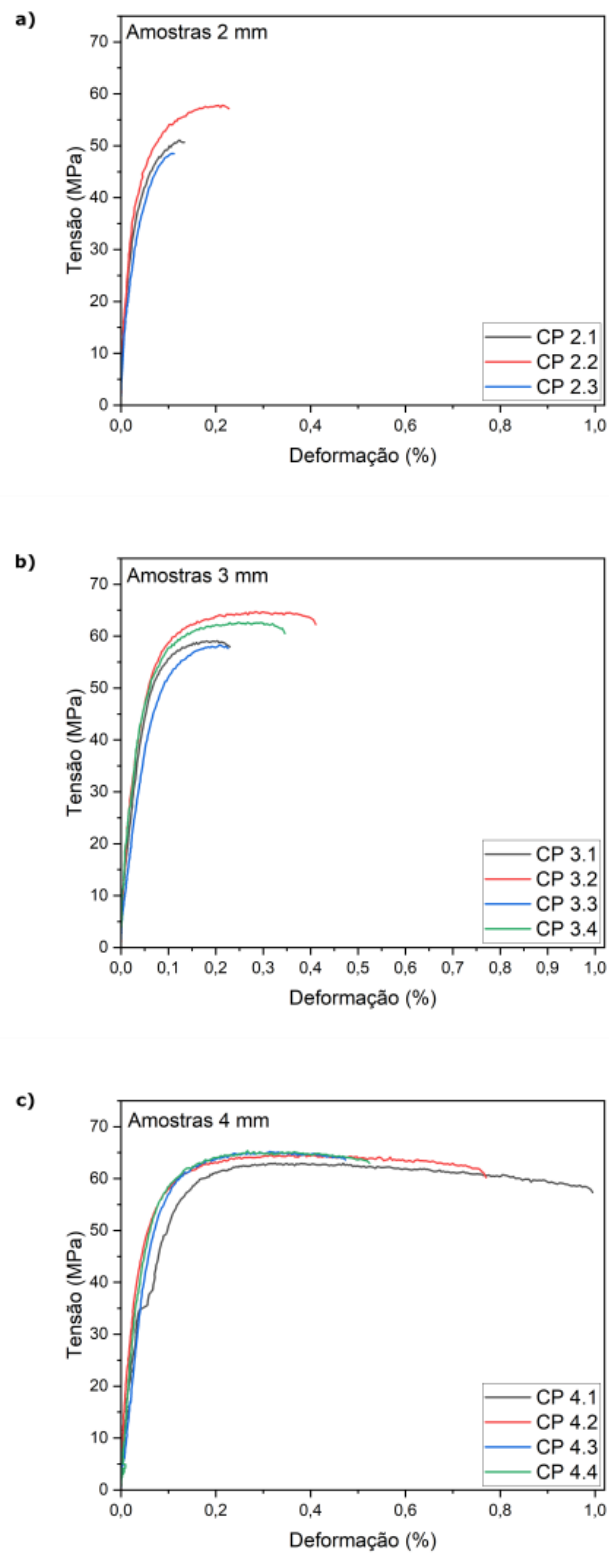


Figura 4.7 - Curvas tensão x deformação em ensaios de tração das chapas centrifugadas da liga Sn-40%Bi-10%In com espessuras: (a) 2 mm, (b) 3 mm e (c) 4 mm de espessura.

Parece que tanto o aumento na taxa de resfriamento (ou seja, o refino das fases) quanto o aumento da fração da fase de característica frágil BiIn (aproximadamente 15% segundo CALPHAD para a liga Sn-40%Bi-10%In, Figura 4.2) promoveram uma redução na ductilidade da liga. Além disso, também foi observada a formação de porosidade nas amostras centrifugadas com 2 mm de espessura, o que pode ter reduzido a ductilidade. A resistência à tração máxima atingiu 65 MPa e a deformação alcançou valores próximo de 1% para as amostras de chapas de 4 mm centrifugadas. O resultado para as chapas de 3 mm apresentou o limite de resistência à tração próximo àquele das chapas de 4 mm, no entanto sua ductilidade foi inferior, chegando a atingir 0,45% de alongamento. Por último, as amostras de 2 mm, atingiram aproximadamente 60 MPa de limite de resistência a tração e ductilidade ainda mais reduzida se comparada com as demais espessuras. Segundo Wu et al. [17], à medida que o teor de In aumenta, a fração de BiIn aumenta, fazendo com que o In mude de um estado de solução no Sn para a formação do constituinte BiIn-Bi, resultando em menor capacidade de alongamento da liga, e maior resistência a esforço de tração comparado com as ligas binárias Sn-Bi. Os valores excessivamente baixos de deformação podem também estar associados à formação de porosidade nas amostras 2 mm, 3 mm e 4 mm.

Silva et al. [93] investigaram as propriedades de tração da liga binária Sn-52%Bi e correlacionaram resistência e ductilidade com o espaçamento eutético. Este estudo demonstrou que uma diminuição no espaçamento eutético permitiu uma redução no tamanho e uma distribuição mais homogênea das fases ricas em Bi e em Sn ao longo da microestrutura. Conseqüentemente, melhores propriedades podem ser obtidas sob esta configuração. Os valores das propriedades de tração para esta liga Sn-Bi de microestrutura mais refinada foram comparáveis aos publicados para a mesma liga no banco de dados NIST para ligas de soldagem branda [98], as quais mostram 60,9 MPa e 47% para resistência à tração e alongamento, respectivamente. Comparando estes resultados com os da liga ternária contendo In, nota-se que a resistência à tração permaneceu praticamente no mesmo nível, mas a ductilidade foi bastante

reduzida em consequência do aumento taxa de resfriamento e da fração da fase Biln, a qual tem efeito fragilizante.

4.2 Molhamento

A interação da liga no estado líquido com um substrato forma o perfil de uma gota, cuja geometria depende de características como a relação de tensão superficial do substrato, da liga metálica e também do ambiente ao qual o sistema está inserido. Essa interação gera o que se conhece por ângulo de contato, que é a capacidade da liga no estado líquido “molhar” o substrato [43–45]. Os resultados obtidos dos ângulos de contato das ligas Sn-40%Bi, Sn-50Bi e Sn-40Bi-10In foram medidos em substratos de cobre e de níquel, com intuito de analisar quais os efeitos que o aumento do teor de Bi e a inserção de In provocaram na capacidade da liga Sn-Bi molhar ambos os substratos. Os valores obtidos de θ após a estabilização da gota podem ser vistos na Figura 4.8.

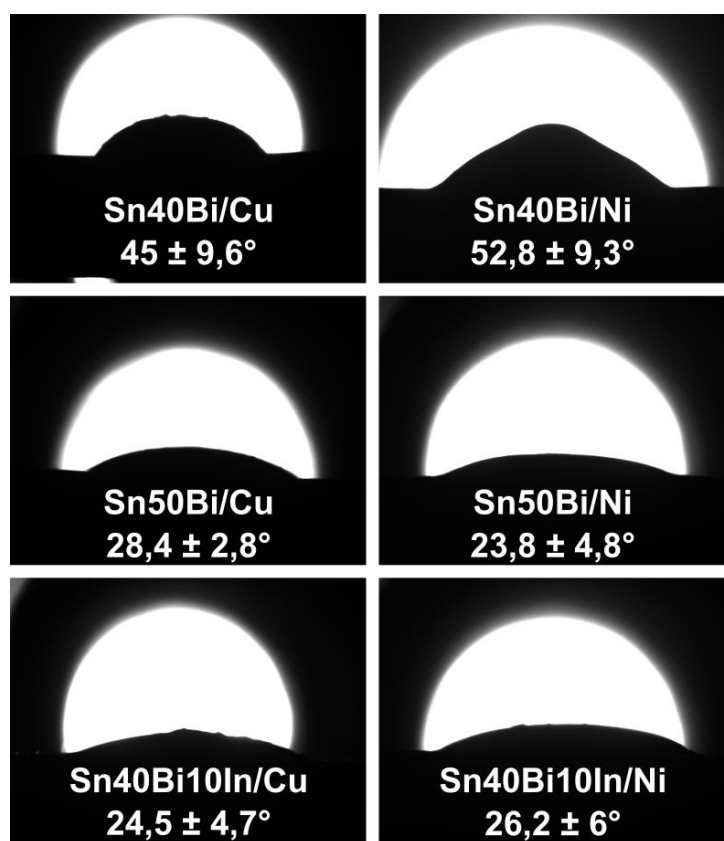


Figura 4.8 - Imagens ópticas contendo as formas das gotas e os valores médios dos ângulos de contato para cada liga (Sn-40%Bi, Sn-50Bi e Sn-40Bi-10In) em substratos de cobre e níquel. Imagens e valores correspondentes ao final do processo, em aproximadamente 500 segundos ao atingir ângulos de equilíbrio.

A pesquisa desenvolvida por Erer, Oguz e Türen [99] determinou que, a adição do Bi às ligas de soldagem sem chumbo à base de Sn melhora o desempenho da soldagem, diminuindo o ponto de fusão e a tensão superficial. Contudo, deve-se atentar ao fato de que a concentração de Bi na liga não pode ser elevada, devido à natureza frágil do elemento Bi.

Comparando os resultados obtidos com os resultados demonstrados por Silva et al. [88] para ligas Sn-Bi-Ga em substrato de cobre, é possível notar um ganho significativo em relação ao ângulo de molhamento obtido para a liga contendo In. Um ângulo de molhamento de aproximadamente 33° foi observado na liga Sn-40%Bi-2%Ga a 193 °C. A 162 °C, foi encontrado um ângulo de aproximadamente 46° para outra liga contendo Ga com maior teor de Bi (Sn-58%Bi-2%Ga), demonstrando que o ângulo de molhamento aumentou com a concentração de Bi. Se tratando da adição de In, foi possível obter uma redução no ângulo de contato conforme determinaram Kamal et al. [48] e Nabihah e Naralukmal [49]. Esses autores observaram que a adição de In favorece a redução do ângulo de contato a partir da diminuição da tensão superficial da liga.

O ângulo de molhamento para a liga Sn-40Bi-10In estabilizou-se na faixa de 20 a 28° a 180°C, após esta temperatura ter sido mantida por 15 min.

A evolução do ângulo de molhamento durante o processo de fusão da amostra sólida e posterior resfriamento pode ser vista na Figura 4.9, onde são mostrados perfis representativos de cada condição. Também são mostradas imagens representativas dos contatos para as três ligas Sn-40%Bi, Sn-50%Bi e Sn-40%Bi-10%In nos substratos de Cu e de Ni, considerando diferentes tempos a partir do estado inicial de fusão até a completa estabilidade de θ .

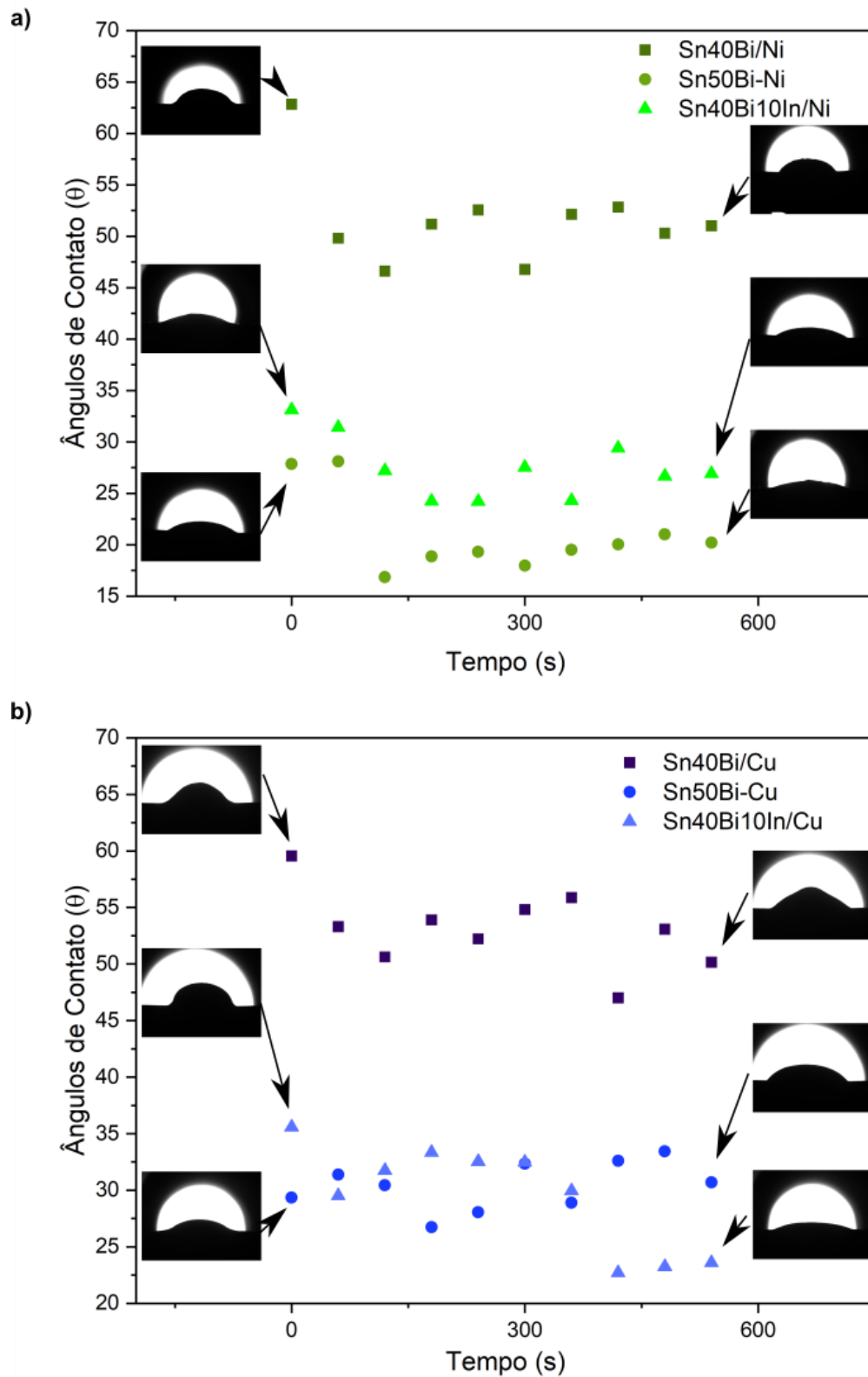


Figura 4.9 - Evoluções experimentais dos ângulos de contato das ligas Sn-40%Bi, Sn-50%Bi e Sn-40%Bi-10%In para os substratos de: (a) níquel e (b) cobre.

Zang et al. [100] determinaram os ângulos de molhamento a 230 °C para as seguintes ligas em substrato de cobre: Sn-3,5%Ag-4,8%Bi, Sn-3,8%Ag-0,7%Cu, Sn-3,5%Ag e Sn-0,7%Cu, cujos ângulos de molhamento foram, respectivamente, 33°, 42°, 38°, 35°. Estes dados reforçam a escolha do In como elemento de liga para a liga Sn-Bi promovendo uma molhabilidade superior com o substrato de cobre.

Chen et al. [15] demonstraram que teores superiores a 4% de In em peso na ligas Bi-42%Sn podem aumentar a área de espalhamento contra uma superfície de Cu. Este comportamento foi justificado devido à melhor fluidez das ligas contendo In [88, 98]. Sendo assim, a molhabilidade pode ser melhorada, resultando em um ângulo de molhamento relativamente pequeno, como demonstrado com a adição de In nos presentes resultados.

4.3 Camadas de reação

4.3.1 Identificação das fases formadas nas ligas e na camada de reação em substrato de cobre

A junta soldada Sn-40%Bi/Cu foi analisada por MEV e por EDS e, dessa forma, pode ser comparada diretamente com a junta soldada Sn-40%Bi-10%In/Cu, ambas sem tratamento térmico, conforme mostra a Figura 4.10.

A Figura 4.10 exibe uma comparação das microestruturas em BSE-MEV das ligas Sn-40%Bi e Sn-40%Bi-10%In em substrato de cobre.

Avaliando os aspectos microestruturais, enquanto a liga ternária formou placas de Bi bastante grosseiras, a liga binária apresentou uma microestrutura eutética mais refinada, confirmando o que a literatura especializada classificou como eutético lamelar do tipo regular complexo, com lamelas ricas em Sn e outras ricas em Bi, não apresentando um padrão dentro da estrutura [26, 27]. A microestrutura eutética da liga binária resultou de uma reação invariante com um acoplamento difusivo altamente eficiente que proporcionou uma estrutura mais refinada, o que não é o caso da liga ternária.

A liga ternária é composta por uma matriz rica em Sn com áreas de presença dos constituintes eutético Sn-Bi e BiIn-Bi. Pode-se inferir que a região próxima à superfície do cobre (Figura 4.10) foi a última região a solidificar com forte acúmulo de soluto, visto que o eutético Sn-Bi e o intermetálico BiIn se apresentaram em elevadas frações próximos à camada intermetálica. No caso da liga binária o Bi também parece ter se acumulado na parte inferior (ver ampliação menor na Figura 4.10a). Uma razão provável para esse tipo de acúmulo recai no fluxo contínuo de argônio na parte superior da gota, que atua resfriando a superfície superior, formando um gradiente térmico.

Os resultados de mapeamento químico por EDS da camada IMC e da liga ternária foram realizados para melhor avaliar a distribuição dos elementos através da interface. Além da camada intermetálica, a fase rica em Sn apresenta pequenos precipitados de Bi, que ocorre durante o subsequente resfriamento no estado sólido, como mostrado na Figura 4.11 [32, 33].

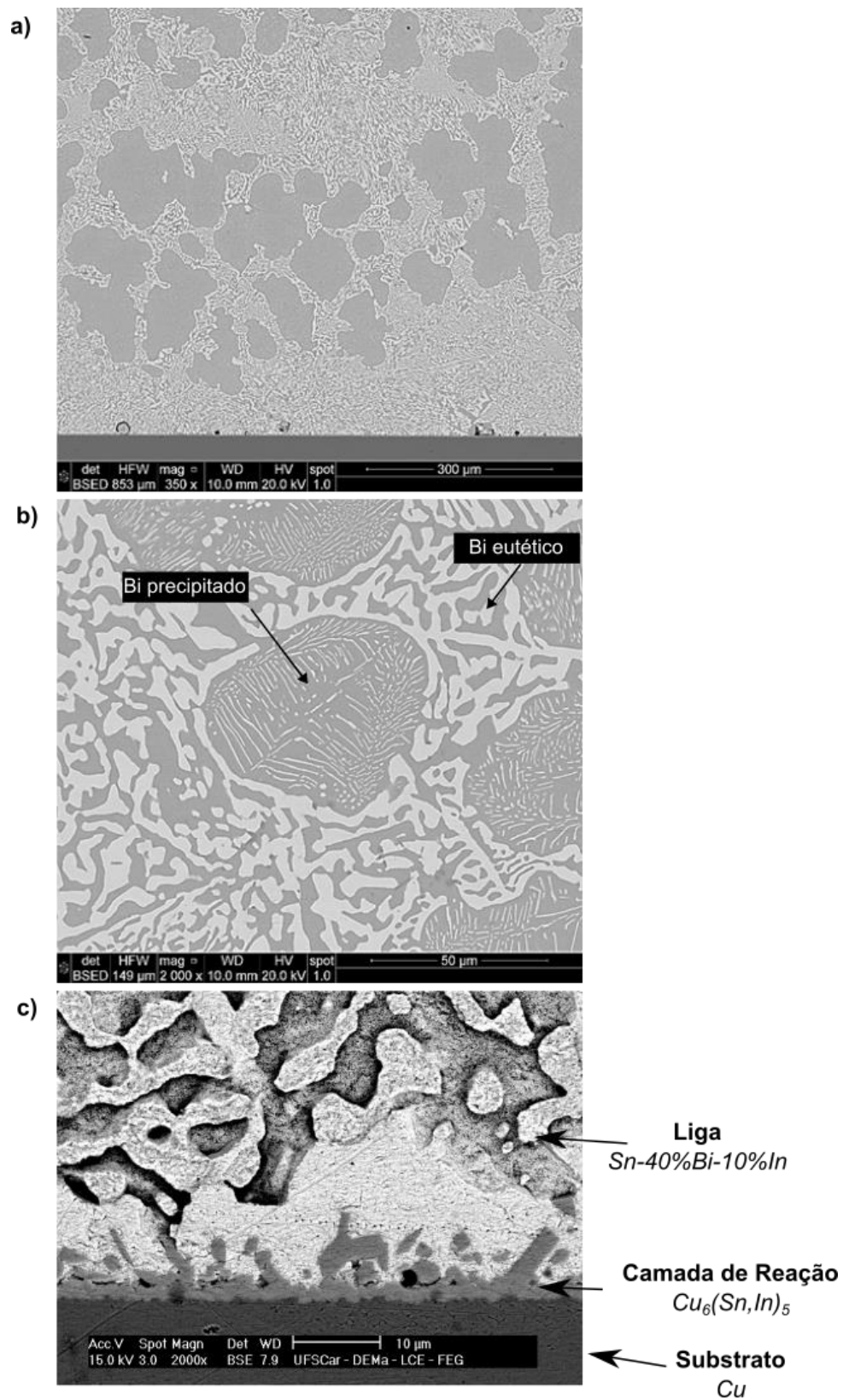


Figura 4.10 - Comparação das camadas e das ligas (a, b) Sn-40%Bi e (c) Sn-40%Bi-10%In na condição como soldada (sem tratamento) por meio de imagens MEV.

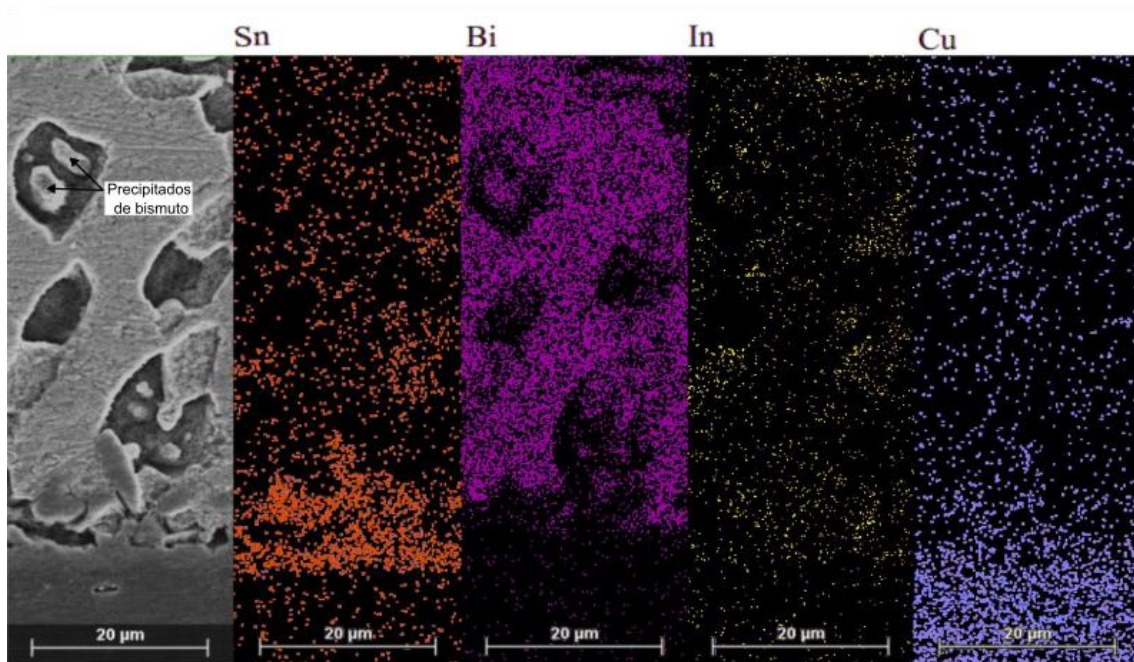


Figura 4.11 - Mapeamento químico por EDS da junta soldada liga Sn-40%Bi-10%In/cobre na condição como soldada em ampliação de 2000x.

Também foi realizado o mapeamento químico via EDS para compreender a distribuição dos elementos em baixa magnificação, conforme mostrado na Figura 4.12. Na Figura 4.12 nota-se claramente o maior enriquecimento (maior intensidade de cor) de Bi nas regiões inferiores da gota, o qual acumula-se logo acima da camada de reação.

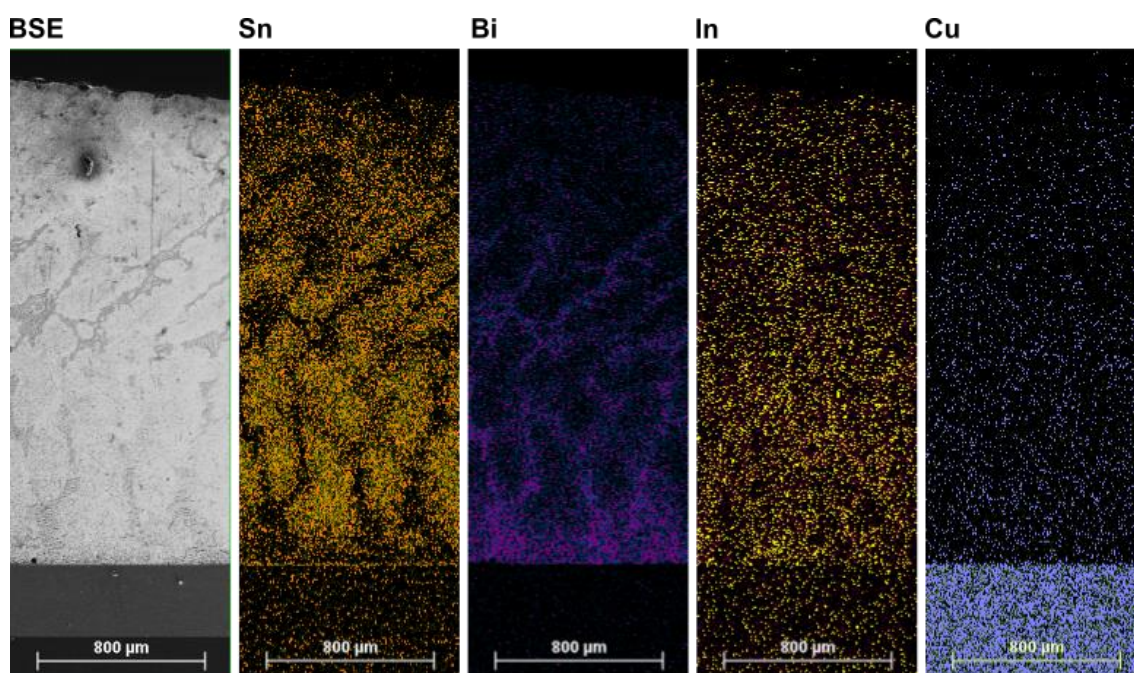


Figura 4.12 - Evolução dos elementos da base ao topo da junta soldada Sn-40%Bi-10%In na condição como soldada por meio de mapeamento por EDS em baixa magnificação.

A partir da imagem e mapas EDS pode-se notar um acúmulo de fase rica em Bi na parte inferior da junta liga/substrato. Li et al. [18] e seus colaboradores determinaram que o Bi, devido a sua elevada densidade, se acumula na parte inferior atuando como uma barreira que impede o crescimento da camada de reação, sendo que esse acúmulo só é possível devido sua baixa solubilidade no Sn.

Para reforçar a identificação da fase formada na camada de reação, foi realizado o ensaio de DRX após um ataque químico severo, aplicado para remover a liga e deixar apenas a camada de reação. Os picos de difração podem ser vistos na Figura 4.13.

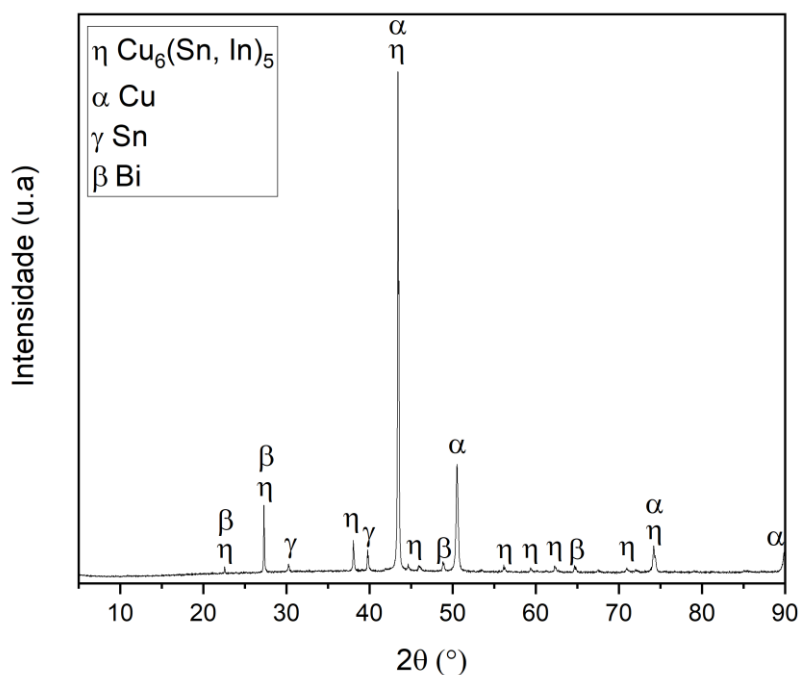


Figura 4.13 - Difratoograma de raios-x da camada de reação após ataque profundo na liga, expondo os intermetálicos da junta soldada Sn-40%Bi-10%In/Cobre, produzida a 120 °C por 15 dias.

Os picos identificados podem não ser válidos, tendo em vista que foram obtidos a partir de uma camada de espessura micrométrica, podendo ser picos coincidentes de outras fases. No entanto, por meio da análise dos picos DRX em associação com as composições obtidas por EDS pode-se confirmar a presença do intermetálico Cu₆(Sn, In)₅ em meio às demais fases presente na junta soldada.

4.3.2 Cinética de crescimento da camada reação Sn-Bi-In/cobre

De modo a compreender o crescimento da camada de reação após o tratamento de envelhecimento, foram feitos registros das camadas nos três tempos de tratamento para três temperaturas. A Figura 4.14 mostra uma sequência de imagens típica para a condição a 120 °C, cujas imagens expressam um crescimento significativo da camada de reação quando comparadas entre si. Nas temperaturas de 100 e 110 °C também foi observado o crescimento da camada com o aumento do tempo. Na Figura 4.15 a seguir são mostradas as espessuras de camada intermetálica determinadas para as três temperaturas empregadas.

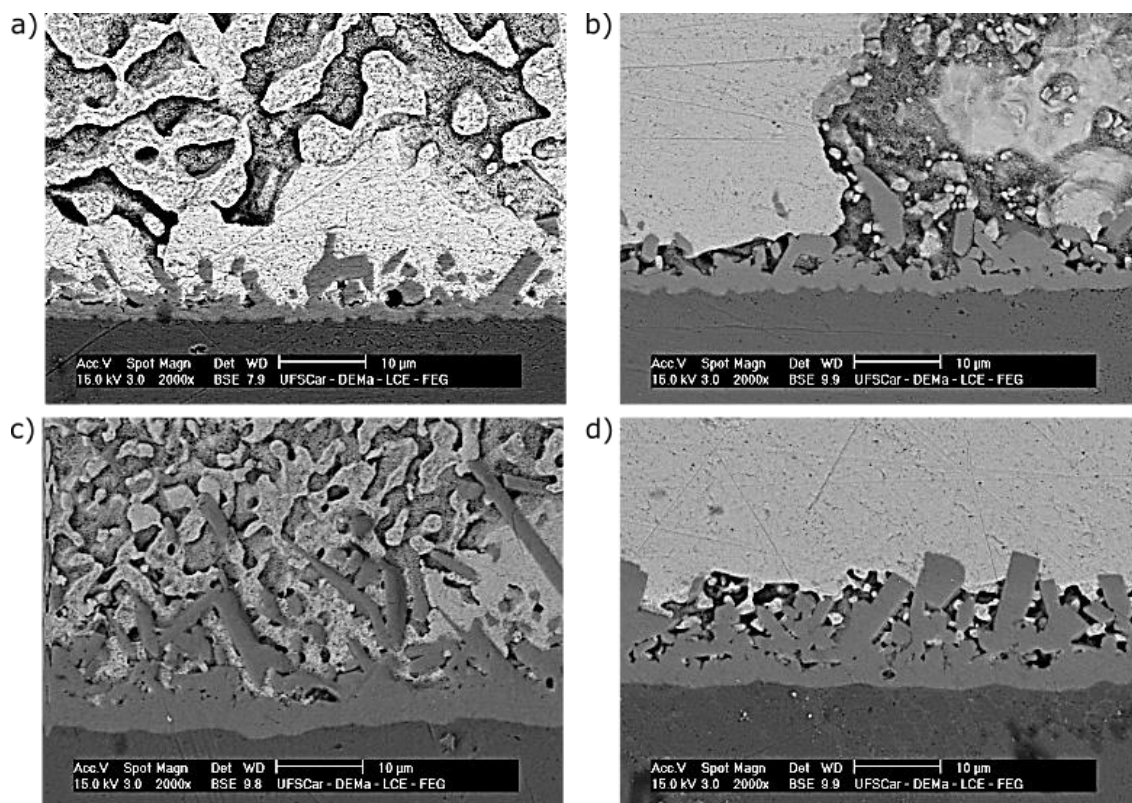


Figura 4.14 - Imagens de MEV da camada de reação entre a liga ternária Sn-40%Bi-10%In e substrato de cobre, para uma mesma magnificação 2000x, considerando (a) sem tratamento e três períodos de tempo expostos a 120°C: (b) 5 dias, (c) 10 dias e (d) 15 dias.

Pode ser visto na Figura 4.14d que um envelhecimento mais longo promoveu o crescimento da camada intermetálica interfacial em comparação com as amostras na condição como soldadas (Figura 4.14a), e com as condições de envelhecimento para períodos mais curtos (Figura 4.14b). Como também mostrado na Figura 4.14c, é interessante notar que algumas partículas de $\text{Cu}_6(\text{Sn}, \text{In})_5$ em forma de agulha foram observadas não apenas perto da interface, mas também em áreas relativamente distantes dela.

Estas partículas eventualmente se formaram na liga durante os testes de molhabilidade devido ao elevado teor de cobre no líquido na frente da camada de reação. Parece razoável assumir que à medida que a temperatura caiu durante a solidificação, a nucleação heterogênea na interface substrato/liga produziu os IMCs iniciais como parte da camada. Inúmeros fatores poderiam ser enfatizados para compreender como os IMCs separados foram formados durante os testes de molhabilidade. As principais causas podem ser a nucleação homogênea no líquido distante da camada de reação após uma queda de temperatura ou o crescimento de uma partícula que se despreendeu da camada interfacial devido a correntes térmicas convectivas no líquido.

Na interface das amostras após o envelhecimento, observado na Figura 4.14 b-d, algumas partículas intermetálicas CuSnIn em forma de agulha foram encontrados, em oposição ao Cu_6Sn_5 na forma geométrica normalmente encontrada em operações de soldagem com liga Sn-Bi sem In [101]. A fase Cu_6Sn_5 é normalmente identificada com uma forma do tipo “scallop” ou “vieira”, no lugar de uma camada mais facetada.

Conforme determinado por EDS-Pontual (Figura 4.5c) a solubilidade do In no Cu_6Sn_5 ficou em torno de 6,2 % atômico, e este teor não foi afetado pelo processo de envelhecimento. Este valor é próximo ao relatado por Tian et al. [28] para as juntas da liga Sn-0,7%Cu-5%In/cobre, que foi de 4,9 % atômico.

As espessuras médias das camadas formadas nas juntas Sn-Bi-In/cobre a 100°C/5dias, 100°C/10dias, 100°C/15dias, 110°C/5dias, 110°C/10dias, 110°C/15dias, 120°C/5dias, 120°C/10dias, 120°C/15dias, e sem tratamento foram medidas e plotadas na Figura 4.15.

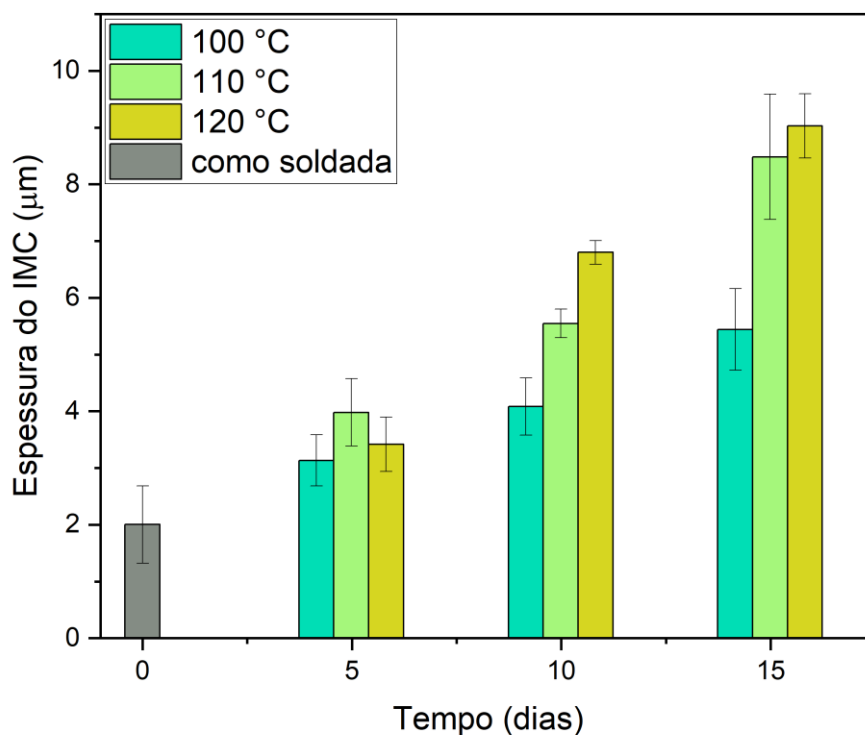
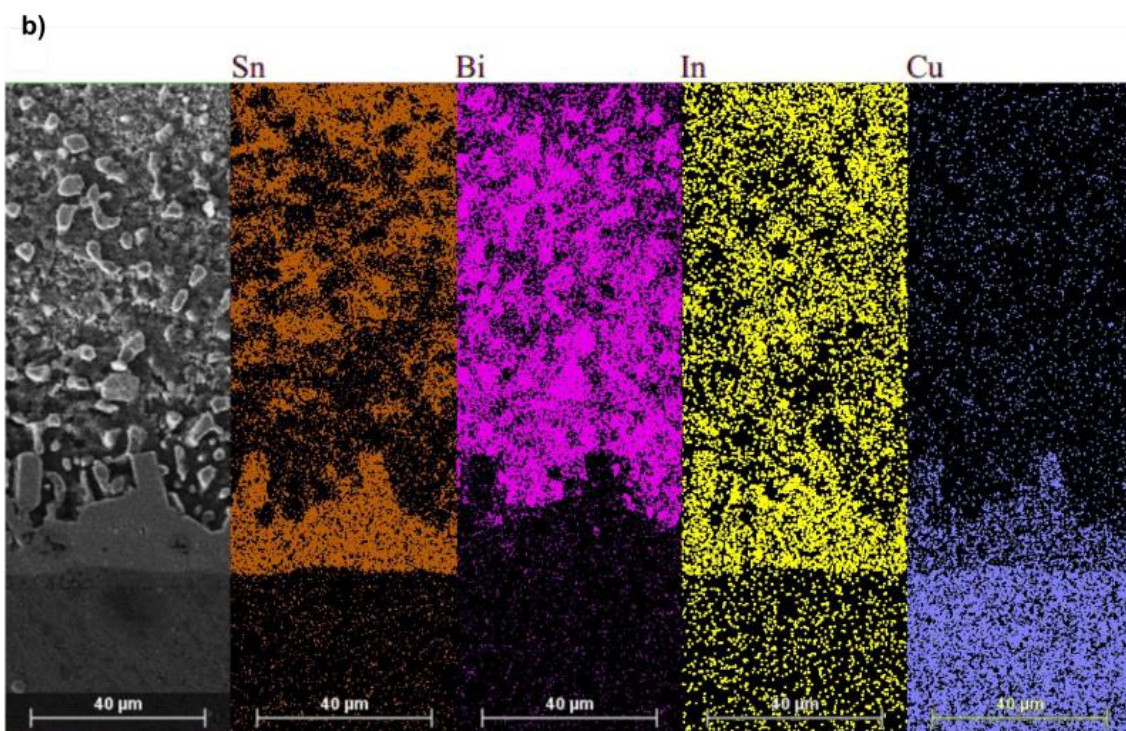
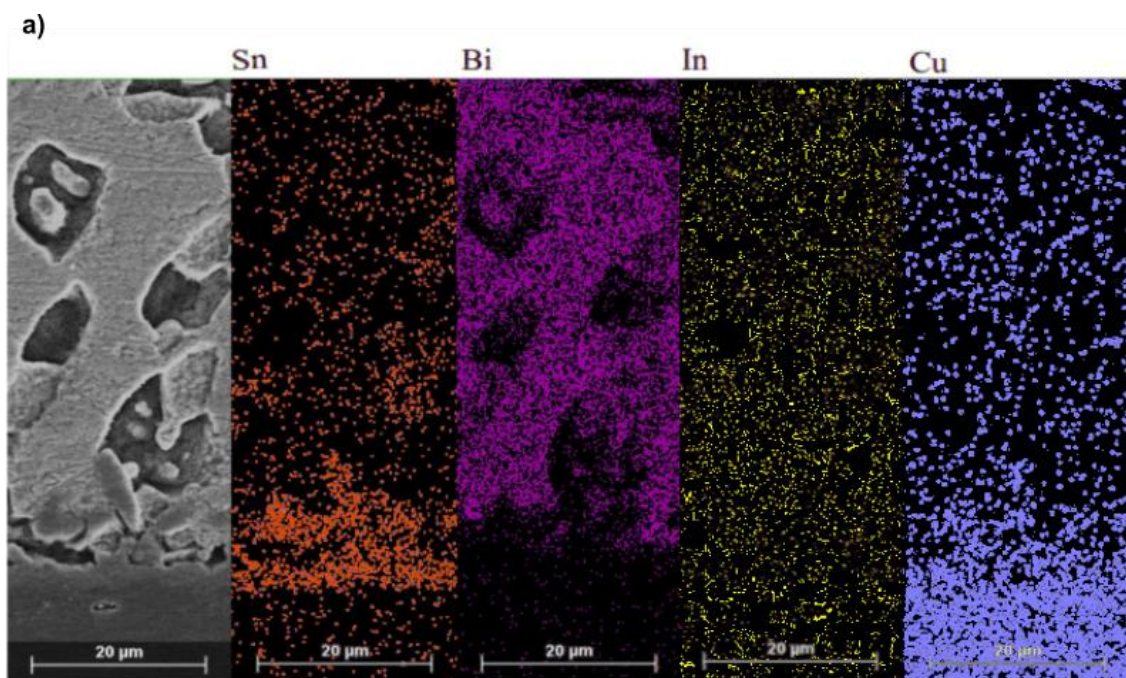


Figura 4.15 - Gráficos de colunas da espessura média da camada de reação em função da condição de tratamento para a junta Sn-Bi-In/cobre.

Pode-se notar que houve um crescimento considerável do IMC para as condições de tempo e temperatura impostas. Com a obtenção das espessuras é possível comparar o efeito da temperatura e do tempo no crescimento da camada de reação. Essas informações são importantes para serem desenvolvidas no estudo da cinética de crescimento do composto intermetálico.

Com intuito de analisar o efeito do tratamento de envelhecimento nas morfologias e distribuição de elementos na liga e na camada intermetálica, foram feitos mapeamentos químicos por MEV-EDS em várias condições de tempo e temperatura empregando baixa e alta ampliação no microscópio. As condições como soldada e aquela mais crítica (120 °C/15 dias) são mostradas na Figura 4.16.



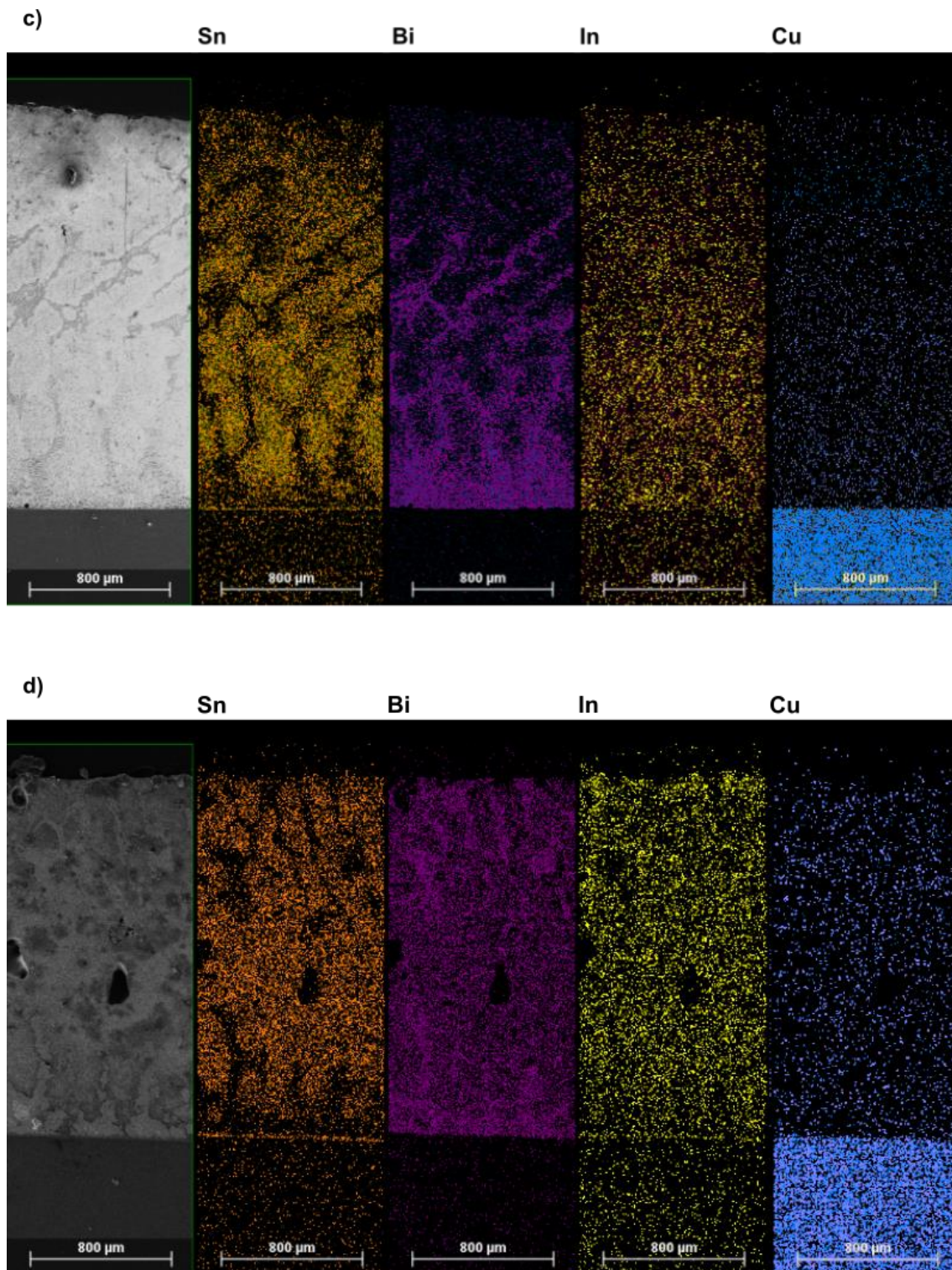


Figura 4.16 - Comparação dos mapeamentos EDS das camadas de interface Sn-Bi-In/cobre nas condições (a e c) sem tratamento, e (b e d) expostas a 120 °C por 15 dias, sendo em (a e b) alta e (c e d) baixa magnificação.

Se forem comparadas as distribuições dos elementos antes e depois do envelhecimento (Figuras 4.16c e d), pode-se observar uma maior homogeneidade e melhor dispersão dos elementos após o envelhecimento, devido a mecanismos de difusão atômica [88]. Além disso, olhando para os mapas elementares de estanho e In na amostra de 15 dias envelhecida a 120°C (Figura 4.16d), uma diminuição de In e Sn pode ser vista logo acima da camada intermetálica, indicando consumo desses elementos em sua reação com o cobre.

Ainda com intuito de reforçar a compreensão da composição química e dos efeitos do envelhecimento foi realizado o EDS em linha partindo da liga, passando pela camada de reação e finalizando no substrato, esses perfis podem ser vistos na Figura 4.17 para as amostras nas condições como soldada e envelhecidas.

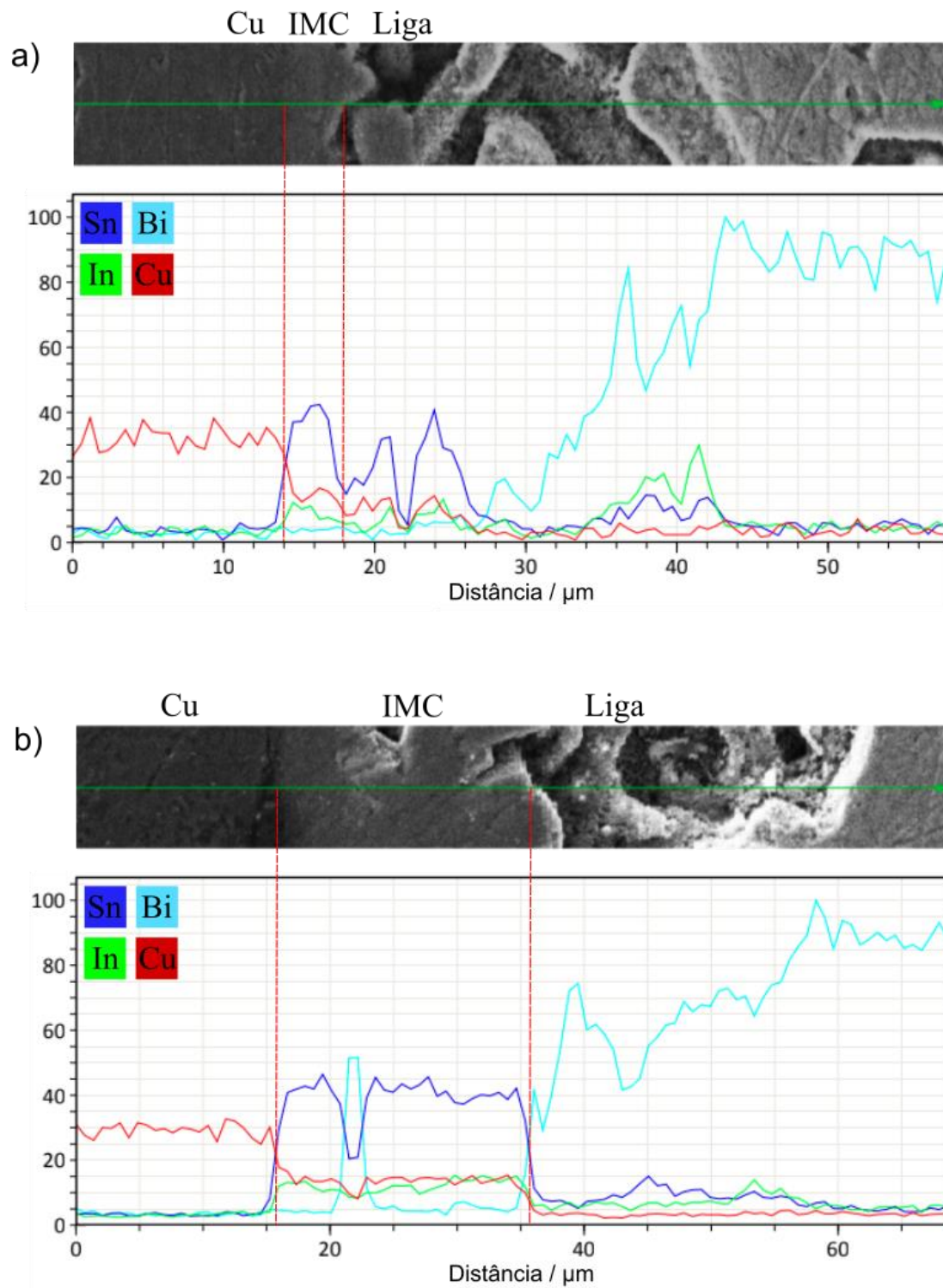


Figura 4.17 - Perfis EDS em linha registrados ao longo das camadas interfaciais Sn-40%Bi-10%In/Cobre para a (a) junta sem tratamento e (b) para a condição mais crítica de envelhecimento a 120 °C por 15 dias.

Os perfis de EDS em linha foram medidos em toda a interface para melhor avaliar a dispersão dos elementos. Apesar dos dados mostrarem um teor de Sn maior do que o esperado, os perfis intermetálicos (destacados entre as linhas verticais tracejadas) confirmam o crescimento da camada intermetálica. Os resultados da linha EDS confirmam a presença de Cu, Sn e In nas camadas de reação, e auxiliam na determinação de seus tamanhos.

Para melhor compreensão da cinética de crescimento do composto intermetálico, os mecanismos envolvidos devem ser avaliados. No estudo desenvolvido por Mookam e Kanlayasiri [82] foi abordado como ocorre o início da reação química para formação das camadas Cu_6Sn_5 e Cu_3Sn . Os autores perceberam que o Cu_6Sn_5 foi a fase intermetálica inicialmente encontrada na zona interfacial após a soldagem. Após o envelhecimento térmico, o Cu_3Sn foi então observado entre a camada Cu_6Sn_5 e o substrato de Cu. Como resultado, encontraram que a espessura de cada fase intermetálica aumentou à medida que o tempo de envelhecimento e a temperatura aumentaram, devido à reação no estado sólido. A reação de crescimento da camada Cu_6Sn_5 é expressa pela Equação (4.1).



O ponto de partida para o estudo da cinética de crescimento do intermetálico vem com o cálculo da espessura da camada de reação, realizado para a obtenção da Figura 4.15. Além disso, foram plotadas as espessuras em função da raiz quadrada do tempo para ser empregado na Equação (2.1) [$x = At^n \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) = kt^n$] encontrada na seção de revisão bibliográfica. O gráfico resultante é mostrado na Figura 4.18.

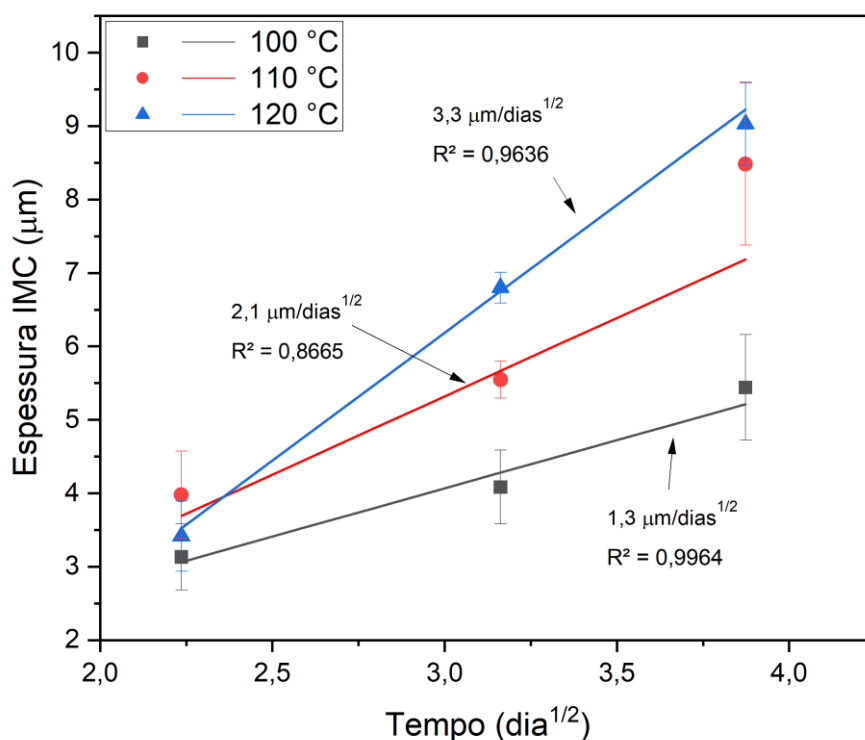


Figura 4.18 - Evoluções das espessuras das camadas formadas em função da raiz quadrada do tempo para a junta Sn-Bi-In/cobre nas condições de 100 °C, 110 °C e 120 °C. R^2 é o coeficiente de determinação dos ajustes realizados

Uma comparação pode ser feita com o resultado encontrado por Wang et al. [101], que resultou num crescimento a uma taxa de $5,4 \mu\text{m}/\text{dia}^{1/2}$ da camada intermetálica Cu_6Sn_5 para a liga Sn-45%Bi. A comparação desse resultado com aquele apresentado na Figura 4.18 (para a condição mais severa) é válida porque os tratamentos de envelhecimento da liga Sn-Bi-In (do presente trabalho) e o da liga Sn-45%Bi foram realizados em temperaturas aproximadamente 18% inferiores às temperaturas *liquidus*.

Com a adição de In à solda, a taxa de crescimento da camada IMC na interface diminuiu de $5,4 \mu\text{m}/\text{dia}^{1/2}$ para $3,3 \mu\text{m}/\text{dia}^{1/2}$, correspondendo a uma redução de aproximadamente 39%. É importante ressaltar que a redução da taxa de crescimento do intermetálico diminui a taxa de degradação da junta e aumenta sua durabilidade [102].

Como o crescimento da fase intermetálica é controlado por um mecanismo de difusão no estado sólido, a espessura da camada intermetálica é uma função do tempo [102], e a relação com a espessura da camada intermetálica pode ser calculada conforme Equação (2.2) informada na revisão bibliográfica. A inclinação do gráfico da Figura 4.18 é igual à raiz quadrada do coeficiente de difusão ($D^{1/2}$). Para obter D é necessário converter as unidades de micrômetros para metros e de dias para segundos, e elevar à segunda potência. A partir dos pontos formados é necessário realizar a regressão linear, sendo possível a obtenção dos valores de D, que podem ser vistos na Tabela 4.1 a seguir. De forma coerente os coeficientes de difusão aumentaram com o aumento da temperatura de envelhecimento.

Tabela 4.1 - Coeficientes de difusão das fases intermetálicas em cada temperatura de envelhecimento.

Temperatura / °C	Fase intermetálica	Inclinação, $D^{1/2}$ / $m/s^{1/2}$	D / (m^2/s)
100	$Cu_6(Sn, In)_5$	$4,46 \times 10^{-9}$	$2,0 \times 10^{-17}$
110	$Cu_6(Sn, In)_5$	$7,26 \times 10^{-9}$	$5,3 \times 10^{-17}$
120	$Cu_6(Sn, In)_5$	$1,18 \times 10^{-8}$	$1,4 \times 10^{-16}$

Com a obtenção de D a partir da inclinação da reta, pode-se calcular o logaritmo natural desses valores, e junto com o inverso da temperatura formar um gráfico de pontos. Ao retirar a regressão linear novamente obtém-se a energia de ativação para a fase em estudo, conforme mostra a Figura 4.19, a seguir. Esses cálculos foram baseados na Equação 2.4, $\ln D = \ln D_0 - \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$.

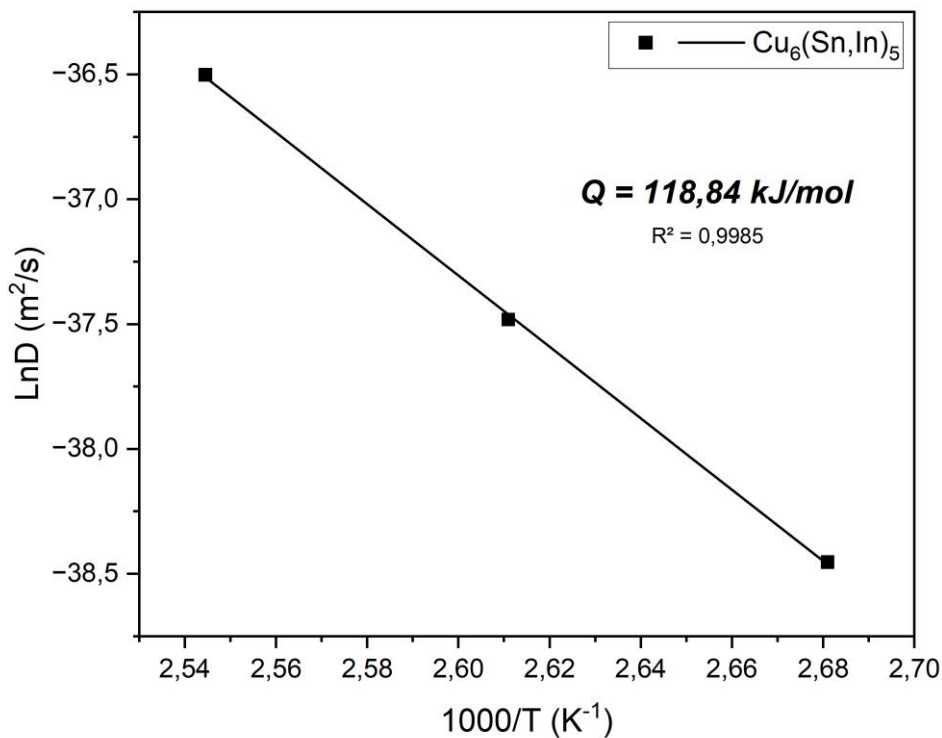


Figura 4.19 - Variação de $\ln(D)$ em função de $1000/T$ para a camada de reação formada na junta Sn-40%Bi-10%In/cobre. R^2 é o coeficiente de determinação dos ajustes realizados.

A equação do gráfico da Figura 4.19 é do tipo $y=a+b.x$, em que, $\ln D$ é a variável dependente e $1/T$ é a variável independente. Sabendo disso, é possível encontrar o valor da energia de ativação a partir da inclinação da reta, e D_0 é obtido a partir da interceptação com o eixo y , para $x=0$.

Com a obtenção da energia de ativação pode-se realizar uma análise comparativa com outros trabalhos publicados na literatura para entender o comportamento da liga Sn-40%Bi-10%In frente a outras ligas de soldagem branda. Na Tabela 4.2, a seguir, pode-se realizar a comparação da energia de ativação obtida nesse trabalho com os trabalhos publicados na literatura.

Tian e colaboradores [65] modificaram a liga Sn-0,7%Cu com teores de In de 1,0 a 5,0% (% em peso) e analisaram as reações interfaciais em cobre a 150, 170 e 190 °C. Com o aumento do teor de In, a energia de ativação aumentou de

58,66 kJ.mol⁻¹ para 94,77 kJ.mol⁻¹. Portanto, adicionar In à liga Sn-0,7Cu foi benéfico para suprimir o crescimento do intermetálico interfacial. Nesse trabalho não foram testados teores de In de 10%, mas a verificar pela tendência de aumento da energia de ativação com o aumento do teor de In, valores acima de 100 kJ.mol⁻¹ podem ocorrer, o que certifica, em certa medida, o valor experimental obtido com a liga ternária Sn-Bi-In.

Tabela 4.2 - Comparação da energia de ativação obtida experimentalmente no presente Mestrado para o intermetálico Cu(Sn,In) com aquelas de outros estudos da literatura.

Liga	Substrato	temperatura de envelhecimento / K	Tempo de envelhecimento /s	Fase Intermetálica	Q (kJ/mol)	Ref.
Sn-40Bi-10In	Cobre	373-393	0-1,3x10 ⁶	Cu ₆ (Sn, In) ₅	118,84	Esse trabalho
Sn-0,3Ag-0,7Cu	Cobre	373-443	0-3,6x10 ⁶	Cu ₆ Sn ₅	51,59	[82]
Sn-3,5Ag	Cobre	343-443	0-3,6x10 ⁶	Cu ₆ Sn ₅	58,59	[103]
Sn-5Bi	Cobre	343-473	0-2,6 x10 ⁶	Cu ₆ Sn ₅	98,35	[104]
Sn-0,7Cu-5In	Cobre	423-463	0-3,4x10 ⁶	Cu ₆ Sn ₅	94,77	[65]

Sabe-se que a energia de ativação se refere à quantidade mínima necessária para que ocorra uma reação química, sendo um dos principais fatores para que ocorra a reação [105]. Notou-se que a adição de In promoveu um aumento considerável na energia de ativação, e o seu aumento indica uma maior quantidade de energia necessária para formação da camada de reação. Sendo

assim, comprovado que a adição de átomos de In na camada Cu_6Sn_5 promove o aumento na energia de ativação, dificultando o crescimento da camada IMC.

4.3.3 Microestruturas e camada de reação da junta Sn-40%Bi-10%In/níquel.

Buscando abordar outros materiais além do cobre que são comuns em aplicações eletrônicas, foi analisada a camada de reação formada pela interação da liga Sn-40%Bi-10%In em substrato de níquel. Dessa forma, também foi realizada a identificação da camada de reação resultante da união liga/substrato e também examinados os efeitos do tratamento de envelhecimento.

Na Figura 4.20, a seguir, é mostrada uma microestrutura típica da relação Sn-40%Bi-10%In em substrato de níquel para a condição como soldada.

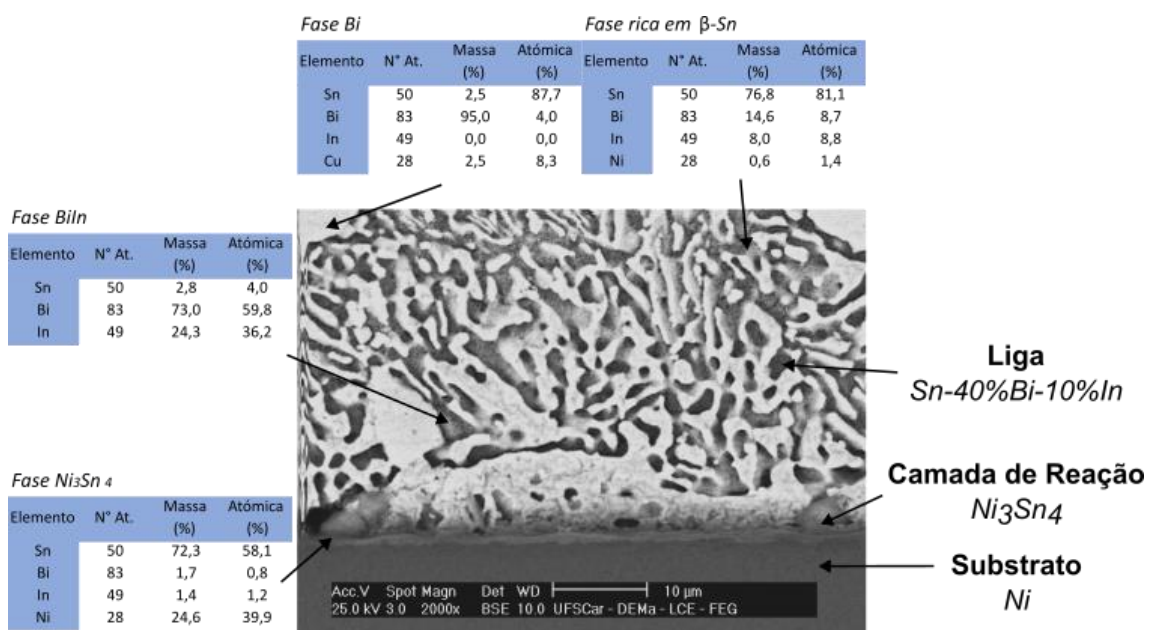


Figura 4.20 - Imagem de MEV e resultados de EDS pontual da junta Sn-40%Bi-10%In/níquel na condição como soldada.

Visualmente, a microestrutura da liga não apresenta diferenças significativas daquela observada na condição liga/cobre, no entanto, apresentou uma fina camada de reação, que foi identificada como sendo formada pelo intermetálico Ni_3Sn_4 (representação estequiométrica teórica em %at. é de 43%

para o Ni e 57% para o Sn), fase confirmada após ser realizado a análise de EDS-pontual. O teor de Sn determinado por EDS foi 58,1 %at., o que resulta em uma proporção muito próxima àquela esperada: $\text{Ni}_3\text{Sn}_{4,15}$. Foi identificada uma presença inferior de In na composição de Ni_3Sn_4 (valor médio de 1,26 % atômica), diferente do que observou-se para o substrato de cobre, onde o In foi incorporado ao intermetálico CuSn de forma significativa. Para justificar a fina camada formada na interação liga/Ni, Shen et al. [106] Ghosh [107] Kim et al. [108] e Jang et al. [109] determinaram que a taxa de dissolução do Ni nas camadas à base de Sn é muito baixa na temperatura de soldagem quando comparada ao substrato de Cu, de modo que camadas finas de IMC são geralmente observadas entre o Ni e as ligas à base de Sn.

Para melhor compreender a distribuição dos elementos na microestrutura foi realizado o mapeamento químico por EDS, conforme mostra a Figura 4.21.

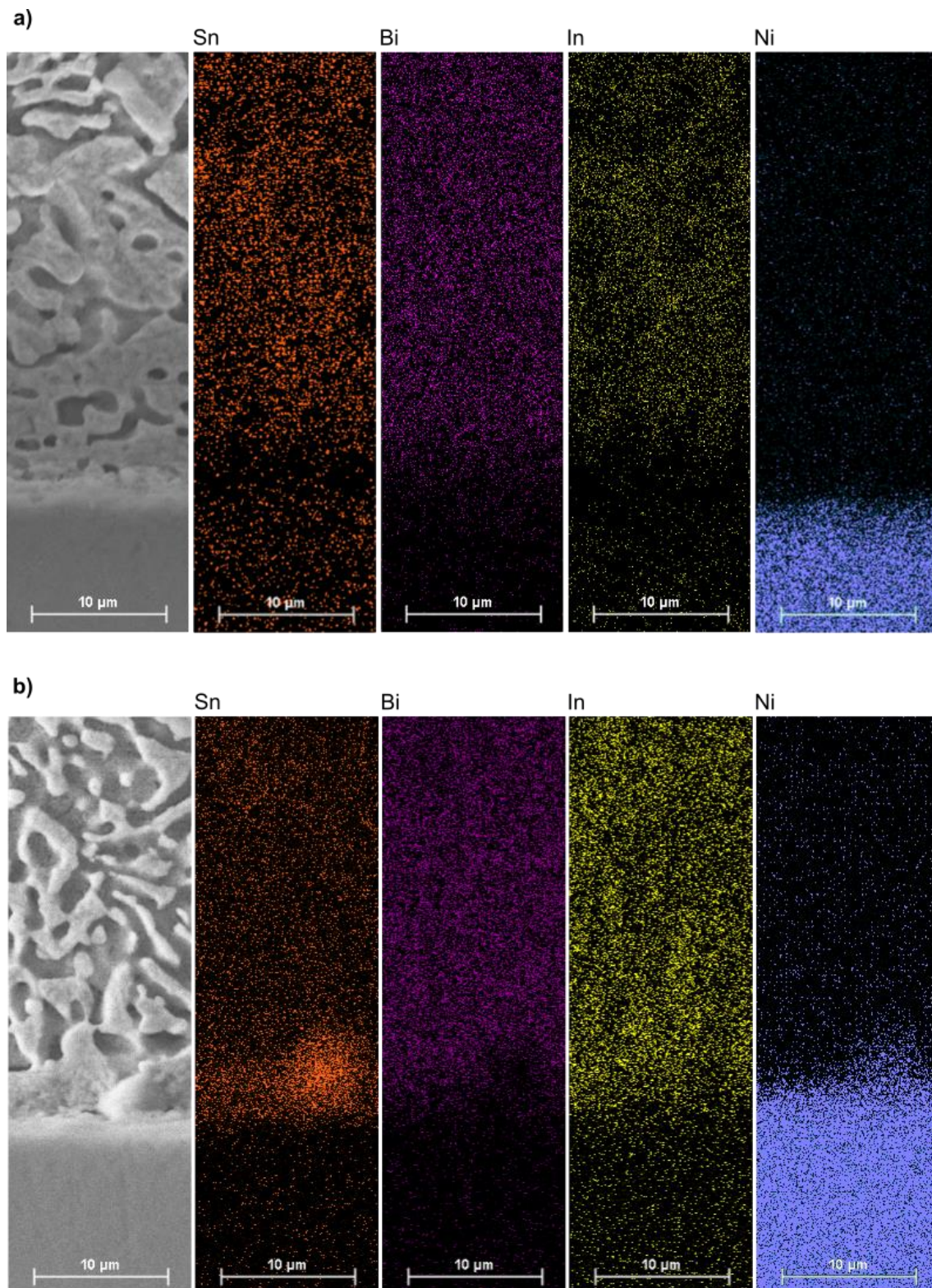


Figura 4.21 - Comparação dos mapeamentos EDS das camadas de interface e liga formando a junta Sn-40%Bi-10%In/Níquel nas condições a) 120 °C por 15 dias e b) sem tratamento.

Parece haver menor fluxo de átomos ao longo do envelhecimento quando utilizado substrato de níquel, se comparado ao cobre. Isso porque não foram observadas grandes diferenças de intensidade de cores, identificando os elementos, comparando regiões próximas da camada formada e aquelas mais distantes, tanto para a condição não tratada quanto tratada. No caso da Figura 4.21b intermetálicos formando a camada ficaram mais expostos à contagem por EDS como consequência de ataque químico seletivo nesta região, o que não ocorreu na amostra tratada a 120°C/15 dias. Pode-se notar ainda o baixo efeito de difusão dos elementos quando comparado ao cobre, com um crescimento da espessura a 120°C por 15 dias de 51% (de 1,18 μm para 1,78 μm), enquanto que para o cobre o crescimento foi de 495% (de 1,50 μm para 9,03 μm).

A Figura 4.22 a seguir mostra imagens de MEV enfatizando o crescimento da camada em função dos dias de tratamento.

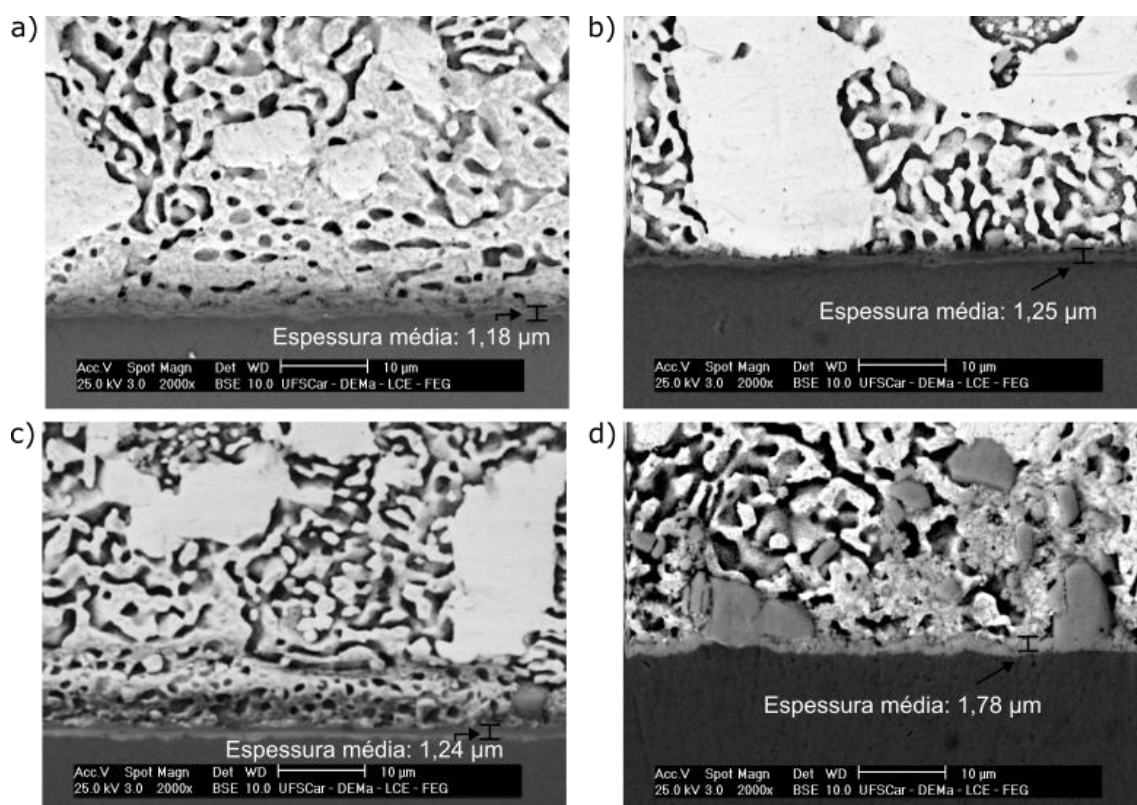


Figura 4.22 - Imagens de MEV da camada de reação entre a liga ternária e substrato de níquel considerando as quatro condições: (a) sem tratamento, (b) 5 dias/120°C, (c) 10 dias/120°C e (d) 15 dias/120°C.

A partir dessas imagens pode-se comprovar o crescimento limitado da camada de reação em níquel, sendo comum para esse tipo de interação conforme comprovado por WANG et al. [60] e por KANG et al. [61]. Esse comportamento é justificado pelo baixo coeficiente de difusão entre as fases presentes. Segundo esses autores há uma escassez de dados de difusão de IMCs em sistemas binários Ni-Sn e Ni-Bi.

Ainda para complementar as informações a respeito da composição química foi realizado o EDS em linha com intuito de verificar o comportamento dos elementos na região da interface e da liga para as condições como soldada e envelhecida por 15 dias, conforme mostra a Figura 4.23.

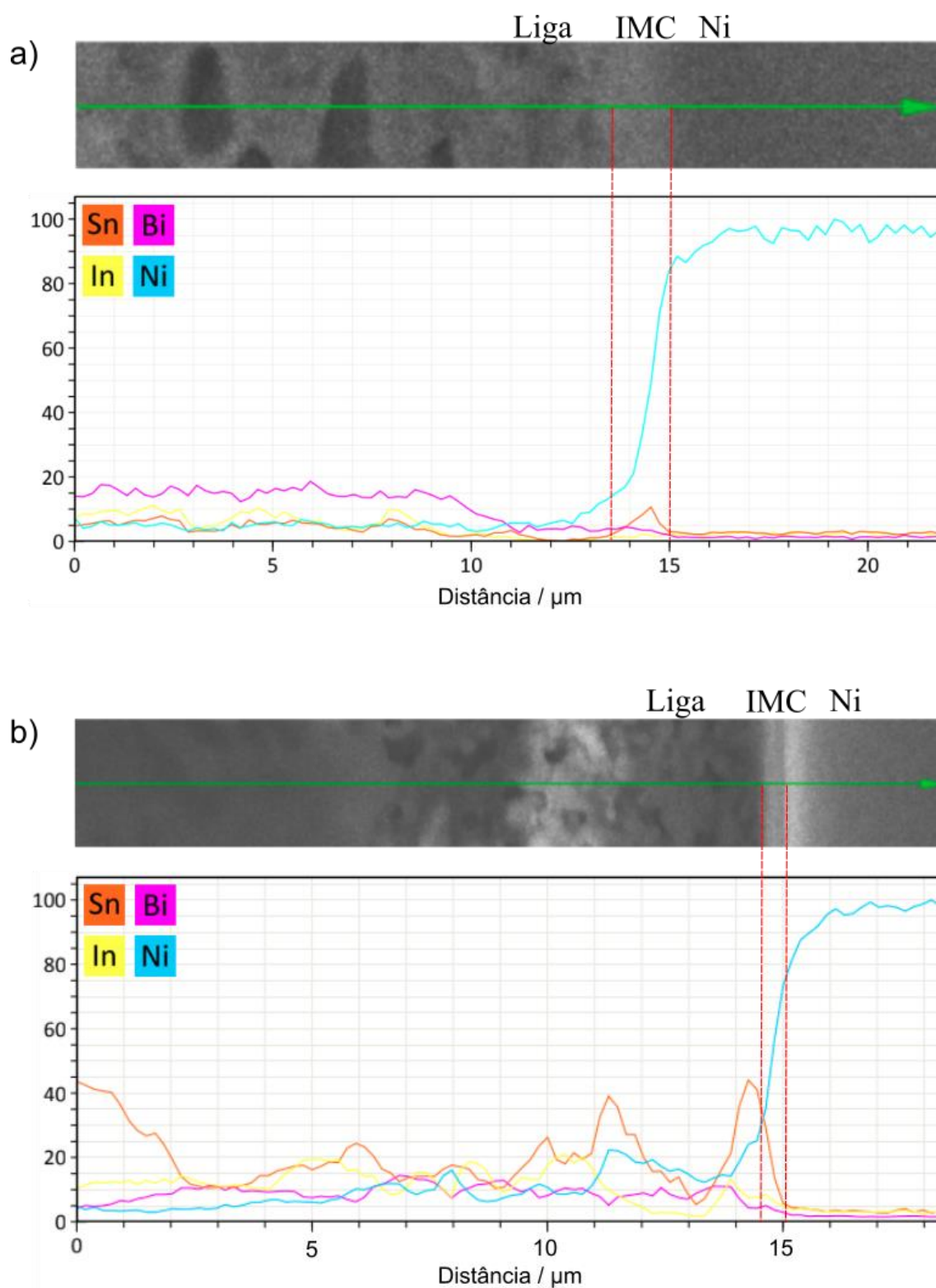


Figura 4.23 - Perfis de EDS em linha registrados ao longo das camadas interfaciais Sn-40%Bi-10%In/Níquel para a condição mais crítica (a) 120 °C por 15 dias em comparação com o EDS em linha para a mesma junta (b) sem tratamento.

Apesar da reduzida espessura foi possível identificar os perfis de variação do Ni via EDS em linha, fornecendo indicativo da camada Ni_3Sn_4 formada. As regiões ricas em Sn puderam ser identificadas por meio de alguns picos na linha EDS na região da liga Sn-Bi-In.

Para realizar uma análise comparativa nas mesmas condições (tratamento a 120 °C), mudando apenas o substrato, foi desenvolvida a Figura 4.24 para demonstrar o crescimento do IMC em termos quantitativos entre a liga ternária e o substrato de níquel, em comparação com o crescimento em substrato de cobre, em função dos dias de envelhecimento.

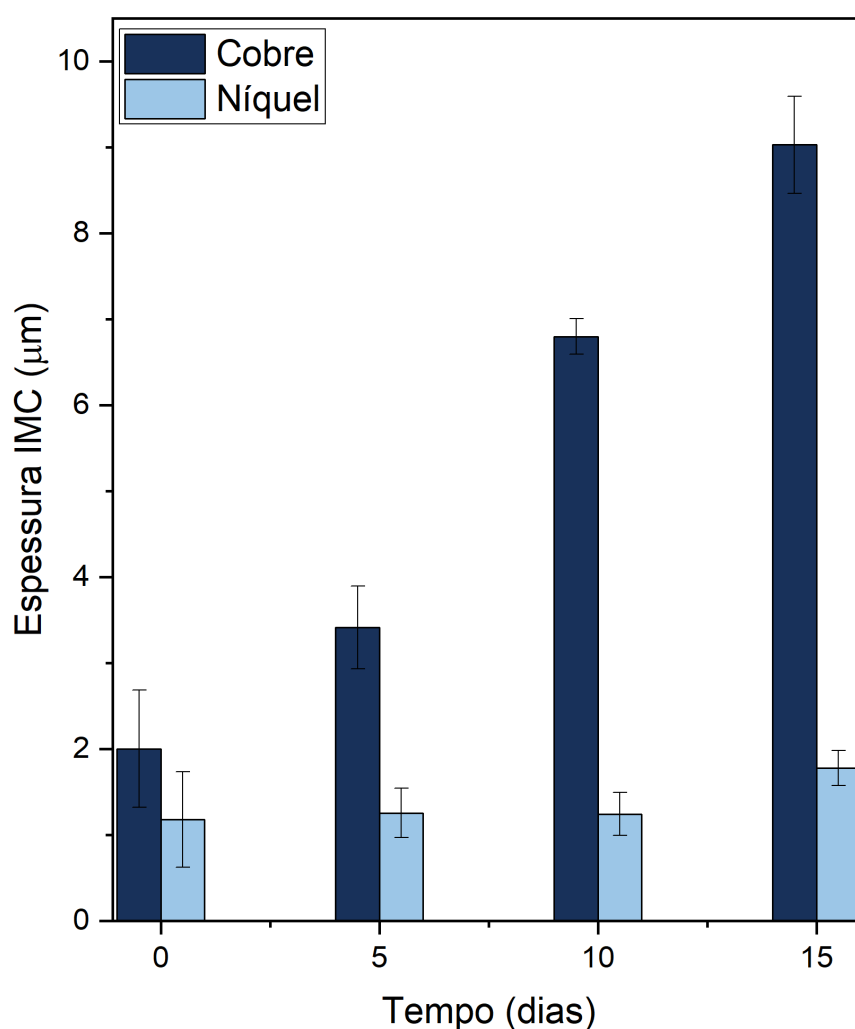


Figura 4.24 - Gráfico comparativo de colunas da espessura média da camada de reação exposta a 120 °C para as juntas Sn-40%Bi-10%In/Níquel e Sn-40%Bi-10%In/Cobre.

A união liga/Ni é usual em alguns sistemas de conexão microeletrônica [106], cuja camada intermetálica é limitada pela baixa interação dos elementos. Essa característica impede que o crescimento seja excessivo, como ocorre com o cobre. Sabe-se que, camadas muito grossas de IMC resultam em uma região com muita fragilidade [106], tendo grande probabilidade de formação de trincas ou vazios, podendo decrementar as propriedades físicas e mecânicas da junta.

4.3.4 Resistência mecânica e interface de fratura das juntas Sn-Bi-In/cobre e Sn-Bi-In/níquel.

Sabendo que diferentes camadas e com diferentes espessuras se formam a depender do emprego do Ni ou do Cu, foram realizados ensaios de resistência mecânica por tração de modo a compreender as capacidades de resistir a esforços mecânicos. A Figura 4.25 a seguir mostra gráficos dos diferentes ensaios realizados, relacionando a resistência mecânica e a capacidade de deslocamento dos pares liga/Ni e liga/Cu.

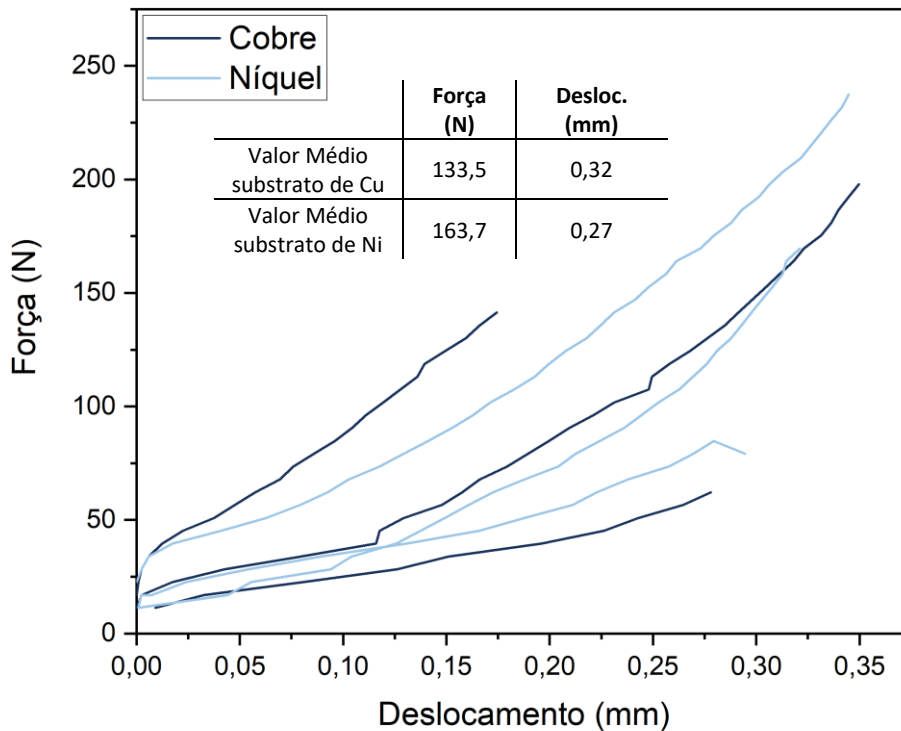


Figura 4.25 - Curvas força x deslocamento das juntas soldadas Sn-Bi-In/cobre e Sn-Bi-In/níquel sem tratamento térmico (três réplicas para cada junta soldada).

Os valores do gráfico servem como base para verificar a capacidade de resistir a esforços de cada par ensaiado. Para obter um resultado mais expressivo, o ensaio foi realizado em triplicatas, sendo determinados os valores médios da resistência máxima alcançada em cada amostra, atingindo valores médios de 133,52 N para o substrato de cobre e 163,68 N para o níquel. Fazendo uma projeção aproximada das tensões máximas correspondentes temos 25 MPa e 30 MPa para os pares liga/Cu e liga/Ni respectivamente.

Wang et al. [110] realizaram uma comparação entre juntas soldadas do tipo Cu/Sn/Cu e Ni/Sn/Ni, indicando que as partículas Ni_3Sn_4 têm um efeito mais significativo no fortalecimento da junta Ni/Sn/Ni quando comparadas com as partículas Cu_6Sn_5 na junta Cu/Sn/Cu. De acordo com a pesquisa de Rhee et al. [111], a morfologia dos intermetálicos que saem da junta soldada pode influenciar significativamente na resistência mecânica. Além disso, observaram

que a camada característica Ni_3Sn_4 leva à formação de intermetálicos Ni_3Sn_4 aleatoriamente distribuídos na liga. Quando uma trinca encontra intermetálicos Ni_3Sn_4 na liga, ela se propaga através das partículas Ni_3Sn_4 , necessitando de maior energia para que isso ocorra. Comparativamente, devido às partículas mais arredondadas Cu_6Sn_5 , uma trinca pode se propagar ao longo da interface entre o Cu_6Sn_5 e a liga, sem precisar cortá-las. Este mecanismo de propagação precisa de menor energia.

A análise das superfícies de fratura dos pares Sn-Bi-In/Ni e Sn-Bi-In/Cu nos planos A e B foi realizada para compreender o tipo de fratura que ocorreu. A Figura 4.26 serve para identificar a interface onde aconteceu a fratura, elucidando como foram realizadas as análises de MEV da superfície de fratura. Juntas soldadas com maior espessura e maior facilidade de propagação de trincas de interface caracterizaram as juntas Sn-Bi-In/cobre, e como consequência menores valores de resistência foram observados.

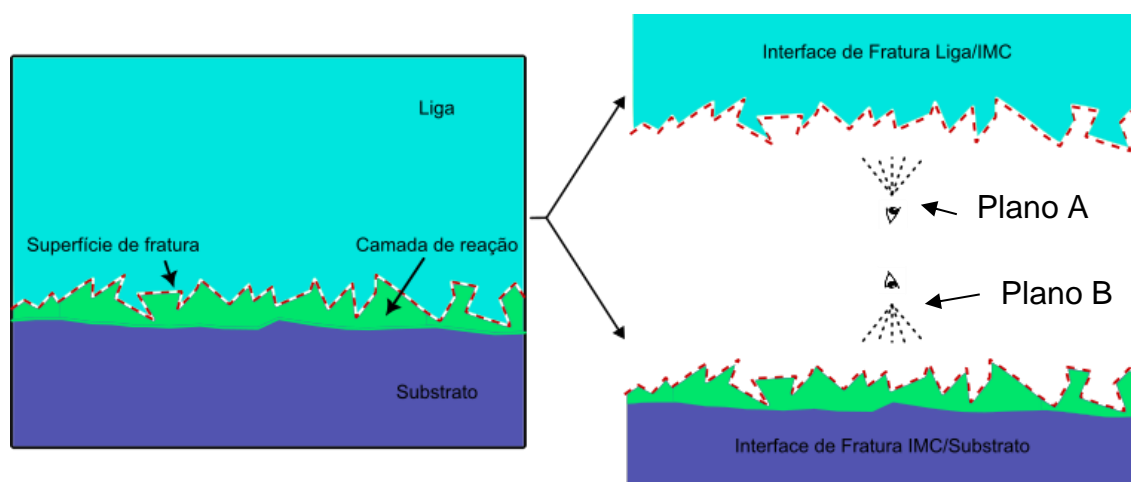


Figura 4.26 - Exemplo esquemático evidenciando o tipo de fratura obtido entre liga e intermetálico, e os planos de análise A e B gerados com a ruptura.

A Figura 4.27 mostra as morfologias das superfícies resultantes da fratura da interface ligas/IMC observando no plano A e também no plano B. Pode-se observar um aspecto típico de fratura dúctil, com predomínio de dimples pequenos e grandes (indicados com setas na Figura 4.27), sendo que os maiores foram formados a partir do coalescimento dos menores. Ainda foi possível

observar as fases presentes na interface de fratura, especialmente Bi e intermetálicos $\text{Cu}_6(\text{Sn},\text{In})_5$ e Ni_3Sn_4 . Alguns planos de clivagem foram observados, provavelmente tendo como origem o Bi, fase reconhecidamente frágil. Os dimples presentes no par liga/cobre no plano B caracterizam-se pelo maior tamanho, o que pode ter levado a uma falha antecipada neste caso.

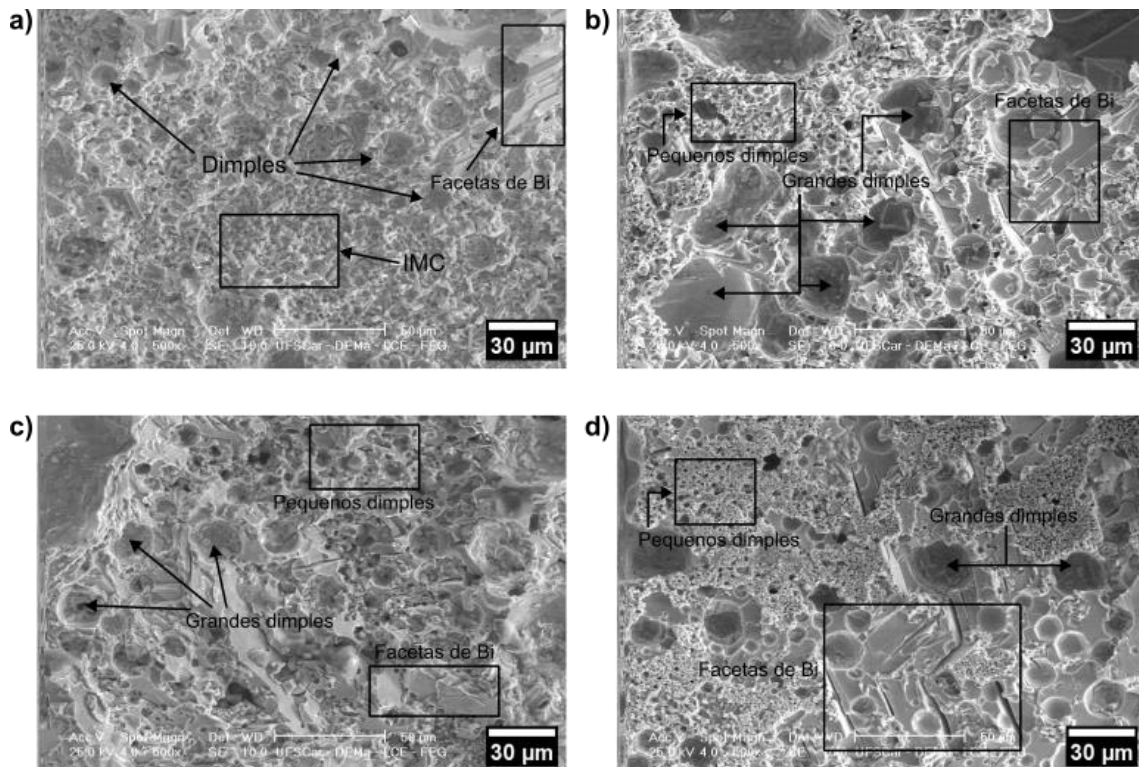


Figura 4.27 - Superfícies típicas de fratura das interfaces Sn-Bi-In/cobre e Sn-Bi-In/níquel após os ensaios de resistência das juntas na condição como soldadas em baixa magnitude, 500x: (a) liga/IMC em substrato de cobre (plano A), (b) Liga/IMC em substrato de cobre (plano B), (c) liga/IMC em substrato de níquel (plano A), (d) Liga/IMC em substrato de níquel (plano B).

A Figura 4.28 mostra imagens de fractografia dos dois pares liga/cobre e liga/níquel em alta magnificação. É possível confirmar a fratura do tipo alveolar (*dimples*), os quais se agrupam e formam *dimples* mais profundos, bem como algumas regiões que apresentam aspectos de clivagem associados ao Bi. No caso do par Sn-Bi-In/cobre, do ponto de vista do plano B, foram observados claramente cristais do intermetálico Cu_6Sn_5 (Figura 4.28a). Já no caso do par

Sn-Bi-In/níquel essa visualização não foi tão clara (Figura 4.28b). Essas observações confirmam, em certa medida, que o plano de deslocamento da trinca foi bem definido, logo acima da camada e paralelo à mesma, no caso da junta Sn-Bi-In/cobre. Já isso não parece ter ocorrido para a junta soldada Sn-Bi-In/níquel. Para a interface de fratura do plano A (Figura 4.28c e d), é possível visualizar tanto os pequenos quanto os grandes *dimples*, bem como as regiões de Bi que sofreram clivagem.

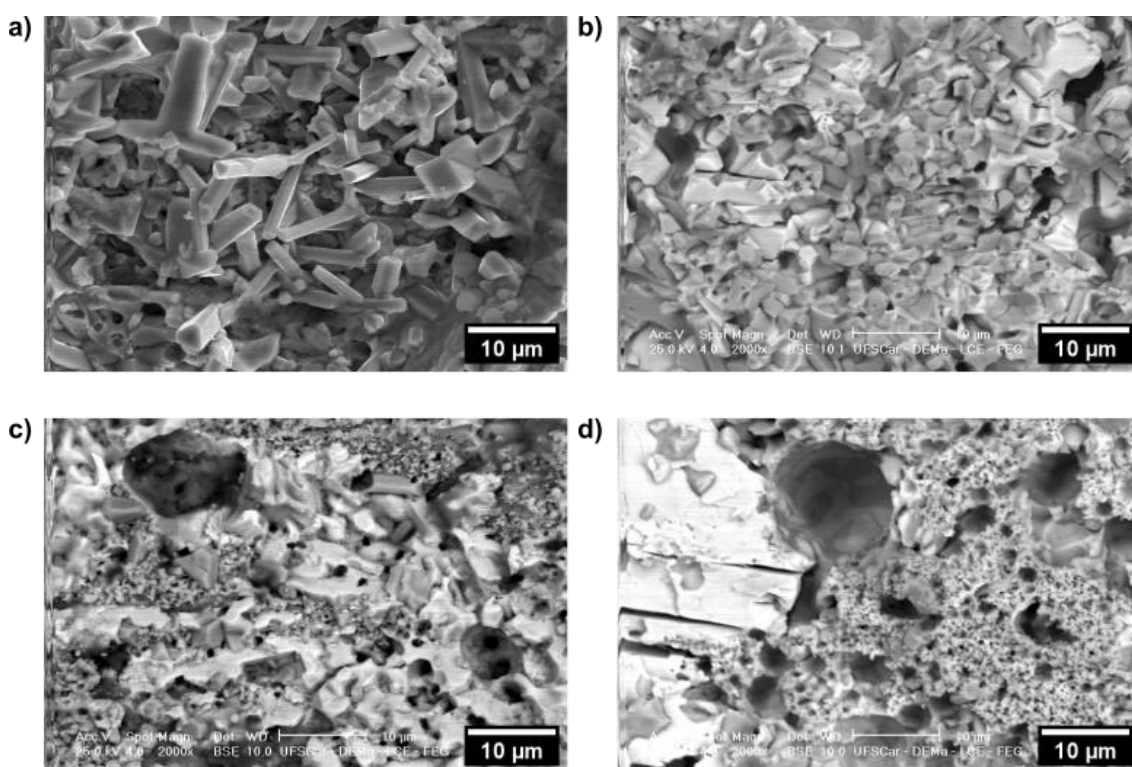


Figura 4.28 - Morfologias das superfícies de fratura e características dos intermetálicos após ensaios de resistência das juntas (imagens em alta magnitude, 2000x). Em interface do plano B: (a) Sn-Bi-In/Cu, (b) Sn-Bi-In/Ni e interface do plano A, (c) Sn-Bi-In/Cu, (d) Sn-Bi-In/Ni.

Para compreender e identificar melhor as fases presentes na interface de fratura, foi realizado o ensaio de mapeamento químico por EDS no plano B de fratura, com imagens de maior aumento, no sentido de compreender a distribuição dos elementos em cada região, como mostra a Figura 4.29.

É possível visualizar as regiões predominantes de cada elemento. As regiões que constam dois elementos (Cu e Sn ou Ni e Sn) são aquelas que formam os intermetálicos (indicado por setas). Os locais formados por *dimples* provocaram perda de intensidade das cores identificadoras dos elementos. No mapeamento do Bi foi possível visualizar alguns pontos com forte intensidade caracterizando algumas facetas. Do mesmo modo ocorre com a região do substrato que apresentou pontos com forte intensidade do sinal EDS. No caso do substrato de Ni foram observadas microrregiões de clivagem no próprio substrato (imagem BSE da Figura 4.29b), indicando mais uma vez que a trinca se propagou de forma complexa, não atravessando de forma paralela à camada de intermetálicos.

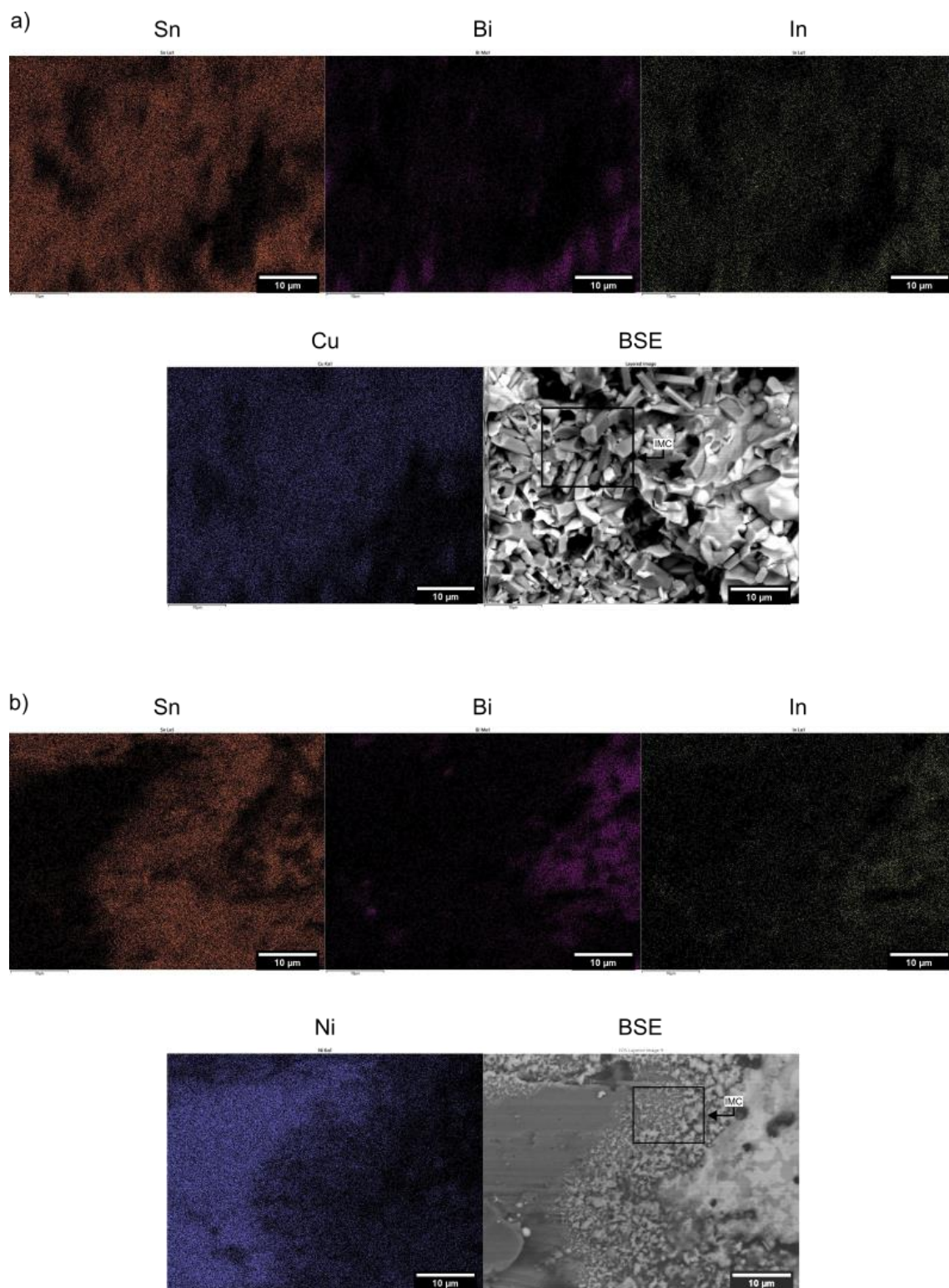


Figura 4.29 - Mapeamento por EDS das superfícies de fratura: (a) Sn-Bi-In/IMC no plano B em substrato de cobre, (b) Sn-Bi-In/IMC no plano B em substrato de níquel.

5 CONCLUSÕES

No presente trabalho de Mestrado foi analisada a adição de In na liga Sn-40%Bi. Foram investigados o seu efeito no que tange às propriedades de tração e microestruturas de solidificação. Também foi examinado o molhamento, formação e cinética de crescimento da camada de reação quando soldada em substratos de cobre e níquel. Por fim, foi analisada a resistência mecânica e as interfaces de fratura das juntas soldadas. Após a discussão dos resultados, pode-se concluir que:

- A microestrutura formada para as ligas binárias Sn-40%Bi e Sn-50%Bi seguiu conforme demonstrado por estudos abordados na revisão bibliográfica e nos cálculos realizados via CALPHAD, formando as regiões: matriz rica em Sn, e regiões eutéticas regulares complexas (Sn+Bi).

- Apesar do uso de vários modos de solidificação, a formação da microestrutura da liga Sn-40%Bi-10%In permaneceu consistente: matriz primária β -Sn cercada pelos constituintes Bi e BiIn. Além disso, os cálculos de equilíbrio e de Scheil foram considerados representativos do caminho de solidificação, os quais foram confirmadas pelos resultados de DSC, DRX e pelas microestruturas reveladas. Microestruturas mais refinadas da liga Sn-40%Bi-10%in promoveram um aumento no limite de resistência à tração e uma redução na ductilidade da liga. A reduzida ductilidade foi atribuída à elevada fração de BiIn.

- Por meio dos resultados de molhamento foi possível concluir uma diminuição significativa no valor de θ conforme aumentados os teores de Bi e de In. Tanto o substrato de cobre quanto o de níquel tiveram ângulos de molhamento semelhantes. A inserção de In diminui a tensão superficial do contato liga/substrato e aumenta a fluidez da liga, o que resulta na redução do ângulo de contato.

- Os dados de EDS para o par Sn-Bi-In/Cu soldado e envelhecido mostraram que o In participou da formação dos filmes interfaciais intermetálicos de CuSn, formando uma camada de reação $\text{Cu}_6(\text{Sn},\text{In})_5$. A solução do In no Cu_6Sn_5 foi determinada em torno de 6,2 % atômico, sendo esse teor não afetado pelo processo de envelhecimento. Já no caso do par Sn-Bi-In/Ni a solubilidade

do In na camada identificada Ni_3Sn_4 foi bastante inferior, atingindo em média 1,26 % atômico.

- Os mapeamentos de EDS revelaram uma maior mobilidade dos elementos Bi e In ao longo da liga Sn-Bi-In quando solidificada em substrato de Cu. O mesmo não foi observado para essa mesma liga em substrato de Ni.

- A camada intermetálica $\text{Cu}_6(\text{Sn},\text{In})_5$ não apresentou uma morfologia do tipo vieira, mas sim uma camada facetada. Isso se deve tanto à nucleação homogênea no líquido imediatamente à frente da camada de reação quanto ao crescimento de partículas desprendidas da camada interfacial devido a correntes térmicas convectivas no líquido.

- Com o estudo da cinética foi possível compreender o efeito do tratamento de envelhecimento no crescimento da camada de reação em três temperaturas para três períodos de tempo. Para o substrato de cobre, na condição mais severa de tratamento (120 °C/15 dias), a taxa de crescimento da camada IMC na interface foi de 3,3 $\mu\text{m}/\text{dia}^{1/2}$. Os cálculos do coeficiente de difusão revelaram uma ordem de crescimento conforme o aumento do tempo e da temperatura de envelhecimento. A adição de In resultou no aumento significativo da energia de ativação (118,84 KJ/mol) quando comparado a outros estudos presentes na literatura. Essa energia de ativação justifica o lento crescimento da camada de reação em substrato de Cu.

- No caso do substrato de Ni, após o tratamento de envelhecimento pode-se inferir uma reduzida difusão dos elementos, com um crescimento de 51% de espessura da camada se comparadas as amostras nas condições como soldada e tratada por 120 °C/15 dias. Esse mesmo percentual foi de 495% para o substrato de cobre.

- Os ensaios de resistência mecânica das juntas soldadas revelaram uma maior resistência associada ao par Sn-Bi-In/Ni comparada à junta Sn-Bi-In/Cu. Essa maior resistência pode ser atribuída à formação de uma camada mais fina Ni_3Sn_4 e ao modo de propagação de trinca. Analisando a superfície de fratura pode-se notar um aspecto típico de fratura dúctil, com predomínio de dimples em vários tamanhos, e planos de clivagem tendo como origem o Bi, e também as fases intermetálicas $\text{Cu}_6(\text{Sn},\text{In})_5$ e Ni_3Sn_4 .

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Ao longo do texto surgiram alguns tópicos complementares, os quais que servem como propostas para trabalhos futuros, algumas delas são:

- Realizar ensaios de tração em amostras binárias Sn-40%Bi e Sn-50%Bi obtidas por fundição centrífuga e comparar com a liga ternária Sn-40%Bi-10%In para quantificar numa mesma condição o efeito da adição de In nas propriedades de tração;
- Submeter a liga ternária Sn-40%Bi-10%In em temperaturas baixas ($<10^{\circ}\text{C}$) por longos períodos de modo a analisar o efeito do In na alotropia da fase β -Sn para o α -Sn e comparar com trabalhos publicados;
- Realizar o ensaio de molhamento em outros substratos comercialmente viáveis (alumínio, inox, invar...) e identificar o intermetálico formado na camada de reação;
- Propor tratamentos térmicos em ligas SnBiIn com maior teor de In e verificar se a energia de ativação continuou a crescer;

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ROY, C.K. et al. Investigation into the application of low melting temperature alloys as wet thermal interface materials. **INTERNATIONAL JOURNAL OF HEAT AND MASS TRANSFER**, 85, 996–1002, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.02.029>>.
- [2] FULLER, S.H.; MILLETT, L.I. Computing performance: Game over or next level? **Computer**, 44, 1, 31–38, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1109/MC.2011.15>>.
- [3] CHUNG, D.D.L. Thermal interface materials. **Journal of Materials Engineering and Performance**, 10, 1, 56–59, 2001. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1361/105994901770345358>>.
- [4] MCNAMARA, A.J.; JOSHI, Y.; ZHANG, Z.M. Characterization of nanostructured thermal interface materials - A review. In: INTERNATIONAL JOURNAL OF THERMAL SCIENCES. 2012. p. 2–11. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2011.10.014>>.
- [5] SUBRAMANIAN, K.N.; CHOI, S.; GUO, F. High-Temperature Lead-Free Solders with Dispersoids. **MECHANICAL ENGINEERING-NEW YORK AND BASEL-MARCEL DEKKER-**, 301–330, 2004.
- [6] ZHANG, W. et al. Study on wettability of low-melting alloy material on copper substrates. **Ferroelectrics**, 549, 1, 160–171, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/00150193.2019.1592557>>.
- [7] ROY, C.K. et al. Performance of Low Melt Alloys as Thermal Interface Materials. In: 2015 31ST ANNUAL SEMICONDUCTOR THERMAL MEASUREMENT, MODELING & MANAGEMENT SYMPOSIUM (SEMI-THERM). 2015. p. 235–239.
- [8] WANG, K. et al. Comprehensive Properties of a Novel Quaternary Sn-Bi-Sb-Ag Solder: Wettability, Interfacial Structure and Mechanical Properties. **Metals**, 9, 7, 791, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/met9070791>>.
- [9] Rajen S Sidhu et al. **Solder paste material technology for elimination**

- of high warpage surface mount assembly defects.** US 2014/0175160 A1. Jun. 26, 2014.
- [10] SHEN, L.; SEPTIWERDANI, P.; CHEN, Z. Elastic modulus, hardness and creep performance of SnBi alloys using nanoindentation. **Materials Science and Engineering: A**, 558, 253–258, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2012.07.120>>.
- [11] ZHU, W. et al. Improved microstructure and mechanical properties for SnBi solder alloy by addition of Cr powders. **Journal of Alloys and Compounds**, 789, 805–813, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.027>>.
- [12] GOH, Y.; HASEEB, A.S.M.A.; SABRI, M.F.M. Effects of hydroquinone and gelatin on the electrodeposition of Sn-Bi low temperature Pb-free solder. **Electrochimica Acta**, 90, 265–273, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2012.12.036>>.
- [13] FAY HUA; ZEQUIN MEI; JUDY GLAZER. Eutectic Sn-Bi as an alternative to Pb-free solders. **48TH ELECTRONIC COMPONENTS & TECHNOLOGY CONFERENCE**, 277–283, 1998.
- [14] TAKAO, H. et al. Mechanical Properties and Solder Joint Reliability of Low-Melting Sn-Bi-Cu Lead Free Solder Alloy. **Journal of The Japan Institute of Electronics Packaging**, 5, 2, 152–158, 2002. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5104/jiep.5.152>>.
- [15] CHEN, X. et al. Effect of In on microstructure, thermodynamic characteristic and mechanical properties of Sn-Bi based lead-free solder. **Journal of Alloys and Compounds**, 633, 377–383, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.219>>.
- [16] 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**, 572, 97–106, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.234>>.
- [17] WU, X. et al. Effect of In addition on microstructure and mechanical properties of Sn–40Bi alloys. **Journal of Materials Science**, 55, 7, 3092–3106, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10853-019-04148->

- 6>.
- [18] LI, Q. et al. Characterization of Low-Melting-Point Sn-Bi-In Lead-Free Solders. **Journal of Electronic Materials**, 45, 11, 5800–5810, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11664-016-4366-z>>.
- [19] SHARIF, A.; CHAN, Y.C. Effect of indium addition in Sn-rich solder on the dissolution of Cu metallization. **Journal of Alloys and Compounds**, 390, 1–2, 67–73, 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.08.023>>.
- [20] MOKHTARI, O.; NISHIKAWA, H. Effects of In and Ni addition on microstructure of Sn-58Bi solder joint. **Journal of Electronic Materials**, 43, 11, 4158–4170, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11664-014-3359-z>>.
- [21] ABTEW, M.; SELVADURAY, G. Lead-free solders in microelectronics. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, 27, 5–6, 95–141, 2000.
- [22] RIBAS, M. et al. The printed circuit assembler's guide to low-temperature soldering. **BR Publishing California**, 2018.
- [23] JIANG, N. et al. Recent advances on SnBi low-temperature solder for electronic interconnections. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 32, 18, 22731–22759, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10854-021-06820-7>>.
- [24] P.T. VIANCO; J.A. REJENT. Properties of Ternary Sn-Ag-Bi Solder Alloys: Part I - Thermal Properties and Microstructural Analysis. **Journal of Electronic Materials**, 28, 1999.
- [25] SILVA, B.L. **Correlações entre parâmetros microestruturais, parâmetros térmicos e resistência mecânica de ligas Sn-Bi e Sn-Bi-(Cu, Ag)**. . Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2016.
- [26] GOLDSTEIN, J.L.F.; MORRIS, J.W. Microstructural development of eutectic Bi-Sn and eutectic In-Sn during high temperature deformation. **Journal of Electronic Materials**, 23, 5, 477–486, 1994. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF02671233>>.
- [27] GLAZER, J. Metallurgy of low temperature Pb-free solders for electronic assembly. **International Materials Reviews**, 40, 2, 65–93, 1995.

- Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1179/imr.1995.40.2.65>>.
- [28] A GARCIA. **Solidificação: fundamentos e aplicações**. 2^{aa} ed. Campinas: 2007.
- [29] KOFLER, A. PRECIPITATION ANOMALIES DURING ISOTHERMAL CRYSTALLIZATION FROM UNDERCOOLED BINARY ORGANIC MELTS. **JOURNAL OF THE AUSTRALIAN INSTITUTE OF METALS**, 10, 2, 132-, 1965.
- [30] CHADWICK, G.. “Controlled Eutectic Growth” - The Solidification of Metals, the Iron and Steel Institute. 1968.
- [31] GIGLIOTTI, M.F.; POWELL, G.L.F.; COLLIGAN, G.A. A TEMPERATURE-COMPOSITION ZONE OF COUPLED EUTECTIC GROWTH IN SN-BI SYSTEM. **METALLURGICAL TRANSACTIONS**, 1, 4, 1038+, 1970.
- [32] MEI, Z.; MORRIS, J.W. Characterization of eutectic Sn-Bi solder joints. **Journal of Electronic Materials**, 21, 6, 599–607, 1992. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF02655427>>.
- [33] CHUANG, T.H.; WU, H.F. Effects of Ce addition on the microstructure and mechanical properties of Sn-58Bi solder joints. **Journal of Electronic Materials**, 40, 1, 71–77, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11664-010-1385-z>>.
- [34] XIAOWU, H.; KE, L.; FANRONG, A. Research on lamellar structure and micro-hardness of directionally solidified Sn-58Bi eutectic alloy. **CHINA FOUNDRY**, 9, 4, 360–365, 2012.
- [35] DOGRA, K.S. A bismuth-tin alloy for hermetic seals. 1985.
- [36] VADAYAR, K.S.; RANI, S.D. Characterization of Sn-Bi and Sn-Bi-Zn alloys. **Advanced Materials Manufacturing and Characterization**, 4, 51–56, 2014.
- [37] 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 and Engineering: A**, 560, 86–95, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2012.09.038>>.
- [38] JAMES T.C. YE. Characterization of In-Based Eutectic Alloys Used in Josephson Packaging. **METALLURGICAL TRANSACTIONS A**, 13, 1981.

- [39] STEFANESCU, D.M. **Science and engineering of casting solidification**. Springer, 2015.
- [40] FISHER, D.; KURZ, W. Fundamentals of solidification. **Fundamentals of Solidification**, 1–316, 1998.
- [41] PRADEEP, A.D.; RAMESHKUMAR, T. Review on centrifugal casting of functionally graded materials. In: MATERIALS TODAY: PROCEEDINGS. Elsevier Ltd, 2021. p. 729–734. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.764>>.
- [42] CHEN, W.C.; TENG, F.Y.; HUNG, C.C. Characterization of Ni-Cr alloys using different casting techniques and molds. **Materials Science and Engineering C**, 35, 1, 231–238, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2013.11.014>>.
- [43] PRASAD, R. **Surface mount technology: principles and practice**. Springer Science & Business Media, 2013.
- [44] ARENAS, M.F.; ACOFF, V.L. Contact angle measurements of Sn-Ag and Sn-Cu lead-free solders on copper substrates. In: JOURNAL OF ELECTRONIC MATERIALS. 2004. p. 1452–1458. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11664-004-0086-x>>.
- [45] EUSTATHOPOULOS, N. Wetting by liquid metals—application in materials processing: the contribution of the grenoble group. **Metals**, 5, 1, 350–370, 2015.
- [46] ARENAS, M.F.; HE, M.; ACOFF, V.L. Effect of flux on the wetting characteristics of SnAg, SnCu, SnAgBi, and SnAgCu lead-free solders on copper substrates. **Journal of Electronic Materials**, 35, 7, 1530–1536, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11664-006-0144-7>>.
- [47] LIU, Y.; TU, K.N. Low melting point solders based on Sn, Bi, and In elements. **Materials Today Advances**, 8, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mtadv.2020.100115>>.
- [48] KAMAL, M. et al. New lead-free solder alloy. **Radiation Effects & Defects in Solids**, 160, 7, 301–312, 2005.
- [49] NABIHAH, A.; NURULAKMAL, M.S. Effect of In Addition on Microstructure, Wettability and Strength of SnCu Solder. **Nurulakmal / Materials Today:**

- Proceedings**, 17, 803–809, 2019. Disponible em: <www.sciencedirect.comwww.materialstoday.com/proceedings>.
- [50] KWOK, D.Y.; NEUMANN, A.W. Contact angle measurement and contact angle interpretation. **Advances in Colloid and Interface Science**, 81, 3, 167–249, 1999. Disponible em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0001-8686\(98\)00087-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00087-6)>.
- [51] MURRAY, M.D.; DARVELL, B.W. A protocol for contact angle measurement. **Journal of Physics D: Applied Physics**, 23, 9, 1150–1155, 1990. Disponible em: <<http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/23/9/003>>.
- [52] ALLEN, J.S. An analytical solution for determination of small contact angles from sessile drops of arbitrary size. **Journal of Colloid and Interface Science**, 261, 2, 481–489, 2003. Disponible em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00127-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00127-9)>.
- [53] ALVAREZ, J.M.; AMIRFAZLI, A.; NEUMANN, A.W. Automation of the axisymmetric drop shape analysis-diameter for contact angle measurements. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 156, 1–3, 163–176, 1999. Disponible em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0927-7757\(99\)00068-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-7757(99)00068-0)>.
- [54] LAURILA, T.; VUORINEN, V.; KIVILAHTI, J.K. Interfacial reactions between lead-free solders and common base materials. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, 49, 1–2, 1–60, 2005. Disponible em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mser.2005.03.001>>.
- [55] LAURILA, T.; VUORINEN, V.; PAULASTO-KRÖCKEL, M. Impurity and alloying effects on interfacial reaction layers in Pb-free soldering. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, 68, 1–2, 1–38, 2010. Disponible em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mser.2009.12.001>>.
- [56] BAKAR, M. A. et al. Significance of intermetallic compound (IMC) layer to the reliability of a solder joint, methods of IMC layer thickness measurements. In:_____. **Recent Progress in Lead-Free Solder Technology: Materials Development, Processing and Performances**. Springer, 2022. p. 239–263.

- [57] HU, F.Q. et al. Influences of Ag addition to Sn-58Bi solder on SnBi/Cu interfacial reaction. **Materials Letters**, 214, 142–145, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2017.11.127>>.
- [58] YANG, L. et al. Effect of Ni and Ni-coated Carbon Nanotubes on the interfacial reaction and growth behavior of Sn58Bi/Cu intermetallic compound layers. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 27, 11, 12264–12270, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10854-016-5384-6>>.
- [59] WANG, F. et al. Wettability, Interfacial Behavior and Joint Properties of Sn-15Bi Solder. **Journal of Electronic Materials**, 48, 10, 6835–6848, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11664-019-07473-3>>.
- [60] WANG, J. et al. Interfacial reaction between Sn-Bi alloy and Ni substrate. **Journal of Electronic Materials**, 35, 10, 1842–1847, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11664-006-0166-1>>.
- [61] KANG, T.Y. et al. Effect of Ni Addition on the Formation and Growth of Intermetallic Compound at Eutectic SnBi/Cu Interface. **Advanced Materials Research**, 160–162, 709–714, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.160-162.709>>.
- [62] LEJUSTE, C.; HODAJ, F.; PETIT, L. Solid state interaction between a Sn–Ag–Cu–In solder alloy and Cu substrate. **Intermetallics**, 36, 102–108, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2012.12.020>>.
- [63] TIAN, F. et al. Phase identification on the intermetallic compound formed between eutectic SnIn solder and single crystalline Cu substrate. **Journal of Alloys and Compounds**, 591, 351–355, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.12.257>>.
- [64] TIAN, F. et al. The interfacial reaction between In-48Sn solder and polycrystalline Cu substrate during solid state aging. **Journal of Alloys and Compounds**, 740, 500–509, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.355>>.
- [65] TIAN, S. et al. Effect of indium addition on interfacial IMC growth and bending properties of eutectic Sn–0.7Cu solder joints. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 28, 21, 16120–16132, 2017.

- Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10854-017-7512-3>>.
- [66] WANG, Z. et al. Influences of Ag and In alloying on Sn-Bi eutectic solder and SnBi/Cu solder joints. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 30, 18524–18538, 2019.
- [67] ERICKSON, K.L.; HOPKINS, P.L.; VIANCO, P.. Solid state intermetallic compound growth between copper and high temperature, tin-rich solders—part II: Modeling. **Journal of Electronic Materials**, 23, 8, 729–734, 1994. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF02651366>>.
- [68] VIANCO, P.T.; HLAVA, P.F.; KILGO, A.C. Intermetallic compound layer formation between copper and hot-dipped 100In, 50In-50Sn, 100Sn, and 63Sn-37Pb coatings. **Journal of Electronic Materials**, 23, 7, 583–594, 1994. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF02653343>>.
- [69] YAO, D.; SHANG, J.K. Effect of aging on fatigue crack growth at sn-pb/cu interfaces. **Metallurgical and Materials Transactions A**, 26, 10, 2677–2685, 1995. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF02669424>>.
- [70] TU, P.L.; CHAN, Y.C.; LAI, J.K.L. Effect of intermetallic compounds on the thermal fatigue of surface mount solder joints. **IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology: Part B**, 20, 1, 87–93, 1997. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1109/96.554534>>.
- [71] SHIN, C.K.; BAIK, Y.J.; HUH, J.Y. Effects of microstructural evolution and intermetallic layer growth on shear strength of ball-grid-array Sn-Cu solder joints. **Journal of Electronic Materials**, 30, 10, 1323–1331, 2001. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11664-001-0119-7>>.
- [72] KANG, S.K. Development of lead (Pb)-free interconnection materials for microelectronics. **Metals and Materials**, 5, 6, 545–549, 1999. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF03026302>>.
- [73] TU, P.. et al. Growth kinetics of intermetallic compounds in chip scale package solder joint. **Scripta Materialia**, 44, 2, 317–323, 2001. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6462\(00\)00590-X](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6462(00)00590-X)>.
- [74] HUH, J.-Y.; HAN, S.-U.; PARK, C.-Y. Effect of bismuth on the growth kinetics of intermetallic compounds in Sn-3.5Ag solder joints: A growth kinetic model. **Metals and Materials International**, 10, 2, 123–131, 2004.

- Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF03027315>>.
- [75] ONISHI, M.; FUJIBUCHI, H. Reaction-Diffusion in the Cu-Sn System. **Transactions of the Japan Institute of Metals**, 16, 9, 539–547, 1975. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.2320/matertrans1960.16.539>>.
- [76] YANG, W.; MESSLER, R.W.; FELTON, L.E. Microstructure evolution of eutectic Sn-Ag solder joints. **Journal of Electronic Materials**, 23, 8, 765–772, 1994. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF02651371>>.
- [77] GUO, F. et al. Effects of reflow on wettability, microstructure and mechanical properties in lead-free solders. **Journal of Electronic Materials**, 29, 10, 1241–1248, 2000. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11664-000-0019-2>>.
- [78] MEI, Z.; SUNWOO, A.J.; MORRIS, J.W. Analysis of low-temperature intermetallic growth in copper-tin diffusion couples. **Metallurgical Transactions A**, 23, 3, 857–864, 1992. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF02675563>>.
- [79] DYSON, B.F.; ANTHONY, T.R.; TURNBULL, D. Interstitial Diffusion of Copper in Tin. **Journal of Applied Physics**, 38, 8, 3408–3408, 1967. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.1710127>>.
- [80] DYSON, B.F.; ANTHONY, T.; TURNBULL, D. Interstitial Diffusion of Copper and Silver in Lead. **Journal of Applied Physics**, 37, 6, 2370–2374, 1966. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.1708820>>.
- [81] YAO, Y. et al. Interfacial structure and growth kinetics of intermetallic compounds between Sn-3.5Ag solder and Al substrate during solder process. **Journal of Alloys and Compounds**, 682, 627–633, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.263>>.
- [82] MOOKAM, N.; KANLAYASIRI, K. Evolution of Intermetallic Compounds between Sn-0.3Ag-0.7Cu Low-silver Lead-free Solder and Cu Substrate during Thermal Aging. **Journal of Materials Science and Technology**, 28, 1, 53–59, 2012. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1005-0302\(12\)60023-1](http://dx.doi.org/10.1016/S1005-0302(12)60023-1)>.
- [83] WANG, F. et al. Interfacial behavior and joint strength of Sn–Bi solder with solid solution compositions. **Journal of Materials Science: Materials in**

- Electronics**, 29, 13, 11409–11420, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10854-018-9233-7>>.
- [84] KIKUCHI, S. et al. Strength of bonding interface in lead-free Sn alloy solders. **Materials Science and Engineering: A**, 319–321, 475–479, 2001. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01031-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01031-0)>.
- [85] AN, T.; QIN, F. Relationship Between the Intermetallic Compounds Growth and the Microcracking Behavior of Lead-Free Solder Joints. **Journal of Electronic Packaging**, 138, 1, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1115/1.4032349>>.
- [86] YAZZIE, K.E. et al. Rate-dependent behavior of Sn alloy–Cu couples: Effects of microstructure and composition on mechanical shock resistance. **Acta Materialia**, 60, 10, 4336–4348, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2012.04.018>>.
- [87] LI, Y.-S.; CHEN, Z.-H.; LEI, X.-J. Effect of aging on Sn-Bi lead-free solder. **Cailiao Kexue yu Gongyi/Material Science and Technology**, 17, 339–342, 2009.
- [88] DA SILVA, V.C.E. et al. Sn-Bi(-Ga) TIM Alloys: Microstructure, Tensile Properties, Wettability and Interfacial Reactions. **Journal of Electronic Materials**, 48, 8, 4773–4788, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11664-019-07286-4>>.
- [89] LIU, P.; SHANG, J.. Interfacial segregation of bismuth in copper/tin-bismuth solder interconnect. **Scripta Materialia**, 44, 7, 1019–1023, 2001. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6462\(01\)00670-4](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6462(01)00670-4)>.
- [90] HOORFAR, M.; NEUMANN, A.W. AXISYMMETRIC DROP SHAPE ANALYSIS (ADSA) FOR THE DETERMINATION OF SURFACE TENSION AND CONTACT ANGLE. **The Journal of Adhesion**, 80, 8, 727–743, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/00218460490477684>>.
- [91] RATKE, L.; VOORHEES, P.W. **Growth and coarsening: ripening in material processing**. 2002.
- [92] WITUSIEWICZ, V.T. et al. Thermodynamic re-optimisation of the Bi-In-Sn system based on new experimental data. **Journal of Alloys and**

- Compounds**, 428, 1–2, 115–124, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.03.050>>.
- [93] SILVA, B.L. et al. Microstructural development and mechanical properties of a near-eutectic directionally solidified Sn-Bi solder alloy. **Materials Characterization**, 107, 43–53, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2015.06.026>>.
- [94] YOON, S.W. et al. Investigation of the phase equilibria in the Sn-Bi-In alloy system. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, 30, 6, 1503–1515, 1999. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11661-999-0087-8>>.
- [95] MANASIJEVIĆ, I. et al. Study of microstructure and thermal properties of the low melting Bi-In-Sn eutectic alloys. **Materials Research**, 21, 6, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2018-0501>>.
- [96] RUGGIERO, M.A.; RUTTER, J.W. Origin of microstructure in 350 K eutectic of Bi-In-Sn ternary system. **Materials Science and Technology**, 11, 2, 136–142, 1995. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1179/mst.1995.11.2.136>>.
- [97] ZU, F. qiu et al. Effect of liquid-liquid structure transition on solidification of Sn-Bi alloys. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, 17, 5, 893–897, 2007. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326\(07\)60195-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326(07)60195-2)>.
- [98] THOMAS, S. et al. Properties of Lead-Free Solders Release 4.0. 1–77, 2002.
- [99] ERER, A.M.; OGUZ, S.; TÜREN, Y. Influence of bismuth (Bi) addition on wetting characteristics of Sn-3Ag-0.5Cu solder alloy on Cu substrate. **Engineering Science and Technology, an International Journal**, 21, 6, 1159–1163, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jestch.2018.10.002>>.
- [100] ZANG, L. et al. Wettability of molten Sn-Bi-Cu solder on Cu substrate. **Materials Letters**, 63, 23, 2067–2069, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2009.06.052>>.
- [101] WANG, F. et al. Interfacial Reaction and Mechanical Properties of Sn-Bi

- Solder joints. **Materials**, 10, 8, 920, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/ma10080920>>.
- [102] RIZVI, M.J. et al. Effect of adding 1 wt % Bi into the Sn – 2 . 8Ag – 0 . 5Cu solder alloy on the intermetallic formations with Cu-substrate during soldering and isothermal aging. 407, 208–214, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.06.050>>.
- [103] PRAKASH, K.H.; SRITHARAN, T. Interface reaction between copper and molten tin-lead solders. **Acta Materialia**, 49, 13, 2481–2489, 2001. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454\(01\)00146-X](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00146-X)>.
- [104] VIANCO, P.T.; REJENT, J.A.; HLAVA, P.F. Solid-state intermetallic compound layer growth between copper and 95.5Sn-3.9Ag-0.6Cu solder. **Journal of Electronic Materials**, 33, 9, 991–1004, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11664-004-0026-9>>.
- [105] LIU, Y.; YANG, L.; MA, C. Thermal analysis and kinetic study of native silks. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 139, 1, 589–595, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10973-019-08420-4>>.
- [106] SHEN, J.; CHAN, Y.C.; LIU, S.Y. Growth mechanism of Ni₃Sn₄ in a Sn/Ni liquid/solid interfacial reaction. **Acta Materialia**, 57, 17, 5196–5206, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2009.07.021>>.
- [107] GHOSH, G. Coarsening kinetics of Ni₃Sn₄ scallops during interfacial reaction between liquid eutectic solders and Cu/Ni/Pd metallization. **Journal of Applied Physics**, 88, 11, 6887–6896, 2000. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.1321791>>.
- [108] KIM, P.G. et al. Interfacial reaction and wetting behavior in eutectic SnPb solder on Ni/Ti thin films and Ni foils. **Journal of Applied Physics**, 86, 12, 6746–6751, 1999. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.371751>>.
- [109] JANG, J.W. et al. Morphology of interfacial reaction between lead-free solders and electroless Ni–P under bump metallization. **Journal of Applied Physics**, 88, 11, 6359–6363, 2000. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.1321787>>.
- [110] WANG, B. et al. A comparative study of microstructure and mechanical properties among Cu/Sn/Cu, Ni/Sn/Ni and Cu/Sn/Ni solder joints.

- Soldering and Surface Mount Technology**, 23, 1, 40–46, 2011.
Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1108/09540911111099695>>.
- [111] RHEE, H. et al. Effects of intermetallic morphology at the metallic particle/solder interface on mechanical properties of Sn-Ag-based solder joints. **Journal of Electronic Materials**, 32, 11, 1257–1264, 2003.
Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11664-003-0020-7>>.