



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE TECNOLOGIA (CT)  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA (CCET)**



**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

## **DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Avaliação do efeito do zinco nas variáveis térmicas,  
microestrutura e propriedades mecânicas da liga Sn-34%Bi  
solidificada direcionalmente**

**CÁSSIA CARLA DE CARVALHO**

Orientador:

Prof. Dr. Bismarck Luiz Silva

Dezembro, 2022

Natal – RN

CÁSSIA CARLA DE CARVALHO

**Avaliação do efeito do zinco nas variáveis térmicas,  
microestrutura e propriedades mecânicas da liga Sn-34%Bi  
solidificada direcionalmente**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Bismarck Luiz Silva

Dezembro, 2022

Natal - RN

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN  
Sistema de Bibliotecas - SISBI  
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Carvalho, Cássia Carla de.

Avaliação do efeito do zinco nas variáveis térmicas, microestrutura e propriedades mecânicas da liga Sn-34%Bi solidificada direcionalmente / Cássia Carla de Carvalho. - 2023. 115f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Natal, 2023.

Orientador: Dr. Bismarck Luiz Silva.

1. Solidificação direcional - Dissertação. 2. Parâmetros térmicos - Dissertação. 3. Ligas Sn-Bi-Zn - Dissertação. 4. Microestrutura - Dissertação. 5. Propriedades Mecânicas - Dissertação. I. Silva, Bismarck Luiz. II. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 620.1

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus, pelo dom da vida.

Aos meus pais, Francisca Carvalho e Davi Lima e a todos os meus irmãos pelo apoio em todos os momentos da minha vida.

À Caio Alves, meu companheiro de vida, por todo incentivo, amor e paciência durante este período.

Ao meu Orientador, Professor Dr. Bismarck Luiz Silva pela valiosa e competente orientação, por toda dedicação, paciência e respeito ao meu ritmo e por todo conhecimento compartilhado para que fosse possível a realização deste trabalho.

À Bruno Sobral pela permanente ajuda na realização das caracterizações, pelo companheirismo e apoio em todos os momentos.

À Múcio Medeiros por cada conversa, conselhos, sugestões e momentos de descontração.

À Jeverton Paixão e Raí Batista pelo auxílio nas fusões das ligas.

Aos colegas de mestrado Ione Neta, João Dias, Karolynne Emanuelle, Gleenda Thainá e Amanda Xavier, Pâmella de Freitas, por todos os momentos compartilhados.

À Suylan Dantas e ao Departamento de Física.

Ao Grupo M2PS (Microestrutura e Propriedades em Processos de Solidificação) e ao Professor. Dr. José Eduardo Spinelli do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da UFSCar pelo auxílio nas simulações via ThermoCalc.

Aos técnicos do DEMAT-UFRN, Hudson Diniz, Roberto de Melo, Carla Laíze e Igor Zumba que contribuíram no desenvolvimento deste trabalho com a realização de diversas análises, ensaios e suporte técnico.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) pelo financiamento desta pesquisa.

## RESUMO

Devido às questões ambientais e de saúde humana pelo uso de ligas contendo chumbo para aplicações em juntas soldadas de microcomponentes eletrônicos, faz-se necessário estudos em novas ligas de brasagem com menor toxicidade e propriedades similares às ligas do sistema Sn-Pb. Neste sentido, ligas Sn-Bi têm surgido como alternativas promissoras, visto que apresentam altas resistências mecânica e à fluência e baixo custo. Contudo, exibem desvantagens como baixa ductilidade e segregação. Uma forma de melhorar tais características é adicionando elementos de liga ternários como o zinco (Zn), que pode refinar microestrutura, aumentar propriedades mecânicas e inibir a segregação do Bi em ligas Sn-Bi. Assim, a presente proposta tem como objetivo avaliar o efeito da adição de Zn (0,5% e 9% em peso) na microestrutura, parâmetros térmicos (taxa de resfriamento- $\dot{T}_L$  e velocidade de solidificação- $V_L$ ), segregação e propriedades mecânicas das ligas Sn-34%Bi-xZn solidificadas direcionalmente em condições transitórias de fluxo de calor. Para isto, as amostras têm sido caracterizadas por Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Fluorescência de Raios-X (FRX) e Difração de Raios-X (DRX), além de ensaios mecânicos como microdureza Vickers e tração. Simulações termodinâmicas via Thermo-calc têm sido realizadas, a fim de obter informações como temperaturas de transformação, caminhos de solidificação, tipos de fases e suas frações. A microestrutura para as ligas Sn-Bi-Zn é completamente dendrítica, composta por uma matriz rica em Sn ( $\beta$ -Sn) com precipitados de Bi (com morfologias tipo esférica, elipsoidal e em placas) no seu interior e circundada por uma mistura eutética das fases  $\beta$ -Sn e  $\alpha$ -Bi predominantemente na escala grosseira, com a liga Sn-34%Bi-9%Zn exibindo agulhas primárias de Zn. As adições de Zn na liga binária Sn-Bi aumentaram os valores de  $V_L$ , enquanto o teor de 9%Zn aumentou os valores de  $\dot{T}_L$ . Além disso, o Zn causou um engrossamento do arranjo dendrítico, com exceção do espaçamento dendrítico terciário para a liga Sn-34%Bi-0,5%Zn. O teor de Zn se manteve constante ao longo do lingote Sn-34%Bi-0,5%Zn, enquanto para a liga com adição de 9%Zn, apresentou um perfil de macrossegregação tipo normal. Ambas as adições causaram perfis de macrossegregação do tipo inverso para o bismuto, diferindo da liga binária Sn-Bi. As adições de Zn promoveram um aumento da microdureza Vickers e dos limites de escoamento ( $\sigma_e$ ) e de resistência à tração ( $\sigma_u$ ), principalmente para as microestruturas mais refinadas, contudo, não refletindo nos valores de alongamento específico ( $\delta$ ). As ligas Sn-34%Bi-0,5%Zn e Sn-34%Bi-9%Zn exibiram modos de fratura dúctil e frágil, e frágil (clivagem), respectivamente.

Palavras-chaves: Solidificação direcional; Parâmetros térmicos; Ligas Sn-Bi-Zn; Microestrutura; Propriedades Mecânicas.

## ABSTRACT

Due to environmental and human health issues related to the use of lead-containing alloys for applications in soldered joints of electronic microcomponents, it is necessary to study new soldering alloys with less toxicity and similar properties to the Sn-Pb system alloys. In this sense, Sn-Bi alloys have emerged as promising alternatives, since they have high mechanical and creep resistance and low cost. However, they exhibit disadvantages such as low ductility and segregation. One way to improve such characteristics is to add ternary alloying elements such as zinc (Zn), which can refine the microstructure, increase mechanical properties and inhibit Bi segregation in Sn-Bi alloys. Thus, the present proposal aims to evaluate the effect of adding Zn (0.5% and 9% by weight) on the microstructure, thermal parameters (cooling rate- $\dot{T}_L$  and solidification speed- $V_L$ ), segregation and mechanical properties of Sn-34%Bi-xZn alloys solidified directly under transient heat flow conditions. For this, the samples have been identified by Optical Microscopy (OM), Scanning Electron Microscopy (SEM), X-Ray Fluorescence (XRF) and X-Ray Diffraction (XRD), in addition to mechanical tests such as Vickers microhardness and traction. Thermodynamic simulations via Thermo-calc have been carried out to obtain information such as transformation temperatures, solidification paths, types of phases and their fractions. The microstructure for Sn-Bi-Zn alloys is completely dendritic, composed of an Sn-rich matrix ( $\beta$ -Sn) with Bi precipitates (with spherical, ellipsoidal and plate-type morphologies) in its interior and surrounded by a eutectic mixture of the  $\beta$ -Sn and  $\alpha$ -Bi phases predominantly in the coarse scale, with the Sn-34wt.%Bi-9wt.%Zn alloy exhibiting Zn primary needles. The additions of Zn in the Sn-Bi binary alloy increased the  $V_L$  values, while the 9wt.%Zn content increased the  $\dot{T}_L$  values. In addition, the Zn caused a coarsening of the dendritic arrangement, except for the tertiary dendritic spacing for the Sn-34wt.%Bi-0.5wt.%Zn alloy. The Zn content remained constant throughout the Sn-34wt.%Bi-0.5wt.%Zn casting, while for the alloy with 9wt.%Zn addition, it presented a normal type macrosegregation profile. Both additions caused inverse-type macrosegregation profiles for bismuth, differing from the Sn-Bi binary alloy. The additions of Zn promoted an increase in Vickers microhardness and yield strength ( $\sigma_y$ ) and ultimate tensile strength ( $\sigma_u$ ), mainly for more refined microstructures, however, not reflecting on specific elongation values ( $\delta$ ). The Sn-34wt.%Bi-0.5wt.%Zn and Sn-34wt.%Bi-9wt.%Zn alloys exhibit ductile and brittle, and brittle (cleavage) fracture modes, respectively.

Keywords: Directional solidification; Thermal parameters; Sn-Bi-Zn alloys; Microstructure; Mechanical properties.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Encadeamento de fenômenos durante a solidificação de um metal. Fonte: (GARCIA, 2007). .....	5
Figura 2. Técnicas experimentais de solidificação unidirecional em condições estacionárias de fluxo de calor: (a) vertical com deslocamento do forno; (b) vertical com deslocamento da amostra. Fonte: (GARCIA, 2001). .....	7
Figura 3. Técnicas experimentais de solidificação unidirecional em regime transiente: (a) vertical ascendente; (b) vertical descendente; (c) horizontal, onde g representa a ação da gravidade. Fonte: Adaptado (COSTA, 2016). .....	8
Figura 4. Representação esquemática da influência da velocidade na formação da microestrutura. Fonte: (ROSA et al., 2008). .....	11
Figura 5. Solidificação sem difusão no sólido e difusão limitada no líquido: (a) Camada enriquecida de em soluto e (b) Super- resfriamento constitucional. Fonte: (CAMPBELL, 2012). .....	16
Figura 6. Representações esquemáticas da atuação das variáveis térmicas na formação das estruturas de solidificação. Fonte: (GARCIA, 2007). .....	17
Figura 7. Esquema representativo das ramificações interdendríticas primárias ( $\lambda_1$ ), secundárias ( $\lambda_2$ ) e terciárias ( $\lambda_3$ ). Fonte: (GARCIA, 2007; GOULART, 2010). .....	19
Figura 8. Diagrama binário de fases típico de uma liga eutética. Fonte: (STEFANESCU; ROXANA, 1996). .....	20
Figura 9. Representação de instabilidade da interface planar de uma das fases do eutético levando a formação de dendritas. Fonte: Adaptado de (KURZ; FISHER, 1992) .....	21
Figura 10. Alteração morfológica da liga hipereutética Sn-65%Bi com aumento do sub-resfriamento. (a) Baixo e (b) Alto nível de sub-resfriamento. Fonte: (DA SILVEIRA et al., 2004). .....	22
Figura 11. Zona de crescimento acoplado em diagramas de fases eutéticos (região sombreada): (a) região acoplada aproximadamente simétrica para eutéticos regulares e (b) região acoplada deslocada em eutéticos irregulares. Fonte: (GARCIA, 2007). .....	23
Figura 12. Diagrama de fases parcial Sn-Bi com zona de crescimento acoplado experimentalmente observada. Fonte: Adaptado de (GIGLIOTTI; POWELL; COLLIGAN, 1970). .....	24

Figura 13. Microestruturas eutéticas (a) Regular Lamelar, (b) Irregular, (c) Regular Fibrosa e (d) Regular Globular. Fonte: (STEFANESCU; ROXANA, 1996). .....	25
Figura 14. Uso global de estanho por aplicação. Fonte: (INTERNATIONALTIN, 2020). .....	27
Figura 15. Diagrama de fases Sn-Bi. Fonte: (“Bi-Sn Phase Diagram & Computational Thermodynamics”, 2022). .....	30
Figura 16. Imagens da microestrutura da liga de solda Sn-58%Bi. Fonte: (WANG et al., 2017). .....	30
Figura 17. Microestrutura de liga hipoeutética Sn-47%Bi (em peso), destacando os eutéticos tipo irregular e regular. Fonte: (DA SILVEIRA et al., 2004).....	31
Figura 18. Curvas de Tensão x Deformação das ligas Sn-10Bi, Sn-20Bi e Sn-58Bi. Fonte: (LAI; YE, 2016).....	32
Figura 19. Microestruturas da liga ternária Sn-48%Bi-2%Zn (em peso) obtida via MEV. Fonte: Adaptado de (MONTESPERELLI et al., 2008).....	33
Figura 20. Imagens de mapeamento EMPA (electron micro probe analyzer) da microestrutura das ligas (a) Sn-58%Bi. (b) Sn-58%Bi-0,5%Zn e (c) Sn-58%Bi-1%Zn. Fonte: (ZHOU et al., 2018).....	34
Figura 21. Curvas de Tensão x Deformação das ligas Sn-58Bi, Sn-40Bi e Sn-40Bi-2Zn. Fonte: Adaptado (WANG et al., 2014).....	35
Figura 22. Fluxograma do procedimento experimental. ....	37
Figura 23. Lingoteira de aço inoxidável AISI 310, chapa molde de aço carbono 1020 e termopares tipo J.....	38
Figura 24. Representação esquemática do aparato experimental para o dispositivo de solidificação unidirecional transitória. ....	40
Figura 25. Representação esquemática da obtenção das amostras para (a) macroestruturas e (b) microestruturas transversais e longitudinais. ....	42
Figura 26. Representação esquemática dos métodos de quantificação dos espaçamentos dendríticos (a) Seção transversal de uma estrutura dendrítica para medição de $\lambda_1$ ; (b) Seção longitudinal de uma estrutura dendrítica para medição de $\lambda_2$ ; (c) Seção transversal de uma estrutura dendrítica para medição de $\lambda_3$ . ....	44
Figura 27. Representação esquemática do procedimento utilizado para o ensaio de Microdureza Vickers.....	46
Figura 28. (a) Esquema de retirada dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração e (b) suas dimensões em milímetros.....	48

Figura 29. Curvas de resfriamento experimental obtidas para as ligas Sn-34%Bi-0,5%Zn e Sn-34%Bi-9%Zn.....	50
Figura 30. Recortes das isopletras do diagrama de equilíbrio Sn-Bi-Zn com variação de Zn (a) 0,5% (b) 9% (em peso) e fixado o teor de Bi. ....	52
Figura 31. Perfis térmicos experimental obtidas para as ligas Sn-34%Bi-0,5%Zn e Sn-34%Bi-9%Zn. ....	53
Figura 32. Posição da isoterma liquidus a partir da interface metal/molde em função do tempo para as ligas Sn-34%Bi (SILVA 2016), Sn-34%Bi-0,5%Zn e Sn-34%Bi-9%Zn.....	54
Figura 33. Evoluções da velocidade da isoterma liquidus/frente eutética com a posição para as ligas Sn-34%Bi (SILVA, 2016), Sn-34%Bi -0,5%Zn e Sn-34%Bi-9%Zn.....	55
Figura 34. Evoluções da taxa de resfriamento com a posição para as ligas Sn-34%Bi (SILVA, 2016), Sn-34%Bi -0,5%Zn e Sn-34%Bi-9%Zn. ....	56
Figura 35. Frações de fase em equilíbrio em função da temperatura conforme software Thermo-Calc para as ligas (a) Sn-34%Bi-0,5%Zn e (c) Sn-34%Bi-9%Zn.....	59
Figura 36. Caminhos de solidificação das ligas (a) Sn-34%Bi-0,5%Zn e (b) Sn-34%Bi-9%Zn segundo o modelo de Scheil (fora de equilíbrio).....	61
Figura 37. Macroestruturas dos lingotes (a) Sn-34%Bi -0,5%Zn; (b) Sn-34%Bi-9%Zn. ....	62
Figura 38. Microestruturas (transversais e longitudinais) para a liga Sn-34%Bi-0,5%Zn, onde P é a posição a partir da interface metal/molde, juntamente com os valores dos parâmetros térmicos ( $V_L$ e $\dot{T}_L$ ), e espaçamentos dendríticos ( $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ ).....	63
Figura 39. Microestruturas (transversais e longitudinais) para a liga Sn-34%Bi-9%Zn, onde P é a posição a partir da interface metal/molde, juntamente com os valores dos parâmetros térmicos ( $V_L$ e $\dot{T}_L$ ), e espaçamentos dendríticos ( $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ ).....	64
Figura 40. Microestruturas ópticas representativas, detalhando a estrutura eutética para as ligas (a) Sn-34%Bi-0,5%Zn e (b) Sn-34%Bi-9%Zn. ....	65
Figura 41. Imagens MEV da liga Sn-34%Bi-0,5%Zn, destacando a morfologia dos precipitados de Bi, para as posições (a) 10 mm, (b) 50 mm e (c) 90 mm. ....	67
Figura 42. Imagens MEV da liga Sn-34%Bi-9%Zn, destacando a morfologia dos precipitados de Bi, para as posições (a) 10 mm, (b) 50 mm e (c) 90 mm. ....	67
Figura 43. Imagens MEV da liga Sn-34%Bi, destacando a morfologia dos precipitados de Bi, para a posição 90 mm.....	68

Figura 44. Mapas Elementares MEV/EDS obtidos ao longo de amostras transversais para as posições 5 mm, 50 mm e 90 mm a partir da interface metal/molde para a liga Sn-34%Bi-0,5%Zn (aumento: 3000x).....	70
Figura 45. Mapas Elementares MEV/EDS obtidos ao longo de amostras transversais para as posições 5 mm, 50 mm e 90 mm a partir da interface metal/molde para a liga Sn-34%Bi-9%Zn (aumento: 3000x).....	71
Figura 46. Evoluções dos espaçamentos dendríticos (a) primários ( $\lambda_1$ ) e (b) terciários ( $\lambda_3$ ) em função da taxa de resfriamento ( $\dot{T}_L$ ) para as ligas Sn-34%Bi-0,5%Zn e Sn-34%Bi-9%Zn. ....	73
Figura 47. Evoluções dos espaçamentos dendríticos secundários ( $\lambda_2$ ) em função da velocidade da isoterma liquidus ( $V_L$ ) para as ligas Sn-34%Bi-0,5%Zn e Sn-34%B-9%Zn.....	74
Figura 48. Perfis experimentais de macrossegregação ao longo dos lingotes (a) Sn-34%Bi-0,5%Zn e Sn-34%Bi-9%Zn para o Zn e b) Sn-34%Bi, Sn-34%Bi-0,5%Zn e Sn-34%Bi-9%Zn para o Bi. ....	75
Figura 49. Difratogramas de raios-X para posições distintas ao longo dos lingotes (a) Sn34%Bi-0,5%Zn e (b) Sn-34%Bi-9%Zn. ....	77
Figura 50. Variação da microdureza Vickers ao longo dos lingotes Sn-34%Bi (SILVA et al., 2017), Sn-34%Bi-0,5%Zn e Sn-34%Bi-9%Zn.....	79
Figura 51. Correlação experimental do tipo Hall-Petch entre dureza e o inverso do espaçamento dendrítico secundário ( $\lambda_2$ ) para a liga Sn-34%Bi-9%Zn. ....	80
Figura 52. Curvas tensão x deformação referentes a duas posições distintas nos lingotes (a) Sn-34%Bi (SILVA, 2016), (b) Sn-34%Bi-0,5%Zn e (c) Sn-34%Bi-9%Zn. ....	82
Figura 53. (a) Limite de resistência à tração ( $\sigma_u$ ), (b) limite de escoamento ( $\sigma_e$ ) e (c) alongamento específico ( $\delta$ ) em função do inverso do espaçamento dendrítico secundário ( $\lambda_2$ ) para as ligas Sn-34%Bi-0,5%Zn e Sn-34%Bi-9%Zn.....	85
Figura 54. Imagens MEV das superfícies de fratura obtidas por meio de ensaio de tração da liga ternária Sn-34%Bi-0,5%Zn para as posições (a) 6 mm e (b) 90 mm a partir da interface metal/molde.....	86
Figura 55. Imagens MEV das superfícies de fratura obtidas por meio de ensaio de tração da liga ternária Sn-34%Bi-9%Zn para as posições (a) 6 mm e (b) 90 mm a partir da interface metal/molde. ....	86

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Leis experimentais genéricas para descrever a evolução dos espaçamentos eutéticos ( $\lambda$ ) em função dos parâmetros térmicos de solidificação ( $V_L$ e $\dot{T}_L$ ) para ligas metálicas (JACKSON e HUNT, 1966).....	13
Tabela 2. Leis experimentais genéricas para descrever a evolução dos espaçamentos dendríticos ( $\lambda_1$ , $\lambda_2$ e $\lambda_3$ ) em função dos parâmetros térmicos de solidificação ( $V_L$ e $\dot{T}_L$ ) para ligas metálicas (JACKSON e HUNT, 1966).....	13
Tabela 3. Leis experimentais que descrevem a evolução dos espaçamentos dendríticos ( $\lambda_1$ , $\lambda_2$ e $\lambda_3$ ) em função dos parâmetros térmicos de solidificação ( $V_L$ e $\dot{T}_L$ ) para ligas a base de Sn-Bi solidificadas com condições de extração de calor transiente. ....	14
Tabela 4. Principais ligas a base de Sn. Fonte: Adaptado de (PUTTLITZ et al., 2004). ....	28
Tabela 5. Temperaturas de transformações experimental das ligas Sn-34%Bi, Sn-34%Bi-0,5%Zn e Sn-34%Bi-9%Zn.....	51

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

HCl - Ácido clorídrico

H<sub>2</sub>O - Água

ASTM - American Society for Testing and Materials

FeCl<sub>3</sub> - Cloreto de ferro

K - Coeficiente de distribuição de soluto

C<sub>0</sub> - Composição nominal

DRX - Difractometria de raios-X

$\lambda_c$  - Espaçamento celular

$\lambda_1$  - Espaçamento primário

$\lambda_2$  - Espaçamento secundário

$\lambda_3$  - Espaçamento terciário

EDS - Espectroscopia por Energia Dispersiva

FRX - Fluorescência de raios-X

G<sub>L</sub> - Gradiente térmico

g - Grama

°C - Grau Celsius

GPS - Grupo de Pesquisas em Solidificação

ITA - International Tin Association

LCEM - Laboratório de Caracterização Estrutural dos Materiais

LEMat - Laboratório de Ensaios Mecânicos de Materiais

LCM - Laboratório de Caracterização dos Materiais

ES – Elétrons secundários

L - Líquido

HV - Microdureza/dureza Vickers

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

MO - Microscopia ótica

MPa - Mega Pascal

mm – milímetro

$T_F$  - Ponto de fusão

PPGCEM - Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

kN - Kilonewton

RoHS - Restriction of Certain Hazardous Substances

s - Segundos

(S/L) - Sólido/Líquido

SRC - Super-resfriamento constitucional

$\dot{T}_E$  - Taxa de resfriamento eutético

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

UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas

UFRN - Universidade Federal do Rio Grande do Norte

$V_L$  - Velocidade da isoterma liquidus

ZCA - Zona de crescimento acoplado

$\sigma_e$  - Limite de escoamento

$\sigma_u$  - Limite de resistência à tração

$\delta$  - Alongamento específico

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	1
<b>2</b>	<b>OBJETIVO</b>	3
2.1	OBJETIVO GERAL	3
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	4
3.1	SOLIDIFICAÇÃO DE METAIS E LIGAS	4
3.2	RELAÇÃO ENTRE VARIÁVEIS TÉRMICAS DE SOLIDIFICAÇÃO E MICROESTRUTURA	10
3.3	MORFOLOGIAS DE CRESCIMENTO NA SOLIDIFICAÇÃO	14
3.3.1	Crescimento dendrítico	15
3.3.2	Crescimento eutético	19
3.4	ESTANHO E SUAS LIGAS	26
3.4.1	Ligas Sn-Bi	29
3.4.2	Ligas Sn-Bi-Zn	32
<b>4</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b>	36
4.1	PREPARAÇÃO DAS LIGAS METÁLICAS, LINGOTEIRA E CHAPA MOLDE 38	
4.2	PROCESSO DE SOLIDIFICAÇÃO DIRECIONAL	39
4.3	CÁLCULO DAS VARIÁVEIS TÉRMICAS DE SOLIDIFICAÇÃO	41
4.4	CÁLCULOS TERMODINÂMICOS	41
4.5	MACROESTRUTURAS E MICROESTRUTURAS SOLIDIFICADAS	42
4.6	ANÁLISES	44
4.6.1	Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS	44
4.6.2	Análise de macrossegregação por Fluorescência de Raios-X	45
4.6.3	Identificação de fases via Difração de Raios-X	45
4.7	PROPRIEDADES MECÂNICAS	46
4.7.1	Microdureza Vickers	46
4.7.2	Ensaio de tração	47
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	49
5.1	PERFIS TÉRMICOS E VARIÁVEIS TÉRMICAS DE SOLIDIFICAÇÃO	49
5.2	CÁLCULOS TERMODINÂMICOS VIA SIMULAÇÃO	57
5.3	MACROESTRUTURAS E MICROESTRUTURAS DE SOLIDIFICAÇÃO	61
5.4	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL POR ANÁLISES MEV/EDS	66
5.5	LEIS DE CRESCIMENTO MICROESTRUTURAL	71
5.6	ANÁLISE DE MACROSSEGREGAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DE FASES	75
5.7	ENSAIO DE DUREZA VICKERS	78

5.8	ENSAIO DE TRAÇÃO.....	80
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>88</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>90</b>

## 1 INTRODUÇÃO

As ligas do sistema Sn-Pb, são as mais utilizadas para a interconexão dos microcomponentes eletrônicos. Tais ligas encontram extensivo uso, pois permitem condições de processamento por brasagem que são compatíveis com a maioria dos materiais, além de boas propriedades de brasagem, capacidade de fabricação, confiabilidade e baixo custo (ABTEW; SELVADURAY, 2000; CHENG; HUANG; PECHT, 2017). Apesar das boas propriedades apresentadas por ligas Sn-Pb, a presença do Chumbo (Pb), elemento tóxico para os humanos e para o meio ambiente (CHEN et al., 2013), fez com que surgissem diretrizes que restringem seu uso (ABTEW; SELVADURAY, 2000; EUROPEAN PARLIAMENT; COUNCIL OF THE EUROPEAN UNION, 2003; KOO et al., 2015). É neste contexto que de buscas por novas ligas não tóxicas, que surgem as ligas de brasagem livres de chumbo (do inglês, *Lead-Free Solder Alloys*).

Dentre as várias ligas disponíveis, as ligas do sistema Sn-Bi são consideradas como uma alternativa de sucesso para o processo de readequação de ligas para aplicações na indústria eletrônica. A composição eutética é Sn-58%Bi e apresenta um baixo ponto de fusão, 139°C, tornando-se uma liga adequada para a brasagem de dispositivos ou componentes sensíveis à temperatura, pois seu baixo ponto de fusão pode evitar danos térmicos durante o processo de brasagem. Além disso, ligas Sn-Bi são potenciais materiais de interface térmica (MIT, ou do inglês, *Thermal Interface Material*) com finalidade de dissipar calor em circuitos integrados de alta potência (DA SILVA et al., 2019; PAIXÃO et al., 2020; SILVA et al., 2019; ZHANG et al., 2014).

As ligas à base de Sn-Bi apresentam diversas vantagens, como boa resistência da junta, adequados níveis de resistência mecânica e resistência a fluência, baixo coeficiente de expansão térmica, e baixo custo (ASRYAN; MIKULA, 2004; CHEN et al., 2013; PAIXÃO et al., 2020; SILVA et al., 2017; TSAI; HU, 2009; YANG; ZHANG; SONG, 2021). No entanto, exibem desvantagens, como baixa ductilidade, baixo nível de molhamento em substratos metálicos (principalmente o Cu), e o engrossamento da camada de compostos intermetálicos interfaciais Cu-Sn, durante o envelhecimento térmico, o que degrada as propriedades mecânicas da liga de solda Sn-Bi (MA; WU, 2015; MOKHTARI et al., 2016; ZHOU et al., 2019). No intuito de minimizar e até eliminar tais desvantagens, adições de elementos de liga, como por exemplo de Ag,

Zn, Ni e Ce têm sido realizadas (SUN; LI; CHAN, 2014; ZHANG; ZOU; ZHANG, 2010; ZHU et al., 2009).

Dentre estes elementos de liga, destaca-se o zinco (Zn). Chen *et al.* (2013) e Sakuyama *et al.* (2009) reportaram que adição de Zn na liga eutética Sn-58%Bi diminuiu o tamanho da camada de reação, alterou o nível de molhamento, além de promover uma microestrutura final com duas estruturas eutéticas: Eutético binário Sn+Zn e eutético ternário Sn+Bi+Zn. Zhou e colaboradores (2018) descreveram que o Zn refinou a microestrutura da liga eutética Sn-58%Bi, além de modificar o modo de fratura com tendência para um caráter dúctil. Zhu *et al.* (2009) citaram um refino microestrutural e uma redução na segregação de Bi em uma liga hipereutética Sn-Bi.

Portanto, conhecendo que na literatura ainda existe uma lacuna no relato de inter-relações entre variáveis térmicas de solidificação, microestrutura e propriedades mecânicas de ligas Sn-Bi-Zn, a presente pesquisa objetiva estudar o comportamento de solidificação da liga hipoeutética Sn-34%Bi com adições de baixos e altos teores de Zn, realizando o levantamento de leis de crescimento microestrutural e relações tipo Hall-Petch. O teor de Bi escolhido baseia-se em dois pontos: *i.* microestrutura e melhores propriedades da liga binária Sn-34%Bi estudada por Silva (2016); *ii.* uso de ligas com menores teores de Bi, a fim de evitar redução da tenacidade devido ao bismuto.

## 2 OBJETIVO

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho objetiva entender o efeito de adições de zinco (0,5 e 9% em peso) nos parâmetros térmicos de solidificação, microestrutura e propriedades mecânicas da liga hipoeutética Sn-34%Bi solidificada direcionalmente em regime transiente de fluxo de calor.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- I. Analisar o efeito do teor de Zn nas temperaturas das transformações, caminhos de solidificação e fração de fases com auxílio do software Thermo-Calc;
- II. Avaliar a influência do Zn nos parâmetros térmicos de solidificação, como velocidade de crescimento da isoterma *liquidus* ( $V_L$ ) e taxa de resfriamento ( $\dot{T}_L$ );
- III. Examinar o efeito do Zn nas macroestruturas e microestruturas solidificadas em função da posição, com quantificação dos parâmetros microestruturais como espaçamentos dendríticos ( $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  e  $\lambda_3$ );
- IV. Correlacionar e entender os parâmetros térmicos e microestruturais, a fim de estabelecer leis experimentais de crescimento microestrutural e detectar o efeito do Zn na escala do arranjo dendrítico;
- V. Discutir e entender como o Zn afeta os perfis concentração do Sn e Bi ao longo dos lingotes solidificados;
- VI. Examinar o efeito do Zn na microdureza e nas propriedades mecânicas de tração (Limite de Escoamento- $\sigma_e$ ; Limite de Resistência à Tração- $\sigma_u$  e Alongamento Específico- $\delta$ ) da liga hipoeutética Sn-34%Bi.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 SOLIDIFICAÇÃO DE METAIS E LIGAS

A solidificação é um dos processos de fabricação mais antigos, sendo o responsável pela produção de diversos produtos presentes no nosso cotidiano. Com exceção dos produtos produzidos por técnicas de eletrodeposição e metalurgia do pó, todos os demais passam pelo processo de solidificação em algum estágio de sua fabricação. O processo consiste, macroscopicamente falando, da transformação da matéria líquida em matéria sólida (GARCIA, 2007; JAOUDE, 2014).

Quando abordamos a solidificação por um ponto de vista microscópico, a mesma pode ser tratada como sendo um processo de duas etapas consecutivas: nucleação, etapa que envolve a formação de partículas de sólido envolvida por material líquido e a etapa crescimento, a qual ocorre após a consolidação do núcleo sólido (DANTZIG; RAPPAZ, 2016). Estes núcleos crescem gradativamente dando origem a cristais, que à medida que a energia térmica é retirada ao longo do sistema metal/molde, formam uma rede de unidades cristalinas denominadas de grãos, resultando na transformação da fase do material, de líquida para sólida. Esta transformação de fase ocorre quando o material no estado líquido alcança, durante o resfriamento, as condições termodinâmicas favoráveis para que ocorra a transformação de fase (DANTZIG; RAPPAZ, 2016; GARCIA, 2007).

A solidificação influencia nas propriedades finais do material por meio da microestrutura que se forma imediatamente após a solidificação. Esta microestrutura resultante pode ser a final, de maneira em que afeta diretamente as propriedades mecânicas do produto e em outros casos, pode ser seguida por tratamento térmico ou outros para modificar ainda mais a microestrutura de solidificação (GARCIA, 2001). As propriedades mecânicas do material irão depender de aspectos microestruturais como por exemplo tamanho de grão, espaçamento dendrítico, espaçamentos lamelares ou fibrosos, da heterogeneidade da composição química, tamanho e forma das inclusões, e das porosidades formadas. Por sua vez, esses aspectos dependem das condições impostas no processo de solidificação, como variáveis térmicas e estruturais. A Figura 1 apresenta um esquema com os fenômenos que ocorrem durante a solidificação de um metal.

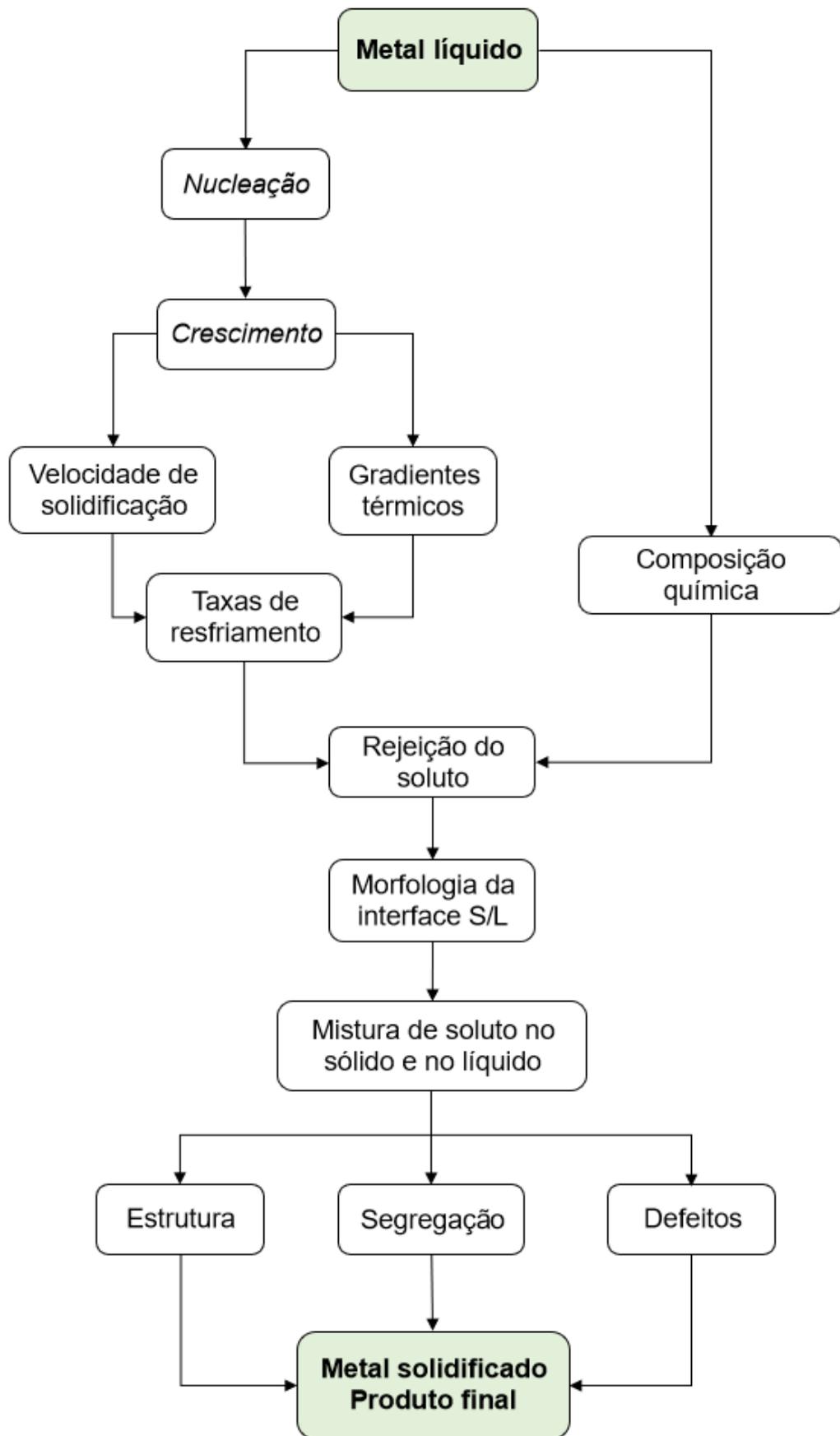


Figura 1. Encadeamento de fenômenos durante a solidificação de um metal. Fonte: (GARCIA, 2007).

A temperatura em que o metal líquido se encontra e o grau de pureza da composição química são as primeiras variáveis de influência, juntamente com a intensidade das correntes convectivas dentro do molde. O molde apresenta a função de extrair calor do metal líquido para que ele possa solidificar, além de conferir a forma da peça final. Este ainda pode apresentar alta ou baixa absorção de calor, influenciando diretamente na taxa de resfriamento da peça. A termodinâmica do processo irá impor uma rejeição de impurezas e defeitos que dependerão do grau de pureza do metal líquido, tendo como consequência o movimento das espécies associado à transferência de calor. Essa conjugação de transferência de massa e calor irá impor condições que determinarão a morfologia de crescimento e arranjo da estrutura. Para o caso dos metais puros, a componente transferência de massa é minimizada devido à ausência de soluto (GARCIA, 2007).

A técnica da solidificação direcional tem sido bastante utilizada em estudos de caracterização de aspectos da macroestrutura, da microestrutura e sua correlação com parâmetros térmicos e como variam ao decorrer do tempo. Com esta técnica, o fenômeno da solidificação pode ser investigado experimentalmente em função da direção na qual o fluxo de calor é extraído e do sentido de avanço da frente de solidificação (JAOUDE, 2014; SILVA, 2016).

De modo geral, os estudos com a técnica de solidificação direcional podem ser divididos em duas categorias: aqueles que tratam da solidificação em condições estacionárias de fluxo de calor e os que abordam a solidificação em regime transitório (SILVA, 2016). No caso da solidificação em condições estacionárias, as variáveis térmicas como o gradiente de temperatura ( $G$ ) e velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* ( $V_L$ ) são controladas independentemente e mantidos constantes ao longo do experimento como ocorre nos processos que utilizam a técnica Bridgman/Stockbarger (ROSA et al., 2008), ilustrado na Figura 2.

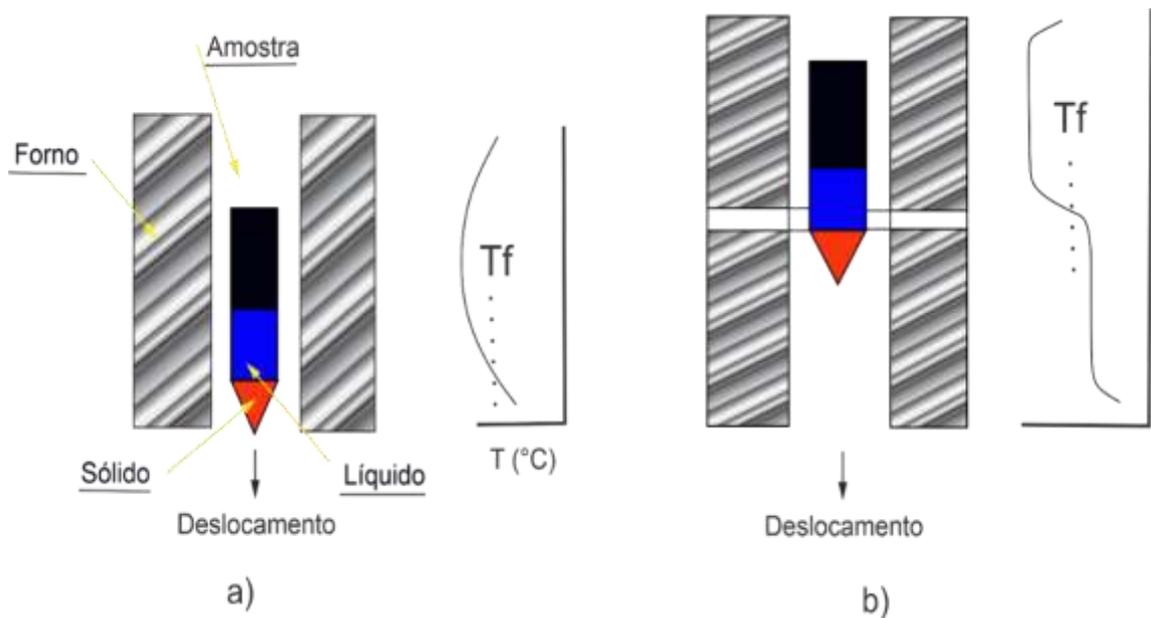


Figura 2. Técnicas experimentais de solidificação unidirecional em condições estacionárias de fluxo de calor: (a) vertical com deslocamento do forno; (b) vertical com deslocamento da amostra. Fonte: (GARCIA, 2001).

As técnicas de Bridgman e Stockbarger, em homenagem aos P.W. Bridgman (1882-1961) e D.C. Stockbarger (1895-1952) eram utilizadas principalmente para o cultivo de lingotes de cristal único. No entanto, a aplicação se estendeu à solidificação de materiais multicomponentes, multifásicos e multicristalinos (GARCIA, 2007). Ambos os métodos envolvem aquecimento uma liga com uma composição nominal ( $C_0$ ) acima de seu ponto de fusão ( $T_F$ ) e resfriando lentamente a partir de uma extremidade, criando uma interface móvel sólido-líquido (também chamada de frente de solidificação) em um gradiente de temperatura ( $G$ ). No método Bridgman, representado pela Figura 2a, a amostra é fixa e o gradiente de temperatura do forno é gradualmente deslocado aplicando cuidadosamente uma taxa de resfriamento para controlar as temperaturas das zonas quente e fria. O método Stockbarger, representado na Figura 2b, envolve o deslocamento relativo da amostra com certa velocidade em um gradiente de temperatura fixo imposto pelas zonas quentes e frias do forno (BALINT et al., 2000; JAOUDE, 2014). Devido às características muito semelhantes das duas técnicas, atualmente é bastante comum chamar qualquer forno com gradiente de temperatura de “forno Bridgman-Stockbarger”.

Estas técnicas apresentam grande utilidade na determinação de relações quantitativas entre aspectos da microestrutura, como os espaçamentos

interdendríticos, e as variáveis térmicas da solidificação, já que permitem analisar a influência de cada variável de forma independente e permite um mapeamento experimental de parâmetros microestruturais em um espectro mais amplo da amostra solidificada. A grande maioria dos resultados experimentais de espaçamentos dendríticos e os correspondentes modelos teóricos de crescimento dendrítico existentes na literatura enquadram-se dentro desta categoria de análise (GARCIA, 2007). No caso da solidificação em regime transiente, o gradiente de temperatura ( $G$ ) e velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* ( $V_L$ ) variam livremente com o tempo e com a posição no interior do metal, mas de forma interdependente ( $\dot{T}_L = G \cdot V_L$ ) (ROSA et al., 2008). Neste contexto, o fenômeno da solidificação pode ser investigado experimentalmente em função da direção na qual o fluxo de calor é extraído e do sentido de avanço da frente de solidificação. A técnica se apresenta experimentalmente em diferentes condições: vertical ascendente, vertical descendente e horizontal. A Figura 3 apresenta esquematicamente como ocorre a extração de calor em cada situação.

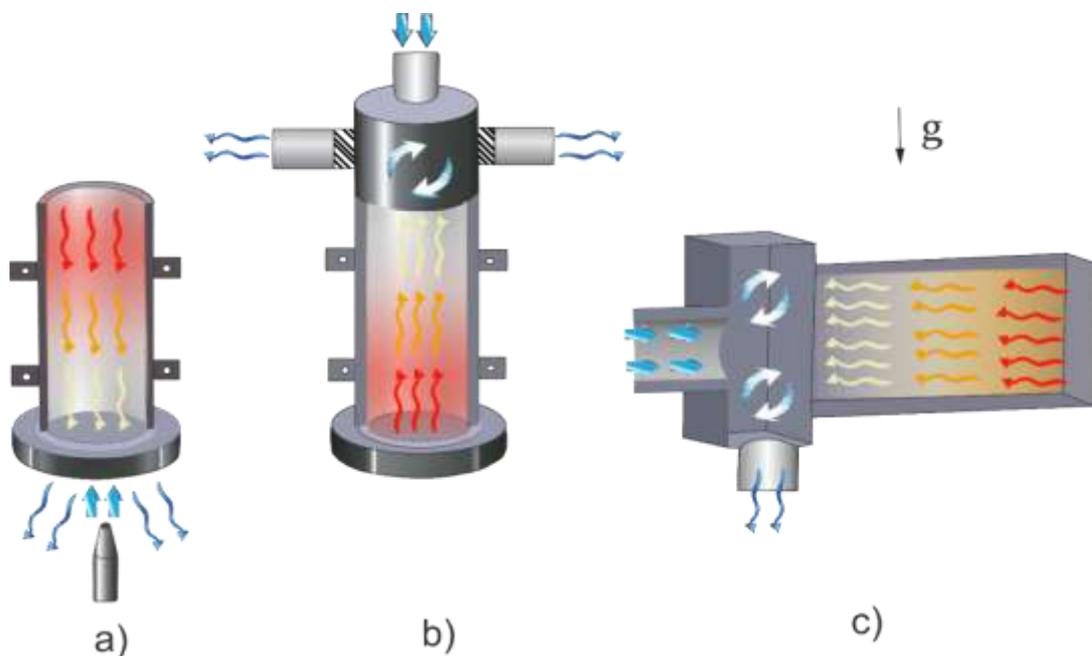


Figura 3. Técnicas experimentais de solidificação unidirecional em regime transiente: (a) vertical ascendente; (b) vertical descendente; (c) horizontal, onde  $g$  representa a ação da gravidade. Fonte: Adaptado (COSTA, 2016).

A solidificação unidirecional vertical ascendente, apresentada na Figura 3a, tem como fundamento receber o metal em estado líquido e possibilitar a solidificação de forma que a extração de calor necessária para a transformação do líquido em sólido ocorra de forma vertical e de baixo para cima (GLICKSMAN, 2011; MOURA, 2020; TOLEDO, 2013). Nesta condição, a solidificação evolui em sentido contrário ao da ação da gravidade e, conseqüentemente, o peso próprio do lingote atua no sentido de favorecer o contato térmico com a base refrigerada.

Tratando-se da solidificação unidirecional vertical descendente, a qual pode ser vista na Figura 3b, ela é bastante similar a solidificação ascendente quanto a sua estruturação. Nesta condição, a solidificação ocorre no mesmo sentido da ação da força gravitacional, com a força peso atuando no sentido de deslocar o lingote do contato com a base refrigerada, isto proporciona mais precocemente no processo uma situação de maior resistência térmica a passagem de calor do lingote em direção ao fluxo de refrigeração, quando comparada com a solidificação ascendente (MOURA, 2020; TOLEDO, 2013).

Já na solidificação unidirecional horizontal, exibida na Figura 3c, a configuração é a mais complexa sob ponto de vista de determinação das variáveis térmicas de solidificação. Neste caso, o processo pode ser conduzido de duas diferentes maneiras: pelo vazamento de metal líquido dentro de molde isolado termicamente nas laterais e com o calor retirado por uma das extremidades por meio de um bloco maciço metálico ou uma câmara de refrigeração, ou por meio de um sistema semelhante, porém que permita fundir o metal em seu interior até que uma determinada temperatura seja alcançada, a partir da qual a refrigeração se inicia (GLICKSMAN, 2011; MOURA, 2020; TOLEDO, 2013).

Como a maioria dos processos industriais de solidificação ocorre em condições de regime transiente, é muito importante o estudo teórico-experimental da influência das variáveis térmicas sobre os parâmetros de macroestrutura e microestrutura resultantes do processo de solidificação unidirecional (ROCHA; SIQUEIRA; GARCIA, 2003).

### 3.2 RELAÇÃO ENTRE VARIÁVEIS TÉRMICAS DE SOLIDIFICAÇÃO E MICROESTRUTURA

O estudo da transferência de calor no processo de solidificação fundamenta-se na determinação da cinética de solidificação e na distribuição da temperatura no sistema metal/molde. Como já mencionado anteriormente, as microestruturas de solidificação influenciam diretamente nas propriedades mecânicas, em produtos fundidos e em produtos tratados termicamente. Essas microestruturas dependem das variáveis térmicas de solidificação, tais como taxa de resfriamento ( $\dot{T}_L$ ), gradiente de temperatura ( $G$ ) e velocidade de evolução das isotermas de transformação *liquidus* e *solidus* ( $V_L$  e  $V_S$ , respectivamente) (ROSA, 2007; SILVA, 2016).

Na determinação das variáveis térmicas de solidificação, ao igualar a temperatura da ponta da dendrita (interface líquido/sólido) à temperatura *liquidus*, é possível determinar velocidade de avanço da isoterma *liquidus*  $V_L$ , ou seja, velocidade da ponta da dendrita será igual à  $V_L$  (GARCIA, 2001; ROSA et al., 2008). A velocidade de solidificação nada mais é do que a velocidade na qual a interface sólido/líquido se propaga no procedimento de solidificação (GOMES, 2013). Com o decorrer da solidificação, a velocidade vai sendo reduzida quando estiver se aproximando do final do molde. Isso se deve ao fato de haver um aumento da resistência térmica da camada solidificada e com isso diminuindo a transmissão de energia para o final.

A formulação desta velocidade, está descrita na Equação 1, a qual é a razão entre a medida deslocada na frente de expansão ( $dP$ ) pelo tempo transcorrido ( $dT$ ).

$$V_L = \frac{dP}{dT} \quad \text{Equação 1}$$

À medida que a velocidade de solidificação aumenta, a microestrutura de solidificação de uma liga monofásica sofre uma transição de uma interface celular para dendrítica (ROSA et al., 2008). A Figura 4 mostra uma representação esquemática dessa influência na formação da microestrutura.

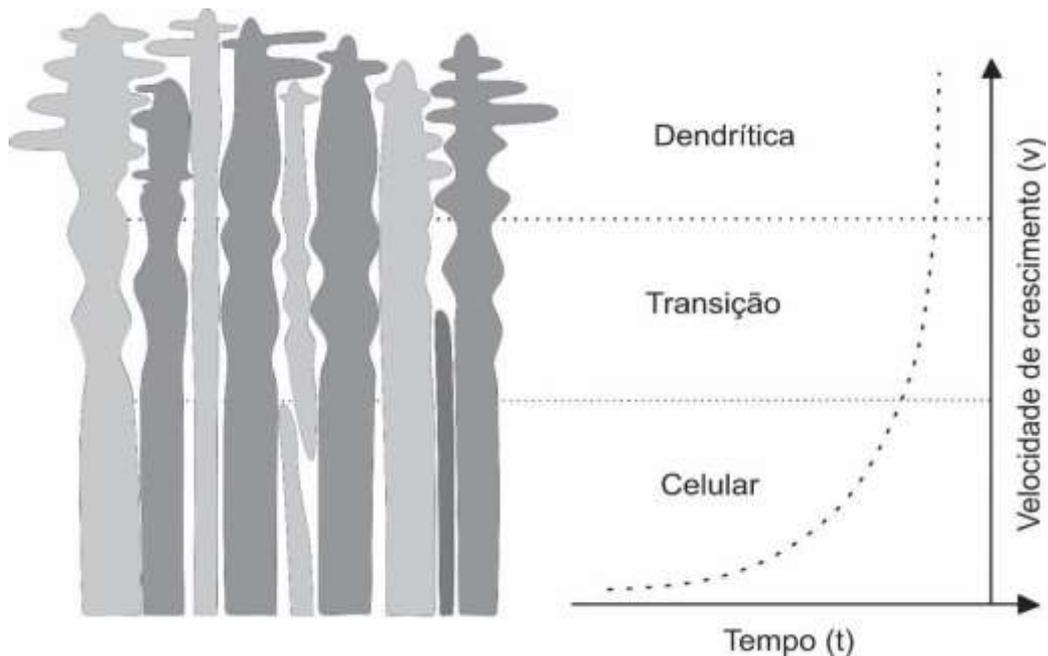


Figura 4. Representação esquemática da influência da velocidade na formação da microestrutura. Fonte: (ROSA et al., 2008).

Outra importante variável é o gradiente térmico. Em um processo de solidificação unidirecional o aumento do gradiente térmico favorece o surgimento de grãos, conseqüentemente, a obtenção de microestruturas mais refinadas. O gradiente térmico é a única das três variáveis na qual o processo de solidificação não possui controle, pois ela depende da taxa de resfriamento, do material e de outros fatores. A determinação desse gradiente de temperatura pode ser obtida através da diferença de temperatura que existe entre a interface já solidificada e o metal líquido logo à frente da interface (GARCIA, 2007; GOMES, 2013), conforme a Equação 2.

$$G = \frac{dT}{dP} \quad \text{Equação 2}$$

onde,  $G$  = gradiente térmico ( $^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ ),  $dT$  = variação de temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) e  $dP$  = diferença de posição.

Geralmente, valores de gradiente térmico, assim como a velocidade de solidificação tendem a ser reduzidas com o avanço do processo, já que existe a tendência de homogeneização da temperatura (equilíbrio).

A taxa de resfriamento está associada a redução de temperatura em função do tempo e é a variável térmica mais importante para a indústria metalúrgica, pois é uma

variável a qual é possível ter controle, sendo assim possível estimar a velocidade de solidificação e conseqüentemente o gradiente térmico no metal. Esta taxa de resfriamento é o produto da velocidade de solidificação com o gradiente local, conforme apresentado pela Equação 3 (GARCIA, 2007; GOMES, 2013).

$$\dot{T}_L = G \cdot V_L \quad \text{Equação 3}$$

Na literatura, há poucos modelos teóricos fundamentados em sistemas de solidificação unidirecional em condições transientes, que descrevem, por exemplo, o crescimento dendrítico. Desses modelos, os mais conhecidos e de maior aplicabilidade são os Modelos de Hunt-Lu e de Bouchard e Kirkaldy (HUNT, 1996; KIRKALDY, 1997), os quais buscam estabelecer relações entre parâmetros microestruturais e térmicos de solidificação na forma generalizada, conforme indica a Equação 4 a seguir:

$$(\lambda_c, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda) = c(v, G, \dot{T})^{-a} \quad \text{Equação 4}$$

onde “C” é uma constante que depende da composição da liga e “a” é um expoente, cuja determinação experimental é reportada na literatura para uma série de ligas.  $\lambda$ ,  $\lambda_c$ ,  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $\lambda_3$  são, respectivamente, os espaçamentos celulares e dendríticos primários, secundários, ternários e eutéticos (ou interfásico), G é o gradiente temperatura frente à isoterma *liquidus*, V é a velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* e  $\dot{T}$  é a taxa de resfriamento.

Neste contexto, existem leis experimentais genéricas para descrever a evolução dos espaçamentos eutéticos e dendríticos em função dos parâmetros térmicos de solidificação ( $V_L$  e  $\dot{T}_L$ ) para ligas metálicas (Tabela 1 e Tabela 2). A Tabela 3 apresenta leis de crescimento microestrutural para ligas do sistema à base do sistema Sn-Bi.

Tabela 1. Leis experimentais genéricas para descrever a evolução dos espaçamentos eutéticos ( $\lambda$ ) em função dos parâmetros térmicos de solidificação ( $V_L$  e  $\dot{T}_L$ ) para ligas metálicas (JACKSON e HUNT, 1966).

Parâmetro térmico	Relações $\lambda$ com $V_L$ e $\dot{T}_L$
Taxa de resfriamento - $\dot{T}_L$	$\lambda = a(\dot{T}_L)^{1/4}$
Velocidade de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i> - $V_L$	$\lambda = b(V_L)^{-1/2}$

\*a e b são constantes

Tabela 2. Leis experimentais genéricas para descrever a evolução dos espaçamentos dendríticos ( $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  e  $\lambda_3$ ) em função dos parâmetros térmicos de solidificação ( $V_L$  e  $\dot{T}_L$ ) para ligas metálicas (JACKSON e HUNT, 1966).

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

\*a e b são constantes

Tabela 3. Leis experimentais que descrevem a evolução dos espaçamentos dendríticos ( $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  e  $\lambda_3$ ) em função dos parâmetros térmicos de solidificação ( $V_L$  e  $\dot{T}_L$ ) para ligas a base de Sn-Bi solidificadas com condições de extração de calor transiente.

<b>Ligas à base de Sn-Bi</b>	<b>Relações <math>\lambda_1</math>, <math>\lambda_2</math> e <math>\lambda_3</math> com <math>V_L</math> e <math>\dot{T}_L</math></b>
Sn-52%Bi (SILVA et al., 2017)	$\lambda_1 = 310 (\dot{T}_L)^{-1/4}$ $\lambda_2 = 15,4 (V_L)^{-1/2}$ $\lambda_3 = 10,5 (\dot{T}_L)^{-1/4}$
Sn-34%Bi (SILVA et al., 2017)	$\lambda_2 = 8,8 (V_L)^{-1,1}$ $\lambda_1 = 64 (\dot{T}_L)^{-0,55}$ $\lambda_3 = 17 (\dot{T}_L)^{-0,55}$
Sn-40%Bi (OSÓRIO et al., 2013)	$\lambda_2 = k (\dot{T}_L)^{-0,53}$
Sn-34%Bi-0,7%Cu (SILVA; GARCIA; SPINELLI, 2016)	$\lambda_1 = 44 (\dot{T}_L)^{-1/4}$ $\lambda_2 = 12 (V_L)^{-2/3}$ $\lambda_3 = 20 (V_L)^{-1/4}$
Sn-33%Bi-2%Ag (SILVA; GARCIA; SPINELLI, 2016)	$\lambda_1 = 62(\dot{T}_L)^{-1/4}$ $\lambda_1 = 47(\dot{T}_L)^{-0,55}$ $\lambda_2 = 10 (V_L)^{-2/3}$ $\lambda_3 = 20 (\dot{T}_L)^{-1/4}$
Sn-52%Bi-1%Sb (PAIXÃO et al., 2020)	$\lambda_1 = 72 (\dot{T}_L)^{-1/3}$ $\lambda_2 = 11 (V_L)^{-1/2}$
Sn-52%Bi-2%Sb (PAIXÃO et al., 2020)	$\lambda_1 = 57 (\dot{T}_L)^{-1/4}$ $\lambda_2 = 11 (V_L)^{-1/2}$

### 3.3 MORFOLOGIAS DE CRESCIMENTO NA SOLIDIFICAÇÃO

As microestruturas resultantes do processo de solidificação estão relacionadas à morfologia da interface sólido/líquido. Durante a mudança de fase líquido/sólido, a composição química e as condições térmicas, por meio das quais ocorre a evolução da frente de solidificação, dão origem a distintas morfologias: planar, celular, dendrítica (ASM, 2001; GARCIA, 2001; GOULART, 2010; STEFANESCU; ROXANA, 1996).

### 3.3.1 Crescimento dendrítico

Processos industriais de fundição de ligas em moldes metálicos produzem materiais onde o constituinte pro-eutético, ou seja, aquele formado antes da temperatura eutética, solidifica-se assumindo estruturas dendríticas (GLICKSMAN, 2011).

A solidificação pode ocorrer em duas condições: a de equilíbrio e a fora de equilíbrio. Em condições de equilíbrio, a velocidade na qual a interface sólido/líquido se propaga é lenta o suficiente para que o soluto rejeitado seja homogeneizado ao volume do líquido por difusão e movimentação do fluido, desse modo, a interface permanece plana (GARCIA, 2007; GOULART, 2010).

Em casos de solidificação onde a velocidade de avanço da interface sólido/líquido não é suficientemente lenta para permitir a solidificação em equilíbrio, haverá a formação de uma camada enriquecida em soluto na região à frente desta interface, conforme ilustra a Figura 5a, considerando que a mistura de soluto no líquido ocorra apenas por difusão. Nessas condições, a interface planar poderá não ocorrer, sendo substituído por outro modo de solidificação. Ao se formar, a camada enriquecida em soluto só será termodinamicamente estável, caso sua temperatura esteja acima da temperatura *liquidus*. Quando ocorre da temperatura *liquidus* em algumas posições à frente da interface situar-se abaixo da temperatura real (ver Figura 5b), diz-se que o líquido à frente da interface está com super-resfriamento constitucional (SRC). Desse modo existência de somente líquido será instável, de maneira a coexistir sólido e líquido nessa camada enriquecida (ASM, 2001; CAMPBELL, 2012; CLEITON; SILVA, 2010; DE GOUVEIA, 2019; GARCIA, 2001; GOULART, 2010).

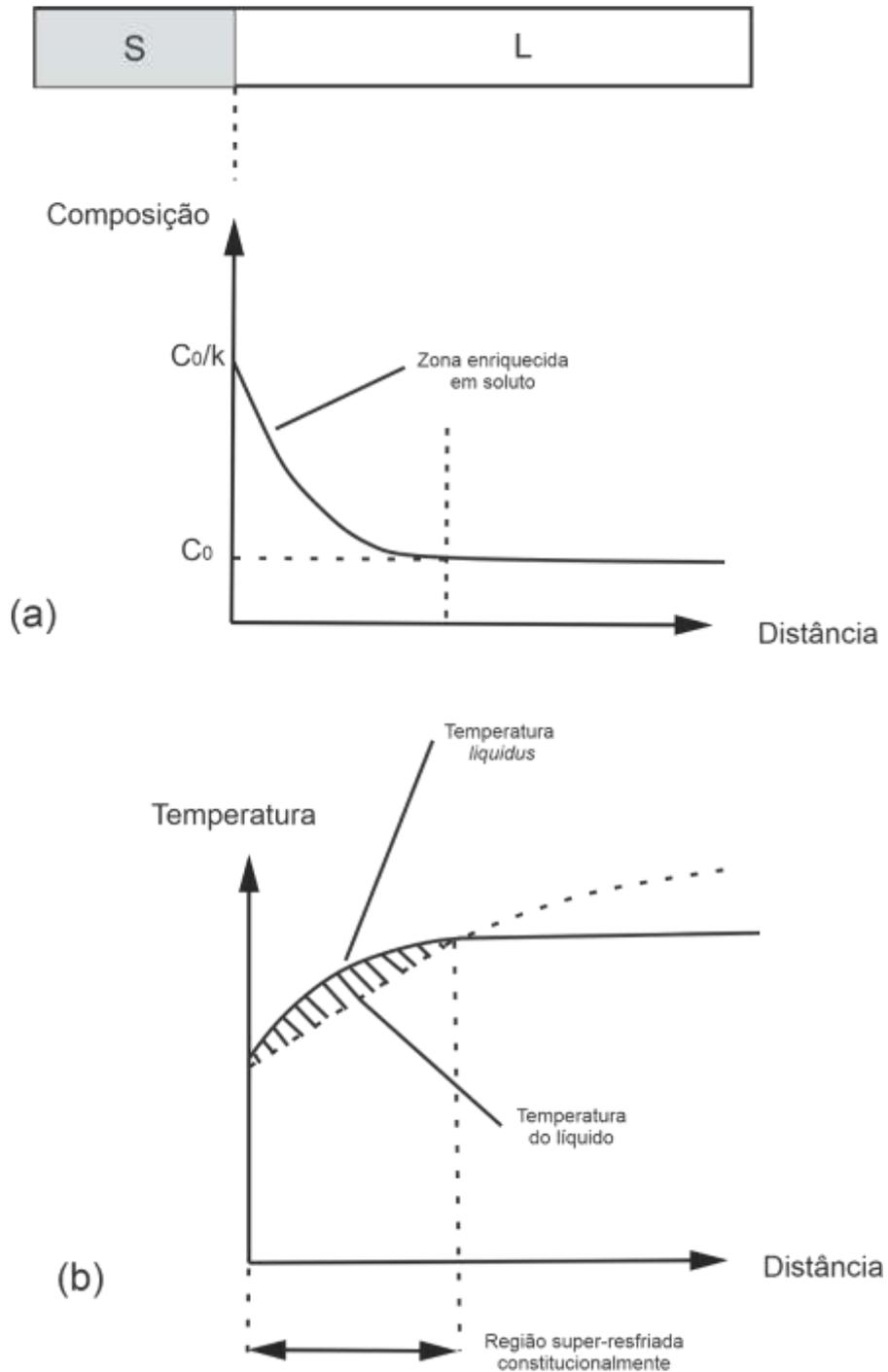


Figura 5. Solidificação sem difusão no sólido e difusão limitada no líquido: (a) Camada enriquecida de em soluto e (b) Super- resfriamento constitucional. Fonte: (CAMPBELL, 2012).

Este super-refriamento constitucional (SRC) provoca instabilidade na frente plana, desenvolvendo saliências, fazendo com que assumam morfologias mais complexas. A depender do valor do SRC, é possível obter diferentes morfologias sendo denominadas, por ordem crescente do valor de SRC como planar, celular e

dendrítica (GOULART, 2010). Um esquema é apresentado na Figura 6 onde mostra como os fatores como concentração de soluto ( $C_0$ ), velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* ( $V_L$ ), SRC e o gradiente térmico ( $G$ ), influenciam na formação das morfologias de solidificação (GOULART, 2010; STEFANESCU; ROXANA, 1996).

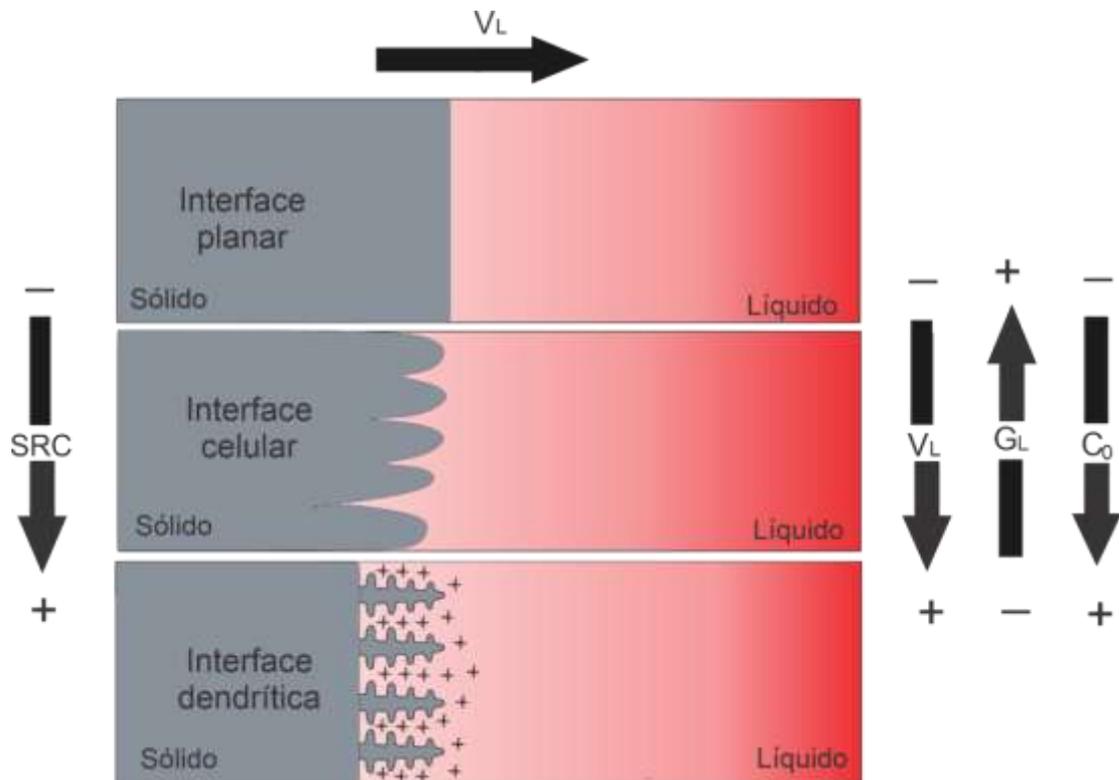


Figura 6. Representações esquemáticas da atuação das variáveis térmicas na formação das estruturas de solidificação. Fonte: (GARCIA, 2007).

Quando ocorre a solidificação na presença de uma pequena quantidade de Super-resfriamento Constitucional, a interface sólido/líquido planar pode se desestabilizar. Com a desestabilização desta interface, ocorre o início da formação de uma protuberância que se projeta a partir da interface no líquido super-resfriado, até um ponto em que o super-resfriamento seja apenas necessário para manter a força motriz do crescimento (STEFANESCU; ROXANA, 1996). Ao crescer, esta protuberância rejeita o soluto e a sua concentração lateral é maior do que em qualquer outro ponto do líquido, adquirindo uma forma instável que se estende por toda a interface. A partir da instabilidade interfacial desenvolve-se inicialmente a estrutura celular, com baixa velocidade de crescimento, perpendicularmente à interface sólido/líquido, e na direção de extração do fluxo de calor, sendo praticamente

independente da orientação cristalográfica (ASM, 2001; GARCIA, 2001; KURZ; FISHER, 1992; STEFANESCU; ROXANA, 1996).

Quando esta velocidade é aumentada e o gradiente de temperatura no líquido é reduzido, obtém-se uma instabilidade de maior ordem, surgindo perturbações laterais que são denominadas de ramificações ou braços secundários e acabam por definir claramente o tipo de estrutura conhecida como dendrítica, devido ao aumento da região super-resfriada. Sendo assim, em decorrência dos efeitos de natureza cristalográfica, a célula começa a mudar de forma inicialmente circular, apresentando uma forma tipo cruz de malta com os ramos cristalográficos primários e com a continuidade da rejeição de soluto, surgem os braços secundários perpendiculares aos ramos primários (GLICKSMAN, 2011; JACKSON, 2006; LIMA, 2016; SPINELLI et al., 2004; STEFANESCU; ROXANA, 1996).

A transição microestrutural de celular para dendrítica é relativamente difusa e ocorre a partir do início da influência do fator cristalográfico e termina quando é atingida a direção preferencial de crescimento com os braços dendríticos secundários já perfeitamente definidos. Nesta faixa de transição, a estrutura é nomeada celular/dendrítica, a qual ocorre somente para estreitas faixas de valores de gradiente e de velocidade de deslocamento da interface (STEFANESCU; ROXANA, 1996).

As distâncias entre centros de células e de ramificações ou braços dendríticos são definidas como espaçamentos intercelulares e interdendríticos e são utilizados para determinar os efeitos das variáveis de solidificação sobre a microestrutura formada (QUARESMA; CARLOS; GARCIA, 2000; ROSA, 2007; SILVA, 2016; STEFANESCU; ROXANA, 1996; TIRYAKIOĞLU, 2019). Os espaçamentos dendríticos primários e secundários apresentam influência direta sobre as propriedades mecânicas das ligas metálicas. Microestruturas dendríticas refinadas, com espaçamentos menores, são reconhecidas como superiores uma vez que proporcionam melhores propriedades mecânicas como, por exemplo, ductilidade e limite de resistência à tração (QUARESMA; CARLOS; GARCIA, 2000). A Figura 7 apresenta um esquema representativo dos espaçamentos dendríticos primário ( $\lambda_1$ ), secundário ( $\lambda_2$ ) e terciário ( $\lambda_3$ ).

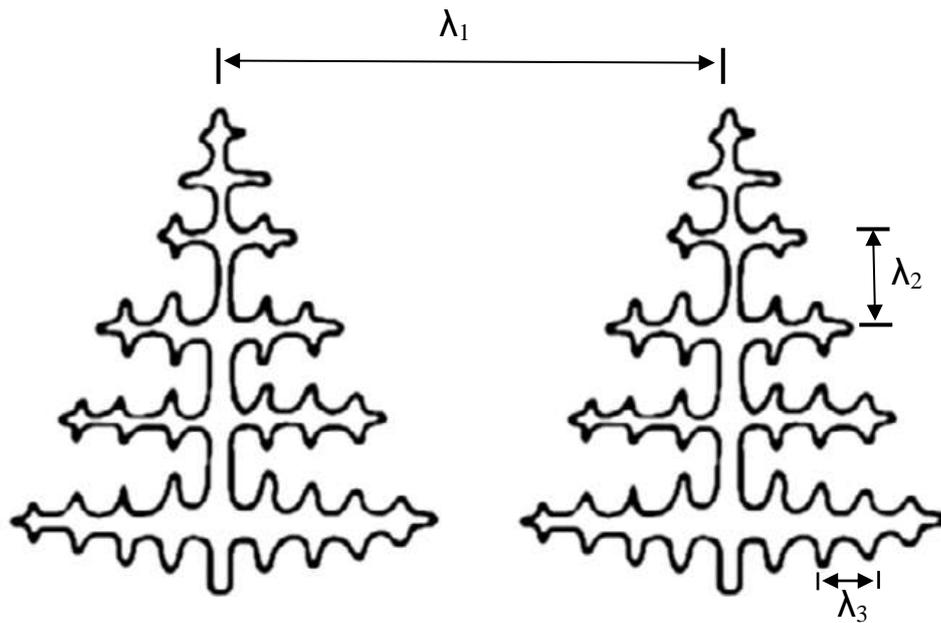


Figura 7. Esquema representativo das ramificações interdendríticas primárias ( $\lambda_1$ ), secundárias ( $\lambda_2$ ) e terciárias ( $\lambda_3$ ). Fonte: (GARCIA, 2007; GOULART, 2010).

### 3.3.2 Crescimento eutético

Uma liga eutética é assim chamada por apresentar a propriedade de ter sua temperatura de transformação líquido/sólido ( $T_E$  = Temperatura Eutética) menor que as temperaturas de fusão ( $T_f$ ) das fases constituintes da estrutura eutética. Essa característica foi responsável pela atribuição do nome eutético, que deriva do grego e significa “de fusão mais fácil” (GARCIA, 2007).

O diagrama eutético binário simples apresenta dois principais aspectos, que são a completa solubilidade no estado líquido e solubilidade parcial no estado sólido, e dois pares de linhas *liquidus* e *solidus*. As duas linhas *liquidus* encontram-se no ponto eutético ( $C_E$ ), e uma linha horizontal à temperatura eutética ( $T_E$ ) faz a conexão entre as duas soluções sólidas terminais, conforme é mostrado na Figura 8. Nesses diagramas, são encontradas três regiões monofásicas distintas  $\alpha$ ,  $\beta$  e líquida (L).

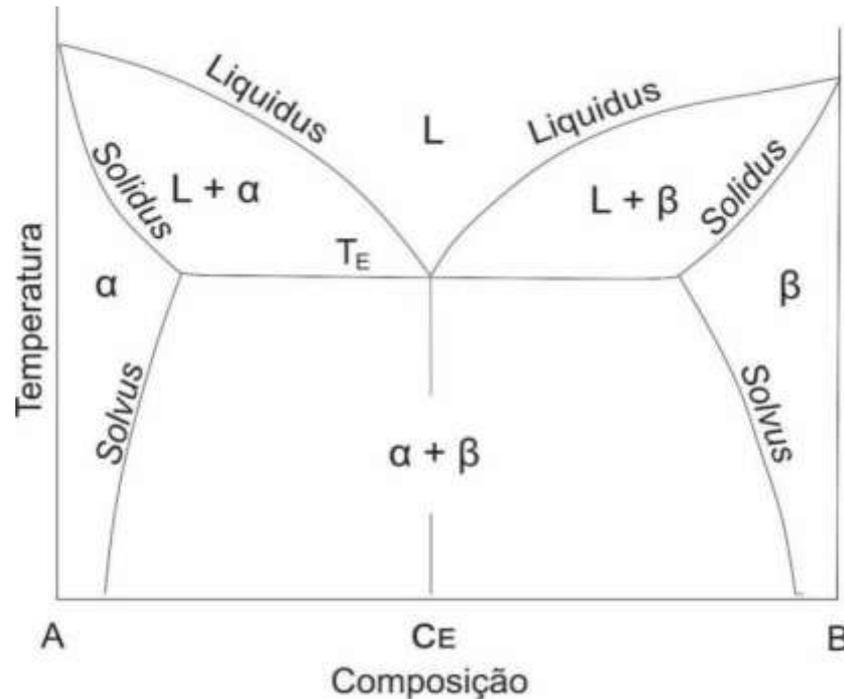


Figura 8. Diagrama binário de fases típico de uma liga eutética. Fonte: (STEFANESCU; ROXANA, 1996).

A reação característica de uma liga eutética envolve a transformação de uma fase líquida homogênea em duas ou mais fases sólidas. Observou-se que até quatro fases crescem simultaneamente a partir da fusão. No entanto, a maioria das ligas eutéticas tecnologicamente úteis consiste em duas fases. Para as ligas eutéticas binárias, o processo de solidificação compreende a nucleação e o crescimento de duas fases diferentes,  $\alpha$  e  $\beta$ , a partir da fase líquida ( $L \leftrightarrow \alpha + \beta$ ), tendo um crescimento cooperativo entre elas (OHNO, 1988).

Durante a solidificação eutética, a fase  $\alpha$  e  $\beta$  crescem lado a lado, como ilustrado na Figura 9a, e de forma cooperativa, onde os átomos rejeitados pela fase  $\alpha$  são utilizados pela fase  $\beta$  e vice-versa. A difusão do soluto ocorre lateralmente de uma fase à outra, fazendo com que o acúmulo de soluto à frente de cada fase diminua consideravelmente, sendo esta a razão principal para que ocorra o crescimento eutético. Ao acrescentar impureza em uma liga eutética pura, um coeficiente de distribuição de soluto é imposto entre as duas fases sólidas e o líquido, promovendo então um acúmulo dessa impureza no líquido à frente da interface, dando origem a um super-resfriamento. Conseqüentemente, faz com que a interface planar passe para a forma celular (Figura 9b), tendendo a crescer como lamelas

perpendicularmente à interface sólido/líquido. Com maiores adições de impurezas, ocorre a formação de estrutura dendrítica, como ilustrado na Figura 9c, a qual pode ser proveniente da fase  $\alpha$  ou  $\beta$  que constituem o eutético ou podendo ser ainda uma fase formada com a própria impureza (GARCIA, 2007; LLORCA; ORERA, 2006).

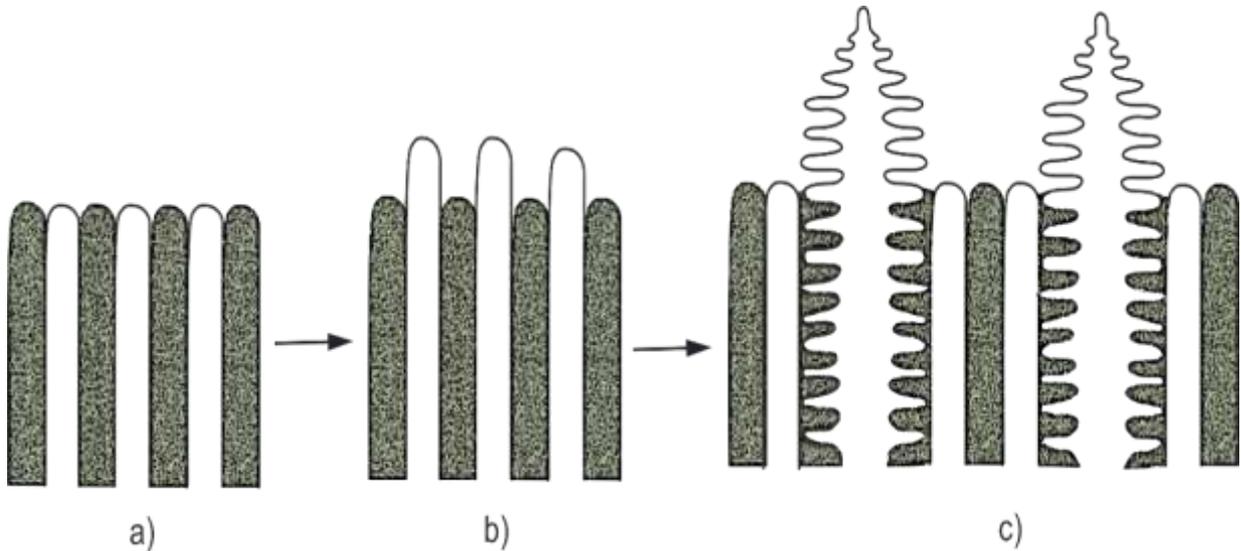


Figura 9. Representação de instabilidade da interface planar de uma das fases do eutético levando a formação de dendritas. Fonte: Adaptado de (KURZ; FISHER, 1992)

Analisando o diagrama de fase eutética, parece que uma estrutura eutética pode ser obtida apenas quando a composição é exatamente eutética. No entanto, dependendo das condições de crescimento, microestruturas eutéticas podem ser obtidas em composições não eutéticas, conforme ilustrado na Figura 10, a qual apresenta uma zona de crescimento acoplado (ZCA). Isso é possível porque o crescimento eutético é mais rápido do que o crescimento dendrítico, uma vez que o crescimento acoplado à difusão é muito mais rápido do que o crescimento dendrítico isolado. Isto é comprovado por um estudo realizado por Silveira e colaboradores (DA SILVEIRA et al., 2004), no qual realizaram uma investigação sobre a influência do nível de sub-resfriamento nas microestruturas de ligas Sn-Bi hipereutéticas. Foi observado que a nucleação e crescimento da liga Sn-65%Bi (em peso) com alto nível de sub-resfriamento, ocorreram dentro da zona acoplada, apesar de sua composição não eutética, como pode ser visto na Figura 10.

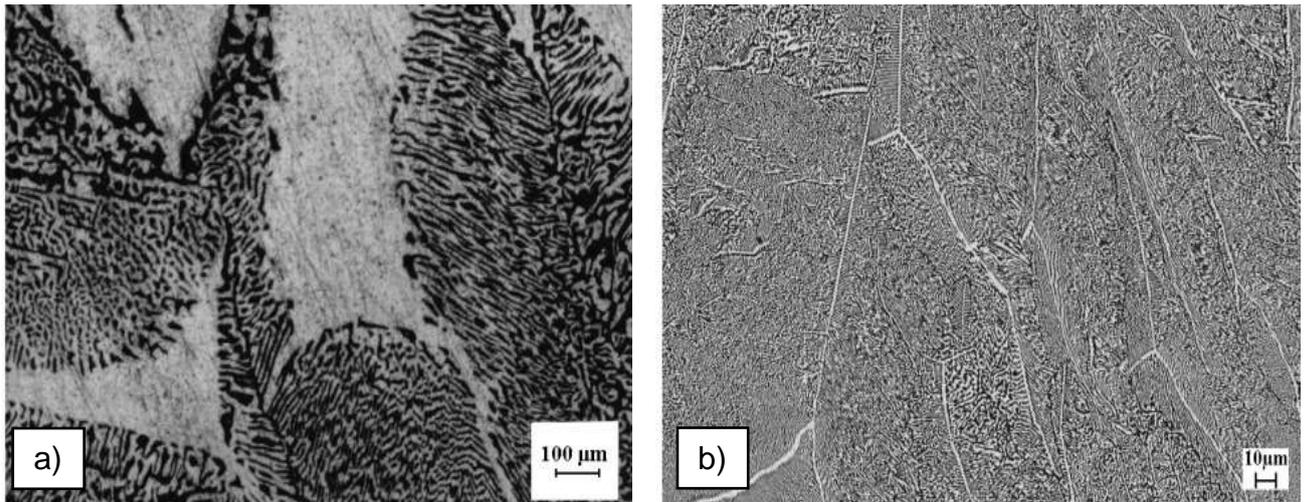


Figura 10. Alteração morfológica da liga hipereutética Sn-65%Bi com aumento do sub-resfriamento. (a) Baixo e (b) Alto nível de sub-resfriamento. Fonte: (DA SILVEIRA et al., 2004).

Por outro lado, no crescimento de ligas de composição eutética exata, em condições de altas velocidades de crescimento, podem eventualmente ocorrer a formação dendrítica (GARCIA, 2001; LLORCA; ORERA, 2006; ORERA et al., 2012; STEFANESCU; ROXANA, 1996).

Para definir a zona de crescimento acoplado, usa-se a relação de dependência da temperatura da interface com a velocidade de crescimento, juntamente com a temperatura das pontas dos dendritas de cristais  $\alpha$  e  $\beta$ . Assim, a região de crescimento acoplado é uma região dependente da composição e da velocidade de crescimento para as quais a morfologia eutética, ao invés de suas fases constituintes, conduzirá a frente de crescimento, obtendo assim uma microestrutura completamente eutética. Fora dessa zona de crescimento acoplado, a microestrutura será constituída de dendritas primárias com eutético compreendido entre suas ramificações (DA SILVEIRA et al., 2004; GARCIA, 2001). A

Figura 11 apresenta um diagrama contendo a zona de crescimento acoplado, na qual a Figura 11a é referente aos eutéticos regulares e a Figura 11b eutéticos regulares complexos, onde a fase  $\beta$  é a facetada.

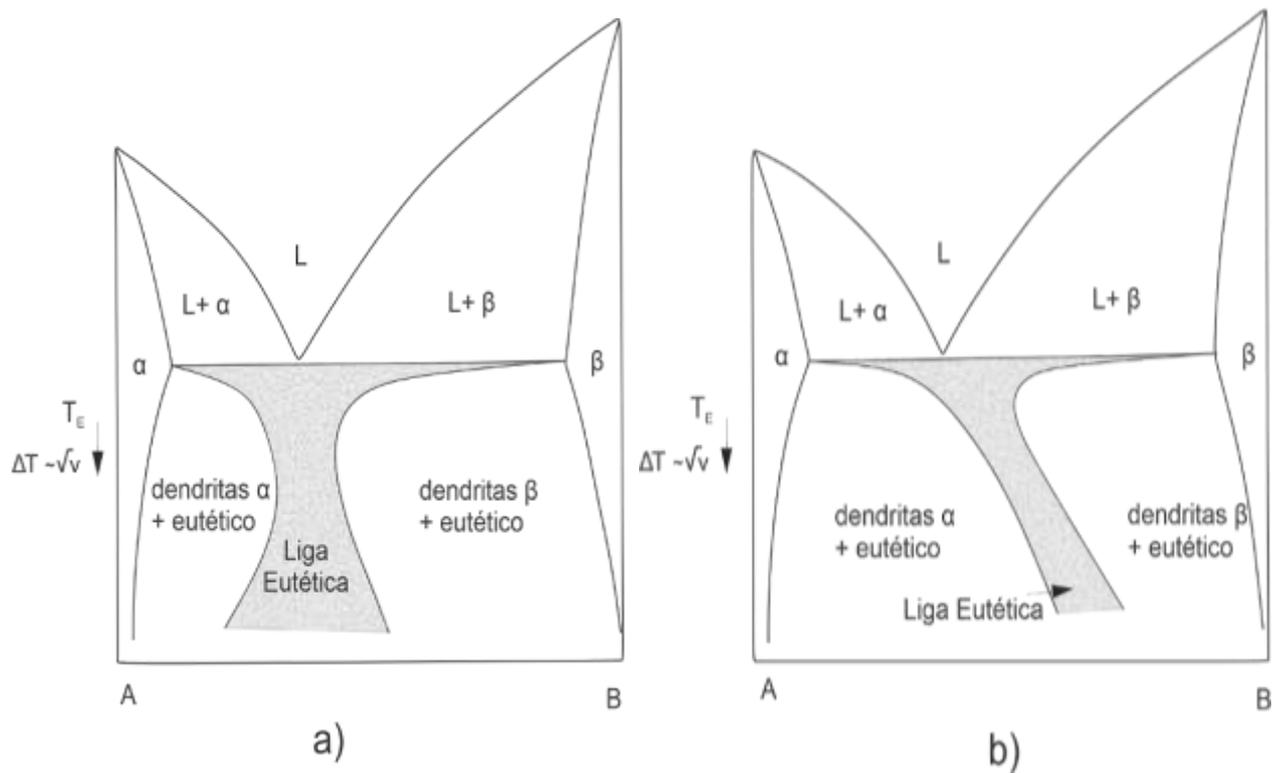


Figura 11. Zona de crescimento acoplado em diagramas de fases eutéticos (região sombreada): (a) região acoplada aproximadamente simétrica para eutéticos regulares e (b) região acoplada deslocada em eutéticos irregulares. Fonte: (GARCIA, 2007).

Foi constatado que o sistema Sn-Bi apresenta uma zona de crescimento acoplado assimétrica. Esta ZCA pode ser vista no diagrama de fases parcial Sn-Bi, conforme ilustrado na Figura 12, o qual foi construído por Gigliotti e colaboradores (GIGLIOTTI; POWELL; COLLIGAN, 1970). Para a construção deste diagrama, foram utilizadas diferentes concentrações de Bi e duas temperaturas de nucleação, sendo elas 130° e 134°C.

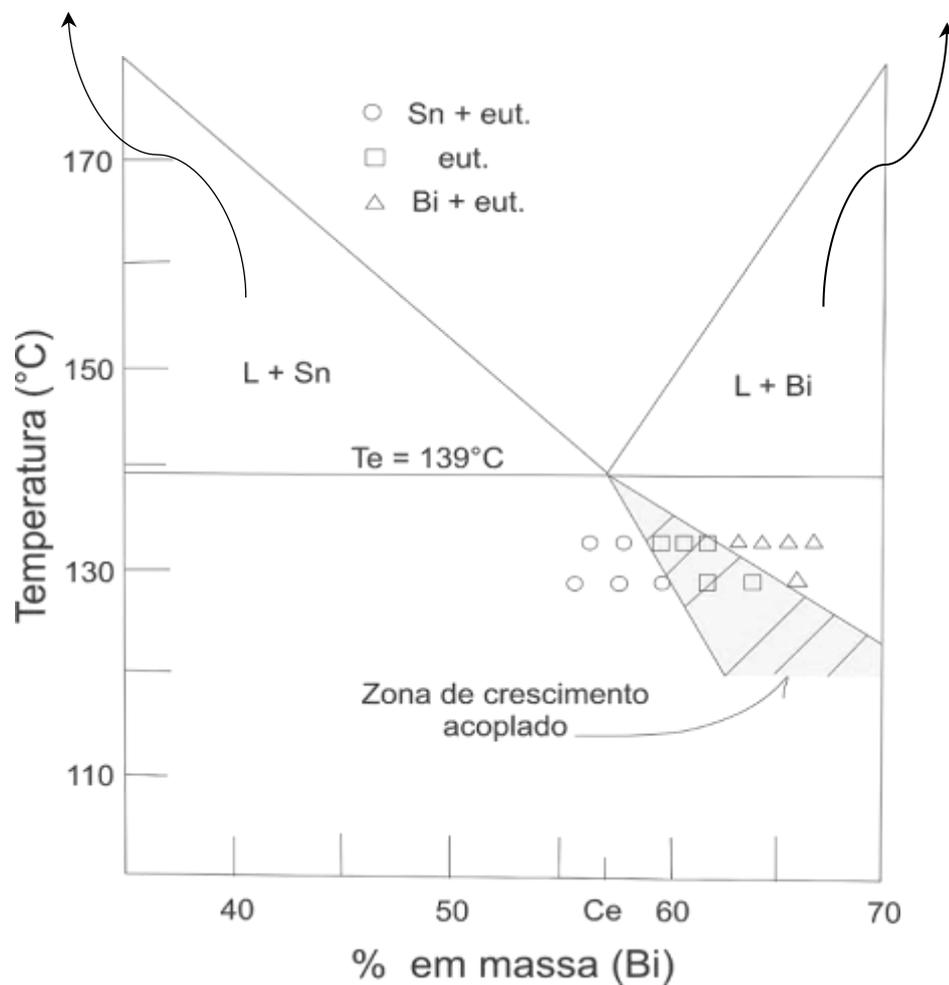
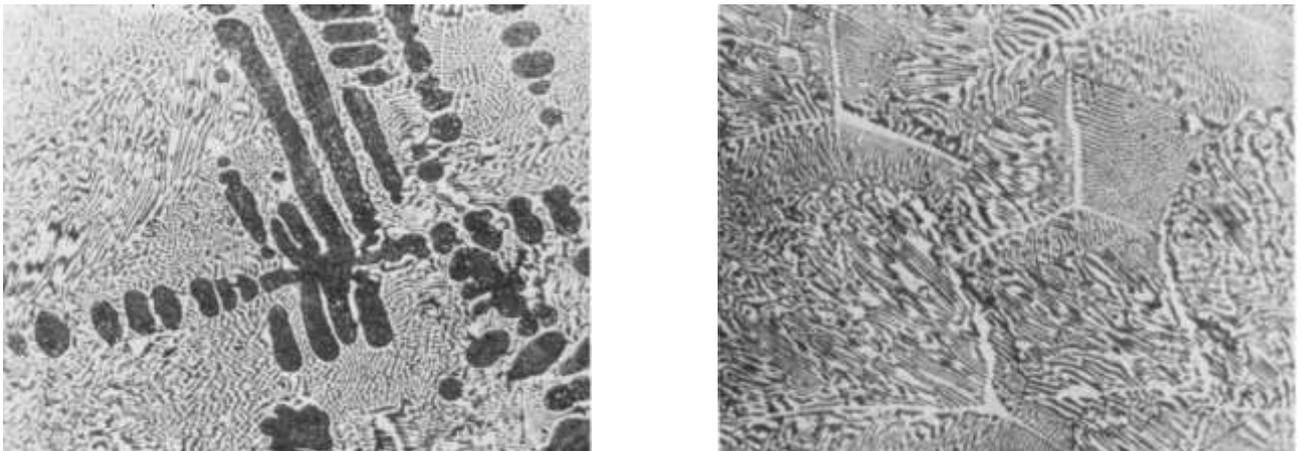


Figura 12. Diagrama de fases parcial Sn-Bi com zona de crescimento acoplado experimentalmente observada. Fonte: Adaptado de (GIGLIOTTI; POWELL; COLLIGAN, 1970).

No estudo em questão, obteve-se uma ampla gama de microestruturas para ligas hipoeutética, eutética e hipereutética descrevendo as fases encontradas para cada teor de Bi e temperatura de nucleação. Observou-se que na extremidade rica

em estanho da zona, a estrutura é principalmente irregular, com algumas áreas que são complexas regulares, com o Sn provavelmente sendo a fase em avanço. Em ligas obtidas na extremidade rica em bismuto da zona, a estrutura é regular complexa, caracterizada por um trifólio de bismuto, com ramos lamelares, sendo o trifólio uma indicação que o bismuto está determinando a estrutura eutética e, portanto, é a fase em avanço (FILHO, 1973; GIGLIOTTI; POWELL; COLLIGAN, 1970)

As microestruturas eutéticas podem apresentar grandes variedades morfológicas e podem ser reunidas por meio da seleção e distinção de determinadas características de sua microestrutura resultante, sendo classificadas em três categorias principais: estruturas regulares, estruturas regulares complexas e estruturas irregulares, de acordo com a Figura 13.

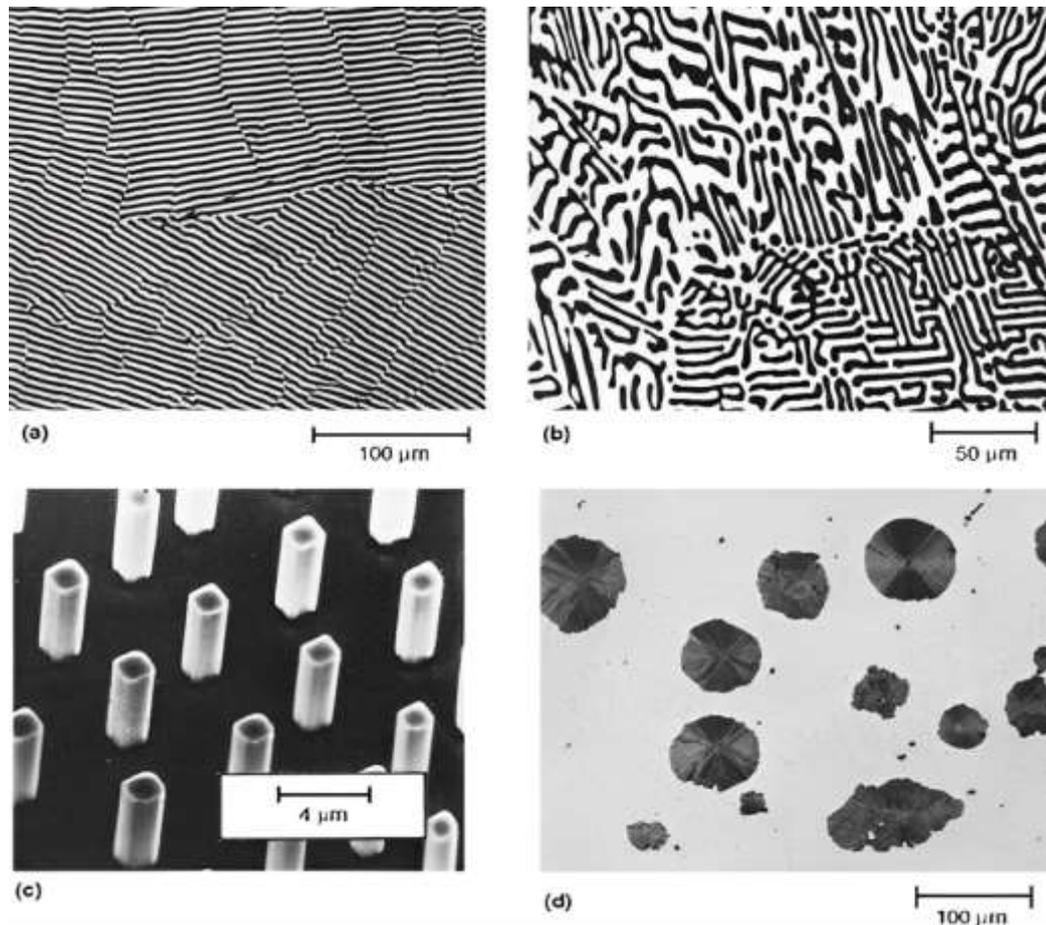


Figura 13. Microestruturas eutéticas (a) Regular Lamelar, (b) Irregular, (c) Regular Fibrosa e (d) Regular Globular. Fonte: (STEFANESCU; ROXANA, 1996).

A maioria das ligas eutéticas metálicas possuem estruturas regulares, as quais apresentam morfologia do tipo Difusa/Difusa e que consistem essencialmente em dois tipos de microestrutura: lamelares e fibrosas. A estrutura lamelar, representada na Figura 13a, é constituída por placas paralelas e alternadas das duas fases sólidas ( $\alpha$  e  $\beta$ ) que compõe o eutético binário, por outro lado, a estrutura fibrosa, é constituída de barras finas de uma das fases envolvida pela fase matriz, representada pela Figura 13c. Uma terceira forma de eutético regulares que, embora não seja muito comum, é os eutéticos globulares, mostrada na Figura 13d, podendo esses serem confundidos com eutéticos fibrosos, já que o formato depende da seção de observação. As ligas Sn-Pb, Sn-Zn e Al-Cu são alguns dos exemplos que apresentam estruturas regulares complexas. Ligas com estas estruturas, apresentam vasta possibilidade de aplicação, permitindo a produção de materiais com anisotropia de propriedades (GARCIA, 2001; GLICKSMAN, 2011).

Estruturas regulares complexas exibem morfologia do tipo Difusa/Facetada e apresenta duas regiões de aspecto distinto: uma delas com um padrão regular repetitivo e outra com orientação ao acaso. Alguns exemplos de ligas que apresentam essas estruturas são, Al-Si, Sn-Bi e Pb-Bi (GARCIA, 2007; GLICKSMAN, 2011). Estruturas irregulares, Figura 13d, apresentam morfologia do tipo Difusa/Facetada ou Facetada/Facetada e apresenta essencialmente orientações ao acaso das duas fases que constituem o eutético. Alguns exemplos de ligas com essas estruturas são Al-Si e Fe-C.

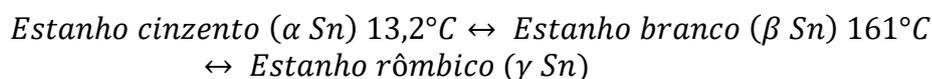
### 3.4 ESTANHO E SUAS LIGAS

O estanho é um elemento metálico que possui coloração prateada, sendo sólido nas condições normais de temperatura e pressão do meio ambiente (BARBOSA, 2014). O mesmo é chamado de 'elemento especiaria' porque um pouco dele está presente em todos os lugares, de maneiras essenciais para a qualidade de vida. Em um levantamento realizado em 2019 pela *International Tin Association* (ITA), o consumo anual de estanho foi de 359.200 toneladas, sendo usado em uma ampla variedade de produtos, incluindo carros, casas e eletrônicos. Dentre as diversas aplicações, a solda representa a maior parcela global do uso de estanho, apresentando em torno de 49% em 2019 (INTERNATIONALTIN, 2020), como pode ser observado na Figura 14.



Figura 14. Uso global de estanho por aplicação. Fonte: (INTERNATIONALTIN, 2020).

O estanho apresenta três formas alotrópicas conforme os seguintes equilíbrios de transição alotrópica de fases:



O  $\beta$ -Sn é a forma alotrópica mais conhecida e a qual possui maior variedade de aplicações domésticas e tecnológicas. O mesmo é estável na configuração tetragonal de corpo centrado (TCC). Acima de  $161^{\circ}\text{C}$ , o  $\beta$ -Sn converte-se em  $\gamma$ -Sn com estrutura cristalina r\^ombica que se funde a  $231,8^{\circ}\text{C}$  (FIORUCCI; FILHO; DE OLIVEIRA, 2012), apresentando comportamento mecânico de caráter frágil, isto é, ausência de deformação plástica em sua estrutura cristalina. Abaixo de  $13,2^{\circ}\text{C}$  tem-se a formação do  $\alpha$ -Sn, que possui como característica a fragilidade, devido a formação da praga do estanho (*Tin pest*). No entanto, a presença de elementos como Pb, Bi e Sb, suprimem a transição  $\beta\text{Sn} \rightarrow \alpha\text{Sn}$ . (PLUMBRIDGE, 2007).

O estanho é usado na brasagem de embalagens para alimentos, apresentando baixo ponto de fusão ( $232^{\circ}\text{C}$ ), baixa resistência mecânica e elevada ductilidade. A adição de elementos de liga como cobre, prata, antimônio, chumbo e zinco promove um aumento da resistência mecânica e introduz outras características específicas, como redução da temperatura de fusão e melhores propriedades anti-fricção no caso de mancais de deslizamento.

Na indústria eletrônica, o estanho é bastante utilizado para formação de ligas de soldas para unir componentes eletrônicos às placas de circuitos impressos ou aos fios. O sistema Sn-Pb constituiu o tipo de solda mais usada por muito tempo, apresentando uma composição aproximada de 63% de Sn e 37% de Pb (em peso), com ponto de fusão de 183°C (FIORUCCI; FILHO; DE OLIVEIRA, 2012). O baixo ponto de fusão dessas ligas, torna estes materiais ideais para unir metais por processos que envolvam aquecimento, com pouco ou nenhum dano em materiais sensíveis ao calor (BARBOSA, 2014). O chumbo, porém, devido a sua toxicidade, que traz danos ao ser humano e meio ambiente, teve seu uso na indústria eletrônica restrito por regulamentações ambientais (ROHS, 2006) tanto nacionais quanto de 20 blocos econômicos como a União Europeia, entrando em vigor no ano de 2006 (PUTTLITZ et al., 2004; TURBINI; BERNIER, 2004).

Diante de tal cenário, surgiu as ligas denominadas ligas de brasagem livres de chumbo, do inglês *lead-free solder alloys*. A

Tabela 4 apresenta algumas das principais ligas à base de Sn, candidatas a substitutas da liga Sn-37%Pb. Estas ligas substitutas devem apresentar características semelhantes as ligas Sn-37%Pb, como baixas temperaturas de fusão, boa resistência mecânica, bom nível de molhabilidade, alta disponibilidade e custo similar. Levando em consideração esses critérios, a liga Sn-58%Bi chama atenção, por atender aos critérios exigidos, além de apresentar um ponto de fusão bem inferior à liga Sn-37%Pb, sendo ideal para brasagem de baixas temperaturas (PUTTLITZ et al., 2004).

Tabela 4. Principais ligas a base de Sn. Fonte: Adaptado de (PUTTLITZ et al., 2004).

Sistema	Temperatura de fusão (°C)	Composição (% em peso)
Sn-Bi	138	Sn-58Bi
Sn-Zn	199	Sn-9Zn
Sn-In	118	Sn-52In
Sn-Bi	170	Sn-40Bi
Sn-Ag	221	Sn-3,5Ag
Sn-Cu	227	Sn-0,7Cu

### 3.4.1 Ligas Sn-Bi

Ligas Sn-Bi, com teores de Bi entre 30 e 60% em massa, estão ganhando considerável atenção para substituir ligas Sn-Pb em aplicação como ligas de brasagem em baixas temperaturas na indústria eletrônica. A liga Sn-58%Bi de composição eutética, apresenta baixo ponto de fusão em torno de 138°C, sendo assim classificada como uma liga de baixa temperatura, sendo ideal para brasagem de materiais sensíveis a temperaturas elevadas. Além disso, apresenta uma alta resistência mecânica (KOTADIA; HOWES; MANNAN, 2014; MONTESPERELLI et al., 2008), excelente resistência à fluência, baixo custo e baixo coeficiente de expansão térmica (CTE), reduzindo a incompatibilidade térmica local durante a brasagem em superfícies de material de CTE baixo, de maneira a estender a vida de fadiga térmica da junta de solda (LIU; TU, 2020; REN; WILDING; COLLINS, 2016).

A Figura 15 apresenta o diagrama de fases do sistema Sn-Bi. Na temperatura eutética o bismuto exibe solubilidade sólida significativa de 21% em peso no estanho, de modo que Bi precipita na fase rica em Sn no estado sólido a baixa temperatura. A microestrutura solidificada de um eutético depende da taxa de resfriamento, de modo que em baixas taxas obtém-se uma microestrutura eutética clássica, em que as duas fases constituintes se alternam, enquanto altas taxas podem inibir a formação da estrutura eutética, produzindo fases não previstas em equilíbrio termodinâmico (COSTA, 2016).

A estrutura eutética formada apresenta uma estrutura regular complexa, de modo que as lamelas não mantêm um padrão dentro da estrutura. A mesma é composta pelas fases  $\beta$ -Sn (regiões escuras) e Bi (regiões claras) (KOTADIA; HOWES; MANNAN, 2014; LAI; YE, 2016; SHEN et al., 2014; SHEN; SEPTIWERDANI; CHEN, 2012; SHEN; TAN; CHEN, 2013; WANG et al., 2017; ZU et al., 2007), conforme é mostrado na Figura 16.

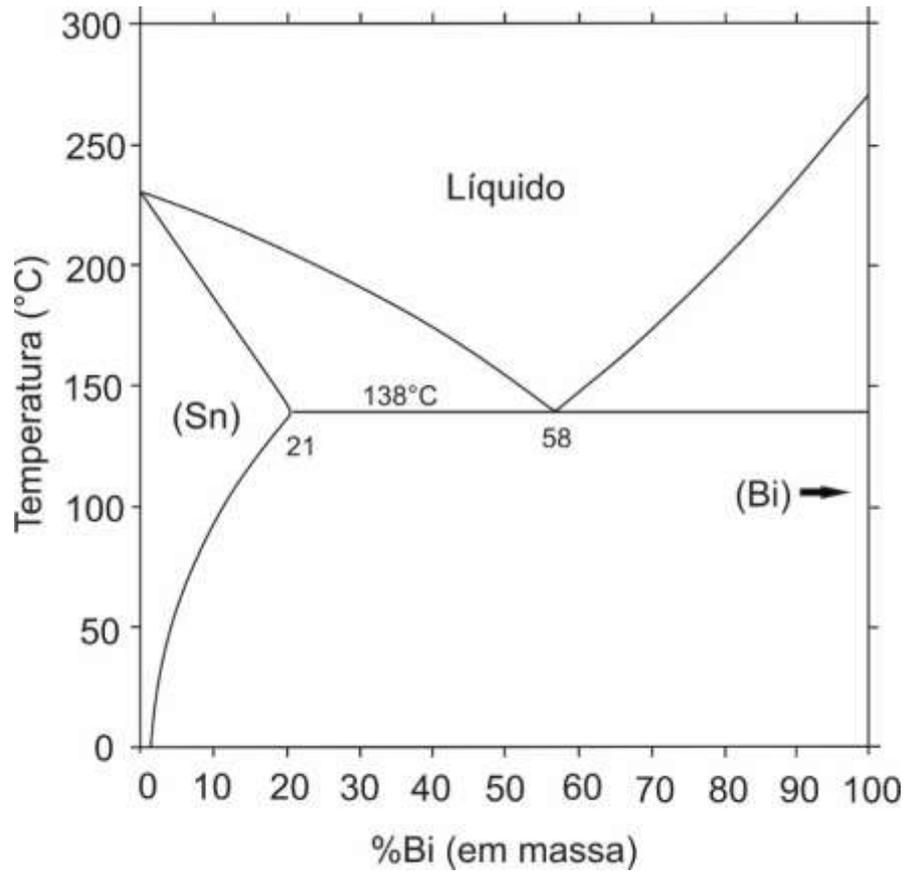


Figura 15. Diagrama de fases Sn-Bi. Fonte: ("Bi-Sn Phase Diagram & Computational Thermodynamics", 2022).

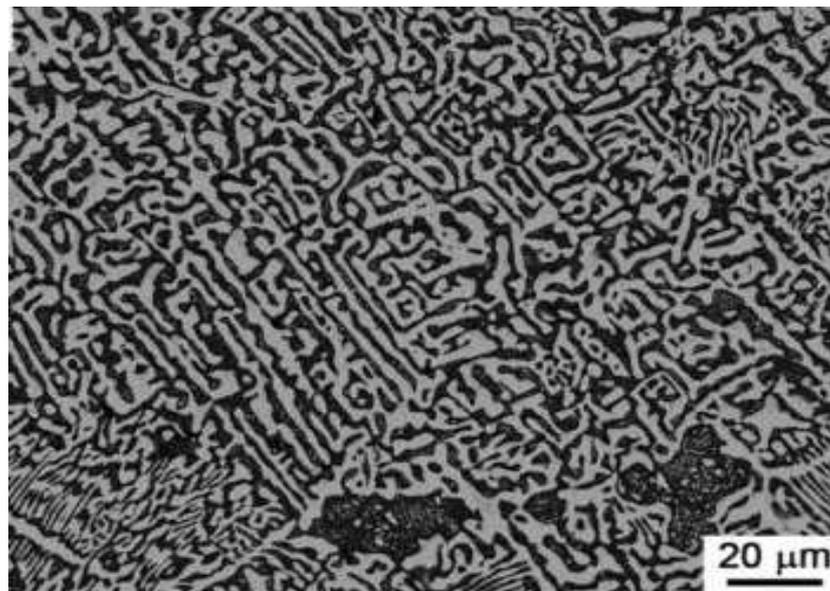


Figura 16. Imagens da microestrutura da liga de solda Sn-58%Bi. Fonte: (WANG et al., 2017).

Considerando uma liga hipoeutética, a solidificação inicialmente ocorre fora da zona de crescimento acoplado, formando-se dendritas ricas em Sn. À medida que a fase cresce, a fase líquida interdendrítica é enriquecida com Bi, entrando na zona de crescimento acoplado, levando a formação da fase eutética do tipo irregular, produzindo uma fase rica em Bi (de estrutura cristalina romboédrica) e uma fase rica em Sn (de estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado), conforme ilustrado na Figura 17. Portanto, a microestrutura final para ligas hipoeutética Sn-Bi é composta por dendritas ricas em Sn “decoradas” ou não com precipitados de Bi cercadas por uma mistura eutética (regular e/ou irregular)(LAI; YE, 2016; OSÓRIO et al., 2013; SILVA, 2016; WANG et al., 2017, 2019; ZU et al., 2007).

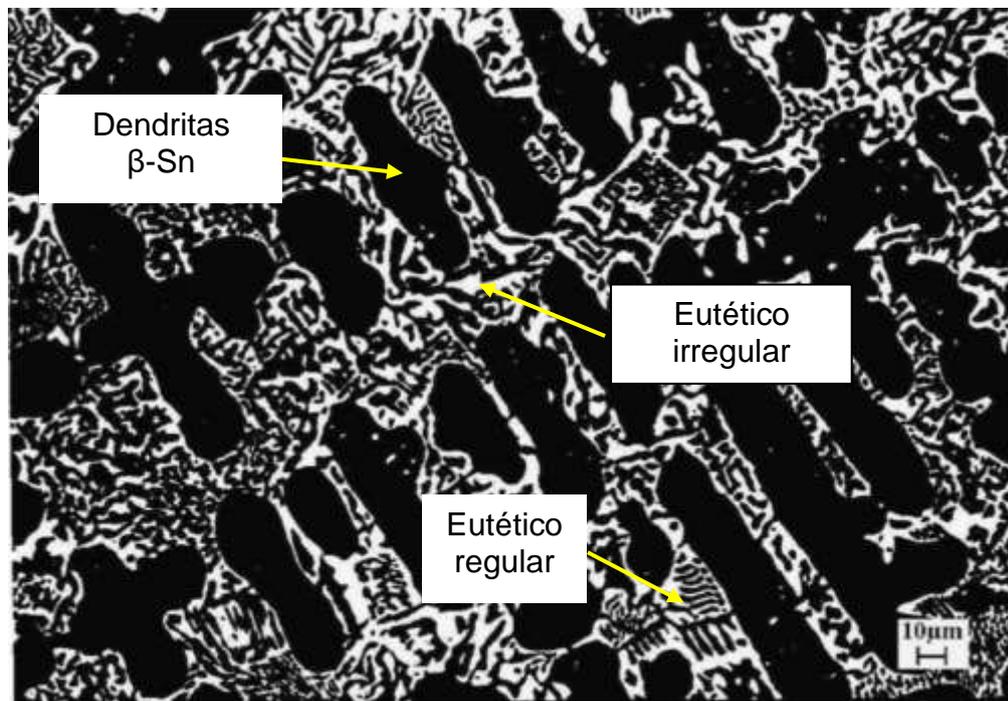


Figura 17. Microestrutura de liga hipoeutética Sn-47%Bi (em peso), destacando os eutéticos tipo irregular e regular. Fonte: (DA SILVEIRA et al., 2004).

Ligas de composição não eutéticas, em especial as ligas hipoeutética, apresentam melhores propriedades mecânicas quando comparadas com a liga eutética. Lai e Ye realizaram diversos estudos com ligas Sn-Bi com diferentes teores de bismuto (10; 20; 25; 35; 58%). Nos estudos foi constatado que o Limite de Resistência à Tração (LRT) das ligas Sn-xBi (x = 10 e 20%) (ver Figura 18) estavam ligeiramente acima de 80 MPa, valores estes superiores ao da composição eutética

(58%Bi), 63 MPa, aproximadamente. Além disso, as ligas apresentaram alongamento acima de 45%, que também se apresentou superior (LAI; YE, 2016). Os autores reportaram que esta melhoria nas propriedades mecânicas é devido a menor resistência mecânica da fase eutética, que se comporta como caminho preferencial da trinca. Desse modo, pode-se entender que a fase primária rica em Sn possui maior tenacidade e resistência que o eutético.

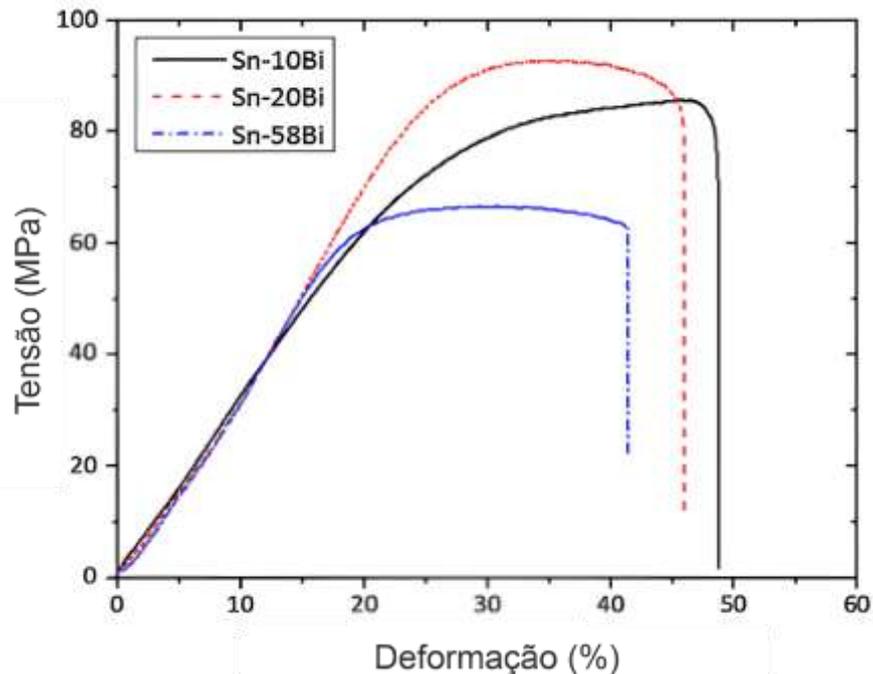


Figura 18. Curvas de Tensão x Deformação das ligas Sn-10Bi, Sn-20Bi e Sn-58Bi. Fonte: (LAI; YE, 2016)

### 3.4.2 Ligas Sn-Bi-Zn

Como mencionado anteriormente, a liga eutética Sn-58%Bi com baixa temperatura de fusão, tornou-se uma liga de brasagem candidata promissora na categoria de baixa temperatura. Porém, apesar de diversas vantagens, apresentam algumas desvantagens, como o engrossamento da microestrutura durante o envelhecimento térmico, baixa molhabilidade em substratos metálicos e a baixa ductilidade, principalmente devido à fase rica em Bi. Outro problema é a formação excessiva de compostos intermetálicos na junta soldada, proporcionando uma redução das propriedades mecânicas (MOKHTARI et al., 2016; WANG; CHEN; WANG, 2019; ZHOU et al., 2018).

Uma forma de minimizar ou até eliminar algumas dessas desvantagens é pela adição de elementos de liga como prata (Ag), zinco (Zn), níquel (Ni), e outros. O Zn é uma alternativa interessante como elemento de liga ternário, pois além do seu baixo custo, em geral, o zinco atua refinando a microestrutura e inibindo a formação da camada de segregação do Bi (WANG et al., 2014).

Zhou *et al.* (ZHOU et al., 2018) investigaram a microestrutura e as propriedades mecânicas da liga eutética Sn-58%Bi com adições de 0,5 e 1% em peso de Zn. Foi observado que as adições de Zn refinaram as microestruturas liga Sn-Bi. Os autores atribuíram esse refinamento ao zinco, que, durante a solidificação, atua como sítios de nucleação.

Montesperelli e colaboradores (MONTESPERELLI et al., 2008), avaliaram a resistência à corrosão e as propriedades de tração da solda Sn-48%Bi-2%Zn. Foi reportado que a liga apresenta uma microestrutura que consiste em flocos irregulares de Zn e estrutura eutética ternária formadas por Bi, Sn e partículas de Zn semelhantes a agulhas, dispersos em uma matriz dendrítica  $\beta$ -Sn com precipitados de Bi. Esta mesma microestrutura foi encontrada em outros trabalhos para ligas de composição Sn-58%Bi-0.5%Zn, Sn-58%Bi-1%Zn, Sn-48%Bi-2%Zn (ÇADIRLI et al., 2012; ZHOU et al., 2018), conforme pode ser vista na Figura 19.

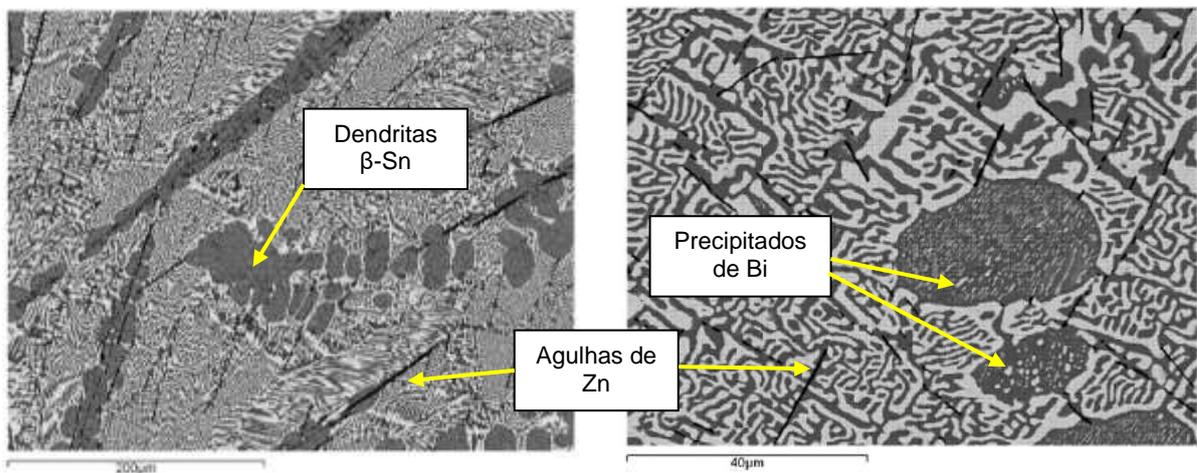


Figura 19. Microestruturas da liga ternária Sn-48%Bi-2%Zn (em peso) obtida via MEV. Fonte: Adaptado de (MONTESPERELLI et al., 2008).

As ligas hipoeutéticas Sn-xBi-4%Zn ( $x = 36, 38, 40$  e  $42\%$ ) e Sn-38Bi-xZn ( $x = 2, 3$ , e  $4\%$ ) também foram investigadas por Chen e colaboradores, a fim de determinar

o efeito da adição de Bi e Zn na microestrutura das ligas de brasagem. Os resultados mostraram que as ligas são compostas pela fase primária  $\beta$ -Sn ou a fase rica em Zn, estrutura eutética (Sn + Zn) e estrutura eutética ternária (Sn + Bi + Zn). Além disso, foi observado que com o aumento do teor de Bi, mais estruturas eutéticas ternárias (Sn-Bi-Zn) são formadas (CHEN et al., 2013).

A adição de Zn aumenta os valores de propriedades mecânicas devido à formação de regiões eutéticas mais finas e ao refinamento da fase  $\beta$ -Sn, de modo a fornecer mais obstáculos para o acúmulo de discordâncias (WANG et al., 2014). No estudo realizado por Zhou *et al.* (2018), o engrossamento da microestrutura da liga Sn-58%Bi com adição de Zn, foi suprimido devido a segregação de Zn nos limites de fase, como pode ser visto na Figura 20. Esta segregação apresenta um efeito de fixação, impedindo assim o deslizamento dos limites de fase durante os ensaios de tração, promovendo um maior limite de resistência a tração (HIRATA et al., 2021; ZHOU et al., 2018).

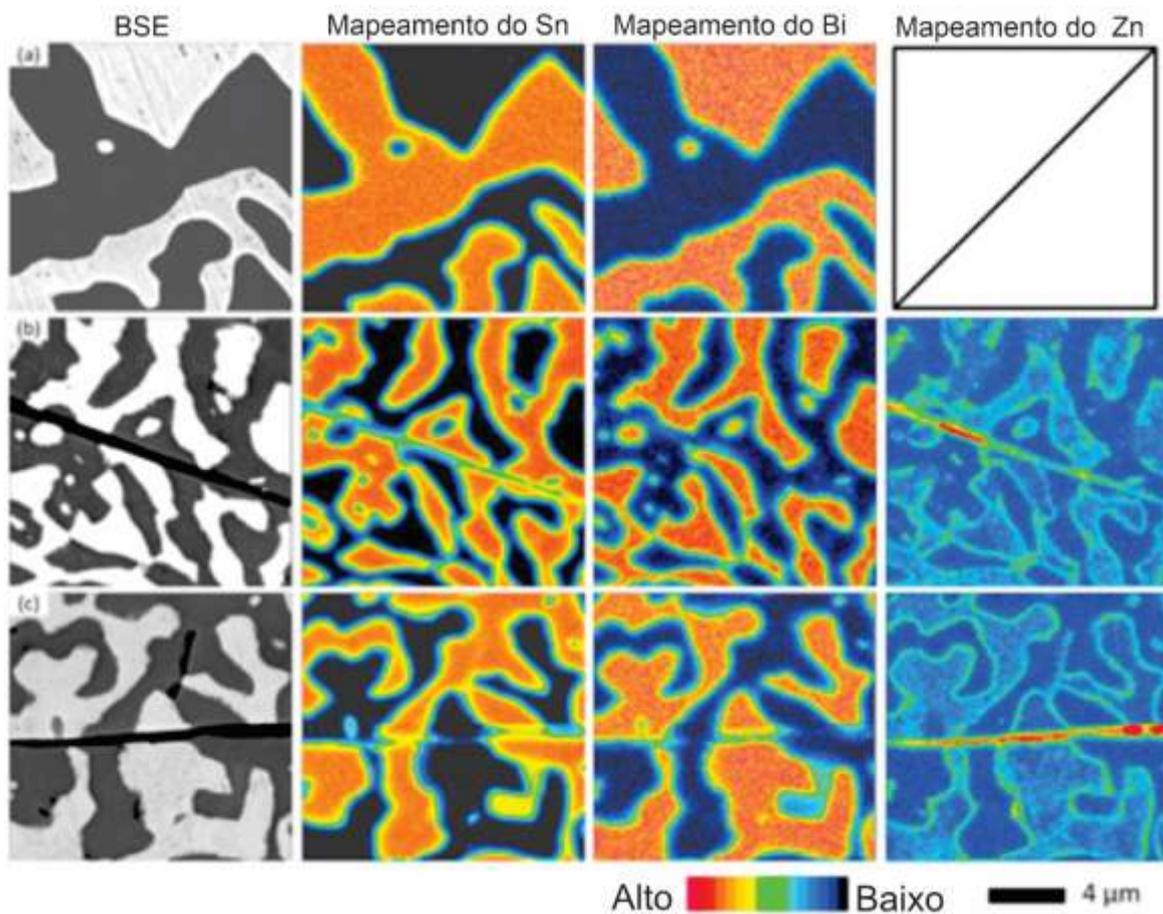


Figura 20. Imagens de mapeamento EMPA (electron micro probe analyzer) da microestrutura das ligas (a) Sn-58%Bi. (b) Sn-58%Bi-0,5%Zn e (c) Sn-58%Bi-1%Zn. Fonte: (ZHOU et al., 2018).

Em outro estudo, Li e colaboradores (LI et al., 2022) analisaram a influência do teor de Zn na microestrutura e nas propriedades mecânicas na liga hipoeutética Sn-15%Bi (em peso). Os autores observaram que para o teor de 1% de zinco, a resistência mecânica é aumentada, chegando a 92 MPa, enquanto a liga Sn-15%Bi apresenta uma resistência de 86 MPa. Quando este teor aumenta para 1,5% e 2%, essa resistência a tração sofre uma redução, chegando 85MPa. Os autores concluíram que de modo geral, a resistência à tração aumenta quando o teor de zinco varia dentro da faixa de 0 a 1% e diminui quando esse teor varia entre 1 e 2%. De acordo com o trabalho, quando Zn é adicionado (teor maior que 1%) na liga Sn-15%Bi, o Zn se combina com Sn formando a mistura eutética Sn+Zn, reduzindo a força de ligação entre as fases ricas em Sn e Bi, resultando na redução da resistência à tração.

Ensaio de tração também foram realizados nas ligas Sn-58%Bi, Sn-40%Bi e Sn-40%Bi-2%Zn, a fim de investigar o efeito de cada elemento de liga nas ligas do sistema Sn-Bi (WANG et al., 2014). As curvas de *Tensão x Deformação* podem ser observadas na Figura 21. Os autores concluíram que a adição de 2% em peso de zinco promoveu um aumento do limite de resistência à tração (65 MPa) quando comparada às ligas binárias Sn-58%Bi (57,3 MPa) e Sn-40%Bi (51 MPa). Além disso, apresentou um aumento significativo na ductilidade. Segundo os autores, esse aumento da resistência à tração ocorre devido ao refino microestrutural promovido pelo zinco.

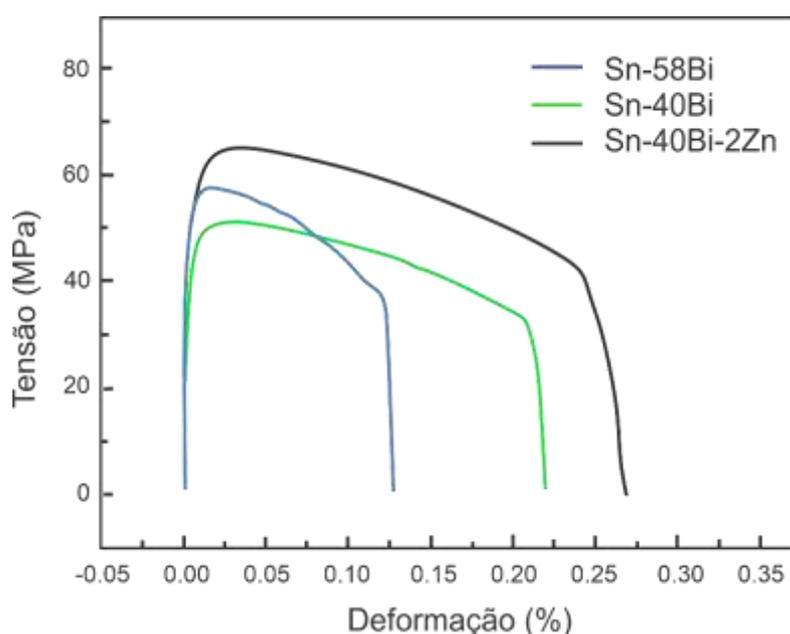


Figura 21. Curvas de Tensão x Deformação das ligas Sn-58Bi, Sn-40Bi e Sn-40Bi-2Zn. Fonte: Adaptado (WANG et al., 2014)

#### 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A metodologia usada no estudo experimental desenvolvido neste trabalho envolveu as seguintes etapas, conforme mostra o fluxograma da Figura 22:

- i) Cálculos Termodinâmicos via simulações no software Thermo-Calc;
- ii) Cálculo estequiométrico, corte e pesagem dos materiais;
- iii) Fusão, homogeneização e aferição das ligas obtidas;
- iv) Montagem da lingoteira com termopares posicionados em pontos estratégicos;
- v) Vazamento da liga fundida na lingoteira já posicionada no dispositivo de solidificação unidirecional ascendente;
- vi) Refusão do metal líquido e início da solidificação mediante o acionamento da refrigeração na parte inferior da chapa molde;
- vii) Aquisição dos perfis térmicos para determinação das variáveis térmicas de solidificação;
- viii) Cortes dos lingotes solidificados para obtenção de amostras para caracterização macro e microestrutural;
- ix) Caracterização macro e microestrutural, via microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), Difração de Raios-X (DRX) e Fluorescência de Raios-X (FRX);
- x) Realização de ensaios mecânicos de tração com subsequente caracterização das superfícies de fratura e ensaios de microdureza Vickers.

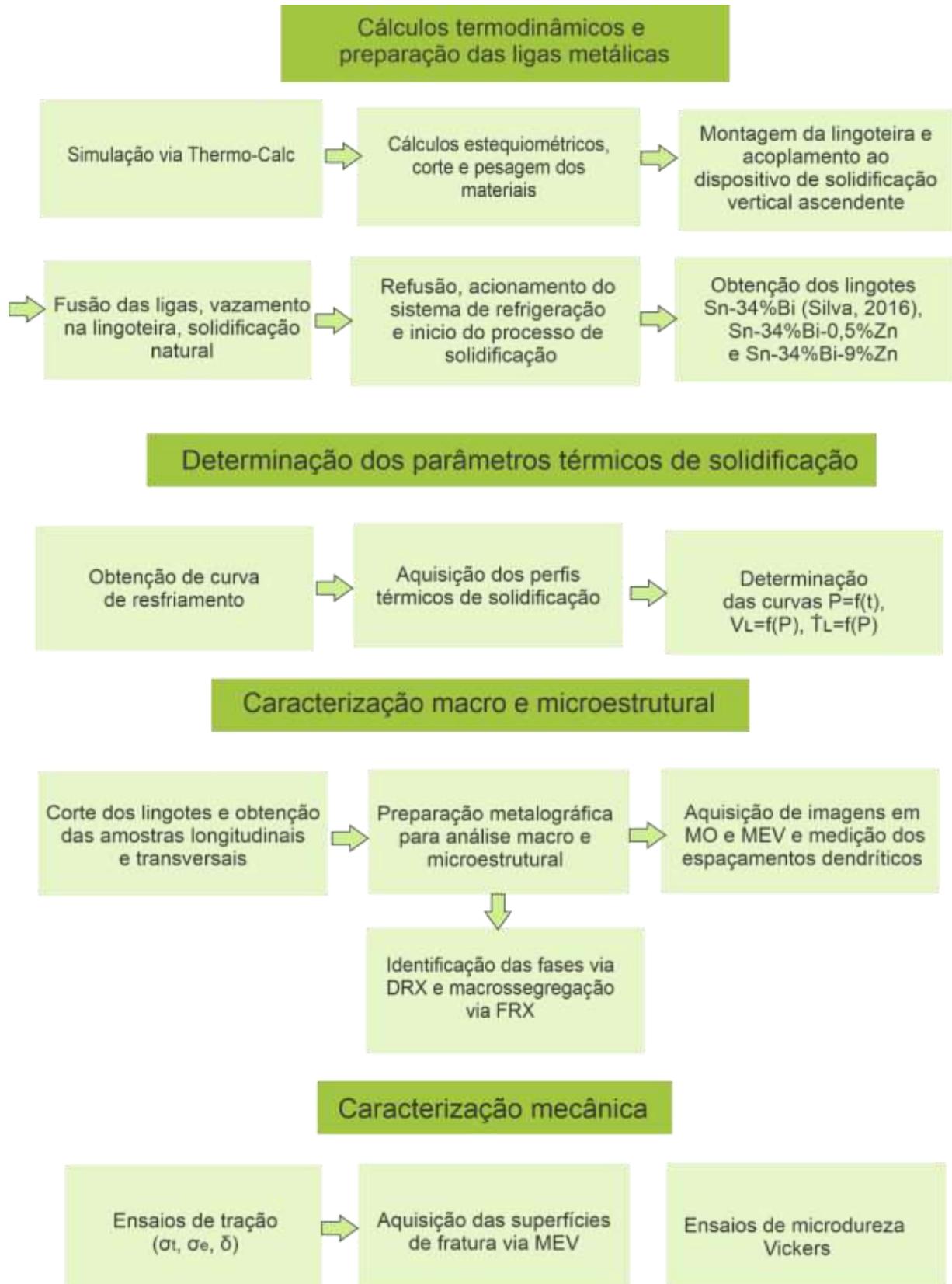


Figura 22. Fluxograma do procedimento experimental.

#### 4.1 PREPARAÇÃO DAS LIGAS METÁLICAS, LINGOTEIRA E CHAPA MOLDE

Para realização da solidificação direcional, inicialmente foi necessário a realização dos cálculos estequiométricos para a determinação da quantidade necessária de elementos de liga a serem utilizados. Após obter a quantidade exata a ser utilizada, os metais comercialmente puros como o Sn (99,96%), Bi (99,99%) e Zn (pureza de 99,996%) foram fragmentados em partes com o auxílio de um arco serra e devidamente pesados em uma balança eletrônica de precisão, a fim de alcançar as composições químicas nominais: Sn-34%Bi-0,5%Zn e Sn-34%Bi-9%Zn.

Para realização do experimento de solidificação, se fez uso de uma lingoteira de molde bipartido de aço inoxidável AISI 310 com um diâmetro interno de 60 mm, 150 mm de altura e 5 mm de espessura de parede. A lingoteira possui 9 furos em suas laterais com um diâmetro de 1,5 mm para a passagem dos termopares que registram a evolução térmica durante o processo. conforme mostra a Figura 23.

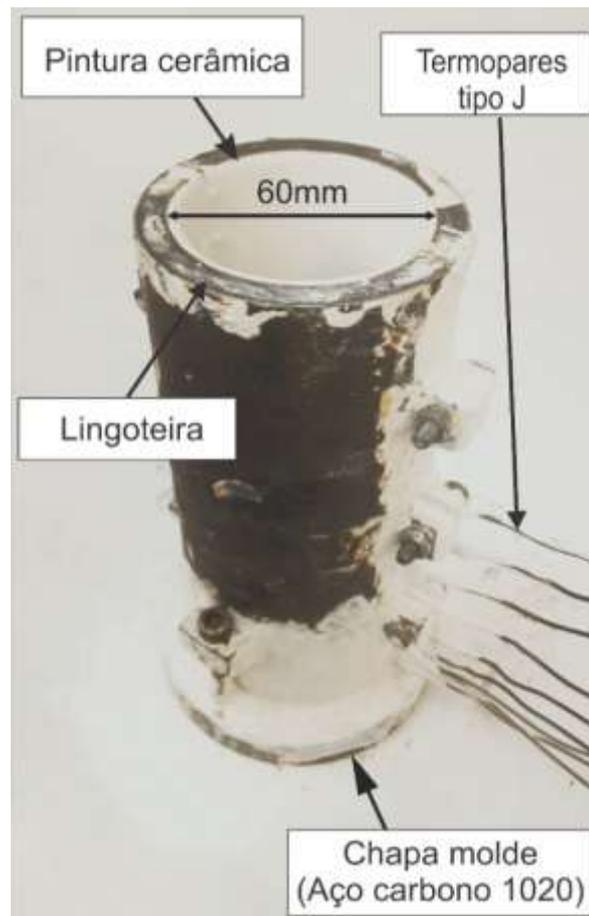


Figura 23. Lingoteira de aço inoxidável AISI 310, chapa molde de aço carbono 1020 e termopares tipo J.

Os termopares tipo J foram estrategicamente posicionados ao longo da lingoteira nas seguintes posições: 4 mm, 9 mm, 14 mm, 19 mm, 24 mm, 44 mm, 54, 69 mm e 89 mm. Uma chapa molde de aço carbono AISI 1020 de 3 mm de espessura foi utilizada para o fechamento da parte inferior da lingoteira.

A lingoteira foi internamente revestida com uma camada de material refratário (cimento sílico-aluminoso) com objetivo de reduzir possíveis fluxo de calor lateral, vedar o sistema, unir o conjunto termopar/lingoteira/chapa-molde e auxiliar na desmoldagem. Após o fechamento da lingoteira, com os termopares devidamente posicionados, foram revestidas também, externamente, todas as partes sujeitas a possíveis vazamentos de metal líquido.

## 4.2 PROCESSO DE SOLIDIFICAÇÃO DIRECIONAL

Para realização da fusão e obtenção das ligas Sn-Bi-Zn, os metais puros devidamente cortados e pesados foram inseridos em um forno de indução da marca YUELON, modelo MF-35 com temperatura máxima de aproximadamente 1200°C.

Inicialmente, o estanho foi fundido em um cadinho e posteriormente, após completa fusão, foi adicionado o bismuto e zinco para obtenção das ligas ternárias. Após a fusão e homogeneização de todos os metais, parte do metal líquido foi vazado em um cadinho de carbetto de silício (envolvido por uma manta cerâmica para reduzir a taxa de resfriamento e permitir a visualização das transformações de fase) recoberto com suspensão de alumina e com um termopar tipo J fixado em seu interior, onde ocorreu a solidificação natural do metal, e verificou-se as temperaturas de transformações ( $T_L$ ,  $T_E$ ,  $T_S$  – Temperaturas *Liquidus*, Eutética e *Solidus*, respectivamente) da liga. Os dados da curva de resfriamento gerada são comparados com os simulados via software Thermo-Calc. A outra parte do metal líquido foi vazado na lingoteira já acoplada ao dispositivo de solidificação direcional ascendente, o qual pode ser visto na Figura 24.

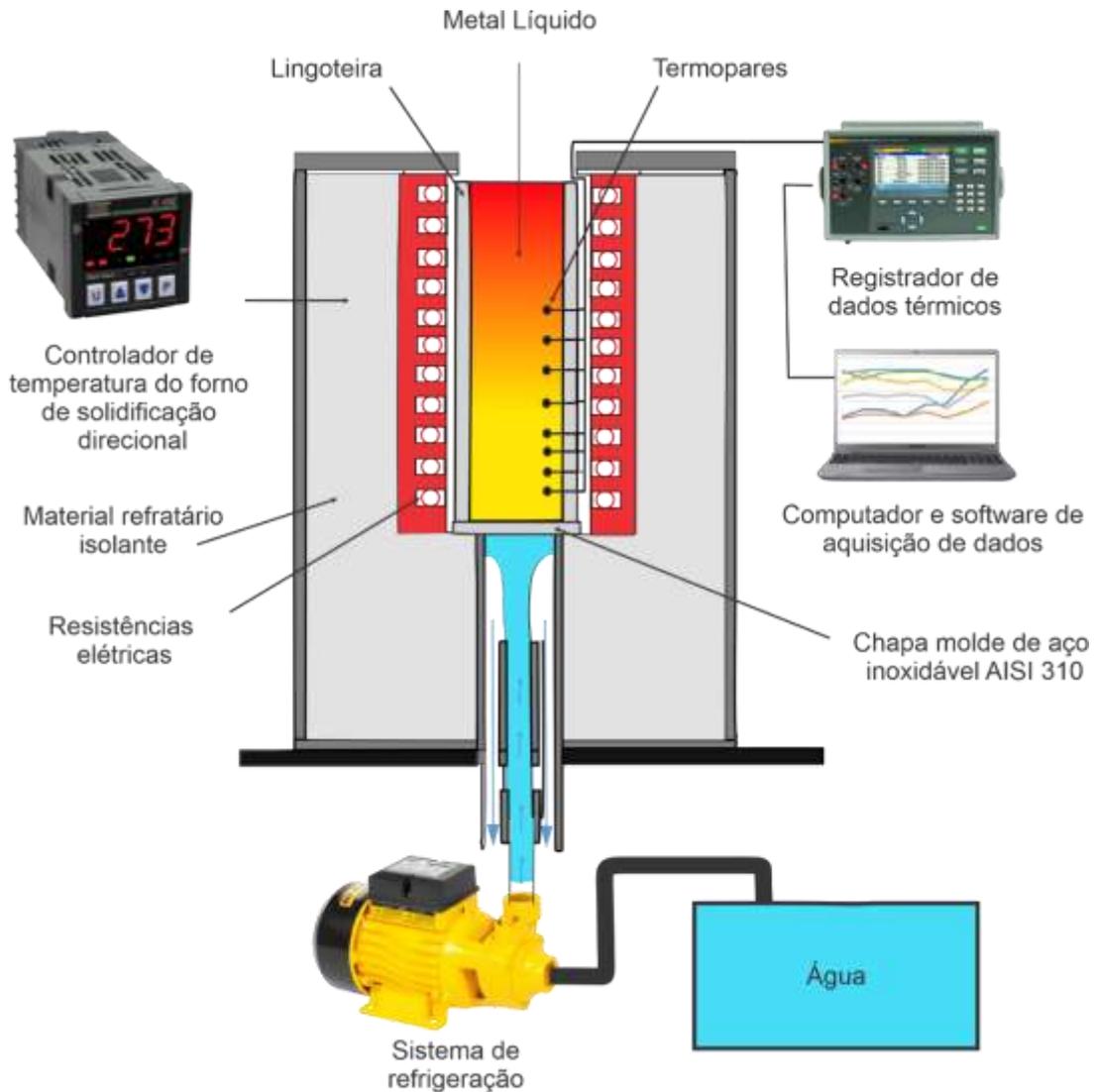


Figura 24. Representação esquemática do aparato experimental para o dispositivo de solidificação unidirecional transitória.

Após a solidificação natural na lingoteira, o metal foi novamente fundido, por meio do acionamento do sistema de aquecimento do próprio dispositivo de solidificação. Com objetivo de obter total fusão das ligas foi aplicado um superaquecimento de aproximadamente 10% acima da temperatura *liquidus* para as ligas ternárias Sn-Bi-Zn. No instante em que a temperatura de superaquecimento determinada é atingida, verificado através do primeiro termopar mais próximo à base, a refrigeração forçada a água é acionada na parte inferior da chapa molde, com vazão de 12 litros por minuto, ficando nesta condição de resfriamento até a solidificação do volume total do metal líquido.

Realizou-se o monitoramento da temperatura durante o experimento por meio de termopares do tipo J (par metálico Ferro/Constantan) revestidos por uma bainha de aço inoxidável com diâmetro externo de 1,5mm e posicionados estrategicamente no interior da lingoteira em oito posições nominais a partir da base refrigerada. Com os dados de *temperatura x tempo* adquiridos, foi possível determinar os parâmetros térmicos de solidificação. O sistema de aquisição é da marca Keysight, modelo Agilent 34901, programado para a obtenção de 2 leituras de temperatura por segundo.

#### 4.3 CÁLCULO DAS VARIÁVEIS TÉRMICAS DE SOLIDIFICAÇÃO

As variáveis térmicas de solidificação ( $V_L$ -Velocidade do deslocamento da isoterma *liquidus* e  $\dot{T}_L$ - Taxa de resfriamento) foram determinadas experimentalmente após a obtenção da temperatura os perfis térmicos durante a solidificação direcional.

As velocidades experimentais da isoterma *liquidus* ( $V_L$ ), para as ligas analisadas foram determinadas pela derivada da função  $P = f(t)$ , isto é,  $V_L = dP / dt$ . A partir dos perfis térmicos, temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) x tempo (s), obtidas pelo sistema de aquisição de dados durante a solidificação, foi possível construir gráficos posição (P: mm) x tempo de passagem da isoterma *liquidus* ( $t_L$ : s). É então determinada uma lei de potência no formato  $P = a (t_L)^{-b}$ , sendo a e b, coeficiente e expoentes experimentais. Derivando esta lei de potência, obtém-se uma expressão que descreve a velocidade solidificação no modelo:  $V_L = m (t_L)^{-n}$ , sendo m e n, valores experimentais. Usando os valores de  $t_L$  interpolados para cada termopar, encontra-se os valores de  $V_L$ .

As taxas de resfriamento ( $\dot{T}_L$ ), para cada posição dos termopares, foram obtidas experimentalmente a partir das interseções das retas de cada temperatura *liquidus* ( $T_L$ ) com as curvas de resfriamento para cada posição dos termopares, e através do quociente das temperaturas imediatamente antes e depois da  $T_L$  e dos tempos correspondentes, isto é,  $\dot{T}_L = dT / dt$ .

#### 4.4 CÁLCULOS TERMODINÂMICOS

Considerando que o presente trabalho está investigando ligas ternárias Sn-Bi-Zn com diferentes possibilidades de formação de fases e suas quantidades e composições, fez-se o uso de cálculos termodinâmicos via simulações no software Thermo-Calc, versão 2021a, permitindo a obtenção da isopleta do sistema Sn-Bi-Zn

fixado 34% de Bi, os gráficos de variação da fração mássica das fases em função da temperatura e as simulações dos caminhos de solidificação usando o modelo Scheil (fora de equilíbrio), referentes às ligas estudadas, Sn-34%Bi-0,5%Zn e Sn-34%Bi-9%Zn. Para isto, foi utilizado um banco de dados termodinâmico para ligas de solda, TCSD3. As simulações foram realizadas com a colaboração do grupo M2PS/DEMA (Microestrutura e Propriedades em Processos de Solidificação) no Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar, sob a coordenação do Prof. José Eduardo Spinelli.

#### 4.5 MACROESTRUTURAS E MICROESTRUTURAS SOLIDIFICADAS

Após a obtenção dos lingotes Sn-34%Bi-0,5%Zn e Sn-34%Bi-9%Zn, eles passaram por uma sequência de cortes (transversal e longitudinal) para obtenção de amostras, as quais foram utilizadas para análise macroestrutural e microestrutural, conforme mostra a Figura 25.

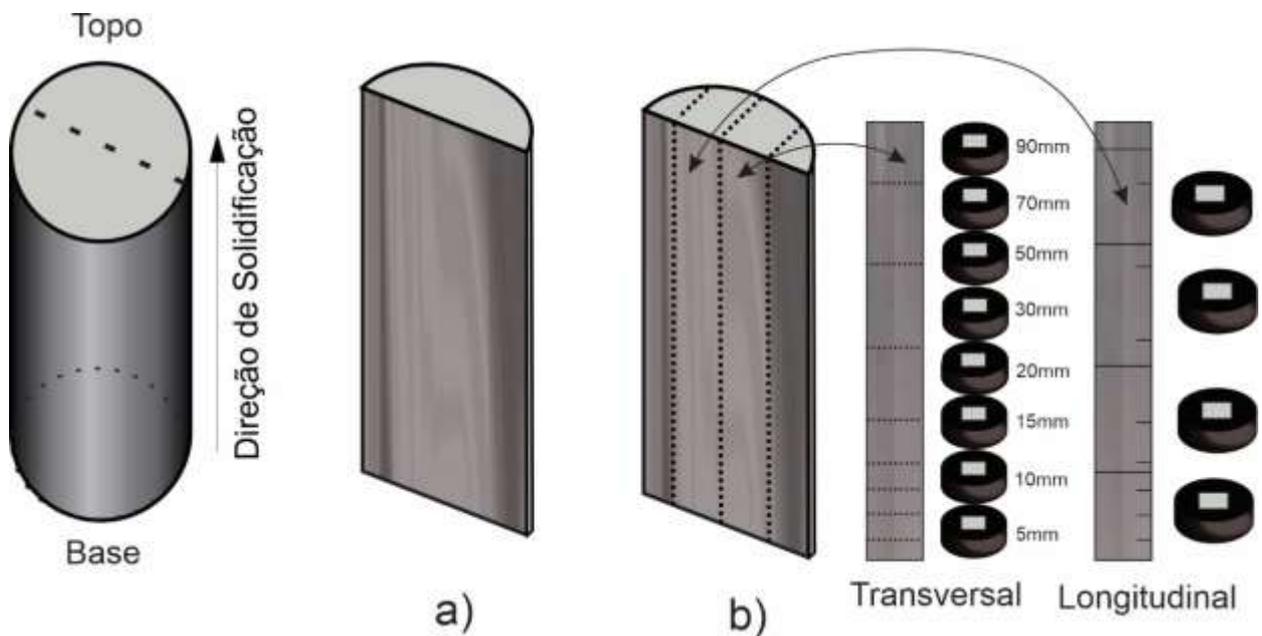


Figura 25. Representação esquemática da obtenção das amostras para (a) macroestruturas e (b) microestruturas transversais e longitudinais.

Para a análise macroestrutural, os cortes dos lingotes foram realizados ao longo da direção longitudinal (Figura 25a), paralela à direção de solidificação, seguido por lixamento manual com lixas abrasivas com sequência de crescimento da

granulometria de 100, 220, 320, 400 e 600 mesh. Em sequência, os lingotes foram atacados com uma solução química composta por: 100 ml de H<sub>2</sub>O, 2,5 mL de HCl e 10 g FeCl<sub>3</sub>, por esfregamento de algodão embebido na solução, em torno de 3 a 4 minutos, até a obtenção de uma macroestrutura adequada para análise.

Para a análise da microestrutura, as amostras foram obtidas por meio de cortes transversais e longitudinais (Figura 25b) em relação à direção de crescimento, nas posições 5, 10, 15, 20, 30, 50, 70 e 90 mm a partir da base do lingote. Em seguida, as amostras foram embutidas à frio com resina poliéster. Na sequência, as amostras já embutidas foram lixadas sucessivamente por lixas com granulometria 150, 240, 320, 400, 600, 1200, 1500 e 2000 mesh. Com as amostras lixadas e limpas, estas foram polidas manualmente com auxílio de uma politriz Teclago PVVD utilizando um pano para polimento metalográfico com uma suspensão metalográfica de alumina com granulometria 1 µm e água. Por fim, a superfície a ser analisada foi atacada quimicamente por imersão em uma solução química de 100 ml de H<sub>2</sub>O, 2,5 mL de HCl e 10 g FeCl<sub>3</sub>, por um intervalo entre 3 e 10 segundos. Todos estes procedimentos foram realizados no Laboratório de Caracterização dos Materiais (LCM). Após o ataque químico, com o intuito de registrar as microestruturas resultantes ao longo de cada lingote, as amostras foram analisadas em um microscópio óptico da marca Nikon modelo Eclipse MA2000 do Laboratório de Caracterização Estrutural dos Materiais (LCEM-DEMat-UFRN).

Com as imagens das microestruturas, foram realizadas as medidas dos espaçamentos dendríticos primários ( $\lambda_1$ ), onde se escolheu o método do triângulo, proposto por Gündüz (2002), considerando a secção transversal (perpendicular à direção de extração de calor) e o critério da vizinhança, que considera o valor do espaçamento primário igual à distância média entre o centro geométrico das ramificações dendríticas (Figura 26a). Para medir os espaçamentos dendríticos secundários ( $\lambda_2$ ) e terciários ( $\lambda_3$ ) (Figuras 26b e 26c) foi utilizado o procedimento proposto por McCartney e Hunt (1981), o método do intercepto linear, que se baseia em calcular os valores de espaçamento pela média das distâncias entre os braços adjacentes. As medições de  $\lambda_2$  foram realizadas sobre as seções longitudinal (paralela à direção de extração de calor), enquanto as medições de  $\lambda_3$  foram realizadas sobre a seção transversal. No total foram executadas pelo menos 40 medidas para cada posição selecionada, considerando cada espaçamento analisado, sendo ao final,

obtida uma média e um intervalo de dispersão. O software *Image J* foi utilizado para medir os espaçamentos microestruturais.

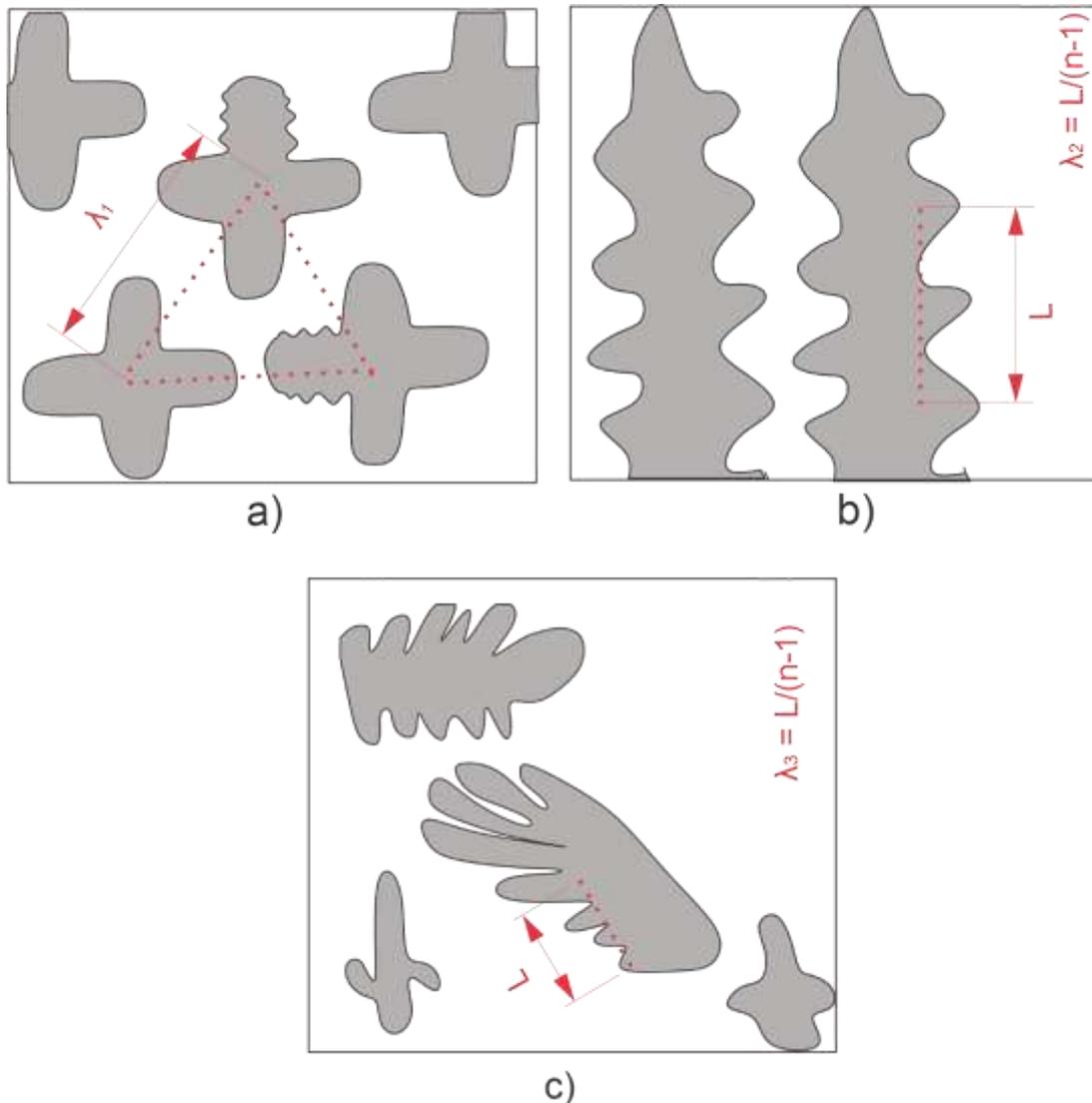


Figura 26. Representação esquemática dos métodos de quantificação dos espaçamentos dendríticos (a) Seção transversal de uma estrutura dendrítica para medição de  $\lambda_1$ ; (b) Seção longitudinal de uma estrutura dendrítica para medição de  $\lambda_2$ ; (c) Seção transversal de uma estrutura dendrítica para medição de  $\lambda_3$ .

## 4.6 ANÁLISES

### 4.6.1 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS

As ligas Sn-34%Bi-0,5%Zn e Sn-34%Bi-9%Zn tiveram suas microestruturas investigadas de forma mais detalhada, considerando as fases, suas morfologias, tamanho e distribuição, via análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As

análises foram realizadas nas amostras transversais nas posições 5, 10, 20, 50 e 90 mm a partir da interface metal/molde. Para isso, as amostras foram lixadas sucessivamente por lixas com granulometria 150 até 2000 mesh e atacadas quimicamente com uma solução química de 100 ml de H<sub>2</sub>O, 2,5 ml de HCl e 10 g FeCl<sub>3</sub> por um tempo aproximado entre 3 e 10 segundos. As análises foram realizadas com o equipamento MEV-FEG de marca Zeiss modelo Auriga 40, utilizando o detector de elétrons secundários, sendo o mesmo do LCEM-DEMat-UFRN.

Tendo em vista a necessidade de um maior entendimento tanto da composição química das fases presentes quanto do posicionamento dos elementos de liga presentes em cada condição microestrutural, foram realizadas análises químicas locais e mapeamentos químicos com o auxílio do MEV acoplado a um sistema de análise por energia dispersiva (*Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy* - EDS). Além disso, o MEV-FEG será utilizado para aquisições de imagens das superfícies de fratura dos corpos de prova de tração, com o intuito de verificar os possíveis mecanismos de fratura presentes em cada microestrutura associada à posição de retirada dos corpos de prova ao longo dos lingotes Sn-Bi-Zn.

#### 4.6.2 Análise de macrossegregação por Fluorescência de Raios-X

Foram realizados ensaios de fluorescência de raios-X (FRX), com objetivo de levantamento da variação dos teores de bismuto (Bi) e zinco (Zn) ao longo do comprimento dos lingotes Sn-Bi-Zn. As análises foram realizadas nas posições 5, 10, 15, 20, 30, 50, 70, e 90 mm a partir da interface metal/molde, considerando a seção transversal. Para isso, as amostras foram lixadas sequencialmente por lixas com granulometria 150, 240, 320, 400, 600, 1200 e 1500 mesh. O equipamento utilizado foi da marca Shimadzu EDX-720, disponível no LCEM-DEMat-UFRN.

#### 4.6.3 Identificação de fases via Difração de Raios-X

Efetuar-se análises por difração de raios-X (DRX) para a identificação das fases presentes nas microestruturas obtidas ao longo dos lingotes Sn-Bi-Zn. As análises foram realizadas para as posições 5, 20, 50 e 90mm a partir da interface metal/molde. Para isso, as amostras foram lixadas sequencialmente por lixas com granulometria 150, 240, 320, 400, 600 e 1200 mesh. Os ensaios foram realizados pelo difratômetro da marca Shimadzu XDR-700, localizado no LCEM-DEMat-UFRN. Foi

utilizada radiação Cu-K $\alpha$  e comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 0,15406nm, com varredura de 20-90° e uma velocidade de varredura de 1°/minuto.

## 4.7 PROPRIEDADES MECÂNICAS

### 4.7.1 Microdureza Vickers

Ensaio de Microdureza Vickers foram realizados em amostras transversais das posições 5, 10, 15, 20, 30, 50, 70 e 90 mm das ligas Sn-Bi-Zn, a fim de estabelecer correlações entre os parâmetros microestruturais e dureza. Os ensaios foram realizados em um microdurômetro Vickers da marca Future-Tech modelo FM-810, instalado no Laboratório Institucional de Microscopia e Metrologia (LIME) da UFRN, utilizando-se uma carga de 100 gf por 10 segundos, conforme descrito na norma ASTM E384 (ASTM, 2017). Para isso, as amostras foram lixadas sequencialmente por lixas de granulometria 150, 240, 320, 400, 600, 1200 e 2000 mesh e atacadas, conforme descrito anteriormente. Foram realizadas pelo menos 10 indentações para cada posição, com intuito de obter uma média final dos valores e um intervalo de dispersão. Uma representação esquemática do procedimento utilizado para o ensaio de Microdureza Vickers é apresentada na Figura 27.

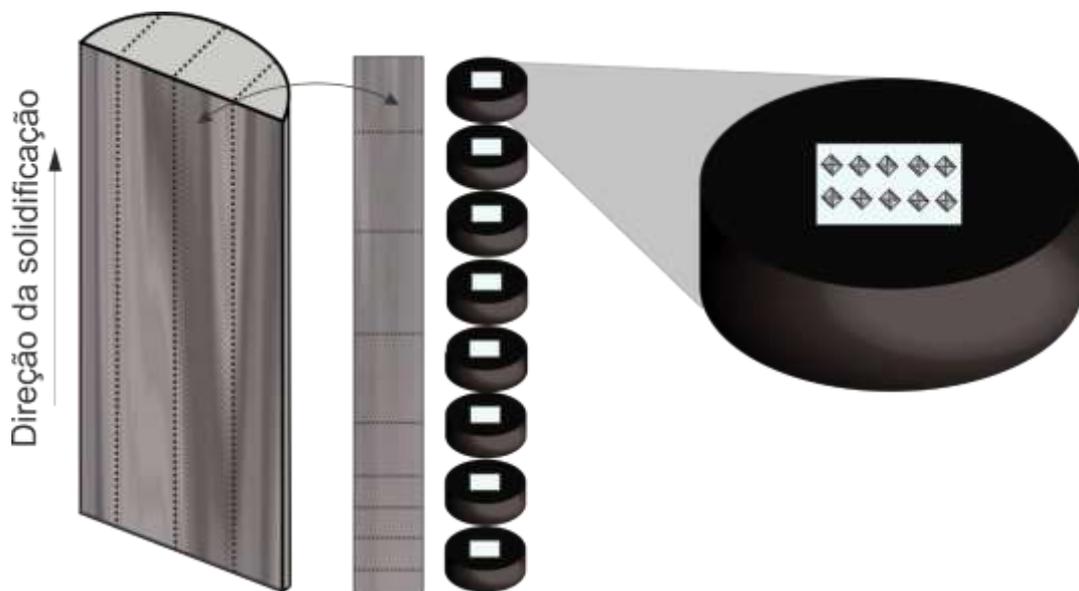


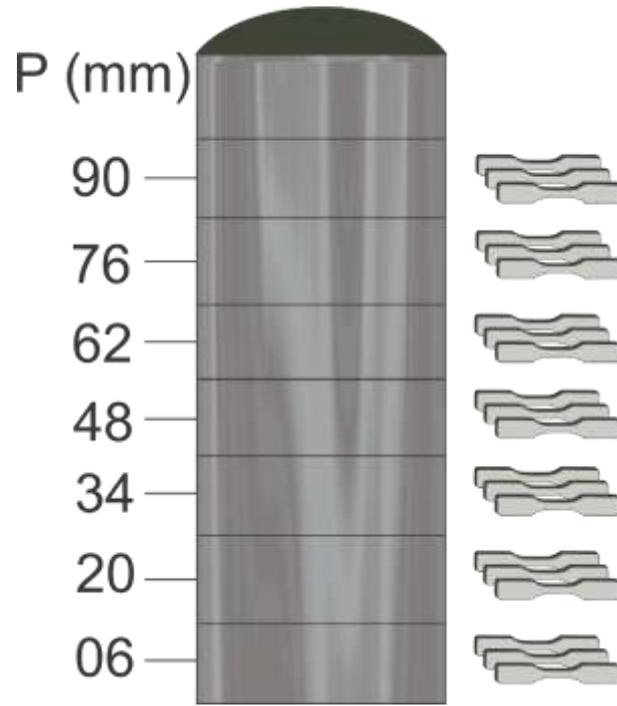
Figura 27. Representação esquemática do procedimento utilizado para o ensaio de Microdureza Vickers.

#### 4.7.2 Ensaio de tração

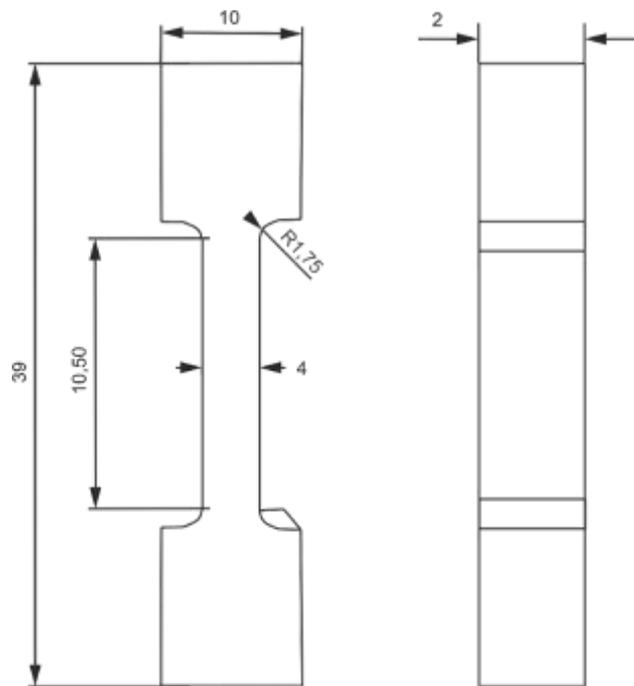
Com o objetivo de determinar propriedades mecânicas de tração das ligas Sn-Bi-Zn como limite de escoamento ( $\sigma_e$ ); limite de resistência à tração ( $\sigma_u$ ) e alongamento específico ( $\delta$ ) e correlacioná-las com os parâmetros microestruturais, ensaios de tração uniaxial em temperatura ambiente (24°C) foram realizados.

Para isso, corpos de prova foram extraídos dos lingotes solidificados direcionalmente, em diferentes posições ao longo do seu comprimento. Para cada posição, foram obtidos três (3) corpos de prova com o objetivo de garantir a reprodutibilidade dos resultados, e extrair valores de média e desvio padrão. No total, para cada lingote foram usinadas 21 amostras a partir de cortes transversais realizados a cada 12 mm da base refrigerada (considerando também perdas de 2 mm em cada corte), de modo a caracterizar o comportamento mecânico em tração. As posições de retirada de corpos de prova foram entre: 0-12mm (6mm), 14-26mm (20mm), 28- 40mm (34mm), 42-54mm (48mm), 56-68mm (62mm), 70-82mm (76mm), 84-96mm (90mm), conforme mostra esquematicamente a Figura 28a. As dimensões dos corpos de provas utilizados para os ensaios estão apresentadas na Figura 28b.

Os ensaios foram realizados na máquina universal de ensaios SHIMADZU, modelo AG-X 300kN, instalada no Laboratório de Ensaio Mecânicos de Materiais (LEMat) no DEMat-UFRN, utilizando uma velocidade de deslocamento de 1 mm/min, de acordo com as especificações das normas ASTM/E8-8M (ASTME8, 2010).



(a)



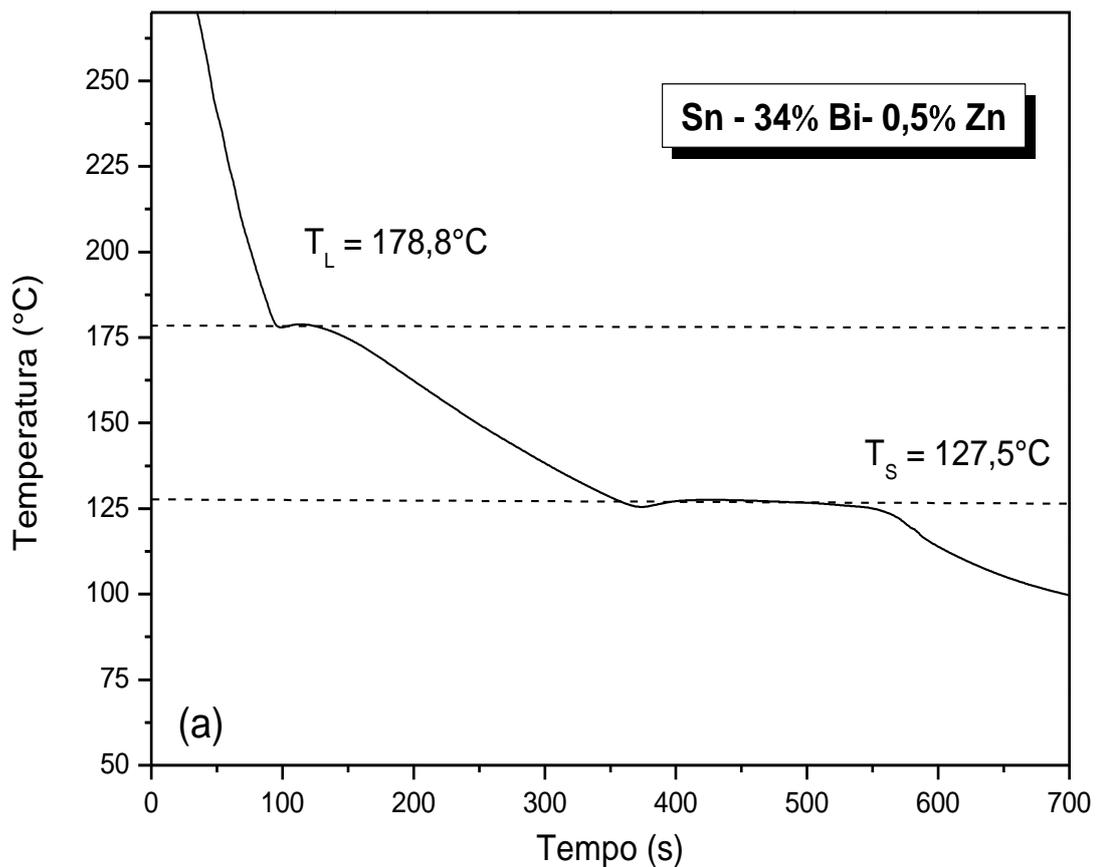
(b)

Figura 28. (a) Esquema de retirada dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração e (b) suas dimensões em milímetros.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 PERFIS TÉRMICOS E VARIÁVEIS TÉRMICAS DE SOLIDIFICAÇÃO

A Figura 29 apresenta as curvas de resfriamento experimentais das ligas Sn-34%Bi-0,5%Zn e Sn-34%Bi-9%Zn (% em peso), respectivamente. Por meio das curvas foi possível identificar os valores das temperaturas *liquidus* e *solidus*,  $T_L$  e  $T_S$ , das ligas Sn-34%Bi-0,5%Zn e Sn-34%Bi-9%Zn e uma reação à 183°C para esta última liga, a qual, de acordo com o recorte da isopleta do sistema Sn-Bi-Zn (ver Figura 30b), representa a formação da fase  $\beta$ -Sn. Com a formação desta fase, ocorreu uma grande liberação de calor latente de solidificação, de modo a promover mudança significativa da inclinação da curva.



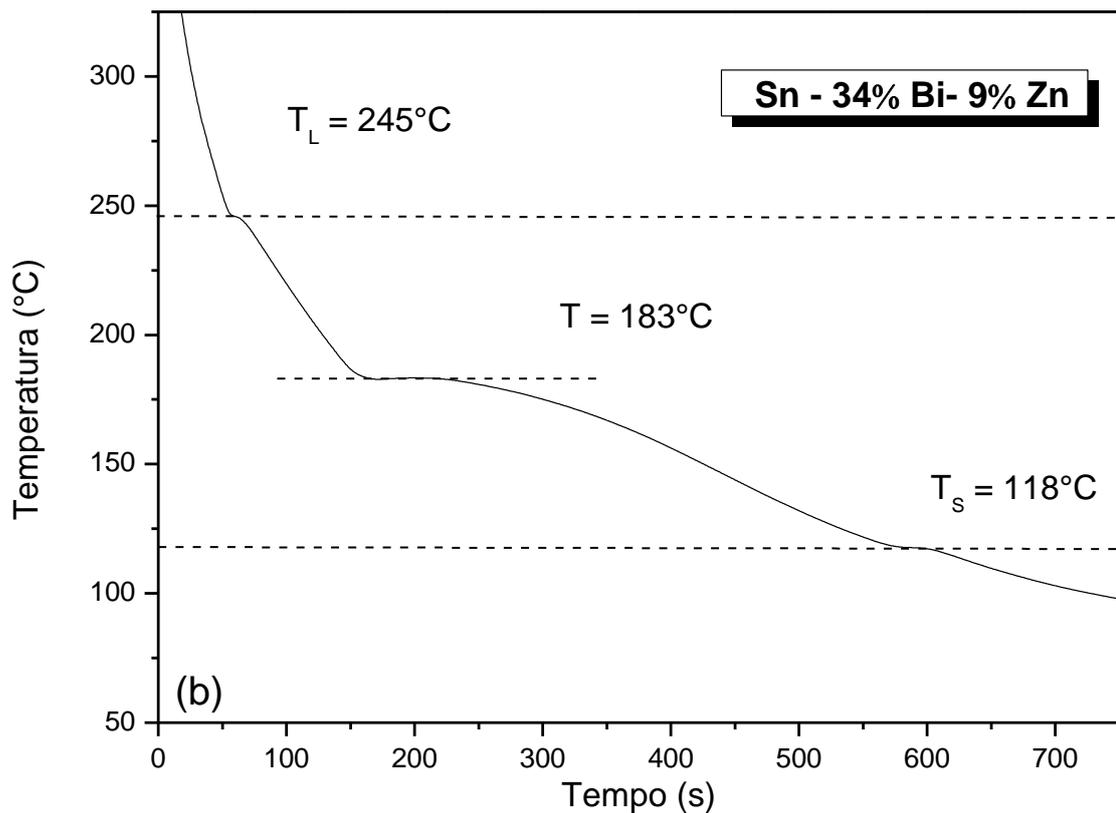


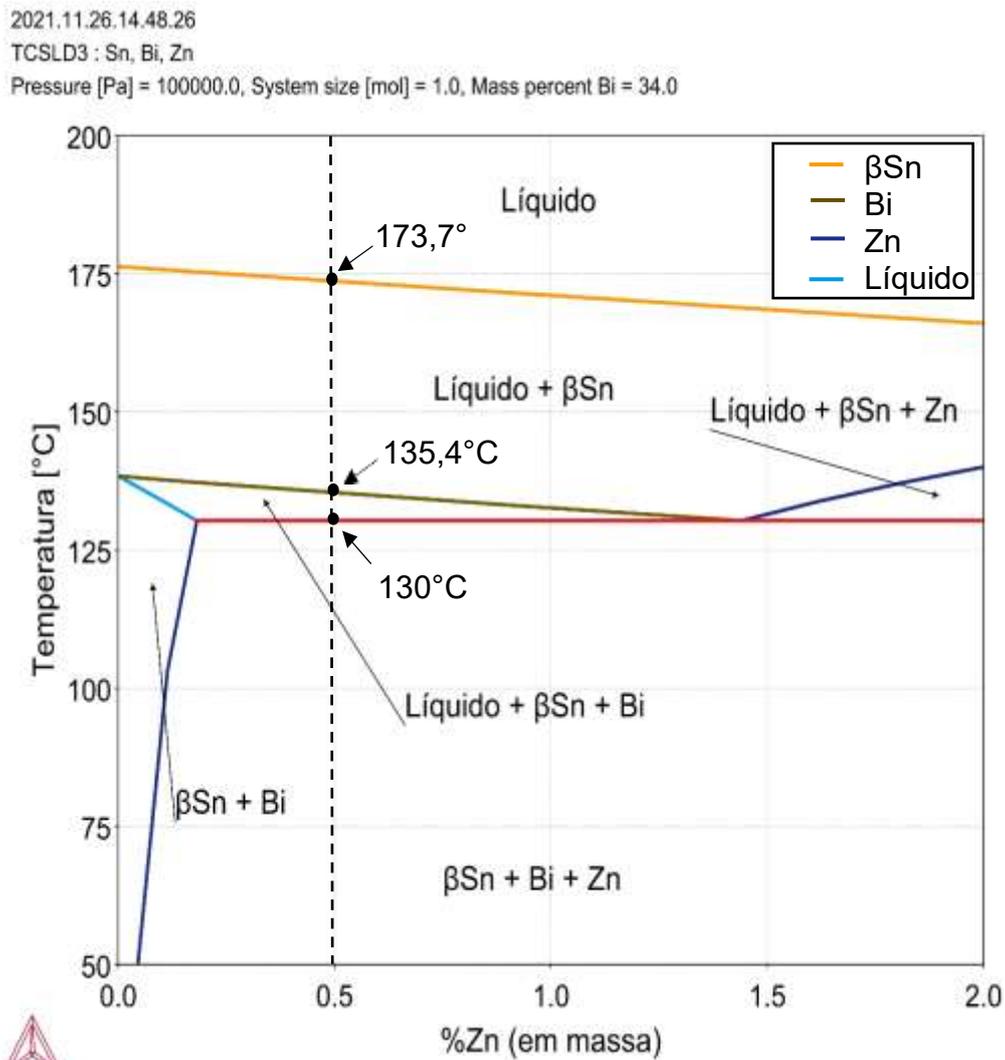
Figura 29. Curvas de resfriamento experimental obtidas para as ligas Sn-34%Bi-0,5%Zn e Sn-34%Bi-9%Zn.

Observou-se que as adições de Zn modificaram as temperaturas de transformação da liga binária Sn-34%Bi, ocasionando um aumento da temperatura *liquidus* ( $T_L$ ) e redução da temperatura *solidus* ( $T_S$ ), conforme indicado na Tabela 5. Este aumento da  $T_L$  está relacionado ao maior ponto de fusão do zinco em comparação aos elementos de liga Sn e Bi. Considerando apenas as ligas modificadas, verificou-se que o aumento de teor de Zn promoveu um aumento da  $T_L$ , saindo de 178°C para 245°C e redução da  $T_S$  de 127°C para 118°C. Comportamento semelhante foi reportado no trabalho de Zhou e colaboradores (2019), onde a adição de 2,6% em peso de Zn proporcionou aumento da  $T_L$  e redução da  $T_S$  na liga Sn-45%Bi-2,6%Zn, quando comparada com a liga eutética Sn-58%Bi.

As temperaturas obtidas experimentalmente ( $T_L$  e  $T_S$ ), apresentaram-se similares àquelas encontradas nos recortes das isopletas do sistema Sn-Bi-Zn (Figura 30a e Figura 30b), onde é fixado a composição de Bi em 34% em massa e variado o teor de Zn. As linhas tracejadas pretas indicam os teores de Zn (0,5 e 9% em peso) usados neste trabalho e as temperaturas de transformações de fase associadas. Neste caso, o aumento da  $T_L$  saiu de 173 °C para 230 °C e a  $T_S$  manteve-se 130 °C.

Tabela 5. Temperaturas de transformações experimental das ligas Sn-34%Bi, Sn-34%Bi-0,5%Zn e Sn-34%Bi-9%Zn

Liga	Temperaturas de transformação	
	T <sub>L</sub> Experimental (°C)	T <sub>s</sub> Experimental (°C)
Sn-34%Bi (SILVA, 2016)	172,2	136,5
Sn-34%Bi-0,5%Zn	178,8	127,5
Sn-34%Bi-9%Zn	245,0	118,0

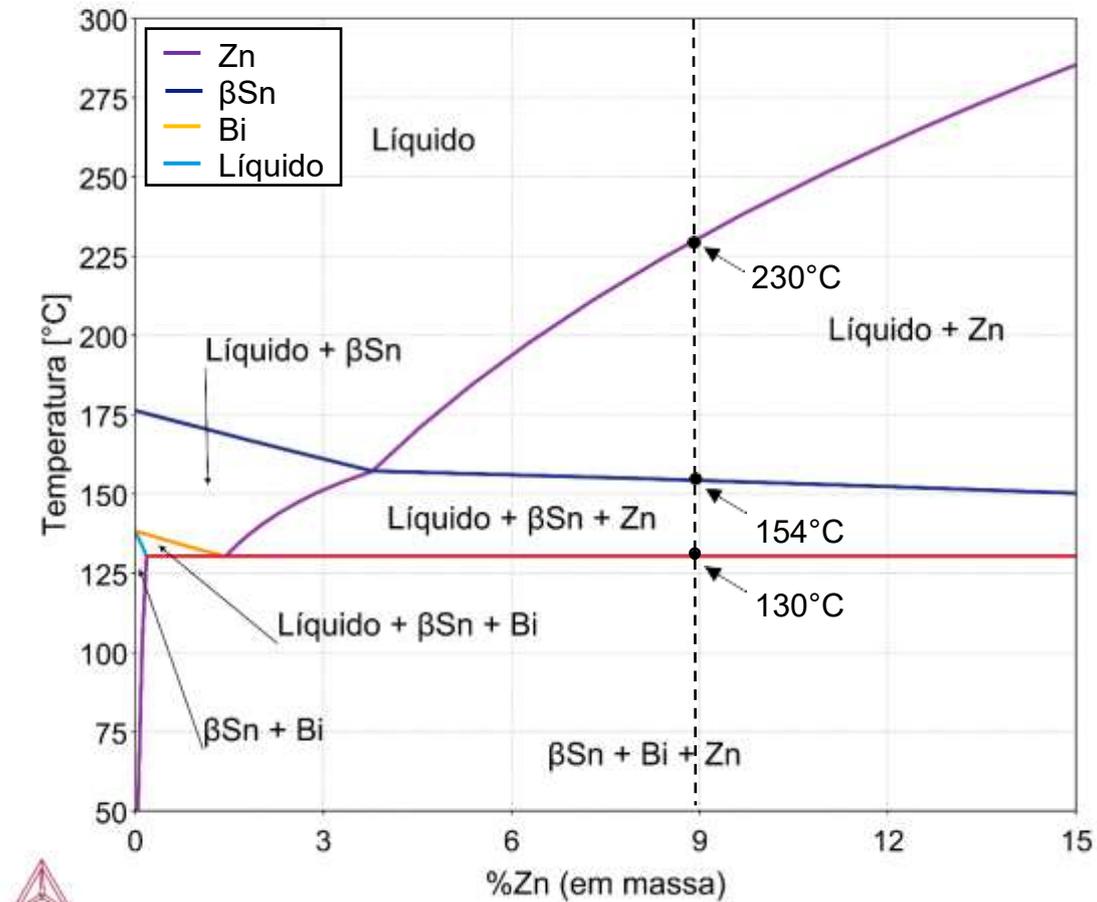


(a)

2021.11.26.14.48.25

TCSLD3 : Sn, Bi, Zn

Pressure [Pa] = 100000.0, System size [mol] = 1.0, Mass percent Bi = 34.0



(b)

Figura 30. Recortes das isopletas do diagrama de equilíbrio Sn-Bi-Zn com variação de Zn (a) 0,5% (b) 9% (em peso) e fixado o teor de Bi.

A Figura 31 apresenta os perfis térmicos das ligas com ambas as adições de zinco. Cada curva representa um termopar tipo J inserido na lingoteira a partir da interface metal/molde, que foi usado para monitorar a evolução da temperatura no tempo durante a solidificação direcional. Com os perfis térmicos, é possível fazer o mapeamento térmico da extração de calor a partir da base até o topo de cada lingote. Como pode ser observado, para os termopares mais próximos da base refrigerada, as ligas Sn-Bi-Zn exibiram perfis com menores tempos de solidificação, ou seja, maiores taxas de resfriamento, ocorrendo o inverso para as posições mais afastadas da interface metal/molde.

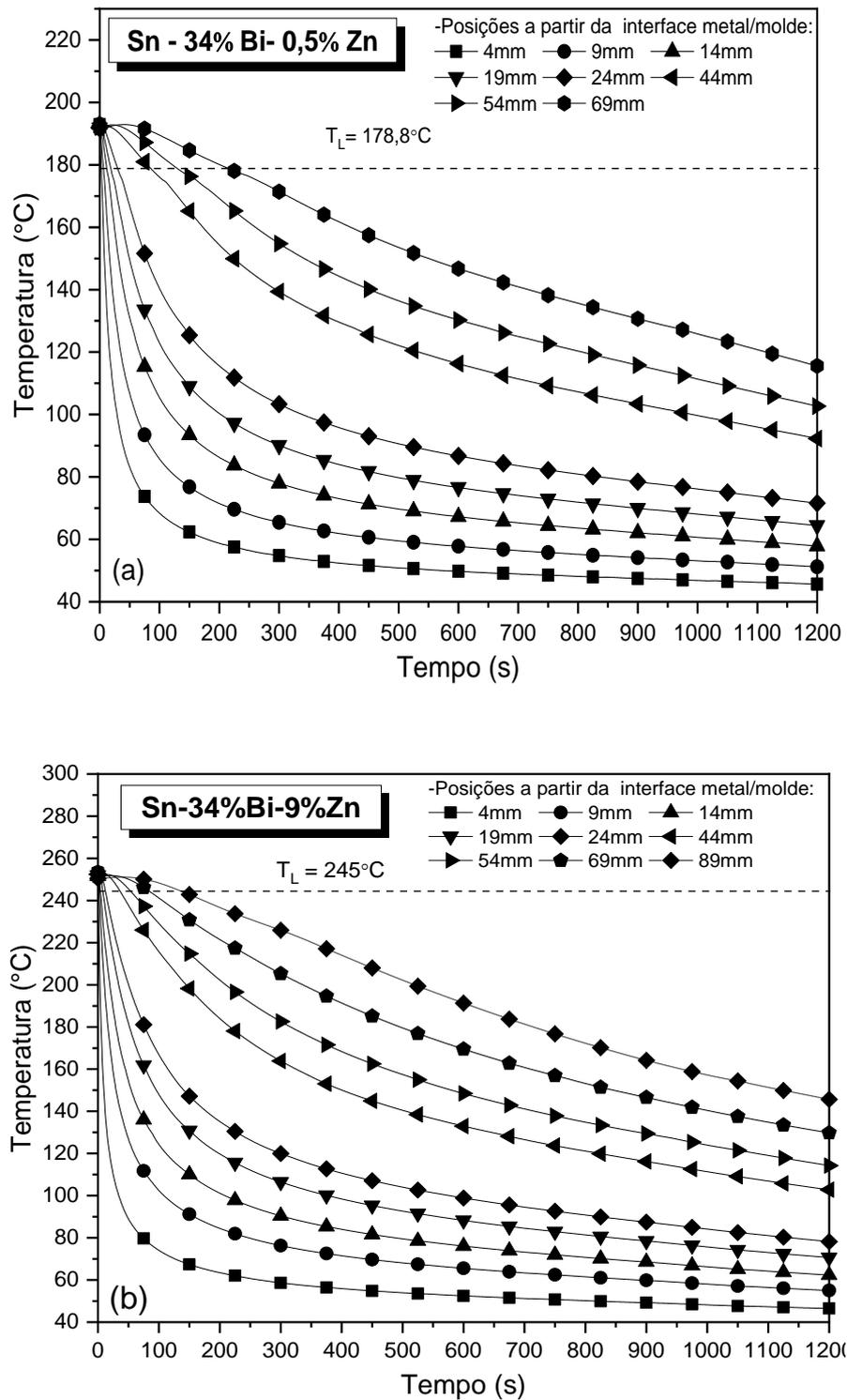


Figura 31. Perfis térmicos experimental obtidas para as ligas Sn-34%Bi-0,5%Zn e Sn-34%Bi-9%Zn.

A partir dos perfis, foi possível calcular a posição da isoterma *liquidus* em função do tempo, sendo definida experimentalmente a função  $P = f(t)$  pela interseção da reta equivalente à temperatura *liquidus* ( $T_L$ ) da liga com o perfil térmico

correspondente à posição de cada termopar, isto é, a partir da  $T_L$  da liga é traçada uma reta paralela ao eixo do tempo, indicado no gráfico que representa os perfis térmicos, determinando o tempo correspondente à posição de cada termopar, sendo definido como o tempo de passagem da isoterma *liquidus* naquela posição para as ligas Sn-34%Bi-0,5%Zn e Sn-34%Bi-9%Zn. Desse modo, com a obtenção dos pares ordenados (P, t), gráficos experimentais da posição da isoterma *liquidus* com o tempo foram plotados e exibidos na Figura 32. É importante deixar claro que todos os dados da liga binária Sn-34%Bi, que serão utilizados para fins de comparação ao longo desta seção, foram retirados do estudo preliminar realizado por Silva (2016).

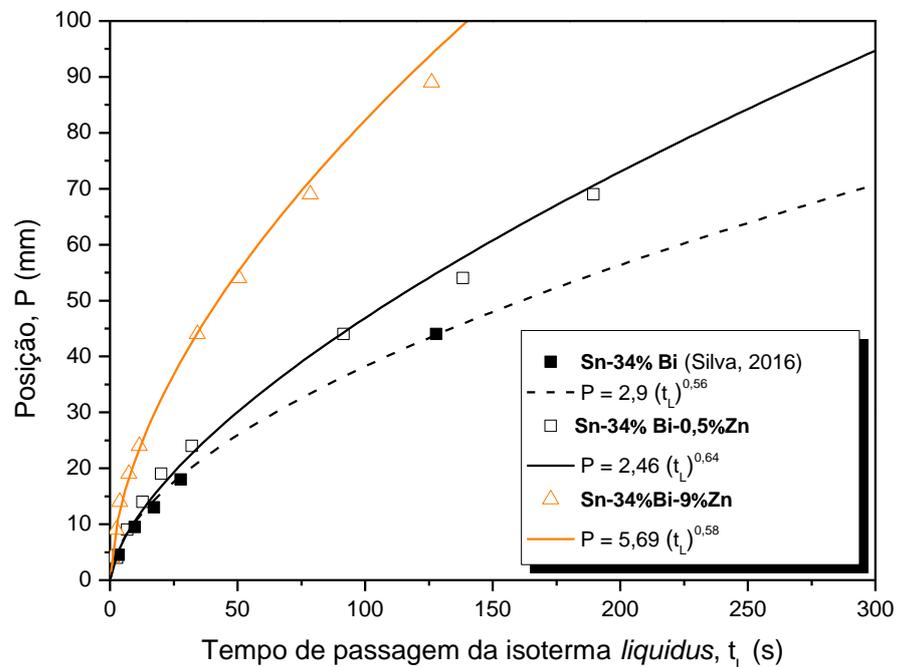


Figura 32. Posição da isoterma *liquidus* a partir da interface metal/molde em função do tempo para as ligas Sn-34%Bi (SILVA 2016), Sn-34%Bi-0,5%Zn e Sn-34%Bi-9%Zn.

Observa-se na Figura 32, que a adição de Zn, especialmente o teor de 9% e para posições maiores que 20mm a partir da base refrigerada, provocou um deslocamento da isoterma *liquidus* mais rápido quando em comparação com a liga não modificada. Esse efeito será mais bem observado nas evoluções de taxa de resfriamento e velocidade de solidificação com a posição ao longo dos lingotes Sn-Bi-Zn.

A velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* foi determinada a partir da derivada das curvas da Figura 32, ou seja,  $V_L = dP/dt$  obtendo os respectivos valores

experimentais para as velocidades de deslocamento da isoterma liquidus ( $V_L$ ) a partir da interface metal/molde em função do tempo (Ver Figura 33), o que corresponde à passagem da frente líquida por cada termopar.

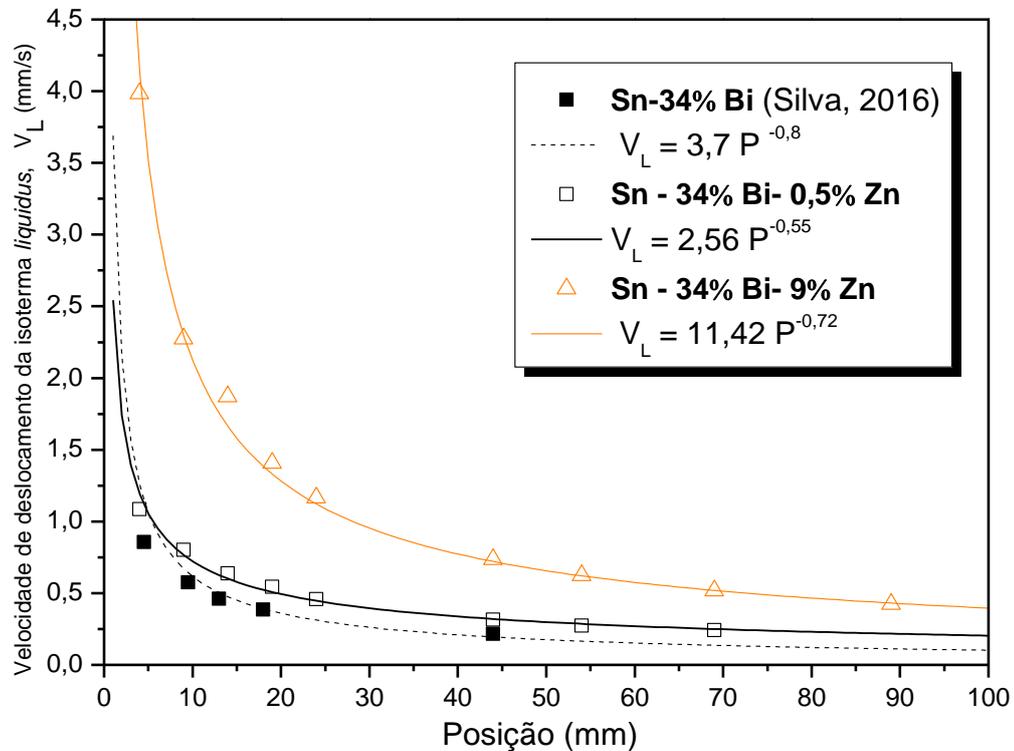


Figura 33. Evoluções da velocidade da isoterma *liquidus*/frente eutética com a posição para as ligas Sn-34%Bi (SILVA, 2016), Sn-34%Bi-0,5%Zn e Sn-34%Bi-9%Zn.

A taxa de resfriamento para cada posição dos termopares foi obtida experimentalmente a partir das interseções da reta correspondente à temperatura liquidus com os perfis térmicos equivalentes a cada posição dos termopares, através do resultado da leitura direta do quociente das temperaturas imediatamente antes e depois da temperatura liquidus e dos tempos correspondentes, isto é,  $\dot{T}_L = \Delta T / \Delta t$ . Assim, com base nos pontos experimentais foram geradas funções potência da taxa de resfriamento em função da posição cujos resultados encontram-se indicados na Figura 34.

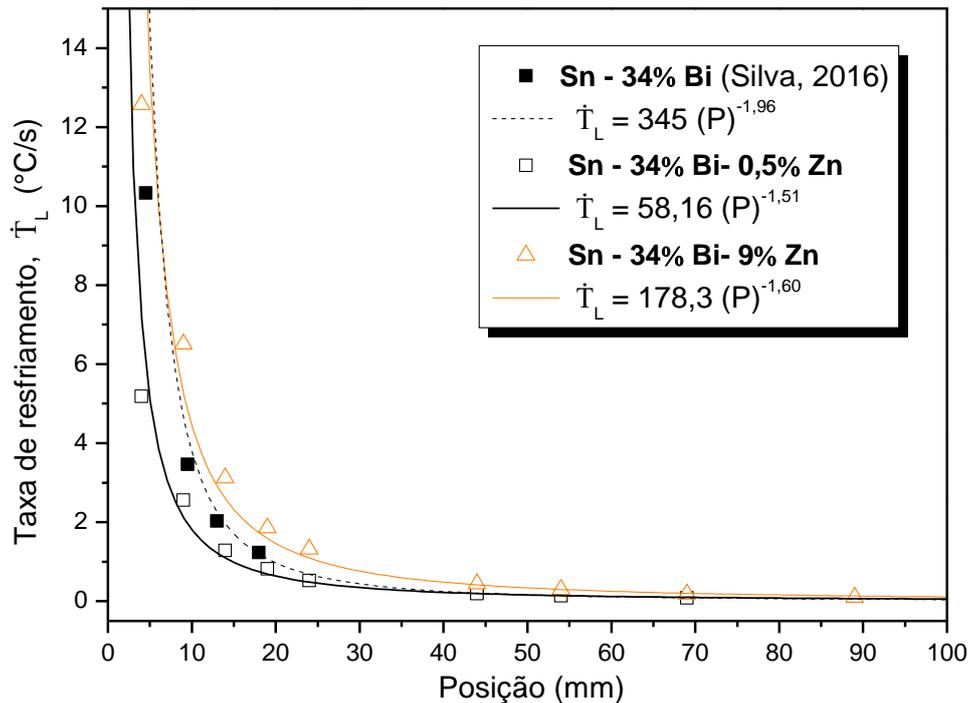


Figura 34. Evoluções da taxa de resfriamento com a posição para as ligas Sn-34%Bi (SILVA, 2016), Sn-34%Bi-0,5%Zn e Sn-34%Bi-9%Zn.

Analisando os gráficos, nota-se que a velocidade de solidificação e taxa de resfriamento diminuíram durante o progresso da solidificação direcional. Estes resultados estão conforme o esperado, uma vez que há um aumento das resistências térmicas que são gradativamente incorporadas ao longo do processo de solidificação na direção vertical ascendente. Além disso, as ligas com adição de 0,5% e 9% de zinco, apresentam maiores eficiências térmicas (transferência de calor) que a liga binária Sn-Bi, com destaque do teor de 9%, onde este aumento é mais significativo, considerando uma mesma espessura de camada solidificada na chapa molde.

Considerando a evolução da taxa de resfriamento com a posição, verifica-se que a curva da liga Sn-34%Bi é sempre superior à curva da liga Sn-34%Bi-0,5%Zn e inferior à curva da liga Sn-34%Bi-9%Zn, indicando que somente a adição de Zn em 9% (em peso) foi capaz de promover um aumento em  $\dot{T}_L$  em comparação com a liga Sn-34%Bi.

## 5.2 CÁLCULOS TERMODINÂMICOS VIA SIMULAÇÃO

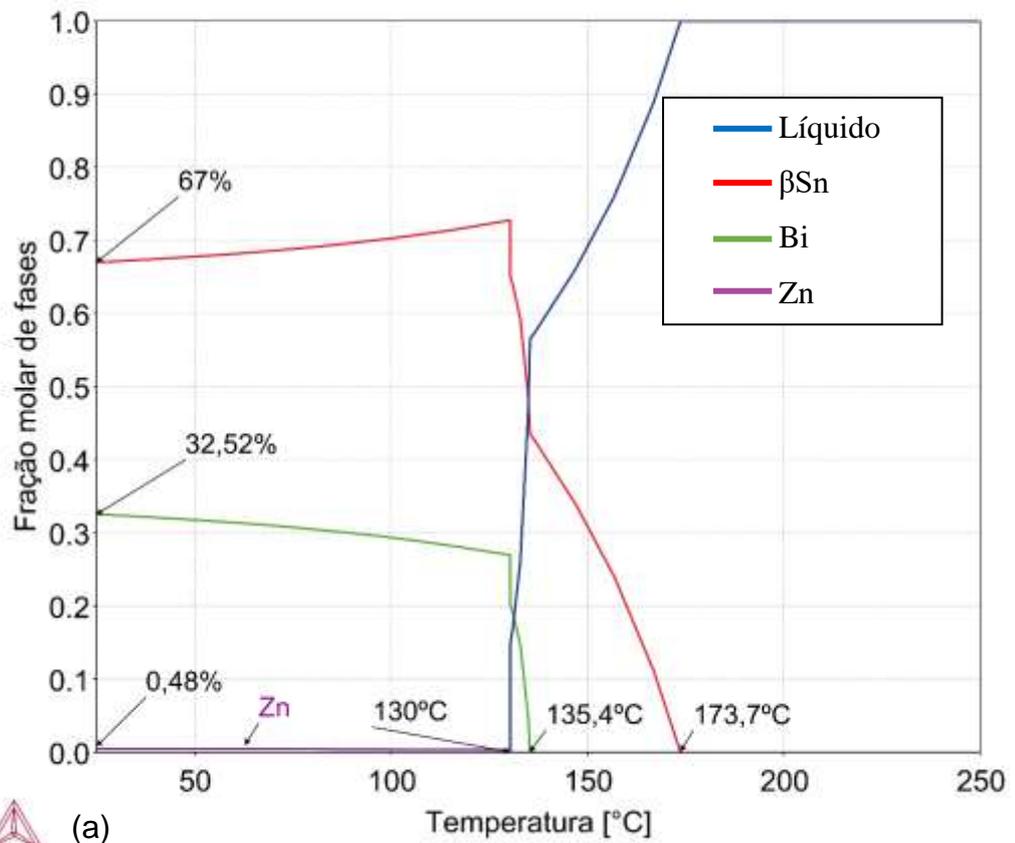
A fim de entender o caminho microestrutural decorrente da solidificação e evolução das frações de fases sólidas com a temperatura, foram realizados cálculos termodinâmicos para as ligas Sn-34%Bi-0,5%Zn e Sn-34%Bi-9%Zn com auxílio do software Thermo-Calc.

Neste sentido, as Figuras 35a e 35b apresentam as evoluções das frações de fases sólidas com a temperatura. Considerando a liga Sn-34%Bi-0,5%Zn (Figura 33a), verificou-se que o primeiro sólido formado é fase  $\beta$ -Sn a 173,7 °C. Em seguida, a fase rica em Bi precipitou a 135,4 °C. Por fim, na temperatura de 130 °C, ocorre a formação da fase rica em Zn. As frações sólidas finais das fases  $\beta$ -Sn, Bi e Zn são 67%, 32,52% e 0,48%, respectivamente. Quando o teor de zinco sobe para 9%, mudanças no caminho de solidificação são visualizadas, conforme mostra a Figura 33b. Neste caso, a fase rica em Zn é a primeira fase a solidificar a 230°C. Na sequência, forma-se a fase rica em estanho,  $\beta$ -Sn, a 154°C, tendo enfim, a formação da fase rica em Bi à 130°C. As frações sólidas finais das fases  $\beta$ -Sn, Bi e Zn são 62,2%, 17,8% e 20%, respectivamente. Portanto, notou-se que o aumento do teor de Zn causou uma redução nas frações das fases  $\beta$ -Sn e Bi, e um aumento na fração da fase rica em Zn.

2022.07.22.12.04.31

TCSLD3 : Sn, Bi, Zn

Pressure [Pa] = 100000.0, System size [mol] = 1.0, Mass percent Bi = 34.0, Mass percent Zn = 0.5



2022.07.22.10.21.39

TCSLD3 : Sn, Bi, Zn

Pressure [Pa] = 100000.0, System size [mol] = 1.0, Mass percent Bi = 34.0, Mass percent Zn = 9.0

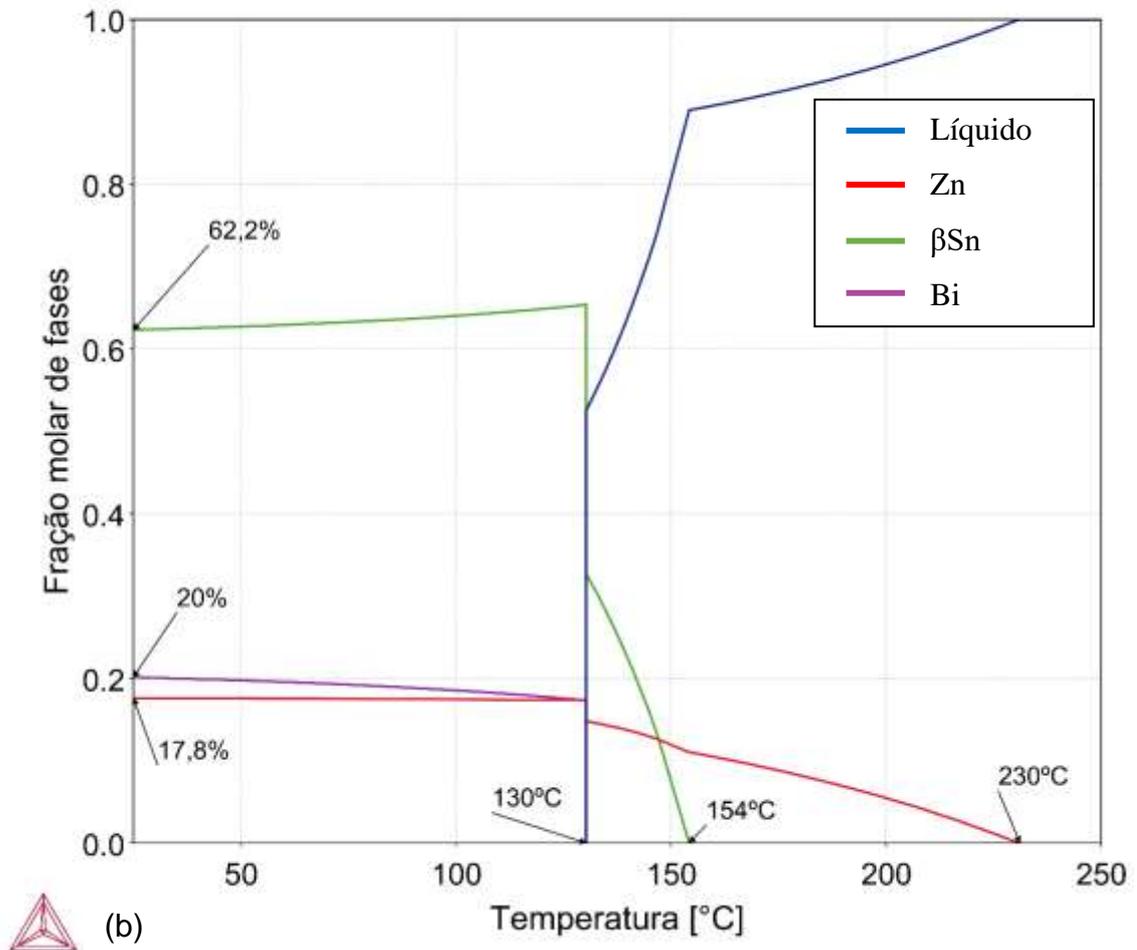
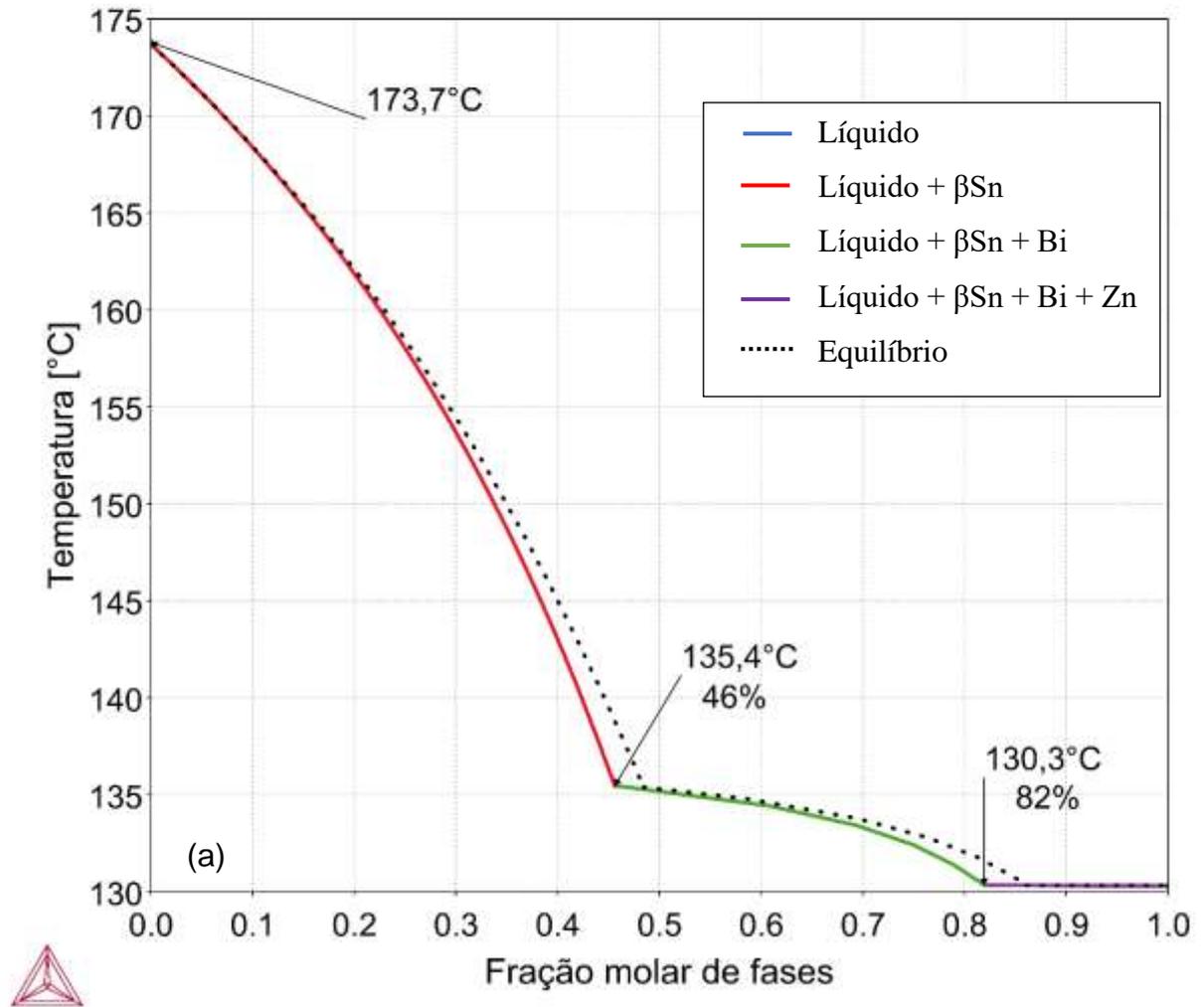


Figura 35. Frações de fase em equilíbrio em função da temperatura conforme software Thermo-Calc para as ligas (a) Sn-34%Bi-0,5%Zn e (c) Sn-34%Bi-9%Zn.

A fim de corroborar os resultados obtidos para simulação em equilíbrio termodinâmico, conforme a Figura 35a e Figura 35b supracitada, realizou-se também cálculos termodinâmicos via simulações segundo o modelo de Scheil, para as ligas Sn-34%Bi-0,5%Zn (Figura 36a) e Sn-34%Bi-9%Zn (Figura 36b), respectivamente. Este modelo de simulação se apresenta adaptado às condições estudadas, uma vez que a solidificação produzida ocorreu fora do equilíbrio. Os resultados das simulações de solidificação Scheil são similares ao encontrados para as condições de equilíbrio termodinâmico, com ligeiras diferenças nos valores das temperaturas de transformação de fases. Por exemplo, para a liga Sn-34%Bi-9%Zn nesta condição de

não equilíbrio, a fase  $\beta$ -Sn solidifica na temperatura de 154°C, temperatura exata encontrada na condição de equilíbrio.

2022.07.22.10.21.38  
 TCSLD3 : Sn, Bi, Zn  
 W(Bi) = 34.0, W(Zn) = 0.5



2022.07.22.10.21.38  
 TCSLD3 : Sn, Bi, Zn  
 W(Bi) = 34.0, W(Zn) = 9.0

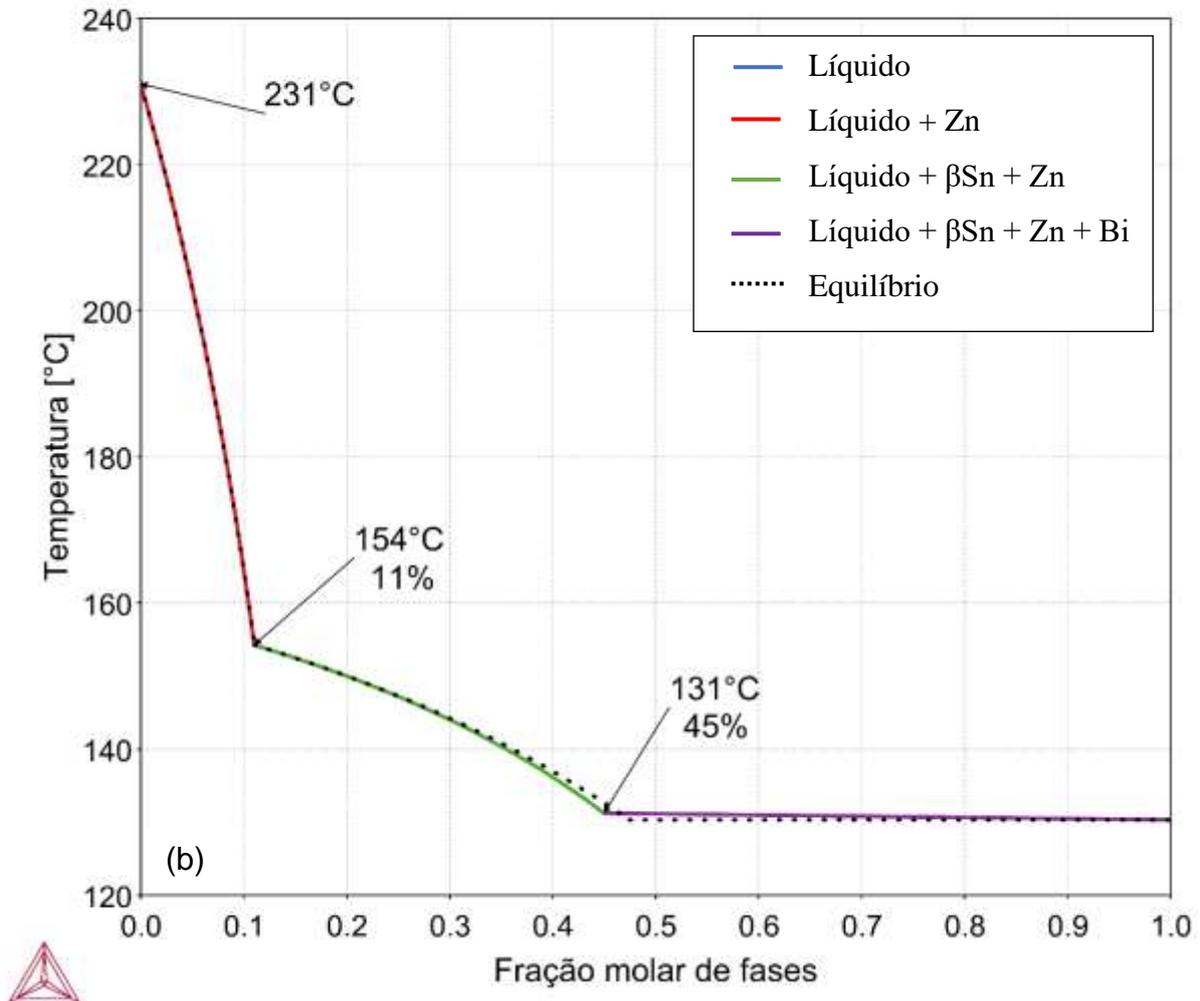


Figura 36. Caminhos de solidificação das ligas (a) Sn-34%Bi-0,5%Zn e (b) Sn-34%Bi-9%Zn segundo o modelo de Scheil (fora de equilíbrio).

### 5.3 MACROESTRUTURAS E MICROESTRUTURAS DE SOLIDIFICAÇÃO

A Figura 37 apresenta as macroestruturas obtidas em corte longitudinal para ambas as ligas. As macroestruturas examinadas exibiram crescimento predominante de grãos colunares na direção da extração do calor, evidenciando a direcionalidade do processo de solidificação. Este mesmo resultado foi obtido para a liga Sn-34%Bi, reportada por Silva (2016). A macroestrutura do lingote Sn-34%-9%Zn apresentou agulhas visíveis de Zn a olho nu, mais refinadas próxima à base refrigerada, tornando-se mais grosseiras para as posições mais próximas do topo do lingote.



Figura 37. Macroestruturas dos lingotes (a) Sn-34%Bi -0,5%Zn; (b) Sn-34%Bi-9%Zn.

As Figuras 38 e 39 mostram microestruturas brutas de fusão obtidas por microscopia óptica, considerando as seções longitudinais (a seta indica o sentido de crescimento direcional) e transversais para as ligas Sn-34%Bi-0,5%Zn e Sn-34%Bi-9%Zn. Além disso, é reportado os valores dos parâmetros térmicos de solidificação (taxa de resfriamento e velocidade de solidificação) e microestruturais ( $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $\lambda_3$ ) associados.

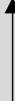
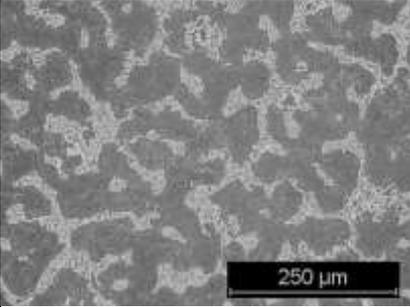
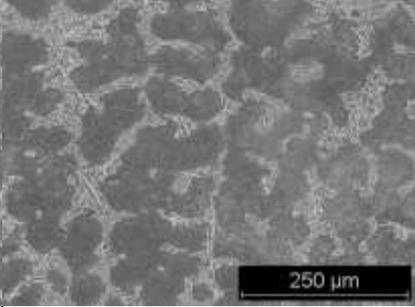
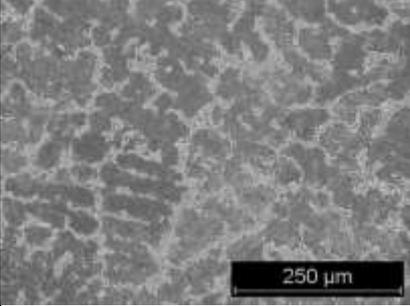
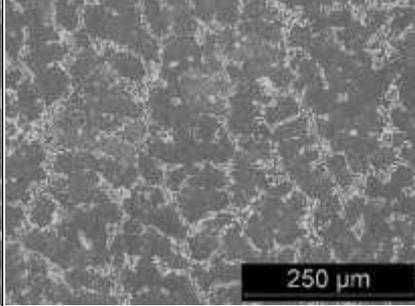
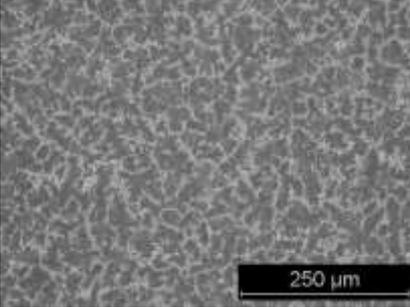
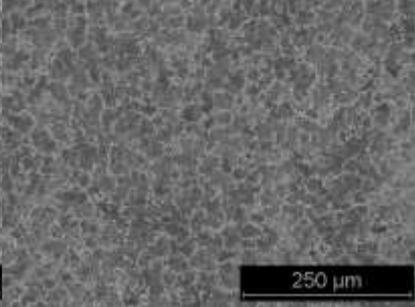
Seção Transversal	Seção Longitudinal 	Parâmetros Térmicos e Microestruturais
		<p><b>P = 70mm</b>  <math>\lambda_1 = 191,90 \mu\text{m}</math>  <math>\lambda_2 = 75,90 \mu\text{m}</math>  <math>\lambda_3 = 39,80 \mu\text{m}</math>  <math>\dot{T}_L = 0,15 \text{ }^\circ\text{C/s}</math>  <math>V_L = 0,25 \text{ mm/s}</math></p>
		<p><b>P = 30mm</b>  <math>\lambda_1 = 121,00 \mu\text{m}</math>  <math>\lambda_2 = 41,80 \mu\text{m}</math>  <math>\lambda_3 = 20,60 \mu\text{m}</math>  <math>\dot{T}_L = 0,37 \text{ }^\circ\text{C/s}</math>  <math>V_L = 0,40 \text{ mm/s}</math></p>
		<p><b>P = 5mm</b>  <math>\lambda_1 = 47,54 \mu\text{m}</math>  <math>\lambda_2 = 12,4 \mu\text{m}</math>  <math>\lambda_3 = 6,9 \mu\text{m}</math>  <math>\dot{T}_L = 4,70 \text{ }^\circ\text{C/s}</math>  <math>V_L = 1,00 \text{ mm/s}</math></p>

Figura 38. Microestruturas (transversais e longitudinais) para a liga Sn-34%Bi-0,5%Zn, onde P é a posição a partir da interface metal/molde, juntamente com os valores dos parâmetros térmicos ( $V_L$  e  $\dot{T}_L$ ), e espaçamentos dendríticos ( $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $\lambda_3$ ).

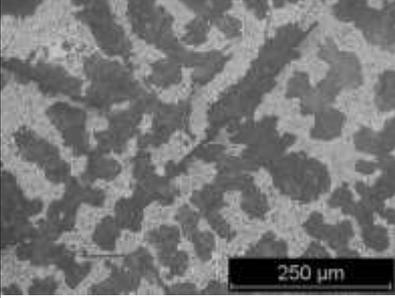
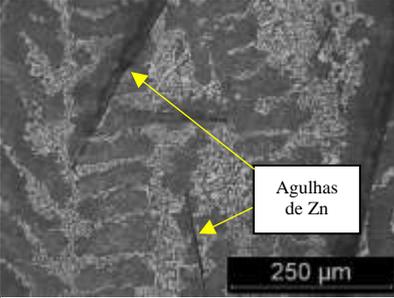
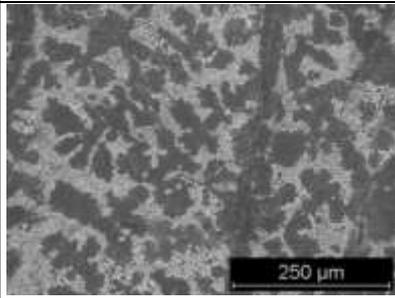
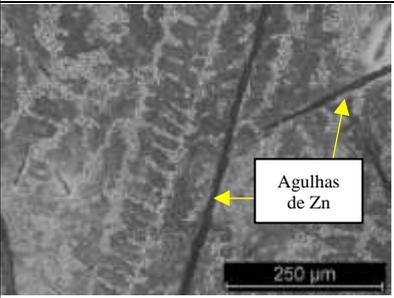
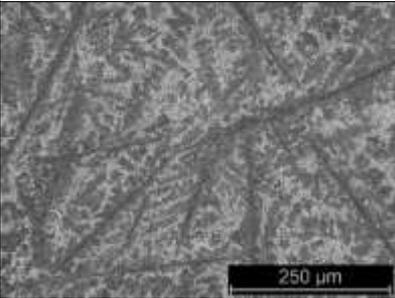
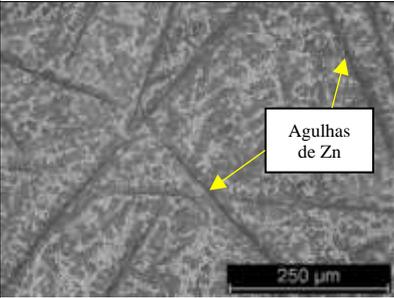
Seção Transversal	Seção Longitudinal	Parâmetros Térmicos e Microestruturais
		<b>P = 70mm</b> $\lambda_1 = 228,10 \mu\text{m}$ $\lambda_2 = 76,90 \mu\text{m}$ $\lambda_3 = 54,80 \mu\text{m}$ $\dot{T}_L = 0,19 \text{ }^\circ\text{C/s}$ $V_L = 0,99 \text{ mm/s}$
		<b>P = 30mm</b> $\lambda_1 = 113,60 \mu\text{m}$ $\lambda_2 = 45,60 \mu\text{m}$ $\lambda_3 = 34,80 \mu\text{m}$ $\dot{T}_L = 0,80 \text{ }^\circ\text{C/s}$ $V_L = 0,50 \text{ mm/s}$
		<b>P = 5mm</b> $\lambda_1 = 34,60 \mu\text{m}$ $\lambda_2 = 17,20 \mu\text{m}$ $\lambda_3 = 12,40 \mu\text{m}$ $\dot{T}_L = 11,90 \text{ }^\circ\text{C/s}$ $V_L = 3,60 \text{ mm/s}$

Figura 39. Microestruturas (transversais e longitudinais) para a liga Sn-34%Bi-9%Zn, onde P é a posição a partir da interface metal/molde, juntamente com os valores dos parâmetros térmicos ( $V_L$  e  $\dot{T}_L$ ), e espaçamentos dendríticos ( $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $\lambda_3$ ).

De modo geral, observa-se microestruturas mais refinadas para as posições mais próximas da base refrigerada, enquanto microestruturas mais grosseiras estão associadas com as posições mais afastadas da base. Este comportamento estar diretamente relacionado com os valores de taxas de resfriamento e velocidades de solidificação, que diminuem à medida que se afastam da base refrigerada, resultante do aumento da resistência térmica devido às camadas sólidas formadas durante a solidificação.

A microestrutura para ambas as ligas Sn-Bi-Zn é bem similar, sendo constituída de dendritas ricas em Sn ( $\beta$ -Sn) com precipitados de bismuto em seu interior,

envolvida por uma mistura eutética lamelar formada pelas fases ricas em Sn (regiões mais escuras) e Bi (regiões mais claras). Para a liga Sn-34%Bi-9%Zn, fica evidente a presença de agulhas de Zn primário, conforme destacado na Figura 39. Trabalhos na literatura com ligas Sn-Bi-Zn reportaram agulhas primárias de Zn, também chamadas de flocos de zinco (ÇADIRLI et al., 2011, 2012; CHEN et al., 2013; HIRATA et al., 2021; ZHOU et al., 2018; ZHU et al., 2009).

Na Figura 40 nota-se que o eutético para ambas as ligas Sn-Bi-Zn em análise é do tipo regular complexo, o qual apresenta dois tipos de regiões, sendo elas uma região de padrão repetitivo e outra de orientação ao acaso. Além disso, o eutético Sn+Bi apresenta duas escalas de tamanho, grosseiro e fino (setas verdes), sendo o primeiro a estrutura predominante e o segundo, distribuído de forma isolada ao longo da microestrutura, podendo apresentar relação com instabilidades térmicas locais e composicionais, de modo a ocasionar a formação de estruturas eutéticas mais refinadas (SILVA, 2016).

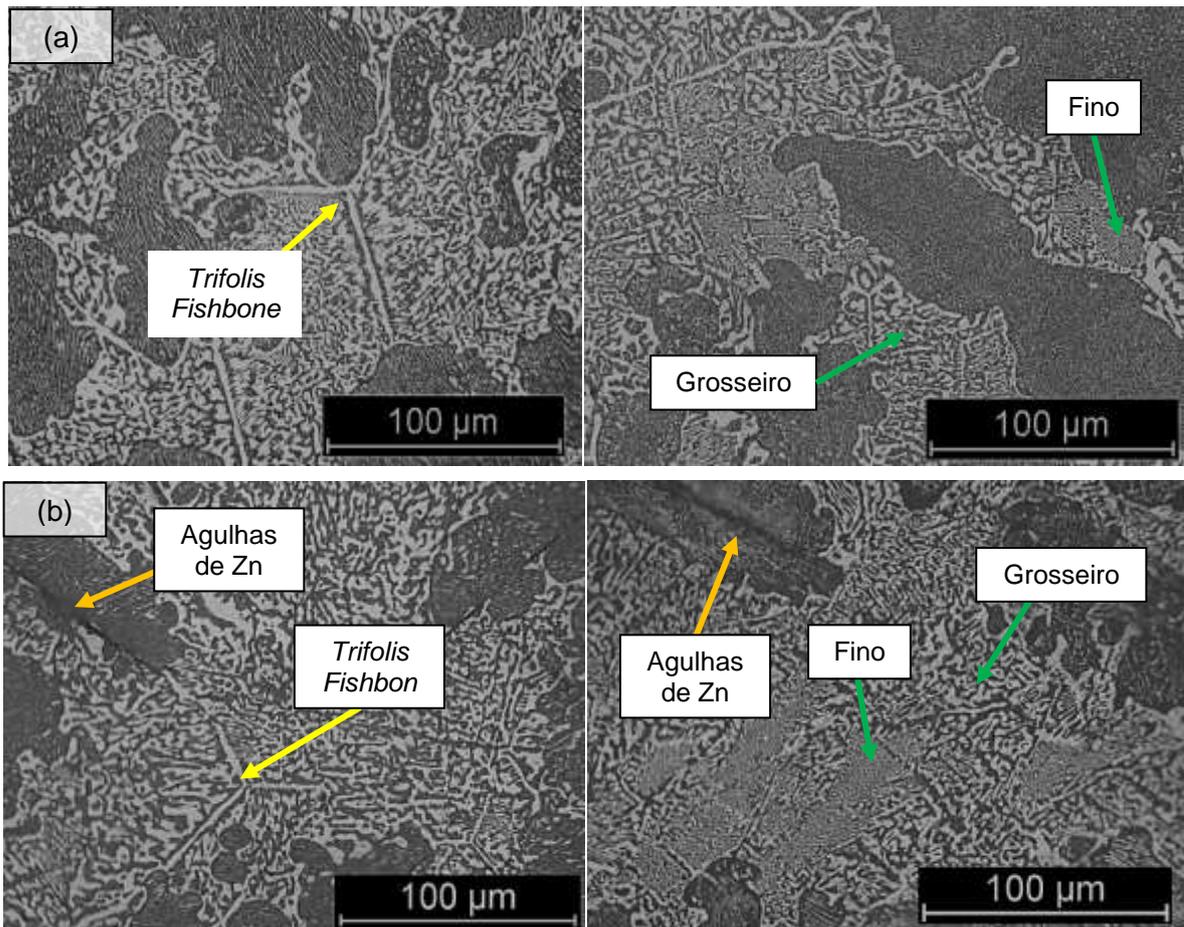


Figura 40. Microestruturas ópticas representativas, detalhando a estrutura eutética para as ligas (a) Sn-34%Bi-0,5%Zn e (b) Sn-34%Bi-9%Zn.

Outras estruturas foram observadas para as ligas Sn-Bi-Zn, como os *trifolis* de Bi (estrutura com três ramificações) acoplados à estrutura chamada de espinha de peixe (*fishbone*), conforme indicado por setas amarelas. Estas estruturas também são conhecidas como “estruturas angulares”, conforme reportado por Chadwick (1968). Por fim, as setas laranja indicam agulhas de zinco detectadas na liga Sn-34%Bi-9%Zn.

Considerando a liga binária Sn-34%Bi reportada por Silva (2016), a microestrutura apresentada é similar à liga com adição de 0,5% em peso de Zn, sendo constituída de dendritas de Sn com precipitados de Bi em seu interior, circundadas por um eutético lamelar binário do tipo irregular.

#### 5.4 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL POR ANÁLISES MEV/EDS

A distribuição, morfologia e fração dos precipitados ainda é pouco estudado e reportado na literatura especializada em ligas aplicadas à brasagem, apesar de serem características cruciais para o entendimento de seus efeitos nas propriedades mecânicas. Nas ligas binárias hipoeutéticas ou quase eutéticas Sn-Bi, o surgimento dos precipitados ocorre porque o bismuto tem solubilidade sólida de 21% no estanho na temperatura eutética. Na impossibilidade de continuar em solução sólida com o Sn, o Bi precipita durante a solidificação (SILVA, 2016; DONG et al., 2021).

A fim de destacar estas características dos precipitados de Bi no interior das dendritas da fase  $\beta$ -Sn, foi realizada a aquisição de imagens MEV conforme mostra a Figura 41 e Figura 42.

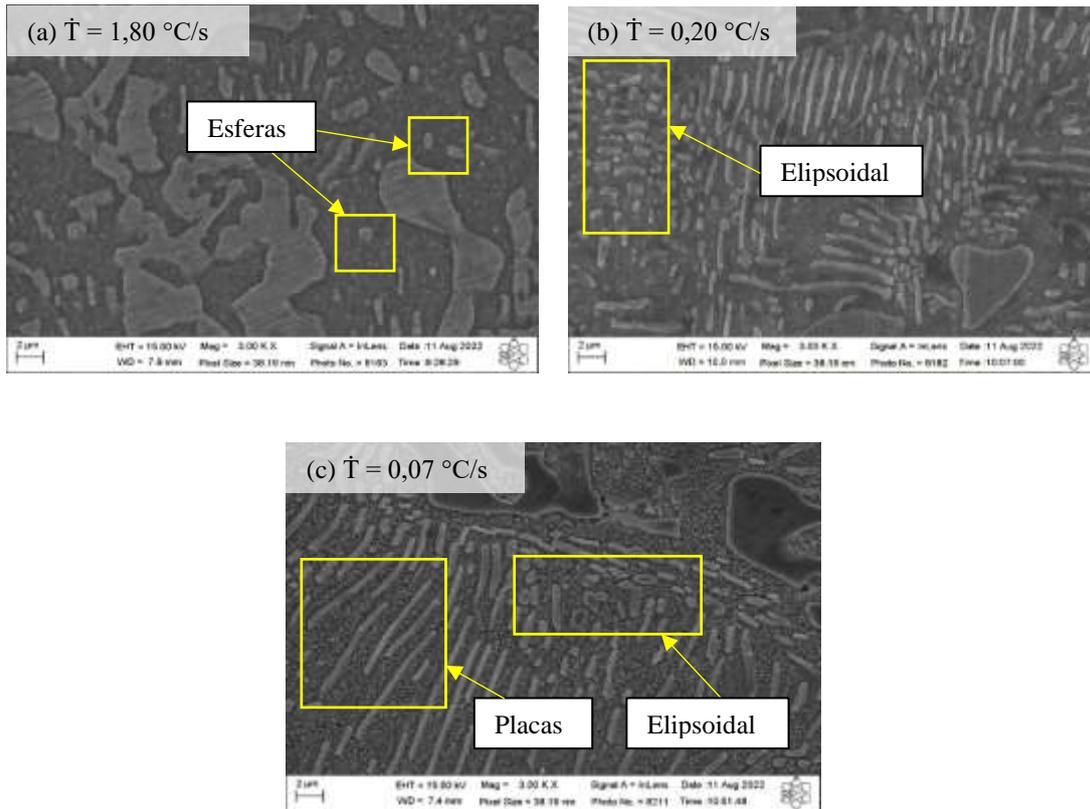


Figura 41. Imagens MEV da liga Sn-34%Bi-0,5%Zn, destacando a morfologia dos precipitados de Bi, para as posições (a) 10 mm, (b) 50 mm e (c) 90 mm.

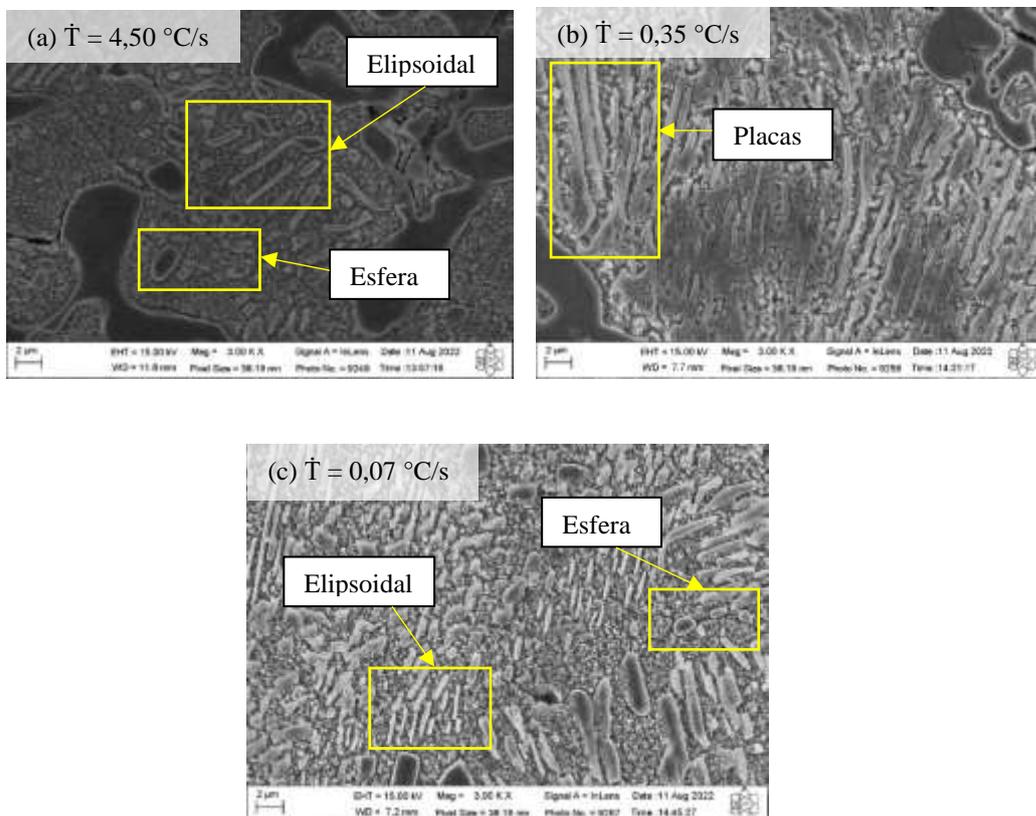


Figura 42. Imagens MEV da liga Sn-34%Bi-9%Zn, destacando a morfologia dos precipitados de Bi, para as posições (a) 10 mm, (b) 50 mm e (c) 90 mm.

Os precipitados se apresentaram em três diferentes morfologias: placas, esferas e elipsoides. A morfologia predominante é a forma de placas, conforme destacado nas imagens. Tratando-se da liga binária Sn-34%Bi, assim como em outras ligas binárias como Sn-40%Bi, Sn-52%Bi e Sn-58%Bi (SILVA, 2016), os precipitados encontrados na liga foram predominantemente esféricos e/ou elipsoidais, conforme pode ser visto na Figura 43, de modo a indicar que o zinco influenciou na morfologia dos precipitados de bismuto, favorecendo a morfologia em placas.

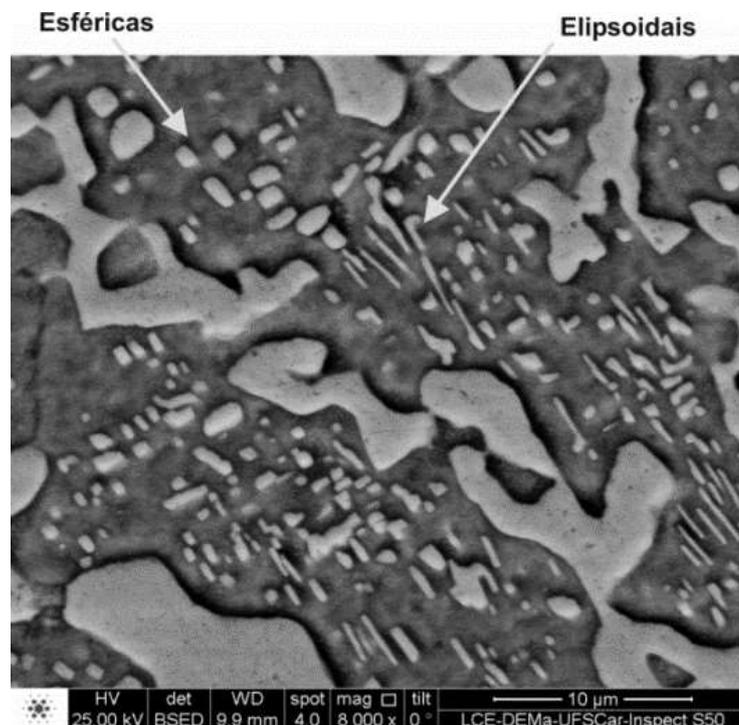


Figura 43. Imagens MEV da liga Sn-34%Bi, destacando a morfologia dos precipitados de Bi, para a posição 90 mm a partir da interface metal/molde (SILVA, 2016).

Nota-se uma distribuição heterogênea de precipitados de Bi ao longo dos lingotes Sn-34%Bi-0,5%Zn e Sn-34%Bi-9%Zn. Comportamento semelhante foi reportado para as ligas hipoeutéticas Sn-34%Bi e Sn-52 %Bi (SILVA et al., 2015; SILVA; GARCIA; SPINELLI, 2016). Contudo, esta relação dos precipitados com as taxas de resfriamento ainda é pouco discutida na literatura. Comparando as ligas Sn-Sn-34%Bi-0,5%Zn e Sn-34%Bi-9%Zn com a liga Sn-34%Bi (SILVA et al., 2015; SILVA; GARCIA; SPINELLI, 2016), observa-se que a adição de zinco proporcionou um aumento significativo da fração dos precipitados na matriz de Sn. Este aumento

pode estar relacionado ao maior intervalo de solidificação, a qual para a liga de 9% em peso de Zn é superior às demais, conforme pode ser observado na Figura 35.

As Figuras 44 e 45 apresentam os mapeamentos químicos obtidos via MEV/EDS, de forma qualitativa, dos elementos de liga constituintes das ligas Sn-34%Bi-0,5%Zn e Sn-34%Bi-9%Zn. De modo geral, as análises mostram que o estanho (em verde) está concentrado principalmente na região dendrítica e com pequena fração nas regiões interdendríticas/eutéticas, como parte do eutético binário Sn+Bi. O bismuto (em vermelho) está disposto principalmente nas regiões eutéticas (lamelas de Bi), assim como no interior das dendritas de Sn em forma de precipitados, conforme reportado por trabalhos na literatura (PAIXÃO et al., 2020; SHEN et al., 2017; SHEN; TAN; CHEN, 2013; SILVA, 2016; SILVA et al., 2017; ZHOU et al., 2018). Tratando-se do zinco (em amarelo), na liga Sn-34%Bi-0,5%Zn, foi inteiramente consumido como solução sólida na matriz dendrítica e na região eutética, não apresentando nenhum composto intermetálico. Na liga Sn-34%Bi-9%Zn, o zinco foi identificado majoritariamente nas agulhas, estando presente também em solução sólida na matriz de Sn e eutético.

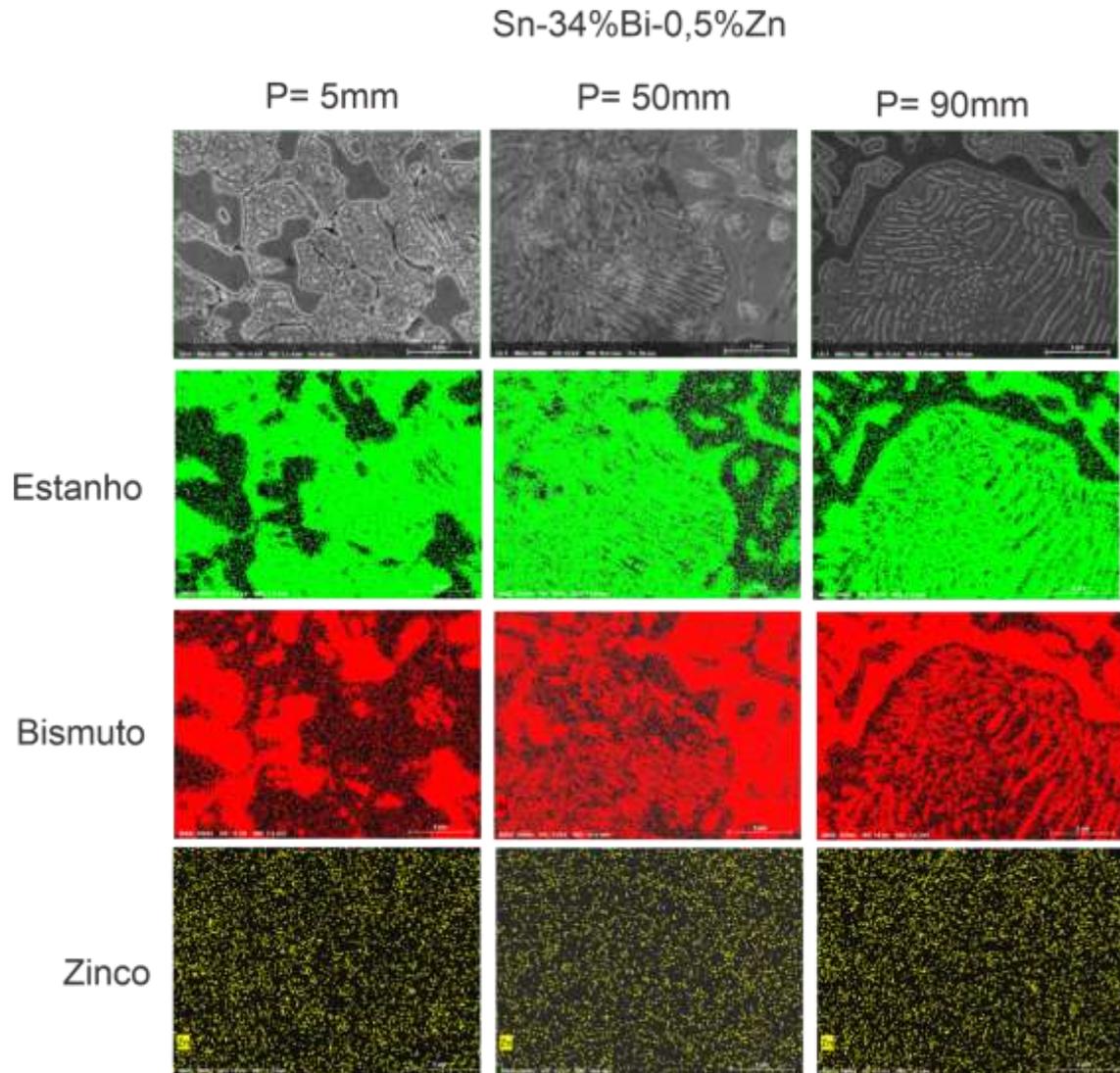


Figura 44. Mapas Elementares MEV/EDS obtidos ao longo de amostras transversais para as posições 5 mm, 50 mm e 90 mm a partir da interface metal/molde para a liga Sn-34%Bi-0,5%Zn (aumento: 3000x).

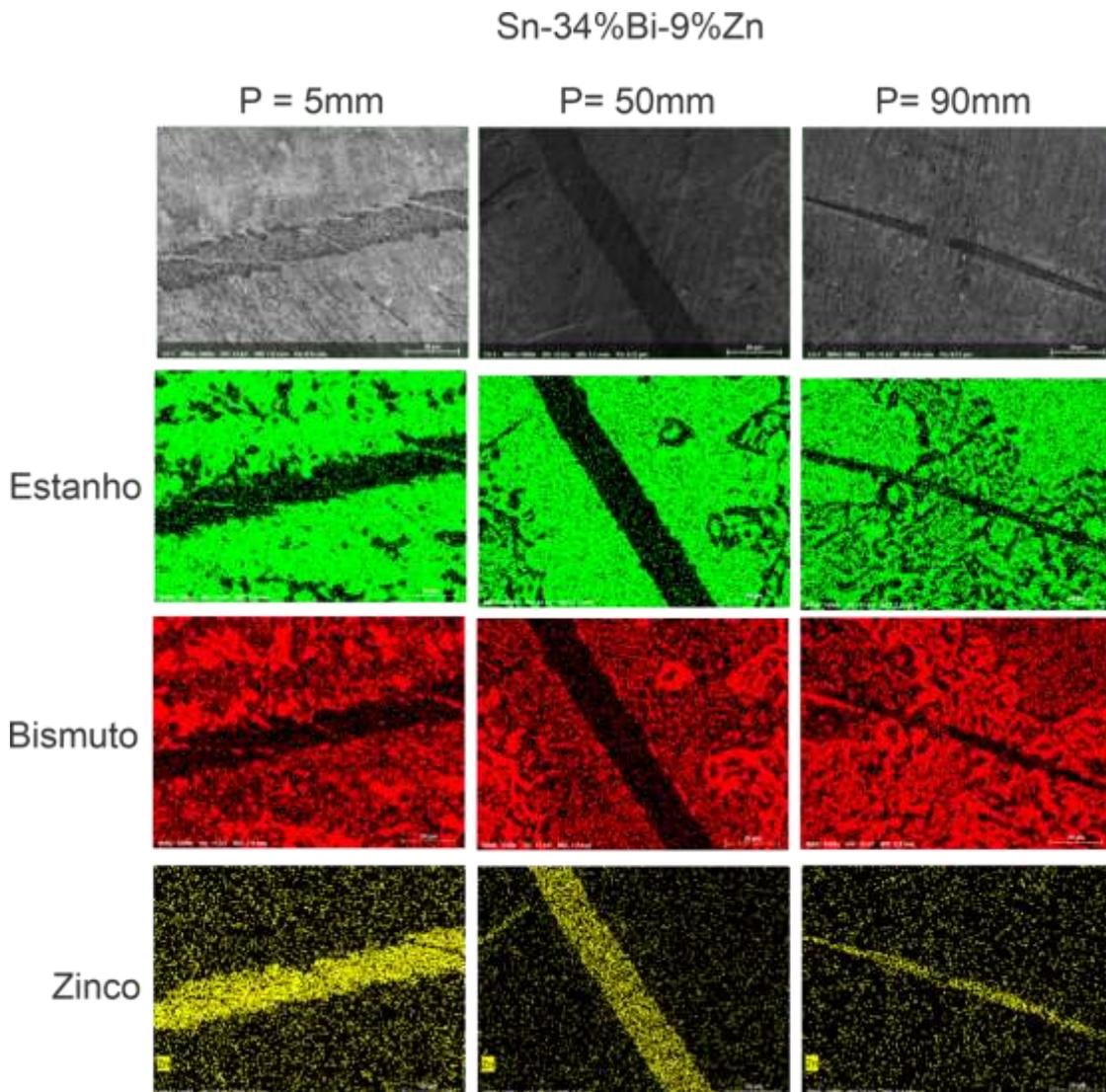
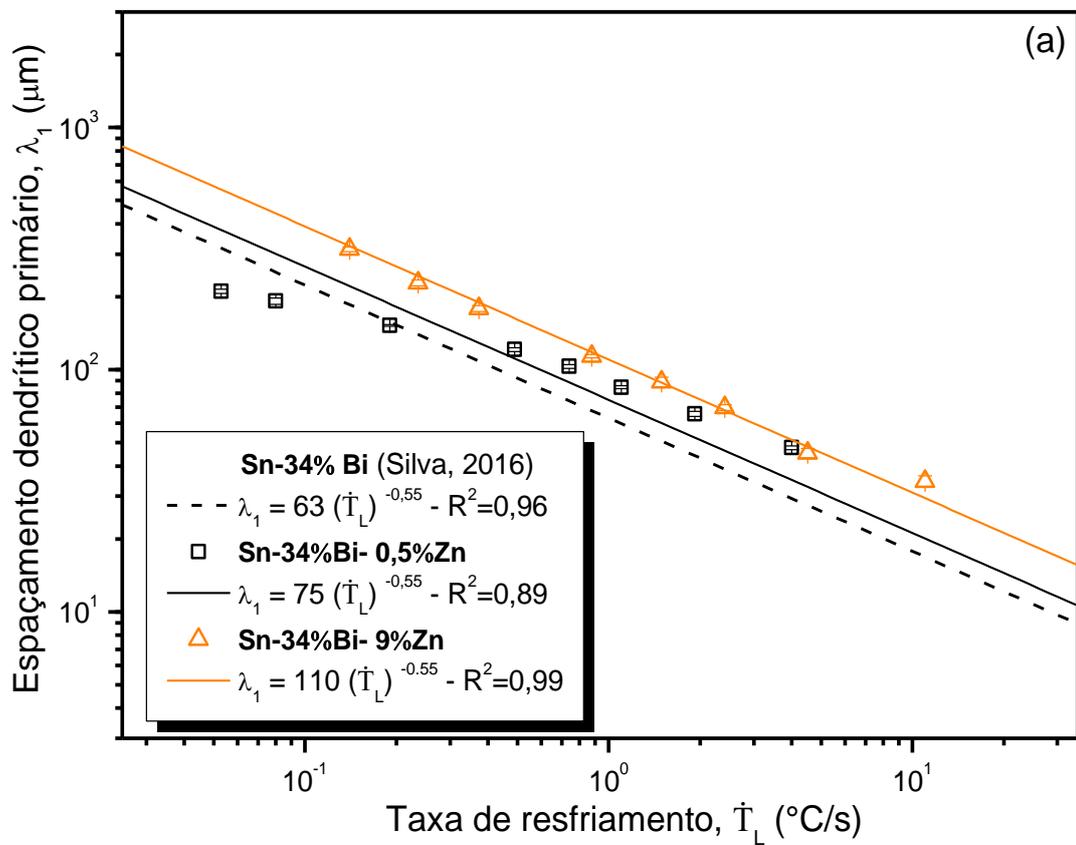


Figura 45. Mapas Elementares MEV/EDS obtidos ao longo de amostras transversais para as posições 5 mm, 50 mm e 90 mm a partir da interface metal/molde para a liga Sn-34%Bi-9%Zn (aumento: 3000x).

## 5.5 LEIS DE CRESCIMENTO MICROESTRUTURAL

A partir das imagens obtidas via microscopia ótica, foram determinados os parâmetros microestruturais como os espaçamentos dendríticos primários ( $\lambda_1$ ), secundários ( $\lambda_2$ ) e terciários ( $\lambda_3$ ), correlacionando-os com as variáveis térmicas de solidificação analisadas, velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* ( $V_L$ ) e a taxa de resfriamento ( $\dot{T}_L$ ). As relações experimentais dos parâmetros térmicos de solidificação com os microestruturais das ligas Sn-34%Bi-0,5%Zn e Sn-34%B-9%Zn são demonstradas na Figura 46 e Figura 47. Os pontos nos gráficos são as médias

das 40 medidas em cada posição analisada com seus respectivos desvios padrões (barras de erro). Através das relações lineares entre os pontos foram determinadas leis experimentais de potência referentes ao crescimento dendrítico ao longo dos lingotes examinados. Além disso, os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) são inseridos para representar quão perto as relações experimentais estão das linhas de regressão ajustadas. Para efeito comparativo, foram inseridos os dados da liga hipoeutética Sn-34%Bi solidificada direcionalmente fora de equilíbrio reportada por Silva (2016).



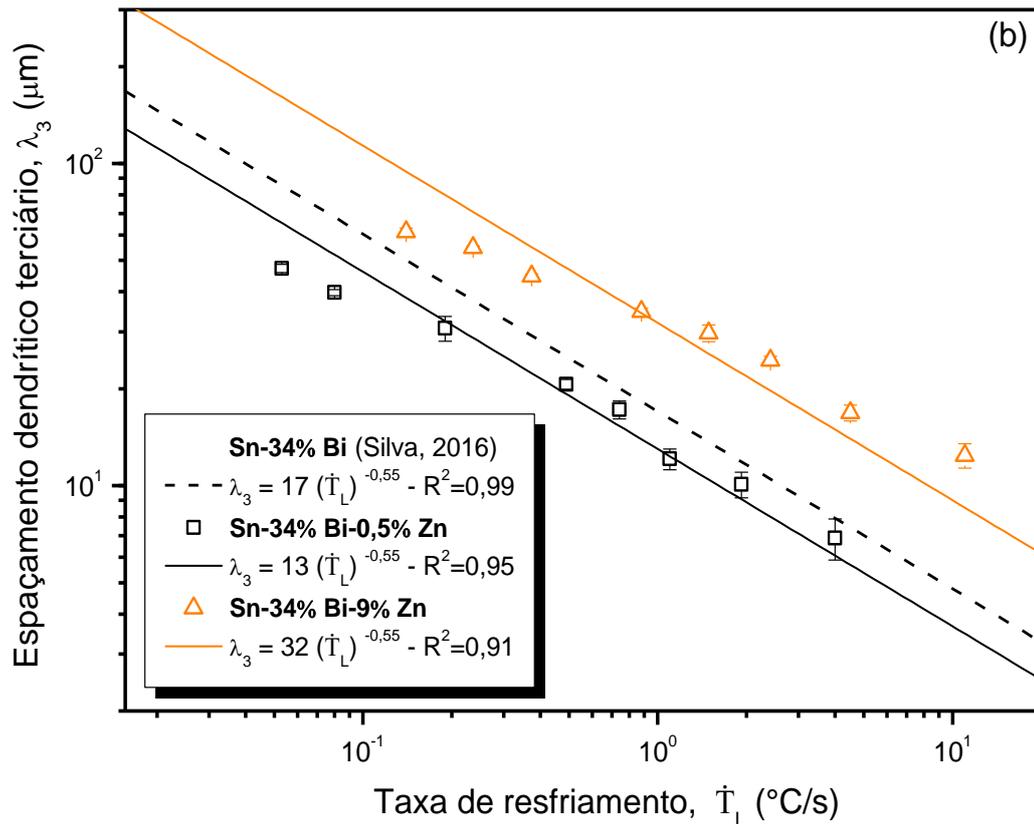


Figura 46. Evoluções dos espaçamentos dendríticos (a) primários ( $\lambda_1$ ) e (b) terciários ( $\lambda_3$ ) em função da taxa de resfriamento ( $\dot{T}_L$ ) para as ligas Sn-34%Bi-0,5%Zn e Sn-34%Bi-9%Zn.

Como já mencionado anteriormente, no início da solidificação encontram-se valores elevados de taxas de resfriamento próximo à base refrigerada, seguido de um perfil decrescente à medida que se afasta dessa interface metal/molde, devido à crescente resistência térmica da camada solidificada, que ocorre à medida que a solidificação evolui. Esse comportamento se reflete de forma inversa nos valores dos espaçamentos dendríticos mostrados na Figura 46 e Figura 47, que aumentam com a diminuição da taxa de resfriamento.

As equações experimentais determinadas relacionando  $\lambda_1$  e  $\lambda_3$  com  $\dot{T}_L$  das três ligas em estudos foram funções de potência caracterizadas pelo expoente -0,55. Alguns estudos com ligas, em especial à base de Sn obtiveram expoentes experimentais similares para descrever as variações de  $\lambda_1$  e  $\lambda_3$  contra  $\dot{T}_L$ , como os sistemas Sn-Pb (ROCHA; SIQUEIRA; GARCIA, 2003; ROSA et al., 2008), Al-Fe ((GOULART, 2010)), Sn-Ni (XAVIER, 2018), Sn-Bi (SILVA et al., 2017) e Sn-Bi-Cu (SILVA; GARCIA; SPINELLI, 2016).

Foi observado que a adição 0,5% em peso de Zn acarretou um ligeiro refino do espaçamento dendrítico terciário, enquanto não alterou o espaçamento dendrítico primário. Para a liga com maior teor de Zn (9% em peso), tanto  $\lambda_1$  quanto  $\lambda_3$  aumentaram com a presença do Zn. Tais resultados de efeito refinador na microestrutura corrobora com trabalhos na literatura (WANG et al., 2014; ZHOU et al., 2018).

A Figura 47 apresenta as correlações entre os espaçamentos dendríticos secundários ( $\lambda_2$ ) e a velocidade da isoterma *liquidus* ( $V_L$ ) para as ligas Sn-Bi-Zn. Notou-se que um expoente experimental de  $-2/3$  caracterizou a variação de  $\lambda_2$  com  $V_L$  para a liga com adição 9% em peso de zinco, enquanto para a liga com adição de 0,5%Zn, o expoente  $-1,1$  foi o que melhor representou. Expoentes similares foram relatados em estudos com ligas à base de Sn, como Sn-Bi (OSÓRIO et al., 2013; SILVA, 2016; SILVA et al., 2015), Sn-Zn (GARCIA et al., 2010) e Sn-Ag (GARCIA, 2012). De modo geral, a adição de Zn proporcionou um engrossamento do arranjo dendrítico secundário, em comparação com a liga binária Sn-34%Bi.

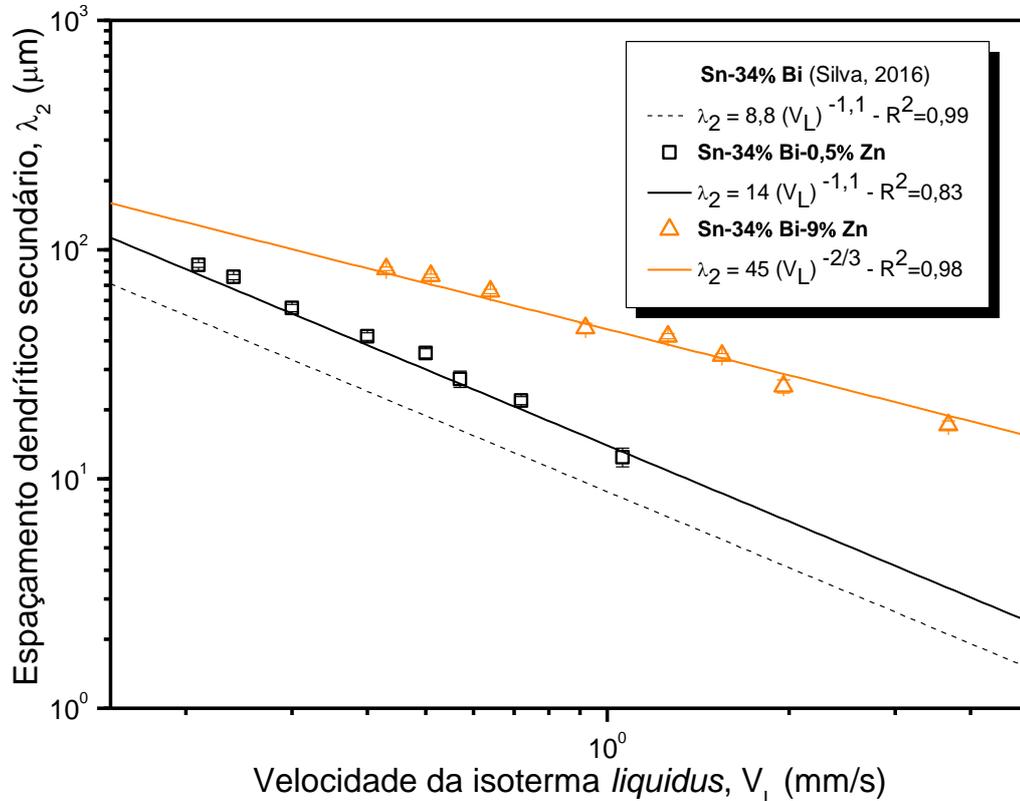


Figura 47. Evoluções dos espaçamentos dendríticos secundários ( $\lambda_2$ ) em função da a velocidade da isoterma *liquidus* ( $V_L$ ) para as ligas Sn-34%Bi-0,5%Zn e Sn-34%B-9%Zn.

## 5.6 ANÁLISE DE MACROSSEGREGAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DE FASES

As análises dos perfis de macrossegregação das ligas Sn-34%Bi-0,5%Zn e Sn-34%Bi-9%Zn são apresentadas na Figura 48.

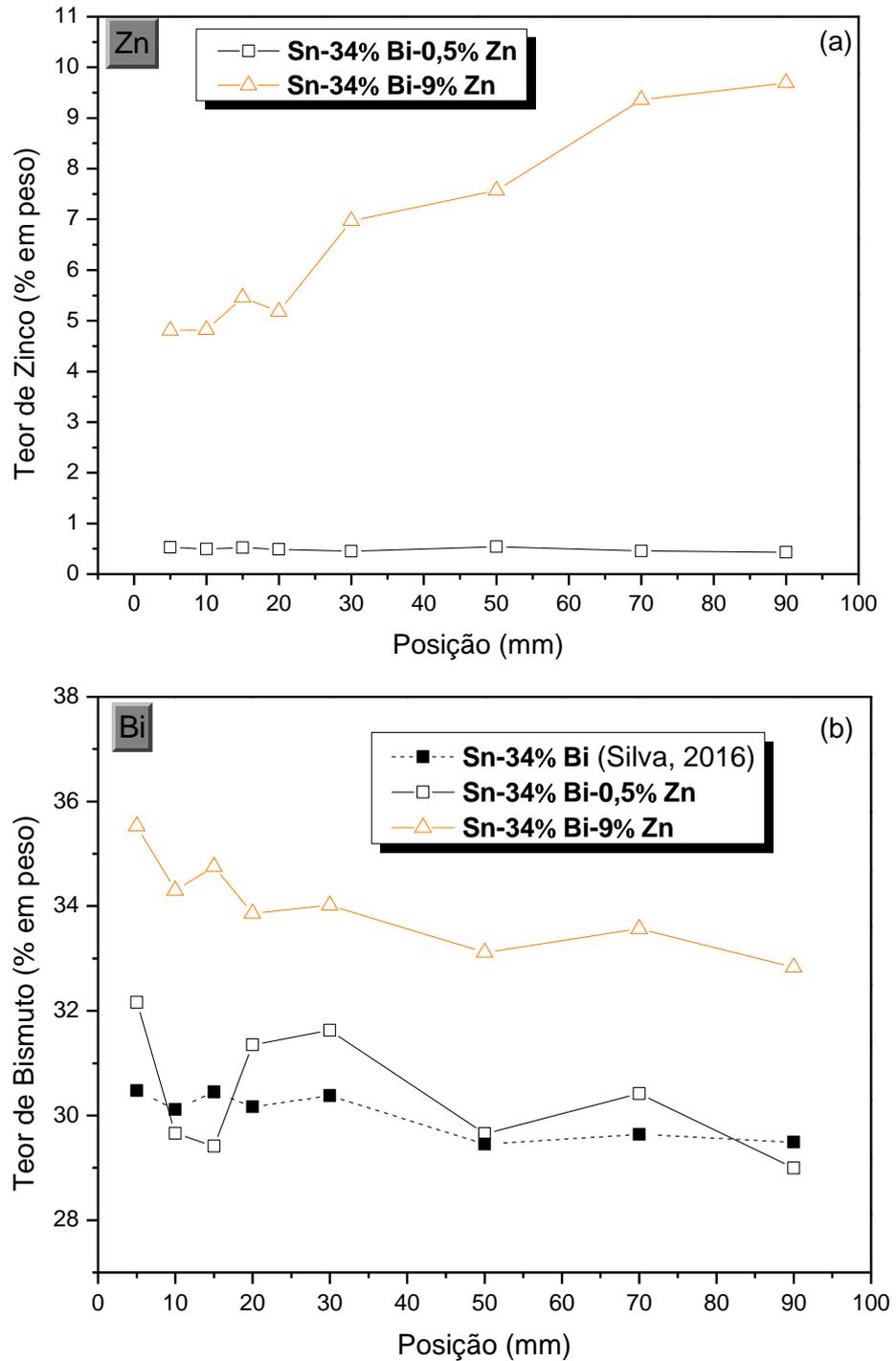


Figura 48. Perfis experimentais de macrossegregação ao longo dos lingotes (a) Sn-34%Bi-0,5%Zn e Sn-34%Bi-9%Zn para o Zn e b) Sn-34%Bi, Sn-34%Bi-0,5%Zn e Sn-34%Bi-9%Zn para o Bi.

Considerando o Zn, Figura 48a, a liga com adição de 0,5% em peso de Zn não apresentou evidências de macrossegregação, ou seja, o teor de zinco permaneceu praticamente constante e ligeiramente inferior à composição nominal, em média 0,45%. Por outro lado, a Sn-34%Bi-9%Zn apresentou um perfil de macrossegregação normal. Como característica deste tipo de segregação, a composição nas posições próximas à base refrigerada foi menor que a composição nominal como resultado da rejeição de soluto na interface sólido/líquido e para as posições mais afastadas, houve acúmulo desse soluto na interface, apresentando uma composição superior à nominal. Esta macrossegregação ocorre devido ao maior teor do soluto e ao maior intervalo de solidificação dessa liga, 100 °C, comparado à liga com adição de 0,5% em peso de Zinco, que é da ordem de 43 °C. O baixo teor de zinco próximo à base refrigerada, se dar devido às diferenças de densidade entre o Zn (7,14 g/cm<sup>3</sup>), Sn (7,31 g/cm<sup>3</sup>) e Bi (9,78 g/cm<sup>3</sup>), que conseqüentemente criam um perfil de Zn que tende a aumentar a partir da base do lingote até atingir o topo (SANTOS, 2016). Este mesmo perfil de macrossegregação do tipo normal foi observado em ligas Zn-xSn (x= 20/30/40% em peso) (GARCIA et al., 2009), Sn-3,5%Ag-1%Zn (GARCIA et al., 2009; SANTOS et al., 2015; SOBRAL, 2021) e Sn-9%Zn (GARCIA et al., 2009; SANTOS et al., 2015; SOBRAL, 2021).

O bismuto apresentou um perfil de macrossegregação ligeiramente do tipo inversa na liga Sn-34%Bi-0,5%Zn, apresentando na posição próxima à base um teor de 32,17% de Bi e um teor de 29% no topo do lingote, sendo ambos inferiores à composição nominal. De modo similar, o Bi na liga Sn-34%Bi-9%Zn também exibiu macrossegregação ligeiramente do tipo inversa, com teor inicial superior à composição nominal, com 35,5%, finalizando no topo do lingote com 32,8%. Por outro lado, para a liga hipoeutética Sn-34%Bi também solidificada direcionalmente fora de equilíbrio, a concentração de Bi permaneceu praticamente constante ao longo do lingote, tendo proximidade com a composição nominal, conforme reportado por Silva (2016). Estes perfis de macrossegregação estão apresentados na Figura 48b.

A análise por difração de raios-X foi realizada com o objetivo de identificar as fases formadas nos lingotes Sn-34%Bi-0,5%Zn e Sn-34%Bi-9%Zn, conforme mostra a Figura 49. Os difratogramas são correspondentes a 3 diferentes posições ao longo dos lingotes Sn-Bi-Zn, de modo a apresentar uma faixa representativa de taxas de resfriamento.

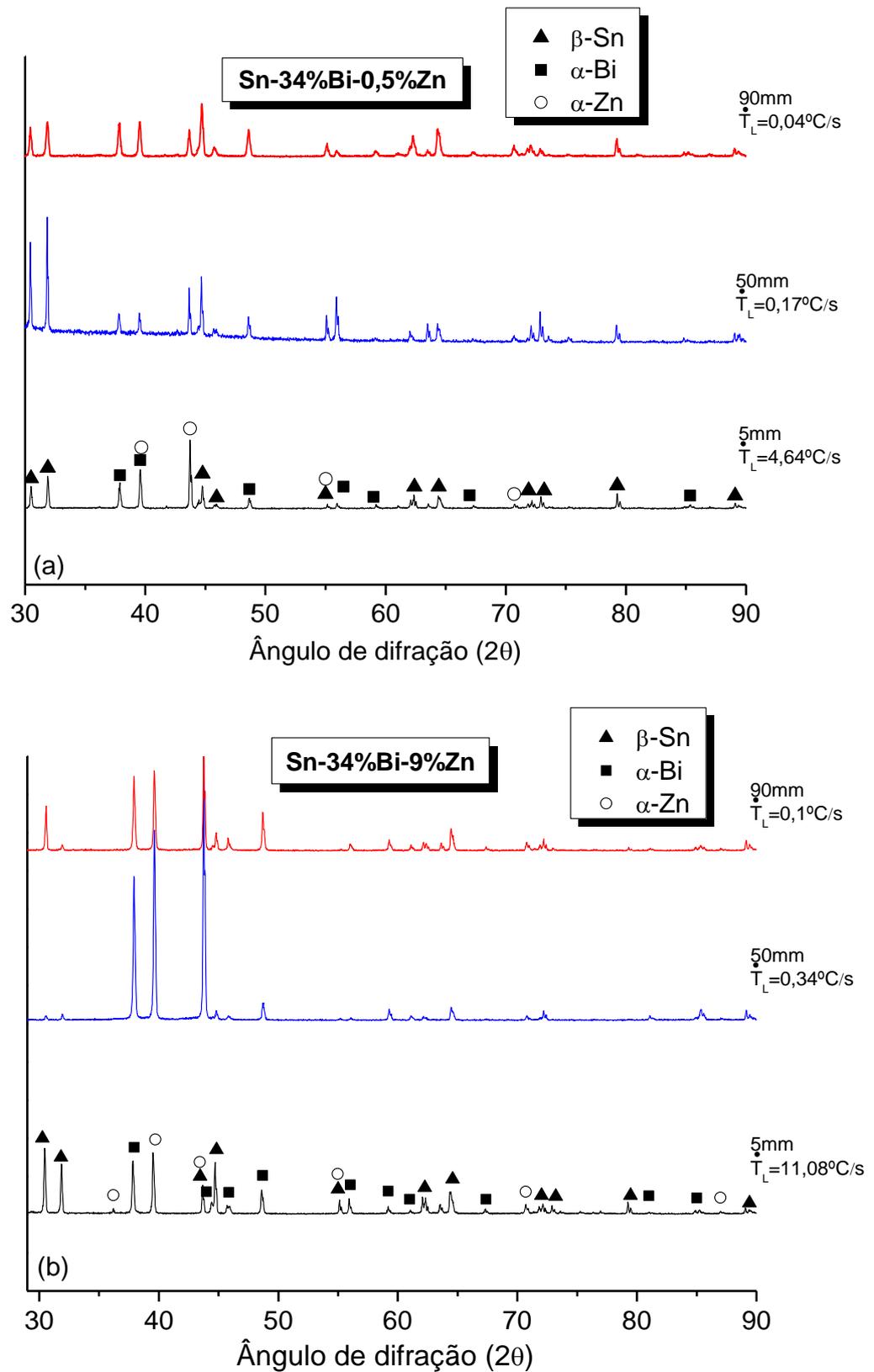


Figura 49. Difratogramas de raios-X para posições distintas ao longo dos lingotes (a) Sn34%Bi-0,5%Zn e (b) Sn-34%Bi-9%Zn.

Para ambas as ligas é possível observar a presença de picos associados a três fases cristalinas:  $\beta$ -Sn,  $\alpha$ -Bi e  $\alpha$ -Zn, sem a formação de compostos intermetálicos, confirmando as fases previstas na isopleta do sistema ternário Sn-34%Bi-xZn. Em geral, não se verifica uma tendência nas intensidades dos picos correspondentes das fases identificadas em função da variação da taxa de resfriamento para as três posições monitoradas para a liga com adição de 0,5%Zn. Por outro lado, a liga Sn-34%Bi-9%Zn apresenta uma tendência de aumento dos picos referente a fase  $\alpha$ -Zn na medida em que há diminuição da taxa de resfriamento. Este comportamento está associado ao perfil de macrosegregação normal do Zn, no qual se tem um aumento do teor de Zn ao longo do lingote, sendo esperado uma maior fração da fase  $\alpha$ -Zn para as posições mais afastadas da base do lingote.

Os padrões de difração de raios-X apresentados confirmam que a fase  $\beta$ -Sn é predominante ao longo dos lingotes Sn-Bi-Zn e é identificado uma maior quantidade de Zn para o lingote Sn-34%Bi-9%Zn. Padrões de difração de raios-X similares foram reportados por Chen e colaboradores e Saleh e colaboradores (CHEN et al., 2013; SALEH; SHALABY; ABDELHAKIM, 2022), para a liga Sn-38%Bi-xZn (x=2, 3 e 4% em peso) e Sn-30%Bi-10%Zn, respectivamente.

## 5.7 ENSAIO DE DUREZA VICKERS

Foram realizados ensaios de microdureza Vickers em amostras transversais das ligas Sn-34%Bi-0,5%Zn e Sn-34%Bi-9%Zn com objetivo de analisar o efeito do teor de zinco na dureza das ligas analisadas, além de verificar a possibilidade de construir correlações experimentais com os parâmetros microestruturais. A variação de microdureza Vickers (HV) com a posição, está apresentada na Figura 50. Nas curvas apresentadas, cada ponto é referente à média de pelo menos 10 medidas de microdureza e as barras de erro são valores dos desvios padrão associados para cada posição. Para efeito comparativo, foram inseridos os dados da liga Sn-34%Bi reportada por Silva (2016).

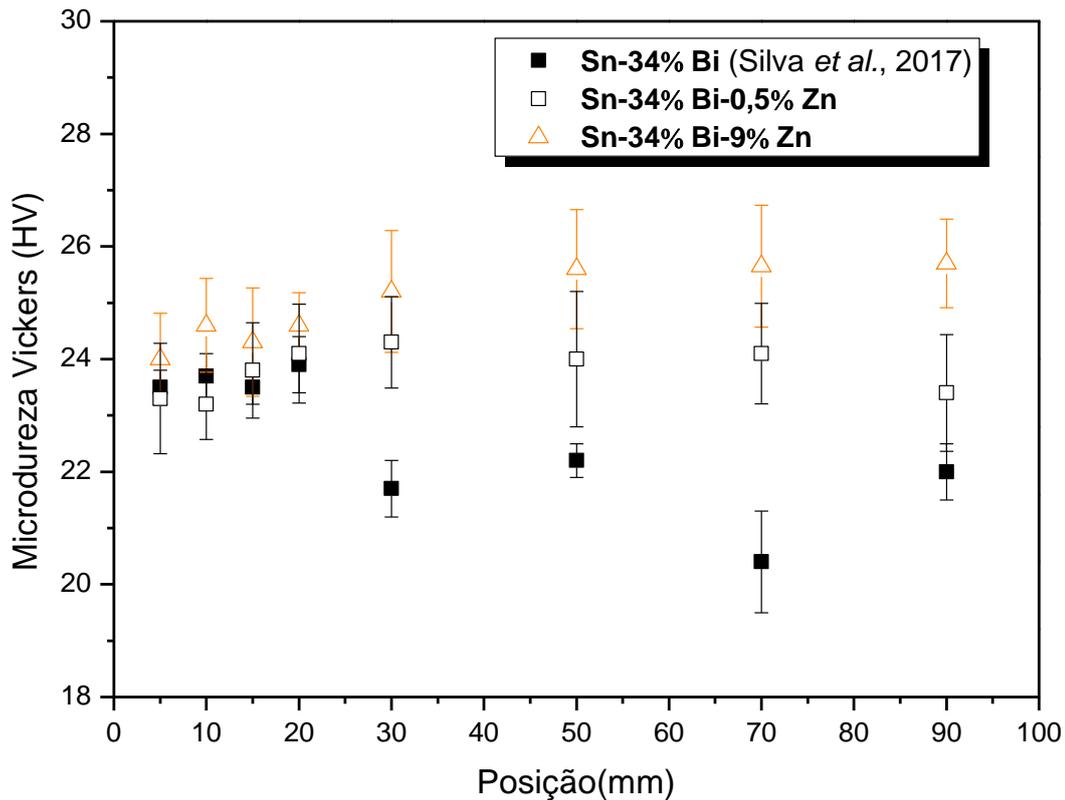


Figura 50. Variação da microdureza Vickers ao longo dos lingotes Sn-34%Bi (SILVA et al., 2017), Sn-34%Bi-0,5%Zn e Sn-34%Bi-9%Zn.

A liga Sn-34%Bi-0,5%Zn apresentou pouca variação na microdureza ao longo do lingote, variando de 23,3 para 24 HV, para as posições 5 mm e 90 mm a partir da interface metal/molde, respectivamente. A liga Sn-34%Bi-9%Zn, apresentou uma variação um pouco maior, apresentando uma microdureza de 23,7 HV na base do lingote e 25,8 HV para posições mais afastadas. As adições de zinco promoveram aumento da dureza, em especial para as posições mais afastadas da base refrigerada. Este aumento da dureza ocorre devido ao mecanismo de endurecimento por solução sólida do Zn na matriz de estanho (SHEN *et al.*, 2014). Santos *et al.* (2015), reportaram níveis de microdureza semelhantes para a liga Zn-40%Sn, variando entre 20HV e 25HV ao longo do lingote solidificado.

A Figura 51 apresenta uma correlação experimental do tipo Hall-Petch, que mostra o efeito do espaçamento secundário ( $\lambda_2$ ) na microdureza Vickers para a liga Sn-34%Bi e Sn-34%Bi-9%Zn. Para a liga binária, é observado uma diminuição da dureza na medida em que o engrossamento microestrutural. Em relação a liga Sn-34%Bi-9%Zn, apresentou maiores níveis de dureza para as microestruturas mais grosseiras, ou seja, para maiores valores de  $\lambda_2$  e posições associadas com menores

taxas de resfriamento. Esse aumento de dureza, apesar do aumento da escala microestrutural (espaçamentos dendríticos), ocorre devido ao mecanismo de endurecimento por solução sólida, onde átomos de Zn são incorporados na matriz de Sn, principalmente para as últimas posições e liga Sn-34%Bi-9%Zn, conforme os resultados de macrossegregação.

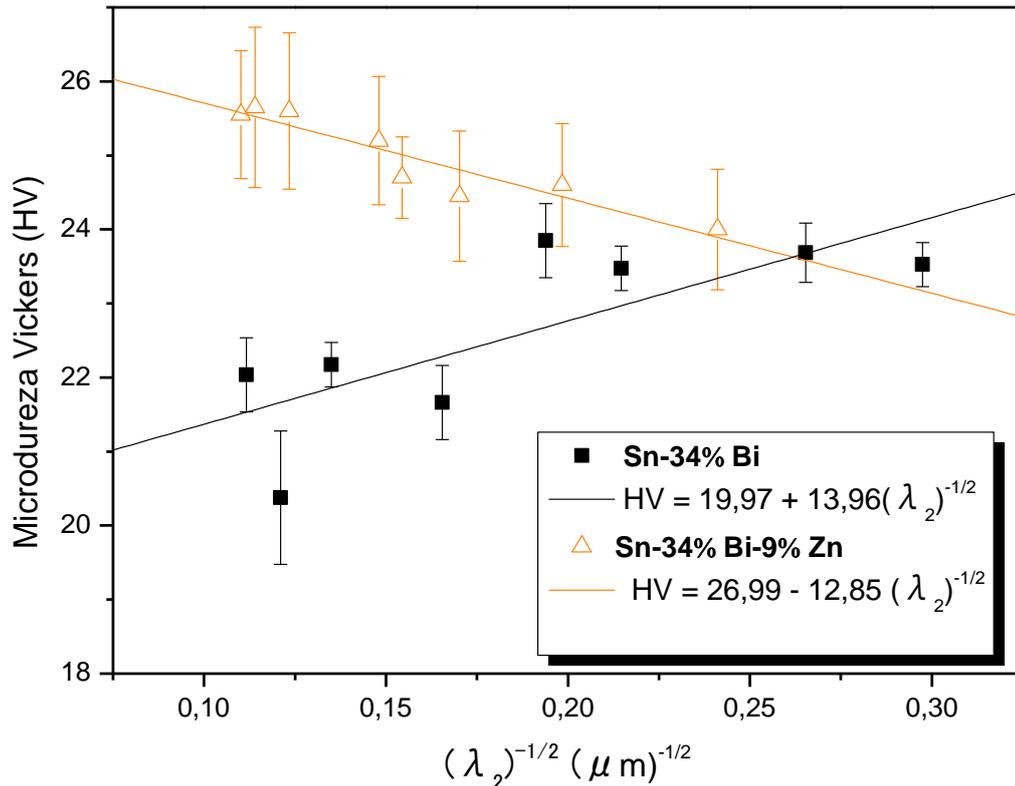
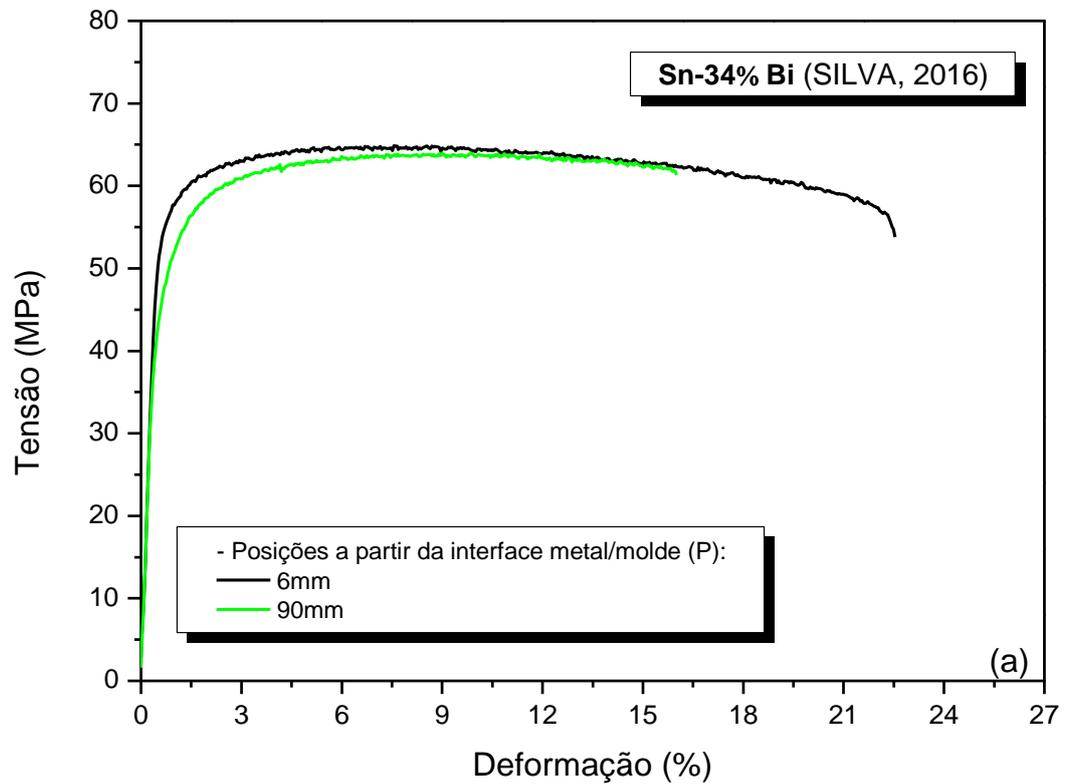


Figura 51. Correlação experimental do tipo Hall-Petch entre dureza e o inverso do espaçamento dendrítico secundário ( $\lambda_2$ ) para a liga Sn-34%Bi-9%Zn.

## 5.8 ENSAIO DE TRAÇÃO

Os ensaios de tração foram realizados com o objetivo de investigar a influência do teor de Zn nas propriedades mecânicas da liga Sn-34%Bi, quais sejam: limite de escoamento ( $\sigma_e$ ); limite de resistência à tração ( $\sigma_u$ ) e alongamento específico ( $\delta$ ). A Figura 52 mostra as curvas tensão x deformação típicas geradas por meio dos ensaios de tração de corpos-de-prova retirados dos lingotes Sn-34%Bi-0,5%Zn e Sn-34%Bi-9%Zn solidificados. Cada curva representa uma posição distinta sendo elas 6 mm e 90 mm em relação à superfície refrigerada de cada lingote solidificado

direcionalmente, representando microestruturas refinadas e grosseiras, respectivamente. Para efeito comparativo, foram inseridos os dados da liga hipoeutética Sn-34%Bi solidificada direcionalmente fora de equilíbrio reportada por Silva (2016).



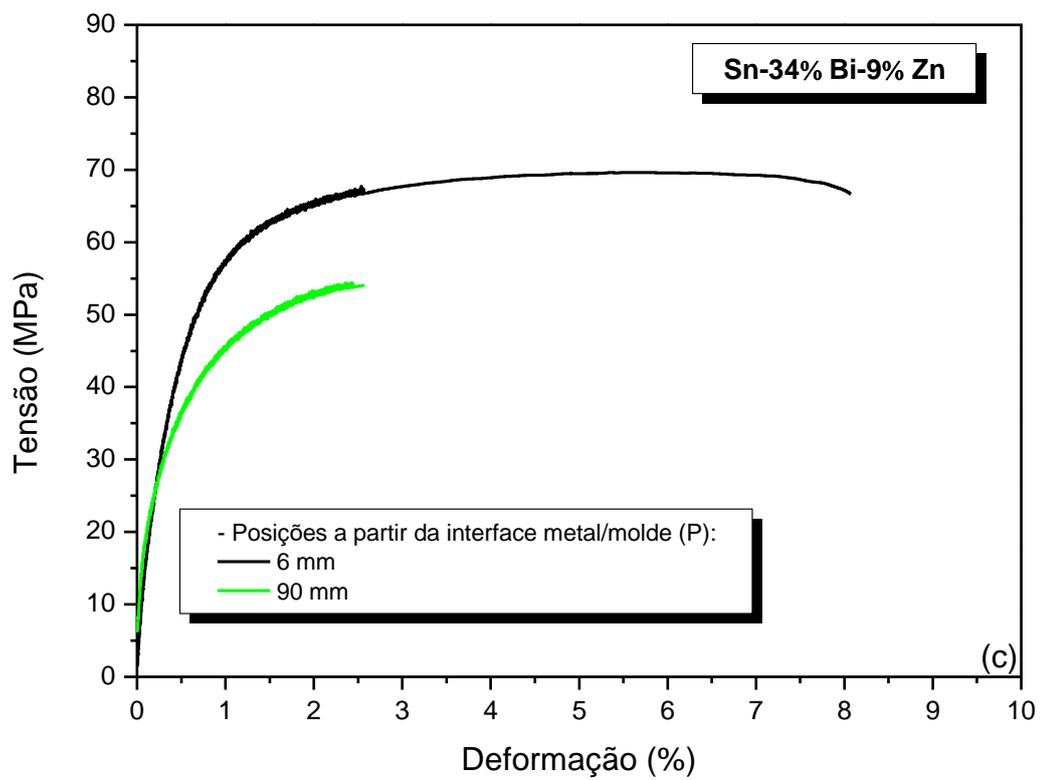
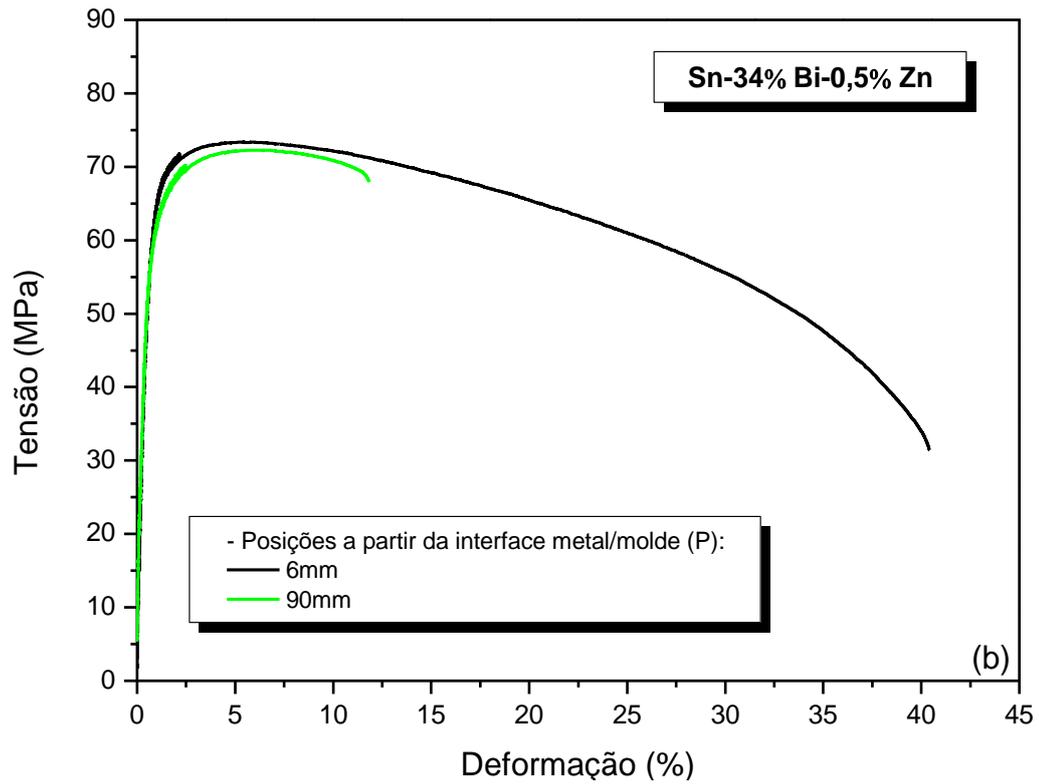


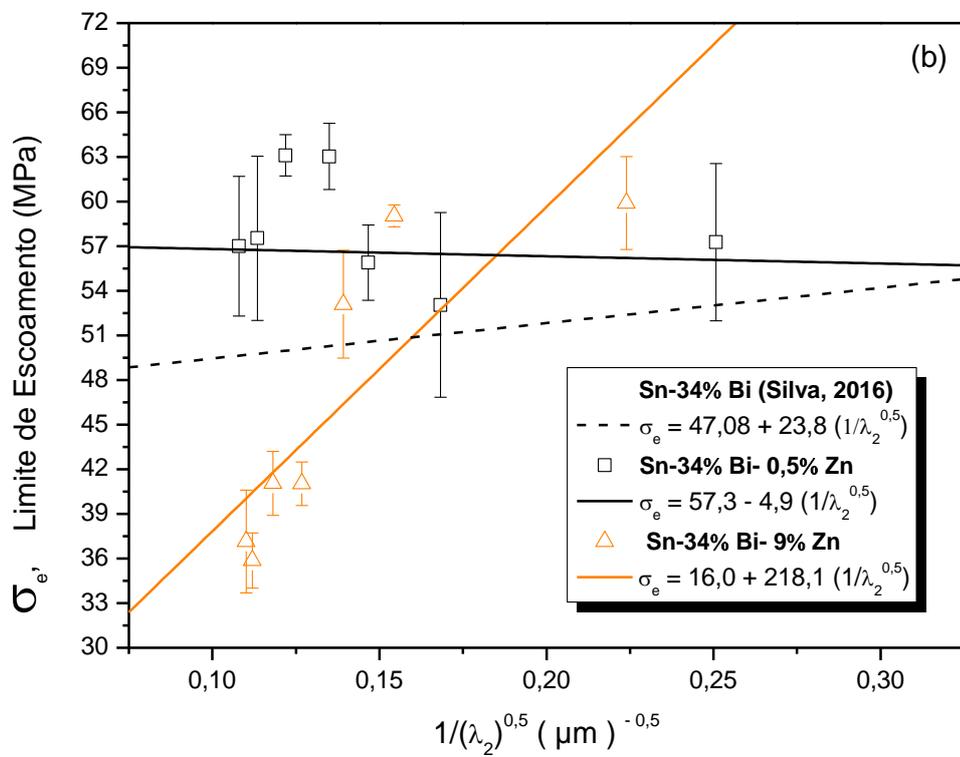
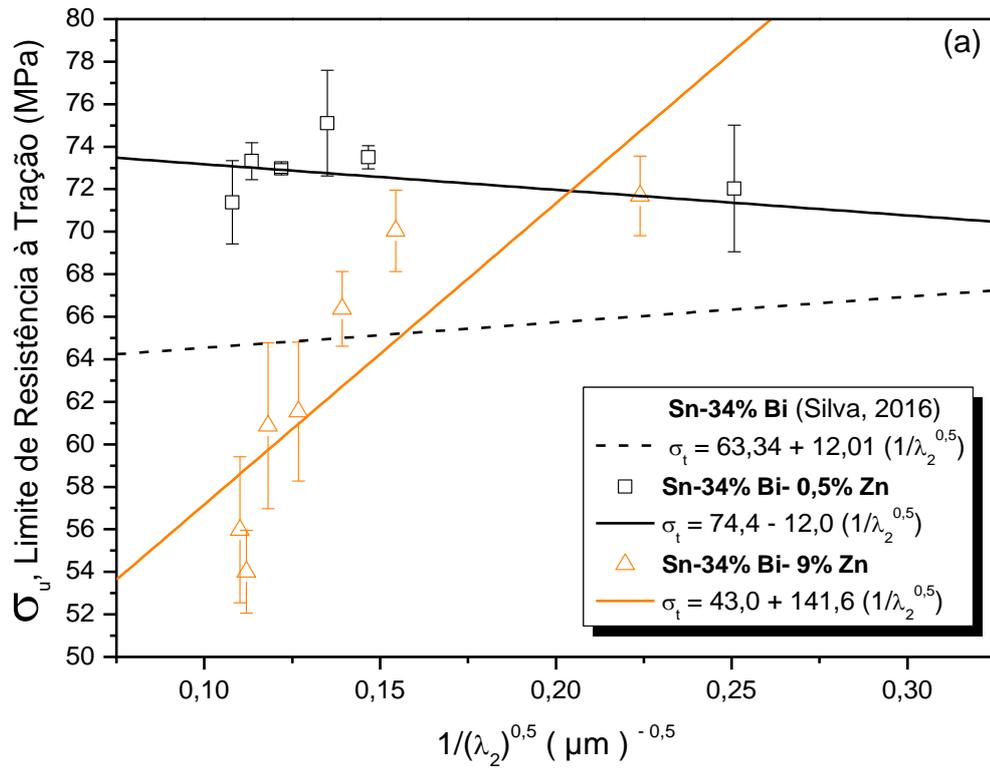
Figura 52. Curvas *tensão x deformação* referentes a duas posições distintas nos lingotes (a) Sn-34%Bi (SILVA, 2016), (b) Sn-34%Bi-0,5%Zn e (c) Sn-34%Bi-9%Zn.

A liga Sn-34%Bi-0,5%Zn apresentou uma ligeira variação do limite de resistência à tração ao longo do lingote, variando de 73,4 MPa para 72,2 MPa para as posições 6 mm e 90 mm, respectivamente. Por outro lado, a adição de 0,5%Zn apresentou forte influência na ductilidade, sendo constatada uma deformação de 40,4% para a posição 6 mm. Esse valor é 4x maior que o valor encontrado para a posição 90 mm (11,8%) do mesmo lingote, e 2x maior que aquele exibido pela liga binária Sn-34%Bi em 6 mm (22,5%), ou seja, em condições similares. Este aumento na ductilidade ocorre devido a estrutura mais refinada próxima à base refrigerada, assim como também pode estar relacionada a uma possível alta proporção de regiões eutéticas finas, como aquelas destacadas na Figura 40 (SILVA, 2016).

No geral, a liga com adição de 9% em peso de Zn apresentou propriedades inferiores, evidenciando a influência negativa do alto teor de zinco. É notável, por exemplo, a elevada redução da ductilidade da liga Sn-34%Bi-9%Zn, sendo ocasionada pela presença das agulhas que atuam como concentradores de tensão, de modo a degradar as propriedades mecânicas da liga (GARCIA *et al.*, 2009; MA; WU, 2015). Shen *et al.* (2014) reportaram que partículas de Zn em forma de agulha com alta razão de aspecto restringem o fluxo plástico durante a deformação por tração porque os planos de deslizamento não podem se mover livremente em sua direção preferencial, o que resulta na redução tanto da ductilidade quanto da resistência à tração.

Wang *et al.* (2014) reportaram valores de limite de resistência à tração ( $\sigma_u$ ) de 65 MPa para a liga Sn-40%Bi-2%Zn (em peso), enquanto Zhou *et al.* (2018) descreveram  $\sigma_u$  em torno de 50 MPa para as ligas Sn-58%Bi-0,5%Zn e Sn-58%Bi-1%Zn. Em outro estudo realizado por El-Daly *et al.* (2009), observou-se para uma liga Sn-9%Zn-4%Bi, reportaram um valor de resistência à tração de 72 MPa. Comparando tais valores de  $\sigma_u$  com os encontrados na presente pesquisa, observa-se que as ligas Sn-34%Bi-0,5%Zn e Sn-34%Bi-9%Zn exibiram níveis similares ou superiores, indicando potenciais de melhoria na resistência mecânica pela adição de Zn.

A Figura 53 descreve as correlações experimentais entre as propriedades mecânicas (limite de resistência à tração- $\sigma_u$ , limite de escoamento- $\sigma_e$  e alongamento específico- $\delta$ ) e os espaçamentos dendríticos secundários ( $\lambda_2$ ), a partir de expressões do tipo Hall-Petch, para as ligas Sn-34%Bi-0,5%Zn e Sn-34%Bi-9%Zn. Cada ponto no gráfico representa a média de três medidas, assim como as barras de erro inseridas, que representam os desvios médios para cada posição analisada.



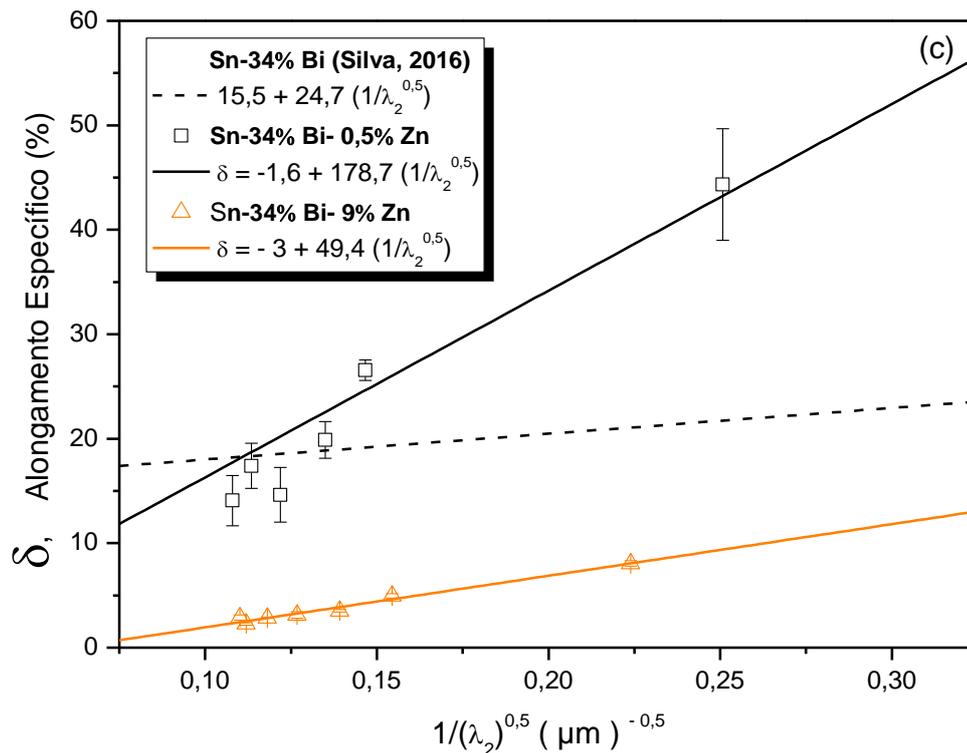


Figura 53. (a) Limite de resistência à tração ( $\sigma_u$ ), (b) limite de escoamento ( $\sigma_e$ ) e (c) alongamento específico ( $\delta$ ) em função do inverso do espaçamento dendrítico secundário ( $\lambda_2$ ) para as ligas Sn-34%Bi-0,5%Zn e Sn-34%Bi-9%Zn.

As ligas Sn-34%Bi-0,5%Zn e Sn-34%Bi-9%Zn indicam variações mais significativas de alongamento específico, limite de resistência à tração e limite de escoamento em função do espaçamento dendrítico secundário. Para a liga modificada com Zn, esse comportamento é oriundo da macrossegregação do Zn e da variação da escala microestrutural ao longo do lingote Sn-Bi-Zn.

As adições de Zn na liga binária Sn-34%Bi provocaram um aumento de  $\sigma_u$  e  $\sigma_e$ , sendo que para a liga Sn-34%Bi-9%Zn, este aumento ocorre para as posições mais refinadas (6 mm, 20 mm e 34 mm a partir da interface metal/molde). Esse aumento é decorrente principalmente do mecanismo de endurecimento por solução sólida promovido pela entrada de átomos de Zn na matriz de Sn. A Figura 53a e a Figura 53b mostram que os menores valores de resistência mecânica ocorrem para as microestruturas mais grosseiras e com presença de agulhas com alta razão de aspecto, características que promoveram a redução dos níveis de limite de resistência à tração para a liga Sn-34%Bi-9%Zn.

Considerando os resultados de alongamento específico, Figura 53c, nota-se que as adições de Zn não promoveram melhorias de ductilidade. Pelo contrário, os

níveis de  $\delta$  foram inferiores aos da liga hipoeutética Sn-34%Bi, com exceção dos corpos de prova referentes as posições mais próximas da base refrigerada para a liga Sn-34%Bi-0,5%Zn, que apresentaram maiores valores de  $\delta$ , e associados a  $\lambda_2^{-1/2} > 0,15$ .

A Figura 54 e Figura 55 apresenta imagens MEV de superfícies de fratura para as ligas Sn-34%Bi-0,5%Zn e Sn-34%Bi-9%Zn de amostras correspondentes à posição 6 mm e 90 mm a partir da interface metal/molde.

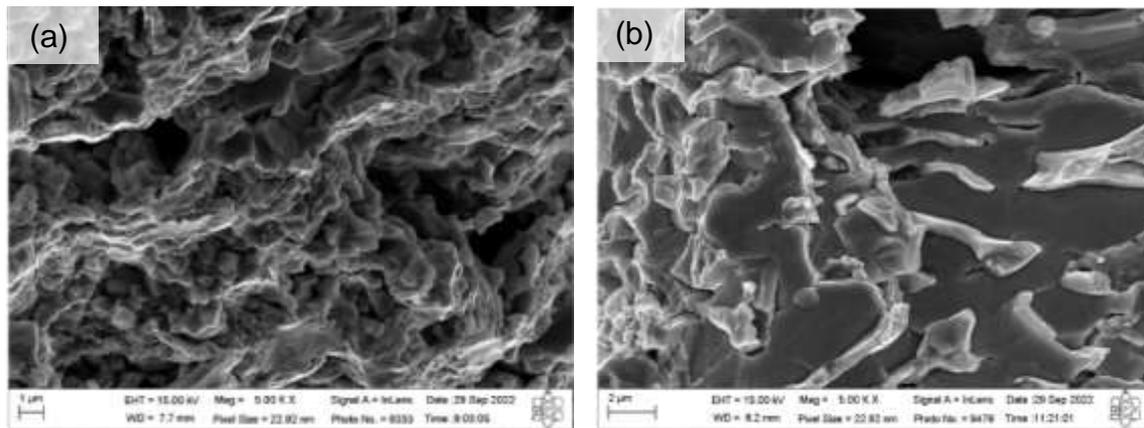


Figura 54. Imagens MEV das superfícies de fratura obtidas por meio de ensaio de tração da liga ternária Sn-34%Bi-0,5%Zn para as posições (a) 6 mm e (b) 90 mm a partir da interface metal/molde.

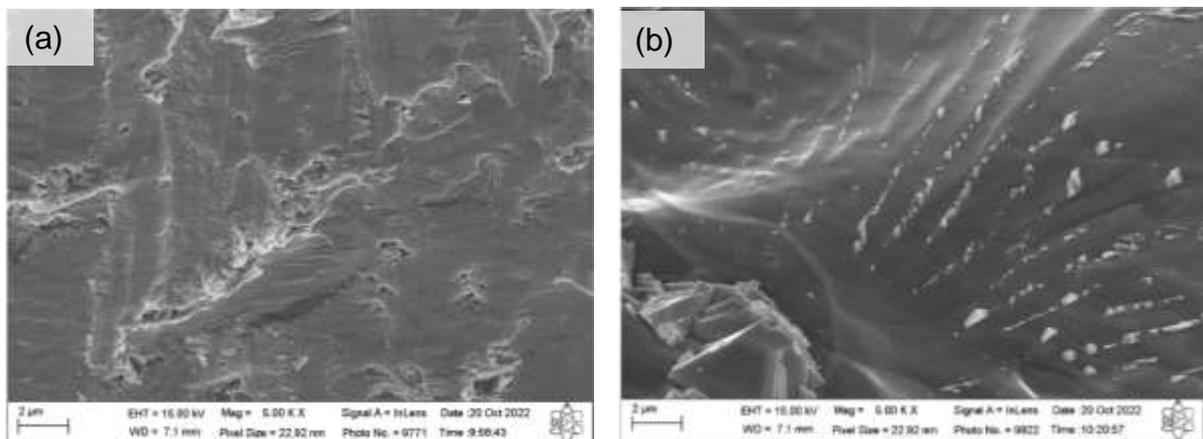


Figura 55. Imagens MEV das superfícies de fratura obtidas por meio de ensaio de tração da liga ternária Sn-34%Bi-9%Zn para as posições (a) 6 mm e (b) 90 mm a partir da interface metal/molde.

As fractografias para a liga Sn-34%Bi-0,5%Zn evidenciam o comportamento observado nos gráficos *tensão x deformação* vistos anteriormente na Figura 53. Foi identificado um comportamento predominantemente dúctil para a posição 6 mm, considerando as várias regiões com alvéolos, sendo também evidenciado pelo valor de alongamento específico, 40,4 %. Por outro lado, para a posição 90 mm, o

comportamento registrado foi de caráter frágil, visto as regiões com aspectos de clivagem e suas respectivas marcas de rio, com pouquíssimos pontos de caráter dúctil pela presença de alvéolos.

Considerando a liga Sn-34%Bi-9%Zn, para ambas as posições analisadas (6 e 90 mm), um comportamento frágil tem sido observado. Tal comportamento é destacado pelas regiões do modo de fratura por clivagem, conforme indicado na Figura 55.

Silva (2016) reportou que a liga binária Sn-34%Bi exibiu um comportamento combinado entre os modos de fratura dúctil e frágil. Neste sentido, pode-se ver que a adição de 0,5%Zn (em peso) não provocou mudanças no modo de fratura da liga Sn-34%Bi, enquanto o teor de 9%Zn causou uma alteração, sendo direcionado, agora, para um comportamento predominantemente frágil por clivagem. Isso é decorrente, como já mencionado anteriormente, pela presença das agulhas de Zn que fragilizam a liga, além da sua alta razão de aspecto que não permitem que as linhas de discordância possam se mover facilmente pela rede cristalina e conseqüentemente ocorra a redução da ductilidade.

## 6 CONCLUSÕES

Com base nos resultados dos lingotes Sn-34%Bi-0,5%Zn e Sn-34%Bi-9%Zn solidificados direcionalmente fora de equilíbrio e na comparação sistemática com a liga binária Sn-34%Bi, as seguintes conclusões podem ser estabelecidas:

1. As adições de 0,5%Zn e 9%Zn promoveram um aumento da temperatura *liquidus* e uma redução da temperatura *solidus* quando em comparação com a liga binária Sn-34%Bi;
2. Os parâmetros térmicos como velocidade de solidificação ( $V_L$ ) e taxa de resfriamento ( $\dot{T}_L$ ) tiveram seus valores reduzidos gradualmente ao longo dos lingotes. O Zn atuou na liga binária Sn-34%Bi aumentando os valores de  $V_L$  para ambas as adições e os valores de  $\dot{T}_L$  para a adição de 9% em peso de Zn;
3. As macroestruturas de ambas as ligas apresentaram um crescimento colunar ao longo de todo lingote. A microestrutura foi constituída por dendritas ricas em estanho (fase  $\beta$ -Sn) com precipitados de bismuto no seu interior, circundadas por uma mistura eutética. Para a liga Sn-34%Bi-9%Zn, observou-se a presença de agulhas primárias de Zn ao longo do lingote;
4. A adição 0,5% em peso de Zn na liga Sn-34%Bi acarretou um ligeiro refino do espaçamento dendrítico terciário, enquanto não alterou o espaçamento dendrítico primário. Para a liga Sn-34%Bi-9%Zn tanto  $\lambda_1$  quanto  $\lambda_3$  aumentaram com a presença do Zn. A adição de Zn, de modo geral, promoveu um engrossamento do arranjo dendrítico secundário, em comparação com a liga binária Sn-34%Bi;
5. O perfil de distribuição do Zn na liga Sn-34%Bi-0,5%Zn não apresentou evidências de macrossegregação, enquanto para a liga Sn-34%Bi-9%Zn um perfil de macrossegregação tipo normal foi constatado. A adição de Zn promoveu mudanças no perfil de distribuição do bismuto ao longo dos lingotes Sn-Bi-Zn, saindo de um perfil de macrossegregação constante para um perfil do tipo inverso;
6. As ligas com adição de Zn apresentaram uma leve variação na microdureza ao longo do lingote, sendo a dureza da liga com adição de 9%Zn levemente superior;

7. As adições de Zn provocaram um aumento de  $\sigma_u$  e  $\sigma_e$  em decorrência do mecanismo de endurecimento por solução sólida. Para a liga com adição de 9%Zn, este aumento ocorre para as posições mais refinadas. Considerando o  $\delta$ , nota-se que as adições de Zn não promoveram melhorias de ductilidade, com exceção dos corpos de prova referentes as posições mais próximas da base refrigerada para a liga Sn-34%Bi-0,5%Zn, que apresentaram maiores valores de  $\delta$ , e associados a  $\lambda_2^{-1/2} > 0,15$ ;
8. A liga Sn-34%Bi-0,5%Zn apresentou um comportamento de fratura predominantemente dúctil nas posições próximas à base do lingote e um modo de fratura frágil para posições mais afastadas. Por outro lado, para a liga Sn-34%Bi-9%Zn, foi observado uma fratura de caráter frágil por clivagem ao longo de todo o lingote.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- I. Avaliar o efeito das adições intermediárias de zinco no parâmetros térmicos, na microestrutura e nas propriedades mecânicas na liga Sn-34%Bi solidificada direcionalmente em regime transiente de fluxo de calor;
- II. Investigar os mecanismos de corrosão do sistema Sn-Bi-Zn por meio de ensaio eletroquímico e curva de polarização, considerando os teores de Zn examinados.

## REFERÊNCIA

ABTEW, Mulugeta; SELVADURAY, Guna. Lead-free solders in microelectronics. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 27, n. 5, p. 95–141, 2000.

ASM. ASM Handbook-Metallography and Microstructures. **Technology**, v. 2, p. 3470, 2001.

ASRYAN, N. A.; MIKULA, A. Thermodynamic properties of Bi-Sn melts. **Inorganic Materials**, v. 40, n. 4, p. 386–390, 2004.

BALINT, A. M.; MIHAILOVICI, M.; BĂLTEAN, D. G.; *et al.* Interface structure in the growth of semiconductor crystals using the Bridgman-Stockbarger method. **Thin Solid Films**, v. 380, n. 1–2, p. 108–110, 2000.

BARBOSA, Cássio. **Metais não Ferrosos e suas Ligas Microestrutura, Propriedades e Aplicações**. 1ª. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda., 2014.

CAMPBELL, F C. Phase Diagrams: Understanding the Basics. p. 429–445, 2012.

ÇADIRLI, E.; BÖYÜK, U.; KAYA, H.; *et al.* Effect of solidification parameters on the microstructure of directionally solidified Sn-Bi-Zn lead-free solder. **Metals and Materials International**, v. 18, n. 2, p. 349–354, 2012.

ÇADIRLI, Emin; BÖYÜK, Uğur; KAYA, Hasan; *et al.* Determination of mechanical, electrical and thermal properties of the Sn - Bi - Zn ternary alloy. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357, n. 15, p. 2876–2881, 2011.

CLEITON, Eng; SILVA, Carvalho. PROCESSO TIG COM ALIMENTAÇÃO DE ARAME FRIO – ASPECTOS. 2010. Tese de doutorado. Universidade Federal Do Ceará. Engenharia Metalúrgica E De Materiais. Ceará.

CHADWICK, G.A. Controlled Eutectic Growth. **The Solidification of Metals, the Iron and Steel Institute**, Publication 110, p. 138-148, 1968.

CHEN, X U; XUE, Feng; ZHOU, Jian; *et al.* Microstructure, Thermal and Wetting Properties of Sn-Bi-Zn Lead-Free Solder. **Journal of ELECTRONIC MATERIALS**, v. 42, n. 8, p. 2708–2715, 2013.

CHENG, Shunfeng; HUANG, Chien Ming; PECHT, Michael. A review of lead-free solders for electronics applications. **Microelectronics Reliability**, v. 75, p. 77–95, 2017.

COSTA, Thiago Antônio Paixão de Sousa. **Microestruturas de solidificação e resistência ao desgaste de ligas monotéticas Al-Bi-Sn**. Universidade Estadual de Campinas, 2016.

CRUZ, Clarissa; LIMA, Thiago; KAKITANI, Rafael; *et al.* Plate-like growth in a eutectic Bi-Ni alloy: Effects of morphological microstructure evolution and Bi<sub>3</sub>Ni intermetallic phase on tensile properties. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 3, p. 4940–4950, 2020.

DANTZIG, J. A; RAPPAZ, M. Solidification. IPFL Press. Disponível em: <[https://issuu.com/polytechpress/docs/6203\\_solidification\\_gh](https://issuu.com/polytechpress/docs/6203_solidification_gh)>. Acesso em: 3 ago. 2021.

DA SILVA, Vítor Covre Evangelista; DE GOUVEIA, Guilherme Lisboa; REYES, Rodrigo André Valenzuela; *et al.* Sn-Bi(-Ga) TIM Alloys: Microstructure, Tensile Properties, Wettability and Interfacial Reactions. **Journal of Electronic Materials**, v. 48, n. 8, p. 4773–4788, 2019.

DA SILVEIRA, Alessandro F.; DE CASTRO, Walman B.; LUCIANO, Benedito A.; *et al.* Microstructure of under-cooled Sn-Bi and Al-Si alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 375–377, n. 1-2 SPEC. ISS., p. 473–478, 2004.

DONG, B. *et al.* CALPHAD-guided alloy design of Bi-modified Al–Sn bearing alloy with multiphase composite structure and optimal self-lubricating property. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 874, p. 159756, 2021.

EL-DALY, A. A.; SWILEM, Y.; MAKLED, M. H.; *et al.* Thermal and mechanical properties of Sn-Zn-Bi lead-free solder alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 484, n. 1–2, p. 134–142, 2009.

EUROPEAN PARLIAMENT, THE; COUNCIL OF THE EUROPEAN UNION, THE. DIRECTIVE 2002/95/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment. p. 209-, 2003.

FILHO, Francisco Ambrozio. **Microestruturas De Solidificação De Ligas Alumínio - Urânio**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1973.

FIORUCCI, Antônio Rogério; FILHO, Edegar Benedetti; DE OLIVEIRA, Noé. Os Alótropos do Estanho QUÍMICA NOVA NA ESCOLA Atualidades em Química. v. 34, n. 3, p. 124–130, 2012.

GARCIA, Amauri. **Solidificação: fundamentos e aplicações**. Editora da UNICAMP, 2007.

GARCIA, Leonardo R.; OSÓRIO, Wislei R.; PEIXOTO, Leandro C.; *et al.* Mechanical properties of Sn-Zn lead-free solder alloys based on the microstructure array. **Materials Characterization**, v. 61, n. 2, p. 212–220, 2010.

GARCIA, Leonardo Richeli. **Análise da Evolução Microestrutural e de Propriedades Mecânicas de Ligas Sn-Ag e Sn-Bi para Soldagem e Recobrimento de Superfícies**. 2012. Tese (Doutorado). Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, SP.

GIGLIOTTI, Michael F.X.; POWELL, Graham L.F.; COLLIGAN, George A. A temperature-composition zone of coupled eutectic growth in the Sn-Bi system. **Metallurgical Transactions**, v. 1, n. 4, p. 1038–1041, 1970.

GLICKSMAN, Martin Eden. **Principles of solidification: an introduction to modern casting and crystal growth concepts**, 2011.

GOMES, Rodrigo Cavalcanti Fabrino. **Caracterização térmica e mecânica de ligas hipoeutéticas de alumínio- níquel (Al-Ni)**. 2013. Dissertação (Mestrado). Universidade De Brasília, Faculdade de Tecnologia, Brasília.

GOULART, Pedro Roberto. **Caracterização da microestrutura de solidificação de ligas Al-Fe e correlação com propriedades mecânicas**. 2010. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas, Sp.

DE GOUVEIA, Guilherme Lisboa. **Análise da microestrutura, parâmetros térmicos e de Al-(x)%Cu-7%Si., propriedades mecânicas na solidificação de ligas com alto teor de cobre**. 2019. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal De São Carlos. São Paulo.

HIRATA, Yuki; YANG, Chih han; LIN, Shih kang; *et al.* Improvements in mechanical properties of Sn–Bi alloys with addition of Zn and In. **Materials Science and Engineering A**, v. 813, n. March, p. 141131, 2021.

INTERNATIONALTIN. Pandemic not all bad news for tin - International Tin Association. Disponível em: <<https://www.internationaltin.org/pandemic-not-all-bad-news-for-tin/>>. Acesso em: 8 ago. 2021.

JACKSON, Kenneth A. **Kinetic Processes: Crystal Growth, Diffusion, and Phase Transitions in Materials**. Wiley-VCH, 2006.

JAOUDE, Georges Salloum abou. **In situ investigation by X- ray radiography of microstructure evolution during solidification of binary alloys**. 2014. Dissertação (Mestrado). UNIVERSITE D'AIX-MARSEILLE. Física E Ciências Dos Materiais, França.

KOO, Jahyun; LEE, Changsoo; HONG, Sung Jea; *et al.* Microstructural discovery of Al addition on Sn-0.5Cu-based Pb-free solder design. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 650, p. 106–115, 2015.

KOTADIA, Hiren R.; HOWES, Philip D.; MANNAN, Samjid H. A review: On the development of low melting temperature Pb-free solders. **Microelectronics Reliability**, v. 54, n. 6–7, p. 1253–1273, 2014.

KURZ, W; FISHER, D.J. *Fundamentals of Solidification*. 4th. ed. Trans Tech Publications Ltd, 1992.

LLORCA, Javier; ORERA, Victor M. Directionally solidified eutectic ceramic oxides. **Progress in Materials Science**, v. 51, n. 6, p. 711–809, 2006.

LAI, Zhongmin; YE, Dan. Microstructure and fracture behavior of non-eutectic Sn–Bi solder alloys. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 4, p. 3182–3192, 2016.

LI, Yulong; LIN, Wei; LI, Xuewen; *et al.* Effects of Zn contents on microstructure, thermodynamic characteristic and mechanical properties of Sn–Bi-based lead-free solder. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 2022.

LIMA, THIAGO SOARES. **Evolução Microestrutural e de Propriedades Mecânicas na Solidificação Transitória da Liga Eutética Sn-Cu para Soldagem**. 2016, Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas, SP.

LIU, Y.; TU, K. N. Low melting point solders based on Sn, Bi, and In elements. **Materials Today Advances**, v. 8, 2020.

LV, Le; DAI, Wen; LI, Aijun; *et al.* Graphene-based thermal interface materials: An application-oriented perspective on architecture design. **Polymers**, v. 10, n. 11, 2018.

MA, Dongliang; WU, Ping. Effects of coupled stressing and solid-state aging on the mechanical properties of Sn–58Bi–0.7Zn solder joint. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 26, n. 8, p. 6285–6292, 2015.

MOKHTARI, Omid; ZHOU, Shiqi; CHAN, Y. C.; et al. Effect of Zn addition on interfacial reactions between Sn-Bi solder and Cu substrate. **Materials Transactions**, v. 57, n. 8, p. 1272–1276, 2016.

MONTESPERELLI, G.; RAPONE, M.; NANNI, F.; et al. Electrochemical and mechanical behaviour of Sn-2.5Ag-0.5Cu and Sn-48Bi-2Zn solders. **Materials and Corrosion**, v. 59, n. 8, p. 662–669, 2008.

MOURA, DANUSA ARAÚJO DE. **Correlação Entre Parâmetros Térmicos E Estruturais Na Solidificação Transitória De Ligas Hipomonotéticas Do Sistema Al-Bi-Cu**. 2020. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal da Paraíba, PB.

OHNO, Atsumi. **Solidificação dos Metais**. São Paulo: Solidificação dos Metais, 1988.

ORERA, V. M. et al. Growth of eutectic ceramic structures by directional solidification methods. **Journal of Crystal Growth**, v. 360, n. 1, p. 99–104, 2012.

OSÓRIO, Wislei R.; PEIXOTO, Leandro C.; GARCIA, Leonardo R.; et al. Microstructure and mechanical properties of Sn-Bi, Sn-Ag and Sn-Zn lead-free solder alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 572, p. 97–106, 2013.

PAIXÃO, Jeverton Laureano; GOMES, Leonardo Fernandes; REYES, Rodrigo Valenzuela; et al. Microstructure characterization and tensile properties of directionally solidified Sn-52wt% Bi-1wt% Sb and Sn-52wt% Bi-2wt% Sb alloys. **Materials Characterization**, v. 166, n. June, p. 110445, 2020.

PLUMBRIDGE, W. J. Tin pest issues in lead-free electronic solders. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 18, n. 1–3, p. 307–318, 2007.

PUTTLITZ, Karl J; CORPORATION, I B M; FISHKILL, East; et al. Including Selection. 2004.

QUARESMA, José M.V.; CARLOS, A.; GARCIA, Amauri. Correlation between unsteady-state solidification conditions, dendrite spacings, and mechanical properties of Al-Cu alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 31, n. 12, p. 3167–3178, 2000.

REN, Guang; WILDING, Ian J.; COLLINS, Maurice N. Alloying influences on low melt temperature SnZn and SnBi solder alloys for electronic interconnections. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 665, p. 251–260, 2016.

ROCHA, Otávio L.; SIQUEIRA, Cláudio A.; GARCIA, Amauri. Heat flow parameters affecting dendrite spacings during unsteady-state solidification of Sn-Pb and Al-Cu alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 34 A, n. 4, p. 995–1006, 2003.

ROSA, Daniel M.; SPINELLI, José E.; FERREIRA, Ivaldo L.; *et al.* Cellular/dendritic transition and microstructure evolution during transient directional solidification of Pb-Sb alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 39, n. 9, p. 2161–2174, 2008.

ROSA, Daniel Monteiro. **Estruturas Celulares, Transição Celular / Dendrítica e Estruturas Dendríticas na Solidificação Unidirecional Transitória Estruturas Celulares, Transição Celular / Dendrítica e Estruturas Dendríticas na Solidificação Unidirecional Transitória**. UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, 2007.

SANTOS, Washington L R. **Microestruturas De Solidificação, Propriedades Mecânicas E Molhabilidade De Ligas Zn–Sn Para Soldagem**. 2016. Tese (Doutorado). Universidade Estadual De Campinas. Faculdade De Engenharia Mecânica. SP.

SHEN, Jun; PU, Yayun; YIN, Henggang; *et al.* Effects of minor Cu and Zn additions on the thermal, microstructure and tensile properties of Sn-Bi-based solder alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 614, p. 63–70, 2014.

SHEN, Lu; SEPTIWERDANI, Pradita; CHEN, Zhong. Elastic modulus, hardness and creep performance of SnBi alloys using nanoindentation. **Materials Science and Engineering A**, v. 558, p. 253–258, 2012.

SHEN, Lu; TAN, Zheng Yu; CHEN, Zhong. Nanoindentation study on the creep resistance of SnBi solder alloy with reactive nano-metallic fillers. **Materials Science and Engineering A**, v. 561, p. 232–238, 2013.

SHEN, Lu; FOO, Asta Qili; WANG, Shijie; *et al.* Enhancing creep resistance of SnBi solder alloy with non-reactive nano fillers: A study using nanoindentation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 729, p. 498–506, 2017.

SILVA, Bismarck L.; GARCIA, Amauri; SPINELLI, José E. Cooling thermal parameters and microstructure features of directionally solidified ternary Sn-Bi- (Cu, Ag) solder alloys. **Materials Characterization**, v. 114, p. 30–42, 2016.

SILVA, Bismarck L.; XAVIER, Marcella G.C.; BRAGA, Diogo P.; *et al.* Influence of Microstructure Length Scale on the Tensile Properties and Superplasticity of Cu-Doped Sn-34Bi TIM Alloy. **Journal of Electronic Materials**, v. 48, n. 12, p. 7662–7673, 2019.

SILVA, Bismarck Luiz; REINHART, Guillaume; NGUYEN-THI, Henri; *et al.* Microstructural development and mechanical properties of a near-eutectic directionally solidified Sn-Bi solder alloy. **Materials Characterization**, v. 107, p. 43–53, 2015.

SILVA, Bismarck L.; GARCIA, Amauri; SPINELLI, José E. Cooling thermal parameters and microstructure features of directionally solidified ternary Sn-Bi-(Cu,Ag) solder alloys. **Materials Characterization**, v. 114, p. 30–42, 2016.

SILVA, Bismarck Luiz. **Correlações entre parâmetros microestruturais, parâmetros térmicos e resistência mecânica de ligas Sn-Bi E Sn-Bi- (Cu, Ag)**. 2016. Tese (doutorado). Universidade Federal De São Carlos. São Paulo.

SILVA, Bismarck Luiz; DA SILVA, Vítor Covre Evangelista; GARCIA, Amauri; *et al.* Effects of Solidification Thermal Parameters on Microstructure and Mechanical Properties of Sn-Bi Solder Alloys. **Journal of Electronic Materials**, v. 46, n. 3, p. 1754–1769, 2017.

SOBRAL, Bruno Silva. Solidificação direcional, microestrutura e microdureza da liga eutética Sn-3, 5% Ag modificada por Zn. 2021. Dissertação (Mestrado). Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SOLDATOV, V. P.; NATSIK, V. D.; DIULIN, A. N.; *et al.* Low-temperature softening of /Min single crystals on doping with substitutional impurities. **Low Temperature Physics**, v. 26, n. 2, p. 160–168, 2000.

SPINELLI, José E.; ROSA, Daniel M.; FERREIRA, Ivaldo L.; *et al.* Influence of melt convection on dendritic spacings of downward unsteady-state directionally solidified Al-Cu alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 383, n. 2, p. 271–282, 2004.

STEFANESCU, Duro M; ROXANA, Ruxanda. Fundamentals of solidification phenomena. **Keikinzoku/Journal of Japan Institute of Light Metals**, v. 46, n. 3, p. 156–161, 1996.

SUN, Huayu; LI, Qingqian; CHAN, Y. C. A study of Ag additive methods by comparing mechanical properties between Sn57.6Bi0.4Ag and 0.4 wt% nano-Ag-doped Sn58Bi BGA solder joints. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 25, n. 10, p. 4380–4390, 2014.

TIRYAKIOĞLU, Murat. On the statistical distribution of primary and secondary dendrite arm spacing in cast metals. **Materials Science and Technology (United Kingdom)**, v. 35, n. 4, p. 509–511, 2019.

TOLEDO, Rafael Cardosos. **Estudo da solidificação de ligas metálicas eutéticas em ambiente de microgravidade**. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2013.

TSAI, Yi-Da; HU, Chi-Chang. Composition Control of Lead-Free Sn–Bi Deposits Using Experimental Strategies. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 156, n. 2, p. D58, 2009.

TURBINI, Laura; BERNIER, Dennis. Environmental Impact of Lead and Alternatives in Electronics. 2004.

WANG, Fengjiang; CHEN, Hong; HUANG, Ying; *et al.* Recent progress on the development of Sn–Bi based low-temperature Pb-free solders. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, n. 4, p. 3222–3243, 2019.

WANG, Fengjiang; HUANG, Ying; ZHANG, Zhijie; *et al.* Interfacial reaction and mechanical properties of Sn-Bi solder joints. **Materials**, v. 10, n. 8, 2017.

WANG, Qingfeng; CHEN, Hong; WANG, Fengjiang. Effect of trace Zn addition on interfacial evolution in Sn-10Bi/Cu solder joints during aging condition. **Materials**, v. 12, n. 24, p. 1–15, 2019.

WANG, Xiaojing; WANG, Yanlai; WANG, Fengjiang; *et al.* Effects of Zn, Zn-Al and Zn-P additions on the tensile properties of Sn-Bi solder. **Acta Metallurgica Sinica (English Letters)**, v. 27, n. 6, p. 1159–1164, 2014.

XAVIER, Marcella Gautê Cavalcante. LIGAS Sn-Ni: EFEITOS DA TAXA DE RESFRIAMENTO E DA MICROESTRUTURA NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE TRAÇÃO. 2018.. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal De São Carlos, SP.

YANG, Jie; ZHANG, Qingke; SONG, Zhenlun. Influences of Ag and In Alloying on Microstructure and Mechanical Properties of Sn-58Bi Solder. **Journal of Electronic Materials**, v. 50, n. 1, p. 283–290, 2021.

ZHANG, Qing Ke; ZOU, He Fei; ZHANG, Zhe Feng. Improving tensile and fatigue properties of Sn-58Bi/Cu solder joints through alloying substrate. **Journal of Materials Research**, v. 25, n. 2, p. 303–314, 2010.

ZHANG, Rui; CAI, Jian; WANG, Qian; *et al.* Thermal resistance analysis of Sn-Bi solder paste used as thermal interface material for power electronics applications. **Journal of Electronic Packaging, Transactions of the ASME**, v. 136, n. 1, p. 1–5, 2014.

ZHOU, Shiqi; MOKHTARI, Omid; RAFIQUE, Muhammad Ghufuran; *et al.* Improvement in the mechanical properties of eutectic Sn58Bi alloy by 0.5 and 1 wt% Zn addition before and after thermal aging. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 765, p. 1243–1252, 2018.

ZHOU, Shiqi; SHEN, Yu An; NISHIKAWA, Hiroshi; *et al.* Effects of In and Zn double addition on eutectic Sn-58Bi alloy. **Proceedings - Electronic Components and Technology Conference**, v. 2019-May, p. 1081–1086, 2019.

ZHU, Q. S.; SONG, H. Y.; LIU, H. Y.; *et al.* Effect of Zn addition on microstructure of Sn-Bi joint. **2009 International Conference on Electronic Packaging Technology and High Density Packaging, ICEPT-HDP 2009**, p. 1043–1046, 2009.

ZU, Fang qiu; ZHOU, Bing; LI, Xian fen; *et al.* Effect of liquid-liquid structure transition on solidification of Sn-Bi alloys. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 17, n. 5, p. 893–897, 2007.