

CORRELAÇÃO ENTRE MICROESTRUTURA, RESISTÊNCIAS MECÂNICAS E À CORROSÃO DA LIGA DE SOLDAGEM LIVRE DE CHUMBO Sn-0,7%Cu*

José Eduardo Spinelli¹

Noé Cheung²

Wislei Riuper Ramos Osório³

Emmanuelle Sá Freitas²

Amauri Garcia²

Resumo

Ligas do sistema Sn-Cu consistem alternativa promissora na substituição das ligas de soldagem contendo chumbo. Entretanto, pouco se conhece dos efeitos da taxa de resfriamento sobre a microestrutura de solidificação dessas ligas, bem como das alterações provocadas nas resistências mecânicas e à corrosão. No presente trabalho, a técnica de solidificação unidirecional transitória foi empregada para obtenção de um lingote de Sn-0,7%Cu (em peso). Os resultados experimentais incluem: parâmetros térmicos de solidificação (taxa de resfriamento, \dot{T} , velocidade de solidificação, v , e coeficiente de transferência de calor metal/substrato, h_i), espaçamentos celular, λ_c , e dendrítico primário, λ_1 , taxa de corrosão, potencial de corrosão e resistência à polarização, além de resistência mecânica e ductilidade. Os resultados mostram uma transição microestrutural do tipo celular/dendrítica com prevalência de células eutéticas para $\dot{T} < 0,9^\circ\text{C/s}$. Menores níveis de resistência à corrosão foram associados às regiões de morfologia dendrítica em comparação com regiões de células eutéticas. Nas regiões dendríticas foi observada a presença de intermetálico Cu_6Sn_5 extremamente fino e de morfologia fibrosa.

Palavras-chave: Liga Sn-Cu; Solidificação; Propriedades mecânicas; Corrosão.

CORRELATION BETWEEN MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL AND CORROSION RESISTANCES OF A LEAD-FREE Sn-0,7%Cu SOLDER ALLOY

Abstract

Sn-Cu alloys are promising alternatives to the replacement of Pb-containing solder alloys. However, the effects of the cooling rate on the solidification microstructures of these alloys and the corresponding influence on the mechanical and corrosion resistances are not well known. In the present study, the transient directional solidification technique has been used to obtain a Sn-0,7wt.%Cu ingot. The experimental results include: solidification thermal parameters (cooling rate, \dot{T} , growth rate, v , and metal/substrate heat transfer coefficient, h_i), cellular spacing, λ_c , and primary dendritic arm spacing, λ_1 , corrosion rate, corrosion potential and polarization resistance and mechanical strength and ductility. The results show a cellular/dendritic transition with eutectic cells prevailing for $\dot{T} < 0,9^\circ\text{C/s}$. Lower corrosion resistances have been associated with dendritic regions compared with regions characterized by eutectic cells. In the interdendritic regions extremely fine and fibrous Cu_6Sn_5 intermetallic particles can be observed.

Keywords: Sn-Cu alloy; Solidification; Mechanical properties; Corrosion.

*Dedicado à Memória do Prof. Carlos de Moura Neto.

¹Doutor, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos, SP, Brasil. E-mail: spinelli@ufscar.br

²Doutor(a), Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas, SP, Brasil. E-mail: cheung@fem.unicamp.br; manu@fem.unicamp.br; amaurig@fem.unicamp.br

³Doutor, Faculdade de Ciências Aplicadas, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Limeira, SP, Brasil. E-mail: wislei@fem.unicamp.br

I INTRODUÇÃO

As ligas de soldagem contendo estanho e chumbo, de aplicação em junções metálicas, foram utilizadas pela primeira vez há aproximadamente 2.000 anos. Atualmente, a soldagem é operação indispensável para junções de praticamente todos os dispositivos e circuitos utilizados na indústria eletrônica. Soldas contendo chumbo, especialmente de composições eutética ou próximas da eutética (Sn-40%Pb), têm sido muito utilizadas na união de circuitos eletrônicos nas últimas décadas [1]. As soldas de estanho-chumbo foram as primeiras a serem utilizadas para unir componentes eletrônicos porque possuem baixo custo e alta disponibilidade: base para a fabricação em alta escala. De acordo com Pareck [2] o amplo conhecimento de seus usos e propriedades também motivou sua utilização.

No entanto, sendo o chumbo considerado uma das seis substâncias mais tóxicas, algumas ligas alternativas livres de chumbo em sua composição vêm sendo estudadas e utilizadas na substituição de ligas de uso corrente contendo chumbo. Constituem alternativas promissoras as ligas do sistema Sn-Cu, particularmente a de composição eutética (0,7%Cu e ponto de fusão de 227°C). A reação eutética acontece entre Sn e o intermetálico Cu_6Sn_5 . Esta liga tem recebido atenção devido ao baixo custo de produção comparado com outras ligas alternativas [3]. Adições de pequenas quantidades de níquel (entre 20 e 1000 ppm) podem aumentar bastante a molhabilidade entre o metal de adição (liga) e o metal base (circuito eletrônico, por exemplo) [4].

Os tipos de microestruturas formadas estão fortemente relacionados com a modificação da interface entre o sólido e o líquido (S/L) durante o processo de solidificação que pode passar da forma planar, típica dos metais puros ou ligas eutéticas, para estruturas celulares e dendríticas. A segregação de soluto/solvente provoca aumento dos seus teores no metal líquido, à frente da interface de solidificação, o que favorece a instabilização da interface plana. Em operações industriais de fundição, soldagem e lingotamento, a possibilidade de implantação de uma ampla gama de condições operacionais tem como decorrência direta a geração de uma diversidade de estruturas de solidificação. Parâmetros estruturais como tipo, orientação e tamanho de grão e espaçamentos intercelulares, interdendríticos ou interfásicos são bastante influenciados pela taxa local de resfriamento, impondo conseqüentemente, uma correlação estreita entre o comportamento térmico do sistema metal/molde durante a solidificação e a estrutura resultante [5-8].

Segundo Liang et al. [9] as taxas de resfriamento envolvidas nos diferentes processos de junção de microcomponentes podem atingir valores bem distintos, variando na faixa entre 10^{-1} e 10^1 °C/s. Estes autores desenvolveram um sistema de solidificação unidirecional refrigerado no qual a taxa de resfriamento é imposta por meio do mergulho do conjunto molde/metal líquido em diferentes níveis de

água dentro de um reservatório. Nota-se, porém, escassez na literatura de pesquisas com ligas Sn-Cu solidificadas sob condições transitórias de extração de calor. Sistemas transitórios de solidificação (refrigerados ou não) podem propiciar a análise desse processo para um espectro amplo de parâmetros térmicos de solidificação, mais representativo das condições encontradas nos processos industriais.

São muitas as características necessárias para adequação de uma liga como liga de soldagem, quais sejam: alta molhabilidade, elevada condutividade térmica, baixo coeficiente de expansão térmica, adequada resistência mecânica, ductilidade, resistência à fluência, resistência à fadiga térmica, além de baixo custo. Além disso, a melhoria de uma das características dentre as citadas deve acontecer sem provocar efeito contrário em outra. Nesse sentido, vários estudos dedicam-se à análise de ligas metálicas e suas propriedades decorrentes, especialmente com ênfase nos efeitos de tamanhos de grão e de espaçamento dendrítico nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão [10-14].

Ligas livres de chumbo e à base de Sn exibem geralmente resistência à corrosão superior às das tradicionais ligas Sn-Pb em solução de 3,5% NaCl em peso [15]. Esta resistência superior é justificada pela combinação de correntes de passivação inferiores e correntes de corrosão também inferiores após a quebra do filme passivado. Portanto, nota-se a presença de um filme de maior estabilidade e mais compacto nas ligas livres de chumbo, tais como Sn-Cu e Sn-Ag.

Estudos preliminares [2,16,17] indicam que a liga eutética Sn-Cu consiste em uma alternativa promissora para a substituição das ligas de soldagem contendo chumbo. Entretanto, é necessário avaliar as influências das taxas de resfriamento do processo sobre a microestrutura formada e as correspondentes propriedades de aplicação dessas ligas. Essa avaliação traria como resultado informações que auxiliariam no projeto da microestrutura da liga, em função da taxa de resfriamento aplicada na operação, e conseqüentemente na pré-programação de propriedades exigidas na junção.

Uma das metas deste estudo consiste exatamente na caracterização em nível microestrutural de um lingote de composição eutética Sn-0,7%Cu processado em condições fora de equilíbrio e para uma ampla faixa de taxas de resfriamento (entre 0,3°C/s e 12°C/s). Uma avaliação indireta da modificação na fluidez da liga, induzida pela adição de 1000ppm Ni na liga eutética Sn-Cu, será viabilizada por meio de um modelo matemático de solidificação. O mapeamento microestrutural associado às propriedades mecânicas de tração (resistência mecânica e ductilidade) e aos parâmetros de corrosão (taxa de corrosão e potencial de corrosão, por exemplo) permitirá o estabelecimento de interrelações experimentais entre a microestrutura e as propriedades decorrentes.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A solidificação direcional da liga Sn-0,7%Cu foi realizada em um dispositivo refrigerado a água, capaz de promover o crescimento da fase sólida no sentido ascendente sem imposição de quaisquer parâmetros térmicos ao longo do processo, ou seja, com variação natural dos dados de temperatura no decorrer da solidificação. O lingote produzido permite não somente o exame microestrutural como também a extração de amostras para ensaios mecânicos. Detalhamentos do dispositivo utilizado nos experimentos de solidificação direcional podem ser encontrados em trabalho anterior [18] envolvendo solidificação ascendente. A liga foi fundida *in situ* e as resistências elétricas laterais do forno vertical tiveram sua potência controlada a fim de permitir a obtenção da temperatura desejada para o metal fundido: 250°C. Para começar a solidificação, as resistências elétricas foram desligadas e ao mesmo tempo o fluxo de água foi iniciado. As temperaturas no metal fundido foram monitoradas através de um conjunto de termopares tipo J (com bainha de inox com 1,5 mm de diâmetro) localizados em diferentes posições ao longo do comprimento do lingote. Todos os termopares foram conectados por um cabo coaxial a um registrador de dados interligado com um computador, e os dados de temperaturas foram adquiridos automaticamente.

A Figura 1 mostra o diagrama de fases Sn-Cu, o qual apresenta a composição eutética de Sn-0,7%Cu a 227°C.

Outra liga Sn-0,7%Cu adicionada de 1.000ppm Ni também foi solidificada direcionalmente, tendo sido o registro experimental de temperaturas realizado da mesma forma. Os perfis térmicos foram posteriormente

confrontados com aqueles obtidos para a liga sem modificação com Ni.

O lingote obtido foi seccionado longitudinalmente ao meio, lixado e atacado com uma solução composta por 5 ml de HCl, 10g FeCl₃ e 100 ml de H₂O. A confirmação de macroestrutura colunar nos lingotes permitiu uma caracterização mais precisa da microestrutura. A solução usada para revelação da microestrutura foi 92% CH₃OH, 5% HNO₃ e 3% HCl aplicada por pelo menos 5s.

Amostras de seções transversais e longitudinais foram extraídas ao longo do lingote. As amostras foram polidas com suspensão de alumina 0,3 μm e atacadas na sequência. Em seguida, foram realizadas análises microscópicas com auxílio do sistema de processamento de imagens do microscópio ótico Olympus BX41M-LED, o qual foi utilizado para a quantificação dos espaçamentos dendríticos primários (λ_1) assim como dos espaçamentos celulares (λ_c). O método do triângulo foi utilizado para quantificar os valores de λ_1 e de λ_c [19]. Uma amostragem de pelo menos 40 medições foi obtida para cada uma das posições escolhidas.

A Figura 2 apresenta um lingote cilíndrico Sn-Cu seccionado ao meio, utilizado para a revelação da macroestrutura e a sequência de retirada das amostras usadas para a obtenção das microestruturas.

Amostras transversais foram extraídas ao longo do lingote Sn-Cu e posteriormente usinadas para obtenção de corpos de prova de tração, de acordo com especificações da norma ASTM Standard E 8M/04. Uma máquina de tração Instron 5500R foi utilizada mantendo taxa de deformação constante de $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ para todos os testes realizados. Para garantir a reprodutibilidade dos resultados, três amostras

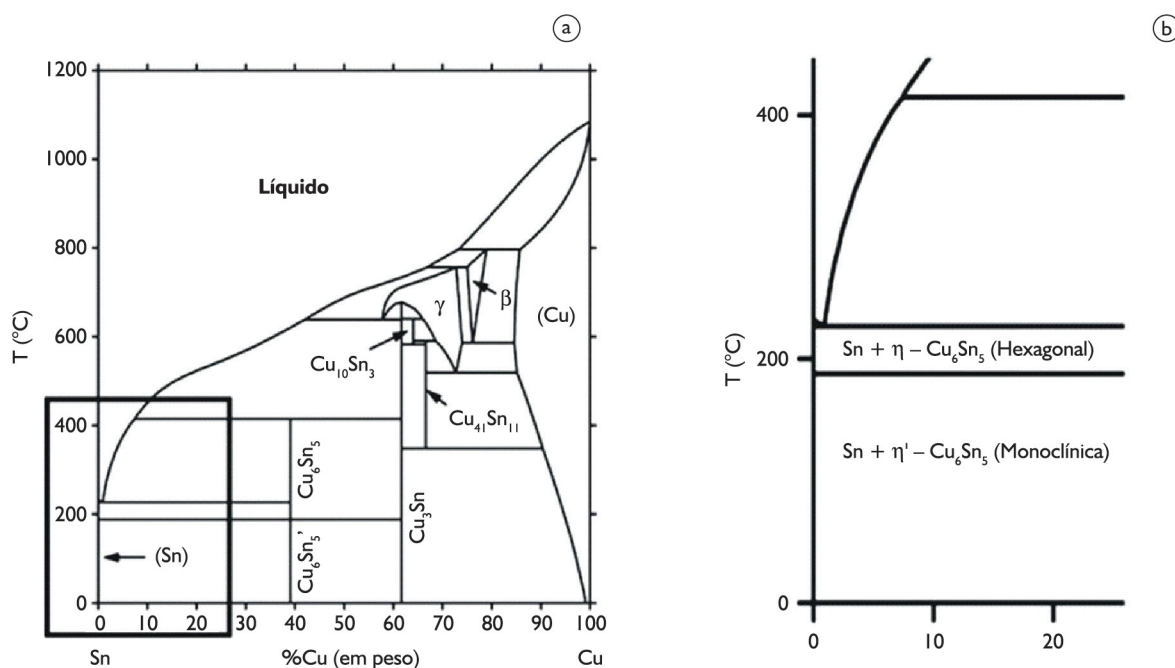


Figura 1. (a) Diagrama de fases Sn-Cu e (b) ampliação da região rica em Sn.

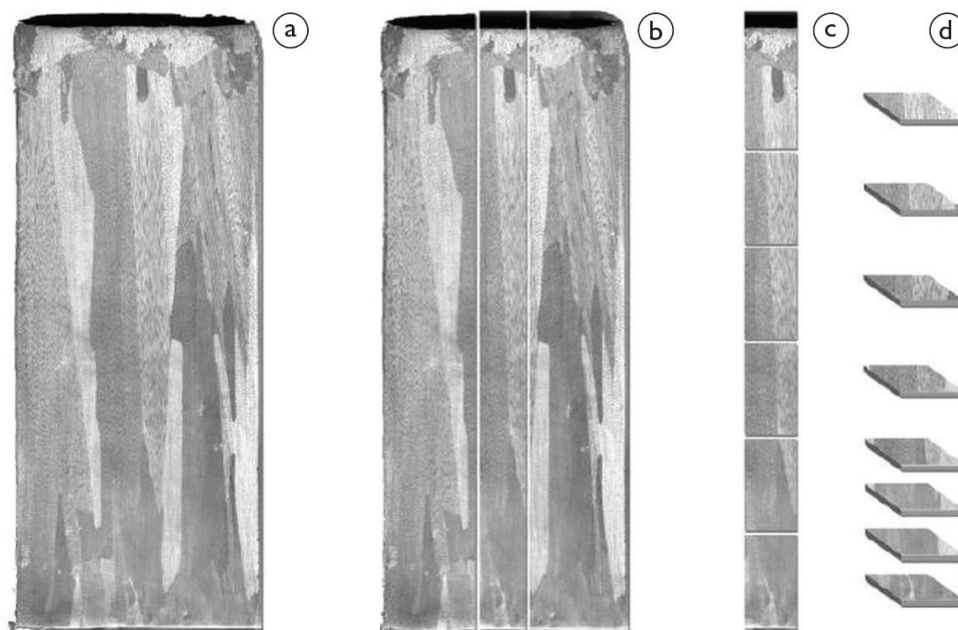


Figura 2. Esquema da obtenção das amostras para análises macro e microestrutural. (a) macroestrutura solidificada no dispositivo de solidificação vertical ascendente; (b) cortes para obtenção de amostras para a metalografia; (c) cortes longitudinais e (d) cortes transversais.

foram ensaiadas para cada posição examinada ao longo do lingote. A Figura 3 mostra esquematicamente o modo como foram retirados os corpos de prova tipo chapa para cada posição dos lingotes cilíndricos solidificados verticalmente.

A fim de estabelecer uma correlação entre a microestrutura e resistência à corrosão em três posições distintas (06 mm, 46 mm e 85 mm) ao longo do comprimento dos lingotes, foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica (extrapolação Tafel), em solução de 0,5M de NaCl a 25°C e pH de 6,8 ($\pm 0,5$). Um potenciostato conjugado a um analisador de frequência, uma célula de corrosão (em vidro Pirex) contendo contra-eletródo de platina, eletródo de calomelano (ESC) como eletródo de referência e as amostras como eletródo de trabalho foram usados na realização dos ensaios. As amostras (eletródo de trabalho) foram posicionadas na célula de corrosão de forma que uma área circular de 1cm² ficasse em contato com o eletrólito. As medições foram iniciadas após 40 minutos com intuito de estabilização do potencial das amostras. Foi selecionada uma taxa de varredura de 0,1667 mVs⁻¹ em uma faixa de potencial de circuito aberto entre -900 mV (ESC) e -350 mV (ESC). Usando um sistema automático de aquisição de dados, as curvas de polarização foram plotadas e taxas e potenciais de corrosão foram estimados pelo método de extrapolação de Tafel [20].

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 4a e 4b mostram os perfis térmicos experimentais obtidos através da monitorização dos termopares inseridos nos lingotes. As simulações numéricas do

fenômeno da transferência de calor durante a solidificação foram obtidas através de um programa numérico [21] baseado no Método das Diferenças Finitas com objetivo de determinar o coeficiente transitório de transferência de calor global (h_g). Este coeficiente envolve a resistência térmica da água, da chapa molde e do intervalo de espaço gerado (*gap*) pelo movimento relativo entre as superfícies do lingote e do molde ao longo da solidificação (h_i). Para o caso de moldes refrigerados, dentre as três parcelas apresentadas, a resistência térmica do *gap* é a que apresenta valor dominante e, portanto, controla o comportamento de (h_g). A determinação de (h_g) baseou-se no ajuste dos perfis térmicos simulados em relação aos experimentais para as posições dos termopares [21,22]. Foi demonstrado [21] que o comportamento de h_g ao longo da solidificação obedece uma lei caracterizada pela função $h_g = at^{-m}$, sendo “a” e “m” ($m < 0,5$) constantes relacionadas ao fenômeno da molhabilidade da liga sobre a superfície do molde. O gráfico da Figura 4c mostra a evolução de h_g em função do tempo para os casos das ligas Sn-Cu com e sem adição de níquel. A adição de 1000 ppm de níquel aumentou a molhabilidade da liga, refletida pelo maior valor da constante “a”.

As leituras dos termopares para o caso da liga Sn-0,7%Cu foram utilizadas para gerar gráficos de posição (P) no lingote a partir da interface metal/molde em função do tempo (t) correspondente à passagem da frente eutética por cada termopar. Através de uma técnica de ajuste por curva nesses pontos experimentais, foram obtidas funções de potência relacionando posição com o tempo. A partir das derivadas em função do tempo das funções de potência experimentais, na forma $P = a.(t)^b$, foram obtidos valores para as velocidades de deslocamento da frente eutética (v).

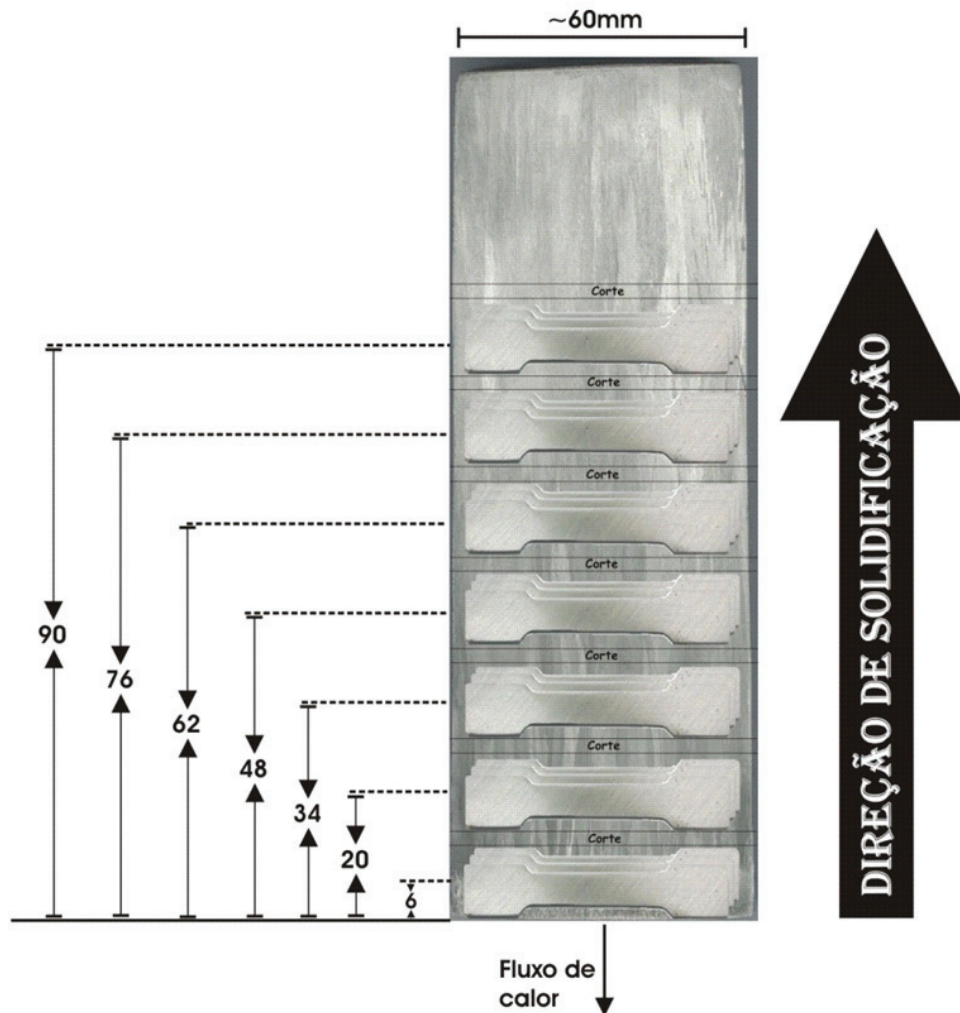


Figura 3. Esquema para retirada dos corpos de prova de tração do lingote solidificado direcionalmente (dimensões em mm).

A morfologia dendrítica prevaleceu para valores de velocidade de crescimento superiores a 0,50mm/s, enquanto células eutéticas foram encontradas para $v < 0,35$ mm/s. A presença de impurezas e as condições transitórias de solidificação promovem instabilidades na frente de solidificação, as quais estimulam o crescimento de células eutéticas [23]. Exemplos de microestruturas características foram incluídos na Figura 5. Os valores médios e respectivos valores de máximo e de mínimo dos espaçamentos celulares e dendríticos são mostrados na Figura 5. Os espaçamentos, celular e dendrítico primário, aumentaram em função do avanço da frente de solidificação. A cinética de solidificação apresenta um comportamento de diminuição dos valores de v e \dot{T} ao longo do comprimento do lingote e este efeito tem reflexo imediato nos espaçamentos da microestrutura final.

As evoluções de $\lambda_{1,c}$ em função da velocidade de solidificação e da taxa de resfriamento podem ser descritas por meio funções do tipo potência com expoentes característicos -1,1 e 0,55, respectivamente. Estes expoentes

já se mostraram válidos para alguns outros sistemas binários [24,25] e mostram-se aplicáveis também aos presentes resultados.

Na Figura 6a são mostradas as curvas tensão-deformação correspondentes às posições 6mm, 46mm e 85mm. Nota-se claramente que posições mais distantes da superfície refrigerada do lingote estão associadas aos menores valores de resistência mecânica, porém maiores valores de ductilidade (alongamento específico). As Figuras 6b e 6c mostram as correlações experimentais encontradas tanto para resistência mecânica quanto alongamento específico em função do parâmetro microestrutural, as quais podem ser representadas por relações tipo Hall-Petch:

$$\sigma_u = \sigma_{u0} + K_1 \lambda_{1,c}^{-1/2} - K_2 \lambda_{1,c}$$

A liga Sn-0,7%Cu também foi analisada no que diz respeito à sua resistência à corrosão. Formatos similares de curvas de polarização foram observados para as amostras examinadas, os quais indicam ocorrências também similares de correntes e potenciais de passivação, conforme mostrado na Figura 7. As densidades de corrente da

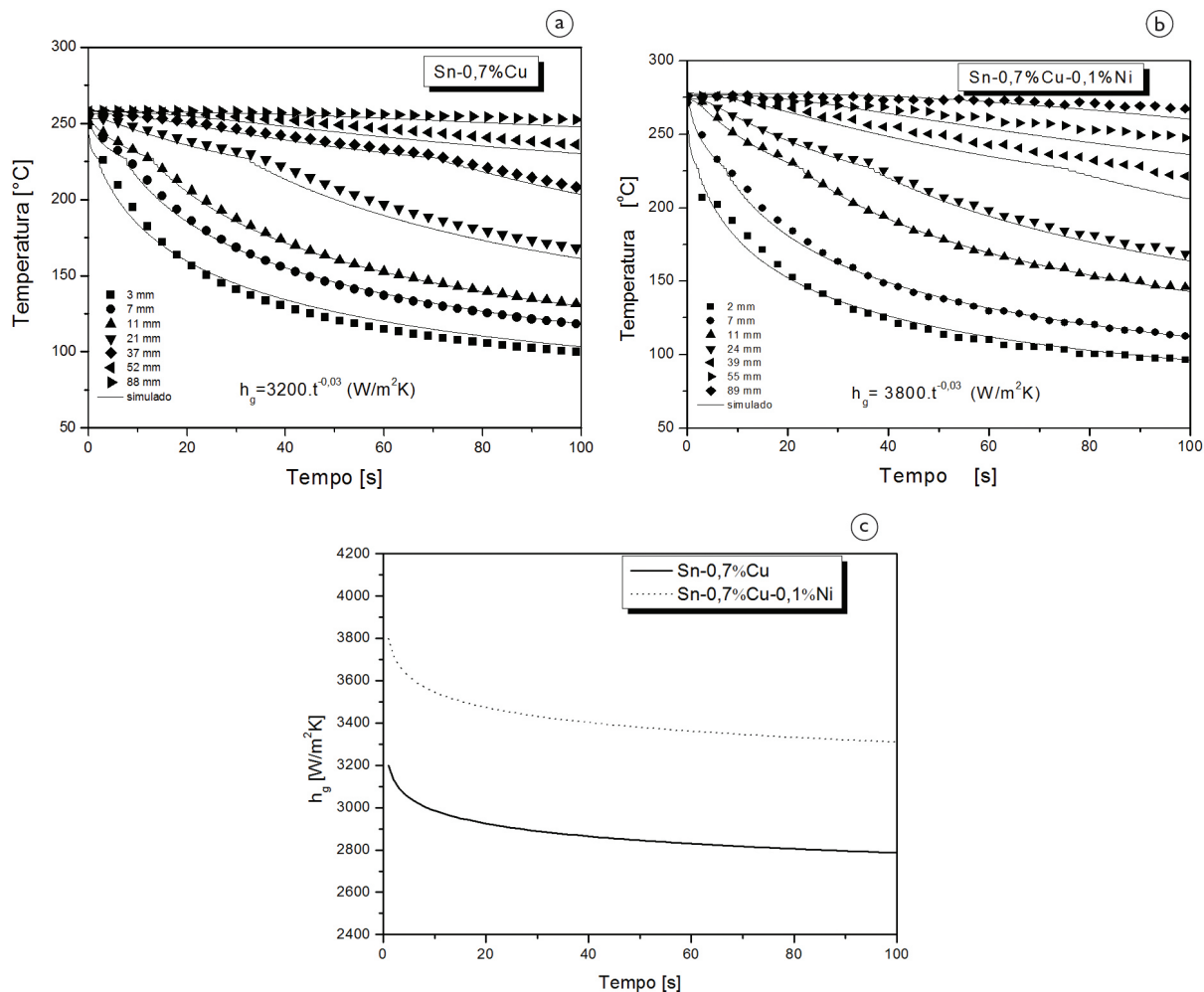


Figura 4. Perfis térmicos experimentais e simulados para as ligas (a) Sn-0,7%Cu e (b) Sn-0,7%Cu-0,1%Ni. (c) perfis dos coeficientes transitórios de transferência de calor global.

corrosão (i_{corr}) foram obtidas pela extrapolação de Tafel, segundo as indicações de Figura 7b.

Os potenciais de corrosão (E_{corr}) também foram igualmente obtidos. Esses indicaram uma diferença da ordem de 40 mV (ESC) quando se comparam os potenciais de corrosão das amostras examinadas. O maior valor de i_{corr} de $0,30 (\pm 0,03) \mu\text{Acm}^{-2}$ em potencial $E_{corr} = -721$ mV (ESC) foi registrado para a amostra na posição a 06 mm (P1) da base de refrigeração. Para potencial de -680 mV (SCE), observa-se um valor intermediário de i_{corr} ($0,22 (\pm 0,02) \mu\text{Acm}^{-2}$) referente à amostra na posição a 46 mm (P2) da base refrigerada do lingote. O menor valor de i_{corr} ($0,08 (\pm 0,01) \mu\text{Acm}^{-2}$) corresponde à amostra na posição a 85 mm (P3) da base refrigerada. Com isso, verifica-se que a corrente de corrosão diminuiu com o aumento da distância a partir da base refrigerada, ou seja, a resistência à corrosão aumentou para uma microestrutura mais grosseira. A partir da Figura 7 pode-se ainda dizer que distintos potenciais de passivação foram caracterizados (entre -700 mV e 625 mV, ESC). Um maior valor de corrente de passivação (i_p) indica que defeitos e camada de produto

de corrosão são formados [26,27]. Os valores de i_p para as amostras examinadas foram de $4,1 \times 10^{-7} \text{ Acm}^{-2}$, $2,9 \times 10^{-7} \text{ Acm}^{-2}$ e $2,2 \times 10^{-7} \text{ Acm}^{-2}$ para as amostras P1, P2 e P3, respectivamente.

Vale ressaltar que a maior faixa de passivação e menor corrente de passivação foram associadas à amostra na posição P3 (de microestrutura mais grosseira), o que dá indicações de maior estabilidade e comportamento eletroquímico protetor. Observa-se ainda que para potenciais de -410 mV (ESC), -395 mV (ESC) e -378 mV (ESC), as densidades de corrente estão associadas com menor aumento no potencial anódico, sugerindo quebra do filme de produto de corrosão (ou intermediários adsorvidos), indicado por E_{filme} .

Embora a diferença de 40 mV (ESC) nos potenciais não permita clara distinção entre as amostras, pode-se dizer que os valores de i_{corr} revelam diferenças na ordem $1/4$ favorecendo a microestrutura mais grosseira. Essa observação está diretamente relacionada ao crescimento dissimilar a partir do líquido na solidificação da liga, quando as partículas do intermetálico Cu_6Sn_5 crescem com interface sólido/

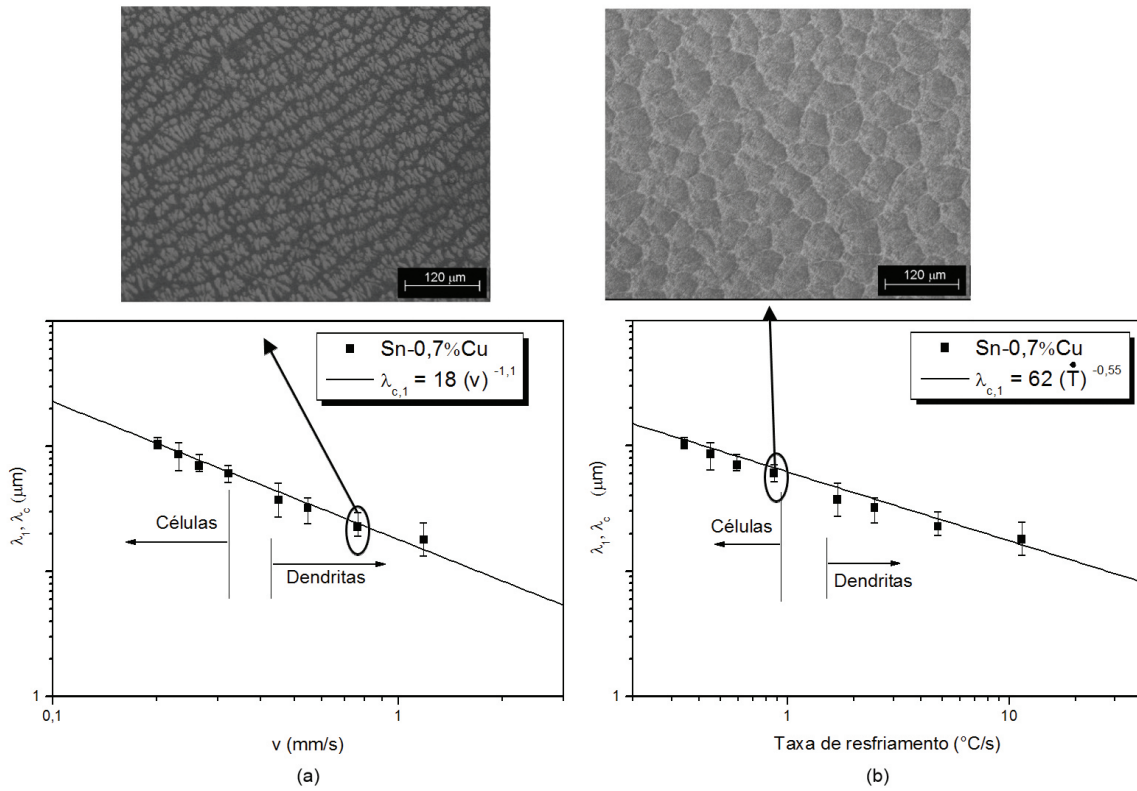


Figura 5. Espaçamentos celulares e dendríticos primários da liga Sn-0,7%Cu em função (a) da velocidade de deslocamento da frente eutética e (b) da taxa de resfriamento.

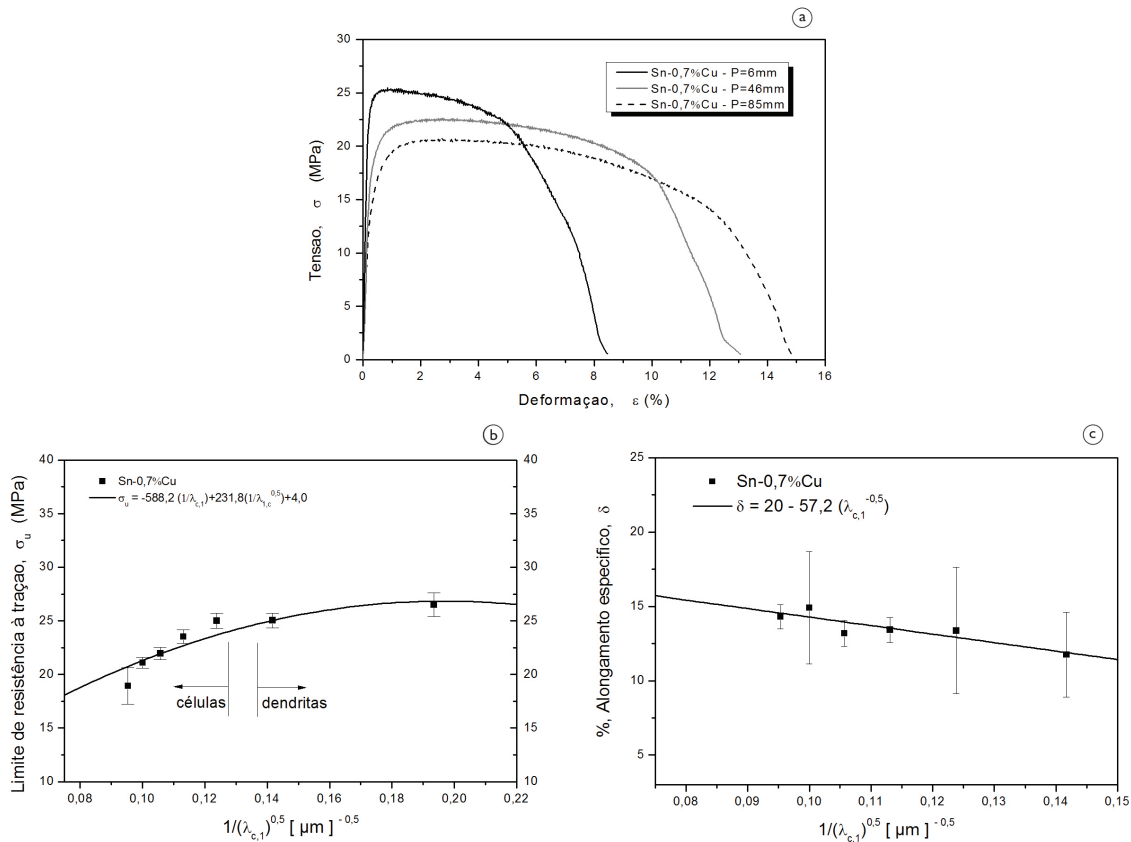


Figura 6. (a) Curvas tensão-deformação para três diferentes posições. Correlações experimentais (b) do limite de resistência à tração e (c) do alongamento específico em função do parâmetro microestrutural $\lambda_{1,c}$ para a liga Sn-0,7%Cu.

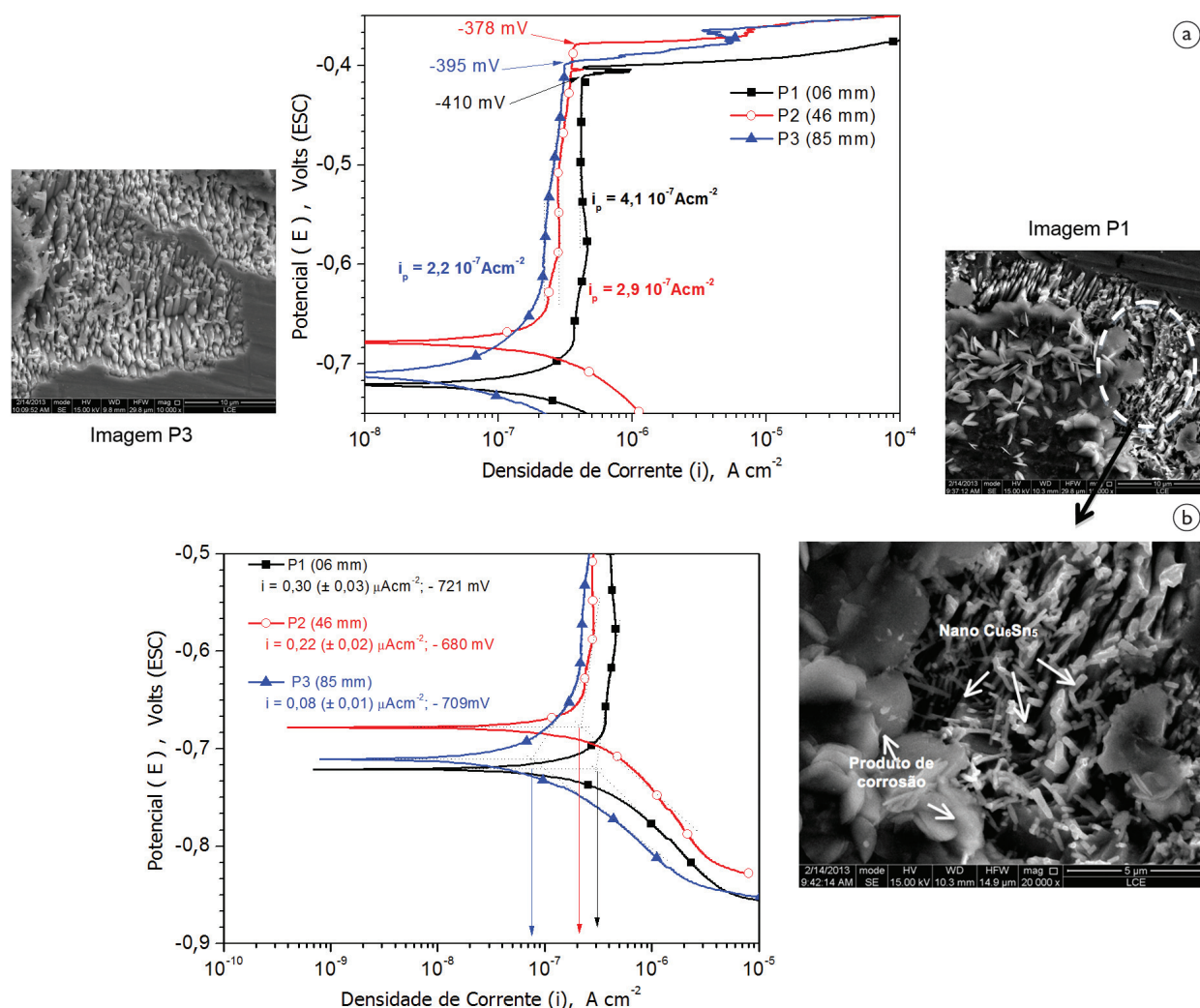


Figura 7. (a) Curvas experimentais de polarização evidenciando as regiões anódicas e imagens por MEV das microestruturas nas posições P1 e P3 e (b) curvas experimentais evidenciando as linhas de extrapolação Tafel para obtenção das densidades de corrente de corrosão.

líquido facetada, enquanto que a fase rica em Sn com uma interface rugosa (não-facetada) [28]. Isso provoca deformações localizadas em nível atômico nas fronteiras entre as duas fases, principalmente para a fase rica em Sn, o que induz maior susceptibilidade à ação corrosiva.

Além disso, uma microestrutura mais refinada tem o intermetálico Cu₆Sn₅ homogeneamente distribuído no formato de nano-partículas fibrosas (menores que 400~500 nm) aumentando o nível de deformação localizada e a susceptibilidade à corrosão, também mostradas na Figura 7.

4 CONCLUSÃO

Os parâmetros térmicos de solidificação mostraram-se determinantes na definição da morfologia da microestrutura da liga Sn-Cu examinada, que por sua vez influenciou diretamente às resistências mecânica e à

corrosão. São propostas relações do tipo Hall-Petch correlacionando o limite de resistência à tração e o alongamento específico com os espaçamentos celulares e dendríticos primários. Uma microestrutura mais grosseira obtida com taxas de resfriamento da ordem de 0,3°C/s induziu uma densidade de corrente de corrosão cerca de 4 vezes menor que a da amostra obtida a uma taxa de resfriamento de 1°C/s. Isto está associado às deformações localizadas entre as fronteiras das partículas do intermetálico Cu₆Sn₅ e a fase rica em estanho. Nesse sentido, na seleção apropriada de uma liga Sn-Cu, deve-se avaliar meticulosamente a correlação entre taxas de resfriamento na soldagem e as resistências mecânicas e à corrosão exigidas.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da FAPESP (Projeto N.º 2013/13030-5) e do CNPq.

REFERÊNCIAS

- 1 Wu CML, Yu DQ, Law CMT, Wang L. The properties of Sn-9Zn lead-free solder alloys doped with trace rare earth elements. *Journal of Electronic Materials*. 2002;31(9):921-927. <http://dx.doi.org/10.1007/s11664-002-0184-6>.
- 2 Pareek N. *NASA Parts and Packaging Program, Lead-free solders, Goddard Space Flight Center*. Maryland: Greenbelt; 1996.
- 3 Çadırli E, Büyük U, Engin S, Kaya H, Marasli N, Keslioglu K, et al. Investigation of the effect of solidification processing parameters on the rod spacings and variation of microhardness with the rod spacing in the Sn-Cu hypereutectic alloy. *Journal of Materials Science*. 2010;21:608-618.
- 4 Nogita K, Read J, Nishimura T, Sweatman K, Suenaga S, Dahle A. Microstructure control in Sn-0.7mass%Cu alloy. *Materials Transactions*. 2005;46(11):2419-2425. <http://dx.doi.org/10.2320/matertrans.46.2419>.
- 5 Bouchard D, Kirkaldy JS. Prediction of dendrite arm spacings in unsteady and steady-state heat flow of unidirectionally solidified binary alloys. *Metallurgical and Materials Transactions. B, Process Metallurgy and Materials Processing Science*. 1997;28(4):651-663. <http://dx.doi.org/10.1007/s11663-997-0039-x>.
- 6 Hunt JD, Lu SZ. Numerical modeling of cellular/dendritic array growth: spacing and structure predictions. *Metallurgical and Materials Transactions. A, Physical Metallurgy and Materials Science*. 1996;27(3):611-623. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02648950>.
- 7 Somboonsuk K, Trivedi R. The first sidebranch instability of dendritic structures. *Scripta Metallurgica*. 1984;18(11):1283-1286. [http://dx.doi.org/10.1016/0036-9748\(84\)90123-6](http://dx.doi.org/10.1016/0036-9748(84)90123-6).
- 8 Çadırli E, Büyük U, Engin S, Kaya H, Marasli N, Ülgen A. Experimental investigation of the effect of solidification processing parameters on the rod spacing in the Sn-1.2wt.%Cu alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009;486(1-2):199-206. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.07.027>.
- 9 Liang J, Dariavach N, Shanguan D. Solidification condition effects on microstructures and creep resistance of Sn-3.8Ag-0.7Cu lead-free solder. *Metallurgical and Materials Transactions. A, Physical Metallurgy and Materials Science*. 2007;38(7):1530-1538. <http://dx.doi.org/10.1007/s11661-007-9222-6>.
- 10 Chemingui M, Khitouni M, Jozwiak K, Mesmacque G, Kolsi A. Characterization of the mechanical properties changes in an Al-Zn-Mg alloy after a two-step ageing treatment at 70 and 135°C. *Materials & Design*. 2010;31(6):3114-3139. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2009.12.033>.
- 11 Wang L, Zhang BP, Shinohara T. Corrosion behavior of AZ91 magnesium alloy in dilute NaCl solutions. *Materials & Design*. 2010;31(2):857-863. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2009.07.049>.
- 12 Kocatepe K. Effect of low frequency vibration on porosity of LM25 and LM6 alloys. *Materials & Design*. 2007;28(6):1767-1775. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2006.05.004>.
- 13 Kucukomeroglu T. Effect of equal-channel angular extrusion on mechanical and wear properties of eutectic Al-12Si alloy. *Materials & Design*. 2010;31(2):782-789. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2009.08.004>.
- 14 Osório WR, Peixoto LC, Garcia A. Comparison of electrochemical performance of as-cast Pb 1wt.%Sn and Pb 1wt.% Sb alloys for lead-acid battery components. *Journal of Power Sources*. 2010;195(6):1726-1730. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.09.054>.
- 15 Li D, Conway PP, Liu C. Corrosion characterization of tin-lead and lead free solders in 3.5 wt.% NaCl solution. *Corrosion Science*. 2008;50(4):995-1004. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2007.11.025>.
- 16 Frear DR, Jones WB. *Solder mechanics, a state of the art assessment*. Pennsylvania: The Minerals, Metals & Materials Society; 1991.
- 17 Kariya Y, Hirata Y, Otsuka M. Effect of thermal cycles on the mechanical strength of quad flat pack leads/Sn-3.5Ag-X (X=Bi and Cu). *Journal of Electronic Materials*. 1999;28(11):1263-1269. <http://dx.doi.org/10.1007/s11664-999-0166-z>.
- 18 Siqueira C, Cheung N, Garcia A. Solidification thermal parameters affecting the columnar to equiaxed transition. *Metallurgical and Materials Transactions. A, Physical Metallurgy and Materials Science*. 2002;33(7):2107-2118. <http://dx.doi.org/10.1007/s11661-002-0042-4>.
- 19 Gunduz M, Çadırli E. Directional solidification of aluminium-copper alloys. *Materials Science and Engineering A*. 2002;327(2):167-185. [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01649-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01649-5).
- 20 Stern M, Geary AL. Electrochemical Polarization I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves. *Journal of the Electrochemical Society*. 1957;104(1):56-63. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2428496>.

- 21 Cheung N, Santos NS, Quaresma JMV, Dulikravich GS, Garcia A. Interfacial heat transfer coefficients and solidification of an aluminum alloy in a rotary continuous caster. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2009;52(1-2):451-459. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2008.07.003>.
- 22 Santos CA, Quaresma JMV, Garcia A. Determination of transient interfacial heat transfer coefficients in chill mold castings. *Journal of Alloys and Compounds*. 2001;319(1-2):174-186. [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)00904-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-8388(01)00904-5).
- 23 Tewari N, Raj SV, Locci IE. A Comparison between growth morphology of “eutectic” cells/dendrites and single-phase cells/dendrites. *Metallurgical and Materials Transactions. A, Physical Metallurgy and Materials Science*. 2004;35(5):1632-1635. <http://dx.doi.org/10.1007/s11661-004-0269-3>.
- 24 Rosa DM, Spinelli JE, Ferreira IL, Garcia A. Cellular/dendritic transition and microstructure evolution during transient directional solidification of Pb-Sb alloys. *Metallurgical and Materials Transactions. A, Physical Metallurgy and Materials Science*. 2008;39(9):2161-2174. <http://dx.doi.org/10.1007/s11661-008-9542-1>.
- 25 Rocha OL, Siqueira CA, Garcia A. Cellular/dendritic transition during unsteady state unidirectional solidification of Sn-Pb alloys. *Materials Science and Engineering A*. 2003;347(1-2):59-69. [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00581-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00581-6).
- 26 Zhong XK, Zhang G, Qiu Y, Chen ZY, Guo XP, Fu CY. The corrosion of tin under thin electrolyte layers containing chloride. *Corrosion Science*. 2013;66:14-25. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2012.08.040>.
- 27 Aziz-Kerrzo M, Conroy KG, Fenelon AM, Farrell ST, Breslin CB. Electrochemical studies on the stability and corrosion resistance of titanium-based implant materials. *Biomaterials*. 2001;22(12):1531-1539. [http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9612\(00\)00309-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9612(00)00309-4). PMID:11374452
- 28 Osório WR, Spinelli JE, Afonso CRM, Peixoto LC, Garcia A. Microstructure, corrosion behaviour and microhardness of a directionally solidified Sn Cu solder alloy. *Electrochimica Acta*. 2011;56(24):8891-8899. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2011.07.114>.

Recebido em: 13 Nov. 2013

Aceito em: 27 Ago. 2014