



ISSN 1517-7076

Revista Matéria, v. 14, n. 2, pp. 767 – 776, 2009
<http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo11062>

Correlação entre propriedades mecânicas e arranjo dendrítico de ligas Sn-Zn utilizadas em solda sem presença de chumbo

GARCIA, L.R.; OSÓRIO, W.R.; PEIXOTO, L.C.; GARCIA, A.

Departamento de Engenharia de Materiais – UNICAMP, CP: 6122 – 13083 - 970, Campinas, SP, Brasil
e-mails: leonardorg@fem.unicamp.br, wislei@fem.unicamp.br, lcpeixoto@fem.unicamp.br,
amaurig@fem.unicamp.br

RESUMO

O desenvolvimento de solda sem chumbo tem sido uma tarefa árdua para cientistas de materiais pelas preocupações com a saúde e com o meio ambiente devido ao conteúdo de chumbo das soldas convencionais. O objetivo do presente trabalho é investigar a influência dos parâmetros da microestrutura dendrítica nas propriedades mecânicas das ligas sem chumbo: Sn-4 e 12%p Zn. Amostras das ligas em estudo foram obtidas por experimentos de solidificação conduzidos em um aparato que proporciona uma solidificação unidirecional vertical ascendente refrigerado à água (25 °C ±2°C), o qual garante a extração de calor apenas pela base do lingote em regime transitório de extração de calor. Os resultados experimentais permitiram estabelecer correlações entre parâmetros térmicos e espaçamentos dendríticos secundários com a resistência à tração e alongamento. Conclui-se dos resultados experimentais que o alongamento específico mostra-se significativamente melhorado (em torno de 10%) com o refino microestrutural para ambas as ligas. Encontrou-se também que em taxas de resfriamento na faixa entre 0,5 e 10 °C/s, a liga Sn-4%p Zn é aquela que apresenta a menor variação entre limites de resistência à tração (31 a 32 MPa) e alongamento que a liga Sn-12%p Zn (29 a 33 MPa).

Palavras chaves: liga de solda de Sn-Zn livre de chumbo, propriedades mecânicas, espaçamento dendrítico, parâmetros térmicos de solidificação.

Correlation between mechanical properties and dendrite array of the Sn-Zn alloy for lead-free solder

ABSTRACT

The development of lead-free solder has been an urgent and hard task for material due to health and environmental concerns over the lead content of conventional solders. The aim of the present work is to investigate the influence of microstructural dendritic array parameters of a Sn-4wt% and 12 wt% Zn lead-free solder alloys on its mechanical properties. A water-cooled (25 °C ±2°C) unidirectional solidification system was used in the experiments. The solidification set-up was designed in such way that the heat was extracted only through the water-cooled bottom, promoting vertical upward directional solidification. The experimental results permitted to establish correlations between thermal parameters and secondary dendrite arm spacings with ultimate tensile strength and elongation. It was concluded that the microstructural refinement has significantly improved the elongation (of about 10%). It was also found that, in a range of the cooling rate of about 0.5 and 10 °C/s, the Sn-4 wt% Zn solder alloy has lower variation of the tensile strength (31 to 32 MPa) and elongation than the Sn-12 wt% Zn solder alloy (29 to 33 MPa).

Keywords: Sn-Zn lead-free solder alloy, mechanical properties, dendrite arm spacings, solidification thermal parameters.

1 INTRODUÇÃO

A competitividade no setor industrial traz grandes transformações, forçando com que as empresas atendam ao mercado consumidor, oferecendo qualidade agregada à considerável redução nos custos de produção. Mudanças de âmbito tecnológico surgem com o intuito em se obter materiais com condições de aplicações críticas. Sabe-se também que problemas ambientais estão cada vez mais afetando ao meio de forma descontrolada e prejudicando a vida no planeta. Visando minimizar uma parte desses problemas,

surgiu na Europa o RoHS (*Restriction of Certain Hazardous Substances*) uma legislação a qual determinou que, a partir do dia 1º de julho de 2006, produtos contendo chumbo não podem mais ser comercializados na Europa [1]. A clássica liga Sn-40%p Pb (composição eutética) é utilizada na indústria de forma extensiva, devido à sua baixa temperatura de fusão no processo de soldagem com boa combinação aos atributos de processos, propriedades (soldabilidade, dureza, aderência, etc) e custos de produção. A liga Sn-Pb tem sido aplicada nos mais diferentes tipos de componentes eletrônicos, tubos d'água, latas de alimentos e componentes automotivos. Entretanto, devido à toxicidade do chumbo, descarte e práticas não apropriadas na reciclagem dos componentes contendo esse metal, provocou uma corrida pelo desenvolvimento de ligas de solda alternativas, não contendo o chumbo [1 - 2].

Contudo, há alguns requisitos no desempenho das ligas de solda usadas em componentes microeletrônicos que devem ser atendidos. Em geral, as ligas de solda têm que atender aos esperados níveis de confiabilidade, como boas propriedades elétricas e mecânicas [3]. Para tanto não devem ser tóxicas e não podem oferecer risco à saúde e ao ambiente. Deseja-se também uma grande quantidade disponível na natureza, condutividades térmica e elétrica iguais ou superiores às da liga de chumbo e temperatura de fusão próxima à da convencional liga de solda Sn-Pb. Espera-se também que a liga possua resistência mecânica similar ou superior que a liga Sn-Pb, com aplicações similares e preços compatíveis [1, 4].

Nesse contexto, ligas do sistema Sn-Ag e Sn-Zn têm sido objetos de estudos para a substituição da tradicional liga Sn-Pb. As ligas Sn-Ag apresentam maiores temperaturas de fusão, que as ligas eutéticas Sn-Pb (183 °C) e Sn-Zn (198 °C), o que demanda significativas modificações nos sistemas de produção existentes [5 - 7]. Outro aspecto diz respeito aos custos de produção dessas ligas Sn-Ag e Sn-Zn, onde o Zn apresenta-se, em geral, com valores de unidade monetária por quilograma na ordem de 50 a 100 vezes menor que o da prata [1].

Desde o final dos anos 90, alguns estudos têm mostrado vantagens do uso de ligas do sistema Sn-Zn na posição de liga alternativa para substituição daquela contendo Pb, devido ao seu baixo ponto de fusão, excelentes propriedades mecânicas e baixo custo [8 - 13]. SHOHJI *et al.* [10] reportaram que, embora as ligas Sn-Zn têm inferior ductilidade quando comparadas à liga eutética Sn-Pb, elas apresentam superior limite de resistência à tração em temperatura ambiente.

Considerando a necessidade de estudo de ligas alternativas à clássica liga de soldagem Sn-Pb, e identificado o potencial de substituição apresentado pelas ligas Sn-Zn, o presente estudo foi planejado no sentido em se desenvolver uma análise experimental de uma liga hipoeutética (Sn-4%p Zn) e outra hipereutética (Sn-12%p Zn), apresentando-se correlação microestrutural associada às propriedades mecânicas como o limite de resistência à tração e o alongamento.

Este trabalho está organizado da seguinte forma: primeiramente foi realizada uma varredura atualizada e detalhada da literatura, apresentada na introdução. Posteriormente foram realizados procedimentos experimentais de fundição para obtenção dos corpos-de-prova, os quais foram submetidos a análises metalográficas e ensaios mecânicos a fim de correlacionar a microestrutura resultante de cada amostra com seu comportamento de resistência à tração e ao alongamento, abordado na seção de resultados e discussão. Por fim, apresentam-se as conclusões e considerações finais na última seção deste trabalho.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As ligas Sn-4 e 12%p Zn (em peso) foram preparadas com metais comercialmente puros: Sn (99,94%p) e Zn (99,99%p), as quais foram fundidas em um forno tipo mufla e posteriormente homogeneizada por agitação mecânica a temperatura de 250 °C por 10 minutos. Após homogeneização, as ligas foram vertidas (por gravidade) em uma lingoteira de aço inoxidável em temperatura ambiente (altura 150, diâmetro 50 e espessura 5 mm) revestida com uma camada de 2 mm de material isolante (alumina) para evitar as perdas de calor indesejáveis. O molde utilizado foi confeccionado em aço carbono (SAE 1020) com dimensões: diâmetro de 50 mm, espessura de 3 mm e altura de 15 mm.

Para a obtenção de maiores taxas de resfriamento, na ordem de 8 a 12 °C/s, o molde foi devidamente lixado e polido e as ligas foram lingotadas com superaquecimentos na ordem de 2 °C acima da temperatura *liquidus* de cada uma delas, respectivamente 217 °C e 227 °C para as ligas Sn-4%p Zn e Sn-12%p Zn.

Os ensaios parametrizados de solidificação foram conduzidos em um aparato que proporciona uma solidificação unidirecional vertical ascendente refrigerado à água (25 °C ±2°C), o qual garante a extração de calor apenas pela base do lingote em regime transitório de extração de calor, com monitoramento das temperaturas no interior da lingoteira e do banho. Detalhamento experimental pode ser obtido em recentes publicações [14 - 16].

Foram obtidos dois lingotes de cada liga, os quais foram seccionados longitudinalmente ao fluxo de calor, devidamente lixados e atacados quimicamente em solução aquosa (100 mL) contendo 2 mL de ácido clorídrico (HCl) e 10 g de cloreto de ferro III (FeCl₃) para observação das macroestruturas resultantes.

Para observação das microestruturas correspondentes, as amostras foram devidamente lixadas, polidas e atacadas quimicamente com um reagente contendo 92% de metanol (CH₃OH), 5% de ácido nítrico (HNO₃) e 3% de ácido clorídrico (HCl) e observadas em microscópio óptico Neophot 32 (Carl Zeiss Esslingen, Germany) com sistema de aquisição de imagens Leica Quantimet 500MC (Leica Imaging Systems Ltd., Cambridge, England). Por intermédio desse software, foram medidos os valores espaçamentos dendríticos secundários (λ_2). As medições realizadas completaram aproximadamente trinta medições de λ_2 para cada posição de cada liga estudada.

Dos lingotes obtidos das ligas, a partir da base de refrigeração foram retirados três (03) corpos-de-prova em cada posição para execução dos ensaios de tração uniaxial em temperatura ambiente, como representado na Figura 1.

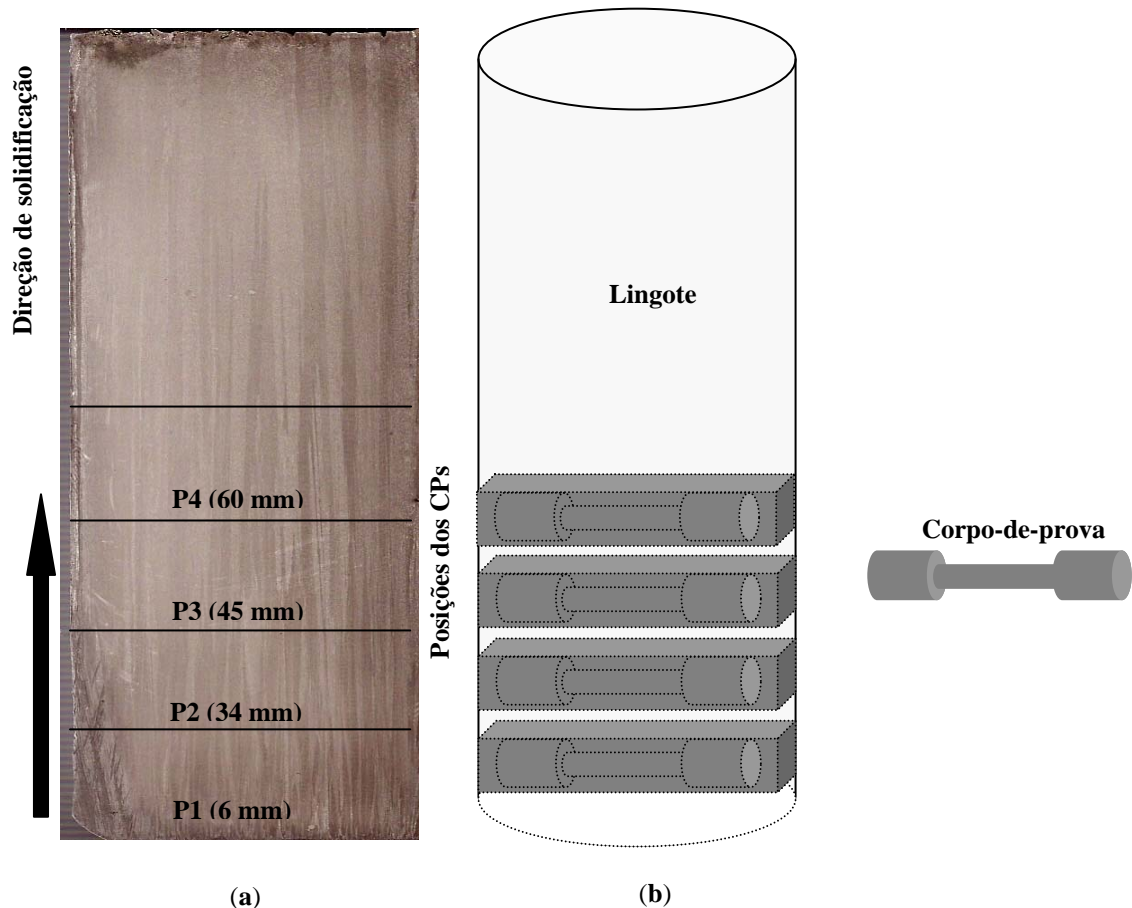


Figura 1: Representação esquemática do posicionamento nos lingotes (a) para corte das amostras (b) para confecção dos corpos-de-prova para ensaio de tração uniaxial.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Macro e microestruturas resultantes

Na Figura 2 apresentam-se as macroestruturas das ligas Sn-4%p Zn e Sn-12%p Zn, observando-se grãos colunares propiciados pela extração de calor unidirecional ascendente. As correspondentes microestruturas obtidas por microscopia óptica em quatro (4) diferentes posições do lingote a partir da base de refrigeração, com aumento de 125x, são mostradas na Figura 3. Salienta-se que as posições indicadas para o ensaio de tração correspondem ao centro geométrico dos corpos-de-prova. Uma vez que a análise microestrutural considera uma média dos valores obtidos em cada posição analisada, a pequena dispersão entre as posições de retirada dos corpos-de-prova para ensaio de tração e posições de análise microestrutural nas amostras não afeta ou deprecia as medições e correlações realizadas.

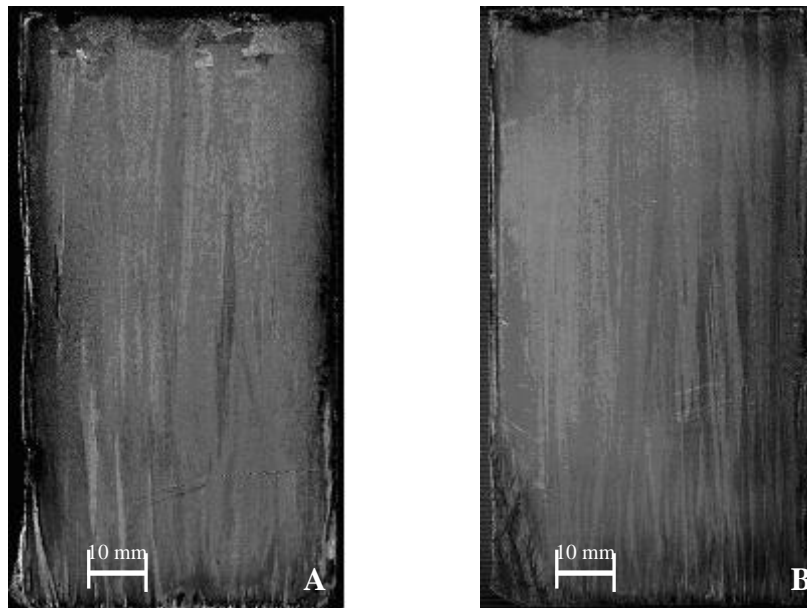


Figura 2: Macroestruturas dos lingotes das ligas: a) Sn-4%p Zn e b) Sn-12%p Zn.

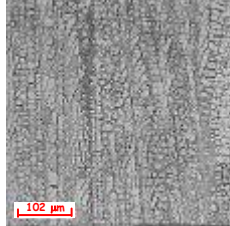
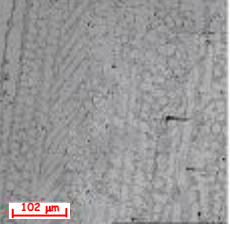
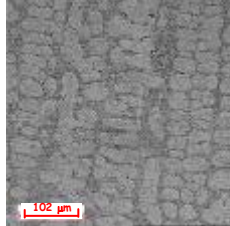
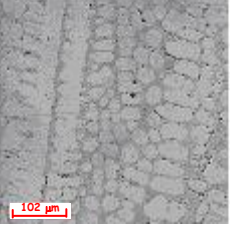
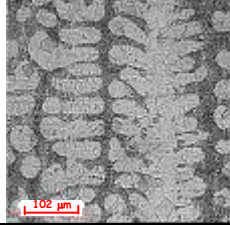
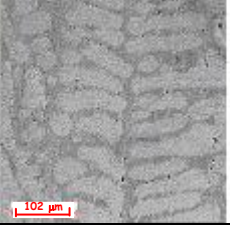
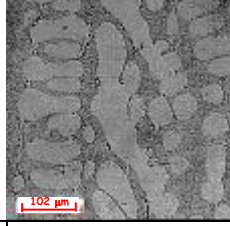
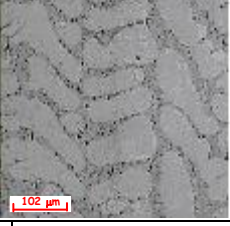
	Sn-4%p Zn	Sn-12%p Zn
Posição = 05 mm	 $\lambda_2 = 7 \mu\text{m}$ $\delta T/\delta t = 10 \text{ }^\circ\text{C/s}$	 $\lambda_2 = 13 \mu\text{m}$ $\delta T/\delta t = 10,5 \text{ }^\circ\text{C/s}$
Posição = 30 mm	 $\lambda_2 = 16 \mu\text{m}$ $\delta T/\delta t = 3,5 \text{ }^\circ\text{C/s}$	 $\lambda_2 = 21 \mu\text{m}$ $\delta T/\delta t = 4 \text{ }^\circ\text{C/s}$
Posição = 50 mm	 $\lambda_2 = 26 \mu\text{m}$ $\delta T/\delta t = 1,5 \text{ }^\circ\text{C/s}$	 $\lambda_2 = 30 \mu\text{m}$ $\delta T/\delta t = 1,95 \text{ }^\circ\text{C/s}$
Posição = 80 mm	 $\lambda_2 = 35 \mu\text{m}$ $\delta T/\delta t = 0,9 \text{ }^\circ\text{C/s}$	 $\lambda_2 = 40 \mu\text{m}$ $\delta T/\delta t = 1,2 \text{ }^\circ\text{C/s}$
	Sn-4%p Zn	Sn-12%p Zn

Figura 3: Microestruturas das ligas Sn-4 e 12%p Zn (aumento = 125x) correlacionadas com a posição valores de espaçamento dendrítico e taxa de resfriamento.

As ligas apresentam microestruturas dendríticas, sendo que espaçamentos dendríticos secundários (λ_2) menores são observados em posições próximas à base do lingote, onde a extração de calor é mais rápida (maior taxa de resfriamento, $\delta T/\delta t$), e maiores valores de λ_2 são formados em posições mais afastadas à base de refrigeração, onde a extração de calor é minimizada (menor taxa de resfriamento) pelo surgimento de resistências térmicas no interior das ligas [17 - 18].

3.2 Ensaios de tração

Foram confeccionados corpos-de-prova destinados ao ensaio de tração uniaxial com uma taxa de deformação de 3 mm/segundo, de acordo com procedimentos sugeridos na NBR 6152 e ASTM/E-8M. Esses corpos-de-prova foram correlacionados com essas mesmas posições específicas, conforme representação esquemática mostrada na Figura 1. Para a determinação da relação entre os espaçamentos dendríticos secundários (λ_2 e o limite de resistência à tração (LRT ou $\sigma_{m\acute{a}x.}$), foi necessário conhecer o comportamento dos espaçamentos dendríticos ao longo das posições específicas, chegando-se aos perfis e equações que retratam esse comportamento. Na Figura 4 tem-se uma representação esquemática das dimensões dos corpos-de-prova para ensaio de tração.

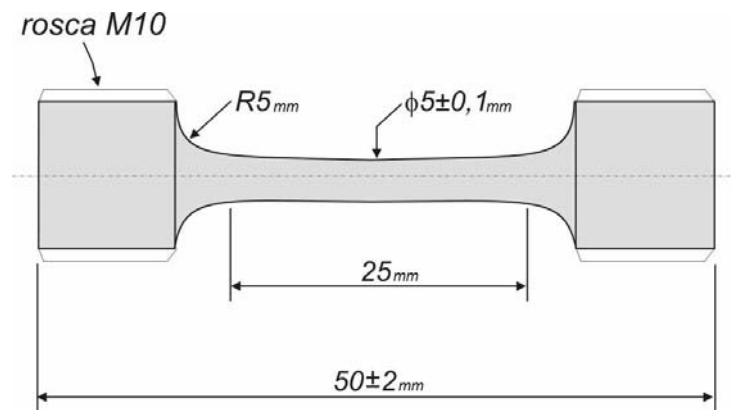


Figura 4: Esquema ilustrativo dos corpos-de-prova (ASTM E 8M).

A formação microestrutural está diretamente associada ao comportamento térmico entre a liga e molde (base de refrigeração), que leva em conta as propriedades termofísicas tanto da liga, quanto do molde, como também os teores de soluto/solvente (Zn/Sn) e das frações eutéticas formadas em cada liga, quando no processo de solidificação. Dentre várias maneiras de se representar isso (parâmetros térmicos), na Figura 5 exibe-se a influência da taxa de resfriamento na formação microestrutural das ligas Sn-4 e 12%p Zn. Maiores taxas de resfriamento propiciam um arranjo de λ_2 mais refinado e do contrário, menores taxas resultam microestrutura dendrítica grosseira [17 - 20].

A partir dos resultados do ensaio de tração para cada posição, determinaram-se os valores de LRT e o alongamento específico (δ) de cada uma das ligas, em cada uma das posições escolhidas. Conhecendo-se também o arranjo microestrutural em cada uma dessas posições, correlacionaram-se os valores de LRT em função dos λ_2 ($\sigma_{m\acute{a}x.} = f(\lambda_2)$).

Para a liga Sn-4%p Zn, observa-se que todos os valores de $\sigma_{m\acute{a}x.}$ ficam muito próximos, sendo na ordem de 31 a 32 MPa. Para a liga Sn-12%p Zn esses valores apresentam-se na ordem de 29 a 33 MPa. Por sua vez, os valores de δ destas ligas são na ordem de 25 a 40% e 30 a 50%, respectivamente, conforme mostrado na Tabela 1. De modo geral, a partir dos resultados experimentais dos ensaios de tração realizados para as ligas estudadas, pode-se dizer que, nas posições próximas à base do lingote são obtidos os maiores valores de $\sigma_{m\acute{a}x.}$, por estarem mais próximas à interface metal/molde (microestrutura mais refinada). Os limites de resistência à tração das ligas Sn-4%p Zn e Sn-12%p Zn apresentam-se na ordem de 25% menores que da liga eutética Sn-40%p Pb. Por outro lado, as ligas Sn-4%p Zn e Sn-12%p Zn apresentam valores dos alongamentos específicos maiores na ordem de 10 e 40% que da liga Sn-Pb, respectivamente.

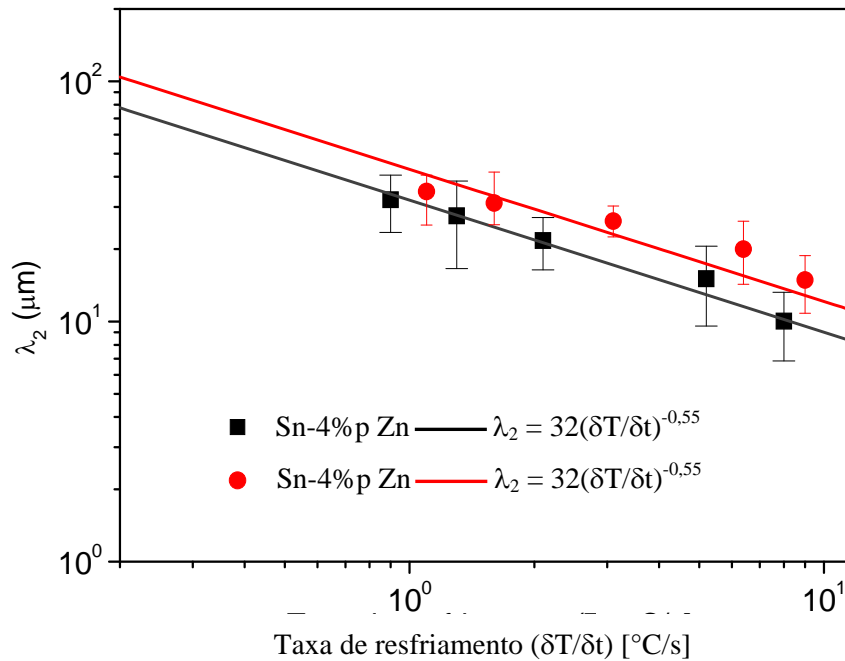


Figura 5: Variação dos espaçamentos dendríticos secundários (λ_2) como função das taxas de resfriamento das ligas Sn-4%p Zn e Sn-12%p Zn.

Tabela 1: Valores dos resultados de limite de resistência à tração (LRT) e alongamento (δ) para as ligas Sn-4%p Zn e Sn-12%p Zn.

POSIÇÃO	Sn-4%p Zn		Sn-12%p Zn	
	LRT [MPa]	Alongamento (δ) [%]	LRT [MPa]	Alongamento (δ) [%]
1	32 (± 1)	39 (± 2)	33 (± 1)	49 (± 2)
2	31 (± 2)	35 (± 2)	32 (± 2)	44 (± 3)
3	31 (± 1)	31 (± 2)	31 (± 1)	36 (± 3)
4	30 (± 2)	26 (± 2)	29 (± 1)	29 (± 1)

(*) Valores entre parênteses representam faixa de erros.

Esse efeito também foi recentemente verificado em ensaios similares realizados utilizando-se de ligas dos sistemas Al-Cu [19], Zn-Al [20] e Al-Si [21].

Nas Figuras 6 e 7 apresentam-se equações que correlacionam os resultados experimentais para $\sigma_{\text{máx}}$ e os correspondentes valores médios de λ_2 para cada posição das ligas Sn-4%p Zn e Sn-12%p Zn, respectivamente. Como mencionado anteriormente, existe para as duas composições analisadas uma ligeira tendência de crescimento de $\sigma_{\text{máx}}$ com a diminuição de λ_2 , sendo mais expressiva para a liga Sn-12%p Zn.

Analisando-se as equações experimentais de $\sigma_{\text{máx}} = f(\lambda_2)$, tem-se que o parâmetro σ_0 representa um valor mínimo de resistência mecânica, quando a microestrutura se apresentar a mais grosseira possível, sendo o valor de λ_2 na ordem de 45 μm para ambas as ligas Sn-4 e 12%p Zn, associando-se às taxas de resfriamento na ordem de 0,5 e 0,9 $^{\circ}\text{C/s}$, respectivamente. Nessa configuração dendrítica considerada grosseira, os valores de $\sigma_{\text{máx}}$ correspondem ao σ_0 na ordem de 30 MPa para ambas as ligas estudadas.

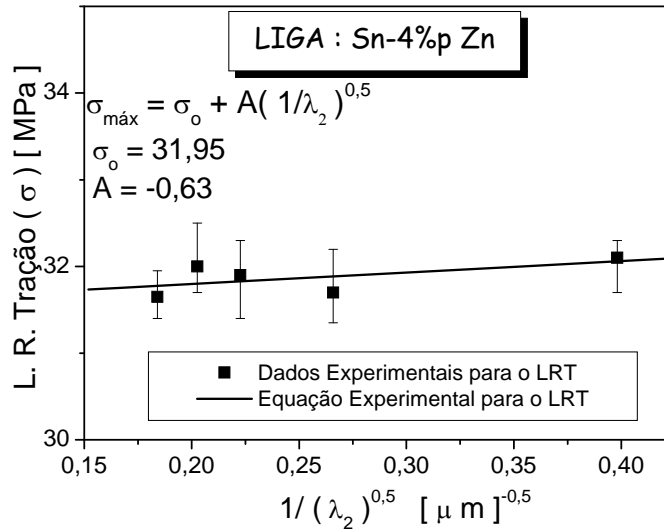


Figura 6: Correlação entre limite de resistência à tração ($\sigma_{\text{máx.}}$) e λ_2 para a liga Sn-4%p Zn.

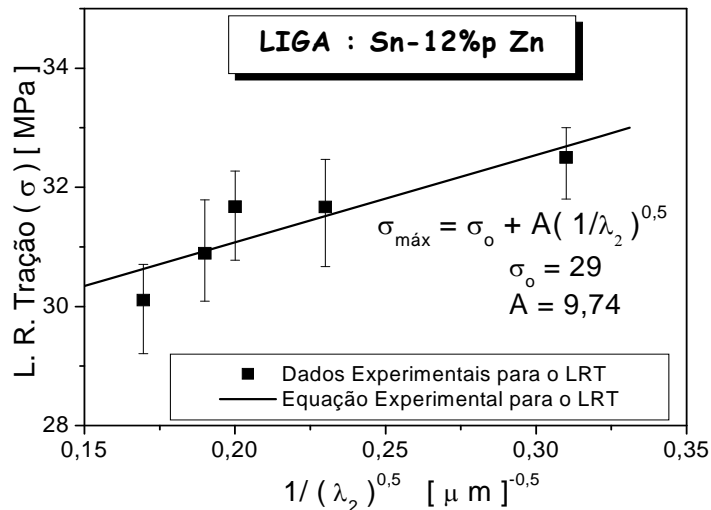


Figura 7: Correlação entre limite de resistência à tração ($\sigma_{\text{máx.}}$) e λ_2 para a liga Sn-12%p Zn.

Em contrapartida, quando mais altas taxas de resfriamento ($10\text{ }^{\circ}\text{C/s}$) são aplicadas, obtendo-se um refino microestrutural (λ_2 na ordem de 10 e 15 μm para as ligas Sn-4 e 12%p Zn, respectivamente), os valores de $\sigma_{\text{máx}}$ associados a essas microestruturas estão na mesma ordem de grandeza com valores próximos à 32 MPa.

Relações entre alongamento específico e espaçamento dendrítico secundário para as ligas Sn-4%p Zn e Sn-12%p Zn são apresentadas nas Figuras 8 e 9, respectivamente. Para ambas as ligas observa-se que quanto menor o espaçamento dendrítico, maior o alongamento. Os valores (δ e σ) para a liga eutética Sn-40%p Pb também foram obtidos para taxas de resfriamento na mesma ordem de grandeza das ligas Sn-Zn. Valores de $\sigma_{\text{máx}}$ próximos a $41 (\pm 1)$ MPa associados a 24% de alongamento específico em posições mais distantes ($P4 = 60\text{ mm}$) da base de refrigeração são obtidos. Por sua vez, valores de $\sigma_{\text{máx}}$ de $36 (\pm 2)$ MPa com δ de 35% para posições próximas à base de refrigeração são obtidos. Menor $\sigma_{\text{máx}}$ e maior alongamento são verificados nas posições iniciais devido à segregação inversa que ocorre nesse sistema de liga, ou seja, um enriquecimento de Pb nas posições iniciais do lingote [22].

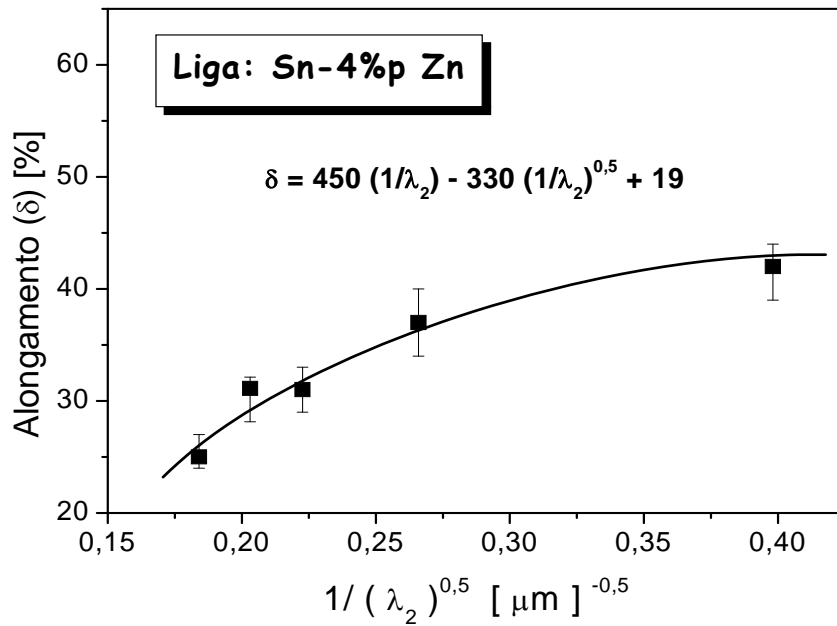


Figura 8: Correlações entre alongamento e λ_2 para a liga Sn-4%p Zn.

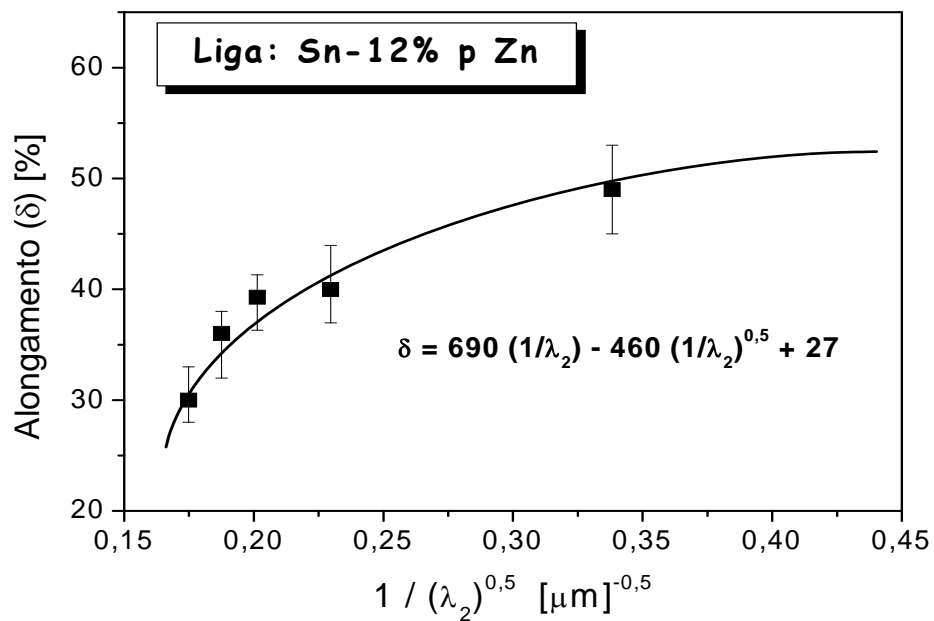


Figura 9: Correlações entre alongamento e λ_2 para a liga Sn-12%p Zn.

4 CONCLUSÕES

Sendo que o objetivo do presente trabalho foi investigar a influência dos parâmetros das microestruturas dendríticas das ligas de solda sem presença de chumbo, Sn-4 %p Zn e Sn-12%p Zn, em suas propriedades mecânicas, a partir dos resultados experimentais permitiu-se estabelecer correlações entre parâmetros térmicos e espaçamentos dendríticos secundários e também com a resistência à tração e alongamento. Dos resultados experimentais dos ensaios de tração uniaxial das ligas Sn-Zn estudadas, observa-se claramente que um refino dos espaçamentos dendríticos obtidos em posições próximas à base do

lingote propicia maiores valores para o limite de resistência à tração, em função das maiores taxas de resfriamento e do maior grau do refino microestrutural.

Os limites de resistência à tração das ligas Sn-4%p Zn e Sn-12%p Zn apresentaram-se na ordem de 25% menores que da liga eutética Sn-40%p Pb e os alongamentos específicos maiores na ordem de 10 e 40% que da liga Sn-Pb, quando comparando-se com aqueles das ligas Sn-4%p Zn e Sn-12%p Zn, respectivamente. Isso evidencia que, em termos de propriedades mecânicas, as ligas do sistema Sn-Zn podem ser consideradas potenciais sucessoras da liga Sn-Pb. As temperaturas de transformação das ligas Sn-4 e 12%p Zn são respectivamente 215 e 225 °C, o que não as restringem ou as diferenciam, quanto ao processo de fundição e aparato utilizado para trabalho com essas ligas na indústria. Dos resultados experimentais realizados, com taxas de resfriamento na faixa entre 0,5 e 10 °C/s, a liga Sn-4%p Zn é aquela que apresenta a menor variação entre limites de resistência à tração (31 a 32 MPa) e alongamento que a liga Sn-12%p Zn (29 a 33MPa). Com isso, esse estudo contribui para que fabricantes de ligas Sn-Zn, que quando em processos de soldagem ou em processos de revestimento de chapas e componentes tomem atenção aos parâmetros de solidificação, mais especificamente para as taxas de resfriamentos impostas nos processos, pois podem ser influentes nas propriedades mecânicas resultantes das ligas estudadas. Porém, o menor nível de exigência de controle nos parâmetros térmicos é atribuído à liga Sn-4%p Zn.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao suporte financeiro fornecido pela FAPESP (Fundação de Pesquisa Científica do Estado de São Paulo, Brasil) FAEPEX-UNICAMP e CNPq (Conselho Brasileiro de Pesquisa).

6 REFERÊNCIAS

- [1] ISLAM, R.A., CHAN, Y.C., JILLEK, W., ISLAM, S., “Comparative study of wetting behavior and mechanical properties (microhardness) of Sn-Zn and Sn-Pb solders”, *Microelectronics Journal*, v. 37, n. 8, pp.705-713, August 2006.
- [2] EL-SALAM, F.A., NADA, R.H., EL-KHALEK, A.M.A., “Effect of Cu additions on the structural and mechanical properties of Sn-Zn alloy”, *Materials Science & Engineering A*, v. 448, n 1-2, pp. 171-176, March 2007.
- [3] WU, C.M.L., YU, D.Q., LAW, C.M.T., WANG, L., “Properties of lead-free solder alloys with rare earth elements additions”, *Materials Science and Engineering R*, v. 44, n. 1, pp.1-44, April 2004.
- [4] AIM, http://www.aimsolder.com/technical_articles.cfm Acessado em agosto de 2009.
- [5] SUGANUMA, K., NAKAMURA, Y., “Microstructure and strength of interface between Sn-Ag eutectic solder and Cu”, *Journal of Japan Institute Metals*, v. 59, n. 12, pp. 1299-1305, December 1995.
- [6] ALAM, M.O., CHAN, Y.C., TU, K.N., “Effect of 0.5%p Cu addition in Sn-3.5%pAg solder on the dissolution rate of Cu metallization”, *Journal of Applied Physics*, v. 94, n. 12, pp. 7904-7909, December 2003.
- [7] SUGANUMA, K., KIM, K.S., “Sn-Zn low temperature solder”, *Journal of Materials Science: Materials Electronics*, v. 18, n. 1-3, pp. 121-127, March 2007.
- [8] MCCORMACK, M., JIN, S., CHEN, H.S., MACHUSAK, D.A., “New lead-free, Sn-Zn-In solder alloys”, *Journal of Electronic Materials*, v. 23, n. 7, pp. 687-690, July 1994.
- [9] YU, S.P., LIN, H.J., HON, M.H., “Effects of process parameters on the soldering behavior of the eutectic Sn-Zn solder on Cu substrate”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 11, n. 6, pp. 461-471, August 2000.
- [10] SHOHJI, I., GAGG, C., PLUMBRIDGE, W.J., “Creep properties of Sn–8mass%p Zn–3mass%p Bi lead-free alloy”, *Journal of Electronic Materials*, v. 33, n. 8, pp. 923-927, August 2004.

- [11] LEE, C.Y., YOON, J.W., KIM, Y.J., JUNG, S.B., “Interfacial reactions and joint reliability of Sn–9Zn solder on Cu or electrolytic Au/Ni/Cu BGA substrate”, *Microelectronics Engineering*, v. 82, n. 3-4, pp. 561-568, December 2005.
- [12] CHEN, X., LI, M., REN, X.X., HU A.M., MAO, D.L., “Effect of small additions of alloying elements on the properties of Sn-Zn eutectic alloy”, *Journal of Electronic Materials*, v. 35, n. 9, pp.1734-1739, September 2006.
- [13] SHARIF, A., CHAN, Y.C., “Effect of substrate metallization on interfacial reactions and reliability of Sn-Zn-Bi solder joints”, *Microelectronic Engineering*, v. 84, n.2, pp. 328-335, February 2007.
- [14] OSÓRIO, W.R., ROSA, D.M., GARCIA, A., “The roles of cellular and dendritic microstructural morphologies on the corrosion resistance of Pb-Sb alloys for lead-acid battery grids”, *Journal of Power Sources*, v. 175, n. 1, pp. 595-603, January 2008.
- [15] ROSA, D.M., SPINELLI, J.E., FERREIRA, I.L., GARCIA, A., “Cellular growth during transient directional solidification of Pb-Sb alloys”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 422, n 1-2, pp. 227-238, September 2006.
- [16] OSÓRIO, W.R., ROSA, D.M., GARCIA, A., “A Influência da microestrutura da liga Pb-0,85%pSb em seu comportamento eletroquímico”, *Revista Matéria*, v. 13, n. 2, pp. 246 – 257, June 2008.
- [17] GARCIA, A., *Solidificação: Fundamentos e Aplicações*, 1 ed., Campinas, UNICAMP, 2001.
- [18] SANTOS, C.A., QUARESMA, J.M.V., GARCIA, A., “Determination of transient interfacial heat transfer coefficients in chill mold castings”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 319, n. 1-2, pp.174-186, April 2001.
- [19] QUARESMA, J.M.V., SANTOS, C.A., GARCIA, A., “Correlation between unsteady-state solidification conditions, dendrite spacings and mechanical properties of Al-Cu alloys”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 31, n. 12, pp.3167-3178, December 2000.
- [20] OSÓRIO, W.R., SANTOS, C.A., QUARESMA, J.M.V., GARCIA, A., “Mechanical properties as a function of thermal parameters and microstructure for Zn-Al castings”, *Journal of Materials Processing Technology*, v. 143-144, pp. 703-709, December 2003.
- [21] GOULART, P.R., SPINELLI, J.E., OSÓRIO, W.R., GARCIA, A., “Mechanical properties as a function of microstructure and solidification thermal variables of Al-Si castings”, *Materials Science and Engineering A*, v. 421, n. 1-2, pp. 245-253, April 2006.
- [22] ROCHA, O.L., SIQUEIRA, C.A., GARCIA, A., “Cellular spacings in unsteady-state directionally solidified Sn-Pb alloys”, *Materials Science and Engineering A*, v. 361, n. 1-2, pp. 111-118, November 2003.