



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS

FACULDADE DE TECNOLOGIA

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



WANDERSON VERAS DA SILVA

**EFEITO DA ADIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE (NPCu) NA
MICROESTRUTURA, PROPRIEDADES MECÂNICAS, ELÉTRICAS E
MOLHABILIDADE DE NANOCOMPÓSITOS Sn/Bi/NPCu APLICADOS EM LIGAS
DE SOLDAS ELETRÔNICAS.**

MANAUS-AM

2025

WANDERSON VERAS DA SILVA

EFEITOS DA ADIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE (NP_{SnCu}) NA
MICROESTRUTURA, PROPRIEDADES MECÂNICAS, ELÉTRICAS E
MOLHABILIDADE DE NANOCOMPÓSITOS Sn/Bi/NP_{SnCu} APLICADOS EM LIGAS
DE SOLDAS ELETRÔNICAS.

Dissertação de Mestrado ao Programa de
pós-graduação em Ciência e Engenharia
dos Materiais da Faculdade de Tecnologia
da Universidade Federal do Amazonas,
como requisito final para obtenção do
título de Mestre em Ciência e Engenharia
dos Materiais. Área de Concentração:
Materiais Nano estruturados.

Orientador: Professor Dr. José Costa de Macedo Neto

MANAUS-AM

2025

Ficha Catalográfica

Elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

-
- S586e Silva, Wanderson Veras da
Efeito da adição de nanopartículas de cobre (NPCu) na microestrutura, propriedades mecânicas, elétricas e molhabilidade de nanocompósitos Sn/Bi/NPCu aplicados em ligas de soldas eletrônicas. / Wanderson Veras da Silva. - 2025.
84 f. : il., color. ; 31 cm.
- Orientador(a): José Costa de Macedo Neto.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Amazonas, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Manaus, 2025.
1. Nanopartículas de cobre. 2. Sn-58Bi. 3. Solda lead-free. 4. Propriedades mecânicas. 5. Análise térmica. I. Macedo Neto, José Costa de. II. Universidade Federal do Amazonas. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. III. Título
-

WANDERSON VERAS DA SILVA

EFEITOS DA ADIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE (NP_sCu) NA
MICROESTRUTURA, PROPRIEDADES MECÂNICAS, ELÉTRICAS E
MOLHABILIDADE DE NANOCOMPÓSITOS Sn/Bi/NP_sCu APLICADOS EM
LIGAS DE SOLDAS ELETRÔNICAS

Dissertação de Mestrado ao Programa de
pós-graduação em Ciência e Engenharia
dos Materiais da Faculdade de Tecnologia
da Universidade Federal do Amazonas,
como requisito final para obtenção do
título de Mestre em Ciência e Engenharia
dos Materiais. Área de Concentração:
Materiais.

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 JOSE COSTA DE MACEDO NETO
Data: 03/09/2025 12:02:54-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. José Costa de Macêdo Neto

Presidente da Banca /Universidade do Estado do Amazonas (UEA)

Documento assinado digitalmente
 JOAO CALDAS DO LAGO NETO
Data: 05/09/2025 10:42:20-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. João Caldas do Lago Neto

Membro /Universidade Federal do Amazonas (UFAM)

Documento assinado digitalmente
 GILBERTO GARCIA DEL PINO
Data: 03/09/2025 20:53:55-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Gilberto G. Delpino

Membro /Universidade do Estado do Amazonas (UEA)

Manaus – AM

2025

DEDICATÓRIA

Com imensa gratidão, dedico este trabalho primeiramente a Deus, por todas as oportunidades oferecidas, à minha mãe, Ana Cleide Veras da Silva, e à minha filha, Camila Fernanda da Silva Veras, fontes inesgotáveis de inspiração e força.

Aos meus amigos, Joyce Alves da Silva, Marivone Souza de Oliveira, Rigley Jorge Neri Corrêa Júnior e Célio Matias Airine Macalia pela amizade, apoio e companheirismo em cada etapa desta jornada.

Ao meu orientador, Prof. Dr. José Costa de Macêdo Neto, pela sabedoria, orientação e dedicação que foram fundamentais para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. João Caldas do Lago Neto, diretor da Faculdade de Tecnologia, pelo apoio e incentivo. E a todos aqueles que, de forma direta e indireta, contribuíram para a conclusão de mais um ciclo de aprendizado no mestrado.

Ao meu amado avô já falecido, “o senhor Geraldo de Andrade Veras”, cuja memória permanece viva em meu coração.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos técnicos de laboratórios Júlio Simonetti Martins Junior, Woddley Taffarel Amâncio da Silva, Judá Izel Silva por todo apoio técnico nas preparações das amostras de cada ensaio, os trabalhos de cada um de vocês foram fundamentais na obtenção dos resultados e sucesso do trabalho, a experiência e dedicação de todos vocês são fundamentais para a formação de novo profissionais.

Sou grato aos Profs. Drs. Jean Carlos Silva Andrade, Içamira Costa Nogueira, Lizandro Manzato, pelo compartilhamento dos vossos conhecimentos em cada uma das disciplinas ministradas por vocês. Ao Prof. Dr. Marcos Marques da Silva Paula, deixo meus agradecimentos pela paciência demonstrada em orientar quanto ao andamento administrativo do programa de pós-graduação em ciência e engenharia dos materiais (PPGCEM).

Aqui afirmo minha gratidão aos coordenadores de laboratórios, os Professores. Dr. José Costa de Macêdo Neto coordenador do Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento (P&D/UEA), Professor Dr. Rannier Marques Mendonça coordenador do Laboratório de Ensaio Físico-Químico dos Materiais (LFQM/FT/UFAM), e ao Professor Dr. Hector Henrique Ferreira Koolen coordenador do Centro Multiusuário para Análise de Fenômenos Biomédicos (CMABio – UEA).

Agradeço as agências fomentadoras de recursos CAPES e FAPEAM pelo apoio financeiro a pesquisa, especialmente a última pelos recursos POSGRAD.

Por fim, agradeço a PROPESP/UFAM e ao PPGCEM/UFAM por me oportunizarem os estudos no programa de pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais e a obtenção do título de mestre.

RESUMO

Esta dissertação investiga os efeitos da adição de nanopartículas de cobre (Cu) nas propriedades mecânicas, elétricas e térmicas da liga eutética Sn-58Bi, amplamente considerada uma alternativa promissora às ligas de solda tradicionais contendo chumbo. A crescente demanda por materiais de soldagem mais eficientes, especialmente em aplicações eletrônicas sensíveis, motivou a análise da influência das nanopartículas na melhoria do desempenho das juntas soldadas. Foram realizadas caracterizações térmicas (DSC/TGA), ensaios mecânicos (dureza, cisalhamento) e testes elétricos (condutividade e resistividade), além da observação microestrutural por microscopia óptica. Os resultados indicaram que concentrações específicas de nanopartículas de cobre (especialmente 0,8% e 1,6%) promovem melhorias significativas na condutividade elétrica e microdureza da liga. A análise térmica mostrou alterações discretas nos pontos de fusão, e os ensaios de molhabilidade demonstraram adequação para processos industriais. Conclui-se que a adição de NPsCu pode otimizar a liga Sn-58Bi como solda lead-free, reforçando seu uso em componentes eletrônicos modernos.

Palavras-chave: Nanopartículas de cobre, Sn-58Bi, solda lead-free, propriedades mecânicas, análise térmica.

ABSTRACTS

This dissertation investigates the effects of copper nanoparticles (Cu) on the mechanical, electrical, and thermal properties of the eutectic Sn-58Bi alloy, a promising alternative to traditional lead-containing solder alloys. The increasing demand for high-performance, environmentally friendly soldering materials, particularly in sensitive electronic applications, motivated the analysis of how Cu nanoparticles improve solder joint performance. Thermal characterization (DSC/TGA), mechanical tests (hardness, shear strength), electrical measurements (conductivity and resistivity), and microstructural analyses were conducted. Results indicated that specific Cu nanoparticle concentrations (notably 0.8% and 1.6%) significantly enhanced electrical conductivity and microhardness of the alloy. Thermal analysis showed slight shifts in melting points, and wettability tests confirmed the alloy's suitability for industrial applications. It is concluded that Cu nanoparticle additions can optimize Sn-58Bi as a lead-free solder, reinforcing its application in modern electronic components.

Keywords: Copper nanoparticles, Sn-58Bi, lead-free solder, mechanical properties, thermal analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama de fase eutético e formação das ligas hipoeutéticas, eutética e hipereutéticas.

Figura 2 – Representação esquemática de microestrutura de solidificação.

Figura 3 – Influência da porcentagem de bismuto no limite de resistência à tração (A) e no alongamento específico (B), para duas diferentes taxas de resfriamento.

Figura 4 – Inserção de nanopartículas no processo LW.

Figura 5 – Forno de refusão ZBHW-530.

Figura 6 – Perfil da zona reflow de aquecimento e resfriamento de forno de refusão.

Figura 7 – Pote com pasta de solda OM-550.

Figura 8 – Partículas perfeitamente esféricas e inaceitáveis.

Figura 9 – Misturas sendo preparadas de nanopartículas (pó preto) com a pasta de solda.

Figura 10 – Fusão e solidificação dos nanocompósitos Sn-Bi/NPCu.

Figura 11 – (A) amostras cortadas para o embutimento à frio, (B) Materiais utilizados para o embutimento à frio.

Figura 12 – (A) amostras embutidas à frio, (B) Amostras lixadas, e (C) Amostras polidas.

Figura 13 – Montagem da amostra para a formação do intermetálico (IMC).

Figura 14 – (A) amostra montada antes do teste de envelhecimento, (B) Amostras após o teste de envelhecidas.

Figura 15 – (A) amostras feitas o cross-section já embutidas (setas vermelhas indicam o local da visualização do IMC), (B) Imagem da microestrutura solda-PD-Cu mostrando o intermetálico na interface, que será medido.

Figura 16 – Montagem do componente à placa para o teste de cisalhamento.

Figura 17 – (A) e (B) preparação da amostra para cisalhamento, (C) teste mostrando a direção da força de cisalhamento.

Figura 18 – Equipamento utilizado e amostra de solda líquida submetido ao teste de força de molhagem de um terminal de cobre utilizando o método GLOBULE.

Figura 19 – MEV-EDA das nanopartículas de cobre.

Figura 20 – Diagrama de fases Sn-Bi e microestrutura da liga estudada neste trabalho.

Figura 21 – Imagens das microestruturas dos materiais com diferentes concentrações de NPCu.

Figura 22 – Imagens das microestruturas dos materiais com concentração de 1,2%NPCu.

Figura 23 – Morfologia e medições do IMC.

Figura 24 – Resultados do ensaio de cisalhamento.

Figura 25 – Esquema de equilíbrio de forças.

Figura 26 – Comportamento da força de molhagem.

Figura 27 – Imagem dos gráficos gerados no momento do teste de molhamento.

Figura 28 – Análise térmica por TGA/DSC com percentuais de nanopartículas de cobre.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Exemplos de algumas soldas *lead free* e suas propriedades

Tabela 2 – Exemplos de soldas *lead free* de diferentes fornecedores

Tabela 3 – Temperatura e composição eutética de algumas ligas *lead free*

Tabela 4 – Propriedades mecânicas de ligas monolíticas compostas

Tabela 5 – Resultados obtidos por DSC para várias ligas de solda

Tabela 6 – Referência de temperaturas (baixa, média e alta) das pastas de solda

Tabela 7 – Principais características e diferenças do processo de SMT e PTH.

Tabela 8 – Pasta de solda em relação aos agentes de limpeza

Tabela 9 – Medida das pesagens realizadas para cada proporção de nanopartículas.

Tabela 10 – Resultado da análise por FRX da pasta utilizada.

Tabela 11 – Medidas de microdureza obtidas a partir do teste de nanoindentação.

Tabela 12 – Valores medidos de IMC para os nanocompósitos.

Tabela 13 – Medidas de cisalhamento das amostras de liga eutéticas com NPsCu.

Tabela 14 – Resumo da Norma IPC para os critérios das curvas de Molhamentos.

Tabela 15 - Análise das amostras Sn58Bi.

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Condutividade elétrica (σ) $\times$ Tensão elétrica (V)

LISTA DE ABREVIATÖES E SIGLAS

Sigla / Abreviaçãõ	Significado
ABNT	Associaçãõ Brasileira de Normas Técnicas
AoS	Ácidos Orgânicos
Cd	Cádmio
Cu	Cobre
Bi	Bismuto
Mn	Manganês
Al	Alumínio
Ag	Prata
Ti	Titânio
Tl	Tálio
Po	Polônio
In	Índio
Pb	Chumbo
Sn	Estanho
Zn	Zinco
B	Boro
Zr	Zircônio
Au	Ouro
β	Beta

Sigla / Abreviação	Significado
α	Alfa
σ	Condutividade
ρ	Resistividade
Ω	Ohm
V	Tensão
M	Metro
μm	Micrometro
HV	Vickers
L	Comprimento
N	Newton
F	Força
R	Resistência
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva
FRX	Fluorescência de raio x
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
TGA	Análise Termogravimétrica (<i>Thermogravimetric Analysis</i>)
IPC	<i>Institute for Printed Circuits</i>
NPsCu	Nanopartículas de Cobre

Sigla / Abreviação	Significado
CNPs	Nanopartículas de Carbono
CNTs	Nanotubos de Carbono
PCI	Placa de Circuito Impresso
PPGCEM	Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais
SMD	Surface-Mount Device (Dispositivo de Montagem em Superfície)
PTH	Montagem técnica através do furo
SMT	Tecnologia de montagem superficial
IMC	Intermetálico
UFAM	Universidade Federal do Amazonas

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	16
1.1	Objetivo geral	18
1.2	Objetivos específicos	
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	Ligas de baixo ponto de fusão	
2.2	Propriedades mecânicas e térmicas das ligas lead free	20
2.3	Diagrama de fases Sn-Bi	23
2.4	Microestrutura de solidificação	24
2.4.1	Nucleação homogênea e heterogênea	
2.4.2	Crescimento planar, celular e dendrítico	25
2.4.3	Influência da taxa de resfriamento na microestrutura	
2.4.4	Técnica para refinamento de grão	26
2.5	Fundamentos da montagem eletrônica: SMT, PTH e a importância do IMC	31
2.6	Diferença entre SMT e PTH	35
2.7	Formação do IMC	36
2.7.1	Importância do IMC	
2.8	Pasta de soldagem	
3	MATERIAIS E MÉTODO	39
3.1	Materiais	
3.2	Métodos	40
3.2.1	Mistura da pasta de solda e nanopartículas (NPCu)	
3.2.2	Fusão e solidificação dos nanocompósitos Sn-Bi/NPCu	41
3.2.3	Metalografia das amostras de nanocompósitos Sn-Bi/NPCu solidificadas	
3.2.4	Formação do intermetálico (IMC) e análise por cross-section	43
3.2.4	Teste de cisalhamento	45
3.2.6	Nanoindentação	46
3.2.7	Teste de força de molhamento	
3.2.8	Ensaio de DSC/TGA	47
3.2.9	Fluorescência de raios -X (FRX)	

3.2.10	Microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS)	
3.2.11	Caracterização elétrica	48
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
4.1	Mev-eds das nanopartículas (NPCu)	
4.2	FRX da pasta de solda (Sn-Bi)	
4.3	Condutividade elétrica	50
4.4	Microestrutura dos nanocompósitos Sn-Bi/NPCu	52
4.5	Ensaio de nanoindentação	54
4.6	Influência das NPCu's no crescimento do intermetálico (IMC)	56
4.7	Resultados e discussão do teste de cisalhamento	59
4.8	Teste de molhamento para os nanocompósitos Sn-Bi/NPCu	61
4.9	Análise e comentários dos gráficos	68
4.10	Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC)	70
5.	CONCLUSÃO	72
6.	REFERÊNCIAS	74

1. INTRODUÇÃO

Com o aprimoramento das técnicas de soldagem e a busca da ciência em desenvolver novos materiais, vem se mostrando uma demanda cada vez maior na fabricação de componentes eletrônicos nanos de alto desempenho em placas de circuitos impressos [1,2].

Pesquisa com a liga SnBi, vem sendo amplamente estudada no desenvolvimento de novas variações para serem utilizadas em soldas de baixo ponto de fusão, e sem a presença de Pb, O chumbo é um elemento altamente prejudicial à saúde humana e ao meio ambiente a liga de SnBi tem se mostrado promissora [3,4].

Além do fator do elemento Pb na composição das soldas, outro fator vem se mostrando um desafio, as altas temperaturas dos elementos misturados a liga para que cheguem ao seu ponto de fusão, têm feito com que os microcomponentes danifiquem durante a soldagem.

As ligas de solda de baixo ponto de fusão, com temperaturas entre 138 °C e 270 °C, reduzem significativamente o consumo de energia. Isso torna o processo mais eficiente e econômico, além de minimizar o risco de danos térmicos aos componentes eletrônicos.

Com temperaturas acima de 250°C, a confiabilidades e a formação do intermetálicos tem se mostrado frágeis, na produção dos produtos eletrônicos. Com isso toda uma cadeia de produção tem sido afetada na produção de bens, como por exemplo: carros, motocicletas, celulares e computadores etc. [3].

O estudo do cobre (Cu) por pesquisadores de importantes universidades e institutos, em várias linhas de pesquisa, tem ajudado a difundir o elemento ainda mais em outras frentes de trabalho científicos, como por exemplo, na neuromedicina, na engenharia dos materiais com a formação de compósitos [5].

A liga eutética Sn-58Bi, estudado por outros pesquisadores tem se mostrado com boas propriedades elétricas (condutividade), baixa viscosidade e com baixo índice de toxicidade e contaminantes gerados pelos vapores, oriundos da manipulação no processo de fusão do material [6].

No entanto, assim como qualquer outro material, a matriz eutética enfrenta obstáculos que precisam de mais estudos para sua consolidação. Por exemplo, possuem propriedades mecânicas ruins, que poderiam ser melhoradas, entre essas podemos citar baixa resistência à tração e alta fragilidade, que colocam em xeque a confiabilidade e sua durabilidade [4]. Além disso, a liga de SnBi possui alto coeficiente de dilatação térmica, o que poderia ocasionar tensões com outros materiais.

Portanto, vale ressaltar que na matriz eutética do Sn-58Bi, pesquisas ainda são necessárias para compensar as desvantagens e fortalecer suas propriedades no uso industrial. Vale ressaltar também, que muitos esforços têm sido feitos nessa direção, como por exemplo adição de novos elementos químicos como Cu, Mn, Zn e Ti, com a finalidade de conferir os diferentes tipos de ligas (CuZnAl, SnAgCu, etc.), a potencialização das propriedades mecânicas e modificando a microestrutura e o seu comportamento [7].

Estudos com ligas Sn-0,7Cu-1,0In-xAg mostraram, por meio da técnica DSC, que a adição de índio e prata reduz progressivamente a temperatura de fusão, com maiores teores de prata resultando nas menores temperaturas iniciais [8].

Este trabalho tem como objetivo investigar os efeitos da adição de nanopartículas de cobre (Cu) à liga eutética Sn-58Bi, com o intuito de analisar as propriedades mecânicas, elétricas e térmicas do compósito obtido. O diferencial da pesquisa reside no uso de nanomateriais metálicos, que promovem refinamento da microestrutura e potencializam o desempenho da liga, especialmente na formação de juntas soldadas mais eficientes e duráveis.

Além disso, por se tratar de uma liga livre de chumbo, o estudo contribui com o desenvolvimento de soluções ambientalmente sustentáveis, ainda pouco exploradas na literatura técnica. Ao combinar inovação tecnológica com responsabilidade ambiental, esta abordagem propõe um avanço significativo para aplicações na indústria eletrônica e de soldagem.

1.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem o objetivo de investigar o comportamento das propriedades mecânicas, elétricas e térmicas e o molhamento da liga Sn-58Bi eutética quando adicionadas nanopartículas de cobre.

1.2 Objetivos específicos

- Fazer a mistura de nanopartículas de cobre (Cu), com a liga Sn-58Bi e levar ao forno de refusão;
- Realizar caracterização por meio de técnica de DSC e TGA, com e sem a presença de nanopartículas de cobre (Cu) na liga Sn-58Bi;
- Realizar ensaios das propriedades mecânicas de cisalhamento, dureza (H.V), para liga com e sem adição de nanopartículas de cobre (Cu);
- Realizar ensaios das propriedades elétricas (condutividade e resistividade elétrica);
- Realizar análise da microestrutura por meio de imagens obtidas por microscópio óptico metalográfico;
- Realizar ensaios de molhamento, intermetálico e eletromigração;

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Ligas de baixo ponto de fusão

Metais ou ligas de baixo ponto de fusão, são comumente utilizados em solda, e por isso recebem o nome ou o termo de liga fusíveis. Uma liga de baixo ponto de fusão, é uma liga capaz de ser facilmente fundida a temperaturas relativamente baixas [8].

A soldagem é uma técnica de união de metais, usando uma liga de metal de adição com temperatura abaixo de 450°C, em detrimento as baixas temperaturas as juntas formadas são mais fracas.

A exemplo disso podemos falar um pouco das principais e mais utilizadas ligas de baixo ponto de fusão, é o caso do Chumbo (Pb), Estanho (Sn), bismuto (Bi), Zinco (Zn), Cádmio (Cd), Polônio (Po), Tálcio (Tl) e o Índio (In), [9].

Atualmente, o uso de soldas *lead free* tem se mostrado indispensável para interconexões de praticamente todos dispositivos e circuitos eletrônicos. Soldas que não contendo chumbo, na composição eutética, têm sido muito utilizados na união dos circuitos eletrônicos modernos [10].

Mesmo sabendo que o mal que o chumbo causa à saúde, sendo considerado como uma das seis substâncias mais tóxicas da atualidade, a indústria eletrônica mundial não deixa de fazer uso desse metal [11]. A situação complica-se cada vez mais quando se verifica que 40% do chumbo utilizado, encontrado em centros de reciclagem, provêm de equipamentos eletrônicos ou elétricos. Esse mesmo resíduo de chumbo ameaça não apenas às pessoas, mais também o meio ambiente.

Contudo, há alguns requisitos no desempenho das ligas de soldas usadas em componentes microeletrônicos que devem ser atendidos. Em geral, as ligas de solda têm que atender aos níveis de confiabilidade, como boas propriedades elétricas, mecânicas e possuir condutividades térmica e elétrica igual ou similar às ligas de chumbo, temperaturas de fusão aproximada a da solda convencional, resistência mecânica e a integridade devem ser iguais ou maiores, devem ter condições de aplicação similares [10].

2.2 Propriedades mecânicas e térmicas das ligas lead free

O ponto de fusão é uma das propriedades mais importantes entre as térmicas, mecânicas, de fluência, fadiga e outras. A tabela 1, apresenta uma lista selecionada de soldas *lead free* que estão disponíveis há algum tempo [12].

Tabela 1 – Exemplos de algumas soldas lead free e suas propriedades.

COMPOSIÇÃO DE SOLDA SEM CHUMBO	FAIXA DE PONTO DE FUSÃO	COMENTÁRIOS
48 Sn/52 In	118°C eutético	Baixo ponto de fusão, caro, baixa resistência
42 Sn/58 Bi	138°C eutético	Estabelecida, preocupação de disponibilidade de Bi
91 Sn/9 Zn	199°C eutético	Alto potencial de escória e corrosão
93.5 Sn/3 Sb/2 Bi/1.5 Cu	218°C eutético	Alta resistência, excelente fadiga térmica
95.5 Sn/3.5 Ag/1 Zn	218°C – 221°C	Alta resistência, boa fadiga térmica
99.3 Sn/0.7 Cu	227°C	Alta resistência e alto ponto de fusão
95 Sn/5 Sb	232°C – 240°C	Boa resistência ao cisalhamento e fadiga térmica
65 Sn/25 Ag/10 Sb	233°C	Patente Motorola, alta resistência
97 Sn/2 Cu/0.8 Sb/0.2 Ag	226 – 228°C	Alto ponto de fusão
96.5 Sn/3.5 Ag	221° eutético	Alta resistência e alto ponto de fusão

Fonte:(adaptado de Prasad, Ray. P, 1997).

É relevante observar que as composições das soldas *lead free* ainda estão sendo otimizadas para alcançar as propriedades desejadas. Portanto, as composições das soldas mostradas na tabela 1, podem variar ligeiramente das composições das soldas disponíveis comercialmente em diferentes momentos. Por exemplo, a tabela 2 exibe algumas das soldas disponíveis comercialmente de diferentes fornecedores, identificadas pelos seus nomes comerciais [13].

Tabela 2 – Exemplos de soldas *lead free* de diferentes fornecedores.

NOME DA SOLDA	FORNECEDOR	COMPOSIÇÃO	PONTO DE FUSÃO	COMENTÁRIOS
Indalloy™	Arconium Liga Especial	77.2 Sn/20 In/2.8 Ag	187°C	Potencial incompatibilidade In-Pb. Exigirá revestimento sem chumbo em áreas de PCB e Cabos de componentes
LIGA H™	ALFA METAIS	84.5 Sn/7.5 Bi/5 Cu/2 Ag	212°C	Temperatura liquidus muito alta. Será necessária uma temperatura de onda superior a 260°C
Estanho-Zinco-Índio	AT&T	81 Sn/9 Zn/10 In	178°C	Potencial incompatibilidade In-Pb. Exigirá revestimento sem chumbo em áreas de PCB e cabos de componentes
Castin™	Produtos AIM	96.2 Sn/2.5 Ag 0.8 Cu/0.5 Sb	215°C	Temperatura liquidus muito alta. Será necessária uma temperatura de onda superior a 260°C
Estanho-Prata-Cobre	Departamento dos EUA de energia (DOE)	93.6 Sn/4.7 Ag/ 1.7 Cu	217°C	Temperatura liquidus muito alta. Será necessária uma temperatura de onda superior a 260°C

Fonte:(Cortesia do DR. Raiyomand Aspandiar, Intel Corporation).

Na tabela 1, podemos observar que as soldas *lead free* apresentam pontos de fusão significativamente mais baixos ou, em alguns casos, consideravelmente mais altos do que a solda eutética de Sn-Pb. A tabela 2, por sua vez, destaca principalmente as temperaturas mais elevadas associadas às soldas *lead free* [13].

As ligas que melhor apresenta qualidades e tem um potencial a substituir a liga de chumbo são as ligas de Sn-Ag, Sn-Bi e Sn-Zn.

As ligas de Sn-Ag formam uma dispersão de partículas, produzindo assim uma boa qualidade mecânica à liga. Essa liga, porém, apresenta ponto de fusão alto quando comparado a outras, em torno de 216°C – 221°C (Tabela 3), onde requer uma melhoria do ponto de vista industrial, visto que o ponto de fusão da liga à base

de Sn-40%Pb é de 183°C, ou seja, ligas com o ponto de fusão acima de 220°C não são indicadas pois podem causar problemas aos componentes eletrônicos [14].

Por outro lado, as ligas de Sn-Bi e Sn-In possuem ponto de fusão baixo, de 139°C e 120°C como mostra a Tabela 3, [15]. De todas as ligas já estudada a liga eutética de Sn-9%Zn como mostra tabela 1 e 3, é a que possui uma boa propriedade mecânica [16].

Tabela 3 - Temperatura e composição eutética de algumas ligas lead free.

Sistema	Temperatura Eutética (°C)	Composição Eutética
Sn-Cu	227	Sn-0,7%Cu
Sn-Ag	221	Sn-3,5%Ag
Sn-Au	217	Sn-10%Au
Sn-Zn	198	Sn-9%Zn
Sn-Bi	139	Sn-57%Bi
Sn-In	120	Sn-51%In

Fonte:(adaptado de Wu et. 2004).

Em estudos sobre a influência de adição de outros elementos na liga de baixo ponto de fusão, como por exemplo de nanotubos de carbono adicionadas aos compósitos de Sn-Ag-Cu, podem melhorar as propriedades mecânicas e elétricas dos compostos, é o caso da microdureza e resistência a tração [17-19].

A liga de Sn-58Bi, é considerada substitutiva para as ligas de Sn-Pb e uma solda ideal para aplicações com solda Sn-Ag-Cu, devido sua baixa temperatura de fusão (139°C), excelente fluidez e boa resistência a oxidação. Além disso pesquisas mostram, que a resistência ao choque térmico, à resistência a fluência e a resistência a tração da solda Sn-58Bi, são superiores as das soldas eutéticas de Sn-Pb. No entanto o alongamento dessa liga é bem menor, quando comparados com as ligas de Sn-Ag-Cu e Sn-Pb, estudos apontam que adição pequenas quantidades de CNTs, pode ser eficaz no refino da microestrutura e melhorar a propriedades como mostra a tabela 4, [20-26].

Tabela 4- Propriedades mecânicas de ligas monolítica composta.

Material	Tensão final Força/Mpa	Alongamento/%
Sn58Bi	91,65 ± 3,9	14,56 ± 1,2
Sn58Bi-0,03CNTs	94,24 ± 3,0	21,68 ± 0,9
Sn58Bi-0,06CNTs	93,16 ± 2,2	20,95 ± 1,0
Sn58Bi-0,10CNTs	93,00 ± 2,1	18,39 ± 0,8

Fonte: (Adaptado de HE. Peng et al., 2012).

2.3 Diagrama de fases Sn-Bi

Para uma compreensão aprofundada das interações metalúrgicas, os diagramas de fases são cruciais, pois delineiam os limites de solubilidade e as temperaturas de fusão de metais e suas respectivas ligas, esclarecendo as conexões intermetálicas.

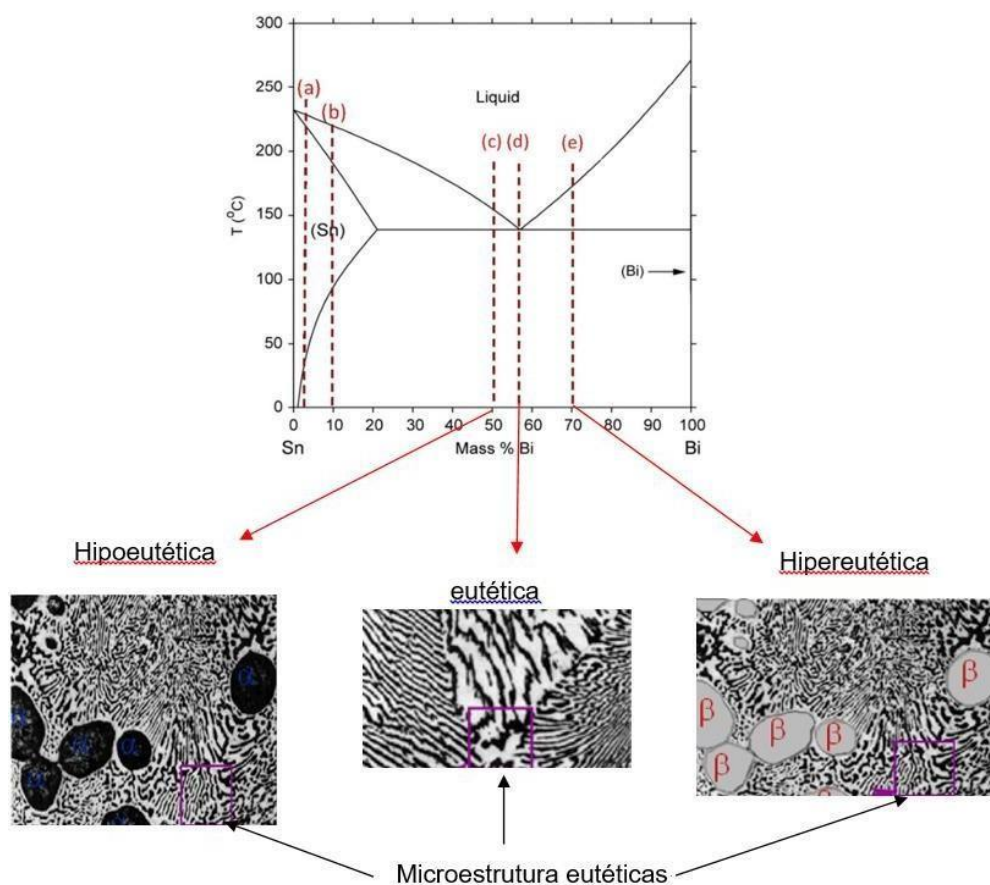
Na indústria eletrônica, os diagramas de fase são ferramentas vitais para a identificar a formação de compostos intermetálicos e os pontos de fusão de metais e suas ligas. Eles são representações visuais que mostram as relações de equilíbrio entre elementos e compostos [27].

O diagrama de fases estanho-bismuto (Sn-Bi) apresenta uma composição eutética em torno de 42% Sn e 58% Bi. Nesse ponto, o líquido se transforma diretamente em uma mistura sólida das fases α (rica em Sn) e β (rica em Bi), como mostra a figura 1. Nas ligas hipoeutéticas, ou seja, com teor de estanho inferior ao da composição eutética, a solidificação ocorre inicialmente com a formação de cristais primários de β . À medida que a temperatura atinge o ponto eutético, o restante do líquido solidifica formando a mistura eutética ($\alpha + \beta$).

Já na liga eutética, toda a solidificação acontece simultaneamente no ponto eutético, resultando em uma microestrutura fina e homogênea composta pela mistura das fases α e β . Por fim, nas ligas hipereutéticas, com maior teor de estanho do que o eutético, formam-se cristais primários de α antes da solidificação eutética, seguida pela formação da mesma estrutura $\alpha + \beta$ na composição residual. Esses

comportamentos distintos impactam diretamente a microestrutura e as propriedades das ligas, sendo cruciais na escolha da composição ideal para aplicações em soldagem.

Figura 1- Diagrama de fase eutético e formação das ligas hipoeutéticas, eutética e hipereutéticas.



Fonte: (Adaptado de Lu Shen, Pradita Septiwerdani, Zhong Chen, 2012).

2.4 Microestrutura de solidificação

2.4.1 Nucleação homogênea e heterogênea

Durante a solidificação de metais e ligas, diversos fenômenos físicos e metalúrgicos ocorrem que influenciam diretamente a microestrutura final do material.

A nucleação é o processo inicial da solidificação, no qual pequenos núcleos da fase sólida se formam no líquido. Ela pode ocorrer de duas formas:

- ✓ Homogênea: ocorre espontaneamente no interior do líquido, sem a presença de superfícies ou impurezas. Requer alto grau de super-resfriamento, pois depende apenas das flutuações térmicas e energéticas do próprio líquido. É rara em processos industriais.
- ✓ Heterogênea: ocorre sobre superfícies preexistentes, como paredes do molde, impurezas ou partículas inoculantes. É mais comum e energeticamente mais favorável, pois exige menor super-resfriamento para ocorrer.

2.4.2 Crescimento planar, celular e dendrítico

Após a nucleação, os núcleos crescem formando a estrutura sólida. O tipo de crescimento depende do grau de super-resfriamento e da composição do material:

- ✓ **Crescimento planar:** ocorre quando o gradiente térmico é alto e o super-resfriamento é baixo. A interface sólido-líquido avança de forma lisa e estável. É típico em metais puros ou em condições muito controladas.
- ✓ **Crescimento celular:** com aumento do super-resfriamento, a interface se torna instável e surgem protuberâncias que evoluem em células. Ocorre em ligas com leve instabilidade térmica.
- ✓ **Crescimento dendrítico:** com super-resfriamento ainda maior, as células se ramificam formando estruturas em forma de árvore (dendritas). É o tipo mais comum em ligas metálicas e influencia fortemente as propriedades mecânicas.

2.4.3 Influência da taxa de resfriamento na microestrutura

A taxa de resfriamento é um dos fatores mais críticos na definição da microestrutura:

- ✓ Taxas altas promovem nucleação intensa e crescimento limitado, resultando em grãos finos e microestruturas mais homogêneas
- ✓ Taxas baixas favorecem o crescimento de poucos núcleos, levando a grãos maiores e estruturas mais grosseiras.

Por exemplo, em ligas Al-Sn, taxas de resfriamento entre 0,6 e 0,75 °C/s resultam em morfologia celular, enquanto taxas entre 1,75 e 2,55 °C/s favorecem estruturas dendríticas mais refinadas.

2.4.4 Técnicas para refinamento de grão

Diversas técnicas têm sido aplicadas com o objetivo de promover o refinamento de grão, visando à melhoria do desempenho mecânico e estrutural dos metais. Entre elas, destacam-se:

- ✓ Adição de refinadores de grão: como ligas contendo Ti-B ou Zr, que atuam como núcleos heterogêneos.
- ✓ Agitação mecânica ou ultrassônica durante a solidificação: aumenta a nucleação e quebra dendritas em formação
- ✓ Resfriamento rápido (solidificação rápida): promove super-resfriamento e nucleação intensa
- ✓ Tratamentos térmicos pós-solidificação, como normalização, que recristalizam a estrutura e reduzem o tamanho dos grãos.

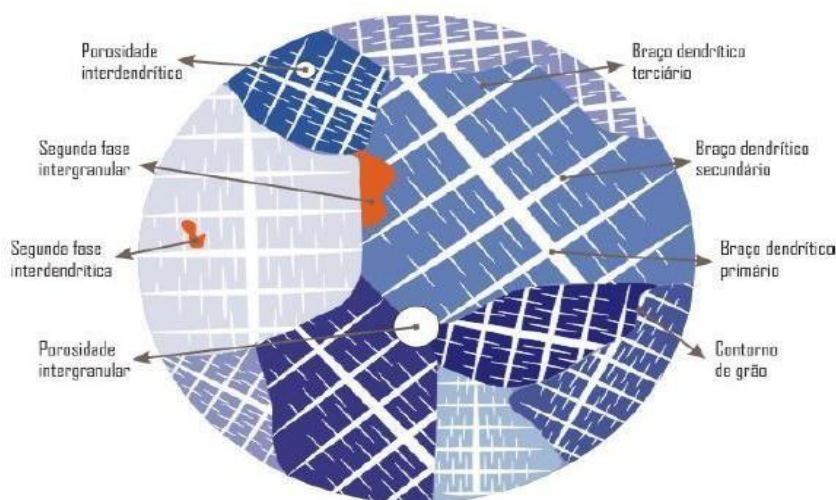
Vários estudos foram realizados com as microestruturas brutas de solidificação de ligas binárias com o objetivo de se estabelecer correlações teóricas e experimentais entre espaçamento dendrítico e variáveis térmicas de solidificação [28-29]. Estes espaçamentos foram obtidos de ligas fundidas, solidificadas unidirecionalmente e sob condições controladas ou não durante a solidificação. Segundo Quaresma, Santos e Garcia, a uma relação entre parâmetros da microestrutura dendrítica com a resistência mecânica [30-31].

É fato que os espaçamentos interdendríticos exercem uma influência significativa sobre as propriedades mecânicas de ligas em seu estado de solidificação. Espaçamentos menores permitem que a microestrutura seja caracterizada por uma distribuição mais uniforme da segregação microscópica que existe entre as ramificações celulares ou dendríticas, o que favorece o comportamento mecânico. Neste caso, é fundamental a determinação correta dos parâmetros que controlam esses espaçamentos durante a solidificação [32].

As propriedades mecânicas de uma liga em seu estado bruto de solidificação dependem também do arranjo microestrutural que se define no processo de solidificação. Nessas condições, tamanho de grão, espaçamentos Inter dendríticos, forma, tamanho e espalhamento de eventual porosidade, produtos segregados e outras fases determinam o comportamento mecânico da liga representada por tensões ou deformações. A figura 2 apresenta uma representação da microestrutura com elementos resultantes da solidificação.

Segundo trabalhos dos autores Quaresma, Santos e Garcia, mostrou-se que os limites de escoamentos e de resistência à tração podem ser correlacionados com os espaçamentos dendríticos secundários e que aumentam com a diminuição deste parâmetro estrutural.

Figura 2- Representação esquemática de microestrutura de solidificação.



Fonte: Adaptado de Rosa, 2007.

A respeito das ligas binárias de solda *lead free*, a adição de elementos de liga melhora o desempenho dessas ligas. Nesse sentido, ligas ternárias e quaternárias têm sido desenvolvidas para atenderem principalmente as aplicações e os requisitos em componentes eletrônicos [10].

Entende-se que a temperatura de fusão da liga é uma das propriedades mais importantes da solda, sendo o principal fator da liga a ser analisado. Utilizando-se de

técnicas de Calorimetria por Varredura Diferencial (DSC) [32], mostrou que a adição de elementos de liga tem um efeito limitado na temperatura de fusão da liga Sn-9%Zn, como apresentado em seus resultados na tabela 5.

Tabela 5- Resultados obtidos por DSC para várias ligas de solda.

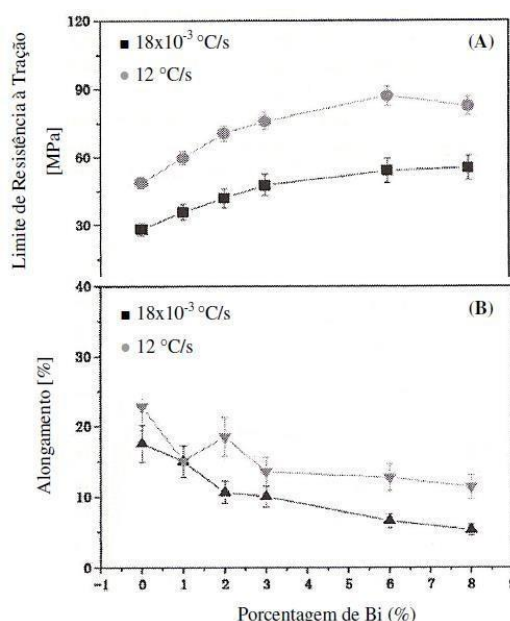
Liga	Temperatura Sólidos (°C)	Pico DSC (°C)	Temperatura Líquidos (°C)	Variação da Temperatura de Transformação (°C)
Sn-9%Zn	198,18	200,45	202,69	4,51
Sn-9%Zn-Al	196,00	198,15	200,65	4,65
Sn-9%Zn-Ti	198,17	200,65	203,12	4,95
Sn-9%Zn-La	198,16	200,87	203,20	5,04
Sn-9%Zn-Cr	198,04	200,00	202,54	4,50

Fonte: Adaptado de Chen et al., 2006.

Na literatura, as ligas eutéticas *lead free*, têm se mostrado bastantes promissoras para substituir a clássica liga de chumbo para soldagem, sem aumentar a temperatura de trabalho. Estudos analisaram o efeito da adição do bismuto nas ligas Sn-9%Zn e concluíram a redução de temperatura de transformação das ligas eutéticas Sn-Zn de 198,4°C para 186,1°C, com o aumento 1,2,3,6 e 8% do teor de bismuto [10].

A liga eutética Sn-9%Zn apresenta uma microestrutura com uma fase rica em zinco espalhada homogeneamente na matriz rica em estanho. Com o aumento do teor de bismuto, o limite de resistência à tração das ligas aumentou e o alongamento específico das ligas diminuiu [33], como mostrado na figura 3.

Figura 3- Influência da porcentagem de bismuto no limite de resistência à tração (A) e no alongamento específico (B), para duas diferentes taxas de resfriamento.



Fonte: (Adaptado de Kim et al., 2003).

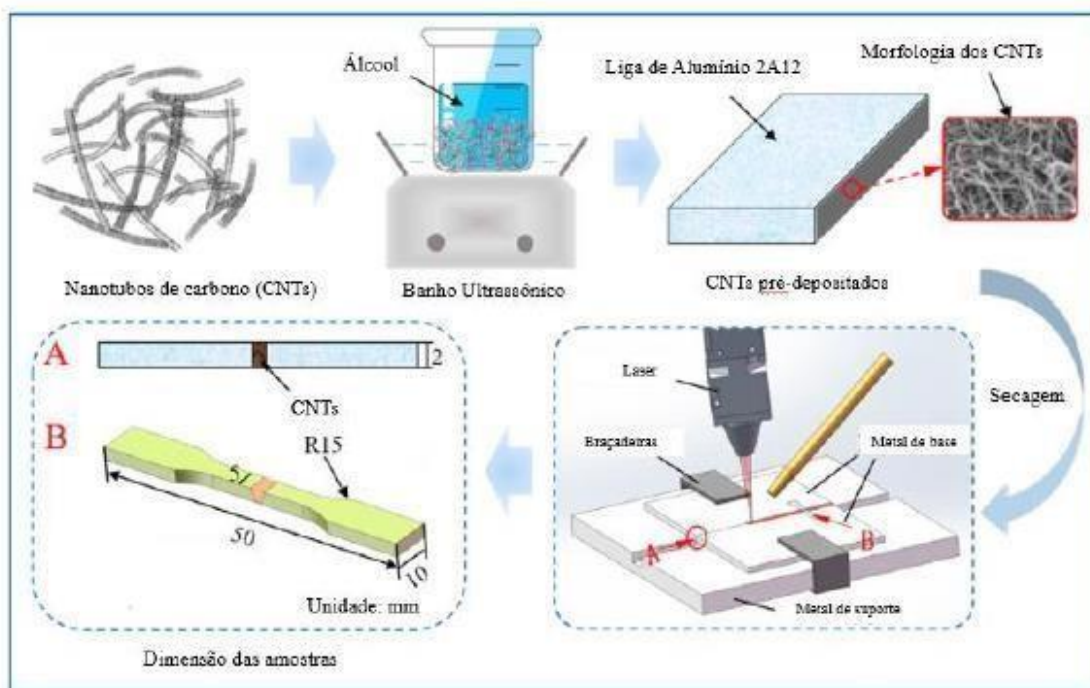
2.4.5 Nanopartículas utilizadas nos processos de soldagem e em ligas de baixo ponto de fusão

A nanotecnologia é uma área multidisciplinar que envolve várias áreas tais como: engenharia, física, química, médica etc. O emprego de materiais em escala nanométrica proporciona propriedades elétricas e mecânicas diferenciadas aos materiais. Destaca-se na engenharia o desenvolvimento de novos materiais como os nanocompósitos. As nanopartículas (NPs) inseridas no processo de soldagem podem ser colocadas de diferentes formas. Contudo, existe uma grande dificuldade para a inserção destas partículas nanométricas na matriz metálica utilizada na soldagem, pois estas possuem uma elevada tendência a se aglomerarem devido às forças de Van der Waals, que pode prejudicar a transferência de propriedades para o substrato [34].

Uma busca sistemática de literatura foi realizada e os resultados mostram que a inserção de NPs podem promover o refinamento da microestrutura e alterar suas propriedades mecânicas (dureza, tenacidade e resistência mecânica, a corrosão e ao desgaste) [35]. Elas podem ser inseridas no fluxo e/ou materiais de adição tais

como pós, revestimento dos eletrodos, nas superfícies das varetas, arames ou depositadas diretamente no material de base, assim como mostra a figura 4.

Figura 4- Inserção de nanopartículas no processo LW.



Fonte: (Adaptado de Xu et al., 2022).

Algumas técnicas são utilizadas para a inserção e mitigação da aglomeração das NPs tais como: banhos ultrassônicos, moagem em moinho de bolas ou agitação mecânica. Para utilização dos CNTs, outro fator importante é realizar técnicas que não danifiquem sua estrutura tubular, pois suas elevadas propriedades dependem do seu formato [36].

Além de CNPs, podemos aqui especificar outras NPs, muito utilizadas em ligas de baixo ponto de fusão, que podem melhorar a estrutura e conferir as mais variadas propriedades mecânicas, elétricas e térmicas, as ligas as quais buscamos o melhoramento da aplicação nos processos industriais de componentes eletrônicos [34].

Podemos destacar as nanopartículas de prata (Ag) e cobre (Cu), que têm mostrado grande potencial em diversas aplicações devido às suas excelentes propriedades elétricas, térmicas e mecânicas resultando em alta demanda no mercado.

Nanopartículas de Ag e Cu também apresentam maior reatividade superficial e, portanto, são utilizadas para melhorar o processo interfacial e catalítico. Os seus pontos de fusão também diminuíram drasticamente em relação ao volume e, portanto, podem ser processados a temperaturas relativamente baixas [37-38].

Entre as nanopartículas metálicas, as sínteses de nanopartículas de Au e Ag atraem particularmente mais preocupação dos pesquisadores do que outras. Au e Ag são metais nobres que possuem excelentes propriedades ópticas e elétricas. Além disso, elas apresentam excelentes características de resistência à corrosão.

O cobre é outro metal que possui propriedades ópticas, térmicas e elétricas comparáveis com Au e Ag. A única desvantagem é que o cobre sofre oxidação durante o processo de síntese das nanopartículas, e isso se torna o desafio principal. No entanto, Au é caro em relação ao Ag e Cu; portanto, a síntese destas últimas nanopartículas torna-se mais favorável nas pesquisas atuais [39].

2.5 Fundamentos da montagem eletrônica: SMT, PTH e a importância do IMC

A soldagem SMT é um processo fundamental na fabricação de eletrônicos, permitindo a montagem de componentes diretamente na superfície das placas de circuito impresso (PCIs). De forma resumida, o processo ocorre em três etapas principais:

Printer (Impressora de Pasta de Solda): Uma máscara de solda (stencil) é utilizada para aplicar pasta de solda precisamente nas áreas de contato (pads) da PCI onde os componentes serão fixados. A pasta de solda é uma mistura de pequenas esferas de solda e fluxo [40].

Pick and Place (Pegar e Colocar): Uma máquina automatizada posiciona os componentes eletrônicos (chips, resistores, capacitores, etc.) sobre a pasta de solda aplicada na PCI. Essa máquina utiliza bicos de vácuo para pegar os componentes e colocá-los com alta precisão [41].

Refusão (Reflow): A PCI com os componentes posicionados é então transferida para um forno de refusão, como mostra a figura 5. Nesse forno, a PCI passa por zonas de temperatura controladas que aquecem a pasta de solda até o seu ponto de fusão, como mostra tabela 6. A solda derretida forma uma conexão

elétrica e mecânica entre o componente e a PCI. Ao sair do forno, a solda esfria e solidifica, fixando permanentemente os componentes [42].

Figura 5- Forno de refusão ZBHW- 530.



Fonte: Integraltec tecnologia.

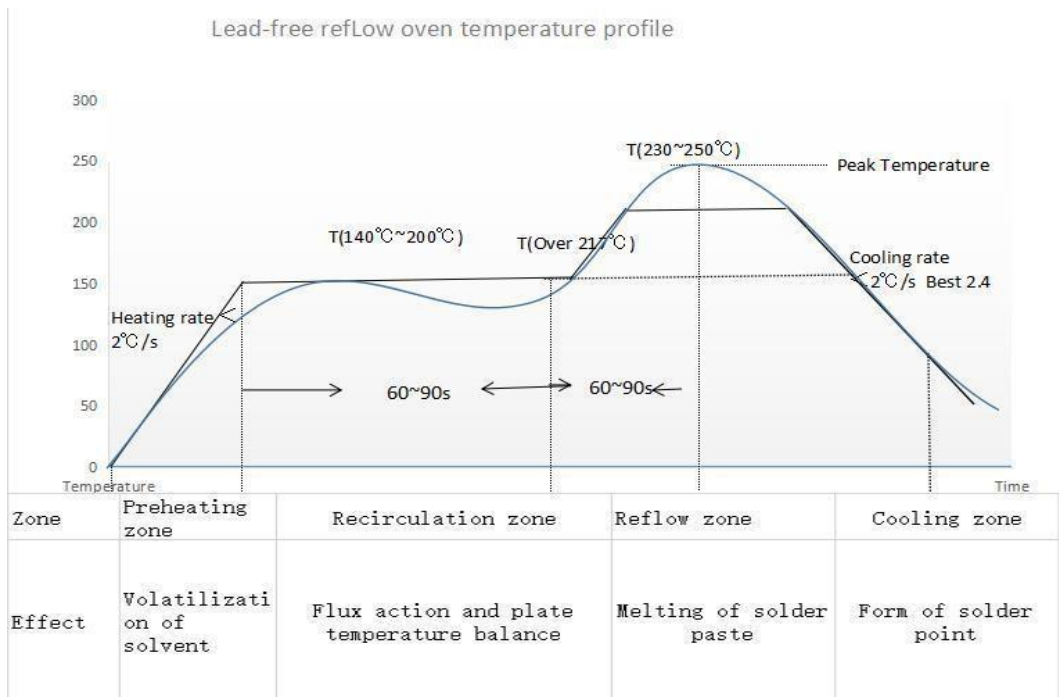
Tabela 6- Tabela de referência de temperaturas baixa, média e alta, das pastas de solda.

Seções do forno de refluxo (pasta de solda de baixa, média e alta temperatura)													
TIPO DE PASTA DE SOLDA			ZONA 1	ZONA 2	ZONA 3	ZONA 4	ZONA 5	ZONA 6	ZONA 7	ZONA 8	ZONA 9	ZONA 10	VELOCIDADE DE TRANSMISSÃO
B A I X A	Sn42Bi58	Upper heater	140	180	220								Se o comprimento da zona de aquecimento do forno de refluxo for 1,0-1,5 m, a velocidade de transferência será 20-30 cm/min
		Lower heater	140	180	220								
	Sn43Pb43Bi14	Upper heater	160	200	240								
		Lower heater	160	200	240								
M É D I A	Sn63Pb37	Upper heater	180	220	260								
	Sn62Pb36Ag2												
	Sn62.8Pb36.8Ag0.4	Lower heater	180	220	260								
	Sn64Bi35Ag1												
A L T A	Sn99Ag0.3Cu0.7	Upper heater	200	240	280								
	Sn96.5Ag3Cu0.5	Lower heater	200	240	280								
B A I X A	Sn42Bi58	Upper heater	120	150	180	210							Se o comprimento da zona de aquecimento do forno de refluxo for 1,0-1,5 m, a velocidade de transferência será 25-35 cm/min
		Lower heater	120	150	180	210							
	Sn43Pb43Bi14	Upper heater	140	170	200	230							
		Lower heater	140	170	200	230							
M É D I A	Sn63Pb37	Upper heater	150	180	210	240							
	Sn62Pb36Ag2												
	Sn62.8Pb36.8Ag0.4	Lower heater	150	180	210	240							
	Sn64Bi35Ag1												
A L T A	Sn99Ag0.3Cu0.7	Upper heater	180	220	260	280							
	Sn96.5Ag3Cu0.5	Lower heater	180	220	260	280							

Fonte: (Fabricante, ALPHA).

Durante o reflow, é importante controlar cuidadosamente a taxa de aquecimento e resfriamento para garantir uma solda de alta qualidade, como mostra a figura 6. Diferentes tipos de componentes e pastas de solda podem exigir perfis de reflow específicos para obter melhores resultados.

Figura 6- Perfil da zona reflow de aquecimento e resfriamento de forno de refusão.



Fonte: Google (2024).

Na zona de reflow ou zona de reaquecimento em um forno de refusão, ocorrem vários processos cruciais para soldagem dos componentes eletrônicos na placa de circuito impresso (PCI):

Fusão da pasta soldagem: A pasta de solda, composta por ligas de baixo ponto de fusão, começa a derreter, isso acontece quando a temperatura na zona de reflow atinge o ponto de fusão da liga de solda.

Molhabilidade: A pasta de solda derretida molha os terminais dos componentes e as almofadas de solda na PCI, isso significa que ela adere e se espalha para formar uma junção soldada.

Formação de ligações elétricas: Com a pasta de solda derretida e molhando as superfícies, as ligações elétricas são estabelecidas entre os componentes e a PCI.

Remoção de fluxo residual: O fluxo de solda presente na pasta de solda também ajuda a remover quaisquer óxidos e impurezas das superfícies metálicas, melhorando a qualidade da solda.

Geralmente o aquecimento e resfriamento da placa é visto no início do perfil e no final, porém o gradiente positivo e negativo da temperatura no reflow zone é essencial para quem quer um maior controle e confiabilidade no processo de soldagem.

2.6 Diferença entre SMT e PTH

SMT (Surface Mount Technology): Os componentes são montados diretamente na superfície da PCB. Isso permite componentes menores, maior densidade de componentes na placa e processos de fabricação mais automatizados, como mostra a tabela 8.

PTH (Plated Through-Hole): Os componentes possuem pinos que são inseridos em furos perfurados na PCI, como mostra tabela 7. Esses furos são metalizados para garantir a conexão elétrica. Os pinos são então soldados no lado oposto da placa. Embora mais robusto para certas aplicações, o PTH ocupa mais espaço e é menos denso [43].

Tabela 7- Principais características e diferenças do processo de SMT e PTH.

Característica	SMT	PTH
Tipo de componentes	Superficial (SMD)	Terminais inseridos em furos
Montagem	Sobre a superfície da placa	Através da placa (furos metalizados)
Processo de solda	Refusão	Soldagem por onda ou manual

Fonte: (Fabricante).

2.7 Formação do IMC

Durante o processo de refusão, quando a solda está fundida e em contato com o pad de cobre do PCI e/ou o pino do componente, ocorre uma reação metalúrgica na interface entre a solda e o material base (geralmente cobre ou níquel). Essa reação forma uma camada fina e muito importante chamada Composto Intermetálico (IMC) [44].

2.7.1 Importância do IMC

Adesão e Força mecânica: O IMC atua como a ponte essencial que une a solda ao pad da PCB e ao terminal do componente. É o IMC que garante a adesão e a resistência mecânica da junta de solda. Sem ele, a conexão seria fraca e propensa a falhas.

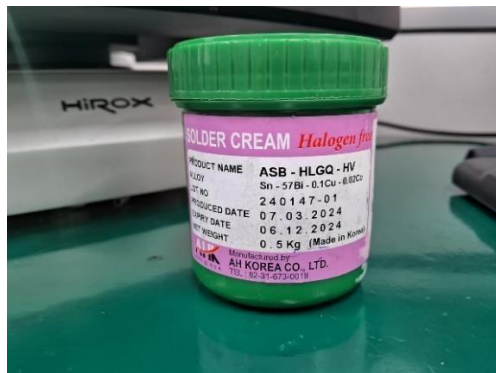
Conexão Elétrica: Além da força mecânica, o IMC também é crucial para estabelecer uma conexão elétrica confiável entre o componente e a PCB. Ele permite que os elétrons fluam sem interrupções.

Confiabilidade a Longo Prazo: Uma camada de IMC bem formada e controlada é vital para a confiabilidade a longo prazo da junta de solda. Uma camada muito fina pode indicar uma conexão fraca, enquanto uma camada excessivamente espessa pode tornar a junta frágil [45].

2.8 Pasta de soldagem

A pasta de solda contém a liga metálica que irá realizar a conexão e o fluxo que contém os agentes de limpeza, figura 7. Os agentes de limpeza são responsáveis pela remoção dos óxidos, tanto da liga da pasta quanto das superfícies das trilhas da PCI, e da criação da superfície com molhabilidade positiva. O fluxo deve antes da refusão da pasta evaporar, restando somente a liga metálica após o resfriamento [46].

Figura 7- Pote com pasta de solda OM- 550.



Fonte: (Fabricante AH KOREA CO. LTD, 2024).

A pasta de solda desempenha múltiplas funções essenciais nos processos de soldagem de conjuntos de montagem em superfície do tipo 1 (totalmente em superfície) e tipo 2 (híbrido). Uma vez que já contém o fluxo necessário para realizar a soldagem, elimina-se a necessidade de aplicação adicional de fluxo e o controle sobre a sua atividade e volume, como é o caso nas montagens por inserção. Além disso, o fluxo serve como um adesivo provisório, mantendo os componentes da montagem em superfície fixas durante a fase de posicionamento e manuseio prévio à soldagem por refluxo. Fica claro, portanto, que escolher a pasta de solda correta é vital para garantir a confiabilidade e ausência de defeitos nas montagens de superfície.

O fluxo é um componente chave no veículo da pasta de solda. Os ativadores presentes no fluxo são essenciais para assegurar que a solda líquida se espalhe adequadamente nas áreas de montagem em superfície e nas extremidades ou fios dos componentes, ao mesmo tempo que eliminam óxidos e outras impurezas superficiais. Na montagem em superfície, o fluxo pode ser retido devido ao espaço reduzido entre o componente e o substrato, o que pode resultar em questões de confiabilidade. Os ativadores encontrados na pasta de solda podem variar desde resina até composto que contêm halogenetos e ácidos orgânicos (Aos) [47].

A atividade do fluxo contido na pasta de solda é um fator determinante para sua classificação. Comumente, a pasta de solda é oferecida em três variantes de fluxo:

O fluxo de resina é predominantemente feito de resina natural, que é obtida da oléoresina de pinheiros e posteriormente refinada. Dentro da categoria de resina, existem três subcategorias: R, RMA e RA, como mostra a tabela 8. As pastas RA são raramente utilizadas devido ao seu alto grau de atividade. As pastas RMA contêm ativadores suficientes para remover a oxidação das áreas revestidas com solda ou chapeadas, bem como das terminações ou fios dos componentes, facilitando o umedecimento dessas áreas pela solda líquida. Já os fluxos de resina apresentam o menor nível de atividade [48].

Tabela 8- Pasta de solda em relação aos agentes de limpeza.

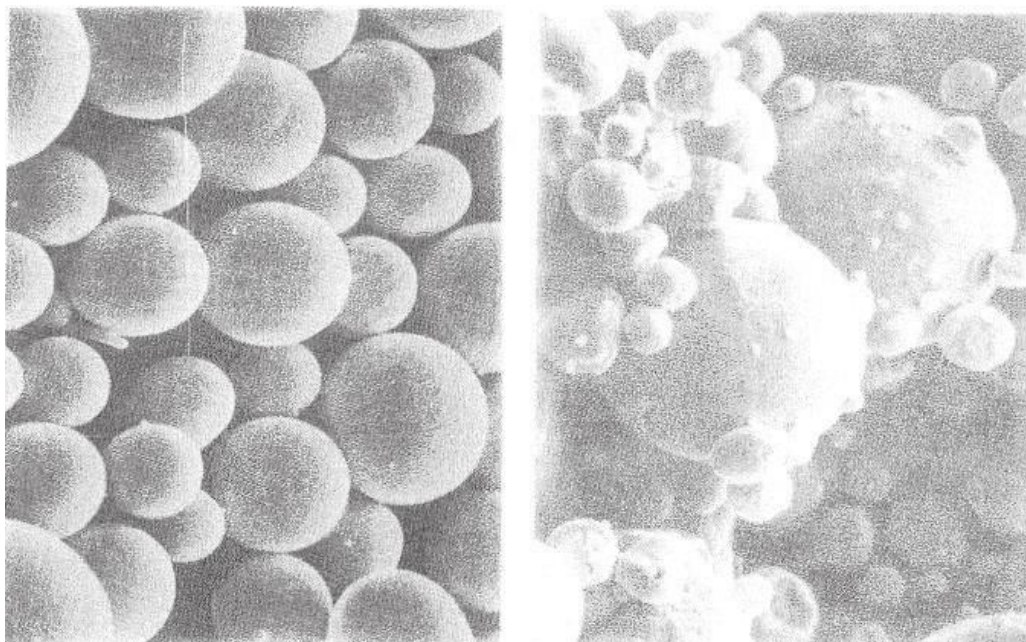
Tipo	Descrição
R	Resinosa, não ativada
RMA	Resinosa, mediamente ativada
RA	Resinosa, totalmente ativada
WS	Solúvel em água
NC	No-clean

Fonte:(adaptado, Coombs, 2008).

A composição da pasta de soldagem consiste basicamente em partículas de metal em pó suspensas em um fluxo espesso. Embora os detalhes específicos do processo de produção do pó metálico e das misturas de pasta sejam geralmente confidenciais, o método comum envolve o resfriamento rápido da solda fundida na composição desejada sobre uma roda que gira rapidamente, criando assim partículas finas de solda. Este procedimento é realizado sob condições inertes para reduzir a oxidação das partículas [49].

Pastas de solda que incluem pós de formas irregulares são propensas a causar obstruções em telas e estênceis. A figura 8, exemplifica partículas de solda que são consideradas adequadas e inadequadas para uso em pastas de solda. É importante observar que as partículas não precisam ser perfeitamente esféricas, espera-se uma variação de tamanho e forma das partículas. Dificuldades na impressão surgem quando se utiliza pastas de solda com partículas de pó de maior diâmetro, que tendem a bloquear as telas e estênceis. Por outro lado, pastas com partículas muito finas podem levar à formação de esferas de solda durante o processo de refluxo [50].

Figura 8- Partículas perfeitamente esféricas e inaceitáveis.



Fonte: (adaptado de Prasad, Ray. P, 1997).

3 MATERIAIS E MÉTODOS.

3.1 Materiais

A pasta de solda utilizada neste trabalho apresentou a liga não-eutética de Sn-Bi (ALPHA® OM-550 HRL1) com temperatura de fusão entre 185 °C-190 °C fornecido pela (McDermid Alpha, Manaus, Brasil).

As Nanopartículas de cobre (nano-pó) utilizadas neste trabalho foram fornecidas pela (Hongwunewematerial, China). As nanopartículas apresentam morfologia esférica com diâmetro em torno de 100 nm. A composição química das nanopartículas é Cu (99,99%), As (0,002%), Bi (0,001%), Pb (0,001%), Sb (0,002%), Fe (0,005%), Ni (0,004%), Sn (0,001%), Zn (0,04%).

3.2 Métodos

3.2.1 Mistura da pasta de solda e nanopartículas (NPsCu)

Para a realização da mistura, primeiramente, as amostras de nanopartículas de cobre foram pesadas utilizando balança de precisão (AUW220D, Marte Científica, Japão) nas proporções de 0%, 0,4%, 0,8%, 1,2%, 1,6% e 2,0% em peso em relação a pasta de solda. A Tabela 9 mostra as proporções realizadas nas pesagens. Após a pesagem, a mistura foi realizada de forma manual utilizando um vidro de relógio e uma espátula até a pasta de solda ficar homogênea (Figura 9).

Tabela 9- Medida das pesagens realizadas para cada proporção de nanopartículas.

NPsCu (%)	Massa de NPsCu (g)	Massa de pasta Sn-Bi (g)	Total = 4,3248g (100%)
0.4%	0,01729	4,30751	100%
0.8%	0,03459	4,29021	100%
1,2%	0,05189	4,27291	100%
1.6%	0,06919	4,25561	100%
2.0%	0,08649	4,23831	100%

Fonte: Autor, 2025.

Figura 9: Misturas sendo preparadas de nanopartículas (pó preto) com a pasta de solda.



Fonte: Autor, 2025.

3.2.2 Fusão e solidificação dos nanocompósitos Sn-Bi/NPsCu

Para a realização da fusão e solidificação as misturas foram adicionadas em um cadinho de alumina com doze cavidades (371:012, Unilab) como mostra a Figura 10. Em seguida o cadinho foi levado a um forno mufla (EDG 300, Revest Arc). As misturas passaram foram aquecidas até um patamar de 200 °C de temperatura por um tempo de 20 minutos em seguida as amostras solidificadas no forno com taxa de solidificação 1,7 °C/min.

Figura 10: Cadinho cerâmico com a pasta de solda antes



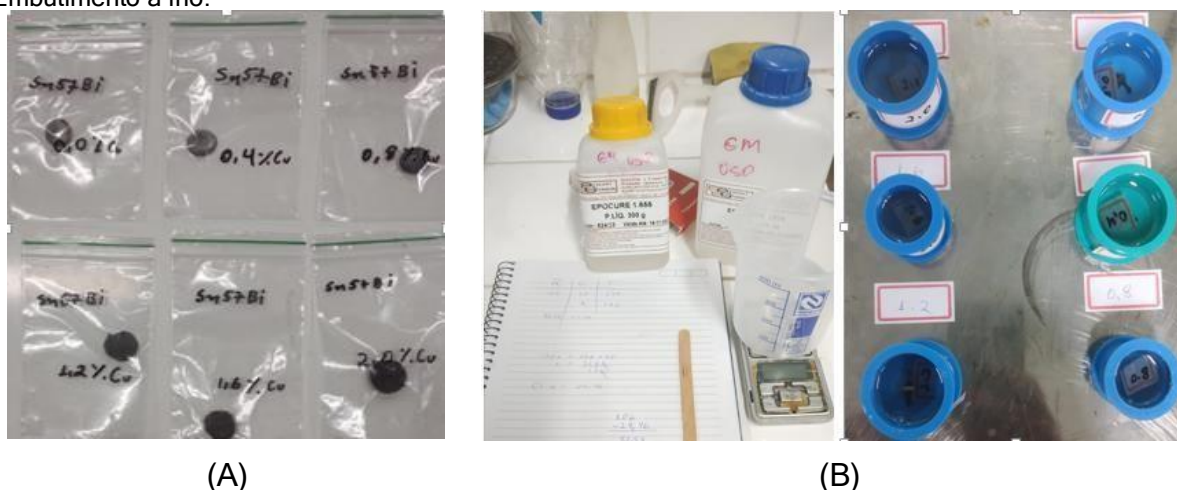
Fonte: Autor, 2025.

3.2.3 Metalografia das amostras de nanocompósitos Sn-Bi/NPsCu solidificadas

A análise metalográfica seguiu a norma A metalografia foi realizada baseada na norma ASTM E3 (Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens) [51], preparo metalográfico. Inicialmente, as amostras foram cortadas manualmente e lentamente utilizando uma serra manual para que as amostras sofressem aquecimento excessivo. Após o corte as amostras obtiveram dimensões entre 1,0 - 1,5 cm. O embutimento metalográfico das amostras foram realizadas à frio utilizando a resina líquida (Eporesin, 1504, Epoxi Glass) e catalisador (Epocure, 1.655, Epoxi Glass). A resina e catalisador, respectivamente, foram pesadas com auxílio de uma

mini balança de precisão (Kupro) e misturadas na proporção 100:30 (massa:massa). Em seguida, a mistura foi homogeneizada utilizando um bécker polipropileno 400ml (Nalgon) e uma espátula de madeira. Após a mistura a resina foi vertida em moldes de poliméricos (Buheler) contendo as amostras de nanocompósitos Sn-Bi cortadas, conforme mostrado na Figura 11 a e b. Após a adição da resina nos moldes foram levados a estufa à vácuo (SL104, Solab) sob temperatura de 40°C por um período de 24 horas.

Figura 11: a). Amostras cortadas para o embutimento à frio, b) Materiais utilizados para o Embutimento à frio.



Fonte: Autor, 2025.

Após a cura da resina as amostras foram desbastadas utilizando lixas #600, #1200, #2500 (Klingspor) e com o auxílio de uma politriz/lixadeira (Aropol2V, Arotec).

Em seguida, as amostras foram polidas utilizando alumina com granulometria 1 μm (Alumina #3, Fortel) com auxílio de uma politriz/lixadeira (PLF, Fortel) (Figura 12 a, b e c). O ataque químico foi realizado segundo a norma ASTM E407 (Standard Practice for Microetching Metals and Alloys)[52], ataque químico em metalografia. Foi utilizado o ácido nital 10% por um tempo de 5 segundos para revelar a microestrutura dos nanocompósitos. Para a obtenção das imagens da microestrutura das amostras foi utilizado um microscópio óptico metalográfico (CX31, Olympus, Japão).

Figura 12: (a). Amostras embutidas à frio, (b) Amostras lixadas, e (c) Amostras polidas.



(A)



(B)



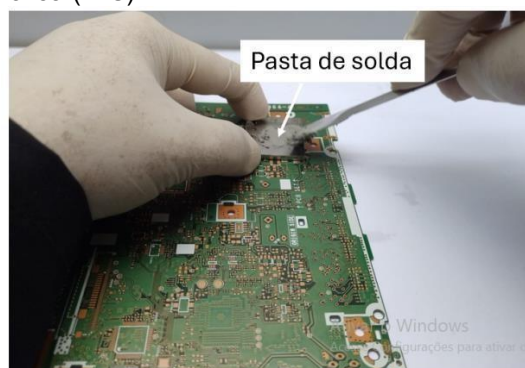
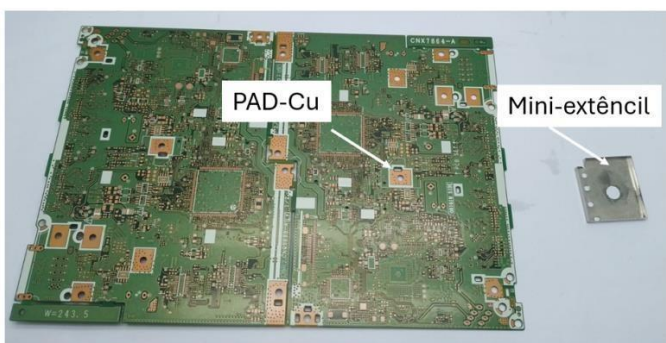
(C)

Fonte: Autor, 2025.

3.2.4 Formação do intermetálico (IMC) e análise por cross-section

Para a formação e crescimento do intermetálico as pastas de soldas com as quantidades já determinadas 0; 0,4; 0,8; 1,2; 1,6; 2,0% em peso de nanopartículas (em relação a pasta de solda). Para a formação do IMC (entre a solda e o PAD-Cu) a pasta foi adicionada manualmente na placa (em cima de um PAD-Cu) utilizando uma espátula e um mini estêncil, (Figura 13).

Figura 13: Montagem da amostra para a formação do intermetálico (IMC).

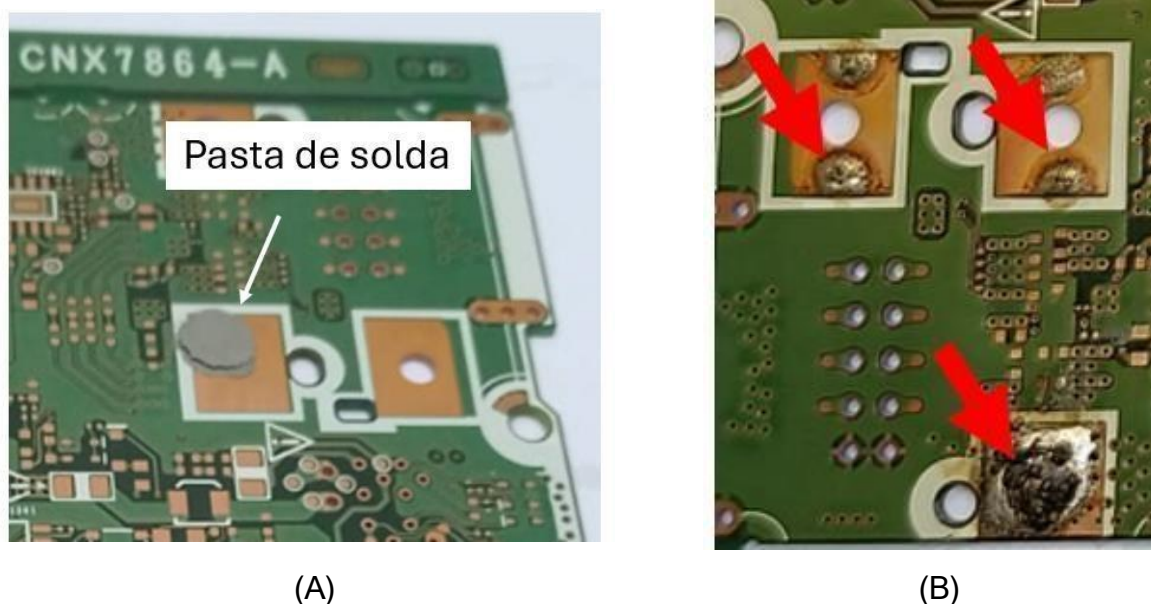


Fonte: Autor, 2025.

Após a adição da pasta de solda com as nanopartículas no PAD-Cu o estêncil foi retirado restando a pasta de solda com espessura de 1,5 mm e diâmetro 5,0 mm (Figura 13). Em seguida a placa montada foi submetida ao envelhecimento (para a

formação e crescimento do IMC por 200°C por um tempo de 20 minutos forno mufla (EDG 300, Revest Arc) e resfriadas dentro do forno com uma taxa de resfriamento de 1,7 °C/min. A Figura 14 mostra a amostra antes e depois do envelhecimento.

Figura 14: (a) Amostra montada antes do teste de envelhecimento, (b) Amostras após o teste de envelhecimento.

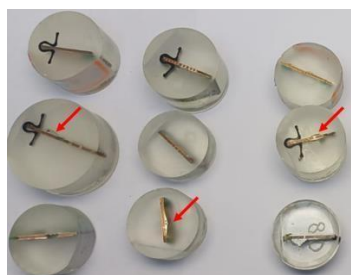


Fonte: Autor, 2025.

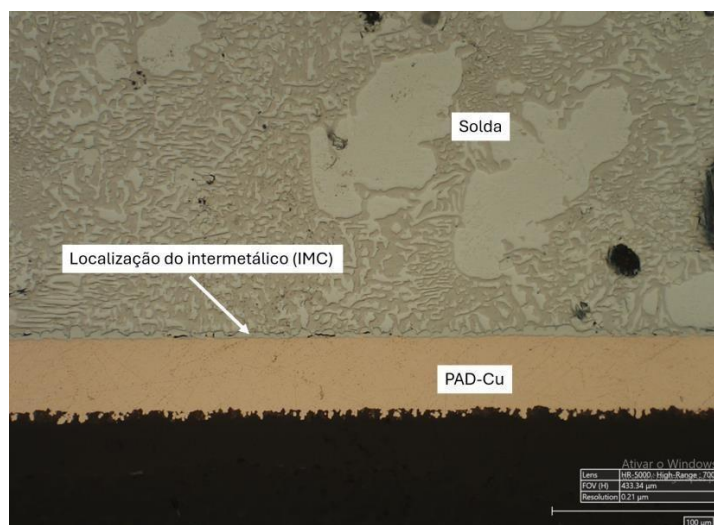
Para a realização da análise por cross-section seguindo a norma IPC TM 650 (número 2.1.1) [53], primeiramente, a amostra foi retirada da placa utilizando uma microretífica (Dremel-400, Dremel). Em seguida foi realizada a montagem das amostras utilizando uma resina (1504, Epoxiglass) e catalisador (1603, Epoxiglass) e misturados na proporção 100:30 (em massa) e então a mistura foi vertida em um molde de polietileno juntamente com o componente a ser analisado em seu interior.

Para a cura da resina foi utilizada uma estufa à vácuo (SL104, Solab) a 40°C por 24 horas. Após o endurecimento as amostras foram lixadas com lixas (#400, #600, #800) e polidas com alumina em suspensão com 1,0 µm (Fortel). Para a obtenção das imagens do IMC utilizou-se o microscópio digital de alta resolução (HRX-01 Absolute High Resolution, HIROX EUROPE) como pode ser observado pela Figura 15.

Figura 15: (a). Amostras feitas o cross-section já embutidas (setas vermelhas indicam o local da visualização do IMC), (b) Imagem da microestrutura solda-PD-Cu mostrando o intermetálico na interface, que será medido.



(A)



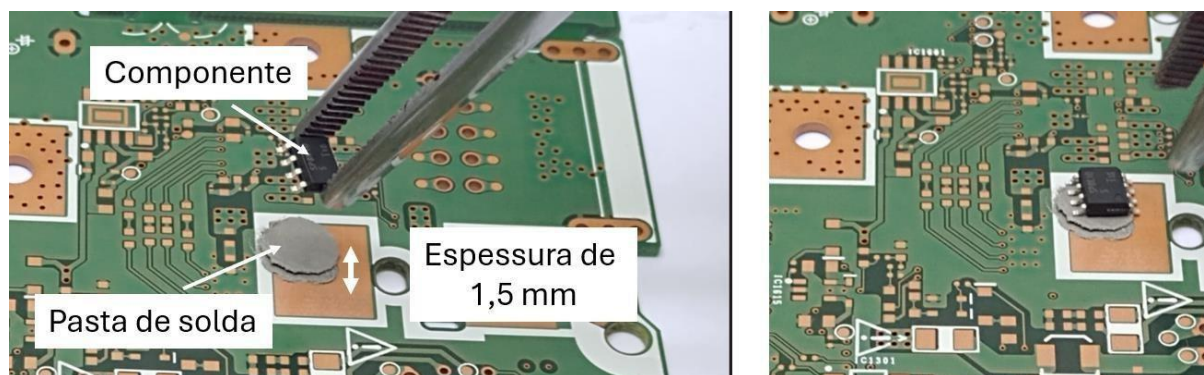
(B)

Fonte: Autor, 2025.

3.2.5 Teste de cisalhamento

Para o teste de cisalhamento foi realizada a soldagem de um componente circuito integrado (CI) “dual line” e uma placa de circuito integrado PCI. A pasta foi adicionada na PCI utilizando o mini estêncil em seguida foi adicionado manualmente o componente eletrônico (Figura 16). Após a montagem o conjunto placa-componente foi levado para o tratamento térmico envelhecimento em forno mufla (EDG 300, Revest Arc) por 200°C por 20 minutos e resfriamento dentro do forno.

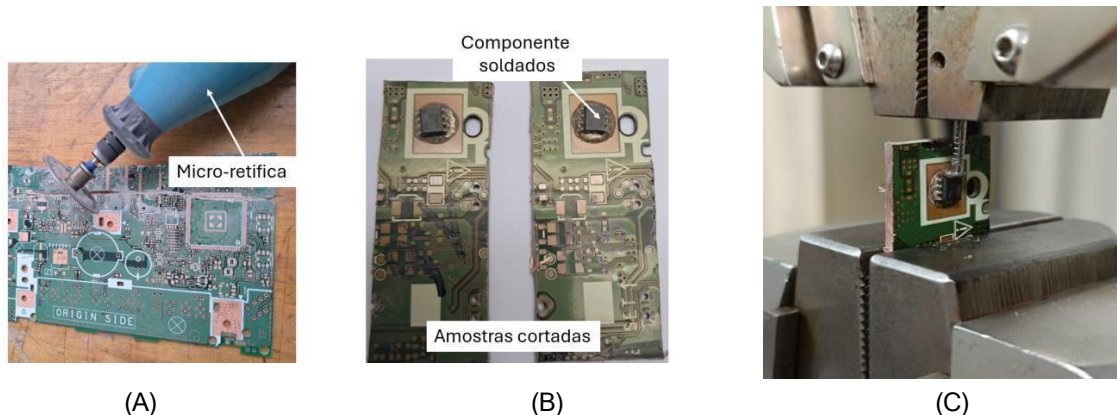
Figura 16: Montagem do componente à placa para o teste de cisalhamento.



Fonte: Autor, 2025.

Após o envelhecimento as placas foram cortadas utilizando uma microretífica (10000-32000R/MIN, Songhe Tools). Para o teste de cisalhamento foi utilizado uma máquina universal de ensaios (5984, instron) com célula de carga 150kN e velocidade 5,0mm/min seguindo a norma ASTM F1269-13 (Standard Test Methods for Destructive Shear Testing of Ball Bonds) [54]. A Figura 17 mostra as etapas do teste de cisalhamento.

Figura 17: (a) e (b) preparação da amostra para cisalhamento, (c). Teste mostrando a direção da força de cisalhamento.



Fonte: Autor, 2025.

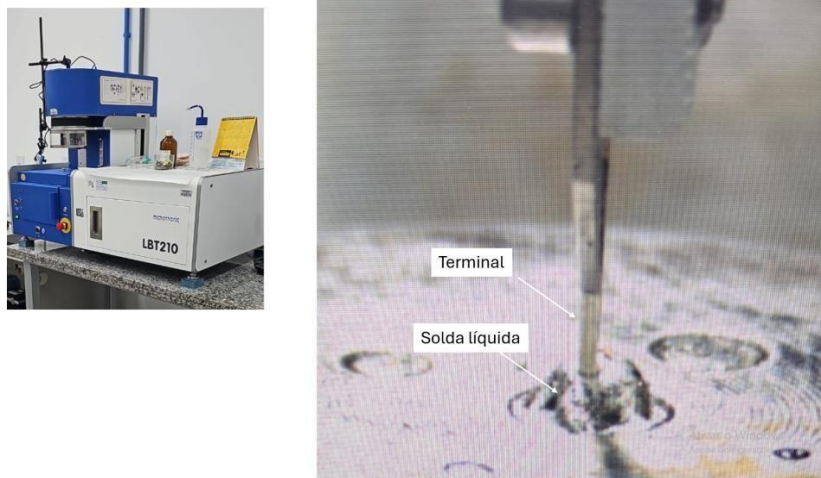
3.2.6 Nanoindentação

Para verificar se as NPsCu influenciaram as propriedades mecânicas do material foi realizado o ensaio de nanoindentação. O ensaio foi realizado em conformidade com norma ASTM E2546 [55] e foi utilizado o equipamento nanoindentador (HM2000 FICHERSCOPE) com o penetrador Vickers nas amostras, com carga de 2000 mN por 20 segundos e realizadas 4 medições.

3.2.7 Teste de força de molhamento

Para medir a força de molhamento da solda no terminal de cobre foi utilizado o equipamento balança de molhagem (LBT210, microtronic) com controle computadorizado, sistema para aquisição de dados utilizando o software Solderability Tester. O teste seguiu a norma EIA/IPC/JEDEC J-STD-002E - Test G - SnPb Solder - Wetting Balance Globule Test [56] e IPC J-STD-003C-WAM1&2 w/Amendments 1&2 September 2017 [57] (Figura 18).

Figura 18: Equipamento utilizado e amostra de solda líquida submetido ao teste de força de molhagem de um terminal de cobre utilizando o método GLOBULE.



Fonte: Autor, 2025.

3.2.8 Ensaio de DSC/TGA

Para verificar a temperatura de fusão e a perda de massa dos materiais, foi feito análise de DSC/TGA, Analisador térmico simultâneo, (Q600, TA Instrument™) com taxa de aquecimento 10 °C/min até a temperatura de 1200 °C em atmosfera inerte com fluxo de gás Nitrogênio 5.0 L/min.

3.2.9 Fluorescência de raios - X (FRX)

Para a realização da análise química da pasta de solda foi utilizado o equipamento fluorescência de raios X (XRF) (EDX-7000, Shimadzu, Japão). Foram realizadas duas leituras da mesma pasta retiradas.

3.2.10 Microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS)

Para se analisar a morfologia e composição das nanopartículas foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (JEOL, IT500HR, Japão). Para a preparação das amostras para se obter uma melhor imagem as amostras foram revestidas com uma fina camada de ouro, com espessura variando entre 15 e 20 nm utilizando um equipamento sputter-metalizador (Jeol, DII-29010SCTR, Japão).

3.2.11 Caracterização elétrica

Para a caracterização elétrica foi utilizado o equipamento fonte de alimentação DC POWER SUPPLY (MPL-3303M, Minipa). A fonte foi utilizada em conjunto com um circuito divisor de tensão, que permitiu a variação controlada da tensão de saída para valores específicos, de tensões 1,0 V, 2,5 V, 5 V e 10 V. Essa configuração garante uma alimentação exata aos dispositivos em teste, permitindo análises precisas de desempenho ou comportamento em diferentes condições elétricas.

Para o cálculo da resistividade e da condutividade utilizou-se as equações (1), (2) e (3). Pela Equação 1 (Dedução da derivada da divisão de tensão) calculamos a resistência a partir das tensões e resistências medidas nas amostras de nanocompósitos Sn-Bi/NPsCu. As medidas obtidas e os detalhes do experimento estão descritos no anexo 1.

$$R = \frac{V.R_2 \times V.R_1}{V_S - V.R_2} \quad \text{Equação (1)}$$

Em que R é a resistência calculada, R1 é o resistor padrão de 100 Ω ; R2 é a resistência medida nos nanocompósitos e V é a tensão medida e Vs é a tensão fornecida pelo equipamento.

A resistividade elétrica foi obtida a partir da Equação 2, (Resistividade elétrica) [58]. Em que ρ é a resistividade calculada, R2 é a resistividade medida dos nanocompósitos, A (m^2) é a área da secção transversal das amostras medidas, L (m) o comprimento das amostras medidas. O ANEXO I mostra os detalhes do cálculo da resistividade e condutividade.

$$\rho = \frac{R_2 \times A}{L} \quad \text{Equação (2)}$$

A condutividade elétrica foi calculada pela Equação 3, (Condutividade elétrica) [59].

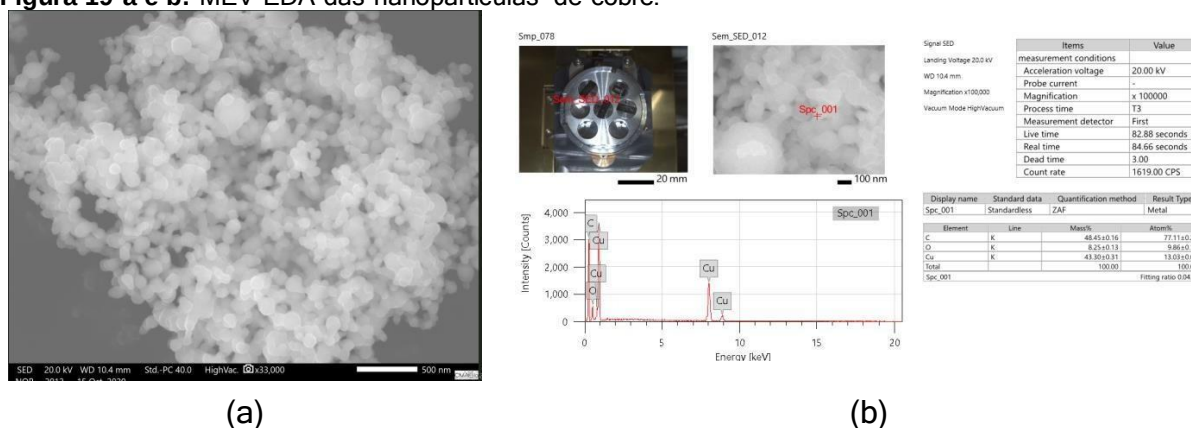
$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad \text{Equação (3)}$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 MEV-EDS das nanopartículas (NPsCu)

A Figura 19 a, mostra a imagem obtida por MEV-EDS das nanopartículas de cobre (NPsCu) que foram adicionadas na pasta de solda Sn-Bi. Pela imagem observa-se que o diâmetro das partículas fica em torno de 100 nm e tem a morfologia esférica. Pela Figura 19 b, observa-se que a composição química das NPsCu apresentou o elemento cobre como metal. A presença de oxigênio mostra que ocorreu reações de oxidação com as nanopartículas de cobre [60]. Já a presença de carbono foi originária da preparação da amostra a caracterização por MEV. O trabalho de Illés et al. (2024) também foi utilizado nanopartículas semelhantes em uma solda com composição eutética Sn57-Bi [61]

Figura 19 a e b: MEV-EDA das nanopartículas de cobre.



Fonte: Autor, 2025.

4.2 FRX da pasta de solda (Sn-Bi)

A Tabela 10 mostra o resultado da composição química da liga SnBi obtida da caracterização por FRX. A composição eutética da liga SnBi apresenta 57wt% de bismuto, no entanto composição obtida da caracterização por FRX foi de 44.277% de bismuto. Este resultado mostra que a liga estudada é hipoeutética. A Figura 20 mostra o diagrama de fases da liga Sn-Bi indicando a composição (linha vermelha) da liga estudada, ou seja, a liga é hipoeutética. A Figura 1 também mostra a microestrutura obtida pelo autor confirmou as fases presentes primária- β (Sn) e

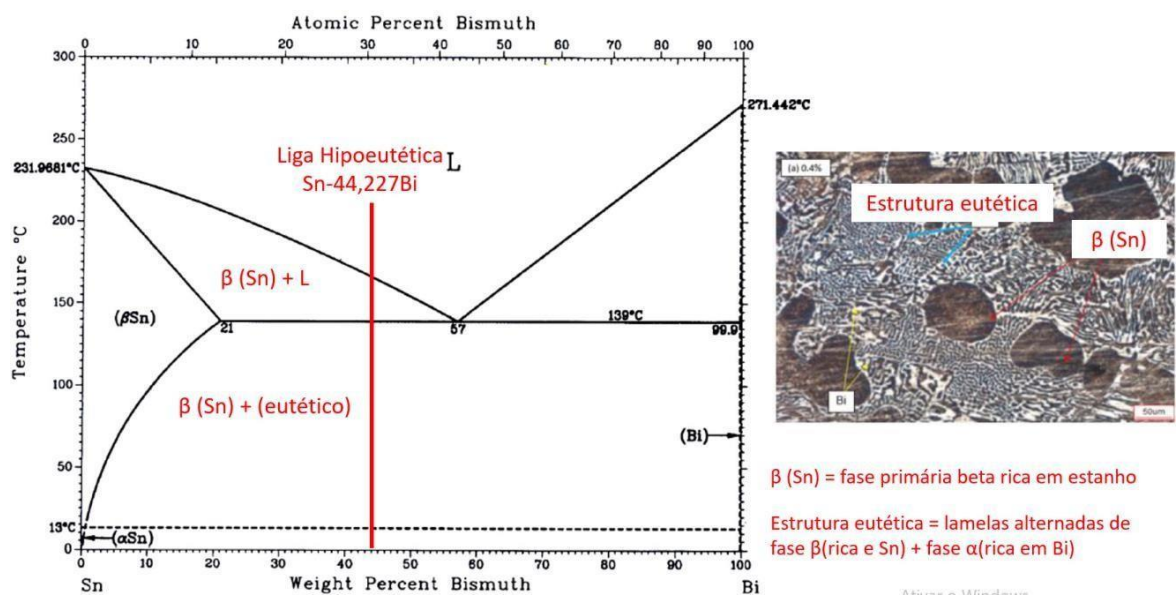
estrutura eutética característico da liga hipoeutética [62]. Pela análise de FRX também é observado traços dos elementos cobre (Cu) e prata (Ag) adicionados.

Tabela 10: Resultado da análise por FRX da pasta utilizada.

Elemento	Resultado	Unidade	3 σ
Sn	53.330	%	0.600
Bi	44.277	%	0.245
Cu	0.929	%	0.025
Ag	0.842	%	0.042

Fonte: Autor, 2025.

Figura 20: Diagrama de fases Sn-Bi e microestrutura da liga estudada neste trabalho.

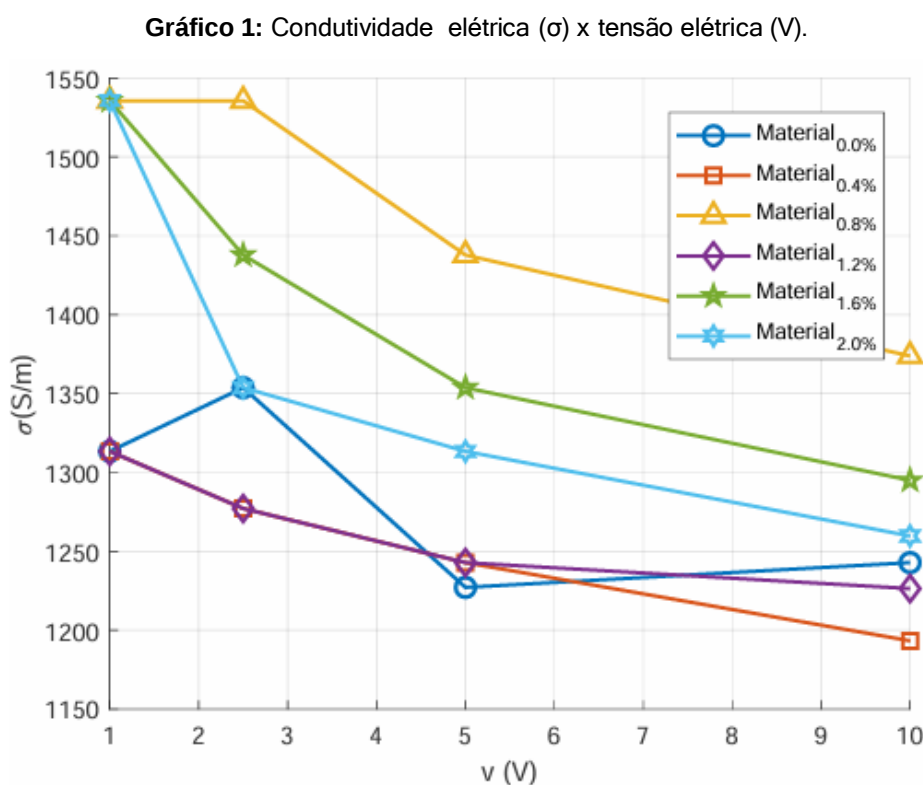


4.3 Condutividade elétrica

O Gráfico 1 mostra o comportamento da condutividade elétrica σ (S/m) dos nanocompósitos Sn-44%Bi com 0,4%, 0,8%, 1,2%, 1,6 a 2,0% (em peso) de NPsCu. com a variação de tensão "v" em (V) aplicadas de 1,0; 2,5; 5,0 e 10,0 (V). A adição da quantidade de 0,8%NPCu apresentou maior condutividade elétrica em todas as tensões, destacando-se como o ponto ótimo. Já o nanocompósito com 1.6% NPsCu

também mostrou desempenho elevado, embora com leve queda em tensões maiores. Já os materiais com 0,4% e 1,2% NPsCu ficaram abaixo ou igual ao desempenho da amostra base (0,0%), sugerindo que há uma faixa ideal de concentração. Quando a concentração está em torno de 0,8% NPsCu parece atingir o equilíbrio ideal apresentando uma boa dispersão sem aglomerações de nanopartículas [64]. Desta forma, cria-se pontes condutivas que reduzem aglomerações, as quais podem bloquear o caminho eletrônico (como acontece em concentrações maiores) [65].

Em todos os casos, houve queda de condutividade com aumento da tensão. Isso ocorre pelo aumento da temperatura local, elevando a resistividade do material [66]



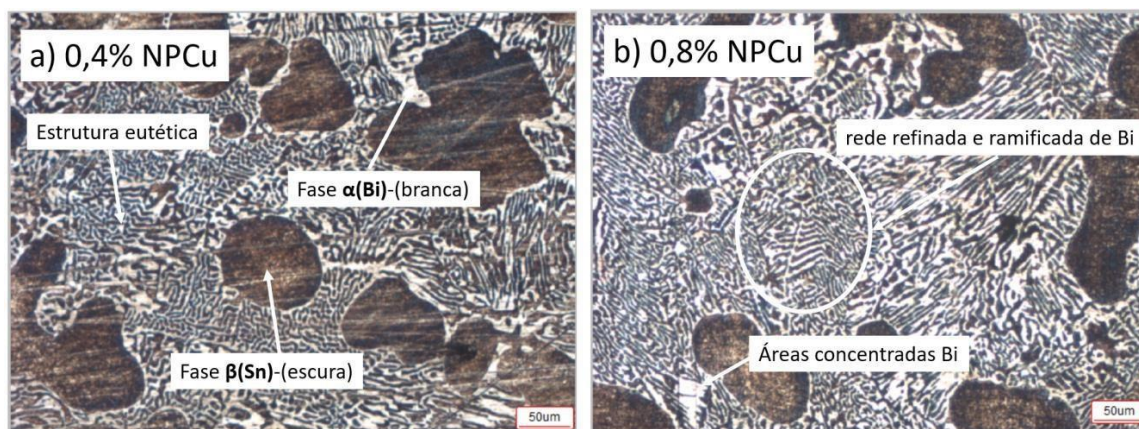
Fonte: Autor, 2025.

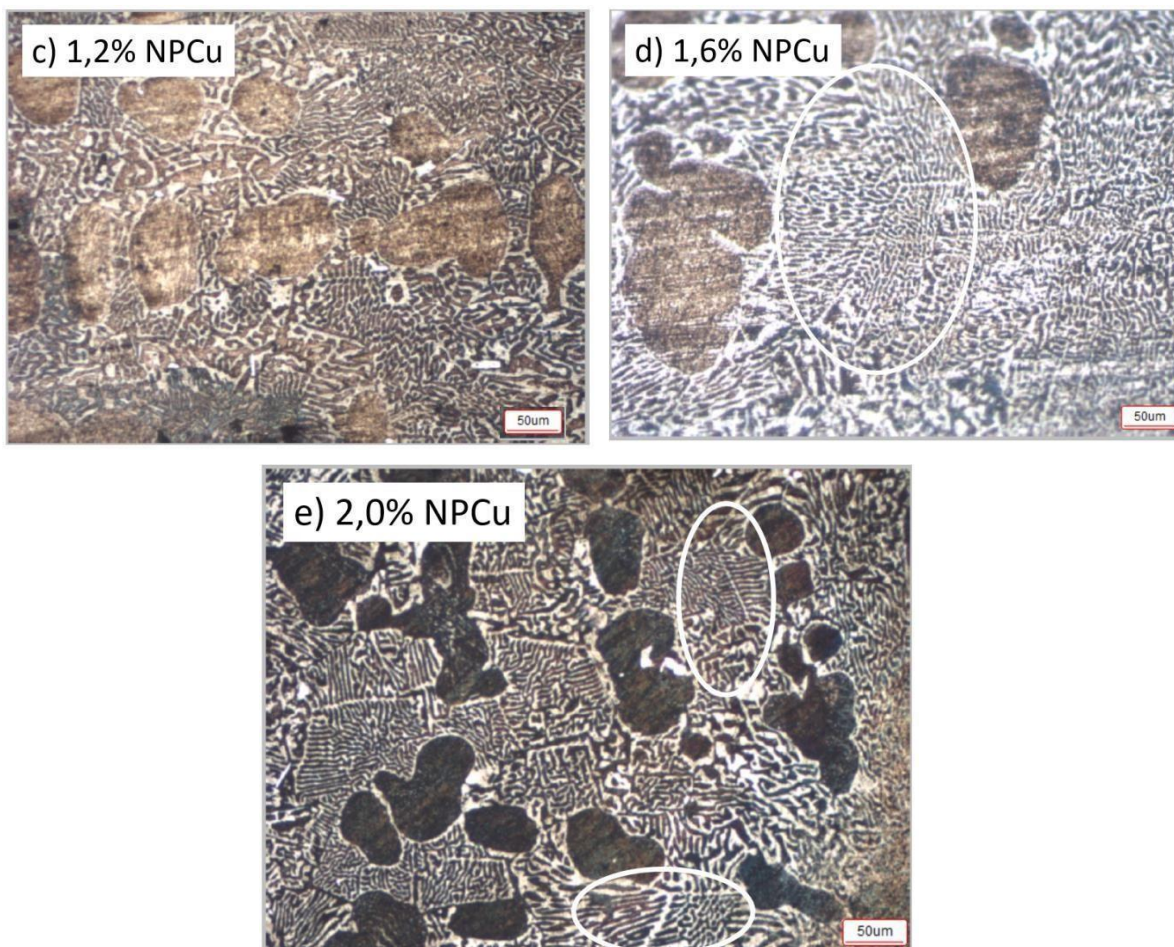
4.4 Microestrutura dos nanocompósitos Sn-Bi/NPsCu

A Figura 21a-e mostram as microestruturas foram obtidas por meio da adição de nanopartículas de cobre (NPsCu) em diferentes proporções (0,4%, 0,8%, 1,2%, 1,6% e 2,0% em peso) à matriz Sn-Bi, especificamente Sn-44Bi (uma liga hipoeutética conforme verificado por FRX). Essa modificação teve impacto direto nos processos de solidificação e nas características físicas do compósito. Observa-se pelas figuras que tanto a fase β rica em Sn quanto a estrutura eutética (β (Sn) + α (Bi)) refinaram em com a adição de nanopartículas de cobre.

A presença de nanopartículas de cobre funcionou como sítios de nucleação heterogênea que resultou em crescimento de grãos refinados de fase β (Sn) e estrutura eutética [67]. Como nanopartículas de cobre atuaram como núcleos de nucleação heterogênea, interromperam a continuidade da estrutura lamelar eutética resultado na formação de ilhas isoladas de fases α (Bi) [68]. As nanopartículas de cobre são reativas com o Sn consumindo parte da fase β (Sn) da estrutura eutética para formar o Cu_6Sn_5 . [69]. Este comportamento induziu a separação de bismuto, resultando em regiões com fases ricas em bismuto α (Bi) (regiões brancas) [70]. Porém, à medida que aumenta a quantidade de nanopartículas de cobre, formou-se grandes regiões de bismuto em forma de uma rede refinada e ramificada que se apresenta de forma contínua e uniforme na evolução das microestruturas [71]. Essa mudança morfológica é associada a uma microestrutura mais refinada, com maior resistência mecânica.

Figura 21: Imagens das microestruturas dos materiais com diferentes concentrações de NPsCu.

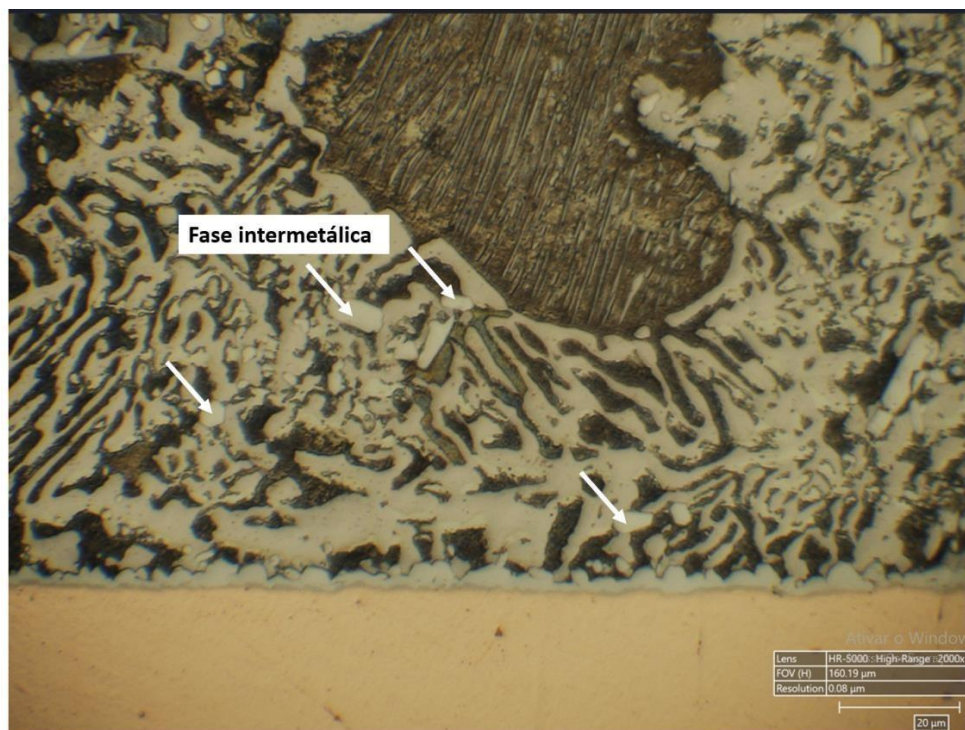




Fonte: Autor, 2025.

A Figura 22 mostra a microestrutura da amostra com 1,2% de nanopartículas utilizando o microscópio digital de alta resolução (HRX-01 Absolute High Resolution) com um aumento de 2.000X. Pela microestrutura observa-se a formação de fases intermetálica com morfologia globular e clara. Esta morfologia apresentada na figura está de acordo com Lin et al. (2007) [72] em que mostram que as nanopartículas de cobre podem ter reagido com o estanho e formado intermetálico Cu_6Sn_5 . Estas morfologias foram observadas para todas as amostras com a presença de nanopartículas de cobre.

Figura 22: Imagens das microestruturas dos materiais com concentração de 1,2%NPCu.



Fonte: Autor, 2025.

4.5 Ensaio de nanoindentação

O ensaio de nanoindentação foi realizado nas ligas Sn-44Bi com diferentes concentrações de nanopartículas de cobre (NPsCu), visando avaliar a microdureza dos nanocompósitos produzidos. O método utilizado foi a indentação com ponta de diamante segundo a escala Vickers, e os testes foram repetidos quatro vezes em diferentes regiões das amostras. A Tabela 11, de resultados indica os seguintes valores médios de dureza Vickers (HV) obtidos:

Esses dados mostram que a adição inicial de 0,4% de NPsCu levou a um leve aumento da dureza em relação à amostra sem nanopartículas. No entanto, para concentrações intermediárias (0,8% a 1,6%), a dureza diminuiu, com o menor valor observado em 1,2%. Para 2,0%, a dureza aumentou novamente, aproximando-se do valor inicial.

A variação não linear na dureza pode estar relacionada a diversos fatores, incluindo a dispersão das nanopartículas, a formação de fases intermetálicas como Cu_6Sn_5 e o refinamento ou coalescência da microestrutura eutética e da fase β (Sn), como discutido anteriormente na seção de microestrutura.

Foi observado que a adição de 0,4% de nanopartículas de Cu aumentou a dureza da liga Sn-44Bi de 28,16 HV para 30,6 HV, enquanto concentrações mais altas (0,8%-1,6%) resultaram em redução da dureza, com um novo aumento em 2,0%NPCu. Esse comportamento não linear é consistente com o observado por Shen et al. (2017) [70], que relataram um aumento inicial da dureza em ligas Sn-Bi com adição de partículas não reativas de Al_2O_3 , seguido por redução da dureza em concentrações mais altas devido à aglomeração de partículas e perda de eficiência no reforço.

Este trabalho não detalha diretamente imagens de microscopia de alta resolução para confirmar aglomerações, mas a queda de dureza entre 0,8% e 1,6% NPsCu pode ser explicada pela aglomeração de nanopartículas, que prejudica a distribuição homogênea no interior da matriz, como apontado em estudos de Zhu et al. (2018) [71], com Sn-Ag-CNT se em outros trabalhos com reforços cerâmicos [70]. A literatura também mostra que nanopartículas metálicas como Ni, Ag e Cu podem formar compostos intermetálicos como Cu_6Sn_5 ou Ag_3Sn , que atuam como núcleos para o refinamento de grão e aumento da dureza. Por exemplo, Mokhtari & Nishikawa (2016) [73], observaram que ligas Sn-Bi com 0,5% Ni apresentaram formação de Ni_3Sn_4 e aumento de resistência mecânica.

Neste trabalho há menção à formação de Cu_6Sn_5 , o que corrobora esse mecanismo de reforço intermetálico — especialmente nas amostras com maiores teores de Cu, como 2,0%, em que a dureza volta a aumentar (29,63 HV).

Tabela 11 - Medidas de microdureza obtidas a partir do teste de nanoindentação.

% NPsCu	Microdureza (HV)
0.0%	28,16
0.4%	30,6
0.8%	27,6
1.2%	25,5
1.6%	27,27
2.0%	29,63

Fonte: Autor, 2025.

4.6 Influência das NPsCu no crescimento do intermetálico (IMC)

A espessura do IMC é um fator crítico sendo que IMCs muito finos podem comprometer a adesão, enquanto IMCs muito espessos tornam a junta mais frágil e propensa a falhas.

A Tabela 12 apresenta as espessuras medidas a partir das Figuras 23 a - f da camada intermetálica (IMC) em função da porcentagem de nanopartículas de cobre (NPsCu) adicionadas à liga Sn-44Bi. A tabela mostra informações cruciais sobre os efeitos dessas nanopartículas na interface solda/substrato (PAD-Cu). Observa-se que a maior espessura de IMC foi observada nas amostras com 0,4% e 1,2% de NPsCu, $2,54 \pm 0,95 \mu\text{m}$ e $2,47 \pm 0,91 \mu\text{m}$, respectivamente. Valores de espessuras intermediárias, porém, maiores que a espessura de IMC de 0,0% NPsCu foram obtidos para as quantidades de 0,8% e 1,6% de NPsCu com $1,60 \pm 0,34 \mu\text{m}$ e $2,30 \pm 0,56 \mu\text{m}$. O menor crescimento foi registrado com 2,0% de NPsCu de $1,31 \pm 0,13 \mu\text{m}$. A solda sem NPsCu (0.0%) teve um IMC significativamente fino de $1,53 \pm 0,36 \mu\text{m}$ indicando que a presença das nanopartículas influencia no crescimento do IMC.

Comportamento semelhante para redução da espessura do IMC foi mostrado no trabalho de Liu et al. (2016) [74] estudando a liga Sn-58Bi com adição de nanopartículas de cobre observaram um crescimento da camada IMC de Cu_6Sn_5 em concentrações até 1%. A partir de 2%, observaram uma redução na espessura do IMC, pois a aglomeração e saturação da interface por nanopartículas de cobre dificultou a difusão dos átomos de Sn e Cu.

Zhu et al. (2019) [71] que estudando a liga Sn58Bi com adição de 0,2% (em peso) de nanopartículas de cromo (Cr) observaram que houve a formação de CrSn_2 , que consumiu o estanho (Sn) que influenciou no crescimento do IMC Cu_6Sn_5 . E também, neste caso, as nanopartículas de Cr fixaram na interface dos contornos de grão e, com isso, também atuaram como barreiras à difusão de Sn e Cr. Este comportamento inibiu o crescimento do IMC Cu_6Sn_5 de $1,0 \mu\text{m}$ (0,0%Cr) para $0,75 \mu\text{m}$ (0,2% Cr).

A redução do IMC também foi estudada por Mokhtari & Nishikawa (2016) adicionaram a liga Sn-58Bi uma quantidade de 0,5% (em peso) de Ni. Eles observaram o Ni_3Sn_4 presente tanto na matriz quanto na interface. Eles observaram a redução da taxa de crescimento da camada IMC (Cu_6Sn_5) com a adição de Ni o

que resultou em uma interface mais fina e estável mesmo após envelhecimento térmico. O Ni atuou como elemento reativo, formando IMCs próprios que competem com a formação de Cu_6Sn_5 , reduzindo sua espessura. A presença de Ni_3Sn_4 funcionou como barreira de difusão e promoveu refinamento da microestrutura e redução do IMC.

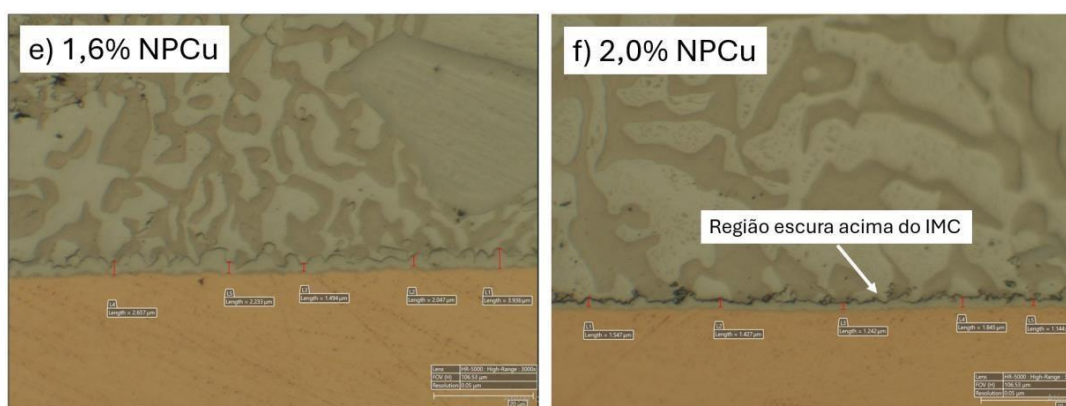
Logo, o crescimento mais contido com 2,0% NPsCu pode estar relacionado à saturação de fases intermetálicas na solda Cu_6Sn_5 (visto no tópico microestrutura) que consumiu o estanho e à aglomeração de nanopartículas de cobre na interface IMC/solda, A Figura 23 f mostra uma linha escura acima do IMC indicando que é a aglomeração de nanopartículas de cobre.

Pelas Figuras 23 a - f, observa-se que a adição de NPsCu ao Sn-58Bi aumenta significativamente a espessura da camada intermetálica (IMC), especialmente entre 0,4% e 1,6%. Este comportamento está associado ao papel das nanopartículas como sítios ativos de nucleação para o crescimento do Cu_6Sn_5 , promovendo tanto nucleação quanto crescimento mais rápido da camada interfacial IMC/solda, conforme os mecanismos mostrados na literatura.

A adição de nanopartículas atuou como catalisadores do crescimento de IMCs como mostra o trabalho de Mokhtari & Nishikawa (2016). Eles adicionaram de 0,5% de Ni a Sn-Bi promoveu a formação de Ni_3Sn_4 o que resultou em crescimento mais estável e controlado. Isso mostra que diferentes tipos de nanopartículas influenciam o crescimento interfacial de formas distintas, dependendo de sua reatividade e afinidade com Sn.

Em outros estudos Zhu et al. (2019) [75] e Ren et al. (2024) [76], demonstram que partículas finas de reforço, especialmente metálicas como Cu ou Ag, podem atuar como caminhos preferenciais de difusão ou barreiras que redirecionam o crescimento do IMC. Isso favorece a nucleação crescimento mais pronunciado e acelerado da camada de IMC, principalmente de Cu_6Sn_5 , o que é coerente com os dados obtidos este trabalho.

Logo, conforme a literatura, o aumento do IMC com NPsCu observado até 1,6% pode ser devido a: a) aumento de nucleação heterogênea promovida pelas NPsCu, b) aumento da energia de interface que favorece a formação do Cu_6Sn_5 e c) pela intensificação da difusão interfacial entre Sn e Cu.



Fonte: Autor, 2025.

O aumento da espessura do IMC com a adição de NPsCu na liga Sn-58Bi se deve à sua função como catalisadores de nucleação do Cu_6Sn_5 , promovendo crescimento mais acelerado e consistente até a saturação. A comparação com outros trabalhos reforça essa interpretação e posiciona este trabalho dentro de um consenso técnico sobre os efeitos de nanopartículas metálicas em ligas de solda lead-free.

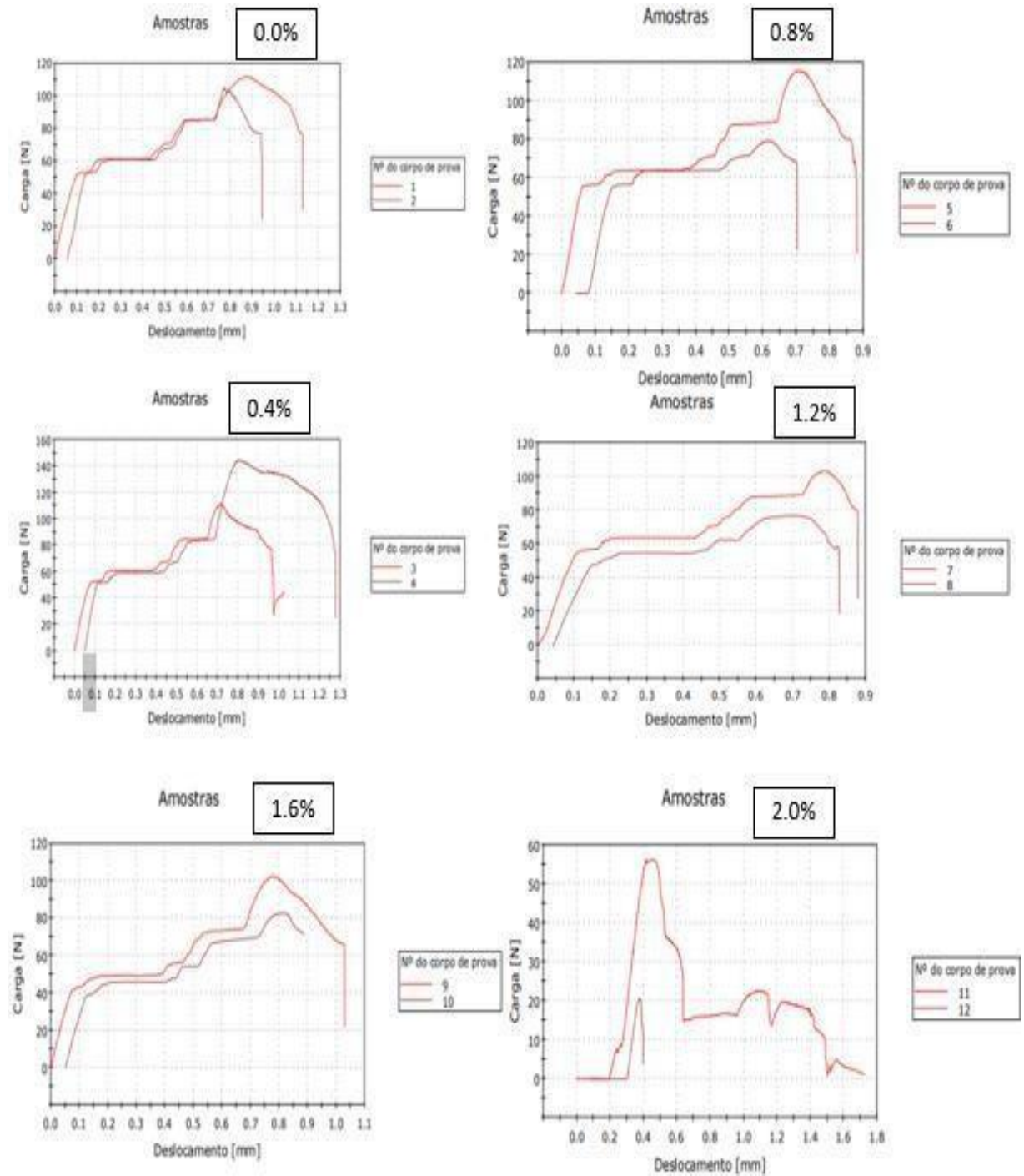
4.7 Resultado e discussão do teste de cisalhamento

Para determinar a força de cisalhamento a partir da FIGURA 24 dos gráficos fornecidos pelo ensaio, precisamos entender o que os eixos representam.

- O eixo y está rotulado “Carga (N)”, que representa a força aplicada.
- O eixo x está rotulado “Deslocamento (mm)”, que representa a deformação.

Para ambos os gráficos, duas amostras foram ensaiadas do mesmo material. Ambas as curvas exibem uma carga máxima antes de uma queda súbita, o que indica mudança no comportamento do material sob tensão.

Figura 24: Resultados do ensaio de cisalhamento.



Fonte: Autor, 2025.

A tabela 13 demonstra de forma organizada os dados coletados a partir dos gráficos fornecidos do ensaio.

Tabela 13 - Medidas de cisalhamento das amostras de liga eutéticas com NPsCu.

Amostras	% NPsCu	FORÇA (N)	MÉDIA (N)
1	0.0	111	108
2		105	
3	0.4	111	127.5
4		144	
5	0.8	116	97
6		79	
7	1.2	103	89.5
8		76	
9	1.6	102	92
10		82	
11	2.0	56	38
12		20	

Fonte: Autor, 2025.

Segundo o [77], a adição adequada de NPsCu na solda é capaz de aprimorar as propriedades mecânicas. Quando o teor de NPsCu está em 0.0% a 0.8%, a resistência ao cisalhamento aumenta. A liga eutética atinge o valor máximo de 144 N, no entanto quando a quantidade é superior a 1.6% NPsCu, as propriedades mecânicas não são ideais, prejudicando a confiabilidade da liga.

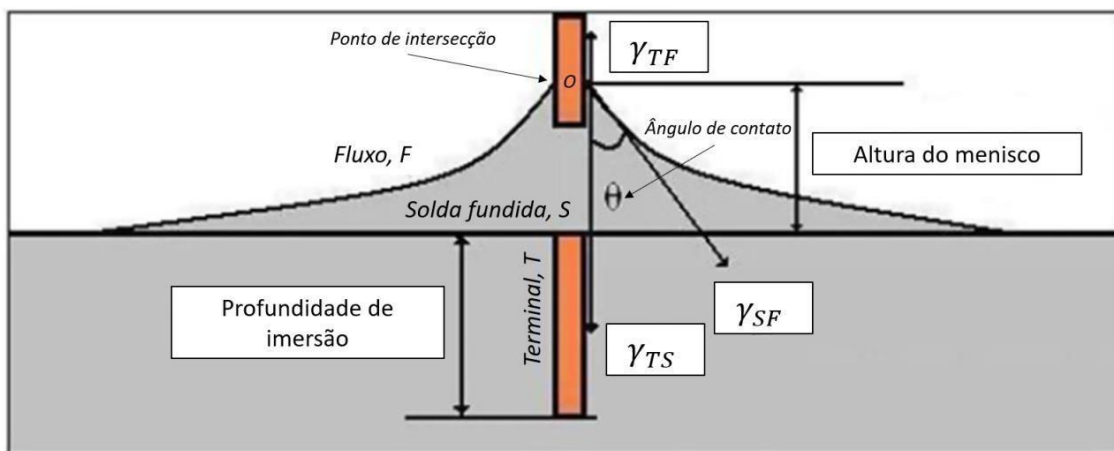
4.6 Teste de molhamento para os nanocompósitos Sn-Bi/NPsCu

O molhamento ocorre quando as forças entre o material de solda e o material base são maiores do que as forças de coesão. Quando há um bom molhamento da solda e estado líquido no terminal a solda se espalha uniformemente sobre a superfície, formando um ângulo de contato (θ) pequeno. A Figura 25 mostra o diagrama de equilíbrio de vetores de tensões superficiais

Consideremos um terminal de cobre sendo adicionado em uma pasta de solda líquida repousando, conforme esboçado na Figura 25. Com efeito, os três componentes, uma fase sólida terminal (T), uma fase de solda líquida (S) e uma fase de Fluxo (F), são referidos como um sistema termodinâmico. Após o sistema atingir o equilíbrio termodinâmico, sem nenhuma reação química adicional, todas as três fases se encontram no ponto de intersecção "O". O ângulo formado entre a solda fundida S e T é chamado de ângulo de contato. Na condição preferencial, o ângulo de contato da solda é menor que 90° ; um ângulo de exatamente 90° é aceitável, mas um ângulo de contato da solda que exceda 90° deve ser classificado como uma

junta de solda não molhada e inaceitável [78]. Havia três forças (energias de superfície) atuando no ponto de intersecção “O” para levar esse sistema ao equilíbrio. O vetor γ_{SF} desempenha um papel importante na molhagem, assim como a tensão superficial entre as fases S e F, que reagem tangencialmente à curvatura S (força coesiva), [79]. Assim, essa força coesiva tende a minimizar a superfície da solda líquida durante o ambiente de refluxo na presença do fluxo.

Figura 25: esquema de equilíbrio de forças.



Fonte: J. Shen e Y. C. Chan, 2009.

Para comprovar o molhamento do terminal de cobre com a solda Sn-Bi com e sem a presença de nanopartículas, foram realizados testes de equilíbrio de força de molhabilidade [80]. Curvas típicas de força de molhagem-tempo são mostradas na Figura 26. A força máxima de molhagem total foi calculada subtraindo a força de empuxo (exercida pela solda deslocada pelo volume do substrato imerso) da força de tensão superficial como mostra a equação:

$$F_w = P \cdot \gamma_{SF} \cdot \cos\theta - \rho \cdot g \cdot V \quad (4)$$

Onde F_w é a força de molhagem, P é o comprimento do perímetro do substrato submerso, ρ é a densidade da solda, g é a aceleração devido à gravidade e V é o volume do substrato imerso.

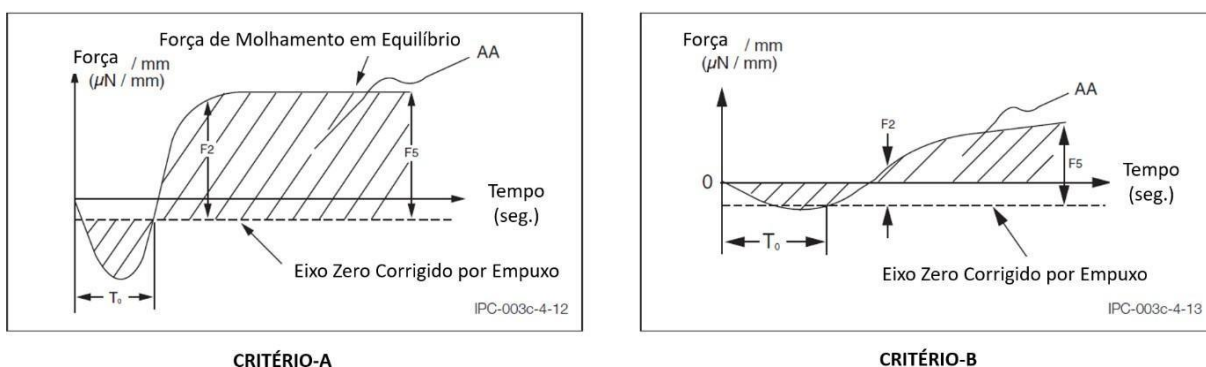
A área sobre a curva pode ser calculada utilizando a equação (5) segundo a norma IPC.

$$AA = \text{Força máxima de molhamento} \times \text{tempo} - \text{Empuxo} \times \text{tempo} \quad (5)$$

$$AA = \text{Força máxima de molhamento} \times \text{tempo} - (\rho \cdot g \cdot V) \times \text{tempo} \quad (6)$$

A Tabela 14 mostra os critérios sugeridos pela norma IPC J-STD-003C-WAM1&2 em que foram estabelecidos em um formato de avaliação de dois níveis, sendo o CRITÉRIO-A mais rigoroso. Espera-se que os componentes que atendem aos critérios sugeridos pelo CRITÉRIO-A tenham uma janela de processo de soldagem mais ampla do que os componentes que atendem aos critérios sugeridos pelo CRITÉRIO-B. Observa-se que as amostras de soldas que atendem ao CRITÉRIO-B podem ser completamente aceitáveis para uma janela de processo ampla. Neste trabalho adotaremos os dois critérios (CRITÉRIO-A / CRITÉRIO-B) para avaliação dos nanocompósitos.

Figura 26: Comportamento da força de molhagem.



Fonte: Norma IPC J-STD-003C-WAM1&2.

Tabela 14: Resumo da Norma IPC para os critérios das curvas de Molhamentos.

Parâmetro	Descrição	Critério A (Rigoroso)	Critério B (Aceitável)
T_0	Tempo até cruzar o eixo zero de flutuabilidade (Força de empuxo)	≤ 1 s	≤ 2 s
F2	Força de molhamento aos 2 s	$\geq 25\%$ da força máxima teórica	Valor positivo até 2 s
F5	Força de molhamento aos 5 s	$\geq F2$	$\geq F2$
AA	Área integrada sob a curva	$\geq$ valor calculado com 50% da força máx. Teórica	> 0

Fonte: Norma IPC J-STD-003C-WAM1&2.

O **Set A** é mais rigoroso e representa alta qualidade e confiabilidade no processo de soldagem. O **Set B** é mais permissivo, ainda adequado para muitas aplicações industriais.

Para cada amostra foram realizados dois ensaios de molhamento, a primeira amostra foi a de concentração de 0.0% onde a taxa de aprovação foi de 100%, onde todos os critérios de aprovação foram alcançados, isso levando em consideração a norma IPC J-STD-003C-WAM1&2.

- **Tempo de Molhamento (Ta):**
Set A (A- Ta): < 1.00 s.
Set B (B- Ta): < 2.00 s.
- **Força de Molhamento em 2.00s (F1):**
Set A (A- F1@ 2.00 s): ≥ 0.394 mN.
Set B (B- F1@ 2.00 s): ≥ 0.000 mN.
- **Força de Molhamento em 5.00s (F2):**
Set A (A- F2@ 5.00 s): $\geq 0.9 \cdot F1$ mN.
Set B (B- F2@ 5.00 s): $\geq 0.9 F1$ mN.
- **Área e superfície (Surface AA):**
Set A (A- Surface AA): ≥ 2.0 mN*s.
Set B (B- Surface AA): ≥ 0.0 mN*s.

Detalhes dos Resultados Individuais (PIN-SnBi:47 e PIN-SnBi:47):

- **PIN-SnBi :47:**

- A-Ta: 0.07 s. (PASSOU, pois $< 1.00s$)
- A-F1: 0.425 mN. (PASSOU, pois ≥ 0.394 mN)
- A-F2: 0.402 mN. (PASSOU, pois $\geq 0.9 * 0.425$ mN = 0.3825 mN)
- A-Surface AA: 1.9 mNs. (*FALHOU, pois não é > 2.0 mNs*)
- **Resultado (Set A):** Falhou (Failed). *Apesar dos bons tempos e forças, a área de superfície não atendeu ao critério mínimo para o Set A.*
- B-Ta: 0.07 s. (PASSOU, pois $< 2.00s$)
- B-F1: 0.425 mN. (PASSOU, pois ≥ 0.000 mN)
- B-F2: 0.402 mN. (PASSOU, pois $\geq 0.9 * 0.425$ mN = 0.3825 mN)
- B-Surface AA: 1.9 mNs. (*PASSOU, pois > 0.0 mNs*)
- **Resultado (Set B):** Passou (Passed).

- **PIN-SnBi :47:**

- A-Ta: 0.51 s. (PASSOU, pois $< 1.00s$)
- A-F1: 0.347 mN. (*FALHOU, pois não é ≥ 0.394 mN*)
- A-F2: 0.367 mN. (PASSOU, pois $\geq 0.9 * 0.347$ mN = 0.3123 mN)
- A-Surface AA: 1.6 mNs. (*FALHOU, pois não é > 2.0 mNs*)
- **Resultado (Set A):** Falhou (Failed).
- B-Ta: 0.51 s. (PASSOU, pois $< 2.00s$)
- B-F1: 0.347 mN. (PASSOU, pois ≥ 0.000 mN)
- B-F2: 0.367 mN. (PASSOU, pois $\geq 0.9 * 0.347$ mN = 0.3123 mN)
- B-Surface AA: 1.6 mNs. (*PASSOU, pois > 0.0 mNs*)
- **Resultado (Set B):** Passou (Passed).

Todas as outras amostras seguiram esse mesmo método de critério, a Figura 27, mostra as imagens gerada dos gráficos no momento do ensaio, obedecendo a ordem e concentração de NPsCu %. A segunda melhor amostra que passou no teste foi de concentração de NPsCu 2.0% que teve 50% de aprovação no ensaio de molhamento, segue abaixo os resultados da amostra, MA Fatah Mukhtar et al.

Detalhes dos Resultados Individuais (PIN-SnBi:47 e PIN-SnBi :47):

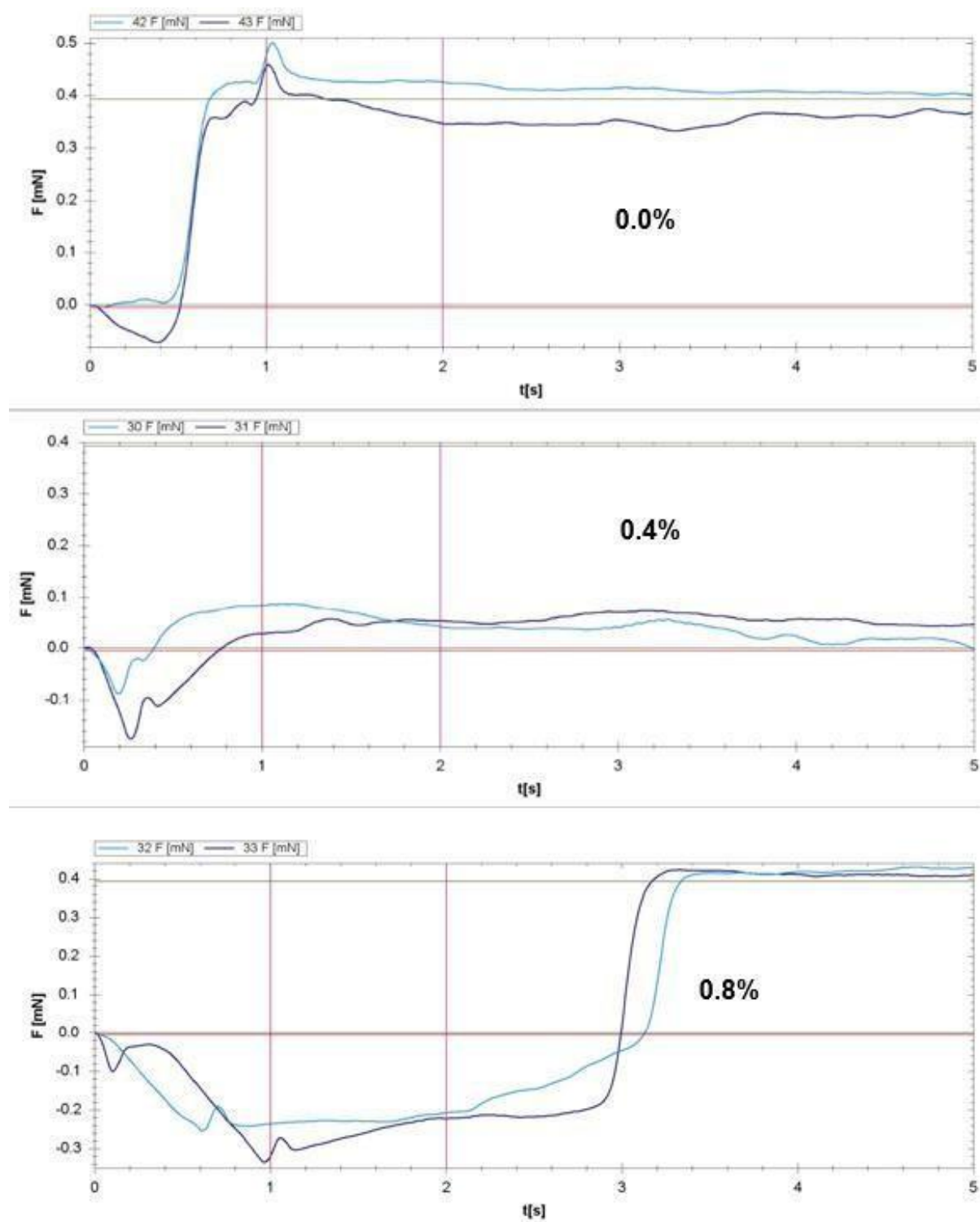
- **PIN-SnBi:47:**

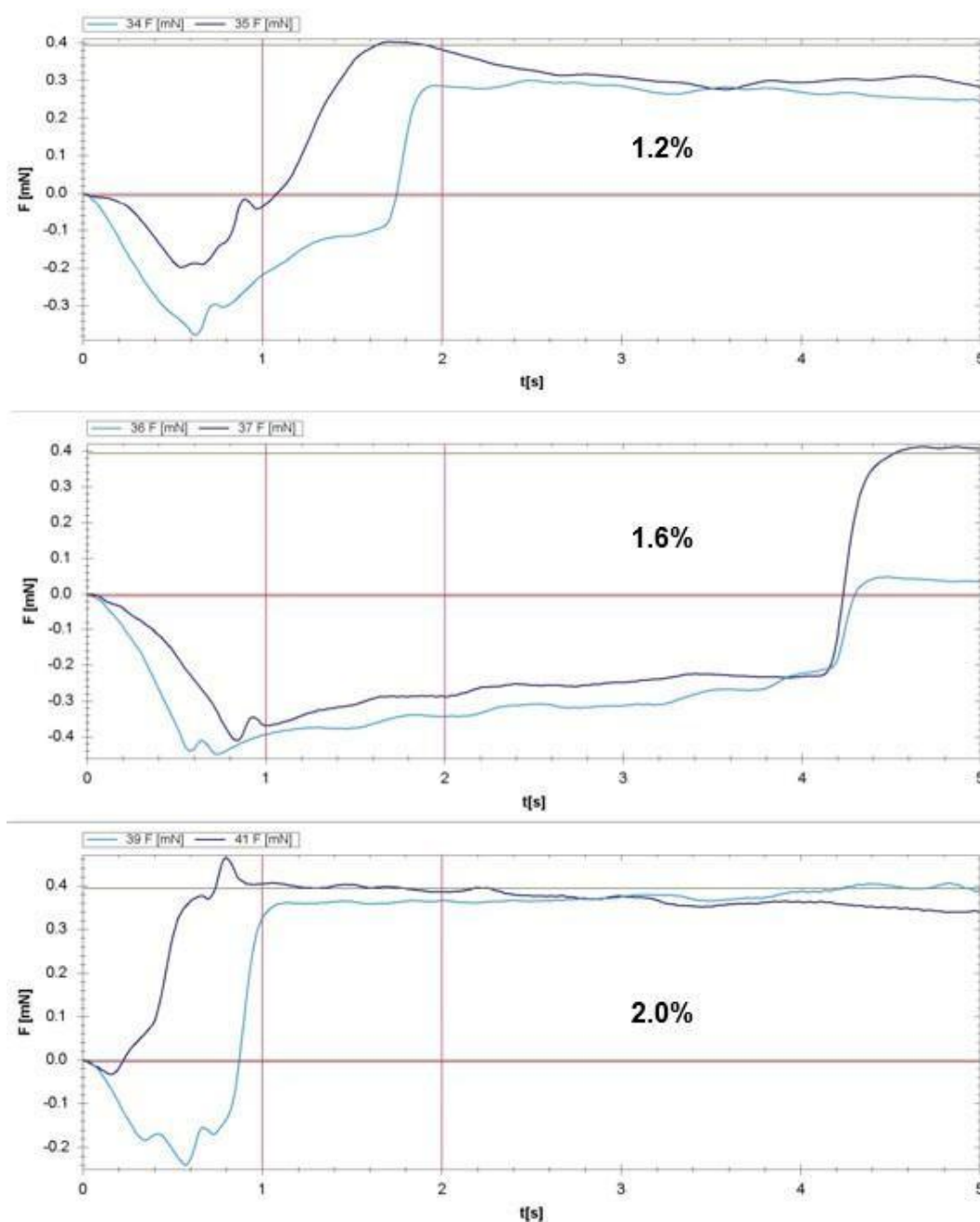
- A-Ta: 0.87 s. (PASSOU, pois é <1.00s).
- A-F1: 0.365 mN. (FALHOU, pois não é $\geq 0.394\text{mN}$).
- A-F2: 0.388 mN. (PASSOU, pois é $\geq 0.9 \times 0.365\text{mN} = 0.3285\text{mN}$).
- A-Surface AA: 1.4 mN*s. (FALHOU, pois não é $> 2.0\text{mN*s}$).
- **Resultado (Set A):** Falhou (Failed).
- B-Ta: 0.87 s. (PASSOU, pois é <2.00s).
- B-F1: 0.365 mN. (PASSOU, pois é $\geq 0.000\text{mN}$).
- B-F2: 0.388 mN. (PASSOU, pois é $\geq 0.9 \times 0.365\text{mN} = 0.3285\text{mN}$).
- B-Surface AA: 1.4 mN*s. (PASSOU, pois é $> 0.0\text{mN*s}$).
- **Resultado (Set B):** Passou (Passed).

- **PIN-SnBi :58:**

- A-Ta: 0.22 s. (PASSOU, pois é <1.00s).
- A-F1: 0.385 mN. (FALHOU, pois não é $\geq 0.394\text{mN}$).
- A-F2: 0.340 mN. (FALHOU, pois não é $\geq 0.9 \times 0.385\text{mN} = 0.3465\text{mN}$).
- A-Surface AA: 1.7 mN*s. (FALHOU, pois não é $> 2.0\text{mN*s}$).
- **Resultado (Set A):** Falhou (Failed).
- B-Ta: 0.22 s. (PASSOU, pois é <2.00s).
- B-F1: 0.385 mN. (PASSOU, pois é $\geq 0.000\text{mN}$).
- B-F2: 0.340 mN. (FALHOU, pois não é $\geq 0.9 \times 0.385\text{mN} = 0.3465\text{mN}$).
- B-Surface AA: 1.7 mN*s. (PASSOU, pois é $> 0.0\text{mN*s}$).
- **Resultado (Set B):** Falhou (Failed).

Figura 27: Imagem dos gráficos gerados no momento do teste de molhamento.





Fonte: Autor, 2025.

4.6.1 A análise e comentários dos gráficos

A figura 27 do ensaio, mostra as curvas de molhamento para as amostras PIN-SnBi :42 e PIN-SnBi :43, com 0.0% de NPsCu.

- A curva de 42 F [mN] demonstra um rápido molhamento, atingindo e se mantendo acima da linha de 0.394 mN (critério A-F1).
- A curva de 43 F [mN] também mostra um bom molhamento, embora com um pico de força ligeiramente menor e uma repulsão inicial mais evidente.

Melhora Notável: A taxa de aprovação saltou de 0.0% para 100.0%. Isso indica que, embora Set A ainda possa ter falhas (principalmente no critério de área de superfície), o molhamento geral (Set B) foi considerado aceitável para ambas as amostras, conforme mostra o Tabela 15.

Tabela 15: Análise das amostras Sn58Bi.

Parâmetro	Amostra 42	Amostra 43	Média
T_0 (A-Ta)	0.07 s ☒ (Set A)	0.51 s ☒ (Set A)	0.29 s
F2 (A-F1)	0.425 mN ☒ (Set A)	0.347 mN ☒ (Set A), ☒ (Set B)	0.386 mN
F5 (A-F2)	0.402 mN ☒ ($\geq F2$)	0.367 mN ☒ ($\geq F2$)	0.384 mN
AA (Área)	1.9 mN·s ☒ (Set A), ☒ (Set B)	1.6 mN·s ☒ (Set A), ☒ (Set B)	1.7 mN·s

Fonte: relatório do LBT210, 2025.

A figura 27 dos ensaios mostra as curvas de molhamento para as amostras PIN-SnBi:39 e PIN-SnBi :41, com 2.0% de NPsCu.

- A curva: 41 demonstra um molhamento muito rápido, atingindo forças positivas significativas em menos de 0.5 segundos e mantendo um platô de força de molhamento elevado.
- A curva: 39 também mostra um bom tempo de molhamento, embora com uma fase inicial negativa.

Este ensaio apresenta um resultado misto, com uma taxa de aprovação de 50.0%, o que é uma melhora significativa em relação aos ensaios das amostras 0.4%, 0.8%, 1.2% e 1.6%, que tiveram 0% de aprovação, mas ainda não é tão bom quanto o último ensaio de 2.0% NPsCu (100% de aprovação).

- **PIN-SnBi:39:** Esta amostra teve um bom tempo de molhamento (0.87s) e passou em todos os critérios do Set B. A única falha para o Set A foi no A-F1 (força de molhamento em 2s ligeiramente abaixo do mínimo exigido) e, consequentemente, na Área de Superfície (A-Surface AA). O gráfico mostra que a força de molhamento para :39 é consistentemente boa após o molhamento inicial.
- **PIN-SnBi :41:** Esta amostra teve um tempo de molhamento excelente (0.22s), sendo a mais rápida entre as duas. No entanto, ela falhou no critério A-F1 por

pouco (0.385 mN vs. 0.394 mN exigido) e falhou no critério A-F2 e B-F2 (Força em 5s) e também no critério A-Surface AA. O gráfico para :41 mostra um molhamento muito rápido e forte, mas uma leve queda na força de molhamento após o pico inicial, o que pode ter levado à falha no critério F2 e A-Surface AA.

Quanto as demais amostras que foram ensaiadas no teste de molhamento apresentaram resultados parciais incompletos e falhas na execução do teste e por isso não serão comentadas, pois necessitará repetir o teste de molhamento com as respectivas amostras, por esse motivo não foram comentadas nos resultados.

4.7 Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A caracterização térmica de ligas à base SnBi por meio de análise termogravimétrica (TGA) e Calorimetria exploratória diferencial (DSC) permite a obtenção de informação relevante acerca de suas propriedades térmicas. Em um gráfico de análise térmica, como os obtidos por DSC, os picos exotérmicos e endotérmicos são representações visuais de como o material reage ao calor. Um pico endotérmico quando em direção negativa, indica que o material está absorvendo calor do ambiente, como acontece quando uma liga eutética funde. Isso significa que a liga precisa de energia para passar de fase sólida para a fase líquida.

Já um pico exotérmico aponta em direção ao positivo e mostra que o material está liberando calor para o ambiente, um exemplo clássico é a recristalização de uma liga eutética de SnBi e Cu à medida que ela solidifica. Esses picos são fundamentais para entender as transições e reações que ocorrem em uma liga quando aquecida ou resfriada.

O ponto de fusão segundo [82], de solda deve ser a primeira propriedade a ser considerado no processo de fabricação. A Figura 28 dos gráficos produzidos por ensaio térmico de DSC o pico 1 endotérmico que se repete nas outras imagens de gráficos ensaiados com teores diferentes de NPsCu adicionadas, esse pico representa o ponto de fusão da liga eutética Sn-Bi-Cu, como já mencionado no referencial teórico as ligas eutéticas tendem com a esta em ponto de fusão a 138 °C.

No gráfico que corresponde a amostra com 0.0% de cobre, fica bem claro o aparecimento de dois picos endotérmicos o primeiro corresponde a perda ou evaporação do fluxo que a pasta possui algo em torno de 90°C a 100°C, o segundo

pico endotérmico e um pouco maior e mais acentuado em relação ao primeiro já mencionado. Esse pico ocorre a uma temperatura de aproximadamente 130°C, esse é o exato ponto de fusão do Sn-Bi, [81].

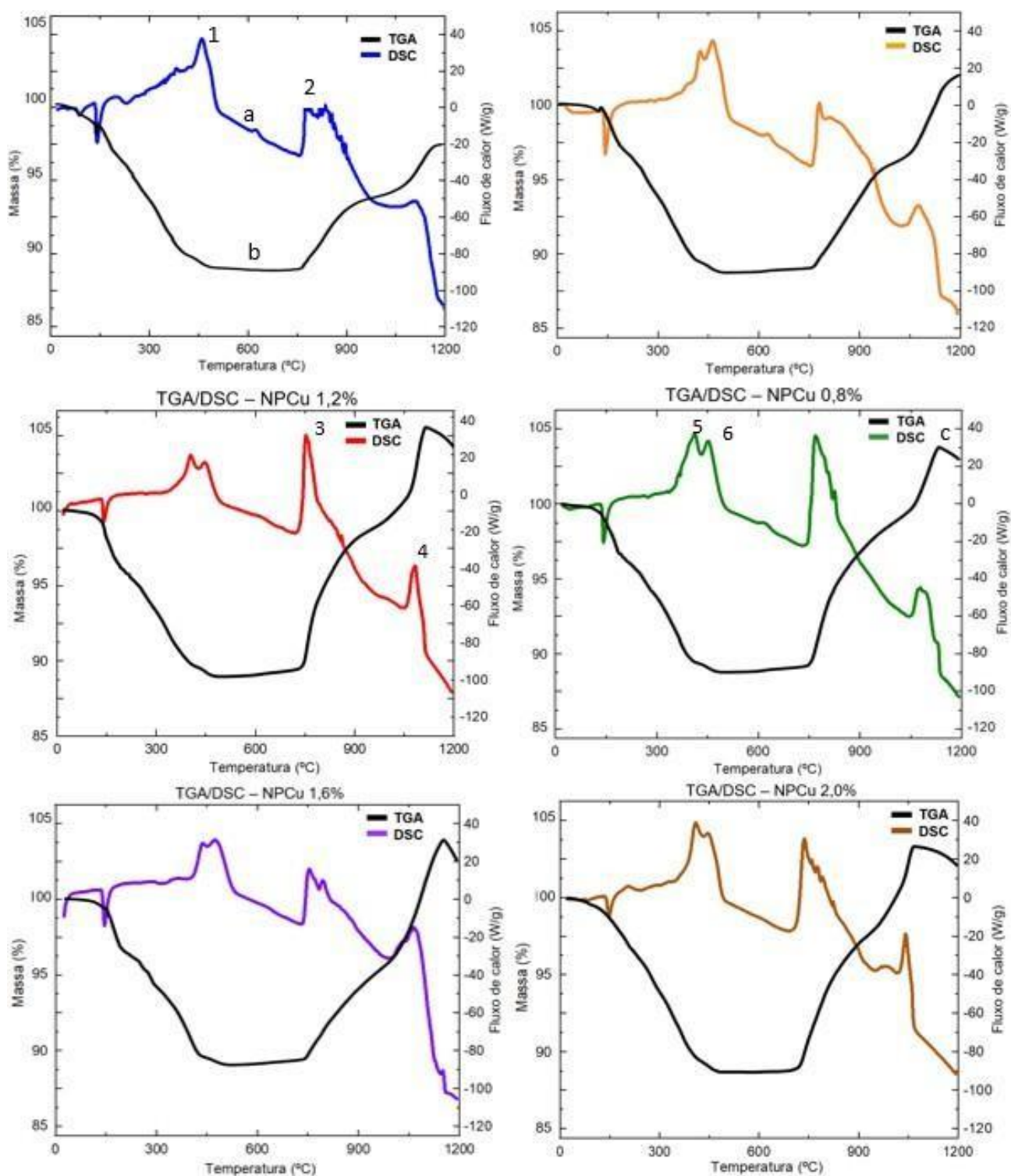
Após o ponto de fusão os gráficos apontam para um pico exotérmico, esse varia em torno de 400°C e possivelmente de algum componente puro, a alta temperatura alcançada pode estar promovendo a reação em estado sólido entre componentes NPsCu e os elementos de liga, levando a formação de uma nova fase intermetálica ou composto. A formação de ligações e a reorganização atômica para formar uma estrutura pode liberar calor, resultando no aparecimento do primeiro pico exotérmico visto nas figuras 28, [47].

É importante notar os picos exotérmicos em comuns com todos os gráficos analisados, podem estar ligados a alguns fatores, mais podemos aqui dizer que a causa mais provável é a queima de algum contaminante que estava na pasta ou a oxidação do material ou ainda mais provável a liberação de gases.

Em materiais com nanopartículas e resíduos de síntese esse, é comum ver múltiplos eventos de queima à medida que a temperatura aumenta, cada um corresponde à degradação de diferentes tipos de resíduos orgânicos ou carbono com diferentes estabilizantes térmicos.

É possível que, durante o aquecimento, as nanopartículas de cobre reajam com os componentes da liga ou se oxidem antes de atingirem seu ponto de fusão, ou que estejam tão intimamente ligadas à fase eutética que seu comportamento de fusão não seja visível como um pico separado.

Figura 28: Análise térmica por TGA/DSC com percentuais de nanopartículas de cobre (% NPsCu).



Fonte: Autor, 2025.

CONCLUSÃO

O presente estudo teve como objetivo avaliar os efeitos da adição de nanopartículas de cobre (Cu) na liga eutética Sn-58Bi, com foco nas propriedades mecânicas, elétricas e térmicas do material resultante. Os resultados obtidos permitiram concluir que a incorporação controlada de nanopartículas representa uma estratégia eficiente para superar algumas das limitações intrínsecas da liga Sn-58Bi, especialmente em aplicações voltadas à soldagem de componentes eletrônicos em placas de circuito impresso (PCI).

Do ponto de vista elétrico, observou-se um ganho significativo na condutividade das amostras que receberam concentrações intermediárias de Cu, particularmente nas faixas de 0,8% e 1,6%. Esse comportamento evidencia a possibilidade de melhorar o desempenho da liga sem comprometer sua estrutura ou estabilidade térmica. O aumento da condutividade pode ser atribuído à atuação das nanopartículas como caminhos preferenciais para a condução elétrica, reduzindo a resistividade global do material.

No aspecto mecânico, os ensaios de microdureza e cisalhamento mostraram que a presença das nanopartículas contribuiu para o refinamento da microestrutura da liga, promovendo a formação de fases intermetálicas mais homogêneas e melhor distribuídas. Tais modificações favoreceram o aumento da dureza e da resistência mecânica, dois requisitos essenciais para garantir a confiabilidade das juntas soldadas em aplicações submetidas a esforços térmicos e vibracionais.

As análises térmicas por DSC e TGA revelaram que a adição de Cu não provocou alterações drásticas no ponto de fusão da liga base, o que é um fator positivo do ponto de vista industrial, pois permite a manutenção dos parâmetros convencionais de processamento em fornos de refusão. Além disso, os ensaios de molhabilidade demonstraram que, embora o bismuto tenda a reduzir a capacidade de espalhamento da solda, a presença das nanopartículas atenuou esse efeito, garantindo adesão satisfatória entre os substratos.

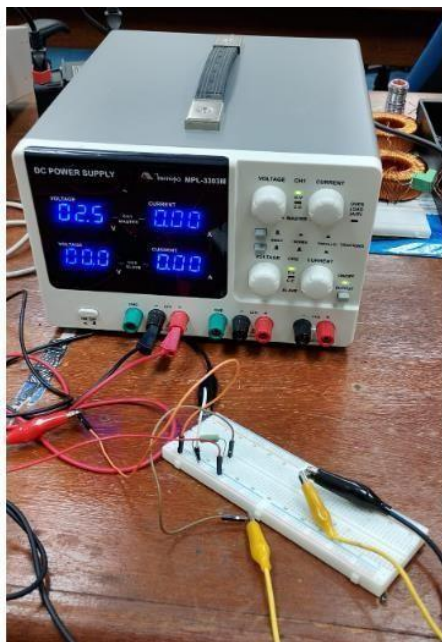
A observação das microestruturas evidenciou uma evolução favorável da morfologia da liga, com grãos mais finos e distribuição mais regular das fases, o que reforça a hipótese de que as nanopartículas de Cu atuam como núcleos de nucleação durante o processo de solidificação.

Apesar dos resultados positivos, é importante destacar que concentrações elevadas de Cu (acima de 2,0%) podem induzir à aglomeração de partículas e à formação de regiões heterogêneas, comprometendo a integridade da junta soldada. Dessa forma, recomenda-se o uso de técnicas de dispersão mais avançadas, como agitação ultrassônica ou moagem de alta energia, visando uma distribuição mais uniforme das nanopartículas na matriz metálica.

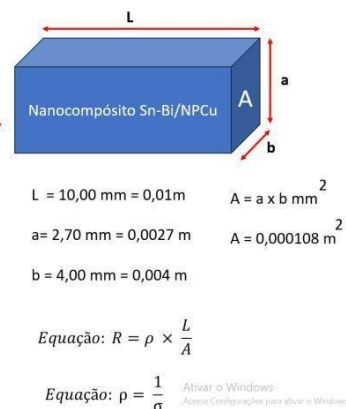
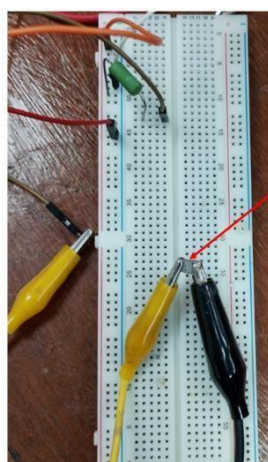
ANEXO I

A Figura 1 mostra o equipamento e seu aparato para a medida da resistividade elétrica dos nanocompósitos. Pela figura observa-se a metodologia de medição. A Tabela 1 mostra os dados obtidos das medidas da resistividade utilizando o equipamento DC POWER SUPPLY. Para calcular a resistividade (ρ) foi utilizada a equação mostrada na Figura 1b sendo “R” a resistência medida no equipamento do nanocompósito.

Figura 1: (a) Mostra o equipamento DC POWER SUPPLY (MPL-3303M, Minipa) utilizado para a medição da resistividade elétrica, (b) Amostra sendo medida a resistividade em que são necessárias as medidas das dimensões comprimento e arestas “a” e “b” para que se calcule a área da seção transversal “A”.



(A)



(B)

Fonte: autor, 2025.

Tabela 1: Medidas elétricas obtidas a partir de experimentos no laboratório de controle.

Tensão V_s	Tensão V_{R2} (V)	$R_2 \Omega$	$\rho \Omega \cdot m$	$\sigma S/m$
1	7	0,705	$7,614 \times 10^{-4}$	1.313,370
2,5	17	0,684	$7,387 \times 10^{-4}$	1.353,729
5	36	0,725	$7,830 \times 10^{-4}$	1.277,139
10	74	0,745	$8,046 \times 10^{-4}$	1.242,853
MATERIAL 0.4% de NPCu				
Tensão V_s	Tensão V_{R2}	R_2	$\rho \Omega \cdot m$	Σ
1	7	0,705	$7,614 \times 10^{-4}$	1.313,370
2,5	18	0,725	$7,830 \times 10^{-4}$	1.277,139
5	37	0,745	$8,046 \times 10^{-4}$	1.242,853
10	77	0,776	$8,380 \times 10^{-4}$	1.193,317
MATERIAL 0.8%				
Tensão V_s	Tensão V_{R2}	R_2	$\rho \Omega \cdot m$	Σ
1	6	0,603	$6,512 \times 10^{-4}$	1.535,626
2,5	15	0,603	$6,512 \times 10^{-4}$	1.535,626
5	32	0,644	$6,955 \times 10^{-4}$	1.437,814
10	67	0,674	$7,279 \times 10^{-4}$	1.373,815
MATERIAL 1.2%				
Tensão V_s	Tensão V_{R2}	R_2	$\rho \Omega \cdot m$	Σ
1	7	0,705	$7,614 \times 10^{-4}$	1.313,370
2,5	18	0,725	$7,830 \times 10^{-4}$	1.277,139
5	37	0,745	$8,046 \times 10^{-4}$	1.242,853
10	75	0,755	$8,154 \times 10^{-4}$	1.226,391
MATERIAL 1.6%				
Tensão V_s	Tensão V_{R2}	R_2	$\rho \Omega \cdot m$	Σ
1	6	0,603	$6,512 \times 10^{-4}$	1.535,626
2,5	16	0,644	$6,955 \times 10^{-4}$	1.437,814
5	34	0,684	$7,387 \times 10^{-4}$	1.353,729
10	71	0,715	$7,722 \times 10^{-4}$	1.295,001
MATERIAL 2.0%				
Tensão V_s	Tensão V_{R2}	R_2	$\rho \Omega \cdot m$	Σ
1	6	0,603	$6,512 \times 10^{-4}$	1.535,626
2,5	17	0,684	$7,387 \times 10^{-4}$	1.353,729
5	35	0,705	$7,614 \times 10^{-4}$	1.313,370
10	73	0,735	$7,938 \times 10^{-4}$	1.259,763

Fonte: (Autor, 2024).

REFERÊNCIAS

- [1] Y. Liu, K.N. Tu, Low melting point solders based on Sn, Bi, and in elements, *Mater. Today Adv.* 8 (2020), 100115, <https://doi.org/10.1016/J.MTADV.2020.100115>.
- [2] M. O, H. Fujita, E. Kobayashi, M. Kajihara, Kinetics and thermodynamics of compound growth due to reactive diffusion between solid Cu and binary Bi-Sn alloys, *J. Mol. Liq.* 348 (2022), <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118063>.
- [3] F. Hadian, S. Panta, J. Flores, E.J. Cotts, The failure of Sn-Bi-based solder joints due to current stressing, *J. Electron. Mater.* 52 (2023), <https://doi.org/10.1007/s11664-022-10086-y>.
- [4] S.A. Belyakov, J. Xian, G. Zeng, K. Sweatman, T. Nishimura, T. Akaiwa, C. M. Gourlay, Precipitation and coarsening of bismuth plates in Sn-Ag-Cu-Bi and Sn-Cu-Ni-Bi solder joints, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 30 (2019), <https://doi.org/10.1007/s10854-018-0302-8>.
- [5] G. Wen, D.U. Lee, B. Ren, F.M. Hassan, G. Jiang, Z.P. Cano, J. Gostick, E. Croiset, Z. Bai, L. Yang, Z. Chen, Orbital interactions in Bi-Sn bimetallic electrocatalysts for highly selective electrochemical CO₂ reduction toward formate production, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018), <https://doi.org/10.1002/aenm.201802427>.
- [6] L. Zhang, Z. Liu, Inhibition of intermetallic compounds growth at Sn-58Bi/Cu interface bearing CuZnAl memory particles (2-6 μ m), *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 31 (2020) 2466-2480, <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02784-x>.
- [7] Dharma, POR I GB BUDI. Hamdi, M.ARIGA. ET; Os efeitos da adição de prata e índio, em soldas sem lead free. Abril, 2009.
- [8] MR Harrison, JH Vincent, HAH Steen, Solda por refluxo sem chumbo para montagem de eletrônicos, *Solda. Surfar. Monte.* 13 (2001) 21e38.
- [9] GJ Jackson, IJ Wilding, R. Boyle, MN Collins, E. Dalton, J. Punch, et al., Alternativa de solda SnZn para montagens de montagem em superfície sem Pb de baixo custo, em: SMTA International, 2012.
- [10] Wu, C. M. L., Yu, D. Q., Law, C. M. T., Wang, L. Properties of lead-free solder alloys with rare earth elements aditions. *Materials Science and Engineering R*, v.44, pp.1-44, 2004.

- [11] Lqes, Mudanças no universo das soldas!. Disponível em: http://lqes.iqm.unicamp.br/canal_cientifico/lqes_news/lqes_news_cit/lqes_news_2004/lqes_news_novidades_409.html Acessado em: 07/2007.
- [12] Socolowski, Norbert. "Lead free alloys and limitations for surface mount assembly." *Proceedings of Surface Mount International*, 1995, pp. 477-480.
- [13] Seelig, Karl. "A study of lead free solder alloys." *Circuit Assembly*, October 1995, pp. 46-48.
- [14] Wu, C. M. L., Yu, D. Q., Law, C. M. T., Wang, L. The properties os Sn-9Zn lead-free solder alloys doped with trace rare earth elements. *Journal of Electronic Materials*, v.31, (9), pp.921-927, 2002.
- [15] Li, Mingmao. Microestrutura e propriedades mecânicas de ligas eutéticas com adição de Cu/P., Julho; 2020.
- [16] 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*, v.11, pp.461-471, 2000B.
- [17] NAI S M L, WEI J, GUPTA M. Effect of carbon nanotubes on the shear strength and electrical resistivity of a lead-free solder [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2008, 37(4): 515–522.
- [18] NAI S M L, WEI J, GUPTA M. Lead-free solder reinforced with multi-walled crabon nanotubes [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2006, 35(7): 1518–1522.
- [19] KUMAR K M, KRIPESH V, TAY A A O. Single-wall carbon nanotube (SWCNT) functionalized Sn–Ag–Cu lead-free composite solders [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 450(1–2): 229–237.
- [20] SU G K, SAKAI T, KIM K. Influence of Ag addition to Sn–Bi eutectic alloy on microstructure and on mechanical properties [J]. *Journal of Japan Institute of Electronics Packaging*, 2003, 6(5): 414–419.
- [21] HISAAKI T, AKIRA Y, HIDEO H. Mechanical properties and solder joint relaibility of low-melting Sn–Bi–Cu lead free solder alloy [J]. *R&D Review of Toyota CRDL*, 2004, 39(2): 49–56.
- [22] ZHANG Q K, ZOU H F, ZHANG Z F. Improving tensile and fatigue properties of Sn–58Bi/Cu solder joints through alloying substrate [J]. *Materials Research Society*, 2010, 25(2): 303–314.

- [23] WANG J H, WEN L, ZHOU J W, CHUNG M. Mechanical properties and joint reliability improvement of Sn–Bi alloy [C]//Electronics Packaging Technology Conference. Singapore: IEEE, 2011, 13: 492–496.
- [24] ZHAI Q J, GAO Y L, GUAN W B, XU K D. Role of size and cooling rate in quenched droplet of SnBi eutectic alloy [J]. Materials Science and Engineering A, 2006, 441: 278–281.
- [25] LIANG Kun, TANG Xian-zhong, YU Li-jing, WANG Ni, HU Wen-cheng. Investigation of preparation and characteristics of Sn–Bi eutectic powders derived from a high shear mechanical approach [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(41): 9836–9841.
- [26] DONG Wen-xing, SHI YAO-wu, XIA Zhi-dong, LEI Yong-ping, GUO Fu. Effects of trace amounts of rare earth additions on microstructure and properties of Sn–Bi-based solder alloy [J]. Journal of Electronic Materials, 2008, 37(7): 982–991.
- [27] Prasad, Ray P. Surface mount technology 1 Ray Prasad. -- 2nd ed., 1997.
- [28] Spinelli, J. E. Influência da convecção no líquido nas variáveis térmicas e estruturais na solidificação descendente da ligas Sn-Pb. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2005, Tese de Doutorado.
- [29] Quaresma, J. M. V., Santos, C. A., Garcia, A. Correlation between unsteady-state solidification conditions, dendrite spacings and mechanical properties, Metallurgical and Materials Transactions, v. 31 A, pp. 3167-3178, 2000.
- [30] Osório, W. R. R., Santos, C. A., Quaresma, J. M. V., Garcia, A. Mechanical properties as a function of thermal parameters and microstructure of Zn-Al castings. *Journal of Materials Processing Technology*, v.143/44, n.C, pp.703 - 709, 2003.
- [31] 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 & Engineering. A, Structural Materials: properties, microstructure and processing. v. 421, p.245-253, 2006.
- [32] Chen, G., Li, X., Ma, J. Effect of thermal cycling on the growth of intermetallic compounds at the Sn-Zn-Bi-In-P lead-free solder/Cu interface. *Journal of Electronic Materials*, v.35, (10), pp.1873-1878, 2006.
- [33] Kim, Y. S., Kim, K. S., Hwang, C. W., Suganuma, K. Effect of composition and cooling rate on microstructure and tensile properties of Sn-Zn-Bi alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, v.352, pp.233-245, 2003.

- [34] Rosa, D. M. Estruturas celulares, transição celular/dendrítica e estruturas dendríticas na solidificação unidirecional transitória. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2007, Tese de Doutorado
- [35] J. F. Gomes, P. C. Albuquerque, R. M. Miranda and M. T. Freire. Determination of Airborne Nanoparticles from Welding Operations. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A: Current Issues*, 75:13-15; vol., pp. 747-755, 2012
- [36] ACEVEDO-DÁVILA, J. L. et al. Cobalt-based PTA coatings, effects of addition of TiC nanoparticles. *Vacuum*, v. 143, p. 14-22, 2017.
- [37] GARCIA, AMAURI. Influência das variáveis térmicas de solidificação na formação da macroestrutura e da microestrutura e correlação com propriedades decorrentes. **Revista Projeções**, v. 23, p. 13-32, 2005.
- [38] FATTAHI, M.; MOHAMMADY, M.; SAJJADI, N.; HONARMAND, M.; FATTAHI, Y.; AKHAVAN, S. Effect of TiC nanoparticles on the microstructure and mechanical properties of gas tungsten arc welded aluminum joints. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 217, p. 21- 29, 2015.
- [39] HANDBOOK, A. S. M. Volume 6: Welding, Brazing and Soldering. ASM International, v. 2603, 1993.
- [40] Lima, Ricardo Barbosa. Estudo de aplicação de processo Pin-in- Paste na montagem de placas de circuito impresso usando pasta de solda lead free (SAC), SÃO PAULO 2011. 110p.
- [41] Hutchins, c., and King, S. "The surface mount solder reflow process." *Printed Circuit Assembly*, April 1987, pp. 20-24.
- [42] Coombs, Clyde F.; *Printed Circuits Handbook*; Fifth Edition, McGraw-Hill, 2008.
- [43] Socolowski, Norbert. "Lead free alloys and limitations for surface mount assembly." *Proceedings of Surface Mount International*, 1995, pp. 477-480.
- [44] J-STD-004. Requirements for soldering fluxes. Available from IPC, Northbrook, IL.
- [45] Keeler, R. "Specialty solders outshine tin/lead in problem areas." *EP & P*, July 1987, pp. 45-47.
- [46] Jennie S. Hwang. "Solder/Screen Printing." *Surface Mount Technology*, March 1994, pp. 44-50.

- [47] KANLAYASIRI, Kannachai; ARIGA, Todashi. Effects of Ag nanoparticle addition on the properties of Sn-Bi-Ag solder joints. *Materials Science and Engineering: A*, v. 603, p. 97-104, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.11.040>.
- [48] YANG, Li et al. Effect of Cu nanoparticles on microstructure and thermal properties of Sn-Bi solder alloys. *Materials & Design*, v. 152, 2018, p. 61-70. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.04.009>.
- [49] CHENB, Zhong et al. Effect of Bi content on microstructure and mechanical properties of Sn-Bi solders. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 787, 2019, p. 1332-1339. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.189>.
- [50] SUN, Huayu et al. Microstructure and properties of Sn-Bi lead-free solder alloy with rare earth elements addition. *Materials Research Express*, v. 6, n. 9, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab2d3e>.
- [51] A. International e files indexed by mero, “Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens 1”.
- [52] A. International e files indexed by mero, “Standard Practice for Microetching Metals and Alloys 1”.
- [53] “2-1-01F-Microsectioning, Manual and Semi or Automatic”.
- [54] ASTM F1269-13, “Test Methods for Destructive Shear Testing of Ball Bonds”, 1º de janeiro de 2013, *ASTM International, West Conshohocken, PA*. doi: 10.1520/F1269-13.
- [55] “ASTM-E2546_-15-Instrumented-Indentation-Testing-한글”.
- [56] “IPC J-STD-002E-2017 - ABNT 1549”.
- [57] “JOINT INDUSTRY STANDARD Solderability Tests for Printed Boards”, 2017. [Online]. Disponível em: www.ipc.org
- [58] F. S. Oliveira, R. B. Cipriano, F. T. da Silva, E. C. Romão, e C. A. M. dos Santos, “Simple analytical method for determining electrical resistivity and sheet resistance using the van der Pauw procedure”, *Sci Rep*, vol. 10, nº 1, dez. 2020, doi: 10.1038/s41598-020-72097-1.
- [59] B. Ribeiro, E. C. Botelho, e M. L. Costa, “Estudo das propriedades elétricas e térmicas de compósitos nanoestruturados de poli(sulfeto de fenileno) reforçados com nanotubos de carbono”, *Polimeros*, vol. 25, nº 1, p. 94-100, jan. 2015, doi: 10.1590/0104-1428.1728.
- [60] D. Wu, C. Huang, Y. Ma, Y. Wang, F. Wang, e C. Guo, “Enhanced thermal conductivity of welding spots by coatings cupric acetate on copper nanoparticle

solders”, *Mater Res Express*, vol. 6, nº 8, maio 2019, doi: 10.1088/2053-1591/ab230d.

- [61] B. Illés, H. Choi, K. Szostak, J. Byun, e A. Skwarek, “Effects of CuO nanoparticles on SAC composite solder joints: Microstructural and DFT study”, *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 32, p. 609-620, set. 2024, doi: 10.1016/j.jmrt.2024.07.179.
- [62] L. Shen, P. Septiwerdani, e Z. Chen, “Elastic modulus, hardness and creep performance of SnBi alloys using nanoindentation”, *Materials Science and Engineering: A*, vol. 558, p. 253-258, dez. 2012, doi: 10.1016/j.msea.2012.07.120.
- [63] A. International, “ASM INTERNATIONAL ® The Materials Information Company”.
- [64] A. A. Zinn, R. M. Stoltenberg, J. Beddow, e J. Chang, “NanoCopper Based Solder-free Electronic Assembly Material”.
- [65] P. Zhang, S. Xue, J. Wang, P. Xue, S. Zhong, e W. Long, “Effect of nanoparticles addition on the microstructure and properties of lead-free solders: A review”, 1º de maio de 2019, *MDPI AG*. doi: 10.3390/app9102044.
- [66] Z. Cheng, L. Liu, S. Xu, M. Lu, e X. Wang, “Temperature dependence of electrical and thermal conduction in single silver nanowire”, *Sci Rep*, vol. 5, jun. 2015, doi: 10.1038/srep10718.
- [67] S. Zhang e Q. Chen, “Fabrication of MWCNT incorporated Sn-Bi composite”, *Compos B Eng*, vol. 58, p. 275-278, 2014, doi: 10.1016/j.compositesb.2013.10.044.
- [68] H. T. Kim e J. W. Yoon, “Effects of TiC nanoparticle addition on microstructures and mechanical properties of Sn-58Bi solder joints”, *Mater Today Commun*, vol. 40, ago. 2024, doi: 10.1016/j.mtcomm.2024.109860.
- [69] Y. Liu, H. Zhang, e F. Sun, “Solderability of SnBi-nano Cu solder pastes and microstructure of the solder joints”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 27, nº 3, p. 2235-2241, mar. 2016, doi: 10.1007/s10854-015-4016-x.
- [70] L. Shen, A. Q. Foo, S. Wang, e Z. Chen, “Enhancing creep resistance of SnBi solder alloy with non-reactive nano fillers: A study using nanoindentation”, *J Alloys Compd*, vol. 729, p. 498-506, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.09.177.
- [71] W. Zhu, W. Zhang, W. Zhou, e P. Wu, “Improved microstructure and mechanical properties for SnBi solder alloy by addition of Cr powders”, *J Alloys Compd*, vol. 789, p. 805-813, jun. 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.03.027.
- [72] D. C. Lin, T. S. Srivatsan, G. X. Wang, e R. Kovacevic, “Understanding the influence of copper nanoparticles on thermal characteristics and microstructural development of a tin-silver solder”, *J Mater Eng Perform*, vol. 16, nº 5, p. 647-654, out. 2007, doi: 10.1007/s11665-007-9092-5.
- [73] O. Mokhtari e H. Nishikawa, “Correlation between microstructure and mechanical properties of Sn-Bi-X solders”, *Materials Science and Engineering: A*, vol. 651, p. 831-839, jan. 2016, doi: 10.1016/j.msea.2015.11.038.

- [74] Y. Liu, H. Zhang, e F. Sun, "Solderability of SnBi-nano Cu solder pastes and microstructure of the solder joints", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 27, n° 3, p. 2235-2241, mar. 2016, doi: 10.1007/s10854-015-4016-x.
- [75] Z. Zhu, Y. C. Chan, Z. Chen, C. L. Gan, e F. Wu, "Effect of the size of carbon nanotubes (CNTs) on the microstructure and mechanical strength of CNTs-doped composite Sn_{0.3}Ag_{0.7}Cu-CNTs solder", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 727, p. 160-169, jun. 2018, doi: 10.1016/j.msea.2018.05.002.
- [76] F. Huo *et al.*, "Design of Ni-rGO reinforced Sn_{2.5}Ag_{0.7}Cu_{0.1}Ce composite solder based on micro-alloying and composite principles: Microstructure and properties", *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 31, p. 3591-3603, jul. 2024, doi: 10.1016/j.jmrt.2024.07.071.
- [77] HWANG, Jennie S. *Environment-friendly Electronics: Lead-Free Technology*. New York: Electrochemical Publications, 2001.
- [78] Srivalli Chellvarajoo*, M.Z.Abdullah <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.10.142>
- [79] KWANG-LUNG LIN^{1,2} and CHIA-LING SHIH¹ <https://doi.org/10.1007/s11664-003-0242-8>
- [80] Hongqin Wang, Fengjiang Wang, Feng Gao, Xin Ma, Yiyu Qian, [10.1016/j.jallcom.2006.06.076](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.06.076)
- [81] CHEN, Chen *et al.* Effect of Cu nanoparticles addition on Sn-58Bi lead-free solder: Microstructure, thermal and mechanical properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 31, n. 20, p. 17941-17952, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04210-3>.
- [82] LIU, Y.; TU, K. N. Low melting point solders based on Sn, Bi, and In elements. *Materials Today Advances*, v. 8, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2020.100115>.