



# Liga alternativa à base de zinco para soldagem lead free: Avaliação microestrutural e resistência mecânica

**Palavras-Chave:** Ligas Zn-Cu; Solidificação Unidirecional em Regime Transiente; Substitutos *Pb-free*; Propriedades Mecânicas; Microestrutura.

**Autores:**

**Aluno:** Júlio Borges Clemente, Unicamp

**Orientador:** Prof. Dr. Noé Cheung, Unicamp

**Co Orientadora:** Camila Konno, Unicamp

---

## INTRODUÇÃO:

A fim de substituir a liga de Sn-50%Pb, que, mesmo estando fadada ao desuso em decorrência de sua natureza tóxica e danosa ao meio ambiente e à saúde do ser humano, ainda é utilizada na soldagem de tubulações de latão, de sistemas de refrigeração de ar-condicionados domésticos (Abade, 2019). Neste trabalho, a liga hipoperitética Zn-2,2%Cu foi escolhida como uma liga *Pb-free*, como potencial substituta das atuais ligas comerciais, que contêm chumbo em sua composição (Cheng, 2017). A liga estudada apresenta características interessantes para soldagem de tubulações de latão por fazer parte do mesmo sistema de ligas Zn-Cu, além de auxiliar no reparo do processo de erosão e dezincificação causado pelos ciclos térmicos os quais as tubulações são submetidas quando aplicadas em condensadores (Xu, 2013). Dito isto, este trabalho tem como objetivo a caracterização da liga Zn-2.2%Cu por meio de cálculo dos parâmetros térmicos do processo de solidificação direcional, ensaios para avaliar propriedades mecânicas (microdureza Vickers,  $H_V$ ), bem como análise das macro e microestruturas, para posterior verificação da influência de fatores como espaçamento celular e parâmetros térmicos nos resultados de  $H_V$ . Para tanto, o lingote foi obtido por solidificação unidirecional ascendente em regime transiente de extração de calor, sobre um substrato de latão. Assim, foi utilizado um dispositivo de solidificação unidirecional (DSU), refrigerado à água para se alcançar taxas de resfriamento semelhantes àquelas que ocorrem na indústria, durante o processo de soldagem.

## METODOLOGIA:

### SOLIDIFICAÇÃO UNIDIRECIONAL E OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS TÉRMICOS:

Zinco comercialmente puro e Cobre eletrolítico, foram pesados estequiometricamente para compor a liga Zn-2,2%Cu e, posteriormente, solidificada por meio de um DSU. Neste tal dispositivo possui, uma lingoteira com termopares acoplados longitudinalmente realizando a aquisição e

registro dos dados térmicos ao longo do resfriamento (Brito, 2012). Neste processo, a extração de calor se dá por meio de um jato de água, na face inferior da lingoteira, onde foi acoplada uma chapa-molde de latão Zn-40%Cu, promovendo boas taxas de resfriamento e velocidades de crescimento, que variam ao longo do lingote (Garcia, 2007).

Para o cálculo dos parâmetros térmicos, foram utilizados os dados das temperaturas registradas a uma frequência de 5Hz para a posição de cada termopar. Com base no diagrama de fases do referido sistema, a temperatura *liquidus* ( $T_L$ ) da liga é 433°C. Assim, foram obtidos tempo de passagem da isoterma *liquidus* em cada termopar para o cálculo das taxas de resfriamento ( $\dot{T}$ ) e velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* ( $V_L$ ) (Brito, 2012).

### **ANÁLISE METALGRÁFICA:**

Uma vez obtido, o lingote foi seccionado longitudinalmente e uma das metades foi selecionada para a análise da macroestrutura, a fim de verificar a unidirecionalidade da solidificação da liga. A amostra foi lixada com lixas de granulação 100 a 600 mesh, e por fim atacada com Ácido Clorídrico diluído em Etanol (95ml etanol + 5ml HCl) (Brito, 2012).

Similarmente, para a avaliação da microestrutura, foram seccionadas amostras perpendicularmente ao fluxo de calor, lixadas e polidas sequencialmente até 1 $\mu$ m, para serem atacadas com o reagente *Palmerton* (40gCrO<sub>3</sub>; 1,5g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em 200ml de água destilada) por imersão durante 50s (Brito, 2012). As imagens analisadas foram obtidas por microscopia óptica e, com o auxílio do software ImageJ, foi possível realizar a medição do espaçamento celular médio relativo às posições 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, e assim quantificar o espaçamento celular.

### **AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS:**

Como a avaliação de propriedades mecânicas, foram realizados ensaios de microdureza Vickers ( $H_V$ ). Amostras transversais nas posições 5mm, 10mm, 20mm, 30mm, 40mm, 50mm, 60mm, 70mm e 80mm do lingote, a partir da base refrigerada, foram lixadas até o acabamento de 1200 mesh. Nos ensaios de  $H_V$  foram realizadas 40 indentações para cada posição com carga de 200 gf e um tempo de 15 segundos em um microdurômetro modelo Shimadzu HMV-2T.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO:**

### **PARÂMETROS TÉRMICOS:**

A figura 1a mostra o perfil térmico obtido durante a solidificação da liga estudada, após o acionamento da água. Conforme esperado, as curvas de T vs t referentes aos termopares mais próximos à base refrigerada apresentaram uma inclinação mais íngreme, mostrando que para estas posições a solidificação se deu de maneira mais rápida, diminuindo gradativamente a inclinação das curvas conforme o termopar fica mais distante da base. Isto, em decorrência da resistência térmica de acordo com o crescimento da camada sólida de metal, formada ao longo do processo. Informações de tempo (t) e temperatura (T), pelo procedimento descrito na metodologia, pôde-se ajustar o gráfico da posição da linha liquidus pelo tempo, mostrado na figura 1.

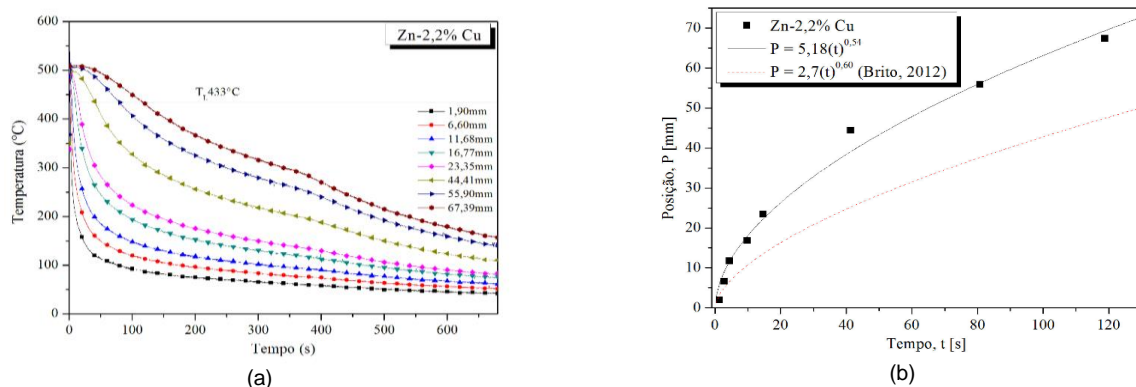


Figura 1 - a) Perfis térmicos da solidificação da liga Zn-2,2%Cu; b) Tempo (t) vs Posição da isoterma liquidus (P).

Ao analisar os gráficos de  $\dot{T}$  vs P ( figura 2a) e de  $V_L$  vs P (figura 2b) nota-se que tanto  $\dot{T}$  quanto  $V_L$  diminuem com o aumento de P. Tais fatos se devem à formação e crescimento gradual da massa do metal sólido atua como um agente de resistência térmica durante o processo, dificultando cada vez mais a extração de calor com o distanciamento da da base refrigerada. Comparando-se os resultados de  $\dot{T}$  e  $V_L$  vs P com as curvas obtidas por Brito (2012), observa-se que, para uma mesma posição, foram calculadas no presente trabalho,  $\dot{T}$  e  $V_L$  mais elevadas, do que as obtidas por Brito (2012). Visto que a composição da liga estudada pertence ao mesmo sistema de ligas do latão (Cu-Zn) utilizado como chapa-molde no processo de solidificação, acredita-se que a melhora na capacidade de extração de calor deve-se à afinidade de interação química e física entre a liga e a chapa-molde de latão, o que melhora o contato metal-molde do sistema, se comparado à utilização do substrato em aço, utilizado por Brito (2012).

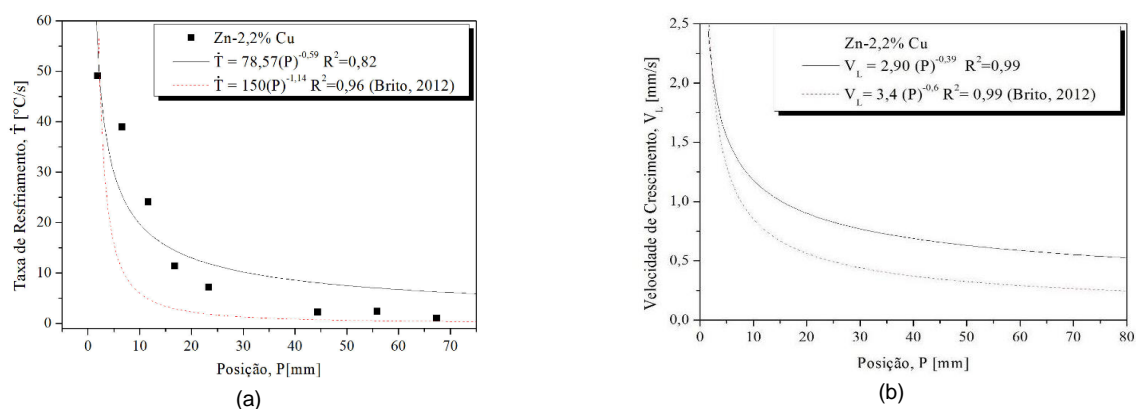


Figura 2 - a) Posição (P) vs Taxa de resfriamento ( $\dot{T}$ ); b) Posição (P) vs Velocidade de Crescimento ( $V_L$ ).

## ANÁLISE METALGRÁFICA:

Analisando a seção do lingote na qual foi realizada a análise metalográfica, pode-se observar, uma macroestrutura paralela ao fluxo de calor (Fig.3a), o que demonstra o caráter unidirecional da retirada de calor (Garcia, 2007).

Já a partir da observação das imagens metalográficas, pode-se constatar o crescimento competitivo de duas fases sólidas constituintes, bem como as encontradas em trabalhos realizados com diversas ligas de sistemas peritéticos: Zn-Cu (Brito, 2012; Ma, 2000), Pb-Bi (Hu, 2012), Ni-Al, Ti-Al (Chen, 2019). Dito isso, observou-se na morfologia da liga hipoperitética Zn-2,2%Cu dendritas

de uma fase  $\epsilon$  (rica em Cu) primária aprisionadas pelas células da fase  $\eta$  (matriz rica em Zn). Notou-se também, que para posições para as quais houve maiores taxas de resfriamento ocorreram morfologias mais refinadas (menores espaçamentos celulares) além de maior presença da fase primária aprisionada.

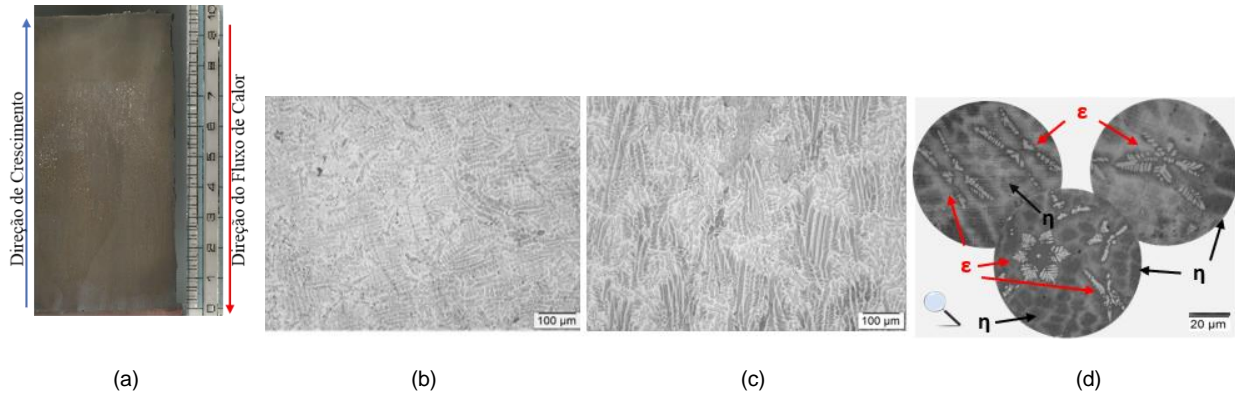


Figura 3 - a) Amostra para análise macroestrutural da liga Zn-2,2%Cu; b) Células da matriz  $\eta$  refinadas na secção transversal; c) Longitudinal; d) Detalhe microestrutural, dendritas equiaxiais  $\epsilon$  (indicadas por setas em vermelho) envolvidas pela matriz de  $\eta$  (indicadas por setas em preto).

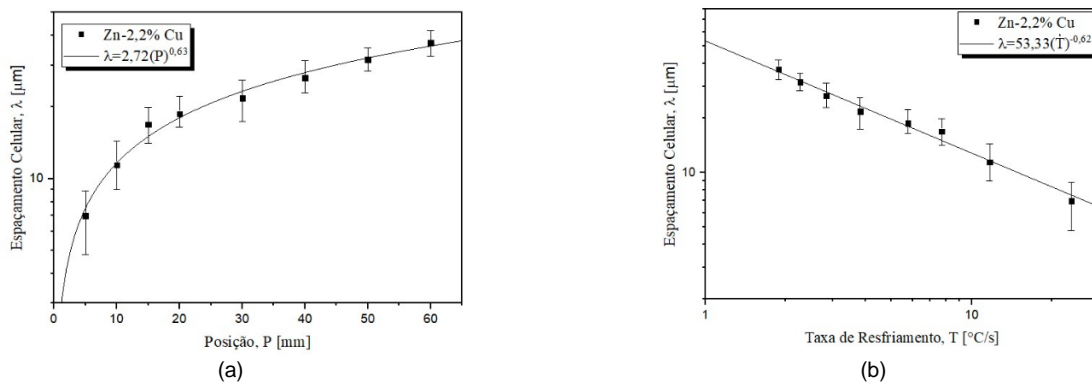


Figura 4 - a) Posição ( $P$ ) vs Espaçamento celular ( $\lambda$ ); b) Taxa de resfriamento ( $\dot{T}$ ) vs Espaçamento Celular ( $\lambda$ ).

### ENSAIOS DE MICRODUREZA:

O gráfico da figura 5a, apresenta a variação da dureza pela posição ao longo do lingote. A partir dele, nota-se que os valores para dureza ( $H_V$ ) decaem à medida em que se afasta da base refrigerada. Já a partir da figura 5b, observou-se que a dureza decai linearmente com a raiz quadrada do espaçamento ( $\lambda$ ). A equação do tipo Hall-Petch determinada para este caso é:  $H_V = 88 - 3,2(\lambda_c)^{-0,5}$ .

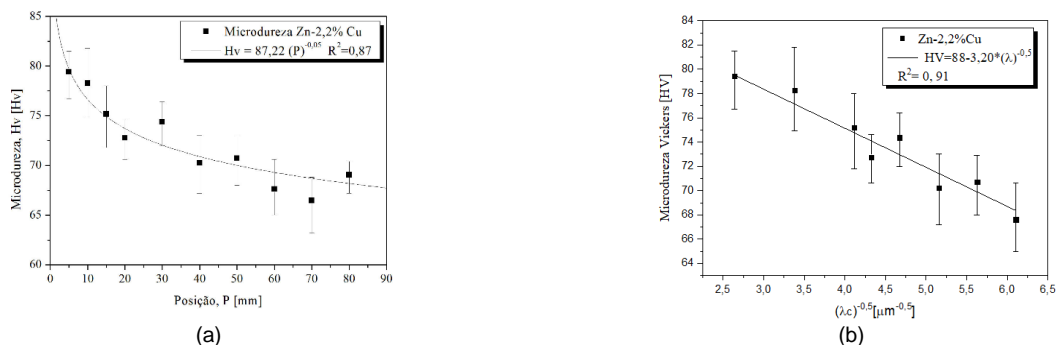


Figura 5 - a) Posição ( $P$ ) vs Microdureza ( $H_V$ ); b) Espaçamento celular ( $\lambda^{-0,5}$ ) vs Microdureza Vickers ( $H_V$ ).

## CONCLUSÕES:

Após analisar os resultados obtidos, pode-se listar as seguintes relações encontradas: Equação da taxa de resfriamento ( $\dot{T}$ ) em função da posição (P)  $\dot{T} = 78,57(P)^{-0,59}$ ; Equação da velocidade de crescimento ( $V_L$ ) em função da posição (P)  $V_L = 2,9(P)^{-0,39}$ ; Equação do espaçamento celular ( $\lambda$ ) em função da posição (P)  $\lambda_c = 2,72(P)^{0,63}$ ; Equação do espaçamento celular ( $\lambda$ ) em função da taxa de resfriamento ( $\dot{T}$ )  $\lambda_c = 53,33(\dot{T})^{-0,62}$ ; Equação da Microdureza Vickers ( $H_v$ ) em função da posição (P)  $H_v = 53,33(\dot{T})^{-0,05}$ ; Equação do tipo Hall-Petch, que apresenta Microdureza Vickers ( $H_v$ ) em função do espaçamento celular ( $\lambda$ )  $H_v = 88 - 3,2(\lambda_c)^{-0,5}$ .

## BIBLIOGRAFIA

1. ABADE, U.A.; PATIL, P.S. **Selection of bearing material to comply RoHS regulations as per EU directive: a review**. Sangli, India: Walchand College of Engineering, 2019, p 529.
2. CHENG, S.; HUANG, C.; PECHT, M. **A review of lead-free solders for electronics applications**. *Microelectronics Reliability*, v. 75, p. 77-95, 2017.
3. XU, N.; WU, X. F.; GUO, W. M.; SHI, J. B.; ZANG, Q. S.; Failure analysis of the condenser brass tube in 150 MW thermal power units. *Engineering Failure Analysis*, v. 33, p. 75-82, 2013.
4. BRITO, C. C. **Solidificação transitória de ligas monofásica e hipoperitética do sistema Zn-Cu . Dissertação de Mestrado**. Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2012.
5. GARCIA, A.; **Solidificação: Fundamentos e Aplicações**. Editora da Unicamp, São Paulo, SP. 2007, p19-21, 269-271.
6. MA, D.; LI, Y.; NG, S. C.; JONES, H.; **Unidirectional solidification of Zn-rich Zn–Cu peritectic alloys—II. Microstructural length scales**. *Acta materialia*, v. 48, n. 8, p. 1741-1751, 2000.
7. HU, X.W.; LI, S. M.; AI, F. R.; HONG, Y. A. N.; **Banding structure formation during directional solidification of Pb–Bi peritectic alloys**. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 22, n. 9, p. 2131-2138, 2012.
8. CHEN, Z.; DING, H.; CHEN, R.; LIU, S.; GUO, J.; FU, H.; **An innovative method for the microstructural modification of TiAl alloy solidified via direct electric current application**. *Journal of Materials Science & Technology*, v. 35, n. 1, p. 23-28, 2019.
9. GEORGE, E. e PECHT, M.; **Tin whisker analysis of an automotive engine control unit**. *Microelectronics Reliability*, v. 54, n. 1, p. 214-219, 2014.