



Tema: Fundição

CORRELAÇÃO ENTRE MICROESTRUTURA E DUREZA DA LIGA LIVRE DE CHUMBO Bi-1,5%Ag*

Robson Aguiar de Macedo¹

Bismarck Luiz Silva²

José Eduardo Spinelli³

Resumo

O estudo de ligas livres de Pb envolvendo o emprego de junções metálicas sob altas temperaturas tem recebido atenção especial, sendo desenvolvidas novas ligas com qualidade e desempenho adequados. Ligas Bi-Ag consistem em alternativas promissoras para a substituição das ligas de solda contendo Pb para tais aplicações, por isso devem ser melhor caracterizadas sob o aspecto de estruturas brutas de fusão. Assim, o presente trabalho objetiva investigar a liga hipoeutética Bi-1,5%Ag (%em peso) solidificada unidirecionalmente sob regime transitório de fluxo de calor. Será analisada a influência dos parâmetros térmicos de solidificação como velocidade de solidificação (V_L), taxa de resfriamento (\dot{T}) gradiente de temperatura (G) na microestrutura e na evolução de dureza da liga citada. Para determinação do perfil de dureza, foram realizados ensaios de dureza Vickers. Para obtenção e caracterização das microestruturas presentes no fundido Bi-1,5%Ag, fez-se o uso da microscopia ótica e da fluorescência de raios-x. Uma estrutura de dendritas facetadas de Bi circundadas pelo eutético Bi-Ag prevaleceu ao longo do lingote Bi-1,5%Ag. Verificou-se um aumento gradativo dos espaçamentos dendríticos primário (λ_1) e secundário (λ_2) à medida que a distância da base refrigerada foi aumentada. Em geral, os valores de dureza diminuíram para maiores valores de λ_1 e λ_2 .

Palavras-chave: Ligas Bi-Ag; Microestrutura; Solidificação; Dureza.

CORRELATION BETWEEN MICROSTRUCTURE AND HARDNESS OF Bi-1.5wt%Ag LEAD-FREE SOLDER ALLOY

Abstract

The study of Pb-free alloys involving the use of metallic connections under high temperatures has received special attention in the last few years, being developed new alloys with adequate quality and performance. Bi-Ag alloys appear as potential candidates to replace solder alloys containing Pb. Hence, such alloys are needed to be better characterized considering their as-cast or as-soldered microstructures. The aim of this study is to investigate a lead-free Bi-1.5wt%Ag solder alloy solidified unsteady-state upward unidirectional conditions. The influence of thermal parameters as tip growth rate (V_L), cooling rate (\dot{T}) and thermal gradient (G) on the final microstructure and hardness properties will be examined. A hardness Vickers tester was used in order to determine the hardness profile of the Bi-1.5wt%Ag alloy. The directionally solidified microstructure was characterized by both light microscopy and fluorescence spectrometer. It was found that the as-cast structure was arranged by faceted Bi-rich dendrites surrounded by a eutectic mixture (Bi+Ag). In general, the hardness values decrease for higher of λ_1 and λ_2 values.

Keywords: Bi-Ag alloys; Microstructure; Solidification; Hardness.

¹ Graduando, Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar, São Carlos, SP, Brasil.

² Doutorando, PPG-CEM, UFSCar, São Carlos, SP, Brasil.

³ Professor, Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar, São Carlos, SP, Brasil.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



1 INTRODUÇÃO

A miniaturização é uma tendência inevitável das operações de conexões de componentes eletrônicos dedicados, por exemplo, a telefones celulares e outros aparelhos eletrônicos de uso pessoal. Esta tendência associada ao banimento contemporâneo de ligas à base de Pb [1-4] para operações de brasagem (*soldering*) são desafios atuais dos mais importantes para a indústria de montagem de microeletrônicos. Primeiramente deve ser ressaltada a ausência de estudos específicos envolvendo aspectos de processamento, microestrutura e propriedades para determinadas ligas alternativas ao emprego do chumbo em condições de alta temperatura, quais sejam: Au-Sn, Au-Ge, Zn-Al, Zn-Sn, Bi-Ag e Sn-Sb [5]. Segundo Watson e Castro [6], o aumento expressivo de aplicações envolvendo o emprego de sistemas microeletrônicos em condições extremas de temperatura e pressão, os quais certamente dependem fundamentalmente do uso de metais de adição livres de chumbo e conjuntos conectados confiáveis para suportar as condições citadas.

As ligas à base de bismuto são prováveis substitutas da liga Pb-5%Sn, uma vez que suas temperaturas típicas são consideradas aceitáveis (temperatura *liquidus* da liga hipoeutética Bi-1,5%Ag: 265,5°C), associadas às excelentes propriedades mecânicas desde que haja controle adequado da microestrutura. As ligas Bi-Ag possuem relativo baixo custo de fabricação, contudo baixos valores de condutividade térmica e elétrica. Estas ligas são, portanto, uma promessa entre as ligas alternativas de soldagem, embora estudos detalhados de solidificação em equilíbrio e fora de equilíbrio ainda sejam escassos.

Desta forma, a manipulação e controle dos parâmetros térmicos de solidificação (V_L , \dot{T} e G) associados com a evolução microestrutural se tornam fundamentais no controle da qualidade da junta soldada [7,8]. Além disso, ensaios de dureza podem ser extremamente úteis para avaliar o desempenho mecânico das diferentes configurações microestruturais resultantes após a solidificação [9,10].

Portanto, o presente trabalho objetiva a realização do experimento de solidificação unidirecional ascendente da liga Bi-1,5%Ag sob condições transitórias de extração de calor. Também devem ser determinados os parâmetros de solidificação (V_L , \dot{T} e G) e a evolução dos espaçamentos dendríticos (λ_1 , λ_2). Além disso, os perfis de dureza serão correlacionados com a microestrutura dendrítica, levando em consideração os efeitos do refino dendrítico da liga em estudo.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O lingote da liga hipoeutética Bi-1,5%Ag (composição nominal) foi obtido através da utilização do dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente, cujo detalhamento do aparato experimental pode ser encontrado na literatura [11]. O diagrama de fases do sistema Bi-Ag pode ser considerado como do tipo eutético simples (veja Figura 1 a seguir), com longo patamar de formação de estrutura eutética e ponto de reação eutética para o teor de 97,4%Bi e temperatura 262,5°C. O dispositivo é composto por um sistema de aquecimento (resistências elétricas envolvidas por uma casca cilíndrica refratária) e por um conjunto lingoteira/chapa molde (aço carbono 1020) que são responsáveis pela fusão e solidificação do metal líquido, respectivamente.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

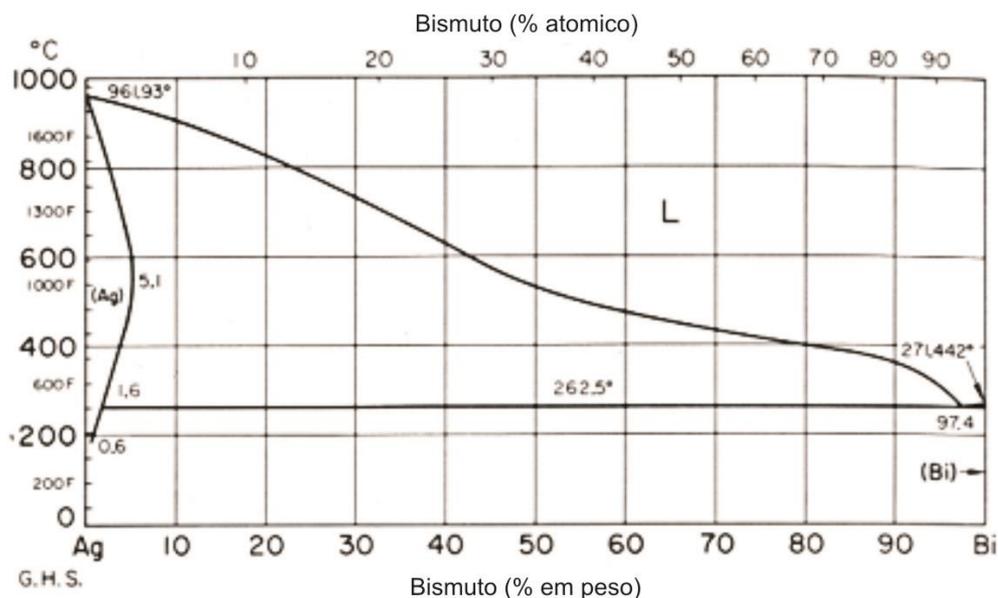


Figura 1. Diagrama de fases do sistema Bi-Ag.

O lingote fundido foi seccionado na direção longitudinal e depois transversalmente para obtenção das amostras de diversas posições ao longo do mesmo. As posições foram 5, 15, 30 e 50 mm a partir da base refrigerada. As amostras foram lixadas sequencialmente por lixas de granulometria 150, 240, 320, 400, 500, 600, 1200 e 1500 mesh em lixadeiras manuais com refrigeração a água. Após lixadas e limpas, elas foram polidas com abrasivo, uma solução de alumina de 1 μm . Esta etapa foi realizada em politrizes rotativas, tornando assim a superfície a ser analisada pronta para o ataque químico. Por fim, as amostras foram atacadas quimicamente para revelação das microestruturas presentes no fundido. O reagente químico usado foi uma solução de 4% de HNO_3 (ácido nítrico) e 96% de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (álcool etílico). Um conjunto de microestruturas (transversais e longitudinais) foi registrado por meio da utilização do microscópio ótico Olympus BX41M-LED e do sistema de processamento de imagens Infinity Capture acoplado ao microscópio.

As medidas de espaçamentos dendríticos primários (λ_1) foram realizadas segundo o método do triângulo [12,13], uma vez que as condições de solidificação com fluxo de calor transitório podem proporcionar um crescimento bastante irregular das dendritas. Para quantificar os espaçamentos dendríticos secundários (λ_2) foi utilizado o método do intercepto [14]. As medições de λ_1 e λ_2 foram realizadas sobre a secção transversal (perpendicular à direção de extração de calor) e longitudinal do lingote Bi-1,5%Ag, respectivamente. Foram realizadas, em média, 25 a 40 medidas de λ_1 e λ_2 para cada posição analisada.

O durômetro utilizado nos ensaios de dureza Vickers (HV) é da marca Future-Tech modelo FM-800. As medidas de dureza (penetrador do tipo Vickers de diamante piramidal de base quadrada e carga de 1000g) foram feitas de acordo com a norma ASTM E384-11. Durante os ensaios, tomou-se o cuidado de cumprir o espaçamento mínimo necessário entre as identações e entre cada identação e a borda ($2,5d$, onde "d" é a diagonal média da identação Vickers) [9]. Para cada posição selecionada ao longo do lingote fundido foram realizadas cerca de 10 medidas de dureza, totalizando 110 valores de HV.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 2 mostra as curvas de resfriamento experimentais obtidas para a liga hipoeutética Bi-1,5%Ag, considerando o conjunto de termopares presente no fundido. É possível observar o histórico térmico monitorado durante o experimento para a liga em análise. Quando atingida a temperatura *liquidus* (265,5°C), tem-se início a liberação de calor latente de fusão e após liberado, e o fim da solidificação conforme indicado na Figura 2.

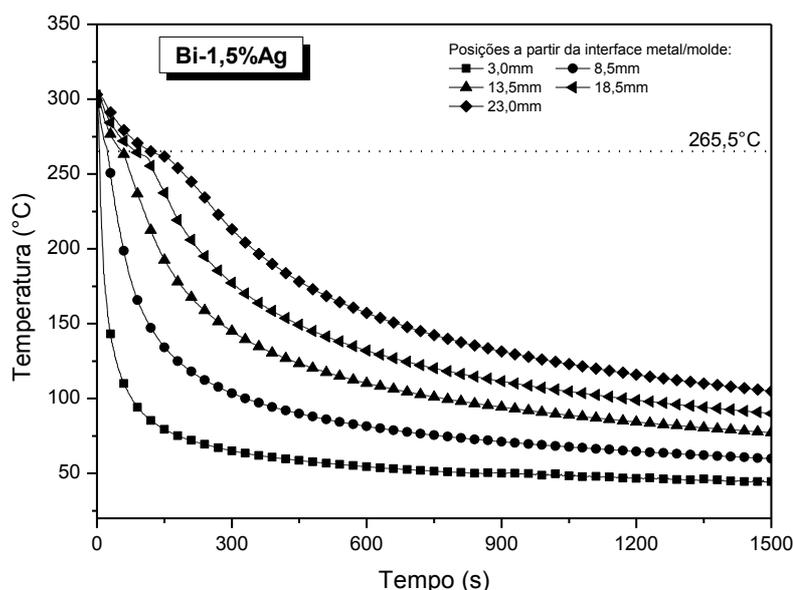


Figura 2. Curvas de resfriamento experimentais da liga hipoeutética Bi-1,5%Ag solidificada unidirecionalmente.

A partir dos perfis térmicos foi possível mapear a passagem da isoterma *liquidus* em cada um dos termopares, permitindo relacionar a posição desta isoterma com tempo. A representação gráfica desse mapeamento para o sistema Bi-1,5%Ag é mostrada na Figura 3a. Por meio da aplicação de técnicas matemáticas de ajustes de curvas aos pontos experimentais é possível representar a dependência funcional da isoterma *liquidus* com o tempo, utilizando-se uma função potência. A derivada dessa função em relação ao tempo resulta na velocidade de avanço dessa isoterma. As Figuras 3b, 3c e 3d mostram as evoluções da velocidade da isoterma *liquidus* (V_L), da taxa de resfriamento (\dot{T}) e do gradiente térmico (G) com a posição, respectivamente, ao longo do lingote Bi-1,5%Ag.

Os valores de V_L , \dot{T} e G diminuem para posições mais afastadas da interface metal/molde. Isso ocorre basicamente devido as novas resistências térmicas incorporadas ao longo do processo que são representadas pelas camadas sólidas que se formam continuamente durante a evolução da solidificação a partir da base do lingote.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

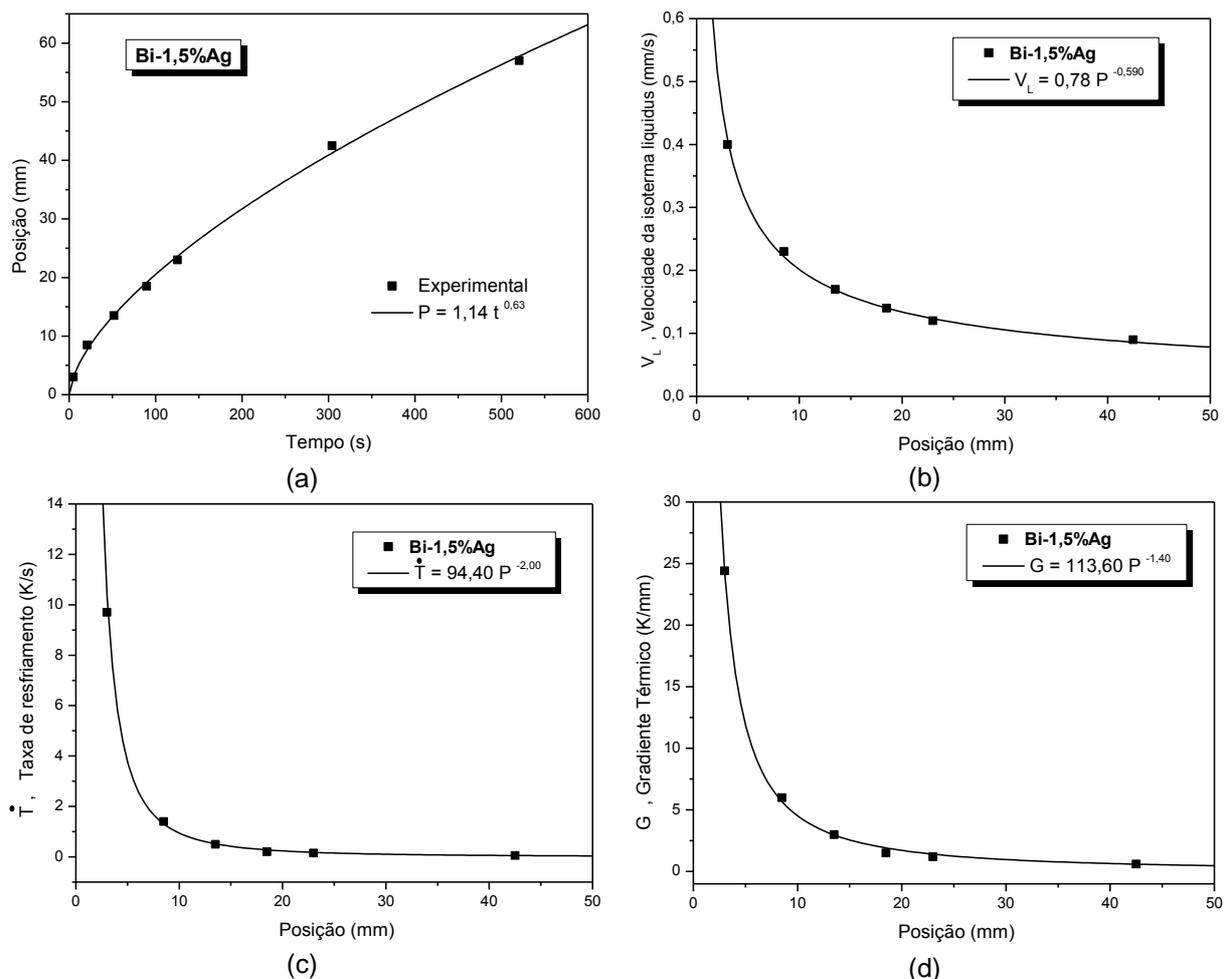


Figura 3. (a) Posição da isoterma *liquidus* a partir da interface metal/molde; (b) evolução do avanço da isoterma *liquidus* (V_L); (c) evolução da taxa de resfriamento (\dot{T}) e (d) progresso do gradiente térmico (G) com a posição para a liga Bi-1,5%Ag solidificada unidirecionalmente.

A Figura 4 mostra que uma estrutura colunar prevaleceu até uma posição de aproximadamente 50 mm a partir da interface metal/molde no fundido. Observa-se que para posições acima de 50 mm, como não é objetivo do trabalho estudar a transição colunar equiaxial (TCE), as avaliações microestruturais estão restritas até 50mm.

Leis experimentais de crescimento do tipo $\lambda = a\dot{T}^{-0,55}$ e $\lambda = aV_L^{-2/3}$ foram determinadas para a liga Bi-1,5%Ag conforme mostra a Figura 5. Cada ponto no gráfico representa a média dos espaçamentos dendríticos (λ_1 , λ_2) e as barras de erro são os valores máximo e mínimo. A variação de λ_1 com a taxa de resfriamento (\dot{T}) foi caracterizada pelo expoente -0,55, como relatado por Rocha e coautores [15] para o crescimento celular de ligas Sn-Pb solidificadas unidirecionalmente sob condições de fluxo de calor transitório, enquanto a variação de λ_2 com a velocidade da isoterma *liquidus* (V_L) foi caracterizada por um expoente de -2/3.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

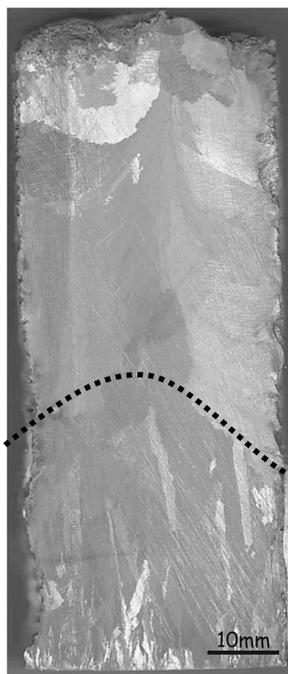


Figura 4. Macroestrutura da liga hipoeutética Bi-1,5%Ag ressaltando a interface entre a região colunar (até ± 50 mm) e a região equiaxial.

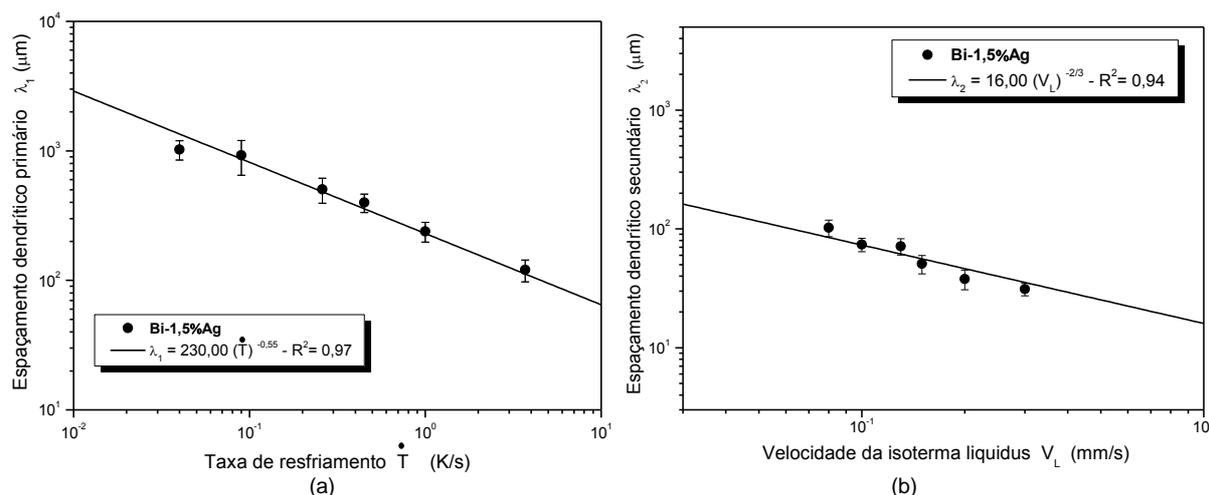


Figura 5. Variação dos espaçamentos dendríticos (λ_1 , λ_2) com (a) a taxa de resfriamento (\dot{T}) e (b) velocidade de isoterma *liquidus* (V_L) para a liga Bi1,5%Ag.

As microestruturas apresentadas na Figura 6 referem-se apenas a essa região de crescimento colunar mencionada anteriormente. Observando as microestruturas transversais, verifica-se uma microestrutura formada por dendritas facetadas ricas em Bi circundadas por uma mistura eutética (Bi+Ag) [16,17]. Analisando as microestruturas longitudinais, nota-se a prevalência de direcionalidade (na direção de extração de calor) das dendritas ricas em Bi (região mais clara). Além disso, fica claro o aumento gradativo da estrutura quando se observa os valores dos espaçamentos dendríticos médios primário (λ_1) e secundário (λ_2), passando de $\lambda_1=120,6\mu\text{m}$ e $\lambda_2=31,1\mu\text{m}$ para a posição 5 mm, chegando a $\lambda_1=1023,8\mu\text{m}$ e $\lambda_2=102,2\mu\text{m}$ para a posição 50 mm.

A Figura 7 mostra a variação do teor de Ag (% em peso) ao longo do lingote Bi-1,5%Ag. Nota-se que para as posições mais distantes da base refrigerada o teor de

* Contribuição técnica ao 69^o Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14^o ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

Ag é maior do que a composição nominal (1,5%Ag), enquanto que para as posições iniciais do lingote (interface metal/molde) a quantidade de Ag é menor. Este perfil de macrosegregação traduz uma segregação do tipo normal, onde o coeficiente de redistribuição de soluto é menor que a unidade ($k < 1$).

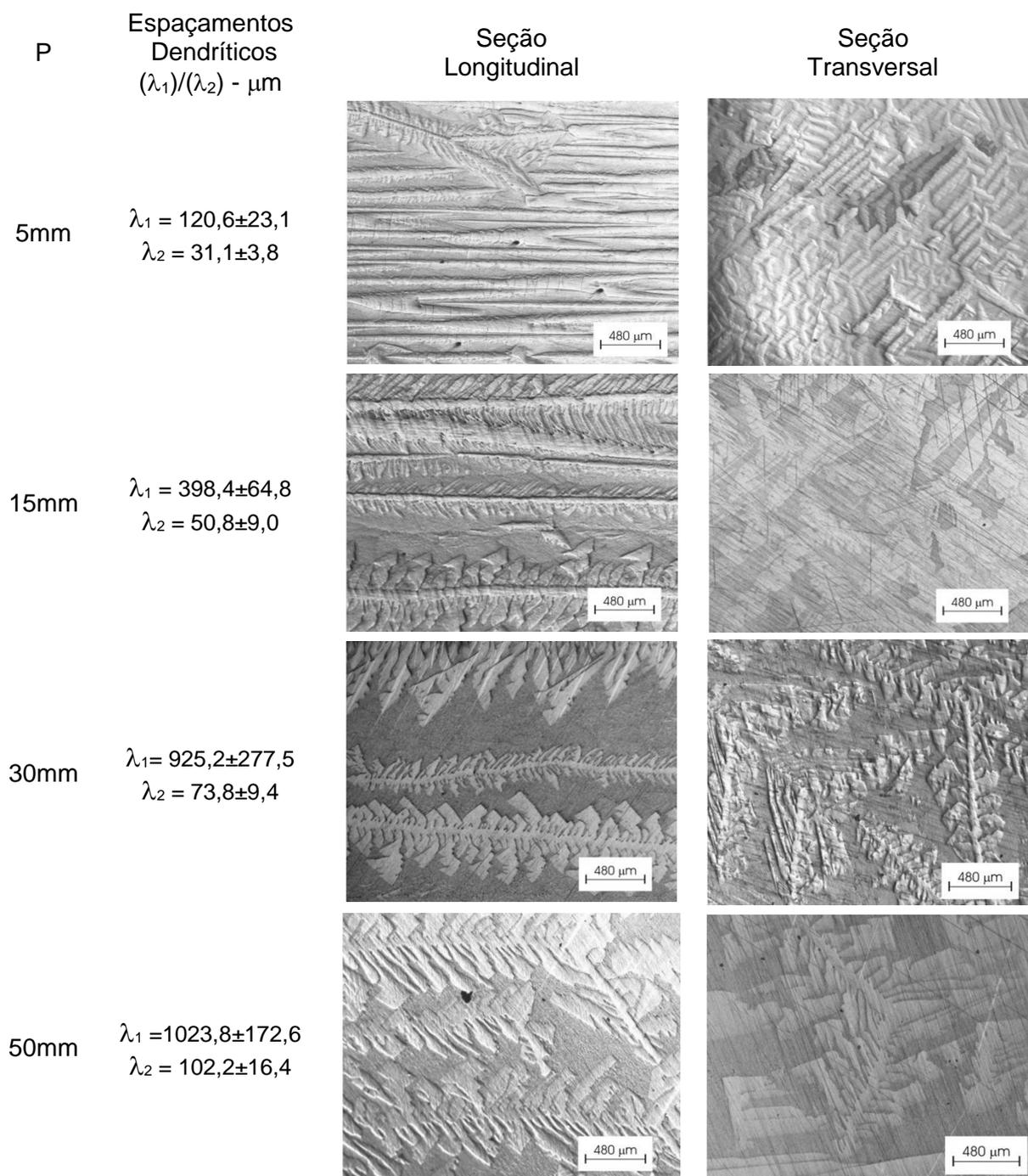


Figura 6. Microestruturas transversais e longitudinais típicas da liga hipoeutética Bi-1,5%Ag. P é a posição a partir da interface metal/molde.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

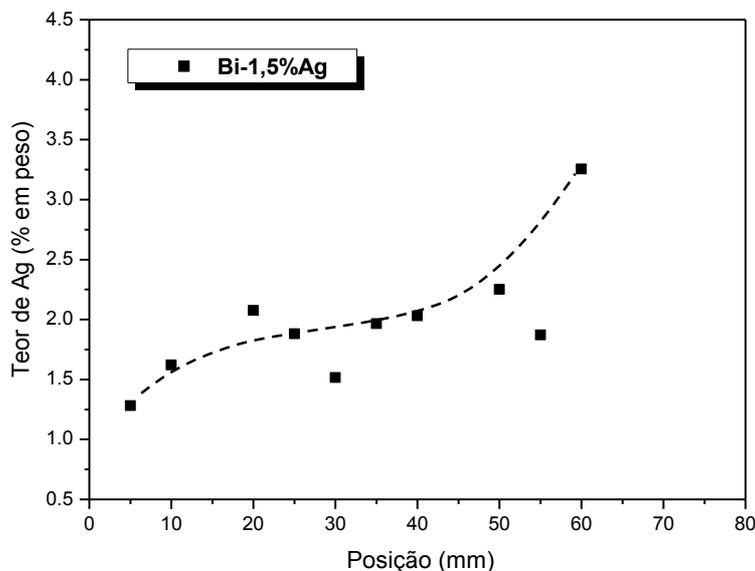


Figura 7. Perfil da macrosegregação de Ag na liga Bi-1,5%Ag obtido por fluorescência de raios-x.

A Figura 8 apresenta a correlação experimental obtida entre os valores de dureza Vickers (HV) e os correspondentes valores de espaçamento dendrítico secundário λ_2 . Os pontos representam os valores médios de dureza HV e as barras de erro os desvios padrão para cada região analisada. Uma equação do tipo Hall-Petch modificada foi determinada para a liga Bi-1,5%Ag. Observando a Figura 8 nota-se que quanto menor λ_2 , maiores são os valores de dureza, chegando a um patamar de dureza entre 14-16 HV para a estrutura mais refinada da liga Bi-1,5%Ag, ou seja, valores de $\lambda_2^{-1/2} > 0,16$. A associação de menores espaçamentos dendríticos primários e secundários com menores teores de prata (Ag) parecem favorecer a existência de tal patamar. A Ag (na forma pura) possui dureza de 24,5 HB ao passo que a dureza do bismuto puro é de 94,2 HB [18].

Os valores de dureza encontrados neste trabalho estão no mesmo nível ou até superiores àqueles encontrados na literatura no que diz respeito aos valores de HV relatados para a liga eutética Sn-37%Pb [19] e também para a liga Pb-5%Sn⁽²⁰⁾. Siewert [19] mostrou que a convencional liga Sn-37%Pb apresenta durezas médias entre 12 e 13 HV, enquanto Kamal et al [20] descreveram que a Pb-5%Sn exibiu durezas em torno de 7 HV, indicando que a liga em análise pode ser uma alternativa para substituir as ligas Sn-Pb em aplicações onde o requisito de dureza seja exigido.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

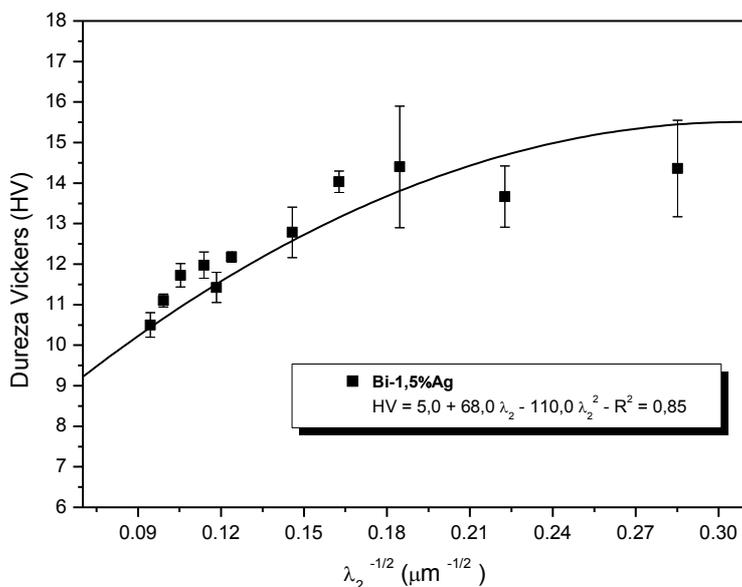


Figura 8. Dureza Vickers (HV) em função de $\lambda_2^{-1/2}$ para a liga hipoeutética Bi-1,5%Ag.

4 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos para a liga hipoeutética Bi-1,5%Ag solidificada unidirecionalmente em regime transitório de fluxo de calor, pode-se concluir:

- As evoluções da velocidade da isoterma *liquidus* (V_L), da taxa de resfriamento (\dot{T}) e do gradiente térmico (G) com a posição mostraram que os valores de V_L , \dot{T} e G diminuem à medida que distância da base refrigerada é aumentada. Os valores de V_L ficaram entre 0,6mm/s e 0,08 mm/s, enquanto \dot{T} apresentou valores entre 14,0 K/s e 0,02 K/s;
- As análises microestruturais mostraram que um crescimento dendrítico prevaleceu ao longo da região de análise da liga Bi-1,5%Ag a partir da interface metal/molde. A microestrutura típica consistiu de dendritas ricas em Bi circundadas por uma região eutética (Bi+Ag). Estudos posteriores são necessários para maior detalhamento do crescimento eutético;
- Foi observado que a lei experimental (entre medidas de dureza Vickers e valores de espaçamento dendrítico secundário) desenvolvida para representar o comportamento de dureza da liga Bi-1,5%Ag é adequada, visto o alto valor do coeficiente de correlação, $R=0,85$. Verificou-se também que quanto menor o λ_2 , maior o valor de dureza, mostrando um patamar de dureza para valores de $\lambda_2^{-1/2}$ superiores a 0,16. Quando comparam-se os valores de dureza da liga estudada com aqueles encontrados para as ligas Sn-37%Pb e Pb-5%Sn, nota-se que o nível de dureza do lingote Bi-1,5%Ag é satisfatório e, portanto, pode ser uma alternativa para substituição de sistemas Sn-Pb em aplicações onde a propriedade de dureza é necessária.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro provido pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP - 2013/08259-3 e 2013/13030-5) e pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

REFERÊNCIAS

- 1 Abtew M; Selvaduray G. Lead-free Solders in Microelectronics. *Materials Science and Engineering*, 2000; 27(5-6): 95-141.
- 2 El-Daly AA, Hammad AE. Development of high strength Sn-0,7Cu solders with the addition of small amount of Ag and In. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011; 509 (34): 8554-8560.
- 3 Li D; Liu C; Conway PP. Characteristics of intermetallics and micromechanical properties during thermal ageing of Sn-Ag-Cu flip-chip solder interconnects. *Materials Science and Engineering A*, 2005; 391(1-2): 95-103.
- 4 Ma H; Suhling JC. A review of mechanical properties of lead-free solders for electronic packaging. *Journal Materials Science*, 2009; 44(5): 1141-1158.
- 5 Zeng G, McDonald S, Nogita K. Development of high-temperature solders: Review. *Microelectronics Reliability*, 2012; 52: 1306-1322.
- 6 Watson J, Castro G. High-Temperature Electronics Pose Design and Reliability Challenges, *Analog Dialogue*, p. 46-04, 2012.
- 7 Bismarck LS; Cheung N; Garcia A; Spinelli JE. Thermal Parameters, Microstructure, and Mechanical Properties of Directionally Solidified Sn-0.7wt%Cu Solder Alloys Containing 0 ppm to 1000 ppm Ni. *Journal of Electronic Materials*, 2013; 42: 179-191.
- 8 Pereira PD; Spinelli JE; Garcia A. Combined effects of Ag content and cooling rate on microstructure and mechanical behavior of Sn-Ag-Cu solders. *Materials and Design*, 2013; 45: 377-383.
- 9 Garcia A. *Solidificação: Fundamentos e Aplicações*. 2ª ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2007, 399 p.
- 10 Silva BL, Araújo IJC, Silva WS, Goulart P, Garcia A, Spinelli JE. Correlation between dendrite arm spacing and microhardness during unsteady-state directional solidification of Al-Ni alloys. *Philosophical Magazine Letters*, 2011, 91(5): 337-343.
- 11 Canté MV, Spinelli JE, Cheung N, Garcia A. The Correlation Between Dendritic Microstructure and Mechanical Properties of Directionally Solidified Hypoeutectic Al-Ni Alloys. *Metallurgical Materials Internacional*, 2010; 16: 39-49.
- 12 Rosa DM. *Estruturas Celulares, Transição Celular/Dendrítica e Estruturas Dendríticas na Solidificação Unidirecional Transitória*. 2007. 199 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, 2007.
- 13 Gündüz M, Çadirli E. Directional solidification of aluminium-copper alloys. *Materials Science and Engineering A*, 2002; 327(2): 167-185.
- 14 McCartney DG, Hunt JD. Measurements of cells and primary dendrite arm spacing in directionally solidified aluminium alloys. *Acta Metallurgica*, 1981; 29: 1851-1863.
- 15 Rocha OL, Siqueira CA, Garcia A. Heat flow parameters affecting dendrite spacings during unsteady state solidification of Sn-Pb and Al-Cu alloys. *Metallurgical and Materials Transaction A*, 2003; 34(4): 995-1006.
- 16 Song J, Chuang H, Wu Z. Interfacial reactions between Bi-Ag high-temperature solders and metallic substrates. *Journal of Electronic Materials*, 2006; 55: 1041-1049.
- 17 J. Song; H. Chuang; T. Wen. Thermal and tensile properties of Bi-Ag alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2007; 38A: 1371-1375.
- 18 Samsonov GV. *Handbook of the physicochemical properties of the elements*. New York: Springer, US; 1968.
- 19 Siewert Tet al 2002. Database for Solder Properties with Emphasis on New Lead-free Solder. Disponível em: http://www.metallurgy.nist.gov/solder/NIST_LeadfreeSolder_v4.pdf
- 20 Kamal M et al 2001. Effect of Ternary Addition on Characteristics of Pb-Sn Base Alloys. *Egyptian Journal of Solids*, 2001; 24(2):161-170.

* *Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.*