

SOLIDIFICAÇÃO UNIDIRECIONAL TRANSITÓRIA, MICROESTRUTURA E INTERMETÁLICOS DE LIGAS SN-NI*

Clarissa Barros da Cruz¹

Rafael Kakitani¹

Marcella Gautê Cavalcante Xavier²

Bismarck Luiz Silva³

Noé Cheung⁴

José Eduardo Spinelli⁵

Resumo

As ligas livres de chumbo (Lead-free solder alloys) potencialmente utilizáveis em processos de soldagem branda, tais como as ligas à base de Sn, vêm sendo estudadas como alternativas para substituir as ligas do sistema Sn-Pb. Em vista disto, o presente trabalho, aborda tanto a análise das características microestruturais formadas durante a solidificação transitória das ligas eutética Sn-0,2%Ni e hipereutética Sn-0,5%Ni, quanto a determinação das suas respectivas correlações com os parâmetros térmicos de solidificação: velocidade da isoterma eutética (V_E) e taxa de resfriamento (\dot{T}_E). Para tanto, as ligas foram solidificadas unidirecionalmente no sentido vertical ascendente e em regime transiente, e caracterizadas por técnicas de microscopias ótica e eletrônica de varredura. Na liga hipereutética Sn-0,5%Ni, o aumento da quantidade de Ni na liga influenciou tanto o comportamento térmico quanto o espaçamento celular (λ_C), proporcionando maiores valores de \dot{T}_E , porém, λ_C mais grosseiros. O intermetálico NiSn₄ formou-se na região eutética de ambas as ligas, enquanto que na liga Sn-0,5%Ni, as fases primárias identificadas por EDS-MEV foram NiSn₄ e Ni₃Sn₄. A transição morfológica celular/dendrítica ($\dot{T}_E > 1,2^\circ\text{C/s}$) ocorreu apenas para a liga eutética, enquanto que as células regulares da liga hipereutética deram origem as células do tipo placas ($\dot{T}_E > 1,4^\circ\text{C/s}$).

Palavras-chave: Ligas livres de chumbo; Solidificação transitória; Microestrutura.

TRANSIENT UNIDIRECTIONAL SOLIDIFICATION, MICROSTRUCTURE AND INTERMETALLICS OF SN-NI ALLOYS

Abstract

Lead-free solder alloys potentially used in soft solder processes, such as Sn-based alloys, have been studied as alternative to Sn-Pb alloys. Therefore, this work aims not only analyze the microstructural features formed during the transient solidification of eutectic Sn-0.2wt.%Ni and hypereutectic Sn-0.5wt.%Ni alloys, but also the determination of their respective correlations with the thermal parameters: growth (V_E) and cooling rates (\dot{T}_E). The alloys were directionally solidified in upward direction and unsteady-state regime, and characterized by optic and scanning electronic microscopes techniques. Concerning the hypereutectic Sn-0.5wt.%Ni, the increase of Ni content influenced both thermal behavior and cellular spacing (λ_C), providing higher values of \dot{T}_E although λ_C become more coarse. The NiSn₄ intermetallic formed in the eutectic region of both alloys, whilst in the Sn-0.5wt.%Ni, the primary phases identified by EDS-SEM were NiSn₄ and Ni₃Sn₄. The morphologic transition cellular/dendritic ($\dot{T}_E > 1,2^\circ\text{C/s}$) occurred only in the eutectic alloy, although regular cells in the hypereutectic alloy turned into plate-like cells ($\dot{T}_E > 1,4^\circ\text{C/s}$).

Keywords: Lead-free alloys; Transient solidification; Microstructure.

- ¹ *Engenheiro Mecânico, Doutorando, Departamento de Engenharia de Manufatura e Materiais, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo e Brasil.*
- ² *Engenheira Metalurgista, Mestrando, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo e Brasil.*
- ³ *Engenheiro de Materiais, Doutor, Professor, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Rio Grande do Norte, Brasil.*
- ⁴ *Engenheiro Mecânico, Doutor, Professor, Departamento de Engenharia de Manufatura e Materiais, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo e Brasil.*
- ⁵ *Engenheiro Mecânico, Doutor, Professor, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo e Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

Desde o início do século XXI, novas políticas foram adotadas a fim de combater o uso de elementos tóxicos presentes nos componentes eletrônicos [1]. Ligas livres de chumbo (Lead-free solder alloys) potencialmente utilizáveis em processos de soldagem branda vêm sendo estudadas, portanto, como alternativas para substituir as ligas do sistema Sn-Pb comumente empregadas na união dos circuitos eletrônicos modernos [2].

Pesquisas ligadas ao desenvolvimento de novos sistemas de ligas para soldagem estão em andamento e por sua vez, devem abordar as características microestruturais formadas durante a solidificação [4-6]. Por meio de experimentos de solidificação direcional em condições transitórias de extração de calor, as microestruturas dos lingotes resultantes dependem basicamente da composição química e dos parâmetros térmicos de solidificação (taxa de resfriamento - \dot{T} e v – velocidade de solidificação) [7].

Dentre esses novos sistemas, destacam-se as ligas à base de Sn por apresentar excelente fluidez e temperaturas de trabalho ideais, tais como as ligas do sistema Sn-Cu [8-10] e Sn-Cu-Ag [11-13]. Embora estas ligas tenham sido amplamente investigadas e compreendidas, as mesmas possuem um custo elevado abrindo espaço para outras alternativas, como as ligas do sistema Sn-Ni, tendo em vista que, existe pouca pesquisa dedicada à solidificação desse sistema [14].

Dessa forma, o presente trabalho visa analisar as ligas eutética Sn-0,2%Ni e hipereutética Sn-0,5%Ni solidificadas unidirecionalmente em regime transitório de fluxo de calor aproximando-se das condições industriais de processamento. Estas ligas foram avaliadas quanto ao seu desenvolvimento microestrutural com suas respectivas correlações com os parâmetros térmicos de solidificação: velocidade da isoterma eutética (V_E) e taxa de resfriamento (\dot{T}_E). A caracterização microestrutural foi realizada através das técnicas de microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura, com a medição dos espaçamentos celulares (λ_C) ao longo dos lingotes. Correlações experimentais dos parâmetros térmicos com parâmetros microestruturais são discutidas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As ligas Sn-0,2%Ni e Sn-0,5%Ni (composições em massa) foram preparadas a partir de metais comercialmente puros: Sn-99,94% e Ni-99,99%; e obtidas por meio do dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente. Este aparato, mostrado na Figura 1, permite que o fluxo de calor seja vertical e extraído pela base (chapa-molde) devido à refrigeração da mesma.

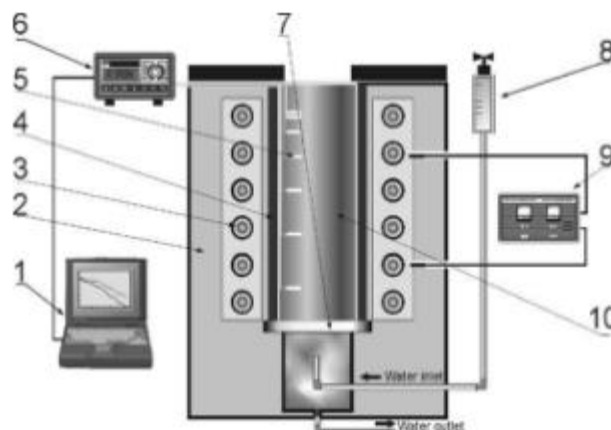


Figura 1. Modelo esquemático do sistema de solidificação unidirecional vertical ascendente: 1) computador e software de aquisição; 2) material isolante; 3) resistências elétricas; 4) molde bipartido; 5) termopares; 6) registrador de temperatura; 7) chapa-molde; 8) rotâmetro de água; 9) controlador de temperatura; 10) metal fundido [15].

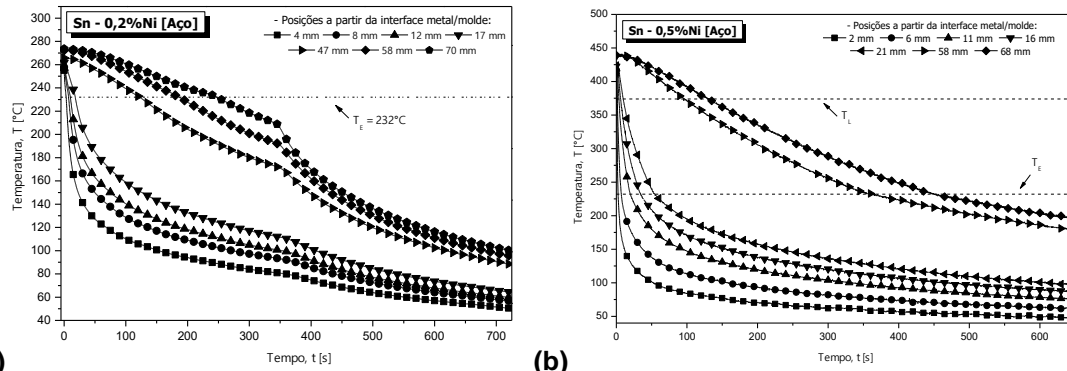
As ligas eutéticas e hipereutéticas foram fundidas e homoginizadas em um forno tipo mufla e posteriormente vertidas no interior de um molde bipartido de aço inoxidável, tendo sido suas temperaturas controladas até que a refrigeração forçada à água fosse acionada na parte inferior da chapa-molde de aço carbono 1020. Uma série de termopares do tipo J, dispostos em diferentes posições ao longo da lingoteira, foi utilizada para o registro térmico do processo.

Após completa solidificação, os lingotes foram seccionados na direção longitudinal para a análise macroestrutural. Posteriormente, as amostras, da secção transversal, nas posições 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60 e 70mm a partir da interface metal/molde, foram preparadas para observação microscópica.

Ao utilizar o reagente químico Keller (2,5mL HNO₃ + 1,5mL HCl + 1,0mL HF + 95mL H₂O) e uma outra solução para ataque profundo de 5%(vol) NaOH e 3,5%(vol) Ortonitrofenol em H₂O, foi possível verificar, por meio dos microscópios ótico Olympus BX41M-LED e eletrônico de varredura *INSPECT S50*, as microestruturas características dessas ligas. As medidas de espaçamentos celulares (λ_c), para diversas posições transversais, foram realizadas de acordo com os métodos quantitativos do intercepto [3] e do triângulo [16].

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os registros das temperaturas durante a solidificação das ligas Sn-0,2%Ni e Sn-0,5%Ni estão representados na forma de perfis térmicos (Figura 2), demonstrando que, para as posições mais próximas da interface metal/molde, há uma queda mais acentuada da temperatura, devido à maior proximidade com a superfície de extração de calor. O resfriamento mais brando nas posições mais afastadas da interface é devido à camada já solidificada do metal e o *gap* formado pela contração do metal, que são resistências térmicas para o fluxo de calor.



(a) (b)
Figura 2. Perfis térmicos das ligas a) Sn-0,2%Ni e b) Sn-0,5%Ni solidificadas direcionalmente.

A Figura 3 ilustra os perfis de taxa de resfriamento (\dot{T}) em relação à posição da interface metal/molde para as duas ligas, sendo que, no caso da liga Sn-0,5%Ni (hipereutética), os perfis de \dot{T} foram calculados referentes às temperaturas *liquidus* e eutética, obtendo-se \dot{T}_L e \dot{T}_E , respectivamente. De imediato, verifica-se que os valores de \dot{T}_L são muito superiores às \dot{T}_E , indicando que, possivelmente, a maior quantidade de Ni na liga contribui para melhorar a molhabilidade entre o metal líquido e o molde, já que essa diferença é mais significativa nas posições próximas da base [17]. Em relação à \dot{T}_E , inicialmente, a liga hipereutética apresenta uma maior taxa de resfriamento em comparação com a liga eutética, e partir da posição 10 mm, os perfis das duas ligas demonstram grande semelhança.

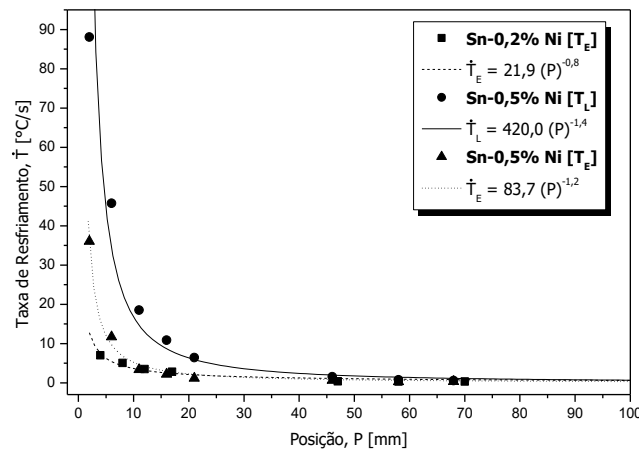


Figura 3. Perfis experimentais das taxas de resfriamento (\dot{T}_L e \dot{T}_E) das ligas Sn-0,2%Ni e Sn-0,5%Ni.

Comportamento semelhante é encontrado para a velocidade de solidificação (Figura 4), na qual a velocidade da isoterma *liquidus* (V_L) da liga Sn-0,5%Ni é muito superior à velocidade da isoterma eutética (V_E) da liga Sn-0,2%Ni. Os perfis experimentais de V_E das duas ligas são próximos.

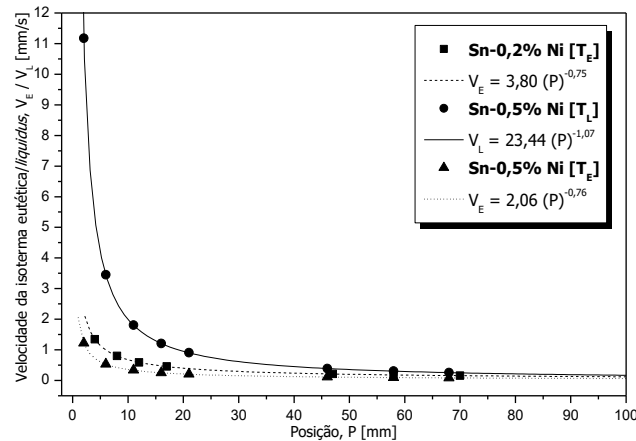


Figura 4. Perfis experimentais das velocidades das isotermas liquidus (V_L) e eutética (V_E) obtidos para as ligas Sn-0,2%Ni e Sn-0,5%Ni.

As macroestruturas e microestruturas típicas das ligas Sn-0,2%Ni e Sn-0,5%Ni estão ilustradas nas Figuras 5 e 6, respectivamente, evidenciando grãos colunares e paralelos em relação à direção de extração de calor. As placas mais escuras na Figura 6 estão indicadas e representam a fase primária da liga hipereutética.

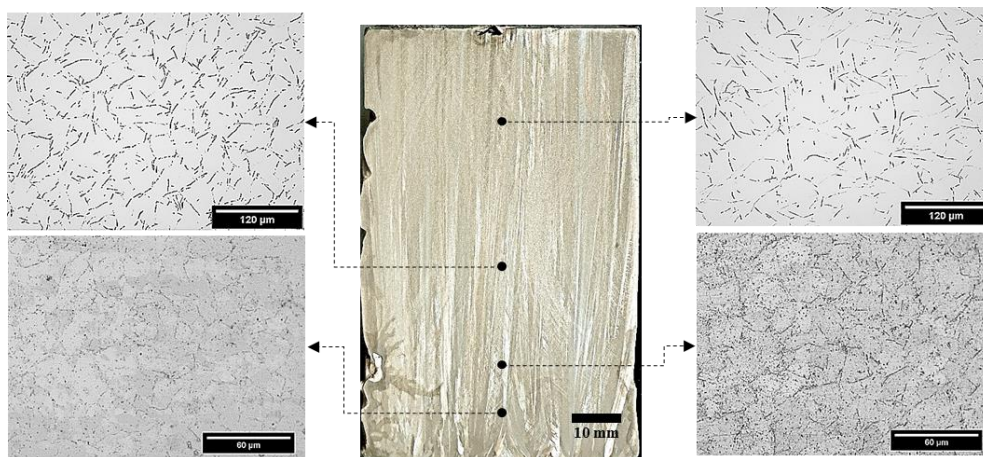


Figura 5. Macroestrutura e microestruturas em posições distintas obtidas para a liga Sn-0,2%Ni.

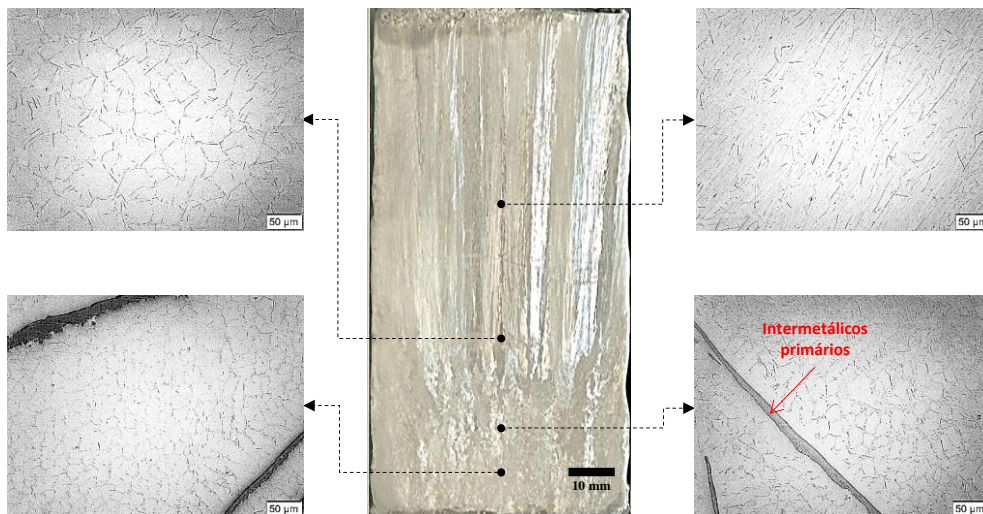
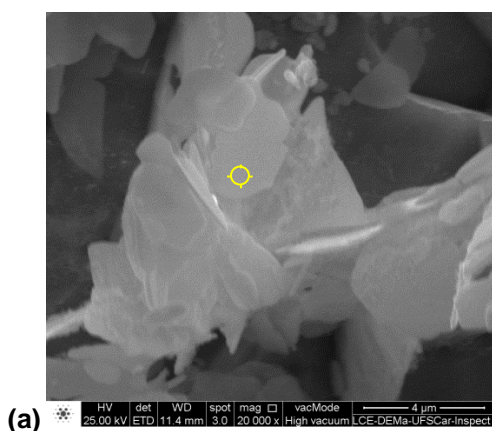


Figura 6. Macroestrutura e microestruturas em posições distintas obtidas para a liga Sn-0,5%Ni.

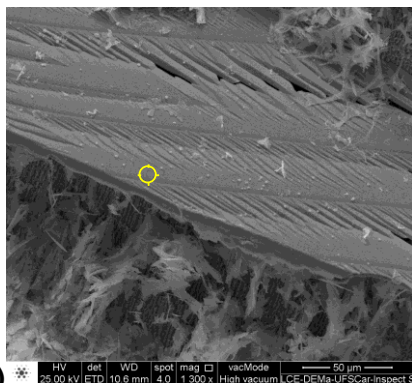
Na liga eutética Sn-0,2%Ni, a microestrutura é composta de células de β -Sn (Figura 5), e a partir da posição 50 mm ($\dot{T}_E < 1,2$ °C/s), há uma zona de transição célula/dendrita, passando a coexistirem as duas morfologias. Normalmente, células evoluem para dendritas com aumento da velocidade de solidificação [7], mas os presentes resultados mostram o inverso. A chamada transição reversa observada no presente trabalho já foi descrita em outras ligas metálicas, como Sn-5,5%Sb, Al-3%Mg-1%Si, Sn-0,7%Cu e aço AISI 304 [17-20]. Nessas ligas citadas, foi observado que o aumento da taxa de resfriamento favorecia a morfologia celular, e a mudança para dendritas ocorria com a redução de \dot{T} . No caso da liga Sn-0,7%Cu processada por atomização por impulso, o valor crítico para a formação de células foi de 12 °C/s, aproximadamente, 10 vezes o valor encontrado para a liga Sn-0,2%Ni solidificada direcionalmente. No entanto, para a liga Sn-5,5%Sb também solidificada direcionalmente, ocorreu a formação de células para taxas maiores que 1,2 °C/s, mesmo valor encontrado neste trabalho.

O crescimento de células em baixos valores de \dot{T} na liga Sn-0,2%Ni pode estar relacionado com a migração de Fe, a partir da chapa de aço do molde, para as posições iniciais do molde. Por meio de análises de espectroscopia de energia dispersiva (EDS-MEV), foi encontrada significativa concentração de Fe até a posição 10 mm (Figura 7.a). No trabalho de Canté et al. [21], a adição de 1% de Fe na liga Al-1%Ni impediu a formação de dendritas. Considerando mesmos valores de taxa de resfriamento, a liga ternária apresenta morfologia celular, enquanto que o crescimento de dendritas predomina na liga binária. Dessa forma, na liga Sn-0,2%Ni, o Fe pode estar estabilizando as células em baixas taxas de resfriamento.

Nos contornos das células, a estrutura eutética é composta por β -Sn e o intermetálico metaestável NiSn_4 [22-23], conforme a análise por EDS-MEV (Figura 7a), divergindo do diagrama de fases, onde era previsto uma mistura β -Sn+ Ni_3Sn_4 . Ao trabalhar com ligas do sistema Sn-Ni, variando a concentração de Ni entre 0,03 e 0,45%, Belyakov e Gourlay [14] verificaram que nas ligas hipoeutéticas e eutética, a estrutura eutética era formada por β -Sn e NiSn_4 , com uma pequena fração de Ni_3Sn_4 em algumas regiões. Para os autores, no sistema Sn-Ni, a precipitação das fases pode ser regida pelo crescimento cristalográfico, fazendo com que uma determinada combinação de interfaces cresça preferencialmente. Nesse sentido, NiSn_4 possui alta anisotropia na energia superficial, configurando uma associação mais forte com a interface do β -Sn durante o crescimento do eutético.



Element	Wt %	At %
C K	2.37	17.71
FeL	6.34	10.20
SnL	80.64	60.98
NiK	5.44	8.31
CuK	0.55	0.78
PbL	4.66	2.02
Total	100.00	100.00



Element	Wt %	At %
SnL	74.99	59.70
FeK	0.57	0.96
NiK	24.45	39.34
Total	100.00	100.00

(b) * HV det WD spot mag vacMode 50 µm
25.00 kV ETD 10.0 mm 4.0 1.300x High vacuum LCE-DEMa-UFSCar-inspect 2

Figura 7.a) Análises por MEV-EDS dos intermetálicos presentes no contorno das células da liga Sn-0,2%Ni [NiSn₄] e b) compondo a fase primária da liga Sn-0,5%Ni [Ni₃Sn₄].

Na liga hipereutética Sn-0,5%Ni (Figura 6), as fases primárias (intermetálicos ricos em Ni - Ni₃Sn₄ – Figura 7.b) precipitaram na temperatura *liquidus*, reduzindo a concentração de Ni no líquido da frente de solidificação e levando à formação de células ricas em Sn na temperatura eutética. Por consequência, devem-se associar as fases primárias (Figura 7.b) com \dot{T}_L e, assim como na liga Sn-0,2%Ni, a estrutura celular com \dot{T}_E .

Células de β -Sn estão presentes até a posição 30 mm ($\dot{T}_E = 1,4^\circ\text{C/s}$), ocorrendo uma transição do tipo célula-placa em 40 mm ($\dot{T}_E = 1,0^\circ\text{C/s}$), e na posição 60 mm ($\dot{T}_E = 0,6^\circ\text{C/s}$), a morfologia do β -Sn é completamente constituída por placas. Outros trabalhos na literatura apresentaram estas microestruturas celulares do tipo placas para ligas a base de zinco, cujas taxas de resfriamento são superiores a 10K/s [24]. Nas posições iniciais (5 e 10 mm, com $\dot{T}_L \geq 16,7^\circ\text{C/s}$) da liga Sn-0,5%Ni, duas fases primárias podem ser encontradas com três morfologias diferentes (Figura 8.a): uma fase mais escura na forma de placas alongadas e blocos facetados (indicada em azul) e uma fase mais clara com geometria complexa (indicada em vermelho). Pela análise de EDS-MEV (Figura 7.b), a fase mais escura é o intermetálico Ni₃Sn₄. Para posições mais distantes da interface metal/molde, ou seja, com a redução da taxa de resfriamento, a fase clara com geometria complexa se degenera em agulhas, enquanto que as placas continuam a existir e a fração de blocos facetados tende a diminuir. Entre as posições 20 e 25 mm, não há presença de blocos facetados, apenas placas alongadas e agulhas. E a partir da posição 30 mm, a fase mais clara não se forma, os blocos facetados voltam a aparecer e a quantidade de placas diminui (Figura 8.b). Estes resultados estão de acordo com o trabalho de Belyakov e Gourlay [14], no qual os autores constataram que na solidificação de ligas Sn-Ni hipereutéticas, ocorre a formação dos intermetálicos Ni₃Sn₄ e NiSn₄ como fase primária. Baixas taxas de resfriamento ($\dot{T} = 0,02^\circ\text{C/s}$) induziam a formação de apenas Ni₃Sn₄, porém, o aumento da taxa de resfriamento favorecia a formação do intermetálico NiSn₄. Além disso, a presença de Fe na liga, formando o intermetálico FeSn₂, contribui para a precipitação do NiSn₄ [25].

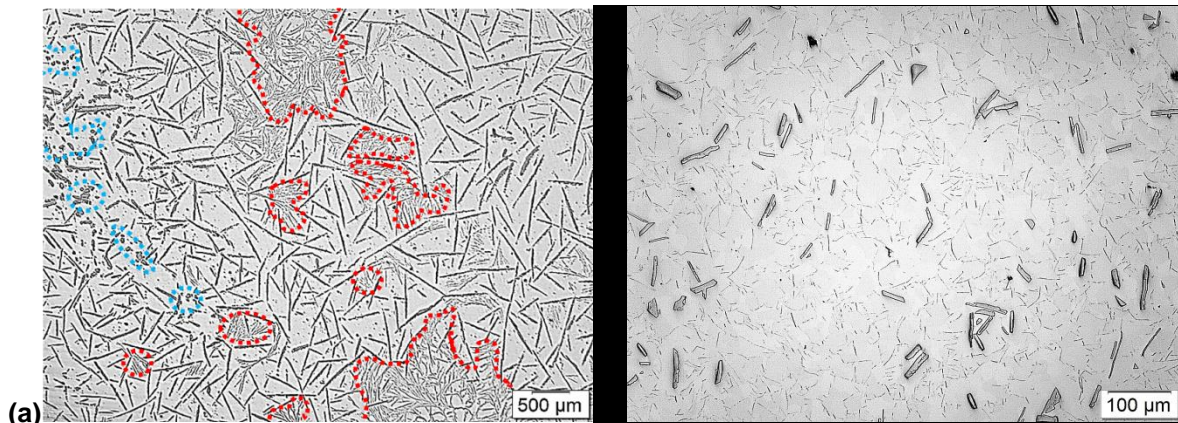


Figura 8. Microestrutura transversal da liga Sn-0,5%Ni: Posição a partir da base refrigerada a) 5 mm e b) 40 mm.

Os espaçamentos celulares (λ_c) em função da taxa de resfriamento e da velocidade de solidificação estão representados nas Figuras 9 e 10, respectivamente. Os pontos nos gráficos representam a média do espaçamento microestrutural que foi determinado experimentalmente e seus respectivos desvios padrão. Devido à ausência de regularidade dos intermetálicos da liga Sn-0,5%Ni, não foi possível medir o espaçamentos dessas fases.

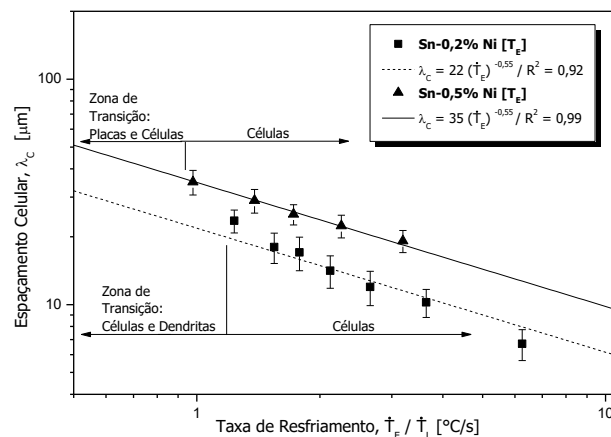


Figura 9. Correlações entre o espaçamento celular (λ_c) e a taxa de resfriamento (T_E) das ligas Sn-Ni.

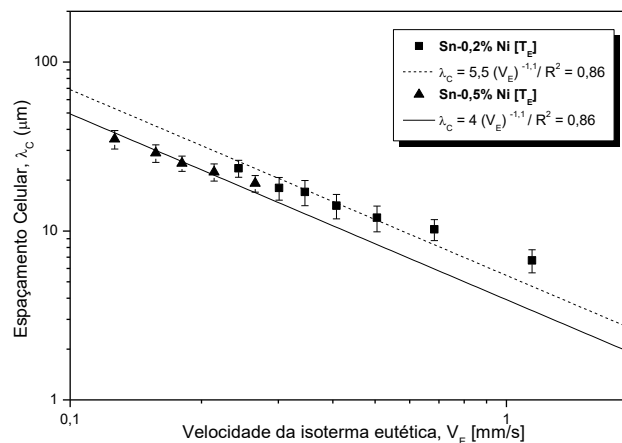


Figura 10. Correlações entre o espaçamento celular (λ_c) e a velocidade da isoterma eutética (V_E) das ligas Sn-Ni.

As relações experimentais tipo potência obtidas apresentam expoentes -0,55 e -1,1 e representam as variações de λ_c com a taxa de resfriamento e velocidade da isoterma da frente eutética, respectivamente.

Para fins de correlações entre parâmetros térmicos e espaçamento celular e , portanto, baseado na temperatura de transformação eutética, pode-se comparar os resultados experimentais verificados das ligas eutética Sn-0,2%Ni [T_E] e hipereutética Sn-0,5%Ni [T_E]. De acordo com as relações do tipo $\lambda_c \times \dot{T}$ (Figura 9), verificou-se que para qualquer taxa de resfriamento (por exemplo, $\dot{T} \sim 1,0^\circ\text{C/s}$), os valores de λ_c obtidos para Sn-0,5%Ni (35,0 μm) são superiores quando comparados com os valores encontrados para a liga Sn-0,2%Ni (23,5 μm).

Apesar do espaçamento celular diminuir com o aumento da velocidade da frente eutética (Figura 10), aparentemente a magnitude do espaçamento celular não é significativamente afetada pelo aumento do teor de Ni de 0,2% para 0,5% quando se observam as evoluções do tipo $\lambda_c \times V_E$.

4 CONCLUSÕES

As conclusões que se seguem podem ser baseadas nos resultados das investigações experimentais oriundas deste trabalho:

- As evoluções da velocidade da frente eutética/líquida e da taxa de resfriamento com a posição mostraram que os valores de v e \dot{T} diminuem à medida que distância da base refrigerada aumenta, sendo as maiores taxas de resfriamento da frente eutética obtidas para a liga hipereutética Sn-0,5%Ni ($\dot{T}_L = 36^\circ\text{C/s}$ contra $\dot{T}_E = 7^\circ\text{C/s}$);
- As macroestruturas dos lingotes Sn-0,2%Ni e Sn-0,5%Ni confirmaram a direcionalidade do processo de solidificação, uma vez que apresentaram, predominantemente, grãos colunares;
- As análises microestruturais mostraram que um crescimento celular composto por uma matriz de β -Sn prevaleceu ao longo das ligas Sn-0,2%Ni e Sn-0,5%Ni, até as posições 50mm ($\dot{T}_E > 1,2^\circ\text{C/s}$) e 30mm ($\dot{T}_E > 1,4^\circ\text{C/s}$), respectivamente, a partir da interface metal/molde. Notou-se ainda que a transição morfológica celular /dentrítica ocorreu apenas para a liga eutética, à medida que para a liga hipereutética as células regulares deram origem à uma morfologia do tipo placas;
- Para as duas ligas, a região eutética é composta por β -Sn e o intermetálico NiSn_4 , enquanto que na liga hipereutética, duas fases primárias se formaram (NiSn_4 e Ni_3Sn_4), com diferentes morfologias de acordo com a taxa de resfriamento;
- A variação dos espaçamentos celulares (λ_c) em função da taxa de resfriamento e da velocidade da frente eutética para as ligas Sn-0,2 e 0,5%Ni foi caracterizada por expoentes experimentais de -0,55 e -1,1, respectivamente. Os maiores espaçamentos intercelulares foram encontrados para a liga hipereutética Sn-0,5%Ni [$\lambda_c(\text{Sn-0,5\%Ni}) = 35,0\mu\text{m}$ contra $\lambda_c(\text{Sn-0,2\%Ni}) = 23,5\mu\text{m}$] quando observa-se a evolução do tipo $\lambda_c \times \dot{T}_E$.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro concedido pelos órgãos de fomento: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP (Projeto Auxílio FAPESP N. 2015/11863-5), bem como aos programas de pós-graduação: Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São

Carlos – PPGCEM/UFSCar e Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia Mecânica – PPGEM/FEM.

REFERÊNCIAS

- 1 Ma H, Suhling JC. A review of mechanical properties of lead-free solders for electronic packaging. *Journal Materials Science*. 2009;44(5):1141-1158.
- 2 Wu CML, Yu DQ, Law CMT, Wang L. Properties of lead-free solder alloys with rare earth elements additions. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2004;44(1):1-44.
- 3 McCartney DG, Hunt JD. Measurements of cells and primary dendrite arms pacing in directionally solidified aluminium alloys. *Acta Metallurgica*. 1981;29(11):1851-1863.
- 4 Silva BL, Garcia A, Spinelli JE. Complex eutectic growth and Bi precipitation in ternary Sn-Bi-Cu and Sn-Bi-Ag alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017;691:600-605.
- 5 Osório WR, Peixoto LC, Garcia LR, Mangelinck-Noël N, Garcia A. Microstructure and mechanical properties of Sn-Bi, Sn-Ag and Sn-Zn lead-free solder alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013;572:97-106.
- 6 Moura ITL, Silva CLM, Cheung N, Goulart PR, Garcia A, Spinelli JE. Cellular to dendritic transition during transient solidification of a eutectic Sn-0.7wt%Cu solder alloy. *Materials Chemistry and Physics*. 2012;132 (1):203-209.
- 7 Garcia A. *Solidificação: Fundamentos e Aplicações*. Campinas: Editora da Unicamp; 2007.
- 8 Abd El-Rehima AF, Zahrana HY. Investigation of microstructure and mechanical properties of Sn-xCu solder alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017;695:3666–367.
- 9 Yang L, Zhang Y, Dai J, Jing Y, Ge J, Zhang N. Microstructure, interfacial IMC and mechanical properties of Sn–0.7Cu–xAl (x = 0–0.075) lead-free solder alloy. *Materials and Design*. 2015;67:209–216.
- 10 Belyakov S.A., Xian J.W., Sweatman K., Nishimura T., Akaiwa T., Gourlay C.M. Influence of bismuth on the solidification of Sn-0.7Cu-0.05Ni-xBi/Cu joints. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017;701:321-334.
- 11 Böyük U, Maraşlı N. Dependency of eutectic spacings and microhardness on the temperature gradient for directionally solidified Sn–Ag–Cu lead-free solder. *Materials Chemistry and Physics*. 2010;119(3):442-448.
- 12 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.
- 13 Osório WR, Leiva DR, Peixoto LC, Garcia LR, Garcia A. Mechanical properties of Sn Ag lead-free solder alloys based on the dendritic array and Ag₃Sn morphology. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013;562:194-204.
- 14 Belyakov S.A., Gourlay C.M. NiSn₄ formation during the solidification of Sn-Ni alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2012;25:48-59.
- 15 Rosa DM, Spinelli JE, Ferreira, IL, Garcia A. Cellular/dendritic transition and microstructure evolution during transient directional solidification of Pb-Sb alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2008;39(9):2161-2174.
- 16 Gündüz M; Çadirli, E. Directional solidification of aluminium-copper alloys. *Materials Science and Engineering A*. 2002; 327(2): 167-185.
- 17 Dias M, Costa T, Rocha O, Spinelli JE, Cheung N, Garcia A. Interconnection of thermal parameters, microstructure and mechanical properties in directionally solidified Sn-Sb lead-free solder alloys. *Materials Characterization*. 2015;106:52-61.
- 18 Brito C, Vida T, Freitas E, Cheung N, Spinelli JE, Garcia A. Cellular/dendritic arrays and intermetallic phases affecting corrosion and mechanical resistances of an Al-Mg-Si alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016;673:220-230.

- 19 Moreno GR, Silva BL, Bogno A, Henein H, Spinelli JE. Microstructure-property relations in as-atomized and as-extruded Sn-Cu(-Ag) solderalloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016;680:259-267.
- 20 Fu JW, Yang YS, Guo JJ, Tong WH. Effect of cooling rate on solidification microstructures in AISI 304 stainless steel. *Materials Science and Technology*. 2008;24(8):941-944.
- 21 Canté MV, Brito C, Spinelli JE, Garcia A. Interrelation of cell spacing, intermetallic compounds and hardness on a directionally solidified Al-1.0Fe-1.0Ni alloy. *Materials and Design*. 2013;51:342-346.
- 22 Schimpf C, Kalanke P, Shang SL, Liu ZK, Leineweber A. Stacking disorder in metastable NiSn₄. *Materials and Design*. 2016;109:324-333.
- 23 Wang CH, Kuo C, Chen H, Chen S. Effects of current density and temperature on Sn/Ni interfacial reactions under current stressing. *Intermetallics*. 2011;19(1):75-80.
- 24 Dias M, Brito C, Bertelli F, Garcia A. Cellular growth of single-phase Zn-Ag alloys unidirectionally solidified. *Materials Chemistry and Physics*. 2014;143:895-899.
- 25 Belyakov S. A., Gourlay C.M. Role of Fe impurities in the nucleation of metastable NiSn₄. *Intermetallics*. 2013;37:32-41.