

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

SOLIDIFICAÇÃO DE LIGAS HIPO-EUTÉTICAS Pb-Sb
SUPER-RESFRIADAS PELA TÉCNICA DE FLUXO

José Costa de Macêdo Neto

CAMPINA GRANDE

2006

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

SOLIDIFICAÇÃO DE LIGAS HIPO-EUTÉTICAS Pb-Sb
SUPER-RESFRIADAS PELA TÉCNICA DE FLUXO

José Costa de Macêdo Neto

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

(Campo de Pesquisa: Metalurgia Física)

CAMPINA GRANDE

2006



M141s Macedo Neto, Jose Costa de
Solidificacao de ligas hipo-euteticas Pb-Sb super-resfriadas pela tecnica de fluxo / Jose Costa de Macedo Neto. - Campina Grande, 2006.
75 f. : il.

Dissertacao (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciencias e Tecnologia.

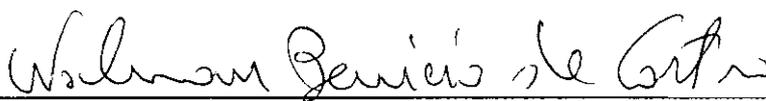
1. Solidificacao 2. Super-resfriamento 3. Tecnica de Fluxo 4. Dissertacao I. Castro, Walman Benicio de, Dr. II. Batista, Wilton Walter, Dr. III. Universidade Federal de Campina Grande - Campina Grande (PB) IV. Título

CDU 531.364.24(043)

SOLIDIFICAÇÃO DE LIGAS HIPO- EUTÉTICAS Pb-Sb SUPER-RESFRIADAS PELA TÉCNICA DE FLUXO

José Costa de Macêdo Neto

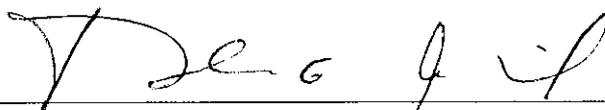
Dissertação defendida e aprovada em 03/05/2006, pela banca
examinadora constituída dos seguintes professores.



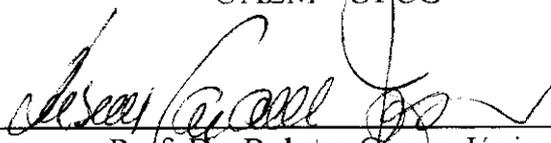
Prof. Dr. Walman Benício de Castro
Orientador
UAEM - UFCG



Prof. Dr. Wilton Walter Batista
Orientador
UAEM - UFCG



Prof. Dr. Theophilo Moura Maciel
Examinador Interno
UAEM - UFCG



Prof. Dr. Rubens Caram Júnior
Examinador Externo
FEM - UNICAMP

Campina Grande - PB
Maio de 2006

DEDICATÓRIA

À minha mãe Eleonora Pimentel Macêdo, sempre ao meu lado.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Doutor Walman Benício de Castro, pelo incentivo e orientação neste trabalho;

Ao pesquisador Doutor Wilton Walter Batista, pela paciente e valorosa co-orientação.

À minha mãe e irmãs, as quais me incentivaram na realização deste trabalho;

À minha namorada Albanete Bento Tomáz, pelo apoio e compreensão;

À CAPES, pela concessão da bolsa de estudos;

À UFCG-DEMa, pela criação do mestrado;

À UFCG-DEM, pela utilização dos seus laboratórios e equipamentos;

Enfim, a todos que direta e indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 OBJETIVO.....	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Conceitos de Superaquecimento e Super-resfriamento.....	3
2.2 Teoria Clássica da Nucleação.....	6
2.2.1 Nucleação Homogênea.....	6
2.2.1.1 Taxa de Nucleação Homogênea.....	12
2.2.2 Nucleação Heterogênea.....	13
2.2.2.1 Taxa de Nucleação Heterogênea.....	16
2.3 Técnicas de Obtenção de Solidificação Rápida.....	17
2.3.1 Técnicas de Extração Rápida de Calor.....	18
2.3.2 Técnicas de Super-resfriamento por Minimização ou Eliminação de Sítios Catalíticos de Nucleação Heterogênea.....	18
2.4 Técnica de Fusão em Presença de Fluxo.....	22
2.4.1 Variáveis que Influenciam no Nível de Super-resfriamento.....	23
2.4.1.1 Taxa de Resfriamento.....	23
2.4.1.2 Superaquecimento.....	23
2.4.1.3 Características do Fluxo.....	24
2.4.1.4 Número de Ciclos Térmicos Fusão – Solidificação.....	25
2.5 Crescimento de Cristais em um Líquido Super-resfriado.....	25
2.5.1 Morfologia e Estabilidade da Frente de Solidificação.....	25
2.5.2 Crescimento Dendrítico em um Líquido Super-resfriado.....	28
2.5.3 Crescimento Eutético em Líquidos Super-resfriados.....	29
2.6 Resultados de Super-resfriamento de Ligas Metálicas.....	32
2.7 Sistema Binário Chumbo - Antimônio (Pb-Sb).....	33
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	37

3.1 Preparação das Ligas.....	37
3.2 Método de análise da liga bruta de fusão.....	38
3.3 Estimativas das Composições.....	39
3.4 Preparação do Fluxo.....	43
3.5 Aplicação da Técnica de Fluxo.....	44
3.6 Análise Microestrutural.....	47
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
4.1 ESTUDO DA LIGA BRUTA DE FUSÃO.....	49
4.1.1 Liga Pb – 4,9% Sb.....	49
4.1.2 Liga Pb - 6,0% Sb.....	50
4.1.3 Liga Pb – 7,6% Sb.....	51
4.2 SOLIDIFICAÇÃO EM PRESENÇA DE FLUXO.....	52
4.2.1 Influência do Fluxo no Super-resfriamento.....	52
4.2.2 Influência do Super-resfriamento na Microestrutura.....	57
5. CONCLUSÃO.....	66
6. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	67
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	68
APÊNDICE.....	74

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 -	Curvas de solidificação de um elemento puro a partir do estado líquido: (a) sem superaquecimento (b) com superaquecimento.....	4
FIGURA 2 -	Curvas típicas de solidificação: (a) curva com super-resfriamento nítido, (b) curva com super-resfriamento sem retorno ao ponto de fusão e (c) sólido amorfo.....	5
FIGURA 3 -	Ilustração esquemática dos embriões da fase sólida em meio à fase líquida.....	7
FIGURA 4 -	Representação esquemática da possível estrutura de um núcleo crítico de um metal cúbico.....	8
FIGURA 5 -	Representação esquemática da variação da energia livre com a temperatura para um elemento puro.....	8
FIGURA 6 -	Evolução da variação total de energia livre ΔG com o raio do embrião ou núcleo.....	11
FIGURA 7 -	Variação dos termos da energia livre em função do raio ΔG para pequenos e altos super-resfriamentos. O raio crítico r^* tem um valor máximo em ΔG e decresce quando ΔT diminui.....	12
FIGURA 8 -	Calota esférica sobre um substrato plano: representação da nucleação heterogênea.....	14
FIGURA 9 -	Variação do fator de forma $f(\theta)$ e do tamanho relativo da calota esférica (h/r) com o ângulo de contato (θ).....	16
FIGURA 10 -	Representação gráfica do Espectro de Heterogeneidade	19
FIGURA 11 -	Ilustração de algumas técnicas que apresentam o princípio da minimização ou eliminação dos sítios catalíticos de nucleação heterogênea.....	20
FIGURA 12 -	Ilustração esquemática do crescimento dendrítico em um líquido super-resfriado G_t é o gradiente de temperatura em torno da interface.....	26
FIGURA 13 -	(a) Difusa ou rugosa (b) Facetada ou lisa.....	27

FIGURA 14 - Velocidade de crescimento dendrítico V como uma função do raio da ponta da dendrita com um super-resfriamento constante ΔT : (\square) condição extrema de crescimento; (\bullet), as linhas correspondem às soluções isotérmicas e às soluções não isotérmicas.....	29
FIGURA 15 - Gráfico da fração volumétrica relativa da fase principal num eutético, versus ΔS_a onde se observa seis campos para a morfologia do eutético: (1) regular, (2) regular fibroso, (3) anômalo, (4) irregular, (5) regular complexo, (6) quase regular.....	30
FIGURA 16 - Tipos de zona acoplada simétrica e assimétrica, que podem ser obtidas de acordo com o nível de super-resfriamento atingido. A representação gráfica à direita indica, para uma composição C_0 , a competição entre as fases primária e eutética como aumento da velocidade de crescimento....	31
FIGURA 17 - Sistemas cristalinos: (a) cúbico de face centrada do chumbo e (b) romboédrico do antimônio.....	34
FIGURA 18 - Diagrama de fases da liga Pb-Sb.....	35
FIGURA 19 - Diagrama de fases Pb-Sb.....	37
FIGURA 20 - (a) Lingote no estado bruto antes do corte. (b) Lingote após ser seccionado mostrando as faces superior e interna.....	38
FIGURA 21 - Área de estudo na face interna do lingote.....	39
FIGURA 22 - Caixa do controle da porcentagem de área de ligas polifásicas do software MSQ.....	40
FIGURA 23 - Região selecionada da microestrutura para calcular as porcentagens das fases, primária Sb e eutética, presentes.....	41
FIGURA 24 - Porcentagem de área ocupada pela fase eutética, amarela, na região selecionada.....	41
FIGURA 25 - Cadinho contendo as ligas Pb-Sb, fluxo, protetor de termopar e o termopar.....	44
FIGURA 26 - Forno transladado verticalmente.....	45
FIGURA 27 - Forno implementado com um sistema de aquisição de dados computadorizado.....	46
FIGURA 28 - Curva de solidificação temperatura ($^{\circ}\text{C}$) x tempo (s).....	47

FIGURA 29 - Determinação das temperaturas de transformação. (a) fase primária (b) fase eutética.....	47
FIGURA 30 - Microestrutura da liga hipo-eutética Pb – 4,9% Sb no EBF (a) região esquerda E (b) região direita D (c) região central C, aumentos de 50X.....	49
FIGURA 31 - Microestrutura da liga hipo-eutética Pb – 6,0% Sb no EBF (a) região esquerda (b) região direita (c) região central.....	50
FIGURA 32 - Microestrutura da liga hipo-eutética Pb – 7,6% Sb no EBF (a) região esquerda E (b) região direita D (c) região central C.....	51
FIGURA 33 - Aprisionamento da impureza pelo fluxo.....	54
FIGURA 34 - Microestrutura da liga hipo-eutética Pb – 4,9% Sb. (a) liga EBF e (b) liga CF, com $\Delta T_1 = 14\text{ }^\circ\text{C}$ e $\Delta T_e = 3\text{ }^\circ\text{C}$. Aumentos de 50X.....	59
FIGURA 35 - Microestrutura da liga hipo-eutética Pb – 4,9% Sb. (a) liga EBF e (b) liga CF, com $\Delta T_1 = 14\text{ }^\circ\text{C}$ e $\Delta T_e = 3\text{ }^\circ\text{C}$. Aumentos de 200X.....	60
FIGURA 36 - Microestrutura da liga hipo-eutética Pb – 6,0% Sb. (a) liga EBF e (b) liga CF, com $\Delta T_1 = 13\text{ }^\circ\text{C}$ e $\Delta T_e = 2\text{ }^\circ\text{C}$. Aumentos de 50X.....	61
FIGURA 37 - Microestrutura da liga hipo-eutética Pb – 6,0% Sb. (a) liga EBF e (b) liga CF, com $\Delta T_1 = 13\text{ }^\circ\text{C}$ e $\Delta T_e = 2\text{ }^\circ\text{C}$. Aumentos de 200X.....	62
FIGURA 38 - Microestrutura da liga hipo-eutética Pb – 7,6% Sb. (a) liga EBF e (b) liga CF, com $\Delta T_1 = 20\text{ }^\circ\text{C}$ e $\Delta T_e = 3\text{ }^\circ\text{C}$. Aumentos de 50X.....	63
FIGURA 39 - Microestrutura da liga hipo-eutética Pb – 7,6% Sb. (a) liga EBF e (b) liga CF, com $\Delta T_1 = 20\text{ }^\circ\text{C}$ e $\Delta T_e = 3\text{ }^\circ\text{C}$. Aumentos de 200X.....	64

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 -	Morfologia de crescimento e entropias de cristalização.....	28
TABELA 2 -	Quadro resumo de trabalho em super-resfriamento de ligas binárias usando técnicas de minimização de heterogeneidade no metal reportada na literatura.....	32
TABELA 3 -	Temperaturas de transformação das fases.....	38
TABELA 4 -	Composição das ligas e teor das fases primárias referentes às amostras originais e estimadas pelo Analisador de Imagens, respectivamente.....	42
TABELA 5 -	Temperaturas de transformação das fases primárias das ligas com composições baseadas analisador de imagens.....	42
TABELA 6 -	Variáveis experimentais utilizadas na solidificação.....	44
TABELA 7 -	Super-resfriamento da fase primária e eutética das ligas Pb-Sb hipoeutéticas.....	53

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ΔT_V	Superaquecimento
T_V	Temperatura de vazamento
T_f	Temperatura de fusão
Q	Calor removido
m	Massa do material
L	Calor latente de fusão
c_L	Calor específico do metal líquido
ΔT_R	Super-resfriamento
T_R	Temperatura de super-resfriamento
ΔG	Variação da energia livre total
ΔG_V	Variação de energia livre associada ao volume
ΔG_S	Variação de energia livre associada a superfície
σ_{SL}	Energia superficial sólido/líquido
I	Taxa de nucleação
a	Distância que um átomo do líquido deve saltar para agregar-se ao embrião sólido
C_L	Número de átomos no núcleo no líquido
D	Coefficiente de difusão no líquido
k	Constante de Boltzman
T	Temperatura de nucleação ($T_f - \Delta T$)
σ_{LT}	Energia superficial líquido/substrato
σ_{ST}	Energia superficial sólido/substrato
σ_{SL}	Energia superficial sólido/líquido
θ	Ângulo de molhamento
S_{SL}	Superfície sólido/líquido
S_{ST}	Superfície sólido/substrato
V	Volume da calota esférica
ΔG_V	Variação da energia livre volumétrica

Ca	Número de átomos na superfície do substrato na superfície do substrato por unidade de volume líquido
α	Constante adimensional de Jackson
ΔS_f	Entropia de fusão
R	Constante dos gases
C	Área central
E	Área esquerda
D	Área direita
EBF	Estado bruto de fusão
CF	Solidificação com fluxo
SF	Solidificação sem fluxo
T_L	Temperatura da fase líquida
T_{n1}	Temperatura de nucleação da fase primária
T_e	Temperatura eutética
T_{ne}	Temperatura de nucleação eutética
ΔT_{ne}	Super-resfriamento da fase eutética
ΔT_1	Super-resfriamento da fase primária
δ	Espessura do filme no fundido
r	Raio da impureza
γ_{i-f}	Tensão entre impureza e fluxo
γ_{m-i}	Tensão entre fundido e impureza
γ_{m-f}	Tensão entre fundido e fluxo
n	Fator de interface entre a impureza e o fluxo

RESUMO

O presente trabalho apresenta um estudo da solidificação de ligas do sistema Pb-Sb super-resfriadas pela técnica de Fusão em Presença de Fluxo. Nesta técnica o metal é fundido e solidificado envolto em um fluxo viscoso, o qual além de evitar o contato do metal líquido com a parede do cadinho e com a atmosfera, atua como agente de limpeza, absorvendo óxidos superficiais e/ou impurezas que possam vir a atuar como agentes nucleantes. Os resultados de níveis de super-resfriamentos das amostras solidificadas com fluxo foram maiores que as ligas solidificadas sem fluxo. O fluxo provavelmente atuou como agente de limpeza das amostras aumentando o super-resfriamento. Níveis diferentes de super-resfriamento mostraram influenciar a microestrutura das ligas de composição hipoeutética. As dendritas se tornaram mais finas e em maior quantidade, como também o eutético ficou mais fino. Teoria do aumento da taxa de nucleação da fase primária com o aumento do super-resfriamento e influência do crescimento não-estável da fase primária, foram as duas teoria adotadas neste trabalho para explicar o refino microestrutural das dendritas primárias e do eutético, respectivamente.

ABSTRACT

This work aimed at the study of the solidification of undercooled Pb-Sb alloys by the fluxing technique. Flux technique has been used to reduce nucleation sites and produce increased undercooling in metals and alloys. In this work, hypoeutectic alloys were solidified by fluxing technique. The samples undercooled by flux obtained undercooling level bigger than the samples undercooled without flux. The flux can have trapped impurities during solidification, increasing undercooling. The microstructures were investigated as a function of the undercooling level. For this alloys, a morphological change occurs with increasing undercooling and was accompanied by a refinement of the primary dendrites Pb phase and eutectic. The crystal growth velocity usually increases when undercooling increases, provoked changes morphology in primary phase and eutectic.

1. INTRODUÇÃO

Um processo de Solidificação Rápida de metais e ligas metálicas pode ser alcançado através da aplicação de altas taxas de resfriamento ($10^2 - 10^6$ K/s) ou pela imposição de altos níveis de super-resfriamento através da minimização ou eliminação de agentes nucleantes. A solidificação rápida pode levar à formação de estruturas com características bem particulares e de grande interesse tecnológico tais como grãos refinados, estruturas homogêneas sem segregações, soluções sólidas supersaturadas, fases metaestáveis e estruturas amorfas (WANG; WEI, 2001). As técnicas de resfriamento rápido, como por exemplo, “melt-spinning” ou “splat-cooling”, são hoje em dia aplicadas em escala industrial para produzir ligas com estruturas metaestáveis (CASTRO, 1997). Essas técnicas não são adequadas para detalhar investigações fundamentais que ocorrem durante o estágio de cristalização pela dificuldade do monitoramento da temperatura durante o resfriamento. As técnicas que reduzem os agentes nucleantes com alto potencial catalítico possibilitam a obtenção de altos graus de super-resfriamentos com baixas taxas de resfriamento, da ordem de 1 K/s, como também possuem a vantagem de possibilitar o monitoramento preciso da temperatura, inclusive a medida da temperatura de nucleação e conseqüentemente o super-resfriamento do metal líquido (CASTRO: 1997; WANG; WEI, 2003). Os agentes nucleantes que promovem a nucleação heterogênea podem estar presentes nos materiais usados para confecção da liga, podem ser do resultado de reações molde/metal, ou ainda podem ser formados durante a operação de fusão por oxidação de elementos do metal ou liga. A própria parede do cadinho pode atuar como um substrato para ocorrência da nucleação heterogênea, caso o ângulo de molhamento entre o metal fundido e a parede do cadinho for pequeno, sendo esta uma das formas mais eficientes de sítios catalíticos (CHRISTIAN, 1975). Várias técnicas têm sido desenvolvidas para minimizar a ação de agentes nucleantes resultando em altos níveis de super-resfriamento no metal ou liga fundida (HERLAUCH, 1992). Dentre essas técnicas se encontra a técnica de Fusão em Presença de Fluxo, que consiste em fundir e resfriar o metal ou liga envolto em um fluxo. Esse fluxo, que além de evitar o contato do metal fundido com as paredes do cadinho que são pontos de nucleação, pode atuar como agente de limpeza absorvendo óxidos superficiais e/ou impurezas que possam vir a atuar como agentes de nucleação

heterogênea (KELTON, 1992). A técnica de fluxo é a que apresenta melhores perspectivas de aplicação tecnológica por ter relativa simplicidade e por não ser restrita a pequenos volumes, que é o caso das outras técnicas que utilizam o mesmo princípio. O fluxo utilizado deve possuir algumas características adequadas (BINGBO; GECANG; ZHOU, 1991), tais como: temperatura de amolecimento inferior à temperatura de fusão do metal utilizado, taxa de contração também inferior para que tensões de compressão possam ser evitadas, apresentar boa molhabilidade com o metal e não deve reagir com o metal nem com o cadinho.

Devido à sua simplicidade, esta técnica foi empregada para ligas hipoeutéticas do sistema Pb-Sb, onde ocorre a nucleação de duas fases antes de obter-se a microestrutura final. A primeira é a nucleação da fase primária, que pode ocorrer com alguns graus de super-resfriamento numa temperatura logo abaixo da temperatura líquida. A segunda é a nucleação do eutético, que pode acontecer em um alto ou baixo nível de super-resfriamento dependendo da capacidade da fase primária atuar como agente nucleante.

1.1 OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivos:

- a) Aplicação da técnica de fluxo no estudo da solidificação de ligas hipoeutéticas de baixa temperatura de fusão do sistema Pb-Sb;
- b) A partir dos níveis de super-resfriamentos obtidos para as ligas estudadas no sistema Pb-Sb verificar:
 - ⇒ A influência do fluxo no super-resfriamento das ligas em estudo;
 - ⇒ A influência do super-resfriamento na microestrutura das ligas em estudo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na solidificação são estudadas as transformações de fases sendo, portanto uma área de conhecimento que envolve conceitos de termodinâmica, transferências de calor e massa. Trata-se de um campo de estudo complexo do ponto de vista fenomenológico e matemático.

Conceitualmente a solidificação é um processo dividido em duas etapas: nucleação e crescimento. Cada uma dessas etapas possui teorias que explicam a sua formação, e para se compreender o processo de solidificação é necessário conhecer as teorias que explicam cada um desses processos. Neste capítulo serão apresentados os conceitos fundamentais necessários à compreensão da solidificação.

2.1 Conceitos de Superaquecimento e Super-resfriamento

Na maioria das situações práticas de solidificação, para que o líquido possa tomar completamente a forma geométrica que se pretenda dar ao sólido, é necessário que o vazamento desse líquido ocorra a uma temperatura superior àquela na qual ocorrerá o início da transformação líquido/sólido. Em um processo de fundição esta temperatura possibilitará que o líquido possa escoar e preencher completamente os contornos geométricos do molde. A diferença entre essa temperatura de vazamento e a temperatura de transformação denomina-se superaquecimento, Equação 1.

$$\Delta T_v = T_v - T_f \quad (1)$$

Onde:

ΔT_v - Superaquecimento;

T_v - Temperatura de vazamento;

T_f - Temperatura de fusão.

A Figura 1 mostra um esquema de curvas de solidificação de um elemento puro do estado líquido até temperaturas abaixo do ponto de transformação

líquido/sólido, sem e com superaquecimento. Na ausência de superaquecimento, o calor a ser removido para que ocorra a solidificação é dado pela Equação 2.

$$Q = mL \quad (2)$$

Onde:

Q - Calor a ser removido;

m - Massa do material;

L - Calor latente de fusão.

No caso de vazamento em presença de superaquecimento, a quantidade de calor a ser removida engloba o calor sensível e o calor latente, Equação 3:

$$Q = mc_L(T_v - T_f) + mL \quad (3)$$

Onde:

c_L : Calor específico do metal líquido.

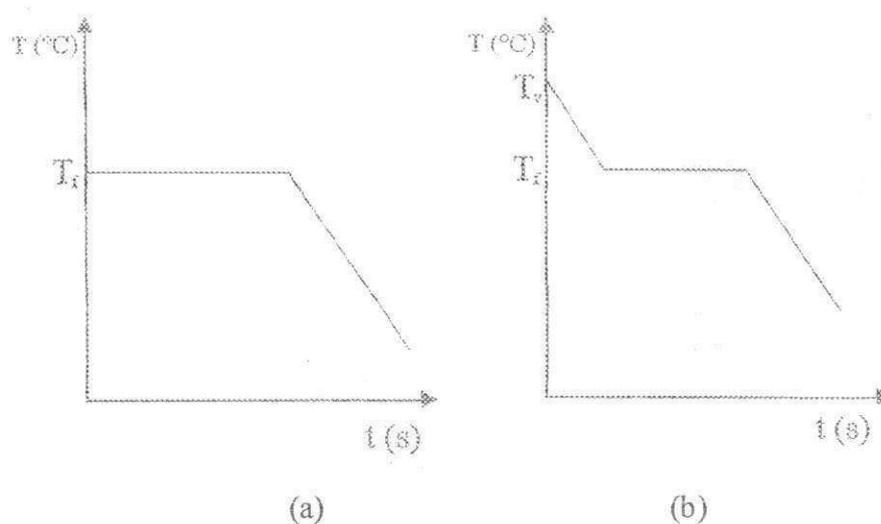


FIGURA 1 - Curvas de solidificação de um elemento puro a partir do estado líquido. (a) sem superaquecimento e (b) com superaquecimento, (GARCIA, 2000).

Na temperatura de fusão estão em equilíbrio as fases líquida e sólida. Entretanto, na prática, a transformação sólido-líquido, inicia-se em uma temperatura inferior a temperatura de fusão, onde é observado o surgimento das primeiras partículas de sólido no líquido. Essa queda de temperatura necessária para que ocorra o surgimento das primeiras regiões sólidas no interior do líquido é definida como super-resfriamento, definida na Equação 4.

$$\Delta T_R = T_f - T_R \quad (4)$$

Onde:

ΔT_R - Super-resfriamento;

T_R - Temperatura de super-resfriamento.

A Figura 2 apresenta alguns casos típicos de curvas de resfriamento a partir de monitoração da temperatura de uma massa de líquido.

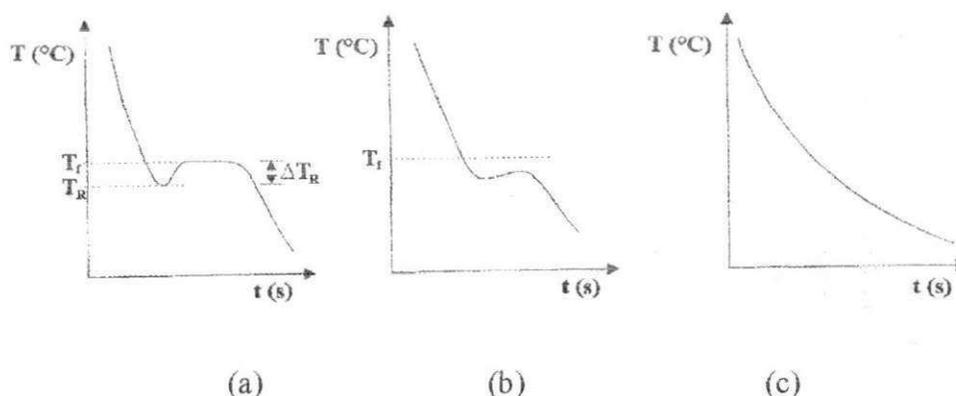


FIGURA 2 – Curvas típicas de solidificação: (a) curva com super-resfriamento nítido, (b) curva com super-resfriamento sem retorno ao ponto de fusão e (c) sólido amorfo, (GARCIA, 2000).

A Figura 2(a) mostra um líquido que foi submetido a um super-resfriamento ao atingir a temperatura T_R . Quando se inicia a solidificação ocorre a liberação do calor latente do sólido formado para o líquido, produzindo um aumento de temperatura, e a curva de solidificação volta a temperatura de fusão. A Figura 2(b) apresenta super-resfriamento, entretanto o calor latente liberado pelo sólido formado não é suficiente para elevar a curva de transformação para a temperatura de fusão. A

figura 2(c), diferente das duas anteriores, apresenta um material amorfo, pois neste caso houve uma extração intensa de calor não permitindo a organização atômica interna.

2.2 Teoria Clássica da Nucleação

A nucleação pode ser definida como a formação de uma nova fase a partir de outra, em posições específicas e caracterizadas por contornos bem definidos que a separam do meio que a gerou. As condições que favorecem a ocorrência da nucleação dependem dos aspectos termodinâmicos e das condições cinéticas da transformação, (GARCIA, 2000).

Como todas as transformações de fase, a solidificação se processa em duas etapas sucessivas:

(a) Nucleação: consiste no surgimento das primeiras partículas sólidas no interior do metal líquido.

A nucleação pode ser dividida em três tipos: homogênea, heterogênea e dinâmica.

(b) Crescimento: é a maneira como ocorrerá o crescimento dos núcleos, ou seja, é a forma como os átomos da fase líquida irá se juntar ao núcleo sólido.

O crescimento pode ser dividido em dois tipos: difuso e facetado.

2.2.1 Nucleação Homogênea

A nucleação homogênea ocorre quando o sólido é formado no interior do líquido sem o auxílio de nenhum tipo de estimulante energético externo, (GARCIA, 2000).

A estrutura dos metais líquidos consiste essencialmente em um estado desordenado de átomos, no qual surgem esporadicamente pequenas regiões atômica e ordenadas segundo a estrutura cristalina do metal sólido correspondente. O surgimento dessas pequenas regiões ordenadas é de natureza aleatória e estatística. Essas regiões apresentadas na Figura 3 são denominadas embriões de fase sólida, sua

existência é de fácil comprovação experimental por meio de difratometria de raios-X e podem ocorrer mesmo a temperaturas acima do ponto de fusão (GARCIA, 2000).

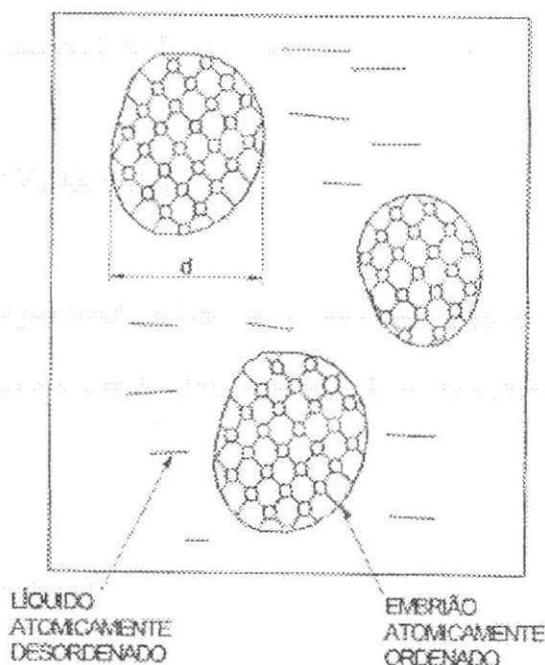


FIGURA 3 – Ilustração esquemática dos embriões da fase sólida em meio à fase líquida (CAMPOS, 1978).

O embrião formado poderá apresentar dois comportamentos: crescer ou se dissolver. O crescimento do embrião formará os núcleos, observado na Figura 4, enquanto sua dissolução eliminará os embriões que surgiram. O embrião crescerá e se transformará em núcleo quando ele possui um tamanho acima do tamanho crítico e se dissolverá quando o seu tamanho for inferior ao crítico. Além do tamanho crítico, as condições termodinâmicas do sistema também irão influenciar no crescimento ou dissolução do embrião, (SMITH, 1998).

Do ponto de vista termodinâmico, existe uma única temperatura na qual uma substância pura no estado líquido pode coexistir com essa mesma substância sólida. Nessa temperatura as energias livres das duas fases são iguais, conforme mostra a Figura 5, $G_{\text{SÓLIDO}} = G_{\text{LÍQUIDO}}$. Abaixo da temperatura de fusão, T_f , o sólido é a fase estável, já que apresenta menor energia livre. A uma temperatura T_1 abaixo de T_f , há um decréscimo na energia livre por conta da transformação de um determinado volume de líquido em sólido. A uma temperatura $T_2 < T_1$ ocorre um decréscimo na energia livre

maior ainda. Isso indica que, quanto maior o grau de super-resfriamento, ΔT_R , maior a força motriz da transformação líquido/sólido.

Na variação negativa de energia livre o líquido transforma-se em sólido, mas isso não ocorre imediatamente abaixo da temperatura de fusão T_f , pois a variação de energia livre, representada na Figura 5, reflete a transformação ocorrida no volume do material, (GARCIA, 2000).

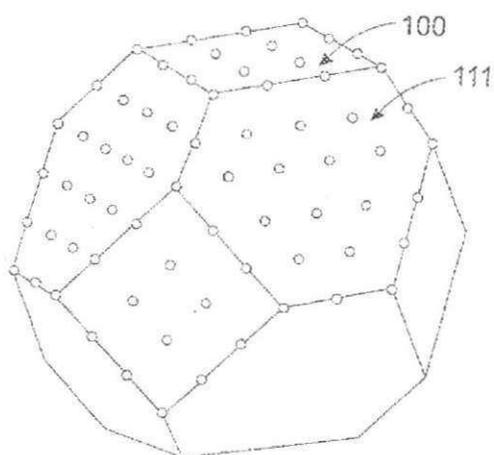


FIGURA 4 - Representação esquemática da possível estrutura de um núcleo crítico de um metal cúbico, (GARCIA, 2000).

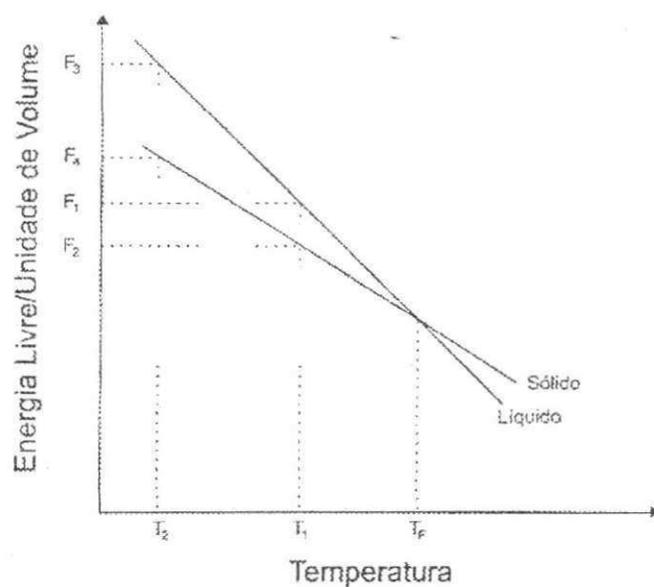


FIGURA 5 – Representação esquemática da variação da energia livre com a temperatura para um elemento puro, (GARCIA, 2000).

Quando um grupamento atômico arranja-se com coordenação cristalina para formar em embrião, forma-se também uma superfície que o separa do líquido desordenado. Associada a essa superfície existe uma energia livre positiva ΔG_s , o que conduz a um aumento da energia livre total à medida que essa superfície cresce. O embrião só sobrevive se a energia livre total diminuir. Essa condição sugere que a nucleação homogênea possa se dar por meio da formação de embriões esféricos, já que essa forma geométrica é a que apresenta a menor relação superfície/volume, ou seja, a geometria mais indicada energeticamente para a sobrevivência do embrião. Nessas condições a variação total da energia livre, ΔG , é dada pela Equação 5.

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S \quad (5)$$

Onde:

ΔG : variação da energia livre total;

ΔG_V : variação de energia livre associada ao volume;

ΔG_S : variação de energia livre associada à superfície.

A variação na energia livre de volume, ΔG_V , para uma esfera de raio r , é dada pela Equação 6:

$$\Delta G_V = -\frac{4\pi}{3} r^3 L \frac{\Delta T_R}{T_f} \quad (6)$$

Onde:

ΔT_R : Super-resfriamento;

L: Calor latente.

Com a formação da partícula sólida, é criada uma interface sólido/líquido, a qual está associada uma energia, Equação 7. Essa energia associada à superfície, ΔG_s , apresenta valor positivo.

$$\Delta G_s = 4\pi r^2 \sigma_{SL} \quad (7)$$

Onde:

σ_{SL} : Energia superficial sólido/líquido.

A variação total na energia livre ΔG , em razão da formação de uma partícula esférica sólida de raio r , pode ser quantificada pela soma das energias livres ΔG_V e ΔG_S , observado na Equação 8.

$$\Delta G = -\frac{4\pi r^3}{3} L \frac{\Delta T_R}{T_f} + 4\pi r^2 \sigma_{SL} \quad (8)$$

Os dois termos da Equação 8, bem como a variação total da energia livre ΔG são mostrados na Figura 6 em função do raio da partícula, r . O primeiro termo da Equação 8, ΔG_V , é negativo e depende diretamente do nível de super-resfriamento e do volume de sólido formado. Portanto quanto maior o nível de super-resfriamento e o tamanho da partícula formada, maior o valor dessa energia. Por sua vez o segundo termo da Equação 8, ΔG_S , é positivo e depende do tamanho da superfície e da tensão superficial. Portanto quanto maior a superfície, maior será a tensão superficial gerada, conseqüentemente maior valor dessa energia. Concluindo, observamos que o valor de ΔG é resultante da diferença entre os valores ΔG_V e ΔG_S em módulo. Dessa forma, quando o valor de ΔG_V é maior que ΔG_S o núcleo crescerá, ao passo que se ΔG_V é menor que ΔG_S o núcleo se dissolverá.

A soma dessas duas componentes de energia conduz a uma curva resultante, observada da Figura 6, que passa por um valor máximo, ΔG^* , que pode ser entendido como a energia de ativação que precisa ser alcançada para formar um núcleo de raio crítico r^* .

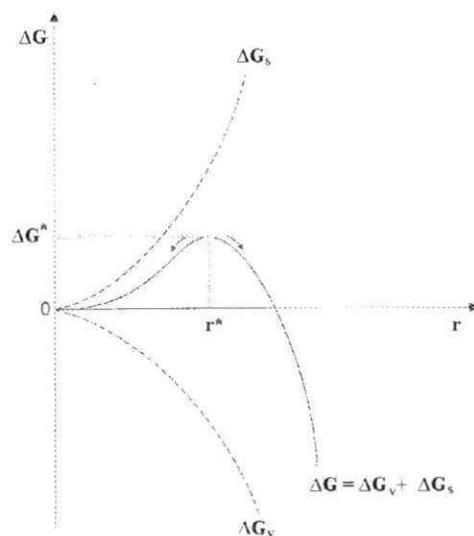


FIGURA 6 – Evolução da variação total de energia livre ΔG com o raio do embrião ou núcleo (GARCIA, 2000).

Para se determinar o raio crítico derivamos a Equação 8, em relação a r , no ponto de máximo e igualamos a zero, Equação 9.

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = 0 \quad (9)$$

A derivada da equação 8, igualada a zero, é dada na Equação 10.

$$-\frac{4\pi\Delta TL}{T_f} r^{*2} + 8\pi\sigma_{SL} r^* = 0 \quad (10)$$

A Equação 10 permite a determinação do raio crítico do núcleo, observado na Equação 11.

$$r^* = \frac{2\sigma_{SL} T_f}{L\Delta T_R} \quad (11)$$

Substituindo a Equação 11 na Equação 8, obtêm-se o valor máximo de ΔG^* , observada na Equação 12.

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma_{SL}^3 T_f^2}{3(L\Delta T_R)^2} \quad (12)$$

Partículas que atinjam um raio $r > r^*$ constituem-se em núcleos estáveis que têm condições de crescer dentro da fase líquida, enquanto aquelas com $r < r^*$ são diluídas no líquido. As Equações 11 e 12 demonstram claramente que r^* e ΔG^* dependem do super-resfriamento ΔT_R . À medida que aumenta o super-resfriamento, ocorre um maior estímulo à nucleação refletido em diminuições de r^* e ΔG^* . A Figura 7 ilustra graficamente esta dependência.

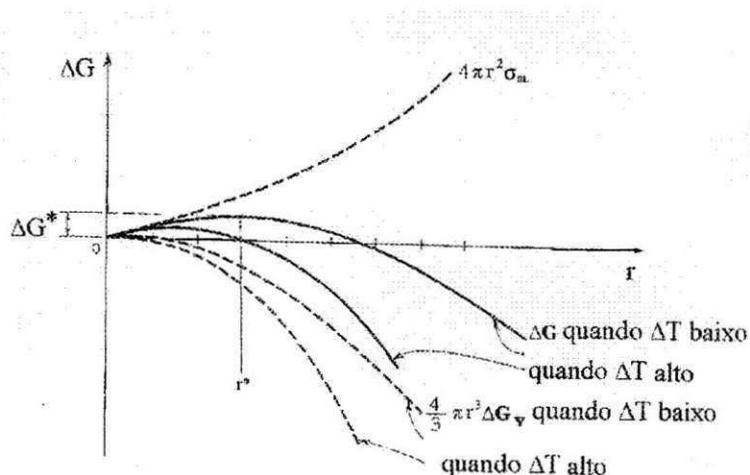


FIGURA 7 – Variação dos termos da energia livre em função do raio ΔG para pequenos e altos super-resfriamentos. O raio crítico r^* tem um valor máximo em ΔG e decresce quando ΔT diminui, (SHEWMON, 1969).

2.2.1.1 Taxa de Nucleação Homogênea

A intensidade de formação de núcleos sólidos no meio da fase líquida é traduzida pela taxa de nucleação, I , cuja formulação teórica é baseada em teorias originalmente propostas para a condensação de gotas de líquido a partir do vapor. A Equação 13 equivalente à taxa de nucleação é:

$$I = \left(\frac{D}{a^2} \right) \left(\frac{4\pi r_c^2}{a^2} \right) C_L \exp \left(- \frac{16\pi \sigma_{sl}^3 T_f^2}{3L^2 \Delta T^2 kT} \right) \quad (13)$$

Onde:

I: taxa de nucleação (núcleos/m³s);

a: distância que um átomo do líquido deve saltar para agregar-se ao embrião sólido (m);

C_L: número de átomos no núcleo no líquido;

D: coeficiente de difusão do líquido (m²/s);

k: constante de Boltzmann = 1,38 · 10⁻²³ J/K;

T: temperatura de nucleação (T_f - ΔT).

Da Equação 13, observamos que a taxa de nucleação é extremamente sensível à níveis de super-resfriamento ΔT, sendo que o valor da taxa de nucleação permanece muito baixo até um valor crítico de super-resfriamento ΔT_c, quando então, após este valor a taxa cresce rapidamente. Para materiais cuja difusividade é extremamente dependente da temperatura, quando a temperatura se aproxima da temperatura de transformação, a taxa de nucleação aumenta de zero até um valor máximo para um determinado super-resfriamento ΔT_c. E à medida que a difusividade do líquido começa a cair, a taxa de nucleação também cai até um valor zero.

A exponencial da Equação 13 representa da soma matemática de dois termos. O primeiro, Δg_a/kT que representa o efeito da interface (barreira energética) nos saltos dos átomos em direção ao núcleo e varia em relação à temperatura. O segundo termo, A/ΔT²kT, onde A é uma constante representada pela expressão $16\pi\sigma_{sl}^3 T_f^2 / 3L^2 \Delta T^2$ que representa a velocidade dos saltos dos átomos pela interface entre o líquido e o sólido (REED-HILL, 1971).

2.2.2 Nucleação Heterogênea

A formação de um núcleo de tamanho crítico pode sofrer uma ação catalisadora por meio da presença, no volume de líquido, de superfícies adequadas e de natureza diversa do líquido. O agente catalisador da nucleação pode ser tanto partículas

sólidas em suspensão no líquido, paredes de molde, uma película de óxido na superfície do líquido, ou elementos ou compostos inseridos propositadamente. Nessas condições, a nucleação tem início exatamente nessas partículas estranhas ao sistema e é denominada de nucleação heterogênea. Esses agentes atuam como facilitadores energéticos do processo de nucleação, o que se traduz pelos valores de super-resfriamento máximo observado na prática, que raramente vão além de uns poucos graus abaixo do ponto de fusão, com exceção dos casos de formação de estruturas vítreas. A Figura 8 mostra uma representação da nucleação heterogênea.

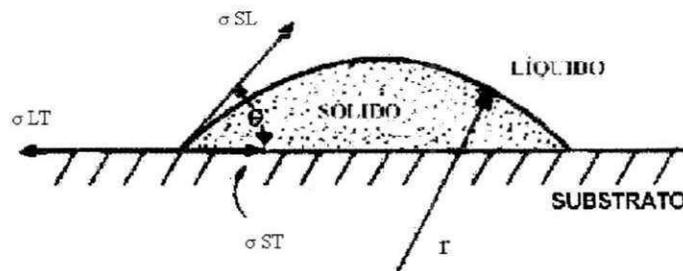


FIGURA 8 – Calota esférica sobre um substrato plano: representação da nucleação heterogênea, (TURNBULL, 1950).

Considerando-se que o núcleo surge na forma de uma calota esférica sobre um substrato plano, conforme o esquema da Figura 8, a estabilidade do núcleo exige o equilíbrio mecânico das tensões superficiais no ponto de junção entre as três superfícies em contato. A Equação 14 mostra a relação entre as tensões superficiais.

$$\sigma_{LT} - \sigma_{ST} = \sigma_{SL} \cos \theta \quad (14)$$

Onde:

σ_{LT} : Energia superficial líquido/substrato;

σ_{ST} : Energia superficial sólido/substrato;

σ_{SL} : Energia superficial sólido/líquido;

θ : Ângulo de molhamento que traduz a afinidade físico/química entre o embrião e o substrato.

Adotando-se um procedimento semelhante ao utilizado no tratamento da nucleação homogênea, pode-se determinar a variação total da energia livre ΔG através da Equação 15.

$$\Delta G = S_{SL} \sigma_{SL} + S_{ST} (\sigma_{ST} - \sigma_{LT}) + V \Delta G_V \quad (15)$$

Onde

$$S_{SL}: \text{Superfície sólido/líquido} = 2\pi r^2 (1 - \cos \theta);$$

$$S_{ST}: \text{Superfície sólido/substrato} = \pi r^2 (1 - \cos^2 \theta);$$

$$V: \text{Volume da calota esférica} = \frac{1}{3} \pi r^3 (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta);$$

$$\Delta G_V: \text{Variação da energia livre/unidade de volume} = L \frac{\Delta T_R}{T_f}.$$

Inserindo-se essas relações acima na Equação 15 e derivando ΔG em relação ao raio, chega-se a uma expressão para o raio crítico do núcleo sólido, Equação 16, idêntico à obtida para o caso de nucleação homogênea, ou seja:

$$r^* = \frac{2\sigma_{SL} T_f}{L \Delta T_R} \quad (16)$$

Substituindo-se essa expressão na Equação 15, determina-se a variação crítica da energia livre para a nucleação heterogênea, dada pela Equação 17-a e 17-b.

$$\Delta G^* = \frac{16\pi \sigma_{SL}^3 T_f^2}{3(L \Delta T_R)^2} \left[\frac{1}{4} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \right] \quad (17-a)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi \sigma_{SL}^3 T_f^2}{3(L \Delta T_R)^2} [f(\theta)] \quad (17-b)$$

As Equações 17-a e b, da nucleação heterogênea, difere da Equação 12, obtida para a nucleação homogênea, pela presença do fator $f(\theta) = \frac{1}{4}(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)$, conforme mostra a Figura 9.

Para $\theta = 180^\circ$, a variação crítica de energia livre é a mesma tanto para a nucleação homogênea quanto para heterogênea. À medida que a molhabilidade vai aumentando e, conseqüentemente, θ vai diminuindo, a nucleação heterogênea vai se tornando um processo energeticamente cada vez mais favorável. É evidente que, para ângulos pequenos, a barreira à nucleação também é pequena, o que explica os baixos valores de super-resfriamento observados na prática.

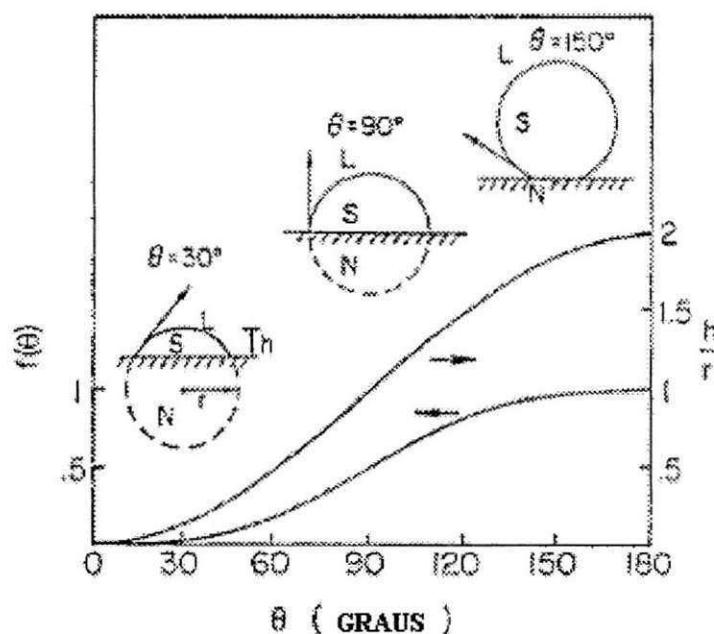


FIGURA 9 – Variação do fator de forma $f(\theta)$ e do tamanho relativo da calota esférica (h/r) com o ângulo de contato (θ), (PEREPEZKO, 1997).

2.2.2.1 Taxa de Nucleação Heterogênea

A taxa de nucleação para a nucleação heterogênea pode ser determinada por uma expressão análoga a apresentada para o caso da nucleação homogênea. Neste caso é dada pela Equação 18.

$$I = \left(\frac{D}{a^2} \right) \left(\frac{2\pi r_c^2 (1 - \cos\theta)}{a^2} \right) C_a \exp \left[\left(- \frac{16\pi \sigma_{SL}^3 T_f^2}{3L^2 \Delta T^2 kT} \right) f(\theta) \right] \quad (18)$$

Onde:

C_a – número de átomos na superfície do substrato por unidade de volume líquido $\approx 10^{20} \text{m}^{-3}$.

A diferença da Equação 13, da taxa da nucleação homogênea, está no fator $f(\theta)$, que atua como redutor na energia livre em função do ângulo de contato, já que a taxa de nucleação depende da área superficial total dos núcleos presentes, uma vez que C_a é diretamente proporcional a esta quantidade.

2.3 Técnicas de Obtenção de Solidificação Rápida

A solidificação de um metal puro ou liga envolve a formação de um núcleo crítico e seu subsequente crescimento. A barreira de energia para a formação de um núcleo crítico pode ser bastante reduzida pela presença de impurezas ou pela atuação das paredes do molde. O potencial desta redução é dado pelo grau de interação entre o substrato e o núcleo, representado pelo ângulo de molhamento, θ . O fenômeno de nucleação sempre ocorrerá numa temperatura abaixo da temperatura de fusão, ou seja, com o metal líquido super-resfriado, pois o balanço de envolvido entre a criação de uma nova fase e a liberação da energia de cristalização deve ser termodinamicamente favorável.

Um processo de solidificação rápida pode levar à formação de estruturas com características bastante particulares e de interesse tecnológico, tais como: grãos refinados, estruturas homogêneas sem segregações, soluções sólidas super-saturadas, fases metaestáveis e estruturas amorfas.

Há várias técnicas reportadas na literatura para se obter solidificação rápida, as quais podem ser basicamente agrupadas em duas categorias:

- a) Extração rápida de calor;
- b) Imposição de altos níveis de super-resfriamentos ao metal pela eliminação ou minimização de sítios catalíticos para a nucleação heterogênea.

2.3.1 Técnicas de Extração Rápida de Calor

Vários processos para extração rápida de calor encontram-se reportados na literatura, sendo que estes podem ser divididos em 3 grandes categorias (JONES, 1982):

a) Técnicas de Pulverização “Atomização”: consiste em vazar o metal fundido contra uma corrente gasosa ou líquida, que por ação de choque térmico e/ou mecânico, o metal fundido é fragmentado em pequenas partículas que são resfriadas rapidamente. Com esta técnica, taxas de resfriamento de ordem de 10^2 a 10^7 K/s são atingidas e o produto obtidos são pós de alta qualidade para aplicação em metalurgia do pó com dimensões típicas de 10-100 μm de diâmetro;

b) Técnica de Fusão Superficial: consiste em apenas fundir uma da superfície do corpo metálico, (10 a 1000 μm de profundidade) usando fontes de alta concentração de energia, como plasma, laser ou feixe de elétrons. Nesta técnica, a própria massa sólida do corpo como substrato proporcionando uma rápida extração de calor da fina camada fundida, além da vantagem da interface metal líquido/sólido não possuir descascamento (misfitting) atômico. Taxas de resfriamento da ordem de 10^9 K/s são atingidas;

c) Técnica de Coquilhamento: esta técnica consiste em fundir o metal, geralmente em atmosfera protetora e resfriá-lo sobre um substrato metálico. Esta coquilha pode ser ou não refrigerada, ter a forma de rolos cilíndricos, discos, volantes e ser confeccionada em cobre ou aço inox.

2.3.2 Técnicas de Super-resfriamento por Minimização ou Eliminação de Sítios Catalíticos de Nucleação Heterogênea.

A Figura 10 mostra o “Spectrum de Heterogeneidades” proposto por SAHM e HANSEN (1984) indicando que para cada nível de super-resfriamento existirão muitas heterogeneidades que poderão tornar-se ativa e conseqüentemente

muitos núcleos surgirão. Altos níveis de super-resfriamento podem ser alcançados pela eliminação dessas heterogeneidades que são ativas próximas à temperatura de fusão.

A forma mais eficiente de sítios catalíticos que promovem a nucleação heterogênea é devida ao ângulo de molhamento entre o metal fundido e a parede do molde ser pequeno. Os agentes nucleantes podem originar-se dos materiais usados para confeccionar a liga, podem ser o resultado de reações molde/metal, se formar durante a operação de fusão (tais como óxidos, sulfetos e oxi-sulfetos) e originar-se de uma microcavidade presente na parede do molde (CASTRO, 1988). Assim, uma maneira de se conseguir um alto nível de super-resfriamento está na eliminação do uso do cadinho (containerless processing) ou no isolamento do metal fundido das paredes do cadinho. Uma outra maneira consiste em eliminar ou minimizar as impurezas que estejam presentes no metal ou que se formem durante a operação de fusão.

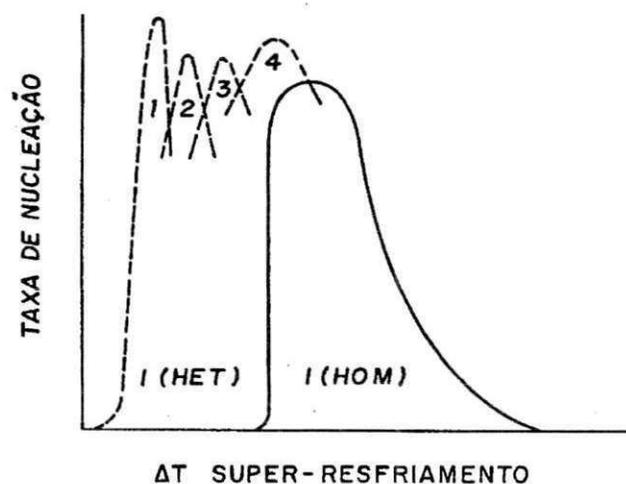


FIGURA 10 – Representação gráfica do Espectro de Heterogeneidade (SAHM; HANSEN, 1984).

As técnicas mais utilizadas para eliminar ou minimizar a nucleação heterogênea é descrito abaixo, sendo que algumas estão ilustradas na Figura 11.

a) Técnicas Separação Volumétrica ou Dispersão (Substrato) – Nesta técnica, pequenas gotas do líquido são colocadas sobre a superfície de um substrato vítreo, aquecido e não nucleante. Se as gotas são suficientemente pequenas (10 a 100 μ m de diâmetro), não são contaminadas durante a sua produção e não interagem com o substrato, portanto, super-

resfriamentos significativos podem ser obtidos. A temperatura de nucleação é obtida resfriando o substrato e usando um microscópio ótico para observar a temperatura em que as superfícies das partículas se tornam ásperas, indicando a solidificação. Para prevenir a oxidação da superfície das gotas, experimentos são realizados em vácuo ou em uma atmosfera redutora. Utilizando esta técnica, TURNBULL e CECH (1950) fizeram as primeiras medidas quantitativas de super-resfriamento para um grande número de metais, conseguindo em média $0,18 T_f$, onde T_f é a temperatura de fusão;

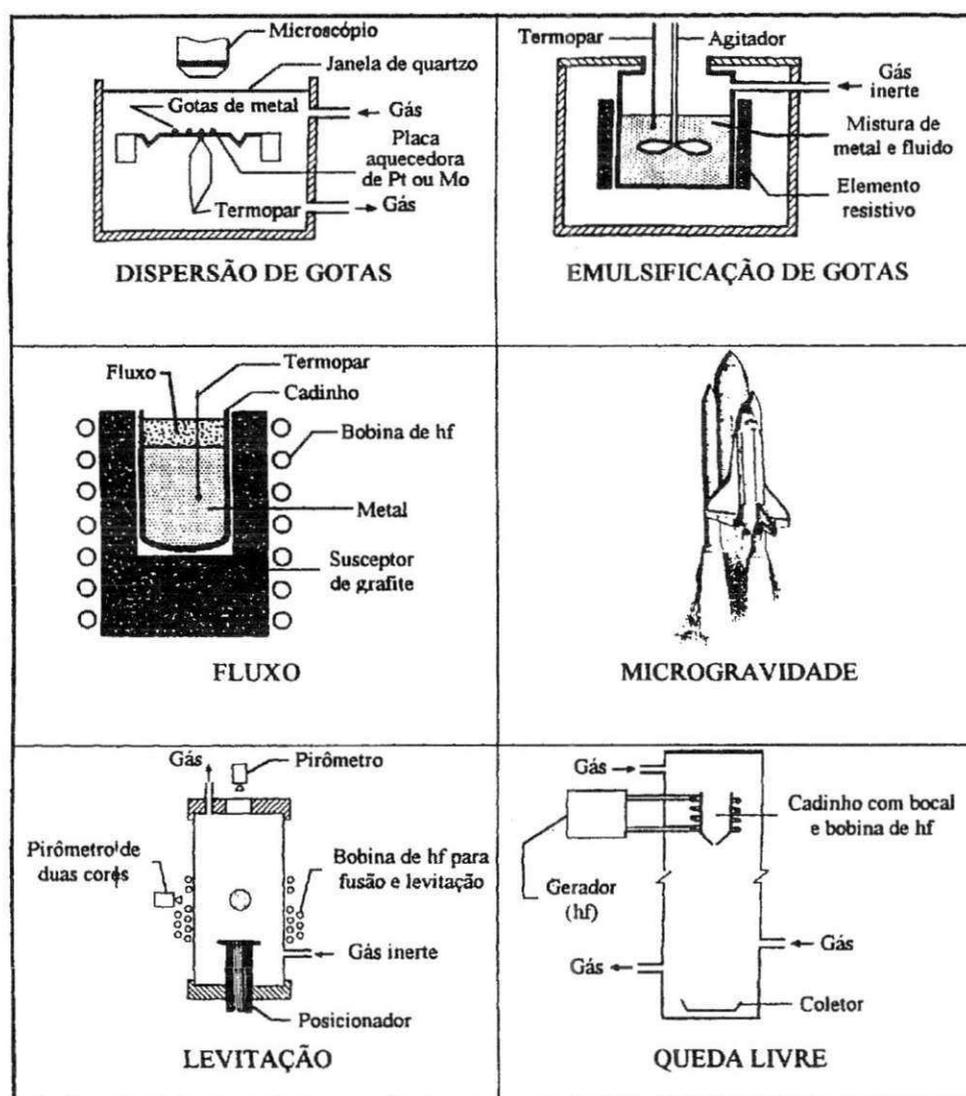


FIGURA 11 – Ilustração de algumas técnicas que apresentam o princípio da minimização ou eliminação dos sítios catalíticos de nucleação heterogênea (CASTRO, 1997).

b) Técnica de Emulsificação – Esta técnica se baseia no princípio de que num volume de metal líquido existe um número limitado de heterogeneidades, e caso esse volume seja dividido em pequenas gotas (20 - 150 μ m de diâmetro) e o número dessa for superior ao das heterogeneidades, existira um certo número de gotas “limpas”, isto é, isentas de agentes nucleantes em potencial. Assim, esses pequenos volumes, denominados aqui de “gotas” tenderão a super-resfriar bastante. Nesta técnica, a dispersão das gotas é feita por emulsão da mistura do metal fundido com um fluido condutor através de um mecanismo que possui uma alta velocidade de cisalhamento. Para medidas de temperaturas de nucleação as gotas são submetidas à análise através de DSC ou DTA. Misturas de fluidos orgânicos com ácidos sulfactantes orgânicos ou inorgânicos podem ser usadas como meio emulsificante para metais e ligas de baixa temperatura de fusão ($T_f < 500^\circ\text{C}$). Para metais e ligas de alta temperatura de fusão, misturas de sal fundido com sulfactantes têm sido usadas atualmente como emulsificante. Através dessa técnica, KIMINAMI; ALBERTINI; GUARDIÁS (1994), utilizando DSC, conseguiram super-resfriar o antimônio de $0,2T_f$,

c) Técnica de fusão em Presença de Fluxo – É a que apresenta melhores perspectivas tecnológicas por sua relativa simplicidade e por não ser restrita a pequenos volumes como é o caso das outras técnicas (CASTRO; POLITI; KIMINAMI, 1991). Nesta técnica, o metal ou liga é fundido enquanto coberto por um fluxo que isola do contato com as paredes do cadinho e da atmosfera, absorve impurezas ou muda sua estrutura para torná-las menos ativas, evitando com isso sítios que favorecem a nucleação heterogênea (KELTON, 1991). Usando essa técnica KUI, GREER e TURNBULL, (1984) utilizando B_2O_3 como fluxo e uma taxa de resfriamento de apenas 1K/s obtiveram a formação de estrutura amorfa em um volume de $0,4 \text{ cm}^3$ da liga $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$.

d) Fusão em Zona Pastosa – É uma técnica aplicada à ligas que contenham uma pequena quantidade de eutético na estrutura bruta de fusão. Este eutético, sendo interdendrítico, se fundirá em temperatura de recozimento entre T_s e T_l , formando gotas dentro do líquido da fase primária. A medida de super-resfriamento é feita através de

análise térmica, medindo-se a temperatura de nucleação (T_n) e assumindo que a composição do líquido super-resfriado possa ser prevista pela extrapolação da linha liquidus até que a segunda fase nucleie. Sendo T_l a temperatura de equilíbrio do líquido, o super-resfriamento será dado pela diferença $T_l - T_n$. Com esta técnica SOUTHIN e CHADWICK (1978) obtiveram níveis de super-resfriamento de $0,333 T_f$ para o Ge, no estudo da liga Al-Ge. A principal vantagem desta técnica é que a fase é formada internamente, dentro dos grãos do metal, sem o contato com o exterior, além do fato das gotas poderem assumir formas de equilíbrio. É uma técnica com boas perspectivas científicas, que fornece dados reproduzíveis, tendo sido bastante utilizada para o estudo de nucleação heterogênea de fases secundárias, embora apresente alguns inconvenientes, tais como, estimar o verdadeiro nível de super-resfriamento devido a variações composicionais que podem ocorrer, assim como a extrapolação apropriada da temperatura liquidus.

2.4 Técnica de Fusão em Presença de Fluxo

A técnica de fusão em presença de fluxo apresenta boa perspectiva de aplicação tecnológica por sua relativa simplicidade e por não ser restrita a pequenos volumes (CASTRO; POLITI; KIMINAMI, 1991). O princípio básico desta técnica é que sendo o metal fundido e solidificado envolto em um fluxo viscoso adequado, os contatos diretos do metal líquido com a parede do cadinho e com a atmosfera são evitados. Vale aqui lembrar que as regiões do contato do metal líquido com a parede do cadinho podem ser regiões muito prováveis para a ocorrência de nucleação heterogênea e que o oxigênio da atmosfera pode reagir com o metal líquido formando óxidos que podem vir a constituir em nucleantes heterogêneos. Adicionalmente é atribuída ao fluxo uma função de agente de limpeza, retirando impurezas ou mudando sua estrutura para torná-las menos ativas, evitando com isso sítios que favorecem a ocorrência de nucleação heterogênea (KELTON; 1991).

2.4.1 Variáveis que Influenciam no Nível de Super-resfriamento

2.4.1.1 Taxa de Resfriamento

Existem diversos tipos de “substratos” presentes no metal ou liga fundida, sobre os quais a nucleação poderia ocorrer heterogeneamente, sendo que o grau de super-resfriamento em que cada substrato se tornaria ativo depende do ângulo de molhamento formado entre o substrato e o embrião.

Dependendo da quantidade, a ativação de certos substratos pode ser evitada se o resfriamento for rápido o suficiente para que o super-resfriamento crítico para estes substratos seja ultrapassado sem que o tempo necessário para ocorrência de nucleação possa ser iniciado. Desta forma, com uma maior taxa de resfriamento, será maior a ocorrência de níveis de super-resfriamento. Também pode ocorrer que compostos intermetálicos interfiram no processo e nucleiem durante a solidificação (HERLACH; WILLNECKER; GILLESSEN, 1984).

2.4.1.2 Superaquecimento

Este é um procedimento importante para se obter um elevado valor de super-resfriamento, os quais podem ser atribuídos a dois fatores (BINGO, GECANG; ZHOU, 1991):

- a) Fusão ou dissolução de partículas heterogêneas que possam estar presentes;
- b) Algumas heterogeneidades refratárias perdem seu poder de induzir nucleação, ou seja, ficam passivas, desde que o superaquecimento seja elevado o suficiente para alterar as características de sua interface com o metal fundido.

A desgaseificação é um problema que ocorre também com o aumento do superaquecimento. Um outro ponto de grande importância, no que se refere à liga, é que o superaquecimento deve ser bastante alto, dentro dos limites característicos da liga e do fluxo, para dissolver as partículas de compostos intermetálicos, bem como minimizar o ordenamento de curto alcance que estes podem causar (HERLACH, WILLNECKER; GILLESSEN, 1984).

2.4.1.3 Características do Fluxo

Para metais e ligas de alta temperatura de fusão (T_f) o fluxo a ser utilizado é em geral um vidro fundido, o qual deve possuir algumas características para seu bom desempenho, tais como:

- a) A temperatura de amolecimento do fluxo deve ser menor que T_f do metal ou liga (BINGO; GECANG; ZHOU, 1991; MA et al 2004);

- b) O fluxo deve apresentar boa molhabilidade com a amostra fundida para garantir uma absorção eficiente, prevenir a oxidação e a evaporação pela falta de recobrimento (OJHA; ANANTHARAMAN, 1982; HAY-YANG et al, 1991; WITTMAN et al, 1991; CHEN et al, 2005; CHEN et al, 2005; MULLIS; DRAGNEVSKI; COCHANE, 2004);

- c) O metal e o fluxo não devem ter qualquer solubilidade entre seus elementos, bem como com o material do cadinho (OJHA; ANANTHARAMAN, 1982). Isso para não causar alterações da composição química da amostra, além da possível promoção ou formação de agentes nucleantes (BINGBO; GECANG; ZHOU, 1991);

- d) O fluxo não deve reagir com elemento da amostra ou do cadinho (HAY-YANG et al, 1991);

- e) A viscosidade do fluxo na temperatura de trabalho deve ser adequada e não muito baixa, pois poderá causar problemas como: caso a parede do cadinho não seja isenta de microcavidades, uma baixa viscosidade e/ou uma alta molhabilidade do cadinho pelo fluxo poderá acarretar sedimentação do metal fundido induzindo a nucleação heterogênea nesses locais, levando a baixos níveis de super-resfriamento (WITTMAN; et al, 1991).

Devido ao peso da amostra, a camada de fluxo formada na parte inferior desta pode tornar-se muito fina e causar tanto um comprometimento na possível ação escorificante do fluxo nesta região (FEHLING; SCHIEL, 1962), bem como tornar-se ineficiente para evitar o contato do metal com o cadinho, tendo sido observada a

ocorrência da nucleação nesta região (KIMINAMI; MELO, 1989; BATTERSBY, COCHRANE; MULLIS, 1997).

Uma das funções mais importantes do fluxo é a de “aprisionar” impurezas que por ventura saiam de dentro do fundido e fiquem na superfície (CHEN et al, 2005).

Se a amostra e o fluxo são tomados como um sistema de estudo, então observamos que, após a amostra ser aquecida até seu estado líquido, as impurezas no interior do metal fundido se moverão para a interface entre este e o fluxo. Na interface as impurezas podem ser dissolvidas ou desativadas pelo fluxo fundido, ou devido à convecção, estimuladas por segregação induzidas pela gravidade e/ou devido ao gradiente de temperatura (SUN; WU; WANG, 1997).

2.4.1.4 Número de Ciclos Térmicos Fusão - Solidificação

O número de ciclos fusão/solidificação é uma variável que pode exercer grande influência na obtenção de elevados níveis de super-resfriamento, tendo sido observado sua influência, mesmo onde não foi usado fluxo (TAKAHASHI et. al, 1987).

Esta influência é causada principalmente por dois fenômenos que podem atuar conjuntamente ou separadamente, são eles:

- a) Homogeneização química da liga (POWELL; HEARD, 1981; TARSHIS et. al., 1971);
- b) Migração de impurezas para as superfícies da amostra e desativação destas pelo molhamento com o fluxo (KUI; GREER; TURNBULL, 1984; TAKAHASHI et. al., 1987; WITTMAN et. al., 1991; YINGFAN et. al., 1990; LU et. al, 2006).

2.5 Crescimento de Cristais em um Líquido Super-resfriado

2.5.1 Morfologia e Estabilidade da Frente de Solidificação

A teoria da nucleação descreve o critério para a formação do núcleo que crescerá para formar um cristal. A liberação do calor latente de fusão, ΔH_f , levará a um

aumento de temperatura na interface sólido-líquido. Como consequência, será estabelecida dentro do líquido um gradiente negativo, e no caso de ligas, também um gradiente de concentração será estabelecido na frente da interface. Ambos os gradientes desestabilizam a frente de solidificação.

Experimentos mostram que o líquido super-resfriado age como um “sorvedouro”, tanto para o calor como para a redistribuição de soluto. A reação para essa situação é que uma curvatura na interface, favorável para o calor e redistribuição de soluto, é fornecida. A descrição quantitativa do calor e distribuição de soluto é baseada nas equações de calor e transporte de massa. O efeito desestabilizante do gradiente é neutralizado por um efeito estabilizador devido ao efeito Gibbs-Thomson (ZHAO, 2003) o qual leva em consideração a contribuição da energia da interface.

A morfologia da interface é determinada por um equilíbrio dinâmico entre os dois efeitos. Isto desenvolve estruturas de morfologia similar às árvores, e são chamadas dendritas. A Figura 12 ilustra esquematicamente o crescimento dendrítico de um líquido super-resfriado.

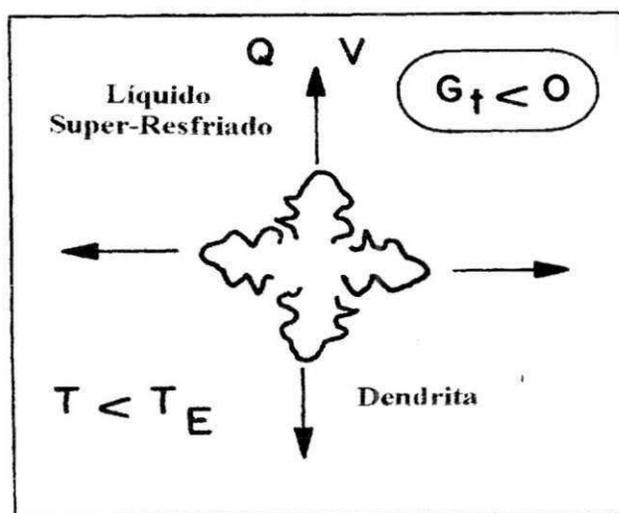


FIGURA 12 – Ilustração esquemática do crescimento dendrítico em um líquido super-resfriado G_{\uparrow} é o gradiente de temperatura em torno da interface (TILLER, 1953).

TILLER et al. (1953) mostraram que, no conceito de super-resfriamento constitucional, o transporte de calor e massa pode levar a uma instabilidade da frente de solidificação, como é o caso da solidificação direcional (gradiente de temperatura

positivo no líquido), isto se o aumento da temperatura liquidus compensar a condução do calor, levando à mudanças de concentração na interface sólido-líquido. Este conceito foi estendido posteriormente por MULLINS e SEKERKA (1963 e 1964), levando em conta o efeito estabilizador devido à energia da interface (efeito Gibbs-Thomson).

No processo de solidificação podem surgir dois tipos de estruturas na interface líquido/sólido: difusa ou rugosa e facetada ou lisa, Figura 13. No primeiro tipo a ordenação atômica cresce à medida que se aproxima da camada, na qual todos os átomos se encontram em suas posições apropriadas no reticulado e que todo o calor latente tenha sido liberado. O segundo consiste em uma interface densamente compactada e plana em nível atômico, na qual se admite esquematicamente que a transição líquido/sólido ocorra em uma única camada atômica.

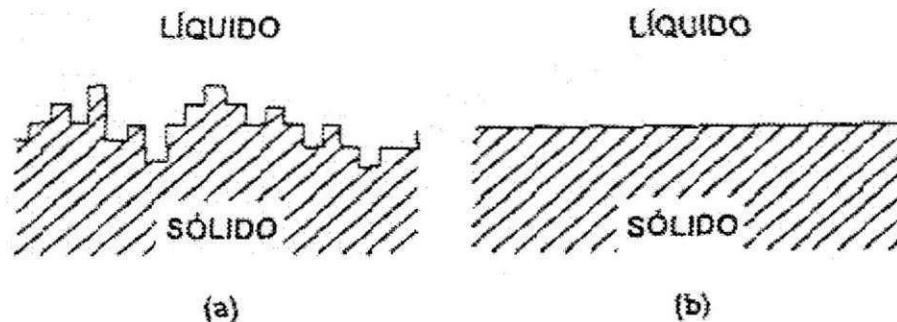


FIGURA 13 – (a) Difusa ou rugosa (b) Facetada ou lisa (FLEMINGS, 1974).

A variação da energia livre de superfície, surgida da incorporação aleatória de átomos às camadas atômicas de maior ordenação durante a solidificação, é função da constante adimensional de Jackson α , a qual relaciona a entropia de fusão ΔS_f e a constante dos gases R , Equação 19.

A Tabela 1 mostra os valores de α relacionando com o crescimento do material (SILVEIRA, 2001).

$$\alpha = \frac{\Delta S_f}{R} \quad (19)$$

TABELA 1 – Morfologia de crescimento e entropias de cristalização.

α	Substância supersaturada	Fase	Interface
Aprox. 1	Metais	Fundida	Não facetada
Aprox. 1	Cristais plásticos	Fundida	Não facetada
2-3	Semicondutores	Solução	Facetada e não facetada
2-3	Semimetais	Solução	Facetada
6	Cristais moleculares	Solução	Facetada
10	Metais	Vapor	Facetada
20	Moléculas complexas	Fundida	Facetada
100	Polímeros	Fundida	Facetada

2.5.2 Crescimento Dendrítico em um Líquido Super-resfriado

O transporte de calor e massa na interface determina as condições para a propagação da frente de solidificação. Todos os gradientes que levam até a solidificação são sustentado pelo super-resfriamento do líquido, ΔT .

PAPAPETREOU (1936) e, posteriormente, IVANTSOV (1947) foram os primeiros a apresentar interfaces com formas parabólicas como solução das equações de transporte. No caso da solução isotérmica, isto é, onde a temperatura na interface corresponde à temperatura de fusão em equilíbrio, a formação de uma dendrita é dada por um parabolóide elíptico com um super-resfriamento térmico ΔT_1 .

Considerando o efeito de curvatura, o qual reduz a temperatura de fusão na ponta da dendrita devido ao efeito Gibbs-Thomson, leva a um caso não-isotérmico, com um super-resfriamento ΔT_r . O super-resfriamento, devido ao efeito Gibbs-Thomson, estabiliza a interface e causa diminuição do raio na ponta da dendrita.

O efeito do super-resfriamento constitucional pode também ser levado em conta. Igualmente ao super-resfriamento térmico, o super-resfriamento constitucional, ΔT_c , apresenta a forma de parabolóide de revolução para mesma linha de concentração, como solução das equações de transporte de massa. O super-resfriamento total que é medido no experimento consiste de três contribuições, apresentada na Equação 20:

$$\Delta T = \Delta T_t + \Delta T_r + \Delta T_c \quad (20)$$

Na Equação 20 o super-resfriamento ΔT como um produto da velocidade V e do raio da ponta da dendrita R . Assim, existe um número infinito de possíveis modos de crescimento. Daí tanto dendritas grossas crescem lentamente quanto dendritas finas crescem rapidamente em um super-resfriamento fixo (OHSAKA; TRINH, 1998; ANESTIEV, 1997; GOETZER et al., 1997). Isto é ilustrado na Figura 14, onde a velocidade de solidificação V é plotada versus o raio da ponta da dendrita R com um super-resfriamento fixo para o metal puro (ΔT constante).

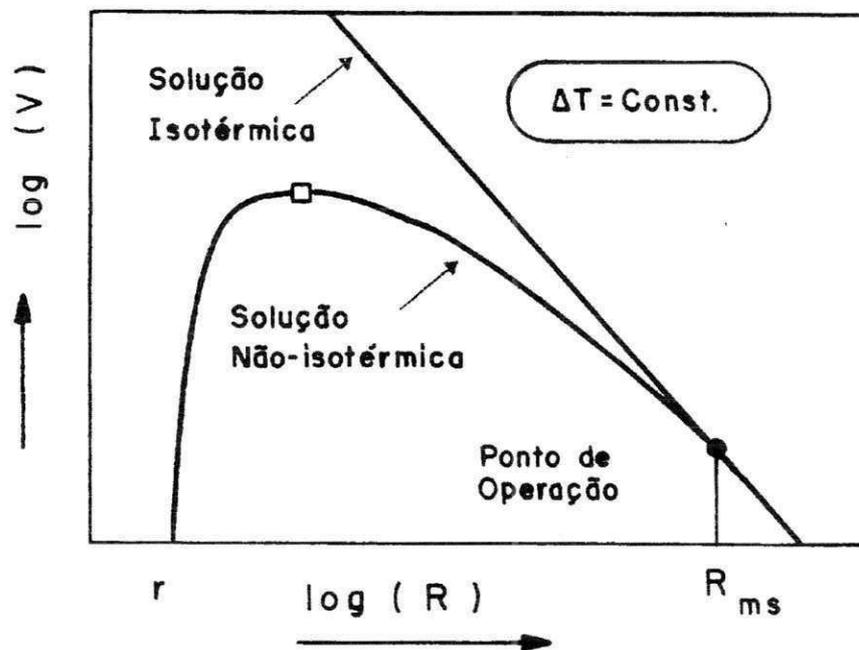


FIGURA 14 – Velocidade de crescimento dendrítico V como uma função do raio da ponta da dendrita com um super-resfriamento constante ΔT : (□) condição extrema de crescimento; (●), as linhas correspondem às soluções isotérmicas e às soluções não isotérmicas (IVANTSOV, 1947).

2.5.3 Crescimento Eutético em Líquidos Super-resfriados

Muitos tipos de classificação de eutéticos mais elaborados foram realizados, sempre levando em conta os conceitos básicos da morfologia de interface e a proporção relativa entre as faces, porém, acrescentando outras variáveis, como por

exemplo, a velocidade de crescimento, e também, considerando a entropia de solução das fases, que corresponde à entropia de fusão destas em meio ao líquido de composição eutética, sendo que o uso dessa grandeza é mais apropriado para as condições reais (PODOLINSKY, TARAN, DRYKIN, 1989; KANG et al, 2005).

Uma divisão clássica das microestruturas eutéticas é apresentada na literatura (PODOLINSKY, TARAN, DRYKIN, 1989) em seis tipos de morfologia diferente: regular-lamelar, regular-fibroso, lamelar-quebrado, irregular, regular-complexo, quase-regular. Na Figura 15, podem ser observados esses seis tipos de morfologia de acordo com a entropia de solução (ΔS_α) e a fração volumétrica relativa entre as fases (V_f). O eixo das abcissas divide o gráfico em duas regiões: $\Delta S_\alpha < 5,5$ cal/mol.K, que corresponde à região das microestruturas chamadas normais e $\Delta S_\alpha > 5,5$ cal/mol.K, que corresponde à região das microestruturas chamadas anômalas.

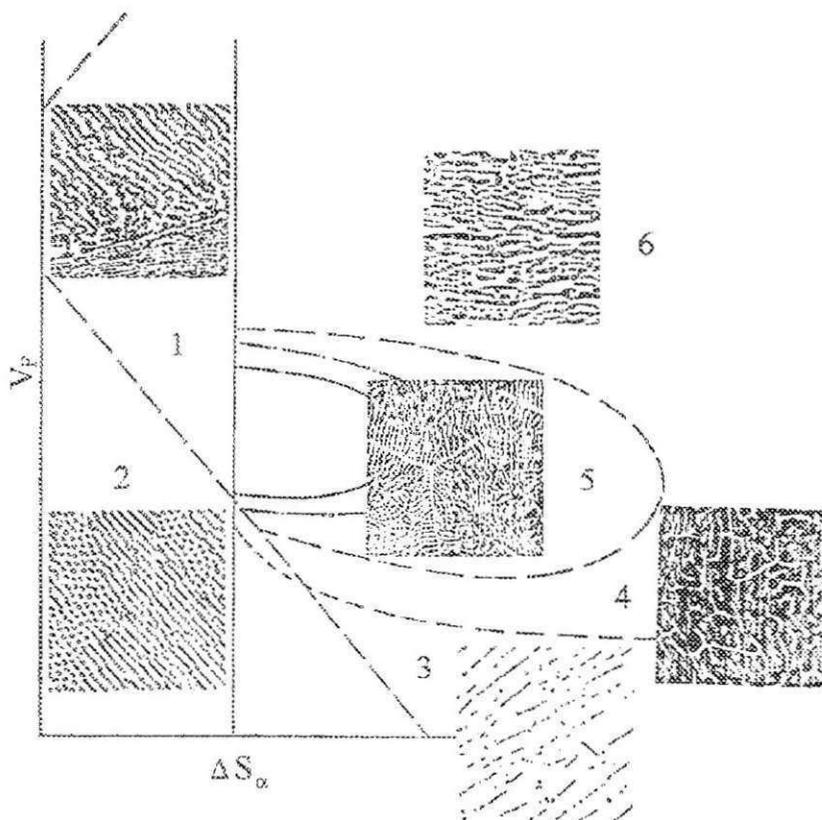


FIGURA 15 – Gráfico da fração volumétrica relativa da fase principal num eutético, versus ΔS_α onde se observa seis campos para a morfologia do eutético: (1) regular, (2) regular fibroso, (3) anômalo, (4) irregular, (5) regular complexo, (6) quase regular (PODOLINSKY; TARAN; DRYNKIN, 1989).

Resultados experimentais têm mostrado que composições fora da eutética podem produzir estrutura completamente eutética, isto depende da velocidade de solidificação e da composição, enquanto que uma composição eutética pode produzir dendritas primárias de uma das fases.

Para explicar esse comportamento, foi desenvolvido um conceito de “zona acoplada”. A zona acoplada é uma região no diagrama de fases, numa faixa de temperatura e composição onde é possível o crescimento cooperativo entre as fases e conseqüentemente a formação de uma microestrutura eutética (YAO; WANG; WEI, 2003). Para prever a zona acoplada, é feita uma análise do crescimento competitivo entre as dendritas das fases primárias e o eutético. A Figura 16 indica os dois tipos de zona acoplada que são: simétrica e assimétrica.

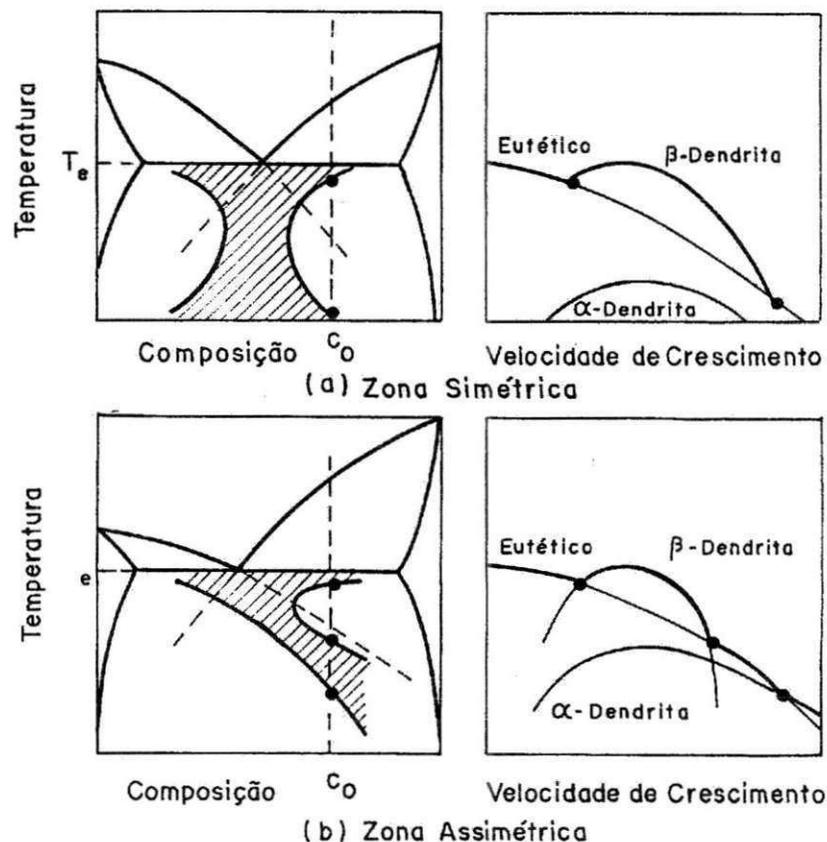


FIGURA 16 – Tipos de zona acoplada simétrica e assimétrica, que podem ser obtidas de acordo com o nível de super-resfriamento atingido. A representação gráfica à direita indica, para uma composição C_0 , a competição entre as fases primária e eutética como aumento da velocidade de crescimento (KURZ; FISHER, 1979).

2.6 Resultados de Super-resfriamento de Ligas Metálicas

A Tabela 2 apresenta o levantamento realizado sobre super-resfriamento de ligas binárias solidificadas por algumas técnicas reportadas na literatura.

Em um trabalho de nucleação heterogênea conduzido por ANDERSON (1982), utilizando a técnica de emulsificação, foi estudado o efeito da introdução de uma fase primária catalítica nas gotas de uma série de ligas em sistemas eutéticos para observar a conduta catalítica das fases primárias na solidificação.

TABELA 2 – Quadro resumo de trabalho em super-resfriamento de ligas binárias usando técnicas de minimização de heterogeneidade no metal reportada na literatura.

Ligas	T _L (K)	ΔT (K)	Volume (cm ³)	ΔT/T (%)	Técnica	Referência
Al – 13 Wt%Si	848	14	~10 ⁻⁹	16	emulsificação	KANG et. al., (2005).
Al – 18 Wt%Si	933	56	~10 ⁻⁹	6	emulsificação	KANG et. al., (2005).
Al – 20 Wt%Si	963	76	~10 ⁻⁹	8	emulsificação	KANG et. al., (2005).
Al – 25 Wt%Si	1023	125	~10 ⁻⁹	12	emulsificação	KANG et. al., (2005).
Fe - 25 %atGe	1250	200	1,1	16	levitação	PHANIKUMAR et. al., (2005).
Ti – 50 at%Al	-	280	1,0	-	levitação	LOSER et. al. (2005).
Ni – 5 at%Cu	1728	145	1,0	8	levitação	ALGOSO et. al., (2003).
Ni – 10 at%Cu	1728	150	1,0	9	levitação	ALGOSO et. al., (2003).
Co – 43,5 Wt%Si	1583	13	0,5	0,8	dispersão	YAO; WANG; WEI, (2001).
Co – 62,1 Wt%Si	1532	76	0,5	5	dispersão	YAO; WANG; WEI, (2001).
Cu – 20 Wt%Pb	1273	202	1,5	16	fluxo	DONG; WIE, (1995)
Ni - 21,4 Wt%Si	1416	195	7	14	fluxo	LU et. al., (2005).
Fe – 50 at%Cu	1700	81	8	5	fluxo	LU; CAO; WEI, (2000).
Ni – 25 at%Cu	1700	421	8	25	fluxo	HAN et. al. (2000).
Ni – 50 at%Cu	1600	349	8	22	fluxo	HAN et. al. (2000).
Ni – 67 at%Cu	1500	380	8	19	fluxo	HAN et. al. (2000).
Ni – 75 at%Cu	1475	381	8	26	fluxo	HAN et. al. (2000).
Ni – 21,4 at%Si	1425	550	6	36	fluxo	LU et. al. (2006)
Fe – 20 at%Ga	1740	337	5	19	fluxo	MA et. al., (2004).
Cu – 3,0 at%Sn	1328	266	2	20	fluxo	MULLIS; DRAGNEVSKI; CRCHRANE, (2004).
Fe – 48,8at% Sn	1400	172	1	12	fluxo	WANG; WEI (2002).
Fe – 7,5at%Ni	1784	287	5	16	fluxo	CHEN et. al., (2005).

PEREPEZKO et al. (1977) utilizando a técnica de emulsificação em sistema eutético Sn-Bi, com taxas de resfriamento de 0,5 K/s, reportou numa faixa de 21% a 48% em peso de Bi, uma substancial extensão metaestável de solubilidade sólida primária de Sn, com um nível médio de super-resfriamento de 160 graus. As formações dessas fases metaestáveis tinham sido reportadas apenas através da imposição de altas taxas de resfriamento durante a solidificação (KANE, 1966). Evidentemente, em condições de altos níveis de super-resfriamento, fatores cinéticos causam a formação de estruturas metaestáveis na faixa estudada, embora fatores termodinâmicos como a redução máxima da energia livre do sistema, favoreçam a formação de uma mistura de duas fases (rica em Sn e Bi).

2.7 Sistema Binário Chumbo - Antimônio (Pb-Sb)

O chumbo é um metal que tem uma diversificada aplicação devido às suas características singulares e aos seus limites. Esse metal possui baixo ponto de fusão (327,5 °C) e baixa resistência mecânica: a primeira característica facilita o seu uso em fundição e soldagem, mas a segunda limita o seu emprego às condições de sistemas não-estruturais. Contudo, o chumbo possui ainda elevada resistência à corrosão que torna possível o seu uso em inúmeras instalações e equipamentos, desde que expostos ao meio ambiente natural até os que processam materiais de elevada agressividade química. Além disso, o chumbo possui elevada ductilidade e capacidade antifricção, esses são os principais fatores de seu uso como elemento das ligas destinadas à constituição de componentes mecânicos, como buchas e mancais de deslizamento. A sua presença também é destacada como elemento de liga de aços e materiais cuprosos de fácil usinagem. A elevada densidade do chumbo é importante para as aplicações em blindagem de proteção radiológica e, ainda, em instalações de proteção acústica e de isolamento de vibrações devido a sua capacidade de amortecimento.

Cuidados especiais devem ser tomados na sua manipulação do chumbo para evitar danos à saúde dos operadores e ao meio ambiente.

O antimônio pode ser obtido pela redução do sulfeto com ferro: $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 3\text{Fe} \rightarrow 2\text{Sb} + 3\text{FeS}$. É pobre condutor de calor e eletricidade. O metal e vários de seus compostos são tóxicos.

Pode ser aplicados em semicondutores para detectores de infravermelho, diodos, dispositivos de efeito Hall. Adicionado ao chumbo, eleva consideravelmente a dureza e resistência mecânica deste (MAHMUDI; ROUMINA; RAESINIA, 2004; ROUMINA; RAESINIA; MAHMUDI, 2004;), e assim, podendo ser usado em baterias devido ao seu grande potencial eletroquímico (METIKOS-HUKOVIC; BABIC; BRINIC, 1997), ligas antifricção, pequenas armas, projéteis, etc.. Compostos como óxidos, sulfetos, antimoniato de sódio, tricloreto de antimônio são usados em materiais à prova de fogo, pinturas em cerâmicas e vidros, etc.

O sistema cristalino do chumbo à temperatura ambiente é a CFC e a do antimônio é a romboédrica, Figura 17.

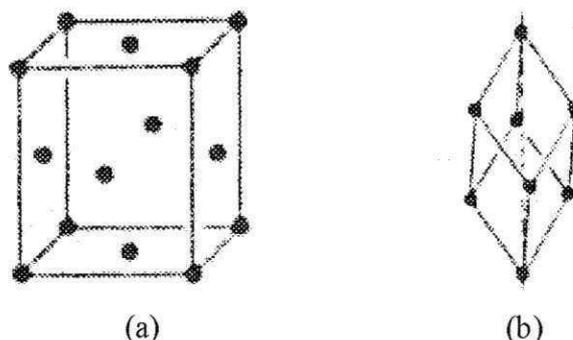


FIGURA 17 – Sistemas cristalinos: (a) cúbico de face centrada do chumbo e (b) romboédrico do antimônio (PADILHA; FILHO, 1985).

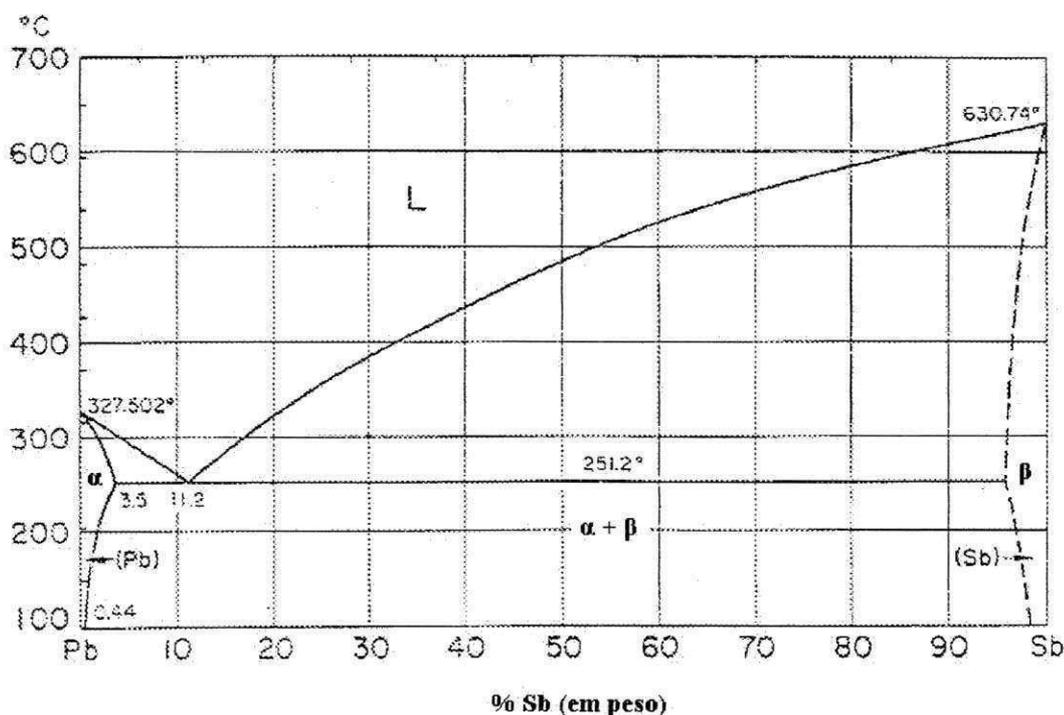
As ligas de chumbo – antimônio apresenta resistência mecânica crescente com o aumento do teor de antimônio; esse elemento de liga tem solubilidade limitada e a sua adição acima de 0,3% provoca a formação de um eutético. De modo geral quando se pretende elevar a resistência mecânica do chumbo adiciona-se antimônio; contudo, as ligas hipereutéticas apresentam conformabilidade plástica bastante limitada. As placas e grades de baterias elétricas são exemplos típicos do emprego dessas ligas; nesse caso, as ligas precisam de teores limitados de impurezas para conferir longa vida à bateria.

Na fabricação de tubos especiais para produtos químicos, emprega-se uma liga chumbo antimônio até 12,5% de antimônio; do mesmo modo, chapas de chumbo contendo de 6 a 8% de antimônio são utilizadas na fabricação de recipientes

para produtos químicos e em revestimento de cubas de galvanização. Em grades de acumuladores, emprega-se chumbo contendo 9% de antimônio. (CHIAVERINI, 1978).

Uso típico: É usado em grades de bateria de armazenamento de energia, como essas usadas em automóveis. Carregar e descarregar, repetidamente, a bateria podem causar corrosão proibida a menos que o metal de grades seja adequadamente puro.

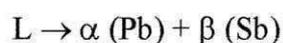
No diagrama de fase da liga Pb-Sb, Figura 18, são observadas duas soluções sólidas terminais: (α) que é solução sólida de estanho em chumbo e a fase (β) que é solução sólida de chumbo em estanho.



FI

FIGURA 18 - Diagrama de fases da liga Pb-Sb. (METALS HANDBOOK, 1973).

A reação eutética do sistema Pb-Sb:



ocorre na temperatura de 251,2 °C, e na composição: Pb + 11,2 % Sb (% em peso).

A fase α (Pb) possui uma solubilidade máxima de 3,5% Sb (em peso) na temperatura de 251,2 °C. A solubilidade cai para 0,44% em 100 °C. Essa solução sólida terminal é delimitada pelas linhas sólidas (327 a 251,2 °C) e solvus (251,2 a 100 °C).

A fase β (Sb) possui uma solubilidade de 4% Pb (em peso) na temperatura de 251,2 °C. A solubilidade cai para 2% Pb na temperatura 100 °C. Essa solução sólida terminal é delimitada pelas linhas sólidas (630,7 °C a 251,2 °C) e solvus (251,2 a 100 °C).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação das Ligas

As ligas Pb-Sb no estado bruto de fusão foram preparadas a partir dos metais Pb e Sb com pureza de 99,99%. Os metais foram colocados em cadinhos de quartzo e levados ao forno de indução. Inicialmente o forno foi evacuado e depois purgado com argônio ultrapuro, repetindo-se esses procedimentos várias vezes, para garantir que o oxigênio fosse totalmente retirado e o gás residual seja de argônio, isto é inerte. Em seguida o forno foi aquecido até a temperatura de fusão dos metais.

As composições foram calculadas com base no diagrama de fases Pb-Sb, observado na Figura 19. Foram produzidas três ligas: 2 hipoeutéticas e 1 eutética, cujas as reações são indicadas abaixo:

Liga	Reação
Hipoeutética	$L \rightarrow (Pb) + (Pb + Sb)$
Eutética	$L \rightarrow (Pb + Sb)$

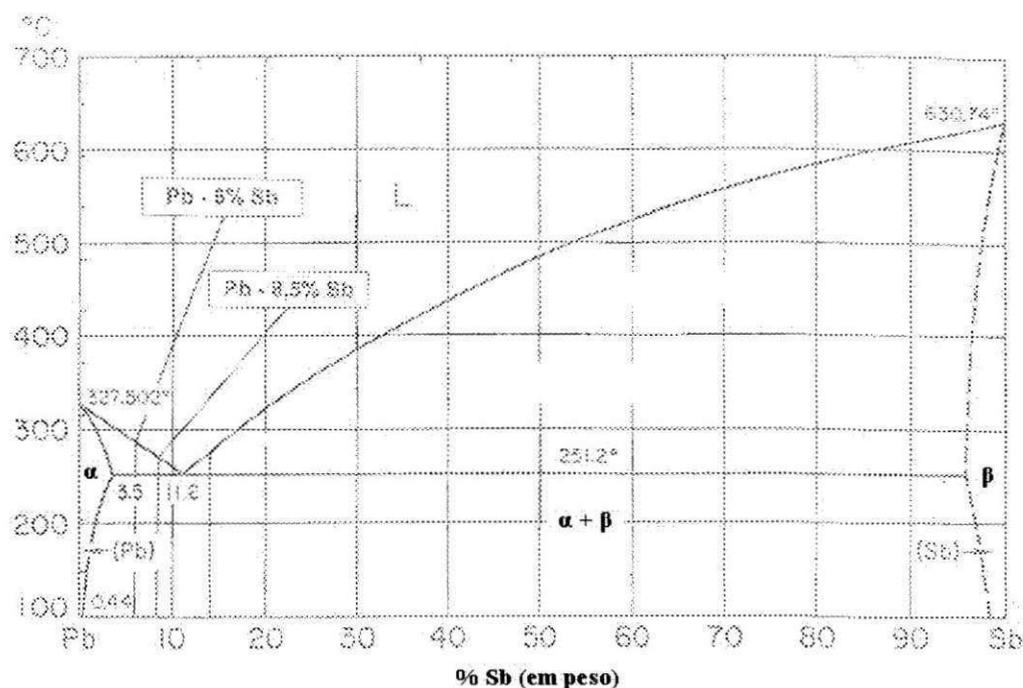


FIGURA 19 - Diagrama de fases Pb-Sb, (METALS HANDBOOK, 1973).

As temperaturas de transformação das fases são apresentadas na Tabela 3. Segundo o diagrama de fases, as ligas hipoeutéticas têm como fase primária o chumbo (Pb). A temperatura de transformação da estrutura eutética ocorre na temperatura de 251,2 °C e as das fases primárias a 270 °C para a liga Pb – 8,5% Sb e 292 °C para Pb – 6,0% Sb.

TABELA 3 - Temperaturas de transformação das fases.

Composição (% em peso)	Temperatura (°C)	
	Estrutura Eutética	Fase Primária
Eutética Pb - 11,2% Sb	251,2	-
Hipo-eutética Pb – 6,0% Sb	251,2	292
Hipo-eutética Pb - 8,5% Sb	251,2	270

3.2 Método de Análise da Liga Bruta de Fusão

Para determinar a homogeneidade na microestrutura das ligas Pb-Sb, foi realizado o estudo dos lingotes no estado bruto de fusão das composições das ligas em estudo.

Para este estudo o lingote no estado bruto de fusão, Figura 20 (a), foi dividido em duas partes iguais, como mostra a Figura 20 (b). Para facilitar o estudo, foi adotada a seguinte nomenclatura:

a) Face Interna: região interna do lingote seccionado.

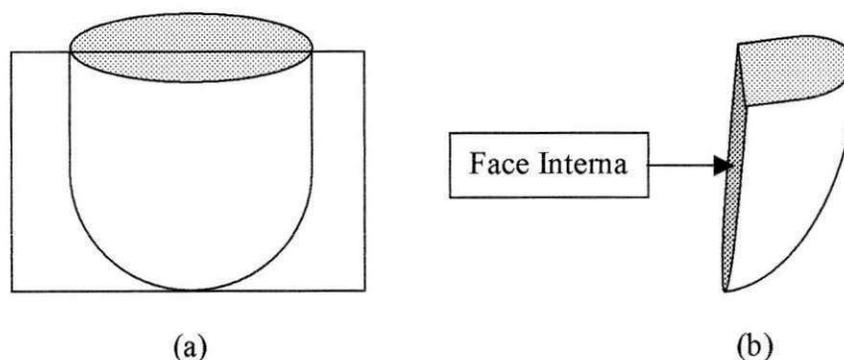


FIGURA 20 – (a) Lingote no estado bruto antes do corte. (b) Lingote após ser seccionado mostrando as faces superior e interna.

A face interna, observada na Figura 21, foi dividida em três áreas:

- a) Área central: definida como C;
- b) Área esquerda: definida como E;
- c) Área direita: definida como D.

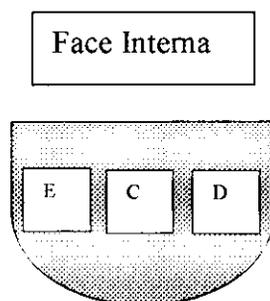


FIGURA 21 – Área de estudo na face interna do lingote.

3.3 Estimativas das Composições

As estimativas das composições foram necessárias, pois a análise microestrutural das ligas no estado bruto de fusão, realizada acima, indicou a presença de quantidades de fases diferentes daquelas previstas pelo diagrama de fases. Além disso, as temperaturas de transformações obtidas experimentalmente nas solidificações com fluxo indicaram valores diferentes das previstas pelo diagrama de fases. Para solucionar este problema utilizou-se o microscópio para se determinar a quantidade de fases em toda as ligas e conseqüentemente as suas composições.

Nos primeiros experimentos utilizando a técnica de fluxo foi observado que as temperaturas de transformações primárias apresentavam grandes diferenças das indicadas no diagrama de fases Pb-Sb, indicando, conseqüentemente, que houve mudanças na composição original das ligas. Então para se ter uma certeza sobre a composição das ligas foi feita a contagem das fases em cada uma das ligas.

Para medir a porcentagem de fases presentes nas ligas foi usado o ANALISADOR DE IMAGENS - MSQ do microscópio ótico. O painel de controle do software, Figura 22, mostra os dispositivos necessários para a contagem das fases: no setup selecionamos a área e contamos as áreas. Primeiramente, utilizando a câmera do microscópio, escolhemos uma região da microestrutura que será objeto da medida. As

composições estimadas foram uma média da análise de dez regiões selecionadas e medidas.

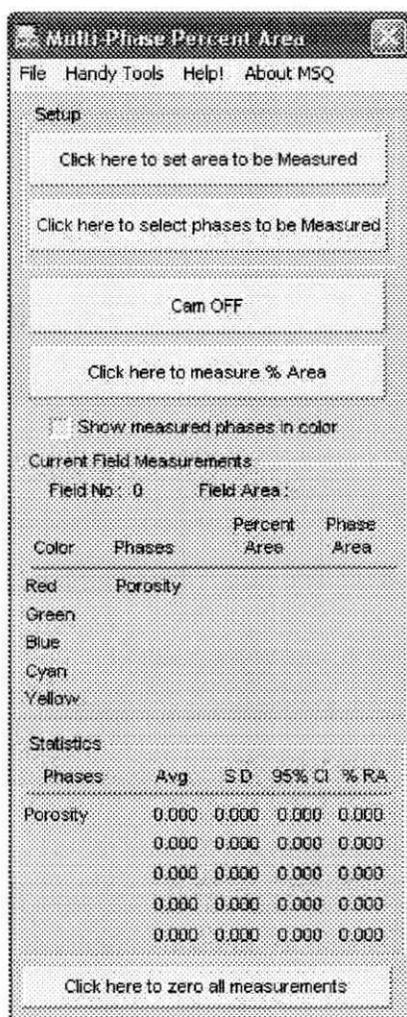


FIGURA 22 – Caixa do controle da porcentagem de área de ligas polifásicas do software MSQ.

O procedimento consistiu em utilizar cores diferenciadas para cada uma das fases presentes. Tomamos, por exemplo, a Figura 23, onde observamos a fase primária Sb indicada pela área clara e a eutética, pela área escura. Após a identificação das fases pela cor, onde a estrutura eutética foi indicada pela cor amarela, calculamos as porcentagens de suas áreas na região selecionada Figura 24. O analisador de imagens efetuará o cálculo da porcentagem de área que a estrutura eutética, amarela, ocupa na região selecionada.

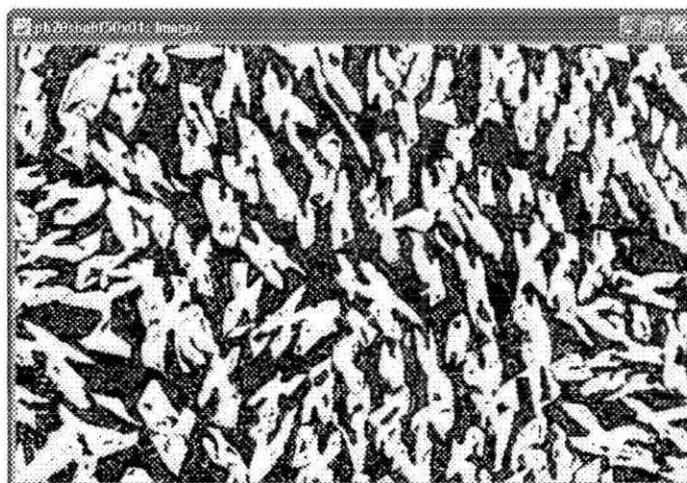


FIGURA 23 – Região selecionada da microestrutura para calcular as porcentagens da fase primária Sb e da estrutura eutética, presentes.

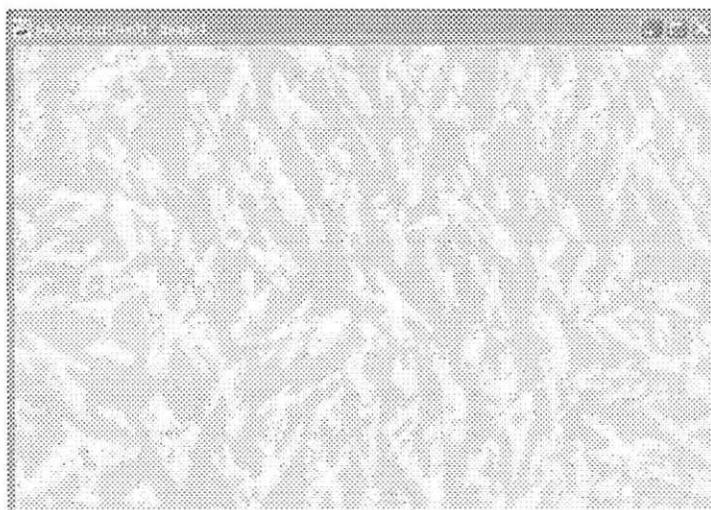


FIGURA 24 – Porcentagem de área ocupada pela estrutura eutética, amarela, na região selecionada.

Com base no diagrama de fases foi determinado o teor de Pb nas ligas nas ligas hipoeutéticas Pb – 11,2% Sb e Pb – 6,0% Sb e Pb – 8,5% Sb. Quando foram utilizadas as porcentagens das fases estimadas com o uso do Analisador de Imagens, observou-se diferença nos teores das fases primárias, calculadas e estimadas, observados na Tabela 4. Os valores das composições calculados com base no diagrama de fases apresentaram teores de Sb acima dos valores estimados pelo Analisador de Imagens, Tabela 4. Essas diferenças de valores indicam que as composições originais

das ligas foram modificadas, provavelmente devido à perda de antimônio no processo de obtenção das ligas. A partir das porcentagens de fase primária (Pb) obtidas pelo Analisador de Imagens foram calculados, com o auxílio da regra da alavanca, os valores das novas composições, observados na Tabela 4.

TABELA 4 – Composição das ligas e teor das fases primárias referentes às amostras originais e estimadas pelo Analisador de Imagens, respectivamente.

Composição Original (Diagrama de Fases)		Composição Estimada (Determinada pelo software)	
Composição Original	Fase Primária (%)	Composição Estimada	Fase Primária Pb (%)
Pb – 6% Sb	67,5 Pb	Pb – 4,9% Sb	82,0 ± 3,8
Pb – 8,5% Sb	35,1 Pb	Pb – 6,0% Sb	68,0 ± 3,4
Pb – 11,2% Sb	-	Pb – 7,6% Sb	46,0 ± 3,9

Sendo assim, o trabalho experimental passou a considerar as composições das ligas estimadas, Tabela 4, a partir dos dados obtidos no analisador de imagens do microscópio e também da análise microestrutural.

A Tabela 5 indica as temperaturas de transformação primária e eutética baseadas no diagrama de fases Pb-Sb e referente às composições estimadas pelo analisador de imagens.

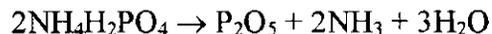
TABELA 5 - Temperaturas de transformação das fases primárias das ligas com composições baseadas analisador de imagens.

Composição (% em peso)	Temperatura (°C)	
	Estrutura Eutética	Fase Primária
Hipo-eutética Pb – 4,9% Sb	251,2	295
Hipo-utética Pb – 6,0% Sb	251,2	284
Hipo-eutética Pb – 7,6% Sb	251,2	274

3.4 Preparação do Fluxo

Como exposto no capítulo referente à revisão da literatura, a técnica de fluxo pouco tem sido aplicada no estudo da solidificação de metais e ligas de baixa temperatura de fusão. Os únicos trabalhos utilizando ligas Sn-Bi e Pb-Sn (CASTRO, 1997; MAIA, 1999), utilizou como fluxo um vidro à base de P_2O_5 -SnO-SnF₂. Esse vidro foi eficiente como fluxo na obtenção de altos níveis de super-resfriamento para estas ligas.

A preparação desse vidro acontece em duas etapas para minimizar mudanças na composição durante a fusão, segundo procedimentos sugeridos pela literatura (CASTRO 2001 e 2004; MAIA, 1999). Primeiro, o composto $NH_4H_2PO_4$ foi colocado em um cadinho de grafite e ambos foram pesados. Em seguida o cadinho contendo o composto foi aquecido até 500 °C por 15 minutos para obter P_2O_5 via reação:



Depois, o cadinho foi removido do forno, resfriado rapidamente até a temperatura ambiente e pesado. A diferença de peso antes e depois da queima resultou em P_2O_5 vítreo, como o produto da reação. As quantidades de fluoreto de estanho (SnF₂) e óxido de estanho (SnO), necessários para produzir o fluxo de composição desejada foram calculadas, pesadas e adicionadas ao cadinho, que retornou ao forno a 500°C por mais 15 minutos. Após isso, o cadinho foi removido do forno e o fluxo vazado em uma placa de aço polida. Este procedimento em um forno da marca EDG10P-S, da EDG Equipamentos.

O fluxo preparado para os experimentos apresentou a composição 30% P_2O_5 - 20%SnO - 50%SnF₂ (% porcentagem em mol). Foi realizada análise calorimetria diferencial de varredura (DSC) na qual foi determinada a temperatura de amolecimento do fluxo de 102 °C. Diante disso, o vidro foi utilizado, pois apresenta duas características fundamentais: tem temperatura de amolecimento menor que as temperaturas de fusão das ligas e envolve completamente as amostras antes que ocorra a fusão das mesmas.

3.5 Aplicação da Técnica de Fluxo

Amostras de aproximadamente 2g das ligas Pb-Sb foram colocadas, junto com o fluxo, em um cadinho de quartzo (diâmetro interno de 1 cm e altura de 6 cm), Figura 25. Em seguida as amostras foram aquecidas em um forno, e submetidas a 30 ciclos de fusão-solidificação. O superaquecimento para cada liga, visto na Tabela 6, foi baseado no diagrama de fases Pb-Sb.

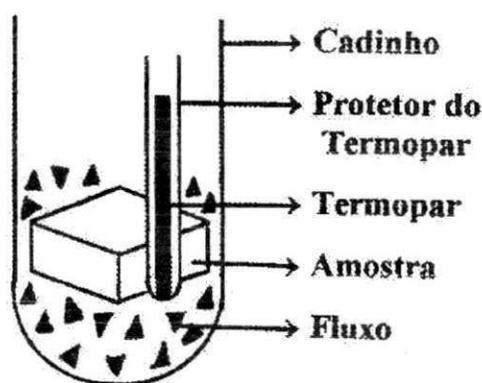


FIGURA 25 - Cadinho contendo as ligas Pb-Sb, fluxo, protetor de termopar e o termopar.

TABELA 6 - Variáveis experimentais utilizadas na solidificação.

Liga	Superaquecimento (°C)	Números de Ciclos	Temperatura Inicial (°C)	Temperatura Final (°C)
Pb – 4,9% Sb	300	30	330	200
Pb – 6,0% Sb	350	30	330	200
Pb – 7,6% Sb	350	30	280	200

O sistema experimental possui um suporte independente do forno, onde um tubo de quartzo com diâmetro interno de 3 cm e altura de 35 cm é fixado verticalmente, como mostra a Figura 26. No interior desse tubo é colocado o cadinho contendo a amostra e o fluxo. Um termopar do tipo K é colocado no cadinho para registrar as variações de temperatura que ocorrem durante as transformações de fases.

O forno que é posicionado abaixo do tubo de quartzo é transladado verticalmente para cima. O tubo de quartzo é introduzido no interior do forno transladado Figura 26, à medida que este é deslocado verticalmente para cima. Os ciclos de fusão-solidificação são efetuados com o levantamento e abaixamento do forno. O resfriamento da liga é feito através da exposição ao ar, quando o forno é abaixado.

O forno é constituído por uma unidade de aquecimento na forma cilíndrica com 30 cm de altura e 6,5 cm de diâmetro. A unidade de aquecimento é do tipo resistiva com controle eletrônico de temperatura e monitorado por termopares do tipo K. A temperatura máxima do forno é de 1200 °C.

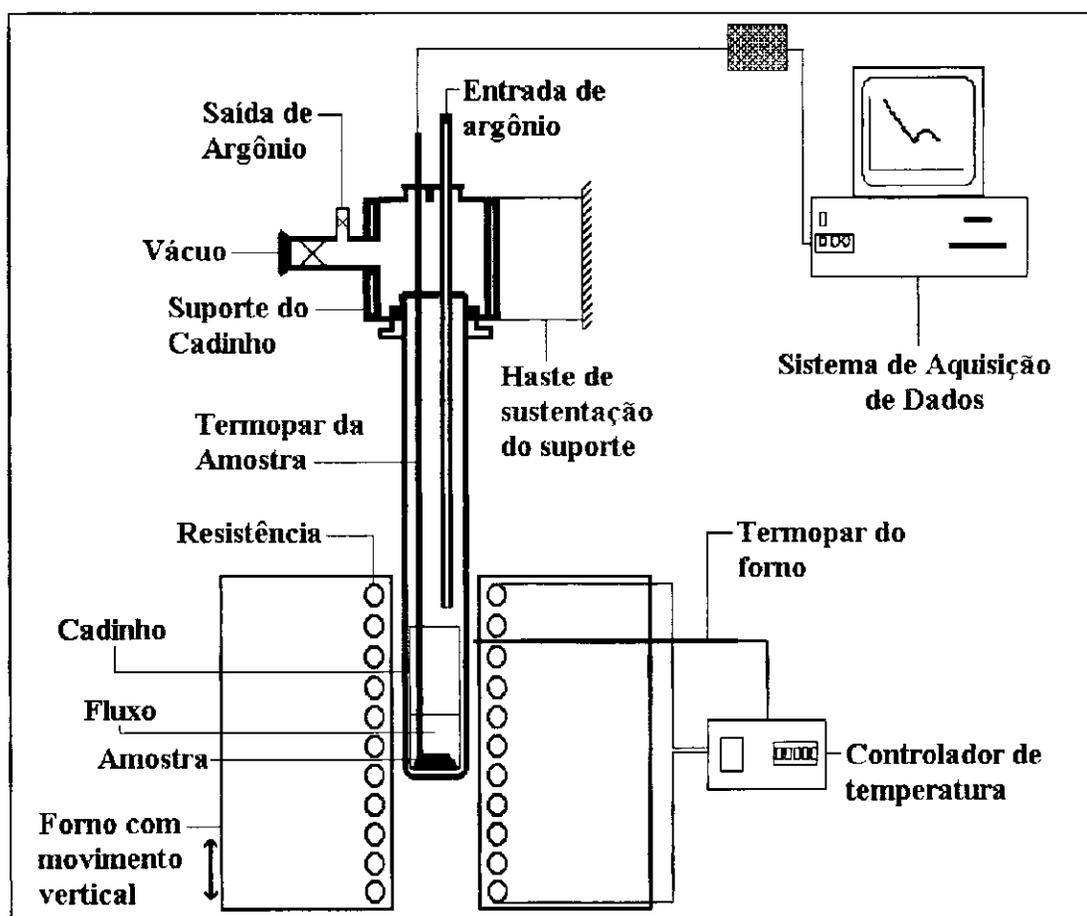


FIGURA 26 - Forno transladado verticalmente.

Após colocar a amostra e o fluxo no cadinho, foram tomados cuidados ao inserir o termopar, para possibilitar a leitura das temperaturas de transformação com eficiência. Procurou-se evitar que o termopar ficasse afastado da amostra, pois uma vez

afastado, este não registraria os dados referentes às transformações das fases. A temperatura de transformação foi determinada nos pontos de inflexão das curvas de solidificação (temperatura x tempo de resfriamento), resultantes da liberação do calor latente de solidificação (recalescência).

O monitoramento da temperatura e a aquisição de dados durante os experimentos foram feitos por um sistema de aquisição computadorizado, o AQDADOS-LINX, como mostra a Figura 27. Os dados foram transferidos para um programa de interpretação de dados (ORIGIN 5.0), onde foram feitas as curvas de solidificação.



FIGURA 27 - Forno implementado com um sistema de aquisição de dados computadorizado.

Na curva de solidificação resultante do experimento, Figura 28 observa-se os pontos de inflexão que indicam as temperaturas de transformação da fase primária T_{n1} e eutética T_{ne} . Para se determinar essas temperaturas utilizou-se o método das tangentes onde traçam-se tangentes às curvas de transformação primária e eutética e no ponto aonde estas tangentes encontram-se, pontos de inflexão, das fases primária e eutética, determina-se as temperaturas de transformação das fases, Figura 29 (a) e (b), respectivamente.

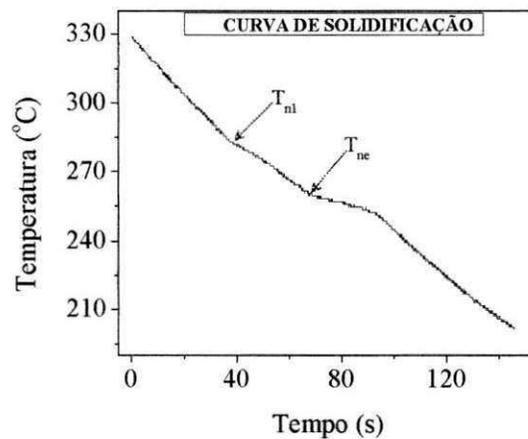


FIGURA 28 – Curva de solidificação temperatura (°C) x tempo (s).

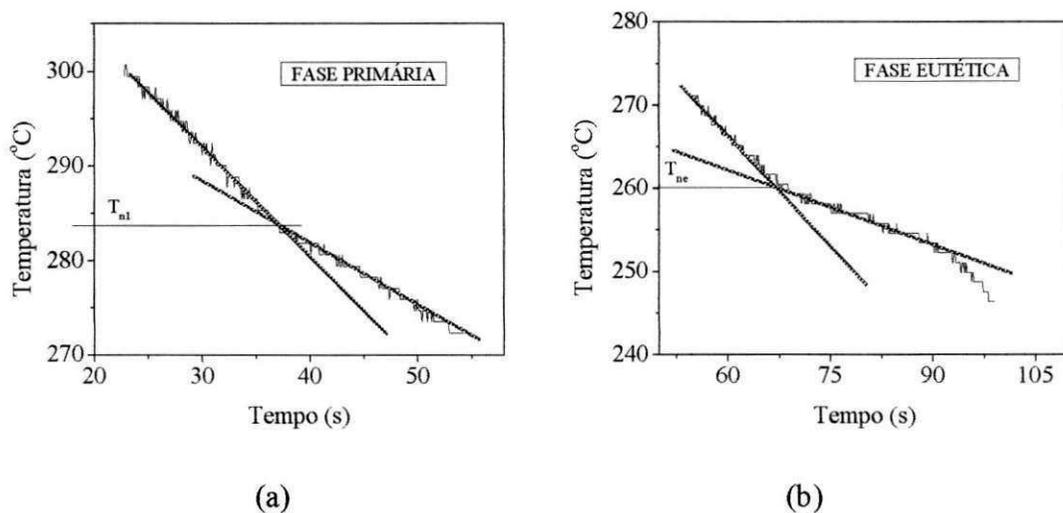


FIGURA 29 – Determinação das temperaturas de transformação. (a) fase primária (b) estrutura eutética.

3.6 Análise Microestrutural

As microestruturas das ligas super-resfriadas e no estado bruto de fusão foram analisadas utilizando microscopia ótica, no Laboratório de Metalografia do Departamento de Engenharia Mecânica – DEM da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, utilizando um microscópio ótico do fabricante OLIMPUS modelo 13X51RF.

Para esta análise as ligas foram embutidas utilizando uma resina acrílica que foi reticulada com líquido polimerizante. As amostras embutidas foram lixadas com

lixas de carbeto de silício (SiC), empregando a seguinte seqüência granulométrica: 100, 150, 220, 360, 400, 600, 1200. Este procedimento foi realizado em uma lixadeira modelo APL-4 da fabricante AROTEC. Após o lixamento realizou-se o polimento com alumina na seqüência granulométrica: 1,0; 0,3 e 0,05 μ . O polimento foi realizado em uma politriz modelo AROPOL-E da marca AROTEC. As amostras foram analisadas sem ataque químico.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ESTUDO DA LIGA BRUTA DE FUSÃO

Primeiramente foi realizado o estudo das microestruturas dos lingotes no estado bruto de fusão. Este estudo teve como objetivo verificar se a microestrutura do lingote original, antes da solidificação com e sem fluxo, apresentou-se homogênea.

4.1.1 Liga Pb – 4,9% Sb

A microestrutura da liga Pb – 4,9% Sb apresentou-se homogênea, quando analisada nas três regiões de estudo do lingote. As Figuras 30 (a), (b) e (c) apresentam, respectivamente, as microestruturas nas regiões: esquerda (E), direita (D) e central (C). A fase primária α rica em Pb está na forma de dendritas escuras, enquanto a estrutura eutética é a fase clara.

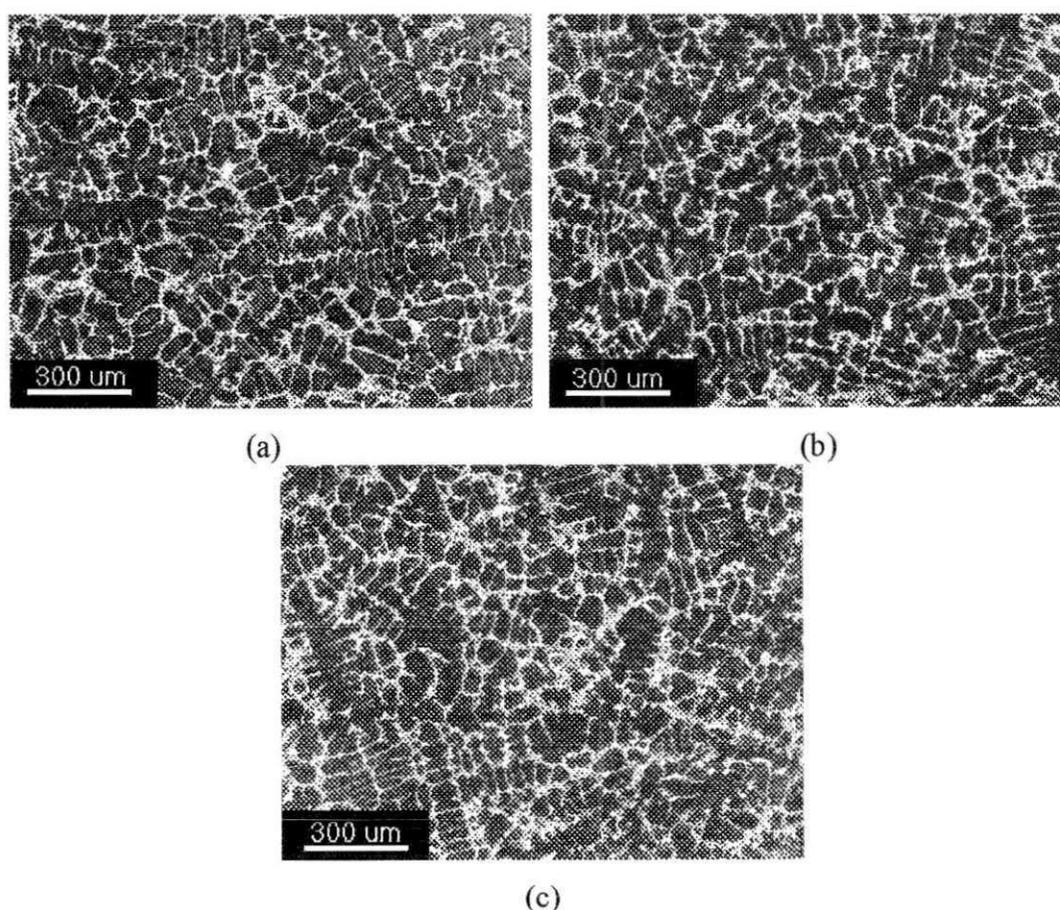


FIGURA 30 - Microestrutura da liga hipoeutética Pb – 4,9% Sb no EBF (a) região esquerda E (b) região direita D (c) região central C, aumentos de 50X.

4.1.2 Liga Pb - 6,0% Sb

Observamos que a microestrutura liga Pb - 6,0% Sb apresentou-se homogênea, quando analisada nas três regiões de estudo do lingote. As Figuras 31 (a), (b) e (c) apresentam, respectivamente, as microestruturas nas regiões: esquerda (E), direita (D) e central (C). A fase primária chumbo está na forma de dendritas, enquanto a estrutura eutético interdendrítica é a fase clara. Esta composição difere da anterior no teor de Sb, que está em maior quantidade, portanto apresentou-se com uma menor quantidade de fases primária Pb.

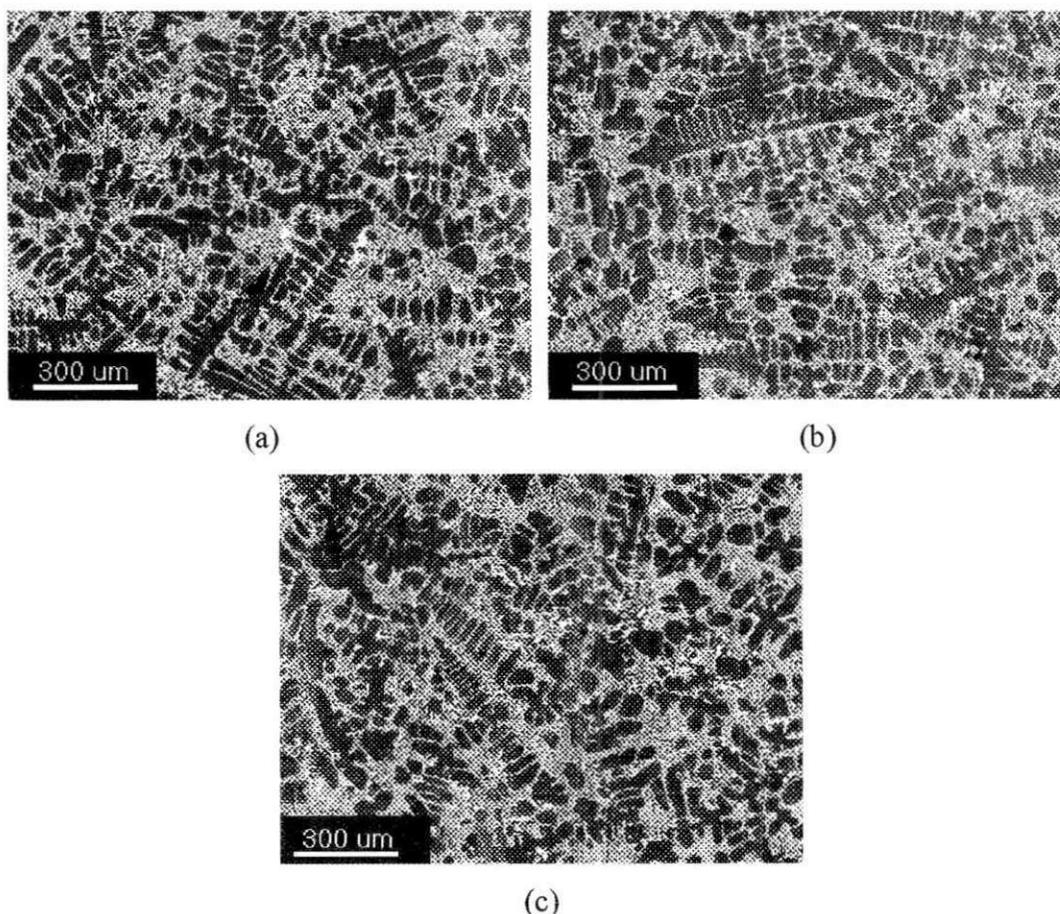


FIGURA 31 - Microestrutura da liga hipoeutética Pb - 6,0% Sb no EBF (a) região esquerda (b) região direita (c) região central.

4.1.3 Liga Pb – 7,6% Sb

Observamos que a microestrutura liga Pb – 7,6% Sb apresentou-se homogênea, quando analisada nas três regiões de estudo do lingote. As Figuras 32 (a), (b) e (c) apresentam, respectivamente, as microestruturas nas regiões: esquerda (E), direita (D) e central (C). A fase primária chumbo está na forma de dendritas, enquanto a estrutura eutética interdendrítica é a fase clara. Esta composição difere das duas anteriores no teor de Sb, que está em maior quantidade, neste case ela se apresenta quase que inteiramente eutética.

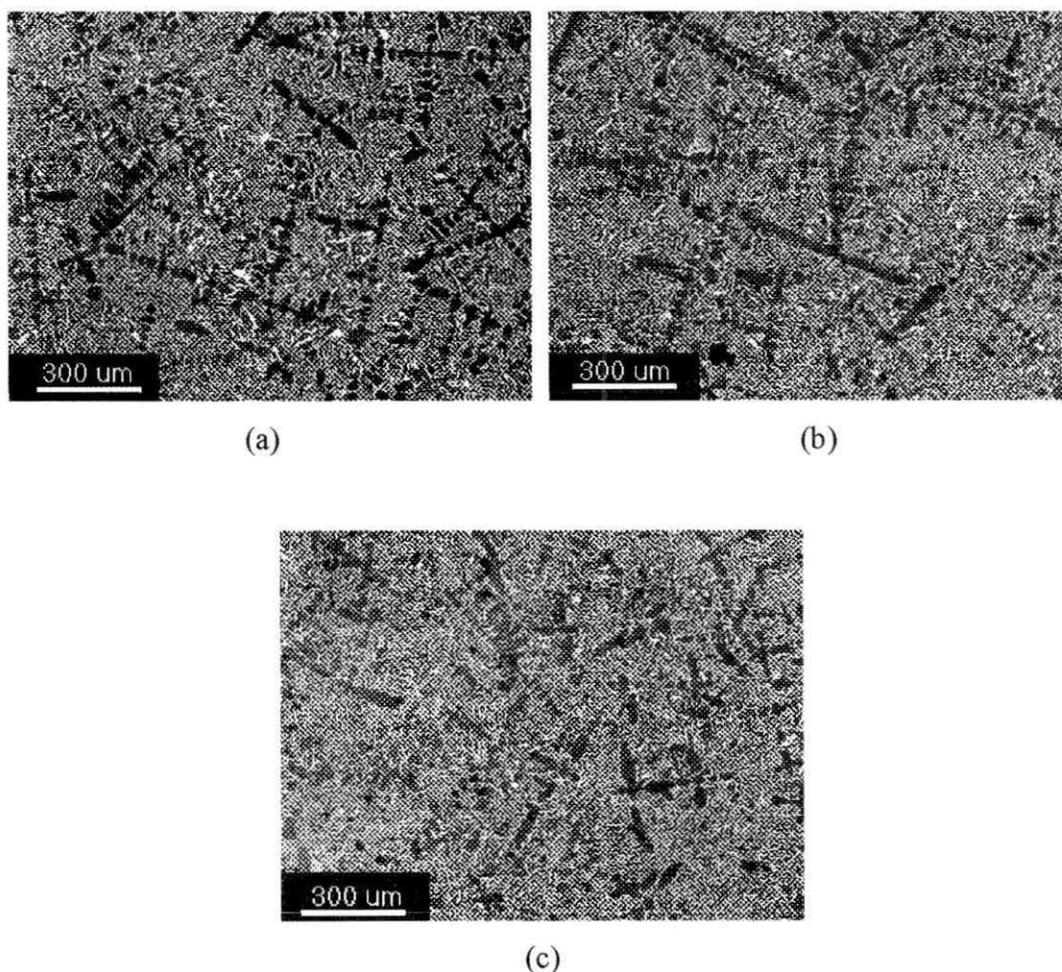


FIGURA 32 - Microestrutura da liga hipoeutética Pb – 7,6% Sb no EBF (a) região esquerda E (b) região direita D (c) região central C.

4.2 SOLIDIFICAÇÃO EM PRESENÇA DE FLUXO

Este tópico apresenta os resultados experimentais obtidos com a técnica de solidificação em presença de fluxo aplicada em três composições hipo-eutéticas do sistema Pb-Sb: Pb – 4,9%Sb, Pb – 6,0%Sb e Pb – 7,6%Sb. A partir dos dados obtidos após solidificação, foram analisadas:

- a) As curvas de solidificação (temperatura x tempo) obtidas nas solidificações, nas quais foram determinadas as temperaturas de transformação de fases, conseqüentemente, os níveis de super-resfriamentos (ΔT);
- b) Análise microestrutural onde se procurou observar quais os efeitos que a variação do super-resfriamento produziu nas microestruturas das ligas;

4.2.1 Influência do Fluxo no Super-resfriamento

Uma das variáveis de processo, citada na revisão bibliográfica, é o fluxo. Experimentalmente foram realizados 30 ciclos de fusão-solidificação. Onde foi observado que houve influência do fluxo no super-resfriamento da fase primária e eutética.

A Tabela 7 mostra os super-resfriamentos da fase primária ΔT_1 , e eutética ΔT_e das ligas Pb-Sb hipo-eutéticas: Pb – 4,9% Sb, Pb – 6,0% Sb e Pb – 7,6% Sb. O super-resfriamento da fase primária foi calculado a partir da diferença entre a temperatura liquidus T_L e a temperatura de nucleação da fase primária T_{n1} . Já o super-resfriamento da fase eutética foi calculado a partir da diferença entre a temperatura eutética T_e e a temperatura de nucleação eutética T_{ne} (PHANIKUMAR et al., 2005; KANG et al., 2005). As temperaturas de nucleação da fase primária T_{n1} e eutética T_{ne} foram obtidas a partir dos pontos de inflexão das curvas de solidificação, onde o primeiro ponto de inflexão é referente à nucleação da fase primária T_{n1} e o segundo a da fase eutética T_{ne} .

Na Tabela 7 utilizou-se amostras empregando a técnica de solidificação em seu conceito original, ou seja, com fluxo (CF), como também sem a presença do fluxo (SF).

TABELA 7 – Super-resfriamento da fase primária e eutética das ligas Pb-Sb hipoeutéticas.

Liga Pb-Sb (% em peso de Sb)	Amostras	T_L (°C)	T_{n1} (°C)	T_e (°C)	T_{ne} (°C)	$\Delta T_1 = T_L - T_{n1}$ (°C)	$\Delta T_e = T_e - T_{ne}$ (°C)
4,9	CF	295	281	251	248	14	3
	SF	295	295	251	251	0	0
6,0	CF	284	271	251	249	13	2
	SF	284	276	251	251	8	0
7,6	CF	274	254	251	248	20	3
	SF	274	257	251	249	17	2

As três composições das ligas solidificadas com fluxo (CF) obtiveram níveis discretos de super-resfriamento para a estrutura eutética, enquanto para a fase primária foram obtidos níveis de super-resfriamentos significativos em relação aos obtidos na estrutura eutética.

Na solidificação sem fluxo (SF) as ligas Pb – 6,0% Sb e Pb – 7,6% Sb obtiveram níveis de super-resfriamento para a fase primária (ΔT_1), enquanto que a única liga que apresentou super-resfriamento da eutética (ΔT_e) foi a liga Pb – 7,6% Sb.

Observa-se que os maiores níveis de super-resfriamentos foram obtidos para as ligas solidificadas com o fluxo à base de P_2O_5 -SnO-SnF₂. CASTRO (1997) trabalhando com o sistema eutético Sn-Bi e MAIA (1999) com o sistema eutético Pb-Sn, conseguiram maiores níveis de super-resfriamentos quando as amostras foram solidificadas envolto no fluxo à base de P_2O_5 -SnO-SnF₂. Eles atribuíram este resultado ao aprisionamento de impurezas pelo fluxo que reduz a ocorrência de nucleação heterogênea.

SUN et al. (1997) explicou o fenômeno de aprisionamento de impurezas que poderiam ter saído de dentro do metal fundido e absorvido pelo fluxo. Ele considerou a amostra e o fluxo como um sistema de estudo e observou que as amostras, após ser aquecida até seu estado líquido (fundido), as suas impurezas se moverão para a

interface entre a amostra fundida e o fluxo, onde as mesmas podem ser provavelmente dissolvidas ou desativadas pelo fluxo fundido, devido à convecção estimulada por segregação induzida pela gravidade e/ou devido ao gradiente de temperatura. A Figura 33 mostra uma ilustração esquemática do provável processo de aprisionamento de uma impureza pelo fluxo.

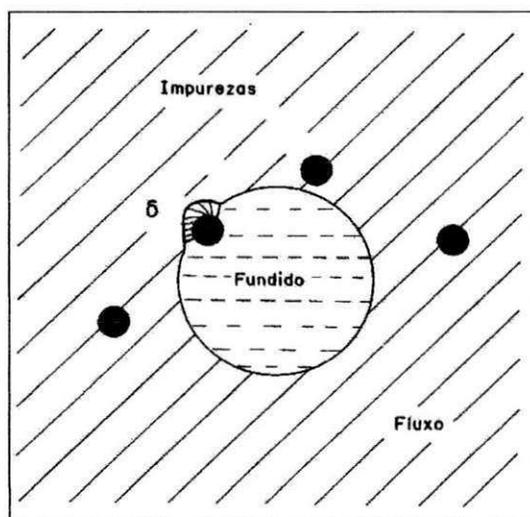


FIGURA 33 – Aprisionamento da impureza pelo fluxo. (SUN et al, 1997).

No processo de aprisionamento de impurezas pelo fluxo, há mudanças na energia livre ΔG do sistema (SUN et al., 1997). Esta mudança é quantificada pela Equação 21.

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma_{i-f} - 4\pi r^2 \gamma_{m-i} - n4\pi(r + \delta)^2 \gamma_{m-f} \quad (21)$$

Onde:

δ : espessura do filme do fundido;

r : raio da impureza;

γ_{i-f} : tensão entre impureza e fluxo;

γ_{m-i} : tensão entre metal fundido e impureza;

γ_{m-f} : tensão entre metal e o fluxo;

n : fator de interface entre a impureza e o fluxo.

O valor de n pode variar de 0 a 1 no processo de aprisionamento. Supondo que o raio de curvatura do fundido é r antes da impureza ser atacada pelo fluxo, e a interface entre o fundido e o fluxo torna-se lisa (em termos de impurezas) após o processo de aprisionamento.

Logo, quando γ_{i-f} torna-se pequeno e γ_{m-i} , γ_{m-f} tornam-se grandes, a tendência da impureza ser dissolvida no fluxo torna-se mais evidente. Desde que o tipo de ligação química entre o fluxo e a impureza (geralmente óxidos) seja covalente + iônica, a tensão superficial entre eles é menor que a da impureza e o fundido, bem como entre o fluxo e o fundido, que possui ligação metálica. Portanto, γ_{i-f} é menor que γ_{m-i} e γ_{m-f} . Da equação descrita acima, a energia livre do sistema diminuirá, isto é $\Delta G < 0$, e o processo de aprisionamento de impurezas pelo fluxo acontece.

POWELL e HEARD (1981) foram pioneiros quando verificaram a influência do tipo de fluxo no nível de super-resfriamento das ligas à base de Fe-C-Si, Ni-C-Si e Co-C-Si. Eles testaram 3 (três) tipos de fluxo, óxido de boro, borosilicato e vidro silicato. O borosilicato foi o fluxo que promoveu o maior nível de super-resfriamento da ordem de 300 K.

OJHA e ANANTHARAMAN (1982) estudando ligas de Cd-Sn com $ZnCl_2$ como fluxo, observou que o fluxo possuía uma forte dependência da solubilidade do Zn presente na liga, variando de 1,65 mol% em 943 K para 0,18 mol% em 773K. Isso limitou o superaquecimento na faixa de 50 a 60 K acima da temperatura de fusão, para assegurar que não se altere a composição da liga.

KUI, GREER e TURNBULL (1984), utilizando B_2O_3 como fluxo, foram os primeiros a obterem a formação de estruturas amorfa em um volume de $0,4cm^3$ da liga $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$.

SUZUKI, PICCONE e FLEMINGS (1991) utilizaram o B_2O_3 e não o borosilicato como fluxo para a liga Fe-B para evitar a reação do boro presente na liga com a sílica do vidro. Entretanto, é desejável que o fluxo reaja com óxidos metálicos ou outras heterogeneidades que eventualmente possam estar presentes, formando compostos de menor ponto de fusão, reduzindo então seus efeitos catalíticos.

BINGO, GENCANG e ZHOU (1991) estudando super-resfriamento da liga eutética Ni-32,5%Sn, testou mais de 45 tipos de fluxos. A partir deste estudo chegou-se a conclusão que o fluxo deve possuir algumas características para que ele

possa apresentar um bom desempenho, que são:

- a) Temperatura de amolecimento do fluxo deve ser bem menor que a temperatura de fusão do metal ou liga;
- b) A contração do fluxo no resfriamento deve ser inferior à do metal ou liga, para que não ocorram tensões de compressão no fundido, o que poderia induzir a ocorrência de nucleação heterogênea;
- c) O metal e o fluxo não devem ter qualquer solubilidade entre seus elementos, bem como com o material do cadinho utilizado, (isso para não causar alteração da composição química da amostra da possível promoção ou formação de agentes nucleantes);
- d) O fluxo não deve reagir com elementos da amostra ou do cadinho;
- e) A viscosidade do fluxo na temperatura de trabalho deve ser adequada para evitar o contato da amostra com a parede do cadinho.

A classe de materiais que possui as características exigidas pelos fluxos são os vidros inorgânicos. Dentre os vidros inorgânicos que podem ser considerados como fluxos potenciais para metais e ligas de alta temperatura de fusão estão os Boratos, Silicatos e Fosfatos. Destas três categorias, os vidros silicatos exibem uma boa estabilidade química e capacidade de absorção de impurezas, tendo já sido utilizada com sucesso por vários pesquisadores em vários metais e ligas (SUZUKI; PICCONE; FLEMINGS, 1991). Os boratos apresentam a vantagem de reagir com a maioria dos óxidos para formarem compostos mais facilmente fusíveis, além da sua boa capacidade de absorver impurezas (BEWERSDORFF et al., 1991). Os fosfatos podem reagir com algumas ligas, tendo sido inadequado para as ligas de Ni-Sn (TAKAHASHI et al., 1987).

SUN et al. (1997) utilizando B_2O_3 como fluxo e taxa de resfriamento de 1 K/s, alcançaram a temperatura de transição vítrea, T_g , obtiveram estrutura sólida

amorfa em um volume de $0,3 \text{ cm}^3$ da liga $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$. Neste trabalho foi realizada de maneira pioneira uma análise mais profunda sobre as funções do fluxo. Os autores, após uma análise teórica fundamentada na energia livre do sistema, concluíram que quando a amostra está no seu estado líquido, a impureza do fundido se move para a interface entre o B_2O_3 fundido e a liga fundida, onde as impurezas são dissolvidas ou desativadas no B_2O_3 fundido, por convecção estimulada por segregação induzida pela gravidade e gradiente de temperatura. Isto foi comprovada quando duas amostras de B_2O_3 foram analisadas separadamente por Espectroscopia de Dispersão de Raios-X (EDXS). A primeira amostra foi usada para cobrir a liga durante os ciclos fusão-solidificação e a outra amostra foi de uma experiência exatamente similar, sendo que o fluxo não envolveu nenhuma liga durante os ciclos térmicos. Os resultados indicam que a primeira amostra de B_2O_3 continha uma quantidade considerável de SiO_2 e pouca quantidade de MgO , enquanto a segunda amostra não tinha nenhuma quantidade de SiO_2 e MgO . Esses resultados confirmam que as impurezas de SiO_2 e MgO da primeira amostra de B_2O_3 foram aprisionadas da liga fundida.

4.2.2 Influência do Super-resfriamento na Microestrutura

Este tópico tem por objetivo verificar o efeito do super-resfriamento nas microestruturas das ligas hipo-eutéticas $\text{Pb} - 4,9\% \text{ Sb}$, $\text{Pb} - 6,0\% \text{ Sb}$, $\text{Pb} - 7,6\% \text{ Sb}$ submetidas à solidificação com fluxo realizada com 30 ciclos fusão-solidificação.

A liga no estado bruto de fusão (EBF) foi a liga de referência para todas as composições em estudo. As possíveis modificações microestruturais obtidas com as ligas solidificadas com fluxo (CF) super-resfriadas foram comparadas com as microestruturas das ligas (EBF). Para todas as composições, tanto as liga no estado bruto de fusão quanto às super-resfriadas, apresentaram dendritas fase α escura e o eutético ($\alpha + \beta$) interdendrítico, como pode ser observado nas Figuras 34, 36 e 38.

Observa-se, para todas as composições em estudo, que as amostras super-resfriadas apresentaram uma microestrutura mais refinada, tanto da fase primária (Pb) quanto da estrutura eutética (Pb + Sb), quando comparadas às liga no estado bruto

(EBF), como mostram as Figuras 34, 35, 36, 37, 38 e 39.

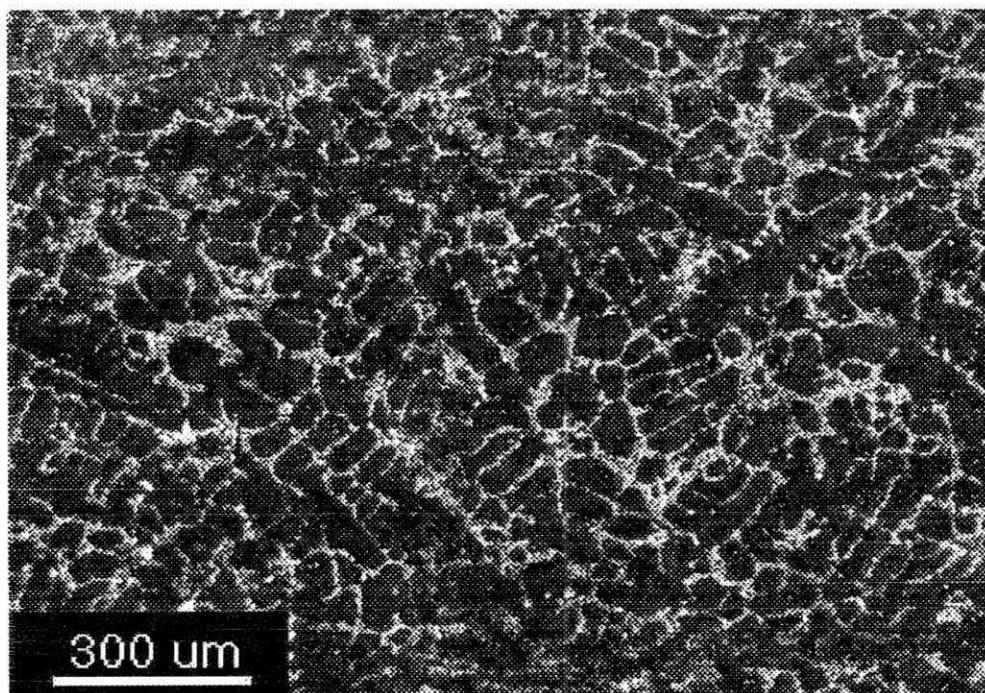
A cinética de transformação de fase nos mostra que, quando a liga está no estado super-resfriado, a velocidade de crescimento é maior no estado inicial de solidificação, levando a formação de uma estrutura não-estável morfologicamente, provocada por uma força motriz causada pela energia interfacial líquido/sólido, e conseqüentemente, uma estrutura refinada será obtida.

Algumas teorias são usadas para explicar o fenômeno da obtenção microestruturas não convencionais de solidificação, como por exemplo, o refino dendrítico e eutético.

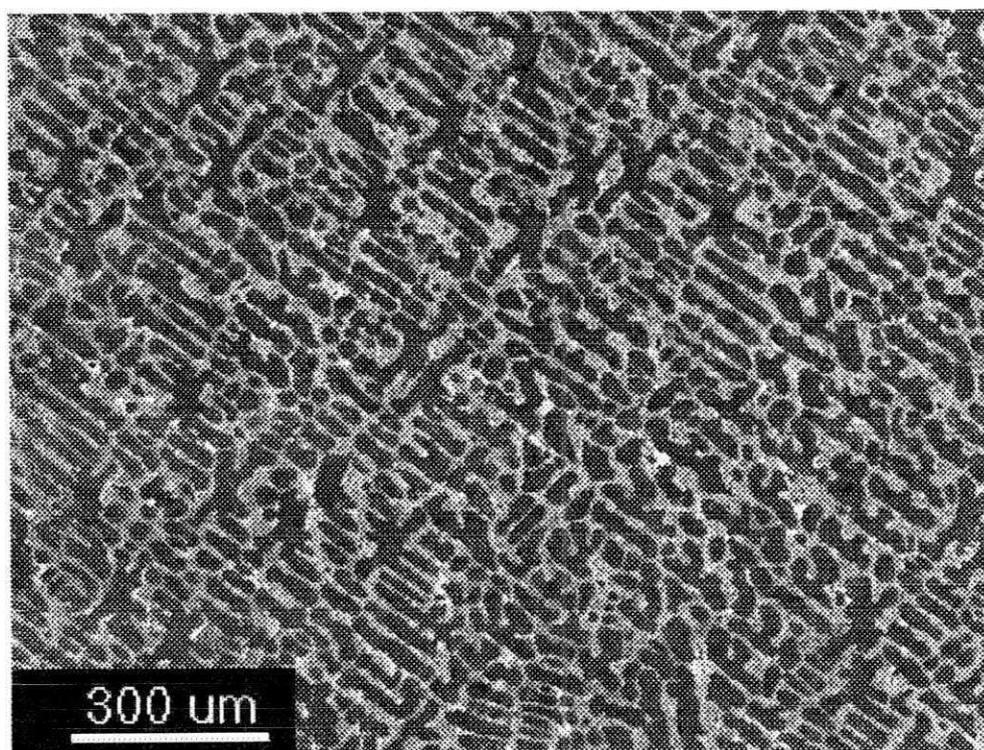
Alguns autores (LI et al., 1998; WEI e HERLACH, 1997; HAN et al., 2001; WANG e WEI, 2003) atribui o fenômeno de fragmentação para refino das dendritas. Segundo os autores, a rápida velocidade de crescimento das fases altamente super-resfriadas provocam tensões que distorcem e deformam essas fases, provocando um refino microestrutural. Para isso, maior quantidade de energia interfacial é armazenada na estrutura em comparação com o ganho de energia de volume (Diferença de energia livre de Gibb's entre o sólido e o fundido super-resfriado). A redução da energia interfacial age como uma força motriz para atuação do mecanismo de fragmentação das dendritas, levando a uma transformação da morfologia para uma estrutura dendrítica mais refinada.

Outros autores (MA et al., 2004; MULLIS et al., 2004; CHEN et al., 2005), defendem a idéia do refino microestrutural devido ao fenômeno de refusão dendrítico. A liga no seu estado super-resfriado provoca uma intensa liberação do calor latente de fusão (recalescência) durante a solidificação produzindo uma refusão local das dendritas e conseqüentemente estruturas mais refinadas são obtidas.

Ainda outros autores (WANG; WEI, 2001; WANG; WEI, 2003; LU et al., 2006) atribuem o fenômeno da alta taxa de nucleação para o refino microestrutural. A energia de ativação é menor para os fundidos super-resfriados resultando numa alta taxa de nucleação durante a solidificação e conseqüentemente na obtenção de estruturas mais refinadas.

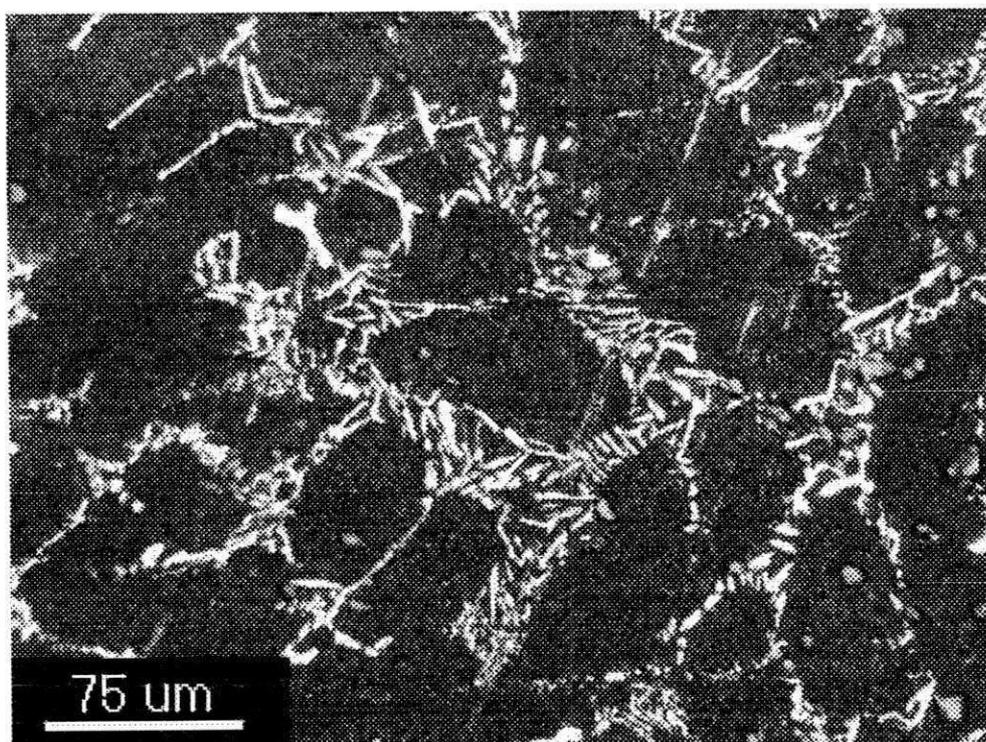


(a)

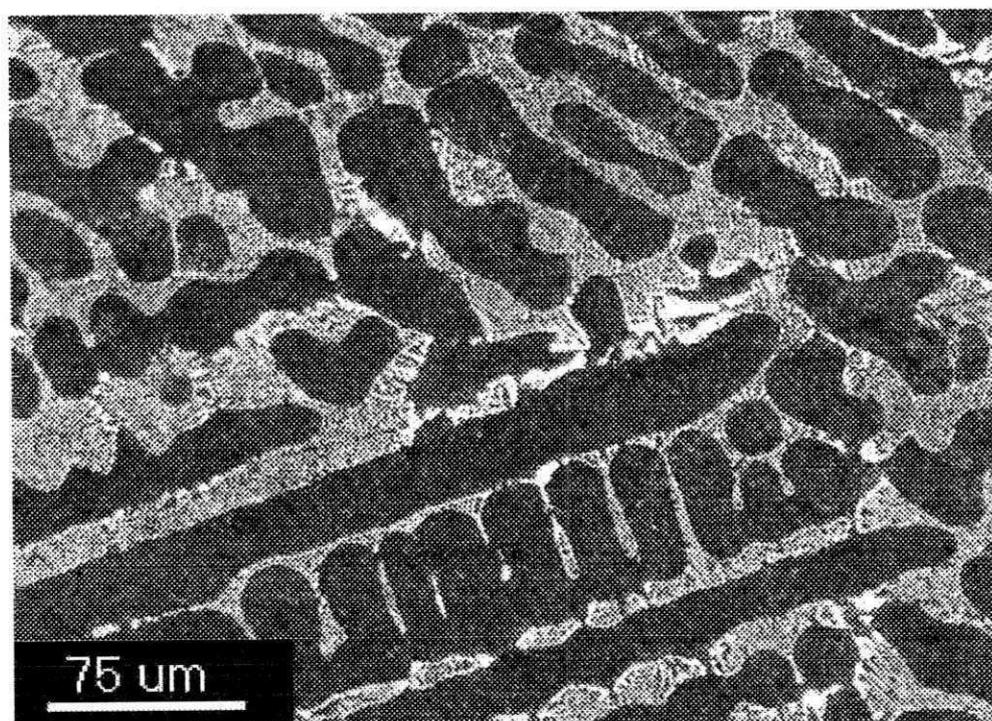


(b)

FIGURA 34 - Microestrutura da liga hipo-eutética Pb – 4,9% Sb. (a) liga EBF e (b) liga CF, com $\Delta T_1 = 14\text{ }^\circ\text{C}$ e $\Delta T_e = 3\text{ }^\circ\text{C}$. Aumentos de 50X.

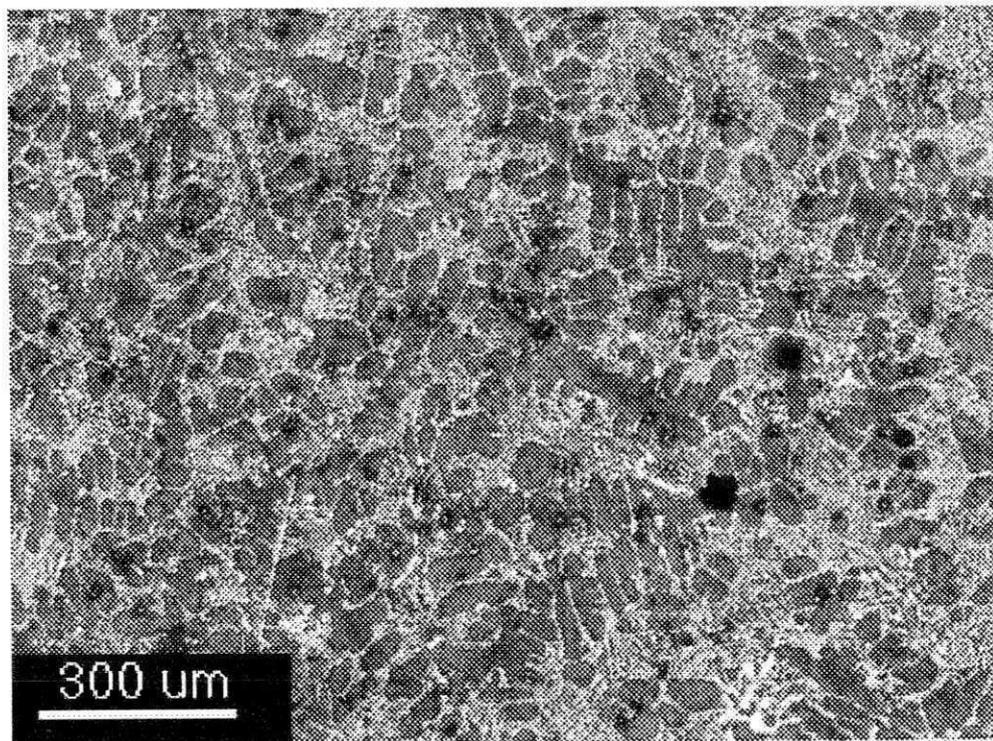


(a)

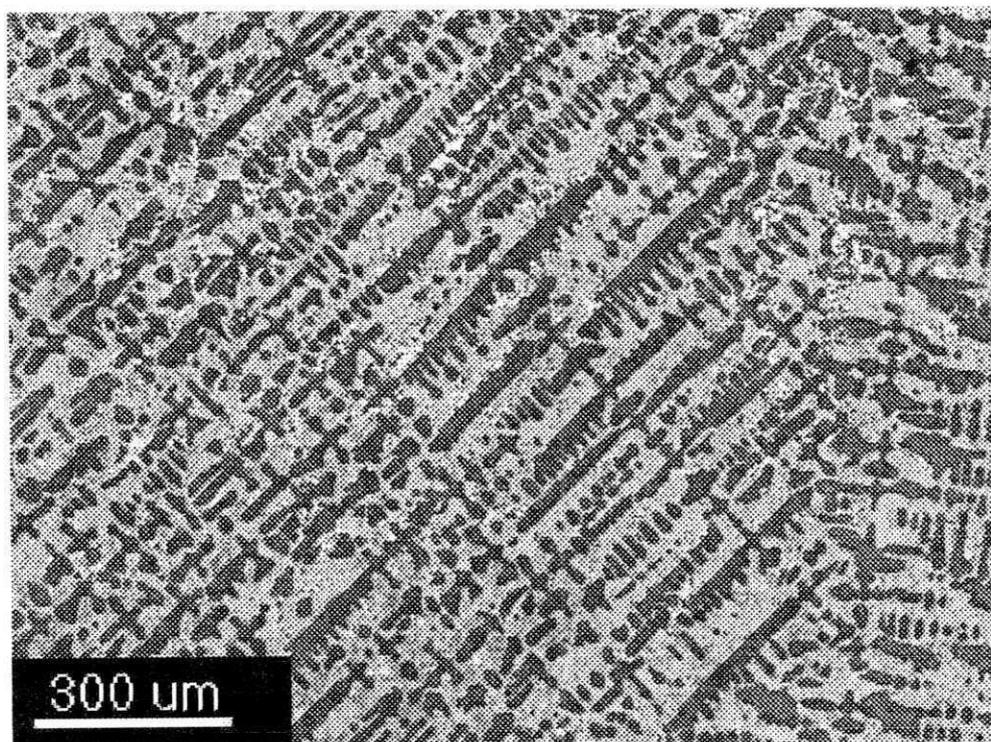


(b)

FIGURA 35 - Microestrutura da liga hipo-eutética Pb – 4,9% Sb. (a) liga EBF e (b) liga CF, com $\Delta T_1 = 14\text{ }^\circ\text{C}$ e $\Delta T_c = 3\text{ }^\circ\text{C}$. Aumentos de 200X.

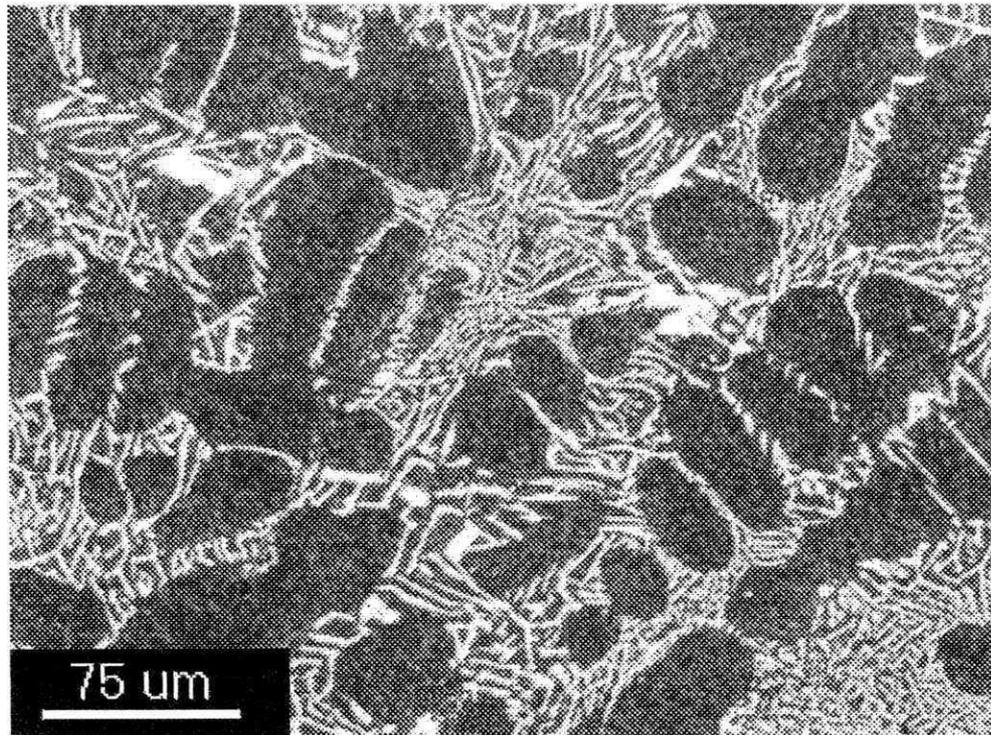


(a)

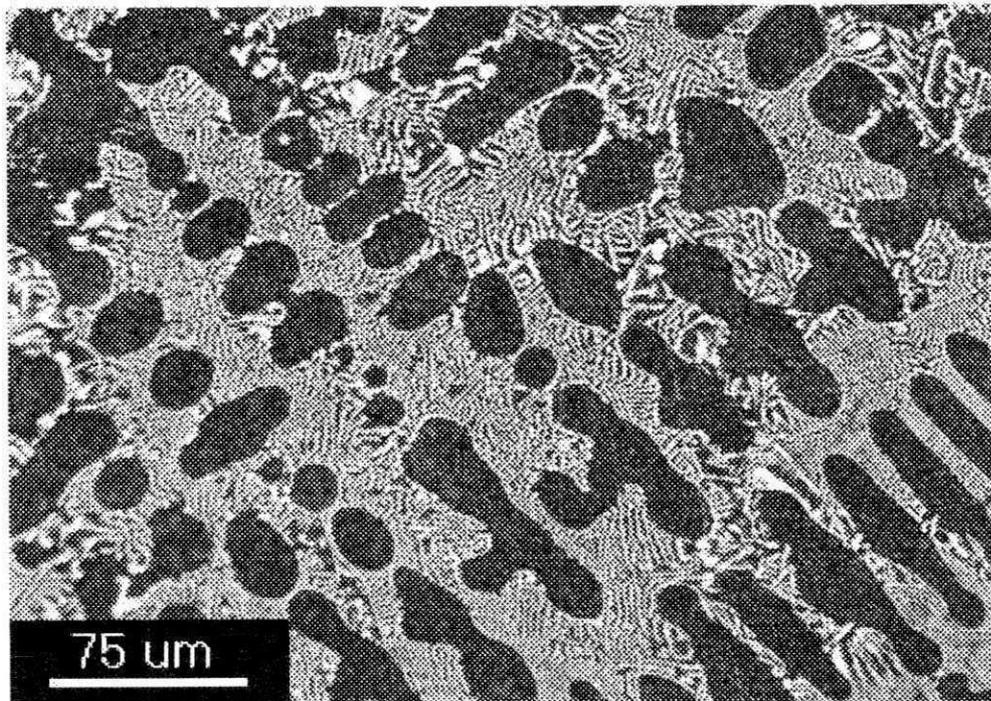


(b)

FIGURA 36 - Microestrutura da liga hipo-eutética Pb – 6,0% Sb. (a) liga EBF e (b) liga CF, com $\Delta T_1 = 13 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\Delta T_c = 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Aumentos de 50X.

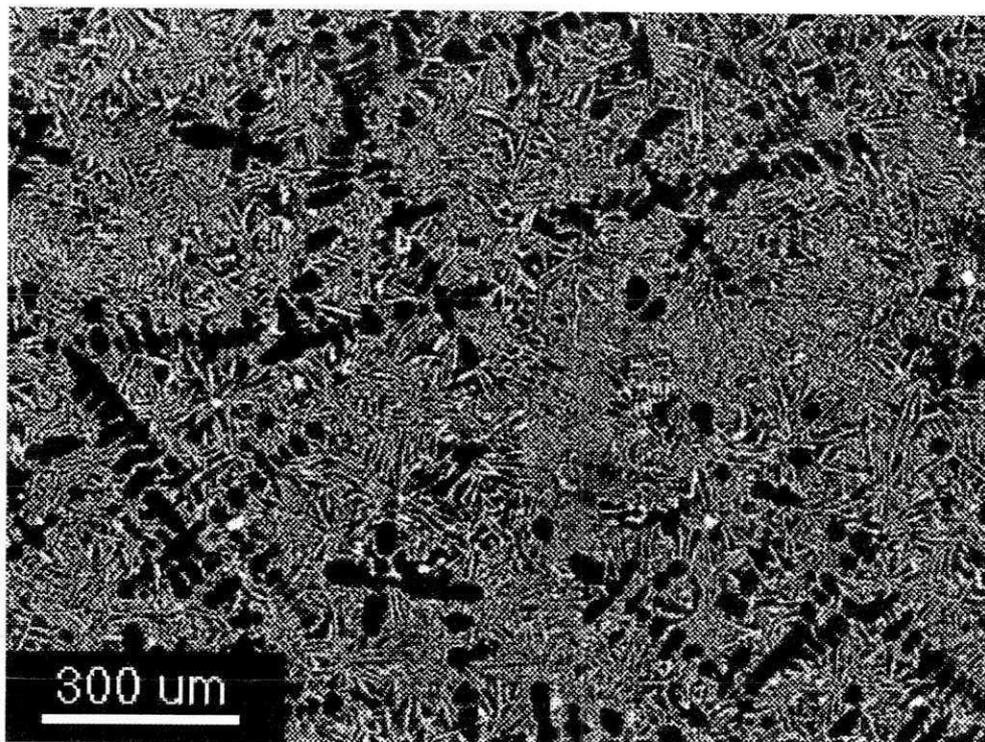


(a)

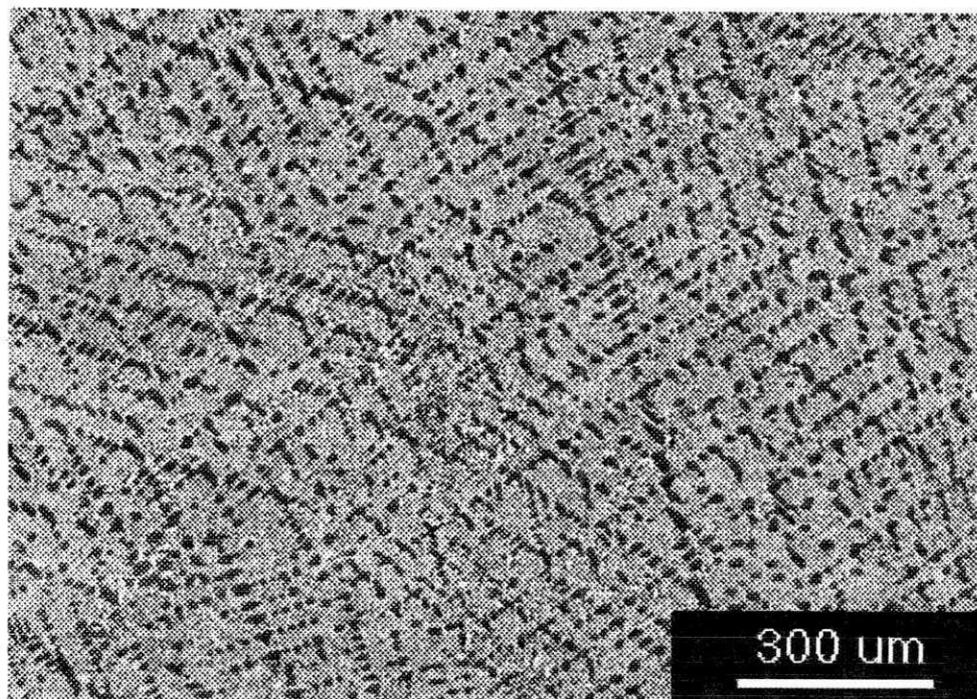


(b)

FIGURA 37 - Microestrutura da liga hipo-eutética Pb – 6,0% Sb. (a) liga EBF e (b) liga CF, com $\Delta T_1 = 13 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\Delta T_e = 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Aumentos de 200X.

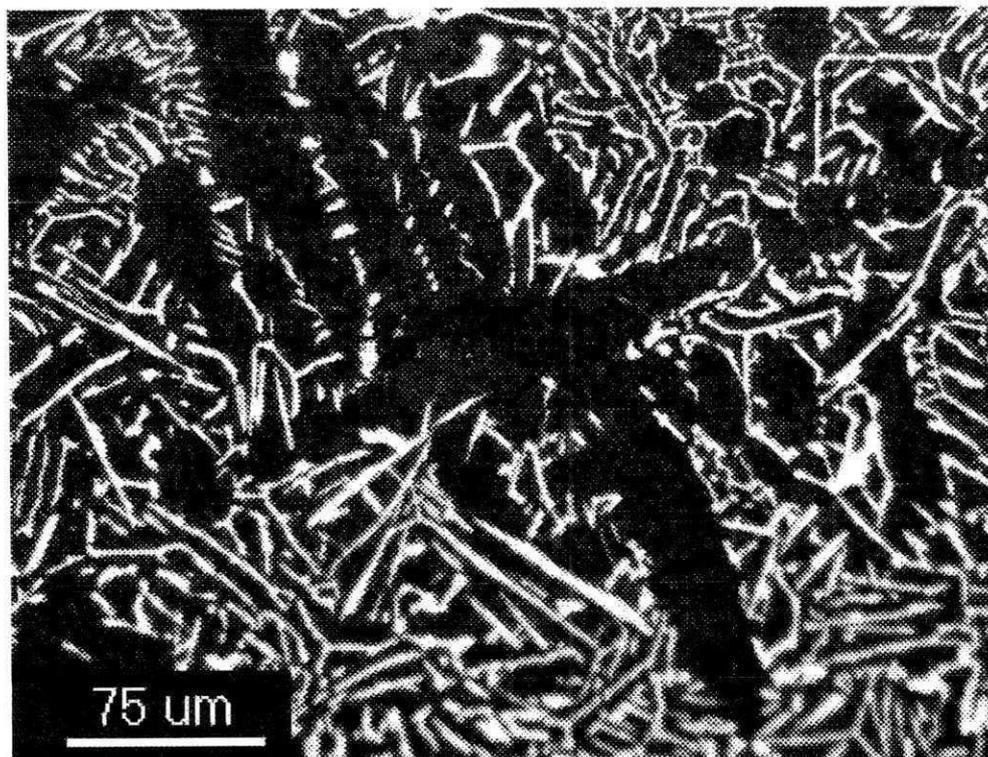


(a)

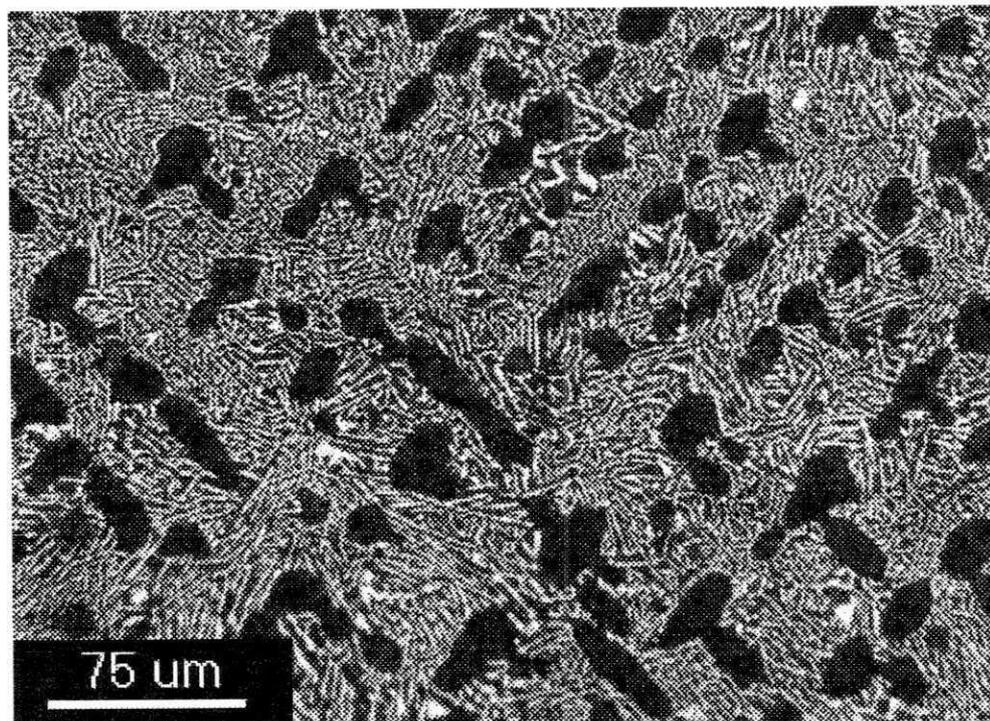


(b)

FIGURA 38 - Microestrutura da liga hipo-eutética Pb – 7,6% Sb. (a) liga EBF e (b) liga CF, com $\Delta T_1 = 20\text{ }^\circ\text{C}$ e $\Delta T_e = 3\text{ }^\circ\text{C}$. Aumentos de 50X.



(a)



(b)

FIGURA 39 - Microestrutura da liga hipo-eutética Pb – 7,6% Sb. (a) liga EBF e (b) liga CF, com $\Delta T_1 = 20\text{ }^\circ\text{C}$ e $\Delta T_e = 3\text{ }^\circ\text{C}$. Aumentos de 200X.

Para explicar o mecanismo físico do refino da estrutura eutética interdendrítica algumas teorias têm sido discutidas na literatura. Kattamis et al. (1970) propôs que o refino da estrutura eutética observado em ligas Ni-Sn super-resfriadas foi originado do crescimento dendrítico da fase supersaturada α -(Ni). De acordo com sua interpretação, essas dendritas supersaturadas de α -(Ni) são subsequenteiramente separadas em α -(Ni) e β -Ni₃Sn, quando o nível de super-resfriamento é baixo e a solidificação acontece próximo do equilíbrio. Entretanto, para ligas Ni-Sn e Ag-Cu, Jones (1971) assume que a estrutura eutética refinada surge de um simultâneo crescimento descasado das duas fases envolvidas no eutético. Wei et al. (1993) sugere que um crescimento dendrítico cooperativo das fases, fase primária e eutética, nucleadas independentemente, é responsável para o desenvolvimento de uma microestrutura eutética refinada em ligas de Co-Sb e Ni-Si.

Observando as microestruturas das ligas brutas de fusão e as ligas super-resfriadas do nosso trabalho, a provável teoria para explicar o refino da microestrutural das dendritas é a que afirma que a energia de ativação é menor para os fundidos super-resfriados resultando numa alta taxa de nucleação durante a solidificação rápida e consequentemente na obtenção de estruturas mais refinadas. Além disso, o crescimento rápido das dendritas no estado super-resfriado provoca uma situação de não-estabilidade de solidificação, o que pode corroborar com a teoria que explica o refino microestrutural da estrutura eutética a partir de um estado não-estável de solidificação da fase primária, até mesmo porque os níveis de super-resfriamentos para a eutético em nossas amostras foram baixos.

5. CONCLUSÃO

a) A produção do fluxo $P_2O_5-SnO-SnF_2$ foi conseguida com eficiência para a realização dos experimentos com ligas de baixo ponto de fusão;

b) A solidificação com fluxo produziu níveis super-resfriamento maiores que as ligas solidificadas sem fluxo. Isto indica que, provavelmente, o fluxo atuou no aprisionamento de impurezas o que reduziu a ocorrência de nucleação heterogênea;

c) Foi obtido um refino microestrutural das amostras super-resfriadas, tanto para a fase primária quanto para a eutética. Em todas as composições a energia de ativação foi menor para os fundidos super-resfriados, resultando numa alta taxa de nucleação durante a solidificação rápida e, conseqüentemente, na obtenção de estruturas das fases primárias mais refinadas;

d) O crescimento rápido das dendritas no estado super-resfriado provocou uma situação de não-estabilidade de solidificação dessas dendritas. Isto, provavelmente, induziu a nucleação da estrutura eutética provocando o seu refinamento;

6. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- a) Realizar um estudo aplicando a teoria da nucleação não-recíproca a partir de dados de super-resfriamento do sistema Pb-Sb;
- b) Aplicar a técnica de fluxo em sistemas eutéticos de altas temperaturas de fusão (acima de 400 °C);
- c) Fazer uma análise mais profunda da influência do fluxo no nível de super-resfriamento, inclusive utilizando técnicas mais modernas para analisar o fluxo.
- d) Efetuar a Homogeneização, tirar fotos dos lingotes homogeneizados e comparar com as fotos homogeneizadas e solidificadas com fluxo;
- e) Fazer um estudo teórico sobre os resultados (análise de equações);
- f) Estudo da dureza da ligas Pb-Sb super-resfriadas pela técnica de fluxo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDERSON I. E., Solidification catalysis in metal an alloys, Ph.D. Thesis, University of Wisconsin, Madison, 1982.

ANESTIEV, L. A. On the growth of dendritic needles from a supercooled melt, *Materials Science & Engineering*, A226-228, p. 52-66, 1997.

ALGOSO, P. R.; HOFMEISTER, W. H.; BAYUZICK, R.J., Solidification velocity of undercooled Ni-Cu alloys, *Acta Materialia*, N° 51, p. 4307-4318, 2003.

BATTERSBY, S. E.; COCHRANE; MULLIS A.M., Highly undercooled germanium: growth velocity measurements and microstructural analysis, *Materials Science & Engineering*, A226-228, p. 443-447, 1997.

BINGBO, W. GECANG, Y.; ZHOU, Y., High undercooling and rapid solidification of Ni₃₂,5%Sn eutetic alloy, *Acta Metallurgica*, v. 39, p. 1249, 1991.

CAMPOS FILHO, M. P., *Solidificação e Fundição de Metais e Suas Ligas – Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1978.*

CASTRO, W. B., POLITI, F. S.; KIMINAMI, C. S., Super-resfriamento de metais puros: O estado da Arte, *Anais do 46° Congresso Anual da associação Brasileira de Metais, São Paulo – SP, v.3, p. 823, 1991.*

CASTRO, W. B., *Solidificação de Ligas Sn-Bi Super-resfriadas pela técnica de Fluxo. 1997. 170f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas de Tecnologia. Universidade Federal de São Carlos, São Paulo – SP.*

CASTRO, W. B., Microstructure of undercooled Pb-Sn alloy, *Materials Science & Engineering*, A304-306, p.255, 2001.

CASTRO, W. B., Microstructure of undercooled Sn-Bi and Al-Si alloy, *Materials Science & Engineering*, A375-377, p.473, 2004.

COUTINHO, T. A., *Análise e Prática Metalografia de Não-ferrosos, Rio Grande do Sul: EDIGAR BLUCHER, 1980.*

CHEN, Y. Z.; YANG G. C.; LIU F.; LIU N.; XIE H. ZHOU Y. H., Microstruture evolution in undercooled Fe-7,5at%Ni alloys, *Jornal of Crystal Growth*, N° 282, p. 490-497, 2005.

CHIAVERINI, VICENTE. *Tecnologia Mecânica: Materiais de Construção Vol. II. São Paulo: McGRAW-HILL DO BRASIL, 1978.*

DONG, C.; WEI, B. Dendritic solidification of undercooled Cu-20%Pb hypomonotectic alloy, *Scripta Materialia Eng.*, v. 34, N° 10, p. 1523-1528, 1996.

FEHLING, V. J.; SCHIEL, E., Untersuchung der unterkühlbarkeit von metallschmelzen, Z. Metalkunde, v. 45, p. 593, 1962.

FLEMINGS, M. C., Solidification Processing. United States of America: Ed McGraw-Hill, 1974.

GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A., Ensaios dos materiais 1. Ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2000.

GARCIA, A., Solidificação: fundamentos e aplicações. Campinas – SP: Ed. da Unicamp, 2001.

GOETZINGER, R.; BATH, M.; HERLACH, D.M.; HUNZIKER, O.; KURZ, W.; Disorder trapping in Ni(Al, Ti) by solidification from the undercooled melt, Materials Science & Engineering, A226-228, p. 415-419, 1997.

HAN X. J.; YANG, C.; WEI, B.; CHEN, M.; GUO, Z.Y., Rapid solidification of highly undercooled Ni-Cu alloys, Materials Science & Engineering, A307, p. 35-41, 2001.

HAY-YANG, B.; ZHI-CJENG, Q.; YING-FAN, X.; WEN-KUI, W., Experimentation Containerless Solidification of Pd-Ni-P Alloy in Receivable Satellite, Chinese Science Bulletin, v.6, p. 36, 1991.

HERLACH, D. M.; WILNCKER, R.; GILLESEN, F., Undercooling Investigation on the Easy-glass-former Pd-Cu-Si, Proc. Of the 5th European Symposium on Materials Science Under Microgravity, 1984.

IVANTSOV, G. P., Dokl Akad Nauk Sssr, v.58, p. 567, 1947.

JONES, H., Rapid Solidification of Metal and Alloys, The Institute of Metallurgists, Monograph N°8, London, 1982.

JONES, B.L., Metall. Trans., 1971, v.2 , p.2950.

KATTAMIS, T.Z.; FLEMINGS, M.C., Structure of undercooled melt, Metall.Trans, v.1, p.1449, 1970.

KANG, H. S.; YOON, W.Y.; KIM, K.H.; KIM, M.H.; YOON, Y.P., Microstruture selectons in the undercooled hypereutectic Al-Si alloys, Materials Science & Engineering, A404, p. 117-123, 2005.

KELTON, K. F., Crystal Nucleation in Liquids and Glasses, Solid State Physics, vol. 45, p. 75 1992.

KIMINAMI, C. S.; MELO, M. C. A., Undercoolability of Cooper Bulk Sample, Journal. of Materials Science Lett., v. 8, p. 1416, 1989.

KIMINAMI, C. S.; ALBERTINI, L. B.; GUARDIÃ, H. C., Nucleation e recalescência de Antimônio Super-resfriado, Anais do 11º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, v.1, p. 431-433, 1994.

KUI, H. W.; GREER, A. L.; TURNBULL, D., Formation of Metallic Glass by Fluxing, Appl. Phys. Lett., v. 45, 1984.

KURZ, W.; FISHER, D. J., Dendrite Growth in Eutetic Alloys: the couple zone, International Metals Reviews, n. 5-6. p. 177, 1979.

LI, J.; GECANG, Y.; ZHON, Y., Mode of dendritic growth in undercooled alloy melts, Materials Research Bulletin, v. 33, N° 1, p. 141-148, 1998.

LOSER, W.; LINDENKREUZ, H.G.; HERMANN R.; SHULESHOVA,; WOODCOCKR, T.G., Recalescence behaviour of binary Ti-Al and ternary Ti-Al-Nb undercooled melts, Materials Science & Engineering, A 413-414, p. 398-42, 2005.

LU, Y. P.; YANG, G. C.; YANG C.L.; WANG, H.P.; ZHOU, Y.H.; Microsturtural evolution of highly undercooled Eutetic Ni_{78,6}Si_{21,4} Alloy, Acta Metagllurgica Sinica, v. 19, N°1, p.43-50, 2006.

LU, X. Y.; CAO, C. D.; WEI, B., Microestruure evolution of undercooled iron-copper hypoperitetic alloy, Materials Science & Engineering, A313, p. 198-206, 2001.

MA, W., HONGXING Z.; MINGXU X.; JIANGUO L., Undercooled and solidification behavior of magnetostivite Fe-20%atGa alloys, Jornal of Alloys and Compounds, N°379, p. 188-192, 2004.

MAIA, M. L., Solidificação de Ligas Pb-Sn Super-resfriadas, 1999. 111f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, Paraíba.

MAHNUDI, R.; ROUMINA, R.; RACISINIA B.; Investigation of stresss exponent in the power-law creep of Pb-Sb alloys, Materials Science & Engineering, A382, p. 15-22, 2004.

METIKOS, M.; BABIC, R.; BRINIC, S., Influence of antimony on the properties of the anodic oxide layer formed on Pb-Sb alloys, v.64, p. 13-19, 1997.

MULLIS, A. M.; DRAGNEVSKI, K.I.; COCHRANE, R.F., The solidification of undercooled melts via twinned dendritic growth, Materials Science & Engineering, A375-377, p.547-551, 2004.

METALS HANDBOOK, 1973.

MULLINS, W. W.; SEKERKA, R. F., Morfological Stability of a particle growing by diffusion of heat flow, Journal Appl. Phys., v. 34, p. 232, 1963.

MULLINS, W. W.; SEKERKA, R. F., Stability of a planar interface during solidification of a dilute binary alloy, *Journal Appl. Phys.*, v.35, p. 232, 1964.

OJHA, S. N.; ANANTHARAMAN, T. R., Solidification of undercooled Cadmium-Zinc Eutectic Melt, *Journal of Materials Science*, v. 17, p. 2644, 1982.

OHSAKA K.; TRINH, E. H. Apparatus for measuring the growth velocity of dendritic ice in undercooled water, *Journal of Crystal Growth*, N° 194, p. 138-142, 1998.

PADILHA, F. A.; FILHO, F. A. Técnicas de análise microestrutural, São Paulo: Hermus, 1985.

PAPAPETREOU, A.; Z. KRISTALLOGR., v.92, p. 11, 1936, citado em Heerlach, D. M., 1994.

PEREPEZKO, J. H., Kinetic processes in undercooled melts, *Materials Science Engineering*, A226-228, p. 374-382, 1997.

PEREPEZKO, J. H.; RASMUSSEN, D. H.; ANDERSON, I. E.; LOPER JR., C. R., Undercooling of low-melting metals and alloys, *Proc. Conference on solidification and casting of metals*, Sheffield, v.1, p.169-174, 1977.

PHANIKUMAR, G.; BISWAR, K.; FUNKE, O.; HOLLAND-MORITZ, D.; HERLACH, D.M., CHATTOPADHYAY, K.; Solidification of undercooled peritectic Fe-Ge alloy, *Acta Materialia*, N° 53, p. 3591-3600, 2005.

PODOLINSKY, V. V.; TARAN, Y.N.; DRYNKIN, V.G., Classification of Binary Eutectics, *Journal of Crystal Growth*, Amsterdam, v. 96, p. 445, 1989.

POWELL, G. L. F.; HEARD, L. S., Undercooled Fe-C-Si, Ni-C-Si and Co-C-Si hypoeutectic alloys, *Transaction of the Japan Institute of metals*, v.22, p.543, 1981.

ROBERT; REED-HILL, *Princípios de Metalurgia Física*, 2ª Edição, Editora: Companhia Editorial Continental, S/A, 1971.

ROUMINA, R.; RAECISINIA B.; MAHMUDI R., Room temperature indentation creep of cast Pb-Sb alloys, *Scripta Materialia*, N° 51, p.497-502, 2004.

SAHM, P. R.; HANSEN, P. N., Numerical simulation and modeling of casting and solidification for foundry and cast-house, *Foundry Institute Aachen Institute of Technology*, International Committee of Foundry, 1984.

SHEWMON, P. G., *Transformations in Metals*. United States of América: McGRAW-HILL BOOK COMPANY, 1969.

SILVEIRA, A.F., Solidificação de Ligas Al-Si Super-resfriadas pela Técnica de Fluxo, 2001. 69 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, Paraíba.

SOUTHIN, R. T. & CHADWICK, G. A., Heterogeneous nucleation in solidifying metals, *Acta Metall.*, Vol. 26, p. 223, 1978.

SMITH, W.F., *Princípios de Ciências e Engenharia de Materiais*. Portugal: McGRAW-HILL, 1998.

SUN, L.; WU, Q.; YINGFAN, X., WANG, W., Study on solidification behaviour of Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ alloy, *Physica B*, N° 240, p. 205-210, 1997.

SUZUKI, M.; PICCONE, T.J.; FLEMIGS, M.C., Measurements of rapid solidification rate in highly undercooled melts with a video system, *Metall. Trans. A*, v. 22A, p.2825, 1991.

TAKAHASHI, T.; KUDOH, M., OHSAKA, K. I.; TANAKA, J., Supercooling Susceptibility of Molten Fe-C alloys with Rare Earth Addition, *Trans. ISIJ*, v. 27, p. 936, 1987.

TARSHIS, L.A.; WALKER, J. L.; RUTTER, J. W., Experiments on solidification structures of alloy castings, *Metallurgical Transactions*, v. 22, p.2589, 1971.

TILLER, W. A.; JACKSON, K. A.; RUTTER, J. W.; CHALMERS, B., The redistribution of solute atoms during the solidification of metals, *Acta metal.*, v. 1, p. 4287, 1953.

TURNBULL, D., Kinetics of heterogeneous Nucleation, *Journal Chem. Phys.*, v. 18, p.14, 1950.

TURNBULL, D.; CECH, R. E., Microscopic observation of the solidification of small metal droplets, *Journal of Applied Physics*, v. 21, 1950.

YAO, W. J.; WEI, W.B., Containerless rapid solidification of highly undercooled Co-Si eutectic alloys, *Materials Science & Engineering*, A344, p. 10-19, 2003.

YINGFAN, X.; XINMING, H.; HONG, C.; WENKUI, W., Formation of Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ metallic glass, *Journal of Materials Science Letters*, v.9, p. 850, 1990.

WANG, N.; WEI, B. Crystallization and growth mechanism of highly undercooled Ag-Cu-Ge ternary alloy, *Journal of Crystal Growth*, N° 247, p. 576-586, 2003.

WANG, N.; WEI, B., Rapid solidification of Ag-Cu-Ge ternary eutectic alloy, *Materials Science & Engineering*, A307, p. 80-90, 2001.

WANG, N.; WEI, B., Phase separation and structural evolution of undercooled Fe-Sn monotectic alloy, *Materials Science & Engineering*, A 345, p. 145-154, 2003.

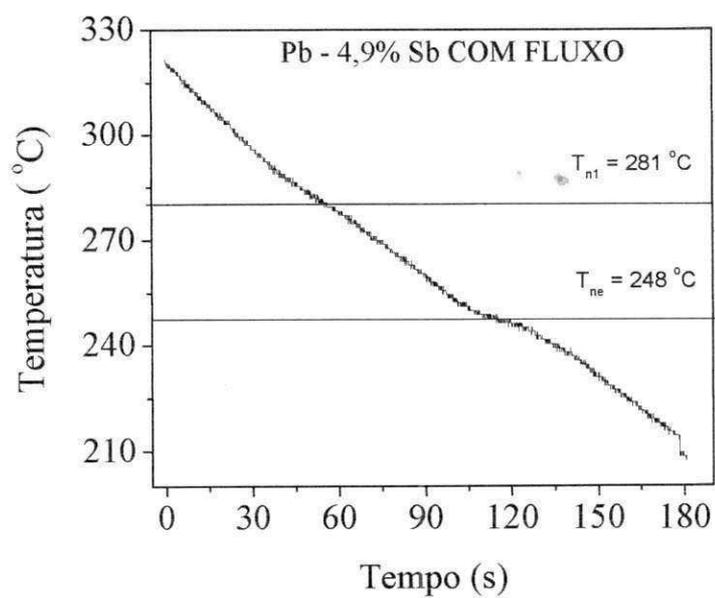
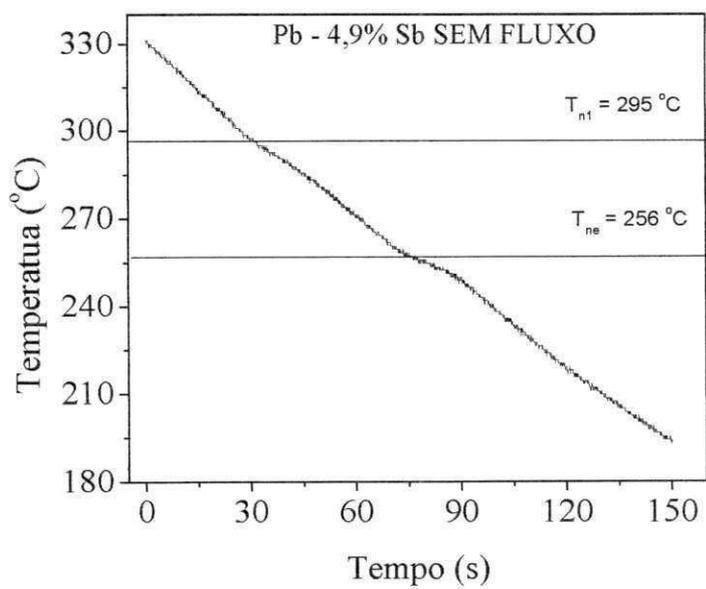
WEI, B.; HERLACH, D.M.; FEUERBACHER, B.; SOMMER, F., Dendritic and eutectic solidification of undercooled Co-Sb alloys, *Acta Metall.*, v. 41, p.1801, 1993.

WEI B.; HERLACH, D. M. Dendrite growth during rapid solidification fo Co-Sb alloys, *Materials Science & Engineering*, A226, p. 799-803, 1997.

WITTMAN, K.; GORLER, G. P.; OTTO, G.; BEWERSDORFF, A., Undercooling of alloys in amorphous matrix, *Microgravitiv*, Q. 1 [3], p. 143, 1991.

ZHAO, P.; VENERE, M.; HEINRICH J.C.; POIRIER D.R.; Modeling dendritic growth of a binary alloy. *Journal of Computational Physics*, Arizona, v. 11, n.. 188, p. 434-461, 2003.

APÊNDICE



Curvas de resfriamento da liga Pb - 4,9% Sb: sem e com fluxo, respectivamente, obtida no ciclo 30.