
UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

SOLIDIFICAÇÃO DE LIGAS Pb-Sn SUPER-RESFRIADAS

Manuel de Lucena Maia

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

SOLIDIFICAÇÃO DE LIGAS Pb-Sn SUPER-RESFRIADAS

Manuel de Lucena Maia

**Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Mecânica
como requisito parcial à obtenção do
título de MESTRE EM ENGENHARIA
MECÂNICA**

Orientador: Prof. Dr. Walman Benício de Castro

**Campina Grande
1999**



M215s Maia, Manuel de Lucena.
Solidificação de ligas Pb-Sn super-resfriadas / Manuel de Lucena Maia. - Campina Grande, 1999.
111 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 1999.
"Orientação : Prof. Dr. Walman Benício de Castro".
Referências.

1. Ligas. 2. Ligas Pb-Sn Super-Resfriadas. 3. Solidificação. 4. Dissertação - Engenharia Mecânica. I. Castro, Walman Benício de. II. Universidade Federal da Paraíba - Campina Grande (PB). III. Título

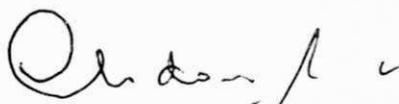
CDU 669.018(043)

SOLIDIFICAÇÃO DE LIGAS Pb-Sn SUPER-RESFRIADAS

MANUEL DE LUCENA MAIA

DISSERTAÇÃO APROVADA COM DISTINÇÃO EM 05 DE NOVEMBRO
DE 1999


Dr. WALMAN BENÍCIO DE CASTRO
ORIENTADOR


Dr. CLODOMIRO ALVES JÚNIOR
MEMBRO


Dr. JOSINALDO PEREIRA LEITE
MEMBRO

CAMPINA GRANDE - PB
NOVEMBRO - 1999

*Aos meus pais, José e Emília, à minha
esposa Marinalda e aos meus filhos Diego
e Manuel Jr.*

AGRADECIMENTOS

À Deus, por mim iluminar e acompanhar sempre;

Ao prof. Dr. Walman Benício de Castro pelo incentivo, orientação e pela paciência para a execução deste trabalho;

À minha esposa, com quem divido esta vitória por sua participação e dedicação;

À capes pelo respaldo financeiro indispensável para a execução deste trabalho;

A família, pelo apoio moral;

À todos os professores e funcionários do DEM que colaboraram para a realização deste trabalho;

Ao Laboratório de Solidificação – DEMa – UFScar, na pessoa do seu coordenador Prof. Dr. Claudio Shyinti Kiminami, pela preparação das ligas e utilização do Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC);

Ao Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais – CCDM, na pessoa do Prof. Dr. Claudemiro Bofarini pelas facilidades e presteza na utilização de seus equipamentos para a caracterização microestrutural das ligas;

Aos amigos de curso, pelo companheirismo, incentivo e apoio;

À secretária do curso de mestrado em Engenharia Mecânica, Márcia Quirino, pela amizade e colaboração durante todo o desenvolvimento deste trabalho;

Finalmente a todos que de forma direta ou indireta, contribuíram para realização deste trabalho.

SUMÁRIO

	Pag.
LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iv
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	v
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
CAPÍTULO 1	
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos	4
CAPÍTULO 2	
2 REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1 Termodinâmica dos Líquidos Super-resfriados	5
2.2 Teoria Clássica da Nucleação	8
2.2.1 Nucleação Homogênea	8
2.2.2 Nucleação Heterogênea	15
2.2.3 Nucleação em Ligas Binárias	19
2.3 Crescimento de Cristais em um Líquido Super-resfriado	21
2.3.1 Morfologia e Estabilidade da Frente de Solidificação.....	21
2.3.2 Crescimento Dendrítico em um Líquido Super-resfriado	23
2.3.3 Desvio do Equilíbrio Local na Interface	24
2.3.4 Crescimento Eutético em Líquidos Super-resfriados	26
2.4 Técnicas de Obtenção de Solidificação Rápida	35
2.4.1 Técnicas de Extração Rápida de Calor	35
a) <u>Técnicas de Pulverização "Atomização"</u> :	35
b) <u>Técnica de ou Fusão Superficial</u> :	36
c) <u>Técnica de Coquilhamento</u> :.....	36
2.4.2 Técnicas de Super-resfriamento por Minimização ou Eliminação de Sítios Catalíticos de Nucleação Heterogênea	36
a) <u>Técnica Separação Volumétrica ou Dispersão</u> (Substrato)	39
b) <u>Técnica de Emulsificação</u>	39
c) <u>Técnica de Fusão em Presença de Fluxo</u>	40
d) <u>Fusão em Zona Pastosa</u>	40
2.5 Técnica de Fusão em Presença de Fluxo	41
Introdução.....	41
2.5.1 Variáveis que Influenciam no Nível de Super- resfriamento.....	41
a) Taxa de Resfriamento.....	41

b) Superaquecimento.....	42
c) Características do Fluxo.....	43
d) Número de Ciclos Térmicos Fusão/Solidificação.....	44
2.6 Super-resfriamento de Metais Puros e Ligas de Baixo Ponto de Fusão	45
2.6.1 Metais Puros.....	45
2.6.2 Ligas Metálicas	48
2.6.3 Metais Puros e Ligas Metálicas Super-resfriadas através da Técnica de Fusão em Fluxo.....	52
2.7 Teoria da Nucleação Não-recíproca	57
2.8 Sistema Binário Chumbo-Estanho (Pb-Sn)	63
 CAPÍTULO 3	
3 MATERIAIS E MÉTODOS	65
3.1 Preparação das Ligas	65
3.2 Preparação do Fluxo.....	67
3.3 Aplicação da Técnica de Fluxo	68
3.4 Ensaios com Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC)	72
 CAPÍTULO 4	
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	73
4.1 Níveis de Super-resfriamento	73
4.2 Microestruturas de Solidificação	75
4.2.1 Ligas de Composição Hipo-eutética	75
4.2.2 Ligas de Composição Eutética	80
4.2.3 Ligas de Composição Hiper-eutética.....	83
4.3 Avaliação da Teoria da Nucleação Não-Recíproca	89
 CAPÍTULO 5	
5 CONCLUSÕES.....	93
 CAPÍTULO 6	
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	95
 CAPÍTULO 7	
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	96
APÊNDICE A	103
APÊNDICE B	109

LISTA DE FIGURAS

	Pag.
Figura 2.1 – Energia livre, G , como uma função da temperatura da fase líquida e duas diferentes fases sólidas, α (estável) e γ (metaestável). Na temperatura de transição vítrea, T_g , o líquido super-resfriado atinge viscosidade de sólidos no estado amorfo. Onde T_E^α e T_E^γ são as temperaturas de fusão das fases.....	7
Figura 2.2 – Ilustração esquemática dos embriões da fase sólida em meio a fase líquida.	9
Figura 2.3 – A mudança de energia livre associada com a nucleação homogênea de um aglomerado esférico de raio r	12
Figura 2.4 – Potencial duplo para a interpretação da difusão controlada na adição de um único átomo para o núcleo.....	14
Figura 2.5 – Nucleação heterogênea de uma calota esférica na superfície da parede do molde ou de uma partícula presente no líquido... ..	16
Figura 2.6 – Casos limites de molhamento entre o embrião e o substrato na nucleação heterogênea.....	18
Figura 2.7 – Influência do ângulo de molhamento e super-resfriamento térmico na taxa de nucleação heterogênea.....	19
Figura 2.8 – Ilustração esquemática do crescimento dendrítico em um líquido super-resfriado. G_t é o gradiente de temperatura em torno da interface.....	22
Figura 2.9 – 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; O , as linhas correspondem à isotérmica e às soluções não-isotérmicas de Ivantsov.....	24
Figura 2.10 – Representação gráfica da energia livre de acordo com o fator α e a fração volumétrica de átomos na interface sólido-líquido.....	27
Figura 2.11 – Aspecto esquemático das interfaces, difusa e facetada, em escala atômica.....	28

Figura 2.12 – 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 lamelar, 2- regular fibroso, 3- anômalo, 4- irregular, 5- regular complexo, 6- quase regular.....	29
Figura 2.13 – Representação das zonas acopladas, simétrica e assimétrica de acordo com o super-resfriamento atingido no diagrama de equilíbrio; e representação esquemática, a direita, para composições C_0 da competição entre dendritas e eutético com o aumento da velocidade de solidificação.....	33
Figura 2.14 – Representação das linhas limites T_0 de metaestabilidade num sistema onde há ocorrência da transição vítrea T_g antes que a linha T_0 se encontrem.....	34
Figura 2.15 – Representação gráfica do Espectro de Heterogeneidades.....	37
Figura 2.16 - Ilustração de algumas técnicas que apresentam o princípio da minimização ou eliminação dos sítios catalíticos de nucleação heterogênea.....	38
Figura 2.17 – Esquema do diagrama da energia livre X composição da solidificação da fase β da mistura de α + líquido.....	59
Figura 2.18 – Composição da fase produzida e da fase líquida de origem do metal puro B.....	60
Figura 2.19 – Composição do líquido inicial não aproximada do metal puro B.....	61
Figura 2.20 – Diagrama de equilíbrio do sistema Pb-Sn.....	64
Figura 3.1 – Diagrama esquemático do forno de fusão e homogeneização das ligas.....	67
Figura 3.2 – Detalhe do sistema experimental	70
Figura 3.3 – Forno tipo mufla vertical de aquecimento resistivo.e sistema de aquisição de dados.....	70
Figura 3.4 – Curva de resfriamento tempo x temperatura mostrando a nucleação das fases.....	71
Figura 4.1 – Microestruturas das amostras da liga de composição hipoeutética com Pb-25%Sn. (a) Amostra A, $\Delta T_1 = 1$ K; (b) Amostra B, $\Delta T_1 = 1$ K.....	76

Figura 4.2 –	Microesturturas das amostras da liga de composição hipoeutética com Pb-45%Sn. (a) Amostra A, $\Delta T_1=1$ K; (b) Amostra B, $\Delta T_1=2$ K.	77
Figura 4.3 –	Microesturturas das amostras da liga de composição hipoeutética com Pb-25%Sn mostrando a morfologia do eutético interdendrítico. (a) Amostra A, $\Delta T_e=8$ K; (b) Amostra B, $\Delta T_e=13$ K.	78
Figura 4.4 –	Microesturturas das amostras da liga de composição hipoeutética com Pb-45%Sn mostrando a morfologia do eutético interdendrítico. (a) Amostra A, $\Delta T_e=7$ K; (b) Amostra B, $\Delta T_1=29$ K.....	79
Figura 4.5 –	Transição microestrutural do eutético com o aumento do super-resfriamento. (a) $\Delta T_e = 6$ K, apresenta uma morfologia completamente lamelar; (b) $\Delta T_e = 23$ K, apresenta uma morfologia completamente anômala.....	81
Figura 4.6 –	Curva de resfriamento das amostras da liga eutética.....	83
Figura 4.7 –	Microestruturas das amostras da liga de composição hipereutética com Pb-75%Sn. (a) Amostra A, $\Delta T_1 = 20$ K; (b) Amostra B, $\Delta T_1 = 26$ K.	84
Figura 4.8 –	Microestruturas das amostras da liga de composição hipereutética com Pb-90%Sn. (a) Amostra A, $\Delta T_1 = 8$ K; (b) Amostra B, $\Delta T_1 = 16$ K.....	85
Figura 4.9 –	Microestruturas das amostras da liga de composição hipereutética com Pb-90%Sn mostrando a morfologia do eutético interdendrítico. (a) Amostra A, $\Delta T_e = 0$ K; (b) Amostra B, $\Delta T_e = 0$ K.	87
Figura 4.10 –	Microestruturas das amostras da liga de composição hipereutética com Pb-75%Sn. (a) Amostra A, $\Delta T_e = 6$ K; (b) Amostra B, $\Delta T_e = 13$ K.....	88
Figura 4.11 –	Temperatura de nucleação pro-eutética e eutética para ligas do sistema Pb-Sn.....	90

LISTA DE TABELAS

	Pag.
Tabela 2.1 – Quadro resumo de trabalhos em super-resfriamento de metais de baixa temperatura de fusão usando técnicas de minimização de heterogeneidades no metal fundido reportados na literatura.....	47
Tabela 2.2 – Quadro resumo de trabalhos em Super-resfriamento de ligas de baixa temperatura de fusão de sistemas eutéticos usando técnicas de minimização de heterogeneidade no metal fundido reportados na literatura.....	50
Tabela 2.3 – Quadro resumo de trabalhos em Super-resfriamento de metais puros através da técnica de fusão em fluxo reportados na literatura.....	55
Tabela 2.4 – Quadro resumo de trabalhos em super-resfriamento de ligas metálicas através da técnica de fusão em fluxo reportados na literatura.....	56
Tabela 2.5 – Super-resfriamento para a nucleação da segunda fase pela fase primária em sistemas eutéticos	58
Tabela 4.1 – Resultados de super-resfriamento obtidos para as ligas do sistema Pb-Sn.	74
Tabela 4.2 – Resultados de super-resfriamento obtidos do DSC para as ligas do sistema Pb-Sn.....	89

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

A_{st}	Área superficial do núcleo
c_B	Fração molar de B na fase produzida
C_0	Liga de composição nominal
c_l^A e c_s^A	Concentração do componente A no líquido (l) e na fase sólida (s) de acordo com o diagrama de fase em equilíbrio da liga binária A-B
DSC ou DTA	Análise Térmica Diferencial
E	Ponto eutético
$f(\theta)$	Fator de molhamento
G	Energia livre Gibbs
G_t	Gradiente de temperatura em torno da interface
H	Entalpia do sistema
I_n	Taxa de nucleação
k_B	Constante de Boltzmann
k_v	Coefficiente de partição
L	Fase líquida
L_P	Medida do comprimento da fase pós-recalescência como função do super-resfriamento
L_v	Calor latente de fusão por unidade de volume
m	Inclinação da linha líquidus
N_A	Número de átomos localizados na interface com o substrato
N_L	Número total de átomos num líquido super-resfriado
N_n	Número de agrupamentos atômicos
n_s	Número de átomos localizados na interface com o substrato
P	Pressão
P_c	Números de Péclet
r	Núcleo esférico de raio
R	Raio da ponta da dendrita
R	Constante universal dos gases
S	Entropia do sistema
T	Temperatura
T_E^{α} e T_E^{γ}	Temperaturas de fusão das fases
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_l	Temperatura de equilíbrio do líquido
T_m	Temperatura de fusão do metal
T_n	Temperatura de nucleação
T_r	Temperatura máxima de recalescência
T_s	Temperatura <i>solidus</i>
V	Velocidade de crescimento do raio da ponta da dendrita
V_D	Velocidade de difusão atômica
$V_m(c)$	Volume molar
V_s	Volume aglomerado do sólido
V_f	Fração volumétrica relativa entre as fases
α	Fase cristalina arbitrária; fator que relaciona entropia de fusão e um fator cristalográfico para o crescimento de uma fase cristalina (adimensional)

β	Fase metaestável
ΔG	Varição da energia livre de Gibbs
ΔG^*	Energia de ativação
ΔG_a	Energia de ativação para difusão atômica
$\Delta G = G_s - G_l$	Diferença de energias livres entre o líquido e sólido
$\Delta G(c)$	Condição de máxima variação da energia livre
ΔG_{gb}	Excesso de energia estocada nos contornos de grãos
$\Delta G(n)$	Energia requerida para formar um agrupamento atômico contendo n átomos
ΔG_v	Energia livre de volume
ΔH_f	Calor latente de fusão
ΔH_m^B	Calor de fusão do volume B puro
ΔH_{mix}^B	Volume parcial do calor de mistura de núcleos de B puro na liga líquido
ΔS_α	Entropia de solução
ΔS_f	Entropia de fusão do cristal
ΔS_f^A e ΔS_f^B	Entropias de fusão dos componentes puros A e B
ΔT	Nível de super-resfriamento
ΔT_c	Super-resfriamento constitucional
ΔT_K	Super-resfriamento cinético
ΔT_r	Super-resfriamento de curvatura
$\Delta T/T_m$	Super-resfriamento relativo
ΔT_t	Super-resfriamento térmico
γ	Fase cristalina arbitrária; energia interfacial entre o sólido e a fase líquida
γ_{sl}	Tensão superficial entre o sólido e o líquido
γ_{sm}	Tensão superficial entre o sólido e molde ou uma partícula presente no líquido
γ_{ml}	Tensão superficial entre o molde e ou uma partícula presente e o líquido
λ	Espaçamento lamelar
θ	Ângulo de molhamento
ξ	Fator cristalográfico

RESUMO

O presente trabalho apresenta o estudo da influência do nível de super-resfriamento na morfologia de ligas do sistema Pb-Sn. Os resultados mostraram que para as ligas hipo-eutéticas, apenas o eutético interdendrítico sofreu modificações na sua morfologia com o aumento do nível de super-resfriamento, enquanto que para as ligas hiper-eutéticas, o aumento do nível de super-resfriamento provocou um refino microestrutural das dendritas da fase primária e modificações na morfologia do eutético interdendrítico. Para a liga de composição eutética, o aumento do nível de super-resfriamento modificou a morfologia do eutético que passou de regular lamelar para uma morfologia anômala. Os resultados indicaram que existe um super-resfriamento eutético crítico no sistema Pb-Sn em torno de 6 K, que provoca a modificação do eutético de regular lamelar para eutético anômalo. Os resultados dos ensaios com Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC) mostraram que uma conduta de nucleação não-recíproca é observada para o sistema Pb-Sn, onde verificou-se que o estanho (Sn) é um bom nucleante para o chumbo (Pb) e o inverso não aconteceu.

ABSTRACT

Melt undercooling opens new solidification pathways for new non-equilibrium phases and non-conventional microstructures. Several techniques have been developed in order to reduce nucleation sites and to produce high undercoolings for metals and alloys including the fluxing technique. In this work, the fluxing technique was applied to hypoeutectic, eutectic and hypereutectic Pb-Sn alloys. For hypereutectic alloy, a morphological change occurs with increasing undercooling and is accompanied by a refinement of the primary dendrites β Sn phase. The eutectic alloys have exhibited anomalous morphology with increasing undercooling, ΔT_e . The results indicated that the critical undercooling, ΔT_e^* , that causes a transition from lamellar eutectic to anomalous eutectic in the Pb-Sn alloys is around 6 K. The results of Differential Calorimetry (DSC) indicated that non-reciprocal nucleation characteristics were also observed for the Pb-Sn.

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

A termodinâmica macroscópica é hábil para descrever o estado de equilíbrio de um sistema e, além disso, dá tendências das mudanças de fase. Como discutido na seção anterior, o sinal da variação da energia livre de Gibbs determina a tendência da fusão ou solidificação. A termodinâmica, contudo, não pode explicar o fenômeno de super-resfriamento. O entendimento do super-resfriamento requer um conhecimento do processo macroscópico de nucleação, o qual inicia a cristalização de um líquido.

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 energia 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, estrutura homogênea sem segregações, soluções sólidas super-saturadas, fases metaestáveis e estruturas amorfas (Perepezko, J. H., 1996). Processos que impõe ao metal líquido altas taxas de resfriamento como, por exemplo; “melting-spinning”, “splat cooling” são hoje em dia aplicados em escala industrial para produzir metais solidificados rapidamente. Essas técnicas não são adequadas para detalhar investigações fundamentais que ocorrem durante o estágio de solidificação, pela dificuldade no monitoramento do histórico térmico durante o resfriamento do metal líquido.

O caminho alternativo é a utilização de técnicas que reduzem as heterogeneidades no metal líquido com alto potencial catalítico para nucleação. Através dessas técnicas, as quais utilizam taxas de resfriamento da ordem 1k/s, são impostos ao metal líquido altos graus de super-resfriamento, o qual resulta na solidificação rápida do metal ou liga metálica.

Dentre essas técnicas se encontra a técnica de fusão em presença de fluxo, que consiste em fundir e solidificar o metal envolto em um fluxo viscoso adequado, onde os contatos diretos do metal líquido com a parede do cadinho e com a atmosfera são evitados. Vale aqui lembrar que as regiões de 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 atribuído ao fluxo uma função de agente de limpeza, retirando impurezas ou mudando sua estrutura para torná-las menos ativas, evitando com isso sítios que favoreçam a ocorrência de nucleação heterogênea (Kelton, K. F., 1991).

Segundo a literatura, essa técnica pouco tem sido aplicada à metais e ligas de baixa temperatura de fusão, como é o caso do sistema eutético Pb-Sn. Considerando aqui; “baixa temperatura de fusão” os metais ou ligas que fundem até 723 K (450° C) (Perepezko, J. H., 1977).

Para ligas de sistemas eutéticos, como por exemplo Pb-Sn, 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 liquidus. A segunda é a nucleação do eutético, a qual pode acontecer em um alto ou baixo nível de super-resfriamento dependendo, da capacidade da fase primária atuar como agente nucleante.

Estudos tem mostrado que muitos sistemas eutéticos exibem características de nucleação de não-recíprocidade, ou seja, uma fase pode agir como nucleante heterogêneo da outra fase e o inverso não acontece (Merry, G. A. & Reiss, H., 1984; Anderson, I. E., 1982; Sundquist, B. E. & Mondolfo, L. F., 1961). Como exemplo temos o primeiro trabalho que estudou a conduta de nucleação não-recíproca em ligas do sistema Ag-Cu (Powell, G. L. & Hogan, L. M., 1965). Foi observado neste sistema que nas ligas hipo-eutéticas onde a fase primária é rica em Ag, esta fase nucleou em altos super-resfriamentos e agiu como eficiente sítio catalítico para a fase secundária rica em Cu que nucleou em baixos super-resfriamentos, em média 29°C. Já para as ligas hiper-eutéticas, onde a fase primária é rica em Cu, esta nucleou em baixos super-resfriamentos e agiu como um pobre nucleante para a fase secundária Ag, que nucleou em altos níveis de super-resfriamento, da ordem de 53°C. Isto mostra que a fase rica em Ag agiu como um nucleante heterogêneo para a fase rica em Cu.

1.1 Objetivos

1. Aplicação da técnica de fluxo no estudo da solidificação de ligas de baixa temperatura de fusão do sistema Pb-Sn;
2. A partir dos níveis de super-resfriamentos obtidos para as ligas estudadas no sistema Pb-Sn:
 - a) Analisar as microestruturas de solidificação obtidas;
 - b) Avaliar a teoria da nucleação não-recíproca, verificando o potencial nucleante das fases presentes nas ligas estudadas.

CAPÍTULO 2

2 REVISÃO DA LITERATURA

Do ponto de vista físico, a solidificação pode ser definida como um processo de transformação de fase líquida em fase sólida que, de forma controlada, pode ser largamente utilizada na moderna tecnologia industrial. Na tecnologia eletrônica, por exemplo, a solidificação é empregada como um processo de purificação de metais e semicondutores e na obtenção de monocristais de alta perfeição para a fabricação de microcircuitos de computadores, calculadoras, instrumentos de precisão lasers e equipamentos de telecomunicação. Na tecnologia metalúrgica, por outro lado, a solidificação é empregada na conformação de metais por fundição, na produção de lingotes para posterior conformação mecânica e na união de componentes metálicos por soldagem.

2.1 Termodinâmica dos Líquidos Super-resfriados

O equilíbrio termodinâmico é hábil para descrever o estado macroscópico de um sistema de poucas variáveis e funções termodinâmicas. Também é capaz de definir a

direção de uma mudança de estado. Se, por exemplo, a pressão, P , e a temperatura, T , são escolhidas como parâmetros experimentais, a energia livre de Gibbs, G , é o potencial termodinâmico que descreve o estado termodinâmico do sistema.

Se tomarmos o estado de não equilíbrio tal como um líquido super-resfriado, a questão que surge é se os conceitos básicos da termodinâmica podem ainda ser aplicados para descrever o estado deste mesmo sistema.

Em metais puros, a energia livre de Gibbs, G , depende exclusivamente da pressão, P , e da temperatura, T . Com a pressão constante, G é expressa por:

$$G(T) = H(T) - TS(T) \quad (2.1)$$

onde, H é a entalpia e S é a entropia do sistema. A Figura 2.1 apresenta, de um modo esquemático, a variação de G com a temperatura para a fase líquida (L) e várias fases sólidas (α e γ), à pressão constante.

De acordo com a equação 2.1 a inclinação da respectiva curva $G(T)$ é determinada pela entropia dos vários estados. Visto que o estado líquido tem uma entropia maior que as fases sólidas, a curva $G(T)$ intercepta em temperaturas características, as quais definem as temperaturas de fusão de diferentes estados sólidos. Em altas temperaturas a energia livre de Gibbs do líquido é menor que de todas as fases sólidas. Consequentemente, o estado líquido é estável neste regime de temperatura. Quando o líquido é resfriado abaixo da temperatura de fusão, a fase sólida α torna-se estável. Todavia, também existem outras fases sólidas, incluindo a fase γ e o estado vítreo que são metaestáveis. Para gerar uma força motriz termodinâmica para solidificação da fase

metaestável γ , um super-resfriamento é necessário para superar a diferença de temperatura do ponto de fusão em equilíbrio e o ponto de fusão do sólido metaestável $\Delta T > T_E^\alpha - T_E^\gamma$.

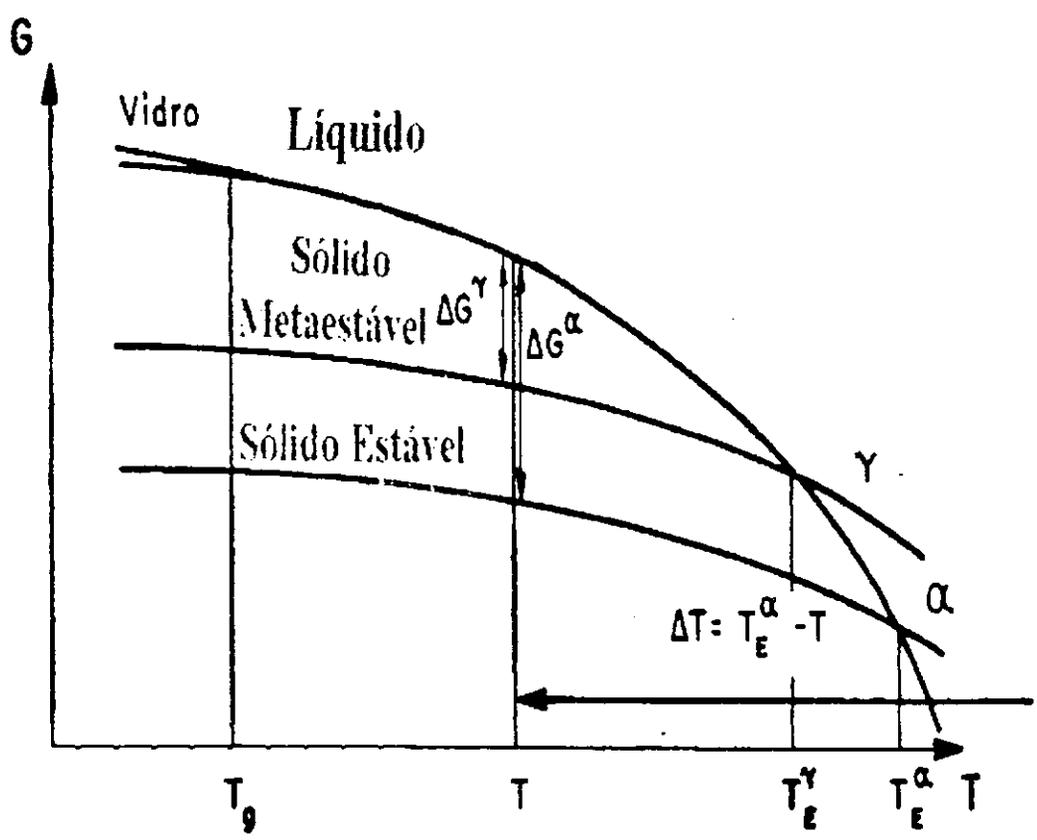


Figura 2.1 – Energia livre, G, como uma função da temperatura da fase líquida e duas diferentes fases sólidas, α (estável) e γ (metaestável). Na temperatura de transição vítrea, T_g , o líquido super-resfriado atinge viscosidade de sólidos no estado amorfo. Onde T_E^α e T_E^γ são as temperaturas de fusão das fases (Turnbull, D., 1950).

Um caso particular ocorre se o líquido é super-resfriado até a temperatura de transição vítrea, T_g , em que o líquido super-resfriado forma uma fase sólida amorfa metaestável, sólido este caracterizado por alta viscosidade, em torno de 10^{12} Ns/m². A formação de uma fase sólida cristalina requer uma força motriz termodinâmica que surge de uma diferença negativa de energias livres entre o líquido e sólido, $\Delta G = G_s - G_l < 0$.

2.2 Teoria Clássica da Nucleação

A termodinâmica macroscópica é hábil para descrever o estado de equilíbrio de um sistema e, além disso, dá tendências das mudanças de fase. Como discutido na seção anterior, o sinal da variação da energia livre de Gibbs determina a tendência da fusão ou solidificação. A termodinâmica, contudo, não pode explicar o fenômeno de super-resfriamento. O entendimento do super-resfriamento requer um conhecimento do processo macroscópico de nucleação, o qual inicia a cristalização de um líquido.

Como toda as transformações de fase, a solidificação se processa em duas etapas sucessivas de nucleação e crescimento da nova fase em meio à anterior.

2.2.1 Nucleação Homogênea

A estrutura dos metais líquidos consiste essencialmente em um estado desordenado de átomos, no qual surgem esporadicamente pequenas regiões atômicas ordenadas segundo a estrutura cristalina do metal sólido correspondente, surgimento esse de natureza aleatória e estatística. Essas regiões com ordenação de curto alcance, apresentadas esquematicamente na Figura 2.2; são denominadas embriões da fase sólida; sua existência é de fácil comprovação experimental por meio da difratometria de raios X.

Tais embriões podem eventualmente transformar-se em núcleos homogêneos da fase sólida, isto é, tornarem-se estáveis e crescerem posteriormente, dependendo do seu tamanho crítico e das condições térmicas existentes na fase líquida (Campos Filho, M. P., 1978).

A caracterização dos requisitos necessários para nucleação e a determinação da rapidez com que esses requisitos são preenchidos é a base para o estudo da nucleação.

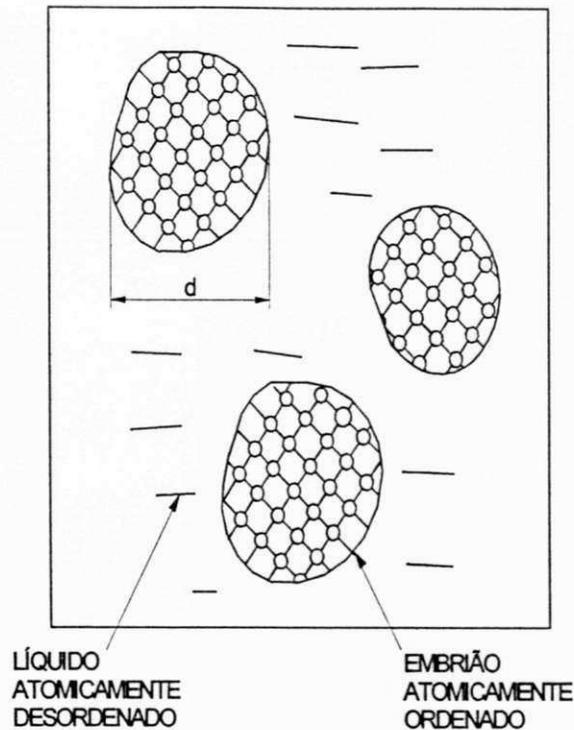


Figura 2.2 – Ilustração esquemática dos embriões da fase sólida em meio a fase líquida (Campos Filho, M. P., 1978).

A teoria da nucleação é importante em prever não apenas a transformação de uma fase em outra, mas também a formação de fases metaestáveis e até fases amorfas, onde evitar-se a nucleação de cristais (Thompson, C. V. & Spaepen, F., 1979).

Nucleação envolve a formação de agrupamentos de átomos. Esses agrupamentos se formam através de “processo de flutuação através do qual o menor agregado estável de uma fase mais estável cresce da fase matriz” (Aaronson, H. I. & Lee, J. K., 1982). Agrupamentos que são maiores que o tamanho crítico não dissolverão, mas continuarão a crescer para formar partículas de tamanho macroscópico.

A barreira de ativação para nucleação é resultado da redução da energia livre devido à ordenação atômica, que é proporcional ao volume do agrupamento (ΔG_v) e

do aumento na energia associada à formação de uma interface entre o líquido e o agrupamento (ΔG_i). A mudança na energia, ΔG_r , resultado da formação do aglomerado sólido de raio r de uma matriz líquida, pode ser escrita por (Muller, B. A., 1983):

$$\Delta G_r = V_s \Delta G_v + A_{sl} \gamma \quad (2.2)$$

onde V_s = volume do aglomerado sólido, A_{sl} = área superficial do núcleo e γ é a energia interfacial entre o sólido e a fase líquida. A energia livre de volume, ΔG_v , que é expressa por:

$$\Delta G_v = G_s - G_l \quad (2.3)$$

a qual, na temperatura de fusão T_m é igual a zero, visto que o sólido e o líquido estão em equilíbrio termodinâmico.

Nucleação requer uma certa quantidade de super-resfriamento, ΔT , dado por

$$\Delta T = T_m - T_n \quad (2.4)$$

onde T_n é a temperatura de nucleação. O super-resfriamento é necessário para que a transformação de líquido para sólido resulte no decréscimo em ΔG_v . A mudança em ΔG_v com o super-resfriamento, assumindo que a diferença da capacidade calorífica entre as fases sólida e líquida seja desprezadas, é dada por:

$$\Delta G_v = \frac{L_v \Delta T}{T_m} \quad (2.5)$$

onde L_v é o calor latente de fusão por unidade de volume.

Para o caso de um núcleo esférico de raio r , a equação 2.2 pode ser dada por:

$$\Delta G_r = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (2.6)$$

Esta relação é ilustrada na Figura 2.3. O tamanho crítico do núcleo r é obtido através da diferenciação da equação 2.6 em função de r . Isto resulta em:

$$r^* = \frac{-2\gamma}{\Delta G_v} \quad (2.7)$$

O valor da energia livre necessária para formar o núcleo crítico é obtido pela substituição do valor de r^* na equação 2.6 onde teremos:

$$\Delta G_{r^*} = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta G_v^2} \quad (2.8)$$

Apenas núcleos de tamanho r maior que r^* serão estáveis e crescem, visto que o decréscimo em ΔG_v ocorre apenas para núcleos deste tamanho.

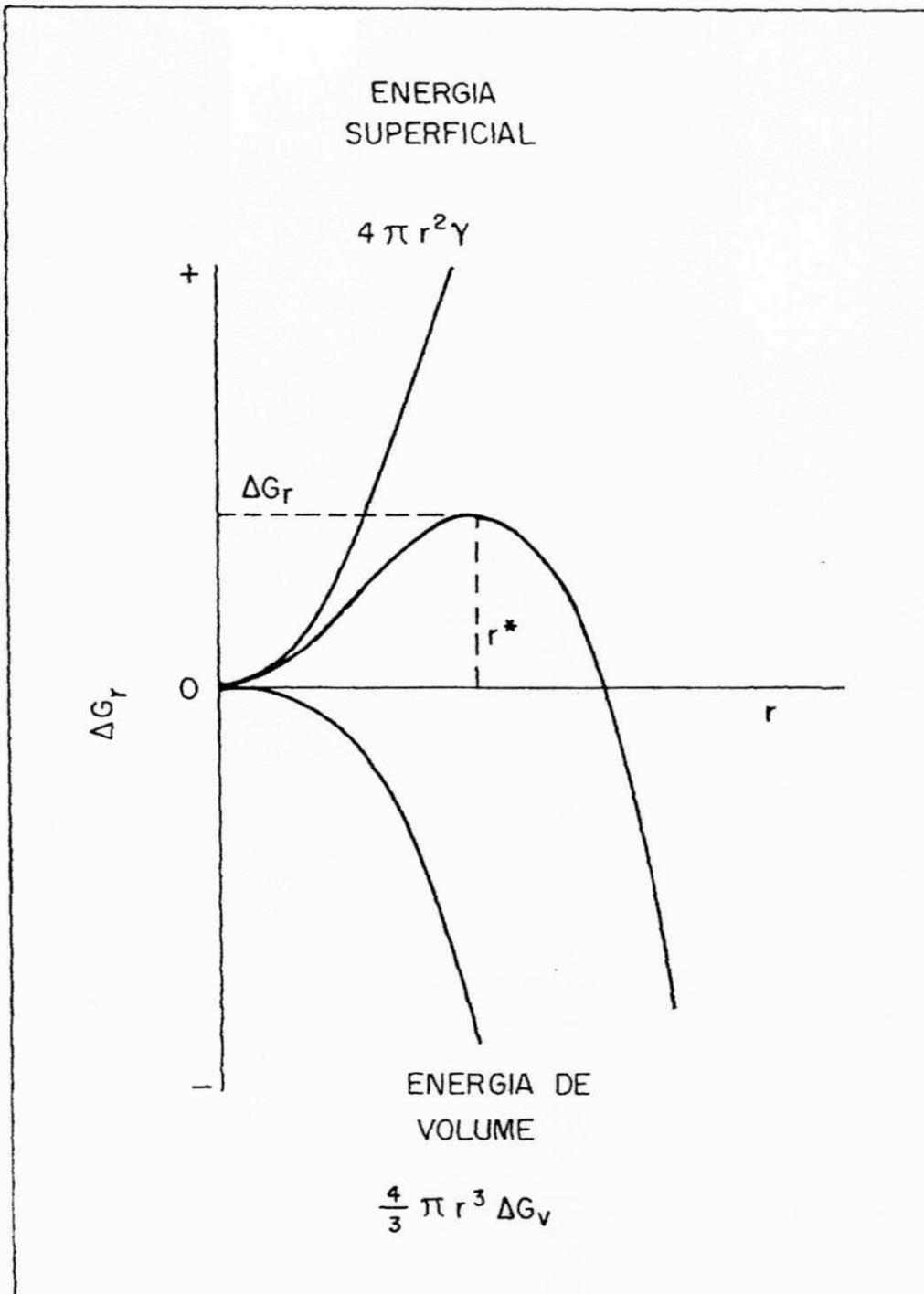


Figura 2.3 – A mudança de energia livre associada com a nucleação homogênea de um aglomerado esférico de raio r (Muller, B. A., 1983).

Substituindo a equação 2.5 nas equações 2.8 temos:

$$r^* = \frac{-2T_m\gamma}{L_v\Delta T} \quad (2.9)$$

$$e, \Delta G_{r^*} = \frac{16\pi\gamma^3 T_m^2}{3L_v^2 (\Delta T)^2} \quad (2.10)$$

Note que ambos r^* e ΔG^* , decrescem com o aumento do super-resfriamento; entretanto, a taxa de decréscimo não é igual.

→ Abaixo da temperatura de fusão o líquido está num estado metaestável. A transformação de fase implica, na verdade, em um ganho de energia para formar um núcleo crítico. Volmer e Weber (1926) assumiram que o número de agrupamentos atômicos, N_n , contendo n átomos, é dado pela estatística de Boltzmann:

$$N_n = N_L \exp\left(-\frac{\Delta G_{(n)}}{k_B T}\right) \quad (2.11)$$

onde, N_L é o número total de átomos num líquido super-resfriado e é da ordem do número de Avogrado. $\Delta G_{(n)}$ é a energia requerida para formar um agrupamento atômico contendo n átomos, k_B denota a constante de Boltzmann. N_n aumenta continuamente com o aumento do tamanho do agrupamento atômico n . Isto significa que a probabilidade de aparecer pequenos agrupamentos atômicos é maior.

A transição de um átomo do estado líquido para o núcleo sólido necessita de difusão atômica (Becker, R., 1940). Turnbull e Ficher (1949) trataram deste problema com base em um conceito mostrado na Figura 2.4.

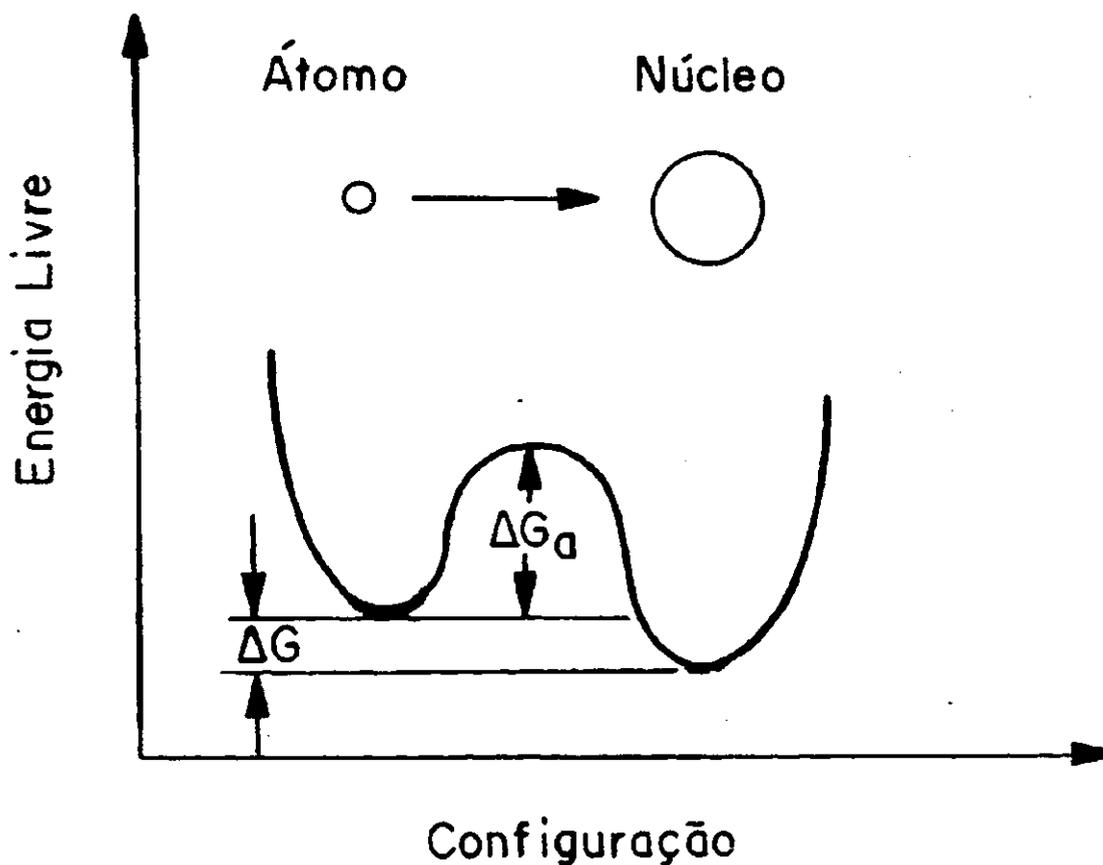


Figura 2.4 – Potencial duplo para a interpretação da difusão controlada na adição de um único átomo para o núcleo (Turnbull, D. & Fisher, J. C., 1949).

O estado líquido e o núcleo sólido são representados por um potencial duplo. A barreira corresponde à energia de ativação para difusão interatômica, ΔG_a , no estado líquido, e a assimetria dos dois potenciais é dado pela variação da energia livre de Gibbs ΔG . Assumindo a frequência de vibração dos átomos no estado líquido de $\nu = k_B T/h$ (h é a constante de Planck) e usando o conceito de difusão atômica, eles chegaram a seguinte equação:

$$I_{ss} = N_L \frac{k_B T}{h} \Gamma_s \exp\left(\frac{\Delta G_a}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) \quad (2.12)$$

De acordo com a equação 2.12 a taxa de nucleação I_{ss} é governada por dois termos exponenciais. Em altas temperaturas, na vizinhança da temperatura de fusão, isto é, em pequenos super-resfriamentos, o segundo termo exponencial, contendo a energia de ativação para a formação do núcleo crítico, domina; enquanto, em baixas temperaturas, em particular na vizinhança da temperatura de transição vítrea, isto é, em altos super-resfriamentos, o primeiro termo exponencial, que leva em conta o processo de difusão atômica, controla a nucleação.

2.2.2 Nucleação Heterogênea

A nucleação heterogênea caracteriza-se pela a ingerência de agentes estranhos ao sistema, denominados substratos, cuja energia de superfície (tensão superficial) participa do balanço de energia envolvido na sobrevivência do embrião sob a forma de um núcleo sólido.

A nucleação homogênea raramente acontece em sistemas metálicos. De preferência, a nucleação ocorre no líquido junto às paredes do cadinho ou em partículas presentes no volume.

Sítios preferenciais de nucleação reduzem a energia interfacial entre o núcleo e a fase matriz, conseqüentemente há uma redução na barreira para nucleação. A origem da redução na energia interfacial é mostrada na Figura 2.5. A energia interfacial total é reduzida se o núcleo tem a forma de uma calota esférica.

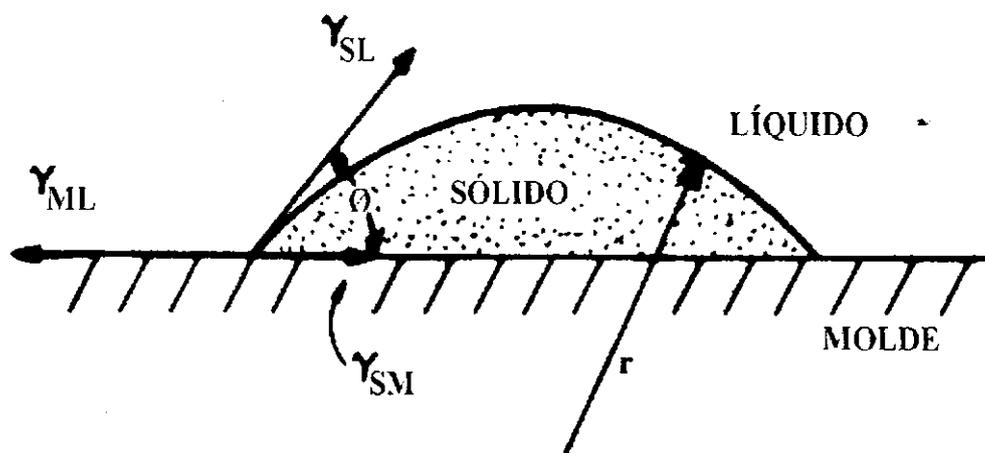


Figura 2.5 – Nucleação heterogênea de uma calota esférica na superfície da parede do molde ou de uma partícula presente no líquido (Turnbull, D. 1950).

Da relação entre as tensões superficiais, admitindo condições de equilíbrio, obtém-se o ângulo de molhamento θ dado por:

$$\gamma_{LM} - \gamma_{SM} = \gamma_{SL} \cos \theta \Rightarrow \cos \theta = \frac{\gamma_{LM} - \gamma_{SM}}{\gamma_{SL}} \quad (2.13)$$

onde γ_{ml} é a tensão superficial entre o molde e o líquido, γ_{sm} é a tensão superficial entre o sólido e o molde e γ_{sl} é a tensão superficial entre o sólido e o líquido.

O termo molhamento traduz o grau de afinidade físico-química que existe entre o metal e o substrato.

Considerando a geometria da calota esférica, e derivando-se a equação 2.3 em função do raio, e igualando a zero; temos:

$$\partial \frac{\Delta G}{\partial r} = 0 \quad (2.14)$$

$$\frac{\partial}{\partial r} [2\pi r^2 (1 - \cos \theta)] \gamma_{SL} + \frac{\partial}{\partial r} [\pi r^2 (1 - \cos^2 \theta)] (\gamma_{ST} - \gamma_{LT})$$

$$\frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{1}{3} \pi r^3 (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \frac{\Delta T}{T_f} L_v \right] = 0 \quad (2.15)$$

$$r_c = \frac{2 \cdot \gamma_{SL} \cdot T_f}{L_v \cdot \Delta T} \quad (2.16)$$

$$e \Delta G_c = \frac{4\pi \cdot \gamma_{SL}^3 \cdot T_f^2}{3 \cdot L_v^2 \cdot \Delta T^2} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \quad (2.17)$$

Pode se relacionar as energias críticas e raios críticos da nucleação homogênea e heterogênea combinando as equações 2.17 e 2.10

$$\left(\frac{\Delta G_c HET}{\Delta G_c HOM} \right) = \left(\frac{\Delta G_c HET}{\Delta G_c HOM} \right)^2 f(\theta) \quad (2.18)$$

onde

$$f(\theta) = \frac{1}{4} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \quad (2.19)$$

Estas relações, mostram que a energia crítica para solidificação cresce a medida que o ângulo de molhamento decresce.

$$\implies \Delta G_c HET \leq \Delta G_c HOM \quad (2.20)$$

A função $f(\theta)$ varia de 0 a 1 como o ângulo de molhamento θ varia de 0° (completamente molhado) a 180° nenhum molhamento na interface – equivalente a nucleação homogênea). Portanto, nucleação heterogênea é mais favorável que a nucleação

homogênea (Turnbull, D., 1950). Na Figura 2.6 encontram-se esquematizados os casos-limite de molhamento segundo seu ângulo característico.

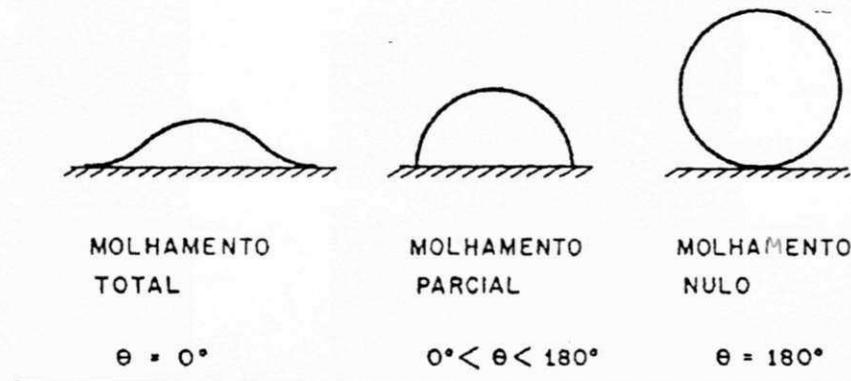


Figura 2.6 – Casos limites de molhamento entre o embrião e o substrato na nucleação heterogênea (campos Filho, M. P., 1978).

O formalismo para a derivação da taxa de nucleação homogênea pode também ser aplicado para o caso de nucleação heterogênea. As únicas diferenças da nucleação homogênea são a mudança da energia de ativação ΔG^* e a redução do número de átomos que podem agir como pontos de início para nucleação. A nucleação homogênea pode iniciar em qualquer átomo e é limitada, enquanto que a nucleação heterogênea inicia em átomos que se localizam na interface formada pelo líquido e o substrato. Assim, a expressão para a taxa de nucleação heterogênea é dada por:

$$I_s = n_s \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G_a}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_r^* f(\theta)}{kT}\right) \quad (2.21)$$

onde n_s é o número de átomos localizados na interface com o substrato (Gillissen, F., 1991).

A Figura 2.7 mostra esquematicamente como o ângulo de molhamento influi no comportamento da curva de taxa de nucleação heterogênea, a qual se verifica com super-resfriamentos térmicos inferiores ao do caso-limite da nucleação homogênea ($\theta=180^\circ$), que pode ser obtida a uma dada fração da temperatura de fusão.

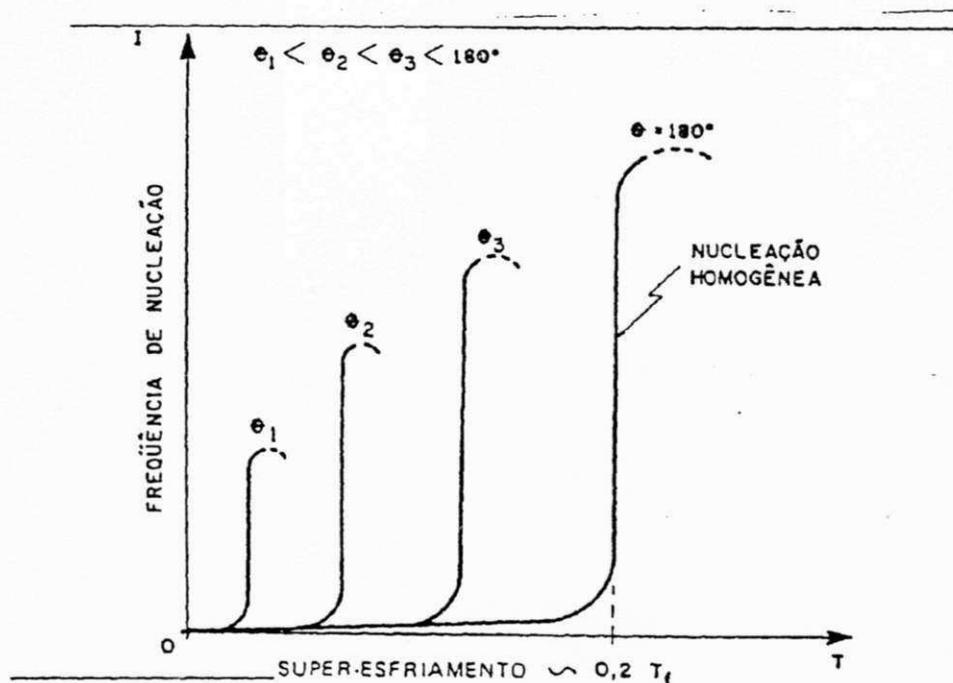


Figura 2.7 – Influência do ângulo de molhamento e super-resfriamento térmico na taxa de nucleação heterogênea (Campos Filho, M. P., 1978).

2.2.3 Nucleação em Ligas Binárias

Todas as considerações feitas anteriormente são aplicadas apenas para metais puros. Em sistemas de ligas, a concentração pode ser levada em conta como um grau de liberdade adicional no cálculo da energia de ativação para formar um núcleo crítico. A concentração influencia tanto a energia interfacial, γ , quanto a variação da energia livre de Gibbs, ΔG .

O balanço de energia durante a nucleação é determinado não apenas pelo tamanho do agrupamento atômico, mas também pela sua concentração. Thompson e Spaepen (1983) introduziram o modelo o qual é capaz de calcular a concentração de um núcleo em um sistema binário. Eles usaram a hipótese que o núcleo crescerá com a concentração correspondente à condição de máxima variação da energia livre $\Delta G(c)$. Para o cálculo de $\Delta G(c)$ o modelo de uma solução regular é aplicado para o líquido, e o modelo de uma solução ideal é usado para o estado sólido. Supondo que o modelo aplicado para a energia interfacial é válido, a concentração dependerá do volume molar $V_m(c)$ e da entropia de fusão $\Delta S_f(c)$, e eles serão levados em consideração no cálculo da energia de ativação ΔG^* para a formação de um núcleo crítico em uma liga binária, usando a seguinte relação:

$$\frac{dG}{dr} = 0 \quad \text{e} \quad \frac{dG}{dc} = 0 \quad (2.22)$$

Isto leva a:

$$c_N^A = \left[\left(1 - c_l^A \right) \frac{\exp(y)}{c_l^A} + 1 \right]^{-1} \quad (2.23)$$

onde

$$y = \frac{T_l}{T} \ln \left[\frac{c_l^A (1 - c_s^A)}{c_s^A (1 - c_l^A)} \right] - \frac{T_l - T}{RT} (\Delta S_f^A - \Delta S_f^B) \quad (2.24)$$

e c_l^A e c_s^A denota a concentração do componente A no líquido (l) e na fase sólida (s) de acordo com o diagrama de fase em equilíbrio da liga binária A-B, ΔS_f^A e ΔS_f^B são as entropias de fusão dos componentes puros A e B. Apesar da concentração dos núcleos divergir da concentração de equilíbrio, o impacto na energia de nucleação, ΔG^* , não é muito evidente.

A explicação para este fato é que a energia interfacial não depende fortemente da concentração. Ishihara *et. al.* (1985) mostrou que a concentração dos núcleos para ser superior ou inferior à concentração de equilíbrio, depende da existência de uma energia interfacial linearmente correlacionada com a concentração.

O conceito da teoria da nucleação aqui revista permite a correlação do processo de nucleação, com suas magnitude características (como número de núcleos e a energia de ativação), para o super-resfriamento mensurável, conhecendo o tamanho da amostra e a taxa de resfriamento.

2.3 Crescimento de Cristais em um Líquido Super-resfriado

2.3.1 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 da temperatura na interface sólido-líquido. Como consequência, será estabelecido dentro do líquido um gradiente de temperatura negativo, e no caso de ligas, também um gradiente de concentração será estabelecido na frente da interface. Ambos 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 pelas equações de calor e transporte de massa. O efeito desestabilizante do gradiente é

neutralizado por um efeito estabilizador devido ao efeito Gibbs-Thomson, 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 2.8 ilustra esquematicamente o crescimento dendrítico de um líquido super-resfriado.

Tiller *et. al* (1953) mostraram que, no conceito de super-resfriamento constitucional, transporte de calor e massa podem 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 líquidus 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).

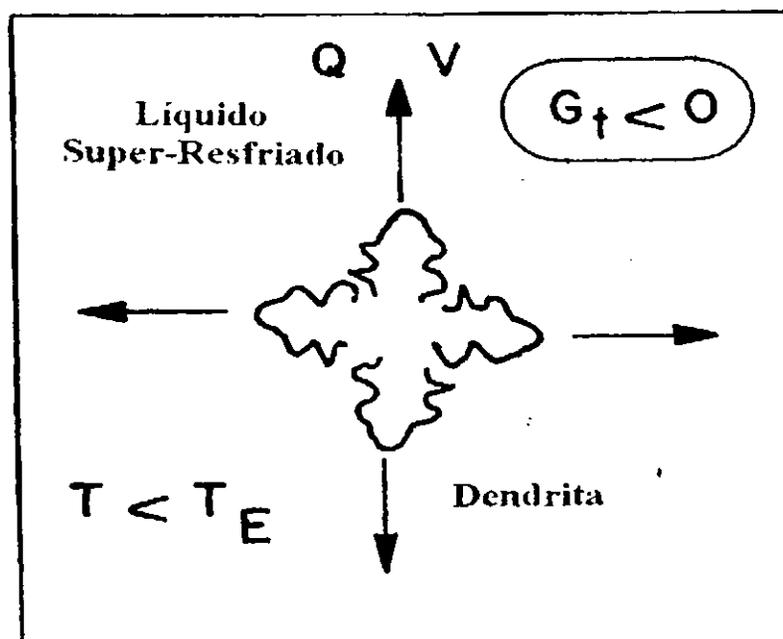


Figura 2.8 – Ilustração esquemática do crescimento dendrítico em um líquido super-resfriado. G_t é o gradiente de temperatura em torno da interface (Tiller, W. A; *et. al.*, 1953).

2.3.2 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 gradientes que levam a solidificação são sustentados pelo super-resfriamento do líquido, ΔT .

Papapetrou (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_t .

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 a 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:

$$\Delta T = \Delta T_t + \Delta T_r + \Delta T_c \quad (2.25)$$

A equação 2.25 correlaciona 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. Isto é ilustrado na Figura 2.9, 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).

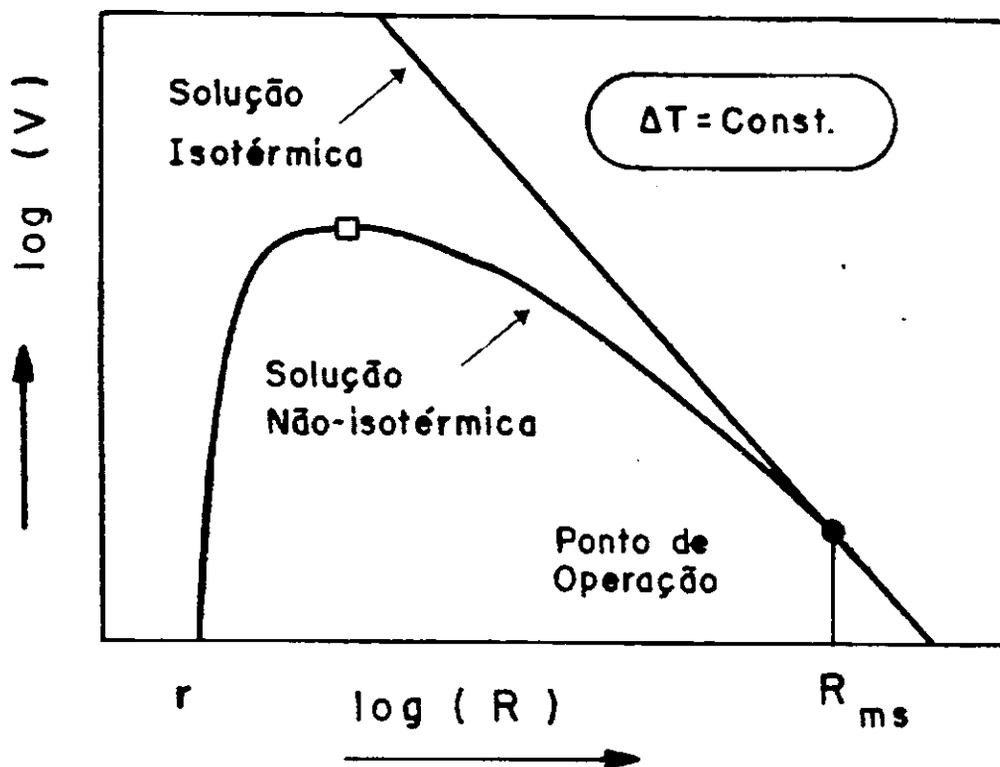


Figura 2.9 – Velocidade de crescimento dendrítico V como uma função do raio da ponta da dendrita com um super-resfriamento constante ΔT : \square , condição extrema de crescimento; \circ , as linhas correspondem à isotérmica e às soluções não-isotérmicas de Ivantsov (1947).

2.3.3 Desvio do Equilíbrio Local na Interface

As teorias atuais sobre crescimento dendrítico mencionadas assumem equilíbrio local na interface sólido-líquido. Portanto em altos super-resfriamentos a

dendrita crescerá muito rápido devido à grande força motriz acumulada. Em condições de solidificação rápida, um desvio do equilíbrio local ocorrerá, e tem que ser levado em consideração na teoria do crescimento dendrítico.

Desvios do equilíbrio local na frente de solidificação são devido a efeitos cinéticos se a velocidade de solidificação supera a velocidade de difusividade atômica, e adicionalmente em ligas, devido a dependência do coeficiente de partição na velocidade de solidificação.

A descrição de efeitos cinéticos durante o rápido crescimento dendrítico em um líquido super-resfriado pode ser feita a partir da teoria da taxa de crescimento de cristais (Christhian, J. H., 1975). Essa teoria assume que a ligação de um único átomo do líquido na frente de cristalização toma lugar, via processo de difusão, através de uma ativação originada pela energia potencial dos átomos vizinhos. Normalmente é assumido como sendo a barreira de energia correspondente à energia de ativação para difusão atômica. Levando em conta agora também a contribuição do super-resfriamento cinético, ΔT_K , o super-resfriamento total, ΔT , consiste de quatro contribuições:

$$\Delta T = \Delta T_i + \Delta T_r + \Delta T_c + \Delta T_K \quad (2.26)$$

Em ligas, além de um super-resfriamento devido à cinética de união atômica, desvio químico do equilíbrio local pode também ocorrer. As consequências do desvio do equilíbrio são duas: a) o coeficiente de partição torna-se dependente da velocidade de crescimento, e b) as linhas líquido e sólido aproximam-se uma da outra. No caso extremo, se a velocidade de solidificação é muito maior que a velocidade de difusão atômica, o coeficiente de partição k_v torna-se unitário e as linhas líquido e sólido

coincidem. Estas condições são de especial importância na preparação de solução supersaturada metaestável.

2.3.4 Crescimento Eutético em Líquidos Super-resfriados

Crescimento dendrítico é um crescimento de uma única fase e tem sido bem investigado e é um típico processo controlado por difusão. Da teoria da solidificação e observações experimentais (Mondolfo, L. F., 1965), têm-se que as fases puras podem ser divididas em dois grupos, de acordo com o crescimento dos cristais que podem ser facetados ou não facetados. O fator α é quem diferencia os dois grupos e é dado por:

$$\alpha = \frac{\Delta S_f \xi}{R}$$

CCC - $\alpha < 2$ - difusa - ≈ 50 atoms
 CFC - $\alpha > 2$ - facetada - ≈ 5 atoms
 (2.27)

onde: ΔS_f é a entropia de fusão do cristal, R a constante universal dos gases e ξ um fator cristalográfico menor ou igual a 1, que depende do plano cristalográfico em consideração e é a fração do total dos átomos vizinhos mais próximo num plano paralelo à face, do cristal, considerada (Hunt, J. T. & Jackson, K. A., 1966). Esse fator assume o valor máximo para os planos da estrutura que exibem a maior densidade de átomos (Jackson, K. A., 1958).

Na verdade o fator α está associado a energia livre da região de transição (interface) entre o sólido formado e o líquido. Para α maior que 2 a energia livre mínima ocorre quando a interface possui quase todos os átomos acoplados ao sólido ou quase todos desacoplados (Figura 2.10), caracterizando uma interface bem definida (lisa) da ordem de 5 átomos (Figura 2.10) (Caram, R., 1993) e o crescimento se dá pela adição de átomos ao

sólido preferencialmente em locais onde o plano em crescimento ainda não está completo (interface facetada).

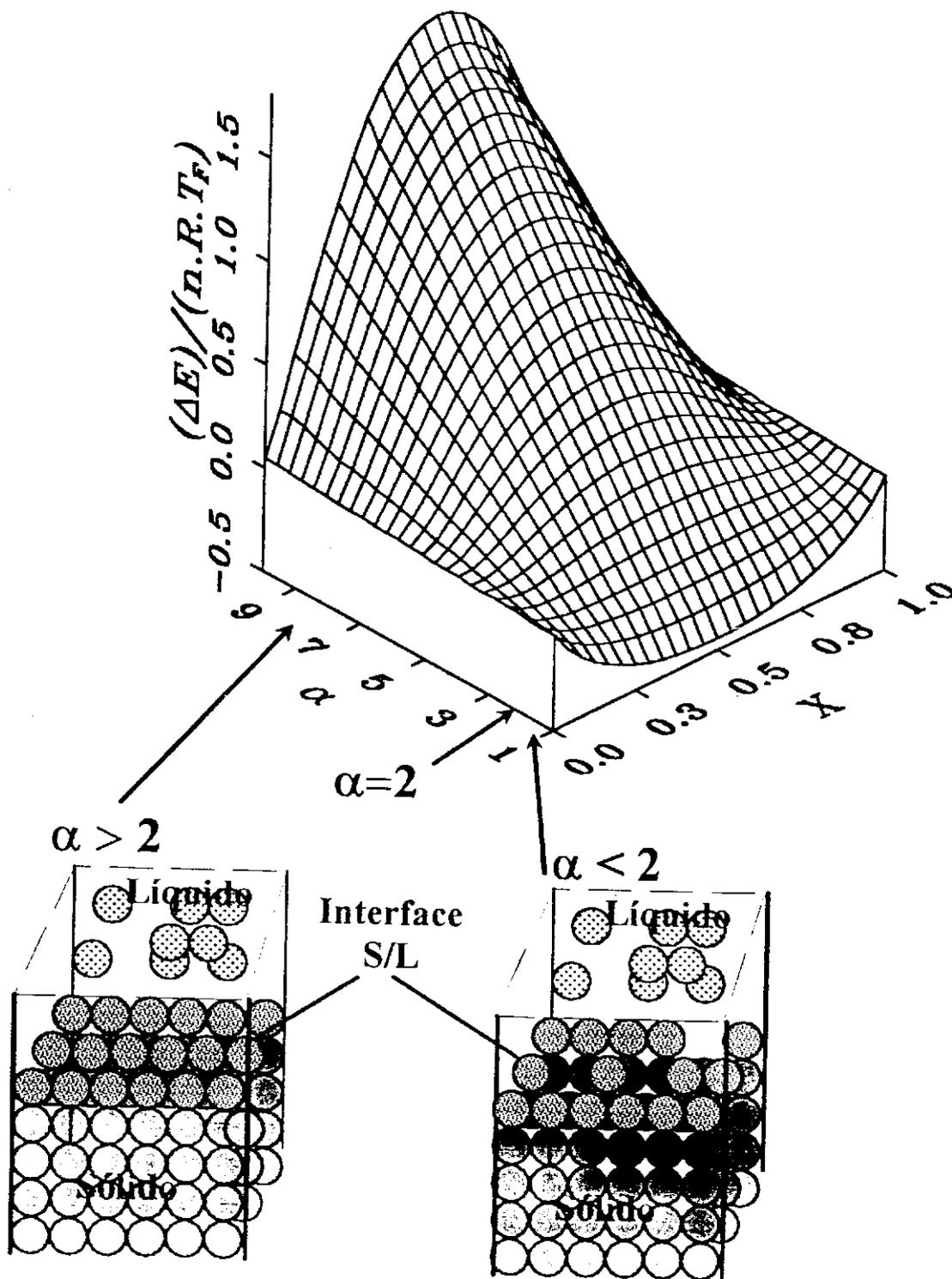


Figura 2.10 – Representação gráfica da energia livre de acordo com o fator α e a fração volumétrica de átomos na interface sólido-liquido (Caram, R., 1993).

Para α menor que 2 a energia livre mínima ocorre quando a interface possui metade dos átomos acoplados ao sólido e a outra metade desacoplada (Figura 2.11), caracterizando uma interface não-facetada ou difusa da ordem de 50 átomos (Jackson, K. A, 1958) (Figura 2.11).

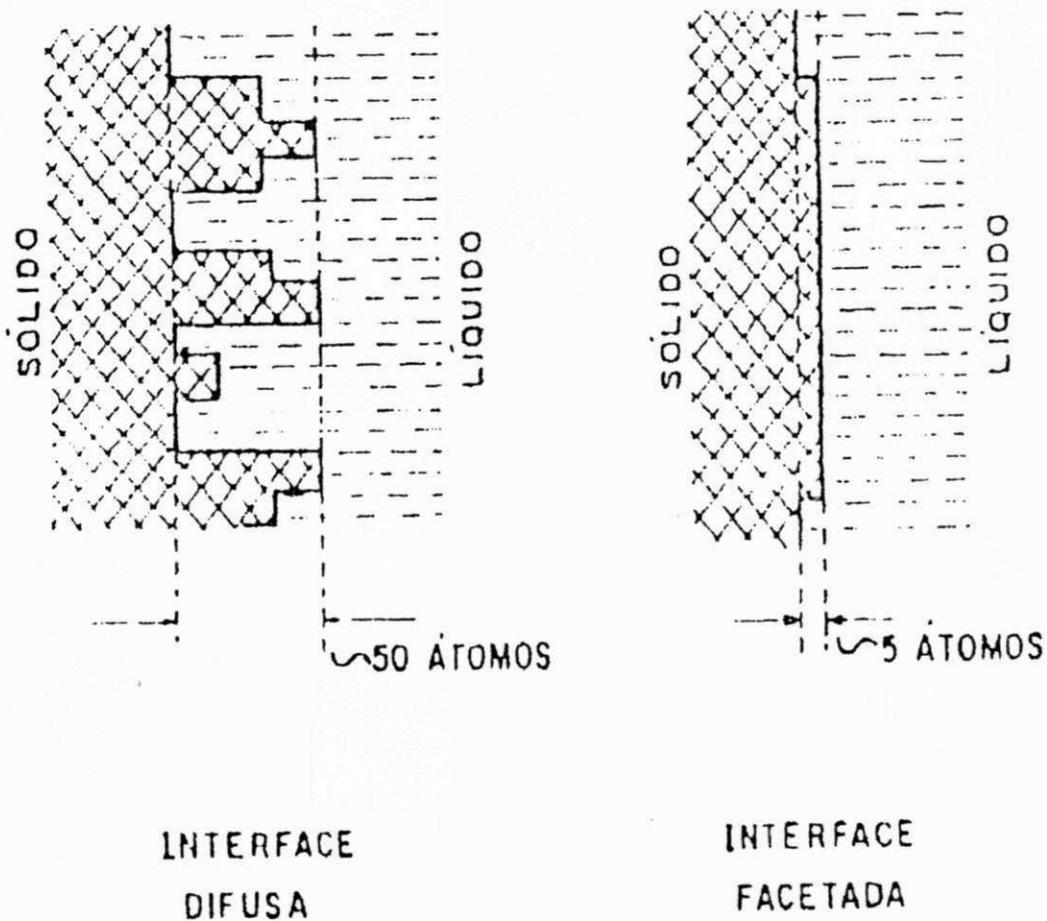


Figura 2.11 – Aspecto esquemático das interfaces, difusa e facetada, em escala atômica (Campos Filho, M. P., 1978).

Muitos tipos de classificação mais elaboradas foram realizadas, sempre levando em conta os conceitos básicos da morfologia da interface e a proporção relativa entre as fases, 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, V. V., *et. al.*, 1989).

Uma divisão clássica das microestruturas eutéticas é apresentada na literatura (Podolinsky, V. V., *et. al.*, 1989) em seis tipos morfológicos diferentes: regular lamelar, regular fibrosa, anômalo, irregular, regular complexo, quase regular.

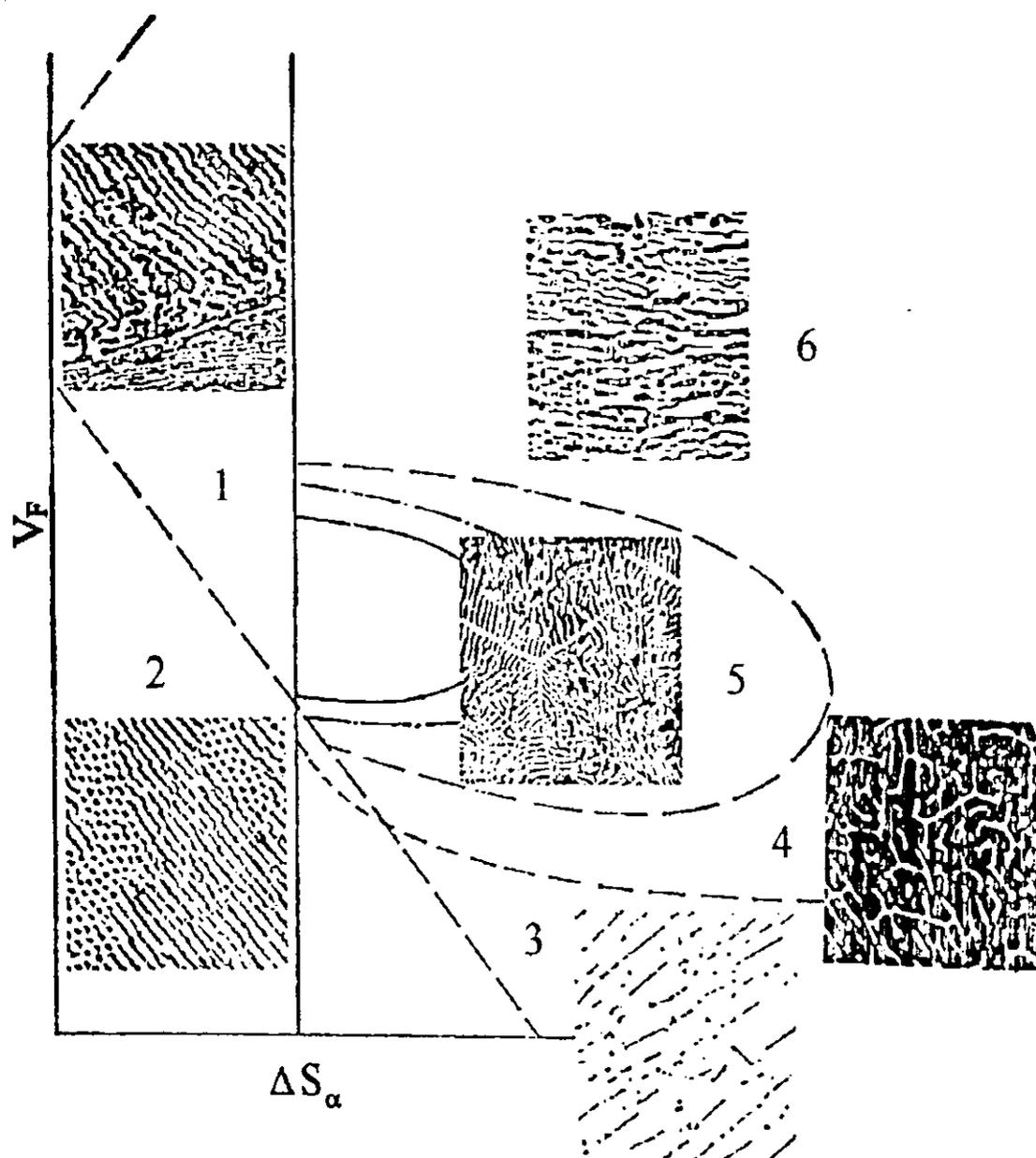


Figura 2.12 – Gráfico da fração volumétrica relativa, da fase principal num eutético, “versus” ΔS_{α} , onde se observa seis campos para a morfologia do eutético: 1- regular lamelar, 2- regular fibroso, 3- anômalo, 4- irregular, 5- regular complexo, 6- quase regular (Podolinsky, V. V., *et. al.*, 1989).

Na Figura 2.12 pode ser observado esses seis tipos de morfologia de acordo com a entropia de solução (ΔS_α) e a fração volumétrica relativa entre as fases (V_β). O eixo das abcissas divide o gráfico em duas regiões: $\Delta S_\alpha < 5,5$ cal/mol.K, corresponde a região das microestruturas chamadas normais e $\Delta S_\alpha > 5,5$ cal/mol.K, corresponde a região das microestruturas chamadas anômalas.

Em análises experimentais observa-se que com o aumento da velocidade de crescimento, os campos observados na Figura 2.12 têm suas fronteiras alteradas. O aumento da velocidade de crescimento aumenta o campo de eutéticos lamelares, em detrimento do campo regular fibroso. Observou-se também, uma diminuição do campo de regulares complexos, além do aparecimento da morfologia chamada “escrita chinesa” (“chinese script”), na região de crescimento anômalo ($\Delta S_\alpha > 5,5$ cal/mol.K).

Mesmo sendo conhecida as influências de variáveis, como velocidade de crescimento, proporção volumétrica relativa entre as fases, na morfologia do eutético, quase não há relações bem definidas entre essas variáveis e parâmetros quantitativos microestruturais, principalmente no caso das microestruturas irregulares, devido a sua grande complexidade.

Jackson e Hunt (1966) foram os primeiros a organizar as principais relações entre a microestrutura e variáveis do crescimento para estruturas lamelares e fibrosas resolvendo o problema de forma analítica. Para simplificar, Jackson e Hunt assumiram que: a) o crescimento eutético lamelar acontece em um estado estacionário, e b) a interface sólido-líquido é planar. Eles apresentaram as equações clássicas de crescimento lamelar, para baixos super-resfriamentos, levando em consideração a condição extrema:

$$\lambda^2 V = K_2 / K_1 \quad (2.28a)$$

$$\lambda \Delta T = 2K_2 \quad (2.28 b)$$

$$\Delta T^2 / V = 4K_1 K_2 \quad (2.28 c)$$

onde $\lambda^2 V$, $\lambda \Delta T$ e $\Delta T^2 / V$ são constantes durante crescimento eutético lamelar.

Em condições de solidificação rápida existem vários processos característicos que são incompatíveis com a teoria de Jackson-Hunt:

a) O super-resfriamento da interface torna-se grande durante a solidificação rápida, tanto que ΔC_α e ΔC_β desvia significativamente de seus valores na temperatura eutética;

b) A velocidade de crescimento pode ser grande, e conseqüentemente o número de Péclet (P_e) torna-se grande;

c) Devido a efeitos cinéticos da interface em não-equilíbrio, os coeficientes de partição (k_v) de soluto e de inclinação da linha líquidus (m) não são constantes.

Trivedi *et. al.* (1987) estenderam a teoria de Jackson-Hunt para o caso de altos números de Péclet. A principal conclusão é que $\lambda^2 V$, $\lambda \Delta T$ e $\Delta T^2 / V$ não são constantes mas dependem da velocidade de crescimento e do número de Péclet:

$$\lambda^2 V = f_1(V, P_e) \quad (2.29 a)$$

$$\lambda \Delta T = f_2(V, P_e) \quad (2.29 b)$$

$$\Delta T^2 / V = f_3(V, P_e) \quad (2.29 c)$$

onde f_1 , f_2 e f_3 são funções da velocidade de crescimento (V) e do número de Péclet (P_e).

Resultados experimentais tem mostrados que composições fora da eutética podem produzir uma estrutura completamente eutética, dependendo da velocidade de solidificação, enquanto que uma composição eutética pode produzir dendritas primárias de uma das fases.

Para explicar esse comportamento foi desenvolvido um conceito de “zona acoplada” (Trivedi, R., *et. al.*, 1987). A zona acoplada é uma região no diagrama de equilíbrio, numa faixa de temperatura e composição onde é possível o crescimento cooperativo entre as fases e conseqüentemente a formação de uma microestrutura eutética (Trivedi, R., *et. al.*, 1987). Para prever a zona acoplada é feita uma análise do crescimento competitivo entre as dendritas das fases primária e o eutético. A Figura 2.13 mostra as duas categorias típicas de zona acoplada, simétrica e assimétrica.

Finalmente, tem sido observado uma relação entre a solidificação de eutético e a formação de vidros metálicos (Herlach, D. M., 1994). Para muitos sistemas, quando o super-resfriamento é grande, a cristalização de uma única fase sólida, mesmo que de solução metaestável, é impossível, pois as linhas limites de metaestabilidade T_0 não se encontram antes que seja atingida a temperatura de transição vítrea T_g , como é ilustrado na Figura 2.14. Como a cinética de formação de um eutético é lenta devido à necessidade de difusão que fica muito dificultada para altos níveis de super-resfriamento pelo aumento da viscosidade, pode ocorrer a formação de uma estrutura amorfa no lugar da cristalização (Boettinger, W. J., 1980).

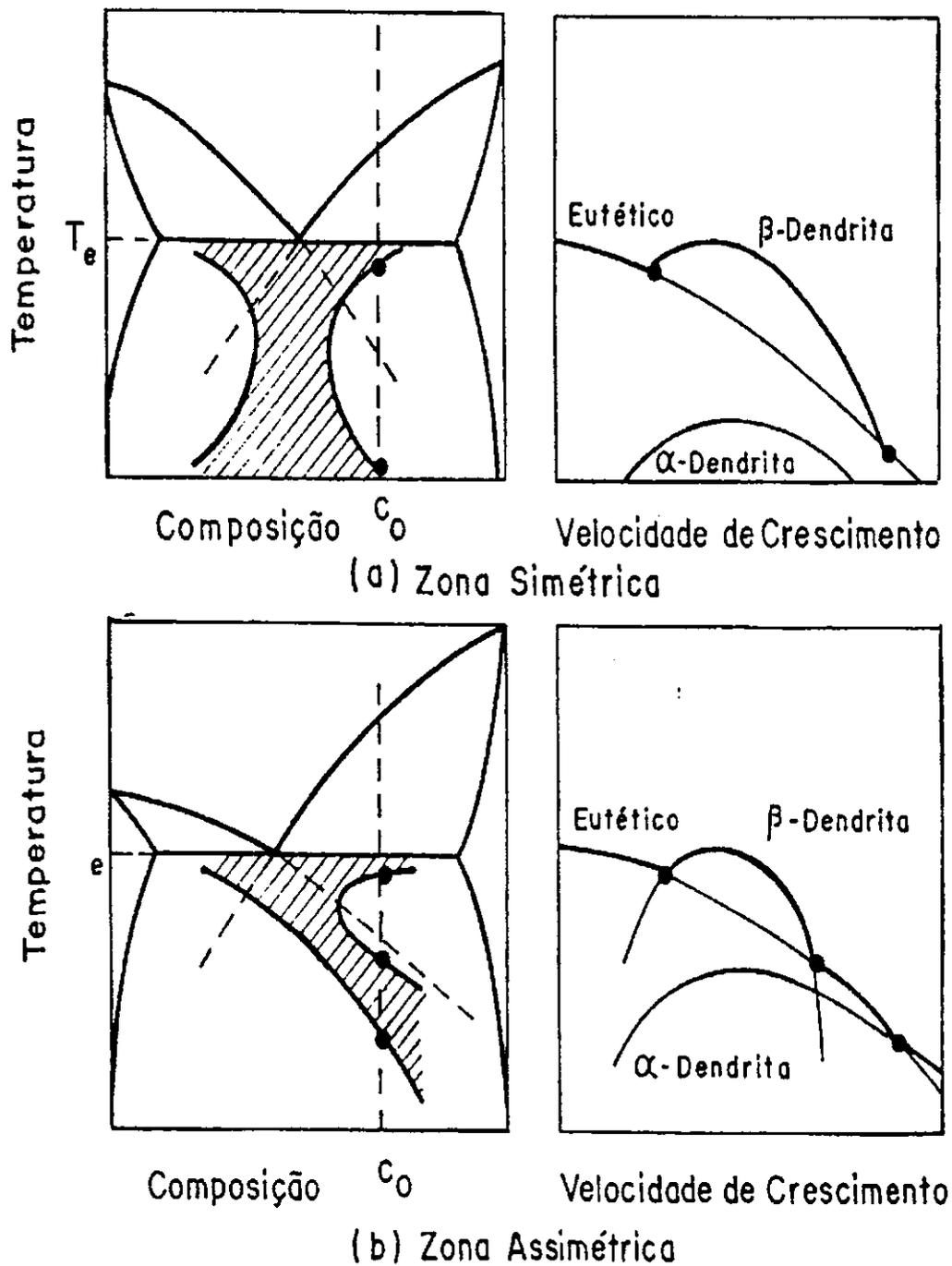


Figura 2.13 – Representação das zonas acopladas, simétrica e assimétrica de acordo com o super-resfriamento atingido no diagrama de equilíbrio; e representação esquemática, a direita, para composições C_0 da competição entre dendritas e eutético com o aumento da velocidade de solidificação (Boettinger, W. J., 1980).

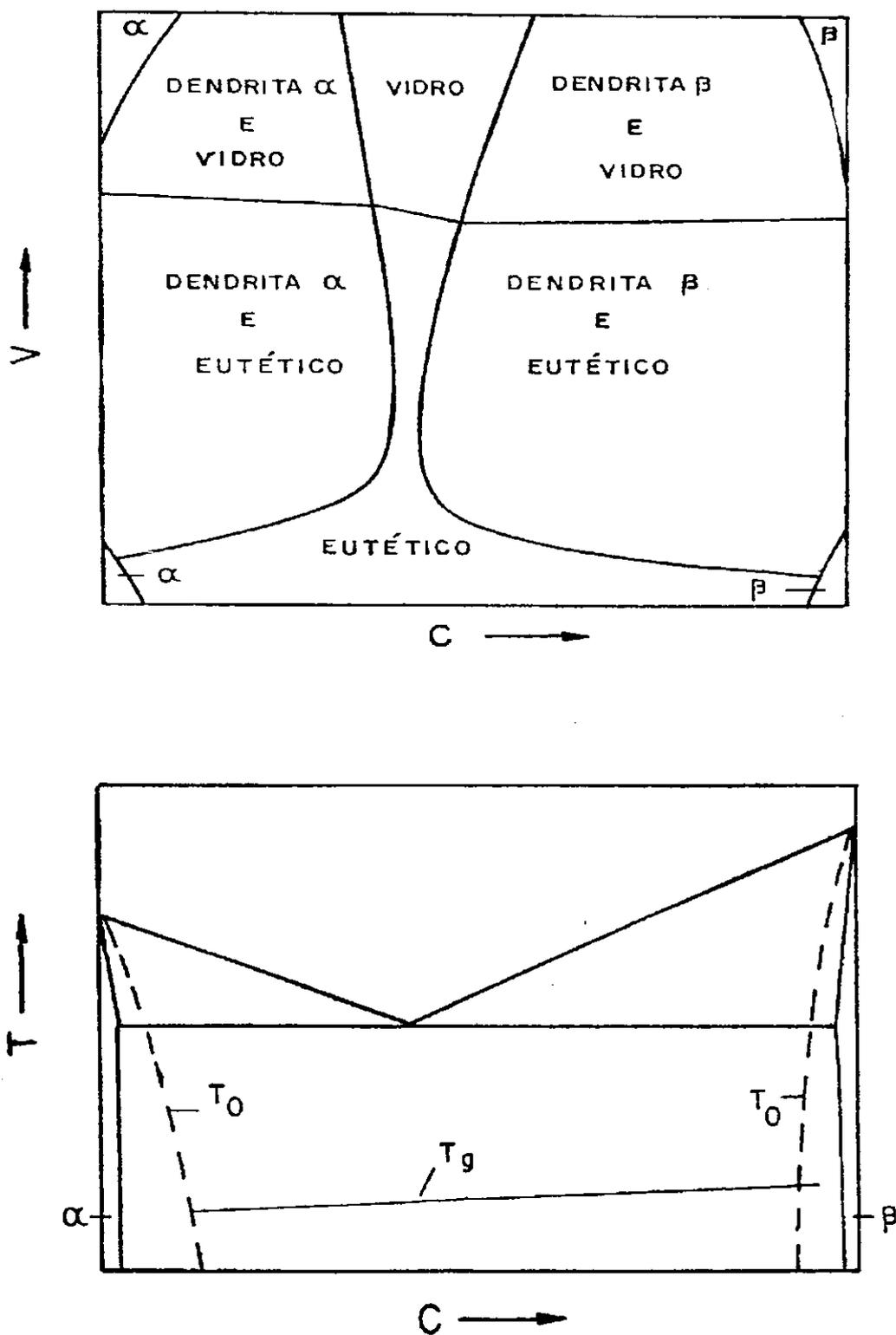


Figura 2.14 – Representação das linhas limites T_0 de metaestabilidade num sistema onde há ocorrência da transição vítrea T_g antes que a linha T_0 se encontrem (Herlach, D. M., 1994).

2.4 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 energia 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, estrutura homogênea 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-resfriamento ao metal pela eliminação ou minimização de sítios catalíticos para a nucleação heterogênea.

2.4.1 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, H., 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 da ordem de 10^2 K/s a 10^7 K/s são atingidas e o produto obtido 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 parte 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 funciona como substrato proporcionando uma rápida extração de calor da fina camada fundida, além da vantagem da interface metal fundido/sólido não possuir descasamento (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 rapidamente sobre um substrato metálico. Esta coquilha pode ser ou não refrigerada, pode ter a forma de rolos cilíndricos, discos, volantes e ser confeccionada em cobre ou aço inox.

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

A Figura 2.15 mostra o “Spectrum de Heterogeneidades” proposto por Sahm e Hansen (1984) indicando que para cada nível de super-resfriamento existirá um tipo de heterogeneidade que pode tornar-se ativa. 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 devido o ângulo de molhamento entre o metal fundido e a parede do molde ser pequeno. Os agentes nucleantes também podem originar-se dos materiais usados para confeccionar a liga, podem ser o resultado de reações molde/metalo, 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 (Mueller, B. A. & Perepezko, J. H., 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.

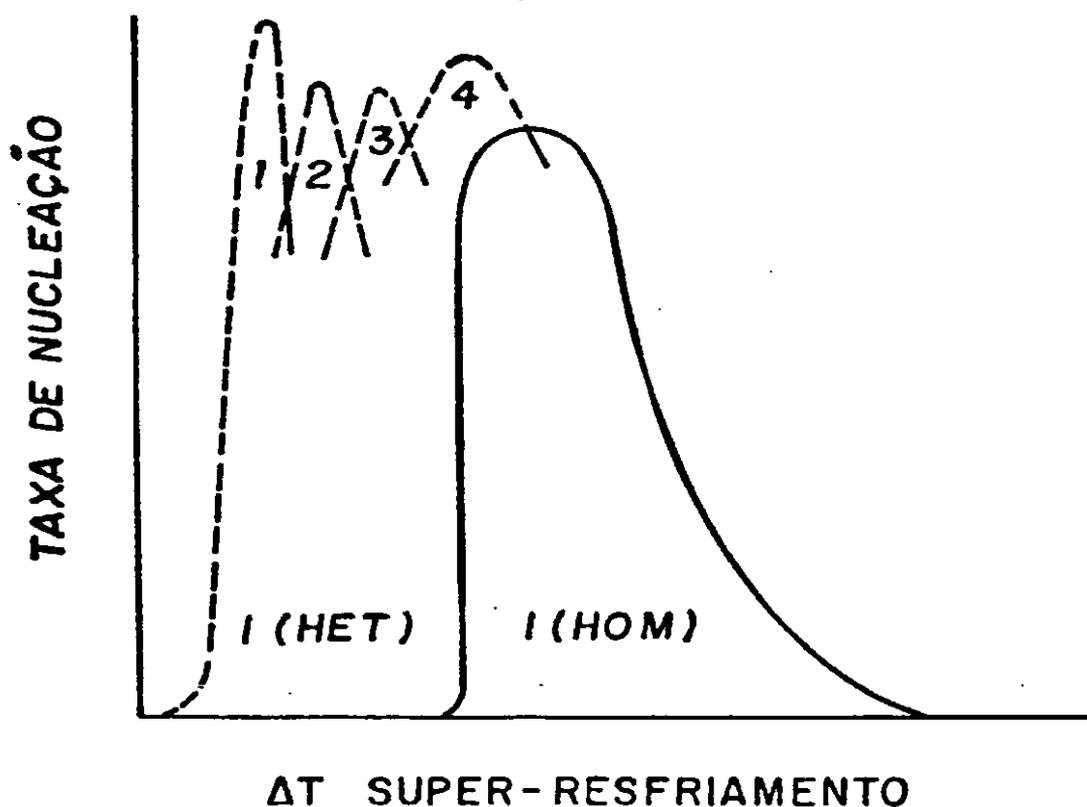


Figura 2.15 – Representação gráfica do Espectro de Heterogeneidades (Sahm, P. R. & Hansen, P. N., 1984).

As técnicas mais utilizadas para eliminar ou minimizar a nucleação heterogênea são descritas abaixo, sendo que algumas estão ilustradas na Figura 2.16.

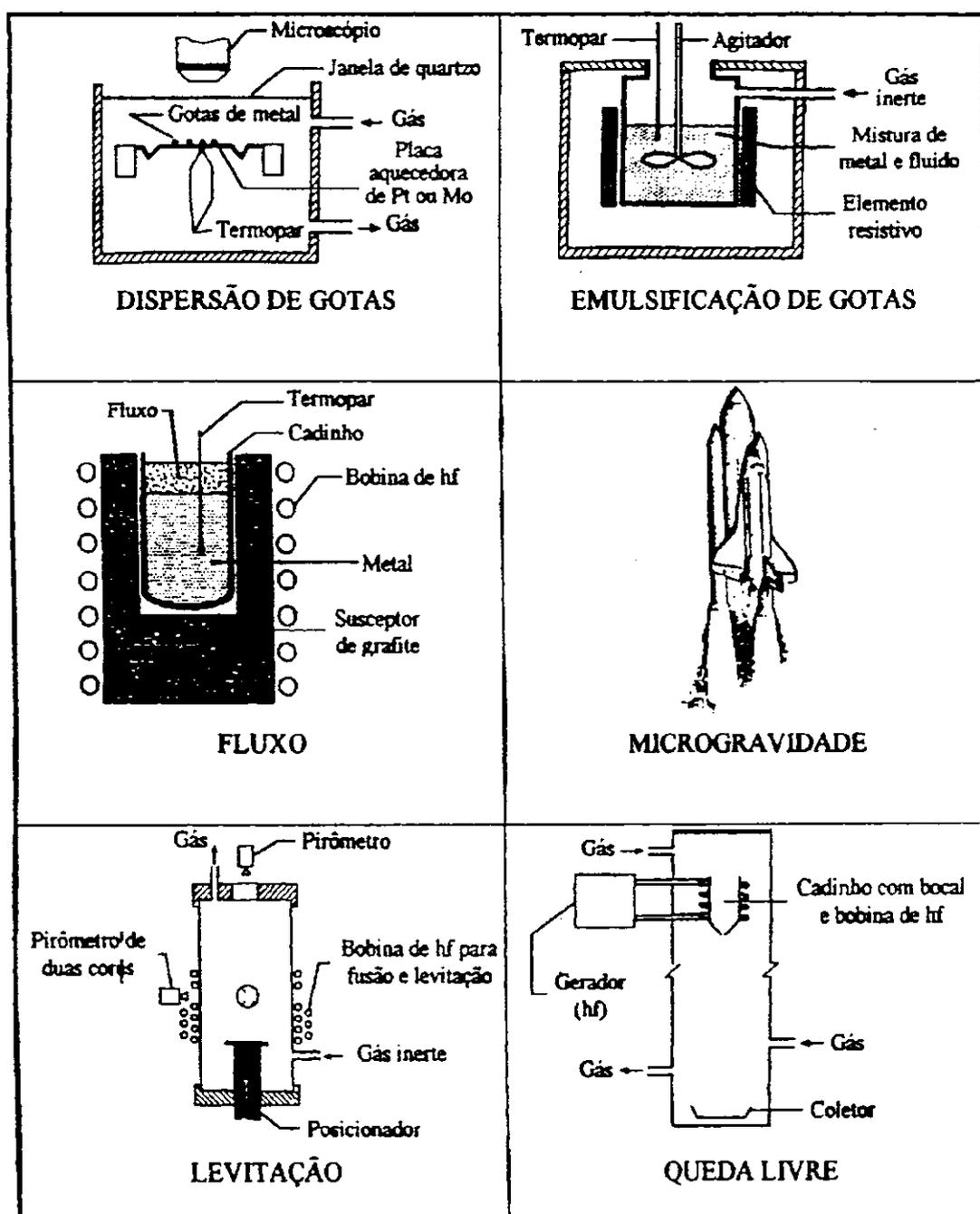


Figura 2.16 - Ilustração de algumas técnicas que apresentam o princípio da minimização ou eliminação dos sítios catalíticos de nucleação heterogênea (Castro, W. B., 1992).

a) - Técnica Separação Volumétrica ou Dispersão (Substrato) - Nesta técnica, pequenas gotas do líquido são colocados 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 a superfície das partículas se tornam ásperas, indicando solidificação. Para prevenir 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 $0,18T_m$;

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 desses for superior ao das heterogeneidades, existirá um certo número de gotas “limpas”, isto é, isentos 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 fundido com um fluido condutor através de um mecanismo de que possui uma alta velocidade de cisalhamento. Para medidas da temperatura de nucleação as gotas são submetidas à análise térmica 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 ($T_m < 500^\circ\text{C}$). Para metais e ligas de alta temperatura de fusão, misturas de sal fundido com sulfactantes têm sido usadas atualmente como emulsificante. Através dessa técnica, Albertini e

Kiminami (Kiminami, C. S., *et. al.*, 1994) utilizando DSC, conseguiram super-resfriar o Antimônio de $0,2T_m$, onde T_m é a temperatura de fusão do metal.

c) - Técnica de Fusão em Presença de Fluxo - É a que apresenta melhores perspectivas tecnológicas por sua relativa simplicidade e por não ser restrita à pequenos volumes como é o caso das outras técnicas (Castro, W. B., *et. al.*, 1991). Nesta técnica, o metal ou liga é fundido enquanto coberto por um fluxo que o isola do contato das 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, K. F., 1991). Usando essa técnica H. W. Kui *et. al.* (1984) utilizando B_2O_3 como fluxo e uma taxa de resfriamento de apenas 1 K/s obtiveram a formação de estrutura amorfa em um volume de $0,4 \text{ cm}^3$ da liga $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$.

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 temperaturas de recozimento entre T_s e T_l , formando gotas dentro dos grãos 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 previsto pela extrapolação da linha líquidus 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 R. T. Southin e R. G. Chadwick (1978) obtiveram níveis de super-resfriamento de $0.333T_f$ para o Ge estudando a liga Al-Ge. A principal vantagem desta técnica é que a fase líquida 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 reprodutíveis, 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 líquidus.

2.5 Técnica de Fusão em Presença de Fluxo

Introdução

A técnica de fusão em presença de fluxo apresenta boas perspectivas de aplicação tecnológica por sua relativa simplicidade e por não ser restrita a pequenos volumes (Castro, W. B., *et. al.*, 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 de 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 atribuído ao fluxo uma função de agente de limpeza, retirando impurezas ou mudando sua estrutura para torná-las menos ativas, evitando com isso sítios que favoreçam a ocorrência de nucleação heterogênea (Kelton, K. F., 1991).

2.5.1 Variáveis que Influenciam no Nível de Super-resfriamento

a) Taxa de Resfriamento

Existem diversos tipos de “ substrato ” presentes no metal fundido 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, D. M., *et. al.*, 1984).

b) Superaquecimento

Este é um procedimento importante para se obter um elevado valor de super-resfriamento, os quais pode ser atribuído a dois fatores (Bingbo, W., *et. al.* 1991):

- Fusão ou dissolução de partículas heterogêneas que possam estar presentes;

- 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 degaseificação 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 para dissolver as partículas dos compostos intermetálicos, bem como minimizar o ordenamento de curto alcance que estes podem causar (Herlach, D. M., *et. al.*, 1984).

c) Características do Fluxo

Como a técnica de fluxo não foi aplicada no estudo de super-resfriamento de metais e ligas de baixa temperatura de fusão, a literatura não apresenta nenhum fluxo ideal para ser utilizado com esses materiais, como é o caso de metais e ligas de alta temperatura de fusão. Para metais e ligas de alta 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 temperatura de amolecimento do fluxo deve ser bem menor que a T_f do metal ou liga (Bingbo, W., *et. al.* 1991);

- A contração do fluxo no resfriamento deve ser inferior à do metal ou liga, não ocorrendo assim compressão no fundido (Bingbo, W., *et. al.*, 1991);

- O fluxo deve apresentar boa molhabilidade com a amostra fundida para garantir uma absorção eficiente e prevenir oxidação e evaporação pela falta de recobrimento (Ojha, S. N., & Anantharaman, T. R., 1982; Hay-Yang, B., *et. al.*, 1991; Wittman, K., *et. al.*, 1991);

- O metal e o fluxo não devem ter qualquer solubilidade entre seus elementos, bem como com o material do cadinho (Ojha, S. N., & Anantharaman, T. R., 1982). Isso para não causar alterações da composição química da amostra, além da possível promoção ou formação de agentes nucleantes (Bingbo, W., *et. al.*, 1991);

- O fluxo não deve reagir com elementos da amostra ou do cadinho (Hay-Yang, B., *et. al.*, 1991);

- 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 fundidos induzindo a nucleação heterogênea nesses locais, levando a baixos níveis de super-resfriamento (Wittman, K., *et. al.*, 1991). Devido ao peso da amostra, a camada de fluxo formada na parte inferior da amostra pode tornar muito fina podendo causar tanto um comprometimento na possível ação escorificante do fluxo nesta região (Fehling, V. J. & Schiel, E., 1962), bem como tornar-se ineficiente para evitar o contato do metal com o cadinho, tendo já sido observada a ocorrência de nucleação nesta região (Kiminami, C. S., *et. al.*, 1989).

Uma das funções mais importantes do fluxo é a de “aprisionar” impurezas que por ventura saiam de dentro do fundido e fiquem na superfície, melhorando o nível de super-resfriamento.

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 dentro do fundido se moverão para a interface entre a amostra e o fluxo, onde as mesmas podem ser provavelmente dissolvidas ou desativadas pelo fluxo fundido, ou devido à convecção estimulada por segregação induzida pela gravidade e/ou devido ao gradiente de temperatura (Sun L., *et. al.*, a ser publicado).

d) 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, T., *et. al.*, 1987)

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

- Homogeneização química da liga (Powell, G. L. F. & Heard, L. S., 1981; Tarshis, L. A., *et. al.*, 1971);

- Migração de impurezas para a superfície da amostra e desativação desta pelo molhamento com o fluxo (Kui, H. W., *et. al.*, 1984; Takahashi, T., *et. al.*, 1987; Wittman, K., *et. al.*, 1991; Yingfan, X., *et. al.*, 1990).

L. Sun, *et. al.* (a ser publicado), estudando a liga Pd₄₀Ni₄₀P₂₀, verificaram que com o aumento do super-resfriamento, pode-se chegar a obter estrutura amorfa.

2.6 Super-resfriamento de Metais Puros e Ligas de Baixo Ponto de Fusão

2.6.1 Metais Puros

A Tabela 2.1 apresenta o levantamento realizado das publicações sobre “super-resfriamento de metais de baixa temperatura de fusão”. Turnbull e Cech (1950) em 1950 foram os primeiros a medir níveis de super-resfriamentos em alguns metais de baixo ponto de fusão usando a técnica de Dispersão de gotas (Substrato). Os resultados obtidos por Turnbull e Cech foram em média $0,2T_m$, onde T_m é a temperatura de fusão do metal. Este valor era considerado, até 1979, como o limite de super-resfriamento para ocorrência de nucleação homogênea.

Em 1979, através da técnica de Emulsificação, Perepezko e colaboradores (1979) obtiveram níveis de super-resfriamento bem superiores, de até $0,57T_m$ para o gálio, sendo este até hoje o maior valor de super-resfriamento obtido para metais puros. Esse trabalho resultou numa reanálise das conclusões do trabalho pioneiro de Turnbull e Cech (1950), concluindo que, nos experimentos realizados em 1950, a nucleação heterogênea estava presente, não sendo o valor de $0,2T_m$ o limite para a ocorrência de nucleação

homogênea. Também foi concluído que mesmo nestes novos resultados a ocorrência de nucleação heterogênea não poderia ser descartada.

Para metais puros de baixa temperatura de fusão ainda não foi feito um estudo da relação do nível de super-resfriamento com a microestrutura resultante. Os estudos estão mais voltados para a questão de qual máximo super-resfriamento é possível para se ter uma nucleação puramente homogênea. A análise desses experimentos em super-resfriamentos dentro da teoria da nucleação tem mostrado que, não obstante aos altos super-resfriamentos obtidos, nucleação heterogênea é o processo que limita o super-resfriamento.

Tabela 2.1 – Quadro resumo de trabalhos em super-resfriamento de metais de baixa temperatura de fusão usando técnicas de minimização de heterogeneidades no metal fundido reportados na literatura.

METAL	T _m (K)	ΔT (K)	Volume (cm ³)	ΔT/T _m (%)	TÉCNICA	Referências
Bi	544	227	~ 10 ⁻⁷	41,7	EMULSIFICAÇÃO	Perepezko, J. H., <i>et. al.</i> , 1986
		173	~ 10 ⁻⁹	31,8	EMULSIFICAÇÃO	Perepezko, J. H., <i>et. al.</i> , 1977.
		160	~ 10 ⁻⁹	29,4	EMULSIFICAÇÃO	Rasmussen, D. H. & Loper, C. R. Jr., 1975.
		90	~ 10 ⁻¹¹	16,5	SUBSTRATO	Tumbull, D. & Cech, R. E., 1950
Cd	594	110	~ 10 ⁻⁹	18,5	EMULSIFICAÇÃO	Perepezko, J. H., <i>et. al.</i> , 1986
Ga	303	174	~ 10 ⁻⁹	57,4	EMULSIFICAÇÃO	Perepezko, J. H., <i>et. al.</i> , 1979
Hg	234	88	~ 10 ⁻⁹	37,6	EMULSIFICAÇÃO	Perepezko, J. H., <i>et. al.</i> , 1986
In	429	110	~ 10 ⁻⁹	25,6	EMULSIFICAÇÃO	Perepezko, J. H., <i>et. al.</i> , 1986
Pb	600	153	~ 10 ⁻⁹	25,5	EMULSIFICAÇÃO	Perepezko, J. H., <i>et. al.</i> , 1986
		69	~ 10 ⁻⁹	11,5	SUBSTRATO	Tumbull, D. & Cech, R. E., 1950
Se	490	25	~ 10 ⁻⁷	5,1	SUBSTRATO	Tumbull, D. & Cech, R. E., 1950
Sn	505	191	~ 10 ⁻⁹	37,8	EMULSIFICAÇÃO	Perepezko, J. H., <i>Et. al.</i> , 1986
		175	~ 10 ⁻⁹	34,6	EMULSIFICAÇÃO	Perepezko, J. H., <i>et. al.</i> , 1977.
		139	~ 10 ⁻⁹	27,5	EMULSIFICAÇÃO	Merry, G. A. & Reiss, H., 1984
		117	~ 10 ⁻¹¹	23,2	EMULSIFICAÇÃO	Rasmussen, D. H. & Loper, C. R. Jr., 1975.
Te	723	236	~ 10 ⁻⁹	32,6	EMULSIFICAÇÃO	Perepezko, J. H., <i>et. al.</i> , 1986

2.6.2 Ligas Metálicas

A Tabela 2.2 apresenta o levantamento realizado sobre super-resfriamento de sistemas eutéticos de baixa temperatura de fusão. Observa-se uma certa predominância das técnicas de emulsificação e fusão em zona pastosa, e que os resultados mais expressivos foram obtidos pela técnica de emulsificação.

O estudo da nucleação heterogênea em ligas binárias é importante para verificar o potencial catalítico da primeira fase na nucleação da segunda. Este potencial é significativo para estabelecer a temperatura de nucleação inicial e a composição da fase nucleada, que por sua vez, afeta diretamente a morfologia final da liga para uma dada composição nominal. Este fenômeno é conhecido como a Teoria da nucleação não-recíproca, isto porque uma fase acelera a nucleação da outra e o inverso não acontece (Merry, G. A. & Reiss, H., 1984; Anderson, I. E., 1982; Sundquist, B. E. & Mondolfo, L. F., 1961).

Em sistemas eutéticos de ligas binárias onde um componente é facetado e o outro é não-facetado, tem sido observado que a fase mais catalítica é o componente facetado (Merry, G. A. & Reiss, H., 1984) devido a sua maior energia interfacial sólido/líquido. Nucleação heterogênea em presença de um substrato primário facetado apresenta um menor super-resfriamento quando comparado com a presença de um substrato não-facetado, porque o componente facetado diminui o ângulo de molhamento entre o substrato e o núcleo.

Uma teoria análoga à teoria da nucleação não-recíproca, a teoria do descasamento, diz que metais com estruturas simples (CCC, Cúbica Simples) são nucleantes ineficientes, enquanto que metais que possuem estruturas complexas (HC, Romboédrica) são nucleantes potentes (Sundquist, B. E. & Mondolfo, L. F., 1961), isto por

estruturas simples possuem número de coordenação baixo, aumentando com isso o ângulo de molhamento, diferente das estruturas complexas.

Utilizando a técnica de substrato no estudo de super-resfriamento de ligas Pb-Sn Hollomon e Turnbull em 1951 verificaram, pela primeira vez, que existia alguma evidência da fase cristalina primária rica em chumbo ter um efeito catalítico na formação do núcleo da solução sólida rica em estanho. Em 1978, Southin e Chandwick verificaram que a menor temperatura de cristalização observada pertencia à nucleação heterogênea da fase primária. Baseado neste fato e utilizando a técnica de fusão em zona pastosa, esses autores conduziram um estudo para determinar o potencial catalítico das fases primárias de uma série de ligas.

Em um trabalho de nucleação heterogênea conduzido por Anderson (Anderson, I. E., 1982), utilizando a técnica de emulsificação, foi estudado o efeito da introdução controlada 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.

Perepezko *et. al.* (1977) utilizando a técnica de emulsificação em sistema eutético Sn-Bi, com taxas de resfriamento de 0,5 K/s, reportaram numa faixa de 21% à 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. A formação dessas fases metaestáveis tinham sido reportadas apenas através da imposição de altas taxas de resfriamento durante a solidificação (Kane, R. H., 1966). Evidentemente, em condições de altos níveis de super-resfriamentos fatores cinéticos causam a formação de estruturas metaestáveis na faixa estudada, embora fatores termodinâmicos como a redução máxima da energia livre do sistema, favoreça à formação de uma mistura de duas fases (rica em Sn + rica em Bi).

Com a técnica de fusão em fluxo, temos registro na literatura de que apenas um trabalho foi realizado com ligas de baixo ponto de fusão (Castro, W. B., 1992), Neste trabalho super-resfriou-se ligas do sistema Sn-Bi, onde verificou que as dendritas tonaram-se mais finas e em maior quantidade como também o eutético ficou mais fino. Observou-se também que altos níveis de super-resfriamento provocam uma precipitação no estado sólido da fase Bi no interior das dendritas da fase primária Sn. Os resultados também indicaram que a conduta de nucleação não-recíproca foi observada para o sistema Sn-Bi.

Tabela 2.2 – Quadro resumo de trabalhos em Super-resfriamento de ligas de baixa temperatura de fusão de sistemas eutéticos usando técnicas de minimização de heterogeneidade no metal fundido reportados na literatura.

LIGAS	T _L (K)	ΔT (K)	Volume(*) (cm ³)	ΔT/T _L (%)	TÉCNICA	Referências
Bi-20Wt%Cd	474	91	~ 9	19,2	ZONA PASTOSA	Merry, G. A. & Reiss, H., 1984
Bi-35Wt%Cd	423	190	~ 10 ⁻⁹	44,9	EMULSIFICAÇÃO	Anderson, I. E., 1982
Bi60,4Wt%Cd	417	167	~ 10 ⁻⁹	40,0	EMULSIFICAÇÃO	Ojha, S. N. & Anantharaman, T. R., 1982
Bi-15Wt%Sn	500	164	~ 10 ⁻⁹	32,8	EMULSIFICAÇÃO	Perepezko, J.H., <i>et. al.</i> , 1986
Bi-20Wt%Sn	478	117	~ 10	24,5	ZONA PASTOSA	Merry, G. A. & Reiss, H., 1984
Bi-27Wt%Sn	448	175	~ 10 ⁻⁹	39,0	EMULSIFICAÇÃO	Anderson, I. E., 1982
Bi-30Wt%Pb	385	121	~ 10 ⁻⁹	31,4	EMULSIFICAÇÃO	Perepezko, J.H., <i>et. al.</i> , 1985
Bi-30Wt%Zn	542	146	~ 9	26,9	ZONA PASTOSA	Merry, G. A. & Reiss, H., 1984
Cd-10Wt%Zn	558	32	~ 10	5,7	ZONA PASTOSA	Merry, G. A. & Reiss, H., 1984
In-3Wt%Zn	423	39	~ 9	9,2	ZONA PASTOSA	Merry, G. A. & Reiss, H., 1984

Tabela 2.2 – (continuação).

LIGAS	T _L (K)	ΔT (K)	Volume(*) (cm ³)	ΔT/T _L (%)	TÉCNICA	Referências
Pb-2Wt%Ag	586	176	~ 9	30	ZONA PASTOSA	Merry, G. A. & Reiss, H., 1984
Pb-6Wt%Cd	573	170	~ 10 ⁻⁹	29,7	EMULSIFICAÇÃO	Anderson, I. E., 1982
Pb-10Wt%Cd	546	87	~ 9	15,9	ZONA PASTOSA	Merry, G. A. & Reiss, H., 1984
Pb-5Wt%Sb	555	55	~ 9	9,9	ZONA PASTOSA	Merry, G. A. & Reiss, H., 1984
		190	~ 10 ⁻⁹	34,2	EMULSIFICAÇÃO	Anderson, I. E., 1982
Pb-3Wt%Zn	591	36	~ 9	6,1	ZONA PASTOSA	Merry, G. A. & Reiss, H., 1984
Sn-16Wt%Bi	480	124	~ 10 ⁻⁹	25,8	EMULSIFICAÇÃO	Perepezko, J.H., <i>et al.</i> , 1977
Sn-30wt%Bi	364	34	~ 0,4	30	FLUXO	Castro, W. B., 1997
Sn-5Wt%Pb	504	71	~ 9	14,0	ZONA PASTOSA	Merry, G. A. & Reiss, H., 1984
Sn-8Wt%Pb	493	76	~ 10 ⁻⁷	15,4	SUBSTRATO	Hollomon, J. H. & Turnbull, 1951
		190	~ 10 ⁻⁹	38,5	EMULSIFICAÇÃO	Anderson, I. E., 1982
Sn-17,5Wt%Pb	498	100	~ 10 ⁻⁹	20,0	EMULSIFICAÇÃO	Chu, M. C., <i>et al.</i> , 1984
Sn-20Wt%Pb	475	118	~ 10 ⁻⁹	24,8	EMULSIFICAÇÃO	Rasmussen, D. H. & Loper, C. R. Jr. 1975
Sn-25Wt%Pb	472	80	~ 10 ⁻⁹	16,9	EMULSIFICAÇÃO	Chu, M. C., <i>et al.</i> , 1982
Sn-30Wt%Pb	473	113	~ 10 ⁻⁹	23,9	EMULSIFICAÇÃO	Cooper, K. P., 1982
Sn-45Wt%Pb	463	164	~ 10 ⁻⁹	35,4	EMULSIFICAÇÃO	Cooper, K. P., 1982
Sn-12Wt%Zn	505	116	~ 9	23,0	ZONA PASTOSA	Merry, G. A. & Reiss, H., 1984

(*) Observa-se que o volume da amostra na técnica de Zona Pastosa não é o volume da região estudada, que é restrita às regiões interdendríticas.

2.6.3 Metais Puros e Ligas Metálicas Super-resfriadas através da Técnica de Fusão em Fluxo

Altos níveis de super-resfriamento podem ser obtidos através da técnica de fusão em fluxo, como mostra o levantamento realizado e apresentado nas Tabelas 2.3 e 2.4 para metais e ligas respectivamente.

Walker (1961) reporta um super-resfriamento de 285 K para amostras de 5 cm³ de Níquel, onde foi estudado o efeito do super-resfriamento no tamanho de grão. Esse autor verificou que amostras com super-resfriamento de aproximadamente 140 K continham poucos grãos acontecendo um brusco decréscimo no tamanho de grão das amostras quando super-resfriadas em torno de 150 K. A causa para esse refinamento de grão foi atribuída ao mecanismo de cavitação, resultado de um fluxo rápido requerido para alimentar a contração durante a solidificação (Lau, C. F. & Kui, H. W., 1993).

Kattamis e Flemings (1985) estudaram ligas Fe-Ni atingindo níveis de super-resfriamentos em torno de 300 K. Esses autores também verificaram a influência do super-resfriamentos na microestrutura das amostra, sendo que amostras com super-resfriamento menores que 175 K possuíam uma estrutura totalmente dendrítica, enquanto que amostras com super-resfriamentos maiores possuíam uma microestrutura com morfologia esférica. Refusão dos braços das dendritas têm sido propostos neste caso como sendo o mecanismo para as mudanças no tamanho de grão e na microestrutura como uma função do super-resfriamento. Isto aconteceria porque a refusão parcial e desintegração das dendritas só ocorreria durante a recalescência das ligas super-resfriadas acima do valor crítico de 175 K devido ao fato da temperatura de fusão local da raiz das dendritas ser menor que a da ponta da dendrita. Outros estudos têm também mostrado uma redução brusca no tamanho de grão em função do super-resfriamento crítico baseado neste mesmo

mecanismo (Kattamis, T. Z. & Skolianos, S., 1985; Wei, B., *et. al.*, 1993; Skolianos, S., *et. al.*, 1987; Picone, T. J., *et. al.*, 1987; Kattamis, T. Z., 1970).

Outra explicação para a redução brusca no tamanho de grãos de metais puros e ligas metálicas é baseado na recristalização no estado sólido (Powell, G. L. F. & Hogan, L. M., 1968; Kattamis, T. Z., 1970; Kiminami, C. S. & Melo, M. C. A., 1989; Castro, W. B., *et. al.*, 1992; Chu, M. C., *et. al.*, 1984). A idéia central é que tensões internas acumuladas durante solidificação no estado super-resfriado podem alcançar um nível crítico e causar escoamento plástico e recristalização. Quanto maior o super-resfriamento mais rápido é o acúmulo de tensões internas. Portanto, o ponto no qual a redução brusca do tamanho de grãos se apresenta seria onde as tensões internas se acumulam alcançando um nível alto o suficiente para causar deformação plástica e consequente recristalização.

Outro e o mais provável mecanismo responsável pelas mudanças no tamanho de grãos e na microestrutura no super-refriamento é a fragmentação dendrítica causada por um fluxo de fluido durante a solidificação (Fehling, V. J & Schiel, E., 1962; Lau, C. F. & Kui, H. W., 1993). O fluxo de fluido pode originar-se de diferentes fontes, tal como o fluxo necessário para alimentar a contração na solidificação, ou resultar da interação entre o fundido e sua vizinhança. Além disso, quanto maior o super-resfriamento, mais vigoroso é o fluxo de fluido devido à velocidade da interface ser mais rápida e à recalescência mais intensa.

Verifica-se, pela literatura estudada apresentada acima, que a maioria estudou apenas a influência do super-resfriamento na morfologia de vários metais e ligas através dos vários mecanismos existentes. Isto vem reforçar o interesse do nosso trabalho em aplicar a Técnica de Fusão em Fluxo, não apenas para estudar a influência do super-

resfriamento na morfologia dos metais e ligas, mas também para verificar a sua influência na obtenção de morfologias de não-equilíbrio.

Com a técnica de Fluxo, Kui *et. al.* (1984) utilizando o B_2O_3 como fluxo e uma taxa de resfriamento baixa de 1 K/s, obtiveram a formação de estrutura amorfa para um volume de 10^{-2} cm^3 da liga $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$.

A técnica de fluxo já foi aplicada com êxito no estudo da solidificação controlada de superligas à base de níquel super-resfriadas, na produção de palhetas de turbina com estrutura monocristalina (Ludwing, A., *et. al.*, 1994). Palhetas de turbina de aproximadamente 15 cm foram super-resfriadas de 80 graus com uma microestrutura final de grãos equiaxiais de monocristais.

Alguns trabalhos (Herlach, D. M., *et. al.*, 1984; Kiminami, C. S., *et. al.*, 1989; Powell, G. L. F. & Heard, L. S., 1981) utilizando a técnica de fluxo reportaram que em algumas ligas com compostos intermetálicos, estas fases poderiam atuar como sítios catalíticos de nucleação heterogênea diminuindo o nível de super-resfriamento. Por exemplo, evidências foram obtidas aquecendo a amostra acima do ponto de fusão do composto intermetálico e verificando que o nível de super-resfriamento melhorava consideravelmente (Herlach, D. M., *et. al.*, 1984). Isso evidenciaria que a ação catalítica dos compostos intermetálicos era desativada, mostrando que o superaquecimento é uma variável importante no estudo da nucleação através da técnica de fusão em fluxo.

Observa-se que os metais e ligas usados para o estudo do super-resfriamento utilizando a técnica de fluxo não são de baixa temperatura de fusão ($T_m \leq 450^\circ\text{C}$).

Tabela 2.3 – Quadro resumo de trabalhos em Super-resfriamento de metais puros através da técnica de fusão em fluxo reportados na literatura.

METAL	T _m (K)	ΔT (K)	Volume (cm ³)	ΔT/T _m (%)	TIPO DE FLUXO	Referências
Ag	1234	250	~ 4	20,2	SÍLICA VÍTREA	Powell, G. L. F., 1967
Au	1336	190	~ 3	14,2	VIDRO JENA	Lau, C. F. & Kui, H. W., 1993
Co	1765	310	~ 2	17,6	VIDRO JENA	Lau, C. F. & Kui, H. W., 1993
Cu	1356	271	~ 0,1	20,0	VIDRO SILICATO	Kiminami, C. S. & Melo, M. C. A., 1989
		254	~ 0,1	18,7	VIDRO SILICATO	Castro, W. B., <i>et</i> <i>al.</i> , 1992
		180	~ 2	13,3	VIDRO JENA	Lau, C. F. & Kui, H. W., 1993
Fe	1811	280	~ 2	15,5	VIDRO JENA	Lau, C. F. & Kui, H. W., 1993
Ge	1210	415	~ 10 ⁻⁴	34,3	B ₂ O ₃	Powell, G. L. F., 1967
		342	~ 0,1	28,3	B ₂ O ₃	Fehling, V. J & Schiel, E., 1962
		214	~ 27	17,7	VIDRO SILICATO	Powell, G. L. F., 1967
		200	~ 4	16,5	VIDRO JENA	Lau, C. F. & Kui, H. W., 1993
		200	~ 0,1	16,5	B ₂ O ₃	Powell, G. L. F., 1967
Ni	1728	290	~ 2	16,8	VIDRO JENA	Lau, C. F. & Kui, H. W., 1993
		285	~ 5	16,5	SÍLICA VÍTREA	Walker, J. L., 1961
Pd	1825	310	~ 2	17,0	VIDRO JENA	Lau, C. F. & Kui, H. W., 1993
Sb	893	70	~ 2	7,8	LiCl-KCl	Kiminami, C. S., <i>et. al.</i> , 1994
Si	1687	250	~ 10 ⁻⁴	14,8	SÍLICA VÍTREA	Devaud, G. & Turnbull, D., 1985

Tabela 2.4 – Quadro resumo de trabalhos em super-resfriamento de ligas metálicas através da técnica de fusão em fluxo reportados na literatura.

LIGAS	T _L (K)	ΔT (K)	Volume (cm ³)	ΔT/T _L (%)	FLUXO	Referências
Ag-10Wt%Ge	1123	200	~ 10 ⁻³	17,8	B ₂ O ₃	Gorler, G. P., <i>et. al.</i> , 1991
Co-26,3Wt%Mo	1700	227	~ 10 ⁻²	13,3	BOROSILICATO	Wei, B. & Herlach, D. M., 1994
Co-37,6Wt%Mo	1608	89	~ 10 ⁻²	5,5	BOROSILICATO	Wei, B. & Herlach, D. M., 1994
Co-40Wt%Mo	1620	81	~ 10 ⁻²	5,0	BOROSILICATO	Wei, B. & Herlach, D. M., 1994
Co-2Wt%C- 2,7Wt%Si	1480	120	~ 4	8,1	VIDRO SILICATO	Powell, G. L. F. & Heard, L. S., 1981
Co-20Wt%Sb	1723	224	~ 10 ⁻²	13,0	BOROSILICATO	Herlach, D. M., <i>et. al.</i> , 1993
Co-45Wt%Sb	1423	177	~ 10 ⁻²	12,4	BOROSILICATO	Herlach, D. M., <i>et. al.</i> , 1993
Co-10Wt%Sn	1700	250	~ 8	14,7	PIREX	Kattamis, T. Z., 1970
Co-22,5Wt%Sn	1530	250	~ 8	16,3	PIREX	Kattamis, T. Z., 1970
Cu-20Wt%Ag	1234	197	~ 40	16,0	VIDRO SILICATO	Powell, G. L. F., 1965
Cu-0,08Wt%O	1357	218	~ 42	16,0	VIDRO SILICATO	Powell, G. L. F. & Hogan, L. M., 1968
Cu-0,39Wt%O	1339	100	~ 4	7,5	BOROSILICATO	Kobayashi, K. F. & Shingu, P. H., 1988
Fe-25Wt%Ni	1764	300	~ 13	17,0	PIREX	Skolianos, S., 1987
		200	~ 12	11,3	VIDRO SILICATO	Powell, G. L. F., 1965
Fe-3,5Wt%C- 2,7Wt%Si	1520	100	~ 10	6,6	VIDRO SILICATO	Powell, G. L. F. & Heard, L. S., 1981
Ni-2Wt%Ag	1273	170	~ 10	13,4	PIREX	Shiohara, Y., <i>et. al.</i> , 1987
Ni-3Wt%Ag	1270	250	~ 10	19,7	PIREX	Kattamis, T. Z. & Skolianos, S., 1985

Tabela 2.4 – (continuação)

LIGAS	T _L (K)	ΔT (K)	Volume (cm ³)	ΔT/T _L (%)	FLUXO	Referências
Ni-1,5Wt%C- 2,7Wt%Si	1420	190	~ 9	13,4	VIDRO SILICATO	Powell, G. L. F. & Heard, L. S., 1981
Ni-5Wt%Sn	1698	188	~ 10 ⁻²	11,1	BOROSILICATO	Shiohara, Y., <i>et. al.</i> , 1987
Ni-25Wt%Sn	1507	237	~ 10 ⁻²	15,7	BOROSILICATO	Shiohara, Y., <i>et. al.</i> , 1987
Pd ₄₀ Ni ₄₀ P ₂₀	885	T _g	~ 10 ⁻³	-	B ₂ O ₃	Yingfan, X., <i>et. al.</i> , 1990
		T _g	~ 10 ⁻²	-	B ₂ O ₃	Kui, H. W., <i>et. al.</i> , 1984
Pd _{77,5} Cu ₆ Si _{16,5}	1016	310	~ 10 ⁻²	30,5	SILICA VITREA	Herlach, D. M., <i>et. al.</i> , 1984
		138	~ 4	13,6	PIREX	Kiminami, C. S., <i>et. al.</i> , 1989
Sn-30wt%Bi	364	161	~0,4	30	SnO-SnF ₂ -P ₂ O ₅	Castro, W. B., 1997

2.7 Teoria da Nucleação Não-recíproca

A teoria da nucleação não-recíproca foi desenvolvida inicialmente por Sundquist e Mondolfo (1961) e posteriormente refinada por Crosley, Douglas e Mondolfo (1967) como uma direta extensão de suas observações gerais do poder nucleante das duas fases primárias em sistemas eutéticos.

Na solidificação de ligas do sistemas eutético, dois eventos devem ocorrer antes de formar a microestrutura final. O primeiro é a nucleação da fase primária, que ocorre à alguns graus de super-resfriamento abaixo da temperatura líquidus. O segundo evento é a nucleação da fase eutética, este pode ser, promovido ou impedido pela capacidade da primeira fase atuar como um agente nucleante. A habilidade de um sólido nuclear heterogeneamente outro sólido tem sido assunto de numerosas investigações, particularmente em sistemas eutéticos. A maior parte dos estudos tem indicado que ligas eutéticas exibem características de nucleação não recíproca, significando que em um lado

do diagrama de fase a primeira fase deve agir como um efetivo sítio catalítico para nucleação heterogênea para a outra fase, mas, no outro extremo do diagrama este comportamento não é observado, o seja, a fase primária não age como um efetivo sítio catalítico para nucleação heterogênea para a outra fase (Merry, G. A. & Reiss, H., 1984; Anderson, I. E., 1982; Sundquist, B. E. & Mondolfo, L. F., 1961)

A Tabela 2.5 mostra alguns resultados da teoria da nucleação não-recíproca em alguns sistemas eutéticos (Sundquist, B. E. & Mondolfo, L. F., 1961).

Tabela 2.5 – Super-resfriamento para a nucleação da segunda fase pela fase primária em sistemas eutéticos.

SISTEMA α - β	MÁXIMO ΔT da fase primária α (K)	$\Delta T(\beta$ por $\alpha)$ abaixo da temperatura eutética (K)
Sn-Bi	24	37
Bi-Sn	51	5
Pb-Sb	25	6
Sb-Pb	48	21
Bi-Ag	55	59
Ag-Bi	50	4,5
Sn-Zn	23	3,5
Zn-Sn	9	5
Ag-Cu	70	29
Cu-Ag	55	53
Ag-Ge	60	16
Ge-Ag	30	17
Ti-Sn	10	0,25
Sn-Ti	40	34

A força motriz para nucleação da fase β de uma fase metaestável com uma mistura de α e líquido é obtida da tangente representando o equilíbrio local na temperatura dentro da região das duas fases α e β . Esta construção é mostrada na Figura 2.17 e a magnitude desta força motriz é obtido como segue:

$$\Delta G_v = c_\beta [\bar{G}_{LB} - \bar{G}_{SB}] + [1 - c_\beta] [\bar{G}_{LA} - \bar{G}_{SA}] \quad (2.33)$$

onde: c_β = fração molar de B na fase produzida; \bar{G}_{LB} , \bar{G}_{SB} , \bar{G}_{LA} e \bar{G}_{SA} = energia parcial molar de A e B na mistura inicial e na mistura de equilíbrio das fases.

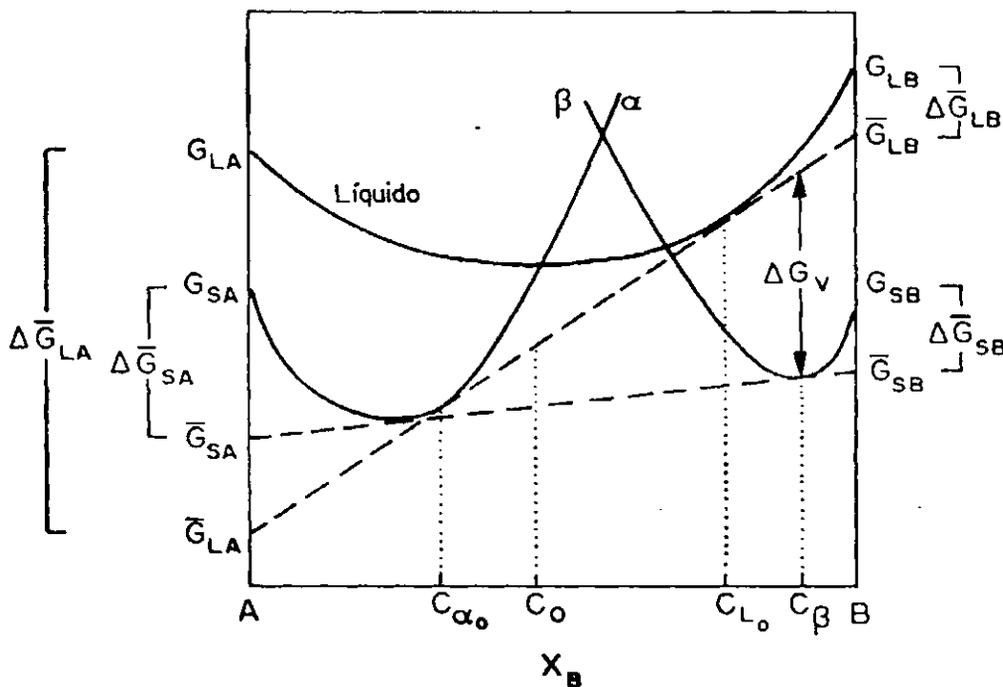


Figura 2.17 - Esquema do diagrama da energia livre X composição da solidificação da fase β da mistura de α + líquido acontece (Anderson, I. E., 1982)

A Figura 2.18 também ilustra dois fatores importantes da força motriz para nucleação que são vitais para interpretação dos resultados de super-resfriamento nas ligas. Considere que a força motriz mostrada aqui é a quantidade crítica para a nucleação da fase β em um substrato com um potencial catalítico de composição e orientação fixado pelo substrato. Note que na Figura 2.17 o mesmo valor de ΔG_v aplicará para a nucleação de β de uma mistura de α + L indiferente da fração inicialmente presente na mistura, isto é, C_0 pode variar de α_0 para L_0 . Além disso, a quantidade de super-resfriamento requerido para

desenvolver a força motriz crítica pode ser medida da temperatura eutética onde as misturas de fases $\alpha + L$ e $\alpha + \beta$ tem a mesma energia livre.

Sem dados específicos, um valor de confiança de ΔG_v pode ser aproximado (Cantor, B. & Doherty, 1979) apenas para sistemas do tipo mostrado na Figura 2.19 quando $C_\beta = C_L \cong 1.0$, isto é, puro B. Neste caso, nucleação heterogênea inicia em uma temperatura igual ou menor onde, a extrapolação da linha líquidus intercepta o lado B puro do diagrama de fase.

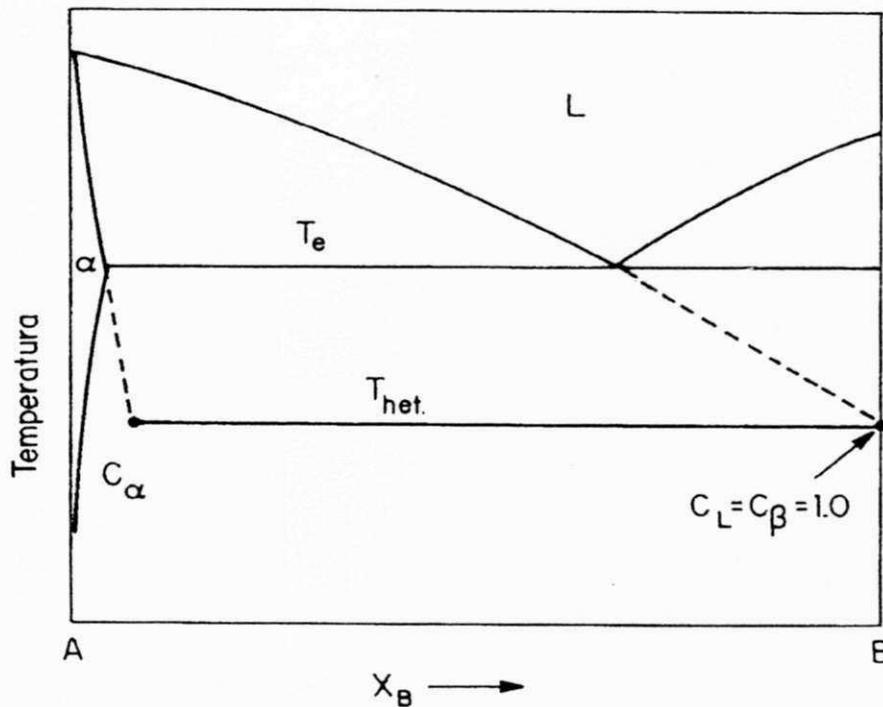


Figura 2.18 – Composição da fase produzida e da fase líquida de origem do metal puro B acontece (Anderson, I. E., 1982).

Quando a solubilidade sólida de β não existe, a equação, torna-se:

$$\Delta G_v = \frac{\Delta H_m^B \cdot \Delta T_{het}}{T_m^B} \quad (2.34)$$

onde ΔH_m^B = calor de fusão do volume B puro e $\Delta T_{het} = T_m^B - T_{het}$.

Uma análise modificada da força motriz tem sido utilizada em um estudo prévio de solidificação catalítica heterogênea em ligas. De acordo com Sundquist & Mondolfo (1961) e Southin & Chadwick (1978), a força motriz para nucleação da fase β de uma mistura $\alpha + L$ é diretamente proporcional ao super-resfriamento abaixo da linha líquidus de B mostrado na Figura 2.19.

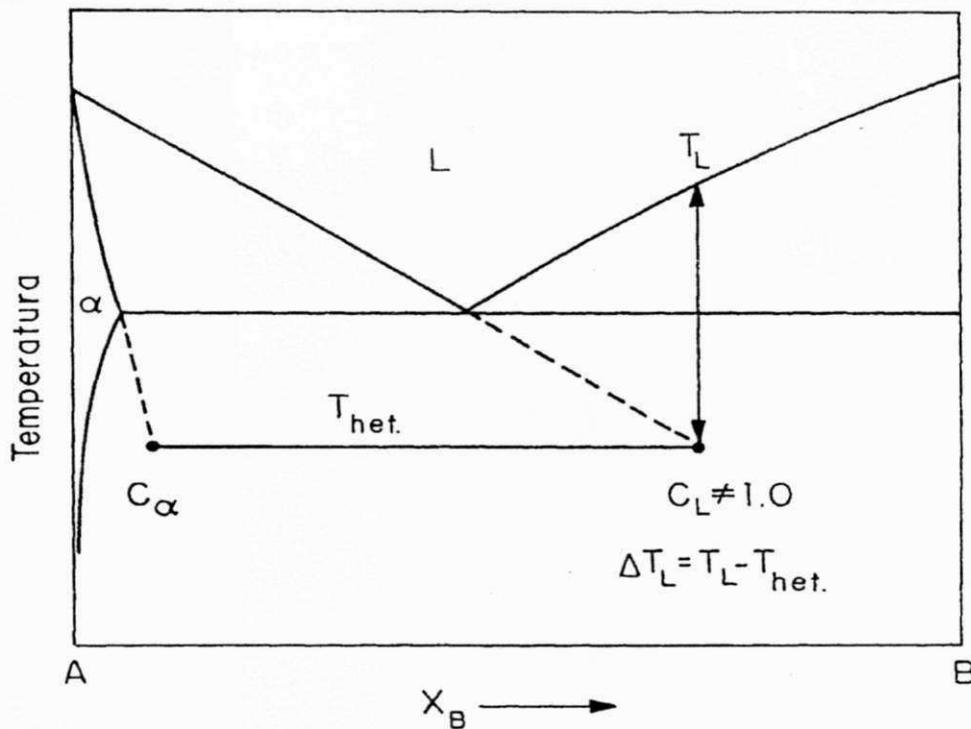


Figura 2.19 – Composição do líquido inicial não aproximada do metal puro B (Anderson, I. E., 1982).

Este resfriamento ΔT_L , foi aplicado para o termo da força motriz. Logo:

$$\Delta G_v = \frac{[\Delta H_m^B + \Delta H_{mix}^B] \Delta T_L}{T_L} \quad (2.35)$$

onde ΔH_{mix}^B = entalpia molar parcial do calor de mistura de núcleos de B puro na liga líquida, $\Delta T_L = T_L - T_{het}$, onde T_L Temperatura liquidus e ΔT_L é determinado pelo diagrama de fases A-B, como na Figura 2.19, na composição indicada pela extrapolação da linha liquidus de A em T_{het} . A teoria da nucleação não-recíproca considera o balanço de energia entre γ_{NS} , γ_{NL} e γ_{SL} como um fator controlador do potencial catalítico. Em vez do balanço de energia clássico um fator de energia superficial ligeiramente diferente, $f(\gamma)$, foi formulado:

$$f(\gamma) = \frac{\gamma_{NL} + \gamma_{SL} - \gamma_{NS}}{\gamma_{NS}} = \frac{W_{NS}^L}{\gamma_{NS}} \quad (2.36)$$

onde o numerador é equivalente ao trabalho de adesão do núcleo com o substrato em meio do líquido. Este fator pode ser rescrito em termos mais familiares como:

$$f(\gamma) = 1 + \cos \vartheta \quad (2.37)$$

onde ϑ é o ângulo de contato no modelo de capa esférica. Assim, se o trabalho de adesão da interface núcleo-substrato é zero ou negativo ($\vartheta = 180^\circ$), o núcleo se formará sem o contato com o substrato em super-resfriamento correspondendo a nucleação homogênea. Quando $0 < W_{LNS}^L < 2\gamma_{NL}$ ($0^\circ < \vartheta < 180^\circ$), algum contato entre o núcleo-substrato existirá e o super-resfriamento requerido para a nucleação heterogênea será diretamente proporcional ao descasamento através do valor de γ_{NS} . Finalmente, em um evento em que o trabalho de adesão é igual ou excede γ_{NL} ($\vartheta = 0^\circ$), nucleação heterogênea pode ocorrer espontaneamente sem nenhum super-resfriamento.

Para o caso intermediário onde o molhamento parcial entre o substrato e o núcleo toma lugar, Crosley *et. al.*, (1967) discutiram os aspectos do descasamento e aspereza do substrato. Como a nucleação heterogênea usualmente requer muito pouco super-resfriamento, um baixo descasamento entre o núcleo e o substrato, para minimizar γ_{NS} , foi determinado adiante como uma condição necessária para nucleação heterogênea.

Como uma consequência da teoria da nucleação não-recíproca, os resultados de Sundquist e Mondolfo foram baseados no poder nucleante das fases existentes nos sistemas eutéticos. Por exemplo numa liga eutética A-B, se a fase α pode ser um nucleante para a fase β , então ela nucleará em um baixo super-resfriamento e $f(\gamma)$ deve ser igual ou superior a 2, isto é, completo molhamento. Se o inverso também ocorrer, ou seja, a fase β é um nucleante catalítico da fase α , também ela nucleará em um baixo super-resfriamento.

Diante disso conclui-se que $\gamma_{\alpha\beta} \cong \gamma_{\beta\alpha}$ e $\gamma_{\alpha\alpha} = 0$. Esse caso pode ser observado em algum sistema. Assim a teoria prediz que potencial catalítico não-recíproco em um sistema de ligas pode ser geralmente observado.

2.8 Sistema Binário Chumbo-Estanho (Pb-Sn)

O sistema binário Pb-Sn, cujo diagrama é mostrado na Figura 2.20, é um sistema tipicamente eutético, onde os componentes apresentam miscibilidade total no estado líquido, tal como nos sistemas isomorfos, mas a solubilidade no estado sólido, pode ser nula ou ser geralmente limitada (Coutinho, T, de A, 1980). Nesses sistemas, a solução sólida do Sn no Pb, é de 18,3% em peso, na temperatura eutética (456 K), diminuindo para 2%, à temperatura ambiente. Considerando, agora o outro extremo do diagrama, verificamos uma solubilidade parcial de Pb no Sn, de 2,2 em peso na temperatura eutética,

que é bastante restrita, diminuindo para uma solubilidade próximo de 1% à temperatura ambiente. Para esse sistema, as temperaturas de fusão das diversas ligas situam-se em valores inferiores aos das temperaturas de fusão dos elementos componentes, isto é, a linha líquidus divide-se em dois ramos descendentes desde as temperaturas de fusão dos elementos simples, encontrando-se num ponto intermediário (E), o ponto eutético. A esse ponto corresponde a liga eutética (bem fusível) de menor temperatura de fusão do sistema, que define a isoterma de reação eutética. A liga Eutética Pb-Sn possui composição em peso 61,9% de Pb e 38,1% de Sn. Como as máximas temperaturas de fusão no sistema Sn-Pb, são as correspondentes aos elementos puros, chumbo puro ($327,602^{\circ}\text{C} = 600,602\text{K}$) e Sn ($231,9681^{\circ}\text{C} = 504,9681\text{K}$), sendo inferior à ($450^{\circ}\text{C} = 723\text{K}$), o sistema Sn-Pb é considerado um sistema de baixa temperatura de fusão.

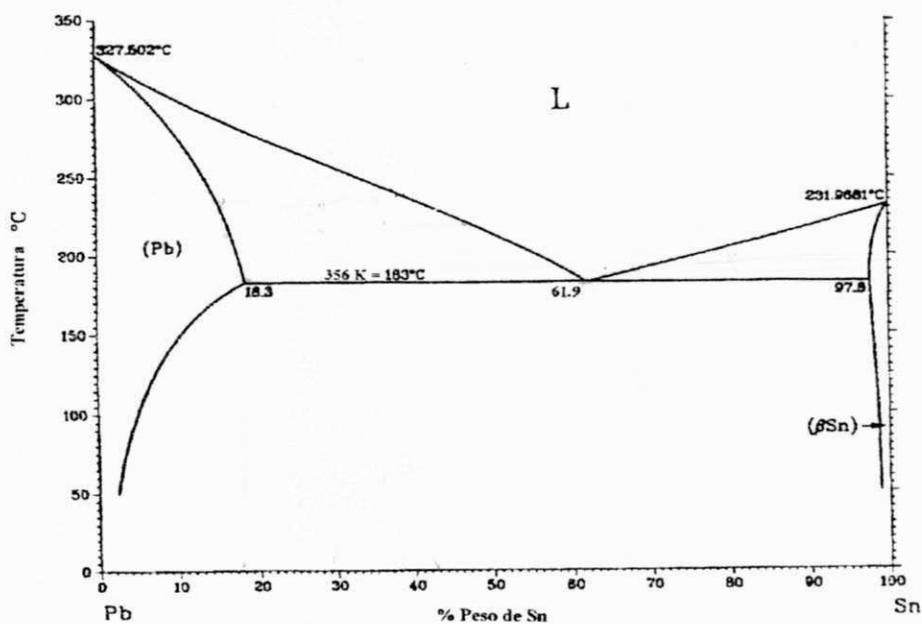


Figura 2.20 - Diagrama de equilíbrio do sistema Pb-Sn.

CAPÍTULO 3

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo trata da descrição do processo de obtenção dos materiais e equipamentos utilizados na fase experimental, bem como da metodologia aplicada.

O trabalho experimental foi desenvolvido no âmbito do Laboratório de Solidificação da Universidade Federal da Paraíba (UFPb), utilizou-se ligas do sistema eutético Pb-Sn preparadas no Laboratório de Solidificação da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade de Campinas (UNICAMP).

3.1 Preparação das Ligas

Para preparar 20g das ligas hipo-eutéticas, eutéticas e hiper-eutéticas de composições em peso Sn-25%Pb, Sn-45%Pb, Sn-61,9%Pb (eutética), Sn-75%Pb, e Sn-90%Pb, foram utilizados estanho (Sn) e chumbo (Pb) da Aldrich Chemical Company, E.U.A, com pureza de 99,998%. Os metais foram pesados de acordo com as respectivas composições e submetidos à limpeza com tetracloreto de carbono p.a., seguido de lavagem com acetona p.a., e água destilada e a secagem foi feita com ar quente. Ampolas de quartzo com diâmetro externo de 10 mm, comprimento de 400 mm e espessura da parede de 1mm

foram utilizadas para preparar as ligas sob vácuo. Antes de colocar os metais para posterior preparação das ligas, as ampolas foram limpas com tetracloreto de carbono p.a., lavadas com acetona p.a. e água destilada. Em seguida, sofrerão uma suave decapagem com uma solução de 1% de ácido fluorídrico p.a., sendo posteriormente enxaguadas com água destilada e acetona, secas em estufa à 373 K por aproximadamente 4 horas. A selagem das ampolas sob vácuo era elaborada através do acoplamento das mesmas, contendo Sn e Pb, à unidade de vácuo.

O sistema de vácuo compõe-se de uma bomba mecânica e outra difusora. Para facilitar a remoção de oxigênio das ampolas, argônio de alta pureza era injetado sistematicamente nas ampolas. Quando a pressão interna da ampola atingiu 10^{-6} Torr, a ampola era selada com a ajuda de um pequeno tarugo de quartzo, com chama de oxigênio e GLP.

Como existe uma diferença de densidade entre Sn (densidade de $7,29 \text{ g/cm}^3$) e Pb (densidade de $11,34 \text{ g/cm}^3$), foi utilizado para preparação das ligas um forno que possui um movimento do tipo “gangorra”, para evitar que haja segregação do metal mais pesado e para uma melhor homogeneização das ligas. O equipamento (conforme mostra a Figura 3.1) é constituído por uma unidade de aquecimento com câmara de fusão cilíndrica (500 mm de comprimento e diâmetro de 20 mm) montado em um ponto de apoio articulado, para permitir a oscilação do conjunto. A unidade de aquecimento é do tipo resistiva com controle de temperatura eletrônico e monitorada por termopares tipo K. A temperatura máxima desta unidade é de 1173 K e o isolamento da mesma constitui-se de manta cerâmica.

Para possibilitar a oscilação da unidade de aquecimento, a mesma foi conectada por uma manivela a um excêntrico, que por sua vez é acionada por um motor de corrente contínua. O sistema junto com as ampolas seladas foram inicialmente aquecidos

até 673 K para uma total fusão dos metais, para em seguida ser ligado o sistema de oscilação. O tempo de preparação e homogeneização para cada liga foi de 10 horas.

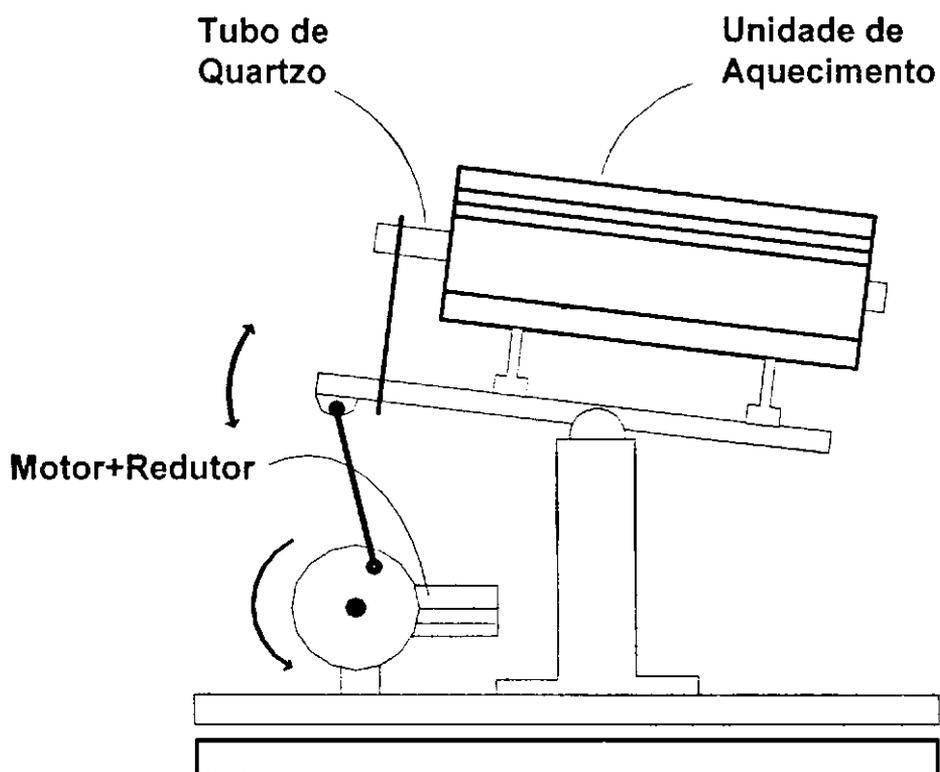
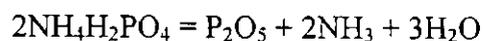


Figura 3.1 - Diagrama esquemático do forno de fusão e homogeneização das ligas. (Campos Filho, M. P., 1978).

3.2 Preparação do Fluxo

Como observado no capítulo Revisão da Literatura, a técnica de fluxo pouco tem sido aplicada no estudo da solidificação de metais e ligas de baixa temperatura de fusão. O único trabalho utilizando ligas Sn-Bi, utilizou como fluxo um vidro à base de SnO-SnF₂-P₂O₅. 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, seguindo procedimentos sugeridos

pela literatura (Shaw, C. M. & Shelby, J. E., 1988). Primeiro, o composto $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ foi aquecido até 773 K por 15 minutos em um cadinho de grafite para obter P_2O_5 via reação:



Depois, o cadinho foi removido do forno, resfriado rapidamente até a temperatura ambiente e pesado. Anteriormente, o cadinho foi pesado vazio, e a diferença após a preparação é assumido como sendo o peso de P_2O_5 vítreo. As quantidades de fluoreto de estanho (SnF_2) e óxido de estanho (SnO), necessárias para produzir o fluxo de composição desejada foram calculadas, pesadas e adicionadas ao cadinho, que retornou ao forno à 773°C por mais 15 minutos. Após isso, o cadinho foi removido do forno e o fluxo vazado em uma placa de aço polida. O fluxo foi então estocado em um dessecador.

O vidro (fluxo) preparado para os experimentos com composições 30% Pb_2O_5 20% SnO 50% SnF_2 (%mol) foi submetido à uma Análise Térmica Diferencial (DSC) e o resultado apresentou temperatura de amolecimento de 347K. Diante disso, o vidro foi utilizado pois atende bem a pelo menos uma das características exigida do fluxo a ser utilizado: tem temperatura de amolecimento menor que as temperaturas de fusão das ligas em estudo, o que garante que o fluxo envolve completamente a amostra antes que ocorra a fusão das mesmas.

3.3 Aplicação da Técnica de Fluxo

Amostra de aproximadamente 2 g da liga junto com um fluxo a base de P_2O_5 – SnO – SnF_2 foram colocados em cadinho de quartzo (diâmetro interno de 10mm e altura

de 60mm) e submetida a ciclos de aquecimento, até uma temperatura de 50K acima da temperatura de fusão de cada liga em estudo e resfriamento até próximo de 90K.

Após colocar a amostra e o fluxo no cadinho, cuidados especiais foram tomados ao inserir o termopar, de modo que este não ficasse afastado da amostra, pois uma vez afastado, este coletava dados referente a um material amorfo (fluxo) e registrava os dados em forma de curva de resfriamento sem inflexões.

Outro teste foi feito protegendo a ponta do termopar com um protetor de quartzo, mas, não verificou-se influência nas curvas de resfriamento, e então, descartou-se a utilização deste protetor.

Adicionou-se inicialmente mais ou menos 50% do fluxo ao cadinho, em seguida a amostra e por final fluxo restante. A quantidade de fluxo adicionada ao cadinho não foi quantificada, mas baseado em uma porção que após amolecimento encobrisse completamente a amostra (2g).

Foram ensaiadas em média 6 amostras de cada uma das composições do sistema Pb-Sn estudadas, das quais foram tomadas apenas as amostras que apresentaram maior e menor super-resfriamento, para comparar a influência do nível de super-resfriamento na morfologia das amostras.

Considerando que uma maximização da taxa de resfriamento é desejável e que a vida útil do forno pode ser comprometida com os ciclos aquecimento-resfriamento contínuos, o sistema experimental é concebido de tal maneira que o forno possui uma base onde é fixado o cadinho e que pode ser transladado verticalmente. Assim, o resfriamento se dá sem o resfriamento do forno, mas sim pelo abaixamento desta base, expondo ao ar o cadinho com a amostra. O aquecimento para o próximo ciclo fusão/solidificação se dá pelo levantamento desta base, resultando em rápido aquecimento (Figuras 3.2 e 3.3).

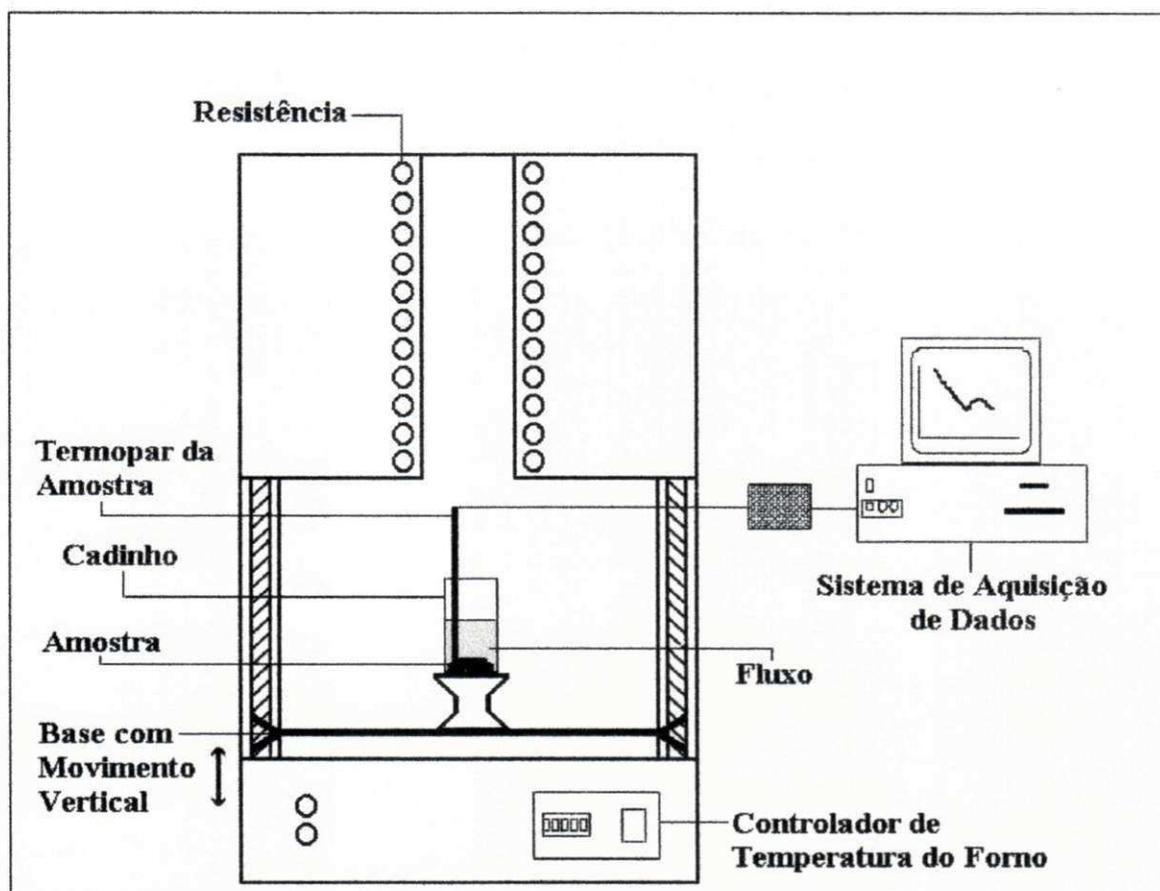


Figura 3.2 – Detalhes do sistema experimental

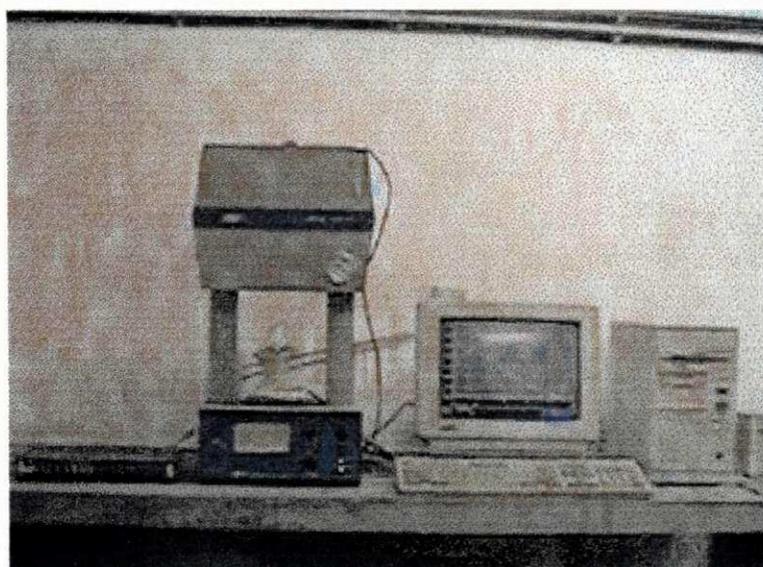


Figura 3.3 – Forno tipo mufla vertical de aquecimento resistivo e sistema de aquisição de dados

Para medida de temperatura foi utilizado um termopar tipo J (cobre-constantan) com isolamento mineral de $\phi = 1,5$ mm, o qual foi imerso diretamente na amostra para que se possa ter o registro da temperatura com fidelidade. A temperatura de nucleação foi detectada pela inflexão da curva temperatura versus tempo de resfriamento, causada pela liberação do calor latente de solidificação (recalescência).

O monitoramento da temperatura e a aquisição de dados durante o experimento foi feita por um sistema de aquisição computadorizado (SAD). A Figura 3.4 mostra uma curva obtida pelo SAD.

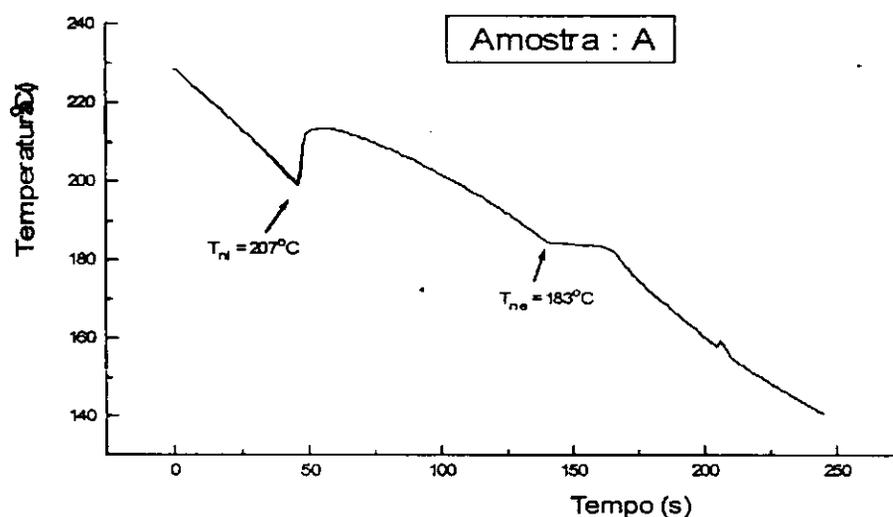


Figura 3.4 – Curva de resfriamento tempo x temperatura mostrando a nucleação das fases.

A caracterização microestrutural das amostras solidificadas a partir do estado super-resfriado, foram feitas via microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras foram cortadas utilizando uma serra de ourives, embutidas em resina de cura à frio.

A preparação das amostras para a análise metalográfica, foi feita pelos métodos convencionais de metalografia, ou seja, lixamento e polimento. No lixamento trabalhou-se com lixadeira manual, sob fluxo de água pura, na seguinte seqüência de lixas de granulações 220 à 1200. As regras de desbaste para o lixamento manual, por se tratar de

um material dúctil foram realizados por deslizamentos em um único sentido, com giros de 180° intermitentes do amostra, em toda a etapa de lixamento uma leve pressão foi aplicada.

Na etapa de polimento foi feita com tecido sintético de camurça e abrasivo de alumina com granulometria de 0.6, 0.04 e 0.02 micra.

Não foi necessário atacar as amostras, pois devido a grande diferença de densidade dos metais usados, a microscopia de varredura permitiu uma observação via elétrons retroespalhados.

3.4 Ensaios com Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC)

Para avaliar a teoria da nucleação não-recíproca no sistema Pb-Sn foi utilizado um calorímetro diferencial de varredura (DSC), modelo 429 da Netzseh – Seratesau Smbh.

Amostras de aproximadamente 0,05g foram colocadas em um cadinho de alumina e aquecida até 723K à uma taxa de 10 K/min, e posteriormente resfriada a uma taxa de 40 K/min, sob condições de atmosfera inerte de Argônio. O DSC foi utilizado nesses experimentos por permitir um controle preciso das taxas de aquecimento e resfriamento, e uma determinação precisa da temperatura de nucleação.

No Apêndice A se encontram todas as curvas de resfriamento obtidas pelo DSC.

CAPÍTULO 4

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Níveis de Super-resfriamento

A Tabela 4.1 mostra o nível de super-resfriamento da fase primária, (ΔT_1), e o nível de super-resfriamento do eutético, ΔT_e , obtidos para as ligas Pb-Sn. As curvas de resfriamento para as ligas hipo-eutéticas e hiper-eutéticas apresentaram duas temperaturas de nucleação, uma da fase primária, T_{n1} , e a outra da transformação eutética, T_{ne} . A liga de composição eutética apresentou apenas uma temperatura de nucleação, que foi a da transformação eutética, T_{ne} . A temperatura de nucleação da fase primária, T_{n1} , e do eutético, T_{ne} , foram obtidas das inflexões das curvas de resfriamento. As curvas de resfriamento dessas ligas estão apresentadas no apêndice B. O nível de super-resfriamento da fase primária ΔT_1 corresponde diferença entre a temperatura de fusão (T_f) e temperatura de nucleação da fase primária (T_{n1}), o nível de super-resfriamento do eutético ΔT_e é obtido pela diferença entre a Temperatura eutética (T_e) e temperatura de nucleação do eutético (T_{ne}).

Tabela 4.1- Resultados de super-resfriamentos obtidos para as ligas do sistema Pb-Sn.

LIGAS Pb-Sn (% em peso de Sn)	T _L (K)	T _e (K)	Amostras	T _{nl} (K)	T _{ne} (K)	$\Delta T_1 = T_L - T_{nl}$ (K)	$\Delta T_e = T_e - T_{ne}$ (K)
25	538	456	A	537	448	1	8
			B	537	443	1	13
45	498	456	A	497	449	1	7
			B	496	427	2	29
61,9 (eutética)	-	456	A	-	450	-	6
			B	-	433	-	23
75	469	456	A	449	450	20	6
			B	443	443	26	13
90	488	456	A	480	456	8	0
			B	472	456	16	0

Observa-se na Tabela 4.1 que existem 2 (duas) amostras para cada composição das ligas utilizadas, que correspondem as amostras que apresentaram maiores e menores valores de super-resfriamento das amostras ensaiadas para cada composição estudada.

Para as ligas de composição hipo-eutéticas (25% e 45%), nenhum aumento no nível de super-resfriamento para a fase primária (ΔT_1) da amostra A para a amostra B foi observado. Entretanto, pôde-se observar um aumento no nível de super-resfriamento do eutético (ΔT_e) nessas ligas. Para a liga de composição eutética (61,9%), um aumento significativo do nível de super-resfriamento (ΔT_e) da amostra A para a amostra B foi observado. Diferentes das ligas de composição hipo-eutéticas, para as ligas de composição hiper-eutéticas (75% e 90%), um aumento do nível de super-resfriamento da fase primária

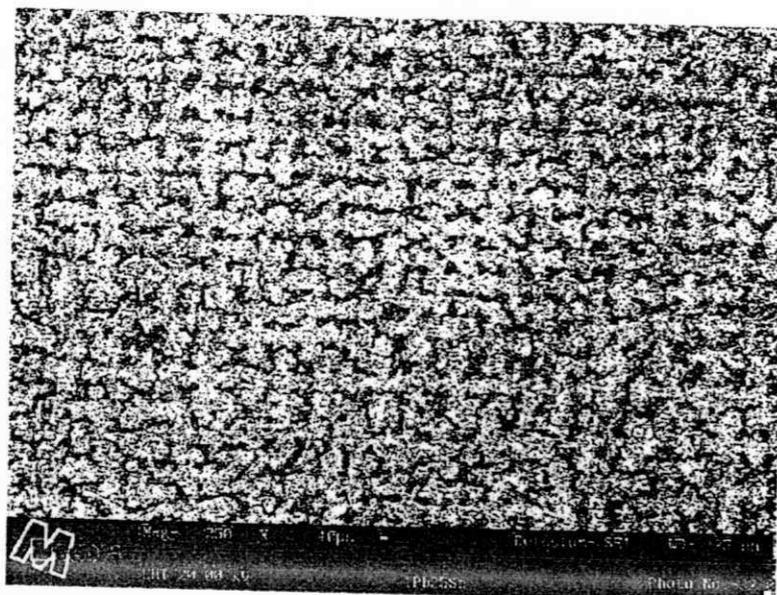
(ΔT_1) da amostra A para a amostra B foi observado, enquanto que apenas para a liga com composição de 75%, foi observado um aumento do nível de super-resfriamento do eutético (ΔT_e).

4.2 Microestruturas de Solidificação

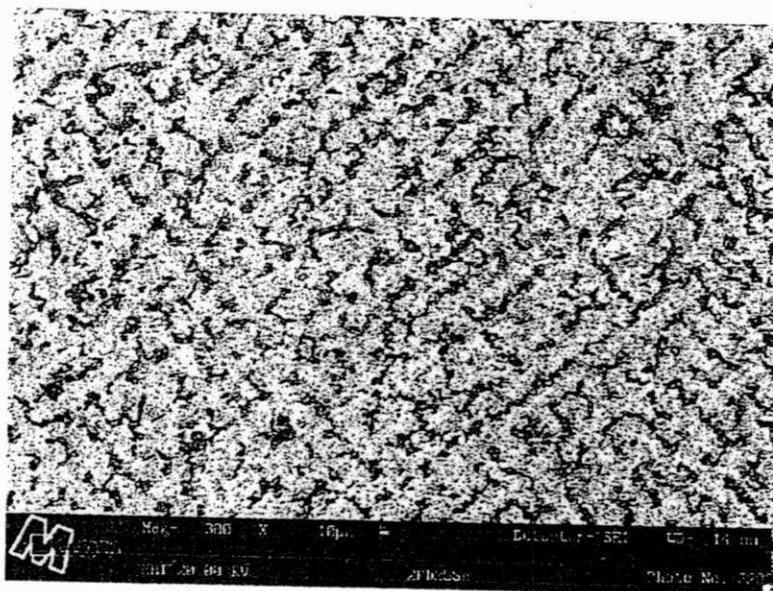
4.2.1 Ligas de Composição Hipo-eutética

As ligas de composição hipo-eutéticas, com 25%Sn e 45%Sn, apresentaram uma microestrutura constituída de dendritas da fase primária ricas em Pb (fase clara) e o constituinte eutético interdendrítico, como pode ser observado nas Figuras 4.1 e 4.2.

Para as ligas com 25%Sn e 45%Sn, não foi observado nenhuma mudança microestrutural na morfologia das dendritas da fase primária Pb devido os baixos níveis de super-resfriamentos obtidos (ΔT_1), não sendo o suficiente para provocar alterações significativas na morfologia da fase primária dessas ligas. Entretanto, nas ligas com 25%Sn e 45%Sn, o eutético interdendrítico apresentaram morfologia de eutético anômalo, consequência do nível de super-resfriamento (ΔT_e) obtido, como mostram as Figuras 4.3 e 4.4. Observou-se ainda que com o aumento do nível de super-resfriamento do eutético interdendrítico de 7 para 29 graus para a liga com 45%Sn, além de apresentar a morfologia de eutético anômalo, apresentou-se mais refinado, como mostra a Figura 4.4.

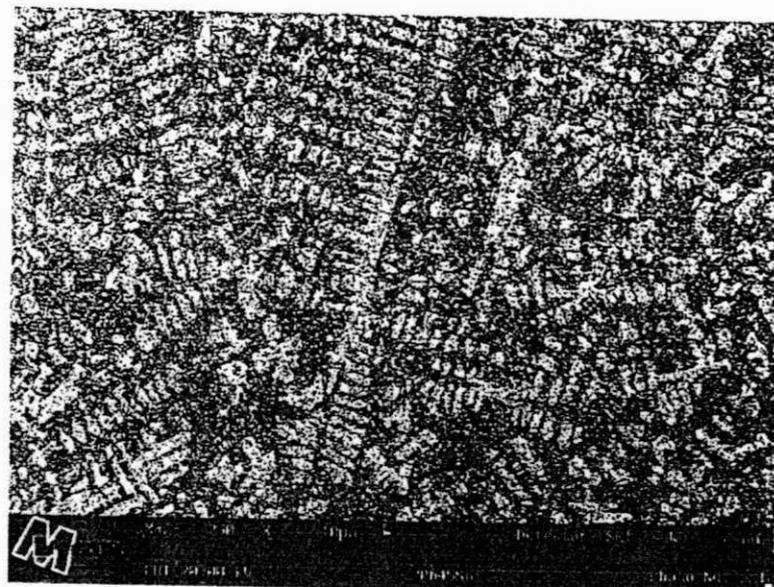


(a)

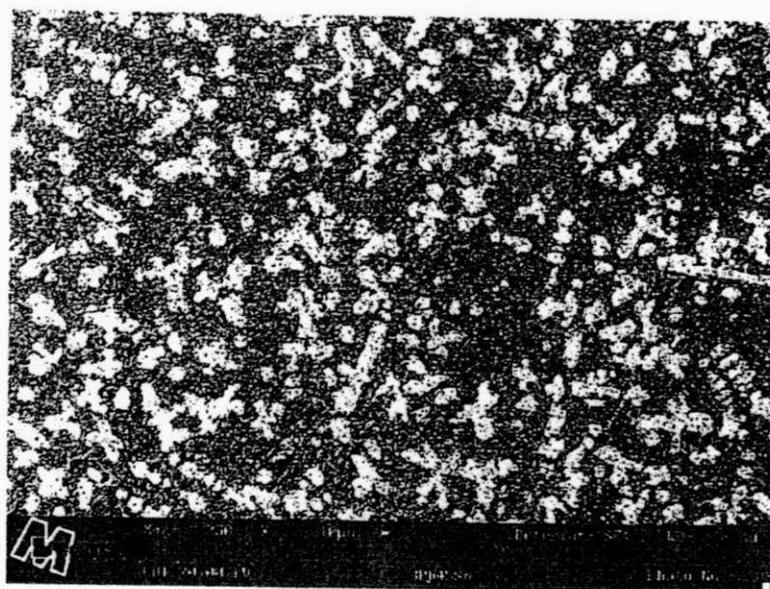


(b)

Figura 4.1- Microestruturas das amostras da liga de composição hipoeutética com Pb-25%Sn. (a) Amostra A, $\Delta T_1 = 1$ K, (b) Amostra B, $\Delta T_1 = 1$ K.

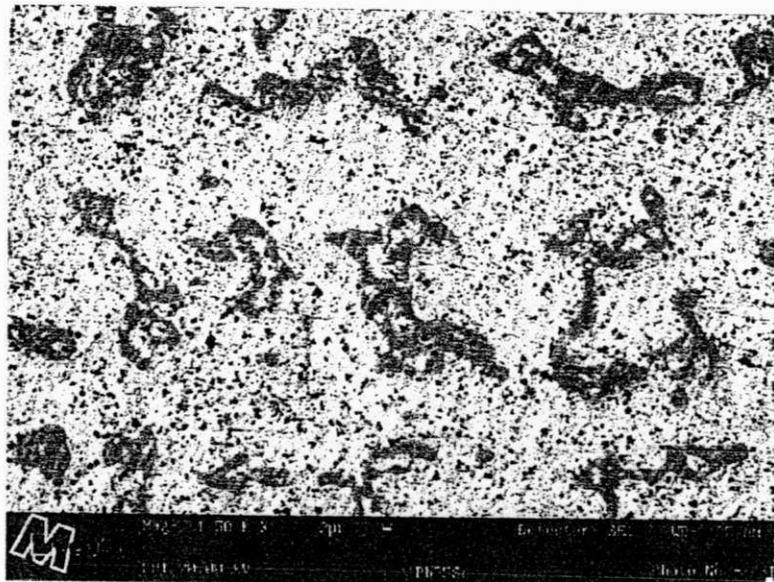


(a)

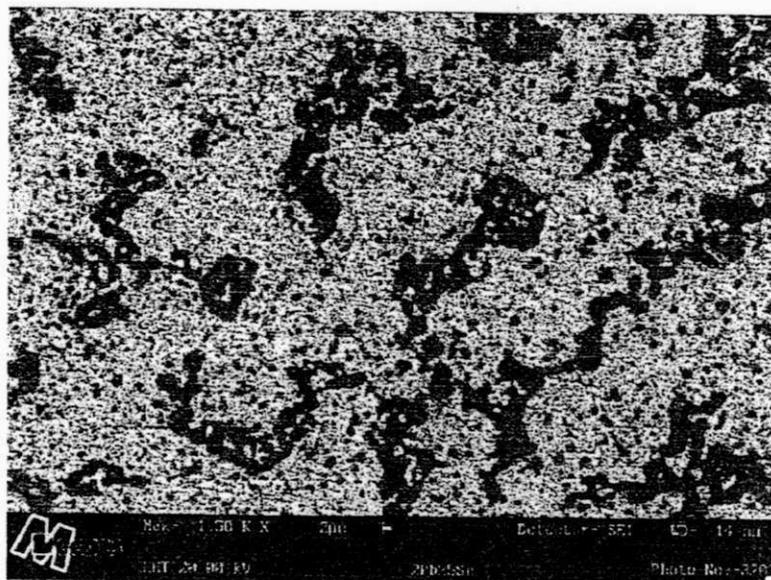


(b)

Figura 4.2- Microestruturas das amostras da liga de composição hipo-eutética com Pb-45%Sn. (a) Amostra A, $\Delta T_1 = 1$ K; (b) Amostra B, $\Delta T_1 = 2$ K.

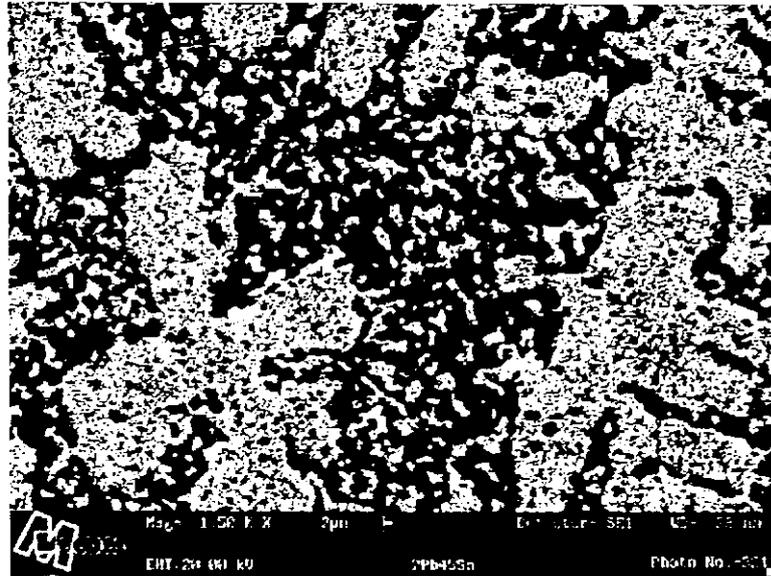


(a)

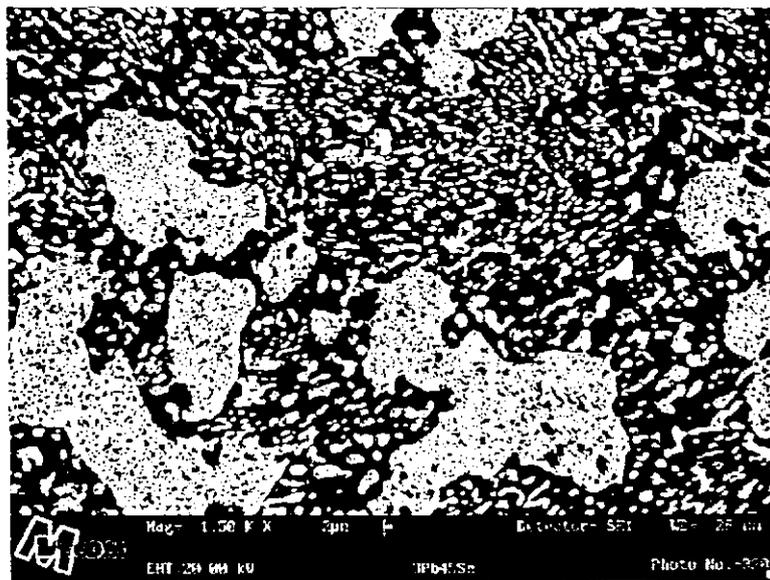


(b)

Figura 4.3- Microestruturas das amostras da liga de composição hipo-eutética com Pb-25%Sn mostrando a morfologia do eutético interdendrítico. (a) Amostra A, $\Delta T_e = 8$ K; (b) Amostra B, $\Delta T_e = 13$ K.



(b)



(b)

Figura 4.4- Microestruturas das amostras da liga de composição hipo-eutética com Pb-45%Sn mostrando a morfologia do eutético interdendrítico. (a) Amostra A, $\Delta T_e = 7$ K; (b) Amostra B, $\Delta T_e = 29$ K.

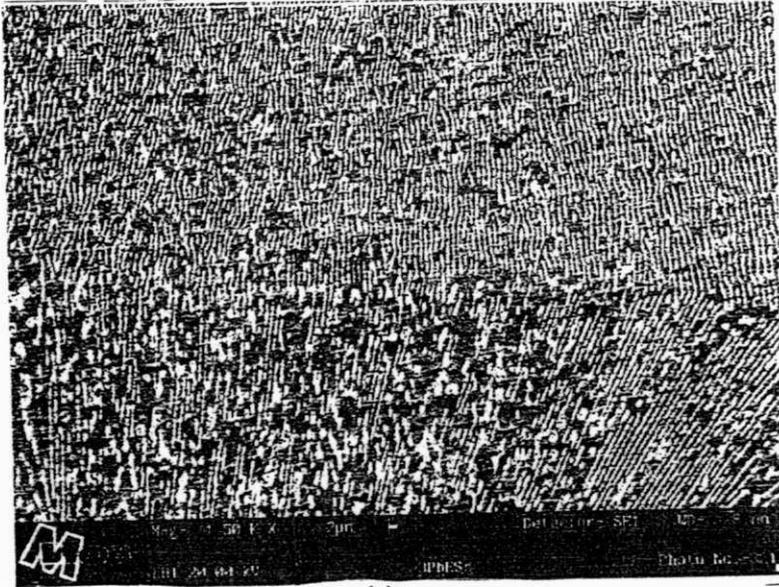
4.2.2 Ligas de Composição Eutética

A Figura 4.5 mostra a microestrutura das amostras super-resfriadas, onde a fase clara é rica em Pb e a fase escura é β Sn. Observa-se uma mudança na morfologia quando o nível de super-resfriamento aumenta. Quando o nível de super-resfriamento é em torno de $\Delta T = 6$ K, o eutético lamelar é a única morfologia que cresce com espaçamento lamelar da ordem de 1micra. Quando o super-resfriamento aumenta para $\Delta T = 23$ K, apenas a morfologia de eutético anômalo é observada.

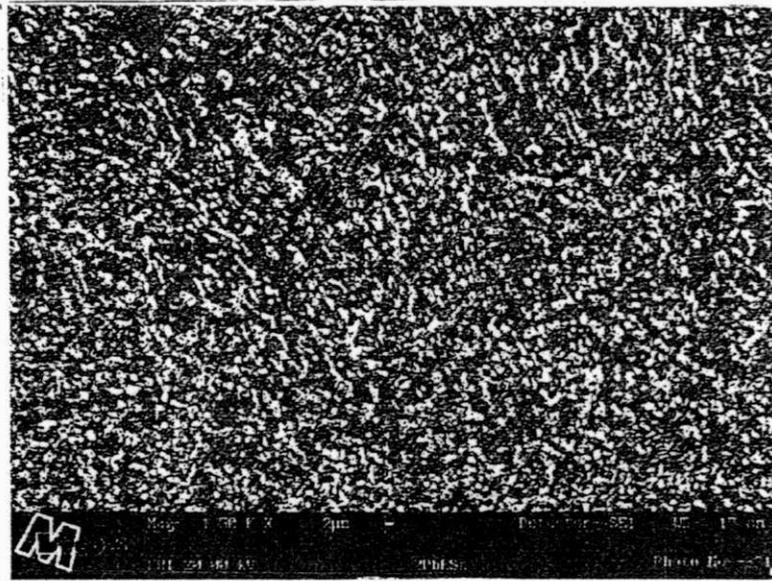
Observa-se na microestrutura da amostra A da liga de composição eutética que a morfologia do eutético é completamente lamelar quando o super-resfriamento (ΔT_e) é de 6 graus (Figura 4.5a), enquanto na microestrutura do eutético da amostra A da liga hipoeutética de composição Pb-45%Sn a morfologia do eutético apresenta-se completamente anômalo quando o super-resfriamento (ΔT_e) é de 7 graus (Figura 4.4a).

Diante disso, podemos concluir que existe no sistema Pb-Sn um super-resfriamento crítico para o eutético interdendrítico, ΔT_e^* , onde: se o super-resfriamento crítico for menor ou igual a 6 graus, $\Delta T_e^* \leq 6$ K, a morfologia de eutético lamelar é a única microestrutura que cresce, e se o super-resfriamento crítico for maior que 6 graus, $\Delta T_e^* > 6$ K, eutético anômalo é a morfologia que predomina na microestrutura.

A formação de eutético anômalo é sempre acompanhado por uma recalescência marcante, enquanto que eutético lamelar cresce induzido apenas por uma baixa recalescência.



(a)



(b)

Figura 4.5- Transição microestrutural do eutético com o aumento do super-resfriamento. (a) $\Delta T_e = 6$ K, apresenta uma morfologia completamente lamelar; (b) $\Delta T_e = 23$ K, apresenta uma morfologia completamente anômala.

Isso é comprovado pelas curvas de resfriamento das amostras apresentadas nas Figura 4.6, e justifica a suposição de que a morfologia de eutético anômalo é típico de um processo de solidificação rápida, enquanto eutético lamelar forma em condições de solidificação lenta (Wei, B., *et. al.*, 1993). Esse fenômeno tem sido observado para uma grande variedade de sistemas eutéticos como Ag-Cu (Powell, G. L. F., 1965; Jones H., 1982, e Walder, H., & Ryder, P. L., 1993), Al-Cu (Mueller, B. A. & Perepezko, J., 1988), Ni-Sn (Kattamis, T. Z., & Flemings, 1970; Wu, Y., *et. al.*, 1988), Co-Sb e (Wei, B. & Herlach, D. M., 1993), Co-Sn (Wei, B., *et. al.*, 1993), Nb-Al (Leonhardt, M., *et. al.*, 1997) e Ni-Si (Leonhardt, M., *et. al.*, 1999). A explicação desse fenômeno está no fato de que para uma liga eutética super-resfriada, uma maior quantidade de energia interfacial é armazenada na estrutura eutética lamelar em comparação com o ganho de energia de volume (Diferença da energia livre de Gibb's entre o sólido e o fundido super-resfriado). A redução da energia interfacial age como uma força motriz para a atuação do mecanismo de fragmentação, levando a uma transformação da morfologia de eutético lamelar para uma morfologia de eutético anômalo (Herlach, D. M., *et al.*, 1998). Segundo Wei, B. *et. al.* (1993), as possíveis condições necessárias para que a morfologia de eutético anômalo seja a única microestrutura de solidificação são: com o aumento do super-resfriamento (1) a nucleação do eutético pode ocorrer de maneira não-recíproca, ou seja, nenhuma fase influencia na nucleação da outra, não favorecendo o crescimento cooperativo do eutético lamelar e ambas as fases Pb e βSn são capazes de nuclear independentemente; e (2) o número de grãos eutéticos anômalos e suas velocidades de crescimento sejam suficientemente altas para provocar a fragmentação das lamelas.

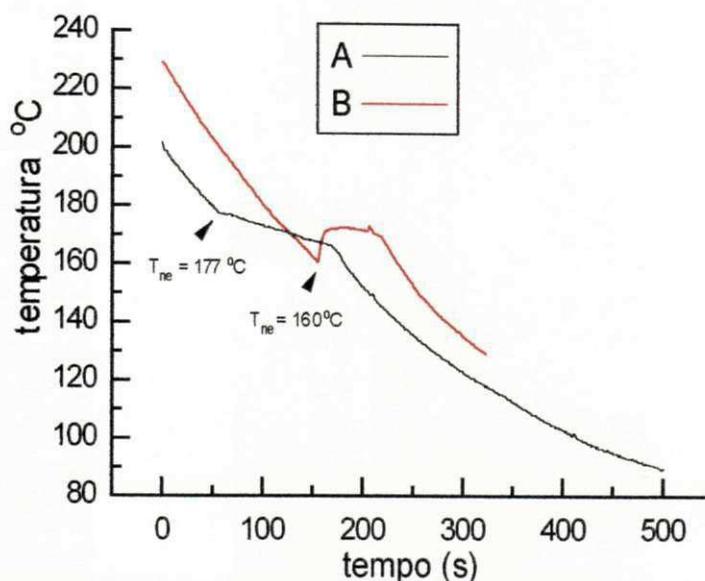


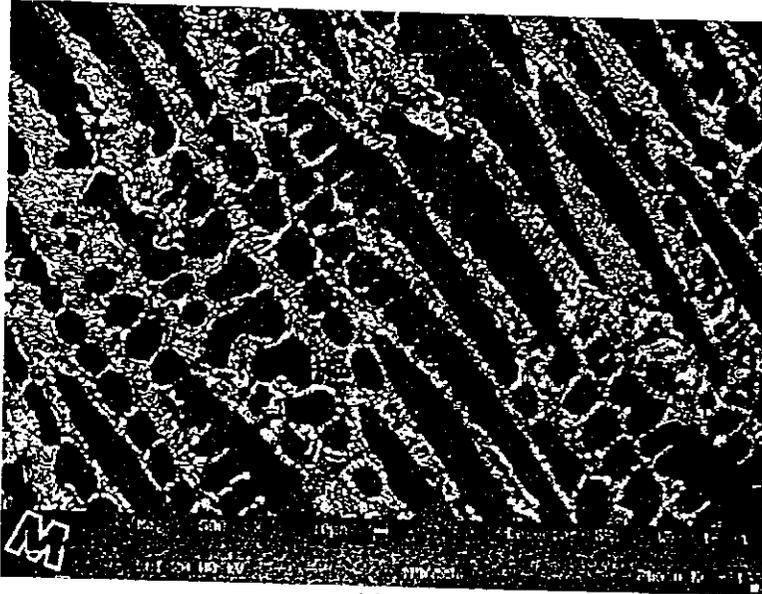
Figura 4.6- Curvas de resfriamento das amostras da liga eutética.

4.2.3 Ligas de Composição Hiper-eutética

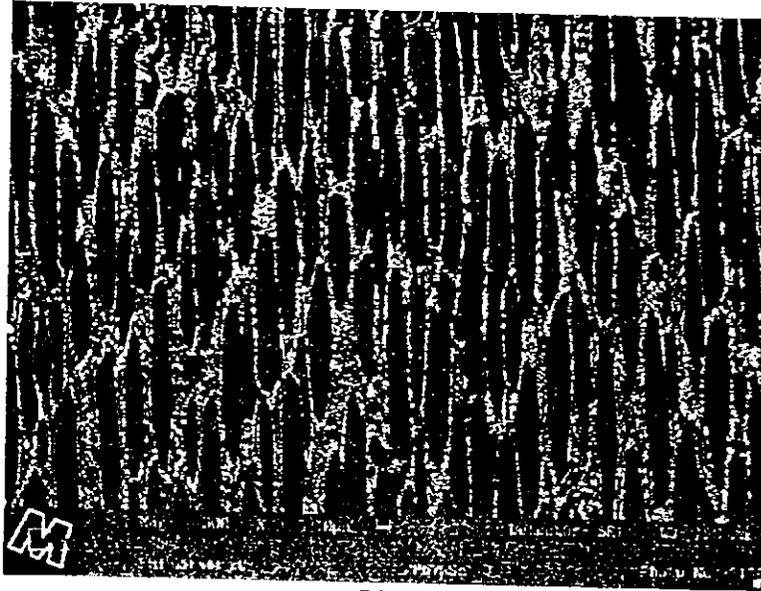
A liga de composição hiper-eutética com 75%Sn apresentou uma microestrutura constituída de dendritas de fase primária de β Sn (fase escura) e o constituínte eutético interdendrítico, e a liga de composição hiper-eutética com 90%Sn apresentou uma microestrutura constituída de “dendritas-equiaxiais” β Sn (fase escura) e o constituínte eutético interdendrítico.

Observou-se que, tanto para a liga com composição de 75%Sn como a liga com composição de 90%Sn, um refino microestrutural das dendritas da fase primária β Sn quando o super-resfriamento da fase primária (ΔT_1) aumentou, como pode ser observado nas Figuras 4.7 e 4.8. Para a liga com **composição de 75%Sn** as amostras que obtiveram um nível de super-resfriamento da fase primária β Sn de 20 e 26 graus, apresentaram uma espessura média dos braços dendríticos da ordem de 20 μ m e 15 μ m respectivamente (Figura 4.7). Para a liga com **composição de 90%Sn** as amostras que obtiveram um nível

de super-resfriamento da fase primária βSn de 8 e 16 graus, apresentaram um diâmetro médio das “dendritas-equiaxiais” da ordem de $40\mu\text{m}$ e $20\mu\text{m}$ respectivamente

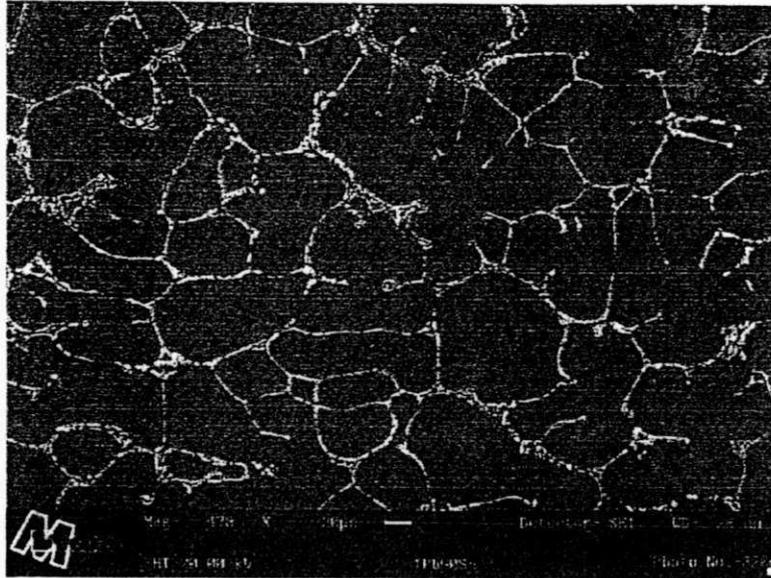


(a)

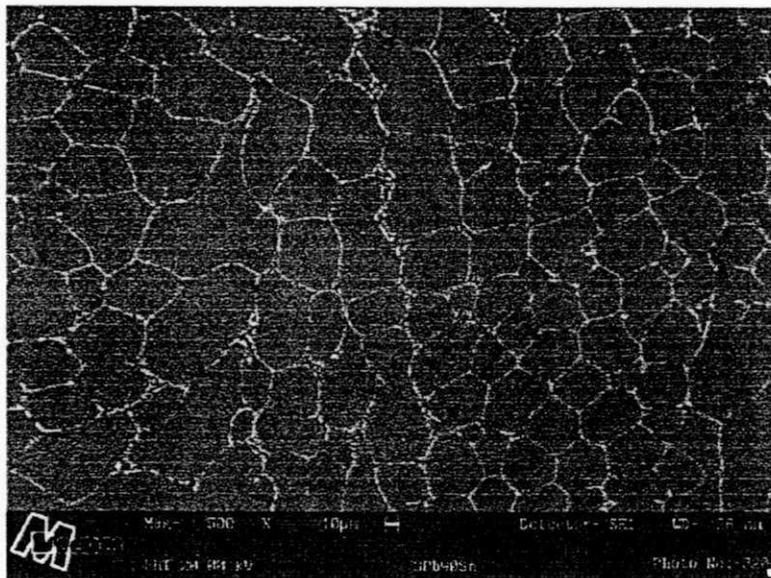


(b)

Figura 4.7- Microestruturas das amostras da liga de composição hiper-eutética com Pb-75%Sn. (a) Amostra A, $\Delta T_1 = 20$ K; (b) Amostra B, $\Delta T_1 = 26$ K.



(a)



(b)

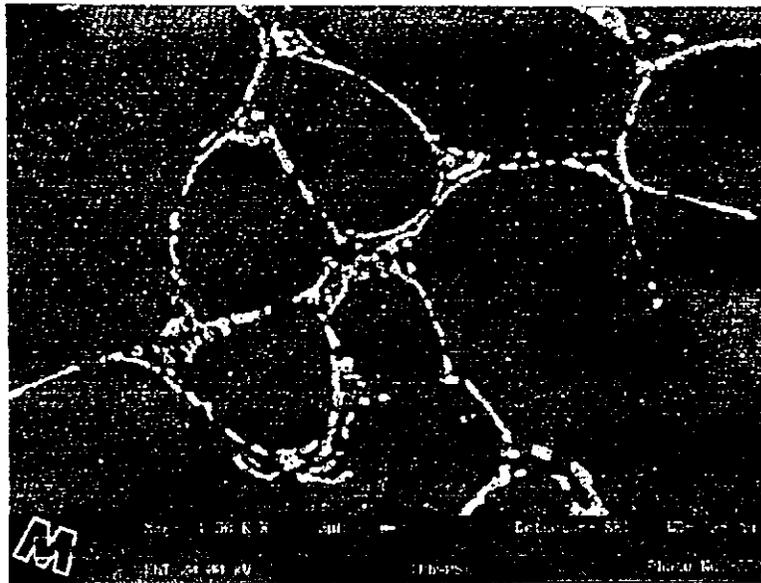
Figura 4.8- Microestruturas das amostras da liga de composição hiper-eutética com Pb-90%Sn. (a) Amostra A, $\Delta T_1 = 8$ K; (b) Amostra B, $\Delta T_1 = 16$ K.

Resultados da literatura (Wei, B. & Herlach, D. M., 1994, Wei, B. & Herlach, L. F., 1997) mostraram que com o aumento do nível de super-resfriamento, mais rápido é o crescimento das fases no estágio inicial de solidificação e, conseqüentemente, o resultado é uma microestrutura com morfologia mais refinada. Existe alguns mecanismos para explicar o refinamento dendrítico em ligas super-resfriadas, que são (Abbaschian, G. J. & Munitiz, A., 1979): recristalização devido a tensões internas na amostra e/ou discordâncias; refusão dendrítica durante o processo de recalescência e fragmentação dendrítica provocada pela rápida velocidade de crescimento.

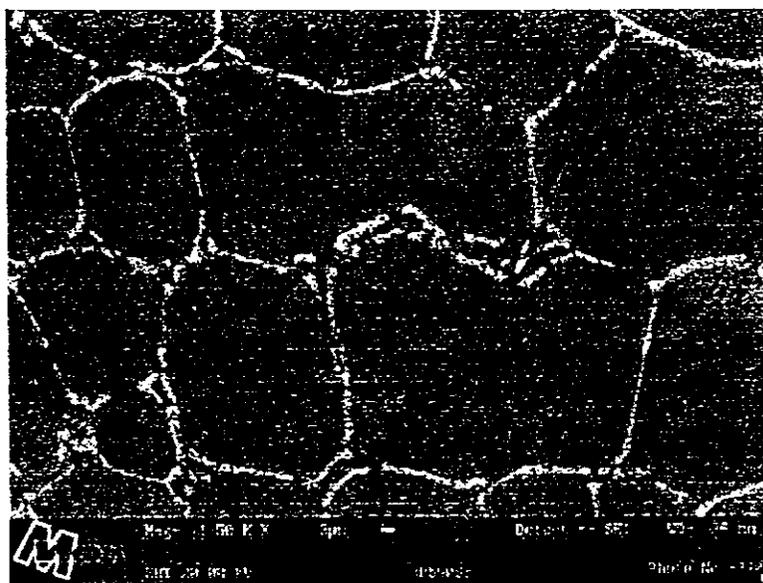
Alguns trabalhos (Wei, B. & Herlach, D. M., 1994, Wei, B. & Herlach, L. F., 1997) tem reportado refinamento dendrítico em amostras super-resfriadas e atribui a fragmentação dendrítica ser o mais provável mecanismo para explicar esse fenômeno. Isto significa que, a rápida velocidade de crescimento das dendritas no estágio inicial de solidificação leva a formação de uma estrutura não-estável morfologicamente, provocada por uma força motriz causada pela energia interfacial sólido/líquido. Esta suposição pode ser encarada como verdadeira pelo fato que a morfologia de amostras altamente super-resfriadas apresentam sempre um refinamento dendrítico ou a formação de “dendritas-equiaxiais” (Wei, B. & Herlach, L. F., 1997).

Para a liga de 90%Sn não foi observado nenhuma mudança microestrutural na morfologia do eutético interdendrítico devido não ser observado nenhum super-resfriamento (ΔT_e) para esse constituinte, como pode ser observado nas Figuras 4.9. Já para a liga de 75%Sn observou-se uma mudança na morfologia quando o nível de super-resfriamento aumenta. Observa-se na Figura 4.10 que a morfologia do eutético é completamente lamelar quando o super-resfriamento (ΔT_e) é de 6 graus, enquanto que a morfologia do eutético apresenta-se completamente anômalo quando o super-resfriamento (ΔT_e) aumenta para 13 graus. Isto vem confirmar o que foi discutido anteriormente que

existe uma super-resfriamento crítico no sistema Pb-Sn onde acontece a transição de eutético lamelar para eutético anômalo.



(a)



(b)

Figura 4.9 - Microestruturas das amostras da liga de composição hiper-eutética com Pb-90%Sn mostrando a morfologia do eutético interdendrítico. (a) Amostra A, $\Delta T_e = 0$ K; (b) Amostra B, $\Delta T_e = 0$ K.



(a)



(b)

Figura 4.10- Microestruturas das amostras da liga de composição hiper-eutética com Pb-75%Sn mostrando a morfologia do eutético interdendrítico. (a) Amostra A, $\Delta T_e = 6$ K; (b) Amostra B, $\Delta T_e = 13$ K.

4.3- Avaliação da Teoria da Nucleação Não-Recíproca

A Tabela 4.2 e a Figura 4.11 mostram os resultados dos níveis de super-resfriamento obtidos dos ensaios realizados com o Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC) para as ligas hipo e hiper-eutéticas do sistema Pb-Sn. Os resultados indicam que uma conduta de nucleação não-recíproca é observada para o sistema Pb-Sn. Só para relembrar, a conduta de nucleação não-recíproca significa que a primeira fase age como um efetivo sítio catalítico para nucleação heterogênea para a outra fase, mas o inverso não acontece. Observa-se que para todas as amostras de composição hipo-eutéticas (25% e 45%Sn), onde Pb é a fase pró-eutética, os níveis de super-resfriamento obtidos foram superiores aos obtidos para as amostras de composição hiper-eutética (75% e 90%Sn), onde β Sn é a fase pró-eutética.

Tabela 4.2- Resultados de super-resfriamentos obtidos do DSC para as ligas do sistema Pb-Sn.

Ligas Pb-Sn (% em peso de Sn)	T_1 (K)	T_e (K)	T_{n1} (K)	T_{ne} (K)	ΔT_{n1} (K)	ΔT_{ne} (K)
25	529	456	525	438	4	18
45	498	456	490	429	8	27
75	469	456	450	447	19	9
90	488	456	471	447	17	9

onde: T_e é a temperatura eutética, T_{n2} é a nucleação da segunda fase e ΔT_{n2} é o super-resfriamento da segunda fase.

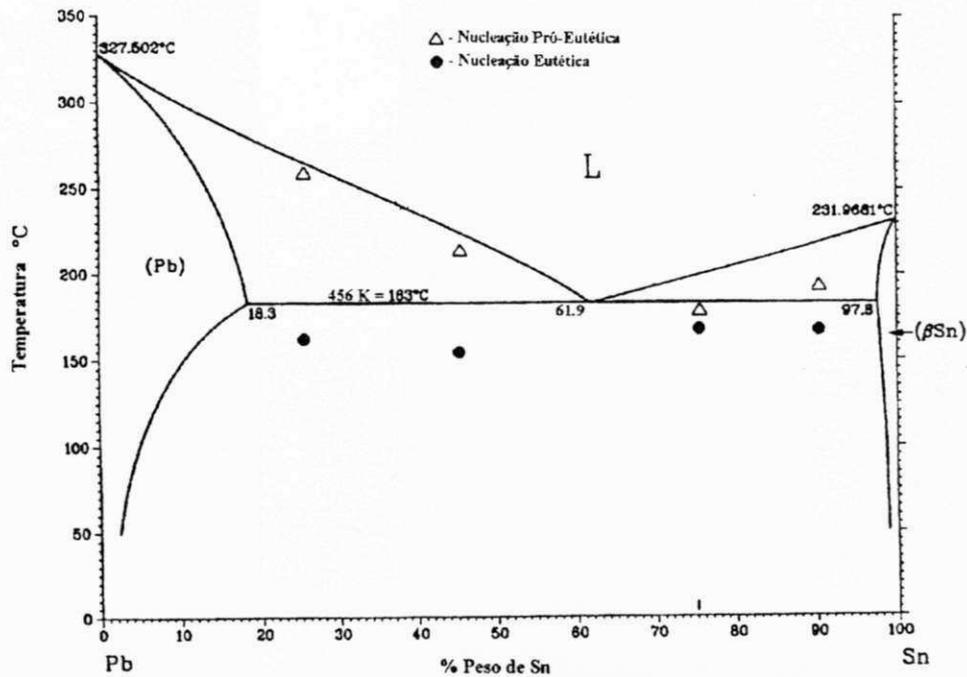


Figura 4.11- Temperaturas de nucleação pro-eutética e eutética para ligas do sistema Pb-Sn.

Levando em consideração a Figura 2.5 reproduzida abaixo, a energia interfacial de uma nucleação catalítica (γ_{SM}) pode ser considerada como parte da força motriz para solidificação, enquanto que a energia interfacial entre o sólido e o líquido (γ_{SL}) é considerada uma barreira para a nucleação. Em outros trabalhos (Anderson, I. E., 1982; Sundquist, B. E. & Mondolfo, L. F., 1961) observou-se que um aumento em γ_{SM} tenderá diminuir o ângulo de molhamento, θ , do embrião nucleado, enquanto um aumento de γ_{SL} tenderá aumentar θ . Disto deduz-se que metais que tenham uma alta energia interfacial sólido/líquido (altos θ) são difíceis nuclear e tenderão ser um bom agente nucleante. Para metais com baixa energia interfacial sólido/líquido (baixo θ) são facilmente nucleados e agirão como pobres agentes nucleantes.

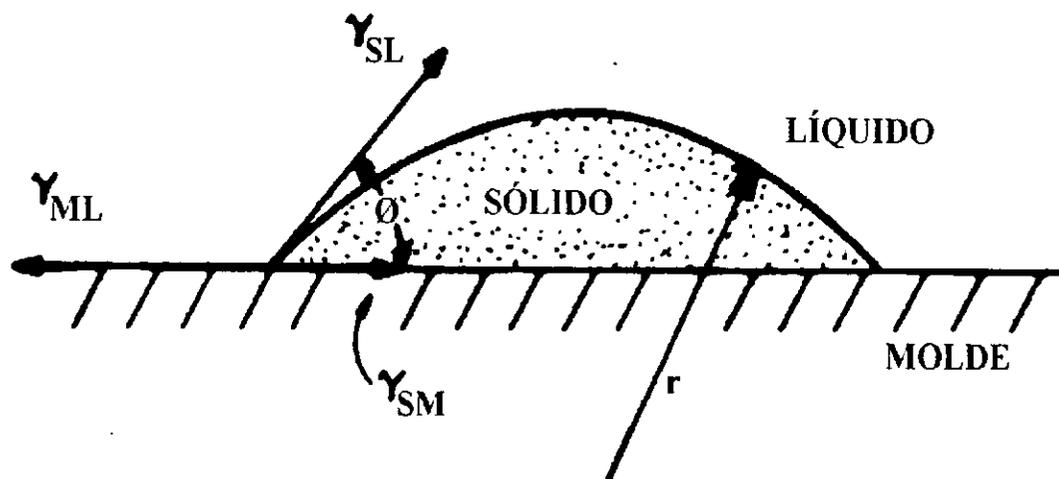


Figura 2.5 - Formação de um núcleo a partir de um substrato e sua associação com as energias interfaciais envolvidas.

Para o sistema Pb-Sn, a relação entre a energia interfacial e a habilidade nucleante pode ser verdadeiramente observada. Os resultados da Tabela 4.2 e Figura 4.11 revelam que para o estanho (Sn), que tem uma tensão superficial sólido-líquido maior ($\gamma_{SL} = 70,6 \text{ mJ/m}^2$) (Perepezko, J. H., *et. al.*, 1977) nucleia com altos super-resfriamentos, mas atua como um bom agente nucleante para a fase Pb. Já o chumbo (Pb), com uma tensão interfacial sólido-líquido menor ($60,8 \text{ mJ/m}^2$) (Lange, N. A., 1970), nucleia com menores níveis de super-resfriamento, mas em compensação não atua como um bom agente nucleante para a fase βSn .

Esses resultados comprovam a teoria da não-reciprocidade anteriormente discutida, onde diz que em um sistema eutético onde a fase que tem um menor valor de tensão superficial sólido-líquido nucleia com altos níveis de super-resfriamentos, mas atua como um bom agente nucleante da segunda fase, que nucleia com baixos super-resfriamentos, e a fase com maior valor de tensão superficial sólido-líquido nucleia com baixos super-resfriamentos, e não é um bom agente nucleante da segunda fase, que nucleia com altos super-resfriamentos.

A comprovação experimental dessa teoria já foi observada para vários outros sistemas de ligas tais como Bi-Cd (Ojha, S. N. & Anantharaman, T. R., 1982), Pb-Cd (Merry, G. A. & Reiss, H., 1984), Sn-Bi (Castro, W. B., 1997), Pb-Sb (Sundquist, B. E., & Mondolfo, L. F., 1961) e Al-Zn (Bluni, S. T., *et. al.*, 1995). Em sistemas eutéticos foi observado que a microestrutura eutética é normal quando a fase primária é um bom nucleante da segunda fase, e a microestrutura eutética é degenerada quando a fase primária não é um bom nucleante da segunda fase (Merry, G. A. & Reiss, H., 1984).

A explicação para isto é que, sendo a primeira fase um bom nucleante, a segunda fase nucleará com um baixo super-resfriamento e a microestrutura do eutético será muito próxima do equilíbrio, enquanto que a primeira fase não sendo um bom nucleante, a segunda fase nucleará com um alto super-resfriamento e a microestrutura eutética terá características diferentes do equilíbrio. Isto pôde ser observado em nossas microestruturas, onde todas as ligas de composição hipo-eutética, onde a fase primária é o Pb, obtiveram a morfologia do eutético totalmente anômala (Figuras 4.3 e 4.4), e para as ligas de composição hiper-eutética, onde a fase primária é o β Sn, obtiveram a morfologia do eutético totalmente lamelar (Figuras 4.9 e 4.10), com exceção da amostra B de composição Pb-75%Sn.

CAPÍTULO 5

5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, chegamos as seguintes conclusões:

1 - O fluxo utilizado, devido suas propriedades, apresentou um comportamento satisfatório na aplicação da técnica de fusão em fluxo para ligas do sistema Pb-Sn;

2 - Existe no sistema Pb-Sn um super-resfriamento crítico do eutético interdendrítico, ΔT_e^* , onde acontece a transição de eutético lamelar para eutético anômalo. Quando $\Delta T_e^* \leq 6$ K, eutético lamelar é a única morfologia microestrutural, e se $\Delta T_e^* > 6$ K, eutético anômalo é a morfologia que predomina na microestrutura;

3 - Para as ligas de composição hiper-eutéticas, o aumento do nível de super-resfriamento da fase primária provocou um refino microestrutural nas dendritas presentes. Para a liga com composição 75%Sn as amostras que obtiveram um nível de super-resfriamento da fase primária β Sn de 20 e 26 graus, apresentaram uma espessura média dos braços dendríticos da ordem de 20 μ m e 15 μ m respectivamente, e para a liga com composição de 90%Sn as amostras que obtiveram um nível de super-resfriamento da fase

primária βSn de 8 e 16 graus, apresentaram um diâmetro médio das “dendritas-equiaxiais” da ordem de $40\mu\text{m}$ e $20\mu\text{m}$ respectivamente;

4 - A avaliação da teoria da nucleação não-recíproca mostrou que o estanho (Sn) é um bom nucleante para o chumbo (Pb) e o inverso não aconteceu. Isto porque a fase que foi um bom nucleante (Sn), tem uma tensão superficial sólido-líquido maior ($\gamma_{sl} = 70,6 \text{ mJ/m}^2$) que a tensão superficial sólido-líquido da fase que foi um pobre nucleante (Pb) ($\gamma_{sl} = 60,8 \text{ mJ/m}^2$).

CAPÍTULO 6

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados e conclusões a que chegamos no presente trabalho, vale a pena apresentar algumas sugestões para trabalhos futuros:

1 - Aplicar a Técnica de Fluxo em outros sistemas de baixa temperatura de fusão, utilizando como fluxo o vidro fluoreto usado neste trabalho ou pesquisar outros fluxos mais adequados;

2 - Fazer uma análise quantitativa das fases presentes nas amostras estudadas para verificar a influência do super-resfriamento na concentração dessas ligas;

3 - Utilizar microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Microdifração de Raios-X na caracterização das ligas hiper-eutéticas estudadas para se ter uma conclusão mais precisa se o chumbo (Pb) ficou ou não em solução sólida super-saturada nas dendritas de estanho (Sn) com o aumento do super-resfriamento.

4 - Avaliar a teoria da nucleação não-recíproca em outros sistemas eutéticos, para se ter uma idéia mais ampla do seu comportamento.

CAPÍTULO 7

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aaronson, H. I. & Lee, J. K. – “Lectures on the Theory of Phase Trans.” – vol. 83, (1982).
- Abbaschian, G. J. & Munitz, A., “Effects of supercooling on solute distribution Nd microstructures”, p. 23-48, 1979.
- Anderson, I. E., “Solidification catalysis in metals and alloys”, Ph.D. Thesis, University of Wisconsin, Madison, 1982.
- Becker, R. – Proc. Phys. Soc., 52 (1940) 71, citado em (Herlach, D. M., 1994).
- Bingbo, W. ; Gencang, Y. & Zhou, Y. - “High undercooling and rapid solidification of Ni-32,5%Sn eutetic alloy” - Acta Metall., vol. 39, p. 1249, 1991.
- Bluni, S. T.; Notis, M. R. & Marder, A. R., “Nucleation characteristic and Microstructure in Off-eutectic Al-Zn Alloys”, Acta Metall., Vol. 43, No. 5, pp. 1775-1782, (1995).
- Boettinger, W. J., “Eutectic solidification and formation of metallic glasses”, Proceedings of the Second International Conference on Rapid Solidification Processing, Virginia, USA, 2:50-55, 1980.
- 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.
- Cantor, B. & Doherty - Acta Met., vol. 27, p. 33, 1979, citado em (Aaronson, H. I. & Lee, J. K., 1982).
- Caram, R., “Influência da convecção no crescimento de ligas eutéticas fibrosas”, Tese de Livre Docência, UNICAMP, 1993.
- Castro, W. B.; Politi, F. S. & Kiminami, C. S. "Super-Resfriamento de Metais Puros: O Estado da Arte", Anais do 46-º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metais, São Paulo-SP, v.3, p. 823, 1991.
- Castro, W.B.; Dias, M. F. e Kiminami, C. S., “Refino de grão em ligas cobre-oxigênio super-resfriadas”, Anais do 10º CBECIMAT, Vol. II, p. 710, 1992.
- Castro, W. B., “Solidificação de ligas Sn-Bi super-resfriadas pela técnica de fluxo, UFSCar - São Carlos - SP, 1997.

- Christian, J. H., "The theory of transformation in metals and alloys" – Pergamon Press Ltda. Headington Hill Hall, Oxford, 1975, Capitulo 10.
- Chu, M.C.; Shiohara, Y.; Flemings, M. C., "Solidification of highly undercooled Sn-Pb alloys droplets" - Metall. Trans. A, vol.15A, p. 1303, 1984,
- Cooper, K. P. Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, p. 107, 1982, citado em (Kelton, K. F., 1991).
- Coutinho, T, de A, "Metalografia de Não-Ferrosos: Análise e Prática" Editora Edgard Blucher, São Paulo - SP - 1980.
- Crosley, P. B., in the "The solidification of metals", 110, Iron and Steel Institute, vol. 15, 1967.
- Devaud, G. & Turnbull, D. "Undercooling of molten silicon" - Appl. Phys. Lett., vol. 46, p. 844, 1985.
- Fehling, V.J & Schiel, E., "Untersuchung der unterkühlbarkeit von metallschemelzen", Z. Metallkunde, Vol. 45, p. 593, 1962.
- Gillessen, F., in "Containerless undercooling and solidification of pure metals", Herlach, D. M., Annu. Rev. Mat. Sci., vol. 21, p. 23, 1991.
- Hay-Yang, B.; Zhi-Cjeng, Q.; Ying-Fan, X. & Wen-Kui, W., "Experimenton containerless solidification of Pd-Ni-P alloy in receivable satellite" - Chinese Science Bulletin, vol.6, p. 36, 1991.
- Herlach, D. M.; Willnecker, 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.
- Herlach, D. M., - "Non-equilibrium solidification of undercooled metallic melts", Materials Science and Engineering, R12:177-272, 1994.
- Herlach, D. M., Barth. M. & Goetzinger, M., "Mechanism of formation of the anomalous eutectic structure in rapidly solidified Ni-Si, Co-Sb and Ni-Al-Ti alloys", Acta mater., Vol.46, No. 5, p 1647-1665. 1998.
- Hollomon, J. H. & Turnbull, D., "Solidification of Lead-tin alloys droplets"- Journal of Metals, p. 803, 1951.
- Hunt, J. T. & Jackson, K. A "Binary eutectic solidification", Trans. Of the Metallurgical Society of AIME, Vol. 236, p. 843, 1966.
- Ishihara, K. N.; Maeda, M. & Shingu, P. H., "The nucleation of metaestable phases from undercooled liquids", Acta Metall., vol. 33, p. 2113, (1985).

- Ivantsov, G. P., Dokl. Akad. Nauk SSSR, vol. 58, p. 567, 1947, citado em (Trivedi, R., *et al.*, 1986).
- Jackson, K. A., "Mechanism of growth liquid metals and solidification", Cleveland, Ohio, American Society Metals, p. 174, 1958.
- Jones, H., "Rapid solidification of metals and alloys" - The Institute of Metallurgists, Monograph N° 8, London, 1982.
- Jones, B. L., Metall. Trans., 1971
- Kane, R. H., "New metastable phases in binary tin alloy systems", Acta Metall., vol. 14, p. 605, 1966.
- Kattamis, T. Z., "Structure of Undercooled Hypoeutectic Cobalto-Tin Alloys", Journal of Materials Science, vol.5, p.531-534, 1970.
- Kattamis, T. Z., "Structure of undercooled hypoeutectic Cobalt-tin alloys" - J. Mat. Sci., p. 531, 1970.
- Kattamis, T. Z. & Skolianos, S., "Grain refinement in bulk undercooled alloys" - Conf.in Rapidly Quenched Metals, vol. 1, p. 54, 1985.
- Kattamis, T. Z., & Flemings, ., Metall. Trans., Vol. 1, p.1449, 1970, citado em (Leonhardt, M., *et al.*, 1997).
- Kelton, K. F., "Crystal nucleation in liquids and glasses" - Solid State Physics, vol. 45, p.75, 1991.
- Kiminami, C. S.; Axmanan, W.; Sahm, P. R., "Solidification of supercooled $Pd_{77,5}Cu_6Si_{16,5}$ bulk sample" - Journal of Materials Science Letters, vol. 8, p. 201, 1989.
- Kiminami, C. S. & Melo, M. C. A., "Undercoolability of cooper bulk sample", J. of Mat. Sci. Lett., vol. 8, p. 1416, 1989.
- Kiminami, C. S.; Albertini, L. B. & Guardia, H. C., "Nucleação e recalescência de Antimônio Super-resfriado", Anais do 11° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - Vol.1, pp. 431-433, 1994.
- Kobayashi, K. F. & Shingu, P. H., "The solidification process of highly undercooled bulk Cu-O melts" - J. of Mat. Sci., vol. 23, p.2157, 1988.
- Kui, H. W.; Greer, A. L. & Turnbull, D., "Formation of bulk metallic glass by fluxing" - Appl. Phys. Lett., vol. 45, 1984.
- Lau, C. F. & Kui, H. W., "On the dendrites and dendritic transition in undercooled germanium" - Acta Metall. mater., vol. 41, p.1999, 1993.

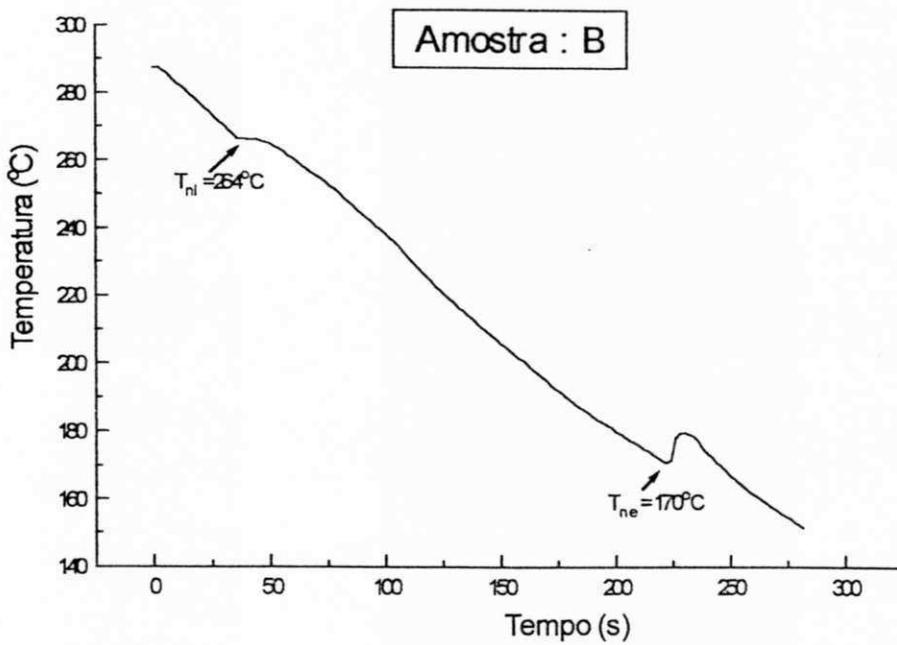
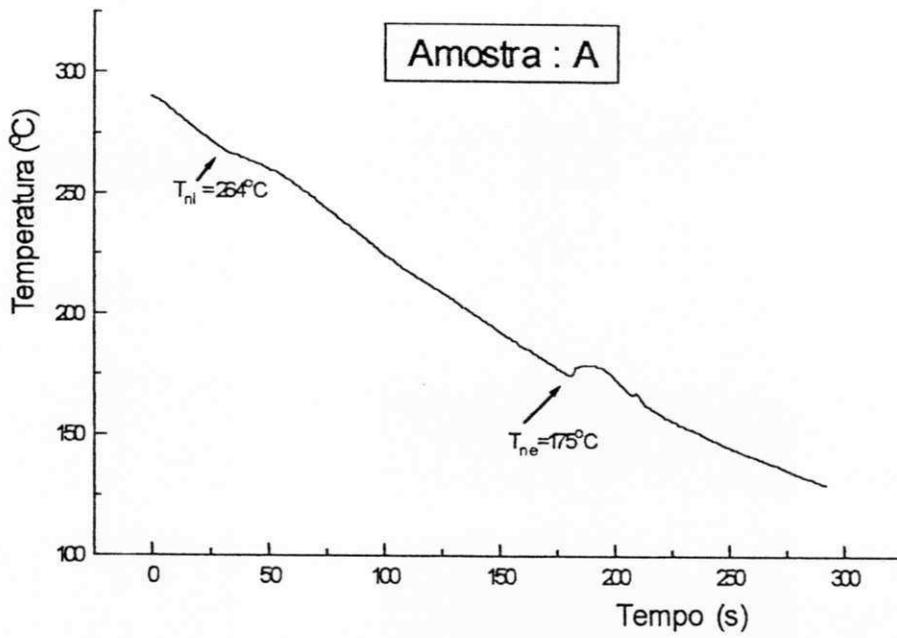
- Langes, N. A., "Lange's Handbook of Chemistry" – McGraw-Hill Book Company, Sec.10, p.262, 1970, USA.
- Leonhardt, M., Hermann, R.; Lindenkreuz, H, G. & Löser, W., "Undercooling and Rapid Solidification Processing of Eutectic Nb-Al Melts" – Proceedings of The 4th Decennial International Conference on Solidification Processing., p. 472-476, 1997.
- Leonhardt, M., Lindenkreuz, H, G., Löser, W. & Eckert, J., "Metaestables phase formation and microstructure evolution from undercooled eutectics melts" - Mat. Sci. Forum., Vols. 312-314, p. 275-280, 1999.
- Ludwing, A.; Wager, I.; Laakmann, J. & Sahn, P. R., "Undercooling of superalloys melts: basic of a new manufacturing technique for single-crystal turbine blades", Materials Science and Engineering, A178, p.299-303, 1994.
- Merry, G. A. & Reiss, H., "Differential thermal analysis and nucleation phenomena" - Acta Metall. vol. 32, p. 1447, 1984.
- Mondolfo, L. F., "Nucleation in eutectic alloys", The Journal of the Australia Institute of Metals, 10(2):169-177, mai. 1965.
- Müller, B. A., dissertação de mestrado, University of Wisconsin, Madison, (1983).
- Mueller, B. A. & Perepezko, J. H., Materials Science Engineering, Vol. 98, p.153, 1988, citado em (Kelton, K. F., 1991).
- Mullins, W. W. & Sekerka, R. F., "Morphological stability of a particle growing by diffusion of heat flow", J. Appl. Phys., vol.34, p. 323, (1963).
- Mullins, W. W. & Sekerka, R. F., "Stability of a planar interface during solidification of a dilute binary alloy", J. Appl. Phys., vol.35, p. 444, (1964).
- Ojha, S. N. & Anantharaman, T. R., "Solidification of undercooled Cadmium-Zinc Eutectic Melt" - Journal of Materials Science, vol. 17, p. 2644, 1982.
- Papapetreou, A., Z. Kristallogr., vol. 92, p. 11, 1936, citado em (Herlach, D. M., 1994).
- Perepezko, J. H., Rasmussen, D. H., Anderson, I. E., Loper Jr., C. R. (1977). "Undercooling of low-melting metals and alloys, Proceedings of the conference on solidification and casting of metals Sheffield". Vol. 1, 169-174.
- 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, p. 169, 1977.
- Perepezko, J. H. ; Galaup, C.; Rasmussen, D. H., "Solidification of highly undercooled liquid metals and alloys" - Proc. of 3rd European Symp. on Material Science in Space, Grenoble, 1979.

- Perepezko, J. H.; Mueller, B. A.; Richmond, J. J.; Cooper, K. P., "Crystallization kinetics in undercooled droplets" - Rapidly Quenched Metals, p. 43, 1985.
- Perepezko, J. H.; Muller, B. A.; Ohsaka, K. - "Solidification of undercooling alloys" - Proc. of the Hume-Rothery Memorial Symposium, 115th Annual Meeting of TMS - AIME., 1986.
- Perepezko, J. H., "kinetics processing in undercooling liquid melts", paper presented at 9th International Conference on Rapidly Quenched and Metastable alloys, Bratislava - Slovakia, 1996.
- Piccone, T. J.; Wu, Y.; Shiohara, Y.; Flemings, M. C., "Solidification of undercooled nickel and nickel-tin alloys" - Proc. Of Conference on Solidification, 1987.
- Podolinsky, V. V. & Taran, Y. N. & Drykin, V. G., "Classification of binary eutectics", Journal of Crystal Growth, Amsterdam, vol. 96, p. 445, 1989.
- Powell, G. L. F., "The Undercooling of Cu- 20 Wt % Ag Alloys", J. Aust. Met., vol. 10, p.223 , 1965.
- Powell, G. L. F., "Heterogeneous nucleation of undercooled silver" - Trans. Metall. Soc. of AIME, p. 1244, 1967.
- Powell, G.L.F. & Hogan, L.M. - "The Undercooling of Cooper and Cooper Oxygen", Trans. AIME , vol. 242 , p.2133 , 1968.
- 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, vol. 22, p.543, 1981.
- Rasmussen, D. H. & Loper, C. R. Jr., "Supercooling observed for droplets of Tin alloys and certain other metals" - Acta Metall., 23, p. 1215, 1975.
- 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 Comitee of Foundry, 1984.
- Shaw, C. M. & Shelby, J. E., "Preparation and properties of stannous fluorophosphate glasses", Phys. and Chem. of Glass, vol. 29, p. 49, 1988.
- Shiohara, Y.; Chu, M. C.; Macisaac, D. G.; Flemings, M. C., "Solidification mechanism of highly undercooled metal alloys" - Inc. Rapidly Solidified Amor-phous and Crystalline Alloys, p. 65, 1982.
- Skolianos, S. ; Chen, M.; Kattamis, T. Z., "Contribution of coarsening to the establishment of grain size in bulk undercooled Ni-Ag alloys" - Proc. of Conference on Solidification, p. 123, 1987.
- Southin, R. T. & Chadwick, G. A., "Heterogeneous nucleation in solidifying metals" - Acta Metall. vol. 26, p. 223, 1978.

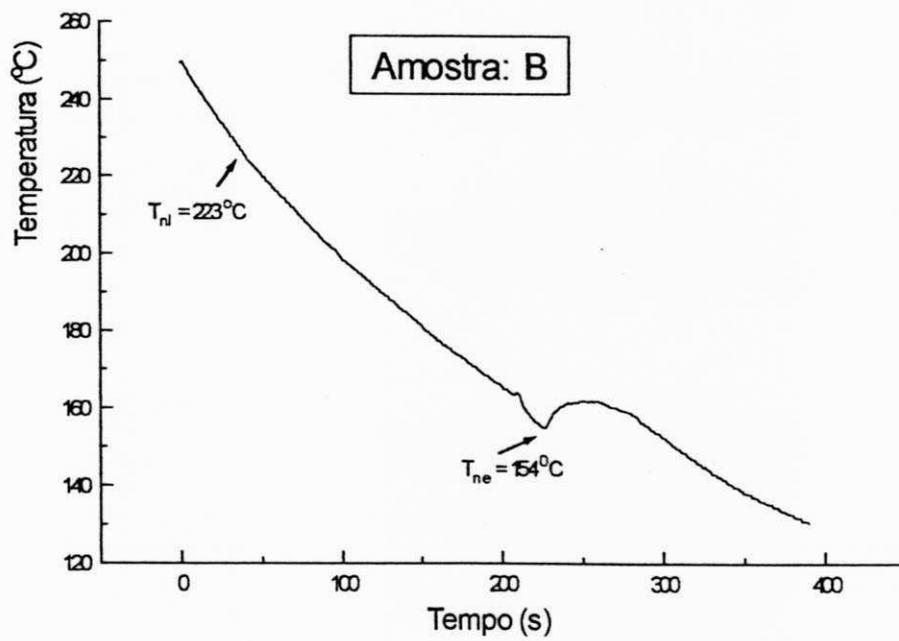
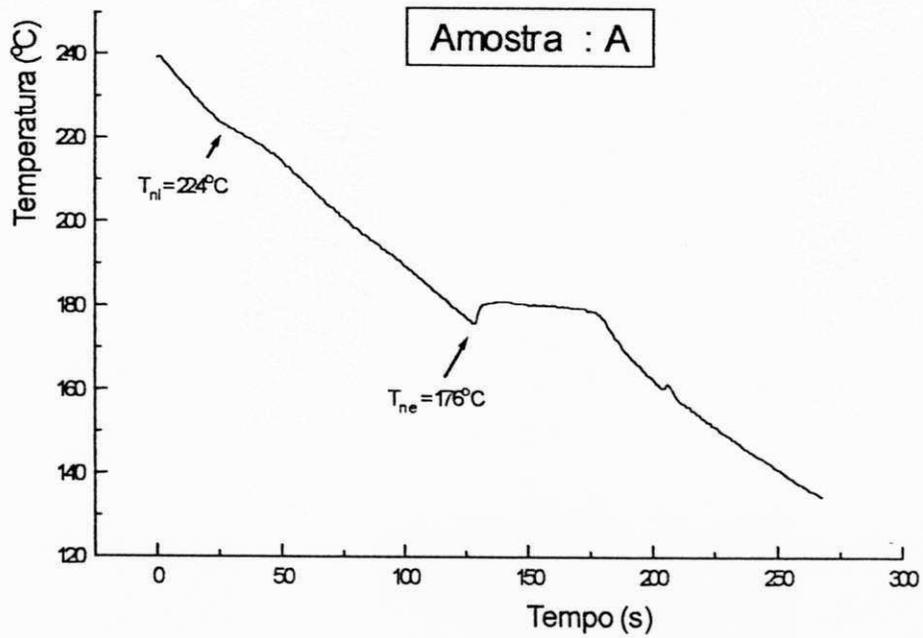
- Sun, L.; Wu, Y. e Wang, W., "Study on Solidification of Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ Alloy by Fluxing Method", a ser publicado.
- Sundquist, B. E. & Mondolfo, L. F., "Heterogeneous nucleation in the liquid-to-solid transformation in alloys", Trans. of the Mett Soc. Of AIME, vol. 221, p. 157, 1961.
- Takahashi, T.; Kudoh, M.; Ohsaka, K. I. & Tanaka, J., "Supercooling Suscetibility of Molten Fe-C alloys with Rare Earth Adition" – Trans. ISIJ, vol. 27, p. 936, 1987.
- Tarshis, L. A ; Walker, J. L. & Rutter, J. W., "Experiments on the solidification strutures of alloy castings" – Metallurgical Transactions, vol. 22, pp. 2589, 1971.
- Thompson, C. V. & Spaepen, F., "On the aproximation of the free energy change on crystalization", Acta Metall., vol. 22, p. 1855, (1979).
- Thompson, C. V. & Spaepen, F., "Homogeneous crystal nucleation in binary metallic melts", Acta Metall., vol. 31, p. 2021, (1983).
- Tiller, W. A.; Jackson, K. A.; Rutter, J. W. & Chalmers, B., "The redistribution of solute atoms during the solidification of Metals", Acta Metall., vol. 1, p. 428, (1953).
- Trivedi, R.; Lipton, J. & Kurz, W., "Morphological stability of a planar interface under rapid solidification conditions", Acta Metall., vol. 34, p. 1663, 1986.
- Turnbull, D. & Ficher, J. C., "Rate of nucleation in condeseed systems", J. Chem. Phys., vol. 17, p. 71, (1949).
- Turnbull, D., "Formation of crystal nuclei in liquid metals" - Journal of Appl. Phys., vol. 21, p. 1022, (1950).
- Turnbull, D. & Cech, R. E., "Microscopic observation of the solidification of small metals droplets" - J. of Applied Physics, vol. 21, 1950.
- Volmer, M. & Weber, A., "Keimbildung in Ubersattigten gebilden", Z. Phys. Chem., 119 (1926) 227.
- Yingfan, X.; Xinming, H. ; Hong, C. & Wenkui, W., "Formation of Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ metallic glass" - J. of Mat. Sci. Letters, vol. 9, p. 850, 1990.
- Walder, H., & Ryder, P. L., - J. of Applied Physics., 1993, citado em (Leonhardt, M., *et al.*, 1997).
- Walker, J. L., "The influ ence of large amounts of undercooling on the grain size of nickel" – Trans. AIME, pp. 845 – 853, 1961.
- Wei, B.; Herlach, D. M.; Feuerbacher, B.; Sommer, F., "Dendritic and eutectic solidification of undercooled Co-Sb alloys" - Acta metall. mater., vol. 41, p.1801,1993.

- Wei, B. & Herlach, D. M., "Rapid dendritic and eutectic solidification of undercooled Co-Mo alloys" - Mat. Sci. and Engineering, p. 1150, 1994.
- Wei, B.; Herlach, D. M. & Sommer, F., - J. Mater. Sci., vol. 12, p.1774,1993. Citado em (Leonhardt, M., *et. al.*, 1997).
- Wei, B. & Herlach, D. M., "dendrite during rapid solidification of Co-Sb alloys" - Mat. Sci. and Engineering, p. 799-803, 1997.
- Wittman, K.; Gorler, G. P.; Otto, G. & Bewersdorff, A.; - "Undercooling of alloys in amorphous matrix" - Microgravity, Q. 1 [3], p. 143, 1991.
- Wu, Y.; Piccone, T. J.; Shiohara, Y. & Flemings, M.. C., - Metall. Trans. A, Vol. 194A, p. 1109, 1988. Citado em (Leonhardt, M., *et. al.*, 1997).

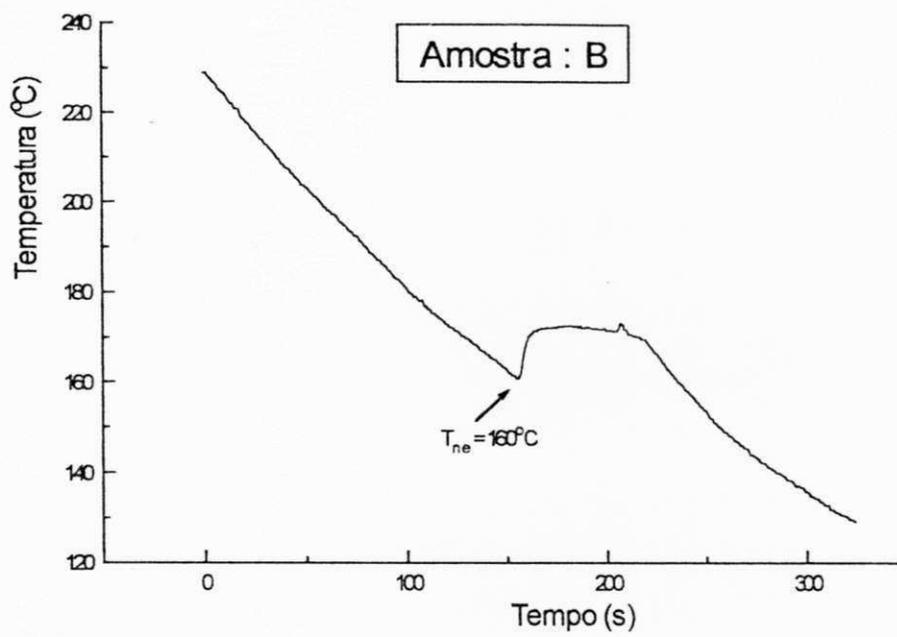
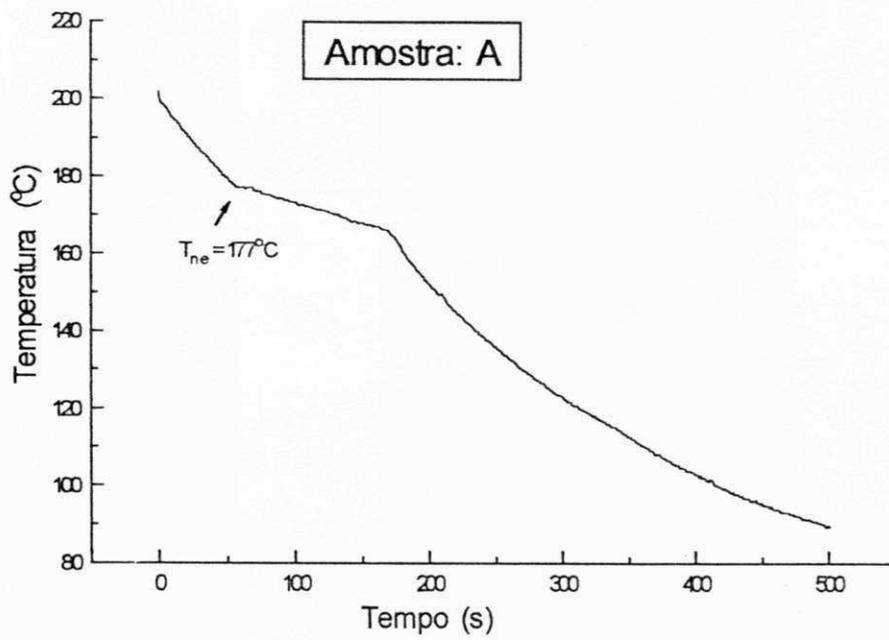
APÊNDICE A



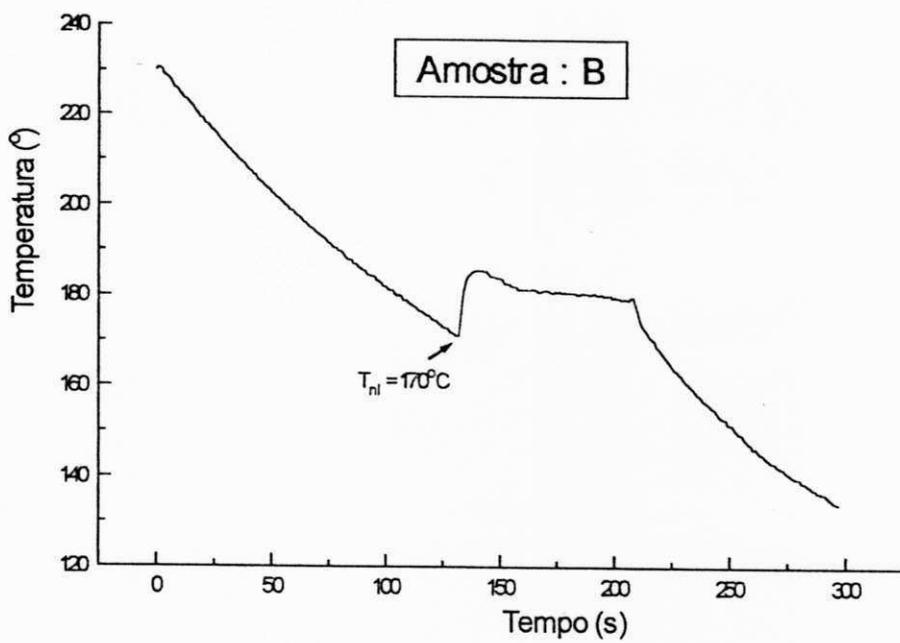
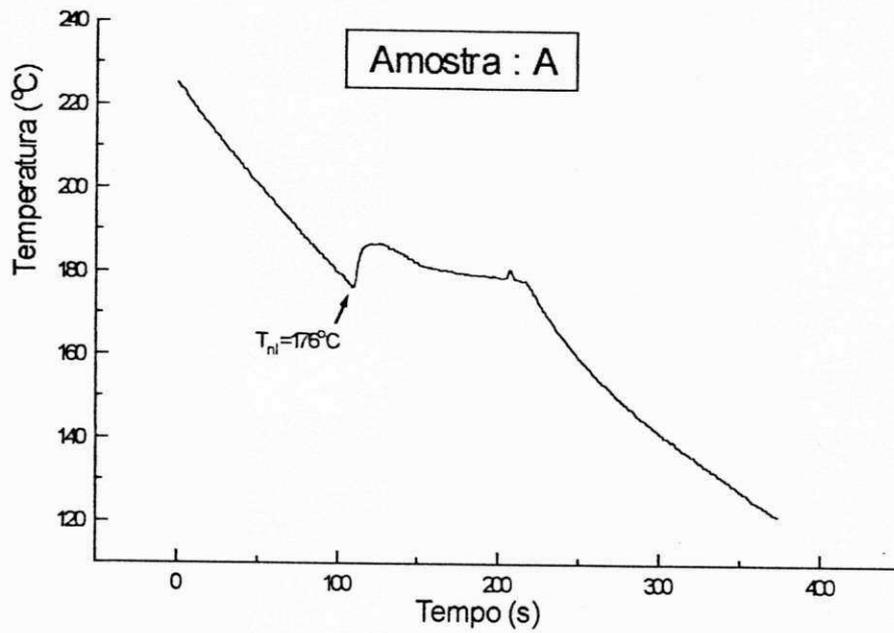
Curvas de resfriamento: Pb-25%Sn:



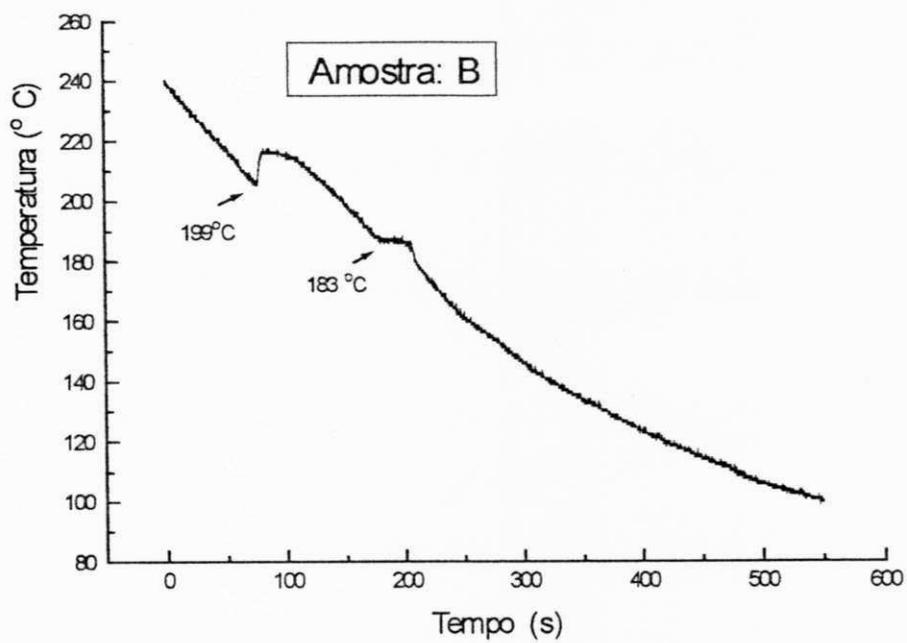
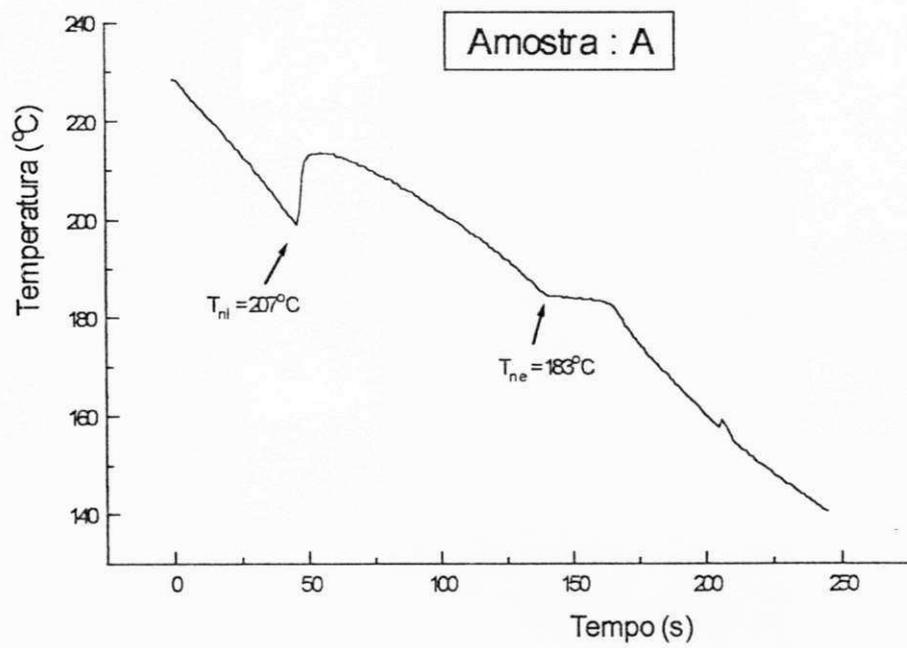
Curvas de resfriamento: Pb-45%Sn:



Curvas de resfriamento: Pb-61,9%Sn (eutética)



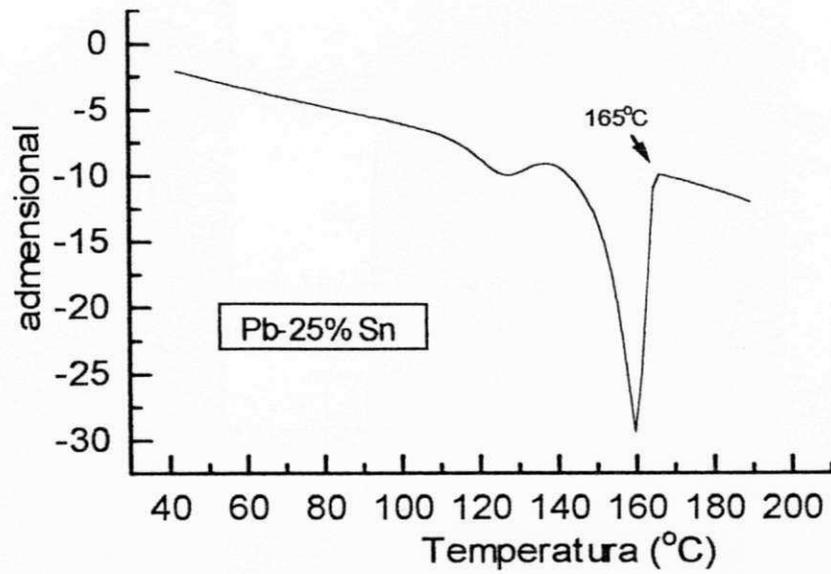
Curvas de resfriamento: Pb-75%Sn



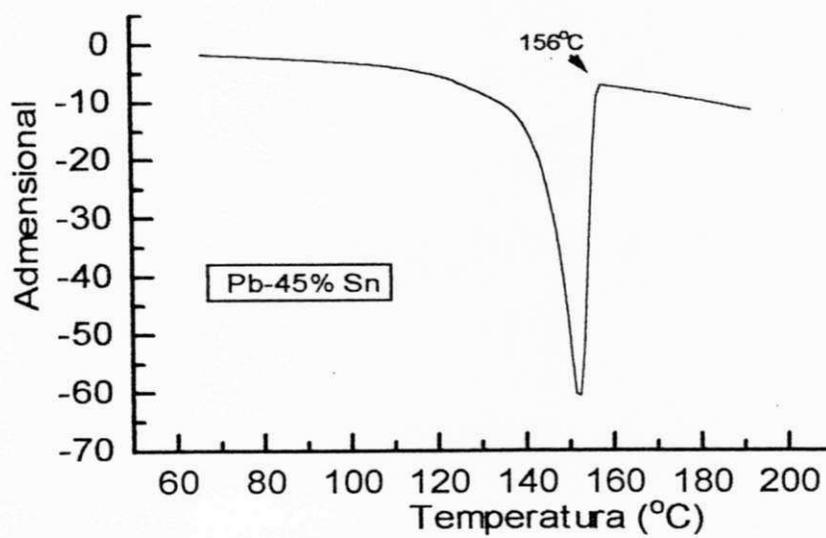
Curvas de resfriamento: Pb-90%Sn

APÊNDICE B

GRÁFICOS DO DSC – RESFRIAMENTO DA SEGUNDA FASE

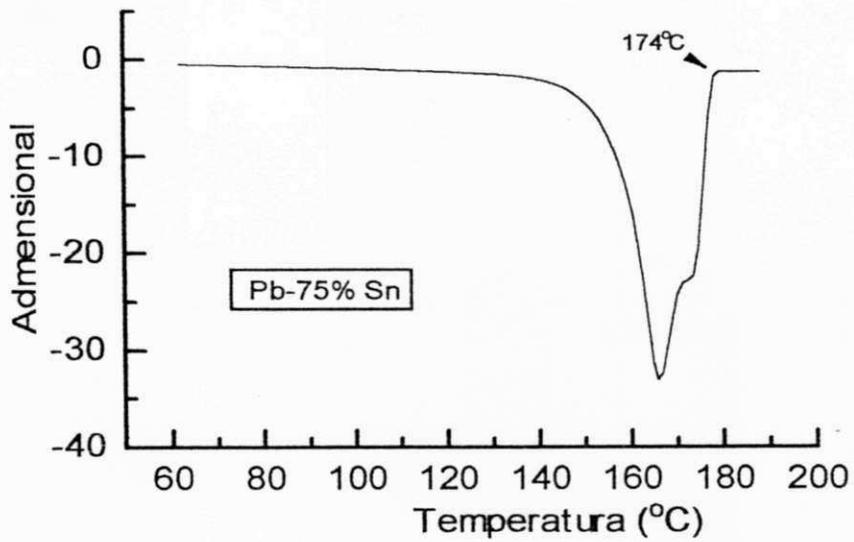


RESFRIAMENTO DA SEGUNDA FASE – Pb-25%Sn

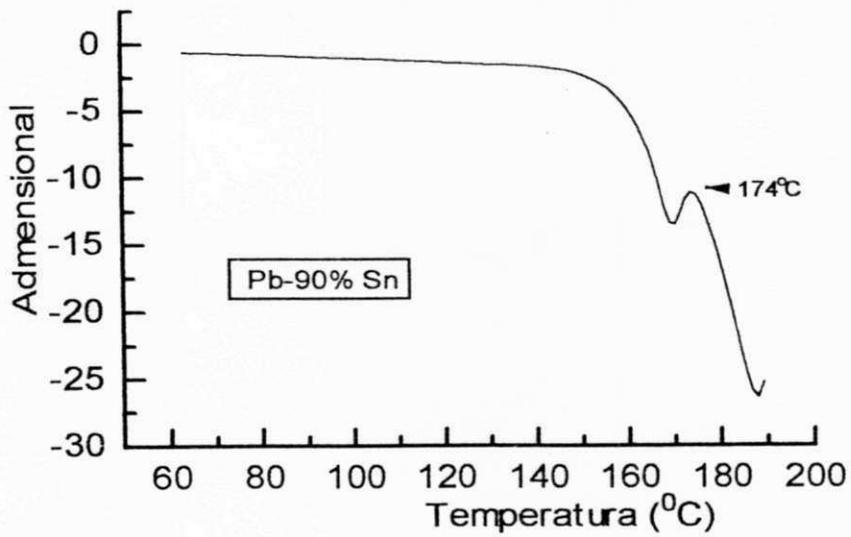


RESFRIAMENTO DA SEGUNDA FASE – Pb-45%Sn

GRÁFICOS DO DSC – RESFRIAMENTO DA SEGUNDA FASE



RESFRIAMENTO DA SEGUNDA FASE – Pb-75%Sn



RESFRIAMENTO DA SEGUNDA FASE – Pb-90%Sn