

## MICROESTRUTURA DA LIGA EUTÉTICA Sn-Pb SUPER-RESFRIADA

**Walman Benício de Castro**

**Manuel de Lucena Maia**

Universidade Federal da Paraíba – Centro de Ciências e Tecnologia – Departamento de Engenharia Mecânica, Caixa Postal 10069, 58109-970, Campina Grande, PB, Brasil.  
E-mail: walman@dem.ufpb.br

### Resumo

A Solidificação Rápida pode ser estabelecida pela aplicação de altas taxas de resfriamento ( $10^2 - 10^6$  K/s) ou pela aplicação de altos níveis de super-resfriamento, os quais ocorrem quando sítios de nucleação heterogênea são reduzidos ou eliminados. Várias técnicas tem sido desenvolvidas com o objetivo de reduzir ou eliminar sítios de nucleação heterogênea como é o caso da técnica de fluxo usada neste trabalho. O objetivo do presente trabalho foi verificar a influência do nível de super-resfriamento na morfologia da liga de composição eutética do sistema Sn-Pb, utilizando a Técnica de Fluxo. Quando o super-resfriamento aumentou de 6 para 23 graus foi observado uma transição na morfologia de eutético lamelar para eutético anômalo. Morfologia de eutético anômalo é típico de um processo de solidificação rápida. Isto mostra que, com o aumento do super-resfriamento, mais rápido é o crescimento das fases presentes no estágio inicial de solidificação, provocando com isso mudanças morfológicas em suas microestruturas.

**Palavras-chave:** Liga eutética Pb-Sn, Super-resfriamento, Solidificação.

### 1. INTRODUÇÃO

O processo de solidificação rápida de metais e ligas metálicas pode produzir estruturas com características bem particulares e de grande interesse tecnológico tais como grãos refinados, estruturas homogêneas sem segregações, soluções sólidas supersaturadas, fases metaestáveis, e estruturas amorfas (Perepezko *et al.*, 1995). Um processo de solidificação rápida pode ser alcançada através da aplicação de altas taxas de resfriamento ( $10^2 - 10^6$  K/s) ou pela imposição de altos níveis de super-resfriamento através da minimização ou eliminação de agentes nucleantes. As técnicas que reduzem os agentes nucleantes com alto potencial catalítico possibilitam a obtenção de altos graus de super-resfriamentos com baixas taxas de resfriamento, da ordem de 1 K/s, como também possuem a vantagem de um monitoramento preciso da temperatura, inclusive a medida da temperatura de nucleação e conseqüentemente o super-resfriamento do metal líquido. Os agentes nucleantes que promovem a nucleação heterogênea podem estar presentes nos materiais usados para

confeção da liga, podem ser do resultado de reações molde/metal, ou ainda podem ser formados durante a operação de fusão por oxidação de elementos do metal ou liga. A própria parede do cadinho pode atuar como um substrato para ocorrência da nucleação heterogênea, caso o ângulo de molhamento entre o metal fundido e a parede do cadinho for pequeno, sendo esta uma das formas mais eficientes de sítios catalíticos (Tewari, 1987). Dentre as técnicas que utilizam o princípio da minimização ou eliminação de agentes nucleantes, se encontra a técnica de Fusão em Presença de Fluxo, que consiste em fundir e resfriar o metal ou liga envolto em um fluxo. Esse fluxo, que além de evitar o contato do metal fundido com as paredes do cadinho que são sítios de nucleação, pode atuar como agente de limpeza, absorvendo óxidos superficiais e/ou impurezas que possam vir a atuar como agentes de nucleação heterogênea (Kelton, 1991). A técnica de fluxo é a que apresenta melhores perspectivas de aplicação tecnológica por ter relativa simplicidade e por não ser restrita a pequenos volumes, como algumas técnicas que utilizam o mesmo princípio. O fluxo utilizado deve possuir algumas características adequadas (Bingbo *et al.*, 1991), tais como: temperatura de amolecimento inferior a temperatura de fusão do metal utilizado, taxa de contração também inferior para que tensões de compressão possam ser evitadas, apresentar boa molhabilidade com o metal e não deve reagir com o metal nem com o cadinho. Esta técnica já foi aplicada com êxito na produção de palhetas de turbina para obtenção de estrutura monocristalina através de solidificação controlada de superligas à base de níquel super-resfriadas (Ludwing *et al.*, 1994). Esta técnica também foi aplicada com sucesso por Kui *et al.* (1984), onde obtiveram a formação de estrutura sólida amorfa para um volume de  $10^{-2} \text{ cm}^3$  da liga  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ , usando  $\text{B}_2\text{O}_3$  como fluxo e taxa de resfriamento de apenas 1 K/s.

Para uma grande variedade de ligas de composição eutética de sistemas como Ag-Cu, Al-Cu, Ni-Sn, Co-Sb, Co-Sn e Ni-Si (Leonhardt *et al.*, 1997), uma transição morfológica de eutético lamelar para eutético anômalo tem sido observado em amostras solidificadas rapidamente.

O objetivo do presente trabalho foi verificar a influência do super-resfriamento na microestrutura da liga eutética Pb-61,9%Sn utilizando a técnica de fusão e solidificação em presença de fluxo.

## 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A liga com Pb-69,1% (composição eutética) em peso de Sn foi preparada a partir de Chumbo (Pb) e Estanho (Sn) da Aldrich Chemical Company, E.U.A, com pureza de 99,998%. Os metais foram pesados de acordo com a respectiva composição e colocados em ampolas de quartzo para em seguida serem seladas sob vácuo. Como existe uma diferença de densidades entre Sn e Pb,  $7,29 \text{ g/cm}^3$  e  $11,34 \text{ g/cm}^3$  (Shackelford, 1996) respectivamente, foi utilizado para preparação da liga um forno que possui um movimento do tipo “gangorra”, para evitar que houvesse uma segregação do metal mais pesado e para uma melhor homogeneização da liga. Para possibilitar a oscilação unidade de aquecimento, a mesma foi conectada a uma manivela excêntrica, que por sua vez era acionada através de um motor de corrente contínua. O sistema junto com as ampolas seladas foram inicialmente aquecidos até 773 K para uma total fusão dos metais, para em seguida ser ligado o sistema de oscilação. O tempo de preparação e homogeneização foi de 10 horas.

Amostras de  $0,27 \text{ cm}^3$  (2g) da liga junto com o fluxo à base de 30% $\text{P}_2\text{O}_5$ 20% $\text{SnO}$ 50% $\text{SnF}_2$  (% mol), foram colocados em cadinho de quartzo e submetidos a ciclos aquecimento, até a temperatura acima a de fusão e resfriamento até a ocorrência de nucleação. 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, como é mostrado na Figura 1. O aquecimento para o próximo ciclo fusão/solidificação se dá pelo levantamento desta base, resultando em rápido aquecimento.

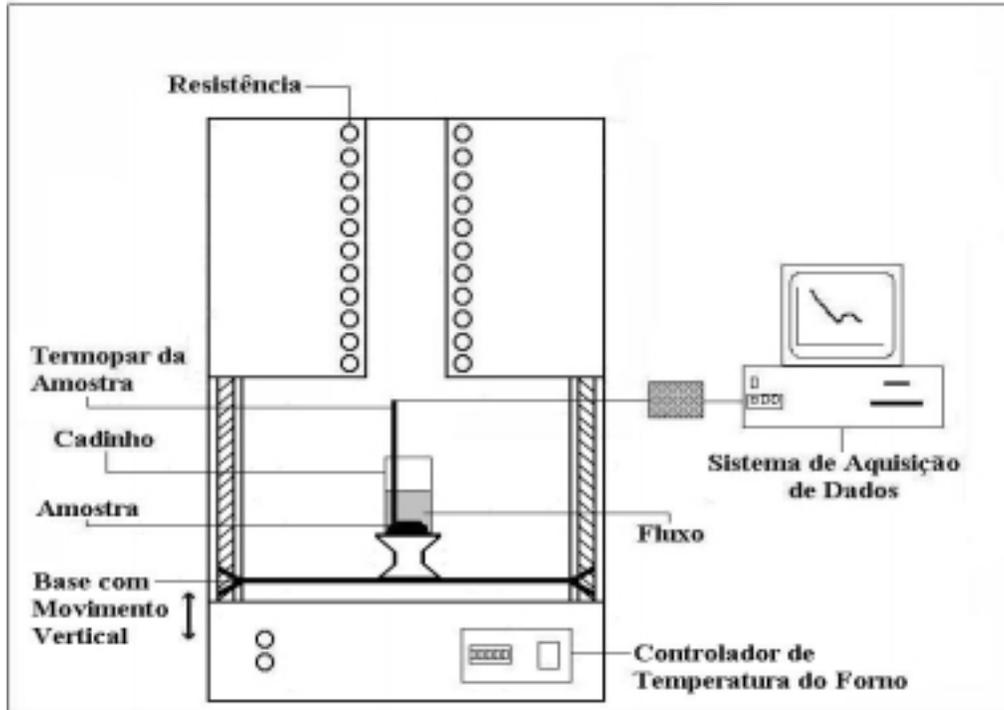


Figura 1- Detalhes do sistema experimental.

A temperatura de nucleação foi detectada por uma inflexão da curva de temperatura versus tempo de resfriamento, inflexão esta causada pela liberação do calor latente de solidificação (recalescência). O monitoramento da temperatura e a aquisição de dados durante os experimentos foram feitas por um termopar tipo J (cobre-constantan) e por um sistema de aquisição computadorizado, com uma aquisição média de 100 pontos/seg. As microestruturas das amostras solidificadas, a partir do estado super-resfriado, foram analisadas, sem ataque metalográfico, via microscopia eletrônica de varredura (MEV), por retroespalhamento.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 1 apresenta os resultados do nível de super-resfriamento, onde  $T_{ne}$  é a temperatura de nucleação do eutético e  $\Delta T_e$  é o nível de super-resfriamento do eutético.

Tabela 1- Resultados de super-resfriamento da liga eutética Pb-Sn.

LIGA Pb-Sn	$T_e$ (K)	Amostras	$T_{ne}$ (K)	$\Delta T_e = T_e - T_{ne}$ (K)	Figuras
61,9	456	A	450	6	2a
		B	449	7	2b
		C	433	23	2c

A Figura 2 mostra a microestrutura das amostras super-resfriadas, onde a fase clara é Pb e a fase escura é  $\beta$ Sn. Observa-se uma mudança na morfologia quando o nível de super-resfriamento aumenta. Quando o nível de super-resfriamento é em torno de  $\Delta T = 6$  graus, o eutético lamelar é a única morfologia que cresce com espaçamento lamelar da ordem de  $1\mu\text{m}$ , mas quando o super-resfriamento aumenta para  $\Delta T = 23$  graus, apenas a morfologia de eutético anômalo é observada. Morfologia de eutético anômalo é típico de um processo de solidificação rápida, enquanto eutético lamelar forma em condições de solidificação lenta (Wei & Herlach, 1997).

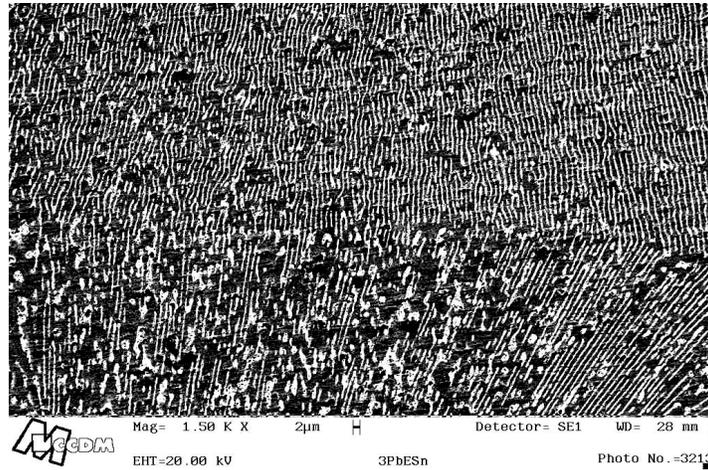
Observa-se na microestrutura da amostra A da liga de composição eutética que a morfologia do eutético é completamente lamelar quando o super-resfriamento ( $\Delta T_e$ ) é de 6 graus (Figura 2a), enquanto na microestrutura do eutético da amostra B a morfologia do eutético apresenta-se mista de eutético lamelar e eutético anômalo quando o super-resfriamento ( $\Delta T_e$ ) é de 7 graus (Figura 2b). Diante disso, podemos concluir que existe no sistema Pb-Sn um super-resfriamento crítico para o eutético,  $\Delta T_e^*$ , onde: se o super-resfriamento crítico for menor que 7 graus,  $\Delta T_e^* < 7$  K, a morfologia de eutético lamelar é a única microestrutura que cresce, e se o super-resfriamento crítico for maior que 7 graus,  $\Delta T_e^* > 7$  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. Isso é comprovado pelas curvas de resfriamento das amostras apresentadas nas Figura 3, 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.

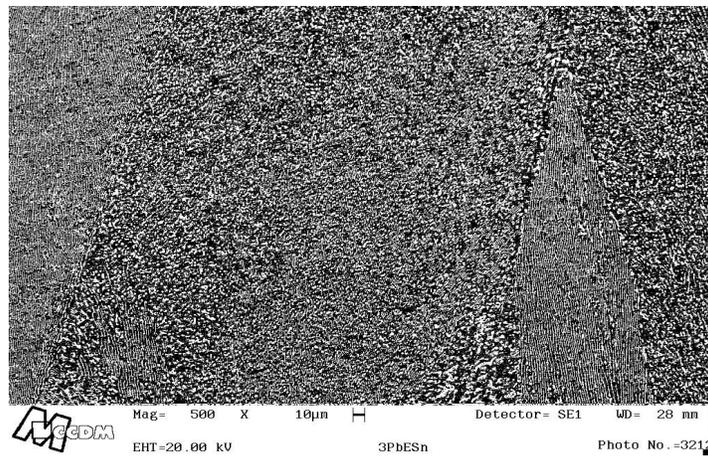
Numa liga eutética super-resfriada, uma maior quantidade de energia interfacial é armazenada na estrutura eutética lamelar em comparação com o ganho de energia de volume. A redução da energia interfacial age como uma força motriz para a atuação do mecanismo de fragmentação, levando a uma transformação da microestrutura de eutético lamelar para uma microestrutura de eutético anômalo. A redução da energia interfacial age como uma força motriz (Diferença da energia livre de Gibb's entre o sólido e o fundido super-resfriado) para a atuação do mecanismo de fragmentação, levando a uma transformação da morfologia de eutético lamelar para uma morfologia de eutético anômalo [Goetzinger *et al.*, 1998]. Segundo Wei & Herlach (1994), 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  $\beta$ Sn 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.

#### 4- CONCLUSÃO

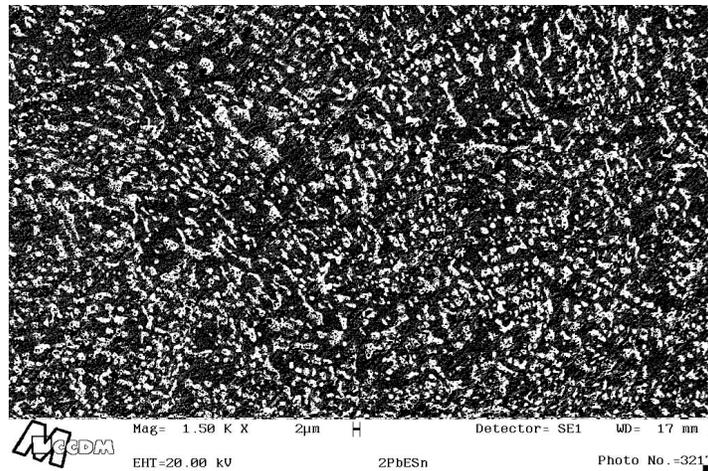
Amostras da liga de composição eutética do sistema Pb-Sn foram solidificadas rapidamente a partir do estado super-resfriado utilizando a técnica de fusão fluxo. Observou-se uma mudança na morfologia do eutético, onde uma tendência para uma transição de microestrutura regular lamelar para uma microestrutura eutética anômala foi favorecida com o aumento do nível de super-resfriamento. Quando o super-resfriamento crítico era  $\Delta T_e^* < 7$  K, a morfologia do eutético foi tipicamente regular lamelar, enquanto que para o super-resfriamento crítico de  $\Delta T_e^* > 7$  K, a morfologia do eutético tornou-se completamente anômala. Morfologia de eutético anômalo é típico de um processo de solidificação rápida. Isso mostra que as microestruturas eutéticas de solidificação são totalmente degeneradas quando aumenta-se o nível de super-resfriamento durante a solidificação.



(a)



(b)



(c)

Figura 2- Transição microestrutural do eutético com o aumento do super-resfriamento. (a)  $\Delta T_e = 6$  K, apresenta uma morfologia completamente lamelar; (b)  $\Delta T_e = 7$  K, apresenta uma morfologia mista de eutético lamelar e eutético anômalo. (c)  $\Delta T_e = 23$  K, apresenta uma morfologia completamente anômala.

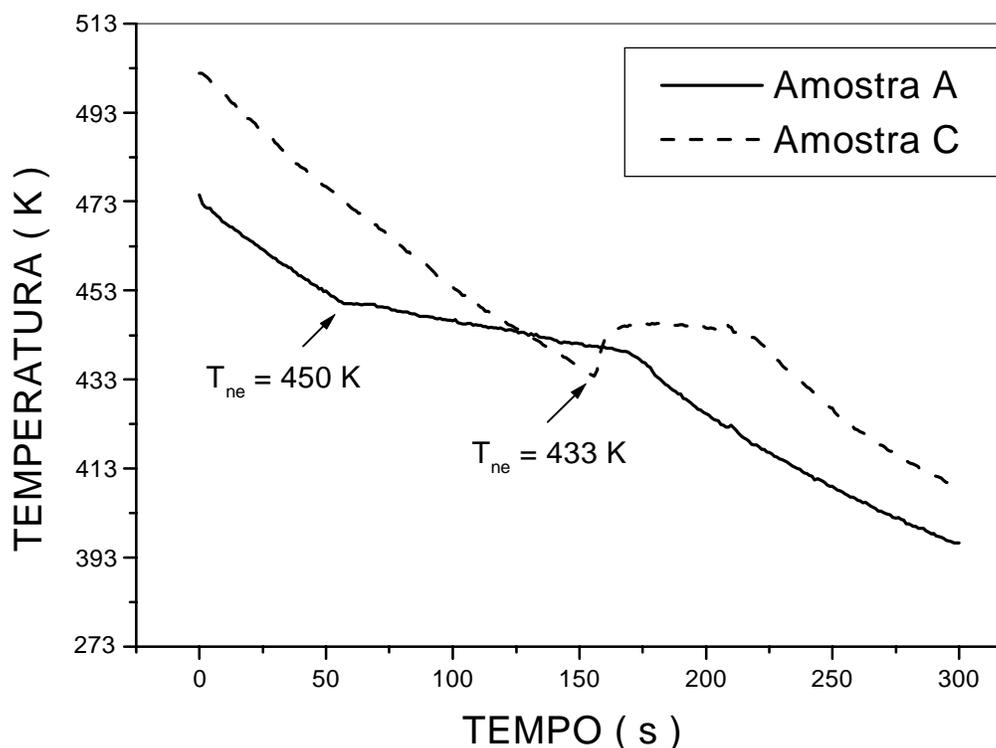


Figura 3- Curva de resfriamento das amostras da liga eutética, mostrando a liberação do calor latente durante a nucleação.

## 5- REFERÊNCIAS

- Bingbo, W., Gencang, Y. and Yaohe, Z., 1991, "High undercooling and rapid solidification of Ni-32.5%Sn eutectic alloy", *Acta Metallurgical Materialia.*, vol. 39, n. 6, pp. 1249-1258.
- Goetzinger, R., Barth, M. and Herlach, D. M., 1998, "Mechanism of formation of the anomalous eutectic structure in rapidly solidified Ni-Si, Co-Sb and Ni-Al-Ti alloys", *Acta Materialia*, vol. 46, n. 5, pp. 1647-1655.
- Kelton, K. F., 1991, "Crystal nucleation in liquids and glasses", *Solid State Physics*, vol. 45, pp. 75-177.
- Kui, H. W., Greer, A. L. and Turnbull, D., 1984, "Formation of bulk metallic glass by fluxing", *Applied Physics Letters*, vol. 45, pp. 615-616.
- Leonhardt, M., Hermann, R., Lindenkreuz, H.-G and Löser, W., 1997, "Undercooling and Rapid Solidification Processing of Eutectic Nb-Al Melts", *Proceedings of the 4th Decennial International Conference on Solidification Processing*, July 7-10, Sherffield, vol.1, pp. 472-476.
- Ludwing, A., Wager, I., Laakmann, J. and Sahn, P. R., 1994, "Undercooling of superalloys melts: basic of a new manufacturing technique for single-crystal turbine blades", *Materials Science and Engineering*, vol. 178A, pp. 299-303.
- Perepezko, J. H. & Uttormark, M. J., 1995, "Undercooling and nucleation during solidification", *ISIJ International*, vol. 35, pp. 580-588.
- Shackelford, J. F., 1996, "Introduction to Materials Science for Engineers", Ed. By Prentice-Hall, USA.

- Tewari, S. N., 1987, "Effect of undercooling on the microstructure of Ni-35 At. Pct. Mo (eutectic) and Ni-38 At. Pct Mo (hypereutectic) alloys", *Metallurgical Transactions A*, vol. 18A, pp. 525-539.
- Wei, B. & Herlach, D. M., 1994, "Rapid dendritic and eutectic solidification of undercooled Co-Mo alloys", *Materials Science and Engineering*, vol. 41, pp. 1150-1157.
- Wei, B. & Herlach, D. M., 1997, "Dendrite growth during rapid solidification of Co-Sb alloys", *Materials Science and Engineering*, vols. 226A-228A, pp. 799-803.