

## INFLUÊNCIA DO NÍVEL DE SUPER-RESFRIAMENTO NA MICROESTRUTURA DE LIGAS DO SISTEMA Sn-Pb

**Manuel de L. Maia**

**Walman B. de Castro\***

Universidade Federal da Paraíba – Campus II, Departamento de Engenharia Mecânica  
Cx. P. 10069 - 58109-970 – Campina Grande, Paraíba, Brasil

\*e-mail: walman@dem.ufpb.br

**Claudio S. Kiminami\*\***

**Claudemiro Bolfarini\*\*\***

Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais  
Cx. P. 676 - 13565-905 – São Carlos, São Paulo, Brasil

\*\*e-mail: kiminami@power.ufscar.br

\*\*\*e-mail: cbolfa@power.ufscar.br

**Resumo.** *Processo de Solidificação Rápida (RSP) de metais e ligas constituem um importante método para produção de novas estruturas e/ou composições. 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 de ligas hipoeutética, eutética e hiper-eutética do sistema Pb-Sn. Os resultados mostraram que para as ligas hipoeutéticas, apenas o eutético interdendrítico sofreu modificações na sua morfologia com o aumento do nível super-resfriamento, enquanto que para as ligas hiper-eutéticas, o aumento do nível 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. 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 chaves:** Super-resfriamento, Ligas Sn-Pb, Microestrutura.

### 1. INTRODUÇÃO

Um processo de Solidificação Rápida de metais e ligas metálicas 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. A solidificação rápida pode levar a formação de estruturas com características bem particulares e de grande interesse tecnológico tais como grãos refinados, estruturas homogêneas sem segregações, soluções sólidas supersaturadas, fases metaestáveis e estruturas amorfas (Perepezko *et al.*, 1995). As técnicas que reduzem os agentes nucleantes com alto potencial catalítico possibilitam a obtenção de altos graus de super-resfriamentos com baixas taxas de resfriamento, da ordem de 1 K/s, como também possuem a vantagem de possibilitar o monitoramento preciso da temperatura, inclusive a medida da temperatura de nucleação e consequentemente o super-resfriamento do metal líquido. Os agentes nucleantes que promovem a nucleação heterogênea podem estar presentes nos materiais usados para confecção da liga, podem ser do resultado de reações molde/metalo, 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). Várias técnicas têm sido desenvolvidas para minimizar a ação de agentes nucleantes resultando em altos níveis de super-resfriamento no metal ou liga fundida. Dentre essas técnicas se encontra a técnica de Fusão em Presença de Fluxo, que consiste em fundir e resfriar o metal ou liga envolto em um fluxo. Esse fluxo, que além de evitar o contato do metal fundido com as paredes do cadinho que são pontos de nucleação, pode atuar como agente de limpeza absorvendo óxidos superficiais e/ou impurezas que possam vir a atuar como agentes de nucleação heterogênea (Kelton, 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, que é o caso das outras 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.

O objetivo do presente trabalho foi verificar a influência do super-resfriamento nas microestruturas das ligas Pb-45%Sn (hipo-eutética), Pb-61,9%Sn (eutética) e Pb-75%Sn (hiper-eutética), utilizando a técnica de fusão e solidificação em presença de fluxo.

## 2. METODOLOGIA

As ligas de 45%, 69,1% e 75% em peso de Sn foram preparadas 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 as respectivas composições em peso e colocados em ampolas de quartzo para em seguidas 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 das ligas um forno que possui um movimento do tipo “gangorra”, para evitar que houvesse uma segregação do metal mais pesado e para uma melhor homogeneização das ligas. 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 para cada liga foi de 10 horas.

Amostras de 0,27 cm<sup>3</sup> (2g) da liga junto com o fluxo à base de 30% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>20% SnO<sub>50%</sub> SnF<sub>2</sub> (% 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. O aquecimento para o próximo ciclo fusão/solidificação se dá pelo levantamento desta base, resultando em rápido aquecimento. 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 fusão (recalescência). O monitoramento da temperatura e a aquisição de dados durante os experimentos foram feitas por um sistema computadorizado. As microestruturas das amostras solidificadas, a partir do estado super-resfriado, foram analisadas via microscopia eletrônica de varredura (MEV).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados dos níveis de super-resfriamentos obtidos para as ligas em estudo podem ser observados na Tabela 1.

TABELA 1: Resultados dos níveis de super-resfriamentos obtidos para as ligas de composição hipo-eutética, eutética e hiper-eutética do sistema Pb-Sn.

LIGAS Pb-Sn (% em peso de Sn)	T <sub>L</sub> (K)	T <sub>e</sub> (K)	AMOSTRAS	T <sub>n1</sub> (K)	T <sub>ne</sub> (K)	ΔT <sub>1</sub> = T <sub>L</sub> - T <sub>n1</sub> (K)	ΔT <sub>e</sub> = T <sub>e</sub> - T <sub>ne</sub> (K)
45	498	456	A	496	448	2	8
			B	497	427	1	29
61,9 (eutética)	-	456	A	-	450	-	6
	-		B	-	433	-	23
75	469	456	A	449	443	20	13
			B	443	440	26	16

onde: T<sub>n1</sub> é a temperatura nucleação da fase primária, T<sub>ne</sub> é a temperatura nucleação do eutético, ΔT<sub>1</sub> é o super-resfriamento da fase primária e ΔT<sub>e</sub> é o super-resfriamento do eutético.

A liga de composição hipo-eutética com 45% em peso de Sn, apresentou uma microestrutura constituída de dendritas de fase primária de Pb (fase clara) e o constituinte eutético interdendrítico. O nível de super-resfriamento obtido para a fase primária Pb foi muito baixo para as duas amostras desta liga, não se observando com isso uma mudança microestrutural na morfologia das dendritas, que apresentaram uma espessura média dos braços dendríticos da ordem de 40µm. Entretanto, o eutético interdendrítico dessa liga apresentou uma morfologia de eutético anômalo, consequência do alto nível de super-resfriamento obtido para essa fase nas duas amostras. Observou-se ainda que com o aumento do nível de super-resfriamento do eutético interdendrítico de 8 para 29 graus, além de apresentar a morfologia de um eutético anômalo, apresentou-se também mais refinado, como mostram as Figs. 1 e 2.

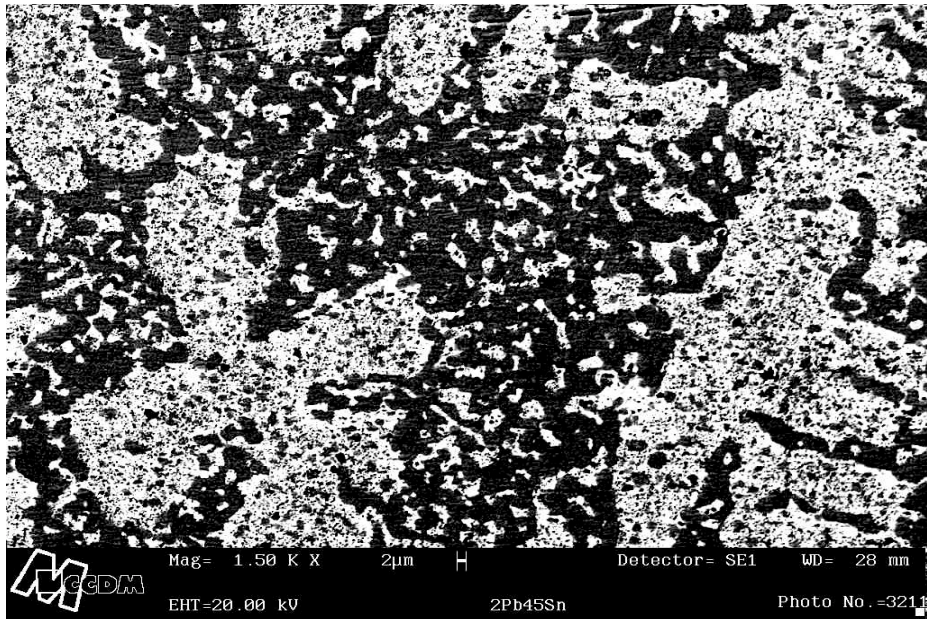


Figura 1- Microestrutura da amostra A da liga de composição Pb-45%Sn mostrando dendritas da fase primária Pb (fase clara) e o eutético interdendrítico anômalo.  $\Delta T_1 = 2$  K e  $\Delta T_e = 8$  K.

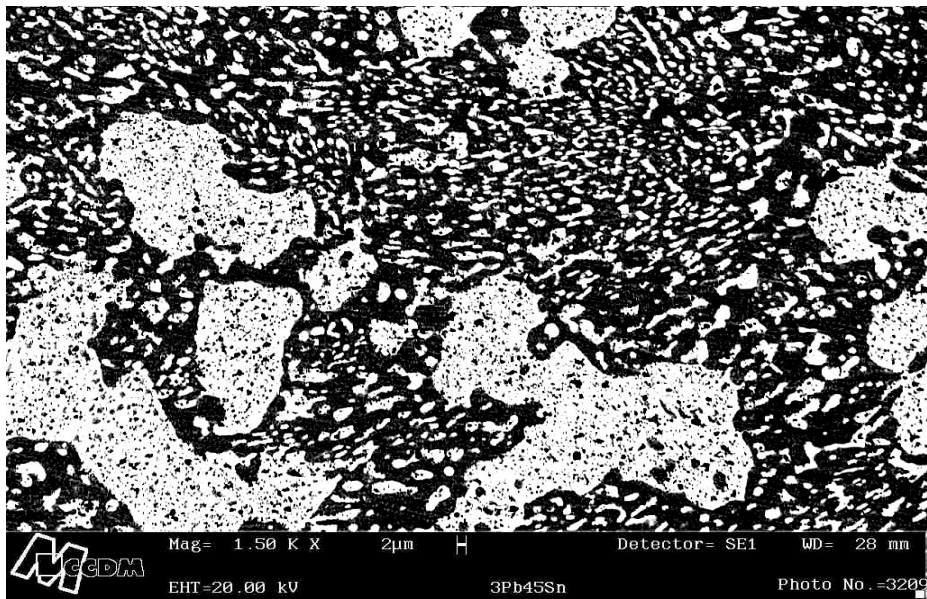


Figura 2- Microestrutura da amostra B da liga de composição Pb-45%Sn mostrando dendritas da fase primária Pb (fase clara) e o eutético interdendrítico anômalo.  $\Delta T_1 = 1$  K e  $\Delta T_e = 29$  K. Observa-se que o eutético interdendrítico anômalo desta amostra está mais fino quando comparado com a amostra A.

A morfologia microestrutural da **liga de composição eutética** também foi modificada com o aumento do nível de super-resfriamento. Observa-se nas Figs. 3 e 4 que o eutético apresentou uma morfologia microestrutural totalmente lamelar quando o nível de super-resfriamento foi de apenas 6 graus, e uma morfologia microestrutural completamente anômala quando esse nível de super-resfriamento aumentou para 23 graus.



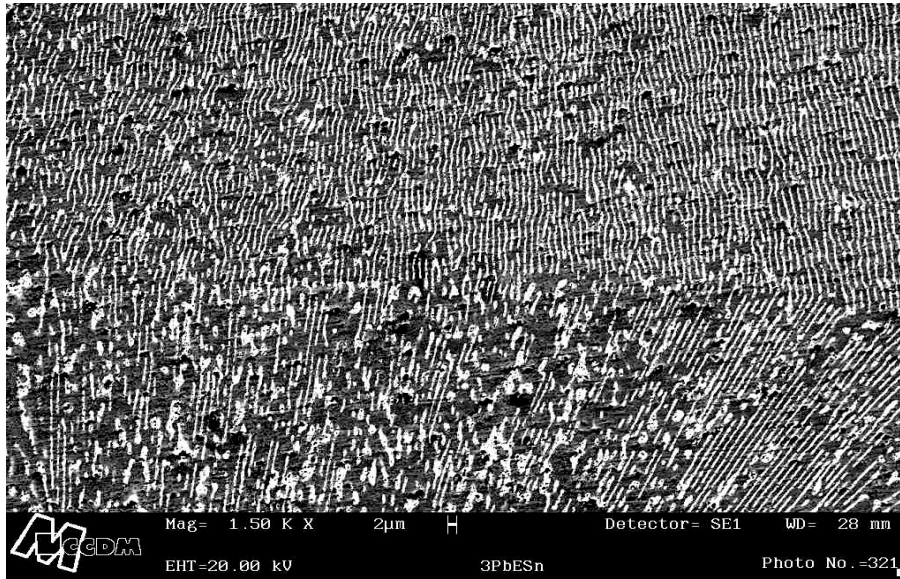


Figura 3- Microestrutura da amostra A da liga de composição eutética, mostrando a morfologia de eutético lamelar.  $\Delta T_e = 6$  K.

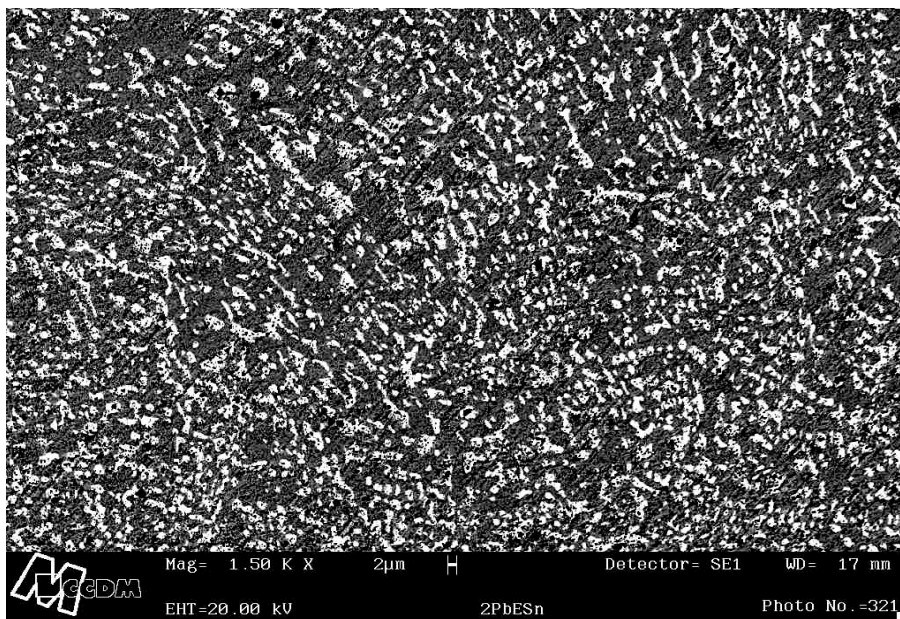


Figura 4- Microestrutura da amostra B da liga de composição eutética, mostrando a morfologia de eutético anômalo.  $\Delta T_e = 23$  K. Observa-se que o aumento do super-resfriamento provocou uma mudança na morfologia do eutético quando comparado com a amostra A.

**A liga de composição hiper-eutética** com 75% em peso de Sn apresentou uma microestrutura constituída de dendritas de fase primária de Sn (fase escura) e o constituinte eutético interdendrítico. Verifica-se nas Figs. 5 e 6 que as dendritas da fase primária Sn estão mais finas na amostra B que obteve nível de super-resfriamento maior. As amostras que obtiveram um super-resfriamento da fase primária Sn de 20 e 26 graus apresentaram uma espessura média dos braços dendríticos da ordem de 20µm e 15µm respectivamente.



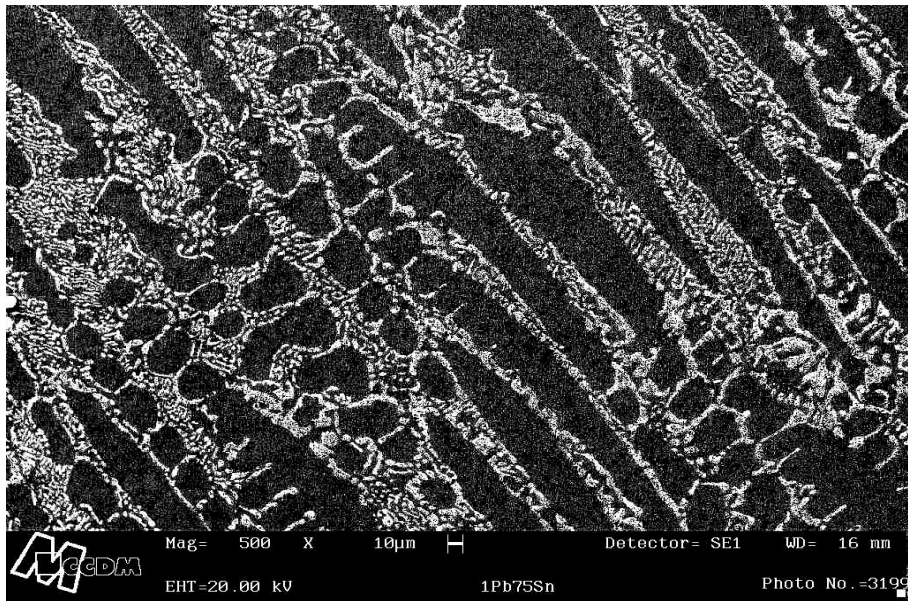


Figura 5- Microestrutura da amostra A da liga de composição Pb-75%Sn mostrando dendritas da fase primária Sn (fase escura) e o eutético interdendrítico.  $\Delta T_1 = 20$  K.

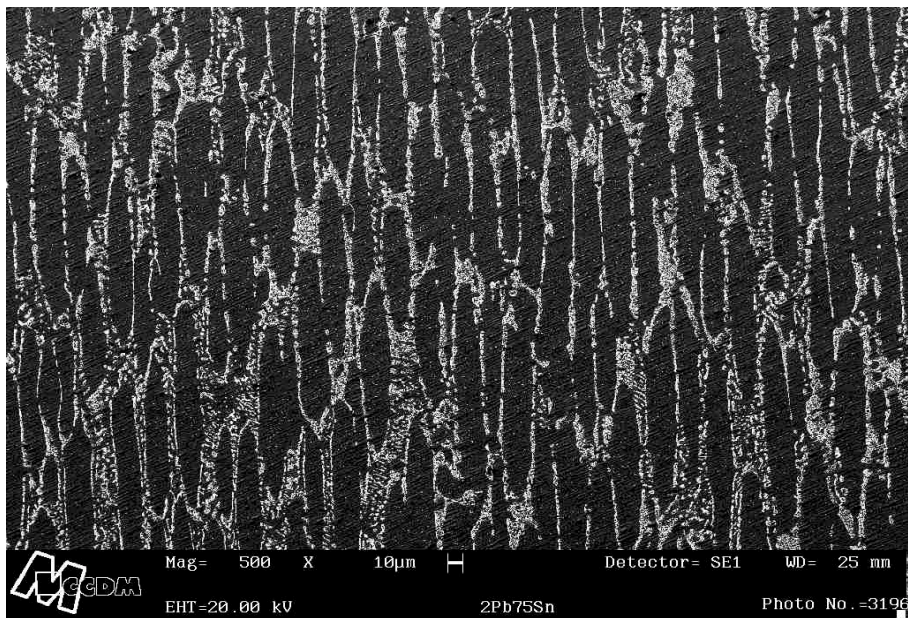


Figura 6- Microestrutura da amostra B da liga de composição Pb-75%Sn mostrando dendritas da fase primária Sn (fase escura) e o eutético interdendrítico.  $\Delta T_1 = 26$  K. Observa-se que as dendritas da fase primária Sn estão mais finas comparadas com a amostra A.



Resultados da literatura (Wei & Herlach, 1994, Wei & Herlach, 1997) mostraram que com o aumento do nível de super-resfriamento, mais rápido é o crescimento das dendritas no estágio inicial de solidificação e conseqüentemente, dendritas mais finas aparecerão. Verifica-se também que o eutético interdendrítico dessa liga apresentou uma morfologia de eutético anômalo. Observou-se ainda que, com o aumento do nível de super-resfriamento do eutético interdendrítico de 13 para 16 graus, além de apresentar sua morfologia de um eutético anômalo, apresentou-se também mais fino, como mostra as Figs. 7 e 8.

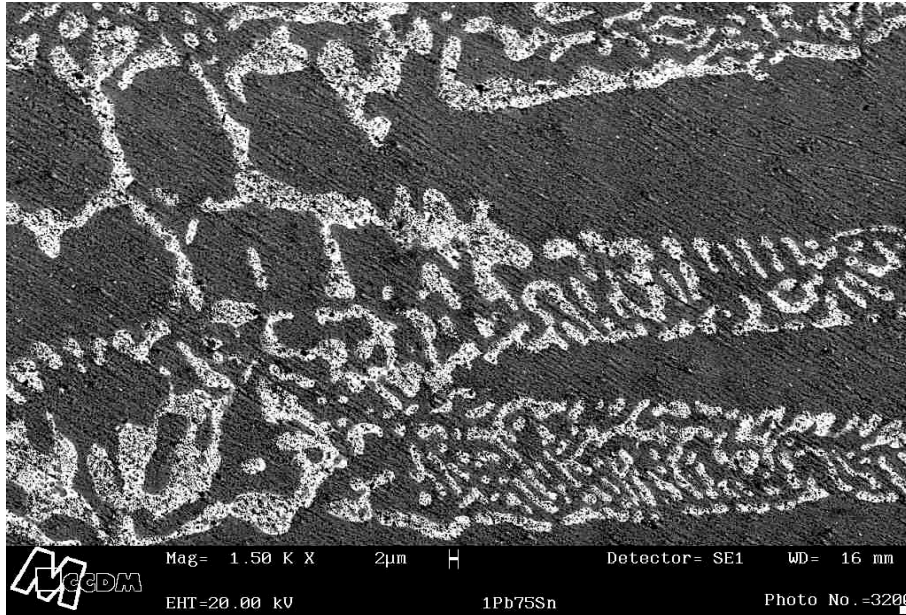


Figura 7- Microestrutura da amostra A da liga de composição Pb-75%Sn com uma ampliação maior, mostrando o eutético interdendrítico anômalo.  $\Delta T_e = 13$  K.

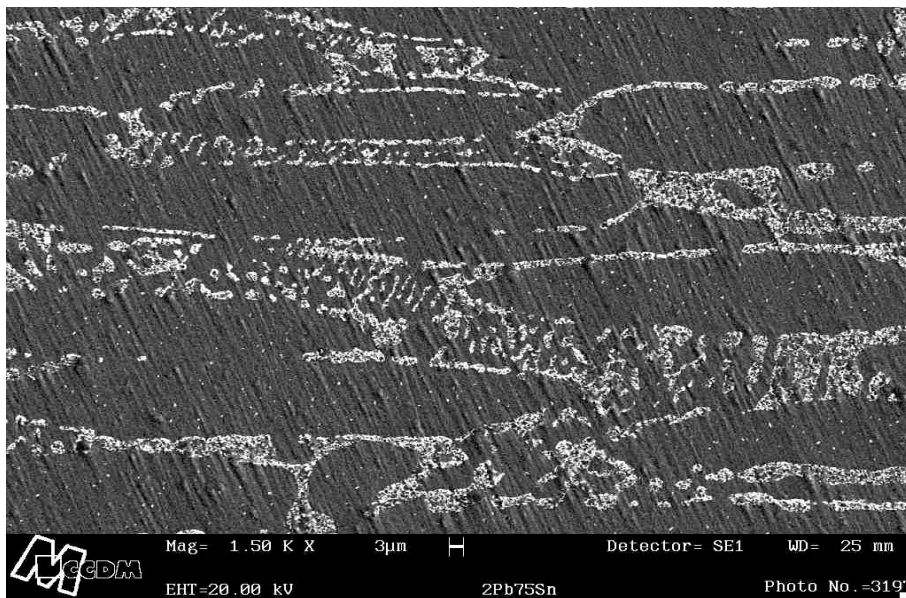


Figura 8- Microestrutura da amostra B da liga de composição Pb-75%Sn com uma ampliação maior, mostrando o eutético interdendrítico anômalo.  $\Delta T_e = 16$  K. Observa-se que o eutético interdendrítico anômalo desta amostra está mais fino quando comparado com a amostra A.

Observou-se em todas as ligas estudadas, a presença do eutético anômalo quando o nível de super-resfriamento do eutético era superior a 8 graus. Apenas a amostra A de composição eutética, que obteve um nível de super-resfriamento da ordem de 6 graus, apresentou uma morfologia completamente lamelar. Isto indica que existe um nível de super-resfriamento crítico para que haja uma transição de eutético lamelar para eutético anômalo (Leonhardt *et al.* 1997; Xi *et al.* 1997). Quando  $\Delta T_e \leq 6$  K a morfologia do eutético é tipicamente lamelar, enquanto  $\Delta T_e \geq 8$  K a morfologia do eutético torna-se completamente anômala. Morfologia de eutético anômalo é típico de um processo de solidificação rápida. 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 (Goetzinger *et al.*, 1998). Vários trabalhos da literatura (Castro *et al.*, 1997; Wang *et al.*, 1997; Abbaschian & Lipschutz, 1997) mostraram que as microestruturas eutéticas são totalmente degeneradas quando aumenta-se o nível de super-resfriamento, durante o processo de solidificação

#### 4. CONCLUSÃO

Ligas hipo-eutética, eutéticas e hiper-eutéticas do sistema Pb-Sn foram solidificadas rapidamente a partir do estado super-resfriado utilizando a técnica de fusão fluxo. Para a liga hiper-eutética, o aumento do nível de super-resfriamento da fase primária provocou um refino microestrutural nas dendritas presentes. Com o aumento do nível de super-resfriamento, mais rápido é o crescimento das dendritas no estágio inicial de solidificação e conseqüentemente, dendritas mais finas aparecerão. Verificou-se também 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  $\Delta T_e \leq 6$  K a morfologia do eutético foi tipicamente regular lamelar, enquanto que para  $\Delta T_e \geq 8$  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.

#### 5. REFERÊNCIAS

- Abbaschian, R. & Lipschutz, M. D., 1997, Eutectic solidification processing via bulk melt undercooling, *Materials Science and Engineering*, vols. 226A-228A, pp. 13-21.
- 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.
- Castro, W. B., Oliveira, M. F., Kiminami, C. S. and Caram, R., 1997, *Proceedings of the 4th Decennial International Conference on Solidification Processing*, July 7-10, Sherffield, vol.1, pp. 485-488.
- 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, 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 Sahm, 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.
- Wang, G. X., Sampath, S., Prasad, V. and Herman, H., 1997, Rapid solidification of a eutectic Ni-Cr alloy: interface stability, solute trapping and microstructure, Materials Science and Engineering, vols. 226A-228A, pp. 1035-1038.
- 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.
- Xi, Z., Yang, G. and Zhou, Y., 1997, Growth morphology of Ni<sub>3</sub>Si in high undercooled Ni-Si eutectic alloy, Progress in Natural Science, vol. 7, n. 5, pp. 624-631.

## **EFFECT OF THE UNDERCOOLING LEVEL ON THE MICROSTRUCTURE OF Sn-Pb ALLOYS**

**Abstract.** *Rapid Solidification Process (RSP), for metals and alloys, can be established by applying high cooling rates ( $10^2 - 10^6$  K/s) or high undercoolings under low cooling rates, as low as 1 K/s, which occurs when nucleation sites are reduced or even eliminated. Melt undercooling opens new solidification pathways for new non-equilibrium phases and unusual 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. As increase undercooling, primary Sn dendrite arm spacing decrease in the hypereutectic alloy, and for hypoeutectic, eutectic and hypereutectic alloys, a microstructure morphology transition from regular lamellar eutectic into anomalous eutectic occurs. Thus, at a low solidification rate or at a low undercooling, the microstructure evolution is near to equilibrium, however, a high undercooling led to a high growth rate in these alloys and several morphological changes take place.*

**Key Words:** *Undercooling, Pb-Sn Alloys, Microstructure.*