

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL
DA TESE DEFENDIDA POR ANA PAULA ROSIFINI
ALVES E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 09 / 03 / 93.

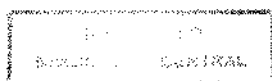
Rubens Caram Junior
ORIENTADOR

ANA PAULA ROSIFINI ALVES
ORIENTADOR : PROF. RUBENS CARAM JUNIOR *OK*

CRESCIMENTO UNIDIRECIONAL DA LIGA $\text{CBr}_4/\text{C}_2\text{Cl}_6$,
UM MODELO DE ANÁLISE DA SOLIDIFICAÇÃO DE
LIGAS EUTÉTICAS.

10/93

Dissertação apresentada à Faculdade de
Engenharia Mecânica da Universidade
Estadual de Campinas como parte dos
requisitos para a obtenção do título de Mestre
em Engenharia Mecânica, modalidade de
Materiais e Processos.



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**

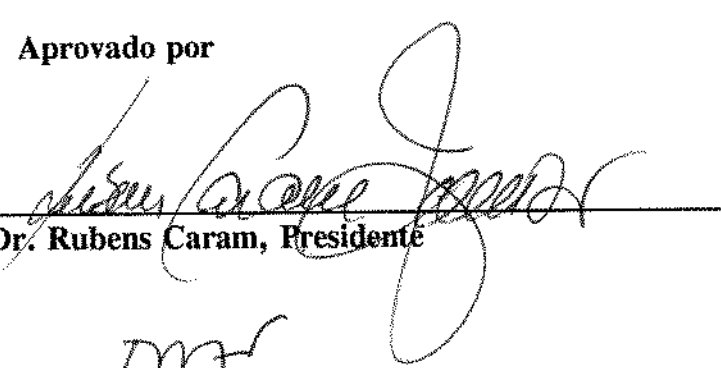
Dissertação de Mestrado

Título: Crescimento Unidirecional da Liga $\text{CBr}_4/\text{C}_2\text{Cl}_6$, um Modelo de Análise da Solidificação de Ligas Eutéicas

Autora: Ana Paula Rosifini Alves

Orientador: Prof. Dr. Rubens Caram

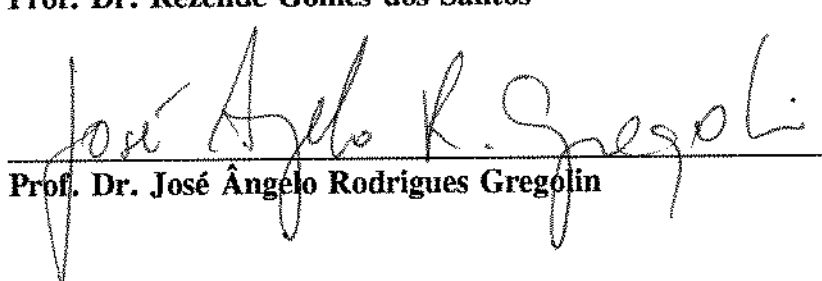
Aprovado por



Prof. Dr. Rubens Caram, Presidente



Prof. Dr. Rezende Gomes dos Santos



Prof. Dr. José Ângelo Rodrigues Gregolin

*A minha família e a Roberto, pelo amor e respeito
profissional.*

AGRADECIMENTOS

Ao prof.Dr. Rubens Caram, pelo apoio, dedicação e incentivo, durante todo o trabalho.

Ao Sr. Laerte, José Luiz, Rita, Cláudia, Carmem e Maria, pelo auxílio durante todo o trabalho.

A todo o corpo docente pelos novos conhecimentos adquiridos.

A todos os amigos, novos e antigos, que sempre me incentivaram durante todo este período.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP.

Ao Fundo de Amparo ao Ensino e Pesquisa da UNICAMP.

RESUMO

Nas últimas décadas, uma classe de materiais designados como "compósitos", teve sua importância elevada dentro de aplicações envolvendo alta tecnologia.

Uma técnica bastante eficiente na produção destes materiais, consiste no emprego da solidificação direcional de ligas de composição eutética, o que resulta em materiais com elevada estabilidade térmica, além de propriedades magnéticas, óticas e elétricas.

Durante o crescimento de ligas eutéticas binárias, existe a formação de duas fases sólidas, com um processo de segregação de soluto bastante peculiar. Para crescer, uma das fases necessita diminuir a quantidade inicial de um dos componentes no líquido, e aumentar a concentração do outro componente, ocorrendo um processo similar com a outra fase. Este fato ocasiona um gradiente de composição paralelo à interface sólido/líquido, originando um fluxo de massa normal à direção do crescimento, que por sua vez determinará a composição no líquido próximo à interface sólido/líquido e a microestrutura final. Existem, no entanto, alguns parâmetros do processo (convecção, gradiente térmico) que podem alterar profundamente o crescimento desta liga.

Este trabalho teve como objetivo principal a investigação de parâmetros que influenciam o crescimento unidirecional de ligas eutéticas lamelares. Tal estudo foi implementado através do desenvolvimento de um conjunto experimental que permite o processamento de compostos orgânicos transparentes e de solidificação análoga a de metais. Basicamente, este conjunto experimental é dividido em duas partes: o sistema de aquecimento e refrigeração e o sistema de observação e movimentação de amostras.

Através da observação de amostras constituídas por tais compostos orgânicos, capazes de simular vários tipos de ligas, foi possível estabelecer a influência de diversos parâmetros do processo, como a convecção imposta artificialmente, a taxa de solidificação e o gradiente térmico na interface sólido/líquido.

A partir dos resultados obtidos foi possível concluir, por exemplo, que existe uma relação bem definida, durante o crescimento, entre a velocidade de crescimento e o espaçamento lamelar. Quanto à estabilidade da interface do crescimento lamelar, observou-se que o gradiente térmico na interface sólido/líquido pode influenciar diretamente a mesma, e que a presença de fluxos convectivos pode prolongar a manutenção do crescimento eutético regular.

ABSTRACT

The importance of composite materials for high technology applications increased remarkably during the past decades. Directional solidification of eutectic alloys is a very efficient technique for production of these materials, yielding high thermal stability composites with interesting magnetic, optic and electric properties. Because of a peculiar solute segregation process two solids phases are formed in binary eutectic alloys growth. In one of the phases the initial concentration of one component of the liquid decreases while the concentration of the other component increases. A similar process occurs to the other solid phase leading to a compositional gradient parallel to the solid/liquid interface. This provides a mass flux perpendicular to the growth direction that will determine the liquid composition near the solid/liquid interface and the final microstructure.

The main goal of this work was to investigate the influence of directional solidification parameters during the growth of lamellar eutectic alloys. In order to perform such simulation, an experimental setup was assembled.

To simulate the solidification of metals, transparent organic compound alloys were processed. This simulation allows one to study several process parameters, such as forced convection, solidification rate, and interface thermal gradient.

The obtained results led to a well defined relationship between growth velocity and lamellar spacing. Also, the lamellar growth stability was found to have intimate relation to the solid/liquid interface thermal gradient and, convective flux presence can improve the eutectic growth.

LISTA DE SÍMBOLOS

a = constante de Jackson e Hunt utilizada na equação 49

C_0 = composição inicial da liga (% em peso)

C_α = concentração à frente da fase α (% em peso)

C_β = concentração à frente da fase β (% em peso)

C_E = concentração eutética (% em peso)

C_L = concentração no líquido (% em peso)

C_s = concentração no sólido (% em peso)

C_∞ = concentração longe da interface sólido/líquido (% em peso)

C_i = composição da interface (% em peso)

CBr_4 = tetrabrometo de carbono

C_2Cl_6 = hexacloroetano

D = coeficiente de difusão (m^2/s)

f_s = fração sólida (adimensional)

G = gradiente de temperatura ($^{\circ}C/m$)

J = fluxo (Kg/m^2)

k_0 = coeficiente de distribuição de soluto no equilíbrio (adimensional)

k_E = coeficiente de distribuição efetivo (adimensional)

k_i = coeficiente de distribuição de soluto na interface (adimensional)

L = calor latente de fusão (J/m^3)

m_L = inclinação da linha liquidus ($^{\circ}C / \% \text{ em peso}$)

r_0 = raio de curvatura da interface (m)

θ_α = ângulo de inclinação da interface sólido/líquido para a fase α (°)

θ_β = ângulo de inclinação da interface sólido/líquido para a fase β (°)

m_α = inclinação da curva liquidus para a fase α (°C / % em peso)

m_β = inclinação da curva liquidus para a fase β (°C / % em peso)

S_α = largura da fase α (m)

S_β = largura da fase β (m)

T_L = temperatura liquidus (°C)

T_s = temperatura solidus (°C)

V = velocidade de solidificação (m/s)

δ = espessura da camada limite de difusão (m)

ξ = fator cristalográfico

$\Delta S_f/R$ = entropia de fusão

λ = espaçamento lamelar (m)

ΔT = resfriamento (°C)

ΔT_c = resfriamento devido à curvatura da interface (°C)

ΔT_D = resfriamento resultante da diferença entre a composição interfacial e a eutética (°C)

ΔT_k = resfriamento cinético (°C)

σ = energia livre superficial das interfaces

LISTA DE FIGURAS

nº da figura	Título	Página
2.1	Diagrama esquemático do coeficiente de distribuição de soluto.	7
2.2	Diagrama de fases de uma liga binária.	8
2.3	(a) Diagrama de fases de uma liga; (b) distribuição de soluto nas fases sólida e líquida para T; (c) distribuição final de soluto.	9
2.4	(a) Diagrama de fases da liga; (b) distribuição de soluto nas fases sólida e líquida; (c) distribuição final de soluto.	11
2.5	(a) Diagrama de fases da liga; (b) distribuição de soluto; (c) distribuição final de soluto.	13
2.6	Comportamento de uma liga com acúmulo de soluto na interface, apresentando superesfriamento constitucional.	15
2.7	(a) Interface sólido/líquido plana, sem SRC; (b) interface sólido/líquido degenerada, com SRC.	16
2.8	Diagrama de fases de uma liga eutética.	17
2.9	Representação esquemática de estruturas eutéticas. (a) estrutura lamelar; (b) estrutura fibrosa.	19
2.10	Conceito de zona cooperativa proposto por KOFLER.	20
2.11	Crescimento de eutético lamelar.	24
2.12.a	Fases α e β crescendo separadamente.	25
2.12.b	Fases α e β crescendo lado a lado.	26
2.13	Fluxos atômicos observados em uma liga em solidificação direcional.	28
2.14	Interface plana de um eutético regular, mostrando as definições de S_α e S_β , e o sistema de coordenadas.	30
2.15	(a) Forma da interface sólido/líquido; (b) perfil esquemático da concentração B; (c) contribuições do resfriamento total ΔT .	34
2.16	Definições de x , y , S_α , S_β e θ .	36

nº da figura	Título	Página
2.17	(a) Curva de crescimento relacionando velocidade e espaçamento para uma temperatura constante; (b) curva de crescimento relacionando resfriamento e espaçamento.	39
2.18	Representação da fluidez e isotropia.	45
2.19	Comparação entre o neopentano e o pentano normal.	46
3.1	Diagrama de fases da liga $\text{CBr}_4/\text{C}_2\text{Cl}_6$.	50
3.2	Representação esquemática do aparato utilizado na sublimação.	53
3.3	Sublimador conectado ao "trap" com nitrogênio.	53
3.4	Sublimador empregado na purificação do CBr_4 .	54
3.5	Representação esquemática do sublimador utilizado durante a purificação do CBr_4 .	54
3.6	Representação esquemática da primeira amostra utilizada.	58
3.7	Representação esquemática da amostra.	59
3.8	Disposição dos espaçadores na amostra.	60
3.9	Configuração final da amostra.	61
3.10	Termopar utilizado para a medida do gradiente térmico.	62
3.11	Amostra contendo um termopar, apresentando o crescimento de uma interface sólido/líquido dendrítica.	62
3.12	Piezoelétrico utilizado para promover a convecção.	63
3.13	Representação esquemática do equipamento utilizado.	65
3.14	Equipamento utilizado na simulação de ligas eutéticas.	65

nº da figura	Título	Página
3.15	Sistema de aquecimento.	66
3.16	Circuito eletrônico para controle da temperatura.	67
3.17	Circuito responsável pela refrigeração da amostra.	67
3.18	Sistema de refrigeração utilizado.	68
4.1	Aspecto da interface sólido/líquido facetada obtida para o salol.	72
4.2	Aspecto da interface sólido/líquido facetada obtida para o naftaleno.	72
4.3	Liga orgânica $\text{CBr}_4/\text{C}_2\text{Cl}_6$ apresentando uma composição quase eutética.	73
4.4	Estrutura eutética obtida a partir de uma liga com composição quase eutética.	74
4.5	Estrutura lamelar eutética obtida.	74
4.6	Interface sólido/líquido crescendo (a mancha escura na foto, constitui-se em um dos lados do padrão de referência).	75
4.7	Comparação entre os resultados obtidos para a relação entre o espaçamento lamelar e a velocidade de solidificação, por três diferentes trabalhos experimentais.	77
4.8	Perfis de temperatura no líquido interfacial para duas condições de resfriamento (5°C e 25°C).	78
4.9	Espaçamentos interdendríticos primários e secundários.	80
4.10	Análise comparativa entre os dados obtidos experimentalmente e os valores resultantes da equação de FEURER.	82
4.11	Representação esquemática da amostra submetida a um resfriamento repentino.	83
4.12.a	Início da transição plana-celular.	84
4.12.b	Transição celular-dendrítica.	84

nº da figura	Título	Página
4.12.c	Crescimento dendrítico.	85
4.13.a	Crescimento sem resfriamento repentino.	86
4.13.b	Crescimento com resfriamento repentino.	86
4.14	Representação esquemática do método de observação das amostras.	87
4.15	Crescimento da liga $\text{CBr}_4/\text{C}_2\text{Cl}_6$ com duas "interfaces".	88

ÍNDICE

	<i>Página</i>
1. INTRODUÇÃO	01
1.1. <i>Consideração Iniciais</i>	<i>01</i>
1.2. <i>Objetivos do Presente Trabalho</i>	<i>04</i>
2. TEORIA DO CRESCIMENTO EUTÉTICO	06
2.1. <i>Redistribuição de Solute durante a Solidificação</i>	<i>06</i>
2.2. <i>Estabilidade da Interface Sólido/Líquido</i>	<i>14</i>
2.3. <i>Sistemas Eutéticos</i>	<i>17</i>
2.3.1. <i>Classificação de Ligas Eutéticas</i>	<i>18</i>
2.3.2. <i>Crescimento de Ligas Eutéticas</i>	<i>24</i>
2.4. <i>Modelo Teórico de Crescimento Eutético</i>	<i>26</i>
2.4.1. <i>Modelo de Crescimento de Jackson e Hunt</i>	<i>29</i>
2.4.2. <i>Outros Modelos de Crescimento</i>	<i>40</i>
2.5. <i>Simulação de Ligas Metálicas</i>	<i>42</i>
2.5.1. <i>A Escolha da Analogia</i>	<i>46</i>
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	49
3.1. <i>Purificação do Tetrabrometo de Carbono (CBr₄) e do Hexacloroetano (C₂Cl₆)</i>	<i>4</i>
3.2. <i>Processamento das Amostras</i>	<i>56</i>
3.2.1. <i>Elaboração da Liga</i>	<i>56</i>
3.2.2. <i>Confecção das Lâminas</i>	<i>57</i>
3.2.3. <i>Análise Térmica</i>	<i>61</i>
3.2.4. <i>Convecção durante a Solidificação</i>	<i>63</i>
3.3. <i>Equipamento de Solidificação Direcional</i>	<i>64</i>
3.3.1. <i>Sistemas de Aquecimento e Refrigeração</i>	<i>64</i>

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	71
4.1. <i>Considerações Gerais</i>	71
4.2. <i>Parâmetros de Influência no Crescimento Eutético</i>	75
4.2.1. <i>Influência da velocidade de Solidificação</i>	75
4.2.2. <i>Estabilidade da interface Sólido/Líquido</i>	14
4.2.3. <i>Influência da Convecção no Líquido</i>	79
4.3. <i>Fenômenos Observados</i>	79
4.3.1. <i>Crescimento Dendrítico</i>	79
4.3.2. <i>Comportamento das Interfaces Sólido/Líquido Não-facetada e Facetada, na Presença de Resfriamentos</i>	82
5. CONCLUSÕES	89
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	91

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A década de 50 caracterizou-se pelo surgimento de novos materiais, com características bastante diferenciadas daqueles disponíveis até então. Este desenvolvimento tecnológico derivou da inovação de equipamentos e processos, cuja implementação envolvia materiais com elevada resistência mecânica, aliada à resistência ao calor e à corrosão, sem que isto, no entanto, acarretasse no aumento do peso específico dos mesmos.

Os motores a jato são um exemplo que reflete esta época. Os mesmos deveriam ser confeccionados com materiais mais leves, capazes de operar em temperaturas elevadas e com resistência mecânica compatível com a aplicação.

O aumento cada vez mais acentuado de tais necessidades levou à combinação de diferentes materiais, com diferentes propriedades, resultando em uma nova classe de materiais, designada "materiais compósitos".

Um material compósito do tipo estrutural pode ser definido como sendo um material que exhibe duas fases: a matriz e o reforço. A matriz encontra-se disposta de maneira contínua e com maior fração volumétrica dentro do material, enquanto os elementos de reforço, que podem ter a forma de fibras, placas ou partículas, são envolvidos pela matriz¹.

Tecnicamente, qualquer material polifásico pode ser caracterizado como um compósito. Porém, na prática, esta denominação é limitada aos materiais em que as fases são arranjadas de tal forma que o material resultante possua características e propriedades distintas dos seus elementos formadores, de forma que seja possível obter vantagens

positivas deste arranjo, e que eventuais deficiências não deteriorem o material resultante.

Existem inúmeras técnicas de preparação e obtenção de compósitos. Algumas delas envolvem processamento mecânico, reações químicas com deposição em um substrato ou produção direta a partir do estado líquido.

No estado líquido, a combinação entre a matriz e o elemento de reforço, ocorre por processos de infiltração, sendo neste caso o elemento de reforço infiltrado através da matriz. Uma outra forma de obtenção é a utilização de técnicas similares às encontradas em processos de metalurgia do pó. Outros processos também utilizados na produção de compósitos são a extrusão, a laminação, os tratamentos de difusão, dentre outros. No entanto, qualquer que seja o processo empregado, alguns cuidados devem ser tomados na sua utilização:

- a. A resistência mecânica das fibras deve ser mantida durante as diversas etapas de processamento;
- b. O perfeito colamento entre matriz e o elemento de reforço deve ocorrer;
- c. A orientação e distribuição do elemento de reforço devem ser obtidas conforme planejadas.

Um método de produção de compósitos que potencialmente satisfaz todos os aspectos mencionados é o emprego da técnica de solidificação unidirecional de ligas de composição eutética, conforme foi sugerido por KRAFT no início dos anos 60. A solidificação ou crescimento unidirecional de metais e ligas é uma técnica largamente empregada na obtenção materiais semicondutores utilizados na produção de dispositivos eletrônicos.

A técnica de solidificação unidirecional consiste em promover o crescimento da fase sólida em uma única direção, o que é implementado através do resfriamento do líquido pela retirada de calor unidirecional. Na execução do processo de solidificação unidirecional, uma amostra de geometria cilíndrica composta de material metálico ou semicondutor, é fundida e então lentamente solidificada a partir de uma de suas extremidades.

Na produção de materiais compósitos "in-situ", a solidificação unidirecional permite obter a combinação matriz/reforço um único passo. A vantagem do emprego desta técnica é que os materiais produzidos apresentam elevada estabilidade térmica e ainda podem possuir propriedades mecânicas, elétricas, ópticas e magnéticas superiores as dos componentes individuais da liga eutética.

A utilização de ligas eutéticas na obtenção de materiais compósitos, pode ser considerada como um dos fatores que mais contribui para o contínuo aumento do número de pesquisas nesta área da metalurgia. Em geral, a realização destes estudos está associada ao desenvolvimento de métodos adequados, eficazes e economicamente viáveis, para se produzir materiais compósitos de propriedades aprimoradas.

Embora a base dos primeiros trabalhos tenha sido a fabricação de compósitos estruturais, atualmente, propriedades eletrônicas, óticas e magnéticas também têm sido exploradas.

Um exemplo de material compósito "in-situ" utilizado com sucesso a partir dos anos 70, é resultante do sistema eutético Nb-Ni-Al, processado a partir da técnica EFG (Edge-defined, Film-fed Growth process), para a fabricação de partes de turbinas a jato. Neste caso, a liga processada é obtida do sistema eutético formado pelos intermetálicos Ni_3Al - Ni_3Nb .

Além das suas propriedades mecânicas, que distinguem os compósitos "in-situ" de outros materiais, estes podem ainda possuir outras propriedades físicas de grande interesse. GALASSO² elaborou um estudo onde propôs que as ligas eutéticas crescidas unidirecionalmente podem ter outras aplicações, além das estruturais, podendo ser utilizadas nos campos da termoeletricidade, magneto-resistividade, supercondutividade, óptica e ferromagnetismo. Nos E.U.A., a liga eutética Si-Ta já é comercialmente empregada na fabricação de diversos dispositivos eletrônicos como transistores de alta voltagem, diodos e sensores de vácuo¹.

Alguns autores também vêm analisando a possibilidade de se utilizar ligas eutéticas em substituição aos materiais refratários, cuja característica principal é a manutenção de suas propriedades mecânicas, mesmo em temperaturas elevadas. Um dos materiais refratários eutéticos mais promissores é obtido a partir da liga Ti-Si, constituído das fases

Ti e Ti_5Si_3 . Neste sistema, o intermetálico Ti_5Si_3 possui elevado ponto de fusão e ótimas propriedades mecânicas, principalmente quando mantido em temperaturas elevadas¹. Outra propriedade interessante, é que esta liga possui elevada resistência à oxidação, o que faz com que materiais compósitos obtidos deste sistema eutético sejam ideais para operações em temperaturas elevadas.

O comportamento de um material compósito "in situ", seja ele de natureza estrutural, eletrônica, óptica ou magnética, está diretamente associado às características e arranjos de suas fases, como também às dimensões da microestrutura eutética. Por sua vez, as dimensões da microestrutura eutética são influenciadas diretamente pelas condições operacionais durante o processo de solidificação. Logo, o estabelecimento de uma técnica eficaz de produção de materiais compósitos a partir de ligas eutéticas, passa necessariamente pelo estudo criterioso dos mecanismos e fenômenos presentes no crescimento unidirecional destas ligas¹.

1.2. OBJETIVOS DO PRESENTE TRABALHO

Em função do exposto, foram estabelecidos como objetivos deste trabalho os seguintes itens:

- a. Revisão crítica da teoria de crescimento de ligas eutéticas regulares;
- b. Desenvolvimento de um conjunto experimental que permita simular e investigar o crescimento de ligas eutéticas através de compostos orgânicos transparentes;
- c. Determinação das condições experimentais onde o crescimento eutético regular é estável;
- d. Análise experimental da influência da velocidade de crescimento na microestrutura de solidificação de ligas eutéticas;
- e. Análise experimental da influência da convecção no líquido, imposta artificialmente, na microestrutura de solidificação de ligas eutéticas;
- f. Análise experimental da influência do gradiente térmico na interface

sólido/líquido na microestrutura de solidificação de ligas eutéticas.

CAPÍTULO 2

TEORIA DO CRESCIMENTO EUTÉTICO

O crescimento de uma liga eutética, no qual uma fase líquida dá origem a duas fases sólidas que crescem lado a lado, envolve um processo de redistribuição de soluto bastante particular, que exerce influência direta nos mecanismos do crescimento eutético.

O estudo de tais mecanismos está intimamente associado a dois fenômenos fundamentais da transformação sólido/líquido: redistribuição de soluto durante a solidificação e estabilidade da interface sólido/líquido.

2.1. REDISTRIBUIÇÃO DE SOLUTO DURANTE A SOLIDIFICAÇÃO

A formação de um cristal, a partir de uma liga no estado líquido, leva a uma alteração composicional⁴. Um dos principais parâmetros que regem esta redistribuição de soluto neste tipo de transformação é o coeficiente de equilíbrio (k_0), que é obtido do exame de um diagrama de fases, e é dado pela relação:

$$k_0 = \frac{C_{\text{sólido}}}{C_{\text{líquido}}} \quad (1)$$

O coeficiente k_0 pode ser maior do que um, e neste caso o soluto será segregado para o sólido (figura 2.1.a), ou inferior a um, ocorrendo neste caso a segregação de soluto para o líquido (figura 2.1.b).

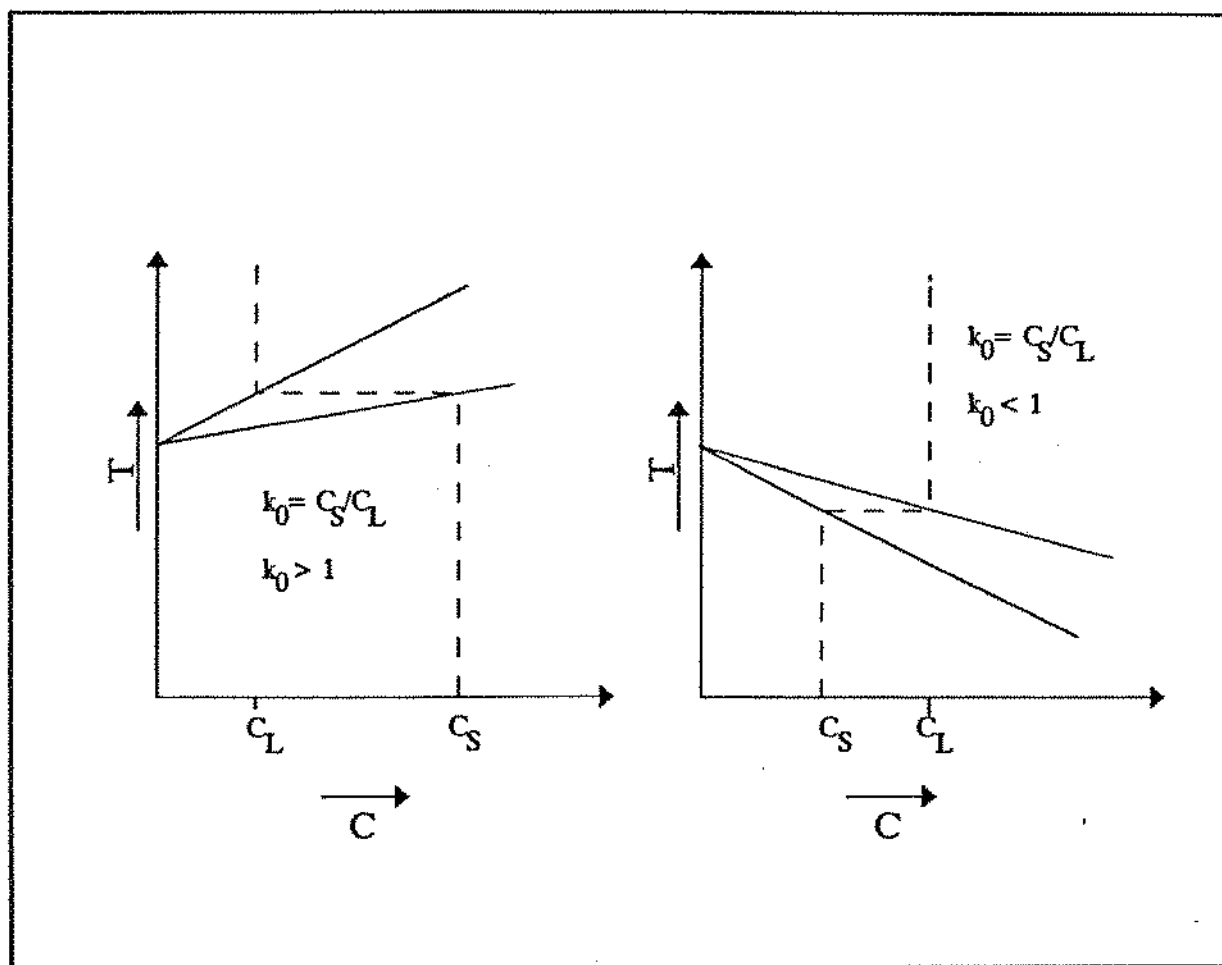


Figura 2.1. Diagrama esquemático do coeficiente de distribuição de soluto no equilíbrio.

Além deste, outros parâmetros podem ser determinados a partir do diagrama de fases da liga (figura 2.2)⁵:

a) O intervalo existente entre as linhas liquidus e solidus, para uma liga de composição C_0 , que é dado por:

$$\Delta T_0 = -m_L \Delta C_0 = (T_L - T_S) \quad (2)$$

onde m_L é a inclinação da linha liquidus, T_L é a temperatura liquidus e T_S é a temperatura solidus.

b) O parâmetro ΔC_0 , dado na equação 2, consiste na diferença de concentração de soluto no líquido e no sólido, para uma mesma temperatura e pode ser expresso por:

$$\Delta C_0 = \frac{C_0(1-k_0)}{k_0} \quad (3)$$

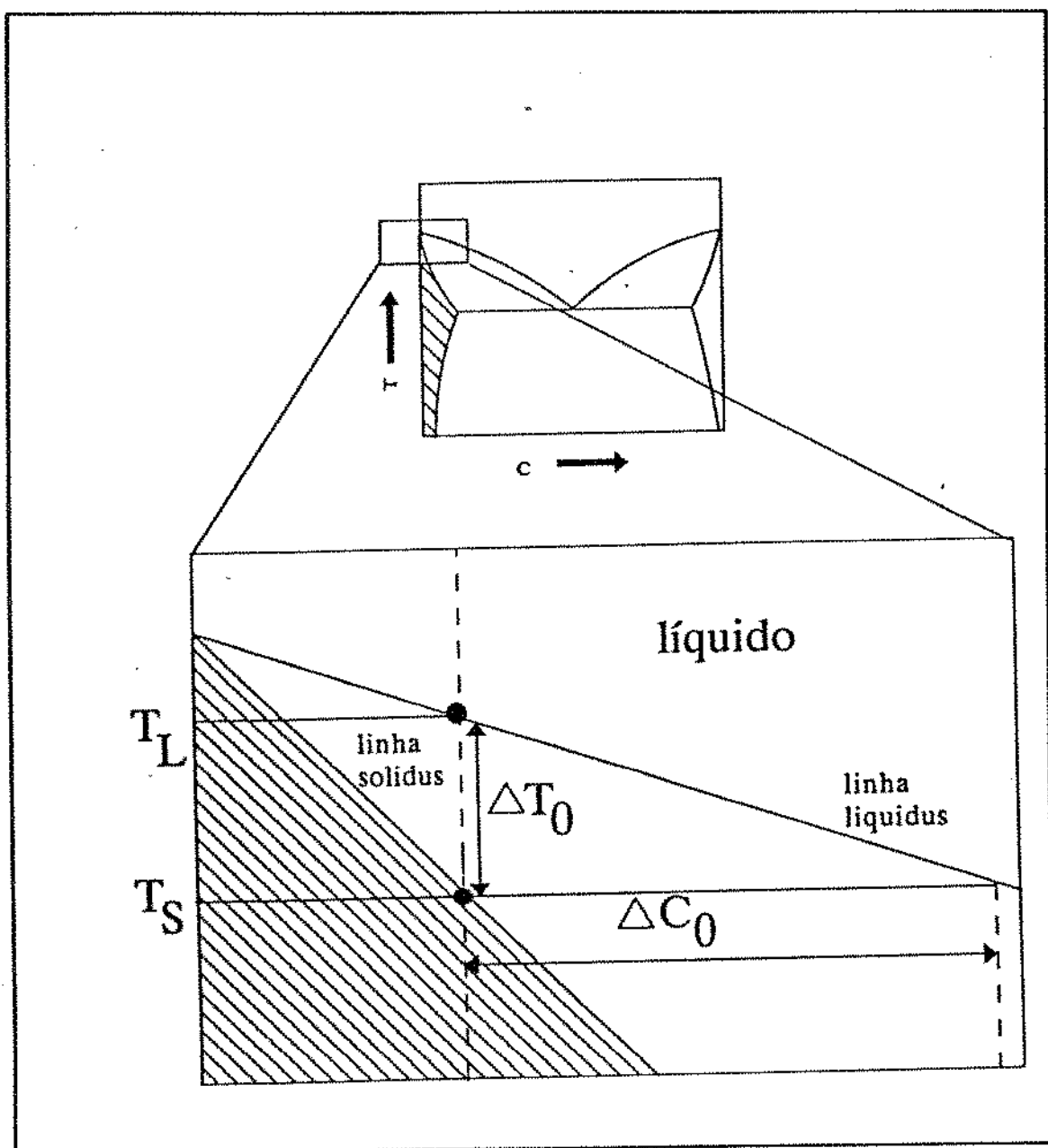


Figura 2.2. Diagrama de fases de uma liga binária.

Em geral, na análise da redistribuição de soluto, duas situações podem ser consideradas: solidificação em condições de equilíbrio e solidificação em condições de não-equilíbrio⁶.

Seja, primeiramente, o caso hipotético de uma liga solidificando unidirecionalmente com composição C_0 (figura 2.3.a), sob condições de equilíbrio, com mistura total de soluto no sólido e no líquido, durante todo o processo de solidificação.

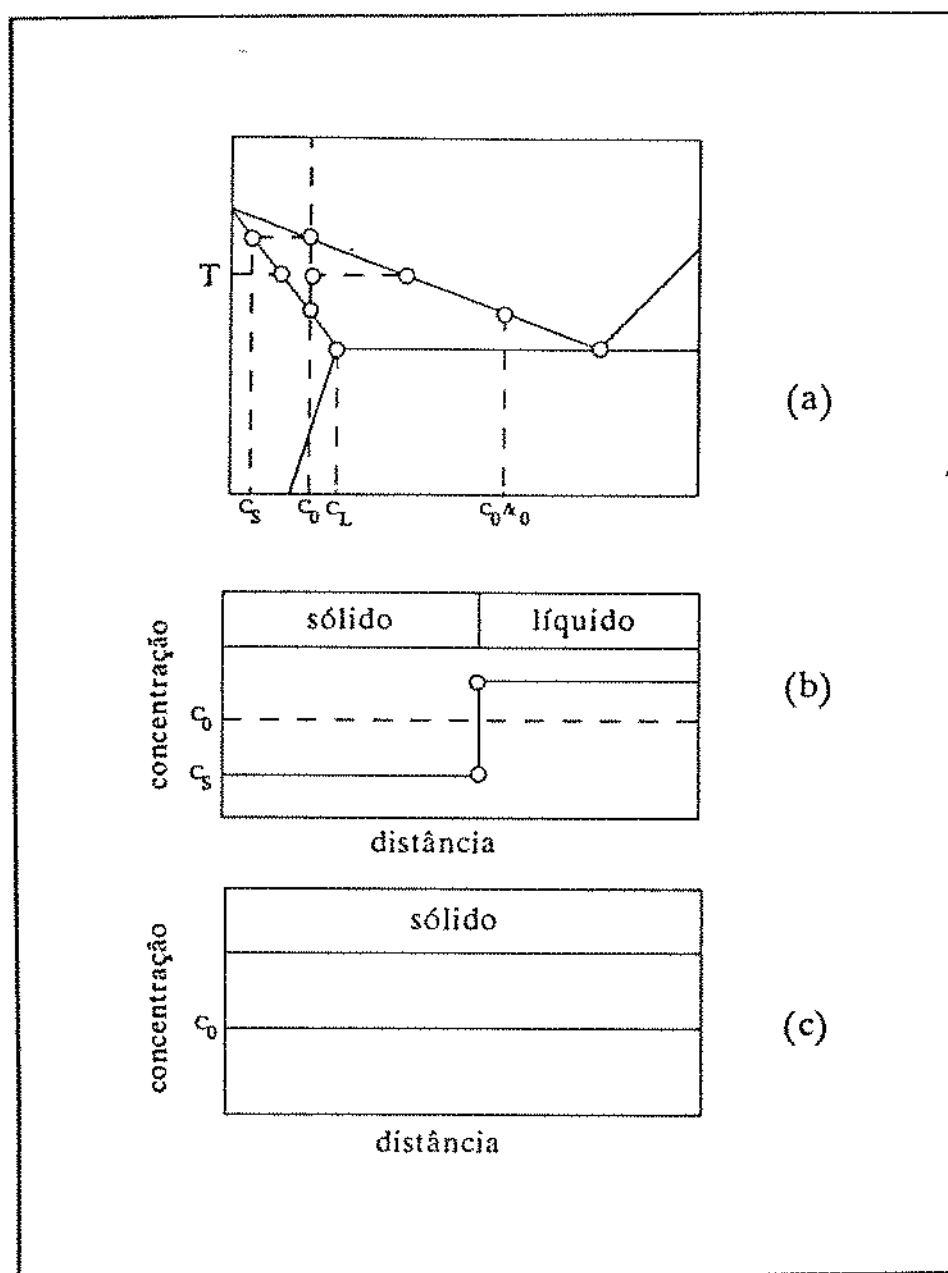


Figura 2.3. (a) Diagrama de fases da liga; (b) distribuição de soluto nas fases sólida e líquida para T ; (c) distribuição final de soluto.

Para uma temperatura T (figura 2.3.b), o sólido de composição uniforme C_s estará em equilíbrio com o líquido de composição uniforme C_L . A partição de soluto entre o líquido e o sólido é dada por k_1 (coeficiente de distribuição de soluto na interface), que é equivalente ao coeficiente de equilíbrio k_0 . Durante o crescimento, a composição das fases sólida e líquida mudam continuamente de acordo com as linhas solidus e liquidus, sendo que, neste caso, a distribuição final de soluto será uniforme (figura 2.3.c). O ponto fundamental no processo de solidificação em equilíbrio, é que o líquido de composição uniforme, C_0 , origina um sólido de composição uniforme, também C_0 .

Para que a solidificação ocorra conforme exposto, é necessário que ela se desenvolva sob velocidades extremamente baixas, de tal forma que todo o gradiente de concentração de soluto, gerado por meio de redistribuição do mesmo, seja eliminado através de difusão atômica.

No entanto, a situação de equilíbrio se afasta dos sistemas reais de solidificação, levando então a análise de uma segunda situação mais próxima da real, com taxa de crescimento finita, sem difusão na fase sólida e mistura completa no líquido, sendo obtida através de baixas taxas de solidificação e agitação vigorosa no líquido.

A taxa de crescimento é suficientemente pequena para que as condições de equilíbrio existam na interface durante o crescimento ($k_1 = k_0$), porém como a difusão no sólido é desprezível, a composição do sólido formado no estágio inicial da solidificação permanece inalterada, levando à situação mostrada na figura 2.4.b.

Uma expressão quantitativa pode ser derivada para a composição do sólido, C_s , em função da fração sólida, f_s . Esta expressão é obtida através de um balanço de massa efetuado durante a solidificação de um pequeno volume de líquido, ou seja:

$$(C_L - C_s) df_s = (1 - f_s) dC_L \quad (4)$$

Integrando-se a equação 4 de $C_s = k_0 C_0$ para $f_s = 0$, e, $C_s = C_s$ para $f_s = f_s$, tem-se:

$$C_s = k_0 C_0 (1 - f_s)^{k_0 - 1} \quad (5)$$

A equação 5 constitui-se na equação clássica de não-equilíbrio, também denominada EQUAÇÃO DE SCHEIL.

Todo o soluto rejeitado para o líquido na interface sólido/líquido é misturado, uniformemente, ocorrendo assim uma distribuição uniforme de soluto no líquido. Entretanto, a concentração média do líquido, aumentará progressivamente de acordo com a equação:

$$C_L = C_0(1 - f_s)^{k_0 - 1} \quad (6)$$

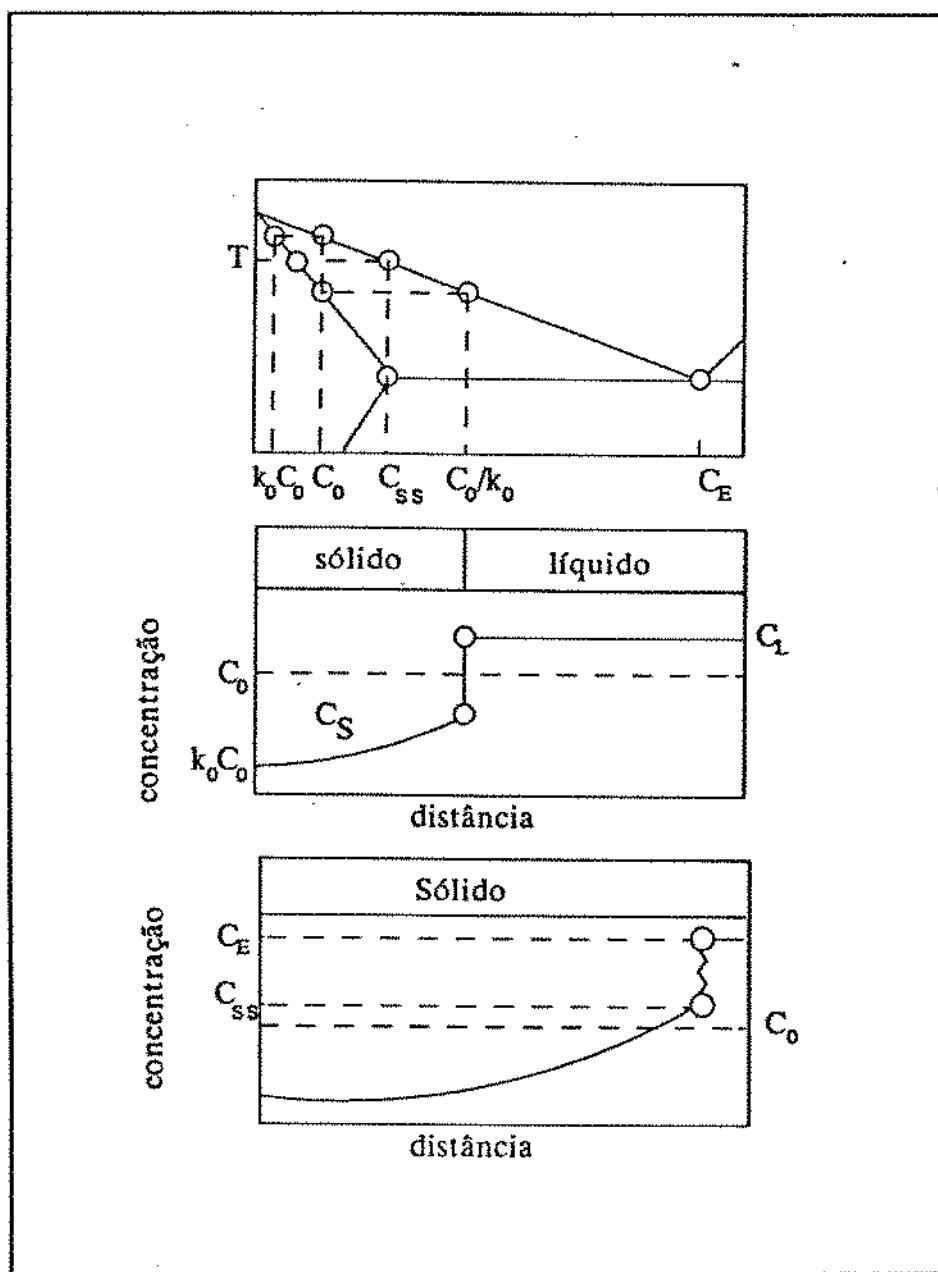


Figura 2.4. (a) Diagrama de fases da liga; (b) distribuição de soluto nas fases sólida e líquida; (c) distribuição final de soluto.

A mistura completa no líquido significa que o coeficiente de distribuição efetivo é k_0 , e que a concentração média no líquido é mantida no valor mais baixo, ocorrendo, conseqüentemente, segregação máxima no sólido (figura 2.4.b).

Quando as taxas de solidificação são elevadas, como ocorre em diversos processos industriais envolvendo a solidificação, o transporte de massa no líquido é limitado, pois este depende diretamente da difusão atômica. Como neste caso o movimento de soluto é limitado, existe pouca mistura do soluto rejeitado na interface sólido/líquido. À medida que a solidificação prossegue, a concentração de soluto na interface sólido/líquido cresce gradualmente, até um valor máximo de C_0/k_0 .

Quando se analisa a constituição do líquido a uma distância maior do que 10^{-2} cm, a partir da interface, nota-se que a concentração torna-se igual a C_0 . A figura 2.5 mostra que, para esta posição, o regime permanente é alcançado, e a concentração do material que deixa a camada enriquecida de soluto equivale à do material entrando ($k=1$). A distribuição de soluto no sólido é dada na figura 2.5.c.

Vários processos de solidificação apresentam a fase líquida parcialmente misturada, o que restringe o acúmulo de soluto, e a condição de regime estacionário quase nunca é alcançada. O acúmulo de soluto no líquido junto à interface, durante a solidificação, ocorre de acordo com a equação:

$$C_L = \frac{C_0 k_E}{k_0} (1 - f_S)^{(k_E - 1)} \quad (7)$$

onde k_E é denominado coeficiente de distribuição efetivo.

Neste caso, a intensidade da redistribuição de soluto situa-se entre a mistura completa no líquido (figura 2.4.b), e a mistura obtida apenas por difusão (figura 2.5.b), e é dada por:

$$C_S = k_E C_0 (1 - f_S)^{(k_E - 1)} \quad (8)$$

com k_E variando de k_0 a 1.

A teoria da camada limite prevê que k_E varia de acordo com os parâmetros V , D e k_0 , de acordo com a equação:

$$k_E = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp\left(-\frac{V\delta}{D}\right)}$$

onde δ é a espessura da camada limite.

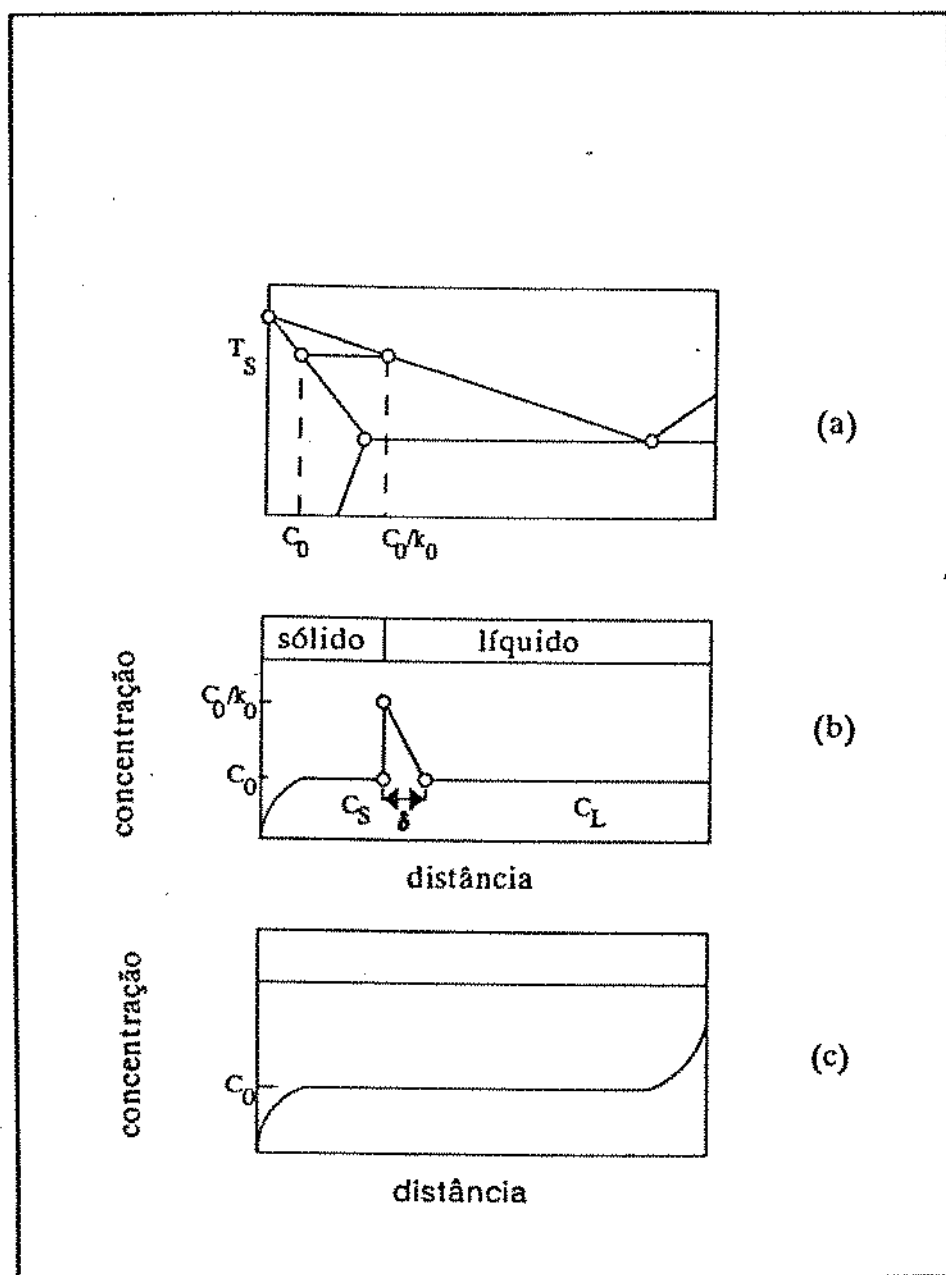


Figura 2.5. (a) Diagrama de fases da liga; (b) distribuição de soluto; (c) distribuição final de soluto.

É possível utilizar o parâmetro $\delta V/D$ para controlar o valor de k_E entre os limites de k_0 e 1, durante a solidificação, a fim de obter a distribuição de soluto desejada. Um controle bastante preciso é possível em sistemas de crescimento geometricamente simples (fusão zonal, crescimento de monocristais), sendo que na fusão zonal é necessário que exista segregação máxima ($k_E=k_0$), e a eficiência máxima é conseguida quando $\exp(-V\delta/D)=1$. Um valor de V elevado é desejável para reduzir o tempo total de refino, porém isto acarreta no aumento de k_0 . Esta desvantagem pode ser contornada pela agitação do líquido, reduzindo δ e aproximando k_E de k_0 .

2.2. ESTABILIDADE DA INTERFACE SÓLIDO/LÍQUIDO

A presença de uma camada rica em soluto na frente da interface sólido/líquido, gera a instabilidade da mesma, influenciando a formação da estrutura final. Estas perturbações podem também ocorrer devido à presença de partículas insolúveis, em interfaces sujeitas a flutuações de temperatura ou ainda devido aos contornos de grãos⁷.

Assim, uma interface será estável ou não, de acordo com a sua resposta a tais perturbações. Dois tipos de comportamentos podem ser observados: se a interface for instável, as protuberâncias encontrarão situação favorável para o seu crescimento e tenderão a aumentar, enquanto que, no caso de uma interface estável, as protuberâncias encontrarão condições desfavoráveis e, conseqüentemente, desaparecerão. Interfaces estáveis constituem-se em casos bastante especiais observados, por exemplo, na solidificação colunar de metais puros, ou ainda, na solidificação unidirecional de ligas, caracterizadas por elevados gradientes de temperatura, G e baixas velocidades de crescimento.

A análise do critério de estabilidade/instabilidade da interface sólido/líquido durante a solidificação de ligas é um tema bastante complexo. Uma das abordagens mais difundidas no tratamento deste fenômeno envolve a teoria do superesfriamento constitucional (SRC). A mesma relaciona o fenômeno do SRC com o acúmulo de soluto que ocorre à frente da interface sólido/líquido. No crescimento do sólido, o excesso de soluto rejeitado afeta a composição de equilíbrio local e, conseqüentemente, modifica o

valor de T_L e T_S do material.

A figura 2.6 relaciona o diagrama de fases de uma liga, com o deslocamento da interface em relação às temperaturas solidus (T_S) e liquidus (T_L), e com as concentrações solidus (C_S) e liquidus (C_L). Duas observações importantes podem ser extraídas desta ilustração: a temperatura liquidus aumenta conforme se caminha ao longo do eixo y , enquanto que, de acordo com o diagrama de fases, a concentração do líquido, C_L , diminui. Logo, ao se analisar o líquido em diferentes posições à frente da interface sólido/líquido, o seu ponto de transformação irá variar (curva na parte inferior esquerda da figura 2.6), de acordo com o seu diagrama de fases. Cada ponto do líquido ao longo do eixo y , exibirá uma temperatura liquidus particular. Quando o gradiente de temperatura liquidus do material é maior do que o gradiente de temperatura real do sistema, G , o líquido à frente da interface estará constitucionalmente resfriado.

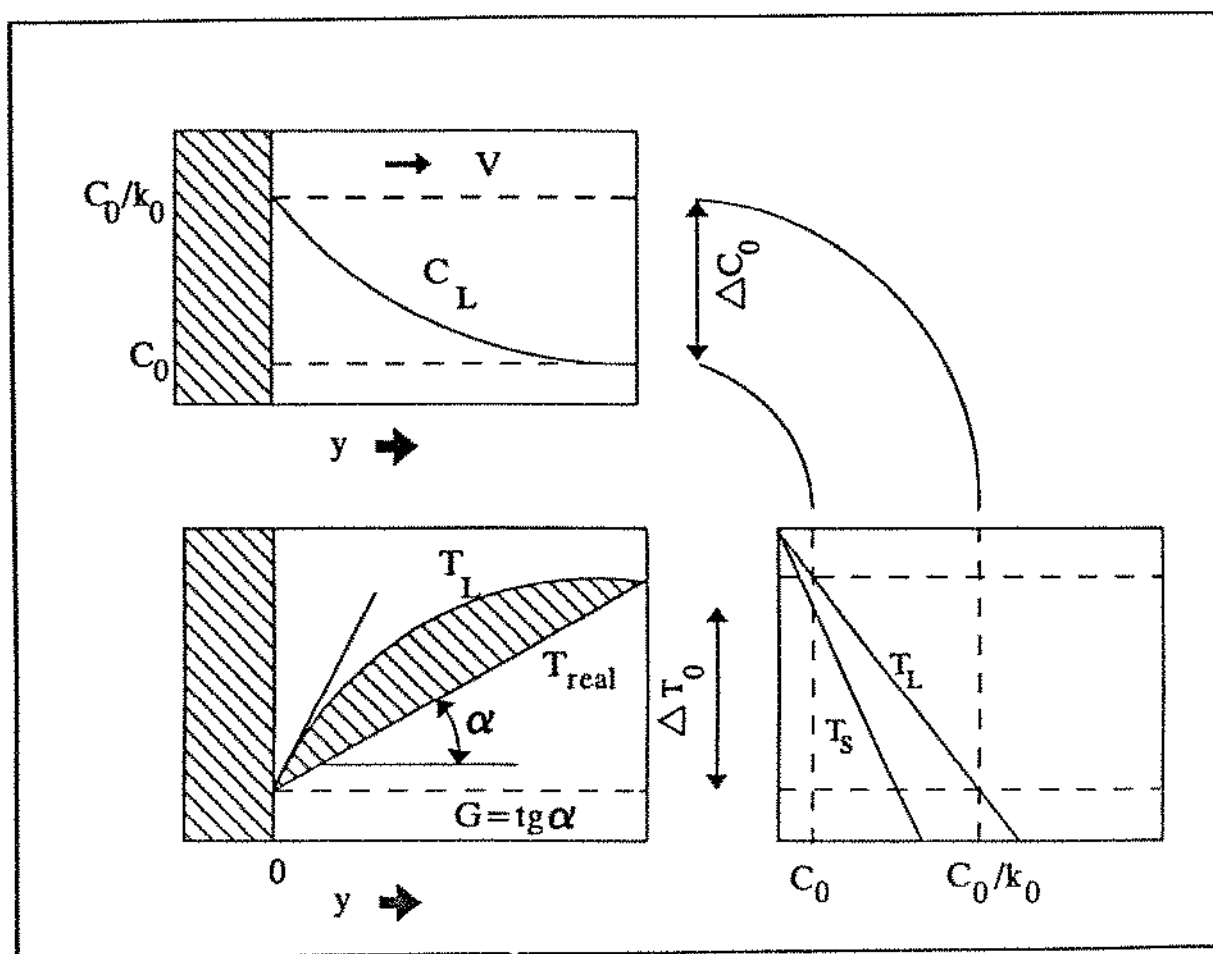


Figura 2.6. Comportamento de uma liga com acúmulo de soluto na interface, apresentando superesfriamento constitucional (SRC).

O superesfriamento constitucional (SRC) pode ocorrer ou não na interface sólido/líquido (figura 2.7), dependendo do valor do gradiente de temperatura real do sistema, G . O SRC existirá se G for menor do que o gradiente de temperatura liquidus, ou:

$$G < \left(\frac{dT_L}{dy} \right)_{y=0} \quad (10)$$

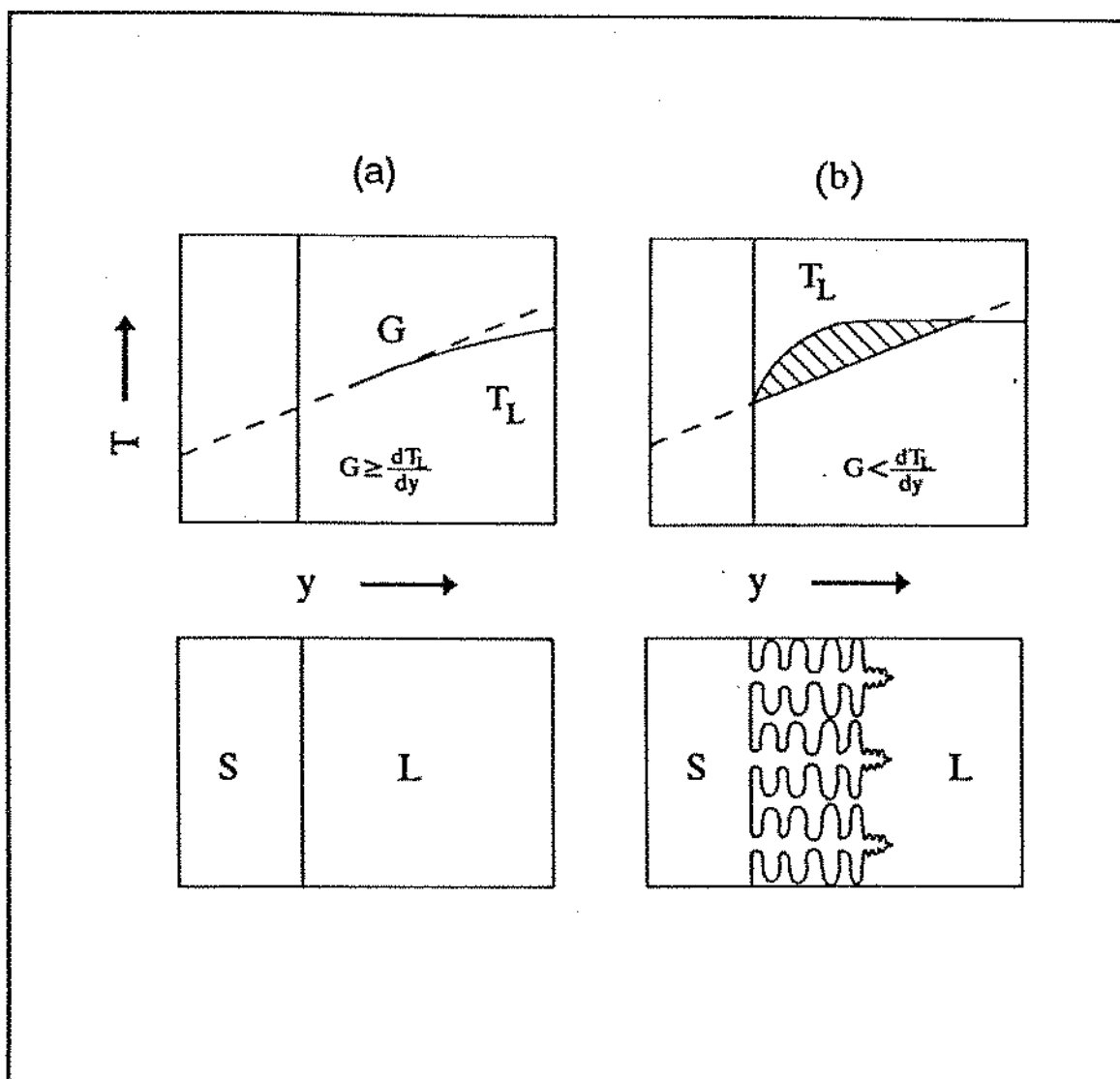


Figura 2.7. (a) Interface sólido/líquido plana, sem SRC; (b) interface sólido/líquido degenerada, com SRC.

Quando o gradiente de temperatura, G , é maior do que o gradiente da temperatura liquidus, o SRC é evitado, e a interface sólido/líquido, permanece estável (figura 2.7.a). Em função dos parâmetros do processo, não ocorrerá SRC se:

$$G \geq \frac{-m_L V C_S (1 - k_0)}{k_0 D_L} \quad (11)$$

2.3. SISTEMAS EUTÉTICOS

As ligas binárias de um modo geral, exibem no seu diagrama de fases um ponto de transformação caracterizado pelo encontro das linhas liquidus, denominado ponto de equilíbrio eutético (figura 2.8).

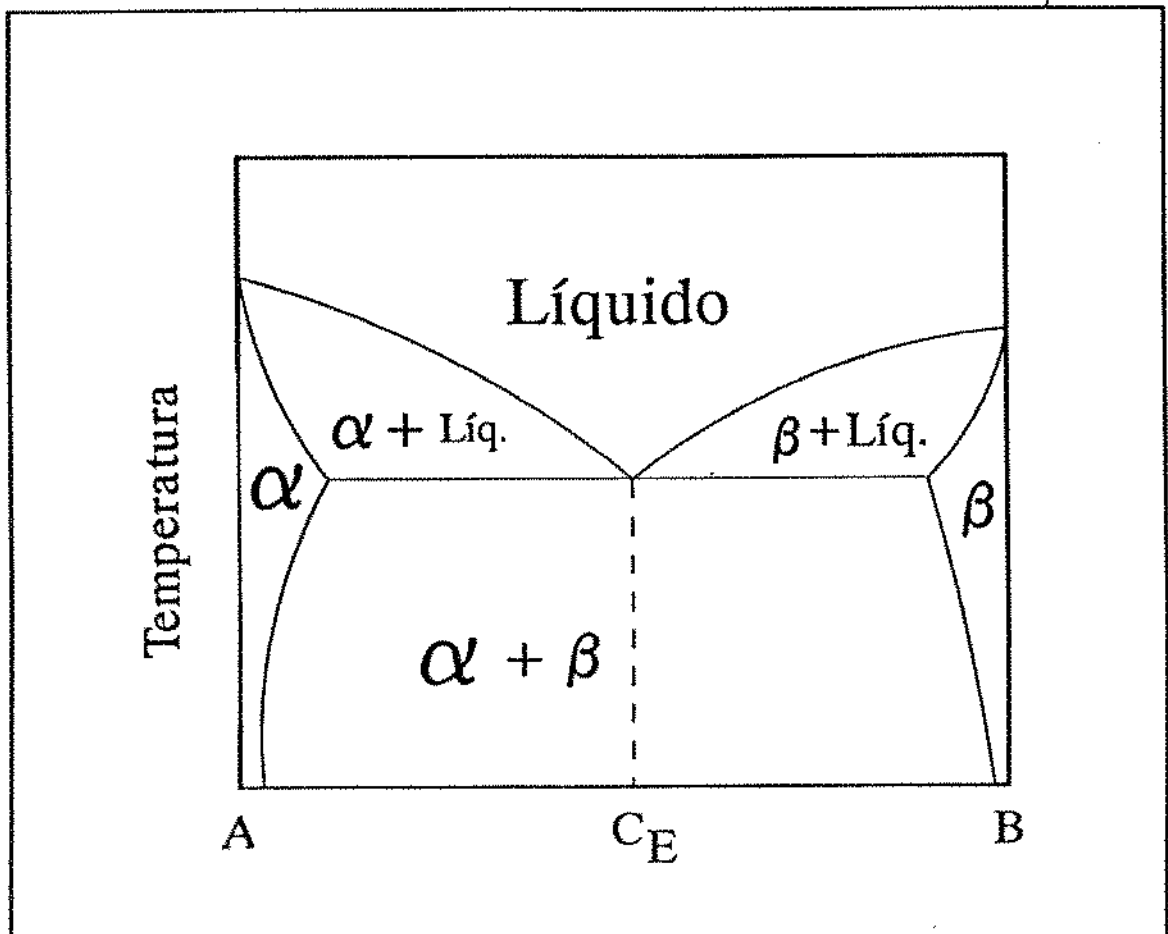
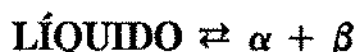


Figura 2.8. Diagrama de fases de uma liga eutética.

Acima deste ponto apenas uma fase, a líquida, existirá em condições de equilíbrio, enquanto que, abaixo do mesmo, existirão no equilíbrio duas fases sólidas. Logo, para o ponto eutético vale a seguinte transformação:



onde α e β são as fases sólidas. Esta transformação é do tipo invariante, ou seja, as três fases estão em equilíbrio na temperatura eutética (T_E), porém apenas para a composição eutética (C_E).

Uma vez que a composição eutética resulta da intersecção das linhas liquidus, então, a temperatura eutética, constitui-se na temperatura liquidus mais baixa do diagrama, o que leva uma liga eutética a possuir uma temperatura de transformação menor do que cada um dos seus componentes tomados individualmente. Esta característica destes materiais resume-se no próprio nome eutético, palavra de origem grega, que ao ser traduzida significa "de fusão mais fácil"⁸.

2.3.1. CLASSIFICAÇÃO DE LIGAS EUTÉTICAS

Inúmeros modelos de crescimento de ligas eutéticas foram introduzidos, principalmente a partir da década de 50.

SCHEIL apud HOGAN et al.⁹, classificou as microestruturas eutéticas em "normais" e "anômalas". Segundo ele, as microestruturas normais compreendem principalmente os tipos lamelares e fibrosos, os quais se formam devido ao crescimento simultâneo de duas fases na forma de lamelas paralelas (figura 2.9.a), ou do crescimento de fibras paralelas de uma fase ("rods") dentro de uma matriz contínua de outra fase (figura 2.9.b). O surgimento de uma microestrutura normal é obtido quando as velocidades de crescimento das fases são equivalentes, enquanto a formação de uma microestrutura anômala ocorre quando as fases sólidas, por qualquer razão, não crescem com a mesma velocidade, tornando impossível o crescimento lamelar ou fibroso.

É importante ressaltar que os termos "normal" e "anômala", originaram-se da morfologia microestrutural e não das ligas eutéticas, uma vez que existem inúmeros

sistemas eutéticos que podem apresentar um tipo ou outro de microestrutura de acordo com as condições impostas pelo resfriamento.

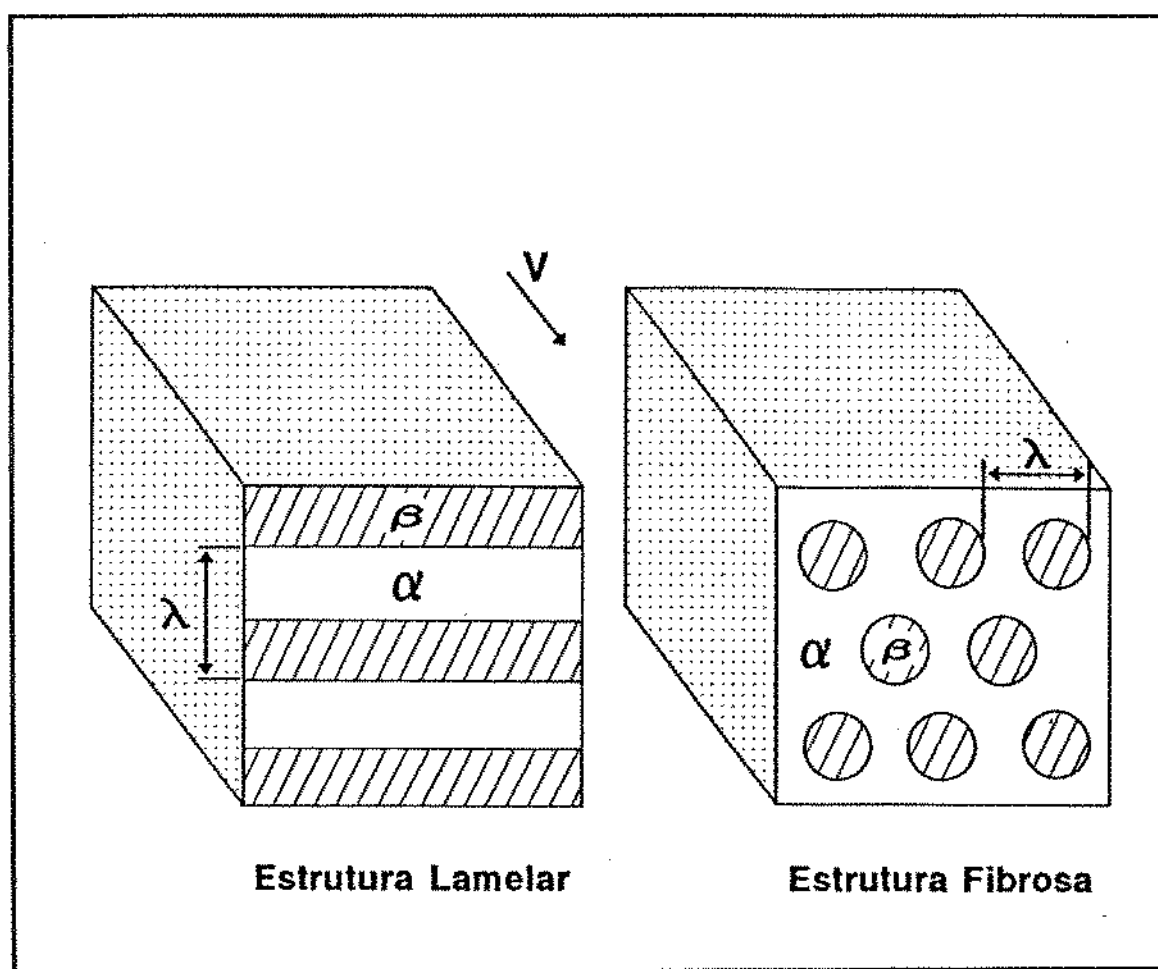


Figura 2.9. Representação esquemática de estruturas eutéticas.(a) estrutura lamelar; (b) estrutura fibrosa.

Ainda segundo o mesmo autor, existe uma tendência pronunciada para uma dada liga apresentar uma destas classes microestruturais, e tal característica está associada à forma do seu diagrama de equilíbrio. Quando as duas fases eutéticas exibem proporções volumétricas aproximadas, ou seja, quando as linhas liquidus são aproximadamente simétricas, uma microestrutura normal irá se formar. Por outro lado, observa-se que linhas liquidus assimétricas exibem microestrutura anormal. Esta relação não é muito rígida, porém estudos realizados por SCHEIL e ZIMMERMAN apud HOGAN et al.¹⁰ mostraram uma probabilidade de 95% de chances do aparecimento de uma microestrutura normal

quando as fases sólidas encontram-se em proporções iguais, em relação ao ponto eutético.

SCHEIL, partindo de resultados experimentais realizados com ligas por KOFLER, englobou suas observações no conceito de "região cooperativa" (figura 2.10).

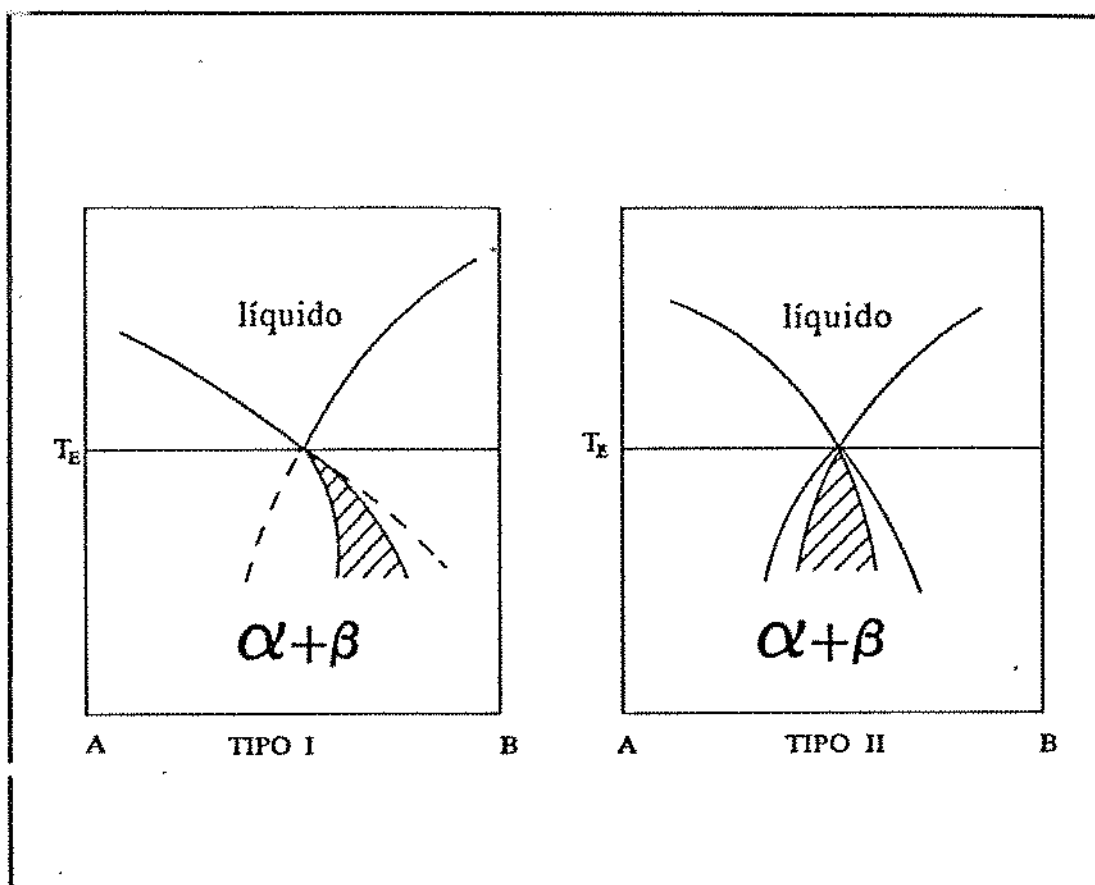


Figura 2.10. Conceito de zona cooperativa proposto por KOFER.

Assim, quando uma liga de composição eutética é resfriada, se o comportamento é do tipo II, o crescimento normal é obtido imediatamente, enquanto para o tipo I, o resfriamento irá ocorrer fora da região hachurada, e a microestrutura dependerá de qual fase nucleará primeiro. Se a fase α nuclear mais facilmente, cristais primários de α , se formarão e crescerão, enriquecendo o líquido com átomos B, o que leva a liga a atingir a zona cooperativa. Consequentemente, a microestrutura normal formada conterá cristais primários α em uma matriz eutética normal, possuindo composição média diferente daquela do ponto eutético. Se a fase α necessitar de um grande resfriamento, a fase β se formará mais facilmente, e o crescimento dos cristais primários de β mudará a composição do

fundido para um ponto fora da zona cooperativa.

JACKSON e HUNT¹¹, através da utilização de ligas orgânicas transparentes, elaboraram uma outra forma de classificação de ligas eutéticas. Esta classificação foi possível devido ao emprego destes compostos orgânicos, que são capazes de simular as mesmas condições de crescimento de ligas metálicas e ainda possibilitam a observação direta dos fenômenos envolvidos, uma vez que os mesmos são transparentes quando fundidos (fato impossível de ocorrer em sistemas metálicos).

O trabalho de JACKSON e HUNT, baseou-se na teoria de crescimento desenvolvida por JACKSON¹², em 1958, a qual consistiu em um modelo de crescimento para os materiais monofásicos. Nesta análise, dividiu-se estes materiais em dois grupos, de acordo com as suas características de solidificação, e, mostrou-se, termodinamicamente, que o tipo de crescimento relacionava-se com um fator α ($\alpha = \xi(\Delta S_f/R)$), o qual por sua vez dependia diretamente da entropia de fusão. Assim, segundo JACKSON, os materiais podem ser divididos em:

- a) **não-facetados** (materiais que possuem uma interface sólido/líquido rugosa, $\alpha < 2$);
- b) **facetados** (materiais que possuem uma interface sólido/líquido atômicamente lisa, $\alpha > 2$).

De acordo com a definição de JACKSON, o trabalho de JACKSON e HUNT classifica as ligas eutéticas da seguinte forma:

(a) Eutéticos não facetados/não-facetados (nf/nf): cada fase cresce com a interface atômicamente rugosa ($\alpha < 2$). A maioria das estruturas lamelares e fibrosas incluem-se nesta categoria, e a ocorrência de um tipo ou outro de estrutura é basicamente função da fração volumétrica das fases. Este tipo de estruturas restringe-se a poucas ligas metálicas constituídas de dois elementos (Ag-Cu, Cu-W), porém existem várias ligas complexas que podem exibir este tipo de comportamento.

(b) Eutéticos facetados/não-facetados (f/nf) : vários compósitos "in situ" que apresentam grande importância industrial enquadram-se neste grupo. Possuem, geralmente, uma fase com alta fração volumétrica, a qual origina a matriz não-facetada (Ni, Co ou Fe), e uma fase com menor fração volumétrica, facetada (carbeto ou fases intermetálicas) que

constituem-se nas fibras ou lamelas.

(c) Eutéticos facetados/facetados : neste grupo ocorre o crescimento de duas fases facetadas ($\alpha > 2$), independentemente. Isto torna impossível a obtenção de eutéticos regulares, a partir dos quais os compósitos "in situ" são obtidos¹³.

A análise proposta, no entanto, torna-se inadequada para algumas ligas. Para aplicá-la, é necessário estimar a entropia de fusão das fases componentes da liga, e isto envolve o conhecimento de como a entropia de fusão varia em função da composição e da temperatura. Nos compostos intermetálicos, particularmente, a entropia de fusão raramente é conhecida, dificultando assim a estimativa correta do tipo de estrutura¹⁴.

Uma outra classificação, bastante recente, foi introduzida por PODOLINSKY et al.¹⁵. Nela a entropia de fusão deixa de ser um parâmetro comparativo na classificação, sendo substituída por uma outra propriedade: a adsorção. A adsorção caracteriza-se pelo perfeito molhamento de uma fase na outra; logo, estruturas regulares (não-facetadas), ocorreriam em sistemas onde existisse o perfeito molhamento de uma fase em crescimento na outra, ou seja, quando a adsorção fosse positiva. Estruturas irregulares por sua vez, resultariam de sistemas onde a zona de contato entre os cristais interferisse entre os mesmos originando um acúmulo de impurezas, o que caracterizaria desta forma, uma adsorção negativa.

A evolução deste trabalho, aliada a estudos posteriores de PODOLINSKY et al.¹⁶⁻¹⁷, resultaram na tabela 2.1, na qual os eutéticos aparecem divididos em dois grupos, considerando-se mais uma vez a influência de uma fase sobre a outra. Novamente, os eutéticos regulares foram considerados resultantes de um processo de crescimento onde uma fase rugosa, tem sua rugosidade acentuada na presença de outra fase componente, enquanto os eutéticos irregulares originam-se de sistemas onde a rugosidade de ambas as fases diminui devido à influência dos componentes da fase oposta. Por exemplo, no sistema pireno-naftaleno, o naftaleno sofre transição de facetado para não-facetado devido ao aumento de concentração do pireno, enquanto que no sistema cânfora-naftaleno a rugosidade do naftaleno diminui devido à influência da cânfora, levando-o à forma facetada.

Sistemas	Forma de crescimento na solução eutética	$\Delta\alpha$
ácido benzóico cânfora	facetado não facetado	↑ ↓
salol cânfora	facetado não-facetado	↑ ↓
bifenil cânfora	facetado não-facetado	↑ ↓
pireno bifenil	facetado não-facetado	↑ ↓
naftaleno cânfora	facetado não-facetado	↑ ↓
paradibromobenzeno naftaleno	facetado não-facetado	↑ ↓
pireno naftaleno	facetado não-facetado	↑ ↓
paradibromobenzeno cânfora	facetado não-facetado	↑ ↓
bifenil naftaleno	não-facetado não-facetado	↑ ↓
succinonitrila cânfora	não-facetado não-facetado	↑ ↓
pireno paradibromobenzeno	facetado facetado	↑ ↓
azobenzeno paradibromobenzeno	facetado facetado	↑ ↓
bifenil ácido láurico	facetado facetado	↑ ↑
bifenil penantreno	facetado facetado	↑ ↑

Obs: $\Delta\alpha$ mudança do fator α devido à influência do componente da outra fase (↑ aumento; ↓ diminuição).

Tabela 2.1. Classificação elaborada por PODOLINSKY et al.

2.3.2. CRESCIMENTO DE LIGAS EUTÉTICAS

Na análise do crescimento de ligas eutéticas, grande parte dos estudos realizados baseia-se na morfologia de crescimento mais simples, a lamelar, que ocorre em sistemas eutéticos regulares (figura 2.11)¹⁸.

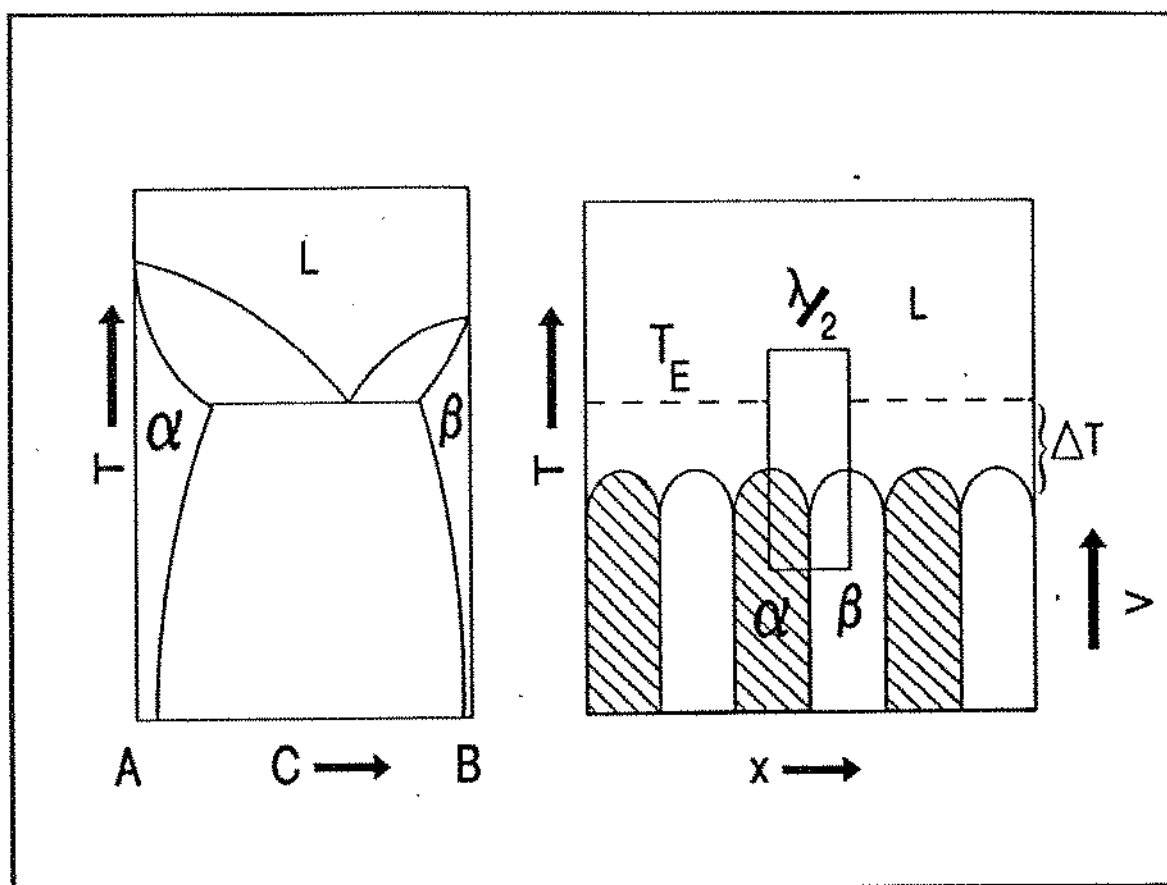


Figura 2.11. Crescimento de um eutético lamelar.

O crescimento eutético consiste basicamente em um mecanismo de difusão de massa, o qual pode ser melhor compreendido através da análise do crescimento de cada uma das fases de uma liga composta por átomos do tipo A e B, crescendo independentemente, e em seguida efetuando-se a observação do crescimento conjunto (figura 2.12).

Considere o crescimento individual de duas fases α e β , com interface plana (figura 2.12.a). À medida que as fases α ou β crescem, ocorre a rejeição de soluto à frente da interface (átomos do tipo B e A, respectivamente). O movimento de soluto se dá na

direção do crescimento, originando uma longa faixa de difusão e, conseqüentemente, um grande acúmulo de soluto na frente da interface, o que por sua vez altera a temperatura interfacial. Nesta faixa, cada composição terá temperatura liquidus correspondente, de acordo com o diagrama de equilíbrio metaestável.

Se as duas fases crescem lado a lado (figura 2.12.b), ocorrerá uma situação mais favorável, caracterizada pelo crescimento cooperativo. No crescimento cooperativo o soluto rejeitado por uma das fases é necessário para a formação da outra. Desta forma, existirá um fluxo lateral, gerado pelo gradiente composicional no eixo x . Este fluxo lateral passa a ser predominante e produz a diminuição do acúmulo de soluto na interface sólido/líquido, tornando possível o crescimento regular.

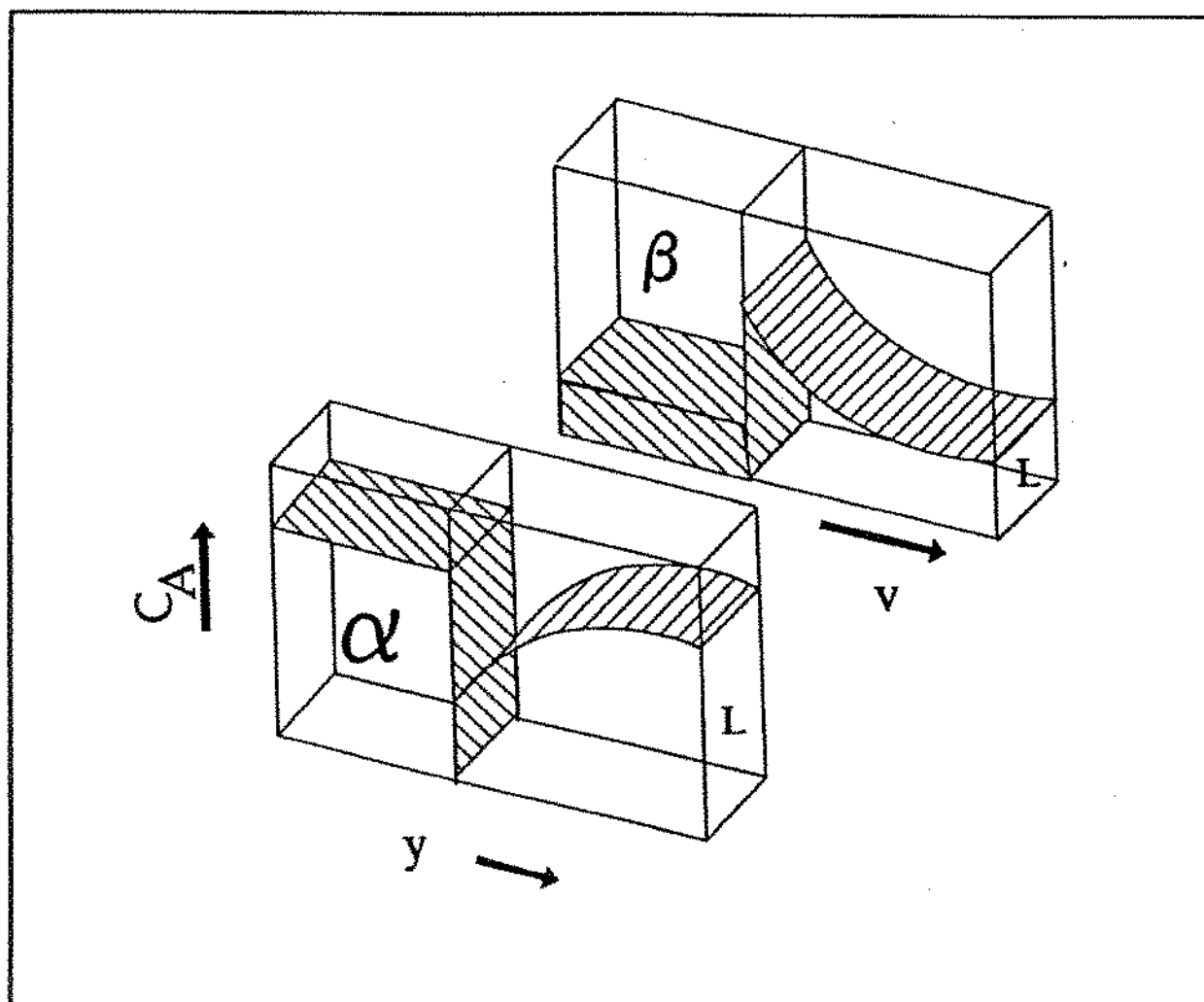


Figura 2.12.(a) Fases α e β crescendo separadamente.

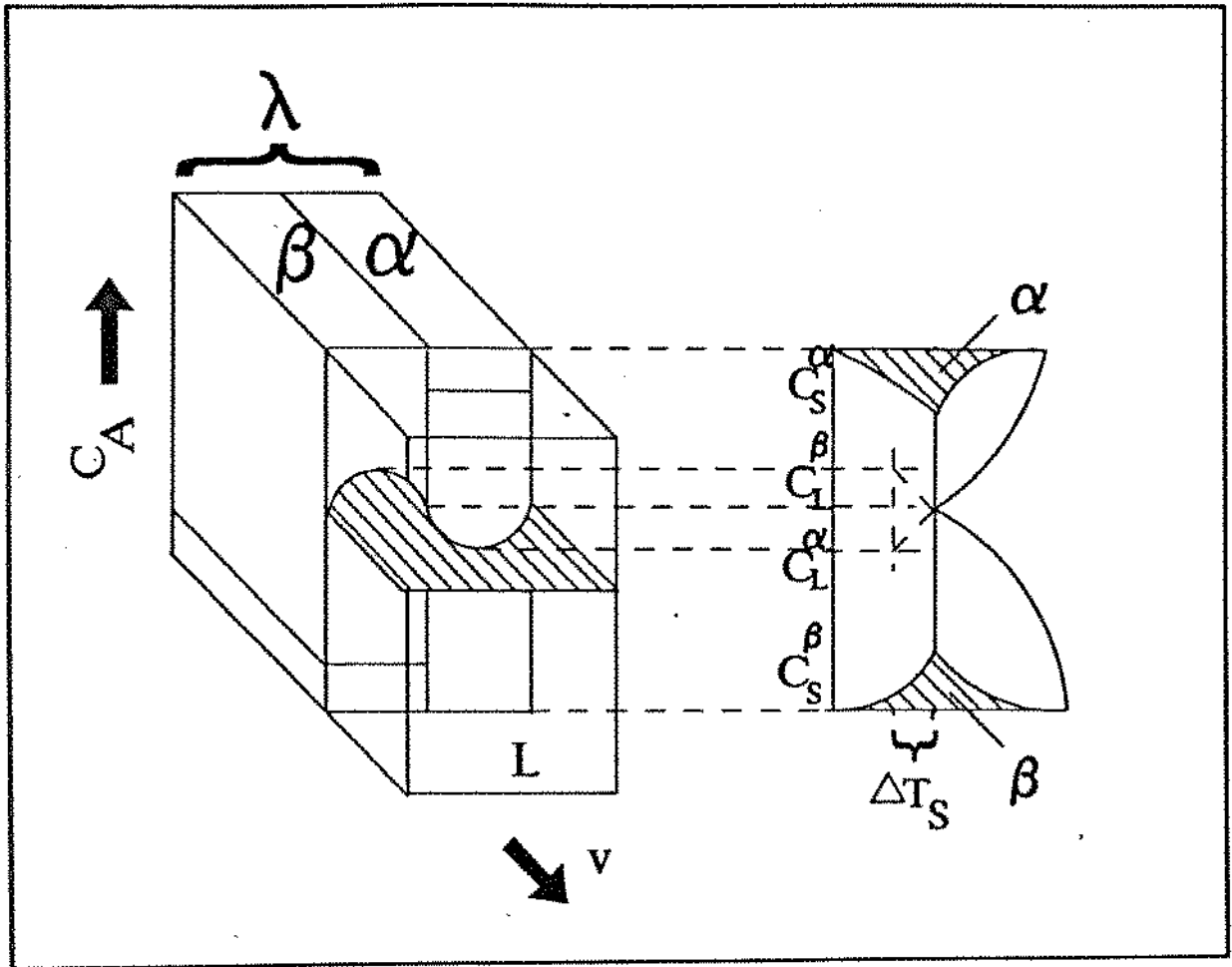


Figura 2.12.(b) Fases α e β crescendo lado a lado.

O campo de difusão formado será periódico, e a variação da composição na interface levará à variação da temperatura liquidus (T_{liquidus}) ao longo da interface sólido/líquido de cada fase correspondente.

2.4. MODELO TEÓRICO DE CRESCIMENTO EUTÉTICO

O crescimento eutético ocorre em condições tais que o resfriamento do líquido interfacial torna-se mínimo. Basicamente, o resfriamento do líquido junto à interface depende da distribuição de soluto no mesmo, e também da curvatura da interface

sólido/líquido¹⁹.

Assim, a etapa inicial do desenvolvimento de um modelo de crescimento de ligas eutéticas consiste em determinar a distribuição de soluto junto ao líquido próximo à interface de solidificação.

Na solidificação direcional de uma liga eutética binária, em regime permanente, existem dois tipos de fluxo (figura 2.13)²⁰. O primeiro fluxo, originário do gradiente composicional existente no líquido, é dado pela equação:

$$J_1 = -D_L \left(\frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial y} \right) \quad (12)$$

onde C é a concentração de soluto e D_L é o coeficiente de difusão atômica do soluto no líquido, considerado constante em relação à posição no líquido, e um outro fluxo, decorrente do movimento da interface sólido/líquido, ou seja:

$$J_2 = -VC \quad (13)$$

onde V é a velocidade de solidificação.

O fluxo total de massa pode assim ser expresso pela relação:

$$J_T = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial y} \right) - VC \quad (14)$$

Um balanço de massa num elemento diferencial dentro do líquido, permite afirmar que:

$$-\nabla J = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (15)$$

onde t é o tempo.

Considerando o transporte de massa bidimensional, e combinando as equações 14 e 15, tem-se:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{V}{D} \frac{\partial C}{\partial y} \quad (16)$$

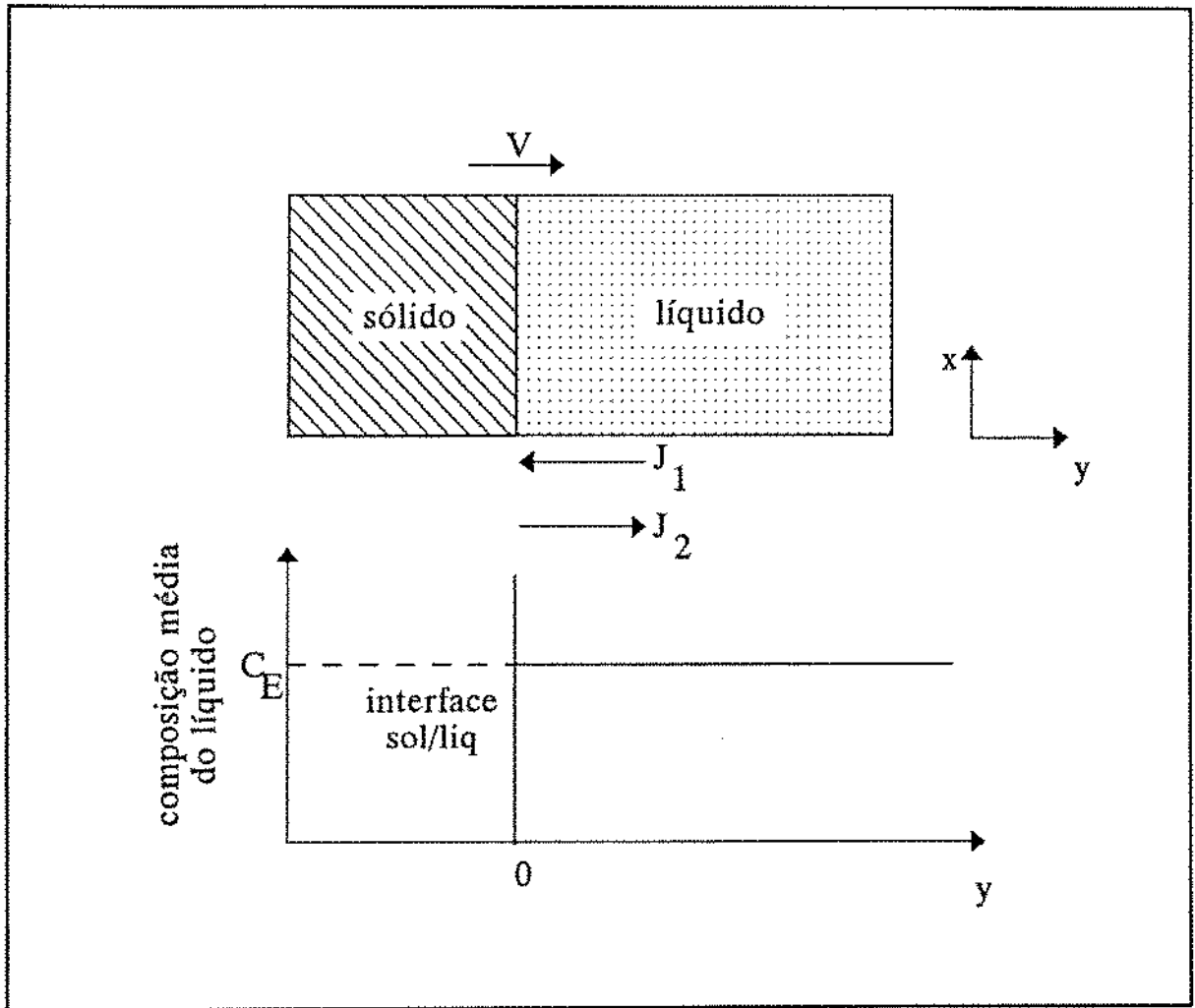


Figura 2.13. Fluxos atômicos observados em uma liga em solidificação unidirecional.

Adotando-se regime permanente ($\partial C/\partial t=0$) para a equação 16, obtém-se:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{V}{D_L} \frac{\partial C}{\partial y} = 0 \quad (17)$$

que consiste na equação de distribuição de massa para um processo de solidificação unidirecional. O emprego da equação 17 para a análise da solidificação de ligas eutéticas,

exige a utilização de condições de contorno específicas, ou seja:

(a) Na interface sólido/líquido, as condições de contorno relacionam o fluxo de átomos devido ao movimento desta interface, com os gradientes de concentração das fases sólida e líquida. Logo, em $y=0$, a frente da fase α , e da fase β , respectivamente, tem-se:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial y}\right)_{y=0} = -\frac{V}{D}[C_L - C_\alpha] \quad (18)$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial y}\right)_{y=0} = -\frac{V}{D}[C_L - C_\beta] \quad (19)$$

(b) A condição de contorno para um ponto, longe da interface sólido/líquido, é dada pela imposição da concentração inicial do sistema, ou seja, em $y \rightarrow \infty$:

$$C = C_E \quad (20)$$

(c) a periodicidade do perfil de concentração na direção x , resulta em:

$$C_{(x=0,y)} = C_{(x=\lambda,y)} \quad (21)$$

A solução da equação 17, constitui-se em um dos objetos do presente estudo, sendo analisada de maneira mais abrangente, a partir da análise de JACKSON e HUNT²¹.

2.4.1. MODELO DE CRESCIMENTO DE JACKSON E HUNT

A análise do crescimento de ligas eutéticas tem sido realizada tanto experimentalmente quanto teoricamente. Os fundamentos teóricos foram inicialmente estabelecidos por BRANDT apud JACKSON e HUNT²² e ZENER apud JACKSON e HUNT²³, na análise do crescimento da perlita. ZENER estimou o efeito da difusão, bem como realizou a análise da energia superficial de uma estrutura lamelar. Através de várias hipóteses envolvendo taxa de crescimento e resfriamento interfacial ("a taxa de crescimento é máxima para um dado resfriamento"), propôs que o produto da velocidade de crescimento pelo quadrado do espaçamento lamelar é constante, ou seja, $\lambda^2 V = \text{constante}$. BRANDT,

por sua vez, obteve uma equação de difusão, porém como não considerou a energia superficial, as suas conclusões foram incompletas.

Posteriormente, TILLER²⁴ aplicou algumas destas idéias para o crescimento de eutéticos, e propôs uma condição de resfriamento mínimo para substituir a idéia de máxima velocidade usada por ZENER, o que são condições formalmente idênticas. HILLERT deu continuidade ao trabalho de ZENER, e encontrou uma solução para a equação de difusão assumindo uma interface plana. O método forneceu uma analogia somente para eutéticos onde o volumes das duas fases eram iguais, crescendo a partir de composição eutética.

Em 1966, JACKSON e HUNT²⁵ em um artigo já considerado clássico, aplicaram os conceitos de HILLERT para eutéticos lamelares e também fibrosos. A análise de eutéticos lamelares foi feita a partir da interface de uma liga eutética regular binária, a qual uma vez solidificada, origina as fases α e β . As larguras das fases α e β foram denominadas S_α e S_β , respectivamente, e a origem do sistema de coordenadas foi adotado no centro da fase α , facilitando assim as observações do mecanismo de difusão. O eixo y deste sistema foi posicionado na direção de crescimento da interface, o eixo x paralelo à interface e o eixo z ortogonal aos dois primeiros. Uma outra característica importante a ser destacada, é a simetria que existe no sistema, o que restringe a solução ao intervalo, $0 \leq x \leq S_\alpha + S_\beta$ (figura 2.14).

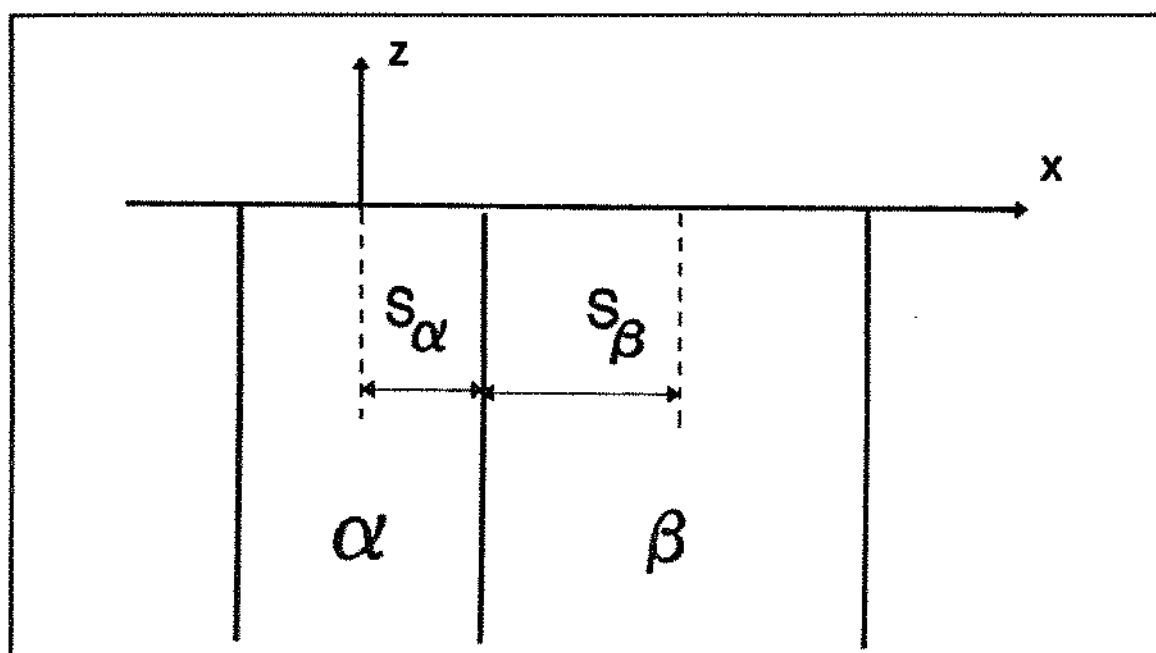


Figura 2.14. Interface plana de um eutético regular, mostrando as definições de S_α e S_β , e o sistema de coordenadas.

O estudo de JACKSON e HUNT, baseia-se na solução analítica da equação 17, e utiliza as condições de contorno dadas pelas equações 18 a 21. A solução baseia-se na hipótese de que a distância de difusão, D_L/V , é muito maior que o espaçamento lamelar λ , o que é válido para taxas de solidificação pequenas. Além disto, para a obtenção de uma solução analítica, JACKSON e HUNT consideraram o resfriamento interfacial pequeno, uma vez que a concentração do líquido é aproximadamente a eutética, e ainda a interface foi considerada plana.

Assumindo que C é a composição do líquido, C_E é a composição eutética, a concentração do líquido junto à interface é dada por:

$$C(x,y) = C_E + C_\infty + B_0 e\left(-\frac{V}{D}\right) + \sum_{n=0}^{\infty} B_n \cos\left(\frac{n\pi x}{S_\alpha + S_\beta}\right) \times e\left(-\frac{v}{2D} \sqrt{\left(\frac{v}{2D}\right)^2 + \left(\frac{n\pi}{S_\alpha + S_\beta}\right)^2}\right) y \quad (22)$$

onde

$$B_0 = \frac{C_0^\alpha S_\alpha - C_0^\beta S_\beta}{S_\alpha + S_\beta} \quad (23)$$

e

$$B_n = \frac{2}{n\pi^2} (S_\alpha + S_\beta) \frac{v}{D} C_0 \sin\left(\frac{n\pi S_\alpha}{S_\alpha + S_\beta}\right) \quad (24)$$

e $C_0 = C_0^\alpha + C_0^\beta$, $C_0^\alpha = C_E - C_\alpha$ e $C_0^\beta = C_\beta - C_E$.

Neste ponto do desenvolvimento é possível determinar a partir da equação 22, o perfil de concentração de soluto na interface sólido/líquido, e, conseqüentemente, o resfriamento desta mesma interface. Isto é feito através da utilização da inclinação da curva liquidus, dada pelo parâmetro " m_L ", e encontrando a composição média de soluto no líquido interfacial de cada fase.

A composição média do líquido junto à interface da fase α é dada por:

$$\overline{C}_\alpha = C_E + B_0 + \frac{1}{S_\alpha} \int_0^{S_\alpha} \sum_{n=1}^{\infty} B_n \cos \frac{n\pi x}{S_\alpha + S_\beta} dx \quad (25)$$

que é equivalente a:

$$\overline{C}_\alpha = C_E + C_\infty + B_0 + 2 \frac{(S_\alpha + S_\beta)^2}{S_\alpha} \frac{v}{D} C_0 P \quad (26)$$

Para a fase β também valerá a relação:

$$\overline{C}_\beta = C_E + C_\infty + B_0 - 2 \frac{(S_\alpha + S_\beta)^2}{S_\beta} \frac{v}{D} C_0 P \quad (27)$$

onde P equivale a:

$$P = \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n\pi S_\alpha} \right)^3 \operatorname{sen}^2 \left(\frac{n\pi S_\alpha}{S_\alpha + S_\beta} \right) \quad (28)$$

P depende somente da razão S_α/S_β , e seus valores são dados na tabela 2.2.

No crescimento eutético, o avanço da interface sólido/líquido está associado à diferença existente entre a temperatura eutética, T_E , e a temperatura local da interface, T_I . Quando o crescimento não ocorre, ou seja, a velocidade é nula e portanto existe equilíbrio entre as fases sólida e líquida, por definição $T_E = T_I$. Esta diferença de temperatura, ΔT , é resultado da soma de três termos²⁶:

$$\Delta T = \Delta T_D + \Delta T_C + \Delta T_k$$

Conforme já foi exposto, quando a fase α (β) cresce, átomos do tipo B(A) são rejeitados para o líquido à frente da interface sólido/líquido. A segregação de soluto proporciona, então, um gradiente lateral suficiente para transferir o material rejeitado e manter o crescimento. A presença deste gradiente lateral reduz a temperatura da interface para um valor abaixo da temperatura eutética, T_E , de uma dada quantidade ΔT_D , a qual é função da diferença existente entre a composição interfacial (C_I) e a composição eutética

(C_B).

$\frac{S_\alpha}{S_\alpha + S_\beta} = \frac{1}{1+\zeta} = \left(\frac{r_\alpha}{r_\alpha + r_\beta} \right)^2$	P
0	0,0
0,1	0,00620
0,2	0,01627
0,3	0,02545
0,4	0,03167
0,5	0,03383
0,6	0,03167
0,7	0,02545
0,8	0,01627
0,9	0,00620
1,0	0,0

Tabela 2.2. Valores calculados para P.

Conforme mostra a figura 2.15, o valor de ΔT_D varia ao longo da interface. A temperatura da interface, calculada a partir da distribuição de soluto, em regime permanente, deve corresponder àquela obtida a partir da equação de fluxo de calor. A fim de calcular o valor de ΔT_D , duas suposições são feitas: as lamelas são consideradas estreitas e a condutividade do metal é adotada como sendo bastante elevada. Isto implica que existirão poucas variações de temperatura ao longo da interface, podendo, conseqüentemente, ser caracterizada como isotérmica.

Assim, à frente da fase α , este termo é dado por:

$$\Delta T_D = m_e (C_E - C_L) \quad (31)$$

onde m_e é a inclinação da curva liquidus no ponto eutético.

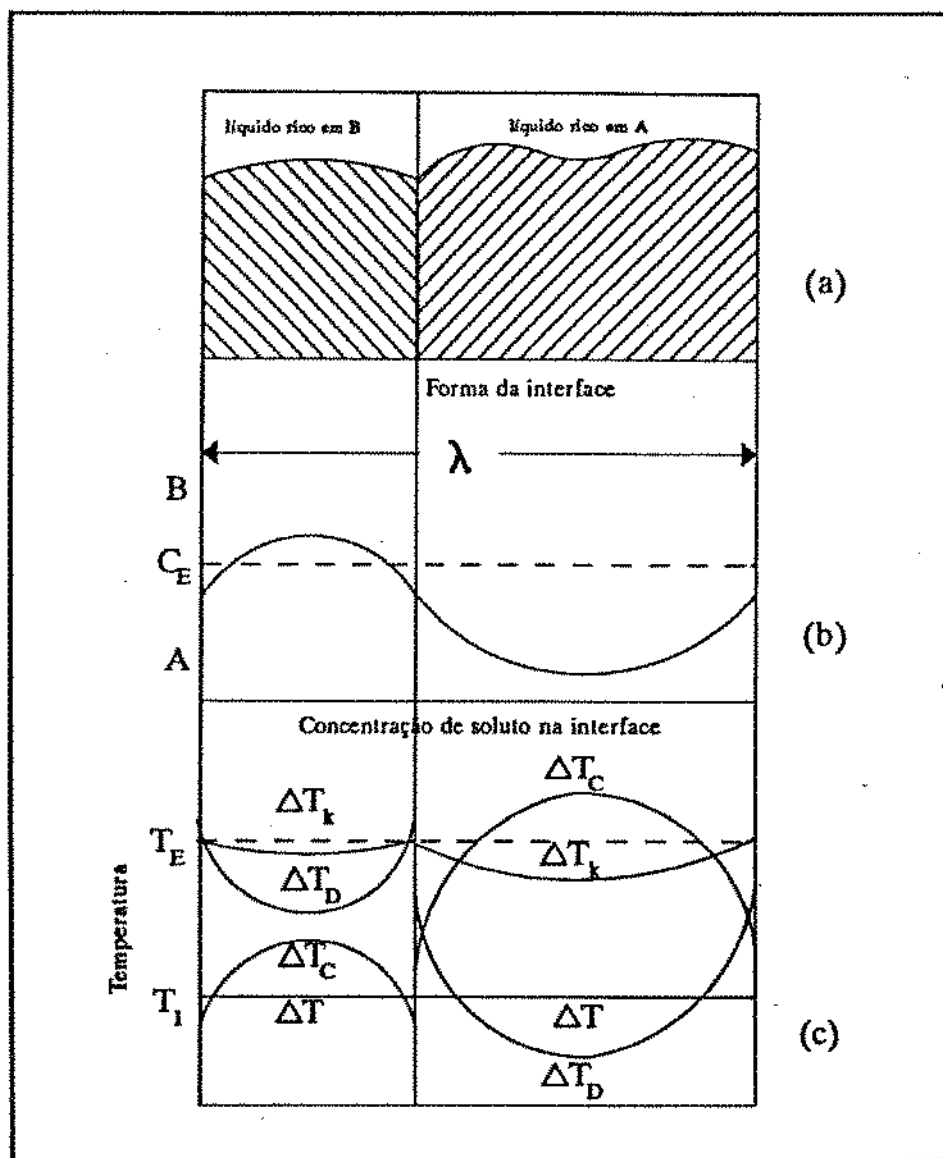


Figura 2.15. (a) Forma da interface lamelar sólido-líquido. (b) Perfil esquemático da B; (c) Contribuições do superesfriamento total ΔT .

De maneira análoga, a frente da fase α , o termo ΔT_D , é dado por:

$$\Delta T_D = m_a (C_L - C_E) \quad (32)$$

A formulação da relação entre a curvatura e o resfriamento é obtida a partir da análise do coeficiente de Gibbs-Thompson²⁷, e é dada por:

$$\Delta T_C = \frac{a}{r_0} \quad (33)$$

onde "a" é uma constante de proporcionalidade que depende da tensão superficial existente entre o sólido e o líquido, e r_0 é o raio de curvatura local da interface.

O terceiro termo, ΔT_L , representa o resfriamento devido ao crescimento das fases sólidas, e quando a taxa de solidificação é reduzida a zero, este termo também assume tal valor. Geralmente, para sistemas não-facetados, este termo pode ser desprezado.

Uma vez que a interface é considerada isotérmica, o resfriamento local pode ser obtido a partir da expressão:

$$\Delta T = m[C_E - C_L] + \frac{a}{r_0} \quad (34)$$

A curvatura da interface deverá ser igual a zero, nos pontos médios das lamelas para garantir a periodicidade da composição (figura 2.16). Através de considerações geométricas, tem-se:

$$r_\alpha = \frac{S_\alpha}{\text{sen } \theta_\alpha} \quad (35)$$

e

$$r_\beta = \frac{S_\beta}{\text{sen } \theta_\beta} \quad (36)$$

Os ângulos θ_α e θ_β são resultantes da inclinação da interface sólido/líquido a partir do ponto comum às fases α, β e líquida. Os índices α e β indicam que o ângulo foi tomado à frente da fase α e β .

A equação 34 pode ser utilizada para relacionar o raio, a composição e o

resfriamento da interface, sendo que para a fase α , este resfriamento é dado por:

$$\Delta T_{\alpha} = m_{\alpha} [C_{\infty} + B_0 + 2 \frac{(S_{\alpha} + S_{\beta})^2}{S_{\alpha}} \frac{V}{D} C_0 P] + \frac{a_{\alpha}}{S_{\alpha}} \quad (37)$$

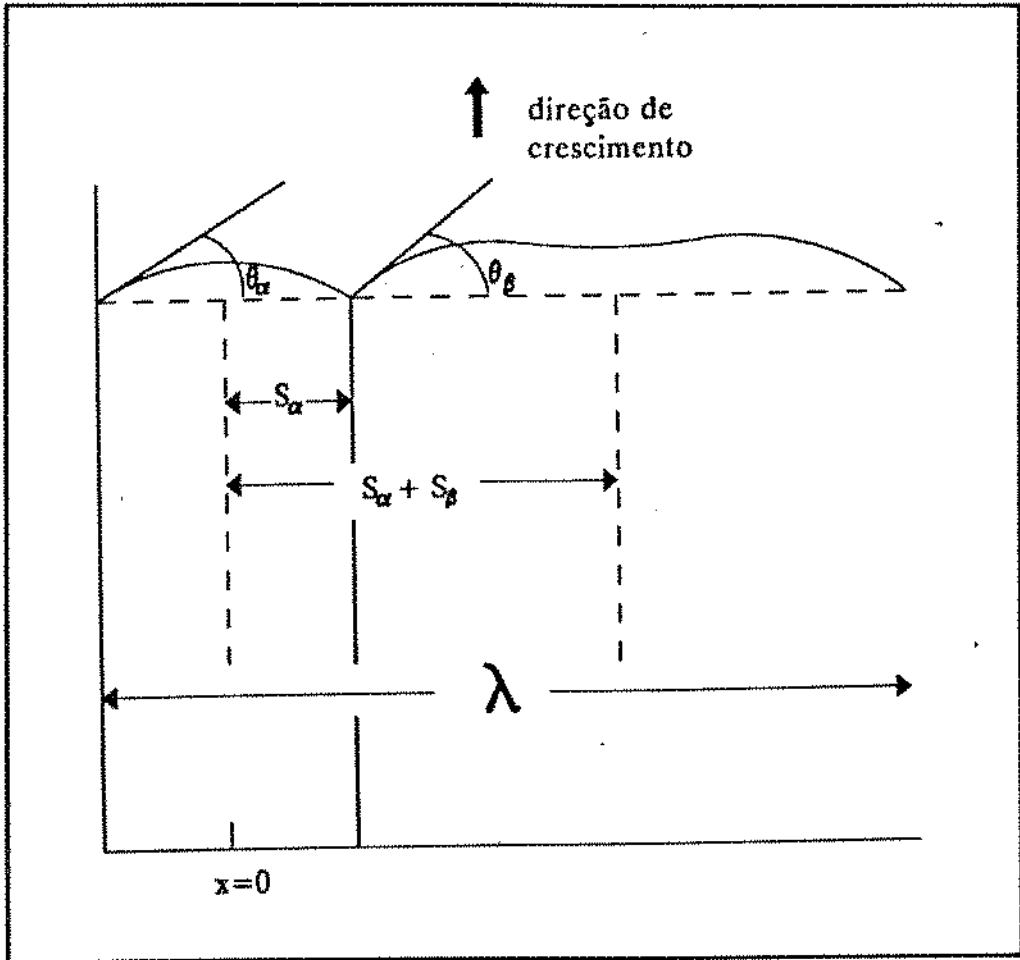


Figura 2.16. Definição de x , y , S_{α} , S_{β} e θ .

Para a fase β , o resfriamento assume a forma:

$$\Delta T_{\beta} = m_{\beta} [-C_{\infty} - B_0 + 2 \frac{(S_{\alpha} + S_{\beta})^2}{S_{\beta}} \frac{V}{D} C_0 P] + \frac{a_{\beta}}{S_{\beta}} \quad (38)$$

onde a_{α} e a_{β} são obtidos a partir das expressões:

$$a_{\alpha} = \left(\frac{T_E}{L} \right)_{\alpha} \sigma_{\alpha} \operatorname{sen} \theta_{\alpha} \quad (39)$$

e

$$a_{\beta} = \left(\frac{T_E}{L} \right)_{\beta} \sigma_{\beta} \operatorname{sen} \theta_{\beta} \quad (40)$$

sendo que T_E é a temperatura eutética, L é o calor latente de fusão das fases sólidas, σ é a energia livre superficial das interfaces *fase α /líquido* e *fase β /líquido*, respectivamente.

O termo B_0 aparece explícito nas equações 37 e 38, e pode ser eliminado utilizando a equação 34. É notório, entretanto, que é necessário uma alteração muito grande no valor de B_0 para que a relação $\zeta = S_{\alpha}/S_{\beta}$, que exprime a razão entre os espaçamentos lamelares se altere. Assim, ζ pode ser considerada constante, e λ e B_0 termos constantes, nas equações 37 e 38, e:

$$\lambda = 2(S_{\alpha} + S_{\beta}) \quad (41)$$

ou ainda,

$$S_{\alpha} = \frac{\lambda}{2(1 + \zeta)} \quad (42)$$

e

$$S_{\beta} = \frac{\lambda \zeta}{2(1 + \zeta)} \quad (43)$$

As equações 37 e 38 podem ser combinadas para eliminar $B_0 + C_{\infty}$, uma vez que o resfriamento médio à frente da fase α deve ser igual ao resfriamento à frente da fase β , ou seja:

$$\Delta T = \Delta T_{\alpha} = \Delta T_{\beta} \quad (44)$$

Isto resulta em:

$$\frac{\Delta T}{m} = V \lambda Q^L + \frac{a^L}{\lambda} \quad (45)$$

onde m , Q^L , e a^L são constantes dada por:

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_\alpha} + \frac{1}{m_\beta} \quad (46)$$

$$Q^L = \frac{P(1 + \zeta^2) C_0}{\zeta D} \quad (47)$$

$$a^L = 2(1 + \zeta) \left(\frac{a_\alpha^L}{m_\alpha} + \frac{a_\beta^L}{m_\beta} \right) \quad (48)$$

A equação 45 é mostrada esquematicamente para uma dada velocidade de crescimento na figura 2.17. O espaçamento lamelar, λ , pode ser ajustado arbitrariamente para a equação 45 ser satisfeita. Uma condição deve ser especificada para resolver o espaçamento em termos de uma outra variável. JACKSON e HUNT utilizaram a condição mais simples proposta por ZENER e adotada por HILLERT e TILLER, e assumiram que o crescimento ocorre em "condições extremas".

Na equação 45, ΔT possui um valor mínimo para uma velocidade de crescimento constante, ou seja:

$$\frac{\partial \Delta T}{\partial \lambda} = m \left(V \lambda Q^L - \frac{a^L}{\lambda^2} \right) = 0 \quad (49)$$

o que resulta em:

$$\lambda^2 V = \frac{a^L}{Q^L} \quad (50)$$

A relação dada pela equação 50, constitui-se em um dos pontos mais interessantes do trabalho desenvolvido por JACKSON e HUNT. O resfriamento interfacial pode ser determinado a partir da substituição do valor do espaçamento (equação 50) na equação 45,

que produz:

$$\frac{\Delta T}{V} = 4 m^2 a^L Q^L \quad (51)$$

ou

$$\Delta T \lambda = 2 m a^L \quad (52)$$

Este mínimo também corresponde ao ponto de máximo na curva $V \times \lambda$, plotada para ΔT constante.

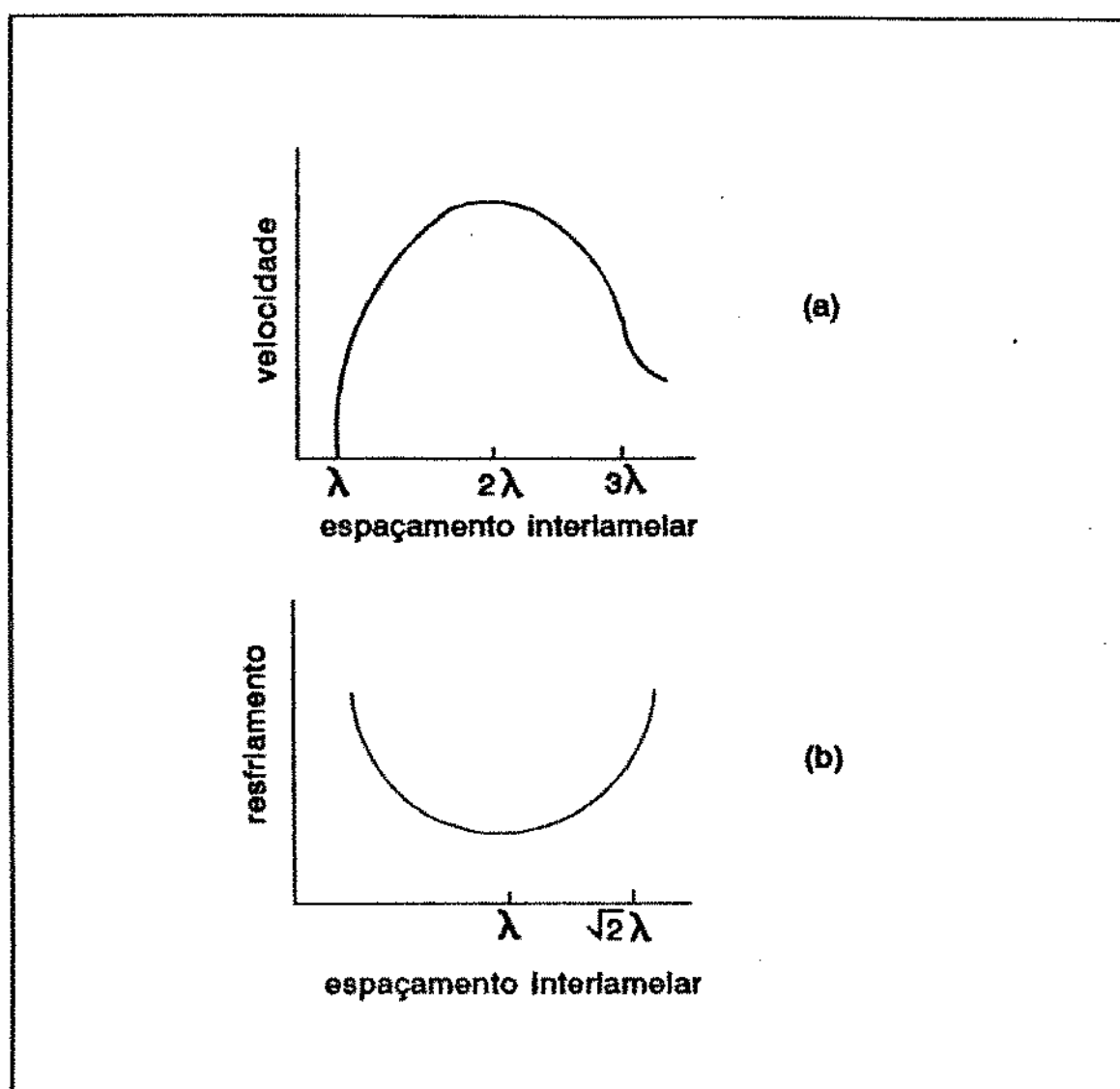


Figura 2.17. (a) Curva de crescimento relacionando velocidade e espaçamento para uma temperatura constante; (b) curva de crescimento relacionando resfriamento e espaçamento.

2.4.2. OUTROS MODELOS DE CRESCIMENTO

A partir da análise estabelecida por JACKSON e HUNT, há quase três décadas, diversos autores propuseram diferentes modificações deste modelo, a fim de aplicá-lo a uma ampla faixa de casos específicos como, por exemplo, crescimento irregular, processo de solidificação rápida, regime não-permanente e presença de convecção no líquido.

Para MAGNIN e TRIVEDI²⁸, a análise de JACKSON e HUNT é válida somente quando as densidades das fases são iguais, o que devido à diferença composicional entre as fases eutéticas pode, frequentemente, acarretar resultados não muito precisos. Além disso, nenhum mecanismo de ajuste da fração volumétrica das fases é fornecido no modelo de JACKSON e HUNT, sendo as mesmas consideradas constantes, resultando em um cálculo errôneo da camada limite. Segundo os mesmos autores, embora a solução obtida seja válida para muitos sistemas eutéticos, não é aplicável a um dos casos mais importantes de ligas eutéticas, o ferro fundido (Fe-C).

Assim, a teoria do crescimento eutético foi re-examinada, para se conseguir uma melhor compreensão dos mecanismos físicos envolvidos no processo de solidificação. As diferenças de densidade das fases de distribuição de soluto no líquido e também a condição de crescimento cooperativo de JACKSON e HUNT foi considerada (a igualdade entre os crescimentos médios dos resfriamentos das fases α e β) e utilizada como um critério de equilíbrio na junção das três fases, permitindo assim um mecanismo de ajuste das frações volumétricas das fases. Apesar do estudo realizado ser formulado para um caso mais geral, uma solução mais simples foi estabelecida, através da consideração de uma interface sólido/líquido isotérmica, o que coincide com o resultado obtido por JACKSON e HUNT, exceto pela presença de um fator de correção, atribuído à diferença de densidades, sendo comprovada a existência de uma diferença bastante acentuada no caso do Fe-C.

SATO e SAYAMA²⁹ estabeleceram que uma interface não necessita ser isotérmica e desenvolveram um modelo, mais uma vez partindo da análise de JACKSON e HUNT, no qual somente uma parte da interface β e toda a interface α são isotérmicas. Em sua análise, assumiram a hipótese de que a forma da interface pode ser definida por:

$$Z = \frac{1}{2} \delta \left\{ \cos \left[\frac{(x - S_p) \pi}{S_a} \right] - 1 \right\} \quad (53)$$

onde δ é a espessura da depressão formada na interface, compatível com a condição de estabilidade. Estes autores concluíram que os eutéticos, podem ser classificados em dois tipos, ou seja, aqueles que crescem de uma forma completamente cooperativa, e aqueles que crescem de maneira parcialmente cooperativa, sendo que a relação $\lambda^2 V$ possui um valor muito maior no primeiro caso.

NASH apud PANDEY e RAMACHANDRARAO³⁰ formulou uma teoria geral para a solidificação em regime estacionário tratando o processo como um problema de valor de contorno para as equações de difusão de soluto e térmica. Os resultados de NASH, baseados no modelo de JACKSON e HUNT mostraram que as relações $V-\lambda$, obtidas devido à condição de resfriamento mínimo, são relativamente independentes para a forma da interface sólido-líquido, e distribuição de concentração de soluto sobre a interface.

Na análise de PANDEY e RAMACHANDRARAO³¹ a concentração da interface ponto a ponto é considerada proporcional às ordenadas dos pontos sobre a interface, medida da base da linha de união de todos os pontos triplos (α, β e fase líquida), e a condição de estabilidade é empregada na determinação da forma da interface.

A equação de difusão foi resolvida, partindo-se da hipótese de que, para todas as concentrações, o desvio da composição eutética é mínimo. O modelo foi aplicado a um sistema Al-CuAl₂, onde os autores concluíram que a conservação de soluto durante o crescimento, em regime estacionário, é essencial para que a relação $\lambda^2 V$ seja constante.

CAROLI et al.³² utilizaram a análise de JACKSON e HUNT para o equacionamento específico de um sistema com um defeito dinâmico, característico de eutéticos lamelares, a partir do desenvolvimento matemático de COULLET et al.³³, e das observações experimentais de FAIVRE³⁴. O defeito dinâmico caracterizado por distorções no crescimento, "tilt waves" segundo FAIVRE, surge durante o crescimento de lamelas, que embora paralelas, apresentam-se inclinadas em relação à direção de crescimento de um dado ângulo ϕ , sendo a largura das mesmas bem maior do que o espaçamento lamelar, λ . A aplicação do modelo de JACKSON e HUNT, neste caso, levou à contradições com os

resultados experimentais de FAIVRE, ou seja, sua aplicação implicaria que para um valor arbitrário do ângulo ϕ existiria um resfriamento médio $\Delta T(\lambda, \phi)$, o que sugere que para cada valor de λ a existência de uma solução estacionária contínua, que contradiz a afirmação experimental. Segundo CAROLI, a fonte desta discrepância encontra-se nas duas considerações existentes na teoria de JACKSON e HUNT: a primeira, de que os resfriamentos médios são calculados com a ajuda de uma aproximação de uma frente plana, e segundo pela integração da equação de Gibbs-Thomson ao longo da frente de cada lamela (isto é, a condição de equilíbrio termodinâmico local). Assim, CAROLI et al. modificaram a análise de JACKSON e HUNT e a tornaram consistente calculando o perfil para a interface sólido/líquido satisfazendo as condições de ponto triplo α - β -líquido, e considerando a frente plana no cálculo do campo de difusão. Os mesmos autores mostraram que esta aproximação comparada ao procedimento experimental, é válida apenas quando o espaçamento lamelar é próximo do valor do espaçamento lamelar mínimo, para gradientes térmicos elevados. Concluíram ainda que, para gradientes térmicos elevados não existe nenhuma solução com $\phi \neq 0$ (existem defeitos dinâmicos), o que está de acordo com as observações experimentais de FAIVRE.

2.5. SIMULAÇÃO DA SOLIDIFICAÇÃO DE LIGAS METÁLICAS

Uma forma útil, bastante utilizada investigação da solidificação de ligas metálicas, é a utilização de um sistema não real, capaz de reproduzir os mesmos efeitos de um sistema real. LIEHMANN apud FISHER³⁵ foi o primeiro pesquisador a empregar a mistura $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{H}_2\text{O}$ no estudo da solidificação de metais, desencadeando um processo que seria posteriormente muitas vezes utilizado.

Na investigação do processo de solidificação de ligas eutéticas, vários estudos foram realizados empregando sistemas transparentes e inorgânicos, existindo sempre, no entanto, o problema do alto ponto de fusão, o que pode eventualmente ocasionar dificuldades experimentais.

Em 1965, JACKSON e HUNT³⁶ estudaram a solidificação de alguns compostos orgânicos, caracterizando onze tipos de acordo com suas propriedades (tabela 2.3). Posteriormente, diversos trabalhos sobre simulação foram desenvolvidos com estes e outros

tipos de compostos orgânicos (tabela 2.4)³⁷⁻⁴³.

As substâncias orgânicas podem apresentar valores de entropia de fusão menores e maiores do que 5cal/mol.K, exibindo, conseqüentemente uma forma facetada ou não-facetada, respectivamente.

Os cristais plásticos incluem-se nesta categoria de materiais, e podem ser caracterizados como um pequeno subgrupo, uma vez que compreendem aproximadamente 150 tipos de substâncias dentro de uma classe de milhares. Apesar de sua caracterização não possuir relação direta com a teoria de JACKSON e HUNT, apresentam valores de entropia de fusão inferiores a 5cal/mol.K, a eles é atribuída a morfologia não-facetada e ainda, ambos os critérios abrangem a mesma faixa de parâmetros físicos.

<i>Material</i>	<i>Ponto de Fusão (°C)</i>	<i>Estrutura Cristalina</i>
Adamanteno	268	cfc
Borneol	208	cfc
t-butil Brometo	-25	cfc
t-butil cloreto	-28,5	cfc
Canfeno	52	ccc
Cânfora	180	cfc
Tetrabrometo de Carbono	90	cfc
Ciclohexano	6,8	cfc
Ciclohexanol	24	cfc
Pentaeritritol	266	cfc
Succinonitrila	58	ccc

cfc = estrutura cúbica de face centrada

ccc = estrutura cúbica de corpo centrado

Tabela 2.3. Compostos orgânicos estudados por JACKSON e HUNT.

Autor(es)	Ano	Materiais	Fenômeno Simulado
WILCOX ³⁷	1969	Cânfora, antraceno, naftaleno	Fusão-zonal
SEETHARAMAN; TRIVEDI ³⁸	1988	CBr_4/C_2Cl_6	Espaçamento lamelar
PODOLINSKY et.al. ³⁹	1989	Cânfora, Salol, naftaleno, ácido benzóico, azobenzeno, pireno	Morfologia Eutética
BORISOV et al. ⁴⁰	1991	Succinonitrila	Crescimento dendrítico
SHANGGUAN; HUNT ⁴¹	1991	Salol, Timol e <i>o</i> -terfenil	Observação "in situ" do crescimento celular facetado
SHANGGUAN; HUNT ⁴²	1991	Succinonitrila e acetona	Observação "in situ" do crescimento celular não-facetado
RUBINSTEIN; ⁴³ GLICKSMAN	1991	Ácido pivalico	Crescimento dendrítico

Tabela 2.4. Algumas aplicações de compostos orgânicos em simulações.

O termo "cristais plásticos" originou-se do trabalho de MICHILS apud FISHER, onde o autor observou a maleabilidade deste material. No final do século passado, estudos revelaram que a fusão consiste na superposição de dois diferentes efeitos, onde ambos resultam do movimento térmico das moléculas: a liquefação e a isotropia. Assim, quando o material é submetido a uma temperatura muito elevada, a energia térmica é tão grande que os cristais unidos são quebrados e a substância se liquefaz. Consequentemente, se existir espaço suficiente, as moléculas livres podem girar em todas as direções, o que resulta em um líquido totalmente isotrópico.

Na maioria dos materiais (figura 2.18) a liquefação e a isotropia ocorrem a mesma

temperatura. No entanto, os cristais líquidos e os cristais plásticos constituem-se em exceções no fenômeno da fusão: nos cristais líquidos a fluidez vem primeiro, enquanto nos cristais plásticos a isotropia vem primeiro (a rotação das moléculas ocorre no estado sólido).

A cristalinidade plástica está associada a uma espécie de pré-fusão do material, por exemplo, quando tomamos duas substâncias de pesos moleculares idênticos, neopentano e pentano normal por exemplo (figura 2.19), tal afirmação torna-se evidente. Para este caso, os pontos de ebulição são bastante próximos (285.5 e 309 K), porém os pontos de fusão são diferentes (132 e 257 K). Para o mesmo valor de temperatura de fusão do pentano normal, existe uma temperatura de transição no estado sólido do neopentano, seguida pela fusão, que ocorre normalmente, após este estado intermediário.

A figura 2.18 e 2.19 também ilustra as características gerais dos cristais plásticos; além da sua baixa entropia de fusão, estas substâncias exibem pequenas faixas de temperatura entre os pontos de fusão e ebulição.

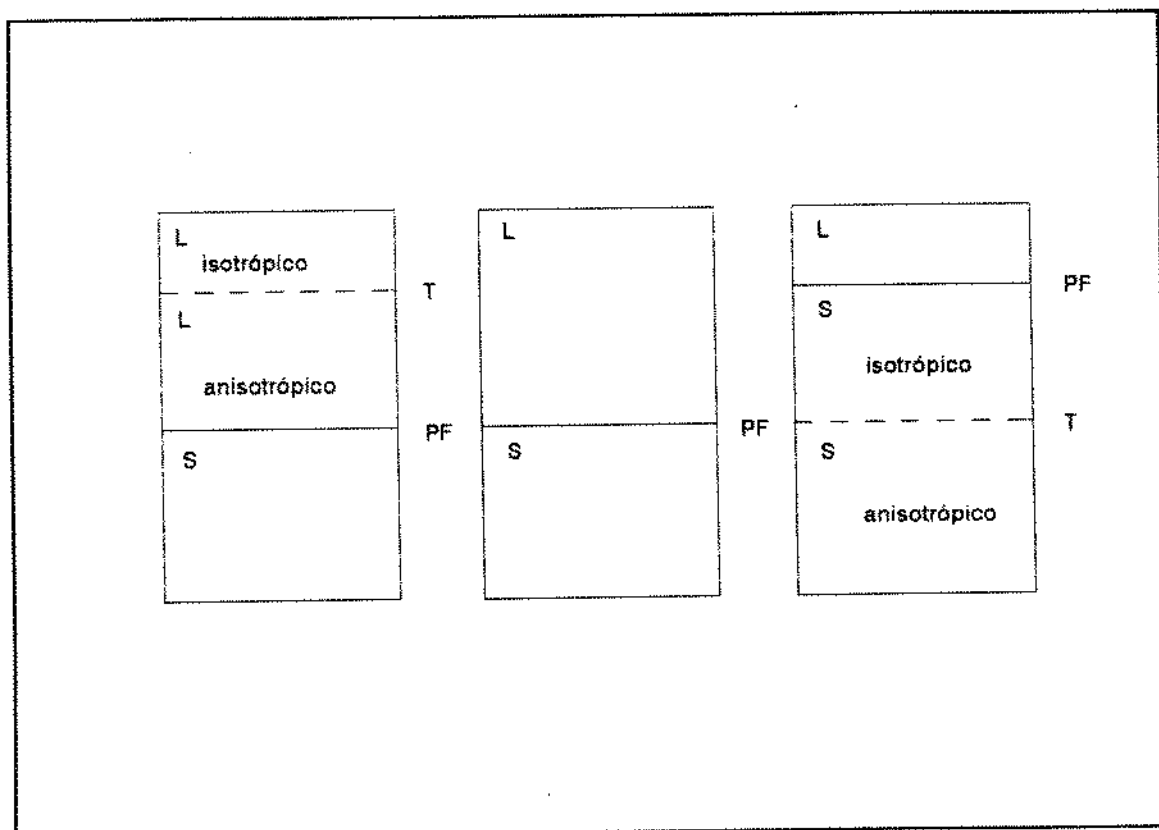


Figura 2.18. Independência entre a fluidez e isotropia.

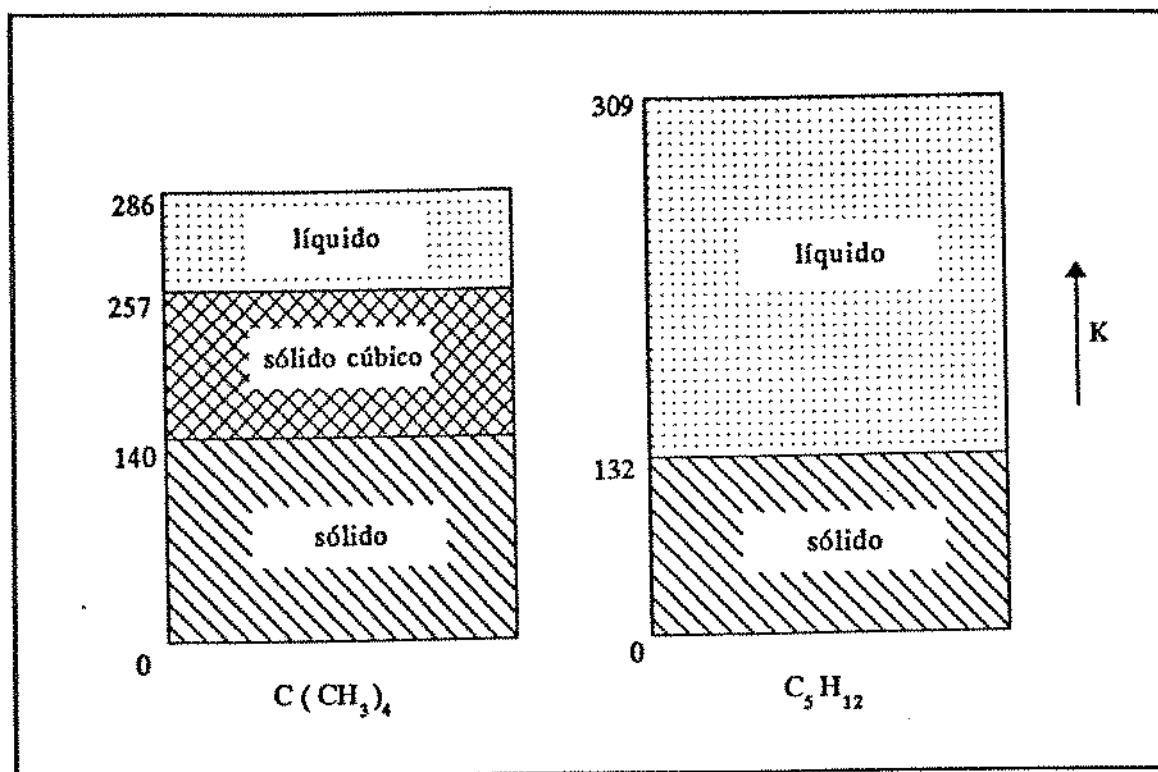


Figura 2.19. Comparação entre o neopentano e o pentano normal.

2.5.1. A ESCOLHA DA ANALOGIA

FISHER⁴⁴ investigou vários tipos de substâncias puras, avaliando os principais parâmetros que devem ser considerados para a escolha de um composto orgânico para uma dada analogia. Dentre os materiais analisados, alguns são próprios para o estudo do crescimento dendrítico e outros, ideais para o estudo de sistemas eutéticos, uma vez que apresentam um ponto de resfriamento médio e a fase plástica.

A escolha da analogia, ainda segundo FISHER, deve estar vinculada também a disponibilidade do diagrama de fases na literatura, já que poucos diagramas de fases são conhecidos, e muitas vezes os existentes contêm poucas informações. Às vezes, a possibilidade de encontrar um diagrama de fases de uma liga orgânica é muito pequena, pois o número de cristais plásticos existentes é superior ao número de elementos da tabela

periódica. Apenas os compostos orgânicos mais utilizados tendem a ser estudados de forma suficientemente detalhada. Cânfora, por exemplo, é o cristal plástico mais estudado, sendo seguido pela succinonitrila.

Outros fatores que são tecnicamente importantes são o custo e os riscos a saúde que o material oferece. O ciclooctano, por exemplo, possui um custo muito elevado para ser utilizado em quantidades elevadas, e, o ciclononano possui o preço do seu peso equivalente ao preço do peso do ouro.

Material	Temperatura de Transição Plástica	Ponto de fusão/ Ponto de Ebulição
Succinonitrila	-46	58/266
Tetrabrometo de Carbono	47	90/189
Hexacloroetano	47	185/186
Cânfora	-23	180/204
Adamantano	?	268/sublima
Borneol	72	208/212
Ciclohexano	-5	6,8/81
Ciclohexanol	-10	24/161
Pentaeritritol	184	266/276
Ciclooctano	-42	42/196
β -Amino, isobutil	?	30/165
Álcool neo-pentil	-31	53/114
Glicol neo-pentil	42	125/206
Glicol aminobutileno	79	11/151
Pentaglicerol	?	204/?
Tris-(hidroximetil)-mino metano	133	166/219
2-metil-2-nitro-1 propanol	37	88/95

Tabela 2.5. Cristais plásticos estudados por FISHER.

No que diz respeito a insalubridade, a succinonitrila constitui-se em um composto de cianeto, devendo ser manipulada com muito cuidado, possuindo além disso, pressão de

vapor baixa, não devendo, portanto, ser muito aquecida. Atualmente, o cicloexano é considerado altamente tóxico, sendo que no passado, o mesmo já foi considerado inofensivo.

CAPÍTULO 3

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A análise do crescimento de ligas eutéticas solidificadas unidirecionalmente, foi feita a partir da solidificação do sistema formado por pelos compostos orgânicos: tetrabrometo de carbono (CBr_4) e hexacloroetano (C_2Cl_6).

Estes dois componentes constituem-se em cristais moleculares, os quais apresentam transição na fase sólida-sólida, acompanhada por mudanças na entropia e estrutura cristalina. A tabela 3.1 ilustra as principais propriedades destes elementos⁴⁵.

KAUKLER⁴⁶, utilizando um calorímetro DSC-2 Perkin-Elmer, obteve o diagrama de fases da liga $\text{CBr}_4/\text{C}_2\text{Cl}_6$, que é mostrado na figura 3.1.

Diversos autores efetuaram análises com esta liga, avaliando não apenas o seu comportamento, mas também os parâmetros concernentes ao seu processo de solidificação. JACKSON e HUNT⁴⁷ foram os pioneiros na análise desta liga, e concluíram que a mesma quando crescida sob condições controladas (solidificação direcional) apresenta morfologia do tipo lamelar, e é capaz de simular sistemas reais como o sistema chumbo/estanho (Pb-Sn), sendo um instrumento importante na compreensão do crescimento de outras ligas eutéticas mais complexas.

3.1. PURIFICAÇÃO DO TETRABROMETO DE CARBONO (CBr_4) E DO HEXACLOROETANO (C_2Cl_6)

Conforme já abordado no capítulo 2, a presença de impurezas em uma liga eutética

resulta na instabilidade da interface sólido/líquido, produzindo assim interface celular ou dendrítica ao invés de plana. Logo, na simulação do processo de solidificação direcional de ligas eutéticas com compostos orgânicos, é necessário que os últimos possuam alto grau de pureza.

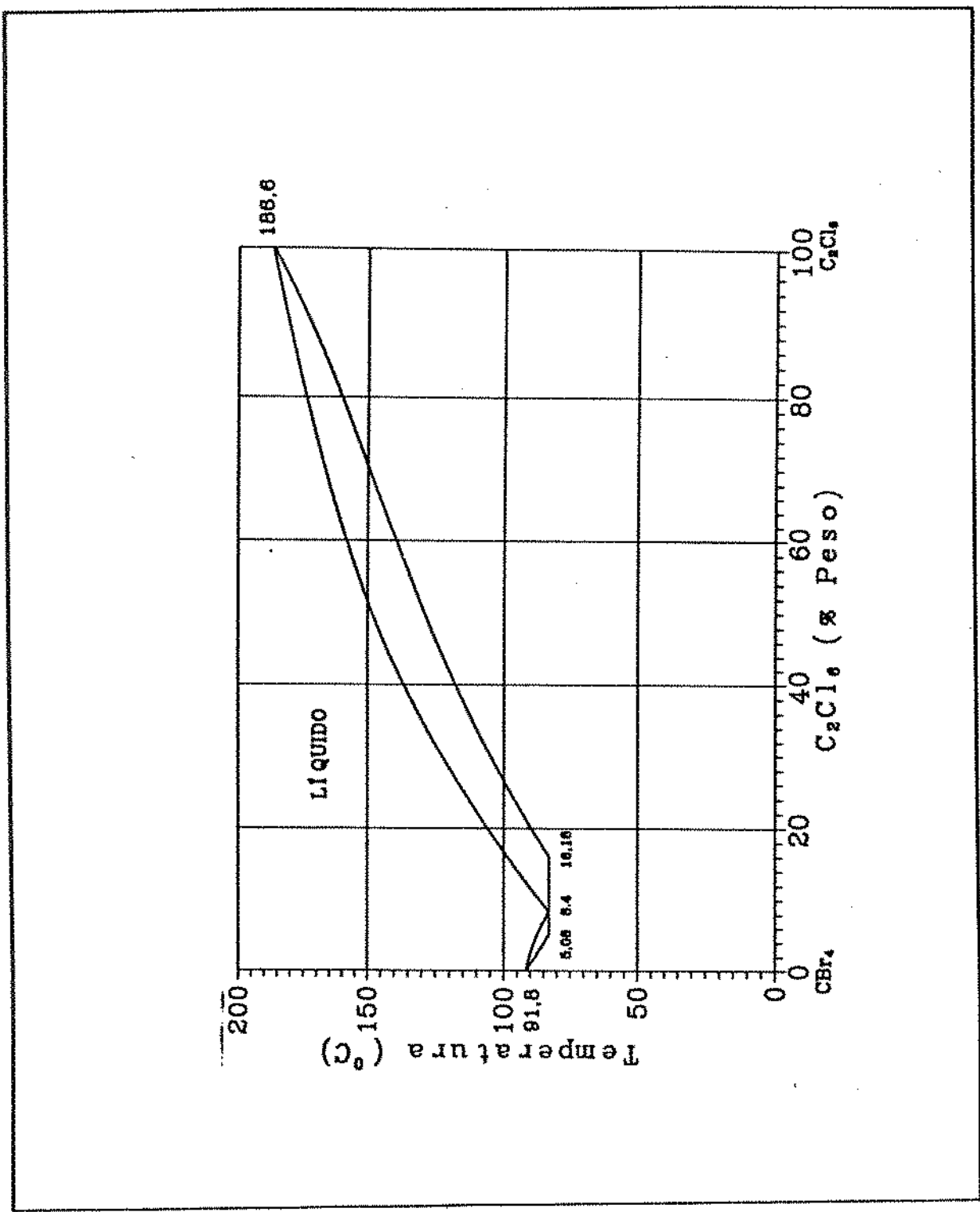


Figura 3.1. Diagrama de fases da liga $\text{CBr}_4/\text{C}_2\text{Cl}_6$.

TETRABROMETO DE CARBONO

- * Outra denominação: Tetrabromoetano
- * Peso molecular: 331,65 gramas
- * Temperatura de Fusão para a forma α : 90,1°C
- * Ponto de ebulição: 189,5°C
- * Temperatura de transição monoclinico/octaedral: 48,4°C
- * Pressão de Vapor para o ponto de fusão:

$$\log p = -2.650/T + 8,78 \text{ mm Hg}$$
- * Entalpia de fusão (ΔH_f) = 3.957 kJ/mol a 1 atm 90°C
 Entalpia de evaporação(ΔH_e) = 44,4 kJ/mol a 1 atm 190°C

HEXACLOROETANO

- * Outra denominação: Percloroetano
- * Peso Molecular: 236,74 gramas
- * Ponto de Ebulição: 186,8°C
- * ΔH sublimação: 12,2 kcal/mol
- * Temperaturas de transição:
 rômbico-triclínico: 43,6°C
 triclínico-cúbico: 72°C
- * Ponto de Fusão: 184,5°C

Tabela 3.1: Principais propriedades do CBr_4 e C_2Cl_6 .

O CBr_4 utilizado (marca ALDRICH), apresentava a princípio coloração ligeiramente amarelada, evidenciando a presença de impurezas, e segundo as especificações do fabricante, grau de pureza equivalente a 99% em peso. Testes iniciais (análise do ponto de fusão e tentativa de produção da liga eutética), comprovaram a pureza inadequada para o objetivo proposto, optando-se conseqüentemente pela purificação do material.

A escolha do método de purificação do material, baseou-se em vários estudos anteriores realizados com este composto. Dentre eles, destaca-se o estudo realizado por KAUKLER⁴⁸, onde foram avaliados todos os processos possíveis de purificação. Segundo este trabalho, processos de purificação como fusão zonal, destilação, dentre outros, seriam inadequados devido às propriedades intrínsecas do material, adequando-se apenas o processo de sublimação a vácuo. A utilização desta técnica é justificável devido a duas características importantes do CBr_4 , ou seja, degradação quando sujeito a altas temperaturas e elevada pressão de vapor à temperatura ambiente.

O aparato utilizado para a sublimação do CBr_4 é ilustrado nas figuras 3.2 e 3.3. O sistema é formado por um sublimador (figuras 3.4 e 3.5), o qual por sua vez é conectado a uma linha de vácuo. A linha é composta basicamente por dois "traps" e por uma bomba de vácuo, onde é possível a obtenção de pressões residuais da ordem de 10^{-5} mmHg.

A sublimação a vácuo constitui-se em um processo de purificação extremamente simples. Inicialmente o material a ser purificado é colocado dentro do sublimador, o qual em seguida é fechado e então conectado à linha de vácuo, recebendo posteriormente uma certa quantidade de nitrogênio líquido no seu "dedo frio". A bomba de vácuo é então ligada, e, com o decorrer do processo o vapor do material condensa-se ao entrar em contato com o "dedo frio", enquanto as impurezas depositam-se no fundo do sublimador. Quando uma quantidade suficiente é depositada no dedo frio, o processo é interrompido, desligando-se primeiramente a válvula existente entre o sublimador e a linha, e em seguida, a válvula existente entre a bomba e os "traps". O sublimador é então aberto em um ambiente protegido, efetuando-se em seguida a raspagem do dedo frio (onde o material puro foi condensado).

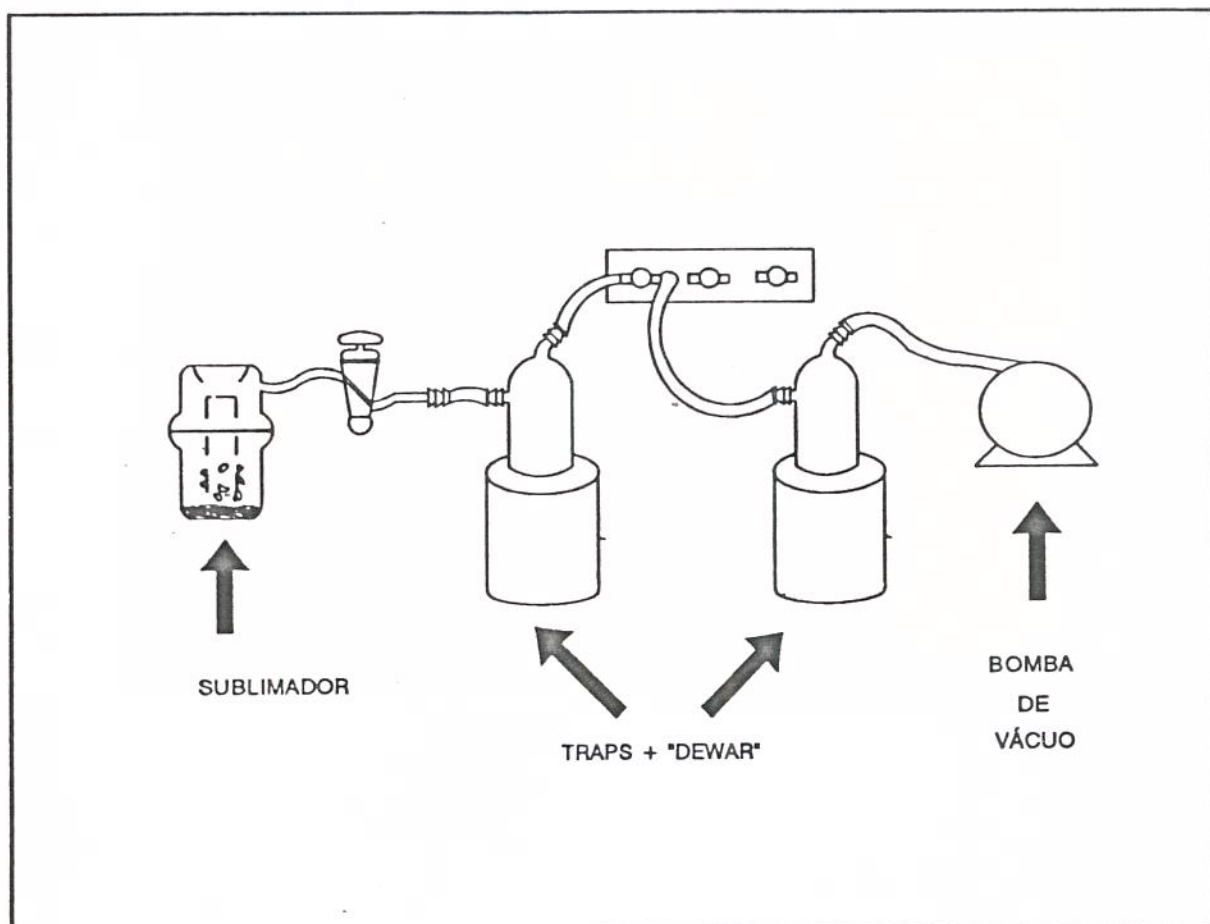


Figura 3.2. Representação esquemática do aparato utilizado na sublimação.



Figura 3.3. Sublimador conectado ao "trap" com nitrogênio.



Figura 3.4. Sublimador empregado na purificação do CBr_4 .

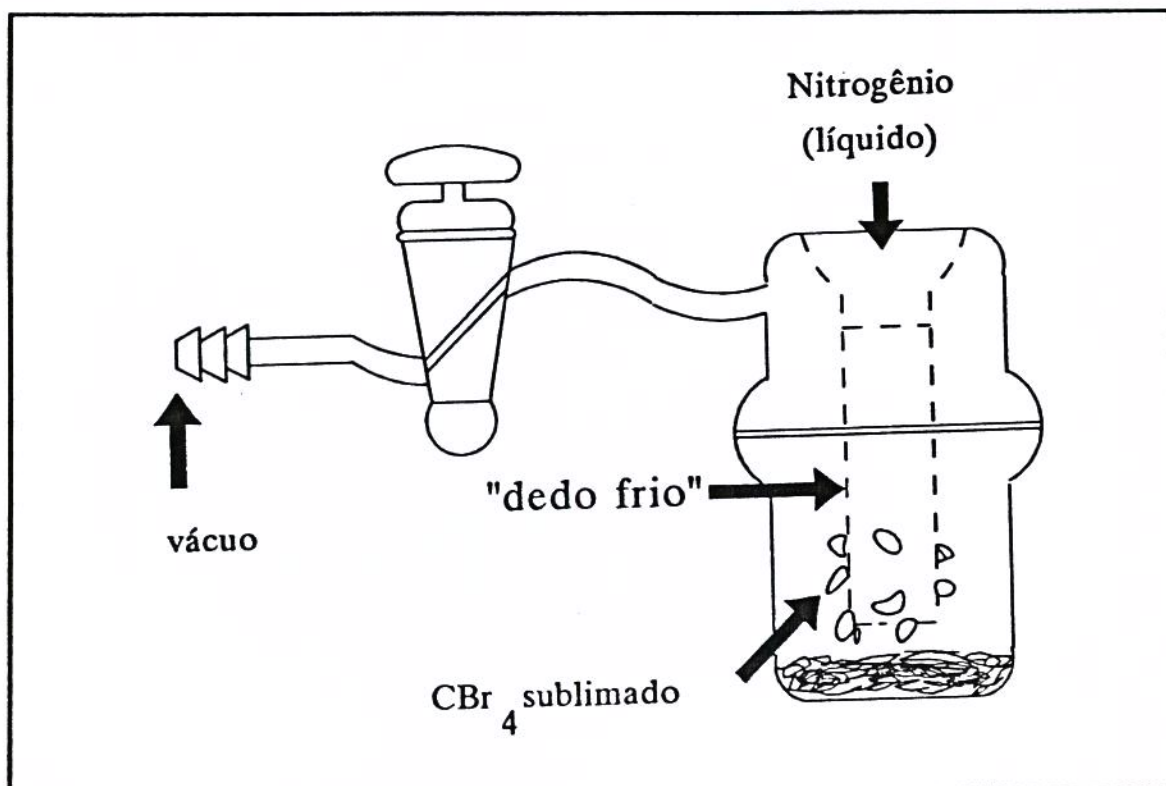


Figura 3.5. Representação esquemática do sublimador utilizado durante a sublimação do CBr_4 .

A aplicação do processo para o CBr_4 não necessitou de muitas adaptações, exceto a proteção do sublimador com um papel alumínio, para evitar o contato direto do composto orgânico com a luz, uma vez que isto resultaria na sua degeneração, e o cuidado de efetuar-se a raspagem do material com uma espátula de plástico, já que o CBr_4 é altamente reativo quando em contato com metais.

Como o CBr_4 possui pressão de vapor muito alta à temperatura ambiente, a primeira tentativa de sublimação foi realizada sem a presença de fonte externa de aquecimento, tendo a duração de aproximadamente 20 minutos.

Nesta tentativa de purificação, após a sublimação conforme exposto anteriormente, o dedo frio foi limpo e o sistema fechado novamente, acoplando-se o mesmo à linha de vácuo, conforme procedimento anterior. Porém, quando efetuado pela segunda vez o processo não teve êxito; ocorreu o resfriamento quase que por inteiro do sublimador e não apenas do dedo frio. Provavelmente, a ocorrência deste fato está associada ao resfriamento excessivo do sublimador, já que no primeiro processamento ele foi utilizado logo após ser retirado de uma estufa, e devido a espessura larga de suas paredes, houve um certo armazenamento de calor. Quando tentou-se repetir o processo as condições de trabalho já não eram as mesmas e a alta taxa de resfriamento provocada pelo nitrogênio gerou uma diminuição de temperatura em todo o sublimador.

Visando evitar tal inconveniente, com base nas propriedades do material, foi feito o aquecimento externo do sublimador através de um banho de água, onde a temperatura foi controlada, e mantida a 44°C . O aquecimento do banho foi feito por meio de resistência elétrica, sendo a temperatura controlada com um termopar. Após a montagem do sistema de aquecimento, o procedimento adotado foi o mesmo que anteriormente, tendo no entanto a duração de aproximadamente 30 minutos. Quando tentou-se repetir a purificação após a primeira retirada, não houve o congelamento do sublimador, ocorrendo a purificação normalmente. O material resultante do processo apresentou coloração branca, evidenciando o aumento da pureza e, conseqüentemente, o sucesso da operação.

O segundo componente utilizado, o hexacloroetano, C_2Cl_6 , marca ESLA, aparentava a princípio coloração branca, e apontava grau de pureza de 99,99%, especificado pelo fabricante. Após submeter o material aos testes, análogos aos realizados

com o tetrabrometo de carbono, concluiu-se que o mesmo poderia ser utilizado na forma em que havia sido adquirido.

3.2. PROCESSAMENTO DAS AMOSTRAS

3.2.1. ELABORAÇÃO DA LIGA

A composição dos elementos componentes da liga, foi estabelecida a partir do diagrama de fases já citado (figura 3.1). Os materiais foram pesados em uma balança do tipo analítica de duas formas: cada componente individualmente, efetuando-se em seguida a mistura dos mesmos dentro de um tubo de ensaio (13x25mm), ou dentro do próprio recipiente de fusão (tubo de ensaio de 13x25mm), sendo realizada primeiro a pesagem do elemento com menor quantidade e posteriormente, do outro componente. Tal medida foi adotada devido às perdas existentes no primeiro caso.

Para a liga $\text{CBr}_4\text{-C}_2\text{Cl}_6$, a reação eutética ocorre na temperatura de 83°C , na composição de 8,4% de C_2Cl_6 e 91,6% de CBr_4 . Esta temperatura pode ser facilmente obtida, através da utilização de um banho, dentro do qual o tubo de ensaio é imerso, ocorrendo a fusão do material. O banho escolhido foi de óleo mineral (Nujol), onde através do aquecimento por meio de resistência elétrica foi possível a obtenção de temperaturas na faixa de 100°C a 120°C , uma vez que temperaturas superiores a 120°C acarretam na degradação da liga, a qual passa a exibir uma coloração amarelada ao invés de incolor. Durante a fusão, o tubo de ensaio foi envolvido em papel alumínio, a fim de evitar o possível contato do material com a luz, o que também implica na sua deterioração.

Uma questão bastante importante que foi observada, foi o tempo de fusão. Ele deveria ser suficiente para promover a uniformidade da liga, porém não muito longo, pois neste caso a liga também se deteriora. Assim, foram realizadas algumas tentativas, tendo como ponto de partida o tempo inicial de 10 minutos.

Como a liga foi preparada de duas maneiras distintas, indireta e diretamente, o tempo de preparação variou de acordo com o processo escolhido. No primeiro caso, o termo "indiretamente" foi adotado, porque o material foi solidificado à parte, fora da lâmina, e somente então utilizado na forma de cristais. O segundo método de obtenção da

liga, envolveu o vazamento ainda na forma líquida da mesma na lâmina, daí o termo "diretamente".

Na primeira opção, o tempo de dez minutos mostrou ser bastante satisfatório, uma vez que foi suficiente para promover a fusão dos elementos. No entanto, quando o mesmo tempo foi usado na produção da liga de forma direta, apesar do estado líquido aparente, durante o vazamento o material solidificou ao longo do tubo de ensaio. Neste caso, tempos de fusão na faixa de dez a vinte minutos foram experimentados, sendo obtido um tempo de preparação em torno de quinze minutos. Ainda dentro desta opção de trabalho, um outro fator aparentemente simples, porém extremamente complexo foi a forma pela qual ocorreu o vazamento do material na lâmina. Inicialmente, o tubo de ensaio foi utilizado como cadinho, o que acarretou na perda de controle da quantidade de material derramada, já que uma camada bastante fina era necessária. Assim, o vazamento passou a ser feito com o auxílio de um conta-gotas, o qual foi pré-aquecido a uma temperatura de aproximadamente 150°C, em uma estufa, e mantido nesta temperatura durante o processo de fusão do material. Transcorrido o tempo de fusão da liga, o conta-gotas foi retirado de dentro da estufa, inserido dentro do tubo de ensaio e então preenchido pelo material líquido para posterior vazamento nas lâminas.

3.2.2. CONFEÇÃO DAS LÂMINAS

Foram efetuadas inúmeras tentativas de elaboração das amostras utilizadas na simulação do processo de solidificação unidirecional de ligas eutéticas. Alguns fatores serviram como limitantes do formato das mesmas. Existiu uma preocupação muito grande com a largura (limitada pelo equipamento) e espessura das lâminas (por interferir diretamente no foco do microscópio ótico).

A partir destas premissas, foi elaborado o modelo da figura 3.6, o qual utilizou a liga na forma sólida. Os cristais foram depositados sobre uma lâmina de vidro (24x75mm), sendo a mesma recoberta por outra similar. Para garantir a uniformidade da espessura do filme do material existente entre elas, foram empregados espaçadores obtidos a partir de cola epóxi (marca Araldite).

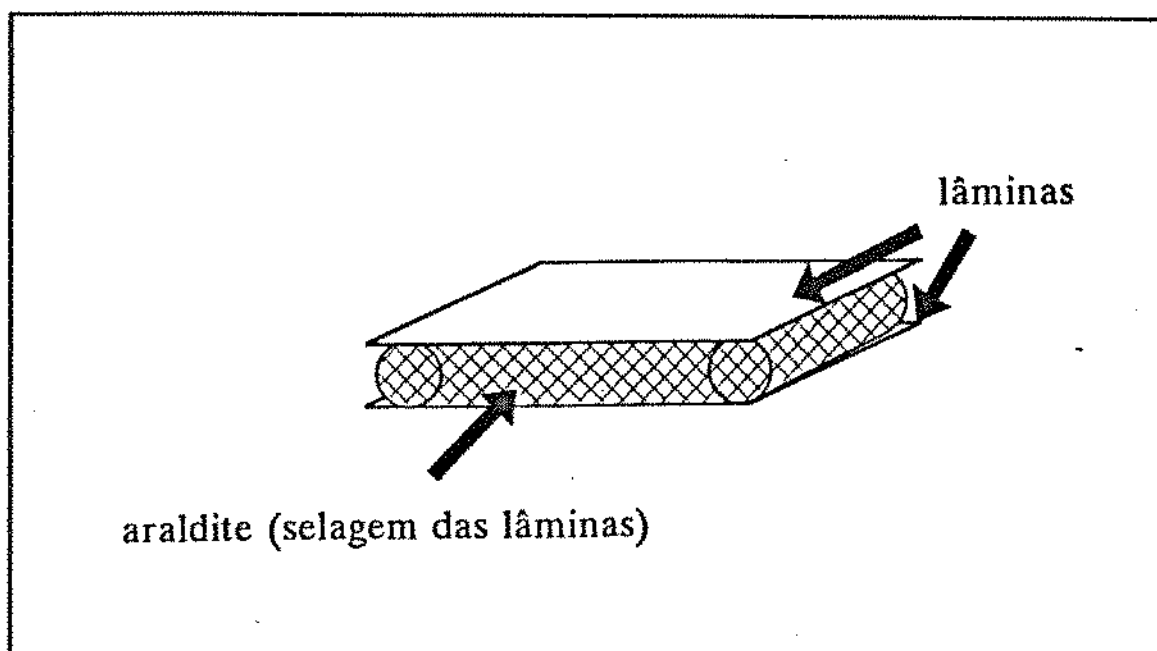


Figura 3.6. Representação esquemática da primeira amostra utilizada.

A utilização deste modelo, porém, levou a alguns resultados indesejáveis:

- a) O $\text{CBr}_4/\text{C}_2\text{Cl}_6$ reagiu ao entrar em contato com a cola epóxi;
- b) Uma vez que o material orgânico foi utilizado na forma de cristais, a fusão do mesmo não ocorreu de maneira uniforme, levando a ocorrência de bolhas e vazios.

Um fator agravante na utilização deste dispositivo foi a obtenção de amostras com espessura elevada, gerando, conseqüentemente, dificuldades na obtenção de foco durante a observação do fenômeno no microscópio ótico.

A fim de minimizar os inconvenientes produzidos nas primeiras amostras, um outro modelo foi elaborado (figura 3.7), com as seguintes alterações :

- a) A lâmina superior foi substituída por uma lamínula, a qual possuía dimensões e espessuras menores, 24x40mm e 0,5mm, respectivamente;
- b) A lâmina inferior também teve suas dimensões alteradas para 24x75mm através da utilização de um cortador de vidros, proporcionando assim maior facilidade na sua movimentação;
- c) O material orgânico foi utilizado na forma líquida;
- d) O espaçamento foi feito com tiras de vidro ;

e) A cola utilizada continuou sendo do tipo epóxi, porém foi substituída pela do fabricante 3M, sendo possível obter melhor textura, e a não degradação do composto.

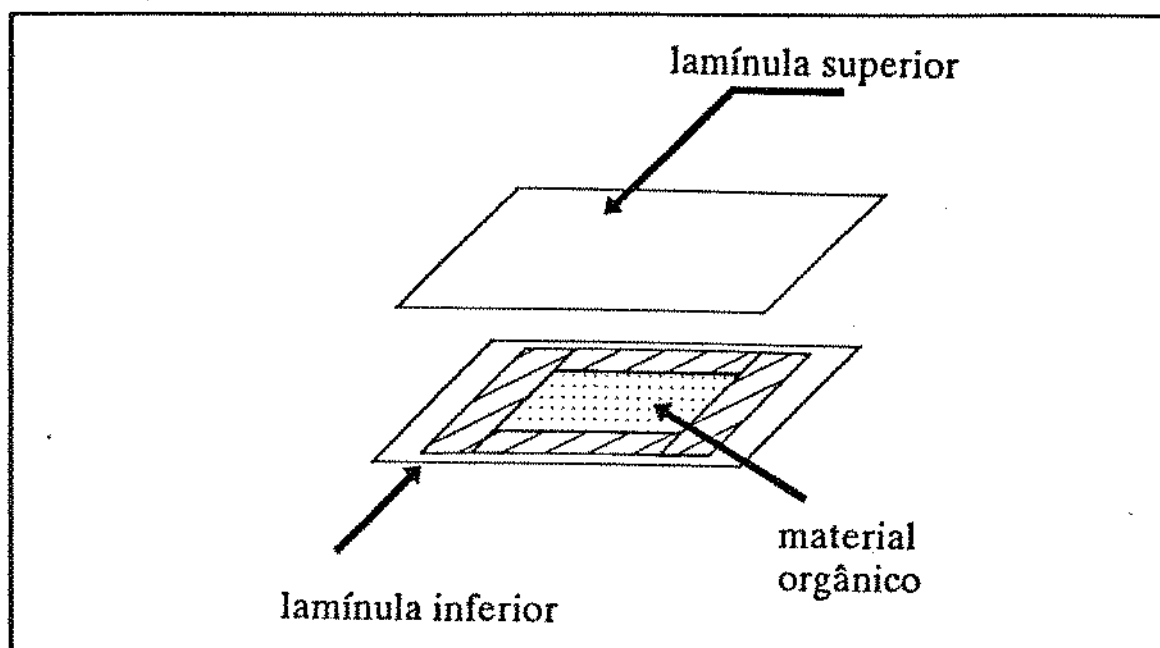


Figura 3.7. Representação esquemática da amostra.

A preparação da nova célula não apresentou grandes dificuldades. Os espaçadores de vidro foram produzidos a partir de tiras extraídas de lâminas, sendo então colados na lâmina de modo a produzir um retângulo com as mesmas dimensões da lâmina de cobertura (figura 3.8). Após a secagem dos espaçadores, o material fundido foi depositado no retângulo formado, com o auxílio de um conta-gotas, ocorrendo em seguida a colocação da lâmina, a qual foi posteriormente selada com fita adesiva 3M.

Este modelo apesar de ter demonstrado ser bastante satisfatório, precisou ser substituído, pois ainda apresentava um agravante: a espessura da lâmina inferior ainda influenciava o foco do microscópio. Sendo assim, adotou-se um novo tipo de amostra, onde a lâmina inferior foi trocada por uma lâmina com as mesmas dimensões (24x75mm) porém mais fina. A lâmina superior também foi substituída por outra, possuindo as mesmas dimensões que a inferior. A metodologia empregada continuou sendo a mesma, ou seja, o material foi utilizado na forma líquida e os espaçadores continuaram sendo obtidos a partir das lâminas. Os resultados obtidos desta vez foram mais satisfatórios que

os anteriores, porém foi extremamente difícil visualizar a interface, e, além disso, o crescimento do eutético ocorria em vários planos cristalográficos, levando a impossibilidade de observação dos planos de forma adequada.

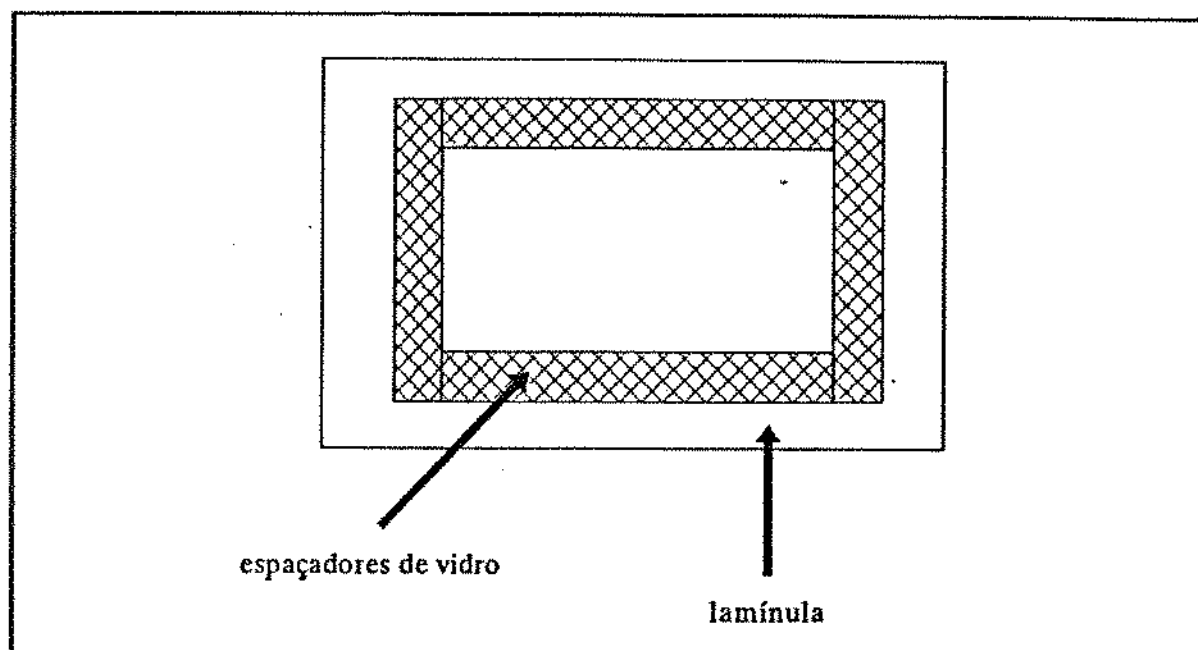


Figura 3.8. Disposição dos espaçadores na amostra.

Na região formada entre cada espaçador e a lamínula inferior, no entanto, era visivelmente clara a estrutura eutética, sendo possível a observação das lamelas e do crescimento da interface sólido/líquido naquela região. A partir deste resultado um novo modelo foi confeccionado (figura 3.9), o qual foi constituído por duas lamínulas, sendo as dimensões da lamínula inferior e superior, 24x70mm e 24x60mm, respectivamente. As lamínulas eram então coladas em três dos seus lados, uma vez que as dimensões das mesmas eram diferentes. Após serem unidas, existia uma diferença de 10mm da lamínula inferior em relação à superior, a qual por sua vez era proposital. Isto porque o material, durante o vazamento, era depositado nesta porção, e as lamínulas, já unidas, eram dispostas de maneira inclinada, levando o material a ocupar, por capilaridade, o espaço existente entre as mesmas. Após o vazamento, o lado ainda não selado recebia um pedaço de fita adesiva.

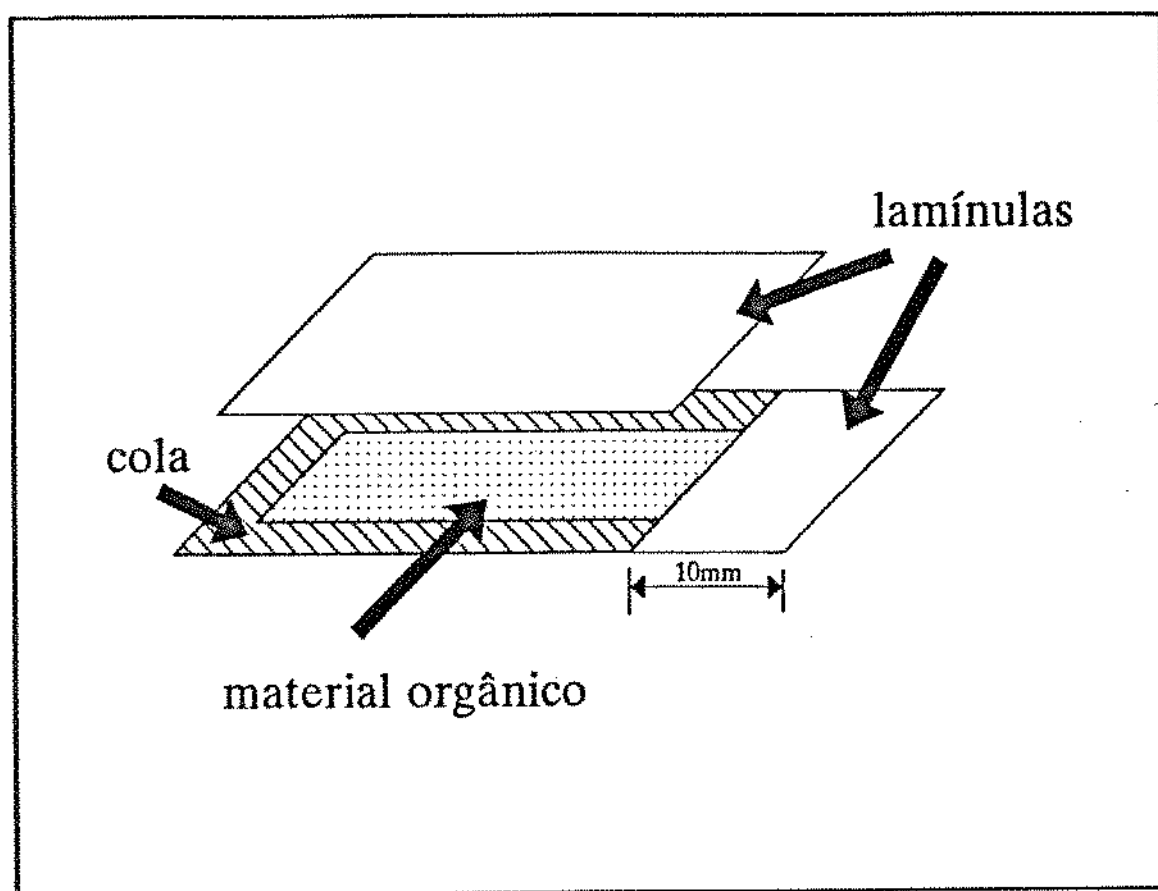


Figura 3.8. Disposição final da amostra.

3.2.3. ANÁLISE TÉRMICA

Com o intuito de medir o gradiente térmico na interface sólido/líquido, em algumas amostras houve a inserção de termopares do tipo Ferro-Constantan ($\phi = 25\mu\text{m}$). Devido ao reduzido diâmetro tais termopares não provocaram alterações térmicas no sistema.

A figura 3.9 mostra a junção de um termopar utilizado durante a solidificação unidirecional da liga $\text{CBr}_4/\text{C}_2\text{Cl}_6$. A presença destes termopares permitiu estabelecer o perfil de temperaturas junto à interface sólido/líquido.



Figura 3.10. Termopar utilizado para medida do gradiente térmico (360x).



Figura 3.11. Amostra contendo um termopar, apresentando o crescimento de uma interface sólido/líquido dendrítica (360x).

3.2.4. CONVECÇÃO DURANTE A SOLIDIFICAÇÃO

Durante a solidificação da liga, para promover a agitação vigorosa do líquido, ou seja, impor um fluxo convectivo, um transdutor piezoelectrico foi incluído no sistema. Esta técnica, apresenta uma forma bastante inovadora, destacando-se dentre os métodos tradicionais de obtenção de fluxos convectivos (rotação, vibração e agitação eletromagnética da amostra)⁴⁸⁻⁵⁰. O seu uso vinculou-se à necessidade de uma metodologia que além de promover a movimentação do líquido existente dentro da amostra, não compromettesse a lâmina devido aos esforços produzidos.

Os materiais piezoelectricos constituem-se em materiais sólidos que geram uma carga elétrica quando deformados, podendo ser naturais, cristais sintéticos ou cerâmica polarizada. No presente trabalho, o piezoelectrico escolhido foi do tipo cerâmico, o qual foi acoplado a um gerador de frequências (figura 3.12), de modo a possibilitar a vibração do mesmo.

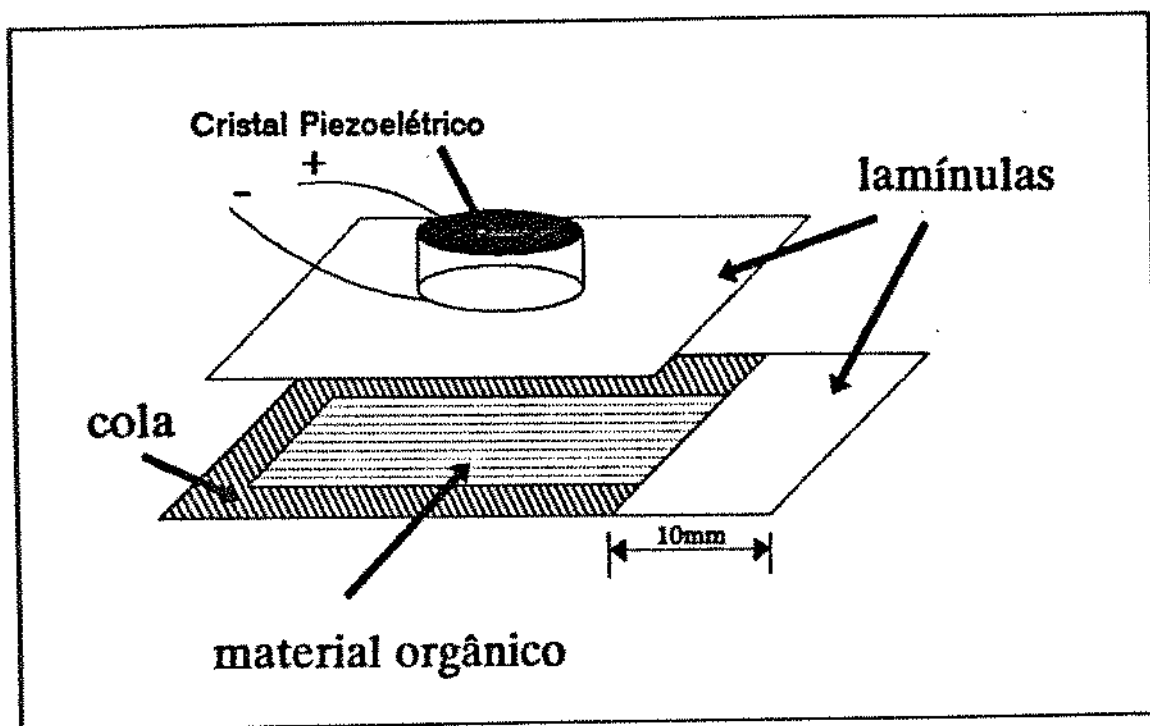


Figura 3.12. Piezoelectrico utilizado para promover a convecção.

Quando colocado sobre a amostra o piezoelectrico causava vibrações paralelas à interface

sólido/líquido, gerando fluxos convectivos, os quais influenciavam o comportamento da liga.

3.3. EQUIPAMENTO DE SOLIDIFICAÇÃO DIRECIONAL

O ponto de partida na análise do comportamento de ligas orgânicas foi a construção de um equipamento capaz de agregar todos os itens necessários ao processo de solidificação direcional. A base de sua construção foi o equipamento utilizado por JACKSON e HUNT⁵¹, na elaboração da classificação de ligas eutéticas, bem como na análise da solidificação de vários tipos de compostos orgânicos.

O equipamento deveria ser capaz de, após a confecção da amostra, promover o seu aquecimento e resfriamento, aliado à sua movimentação, e ainda, possibilitar a observação "in situ" do processo (objetivo do trabalho).

A montagem realizada pode ser dividida, basicamente, em duas partes principais (figuras 3.13 e 3.14):

- a) *Sistema de Aquecimento e Refrigeração*
- b) *Sistema de Observação e Movimentação das Amostras*

3.3.1. SISTEMAS DE AQUECIMENTO E REFRIGERAÇÃO

Estes dois sistemas foram projetados de tal forma que, quando posicionados sobre o microscópio ótico, pudessem promover além do aquecimento e da refrigeração, a sustentação das amostras. A unidade de aquecimento (figura 3.15) foi dimensionada para fornecer o calor necessário à fusão do material orgânico. Uma vez que a maioria dos compostos orgânicos utilizados em simulações do processo de solidificação de metais, apresentam temperaturas de transformação sólido/líquido em torno de 100°C, não houve a necessidade da potência dos resistores ser elevada, no entanto, o controle das temperaturas deveria ser bastante preciso. A configuração final do "mini-forno", consistiu em dois cilindros de cobre, acoplados a uma base do mesmo material.

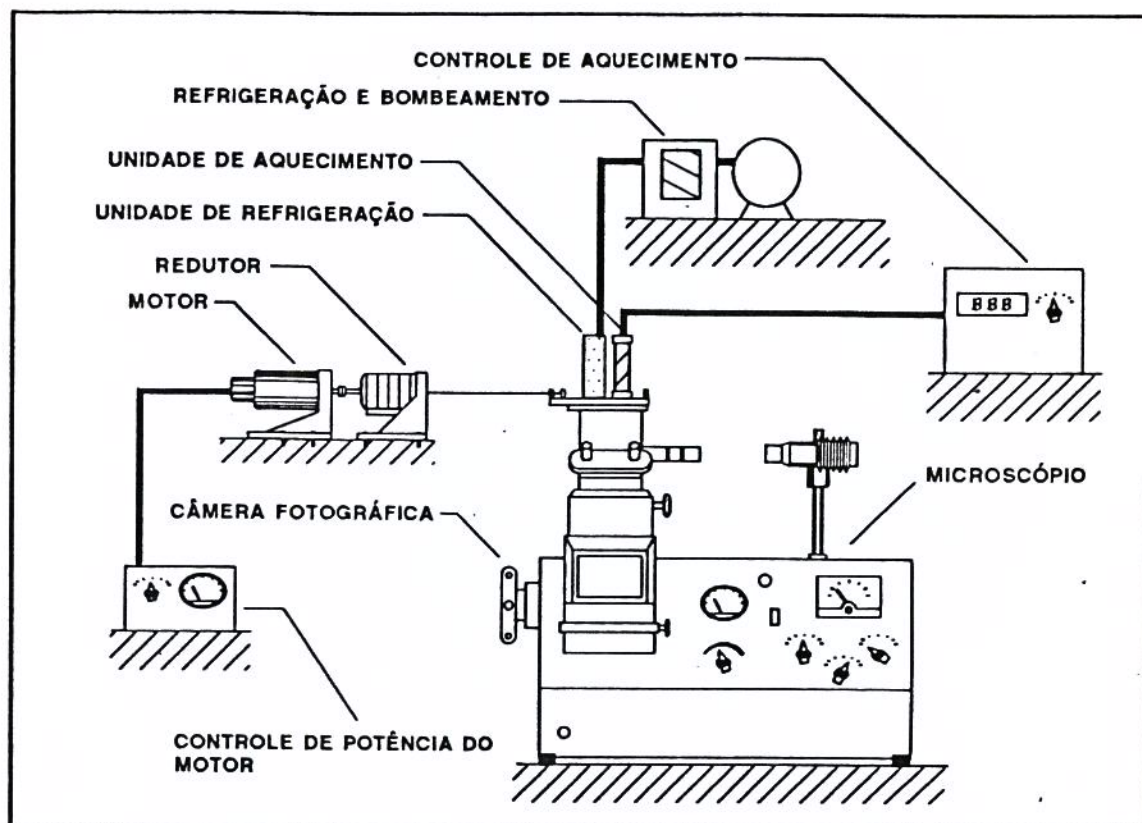


Figura 3.13. Representação esquemática do equipamento utilizado.



Figura 3.14. Equipamento utilizado na simulação de ligas eutéticas.



Figura 3.15. Sistema de aquecimento.

Os cilindros foram então envolvidos por fios Ni-Cr, os quais por sua vez foram isolados termicamente do cobre com missangas de material cerâmico. Em seguida, o conjunto *cilindros + resistência elétrica* foram isolados termicamente, com uma manta cerâmica, minimizando assim as perdas de calor para o ambiente. Na base superior de um dos cilindros foi feito um orifício, onde um sensor térmico do controlador eletrônico de temperaturas foi alojado. A figura 3.16 ilustra o circuito deste controlador. Além do sensor, um termopar do tipo Ferro-Constantan, foi conectado à unidade de aquecimento, e a sua ligação a um termômetro digital permitiu o monitoramento térmico do sistema.

A refrigeração das amostras, por sua vez, foi feita com um dispositivo auxiliado externamente por um equipamento de refrigeração constituído por um recipiente de fluido refrigerante e por um termostato de circulação (marca VEB MLW), com esquema de ligação feito conforme a figura 3.17.

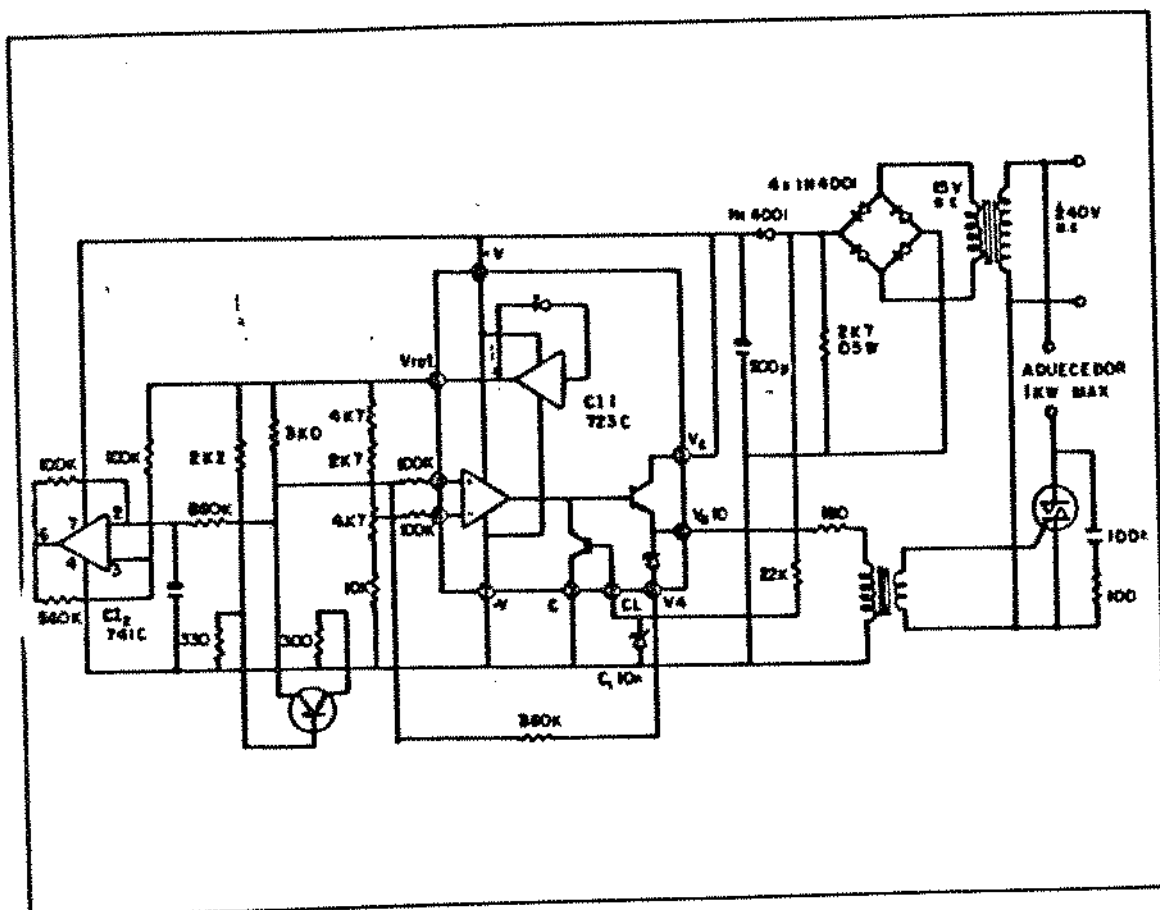


Figura 3.16. Circuito eletrônico para controle da temperatura.

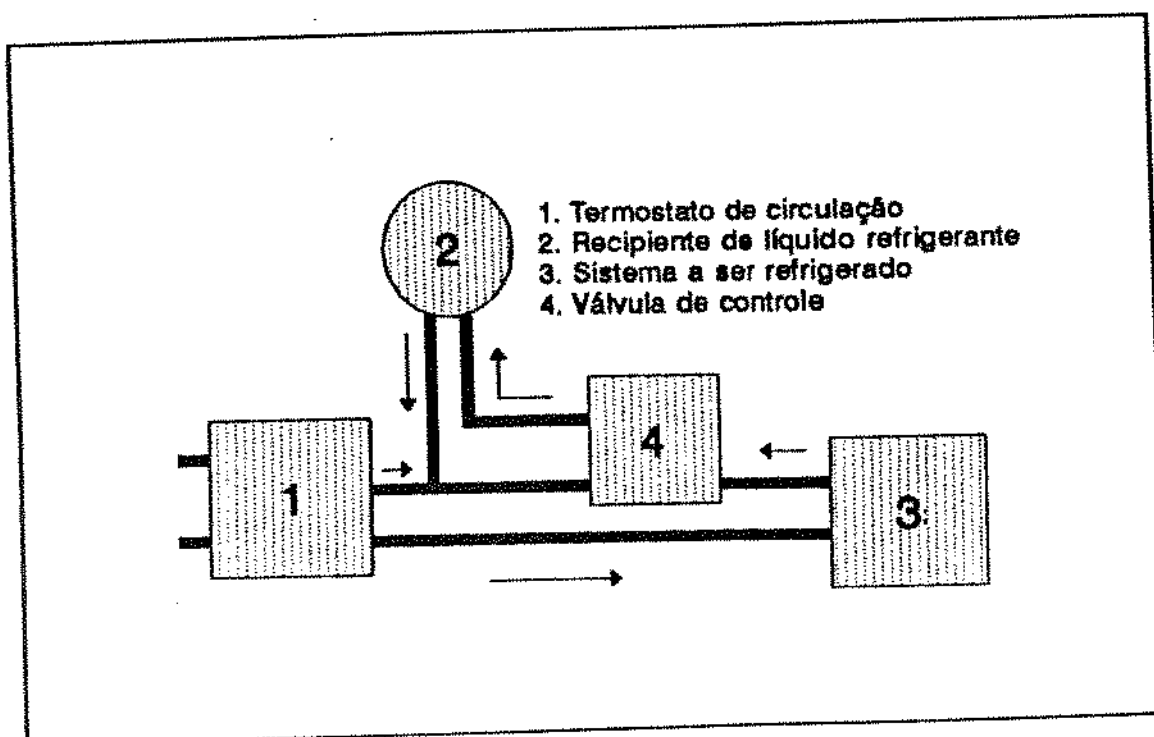


Figura 3.17. Circuito responsável pela refrigeração da amostra.

O dispositivo foi construído a partir de um bloco de cobre, possuindo um canal interno para permitir a circulação da água resfriada, e conexões de entrada e saída, para a acoplagem de mangueiras ligadas ao equipamento externo. O bloco foi então acoplado a uma base, também feita de cobre, cuja função foi permitir a troca de calor e a sustentação da lâmina (figura 3.19).

De acordo com esta montagem, a água é forçada a passar inicialmente pela serpentina do fluido refrigerante, provocando a queda de temperatura da água devido ao contato com o gelo. Em seguida, a água passa pelo canal de circulação do bloco de cobre, ocorrendo a troca térmica entre o material fundido e o fluido refrigerante, o que leva ao resfriamento e, conseqüentemente, à solidificação da amostra. Após circular pelo canal, a água passa novamente pela serpentina, fechando-se assim o ciclo.

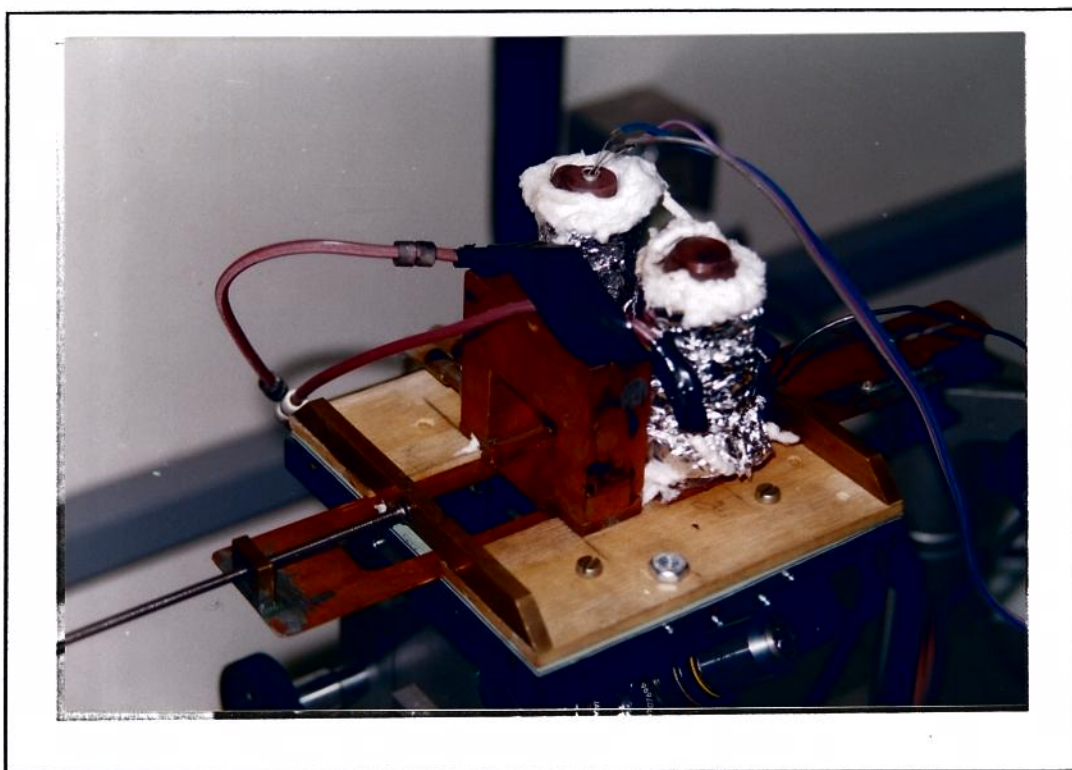


Figura 3.19. Sistema de refrigeração utilizado.

3.3.2. SISTEMA DE OBSERVAÇÃO E MOVIMENTAÇÃO DAS AMOSTRAS

Após sua elaboração, as fontes quente e fria foram acopladas a um microscópio ótico. O formato em "U" das bases de aquecimento e refrigeração tornou-se óbvio após a montagem do conjunto, uma vez que as bases passaram a exercer a função de sustentação das amostras em suas extremidades, levando a uma perfeita visualização das lâminas através da ocular.

O microscópio ótico metalúrgico de luz invertida, marca OLYMPUS, utilizado para a observação do processo, possui uma faixa de aumentos situada entre 35X e 2000X e um sistema que permitiu fotografar a solidificação das ligas. Ainda visando o registro da interface sólido/líquido, acoplou-se ao mesmo uma câmera de vídeo.

Como a solidificação direcional implica na movimentação da amostra, o último passo na execução do equipamento foi a montagem de um sistema de acionamento das lâminas. Para tanto, foi utilizado um sistema motor+reductor, onde o reductor podia ser configurado segundo várias relações de transmissão. O mesmo foi acoplado a um fuso, o qual por sua vez deslocava uma haste, a qual possuía a função específica de empurrar as amostras. A velocidade de deslocamento obtida possui uma faixa de valores bastante ampla (de $0,5 \times 10^{-4}$ m/s até $2,0 \times 10^{-4}$ m/s), sendo controlada por meio de uma fonte de tensão, cuja voltagem pode ser regulada entre 0V e 5V.

2.5. ELABORAÇÃO DOS ENSAIOS

Para a realização dos experimentos uma dada sequência de operações foi estabelecida:

- a) abastecer, com gelo e álcool, o sistema de refrigeração;
- b) posicionar a objetiva do microscópio no vão existente entre as fontes fria e quente, para visualização da interface;
- c) posicionar a haste de movimentação, de maneira que grande parte da lâmina possa se situar sobre a fonte quente;
- d) ligar o sistema de aquecimento;
- e) após o sistema de aquecimento ser estabilizado, em torno de 120°C, ligar

o sistema de refrigeração;

d) colocar a amostra

e) efetuar a movimentação da amostra de duas maneiras:

- após uma hora;
- imediatamente após sua colocação.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

Os primeiros resultados obtidos derivaram da busca de uma forma ideal de simulação, onde tentou-se caracterizar um tamanho padrão para a lâmina, o grau de pureza ideal dos materiais utilizados, e a eficiência do equipamento projetado.

As primeiras amostras foram preparadas com 3 diferentes tipos de materiais: salol, nafataleno e a liga orgânica $\text{CBr}_4/\text{C}_2\text{Cl}_6$. Para as lâminas, contendo a liga $\text{CBr}_4/\text{C}_2\text{Cl}_6$, foi praticamente impossível o registro de qualquer tipo de interface sólido/líquido. Acredita-se que este fato deve-se a grande espessura das primeiras lâminas confeccionadas (ver capítulo 3), o que impediu o foco no microscópio ótico.

No entanto, para o salol e naftaleno, o comportamento foi totalmente distinto, ocorrendo a visualização de suas respectivas interfaces. Durante o seu crescimento, o salol apresentou interface sólido/líquido facetada (figura 4.1.), sendo seu desenvolvimento compatível com os resultados obtidos por SHANGGUAN e HUNT⁵².

Para o naftaleno, o mesmo tipo de crescimento foi observado (figura 4.2.), ou seja, o desenvolvimento de uma interface sólido/líquido facetada, condizente com os estudos realizados por JACKSON e HUNT⁵³. Tais resultados serviram para comprovar a eficiência deste equipamento, bem como sua capacidade de processar diversos tipos de materiais orgânicos.

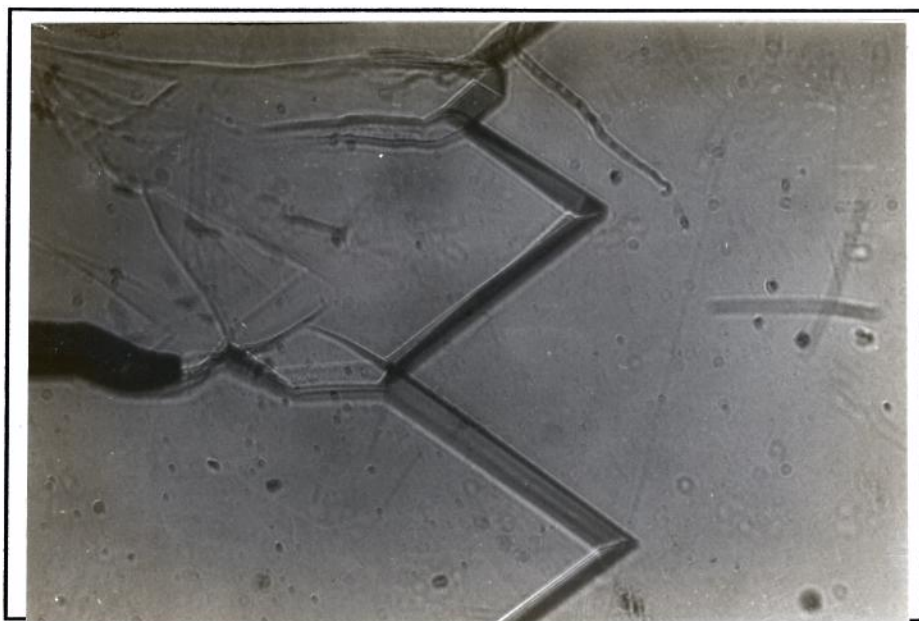


Figura 4.1. Aspecto da interface sólido/líquido facetada obtida para o salol (360x).



Figura 4.2. Aspecto da interface sólido-líquido facetada obtida para o naftaleno (360x).

Concluiu-se também que, apesar do mesmo tipo de lâmina ter sido utilizado tanto para a liga, quanto para estes materiais, no segundo caso foi possível uma melhor observação da interface sólido/líquido, porque estes apresentavam maior contraste sólido/líquido, o que possibilitou o foco no microscópio ótico.

Apesar dos excelentes resultados obtidos, como o trabalho objetivava a caracterização da liga $\text{CBr}_4/\text{C}_2\text{Cl}_6$, partiu-se para a confecção de uma amostra que possibilitasse a perfeita observação do mecanismo de solidificação desta liga.

A obtenção de um tamanho ideal de lâmina, possibilitou uma observação mais clara da interface, levando à constatação de um outro problema: a composição da liga. Como foram utilizadas, a princípio, quantidades da ordem de miligramas, a liga não apresentava, no início do processo, a composição eutética e sim, quase-eutética ("off-eutectic"). A figura 4.3 ilustra a interface sólido/líquido obtida para esta liga no início da solidificação, e a figura 4.4. o momento em que a composição eutética é alcançada.

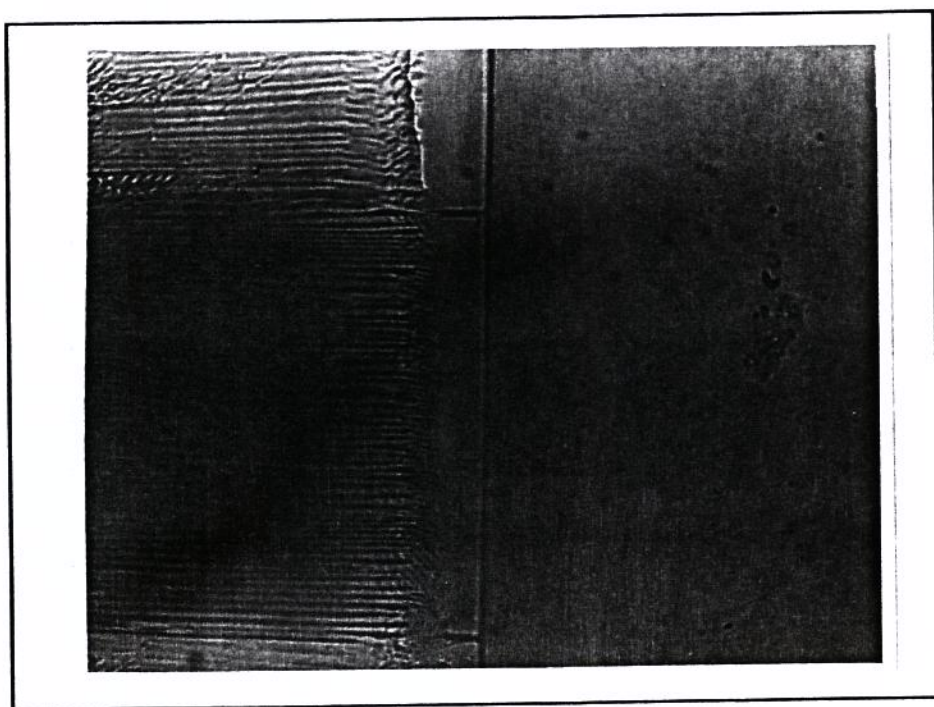


Figura 4.3. Liga orgânica $\text{CBr}_4/\text{C}_2\text{Cl}_6$ apresentando uma composição quase eutética (360x).

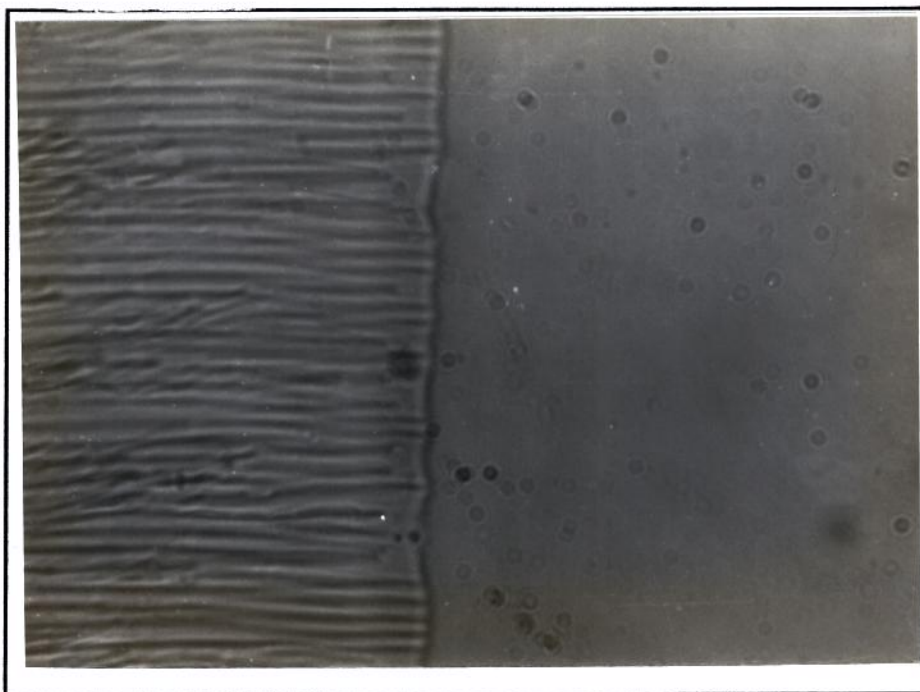


Figura 4.4. Estrutura eutética obtida a partir de uma liga com composição quase eutética (360x).

O problema citado pode ser contornado com a utilização de maiores quantidades de material durante a pesagem, resultando no crescimento eutético da figura 4.5.

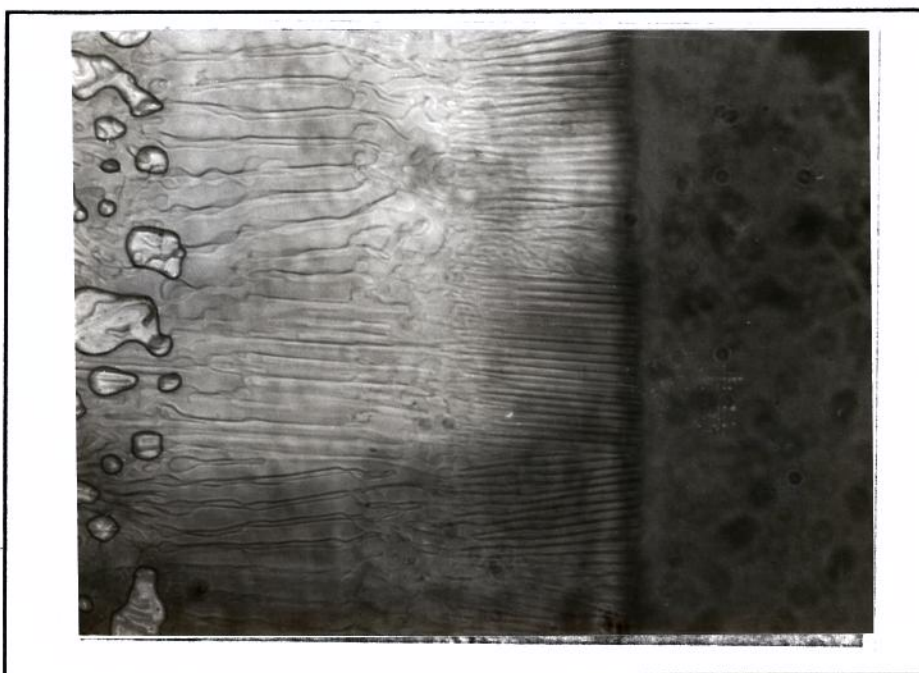


Figura 4.5. Estrutura lamelar eutética obtida (360x).

A análise do comportamento da liga $\text{CBr}_4/\text{C}_2\text{Cl}_6$, no entanto, levou a alguns resultados bastante importantes, dentre eles a influência da velocidade de solidificação, da convecção do líquido, do gradiente térmico na interface sólido líquido, o crescimento dendrítico dentre outros.

4.2 PARÂMETROS DE INFLUÊNCIA NO CRESCIMENTO EUTÉTICO

4.2.1. INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE SOLIDIFICAÇÃO

O crescimento de uma liga eutética regular pode ser caracterizado por dois parâmetros fundamentais: a velocidade de solidificação e o espaçamento lamelar, onde conforme proposto por vários autores, o segundo constitui-se em uma função do primeiro. A determinação destes parâmetros, experimentalmente, deve ser realizada de maneira bastante precisa, sendo que uma das formas de caracterização pode ser realizada de forma direta, através do uso de fotografias das amostras. No entanto, neste caso, o custo e o tempo envolvidos são bastantes elevados.

A opção escolhida neste trabalho consiste em uma forma bastante eficiente de medida de espaçamentos interlamelares, sendo efetuada a partir da lâmina contendo o material em solidificação, e envolve a utilização de um padrão de referência (figura 4.6).

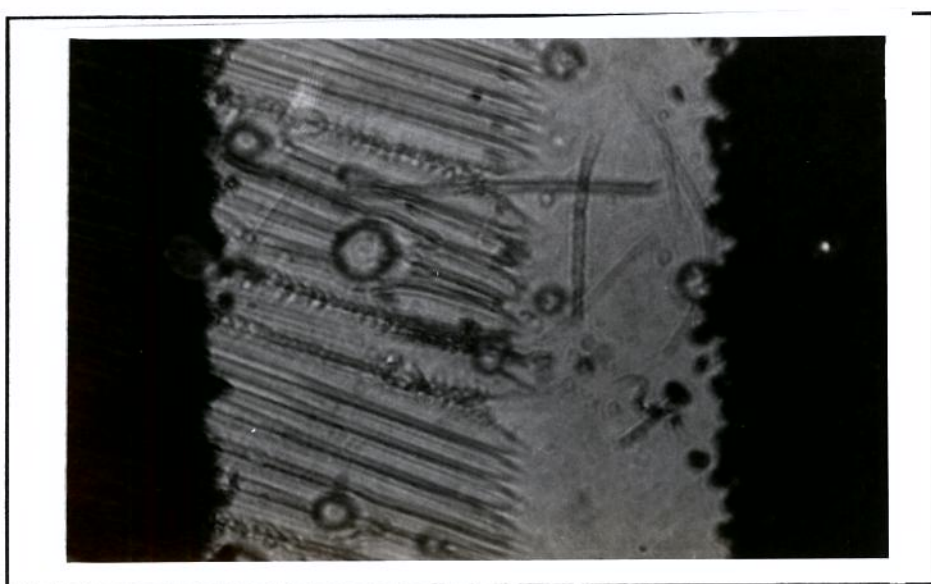


Figura 4.6. Interface sólido/líquido crescendo (a mancha escura na foto, constitui-se em um dos lados do padrão de referência) (360x).

Este padrão consiste em uma grade formada por inúmeros quadrados de 1mmx1mm, impressos em material transparente. A mesma foi colada no lado superior da amostra, o que possibilitou a determinação, através do microscópio ótico, das velocidades envolvidas e dos espaçamentos interlamelares.

As velocidades foram obtidas da seguinte forma: esperava-se a interface sólido/líquido cruzar algum dos quadrados; em seguida, cronometrava-se o tempo que a mesma demorava para percorrer o quadrado, ou seja, até chegar ao próximo quadrado, sem no entanto degenerar. Uma vez que a relação do espaço percorrido pelo tempo define a velocidade, a mesma pode ser determinada. A medida dos espaçamentos lamelares foi feita também a partir desta grade, sendo ainda auxiliada pelo uso de uma lente graduada.

Partindo da relação λ^2V , estabelecida por JACKSON e HUNT⁵⁴, foi possível, com estes resultados, relacionar o espaçamento lamelar, com o inverso da raiz quadrada da velocidade de solidificação, graficamente e efetuar uma análise comparativa destes resultados com outros trabalhos desenvolvidos com esta liga. A figura 4.7 ilustra esta comparação.

Nela percebe-se que os trabalhos de SEETHARAMAN e TRIVEDI⁵⁵ e KAUHLER⁵⁶ constituem-se em curvas limites, menor e maior, respectivamente, e os dados experimentais do presente trabalho situam-se entre os dos dois primeiros. Com isto, pode-se afirmar que os resultados obtidos foram bastante satisfatórios, sendo a variação ocorrida consequência de erros de medida, bem como processamento em equipamentos com parâmetros operacionais diferentes, tais como: temperatura das zonas quente e fria.

A análise dos resultados experimentais permitiu determinar o valor de λ^2V como sendo equivalente a $8,2 \times 10^2 \mu\text{m}^3/\text{s}$.

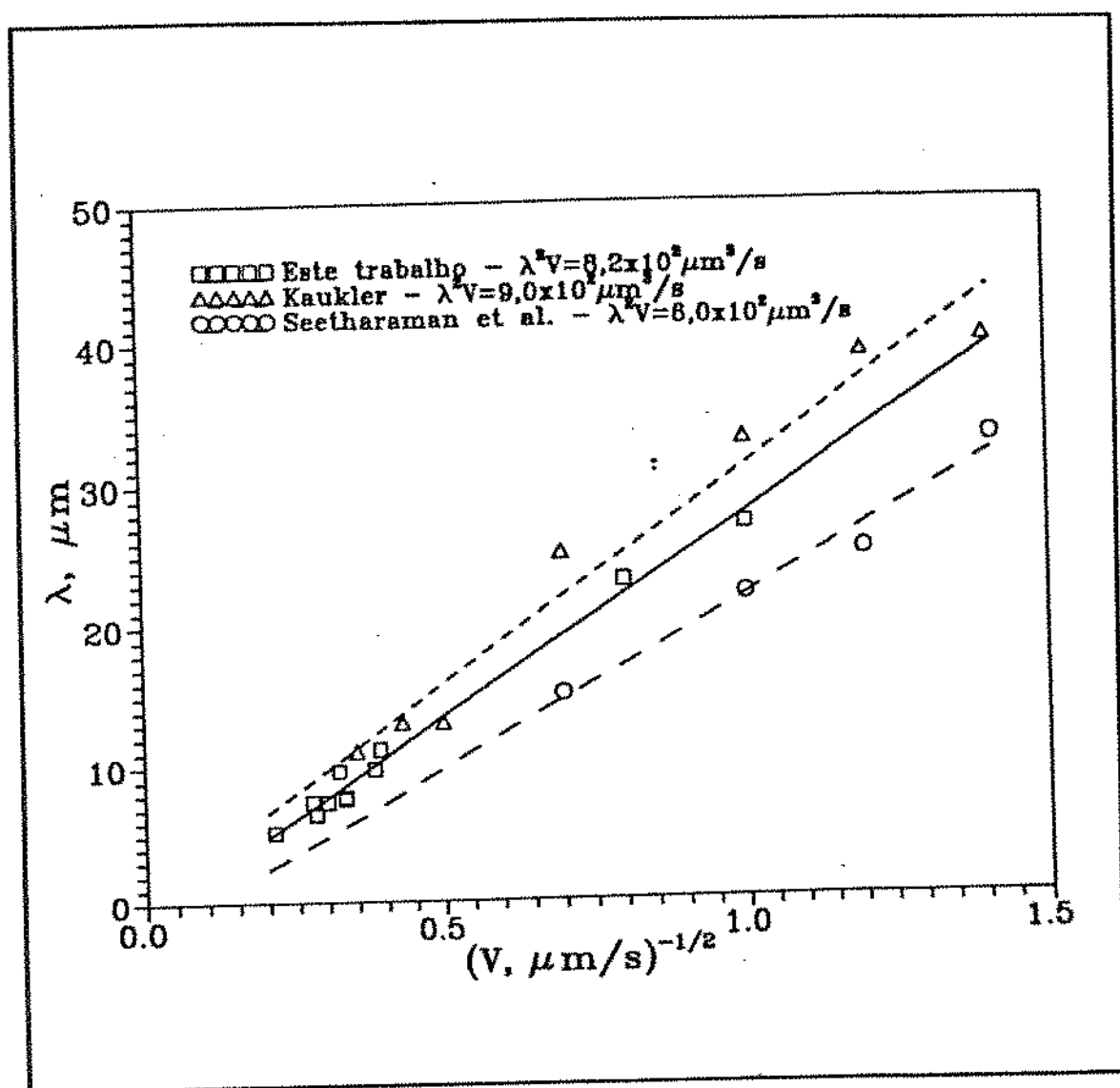


Figura 4.7. Comparação entre os resultados obtidos para a relação entre o espaçamento lamelar e a velocidade de solidificação, por três diferentes trabalhos experimentais.

4.2.2. INFLUÊNCIA DO GRADIENTE TÉRMICO NA INTERFACE SÓLIDO/LÍQUIDO

A variação do gradiente térmico pode ser obtida através da variação das

temperaturas da zona fria. Neste trabalho foram utilizadas as temperaturas de 25°C (temperatura ambiente) e 5°C.

Para a obtenção dos gradientes mostrados na figura 4.8, foi necessário a utilização de um termopar, e de um critério simples de análise. Após a estabilidade da interface sólido/líquido ser alcançada, a mesma passava a ser o ponto de referência do sistema de medidas, ou seja, a posição da interface passava a ser a de valor $x=0$, e com temperatura eutética, ($T_E, 0$). No início do processo de medição, a interface sólido/líquido estava posicionada numa distância igual à 0,05mm do termopar. Considerando que o processo de solidificação se apresentava em condições de regime permanente, no tocante a fluxos de massa e de calor, o movimento lento e gradual desta interface em direção ao termopar, permitiu que a temperatura em pontos junto ao líquido interfacial fosse determinada.

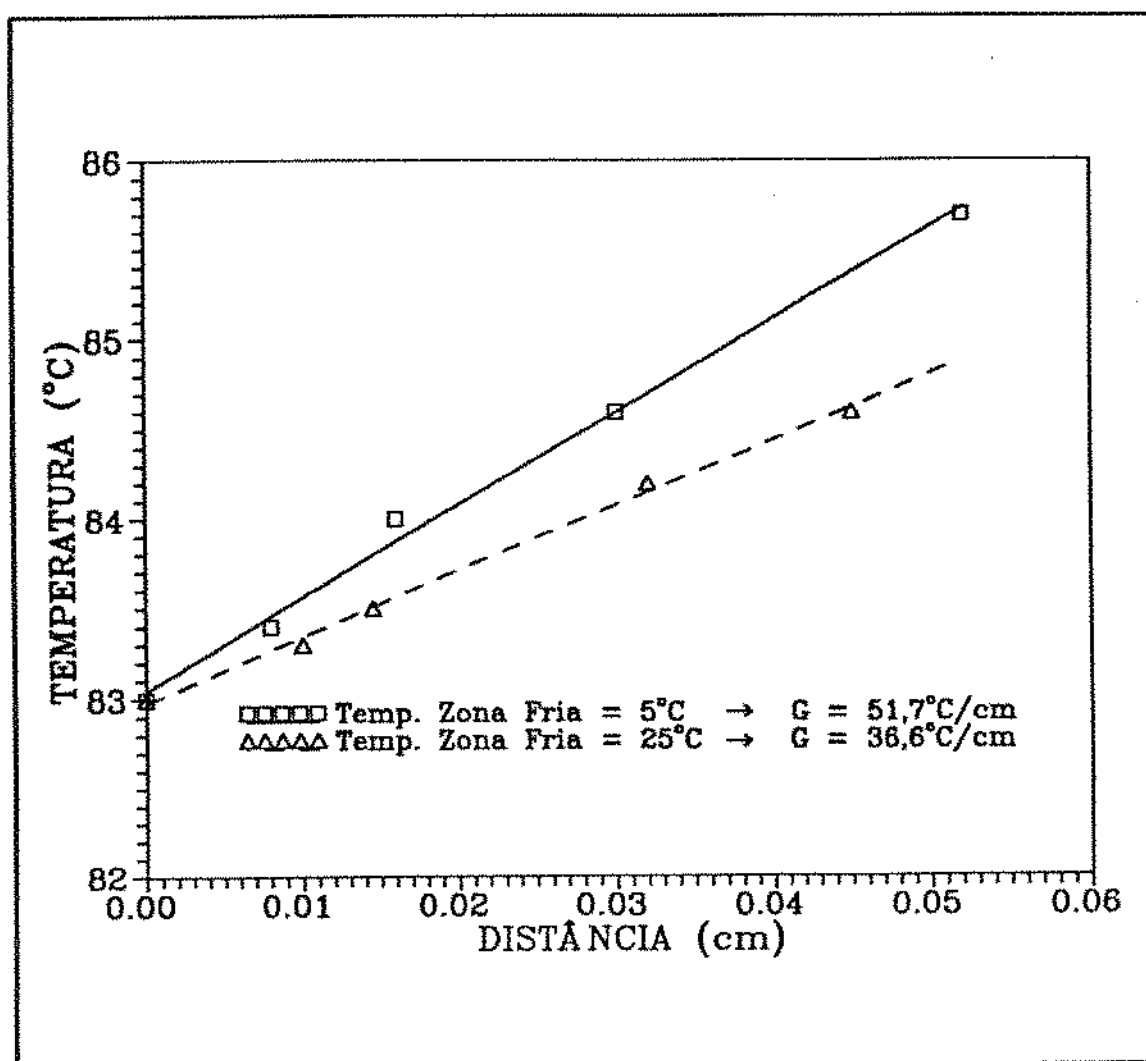


Figura 4.8. Perfis de temperatura no líquido interfacial para duas condições de resfriamento (5°C e 25°C).

A imposição de diferentes valores de gradientes térmicos no líquido interfacial não resultou em alterações nos valores do espaçamento lamelar.

Provavelmente, valores de gradiente térmico muito maiores, poderiam causar variação microestrutural. A utilização do gradiente de maior valor levou a um crescimento lamelar mais regular.

4.2.3. INFLUÊNCIA DA CONVECÇÃO NO LÍQUIDO

Segundo BASKARAN e WILCOX⁵⁷, CARAM et al.⁵⁸, a presença de fluxos convectivos durante o crescimento de uma liga eutética, leva à variação de seu espaçamento lamelar. No presente trabalho, no entanto, a utilização da convecção como um método de interferência no crescimento, ocasionou apenas um resultado significativo: durante o processamento das amostras, observou-se a manutenção da estabilidade da interface sólido/líquido, em uma velocidade onde este crescimento não seria estável originalmente.

Este comportamento pode ser melhor compreendido se for feita uma análise de como ocorre a redistribuição de soluto, quando existe uma agitação no líquido. Os fluxos convectivos proporcionam melhor distribuição de soluto junto à interface sólido/líquido, e conseqüentemente a formação de uma interface estável é favorável, o que facilita o crescimento cooperativo.

4.3. FENÔMENOS OBSERVADOS

4.3.1. CRESCIMENTO DENDRÍTICO

Durante o processamento de algumas amostras houve o surgimento de uma estrutura dendrítica, a qual está associada a inúmeras situações práticas de fundição e lingotamento. O crescimento dendrítico está relacionado com o superesfriamento

constitucional (SRC), originário da presença de impurezas, ou ainda devido a altas taxas de crescimento.

Na análise deste tipo de microestrutura, pode-se usar uma série de modelos de crescimento, dentre eles destaca-se o de FEURER apud CARAM ⁵⁷, de caráter puramente teórico, e considerado um dos mais eficientes neste tratamento. Este modelo permite estabelecer uma relação dos espaçamentos interdendríticos secundários (figura 4.9) em função do tempo local de solidificação, ou seja:

$$\lambda_2 = 4,36 \cdot (J \cdot t_{sl})^{1/3} \quad (1)$$

onde J é expresso por:

$$J = \frac{2 \cdot \sigma_{SL} \cdot D_L \cdot T_L \cdot \ln\left(\frac{C_E}{C_0}\right)}{H \cdot (1 - k_0) \cdot m_L \cdot \left(\frac{C_E}{C_0}\right)} \quad (2)$$

onde σ_{SL} é a tensão superficial sólido/líquido, D_L é a difusividade atômica no líquido, T_L é a temperatura liquidus, C_E e C_0 são as composições eutética e nominal da liga, respectivamente, H é o calor latente de fusão, m_L é a inclinação da curva liquidus e k_0 é o coeficiente de distribuição de soluto. As constantes utilizadas na equação 55, para a liga CBr_4/C_2Cl_6 , são dadas na tabela 4.1.

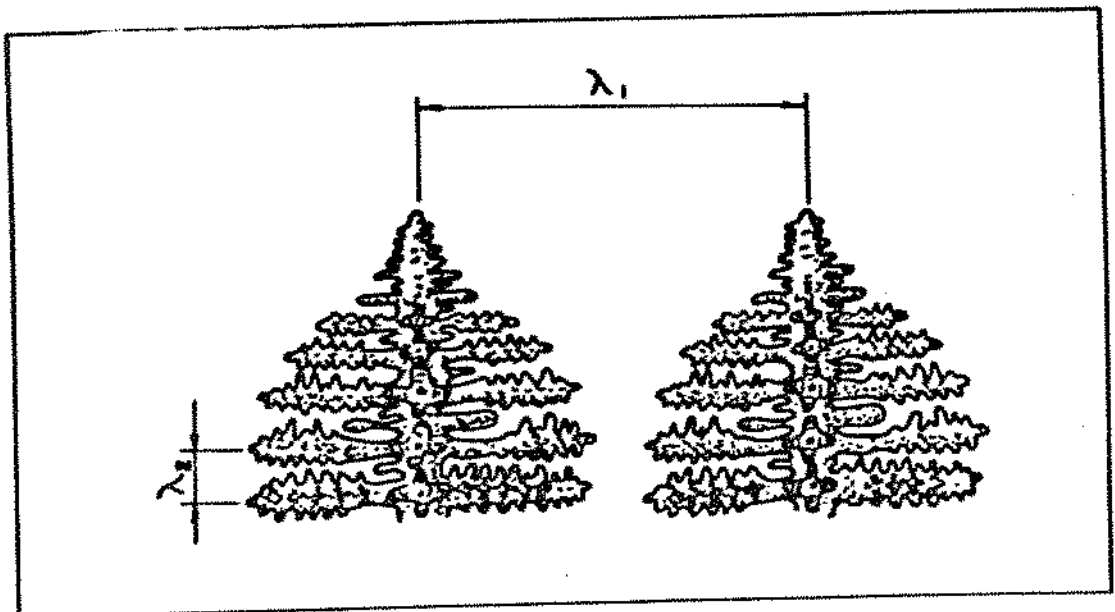


Figura 4.9. Espaçamentos interdendríticos primários e secundários.

Constantes	Valores	Unidades
C_0	6,0	% peso
C_E	8,4	% peso
T_L	87	°C
T_s	83	°C
k_0	0,6	-
m_L	-1,16	°C/% (peso)
D_L	10^{-5}	cm ² /s
σ_{SL}	8	erg/cm ²
H	3×10^8	erg/cm ³

Tabela 4.1. Constantes da liga $CBr_4-C_2Cl_6$

O tempo local de solidificação t_{SL} pode ser dado por:

$$t_{SL} = \frac{\Delta T}{GV} \quad (3)$$

Como exemplo, os resultados obtidos durante este experimento para o gradiente térmico e a velocidade de solidificação para a liga foram equivalentes a 52°C/cm e a 3×10^{-3} cm/s, respectivamente, o que resulta em $t_{SL} = 25,6$ s. Logo,

$$\lambda_2 = 1,68 \times 10^{-3} t_{SL}^{1/3} \quad (4)$$

ou ainda:

$$\lambda_2^3 \cdot V = 3,5 \times 10^{-10} \text{ cm}^4/\text{s}$$

valores obtidos através da equação de FEURER. Tal estudo resultou na figura 4.10, onde é possível observar a proximidade existente entre os resultados teórico e experimental.

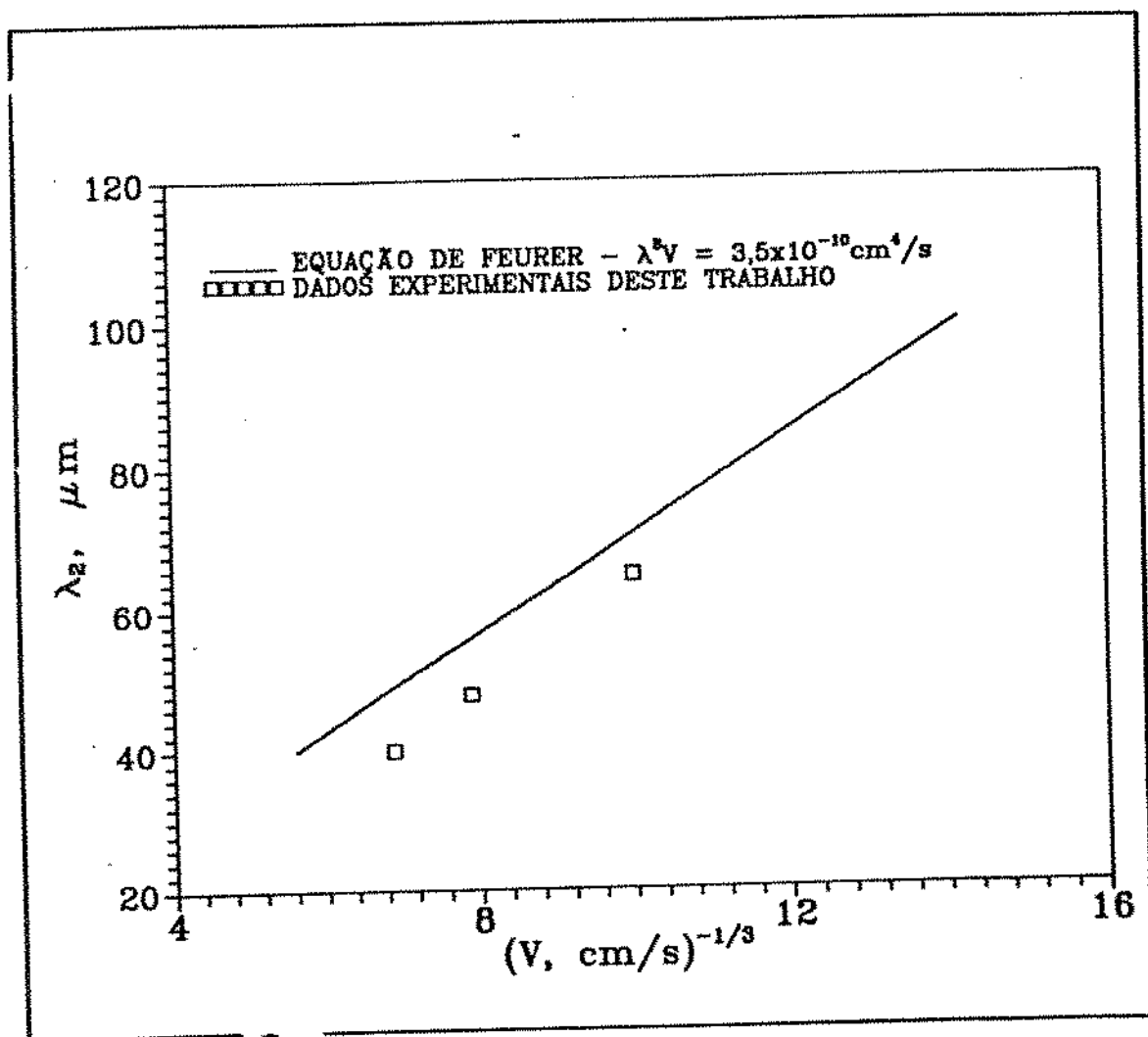


Figura 4.10. Análise comparativa entre os dados obtidos experimentalmente e os valores resultantes da equação de FEURER.

4.3.2. COMPORTAMENTO DAS INTERFACES SÓLIDO/LÍQUIDO NÃO-FACETADA E FACETADA, NA PRESENÇA DE SUPERESFRIAMENTOS INTERFACIAIS

O deslocamento repentino da amostra em direção à região fria, pode, muitas vezes,

ser um recurso eficiente na análise da dependência existente entre a velocidade de crescimento e o resfriamento da interface sólido/líquido. Tal procedimento, consiste basicamente na movimentação rápida do líquido, à uma região onde deveria existir material sólido o que, conseqüentemente produz um líquido superesfriado. A figura 4.12 ilustra esquematicamente a técnica utilizada.

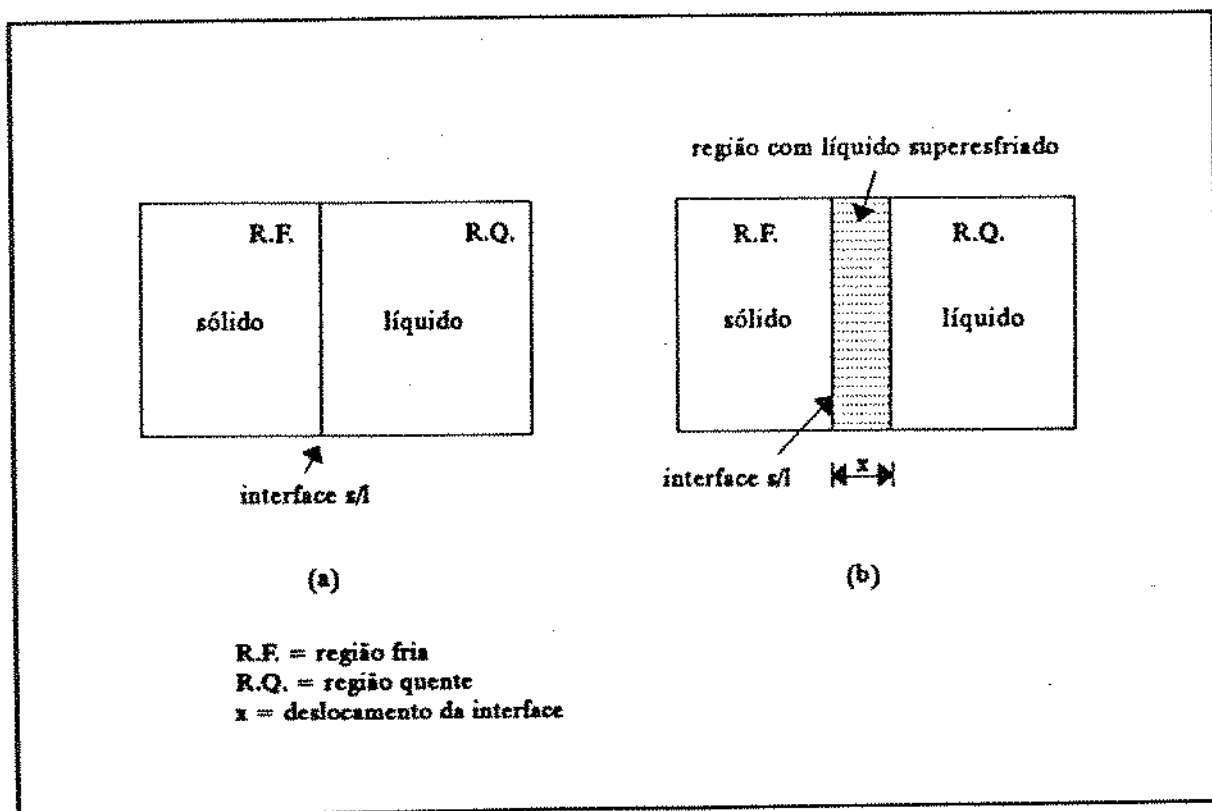


Figura 4.11. Representação esquemática da amostra submetida a um resfriamento repentino.

Assim, para um mesmo ΔT , duas amostras com comportamentos interfaciais distintos, não-facetado e facetado, foram utilizadas: $\text{CBr}_4/\text{C}_2\text{Cl}_6$ e salol, respectivamente, sendo que para nenhum destes materiais encontrava-se com grau de pureza elevado.

Quando submetida a este processo, a liga $\text{CBr}_4/\text{C}_2\text{Cl}_6$ apresentou um crescimento dendrítico, correspondendo às estimativas. A figura 4.12, ilustra a sequência de crescimento dendrítico observada, para a liga $\text{CBr}_4/\text{C}_2\text{Cl}_6$, desde a degeneração da interface plana até o aparecimento do crescimento dendrítico.

plana até o aparecimento do crescimento dendrítico.

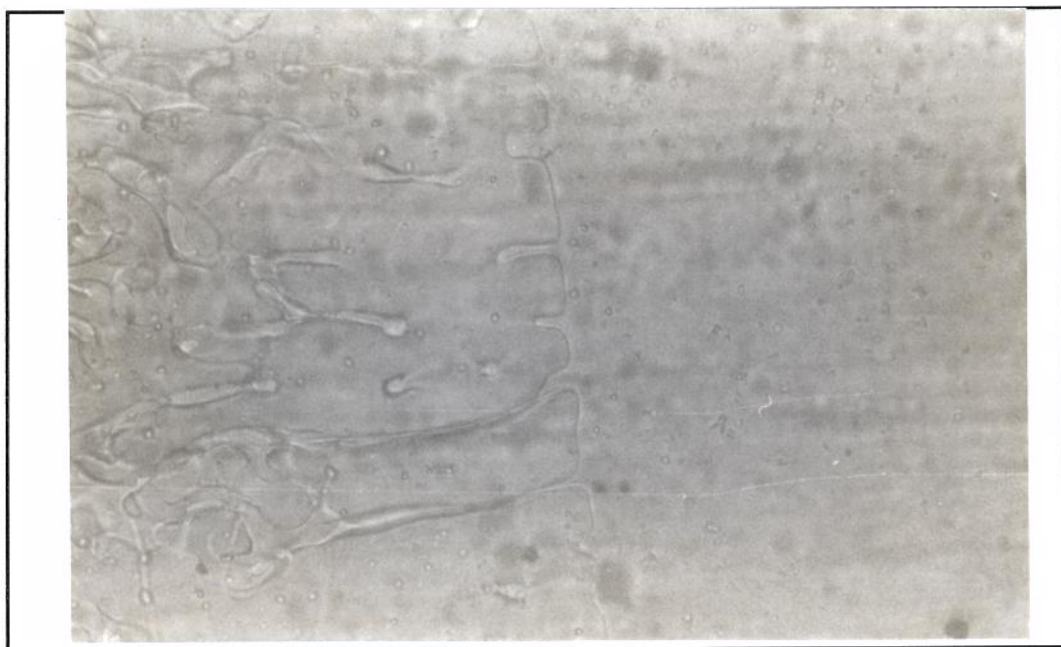


Figura 4.12.a. Início da transição plana-celular (360x).

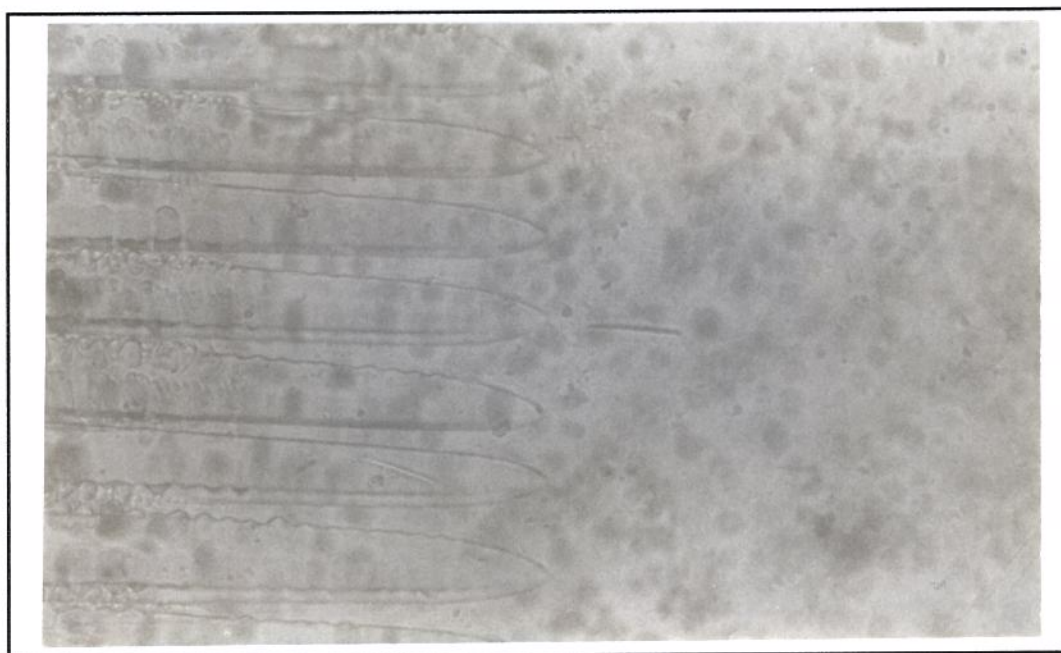


Figura 2.12.b. Transição celular-dendrítica (360x).

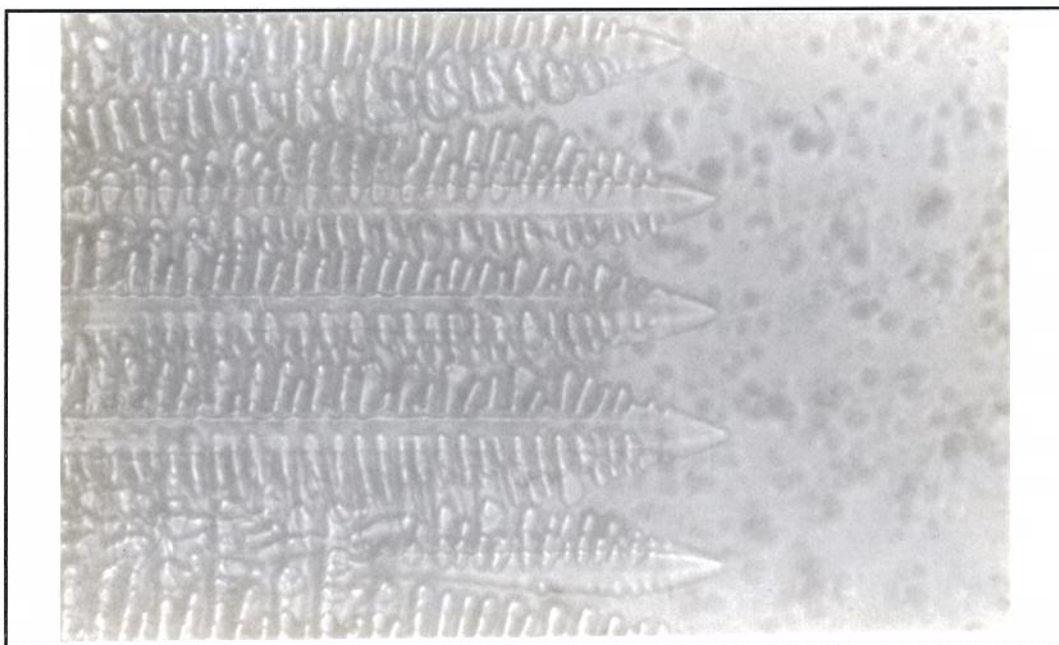


Figura 4.12.c. Crescimento dendrítico (360x).

No entanto, para a amostra contendo salol, tal fato não ocorreu, não existindo ao menos mudanças consideráveis na interface sólido/líquido, a qual permaneceu consideravelmente estável e plana. Provavelmente, a utilização de taxas de resfriamento bastante elevadas poderiam alterar esta estabilidade acentuada, e produzir um crescimento dendrítico.

As figuras 4.13.a e 4.13.b, ilustram a morfologia de crescimento do salol, com o seu resfriamento.



Figura 4.13.a. Crescimento sem resfriamento repentino (360x).



Figura 4.13.b. Crescimento com resfriamento repentino (360x).

4.3.3. CURVATURA DA INTERFACE SÓLIDO/LÍQUIDO

No presente trabalho notou-se que quando as amostras não possuíam composição exatamente eutética, além da degeneração do crescimento, havia uma dificuldade bastante acentuada para delimitar a interface sólido/líquido. Tal fato, provavelmente relaciona-se com a molhabilidade do líquido na lâmina. Como diversos autores executaram o mesmo procedimento, porém com um ângulo de análise diferente, ou seja, observando a amostra de cima para baixo, supõe-se que este problema não ficou evidente.

Para a análise realizada, entretanto, as observações foram feitas de baixo para cima, devido às características do microscópio ótico utilizado, causando dificuldades na interpretação dos resultados. Devido à curvatura da interface sólido/líquido, que pode ser visualizada por um observador olhando para yz, duas interfaces foram registradas, conforme mostra a figura 4.14.

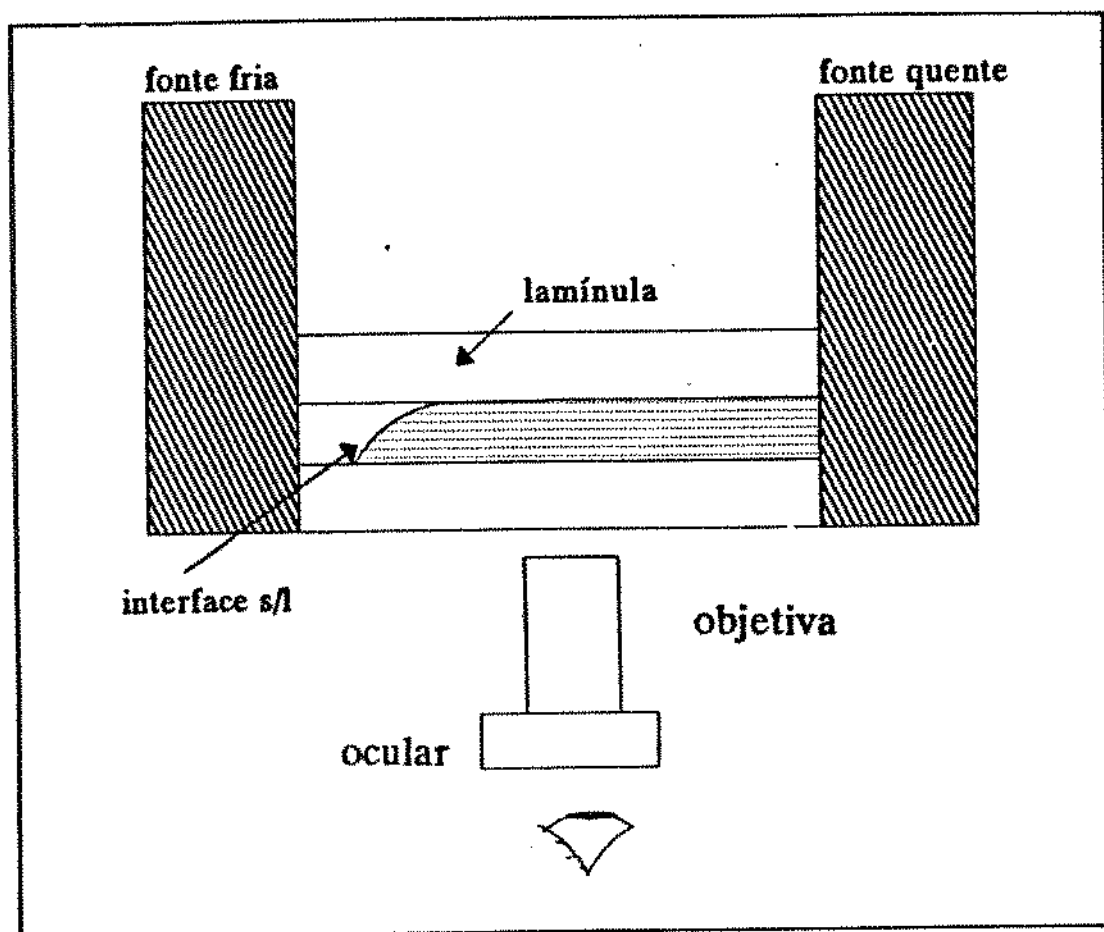


Figura 4.14. Representação esquemática do método de observação das amostras.

Observou-se também que à medida que a composição da liga aproxima-se da eutética, a curvatura lateral da interface diminui e torna possível a observação do crescimento, com a presença de apenas uma interface. Na verdade, para ambos os casos existe uma única interface sólido/líquido, sendo a "falsa interface", o início e final da região curva. A figura 4.15 exibe a liga crescendo com "duas" interfaces.

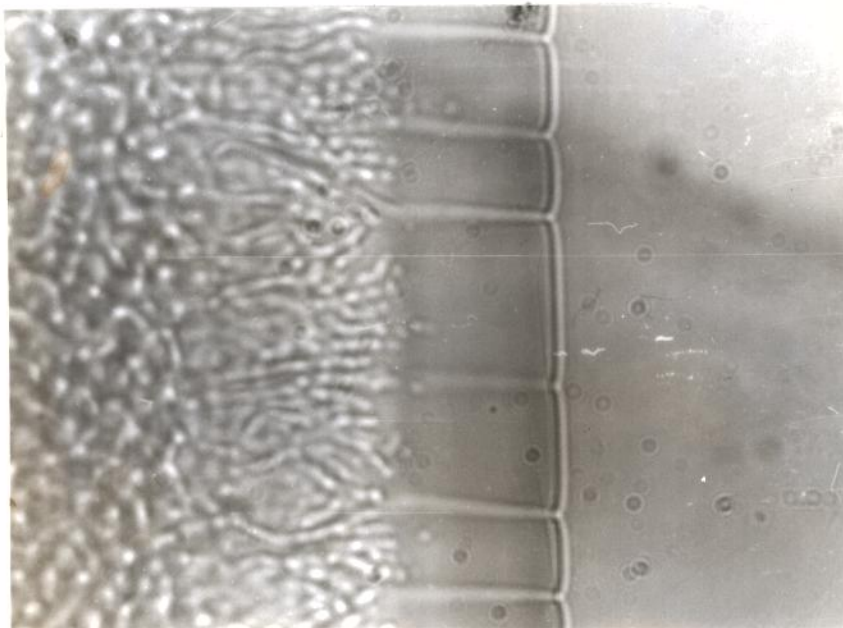


Figura 4.15. Crescimento da liga CBr₄/C₂Cl₆ com "duas" interfaces.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

A partir da análise teórica e experimental realizada, pode-se concluir que:

a) O equipamento construído para a simulação do processo de solidificação direcional de ligas metálicas, mostrou-se bastante eficiente. Em virtude dos resultados obtidos, pode-se concluir que este conjunto experimental é aplicável tanto em pesquisas, como também em elucidações didáticas, sendo possível a observação de fenômenos como superesfriamento constitucional, crescimento plano, lamelar e dendrítico, crescimento eutético, dentre outros.

As amostras utilizadas, devem ser produzidas a partir de lamínulas de vidro, com espessura tal que não interfira no foco do microscópio ótico.

b) Os dados obtidos experimentalmente para λ e V , durante o crescimento da liga orgânica $\text{CBr}_4/\text{C}_2\text{Cl}_6$, quando aplicados à relação $\lambda^2 V = \text{constante}$, levaram a obtenção de um valor para K próximo àqueles obtidos por outros autores, ou seja, $K = 8,2 \times 10^{-2} \mu\text{m}^3/\text{s}$. Tal proximidade, revela a coerência do experimento realizado, e concluiu-se que a obtenção de resultados mais precisos pode ser conseguida com melhorias nas condições operacionais do equipamento.

c) Analisando-se ainda o espaçamento lamelar, porém em relação ao gradiente térmico promovido pelo equipamento, foi possível concluir que para uma mesma velocidade, gradientes térmicos elevados mantêm a interface sólido/líquido plana e crescimento regular mais estável, enquanto que o seu abaixamento implica na diminuição desta estabilidade.

d) A técnica utilizada para promover a convecção na amostra foi eficiente, porém, não foi possível observar-se a variação do espaçamento lamelar. Entretanto, a presença de fluxos convectivos induzidos por tal técnica permitiu manter o crescimento lamelar estável

em velocidades onde tal crescimento se degeneraria sem a utilização de vibração na amostra.

e) A análise do crescimento dendrítico durante a solidificação da liga $\text{CBr}_4/\text{C}_2\text{Cl}_6$ permite afirmar que o mesmo segue a equação de FEURER e o espaçamento secundário pode ser expresso em função do tempo local de solidificação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CARAM, R. - *Influência da Convecção no Crescimento de Ligas Eutéticas Fibrosas*, Tese de Livre-docência (em preparação).
- [2] GALASSO, F.S. - *Journal of Metals*, V.19 , pg.17, 1967.
- [3] YUE, A.S., YU, J.G. - *Proceedings of the 4th International Conference on Composite Materials, ICCM-IV, Tokyo, Japan, V.1, pg.171, 1979.*
- [4] RABINOVITCH, M. et al. *Directionally Solidified Composites for Application at High Temperature, Handbook of Composites. Vol.4, Elsevier Science Publishers B.V., 1983.*
- [5] KURZ, W.; FISHER, D.J. *Fundamentals of Solidification 3rd ed. Trans Tech Publications LTD, Switzerland, 1986.*
- [6] ELLIOT, R. *Eutectic Solidification Processing. 1 ed. Butterworths & Co.(Publishers) Ltd., 1983.*
- [7] *id. ibid. ref. 5.*
- [8] CHALMERS, B. *Principles of Solidification. 2nd ed. John Wiley & Sons, New York, 1967.*
- [9] JACKSON, K.A. *Mechanism of Growth. Liquid, Metals and Solidification. Cleveland, Ohio, American Society for Metals, 1958.*
- [10] HOGAN, L.M.; KRAFT, R.W.; LEMKEY, F.D. *Eutectic Grains. Advanced Materials Research. v.5, Canada, John Wiley & Sons, 1971.*

- [11] *id. ibid.* ref.10
- [12] JACKSON, K.A; HUNT, J.D. *Binary Eutectic Solidification*. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, v.236, p.843-52, 1966.
- [13] Mc LEAN, M. *Directionally Solidified Materials for High Temperature Service*. London, The Metals Society, 1983.
- [14] *id. ibid.* ref.6
- [15] PODOLINSKY, V.V. *Influence of Adsorption on Structure Formation in Eutectic Systems*. Journal of Crystal Growth, v.54, p.465-74, 1981.
- [16] PODOLINSKY, V.V.; TARAN, Yu N.; DRYKIN, V.G. *Eutectic Solidification in Organic Systems*. Journal of Crystal Growth, v.74, p.57-66, 1986.
- [17] PODOLINSKY, V.V; TARAN, Yu N.; DRYKIN, V.G. *Classification of Binary Eutectics*. Journal of Crystal Growth, v.96, p.445-49, 1989.
- [18] *id. ibid.* ref. 5
- [19] *id. ibid.* ref. 6
- [20] *id. ibid.* ref.1
- [21] JACKSON, K.A.; HUNT, J.D. *Lamellar and Rod Eutectic Growth*. Transactions of the Metallurgical Society, v.236, p.1129-42, 1966.
- [22] *id. ibid.* ref. 21

[23] *id. ibid.* ref. 21

[24] TILLER, W.A. Polyphase Solidification. *Liquid, Metals and Solidification*. Cleveland, Ohio, American Society for Metals, 1958.

[25] *id. ibid.* ref. 21

[26] HUNT, J.D.; CHILTON, J.P. *Experimental Investigation of the Undercooling at the Solid/Liquid Interface of the Lead-Tin Eutectic*. Journal of the Institute of metals, v.92, p.21-25, 1963-64.

[27] JACKSON, K.A.; CHADWICK, G.A.; KLUGERT, A. *Lamellar Growth: an Electric Analog*. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, v. 230, p.1547-53.

[28] MAGNIN, P.; TRIVEDI, R. *Eutectic Growth: A modification of the Jackson and Hunt theory*. Acta Metallurgica Materials, v.39, p.453-67, 1991.

[29] SATO, T.; SAYAMA, Y. *Completely and Partially Co-Operative Growth of Eutectics*. Journal of Crystal Growth, v.22, p.259-71, 1974.

[30] PANDEY, L.; RAMANCHANDARAO, P. *A Model for Eutectic Solidification*. Acta Metallurgica, v.35, no.10, p.2549-56, 1987.

[31] *id. ibid.* ref.30

[32] BRATTKUS, K.; CAROLI, B.; CAROLI, C.; ROULET, B. *Lamellar Eutectic Growth at large thermal gradient: I. Stationary patterns*. Journal Physics France, v.51, p.1847-64, 1990.

- [33] COULET, P. *Parity-Breaking Transitions of Modulated Patterns in Hydrodynamic Systems*. Physical Review Letters, v.63, no.18, p.1954-57, 1989.
- [34] FAIVRE, G.; CHEVEIGNE, S.; GUTHMANN, C.; KUROWSKI, P. *Solitary Tilt Waves in thin Lamellar Eutectics*. Europhysics Letters, v.9, p.779-84, 1989.
- [35] FISHER, D.J. *Aspects of Faceted/Non-Faceted eutectic Growth, Studied by Means of Organic Analogues*. 179p. École Polytechnique Fédérale de Lausanne. 1978.
- [36] JACKSON, K.A.; HUNT, J.D. Acta Metallurgica. v.13, p. 1212, 1965.
- [37] WILCOX, W.R. Separation Science, v.4, p.95., 1969.
- [38] SEETHARAMAN, V.; TRIVEDI, R. *Eutectic Growth: Selection of Interlamellar Spacings*. Metallurgical Transactions A, v.19A, p.2955-2963, 1988.
- [39] *id. ibid. ref.17*
- [40] BORISOV, A.G.; FEDOROV, O.P.; MASLOV, V.V. *Growth of Succinonitrile Dendrites in Different Crystallographic Directions*. Journal of Crystal Growth, v.112, p.463-66, 1991.
- [41] SHANGUAN, D.; HUNT, J.D. *In Situ Observation of Faceted Cellular Array Growth*. Metallurgical Transactions A, v.22A, p.941-945, 1991.
- [42] SHANGUAN, D.; HUNT, J.D. *In Situ Observation of Nonfaceted Cellular*

Array Growth. Metallurgical Transactions A, v.22A, p.1683-87, 1991.

[43] RUBSTEIN, E.R. *Dendritic Growth Kinetics and Structure I. Pivalic Acid*. Journal of Crystal Growth, v. 112, p.84-96, 1991.

[44] *id. ibid* ref.35

[45] KAUKLER, W.F. *A Quantitative Study of Factors Influencing Lamellar Eutectic Morphology during Solidification*. 260p. NASA Marshall Space Flight Center.

[46] KAUKLER, W.F.; RUTTER, J. *Determination of the Phase Diagram for Carbon Tetrabromide and Hexachloroethane*. Materials Science and Engineering, v.65, p.L1-L4, 1984.

[47] *id ibid*. ref. 45

[48] *id. ibid*. ref. 46

[49] CARAM, R.; BANAN, M.; WILCOX, W.R. *Directional Solidification of Pb-Sn eutectic with Vibration*. Journal of Crystal Growth, v.114, p.249-54, 1991.

[50] QUENISSET, J.M. *Effects of Forced Convection flow on Directional Solidification of Pb-Sn and Cd-Zn Eutectic Alloys*. Journal of Crystal Growth, v.63, p.389-99, 1983.

[51] HUNT, J.D.; JACKSON, K.A.; BROWN, H. *Temperature Gradient Microscope Stage suitable for Freezing Materials with Melting Points between -100 and +200°C*. Transactions Metal Society AIME, Notes, p.805,

1966.

[52] *id. ibid.* ref.41

[53] *id. ibid.* ref.36

[54] *id. ibid.* ref.21

[55] *id. ibid.* ref.38

[56] *id. ibid.* ref.45

[57] CARAM, R.; CHANDRASEKHAR, S.; WILCOX, W.R. *Influence of Convection on Rod Spacing of Rod Eutectics*. Journal of Crystal Growth, v. 106, p. 294-302, 1990.

[58] BASKARAN, V.; WILCOX, W.R. *Influence of Convection on Lamellar Spacing of Eutectics*. Journal of Crystal Growth, v.67, p. 343, 1987.

[58] CARAM, R.; IERARDI, M.C.; GARCIA, A. *Determinação do Coeficiente de Transmissão de Calor Metal/Molde em Função da Microestrutura de Solidificação*. Anais do 8º CBECIMAT, p.155-58, Campinas, 1988.