

BR7801523



**ESTUDO SOBRE A MORFOLOGIA DE EUTÉTICO Pb-Sn**

**Francisco Ambrozio Filho e Erberto Francisco Gentile**

**PUBLICAÇÃO IEA 430  
CMN 55**

**SETEMBRO/1976**

**ESTUDO SOBRE A MORFOLOGIA DE EUTÉTICO Pb-Sn**

**Francisco Ambrozio Filho e Erberto Francisco Gentile**

**COORDENADORIA DE METALURGIA NUCLEAR  
(CMN)**

**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA  
SÃO PAULO - BRASIL**

**APROVADO PARA PUBLICAÇÃO EM ABRIL/1976**

**SUPERINTENDENTE**

**Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni**

**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA**  
**Caixa Postal 11.049 (Pinheiros)**  
**Cidade Universitária "Armando de Salles Oliveira"**  
**SÃO PAULO - BRASIL**

---

**NOTA:** Este trabalho foi conferido pelo autor depois de composto e sua redação está conforme o original, sem qualquer correção ou mudança.

# ESTUDO SOBRE A MORFOLOGIA DE EUTÉTICO Pb-Sn<sup>(1)</sup>

Francisco Ambrozio Filho<sup>(2)</sup> e Erberto Francisco Gentile<sup>(3)</sup>

## RESUMO

Os Autores do presente trabalho analisam a influência de fatores, tais como: velocidade de crescimento da fase sólida, gradiente térmico no líquido e presença de impurezas, na solidificação de estruturas eutéticas. No trabalho, para melhor ressaltar alguns aspectos de conceito básico, foi utilizada a técnica de resfriamento unidirecional em aparelhamento construído na própria Divisão de Metalurgia Nuclear, Instituto de Energia Atômica. São apresentadas diversas micrografias das estruturas obtidas com a liga eutética Pb-Sn, sendo feito apenas uma análise qualitativa dos fatores descritos.

## 1 - INTRODUÇÃO

A reação eutética é caracterizada pela transformação de uma fase líquida em duas fases sólidas. O equilíbrio termodinâmico entre as três fases citadas só é alcançado à temperatura eutética, na composição eutética.

A solidificação de uma liga eutética envolve nucleação e crescimento de duas fases que se interferem mutuamente. A morfologia observada nessas ligas é função dessa nucleação e crescimento. Portanto, os fatores que influenciam na nucleação ou crescimento vão determinar as formas microestruturais dessa liga. Vários são esses fatores, dentre os quais podem-se citar: gradiente térmico na fase líquida, velocidade de crescimento das fases sólidas e presença de impurezas na liga.

Dentre as diversas morfologias apresentadas por ligas eutéticas, pode-se destacar como a mais comum a estrutura lamelar. O presente trabalho tem por objetivo analisar qualitativamente a influência das variáveis acima citadas sobre a estrutura eutética lamelar do sistema Pb-Sn.

## 2 - INFLUÊNCIA DE VARIÁVEIS NA ESTRUTURA EUTÉTICA

No caso de eutéticos lamelares, Tiller<sup>(6)</sup> e mais recentemente Jackson e Hunt<sup>(5)</sup> desenvolveram uma relação quantitativa que envolve a velocidade de crescimento das fases sólidas ( $R$ ) e o espaçamento interlamelar ( $\lambda$ ). A relação é expressa da seguinte forma:

$$\lambda = A R^{-1/2}$$

onde  $A$  é uma constante que depende do sistema considerado.

Para chegar a essa relação foram considerados os seguintes tópicos, simplificados: difusão na fase líquida próxima à interface sólido-líquido; e energia de interface sólido-sólido das fases lamelares.

(1) Contribuição Técnica nº 1047 Apresentada ao XXVII Congresso Anual da ABM, São Paulo SP, julho de 1972

(2) Membro da ABM Engenheiro Metalurgista; Divisão de Metalurgia Nuclear; Instituto de Energia Atômica; São Paulo SP.

(3) Membro da ABM Mestre em Engenharia Metalúrgica; Divisão de Metalurgia Nuclear, Instituto de Energia Atômica; São Paulo SP

Resumidamente, um aumento da velocidade de crescimento das duas fases sólidas resultará numa diminuição da distância de difusão e conseqüentemente numa diminuição de espaçamento interlamelar. Porém isto acarretará um aumento na energia de interface, considerando-a apenas como uma área. Portanto, deverá existir um compromisso entre essas variáveis de maneira a se ter uma situação de equilíbrio dinâmico. A relação apresentada foi verificada experimentalmente por diversos pesquisadores<sup>(1,4)</sup>. Em todos os trabalhos efetuados, verificou-se que essa relação era independente do gradiente térmico do líquido (G).

Outro fato experimental, constatado durante a solidificação dos sistemas eutéticos, é o aparecimento de uma subestrutura de colônias. Tal aparecimento é causado pela presença de impurezas no líquido. Verificou-se que na ausência das mesmas não havia a formação dessa subestrutura<sup>(2,3)</sup>. Intimamente ligado à presença de impurezas está o fato da existência do super-resfriamento constitucional, o qual é o responsável pelo crescimento celular do eutético.

Tiller<sup>(7)</sup> estabeleceu quantitativamente o critério de obtenção de um super resfriamento constitucional para uma única fase. Para o caso de sistemas eutéticos uma relação idêntica à obtida por Tiller pode ser apresentada:

$$\frac{G}{R} \leq \frac{m_e C_0}{D} \frac{1 - k_e}{k_e}$$

onde:

$m_e$  = inclinação da linha 'liquidus' da calha eutética do diagrama ternário (sistema eutético e uma impureza)

$C_0$  = concentração média da impureza

$D$  = coeficiente de difusão da impureza no líquido

$k_e$  = coeficiente de partição médio da impureza nas fases do eutético

Dessa expressão pode-se concluir que para um mesmo nível de impureza obtém-se crescimento celular, quando se tiver baixo G e alto R. Deve-se ressaltar, entretanto, que devido a grande dificuldade de se obter alguns desses parâmetros experimentalmente, torna-se difícil verificar com precisão, quantitativamente, o critério apresentado. Entretanto, a dependência entre os fatores é observada.

### 3 – EXPERIÊNCIAS

Para verificação das teorias existentes foram elaboradas algumas experiências dentro do campo de solidificação unidirecional. A técnica escolhida tem a vantagem de produzir grãos com direção de crescimento conhecida, e de ser possível variar independentemente a velocidade de crescimento das fases e o gradiente térmico no líquido.

A liga escolhida para as experiências foi a do sistema Pb-Sn. Na preparação da mesma foram utilizados: chumbo com pureza 99,95% e estanho com teor de pureza de 99,9%. A composição da liga eutética é de 61,9% Sn e 38,1% Pb e a temperatura eutética é de 183°C.

A liga foi preparada em cadinhos de grafita, utilizando forno elétrico de mufla, e vazada em lingoteiras de grafita cilíndricas de 1 cm de diâmetro interno. Estes lingotes, com 10 cm de altura, passaram para o forno de solidificação unidirecional. Esta técnica consiste, essencialmente, em movimentar-se um molde, no qual a liga está líquida numa determinada temperatura, com velocidade constante até zonas de temperaturas menores onde há a solidificação da liga, mantendo-se constante em todo percurso o gradiente térmico. A figura 1 mostra esquematicamente o sistema utilizado para a

solidificação unidirecional, sendo a disposição do conjunto, vertical, conforme é apresentado no esquema.

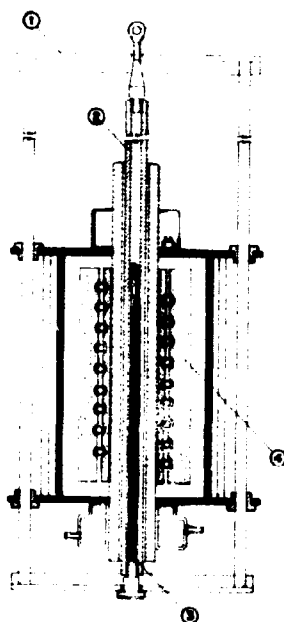


Figura 1 – Esquema do sistema de movimentação e aquecimento do dispositivo de solidificação unidirecional: 1) Estrutura móvel; 2) Tubo cerâmico; 3) Liga metálica; 4) Forno.

Os lingotes cilíndricos da liga eutética foram colocados no interior do molde cerâmico onde são refundidos. Deixou-se o sistema entrar em equilíbrio térmico iniciando-se então a movimentação do molde, com velocidade considerada igual a velocidade de crescimento mantendo-se o movimento em regime aproximadamente estacionário. No aparelho utilizado, pode-se conseguir lingotes cilíndricos da ordem de 15 cm de altura útil e 1 cm de diâmetro. Consegue-se variar a velocidade de crescimento, desde 4 até 30 cm/h.

O estudo da microestrutura dos lingotes foi feito por técnicas metalográficas, obrigando-se, assim, a seccionamento desses lingotes, tanto transversal como longitudinalmente. No sentido de não se danificar a estrutura obtida teve-se o máximo cuidado ao se proceder a operação de corte das amostras. Em seguida, realizaram-se as operações normais de polimento com pasta de diamante de 6 e 1  $\mu\text{m}$ , finalizando-se com um prolongado polimento em dispersão de alumina gama em água, num equipamento de polimento por vibração. Deve-se ressaltar que essa última técnica teve que ser utilizada devido à baixíssima dureza da liga estudada, tentando-se assim evitar quaisquer deformações superficiais que mascarassem os resultados.

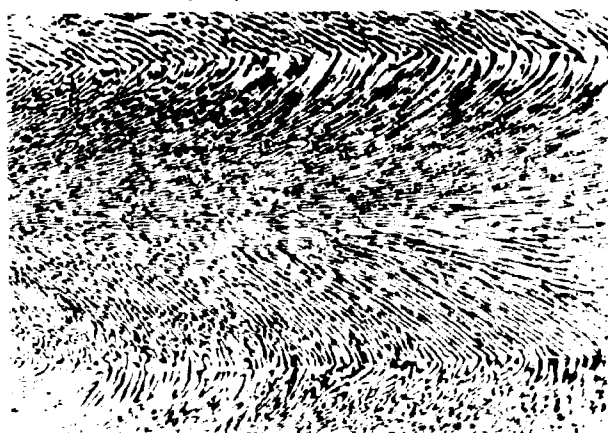
A microestrutura da liga pôde ser observada sem ataque, porém quando necessitou-se de um contraste maior foi feito um ataque por solução composta volumetricamente de:

- $\text{HNO}_3$  conc. .... 1 parte
- ácido acético glacial ..... 1 parte
- glicerina ..... 10 partes

#### 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante as experiências realizadas, foi observado que apesar de ser variada a velocidade de crescimento da fase sólida de valores de 4 a 30 cm/h, foi obtida uma estrutura de colônias dispostas, aproximadamente, paralelas à direção de crescimento. Essas colônias variaram muito no comprimento e diâmetro, chegando algumas a 2 cm de comprimento, quando observadas num corte longitudinal. Portanto, pode-se inferir desses resultados que a quantidade de impurezas presentes na liga é suficiente para dar subestruturas de colônias, como já esperado.

Deve-se ressaltar, para melhor entendimento da nomenclatura utilizada, que a fase contínua do eutético muda de orientação de grão para grão eutético, porém pouca ou nenhuma mudança de orientação é encontrada numa colônia eutética, conforme os pesquisadores Weart e Mack<sup>(8)</sup>. Portanto, como corolário, pode-se afirmar que um grão pode conter muitas colônias.



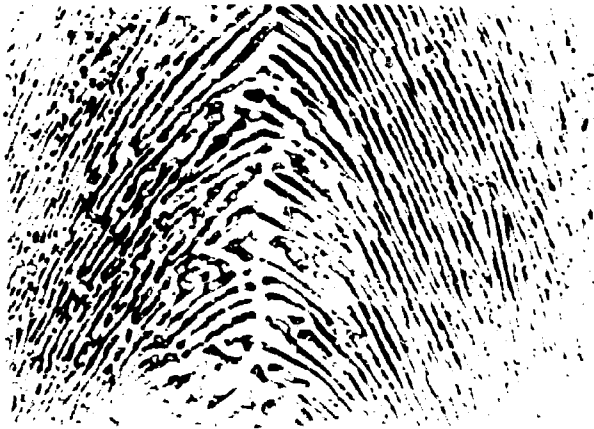
**Figura 2** – Micrografia da seção longitudinal do lingote, mostrando colônia eutética. A fase matriz é o Sn. R = 4 cm/h. Atacado. Aumento: 250 X (\*).

A figura 2 mostra a microestrutura de uma seção longitudinal do lingote, submetido à solidificação unidirecional, correspondente a um plano paralelo à direção de crescimento. Pode-se observar ainda que as lamelas de colônia se curvam para o contorno da mesma no sentido do crescimento. Isto deve-se ao fato de que o crescimento da colônia se dá com uma interface sólido-líquido curva e como as lamelas tendem a crescer perpendicularmente a essa interface, resulta o fato descrito. A figura 3 apresenta um detalhe do contorno da colônia.

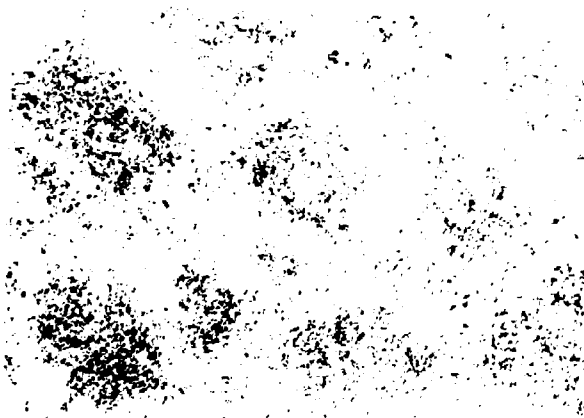
Deve-se ressaltar, que se torna bem fácil de se individualizar as colônias eutéticas, quando observadas num corte transversal, paralelo ao plano de crescimento, isto é, perpendicular à direção de crescimento. A figura 4 mostra esse fato. Observe-se que as regiões mais claras correspondem aos contornos das colônias. Isto se dá devido ao maior espaçamento interlamelar e possível degeneração da estrutura nessas regiões.

Foi observado, na prática, que com o decréscimo da velocidade de crescimento diminuía o número de colônias por área observada. Este fato corrobora com a idéia de que uma diminuição acentuada da velocidade de crescimento poderia eliminar a estrutura de colônias. Paralelamente, observou-se que a diminuição da velocidade de crescimento provocava a presença de lamelas cada vez mais perfeitas, isto é, sem interrupções, mais retilíneas e paralelas.

(\*). N. R. – Esta micrografia recebeu o Prêmio Buehler de 1972, tendo sido motivo de capa da Revista Metalurgia, nº 177, publicação em agosto de 1972.



**Figura 3** – Micrografia de um detalhe do contorno da colônia eutética apresentada na Figura 2. Observe-se certa degenerescência da estrutura lamelar. Atacado. Aumento: 600 X.



**Figura 4** – Micrografia de secção transversal do lingote, mostrando diversas colônias-eutéticas. R = 4 cm/h. Atacado. Aumento: 125 X.

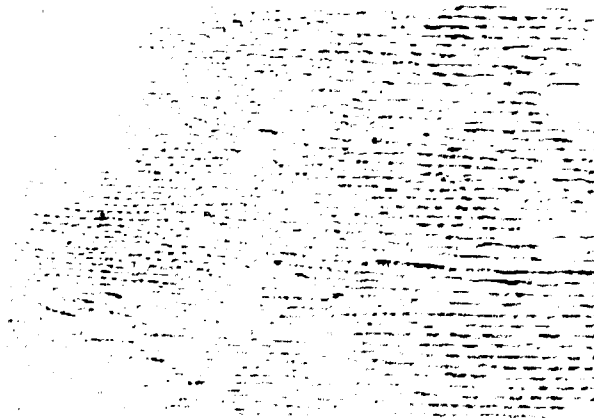
Devido a estas conclusões, programou-se nova série de experiências em que se procurou aumentar o gradiente térmico no líquido, utilizando-se a menor velocidade possível do sistema. Observou-se pela análise metalográfica que houve um aumento acentuado na dimensão da colônia eutética. Comparando-se as micrografias das figuras 4 e 5 pode-se visualizar o efeito descrito. Pode-se ressaltar ainda que, neste caso, as lamelas das colônias eutéticas apresentaram melhor regularidade e perfeição, comparando-se com todas as outras obtidas anteriormente.

Este fato, e a não existência de mudança de estrutura, isto é, manutenção da estrutura lamelar, utilizando-se metais puros, levam à conclusão de que a degenerescência da estrutura lamelar é causada pela presença de impurezas. Isso foi encontrado por diversos pesquisadores, tais como Yue<sup>(9)</sup> no caso da liga Mg-Al.



**Figura 5** – Micrografia de secção transversal do lingote, mostrando a região de contorno de colônias eutéticas  $R = 4 \text{ cm/h}$  e  $G$  bem maior que na Figura 4

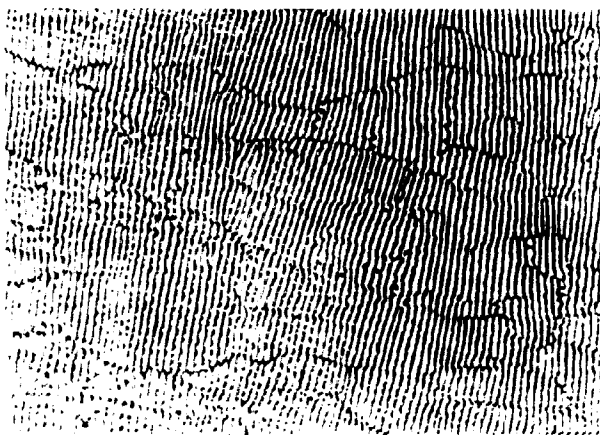
Verificou-se experimentalmente, ainda, que ao se variar a velocidade de crescimento das fases sólidas, havia uma variação no espaçamento interlamelar. Pôde-se notar que, devido as grandes dimensões das colônias eutéticas das últimas experiências, na região central das mesmas as lamelas se mantinham paralelas. Ao se aumentar a velocidade de crescimento, na mesma experiência, havia uma diminuição do espaçamento interlamelar. Este fato pode ser observado na figura 6, principalmente comparando-se os espaçamentos das lamelas entre as duas extremidades da figura



**Figura 6** – Micrografia da secção longitudinal do lingote, apresentando variação de espaçamento interlamelar por variação de velocidade de crescimento numa mesma experiência. Atacado. Aumento 600 X

Um outro característico encontrado nas microestruturas dos eutéticos lamelares estudados é o defeito denominado falha (fault). Este foi apenas observado nas últimas experiências, em que se manteve baixa a velocidade de crescimento, pois as estruturas obtidas anteriormente eram muito irregulares.

Pode-se observar tal defeito na figura 7, que apresenta um corte numa seção normal à direção de crescimento. Como se nota na figura, as lamelas não são contínuas, apresentando pontos de descontinuidade. Verifica-se que há um deslocamento de lamelas umas em relação a outras, nesses pontos de descontinuidade dando origem ao aparecimento de uma linha, chamada linha de falha.



**Figura 7** – Micrografia de seção transversal do lingote mostrando linhas de falhas no eutético  
R = 4 cm/h Atacado Aumento: 600 X

Na maioria das vezes pode-se observar que existe uma lamela extra em um dos lados da linha de falha

## 5 – CONCLUSÕES

A parte experimental levada a efeito permitiu as seguintes conclusões:

- 1 As experiências mostraram que um aumento do gradiente térmico no líquido e diminuição da velocidade de crescimento acarretam numa diminuição do número de colônias eutéticas.
- 2 A presença de impurezas pode acarretar o aparecimento de uma estrutura de colônias e também modificar o arranjo das duas fases do eutético entre si.
- 3 O aumento da velocidade de crescimento acarreta uma diminuição do espaçamento interlamelar

## AGRADECIMENTOS

Os Autores agradecem a valiosa colaboração dos técnicos da DMN, Waldemar Corvello da Silva e Ronildo de Menezes tanto na elaboração do equipamento de solidificação unidirecional como também na tarefa de obtenção de amostras para observação metalográfica.

## ABSTRACT

The influence of factors such as rate of growth of the solid phase, thermal gradient in the liquid and presence of impurities on the solidification of eutectic structures is studied. To emphasize certain aspects of the basic concept, the technique of unidirectional cooling was used in a specially constructed apparatus. Micrographs of the structure obtained with the eutectic Pb-Sn alloy are shown and a purely qualitative analysis of the factors described is given.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CHADWICK, G A. Interlamellar spacing measurements in certain binary eutectic systems. *J. Inst. Metals*, London, 92:18-20, 1963
2. \_\_\_\_\_. Solidification of CuAl<sub>2</sub>-Al eutectic alloys. *J. Inst. Metals*, London, 91:169-73, 1962/63.
3. CHILTON, J P & WINEGARD, W C. Solidification of eutectic from zone-refined lead and tin. *J. Inst. Metals*, London, 89:162-4, 1960/61
4. COOKSEY, D J S et alii. The freezing of some continuous binary eutectic mixtures. *Phil. Magg.*, London, 10:745-69, 1964
5. JACKSON, K A & HUNT, J D. Lamellar and rod eutectic growth. *Trans. Am. Inst. Min. Engrs*, New York, 236:1129-42, 1966.
6. TILLER, W. A. Polyphase solidification. In: AMERICAN SOCIETY FOR METALS, Metals Park, Ohio *Liquid metals and solidification: proceedings. . .*, Cleveland, Ohio, 1958. s.n.t. p.276-318.
7. \_\_\_\_\_. et alii. The redistribution of solute atoms during the solidification of metal. *Acta metall.*, Toronto, 1:428-37, 1953
8. WEART, H W & MACK D J. Eutectic solidification structures. *Trans. Am. Inst. Min. Engrs*, New York, 122:664, 1958
9. YUE. A S. Growth of controlled microstructures by eutectic freezing. In: BUNSHAH, R. F., ed. *Techniques of materials preparation and handling v1 Techniques of metals research*. New York, Interscience, 1968 pt 2, p 1155-88

