

FRANCISCO AMBROZIO FILHO

ESTRUTURAS DAS LIGAS EUTÉTICAS
Zn-MgZn₂, Al-UaI₄ e Al-ThAl₃

Tese apresentada Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo, como
parte dos requisitos necessários à
obtenção do título "Doutor em
Engenharia".

Orientador: PROF. DR. RENATO ROCHA VIEIRA

São Paulo

1977

FRANCISCO AMBROZIO FILHO

ESTRUTURAS DAS LIGAS EUTÉTICAS

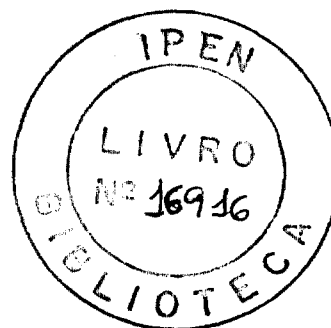
Zn-MgZn₂, Al-UAl₄ e Al-ThAl₃

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título "Doutor em Engenharia".

Orientador: PROF. DR. RENATO ROCHA VIEIRA

São Paulo

1977



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
I. P. E. N.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Renato Rocha Vieira, a quem se deve a orientação, o autor agradece pelo incentivo e apoio irrestrito, que contribuíram decisivamente para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Dr. Tharcisio Damy de Souza Santos e ao Dr. Heliton Notta Haydt, o autor agradece pelo estímulo e apoio para a realização do trabalho, bem como pela revisão do texto.

Aos companheiros do Centro de Metalurgia Nuclear do Instituto de Energia Atômica, que contribuíram direta ou indiretamente dando cobertura nas tarefas rotineiras.

Aos Eng^{os} Erberto Francisco Gentile, Clauer Trench de Freitas (PhD) Ney Freitas de Quadros, Nestor Fogaça Filho, Artur de Moraes Teixeira da Silva, Eduardo Jorge Branco Vieira Barcelos, Marcelo Breda Mourão, o autor agradece pela ajuda prestada.

Ao Sr. Waldemar Corvello da Silva, o autor agradece a inestimável ajuda prestada, pela construção do aparelho de solidificação unidirecional.

Ao Sr. Alfredo de Moura Pereira, o autor agradece pela ajuda na realização das experiências e a Srta. Lusinete Pereira Barbosa pela preparação das fotografias.

Ao Sr. Ronildo de Menezes, o autor agradece pelos desenhos que ilustram o trabalho.

À Srta. Ana Maria Contiero, o autor agradece os trabalhos de datilografia.

Aos Srs. Rubens Cima Pezzo, Domingos de Oliveira, Aparecido Ferreira, Alvaro Bufarah, Vicente José Mazzeu da Silva, José Luiz Tenório da Silva, os agradecimentos do autor pelos serviços complementares realizados.

Ao professor Rômulo Ribeiro Pieroni, Superintendente do Instituto de Energia Atômica de São Paulo, por todas as facilidades proporcionadas na realização do trabalho.

RESUMO

O objetivo deste trabalho é o estudo e a interpretação das morfologias dos eutéticos (Zn)-MgZn₂, (Al)-UAl₄ e (Al)-ThAl₃ e a análise das variáveis de resfriamento e de composição que determinam essas microestruturas.

Inicialmente, é feita uma revisão da bibliografia sobre a transformação eutética em ligas binárias, começando pelo exame da evolução do conhecimento dessa reação. Examinam-se as influências dos seguintes fatores sobre a morfologia dos eutéticos: natureza das fases em face do mecanismo de seu crescimento, fração volumétrica das fases, composições (desvios em relação à composição do eutético e impurezas), anisotropia de condutibilidade térmica, anisotropia das energias das interfaces entre as fases sólidas, velocidade de crescimento e gradiente térmico no líquido. São também examinadas as teorias de solidificação de ligas de composição diferente da eutética, e as de cinética de crescimento do eutético.

Na parte experimental, descreve-se o equipamento construído para o estudo da solidificação unidirecional, (com velocidades de deslocamento entre 4 e 400 mm/h), e comparam-se as microestruturas obtidas na solidificação dessas ligas, sob velocidades variáveis, com as correspondentes à solidificação convencional, em pequenas lingoteiras. Esse estudo abrange as ligas dos três sistemas binários, de composição próxima às dos eutéticos respectivos.

As ligas Zn-Mg ricas em zinco apresentam dois eutéticos: um, de equilíbrio, (Zn)-Mg₂Zn₁₁, e outro, metaestável, (Zn)-MgZn₂. Conclui-se que a dificuldade de nucleação da fase Mg₂Zn₁₁ permite que se obtenha na solidificação unidirecional o eutético (Zn)-MgZn₂. A morfologia do eutético (Zn)-MgZn₂ é em espiral, e seu crescimento é de forma piramidal, com base hexagonal. As medidas efetuadas dos espaçamentos entre os segmentos das espirais para diversas velocidades de crescimento, mostram que os resultados obtidos estão de acordo com os que seriam previstos com base na teoria cinética do crescimento eutético. Para as ligas hipoeutéticas, as medidas no eutético interdendrítico se ajustam a equação $\lambda = A V^{-0,41}$.

As ligas Al-U apresentam estruturas com dendritas da fase (Al) mesmo com teores de U maiores do que a composição eutética (13% U). O eutético (Al)-UAl₄ tem morfologia tendendo à espiral, sendo que na menor velocidade de crescimento apresenta fibras de UAl₄ em matriz de (Al). Conclui-se que a

tendência para o desenvolvimento em espiral está associada à anisotropia de crescimento da fase UAl_4 e discute-se a transição de morfologia fibrosa-espiral considerando-se o efeito da velocidade de crescimento sobre o avanço da fase UAl_4 . Conclui-se ainda que a dificuldade para o crescimento em espiral é devida à baixa fração volumétrica da fase UAl_4 (10%) no eutético.

As ligas Al-Th também apresentam dendritas da fase (Al) em ligas com teores de Th acima da composição eutética (20,4% Th). O eutético (Al)- $ThAl_3$ apresenta morfologia irregular nas velocidades de solidificação unidirecional utilizadas, mas os resultados de solidificação convencional mostram que podem apresentar morfologia espiral sob maiores velocidades de crescimento.

As estruturas obtidas nos três sistemas são explicadas pelo conceito de região de crescimento conjunto ("coupled zone"). Mostra-se a influência da forma do diagrama de equilíbrio e da presença de uma fase intermetálica sobre a extensão da região de crescimento conjunto.

Conclui-se que a morfologia em espiral dos três sistemas está relacionada com a anisotropia de crescimento da fase intermetálica, pois os proeutéticos intermetálicos têm a mesma morfologia da espiral eutética.

Mostra-se também que o eutético (Al)- UAl_4 , que tem baixa fração volumétrica da fase intermetálica (10%), tem dificuldade de apresentar estrutura complexa regular em espiral, quando comparado com o eutético (Zn)- $MgZn_2$, que tem 24,3% de fração volumétrica da fase $MgZn_2$.

ABSTRACT

This research deals on the study and interpretation of morphologies shown by (Zn)-MgZn₂, (Al)-UAl₄ and (Al)-ThAl₃ eutectics, and on the influence of cooling rates and composition variables on the resulting microstructures.

A literature survey on the eutectic transformation was made. The influence of following variables was examined: nature of phases present, as related to their growth mechanisms; volume fractions of the phases; impurities and composition deviations from the eutectic composition; thermal conductivity anisotropy; energy anisotropy at the solid interfaces; rate of growth and thermal gradients in molten phase. Alloy solidification with other compositions and kinetic growth theories were also examined.

In the experimental part of this thesis, the specially built equipment for variable, controlled cooling rates (varying from 4 to 400 mm/h) under unidirectional solidification, is described, and presented the obtained microstructures of the three alloys. The study comprised also the cast structures of small ingots, obtained in solidifying the alloys into conventional small ingot molds.

The zinc rich magnesium alloys have shown two eutectics: one, (Zn)-Mg₂Zn₁₁, at equilibrium conditions; or (Zn)-MgZn₂, metastable. It has been found that the difficulty for nucleating the Mg₂Zn₁₁ phase caused the (Zn)-MgZn₂ eutectic occurrence in unidirectional solidification. The eutectic (Zn)-MgZn₂ is spiral-shaped and its growth follows the pattern of hexagonal base pyramids. Spacings between the spiral branches for different rates of growth were determined and compared to the values that can be predicted on basis of eutectic growth kinetics.

Al-U alloys have shown structures with (Al) phase dendrites, even where U content was higher than the eutectic composition, which is 13% U. The (Al)-UAl₄ eutectic shows the trend toward spiral growth, but under smaller rates of cooling, the structure changes to fibrous UAl₄ in a matrix of (Al).

It has been concluded that the trend toward spiral growth should be attributed to the anisotropy of the UAl₄ phase growth; the transition of

morphology fibrous/spiral was discussed as related to the growth rates effect on the leading of UAl_4 phase. Difficulty in obtaining spiral growth in that case has been attributed to the low volumetric fraction of UAl_4 in the eutectic (about 10 pct).

Al-Th alloys have also presented (Al) dendrites, when the Th content of the alloys was higher than the eutectic composition (20,4 pct Th). The (Al)- $AlTh_3$ eutectic presents an irregular morphology under controlled cooling rates which were used experimentally, but the conventional solidification. shown that they can exhibit spiral morphology under higher cooling rates.

The microstructures obtained in the three alloy systems investigated can be explained by the "coupled zone" concept. The influence of the slope of liquidus lines and of the presence of an intermetallic phase, on the coupled zone extension, has been demonstrated.

It has been concluded that the spiral morphology observed in the three alloy systems is related to the intermetallic phase growth anisotropy, as the pro-eutectic intermetallic do show the same morphology of the eutectic spiral.

It is also shown that (Al)- UAl_4 eutectic, which has a small volumetric fraction value of the intermetallic phase (about 10 pct) finds difficulty in assuming complex spiral structure, when compared to (Zn)- $MgZn_2$ eutectic, which has 24,3 pct volumetric fraction of $MgZn_2$ phase.

INDICE GERAL

I.	INTRODUÇÃO	1
II.	ANÁLISE BIBLIOGRÁFICA DA TRANSFORMAÇÃO EUTÉTICA	3
	Evolução dos conhecimentos sobre a transformação eutética	3
	Classificação dos eutéticos	7
	Variáveis que controlam a morfologia dos eutéticos	13
	Ligas de composições não eutéticas	21
	Cinética de crescimento	25
	Sistemas binários Zn-Mg, Al-U e Al-Th	28
	Sistema Zn-Mg	28
	Sistema Al-U	31
	Sistema Al-Th	32
	Objetivos deste trabalho	33
III.	MATERIAIS E MÉTODOS	34
	Procedimento geral	34
	Equipamento	34
	Técnica experimental	36
	Preparação das ligas	36
	Solidificação unidirecional	37
	Ensaaios	38
IV.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
	Liga Zn-Mg - Resultados	41
	Liga Zn-Mg - Discussão	48
	Liga Al-U - Resultados	53
	Liga Al-U - Discussão	57
	Liga Al-Th - Resultados	60
	Liga Al-Th - Discussão	63
	Discussão geral	64
V.	CONCLUSÕES	69
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

CAPITULO I - INTRODUÇÃO

Na reação eutética em sistemas binários tem-se a transformação de fase líquida em duas fases sólidas de composições diferentes. Esta reação tem sido a mais estudada dentre as transformações do estado líquido para o sólido.

Os estudos têm sido realizados com os objetivos de esclarecer e definir os mecanismos que atuam no processo, de determinar quais as variáveis que influem nas estruturas, e de verificar como estas influem nas microestruturas e conseqüentemente nas suas propriedades. As propriedades são, em grande parte, dependentes das estruturas, e assim, à medida que se adquire um melhor conhecimento sobre a transformação eutética, resultam novas perspectivas quanto a utilização das ligas eutéticas. Os ferros fundidos e as ligas Al-Si são exemplos de ligas eutéticas largamente empregadas em produtos industriais.

O desenvolvimento desses estudos tem sido muito facilitado pelo emprego da técnica de solidificação unidirecional, pelo fato de assegurar um controle perfeito e reproduzível das variáveis de solidificação. Além disso, essa técnica pode encontrar diversas aplicações industriais. Um exemplo é o de se poder produzir materiais dito "conjugados", caracterizados por incorporar uma fase de elevada resistência no interior de uma matriz metálica dútil. Outro exemplo é o de materiais mistos, para determinados empregos elétricos ou magnéticos.

Muitos sistemas foram estudados, tendo havido assim um grande progresso no conhecimento da reação eutética. Destes estudos muitos fundamentos teóricos foram estabelecidos, com o conhecimento de vários parâmetros que influem na morfologia, os quais, no entanto não são ainda suficientes para que se possa prever precisamente, qual será a morfologia do eutético. Assim, outros estudos podem contribuir para confirmar a influência dos parâmetros na morfologia eutética, ou então para mostrar novos desenvolvimentos teóricos e experimentais.

O Centro de Metalurgia Nuclear tem desenvolvido nos últimos anos intenso programa de estudos da liga alumínio urânio, e, neste sentido o autor realizou trabalho anterior sobre a transformação eutética no sistema Al-UAl₄⁽¹⁾. Neste trabalho mostrou o autor as estruturas das ligas Al-U e que o eutético (Al)-UAl₄ tem tendência para apresentar morfologia em espiral.

O presente trabalho amplia os estudos sobre a reação eutética no sistema Al-UAl₄, bem como estende para as ligas Al-Th ricas em alumínio. Os diagramas de equilíbrio das ligas Al-Th e Al-U são bastante semelhantes, para as ligas ricas em alumínio^(2,3), e sabe-se de literatura que o eutético (Al)-ThAl₃ tem morfologia espiral⁽⁴⁾. Além dessas ligas, e para estudo comparativo das morfologias, resolveu o autor estudar também as ligas eutéticas do sistema Zn-MgZn₂, não só porque apresentam a mesma morfologia em espiral, como também, porque tem sido estudado por alguns autores^(5 a 7). Além dessas razões, nessas ligas é mais fácil produzir ligas com maior pureza do que as com U e Th, em virtude de se dispor de metais mais puros.

No desenvolvimento do trabalho faz-se uma revisão teórica sobre a transformação eutética em sistemas binários. A parte experimental é desenvolvida com solidificação convencional e unidirecional e observação das estruturas resultantes, nos sistemas Al-U, Al-Th e Zn-Mg. As microestruturas das ligas eutéticas, obtidas por solidificação unidirecional sob velocidades de deslocamento variáveis dentro de ampla faixa de valores, são apresentadas e discutidas do ponto de vista dos fatores que determinam a sua morfologia. Tenta-se também fazer um estudo comparativo entre estes sistemas, que apresentam morfologias eutéticas semelhantes.

Faz-se também, a determinação experimental da variação da distância entre os segmentos da espiral com a velocidade de crescimento, na liga Zn-Mg. Procura-se correlacionar os parâmetros obtidos com as teorias apresentadas para o crescimento eutético.

CAPITULO II - ANÁLISE BIBLIOGRÁFICA DA TRANSFORMAÇÃO EUTÉTICA

EVOLUÇÃO DOS CONHECIMENTOS SOBRE A TRANSFORMAÇÃO EUTÉTICA

O objetivo desta apresentação é o de mostrar o desenvolvimento do conhecimento sobre a transformação eutética através dos tempos. Os aspectos mais importantes serão posteriormente detalhados. Outra finalidade desta apresentação é mostrar como surgiram muitos conceitos que foram retomados em trabalhos mais completos aparecidos mais recentemente na literatura.

A análise feita é certamente incompleta, e alguns trabalhos poderão deixar de ser mencionados, porém serão destacados os que caracterizam o desenvolvimento da teoria dos eutéticos. Os trabalhos de revisão sobre solidificação eutética completam esta abordagem^(1,8 a 12).

Apesar de alguns eutéticos serem conhecidos há muito tempo, principalmente os de metais de baixos pontos de fusão, parece que sua natureza só começou a ser entendida no início do século XIX. Rudberg⁽¹³⁾ em 1830, estudando curvas de resfriamento de ligas de baixo ponto de fusão, observou um segundo patamar térmico no resfriamento, cuja temperatura era independente da composição. Isto foi atribuído na época, ser devido à formação de composto e o nome dado ao que se formava era "crio-hidrato". Posteriormente Guthrie⁽¹⁴⁾ em 1875 propôs como interpretação, a ocorrência de solidificação simultânea de duas fases à temperatura e proporções constantes, o que foi confirmado em 1895 por Ponsot⁽¹⁵⁾, quando mostrou que os "crio-hidratos" eram na realidade uma mistura íntima de duas substâncias. Foi proposta e aceita a mudança do nome para eutético, proveniente do grego "Eutektos", que significa mais fusível. Assim tiveram início os estudos científicos sobre os eutéticos.

Em 1909 Rosenhain e Tucker⁽¹⁶⁾ fizeram um estudo bastante detalhado das ligas Pb-Sn, com determinação do diagrama de equilíbrio por análise térmica e observação das microestruturas resultantes. Estabeleceram o caráter lamelar do eutético e afirmaram que pelo menos uma das fases deveria ter uma orientação no que chamavam de grão eutético, correspondendo à nucleação e crescimento radial, a partir de um centro, de finas dendritas de Sn, com o Pb forçado a solidificar-se entre os interstícios. Sugeriram esta forma de solidificação das duas fases, persistindo a dúvida quanto ao mecanis-

mo pelo qual se formam, não se sabendo, se simultaneamente ou não.

A primeira tentativa de mostrar o mecanismo de formação da estrutura lamelar foi de Tammann⁽¹⁷⁾ (a teoria de Tammann foi apresentada em 1925, apesar de ter sido proposta anteriormente), que propôs crescimento alternado e reiterado das duas fases. Uma fase nucleia e cresce, até que a concentração do líquido fique suficientemente alta no outro elemento, para que a segunda fase nucleie e cresça, quando o processo é invertido. Apesar de se ter mostrado que este mecanismo não era completamente correto ele ainda foi adotado⁽¹⁸⁾ ou considerado⁽¹⁹⁾ em trabalhos posteriores.

Vogel⁽²⁰⁾ visualizou duas possibilidades, a cristalização alternada como sugeriu Tammann⁽¹⁷⁾ e a cristalização simultânea das duas fases, na forma de fibras, com a interface sólido-líquido perpendicular aos seus eixos. Esta última forma de crescimento foi aceita e comprovada. Parece que Vogel não considerou a possibilidade do crescimento lamelar com os planos das lamelas paralelos à direção de crescimento. Além disso considerou que o eutético se tornava grosseiro ao se aumentar a velocidade de resfriamento, o que foi logo depois mostrado ser o contrário, ou seja, um aumento da velocidade de resfriamento refina a estrutura eutética obtida⁽²¹⁾.

Em 1914, Lamplough e Scott⁽²¹⁾ observaram microestruturas de ligas de composições diferentes da eutética, contendo fases primárias e verificaram que o eutético se originava somente de uma das fases proeutéticas, fato reestudado recentemente por Sundquist e Mondolfo^(22,23). Lamplough e Scott⁽²¹⁾ foram os primeiros a tentar uma classificação para os eutéticos. Dividiram as microestruturas em duas categorias principais, e uma terceira categoria menos comum:

- 1- estruturas esféricas, de crescimento radial, que ocorrem quando ambos os constituintes se apresentam como cristais primários de forma arredondada.
- 2- estruturas com contornos bem definidos em forma de espinha de peixe, que aparecem quando uma das fases primárias se solidifica com contornos definidos.
- 3- estruturas irregulares.

Nota-se nesta classificação a menção da influência da natureza das

fases do eutético sobre a estrutura do eutético, conceito que evoluiu até uma das classificações mais aceitas atualmente⁽²⁴⁾. A classificação posterior de Scheil⁽²⁵⁾ também considera duas categorias, as quais se aproximam das de Lamplough e Scott.

Neste período muitos sistemas eutéticos foram estudados e propuseram-se outras classificações baseadas nas microestruturas.

Desch⁽¹⁸⁾ propôs sete classes de microestruturas eutéticas e sugeriu que em alguns eutéticos a estrutura é determinada principalmente por uma das fases, idéia ainda atual.

Dois trabalhos importantes nessa época foram os de Brady⁽²⁶⁾ e Portevin⁽²⁷⁾.

O primeiro classificou as microestruturas eutéticas em globular, lamelar, angular e cristalina. O eutético seria globular quando ambos os metais têm alta tensão superficial e o de maior tensão superficial apresenta-se em menor quantidade; lamelar quando os dois metais têm aproximadamente a mesma tensão superficial e apresentam-se com mesma proporção volumétrica; angular quando um dos metais tem baixa tensão superficial; e cristalino quando ambos os metais têm baixa tensão superficial. Apesar dele sugerir que a tensão superficial dos metais puros no estado líquido seja o fator determinante das estruturas eutéticas, ele também engloba na classificação o conceito da importância da proporção volumétrica entre as fases.

Portevin⁽²⁷⁾ propôs quatro classes de estruturas eutéticas: regulares, dendríticas ou de esqueleto, em colônias e granulares (esta não seria encontrada em eutéticos metálicos). Mostrou a influência da presença de proeutéticos na morfologia e sugeriu que a composição do eutético formado depende de qual é a fase proeutética, porque uma fase pode nuclear o eutético mais facilmente que a outra. Apesar de reconhecer a importância da tensão superficial na determinação da morfologia eutética, afirmou que devem ser considerados outros fatores e ainda alertou para o fato de não se saber como varia a tensão superficial em função da composição. Considerou os seguintes mecanismos para formação do eutético:

- 1- cristalização simultânea quando as fases são formadas juntas e crescem com velocidades iguais ou diferentes; e

- 2- cristalização sucessiva quando uma fase se desenvolve antes da outra com esta preenchendo os vazios. Neste caso haveria um avanço marcante de uma das fases.

Assim as duas primeiras classes de estruturas seriam resultado de cristalização sucessiva, e a terceira de cristalização simultânea. Portevin⁽²⁷⁾ explicou ainda estes dois mecanismos, a partir das idéias de Tammann a respeito das velocidades relativas de nucleação e crescimento das fases constituintes em função do superresfriamento, as quais foram retomadas no desenvolvimento do conceito de região de crescimento conjunto (coupled zone)^(8,28)

O trabalho de Hargreaves⁽²⁹⁾ é importante porque foi o primeiro a distinguir a diferença entre grão e colônia eutética. Ele observou diferenças de orientação por meio de marcas de deformação. Considerou grão cristalino como unidade cristalográfica e colônia eutética do ponto de vista morfológico. Também Eastwood em 1934⁽³⁰⁾ fez um estudo metalográfico do eutético Cu-Cu₂O, quando reiterou a diferença existente entre grão e colônia eutética, e mostrou a influência da secção de corte sobre os aspectos estruturais observados. Na discussão do trabalho, Mehl sugeriu que possa existir uma única relação de orientação entre as duas fases constituintes do eutético e que possa em parte determinar a forma de crescimento e estrutura do eutético. Na mesma discussão Portevin unificou a nomenclatura definindo duas unidades de estrutura:

- 1- os "grãos de solidificação" determinados pela orientação cristalina da fase constituinte principal; e
- 2- colônias ou células, definidas pela morfologia da outra fase constituinte do eutético.

A relação de orientação entre as fases do eutético foi primeiramente determinada por Straumanis e Brakss^(31,32), utilizando técnica de difração de raios X. Estudaram os eutéticos Zn-Cd, Cd-Bi, Cd-Sn, Sn-Zn e Al-Si por solidificação unidirecional e amostras contendo vários grãos. Observaram que as fases mantêm orientação constante em cada grão do eutético lamelar. No entanto verificaram que para o eutético irregular Al-Si não há relação de orientação entre as fases do eutético. Estudos similares foram realizados por Elwood e Bagley⁽³³⁾ com determinação de relações de orientação através de raios X nos eutéticos Ag-Cu, Al-Ag₃Al₂ e Al-CuAl₂. Notaram que no eutético Ag-Cu havia separação dos pontos no diagrama de Laue. Este fato foi interpretado como indi-

cação de que em uma colônia a orientação cristalográfica é perfeita, mas que colônias individuais, pertencentes ao mesmo sistema de crescimento, apresentam pequenas diferenças de orientação, isto é, os grãos eutéticos são compostos de subgrãos um pouco desorientados entre si. Assim o grão eutético pode ser considerado composto por unidades cristalinas interpenetrantes das duas fases. Esses autores ainda propuseram a existência de um ajuste nas interfaces das lamelas, em função da relação de orientação e dos parâmetros cristalinos das fases, para formar interface de baixa energia. Posteriormente foram estabelecidas relações de orientação em muitas ligas eutéticas e Hogan⁽⁸⁾ por exemplo, apresentou diversas dessas relações.

Todas as observações iniciais sobre grãos e colônias eutéticas foram explicadas por Weart e Mach⁽³⁴⁾, que mostraram o efeito das impurezas no mecanismo de formação da estrutura celular.

Neste período, houve ainda uma série de trabalhos desenvolvidos para eutéticos orgânicos, que contribuíram para o conhecimento da reação eutética^(35,36).

A aplicação de novas técnicas a partir de 1960 e a publicação de dois trabalhos importantes na década de 50 fazem com que esta época seja considerada marco entre o "período histórico", e o que está sendo desenvolvido.

O primeiro destes trabalhos foi o de Scheil em 1954⁽²⁵⁾, que propôs uma classificação dos eutéticos baseada na forma de crescimento, a partir de uma série de estruturas eutéticas conhecidas, e muito utilizada atualmente. O trabalho de Tiller em 1958⁽³⁷⁾, talvez tenha sido o mais importante da década, pois tratou quantitativamente as condições necessárias para a formação das diversas morfologias, principalmente a lamelar e fibrosa. Este trabalho parece ter exercido uma grande influência no desenvolvimento ulterior do conhecimento sobre eutéticos, pois desde então muitos estudos tem sido publicados com um aumento considerável de informações. A esta influência também está associada a utilização de novas técnicas, principalmente a de solidificação unidirecional.

CLASSIFICAÇÃO DOS EUTÉTICOS

Várias têm sido as tentativas de agrupamento das estruturas eutéticas

cas através de uma classificação. Nenhuma é completamente satisfatória, mas normalmente uma delas é utilizada para se referir a determinada microestrutura. Nestas tentativas de classificação são avaliados alguns parâmetros importantes na determinação das morfologias eutéticas. Duas são as classificações mais aceitas, a de Scheil⁽²⁵⁾, e a de Hunt e Jackson⁽²⁴⁾.

A classificação de Scheil⁽²⁵⁾, separa as estruturas em duas classes distintas, chamando-as de microestruturas normais e anormais.

As microestruturas normais são formadas pelo crescimento das duas fases sólidas com velocidades iguais, com interfaces comum com o líquido e com as fases se dispondo normalmente à interface sólido-líquido. Esta forma de crescimento daria lugar, em lingotes, a vários grãos eutéticos que cresceriam com interfaces regulares. Como o crescimento se dá com interface bem definida, ao se juntarem dois grãos em crescimento, ter-se-á também a formação de contornos bem definidos. Esta é a principal característica metalográfica das microestruturas normais.

O contorno de grão pode ser considerado simplificadaamente como em ligas monofásicas, ou seja, a região onde há diferença marcante de orientação cristalográfica. No interior da região delimitada por esse contorno as duas fases são monocristais interpenetrantes. Tem-se também, como nas ligas monofásicas, a presença de sub-grãos, mas o fenômeno é bem mais complexo do que nestas, pois sabe-se que pode haver grandes mudanças de orientação dos cristais durante o crescimento⁽⁸⁾.

As microestruturas eutéticas anormais são formadas quando as duas fases crescem com velocidades diferentes, sem uma frente de crescimento uniforme, sendo que uma das fases cresce substancialmente à frente da outra. Assim uma das fases cresce livremente no líquido, enquanto que a outra cristaliza-se nos espaços deixados pela primeira. A ausência de contornos de grão regulares é a sua característica microestrutural, em contraste com a dos eutéticos normais.

Exemplos característicos de eutéticos normais são: (Pb - Sn, Al-CuAl₂) lamelares e (Al-Al₃Ni) fibrosos e de eutético anormal (Al-Si) acicular.

Scheil⁽²⁵⁾ mostrou que a tendência para apresentar determinada mi

microestrutura estava relacionada com a forma do diagrama de equilíbrio e da proporção volumétrica entre as fases. Uma microestrutura normal é favorecida para as mesmas frações volumétricas das fases e inclinações das linhas "Liquidus" também aproximadamente iguais. Inversamente, estruturas anormais são mais fáceis de serem obtidas quando as frações volumétricas das fases e as inclinações das linhas "Liquidus" são muito diferentes. Apesar de Scheil considerar esta influência do diagrama de equilíbrio sobre as microestruturas eutéticas, a sua classificação independe destes parâmetros, pois é baseada na forma de crescimento.

Alguns parâmetros foram propostos para mostrar as tendências morfológicas do eutético, mas a teoria que teve maior aceitação, e é atualmente muito utilizada, foi a de Hunt e Jackson⁽²⁴⁾.

A classificação de Hunt e Jackson⁽²⁴⁾, é baseada no modo de crescimento das fases componentes do eutético, de acordo com conceito desenvolvido por Jackson⁽³⁸⁾, para o crescimento de metais puros. Nesta análise a interface sólido-líquido é função de um fator termodinâmico α :

$$\alpha = \frac{\eta}{v} \frac{L}{KT}$$

onde:

η - nº de vizinhos mais próximos de um átomo que está no mesmo plano da interface sólido-líquido.

v - nº de coordenação.

L - calor latente de fusão do material

K - constante de Boltzmann

T - temperatura de fusão

De acordo com este modelo nos materiais com $\alpha < 2$ a interface de crescimento é rugosa e a superfície em contato com o líquido terá muitos locais para a ligação dos átomos, independentemente do plano cristalográfico. Esta forma de crescimento seria isotrópica sob este aspecto e dá origem a cristais ditos não-facetados. Fases metálicas têm esta forma de crescimento.

Nos materiais em que $\alpha > 2$ a superfície sólida em contato com o

líquido será atômicamente plana e tenderá a consistir de planos cristalográficos de alta densidade atômica. O crescimento seria de forma anisotrópica, originando cristais denominados facetados. A formação de cada nova camada de átomos será por nucleação de discos de tamanho crítico (nucleação bidimensional) com formação de um degrau que se propaga lateralmente, o que só ocorrerá com velocidade apreciável para líquido com alto superresfriamento. O crescimento poderá ser facilitado pela presença de discordâncias em hélice⁽³⁹⁾ ou arestas reentrantes do plano de macla (twin plane reentrant edge)⁽⁴⁰⁾, que fornecem um degrau permanente na superfície. Mesmo com estes mecanismos, pode ser esperado um alto superresfriamento cinético nestes materiais. Esta forma de crescimento é característica de fases não metálicas.

Assim, no primeiro caso onde $\alpha < 2$, não há barreiras para a transferência de átomos do líquido para o sólido e o componente de superresfriamento cinético é pequeno e pode ser desprezado, o que não acontece no segundo caso, para $\alpha > 2$, onde este fator deve ser considerado.

Pode-se então classificar os eutéticos em: não-facetado/não-facetado (nf/nf), facetado/não-facetado (f/nf) e facetado/facetado (f/f). No primeiro caso ambas as fases componentes do eutético tem $\alpha < 2$ (caráter metálico) e há tendência para a formação de eutéticos lamelares ou fibrosos, no segundo caso uma das fases tem $\alpha > 2$ (caráter não metálico) e a tendência é para formar eutéticos complexos regulares ou irregulares e no terceiro caso as duas fases tem $\alpha > 2$ e as estruturas serão irregulares, mas difíceis de acontecer nos sistemas metálicos. A principal objeção que é feita a esta classificação é que o critério utilizado é baseado na forma de crescimento dos constituintes do eutético, a partir de metais puros, enquanto que o crescimento a partir de uma solução pode ser diferente. Apesar disso ela é bastante útil para mostrar a tendência morfológica das estruturas eutéticas.

Mais recentemente, Jackson^(41,42) em novos trabalhos sobre o crescimento dos cristais, mostrou que uma interface pode crescer com baixa velocidade numa direção e rapidamente em outras, apresentando alta anisotropia de crescimento. Neste novo tratamento diminui a ênfase dada anteriormente para $\alpha = 2$, na transição entre as formas de crescimento. No entanto o fator α pode ser utilizado para explicar os diferentes mecanismos de crescimento, e para o eutético está correlacionado com a entropia de solução. Para o crescimento eutético⁽⁴³⁾, o fator α de cada fase pode ser calculado tomando-se o calor de fusão da solução sólida e a temperatura eutética. Taylor e outros⁽⁴³⁾ calcula

com os valores de α de fases de vários sistemas eutéticos, supondo a interface sólido-líquido consistir de planos de máxima densidade atômica. Verificaram que o valor $\alpha = 2$ separa as morfologias observadas, em correspondência àquelas propostas pela classificação de Hunt e Jackson⁽²⁴⁾. Posteriormente Croker e outros^(44,45), adotaram a entropia de solução como critério de separação entre as formas de crescimento. Propuseram que as fases que tivessem entropia de solução maior que 5,5 cresceriam de forma facetada e para valores menores que este, o crescimento seria não-facetado.

A Figura 1 apresenta uma reprodução de trabalho recente de Croker e outros⁽⁴⁴⁾, que é uma tentativa de caracterizar as microestruturas típicas de eutéticos conhecidos em função da entropia de solução e proporção volumétrica das fases. Esta figura apresenta as morfologias destes eutéticos para velocidades de crescimento de 18 mm/h, com separação em seis regiões estruturais:

- a) lamelar - estrutura caracterizada por um arranjo regular das lamelas no espaço;
- b) fibrosa - estrutura com fibras dispostas regularmente no espaço, que podem ter secções poligonais;
- c) lamelar interrompida - estrutura com segmentos de lamelar aproximadamente regulares;
- d) irregular - estrutura com arranjos espaciais irregulares;
- e) complexa regular - estrutura que tem arranjos de placas ou fibras, que são regulares em pequenas áreas;
- f) quase regular - estrutura com arranjos de placas e/ou fibras aproximadamente regulares, da fase não facetada, numa matriz da fase facetada.

Também recentes observações nos eutéticos Bi-Zn e Bi-Ag⁽⁴⁶⁾, confirmam o critério de separação entre as formas de crescimento proposto por Jackson⁽³⁸⁾, desde que se utilize α calculado pela entropia de solução. Pela análise inicial acreditava-se que Bi deveria crescer, no eutético de forma facetada e Zn e Ag de forma não-facetada e quando se calcula α conforme acima verifica-se que, na realidade, ocorre o inverso em correspondência ao

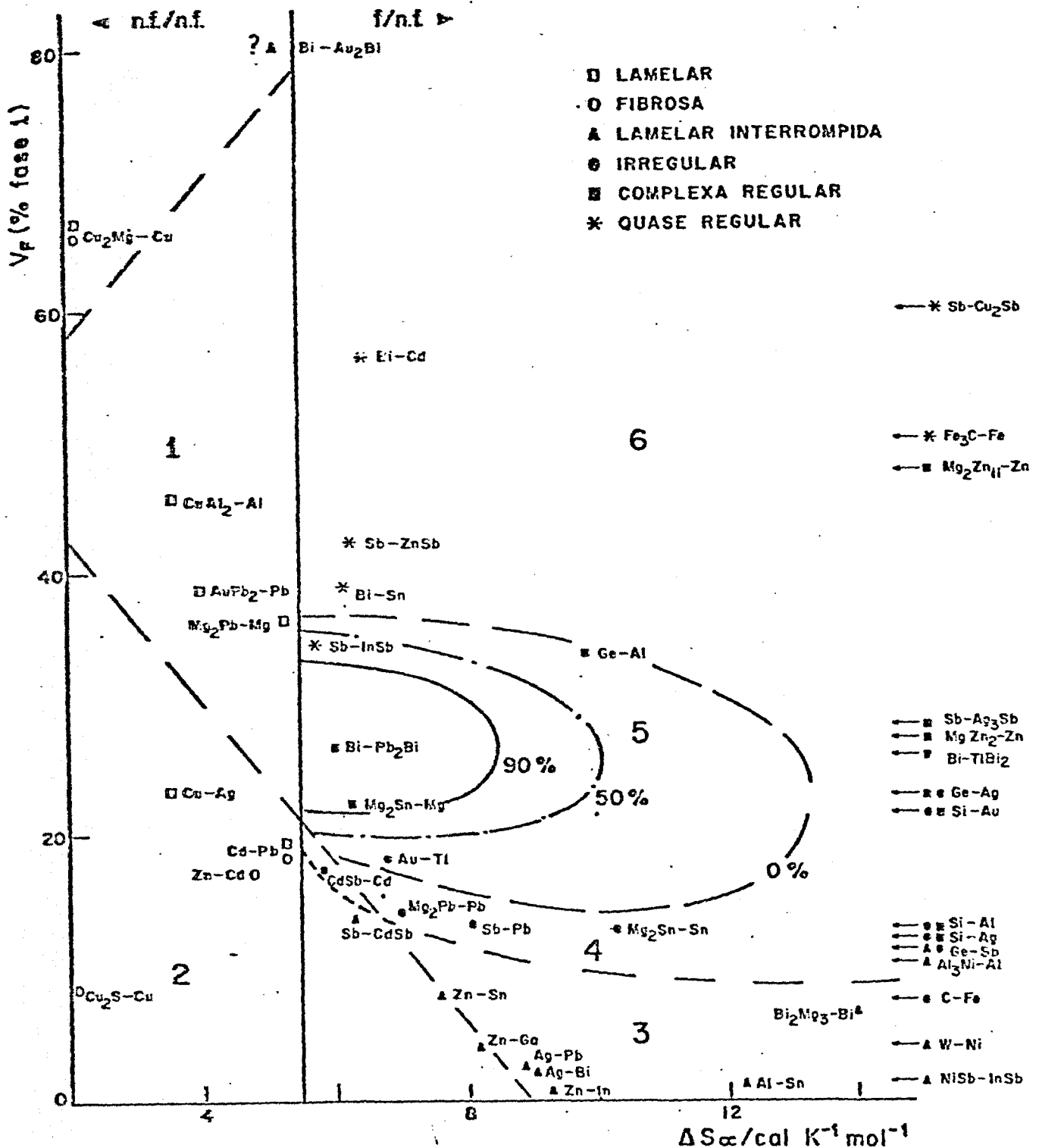


Fig. 1 - Diagrama de correlação das estruturas eutéticas com entropia de solução (ΔS_{α}) e fração volumétrica (V_f), mostrando seis regiões estruturais. As estruturas indicadas correspondem à velocidade de crescimento de 18 mm/h. A Região 1 contém principalmente estrutura lamelar e a Região 2 estrutura fibrosa. Na Região 3 tem-se morfologia lamelar interrompida. A Região 4 é caracterizada por morfologia irregular. A natureza difusa da Região 5 com estrutura complexa regular é indicada por curvas. A curva externa representa o limite além do qual não é observada morfologia complexa regular (CR) e no interior da curva interna (90%), a microestrutura pode ser totalmente complexa regular. A Região 6 contém estruturas quase regulares, mas não pertencem ao grupo regular (nf/nf). O valor de $\Delta S_{\alpha} = 5,5 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ separa as estruturas normais das estruturas anormais. Mostram-se à direita do diagrama, sistemas com estruturas anormais, para os quais não foi possível calcular as entropias de solução. Indica-se as posições destes sistemas com relação à ordenada (V_f). Nos casos em que há mais de uma estrutura, indica-se inicialmente a morfologia observada mais frequentemente. (Reprodução do trabalho de Croker et alii⁽⁴⁴⁾).

fato experimental. Outro exemplo é dado pelo sistema Al-CuAl₂. Este eutético era apresentado como exceção à classificação de Hunt e Jackson⁽²⁴⁾, pois o CuAl₂ cresce de forma facetada, e a morfologia do eutético é lamelar. Quando se considera crescimento a partir de solução, o cálculo de α mostra que o crescimento do CuAl₂ no eutético deve ser não-facetado⁽⁴³⁾.

As duas classificações propostas tem características completamente distintas: a de Scheil⁽²⁵⁾ baseia-se na forma de crescimento do eutético e é uma classificação das morfologias obtidas, enquanto que a de Hunt e Jackson⁽²⁴⁾ é baseada num parâmetro termodinâmico para prever a morfologia. Apesar destas diferenças os dois critérios coincidem e separam os sistemas eutéticos metálicos em duas categorias principais. Pode-se considerar que, normalmente os eutéticos não-facetados/não-facetados fornecem microestruturas normais, enquanto que os eutéticos não-facetados/facetados fornecem microestruturas anormais. A dificuldade na utilização do critério de Hunt e Jackson está na insuficiência de dados termodinâmicos para o cálculo das entropias de soluções das fases. Em geral, é feito o contrário, ou seja, compara-se o modo e mecanismo de crescimento das fases no eutético com o crescimento do metal puro, derivando-se daí a classificação.

O trabalho de Hunt e Jackson⁽²⁴⁾, por outro lado, é importante por que sistematiza o efeito do mecanismo de crescimento das fases sobre a morfologia dos eutéticos. Assim, quando as duas fases do eutético são não-facetadas, o crescimento é controlado por difusão, e quando uma das fases é facetada, o mecanismo de crescimento desta fase é predominante. Se o mecanismo for modificado, portanto, a morfologia poderá sofrer alteração.

Existem outras tentativas de classificação^(8,47,48) que podem ser consideradas extensão das descritas anteriormente. Todas estas classificações são baseadas no crescimento conjunto das duas fases. Outra forma de abordagem resulta do estudo das características de nucleação da fase secundária pela primária⁽²³⁾. Verifica-se que quando a fase primária não é nucleante da secundária e esta só se nucleia com alto superresfriamento existe tendência para a formação de estrutura divorciada⁽⁴⁹⁾. Assim a denominação de eutético divorciado é utilizada quando uma das fases cristaliza-se totalmente antes da outra o que ocorre quando esta última fase tem grande dificuldade de nucleação⁽⁵⁰⁾. No entanto estas microestruturas não são observadas em regime de crescimento estacionário.

Uma classificação que não é utilizada mas que deve ser mencionada é a de Chadwick⁽⁵¹⁾ proposta em trabalho de revisão a respeito dos eutéticos onde destaca a morfologia espiral. Classificou-os em contínuos, descontínuos e em espiral. O eutético lamelar seria contínuo, o descontínuo onde a segunda fase pode nuclear no líquido, formando partículas descontínuas distribuídas ao acaso, e o espiral ocorreria quando uma fase forma uma espiral em torno da outra. Sabe-se hoje, no entanto, que os eutéticos chamados descontínuos ou a nômalo, onde uma das fases se apresentam como partículas discretas em uma secção plana, a não ser nos globulares e divorciados, são na realidade interligados no espaço, o que foi comprovado por microscopia eletrônica de varredura em amostras atacadas seletivamente^(52,53).

Nenhuma das classificações conseguiu agrupar satisfatoriamente os eutéticos, pois normalmente consideram o efeito de um único parâmetro sobre a morfologia, mas ajudam a compreender a importância relativa dos parâmetros analisados na sua morfologia. Assim, na análise das morfologias eutéticas devem ser considerados mais de um parâmetro. Outro importante resultado foi obtido por Racek e Lesoult⁽⁵⁴⁾ que mostraram a ocorrência de coalescimento do eutético no estado sólido ainda durante o resfriamento, alterando-se assim a estrutura final obtida. Um exemplo é dado pelo eutético Cu-Cu₂S que se apresenta com morfologia globular, resultado do coalescimento de estrutura fibrosa⁽⁵⁵⁾. Além disso sabe-se que qualquer que seja a tendência morfológica do eutético ela poderá sofrer alteração com mudança nas variáveis: gradiente térmico no líquido (G) e velocidade de crescimento (V)^(11, 56 a 58) também com alterações na composição do eutético^(59,60), com a adição de impurezas⁽⁶¹⁾, e mesmo em consequência de anisotropia térmica das fases⁽⁵⁶⁾.

VARIÁVEIS QUE CONTROLAM A MORFOLOGIA DOS EUTÉTICOS

Grande parte dos estudos sobre os eutéticos são feitos utilizando-se a técnica de solidificação unidirecional, que permite o estudo das diversas formas de crescimento e dos fatores que estão influenciando no crescimento. No capítulo anterior mostrou-se que cada sistema apresenta uma tendência para determinada morfologia, em função de um conjunto de parâmetros. Estes parâmetros serão analisados de forma mais detalhada a seguir.

Os sistemas eutéticos mais estudados são os eutéticos não-facetados/não-facetados com estruturas lamelares ou fibrosas, havendo ainda uma sê

rie de estudos sobre os sistemas facetados/não-facetados, que fornecem uma variedade maior de microestruturas.

Davies⁽⁶²⁾ introduziu uma expressão onde combinou os efeitos da inclinação das linhas "Liquidus", e a proporção volumétrica das fases sobre o avanço d_α da fase α sobre β . Utilizando um modelo simples de difusão entre as fases α e β ele derivou a seguinte expressão:

$$\frac{d_\alpha}{\lambda_\alpha} = - \frac{1}{2} \frac{m_\beta \cdot V_\beta}{m_\alpha \cdot V_\alpha} + 1$$

onde:

m_α e m_β - são as inclinações das linhas "Liquidus"

V_α e V_β - são as frações volumétricas das fases α e β

λ_α - é a espessura da lamela da fase α

d_α - é o avanço da fase α em relação a fase β

Aplicando a equação acima em vários sistemas, Davies⁽⁶²⁾ mostrou que um eutético normal seria esperado quando a relação d_α/λ_α fosse menor que 1,5 e anormal quando esta relação fosse maior que 1,5. Quando este parâmetro é maior que 1,5 o avanço de uma fase em relação à outra é grande e a influência recíproca no crescimento das fases é pequena, tendendo a desenvolver-se uma estrutura anormal. Esta expressão considera o efeito da inclinação das linhas "liquidus" e da proporção volumétrica, e mostra a importância da "distância em avanço" de uma das fases sobre o tipo de microestrutura obtida.

Bell e Winegard⁽⁶³⁾ sugeriram como fator importante no crescimento eutético os coeficientes de distribuição, k , de cada componente na outra fase, porque este controlaria o superresfriamento constitucional na frente de cada fase. Se os coeficientes de distribuição forem muito diferentes, a fase que tiver menor k tem maior superresfriamento e crescerá à frente da outra. Foi verificado que quando há avanço de uma das fases é sempre aquela que tem menor k , isto é, a fase α está em avanço "leading phase", quando k de B em α é menor do que k de A em β . Uma consequência que pode ser esperada é que a fase não metálica seja fase em avanço em relação a fase metálica, pois normalmente, tem coeficiente de distribuição menor.

Bell e Winegard⁽⁶³⁾ mostraram que há tendência para que eutéticos anormais sejam formados quanto maior for a diferença entre os coeficientes de distribuição e maior a relação $(1 - k)/K$ para a fase que tiver menor k . Não se conhece a relação quantitativa entre o superresfriamento constitucional e o avanço de uma das fases, mas qualitativamente, variações de morfologia com alteração de G/V , tem sido explicadas indiretamente pois o aumento desta última relação diminui o superresfriamento constitucional.

Um estudo baseado somente na geometria, considerando a energia de superfície como isotrópica, mostra que um sistema que tem uma relação volumétrica entre as fases menor que 0,28, tenderia a dar uma estrutura fibrosa, enquanto que para uma relação maior o eutético seria lamelar⁽⁶⁴⁾.

Acredita-se que a formação de lamela ocorre quando há baixa energia de interface, pois é verificado que, para os eutéticos lamelares, existe uma tendência ao estabelecimento de determinada relação de orientação entre as duas fases sólidas^(65,66). Duas seriam as formas pelas quais a diminuição do valor da energia de interface ocorreria no crescimento. A primeira pela competição entre os grãos, com eliminação daqueles que são desfavoravelmente orientados. A segunda pela mudança progressiva de orientação dos cristais durante o crescimento do grão^(8,67), de tal forma a tender para a configuração mais estável, ou seja para o mínimo de energia de interface. O mecanismo pelo qual estas mudanças ocorrem está associado com a presença de defeitos na estrutura lamelar, dando origem a falhas morfológicas, as quais não existem quando se atinge a menor energia de interface.

O fato de se ter obtido em grãos isentos de falhas menor espaçamento interlamelar (λ)⁽⁶⁸⁾, é uma indicação de menor energia de interface nestes grãos. Além disso também foi verificado que lamelas com determinada orientação cristalográfica são bem mais estáveis quando comparadas com outras, também sugerindo baixa energia de interface⁽⁶⁹⁾. Estes dados confirmam que o crescimento lamelar é favorecido por baixa energia de interface, mas as estimativas de energia entre as fases sólidas são feitas por meios indiretos, e nem sempre são disponíveis.

Por outro lado, as fibras geralmente se apresentam com geometria prismática, sugerindo baixas energias de interfaces. Assim, verifica-se que o fator geométrico descrito acima depende também da anisotropia das interfaces, e que a existência de um plano de baixa energia deve favorecer o cresci

mento lamelar e quando houver vários planos de baixa energia, o fibroso. Pode se ainda ter estruturas fibrosa e lamelar em grãos adjacentes⁽⁷⁰⁾, o que pode ser causado por orientações diferentes das duas fases nos grãos. Apesar disso, uma transição de lamelar para fibrosa é bastante influenciada pela razão volumétrica entre as fases, o que é mostrado na figura 1.

Um exemplo disto foi obtido no estudo da solidificação de liga Pb-Sn, com estrutura eutética, em composição não eutética, onde se obteve mudança de morfologia de lamelar para fibrosa⁽⁵⁹⁾, quando a fração volumétrica da fase em menor quantidade se tornou suficientemente pequena. No entanto esta mudança ocorreu para fração volumétrica 0,15, reforçando a idéia que as interfaces lamelares são de baixa energia.

Esta análise se refere somente quanto à tendência morfológica de um sistema eutético. Além disso, no mesmo sistema eutético pode-se obter transição entre morfologia lamelar para fibrosa com o aumento de velocidade de crescimento⁽⁵⁷⁾, e/ou diminuição do gradiente térmico no líquido, bem como com adição de impurezas⁽⁶¹⁾. No entanto, a mesma mudança de condição pode produzir transformação inversa em sistemas diferentes, isto é, passagem de fibrosa para lamelar^(11,71). Também foi observado que quando se utiliza baixa velocidade de crescimento a estrutura lamelar se apresenta de forma degenerada, isto é, pouco regular⁽⁷²⁾.

É de se esperar que as impurezas tenham influência durante o crescimento das fases, podendo alterar o regime de difusão e a energia de interface entre as fases. No entanto a teoria de crescimento em estado estacionário não é satisfatória para explicar as mudanças de morfologia com alterações de velocidade de crescimento (V) e gradiente térmico do líquido (G). São sugeridas explicações que se apoiam nas condições de crescimento. Assim, Racek e outros⁽⁷¹⁾ sugerem que flutuações nas condições de crescimento, mais prováveis com baixos valores de V e altos valores de G , podem causar a alteração da morfologia de lamelar para fibrosa, observada no eutético Cd-Sn. Baixas velocidades de crescimento favorecem interface sólido-líquido plana ou convexa, o que dificulta o mecanismo competitivo entre grãos de diferentes orientações, podendo inclusive, haver nucleação independente nas paredes do molde. Acreditam Hogan e outros⁽⁸⁾ que esta forma de interface sólido-líquido seja a causa da estrutura lamelar degenerada, com crescimento fora da orientação de baixa energia de interface.

A presença de impurezas também atua diretamente na formação de subestrutura celular, pela rejeição das mesmas, por ambas as fases. O crescimento na forma celular dá-se devido ao superresfriamento constitucional à frente da interface. Este crescimento é acompanhado de mudança de arranjo entre as duas fases e suas características têm sido bastante estudadas^(73,74). A interface sólido-líquido torna-se curva em cada célula, e, como as lamelas crescem perpendicularmente a esta interface, elas curvam-se para os contornos. Nos centros das células as lamelas são regulares, mas nos lados há desalinhamento da estrutura, chegando até a ocorrência de fibras. Observa-se também, que a distância interlamelar aumenta ao se aproximar do contorno.

Duas são as explicações para a mudança de estrutura nos contornos das células: a primeira atribui a uma perda de direção preferencial de crescimento com aumento da energia da interface entre as fases⁽⁷⁵⁾, e a segunda atribui às impurezas presentes, que têm diferentes coeficientes de distribuição nas duas fases, a formação de fibras que favorecem a difusão à frente da interface de crescimento⁽⁶¹⁾. Não há evidência direta a favor de um dos dois mecanismos ou sobre a ação conjunta dos mesmos.

Nos sistemas eutéticos de fases facetadas/não-facetadas, em que uma das fases tem fator α maior que dois, mostrou-se que há tendência para formação de estruturas irregulares ou complexas-regulares⁽²⁴⁾. Verifica-se, por outro lado, que quando se obtêm estas estruturas, uma das fases tem caráter não metálico. Estes eutéticos apresentam, ainda outras estruturas observando-se uma maior variedade que nos sistemas de fases não-facetadas/não-facetadas. Além dos fatores discutidos anteriormente podem-se citar duas variáveis que influem nos eutéticos não-facetados/não-facetados e que devem ser mais importantes nos eutéticos facetados/não-facetados: a anisotropia de crescimento e a anisotropia térmica, das fases componentes do eutético. O primeiro destes parâmetros tem sido mais estudado e está relacionado com a forma de crescimento da fase facetada, enquanto que o segundo está relacionado com a anisotropia na condutividade térmica⁽⁵⁸⁾.

Nos eutéticos não-facetados/não-facetados considera-se que o superresfriamento devido à segregação e o devido à curvatura são contrabalanceados para promover uma interface isotérmica durante o crescimento^(37,76).

Na análise dos eutéticos facetados/não-facetados deve ser considerado o superresfriamento cinético^(8,24), pois representa uma parcela conside-

ravel do superresfriamento total durante o crescimento da fase com alta entropia de fusão. A existência deste superresfriamento tende a impedir a ocorrência de uma interface sólido-líquido isotérmica. Quando a interface não é isotérmica uma fase cresce substancialmente à frente da outra, causando estruturas anormais. Foi também proposto que a interface poderia crescer isotermicamente se o superresfriamento cinético compensasse o superresfriamento devido a curvatura, balanceando assim o superresfriamento devido à variação de composição. Hunt e Hurle⁽⁷⁷⁾ estudando as várias microestruturas formadas pelos sistemas de fases facetada/não-facetada mostraram que a interface pode ser plana, pelo menos em pequena escala. De qualquer forma, quando o eutético cresce com interface plana, deve constituir-se de estruturas regulares ou complexas regulares. Estas morfologias são encontradas nos sistemas de fases facetada/não-facetada o que mostra que nestes sistemas tem-se crescimento com interface plana.

Verifica-se uma dependência das morfologias, em relação a fração volumétrica, como indicado na figura 1. Quando a fração volumétrica da fase facetada é baixa, são encontradas estruturas fibrosas ou lamelares interrompidas⁽⁴⁴⁾. No caso de formação de lamelas, quando a proporção volumétrica é baixa a fase metálica pode facilmente sobrepujar a não-metálica, em determinados locais, tornando as lamelas descontínuas. Algumas vezes existem relações de orientação entre as fases nestes eutéticos, associadas com baixa energia de interface. Kerr e Lewis⁽⁴⁶⁾ verificaram que nas estruturas lamelares interrompidas dos eutéticos Bi-Zn e Bi-Ag, as interfaces entre as fases correspondem a planos de maior densidade atômica. Como estas fases tem parâmetros cristalinos muito diferentes para obter uma boa coerência entre os reticulados, propuseram alternativamente que baixa energia da interface seria obtida por minimização da energia de superfície de cada uma das fases. Este exemplo mostra que esta estrutura lamelar interrompida é relacionada com baixa energia de interface entre as fases, mas mostra também que não se conhece exatamente os fatores que determinam esta baixa energia de interface.

Observam-se também relações de orientação entre as fases para estrutura fibrosa, e verifica-se, geralmente, que as fibras se apresentam com geometria prismática, sugerindo que essas faces são interfaces de baixa energia em relação à outra fase⁽¹¹⁾.

Um estudo⁽⁷⁸⁾ do eutético (Ti-Ti₅Si₃), que apresenta morfologia fibrosa prismática, mostra que a estrutura eutética obtida é fortemente influenciada pela anisotropia de crescimento do Ti₅Si₃, sendo que os cristais

primários e as fibras do eutético mostram a mesma morfologia. Também em trabalho recente⁽⁶⁶⁾ sobre Al-Al₃Ni, que apresenta morfologia fibrosa prismática, sugeriu-se que o crescimento é controlado pela cinética de crescimento a nisotrópica do Al₃Ni, e não pela existência de várias interfaces de baixa energia⁽⁷⁹⁾. Por outro lado, baixas frações volumétricas devem favorecer morfologia fibrosa, independentemente do mecanismo de crescimento das fases. A maioria das fibras observadas são prismáticas e há duas explicações para esta forma de crescimento: uma que atribui esta morfologia à planos de baixa energia, e outra à anisotropia de crescimento de fase em fibra.

Para altas frações volumétricas da fase facetada, esta se torna a matriz e de acordo com Hunt e Hurle⁽⁷⁷⁾, não deve formar microfacetadas. O eutético nesse caso cresce como não-facetado/não-facetado e as estruturas encontradas são quase regulares⁽⁵⁶⁾.

Com frações volumétricas intermediárias da fase facetada são encontradas estruturas irregulares ou complexas regulares, com maior tendência para estas últimas, a medida que cresce a fração volumétrica.

Um exemplo de estrutura complexa regular é fornecido pelo sistema Al-Ge⁽⁸⁰⁾. A interface de crescimento é macroscopicamente plana, pelo menos em regiões localizadas, onde a interface é isotérmica. Também a fase facetada cresce um pouco à frente da interface para manter a forma de crescimento. Não se tem relação de orientação entre as fases do eutético, e foi mostrado que a estrutura complexa regular deste sistema é determinada pelo mecanismo de crescimento do Ge que ocorre principalmente pelo mecanismo de aresta reentrante do plano de macla. Assim existe uma interface isotérmica, mas a forma da interface sólido-líquido é determinada pela anisotropia de crescimento da fase facetada.

O sistema Al-Si apresenta estrutura irregular⁽⁸¹⁾. Neste caso a interface de crescimento não é isotérmica e mostra-se totalmente irregular. A fase não metálica tem um substancial crescimento à frente da fase metálica o que provoca a formação da estrutura irregular.

Os eutéticos facetados/não-facetados podem apresentar grandes variações de estrutura com alterações do gradiente térmico no líquido (G) e velocidade de crescimento (V). Estas variáveis, por outro lado, tem efeito sobre a forma da interface e sobre outros parâmetros que também influenciam a

morfologia, por exemplo, sobre o mecanismo de crescimento das fases, sobre o avanço de uma das fases, sobre a difusão e sobre a anisotropia de condutibilidade térmica. Exemplos destas variações de estruturas, são dados por Croker e outros^(44,56), alguns dos quais serão discutidos e apresentadas prováveis explicações.

Há uma tendência geral, nestes eutéticos, para apresentar estruturas irregulares quando se utilizam baixas velocidades de crescimento^(56,58), podendo -se apresentar como fibras facetadas numa matriz metálica. Estas estruturas são formadas sem restrições para difusão durante o crescimento.

O eutético Al-Si apresenta transição de morfologia irregular para fibrosa, fato conhecido como "modificação" ao aumentar-se a velocidade de solidificação. O eutético Zn-Ge, que tem fração volumétrica de Ge próxima da fração volumétrica de Si no eutético Al-Si, apresenta variações semelhantes de estruturas quando se aumenta a velocidade de crescimento⁽⁸²⁾. Outro fato, que deve contribuir para que estes dois eutéticos tenham mesmo comportamento é que o Si e o Ge tem mecanismos de crescimento semelhantes. Esta modificação pode ser explicada cineticamente como sendo resultado de maclação e ramificação no sentido de manter a continuidade da fase em menor proporção.

Eutéticos com morfologia lamelar interrompida podem apresentar-se como fibras ao se aumentar a velocidade de crescimento. Sugere-se que esta transição está associada à perda do efeito estabilizador de uma baixa energia de interface sólido-sólido⁽⁵⁶⁾.

Certos eutéticos apresentam transição de estrutura complexa regular para escrita chinesa (Bi-Pb₂Bi) e para morfologia quase regular (Bi-Sn), quando se aumenta a velocidade de crescimento^(56,58). O argumento utilizado para explicar estas transições, é que as fases tendem a orientar os planos de maior condutibilidade térmica, paralelamente ao eixo de crescimento, à medida que se aumenta a velocidade de crescimento, aumentando assim a retirada de calor.

Day⁽⁸³⁾ estudou as morfologias do eutético Al-Si em função do gradiente térmico no líquido (G) e da velocidade de crescimento (V). Verificou que este eutético apresenta estrutura regular na forma de fibras quando se utiliza um alto valor para a relação G/V. Este fato tem sido explicado pelo efeito destas variáveis no avanço de uma das fases^(8,63,81). Assim, a medida

que se aumenta o valor G/V diminui-se o superresfriamento constitucional e o avanço do silício diminui, restringindo as condições de crescimento, com formação de estruturas mais regulares.

Verifica-se também nestes eutéticos que uma variação de composição pode mudar a morfologia, sendo que um excesso da fase facetada pode produzir estruturas complexas regulares^(83,60). Um exemplo, é o que ocorre no sistema $Zn + Mg_2Zn_{11}$ ⁽⁶⁰⁾, quando o eutético passa de lamelar para complexo regular ao se aumentar a porcentagem de magnésio. A presença de impurezas também pode influenciar a morfologia destas ligas, tendo-se como exemplo marcante o eutético Al-Si, cuja morfologia é modificada pela adição de Na⁽⁸⁴⁾, que influi no mecanismo de crescimento do Si.

A influência das impurezas é difícil de ser analisada, pois estas podem atuar de vários modos simultaneamente, sendo difícil a separação entre os efeitos. Por exemplo, elas podem alterar as energias de interface, a difusão na frente da interface, modificar o mecanismo de nucleação ou crescimento das fases, além de provocar a subestrutura celular. Devido a isto, procura-se estudar as morfologias dos sistemas eutéticos com materiais puros, e depois estudar os efeitos das impurezas. Em alguns casos o efeito das impurezas é particularmente importante, como por exemplo, a adição de Na na liga Al-Si, ou de Mg ou Ce no ferro fundido.

Em resumo as estruturas dos sistemas eutéticos binários podem ser consideradas dependentes dos seguintes parâmetros: anisotropia de crescimento das fases componentes do eutético (de acordo com a classificação de Hunt e Jackson⁽²⁴⁾), fração volumétrica das fases, velocidades de crescimento, gradiente térmico no líquido, composição (desvio em relação a composição eutética e impurezas), anisotropia de condutibilidade térmica e anisotropia de energia de interfaces entre as fases sólidas.

LIGAS DE COMPOSIÇÕES NÃO EUTÉTICA

Verifica-se que abaixo da temperatura eutética é possível obter estrutura eutética com composições diferentes da eutética. A região do diagrama de equilíbrio no interior da qual é possível o crescimento de estrutura eutética é denominada Região de crescimento conjunto "coupled zone"^(8,70,85)

Explica-se a existência da região de crescimento conjunto pelo fato de que, no interior desta região a velocidade de crescimento conjunto das fases é maior do que a velocidade de cada fase separadamente.

Os estudos sobre a região de crescimento conjunto foram feitos inicialmente para materiais orgânicos^(86,87), e depois estendidos aos metais. No caso de metais a determinação de sua extensão é mais difícil devido a dificuldades de se conseguir tratamentos isotérmicos, mas recentemente Gigliotti e outros⁽²⁸⁾ conseguiram mostrar a sua existência para o sistema Sn-Bi, quando utilizaram uma técnica pela qual obtiveram crescimentos em condições isotérmicas. Também Hunt e Jackson⁽⁸⁸⁾ determinaram teoricamente o contorno dessa região para transformação em condição isotérmica de ligas de Sn-Pb ricas em Sn, a partir de dados experimentais das velocidades de crescimento do eutético e das dendritas de Sn, em função do superresfriamento. Fredriksson⁽⁸⁵⁾, mais recentemente calculou teoricamente o contorno da região de crescimento conjunto em ferro fundido, comparando os dados de velocidades de crescimento da austenita, grafita e do eutético.

A Figura 2 ilustra os dois tipos principais de regiões de crescimento conjunto. No primeiro tipo, a região de crescimento conjunto não inclui a composição eutética, a não ser na temperatura eutética. Esta forma é normalmente encontrada quando as linhas "Liquidus" tem inclinações bastante diferentes em relação a isoterma eutética e o componente B tem caracter não metálico. No segundo tipo, a composição eutética é incluída para todas as temperaturas. Corresponde geralmente ao caso de linha "Liquidus" aproximadamente simétricas em relação a composição eutética, e tendo, além disso componentes com caracter metálico.

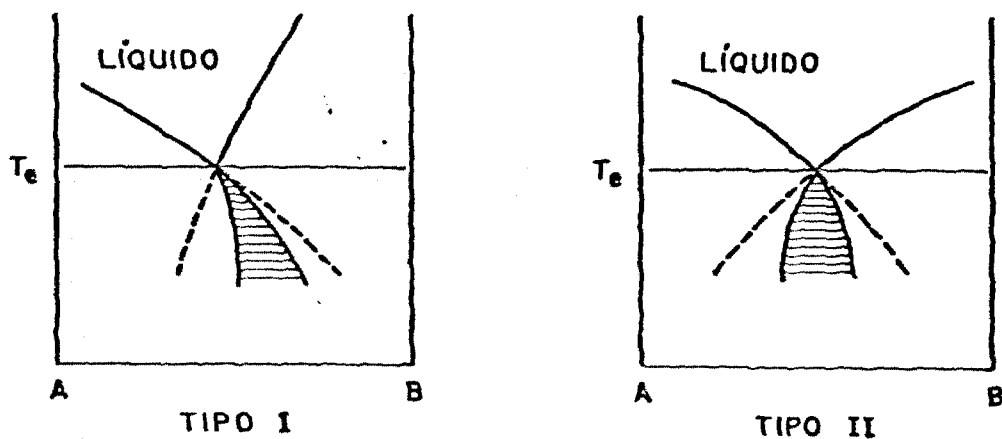


Fig. 2 - Tipos de região de crescimento conjunto em sistemas binários.

Hogan propôs que estruturas eutéticas anormais são formadas fora da região de crescimento conjunto, com explicação baseada na sequência de nucleação das fases. Também trabalho recente⁽⁸⁹⁾ considera que no interior da região de crescimento conjunto só se formam estruturas normais. Por sua vez, Chadwick propôs⁽⁷⁰⁾ que a região de crescimento conjunto é utilizada somente para separação do intervalo de temperaturas e composições onde não se tem formação de fases proeutéticas. Estes critérios são contraditórios, em parte por não separar a nucleação do crescimento, o que pode alterar completamente a sequência global de solidificação.

Apesar da divergência de opiniões quanto a região de crescimento conjunto, este conceito tem sido bastante utilizado para explicar a formação de estruturas eutéticas em composições diferentes da eutética. Também é usado para explicar qualitativamente a presença de dendritas em composições eutéticas^(1,90) e o aparecimento de envoltório (halo), que é o envolvimento da fase proeutética pela outra, e frequentemente encontrado em ligas de composições diferentes da eutética^(1,91).

Mollard e Flemings⁽⁵⁹⁾, mostraram que também é possível o crescimento de uma estrutura sem dendritas primárias, em solidificação unidirecional, com liga de composição diferente da eutética. É necessário, para tanto, alto gradiente térmico no líquido (G) e baixa velocidade de crescimento (v). Numa liga de composição não eutética há diminuição da proporção de dendritas e mudança da composição do eutético ao se aumentar o valor da relação G/V, até se atingir um valor no qual a composição do eutético é a composição da liga e não há dendritas. Verhoeven e Gibson⁽⁹²⁾ estudaram a variação da proporção das dendritas e Sharp e Flemings⁽⁹³⁾ estudaram a mudança de composição do eutético interdendrítico. Mostraram estes autores, que a composição do eutético interdendrítico corresponde à composição de liga que pode crescer sem dendritas, nas mesmas condições de velocidades e gradiente de temperaturas utilizadas. Assim, o limite de composição (no campo hipo ou hipereutético), corresponde ao crescimento conjunto para dada relação G/V, pode ser obtida simplesmente determinando-se a composição do eutético interdendrítico por microsonda.

Mollard e Flemings⁽⁵⁹⁾ atribuíram o fato de obter-se estrutura eutética com alto valor da relação G/V, como devido à supressão do superresfriamento constitucional, e com base nisso calcularam e verificaram experimentalmente a existência de um valor crítico da relação G/V, acima do qual é possível

vel o crescimento sem dendritas primárias. Cline⁽⁹⁴⁾ por sua vez aplicou tratamento de perturbação da estabilidade da interface⁽⁹⁵⁾, para prever as condições em que há crescimento eutético.

Por outro lado, Jackson⁽⁹⁶⁾ introduziu, no conceito de crescimento conjunto, o efeito do gradiente térmico nas velocidades de crescimento das dendritas e do eutético. Calculou para o sistema Pb-Sn as composições onde o eutético tem maior velocidade de crescimento, e, portanto, a região na qual ele se forma. Houve uma razoável aproximação entre seus valores calculados e os resultados experimentais obtidos por Mollard e Flemings⁽⁵⁹⁾. Desta forma Jackson mostrou que o conceito cinético da região de crescimento conjunto desenvolvido para condições isotérmicas poderia ser estendido ao caso de solidificação unidirecional, onde se tem gradiente térmico na frente de crescimento.

É interessante o exemplo do sistema Bi-Sn, pois há determinação da extensão da região de crescimento conjunto para condições isotérmicas⁽²⁸⁾ e crescimento em solidificação unidirecional⁽⁹⁷⁾. Apesar destas experiências serem diferentes, verificou-se em ambas a presença de dendritas de Sn, mesmo em ligas ligeiramente ricas em Bi com relação ao eutético.

Foram determinadas, posteriormente, as regiões de crescimento conjunto, em função da relação G/V e da composição em vários sistemas^(98,99,100) isto é, a separação da região onde se forma eutético daquelas em que se tem formação de proeutético. Verifica-se que quando uma das fases é facetada, há tendência de deslocamento da região de crescimento conjunto para a região rica nesta fase, enquanto que, quando as duas fases são metálicas, a região é mais simétrica em relação a composição eutética, notando-se a influência das inclinações relativas das linhas "Liquidus".

Outro fato que é observado em solidificação unidirecional é o aparecimento de envoltório da segunda fase sobre a fase metálica⁽¹⁰¹⁾. Normalmente o envoltório observado é constituído pela fase metálica, de forma semelhante ao observado em solidificação convencional. A explicação encontrada para solidificação unidirecional não é a mesma daquela da solidificação não direcional, mas também utiliza o fato da região de crescimento conjunto ser assimétrica em relação à composição eutética.

Ligas Pb-Sn de composições não eutéticas, também apresentaram estruturas eutéticas com a utilização de altas velocidades de crescimento em

solidificação unidirecional⁽¹⁰²⁾. O aumento da velocidade de crescimento diminui o valor da relação G/V e seria esperado que altas velocidades não produziram estruturas eutéticas. Por outro lado, a teoria da região de crescimento conjunto explica a ampliação da faixa de composições em que há crescimento eutético para maiores superresfriamentos, ou seja, maiores velocidades de crescimento.

Os resultados da liga Pb-Sn, que apresentaram estruturas eutéticas, em composições diferentes da eutética, com velocidades muito baixas⁽⁵⁹⁾ ou muito altas de crescimento⁽¹⁰²⁾, só puderam ser explicadas recentemente com as determinações de Burden e Hunt⁽¹⁰³⁾, do superresfriamento para o crescimento de dendritas, em função da velocidade de crescimento. Estes autores encontraram que o superresfriamento inicialmente diminui e depois aumenta com o aumento da velocidade de crescimento para gradientes de temperatura finitos. Verificaram que somente para gradientes muito baixos há um aumento contínuo do superresfriamento, com aumento da velocidade de crescimento. Estes dados explicam a formação de eutético em baixas e altas velocidades de crescimento, em termos de competição de crescimento entre os microconstituintes^(104,105), pois, o superresfriamento do eutético sempre aumenta com a velocidade de crescimento.

Desta forma, parece certo que a extensão do intervalo onde há crescimento eutético depende do gradiente térmico e da velocidade de crescimento. Com baixos gradientes térmicos, o intervalo de composições onde há formação de eutético aumenta com a velocidade de crescimento. Com altos gradientes térmicos, ele é proporcional à relação entre o gradiente térmico no líquido à frente da interface e a velocidade de crescimento.

Outras contribuições recentes no campo de solidificação unidirecional de eutéticos, referem-se: ao efeito da difusão devida a gradiente térmico^(106,107), à histerese na transição eutético-dendritas e ao efeito de G/V na morfologia das dendritas⁽⁹²⁾.

CINÉTICA DE CRESCIMENTO

Na análise da cinética de crescimento, em regime estacionário, o superresfriamento ΔT em relação à temperatura de equilíbrio do eutético, pode ser considerado como composto de três parcelas: ΔT_c , ΔT_d e ΔT_k .

ΔT_c é o superresfriamento necessário para promover um gradiente de difusão entre os centros das fases. Este termo constitui a diferença de temperatura entre a temperatura de equilíbrio e o ponto da linha "Liquidus" metaestável, correspondendo à composição, num dado ponto na interface da fase. Este superresfriamento é máximo no centro da fase, onde a segregação de soluto é maior, e nulo na junção entre as fases onde a composição é a composição eutética.

ΔT_d é o superresfriamento devido ao raio de curvatura da frente de crescimento da fase. Varia de zero, no centro da fase, até um valor máximo na junção com a outra fase. No estudo de eutéticos lamelares e fibrosos, que crescem com interface plana e isotérmica, considera-se que $\Delta T_c + \Delta T_d$ se mantém constante.

ΔT_k é o superresfriamento cinético, devido ao fato do crescimento não ocorrer em equilíbrio, existindo uma certa energia de ativação para o processo de transferência e para a ligação dos átomos ao sólido. O valor deste superresfriamento é dependente do mecanismo de crescimento, e no caso dos metais, é muito pequeno em relação aos outros superresfriamentos e por isso desprezado. Este fator torna-se importante quando há a presença de fase com $\alpha > 2$, de caráter não metálico.

A análise da cinética de crescimento, tem sido realizada para os eutéticos normais, lamelares e fibrosos, onde a interface é plana e isotérmica (37,76). Para que a interface se mantenha isotérmica em cada lamela, considera-se que a variação da temperatura de equilíbrio devido a segregação em cada ponto da lamela é compensada por variação de curvatura, de tal forma que $\Delta T_c + \Delta T_d$ se mantenha constante. As equações matemáticas tendem a uma expressão contendo as variáveis:

V - velocidade de crescimento

ΔT - superresfriamento

λ - espaçamento interlamelar

A equação obtida é resolvida supondo-se a velocidade de crescimento máxima ou o superresfriamento mínimo, chegando-se às relações:

$$\lambda^2 V = \text{constante} \quad [1]$$

$$\frac{\Delta T^2}{V} = \text{constante} \quad |2|$$

A relação |1|, tem sido verificada em muitos trabalhos experimentais (108,109). Entretanto, outros valores obtidos em estudos experimentais se ajustam a $\lambda = A V^{-n}$ (onde n varia de 0,35 a 0,50) (64). A relação |2|, também foi confirmada experimentalmente (110,111).

Ou'ras determinações experimentais têm sido efetuadas, no sentido de verificar as hipóteses de mínimo superresfriamento e máxima velocidade de crescimento dos eutéticos. Prevê-se que a relação $\lambda^2 V$ é função da fração volumétrica das fases do eutético. As experiências são realizadas verificando-se a variação de λ em função de V (112 a 114) para várias composições diferentes da eutética e estrutura eutética, ou seja, no interior da região de crescimento conjunto. Outra maneira utilizada, é a determinação (105,111) experimental de λ e ΔT em função de V e calculam-se os termos não conhecidos da equação teórica (energia de superfície), antes de se considerar qualquer critério. Traça-se a curva teórica de superresfriamento e comparam-se os valores experimentais com os mínimos da curva. Os resultados destas experiências parecem confirmar que a condição de mínimo superresfriamento é obedecida.

As relações cinéticas de crescimento apresentadas anteriormente são para eutéticos do tipo não-facetado/não-facetado onde o superresfriamento cinético é desprezível. Nos eutéticos facetados/não-facetados a análise cinética é mais difícil, pois além da existência do superresfriamento cinético a interface de crescimento pode não ser plana.

Lesoult e Turpin (115) estudaram o eutético no ferro fundido cinzento, onde além dos superresfriamentos ΔT_c e ΔT_d foi também considerado ΔT_k , para crescimento com interface plana e isotérmica. Neste tratamento mostraram que a relação $\lambda^2 V = \text{constante}$ também é obedecida, e sugeriram que outros sistemas eutéticos podem ser tratados da mesma forma. Estes autores mostraram ainda que o superresfriamento cinético influi na relação entre ΔT e V .

Hellawell, por outro lado, na discussão do trabalho de Lesoult e Turpin (115), considerou que o superresfriamento cinético também é desprezível nos eutéticos não-facetados/facetados. Posteriormente foram apresentados dois trabalhos sobre ligas Al-Si (116,117), onde são reafirmadas as observações. Toloui e Hellawell (117) mostraram ainda, que no eutético Al-Si, onde a

interface de crescimento não é isotérmica, há influência do gradiente térmico sobre as relações de cinética e propuseram as seguintes relações aproximadas:

$$\lambda \approx A V^{-1/2} G^{-1/3}$$

$$\Delta T \approx B V^{1/2} G^{-1/2}$$

Estas expressões se reduzem às relações deduzidas para eutéticos normais, quando G é considerado constante.

Verifica-se, portanto, que no caso dos eutéticos não-facetados/ não-facetados, houve tanto progresso na análise teórica quanto nos resultados experimentais, enquanto que para os sistemas facetados/não-facetados, somente mais recentemente, é que tem sido discutidos, e existem ainda muitas dúvidas.

Outros estudos cinéticos são necessários para um melhor entendimento das diversas estruturas eutéticas, principalmente as correspondentes aos eutéticos não-facetados/facetados. Neste caso, a dificuldade está em estabelecer um modelo para os eutéticos irregulares. Quando se tem crescimento com interface plana, a situação é mais simples, e há o tratamento de Lesoult e Turpin⁽¹¹⁵⁾, com base no superresfriamento cinético. As relações entre λ e V são idênticas às aquelas obtidas para os eutéticos normais (não-facetados/não-facetados). No entanto a relação entre V e ΔT é diferente, e parece que os resultados experimentais confirmam em parte, o tratamento teórico, necessitando, entretanto outros dados experimentais de V e ΔT para que o modelo possa ser comprovado. Além disso, os modelos de crescimento com interface plana não explicam os coeficientes experimentais diferentes de dois na relação entre λ e V .

SISTEMAS BINÁRIOS Zn-Mg, Al-U e Al-Th

Sistema Zn-Mg

Parte do diagrama de equilíbrio das ligas Zn-Mg⁽¹¹⁸⁾ é apresentada na Figura 3. As ligas ricas em Zn apresentam um eutético com 3% de Mg a 364°C e um peritético com 15,7% de Mg a 381 °C. A solubilidade sólida máxima de Mg no Zn é de 0,16% na temperatura eutética e as soluções sólidas intermediárias restritas na região rica em zinco, dispõem-se próximas da composição que corresponderia aos compostos Mg_2Zn_{11} e $MgZn_2$. Adota-se a notação de Hansen⁽¹¹⁹⁾ que denomina estas soluções sólidas intermediárias como fase $MgZn_2$ e

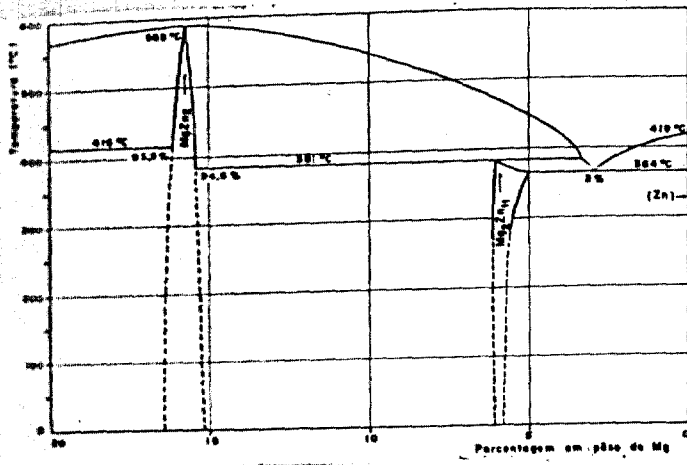


Fig. 3 - Diagrama de equilíbrio Zinco-Magnésio, no intervalo de composições 0-20% Magnésio, em peso.

Fig. 4 - Diagrama de equilíbrio Alumínio-Urânio, no intervalo de composições 0-80% Urânio, em peso.

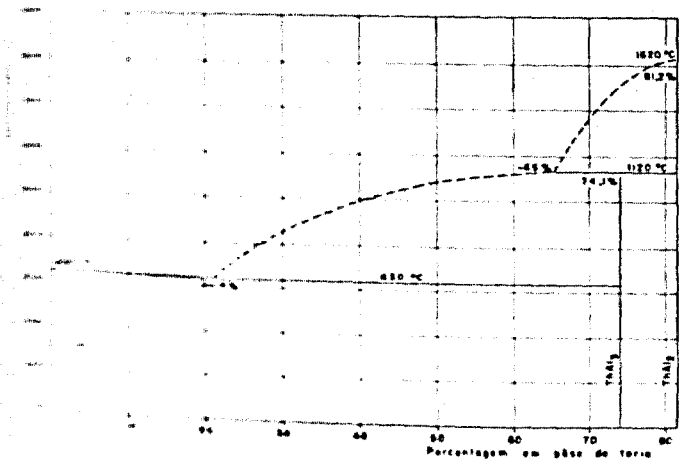
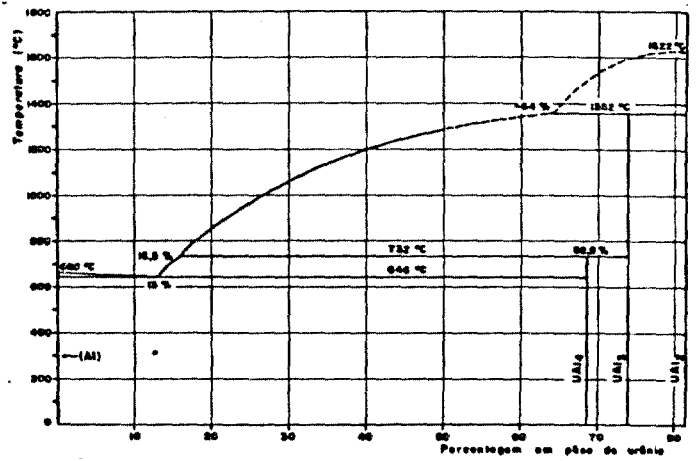


Fig. 5 - Diagrama de equilíbrio Alumínio-Tório, no intervalo de composições 0-80% Tório, em peso.

e fase Mg_2Zn_{11} e a solução sólida terminal, fase (Zn). A tabela I apresenta as características cristalográficas e as densidades destas fases.

Nestas ligas podem-se formar dois eutéticos, um de equilíbrio, com posto de (Zn) e Mg_2Zn_{11} e outro de não equilíbrio de (Zn) e $MgZn_2$ ⁽⁵⁾. Hunt e Chilton⁽⁵⁾ propuseram que o eutético de não equilíbrio se forma desde que o Mg_2Zn_{11} , composto de equilíbrio, não se nucleie. O eutético de equilíbrio foi estudado em solidificação unidirecional⁽⁶⁰⁾ e mostrou-se que se apresenta em três morfologias: lamelar, fibrosa ou complexa regular. A estrutura do eutético de equilíbrio, com tendência a formar estruturas complexas regulares, passa de complexa regular a quase regular, ao se aumentar a velocidade de solidificação⁽⁵⁶⁾.

T A B E L A - I

Características das fases do sistema Zn-Mg

Fase	Estrutura cristalina	Parâmetros da célula Unitária 0 (A)	Densidade (g/cm ³)
Zn *	hexagonal	a = 2,665 c = 4,943	7,139
Mg_2Zn_{11} **	cubica	a = 8,55	
$MgZn_2$ *	hexagonal	a = 5,22 c = 8,50	5,20

* CRYSTAL DATA. Determinative tables. DONNAY, J.D.H. Ed. América Crystallographic Association, 1963, p. 768 e 755.

** HANSEN, M. - Constitution of Binary Alloys. McGraw-Hill, New York, 2^a ed. 1958, p. 930.

O eutético formado por (Zn) e $MgZn_2$ tem morfologia em espiral^(6,7). Fullman⁽⁶⁾ determinou o ângulo de abertura da espiral, encontrando o valor de 179 e considerou ser esta morfologia consequência da anisotropia das velocidades de crescimento. Foram determinadas as relações de orientação entre as fa

ses (Zn) e $MgZn_2$ em solidificação unidirecional⁽⁷⁾, podendo-se calcular os planos das interfaces com referência a cada fase, a partir do ângulo de abertura. Resultaram de tais cálculos, planos de altos índices, sendo assim difícil de relacionar com interfaces de baixa energia.

Pode-se calcular as frações volumétricas das fases na composição eutética, utilizando-se a expressão:

$$\frac{V_A}{V_B} = \frac{m_A \rho_B}{m_B \rho_A}$$

onde:

V_A/V_B - relação entre as frações volumétricas das fases

m_A/m_B - relação entre as massas das fases

ρ_B/ρ_A - relação entre as densidades das fases

Neste cálculo são feitas as seguintes aproximações: as solubilidades sólidas são normalmente pequenas e considera-se o elemento puro, o intermetálico é considerado como composto estequiométrico e as densidades utilizadas são à temperatura ambiente.

Calculando-se para o eutético (Zn)- $MgZn_2$ obtêm-se 24,3% para a fração volumétrica da fase $MgZn_2$.

Na presença de proeutéticos ocorrem as seguintes morfologias: (Zn) como dendritas, $MgZn_2$ idiomorfo na forma de hexágonos ocos, e Mg_2Zn_{11} idiomorfos com forma quadrada⁽⁵⁾.

Podem-se mencionar aqui alguns resultados relativos a outros sistemas que apresentam morfologia em espiral. Minkoff e Lux^(120,121) descrevem a morfologia em espiral no eutético (Al)- $MgSi$, em que os cristais primários de Mg_2Si se apresentam na forma de "hoppers" (funis). Outra forma em espiral foi encontrada no sistema $BaNbO_6$ - $SrNbO_6$ ⁽¹²²⁾. Neste caso os proeutéticos formam espirais, e a espessura do segmento da espiral diminui para o centro da mesma, tendo sido ainda proposto que sua formação se inicia na parte externa. Não foi encontrada influência do gradiente térmico sobre a direção de crescimento da espiral e estas eram prismáticas e não piramidais, como no caso dos

eutéticos.

Sistema Al-U

O diagrama de equilíbrio⁽²⁾ da região rica em alumínio é mostrado na Figura 4. Nesta região do diagrama pode-se ressaltar o ponto eutético a 13% U e 646 °C, e o ponto peritético a 68,8% U e 732 °C. A solubilidade máxima de urânio no alumínio é de 0,06% à temperatura eutética. A tabela II apresenta as características cristalográficas e as densidades das fases presentes nesta faixa de composições.

T A B E L A - II

Características das fases do sistema Al-U *

Fase	Estrutura cristalina	Parâmetros da célula Unitária 0 (A)	Densidade (g/cm ³)
Al	Cúbica face centrada	a = 4,049	2,7
UAl ₄	Ortorrômbica	a = 4,41 b = 6,27 c = 13,71	5,7 ± 0,3
UAl ₃	Cúbica simples (tipo AuCu ₃)	a = 4,287	6,8

* ROUGH, F.A.; BAUER, A.A. - Constitution of Uranium and Thorium Alloys. BMI-1.300, 1958, p. 12.

O eutético (Al)-UAl₄ apresenta tendência para morfologia em espiral com forma de losango⁽¹⁾. Verificou-se que as estruturas de ligas de composições eutética e hipereutética apresentam dendritas de (Al) e eutético, e sempre que ocorre a fase primária UAl₄ ela apresenta-se com um envoltório da fase (Al)^(1,123). Sugeriu-se que o conceito cinético de crescimento conjunto pode ser aplicado para explicar estes fatos⁽¹⁾.

Calcularam - se as frações volumétricas das fases, do eutético (Al)- UAl_4 utilizando o valor $5,7 \text{ g/cm}^3$ para densidade do UAl_4 . Obteve - se, desta forma, a fração volumétrica de 10% para o UAl_4 .

Nas ligas de composições hipoeutéticas a fase (Al) proeutética apresenta-se como dendritas; nas composições hipereutéticas podem-se ter cristais de UAl_4 e/ou UAl_3 . Os cristais de UAl_4 apresentam-se principalmente com a forma de losangos vazados, enquanto que o UAl_3 se apresenta com forma aproximadamente quadrada, quando observados em secção plana.

Sistema Al-Th

A Figura 5 mostra parte do diagrama Al-Th⁽³⁾ que apresenta um eutético com 20,4% de Th à $630 \text{ }^\circ\text{C}$, e um peritético com 74,1% de Th à $1.120 \text{ }^\circ\text{C}$. A máxima solubilidade do tório no alumínio é de 0,8% à temperatura eutética. A tabela III apresenta as características cristalográficas e as densidades das fases presentes.

T A B E L A - III

Características das fases do sistema Al-Th *

Fase	Estrutura cristalina	Parâmetros da célula Unitária (Å)	Densidade (g/cm ³)
Al	Cúbica face centrada	$a = 4,049$	2,7
$ThAl_3$	Hexagonal	$a = 6,500$ $c = 4,626$	6,14
$ThAl_2$	Hexagonal	$a = 4,388$ $c = 4,162$	7,0

* ROUGH, F.A.; BAUER, A.A. - Constitution of Uranium and Thorium Alloys. BMI-1.300, 1958, p. 98.

Não existem trabalhos sobre as microestruturas destas ligas. O sistema Al-ThAl₃ é também citado como apresentando morfologia em espiral⁽⁴⁾. Obteve-se 14,3% de fração volumétrica para o ThAl₃, ao se fazer os cálculos para a determinação das frações volumétricas das fases, no eutético (Al)-ThAl₃.

OBJETIVOS DESTE TRABALHO

O presente trabalho tem por objetivo estudar os seguintes aspectos da transformação eutética nos eutéticos (Zn)-MgZn₂, (Al)-UAl₄, (Al)-ThAl₃:

- Verificar as estruturas de solidificação de ligas em composições próximas da eutética, principalmente quanto a sequência de solidificação e morfologias resultantes.

- Estudar aspectos da morfologia em espiral dos três eutéticos e analisar os fatores determinantes desta morfologia.

- Verificar o efeito da variação da velocidade de crescimento sobre a morfologia destes eutéticos, e analisar as variáveis que influem nas morfologias obtidas.

- Obter experimentalmente a relação de dependência da distância entre os segmentos da espiral (λ) com a velocidade de crescimento (V), para o eutético (Zn)-MgZn₂, procurando-se correlacionar com os modelos cinéticos de crescimento desenvolvidos por Jackson e Hunt⁽⁷⁶⁾ e Lesoult e Turpin⁽¹¹⁵⁾.

CAPITULO III - MATERIAIS E MÉTODOS

PROCEDIMENTO GERAL

O procedimento geral consistiu em se produzir ligas de composições conhecidas e solidificá-las unidirecionalmente, com determinados valores de V (velocidade de crescimento da interface sólido-líquido), e estudar as microestruturas e morfologias resultantes. Fundamentalmente, o processo de solidificação unidirecional consiste em deslocar o material do interior de uma zona quente, para uma zona fria, com velocidade constante. Normalmente, para a realização deste tipo de experiência, coloca-se a liga em um recipiente, que por sua vez, situa-se no interior de um forno submetido a um gradiente de temperatura. Após a fusão da liga, provoca-se um movimento relativo entre forno e o recipiente, com velocidade constante, de maneira que o gradiente de temperatura atua na liga, produzindo solidificação unidirecional.

Pode-se movimentar o recipiente ou o forno, sendo melhor deslocar o forno pois evita-se vibração no recipiente, o que pode produzir perturbação durante a solidificação. Duas são as direções de movimento mais utilizadas, a vertical e a horizontal. É mais conveniente a disposição vertical, por que nesta direção não existe corrente de convecção no líquido. Quando ocorre convecção pode-se alterar totalmente a distribuição dos elementos na frente da interface.

Quando se mantêm inalteradas as relações entre a zona quente e a zona fria, ou seja, quando o gradiente térmico não se altera, a velocidade de avanço da interface é igual à velocidade de movimentação do forno. Na realidade sabe-se que mesmo neste caso verificam-se variações de velocidades de crescimento e de gradiente térmico ao longo da amostra, principalmente junto às extremidades da mesma, onde se alteram as condições de fluxo de calor. No entanto, na região média de amostras suficientemente longas, admite-se estado estacionário, e considera-se que a velocidade de crescimento coincide com a velocidade de movimentação. Quando se deseja o gradiente térmico no líquido, é preciso proceder-se a sua determinação por análise térmica.

EQUIPAMENTO

A preparação das ligas Al-Th foi feita em cadinhos de grafita, utilizando forno de alta frequência HWG (1000 kHz) e potência máxima de 25kW

e das ligas Zn-Mg e Al-U em forno de mufla de potência 15 kW.

Para as experiências de solidificação unidirecional foi construído um equipamento com movimentação vertical do forno. A Figura 6 apresenta o seu esquema, que mostra as posições relativas do forno, refrigeração, recipiente com liga e o sistema de movimentação. A Figura 7 mostra o equipamento e suas partes componentes.

O forno e sistema de refrigeração estão sobre uma placa suporte sustentada por uma barra de aço móvel. Os eixos do forno e da barra de aço estão deslocados, de aproximadamente 20 cm. Uma rosca na extremidade inferior desta barra e uma polia, permitem o deslocamento do forno com curso de 17 cm, tanto no sentido ascendente quanto no descendente. Esta polia está ligada a um redutor, que por sua vez é acionado por um motor de velocidade variável. As conexões são feitas através de polias e correias. Com o motor permitindo variação de velocidades e ainda troca de correias e polias, obtêm-se velocidades de movimentação do forno no intervalo de 4 a 400 mm/h.

O forno consiste de um tubo central de quartzo de diâmetro 22 mm, ao redor do qual foi feito um enrolamento de fio de Kanthal que permite corrente máxima de 10 A, controlada por meio de um reostato. A temperatura do forno é mantida uniforme por meio de controladores proporcionais de tempo, ligados a um termopar cromel-alumel, colocado junto à resistência, na região central do forno. Na parte inferior do forno, tem-se um recipiente com nível de água constante, para promover maior gradiente térmico na extremidade inferior do forno. O forno é preso à placa suporte por meio de três pinos, que o mantêm acima do recipiente de refrigeração, que também é preso na placa suporte. Há uma abertura na região inferior do recipiente, coincidente com um furo na placa suporte. Esta abertura é coaxial com o eixo central do forno, para permitir a colocação do tubo que conterá a liga. Tem-se duas aberturas de saída de água no recipiente, uma inferior, por onde passará o tubo com material, e outra superior, para o nível de água constante. O tubo utilizado para conter a liga é de alumina recristalizada. Ele passa dentro do forno tubular e do recipiente com água e é fixado nas duas extremidades, por uma estrutura de aço lateral independente. Esta estrutura tem duas barras horizontais com dispositivos de fixação do tubo. A extremidade inferior do tubo é encaixada num pino de aço e há um recipiente para recolher a água que passa pela abertura inferior do recipiente de refrigeração, e na região superior ele é fixado por meio de parafusos colocados em um anel.

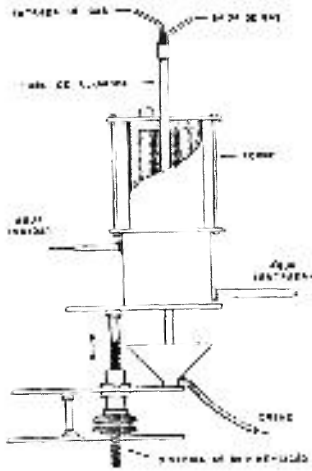


Fig. 6 - Esquema do dispositivo de solidificação unidirecional.

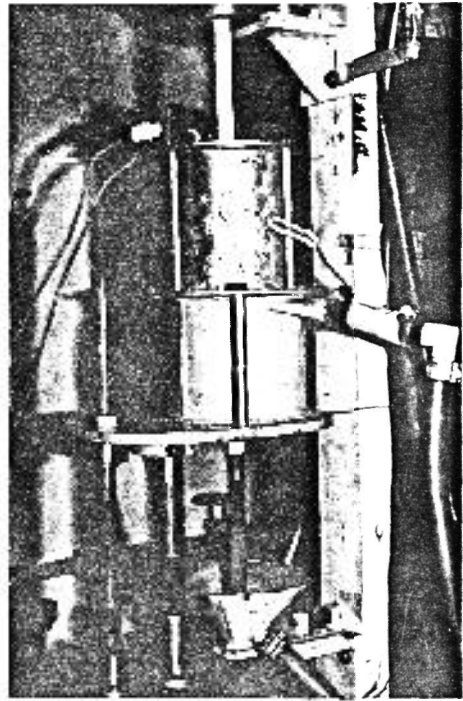


Fig. 8 - Vista parcial do equipamento de solidificação unidirecional mostrando o forno, o recipiente de água e o tubo cerâmico.

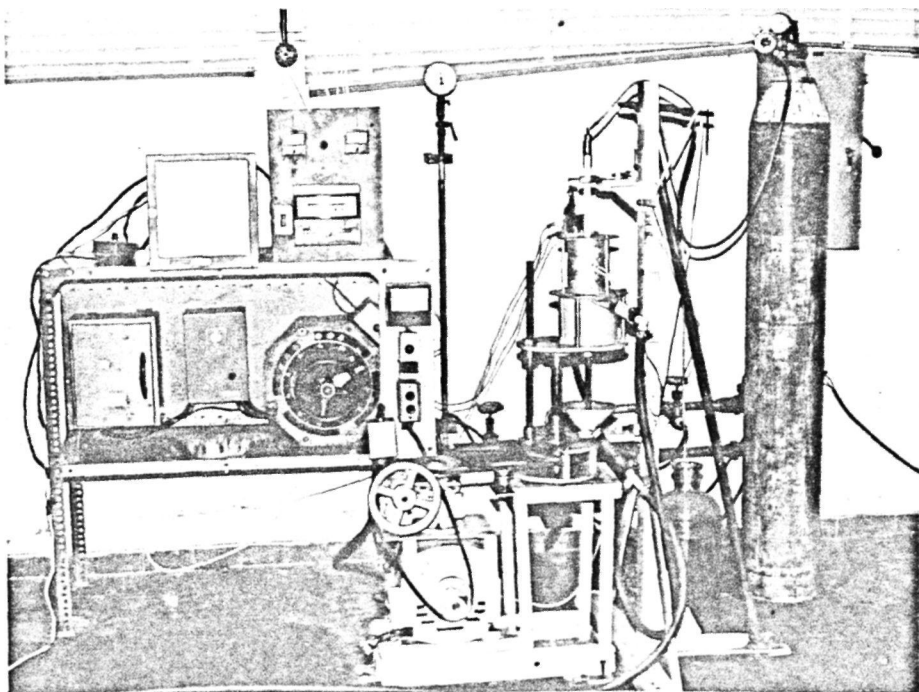


Fig. 7 - Vista geral do equipamento de solidificação unidirecional.

O encaixe inferior é totalmente vedado, e no extremo superior do tubo é colocada uma peça através da qual se faz injeção de argônio de alta pureza para evitar oxidação da amostra.

Existem possibilidades de ajuste, para que durante a movimentação do forno e recipiente de água, o tubo mantenha-se livre, sem tocar as partes que constituem os contornos das aberturas por onde passa. A Figura 8 apresenta um detalhe do equipamento, onde se observa o tubo colocado no interior do forno e do recipiente de água.

A microscopia ótica foi realizada com auxílio de um banco metalográfico MM-5 e um fotomicroscópio Zeiss, e para a microscopia eletrônica de varredura, usou-se um aparelho Cambridge S-4. Foi usado o equipamento automático analisador de imagem⁽¹²⁴⁾, microvideomat Zeiss, para determinação dos parâmetros de metalografia quantitativa. Foi também utilizado uma microsonda Cambridge M-5, para análise química localizada.

TÉCNICA EXPERIMENTAL

Preparação das Ligas

As ligas Al-U e Zn-Mg foram preparadas respectivamente, por dissolução de urânio e de magnésio metálicos em alumínio e zinco. As ligas Al-Th foram preparadas por redução de ThO_2 por alumínio líquido⁽¹²⁵⁾.

Os materiais de partida empregados foram: Zn - 99,9%, Mg - 99,9% e Al - 99,99%. O urânio metálico, foi obtido por redução de UF_4 nuclearmente puro com Mg, e posteriormente refinado a vácuo^(126,127). Deste urânio metálico tem-se análise dos elementos metálicos que totalizam cerca de 0,1%. Como se vê a pureza não é muito elevada, podendo-se esperar o mesmo das ligas Al-Th, que foram obtidas utilizando-se alumínio comercialmente puro com 99,5% de Al. É conveniente mencionar que os trabalhos sobre morfologia geralmente são efetuados utilizando-se materiais de alta pureza. Assim, existe maior tendência para estrutura celular, nas ligas acima, com maior quantidade de impurezas. Além disso, as morfologias eutéticas, destas ligas, podem ser alteradas se as condições de pureza das ligas forem modificadas.

O preparo da liga foi realizado ao ar para as ligas Zn-Mg e Al-U. Fundia-se inicialmente o metal presente em maior quantidade, adicionando-se

em seguida, progressivamente, o outro metal em fragmentos. Intermitentemente o líquido era agitado com um bastonete de grafita para se obter uma boa homogeneização. A temperatura de fusão utilizada foi de 800 °C para Al-U e 500°C para Zn-Mg, para as composições próximas do eutético. Após a homogeneização fazia-se o vazamento em lingoteiras de grafita pré-aquecidas.

Para obtenção de ligas Al-Th⁽¹²⁵⁾, fundia-se inicialmente criolita, depois adicionava-se alumínio e em seguida adicionava-se progressivamente o óxido de tório em pó, para ser reduzido na interface pelo alumínio em excesso. A operação era realizada à temperatura de aproximadamente 1.050 °C e demorava-se cerca de 30 minutos, quando se efetuava o vazamento da liga e da criolita. Não houve preocupação com os rendimentos obtidos na redução e procurou-se obter ligas de composição próxima da eutética. Após a separação da criolita da liga, esta era fundida novamente, ao ar, agora à temperatura de aproximadamente 800 °C.

A liga obtida foi sempre refundida para maior homogeneidade e os lingotes vazados tinham o diâmetro a ser utilizado na solidificação unidirecional. Os lingotes das ligas Al-U e Al-Th tinham 120 mm de comprimento e 8 mm de diâmetro aproximadamente e os de Zn-Mg tinham 90 mm e 6 mm de comprimento e diâmetro, respectivamente. As estruturas destes lingotes foram observadas metalograficamente e são apresentadas nos resultados como estruturas brutas de fusão ou de lingotes convencionais. Posteriormente era efetuada a análise química destas ligas, cuja composição média é apresentada nos resultados.

Solidificação Unidirecional

Os lingotes, preparados como descrito, eram colocados no interior do tubo cerâmico e iniciada a passagem de gás inerte. Ajustava-se a vazão de água para que o recipiente não transbordasse e ligava-se o forno para que atingisse a temperatura desejada. Após atingida a temperatura, esperava-se aproximadamente 20 minutos antes de iniciar a movimentação, para que houvesse homogeneização da temperatura do conjunto. As temperaturas utilizadas no forno foram 800 °C para as ligas Al-U e Al-Th e 470 °C para as ligas Zn-Mg.

Para as ligas Al-U e Al-Th deixava-se uma região inicial sem fundir. Nas experiências iniciais com Zn-Mg também procedeu-se desta maneira, mas foi verificado que assim não se conseguia o eutético metaestável (Zn) + MgZn₂

o que era conseguido somente quando se fundia todo o lingote. Estes fatos se r̃ao melhor discutidos posteriormente. Para facilitar a retirada e evitar con taminação por contacto com o encaixe de aço da extremidade inferior, os lin gotes de Zn-Mg eram colocados dentro de tubos de alumina com uma das extremi dades fechada, e estes por sua vez, colocados no interior do tubo cerâmico.

Admitiu-se que a velocidade de crescimento da interface era igual à velocidade de movimentação do forno. Normalmente era examinada a microes - trutura da parte média do lingote, onde é mais provavel que esta condição o corra. Por outro lado, dois fatos mostraram que esta hipótese é satisfatória: 1) houve coincidência entre o deslocamento do forno e a distância medida en tre as interfaces, de início de solidificação e de transição brusca de velo cidade (experiências com Al-U e Al-Th , onde havia uma parte inicial do lin gote sem fundir, mostraram interface de início de solidificação; o aumento brusco de velocidade após determinado deslocamento, mostrou a interface de transição de velocidade); e 2) houve igualdade de espaçamento entre os seg - mentos de espirais para o eutético (Zn)-MgZn₂, em diversas posições ao lon go do lingote.

Normalmente as experiências foram realizadas deixando-se percor rer uma certa distância (aproximadamente 6 cm) com velocidade constante, au mentando-se bruscamente a velocidade, girando manualmente a polia de movi - mentação do forno, para uma velocidade muito superior, da ordem de 25.000mm/h não constante. Assim obteve-se, em corte longitudinal do lingote, a interface de crescimento bem delineada, no instante da mudança brusca de velocidade. Nos resultados de solidificação unidirecional (micrografias), indica - se a velocidade de crescimento utilizada. Quando se mostra estrutura de transi - ção correspondente a mudança brusca de velocidade, apresenta-se somente a velocidade de crescimento da região solidificada com velocidade constante.

Ensaaios

Foram sempre efetuados exames macroscópicos após um ligeiro lixa - mento superficial e ataque, para observar o efeito de direcionalidade e as posições de interesse nos lingotes solidificados unidirecionalmente. As li - gas de alumínio foram atacadas por solução aquosa de NaOH a 5% e as ligas de Zn por ácido clorídrico diluido.

Os lingotes refundidos e de solidificação unidirecional foram exa

minados por microscopia ótica. Os lingotes eram seccionados, extraídos corpos de prova que eram embutidos em baquelite; seguia-se lixamento mecânico úmido, em lixas de carboneto de silício nºs 180, 320, 400 e 600 e polimento com pasta de diamante de 6 μ e 1 μ . Esta sequência foi adotada em todas as ligas. Para as ligas de alumínio, procedia-se a um polimento final com óxido de magnésio (1 μ). As observações das microestruturas das ligas de alumínio foram realizadas após ataque por solução de ácido fluorídrico a 1%, e das ligas de Zn por nital a 2%.

Alguns corpos de prova de liga Al-U foram polidos eletroliticamente em solução com a seguinte composição volumétrica:

ácido perclórico - 20Z
alcool etílico - 70Z
etileno glicol - 10Z

Efetuarão-se determinações do espaçamento (distância) entre os segmentos de espiral, no eutético Zn-MgZn₂, que apresentou morfologia em espiral regular. A distância entre os segmentos da espiral (espaçamento entre as espiras) é a distância entre duas espiras sucessivas de uma das fases, medida entre centros. Estas medidas foram realizadas nas seções transversais à direção de crescimento da solidificação unidirecional por meio de dois métodos. No primeiro, as determinações foram feitas diretamente através de imagem projetada, medindo-se as distâncias entre os centros de uma fase, em direções perpendiculares aos segmentos. Foram assim feitas medidas para todas as direções dos segmentos da espiral. Em cada amostra eram medidos 81 conjuntos de segmentos de espirais. No segundo método, mediam-se com auxílio do microvideomat, as distâncias entre os centros dos segmentos das espirais, mas em direções ao acaso. Neste caso as medidas eram realizadas também em regiões com estruturas menos regulares. Por este método foram realizadas medidas em 100 campos diferentes, obtendo-se um valor médio mais preciso, apesar do grande desvio padrão, pois as direções de medida eram quaisquer.

As observações por microscopia eletrônica de varredura, foram feitas em amostras atacadas seletivamente, ou seja, dissolução de uma fase permanecendo a outra inalterada. Estas observações foram realizadas nas ligas Al-U e Al-Th, atacadas por solução aquosa de NaOH a 5%, à temperatura de 70 °C. Os tempos de ataque variaram de 3 a 20 minutos. Obteve-se assim um ataque preferencial do alumínio, ficando inalteradas as fases UAl₄ e ThAl₃.

Determinaram-se ainda por microsonda, as composições do eutético obtido nas ligas Zn-Mg, utilizando tensão de 30 kV. Estas composições foram determinadas também em ligas com estruturas não eutéticas, nas regiões entre as fases primárias. Foram realizadas contagens de raio X de $Zn-K_{\alpha}$ e $Mg-K_{\alpha}$ em uma área de $15 \times 15 \mu m$ para obter uma média das duas fases presentes. Foram feitas medidas em 10 posições diferentes e 5 contagens de 10 segundos em cada posição. Como o interesse era verificar a variação relativa entre as composições obtidas, não houve a preocupação de se recorrer aos fatores de correção. As determinações foram realizadas nas mesmas condições de corrente do feixe eletrônico e comparadas entre si.

CAPITULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

LIGA Zn-Mg - RESULTADOS

Apresentam-se inicialmente as microestruturas de ligas Zn-Mg de composições próximas da eutética no estado bruto de fusão. Estas estruturas foram obtidas em pequenos lingotes de 6 mm de diâmetro por 90 mm de comprimento (figuras 9 a 18). Verificou-se a presença dos dois eutéticos possíveis neste sistema para ligas ricas em Zn, ou seja eutético (Zn)-Mg₂Zn₁₁, de equilíbrio, e o eutético metaestável (Zn)-MgZn₂.

Nas ligas hipoeutéticas, com menos de 3% de Mg, verificou-se a presença de dendritas de (Zn) (solução sólida de magnésio em zinco) e eutético interdendrítico. Na liga com 2% de Mg observou - se somente o eutético (Zn)-MgZn₂. A Figura 9 apresenta a micrografia desta liga, onde se nota a tendência para o crescimento das fases do eutético em várias direções.

Quando se aumentou a proporção de magnésio na liga, obtiveram-se no mesmo lingote os dois eutéticos, e menor quantidade de dendritas de (Zn) como mostra a Figura 10. Há maior quantidade de eutético (Zn)-MgZn₂, junto à superfície lateral do lingote, e em direção ao centro cresce a proporção de eutético (Zn)-Mg₂Zn₁₁. Observa-se assim o eutético de não equilíbrio disperso numa matriz de eutético de equilíbrio. Verifica-se também, nesta figura, que o eutético (Zn)-MgZn₂, localizado mais ao centro do lingote, está quase sempre associado a dendritas de (Zn).

A Figura 11 apresenta com maior ampliação detalhe de região, constituida somente por dendritas de (Zn) e eutético (Zn)-MgZn₂, mostrando contornos bem definidos entre os grãos eutéticos. As Figuras 12,13 e 14 mostram aspectos da região mais ao centro do lingote, onde se tem os dois eutéticos, estando o eutético (Zn)-MgZn₂ como grãos isolados. Estas figuras apresentam a diferença entre os dois eutéticos e o desenvolvimento em espiral do eutético (Zn)-MgZn₂. A Figura 12 apresenta uma espiral desenvolvida, com morfologia hexagonal, e outro grão eutético com forma externa hexagonal. Encontrou - se com frequência, nestes lingotes, contornos de grão com formas idênticas a da espiral do eutético. As Figuras 13 e 14 apresentam secções de corte do eutético (Zn)-MgZn₂, mais próximas da longitudinal, podendo se observar como se desenvolve a espiral e a sua frente de crescimento.

Fig. 9 - Microestrutura da Liga Zn-2,0%Mg hipoeutética. Estrutura dendrítica de (Zn) e eutético (Zn)-MgZn₂ interdendrítico. Ataque: Nital. Aumento: 1.500X.

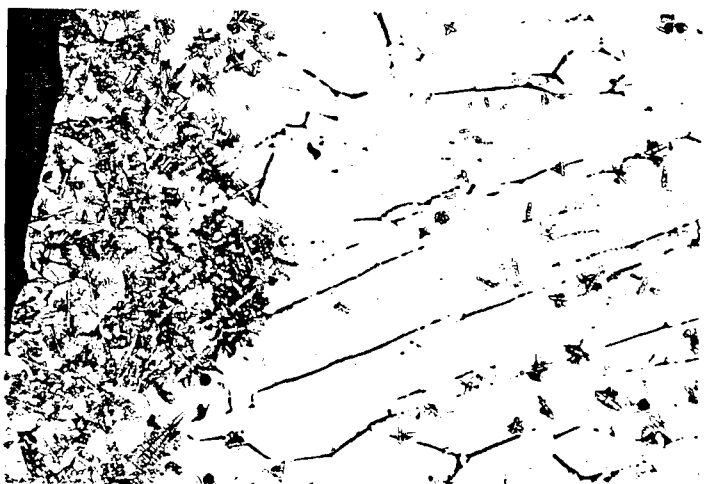


Fig. 10 - Estrutura de lingote da Liga Zn-2,8%Mg, junto a sua superfície. A região escura delimita o contorno do lingote. Dendritas da fase (Zn) e os eutéticos (Zn)-MgZn₂ e (Zn) Mg₂Zn₁₁ mais claro. Ataque: Nital. Aumento: 90X.

Fig. 11 - Microestrutura da Liga Zn-2,8%Mg, hipoeutética. Detalhe região apresentada na fig. 10, com dendritas de fase (Zn) e eutético (Zn)-MgZn₂. Ataque: Nital. Aumento: 750X.



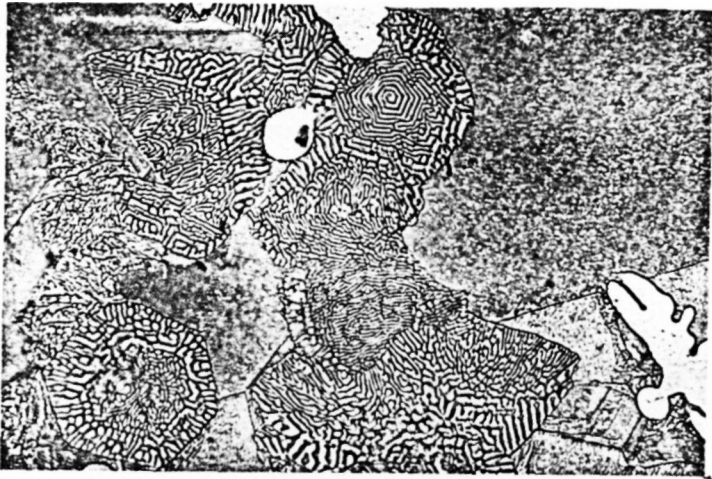


Fig. 12 - Liga Zn-2,8%Mg. Região de lingote obtido por solidificação convencional mostrando eutético (Zn)-Mg₂Zn₁₁ e eutético (Zn)-MgZn₂ com morfologia em espiral. Ataque: Nital Aumento: 750X.

Fig. 13 - Estrutura de liga Zn-2,8%Mg. Eutético (Zn)-MgZn₂ com dendrita de (Zn) no seu interior e eutético (Zn)-Mg₂Zn₁₁. Os contornos entre os dois eutéticos definem a frente de crescimento do eutético (Zn)-MgZn₂. Ataque: Nital. Aumento: 900X.

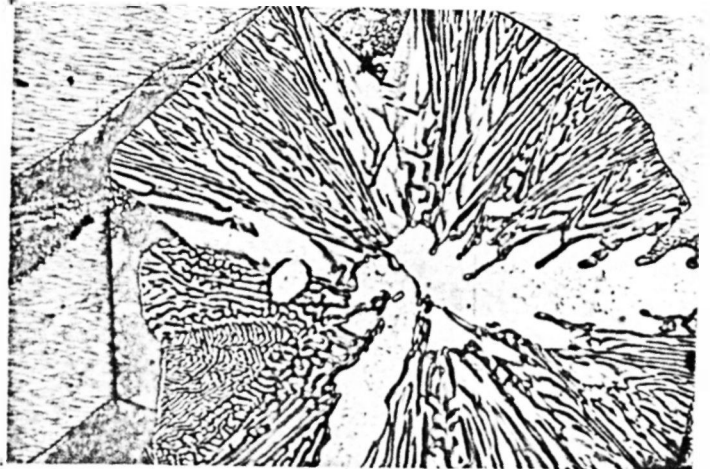


Fig. 14 - Outro aspecto semelhante ao apresentado na Fig. 13. Eutético (Zn)-MgZn₂ dendritas de (Zn) e eutético (Zn)-Mg₂Zn₁₁. Liga Zn-2,8%Mg. Ataque: Nital. Aumento: 1.200X.

A morfologia do eutético (Zn)-Mg₂Zn₁₁ não está bem definida nas micrografias apresentadas. Conforme a Figura 15, este eutético apresenta - se quase sempre na forma de espinha de peixe.

Nenhum dos lingotes estudados apresentou estrutura exclusivamente eutética. Notou-se sempre a presença de constituintes proeutéticos, seja como dendritas de (Zn) em ligas com menos de 3% de Mg, seja como partículas idiomorfas de MgZn₂ para maiores teores de Mg.

As ligas hipereutéticas apresentaram os dois eutéticos e partículas proeutéticas de MgZn₂. Notou-se, nestas ligas uma tendência para localização do eutético (Zn)-MgZn₂ mais na superfície do lingote. A Figura 16 apresenta uma região do lingote onde se observam os dois eutéticos e partículas de MgZn₂, proeutéticas, que apresentam, em sua maioria, formas hexagonais vazadas. O eutético (Zn)-Mg₂Zn₁₁ parece não ter nenhuma relação com o proeutético, enquanto que o eutético (Zn)-MgZn₂ parece ter-se nucleado no proeutético, observando-se a formação de um pequeno halo de (Zn) em torno do mesmo. Este fato também pode ser observado na Figura 17, onde se nota a relação entre proeutéticos e eutéticos, podendo-se notar, em algumas regiões, o contorno externo hexagonal, do eutético (Zn)-MgZn₂, com a mesma forma do proeutético que ocupa a posição central do hexágono. Na Figura 18 pode-se observar as morfologias do proeutético MgZn₂, com suas formas hexagonais, bem como formas retangulares, com falhas triangulares nas extremidades. Assim, parece que a forma do MgZn₂ proeutético é prismática hexagonal com vazios nas extremidades, e as formas retangulares observadas correspondem à corte dos pris - mas hexagonais.

Nas experiências de solidificação unidirecional foram utilizadas as ligas de composição mais próximas da eutética. As estruturas com eutético (Zn)- MgZn₂ apresentaram fase proeutética, exceto a liga hipereutética que forneceu estrutura totalmente eutética quando se utilizou baixa velocidade de crescimento (4 mm/h). As figuras 19 a 35 apresentam as estruturas de soli - dificação unidirecional.

Nas experiências iniciais, obteve-se somente o eutético (Zn)-Mg₂Zn₁₁ independentemente da composição inicial da liga e da velocidade de crescimento. A morfologia obtida do eutético (Zn)-Mg₂Zn₁₁ é fibrosa, com fibras de (Zn) numa matriz de Mg₂Zn₁₁. Verificou-se, também, subestrutura celular, com degeneração das fibras para o contorno das células. As Figuras 19 e 20 apre -

Fig. 15 - Morfologia do eutético (Zn)- Mg_2Zn_{11} . Liga Zn-2,8%Mg. Ataque: Nital. Aumento: 1.500X

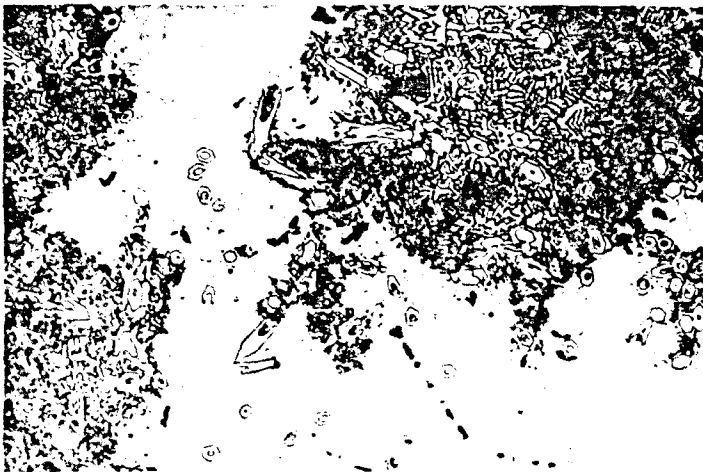
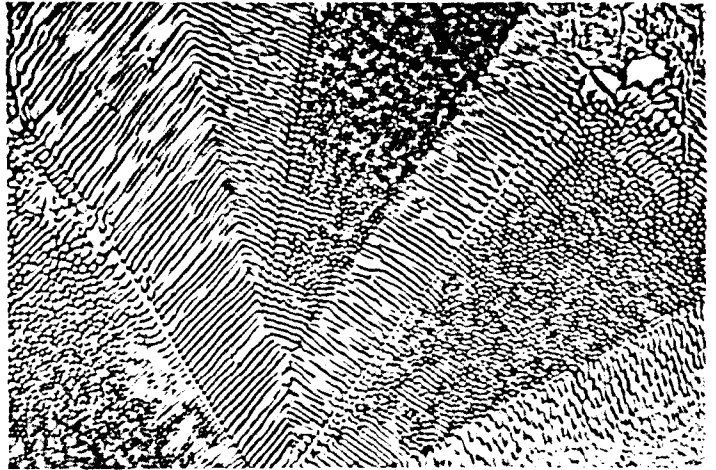


Fig. 16 - Microestrutura da Liga Zn-3,2%Mg, hipoeutética. Partículas primárias de $MgZn_2$, eutético (Zn)- Mg_2Zn_{11} e eutético (Zn)- $MgZn_2$, que se apresenta mais escuro. Ataque: Nital. Aumento: 300X.

Fig. 17 - Microestrutura de outra região da Liga Zn-3,2%Mg. Fase proeutética $MgZn_2$, eutético (Zn)- $MgZn_2$ e eutético (Zn)- Mg_2Zn_{11} . Verifica-se a morfologia hexagonal da fase $MgZn_2$. Liga Zn-3,2%Mg. Ataque: Nital. Aumento: 500X.



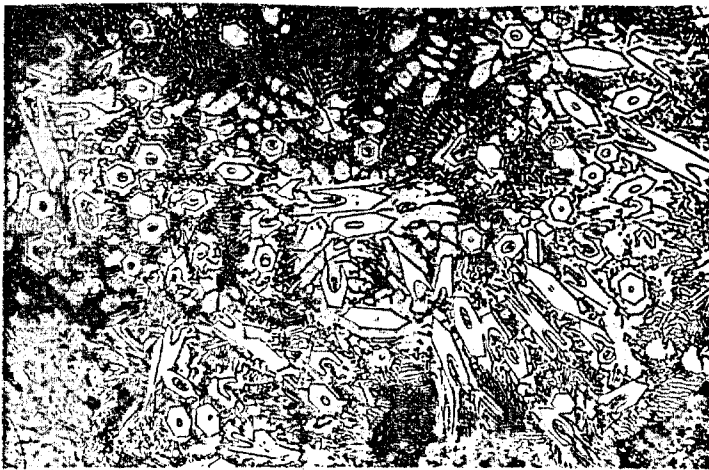


Fig. 18 - Microestrutura de região do lingote com eutético (Zn)-MgZn₂ e fase proeutética. Notam-se as formas dos proeutéticos, normalmente envolvidas por uma pequena camada da fase (Zn). Liga Zn-3,2%Mg. Ataque: Nital. Aumento: 550X.

Fig. 19 - Secção transversal do lingote obtido em solidificação unidirecional, com eutético (Zn)-Mg₂Zn₁₁, mostrando a subestrutura celular e arranjo das fases no interior das células. V = 8 mm/h. Liga Zn-2,8%Mg. Ataque: Nital. Aumento: 150X.

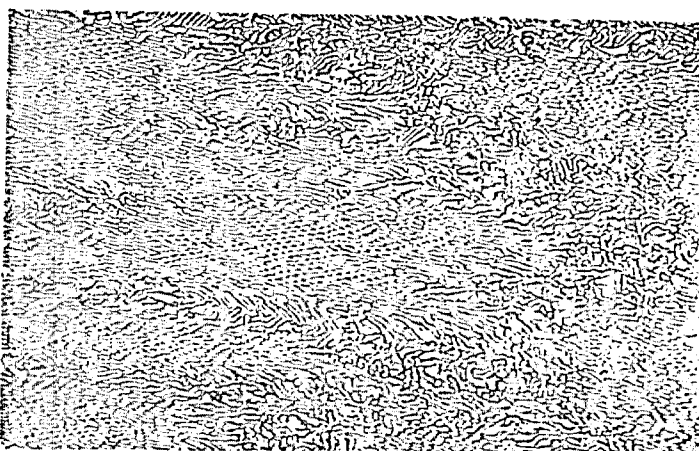
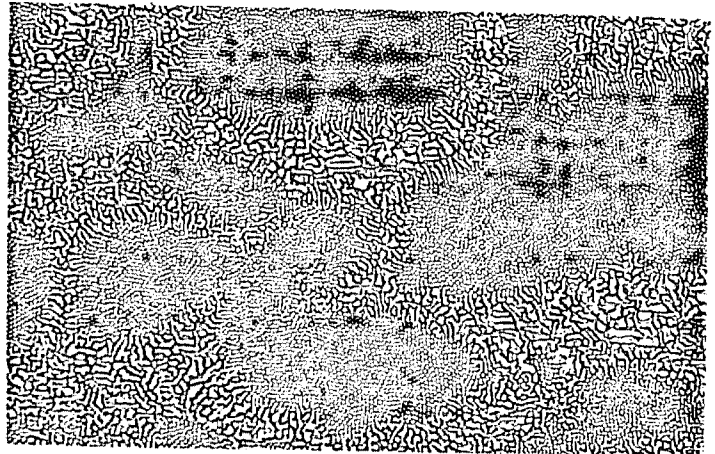


Fig. 20 - Secção longitudinal do lingote obtido em solidificação unidirecional com eutético (Zn)-Mg₂Zn₁₁. V = 8 mm/h. Liga Zn-2,8%Mg. Ataque: Nital. Aumento: 120X. Mesmo lingote da Fig. 19.

sentam respectivamente as secções transversais e longitudinais do eutético (Zn)- Mg_2Zn_{11} . A morfologia do eutético (Zn)- Mg_2Zn_{11} se manteve para outras velocidades de crescimento (4 a 50 mm/h).

Com a intenção de estudar-se o eutético (Zn)- $MgZn_2$, procurou-se uma maneira de obtê-lo. Verificou-se que isto era possível e sempre ocorria o eutético (Zn)- $MgZn_2$ quando a parte inicial do lingote era toda fundida (nas experiências iniciais deixava-se parte do lingote sem fundir). Após esta verificação, este procedimento passou a ser utilizado. Apesar de se obter o eutético (Zn)- $MgZn_2$, nas menores velocidades ensaiadas, tinha-se em algumas experiências, uma alteração do eutético (Zn)- $MgZn_2$ para eutético (Zn)- Mg_2Zn_{11} durante o crescimento. A Figura 21 apresenta uma alteração no crescimento com variação de estrutura com dendritas de (Zn) e eutético (Zn)- $MgZn_2$ para estrutura com eutético (Zn)- Mg_2Zn_{11} . Também nestas baixas velocidades de crescimento verificou-se uma estrutura como a da Figura 22. A região correspondente ao proeutético tem morfologia do $MgZn_2$ e apresenta duas fases. O eutético não mostra morfologia espiral característica, mas apresenta as direções de crescimento da fase $MgZn_2$ no eutético. Verifica-se ainda continuidade entre uma das fases do eutético e a fase da parte externa da região correspondente ao proeutético. Acredita-se que a estrutura da figura 22 seja consequência de transformação ocorrida no estado sólido, da fase $MgZn_2$ para a fase de equilíbrio Mg_2Zn_{11} , com transformação total do eutético e parcial do proeutético.

As figuras seguintes mostram as estruturas com o eutético (Zn)- $MgZn_2$. A Figura 23 apresenta a secção longitudinal de um lingote de composição hipoeutética, onde se aumentou bruscamente a velocidade de movimentação do sistema para uma velocidade muito superior. Pode-se verificar a orientação da estrutura correspondente à região de velocidade constante e a transição ocorrida ao se aumentar a velocidade de crescimento. Na região de velocidade não controlada a estrutura não é orientada. Estas ligas hipoeutéticas apresentaram dendritas de (Zn) e eutético. O alinhamento das dendritas diminuiu com maiores velocidades de crescimento. Verificou-se que junto das dendritas de (Zn) há interferência na morfologia do eutético (Zn)- $MgZn_2$. O eutético é orientado e a morfologia é espiral em regiões onde não há influência das dendritas. As Figuras 24 e 25 mostram secções transversal e longitudinal, onde se observa a influência das dendritas presentes sobre o eutético. Verifica-se que junto das dendritas o eutético é irregular. O alinhamento do eutético interdendrítico é também observado nas Figuras 26 e 27 que mostram estrutura de liga hipoeutética em secção transversal à direção de crescimento. Pode-se ver

Fig. 21 - Secção longitudinal de lingote de solidificação unidirecional apresentando variação de estrutura, obtida em baixa velocidade de crescimento. Alteração de estrutura com dendritas da fase (Zn) e eutético (Zn)- $MgZn_2$ para estrutura com eutético (Zn)- Mg_2Zn_{11} . Nota-se a interface de transição entre os dois eutéticos e o avanço das dendritas em relação a esta interface. $V = 8 \text{ mm/h}$. Liga Zn-2,8%Mg. Ataque: Nital, Aumento: 40X.

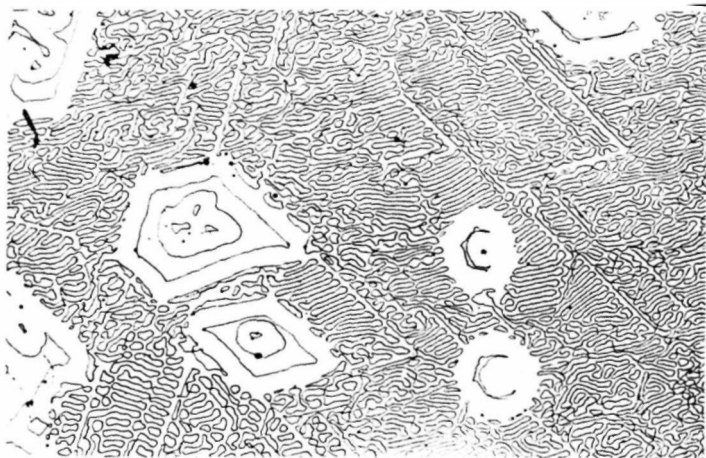
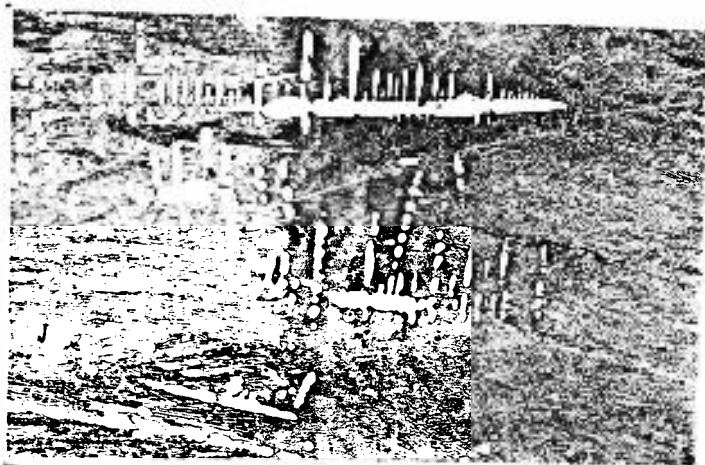
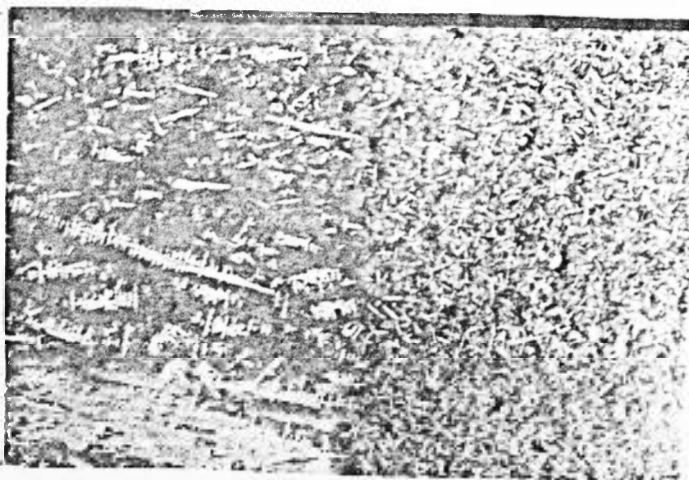


Fig. 22 - Estrutura de liga Zn-3,2%Mg, obtida em secção transversal de lingote de solidificação unidirecional, com baixa velocidade de solidificação. Estrutura devida à transformação no estado sólido da fase $MgZn_2$ para a fase Mg_2Zn_{11} , de equilíbrio. Observa-se duas fases nas regiões correspondentes ao proeutético, e continuidade de uma das fases do eutético com a camada externa do proeutético. $V = 4 \text{ mm/h}$. Ataque: Nital Aumento: 200X.

Fig. 23 - Secção longitudinal do lingote de liga hipoeutética Zn-2,8%Mg solidificação unidirecionalmente. Transição correspondente a mudança brusca de velocidade, para velocidades muito superior, não controlada. Dendritas de (Zn) e eutético (Zn)- $MgZn_2$. Nota-se a orientação da estrutura na região de velocidade constante, e que a estrutura é mais fina e sem orientação após a transição. Velocidade de crescimento anterior a alteração: $V = 14 \text{ mm/h}$. Ataque: Nital. Aumento: 8X.



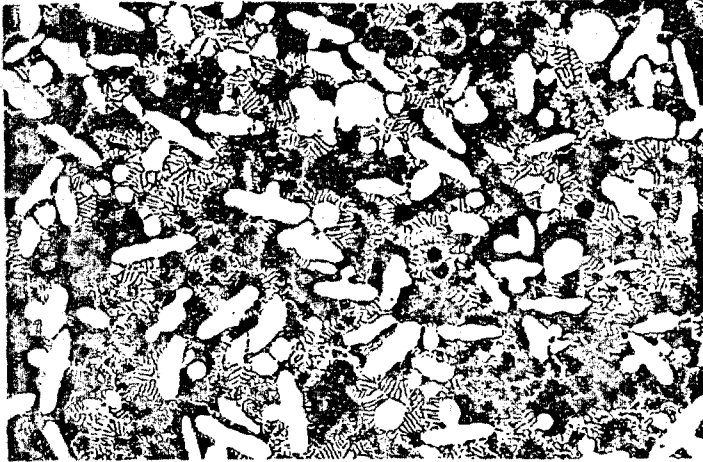


Fig. 24 - Microestrutura da secção transversal de lingote da Liga hipoeutética, em solidificação unidireccional. Observa-se as dendritas de (Zn) e eutético (Zn)-MgZn₂. V = 20 mm/h. Liga Zn-2,5%Mg. Ataque: Nital. Aumento: 120X.

Fig. 25 - Secção longitudinal à solidificação unidireccional da Liga hipoeutética Zn-2,8%Mg. Dendritas de (Zn) e eutético (Zn)-MgZn₂. Pode-se verificar a influência das dendritas de (Zn) sobre a morfologia do eutético (Zn)-MgZn₂. V = 20 mm/h. Ataque: Nital. Aumento: 60X. Morfologia irregular do eutético junto às dendritas.



Fig. 26 - Secção transversal à direcção de solidificação unidireccional. Dendritas de (Zn) e eutético (Zn)-MgZn₂ com morfologia espiral. V = 50 mm/h. Liga Zn-2,8%Mg. Ataque: Nital. Aumento: 500X

que as espirais regulares são bastante simétricas, indicando que são realmente cortes transversais ao eixo da pirâmide da espiral.

Verifica-se nestas figuras, que o eutético (Zn)-MgZn₂ interdendrítico se apresenta em espirais hexagonais regulares, sendo que na periferia, estas tornam-se descontínuas e menos regulares, guardando no entanto, a mesma tendência. Em algumas regiões não são formadas espirais, mas as fases mostram tendência de crescimento nas mesmas direções da espiral. Além disso, nota-se também a formação de arranjos semelhantes ao da estrutura celular, mostrada na figura 27. Tem-se no centro da célula formas hexagonais, com perda desta regularidade para a periferia, e tem-se estrutura irregular e espessamento das fases nos contornos.

As ligas hipereutéticas apresentaram MgZn₂ proeutético, que se concentra nas regiões laterais dos lingotes. Verificou-se também, uma interferência do proeutético na morfologia do eutético. Não se notou interferência da direção do gradiente térmico sobre a forma do MgZn₂ proeutético, ou seja, a solidificação unidirecional não provocou alinhamento no MgZn₂ proeutético. Este fato deve-se à solidificação do proeutético na frente da interface de crescimento, tendo liberdade para crescer em todas as direções. Qualquer das secções observadas mostrou partículas de MgZn₂, na maioria das vezes com formas hexagonais e algumas apresentando tendência para o crescimento em espiral. As Figuras 28 e 29 mostram as secções transversal e longitudinal, com relação à direção de solidificação, onde pode se observar as formas descritas do MgZn₂ proeutético. Observa-se a influência do proeutético sobre o eutético, e que a fase (Zn) envolve o proeutético MgZn₂ somente em alguns locais.

O eutético (Zn)-MgZn₂ apresentou morfologia em espiral em todas as velocidades de crescimento utilizadas. As Figuras 30 e 31 mostram aspectos de cortes longitudinais e transversais do eutético, e as Figuras 32 e 33 apresentam aspectos, de espirais isoladas, com maior ampliação. Observam-se somente espirais divergentes no sentido de crescimento. Estas figuras mostram que a espiral cresce como uma pirâmide invertida de base hexagonal e as secções transversais mostram o arranjo espiral entre as fases, com irregularidades nas laterais. Notaram-se também espirais pentagonais e em forma de losango. A Figura 31 mostra estrutura celular. Notou-se ainda uma tendência de diminuição do número de espiras com o decréscimo da velocidade de crescimento, apresentando em alguns casos, somente as direções de crescimento da espiral, sem o desenvolvimento de espirais regulares.

Fig. 27 - Secção transversal de lingote de liga Zn-2,8%Mg hipoeutética, em solidificação unidirecional. Subestrutura celular do eutético. V = 50 mm/h. Ataque: Nital. Aumento: 500X.

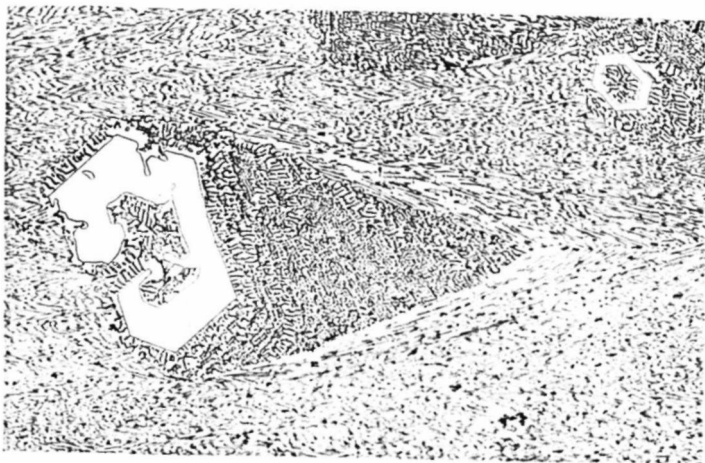
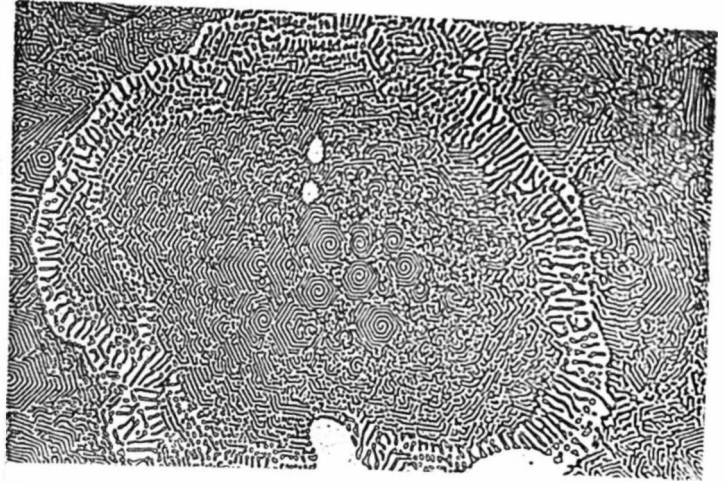


Fig. 28 - Secção longitudinal à direção de crescimento, em solidificação unidirecional, apresentando a morfologia da fase proeutética $MgZn_2$. V = 30 mm/h. Liga Zn-3,2%Mg. Ataque: Nital. Aumento: 180X.

Fig. 29 - Morfologia da fase proeutética $MgZn_2$, em secção transversal à direção de crescimento. V = 30 mm/h. Liga Zn-3,2%Mg. Ataque: Nital. Aumento: 150X.



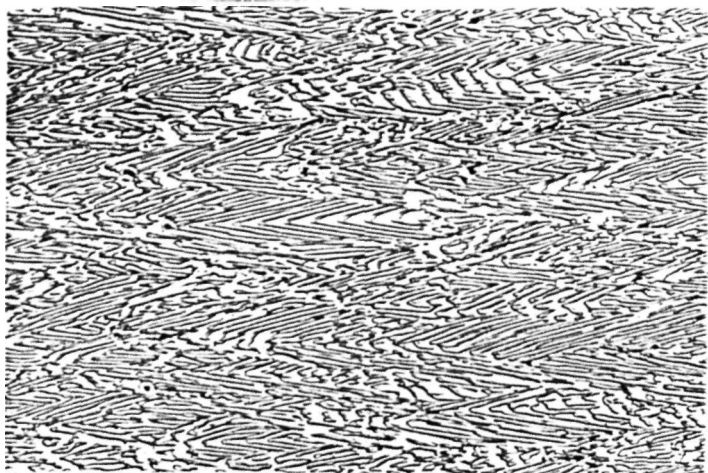


Fig. 30 - Secção longitudinal de lingote com eutético (Zn)-MgZn₂ em solidificação unidirecional. V = 30 mm/h. Liga Zn-3,2%Mg. Ataque: Nital. Aumento: 350X.

Fig. 31 - Secção transversal à direção de crescimento da estrutura eutética. Eutético (Zn)-MgZn₂ com morfologia em espiral. V = 50 mm/h. Liga Zn-3,2%Mg. Ataque: Nital. Aumento: 350X.

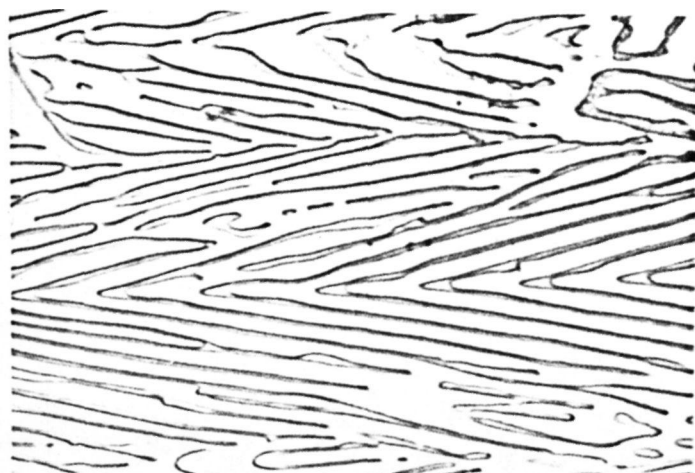
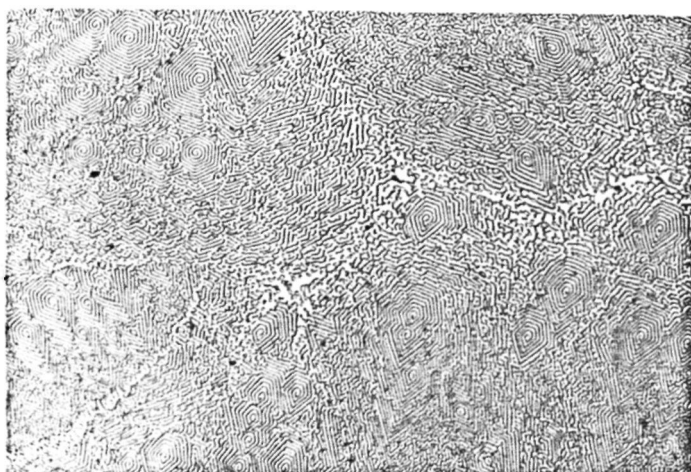


Fig. 32 - Secção longitudinal à direção de crescimento de uma espiral eutética, mostrando o ângulo de abertura. V = 30 mm/h. Ataque: Nital. Aumento: 1500X

Fig. 33 - Secção transversal de uma espiral do eutético (Zn)-MgZn₂, mostrando degeneração da estrutura na sua periferia. V = 50 mm/h. Ataque Nital. Aumento: 1.600X.

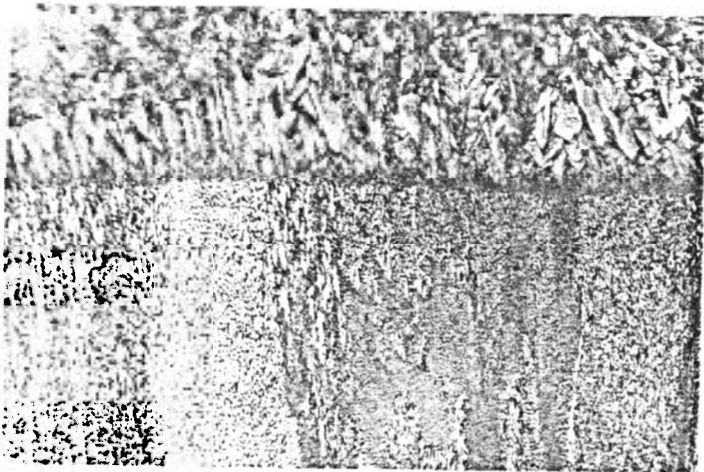
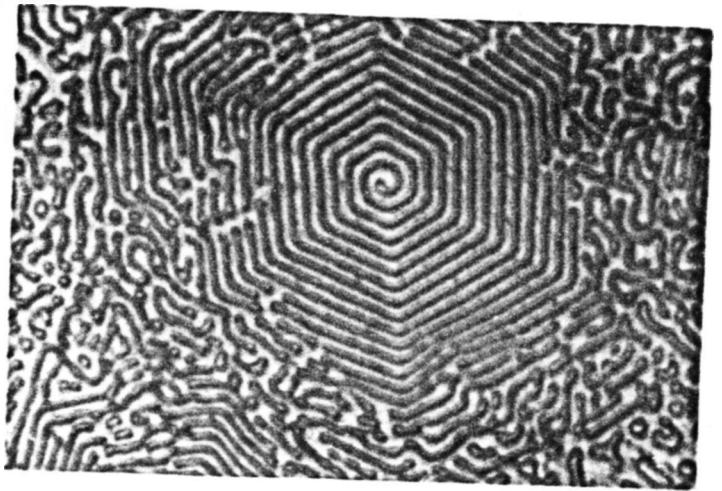
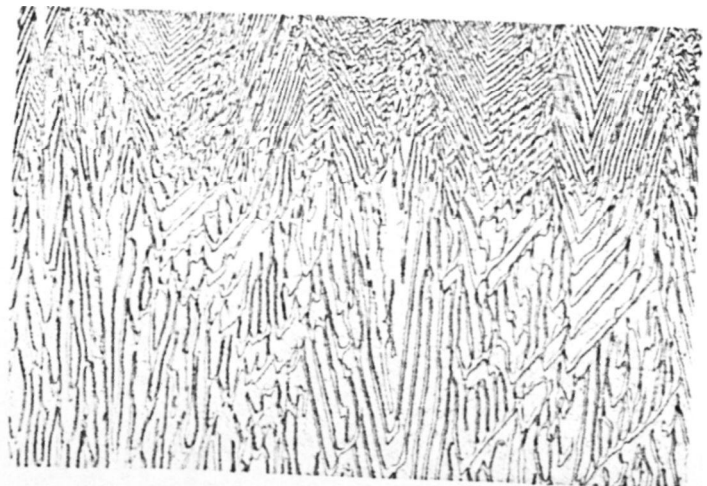


Fig. 34 - Variação de estrutura ao se aumentar bruscamente a velocidade de crescimento em solidificação unidirecional. Velocidade anterior à alteração: 50 mm/h. Liga Zn-3,2%Mg. Ataque: Nital. Aumento: 20X. Interface plana de crescimento.

Fig. 35 - Detalhe da Fig. 34, mostrando a variação de espessura das fases e a ramificação. Velocidade anterior à alteração: 50 mm/h. Liga Zn-3,2%Mg. Ataque: Nital. Aumento: 350X.



Obteve-se a forma da interface de crescimento por meio de mudança brusca de velocidade de movimentação do sistema. As Figuras 34 e 35 mostram a mudança de estrutura obtida com esta variação de velocidade. A Figura 34 mostra que a interface de crescimento é plana observando-se a transição de estrutura eutética grosseira para outra mais fina. A Figura 35 apresenta detalhe de uma região que apresentou esta variação, onde se pode observar ramificação das fases, junto à interface de transição.

Polimentos sucessivos de secções transversais, e controle da espessura retirada, permitiram avaliar o ângulo de abertura do desenvolvimento piramidal das espirais. A espessura da camada retirada foi obtida medindo-se o comprimento da diagonal de indentação Knoop. O produto da distância entre os segmentos da espiral pelo número de revoluções da extremidade interna da espiral, fornece a abertura da pirâmide correspondente à espessura da camada retirada. Este método é o mesmo utilizado por Fullmann e Wood⁽⁶⁾. A tabela IV mostra os ângulos de abertura obtidos. Utiliza-se no cálculo do ângulo de abertura a média das distâncias entre os segmentos das espirais apresentadas na tabela V. Da tabela IV verifica-se que o valor médio do ângulo de abertura das pirâmides é bastante próximo do valor 179, obtido por Fullmann e Wood⁽⁶⁾.

Também foram determinadas as distâncias entre as espirais medidas de centro a centro de cada fase, nas secções transversais, nas diversas velocidades de crescimento utilizadas. Foram utilizadas dois métodos de medida, um manual, medindo-se a distância perpendicularmente aos segmentos de espiral nas espirais regulares, e outro, automático, com medidas em direcções quaisquer, medindo-se também estruturas menos regulares do eutético. Apresentam-se na tabela V, os valores médios das distâncias entre os segmentos das espirais, obtidas pelos dois métodos, a relação entre os mesmos, e o desvio padrão para o método manual, para as ligas solidificadas unidirecionalmente.

Verifica-se nesta tabela que os valores encontrados para a relação λ_1/λ_2 são bastante próximos do valor teórico $\sqrt{2} = 1,57$, mostrando que os resultados obtidos pelos dois métodos são comparáveis.

A Figura 36 é a representação dos valores de $\log \lambda$ em função de $\log V$, sendo λ as médias obtidas pelo método automático. Verifica-se que para as ligas hipoeutéticas há uma diminuição da distância entre as espirais com aumento de velocidade de crescimento. Traçando-se por estes pontos, das

TABELA - IV

Ângulos de abertura da morfologia espiral do eutético (Zn)-MgZn₂

nº da espiral	Distância entre os segmentos da espiral λ (μ)	Espessura da camada retirada (μ)	Nº de revoluções do centro de espiral	Ângulo de abertura calculado ($^{\circ}$)
1	1,16	1,3	0,22	22
1	1,16	8,1	1,22	21
2	1,16	4,8	0,67	18
2	1,16	7,6	1,11	19
3	1,16	6,7	0,90	18
4	1,16	2,8	0,44	21
4	1,16	8,0	1,00	17
5	2,05	10,3	0,65	15
6	2,05	11,6	0,76	15

ligas hipoeutéticas, uma reta ajustada por regressão linear, obtêm-se uma reta com coeficiente angular de 0,41. Também para as ligas hipereutéticas há um aumento de espessura com diminuição da velocidade de crescimento. Deve-se destacar a diferença marcante entre as distâncias entre as espirais das ligas hipoeutéticas e hipereutéticas na mesma velocidade de 8 mm/h, bem como encontrar-se valores próximos de λ para ligas de composições diferentes e velocidades de crescimento também diferentes.

Estas ligas têm composições iniciais diferentes, e pela teoria de crescimento eutético a composição do eutético varia em função da composição inicial, C_0 , do gradiente de temperatura G e da velocidade de crescimento da interface V . Por esta razão foram também determinadas com microsonda composições do eutético obtido. Escolheram-se amostras que representam composições e velocidades de crescimento diferentes. Não houve preocupação de corre

TABELA - V

Medida de espaçamentos entre segmentos de espirais (λ)

Composição inicial da liga (Z Mg)	Estrutura	Velocidade de crescimento (mm/h)	Medida λ_1 método automático (μ)	Medida λ_2 método manual (μ)	Desvio padrão método manual (μ)	Relação λ_1/λ_2		
2,7	Dendritas de (Zn) e eutético	8	4,76	3,19	0,37	1,49		
		14	3,47	2,05	0,23	1,69		
		20	2,47	1,50	0,18	1,65		
		20	2,86	2,05	0,32	1,40		
		50	2,02	1,16	0,11	1,74		
		50	1,94	1,27	0,12	1,53		
		50	2,21	1,32	0,15	1,67		
		100	1,61	1,03	0,12	1,56		
		3,2	MgZn2 primário e eutético	8	2,77	1,66	0,11	1,67
				30	2,25			
50	1,96			1,34	0,16	1,46		
50			1,30	0,23				
3,2	eutética	4	4,45					

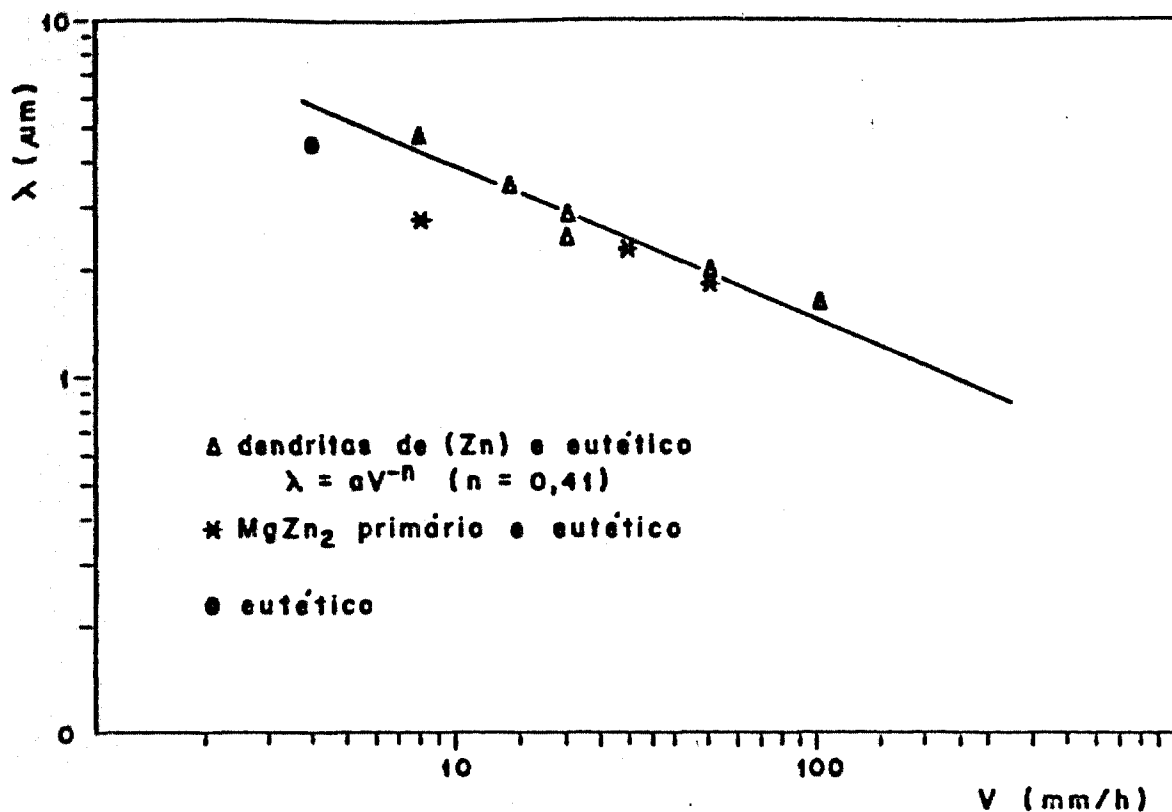


Fig. 36 - Distância entre os segmentos das espirais do eutético (Zn)- MgZn_2 (λ) em função da velocidade de crescimento (V).

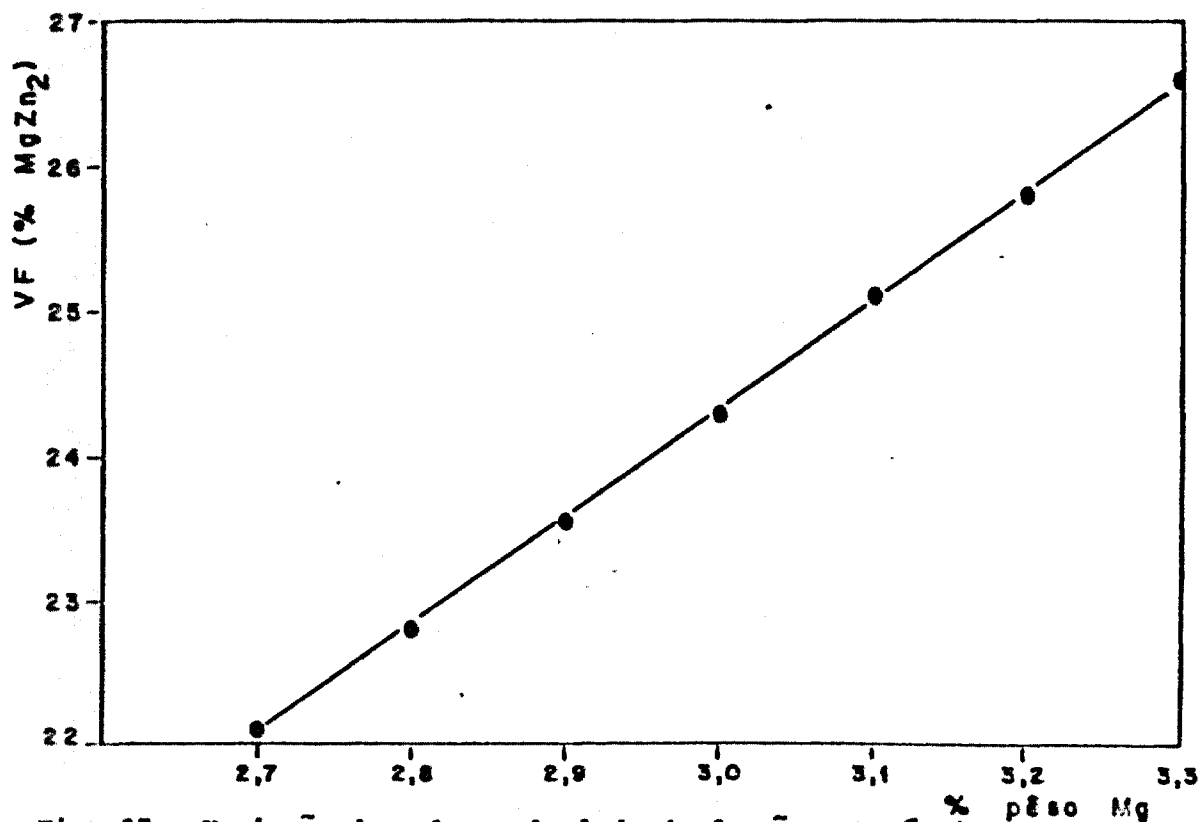


Fig. 37 - Variação do valor calculado da fração volumétrica da fase MgZn_2 no eutético (Zn)- MgZn_2 em função da composição.

ção dos valores das contagens realizadas. Os resultados obtidos mostraram que as composições dos eutéticos eram praticamente idênticas.

LIGA Zn-Mg - DISCUSSÃO

No sistema Zn-Mg foram obtidos os dois eutéticos, (Zn)-MgZn₂ e (Zn)-Mg₂Zn₁₁, de morfologias completamente diferentes. Nas ligas hipereutéticas só foi encontrado o proeutético MgZn₂. Nos lingotes de solidificação convencional, o eutético (Zn)-MgZn₂ estava sempre associado aos proeutéticos (Zn) ou MgZn₂ (figuras 9 a 18), o mesmo não acontecendo com o eutético (Zn)-Mg₂Zn₁₁. Estas observações fazem crer que a fase (Zn) não é bom nucleante de Mg₂Zn₁₁. Também nas experiências de solidificação unidirecional, onde se tem condições mais próximas do equilíbrio, obteve-se o eutético (Zn)-MgZn₂ (figuras 23 a 35) só se observando o eutético (Zn)-Mg₂Zn₁₁ quando era deixada uma região sólida inicial, contendo a fase Mg₂Zn₁₁ que nucleava o eutético estável. Desta forma confirma-se o fato já apontado de que a dificuldade de nucleação da fase Mg₂Zn₁₁ impede a formação do eutético (Zn)-Mg₂Zn₁₁; entretanto desde que seja nucleado, ele cresce e evita o aparecimento do eutético (Zn)-MgZn₂ metaestável.

Em solidificação unidirecional, somente houve mudança do eutético (Zn)-MgZn₂ para o eutético (Zn)-Mg₂Zn₁₁ (figura 21), no decorrer da experiência, nas menores velocidades de crescimento. Nestas condições, o eutético permanece em temperaturas elevadas por longo período de tempo, o que pode causar a transformação da fase metaestável MgZn₂ para a fase estável Mg₂Zn₁₁. A Figura 22 apresenta um exemplo de estrutura que deve ter sido causada por transformação no estado sólido. Comparando-se esta estrutura com a das figuras 28 e 29, verifica-se que houve realmente transformação do proeutético MgZn₂. A camada externa deve ser Mg₂Zn₁₁ e tem-se continuidade desta fase com uma das fases do eutético, mostrando a presença de Mg₂Zn₁₁ na região eutética. Além disso, as direções de crescimento são as do MgZn₂ no eutético. Estas observações e o fato do eutético (Zn)-Mg₂Zn₁₁ apresentar morfologia fibrosa (figuras 19 e 20) em solidificação unidirecional, indicam que a estrutura da região eutética da figura 22 deve ser consequência de reação no estado sólido. Esta transformação fornece uma explicação para variação do eutético em baixas velocidades de crescimento. Nestas baixas velocidades de crescimento podem ocorrer grandes flutuações no processo de crescimento, e em consequência há transformação da fase MgZn₂ do eutético (Zn)-MgZn₂ na frente de crescimento em Mg₂Zn₁₁ com nucleação do eutético correspondente.

O resultado apresentado na figura 21 mostra ainda, que as cinéti-

cas de crescimento dos dois eutéticos são diferentes, pois na região anterior à transição observa-se estrutura com dendritas de (Zn) e eutético (Zn)-MgZn₂ e na região após a transição tem-se estrutura totalmente eutética de (Zn)-Mg₂Zn₁₁. Assim, nas mesmas condições de composição e variáveis gradiente térmico no líquido (G) e velocidade de crescimento (V), tem-se crescimento no interior da "região de crescimento conjunto" para o eutético (Zn)-Mg₂Zn₁₁ e crescimento fora da "região de crescimento conjunto" para o eutético (Zn)-MgZn₂. Como esta liga é ligeiramente hipoeutética, esta ocorrência pode indicar que a região de crescimento conjunto do eutético (Zn)-Mg₂Zn₁₁ é mais simétrica em relação a composição eutética que a região correspondente do eutético (Zn)-MgZn₂. Também o fato de se ter um pequeno envoltório de (Zn) sobre o MgZn₂ primário (figuras 16,17,18,28,29) é uma indicação de que a região de crescimento conjunto para o eutético (Zn)-MgZn₂ é ligeiramente assimétrica em relação a composição eutética, e voltada para o campo da fase MgZn₂.

A morfologia do eutético (Zn)-MgZn₂, foi bem característica, e sempre a mesma, tanto nos lingotes convencionais (figuras 12,13,14,17) como em todas as velocidades de crescimento utilizadas em solidificação unidirecional (figuras 23 a 35). Em solidificação unidirecional, estas morfologias são aquelas não influenciadas pelos proeutéticos presentes. A perda de regularidade na periferia das espirais e a ocorrência de subestrutura celular podem ser atribuídas à presença de impurezas (figuras 26,27,31,33). A forma dos cristais primários de MgZn₂ (figuras 16,17,18,28,29) apresenta as mesmas características morfológicas das espirais do eutético, quando em cortes transversais, apresentando tendência para formação de espirais em solidificação unidirecional (figura 29). Assim, acredita-se que a morfologia do eutético é determinada pela anisotropia de crescimento do MgZn₂, e para que isto ocorra, a fase MgZn₂ deve crescer em avanço^(63,80). Cálculos simples, utilizando-se o modelo de Davies⁽⁶²⁾, indicam ser a fase MgZn₂, a fase em avanço.

O autor não encontrou explicação para o valor próximo de 17° para o ângulo de abertura. Dippenaar e outros⁽⁷⁾ procuraram uma justificativa a partir das relações de orientação entre as fases. Seus resultados conduziram a planos de altos índices para as duas fases, na interface sólido-sólido. Assim é pouco provável que estas interfaces correspondam a um bom ajuste entre os reticulados das duas fases, e devido a isto, tenha uma baixa energia de interface.

O fato da espiral crescer em pirâmide com este ângulo deve, entre -

tanto, estar ligado à energia da interface, entre as fases sólidas. No entanto, os fatores que determinam a energia de interface não são completamente conhecidos.

A formação da espiral deve iniciar-se pela nucleação das duas fases com certa orientação, que estabelece uma determinada interface entre as fases sólidas. Tanto as experiências de solidificação convencional de pequenos lingotes (figuras 13 e 14), como de solidificação unidirecional (figuras 34 e 35), mostraram que a interface de crescimento sólido-líquido é plana, com a frente de crescimento da espiral no mesmo plano. Na frente de crescimento da espiral há um avanço da fase $MgZn_2$ para manter o modo de crescimento. Nas espiras já formadas há crescimento com o eixo da pirâmide na direção da extração do calor, com as fases divergendo no crescimento. A extremidade central da espiral, cresce na direção da extração do calor, e como a fase $MgZn_2$ está em avanço, cresce também lateralmente para continuar o desenvolvimento da espiral. A extremidade central da espiral desenvolve-se em hélice durante o crescimento. Assim, no crescimento da espiral tem-se uma pequena diferença na região central, comparada com as espiras já formadas. Pode-se considerar a existência de um regime de difusão uniforme na frente de crescimento, sendo que na parte central da espiral, o crescimento em duas direções, da fase $MgZn_2$, provoca alteração localizada. Como o crescimento das fases não é paralelo ao eixo da pirâmide, a distância mínima entre as espiras depende do ângulo de abertura da pirâmide.

Os modelos de crescimento eutético consideram crescimento com interface plana, com as fases se dispoendo perpendicularmente a esta interface e regime de difusão uniforme. Na formação da espiral tem-se crescimento com interface plana, o regime de difusão pode ser considerado uniforme, e a distância de difusão corresponde à distância mínima entre as fases no plano da interface de crescimento. Pode-se portanto aplicar no crescimento da espiral a teoria cinética de crescimento dos eutéticos lamelares⁽⁷⁶⁾, ou então o desenvolvimento efetuado por Lesoult e Turpin⁽¹¹⁵⁾, que inclui o superresfriamento cinético. Ambos os tratamentos chegam a equação:

$$\lambda^2 V = \text{constante} \quad [1]$$

Os resultados deste trabalho, obtidos, com o eutético (Zn)- $MgZn_2$, não podem ser ajustados por uma única reta (figura 36) e acredita-se que isto seja devido a diferença das composições das ligas utilizadas. Piatti e ou-

tros⁽¹⁰⁰⁾, também obtiveram diferentes valores de espaçamentos, entre as plaquetas do eutético (Al)-Al₂Au, quando determinados em estruturas eutéticas e em eutético interdendrítico.

Na relação $\lambda^2 V = \text{constante}$, esta constante depende das frações volumétricas das fases do eutético e, portanto, da composição do eutético. Ocorrem variações de composição do eutético em função de mudanças na composição inicial Co e das condições de crescimento G e v^(92,93). Devido a isto de terminaram-se as composições dos eutéticos com auxílio de microsonda em várias amostras; os valores obtidos foram sempre os mesmos. Apesar destes resultados, acredita-se que as composições dos eutéticos devam ser diferentes e que o método utilizado não é suficientemente sensível para detetar as pequenas variações de composição, que certamente ocorreram.

A Figura 37 mostra a variação da fração volumétrica em função da composição do eutético. As frações volumétricas foram calculadas da mesma maneira como se determinou a fração volumétrica da composição eutética. Verifica-se que pequena variação de composição corresponde a uma grande alteração da fração volumétrica. Assim pequenas alterações da composição poderão causar sensíveis diferenças nos valores dos parâmetros da equação |1|: $\lambda^2 V = \text{constante}$.

Pode-se verificar como a variação da fração volumétrica influencia a relação $\lambda^2 V$ teórica, ou seja, pode-se analisar a sensibilidade da relação $\lambda^2 V = \text{constante}$ em função da fração volumétrica, utilizando-se a equação deduzida por Jackson e Hunt⁽⁷⁶⁾.

$$\lambda^2 V = \frac{2 \zeta D}{(m_\alpha \Delta c P) (1 + \zeta)} a_\alpha^L + \frac{2 D}{(m_\beta \Delta c P) (1 + \zeta)} a_\beta^L$$

onde:

$\zeta = V_\beta / V_\alpha$ - relação entre as frações volumétricas das fases

D - coeficiente de difusão no líquido

a_α^L e a_β^L - são os termos de energia, função da geometria da interface e das fases α e β com o líquido

P - função da fração volumétrica. Jackson e Hunt⁽⁷⁶⁾ fornecem uma tabela de valores

Δc - diferença entre as composições das fases componentes do eutético

na temperatura eutética.

m_α e m_β - são as inclinações das linhas "Liquidus" das fases.

Alguns dos termos do lado direito da equação podem ser considerados constantes. Reescrevendo - se a mesma em função somente da fração volumétrica tem-se:

$$\lambda^2 V = A \frac{\zeta}{P(1 + \zeta)} + B \frac{1}{P(1 + \zeta)}$$

onde:

$$A = \frac{2 D a_\alpha^L}{m_\alpha \Delta c} \qquad B = \frac{2 D a_\beta^L}{m_\beta \Delta c}$$

Foram calculados os valores de $\zeta/P(1 + \zeta)$ e de $1/P(1 + \zeta)$ para várias composições do eutético; os valores obtidos constam na tabela VI.

Da tabela VI pode-se verificar que a relação $\lambda^2 V$ aumenta para menores concentrações de magnésio do eutético. Esta observação explica qualitativamente os valores de λ (tabela V, figura 36). As ligas de composição hipereutética devem ter eutéticos mais ricos em magnésio do que as ligas hipoeutéticas, o que fornece um λ menor para as primeiras, na mesma velocidade de crescimento. A diferença entre os valores, deve diminuir com o aumento da velocidade de crescimento (redução de G/V), pois nestas condições a composição do eutético entre as fases primárias tende para a composição eutética.

Também nas ligas hipoeutéticas, quanto menor a velocidade de crescimento, mais pobre em magnésio o eutético obtido. Desta forma, não é correto a justar-se com uma reta os pontos experimentais obtidos nestas ligas (figura 36), pois os eutéticos devem ter composições diferentes. No entanto, a reta traçada mostra que um eutético de composição constante terá um coeficiente angular menor do que 0,41 (figura 36). O coeficiente angular da reta será portanto menor do que o valor teórico (-0,5), resultado que já foi encontrado para outros eutéticos (64,115).

T A B E L A - VI

Variação de λ^2V em função da composição do eutético

Composição do eutético (% Mg)	$\zeta = \frac{V_{Zn}}{V_{MgZn_2}}$	P	$\frac{\zeta}{P(1+\zeta)}$	$\frac{1}{P(1+\zeta)}$
3,2	2,870	0,02163	34,386	11,946
3,1	2,986	0,02094	35,775	11,981
3,0	3,110	0,02022	37,423	12,033
2,9	3,243	0,01954	39,115	12,061
2,8	3,385	0,01884	40,974	12,104

LIGA Al-U - RESULTADOS

Esta liga já foi estudada anteriormente pelo autor⁽¹⁾, e alguns dos resultados de microscopia ótica serão aqui rerepresentados. Este trabalho foi conduzido de forma semelhante ao anterior, sendo que naquele utilizou-se velocidade de solidificação unidirecional de 40 a 270 mm/h e neste aumentou-se esta faixa para 4 a 400 mm/h.

Apresentam-se as estruturas destas ligas no estado bruto de fusão, para composições próximas da composição eutética, que tem 13% de U em peso. Estas estruturas foram obtidas em pequenos lingotes de cerca de 8 mm de diâmetro por 120 mm de comprimento, e são apresentadas nas figuras 38 a 43.

As ligas hipoeutéticas apresentaram fase proeutética (Al) (solução sólida de urânio em alumínio) dendrítica e eutético interdendrítico. A figura 38 apresenta a microestrutura de uma liga hipoeutética. Pode-se observar a fase (Al) com morfologia dendrítica e o eutético formado por (Al) e UAl_4 com aspecto lamelar.

As ligas eutéticas, bem como as ligeiramente hipereutéticas apresentaram microestruturas semelhantes às obtidas para as hipoeutéticas.

Não se obteve liga com estrutura totalmente eutética nos lingotes vazados de maneira convencional. Para maiores teores de urânio, obteve-se a fase UAl_4 na microestrutura. Quando esta se apresenta em pequena quantidade, localiza-se principalmente na região central do lingote, enquanto que a parte externa do lingote é formada por dendritas de (Al) e eutético. Assim, observou-se uma variação de microestrutura das várias partes da secção do lingote com a região junto à superfície apresentando estrutura com dendritas e mais ao centro do lingote grãos eutéticos e UAl_4 primários. A Figura 39 mostra a variação da microestrutura junto à superfície do lingote, onde se observa a mudança de estrutura dendrítica para eutética. A Figura 40 mostra um grão eutético, tendo no seu centro a fase UAl_4 em forma de losango, completamente envolta por dendritas da fase (Al). Todas as partículas de UAl_4 apresentaram-se envolvidas por um extenso envoltório de (Al), de maneira semelhante ao mostrado na figura 40.

Em ligas com maior teor de urânio o UAl_4 proeutético se forma em maior quantidade, e a microestrutura é composta por partículas de UAl_4 com sua morfologia característica em forma de losango, dendritas de (Al) que envolvem o UAl_4 e o eutético interdendrítico. A Figura 41 mostra esta microestrutura. Nota-se ainda um núcleo da fase (Al) no interior do UAl_4 . A morfologia do proeutético UAl_4 pode ser melhor visualizada, com observação de amostras atacadas seletivamente, em microscópio eletrônico de varredura. A Figura 42 apresenta um aspecto destas amostras, na qual se verifica nitidamente que o UAl_4 tem a forma de prisma de secção transversal em losango, com vazios nas extremidades.

Nas micrografias anteriores, a morfologia do eutético não foi mostrada em detalhe. Esta apresenta plaquetas de UAl_4 em duas direções preferenciais, mostrando tendência para o desenvolvimento da estrutura espiral em forma de losango. A Figura 43 mostra esta característica do eutético, com algumas espirais completamente desenvolvidas.

Nas experiências de solidificação unidirecional também foram utilizadas ligas de composições próximas da eutética (figuras 44 a 57). As ligas hipoeutéticas apresentaram dendritas de (Al) e eutético interdendrítico orientado, como pode ser observado na Figura 44. Esta micrografia representa



Fig. 38 - Microestrutura da Liga Al-11Zn, hipoeutética. Dendritas de (Al) e eutético interdendrítico. Polimento eletrolítico. Aumento: 800X.

Fig. 39 - Liga Al-19Zn hiper-eutética. Estrutura dendrítica evoluindo para eutética, junto a superfície do lingote. Polimento eletrolítico. Aumento: 50X.

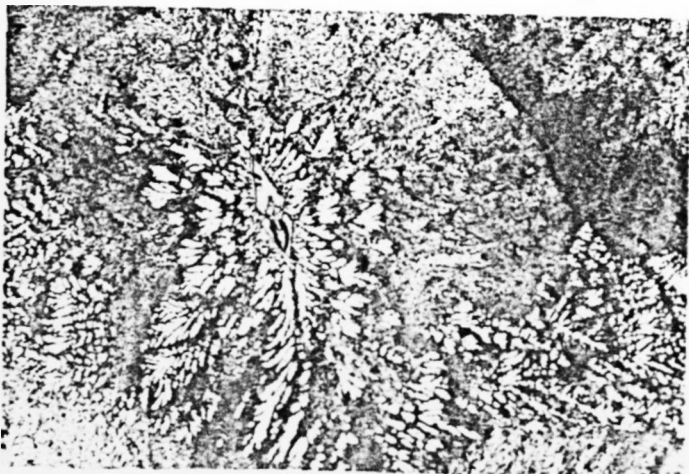
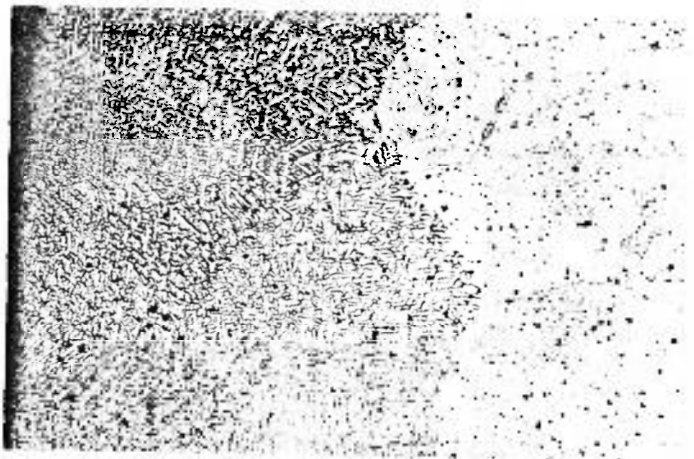


Fig. 40 - Estrutura da Liga Al-19Zn. Fase UAl_4 , (Al) e eutético. As partículas de UAl_4 são envolvidas por dendritas de (Al). Ataque: HF. Aumento: 250X.

Fig. 41 - Microestrutura da Liga hipereutética, Al-20%U, apresentando a fase UAl_4 em forma de losango, dendritas de (Al) e eutético interdendrítico. Polimento eletrolítico. Aumento: 750X.

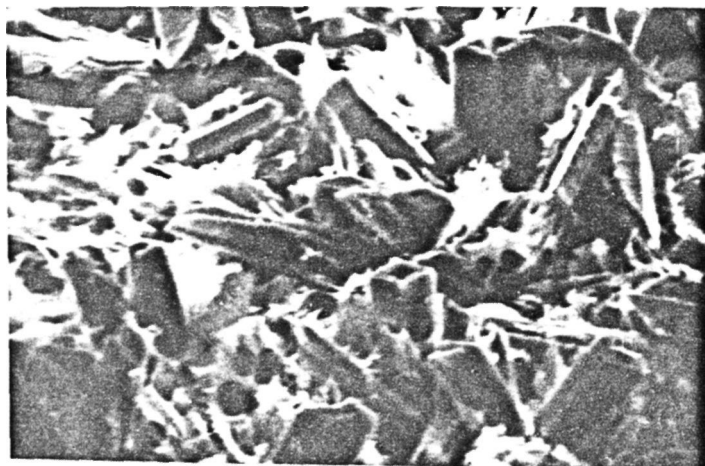


Fig. 42 - Liga Al-20%U hipereutética mostrando as formas prismáticas com secções em losango da fase UAl_4 . Micrografia eletrônica de varredura. Ataque seletivo: NaOH (5%). Aumento: 600X.

Fig. 43 - Eutético (Al)- UAl_4 , apresentando espirais em forma de losango. Liga Al-19%U. Ataque: HF. Aumento: 1.250X.



um corte transversal à direção de crescimento, onde pode-se observar que o eutético interdendrítico apresenta plaquetas de UAl_4 dispostas principalmente em duas direções, numa matriz de (Al).

Nas experiências de solidificação unidirecional também não se conseguiu estrutura totalmente eutética para ligas de composição eutética, a qual foi obtida em ligas hipereutéticas. Assim as estruturas eutéticas foram obtidas partindo-se de ligas hipereutéticas e a composição do eutético com maior teor de urânio que a composição eutética. Notou-se que também as ligas hipereutéticas mostraram excessiva segregação gravimétrica, com a parte inicial do lingote apresentando grande quantidade de partículas proeutéticas de UAl_4 . Devido a esta variação de composição ao longo do lingote, foram retiradas as mostras para análise química de regiões próximas às observadas.

Obtiveram-se também nestas ligas estruturas hipereutéticas, ou seja, estruturas contendo partículas primárias de UAl_4 e eutético, como mostrado na Figura 45. Este é um corte transversal, no qual verifica-se que o UAl_4 se apresenta em forma de losango inacabado, apresentando ramificações com tendência para formação de espirais, e é envolvido pela fase (Al). Todas as partículas de UAl_4 quando observadas em seções transversais, apresentam essencialmente esta mesma morfologia. A Figura 46 mostra a morfologia do UAl_4 em amostra atacada seletivamente. Verifica-se a forma do UAl_4 proeutético com secção transversal em forma de losango. Estas observações permitem concluir que, em geral, o UAl_4 se dispõe com as faces do prisma aproximadamente paralelas à direção de extração do calor.

Apresentam-se a seguir, os resultados de morfologia eutética. Nas menores velocidades de ensaio, dentro da faixa utilizada, verificou-se que a morfologia eutética tende para fibrosa, com algumas colônias apresentando morfologia fibrosa regular e outras em que o UAl_4 se apresenta como plaquetas e fibras. A Figura 47 apresenta a microestrutura do corte transversal, para velocidade de crescimento de 4 mm/h. Esta figura apresenta duas colônias adjacentes, uma com morfologia fibrosa e outra com mistura de plaquetas e fibras. A Figura 48 apresenta a mesma amostra da figura anterior com ataque seletivo, onde se observa como se dispõem as fibras e plaquetas no espaço. A Figura 49 mostra fibras em secção longitudinal de colônia atacada seletivamente. A Figura 50 mostra fibras em secção transversal.

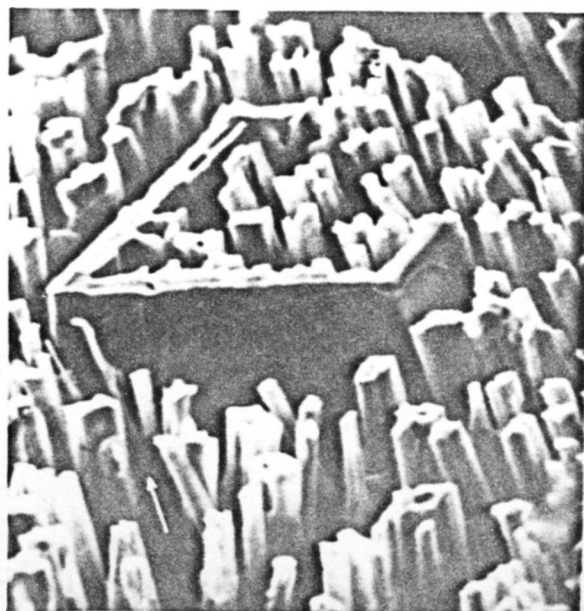
Para maiores velocidades de crescimento, o eutético obtido é cons-

Fig. 44 - Secção transversal de lingote da Liga Al-11%Zn, hipoeutética, solidificada unidirecionalmente. Dendritas de (Al) e eutético interdendritico. V = 40 mm/h. Aumento: 125X.



Fig. 45 - Proeutéticos UAl_4 em secção transversal. Liga Al-16%Zn solidificada unidirecionalmente. V = 40 mm/h. Polimento eletrolítico. Aumento: 150X.

Fig. 46 - Proeutético UAl_4 após ataque seletivo em Liga Al-16%Zn obtida em solidificação unidirecional. Nota-se ainda a fase UAl_4 do eutético. Microscopia eletrônica de varredura. A seta indica a direção de solidificação. V = 40 mm/h. Ataque seletivo: NaOH (5%). Aumento: 600X.



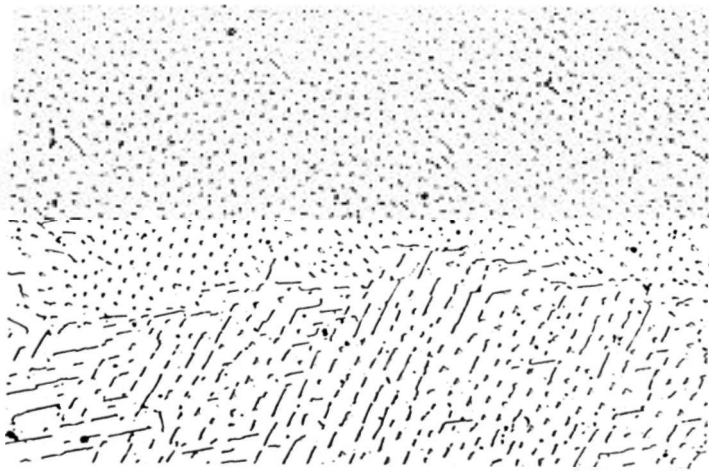


Fig. 47 - Secção transversal de Liga Al-13,2%U em solidificação unidirecional. Eutético (Al)- UAl_4 . $V = 4$ mm/h. Ataque: HF. Aumento: 300X.

Fig. 48 - Fibras e plaquetas correspondentes a estrutura eutética apresentada na Fig. 47. Micrografia eletrônica de varredura. A seta indica a direção de crescimento. $V = 4$ mm/h. Liga Al-13,2%U. Ataque seletivo: NaOH (5%). Aumento: 650X.

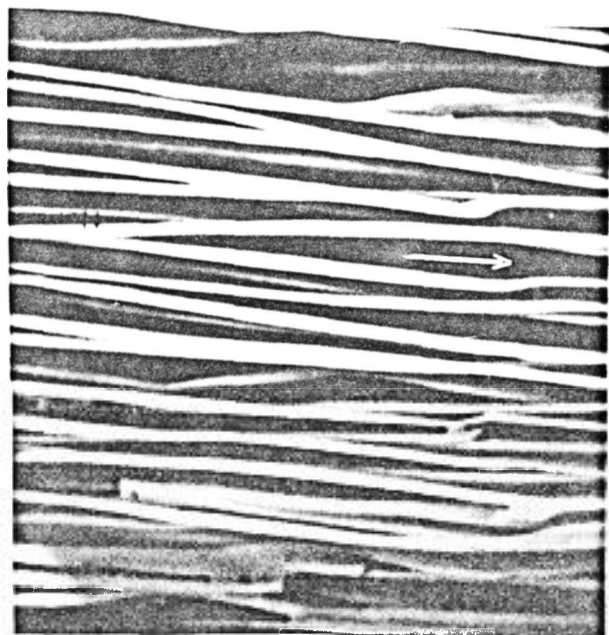
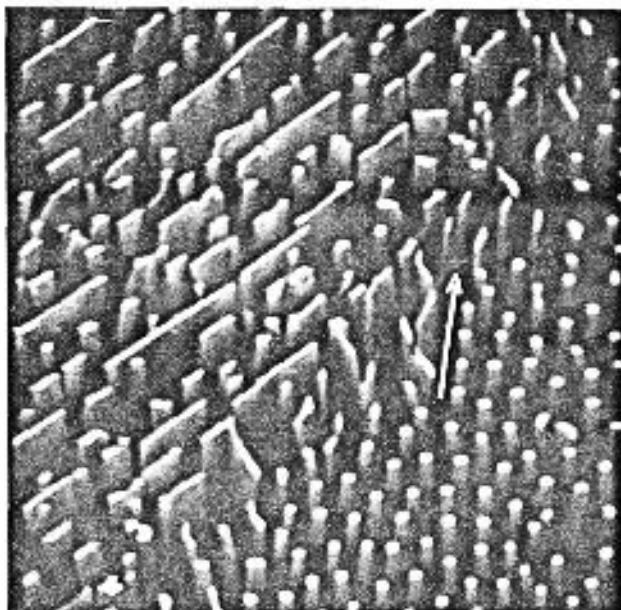


Fig. 49 - Morfologia fibrosa do eutético (Al)- UAl_4 . Ataque seletivo da secção longitudinal à direção de solidificação unidirecional. Micrografia eletrônica de varredura. A seta indica a direção de crescimento. $V = 4$ mm/h. Liga Al-13,2%U. Ataque seletivo: NaOH (5%). Aumento: 800X.

tituido em secção transversal, principalmente por plaquetas e glóbulos de UAl_4 em matriz de (Al). As plaquetas se apresentam segundo as duas direções preferenciais citadas anteriormente. A Figura 51 apresenta secção transversal de estrutura solidificada à velocidade de 40 mm/h. Podem-se notar as características descritas acima, e que as fases formam agrupamentos separados por uma região mais clara, que contém maior proporção da fase (Al). A Figura 52 mostra a secção longitudinal correspondente à velocidade de 40 mm/h, onde se nota que as plaquetas de UAl_4 apresentam divergência no sentido do crescimento. A Figura 53 mostra que as plaquetas, que aparecem como descontínuas numa secção plana, são de fato interligadas no espaço. Esta figura apresenta plaquetas de UAl_4 do eutético, verificando-se na parte central da fotografia, que uma plaqueta se dividiu em duas no decorrer do crescimento. O sentido de crescimento é indicado na figura. É possível que também ocorra o contrário, ou seja, duas plaquetas se unirem em uma só.

A morfologia do eutético mantém as mesmas características para velocidades mais elevadas, com diminuição da distância entre plaquetas de UAl_4 . A Figura 54 apresenta a microestrutura, em secção transversal de liga solidificada com velocidade de 400 mm/h. Comparando-se com a Figura 51, verifica-se que o eutético de maior velocidade de crescimento tem menor distância entre as plaquetas de UAl_4 . Pode-se também verificar que na maior velocidade de crescimento a tendência para o crescimento em duas direções preferenciais é mais acentuada, ou seja, a morfologia apresentada pelo eutético mostra maior tendência para formação de estrutura complexa regular.

O fato de o eutético apresentar as plaquetas de UAl_4 em duas direções preferenciais é uma indicação da tendência para o crescimento em espiral. Entretanto, raras foram as amostras que apresentaram espirais desenvolvidas em forma de losango. A Figura 55 apresenta a secção transversal de uma destas amostras, onde se observam espirais apresentando também descontinuidades na fase UAl_4 . Estas mesmas espirais quando observadas no microscópio eletrônico de varredura, mostram que as descontinuidades existentes são devidas ao crescimento de (Al) sobre o UAl_4 (overgrowth), na frente de crescimento. A Figura 56 apresenta espirais observadas após ataque seletivo.

Nas experiências com mudança para velocidade muito maior de solidificação, ocorre mudança de estrutura eutética para estrutura com dendritas de (Al) e eutético. A micrografia da Figura 57 mostra esta mudança de estrutura. Verifica-se separação entre as duas estruturas, notando-se ainda a di

Fig. 50 - Estrutura do eutético (Al)- UAl_4 , mostrando as fibras do UAl_4 . Ataque seletivo da seção transversal à direção de solidificação unidirecional. Micrografia eletrônica de varredura. A seta indica a direção de crescimento. $V = 4 \text{ mm/h}$. Liga Al-13,2%U. Aumento: 1.500X.

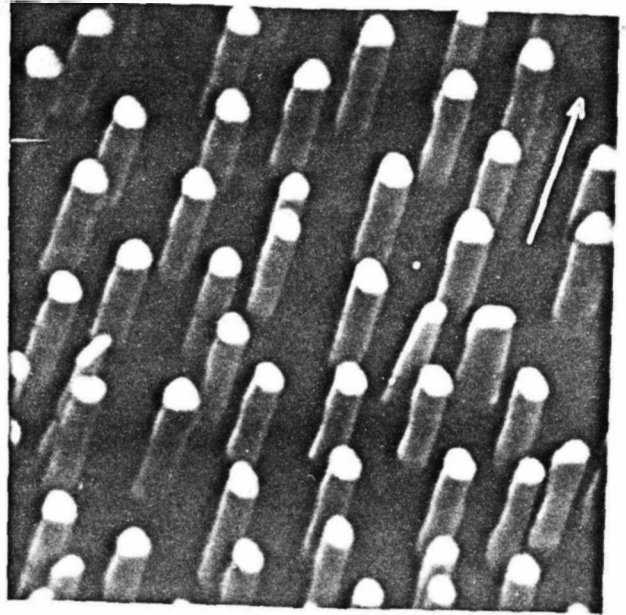
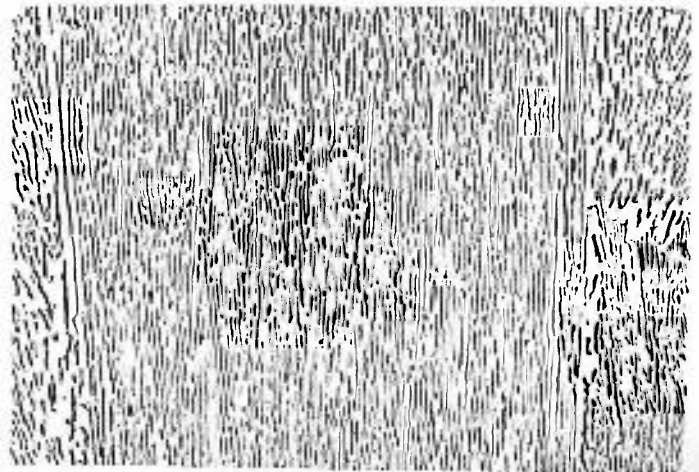


Fig. 51 - Seção transversal de estrutura eutética (Al)- UAl_4 , em solidificação unidirecional. Células eutéticas com plaquetas e glóbulos de UAl_4 em matriz de (Al) $V = 40 \text{ mm/h}$. Liga Al-13,8%U. Ataque: HF (1%). Aumento: 300X.

Fig. 52 - Seção longitudinal da estrutura eutética (Al)- UAl_4 , obtida em solidificação unidirecional. $V=40 \text{ mm/h}$ Liga Al-13,8%U. Aumento: 250X



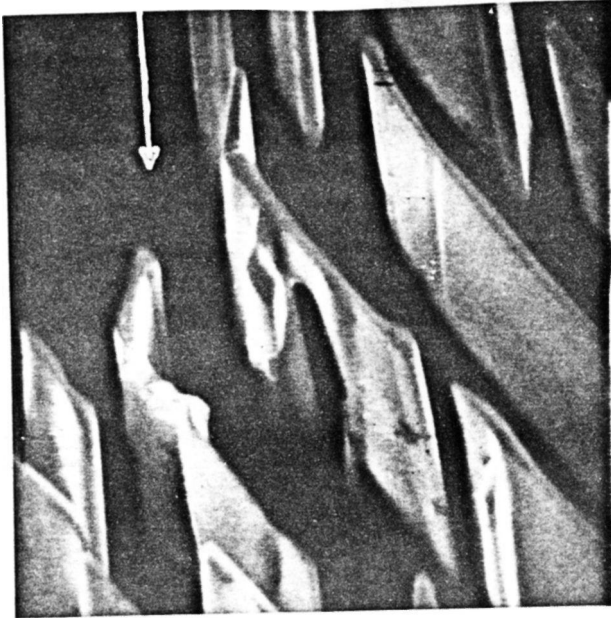


Fig. 53 - Plaquetas de UAl_4 de eutético (Al)- UAl_4 , obtido em solidificação unidirecional. Nota-se a ramificação de uma plaqueta. Micrografia eletrônica de varredura. A seta indica a direção de crescimento. $V = 20$ mm/h. Liga Al-12,0%U. Ataque seletivo: NaOH (5%). Aumento: 3.000X.

Fig. 54 - Secção transversal à direção de crescimento. Eutético (Al)- UAl_4 e dendritas da fase (Al). Estrutura obtida em solidificação unidirecional. $V = 400$ mm/h. Liga Al-13,10% U. Ataque: HF (1%). Aumento: 750X.

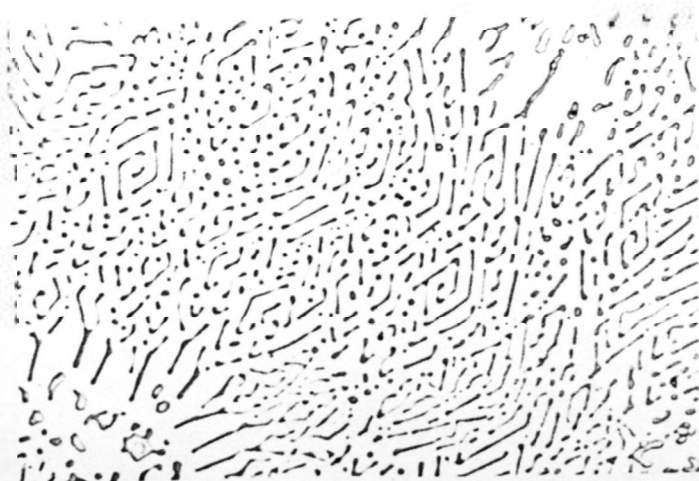


Fig. 55 - Secção transversal à direção de crescimento, de eutético (Al)- UAl_4 , mostrando espirais em forma de losango. Solidificação unidirecional. $V = 10$ mm/h. Liga Al-12,0%U. Ataque: HF (1%). Aumento: 750X.

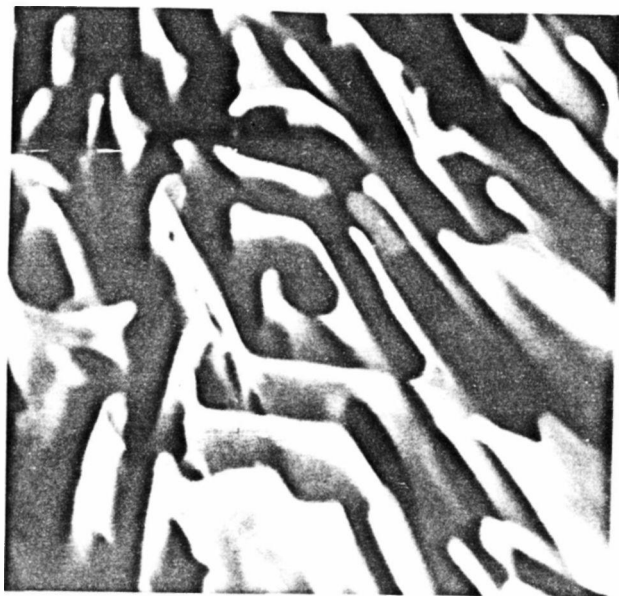


Fig. 56 - Plaquetas de UAl_4 de eutético (Al)- UAl_4 . Notam-se falhas na fase UAl_4 que impedem a observação de espirais em secção plana. Micrografia eletrônica de varredura. Solidificação unidirecional. $V = 10 \text{ mm/h}$. Liga Al-12,0%U. Ataque seletivo: NaOH (5%). Aumento: 2.000X.

Fig. 57 - Variação de estrutura eutética para dendrítica ao se aumentar bruscamente a velocidade de crescimento, em solidificação unidirecional. Velocidade anterior à alteração: $V = 60 \text{ mm/h}$ Liga Al-14,0%U. Polimento eletrolítico. Aumento: 300X.

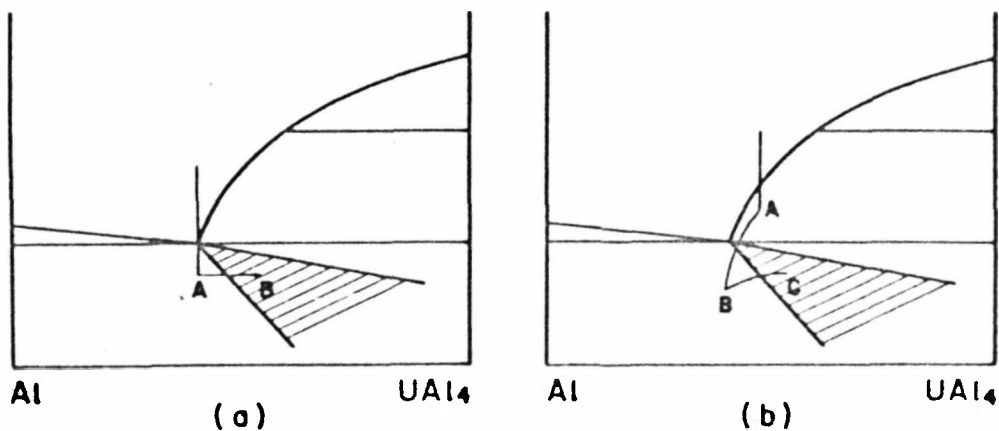
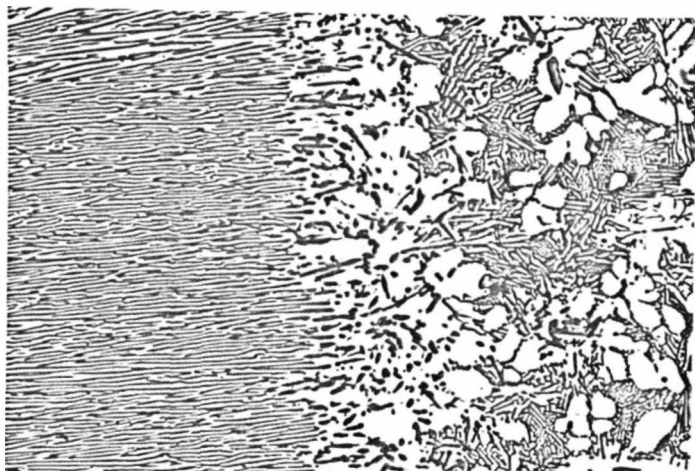


Fig. 58 - Representação esquemática da região de crescimento conjunto no diagrama de equilíbrio do sistema Al- UAl_4 . Se - sequências de cristalizações: a) Liga de composição eutética, b) Liga de composição hipereutética e nucleação de UAl_4 com pequeno superresfriamento.

vergência das plaquetas de UAl_4 do eutético, no sentido do crescimento.

LIGA Al-U - DISCUSSÃO

Alguns dos resultados descritos aqui foram exaustivamente discutidos em trabalho anterior⁽¹⁾. Isto se refere principalmente à sequência de solidificação, em função da composição, e procura-se analisar aqui apenas os pontos essenciais.

As estruturas obtidas nas ligas Al-U podem ser explicadas pelo conceito de região de crescimento conjunto e indicam que as linhas delimitadoras da região de crescimento conjunto no sistema Al- UAl_4 são bastante assimétricas em relação à composição eutética, e situam-se junto ao prolongamento da linha "Liquidus" do campo (Al) + líquido. Isto se deve a que esse sistema tem uma fase intermetálica e as linhas "Liquidus" tem inclinações bastante diferentes.

A Figura 58 mostra esquematicamente a região de crescimento conjunto no sistema Al- UAl_4 . Nas ligas que apresentam na estrutura fase (Al) proeutética e eutético (figuras 38 e 39), a sequência de cristalização é indicada pela linha AB na Figura 58a, para liga de composição eutética. A sequência é semelhante para ligas hipoeutéticas e hipereutéticas. Forma-se inicialmente dendritas de (Al) em A, cujo crescimento provoca o aumento da concentração de urânio no líquido até que o UAl_4 nucleie em B. Quando isto acontece, no interior da "região de crescimento conjunto", as duas fases crescem em conjunto.

Quando se tem a formação de envoltório da fase (Al) sobre o UAl_4 , (figuras 40 e 41) a sequência de cristalização pode ser indicada por ABC na Figura 58b. Após a formação do UAl_4 proeutético em A, a composição do líquido adjacente a este segue próximo da linha "Liquidus" até que haja nucleação de (Al) em B. A composição do líquido neste caso, está fora da região de crescimento conjunto, e assim, a fase (Al) cresce formando um halo que envolve o UAl_4 , até que a composição do líquido penetre no interior da região, formando o eutético em C.

A Figura 58a pode ser usada para explicar qualitativamente o fato de não se ter obtido estrutura eutética para ligas de composição eutética,

bem como o efeito da mudança brusca de velocidade (figura 57), em solidificação unidirecional.

A explicação para a formação do envoltório de (Al) sobre o UAl_4 (figura 45), em solidificação unidirecional, pode ser dada de acordo com modelo proposto por Barclay e outros⁽¹⁰¹⁾. Considere-se que a região de crescimento conjunto é assimétrica em relação à composição eutética, como na Figura 58, mas não inclui a composição eutética. De acordo com este modelo, o proeutético UAl_4 cresce em avanço com pequeno superresfriamento em relação à linha "Liquidus" e o envoltório de (Al) também tem um avanço em relação ao eutético, mas não em relação ao proeutético UAl_4 . A extremidade do envoltório cresce numa temperatura abaixo da eutética junto ao prolongamento da linha "Liquidus" do campo (Al) + líquido, mas fora da região de crescimento conjunto, e o eutético cresce numa temperatura pouco menor, no interior da região de crescimento conjunto.

A morfologia do eutético apresentou tendência para o crescimento em forma de losango (figuras 43,51 a 56), sendo que em solidificação unidirecional foi difícil se encontrar espirais completamente desenvolvidas (figuras 55 e 56). Este arranjo do UAl_4 no eutético apresenta as mesmas tendências morfológicas verificadas para o proeutético UAl_4 (figuras 40,41,42,45,46), ou seja, a espiral do eutético tem a mesma forma da secção transversal do proeutético UAl_4 , mostrando que a anisotropia de crescimento associada à fase UAl_4 se mantém durante o crescimento eutético. Para que a fase UAl_4 determine a morfologia do eutético, ela deve crescer em avanço em relação ao (Al), mas a fase em avanço prevista pelo modelo proposto por Davies⁽⁶²⁾ é a fase (Al). Entretanto este modelo simples não considera a natureza das fases e o superresfriamento constitucional, que normalmente⁽⁶³⁾ indicam a fase intermetálica como fase em avanço.

Pode-se considerar a existência de avanço do UAl_4 , pois a morfologia eutética apresenta tendência para o crescimento em espiral. No entanto verifica-se que a fase (Al) pode sobrepujar o UAl_4 (overgrowth - figuras 53, 56), mostrando que, apesar do UAl_4 ser a fase em avanço, este deve ser pequeno, de tal forma que o (Al), também esteja em avanço em determinados locais.

A baixa fração volumétrica do UAl_4 no eutético (10%) deve contribuir para que a fase (Al) possa crescer sobre o UAl_4 , na frente de crescimento. Esta baixa fração volumétrica é a principal razão da dificuldade do de-

envolvimento da espiral, fazendo com que o eutético se apresente na secção transversal como plaquetas e glóbulos de UAl_4 numa matriz de (Al).

Pode-se ainda dizer que as plaquetas de UAl_4 são formadas devido à anisotropia de crescimento associada a esta fase. Esta afirmação é diferente daquela encontrada na literatura⁽⁴⁴⁾, segundo a qual a formação do eutético lamelar interrompido é atribuído ao baixo valor que teria a energia de interface entre as fases sólidas.

O eutético também apresenta uma subestrutura celular, a qual é consequência das impurezas presentes na liga. As células se apresentam nas secções transversais ao crescimento com forma tendendo para o losango (figura 51), devido às direcções preferenciais de crescimento do UAl_4 .

Verificou-se ainda uma mudança da morfologia eutética em função da velocidade de crescimento, em solidificação unidirecional. Nas maiores velocidades de crescimento ela apresenta principalmente plaquetas de UAl_4 segundo duas direcções (figuras 51,54,55) e nas baixas velocidades houve transição para morfologia fibrosa (figuras 47 a 50). Transições semelhantes porém com aumento da velocidade⁽⁵⁶⁾, são observadas em outros sistemas facetados/não-facetados, os quais passam de estrutura de lamelas interrompidas para fibras. Não existe explicação satisfatória para estas transições mas sugere-se⁽⁵⁶⁾ que são devidos à redução da energia de interface sólido-sólido, na estrutura fibrosa, pelo efeito de pequenas quantidades de impurezas.

Como o autor atribue a formação de plaquetas à anisotropia de crescimento do UAl_4 , a explicação dada acima para a transição de lamelas interrompidas para fibras, não pode ser aplicada para a transição observada na liga Al-U. Pode-se analisar esta mudança de estrutura no eutético (Al)- UAl_4 , considerando os parâmetros fração volumétrica e anisotropia de crescimento do UAl_4 . A fração volumétrica da fase UAl_4 é baixa (10%) e favorece a formação de fibras, enquanto que a sua anisotropia de crescimento tende a estabilizar a formação de plaquetas em duas direcções preferenciais. Assim, parece que com baixas velocidades de crescimento, diminui-se o efeito da anisotropia de crescimento da fase UAl_4 , favorecendo a formação de fibras de UAl_4 numa matriz de (Al).

Não foram feitas determinações quantitativas de espaçamento entre as plaquetas de UAl_4 , entretanto foi observada uma interface de crescimento

aparentemente plana (figura 57) e verificado o efeito da velocidade sobre o espaçamento entre as plaquetas (comparando-se as figuras 51 e 54).

Estas evidências indicam que os resultados de análise cinética efetuada para a liga Zn-Mg podem ser estendidos em seus aspectos qualitativos à liga Al-U.

LIGA Al-Th - RESULTADOS

A seqüência de apresentação dos resultados obtidos com esta liga é a mesma utilizada anteriormente, iniciando-se com as estruturas obtidas em lingotes convencionais para depois descrever os resultados de solidificação unidirecional. As figuras 59 a 67 apresentam a estrutura bruta de fusão obtidas em pequenos lingotes de cerca de 8 mm de diâmetro por 120 mm de comprimento; e as figuras 68 a 78 apresentam as estruturas de solidificação unidirecional.

As ligas hipoeutéticas (< 20,4% Th) apresentaram no estado bruto de fusão, dendritas de (Al) (solução sólida de tório em alumínio) e eutético interdendrítico, constituído por (Al) + ThAl₃. As ligas eutéticas, bem como as ligeiramente hipereutéticas, apresentaram microestrutura semelhante às descritas para as ligas hipoeutéticas. A Figura 59 apresenta a microestrutura de uma destas ligas, na qual se pode observar a estrutura com dendritas de (Al) e o aspecto lamelar do eutético, sendo que em alguns locais o ThAl₃ apresenta ramificações em várias direções. As ligas hipereutéticas apresentam na região central do lingote maior quantidade de eutético, o que é mostrado na figura 60. Esta figura mostra uma região mais escura onde se tem apenas eutético. A morfologia deste eutético é apresentada na figura 61. Nesta figura pode-se observar a tendência do eutético para apresentar formas complexas. A definição da morfologia eutética é difícil, pois a estrutura é muito fina para ser resolvida por microscopia ótica, devido a alta velocidade de resfriamento obtida nestes lingotes.

Ligas com maiores porcentagens de tório mostraram estrutura dendrítica na superfície do lingote, onde se tem maiores velocidades de resfriamento, e mais ao centro do lingote apresentam proeutéticos ThAl₃ e maior quantidade de eutético. A Figura 62 apresenta uma micrografia mostrando de um lado estrutura com dendritas de (Al) e eutético, e no outro estrutura eutética com

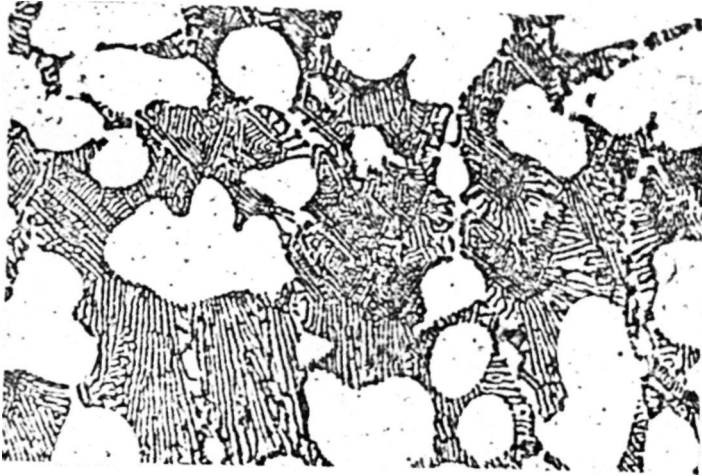


Fig. 59 - Microestrutura típica de Liga Al-17,0%Th hipoeutética. Dendritas da fase (Al) e eutético (Al)-ThAl₃ interdendrítico. Ataque: HF (1%). Aumento: 1.750X.

Fig. 60 - Microestrutura de Liga Al-21,6%Th hipereutética. Região mais central do lingote obtido por solidificação convencional. Dendritas de (Al) e eutético (Al)-ThAl₃. Ataque: HF (1%). Aumento: 300X.

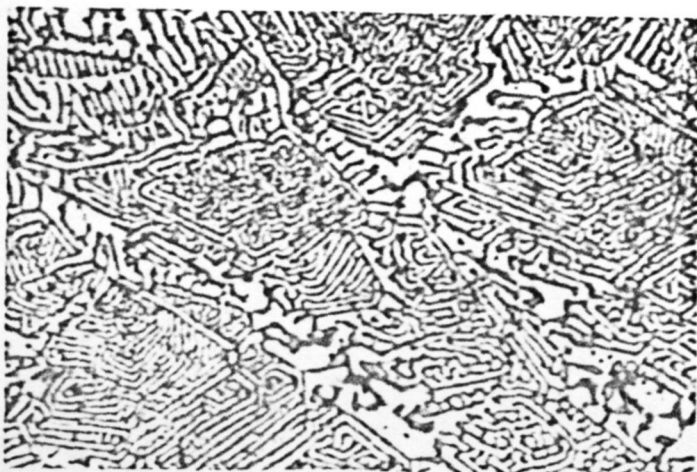
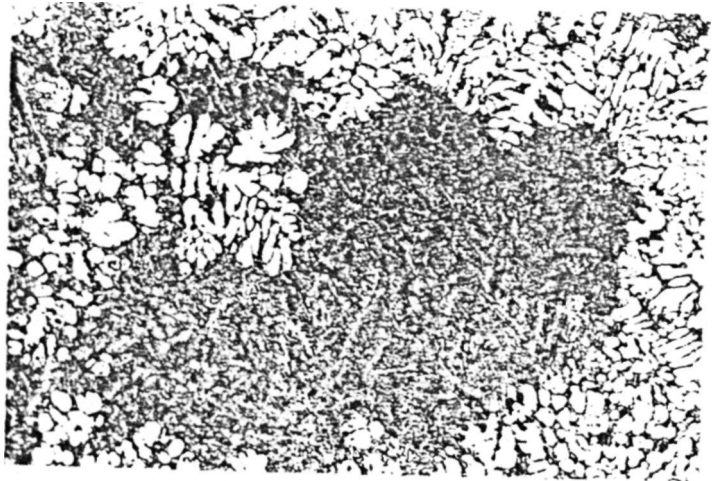


Fig. 61 - Detalhe da região eutética apresentada na Fig. anterior. Ataque: HF (1%). Aumento: 1.900X.

algumas partículas de ThAl_3 com formas hexagonais. Verifica-se ainda que em torno das partículas de ThAl_3 tem-se dendritas de (Al). A Figura 63 apresenta uma das regiões da figura anterior com maior aumento, na qual observa-se o ThAl_3 envolvido por dendritas e eutético com aspecto lamelar. Este corte representa uma secção aproximadamente longitudinal do eutético. A forma do ThAl_3 foi observada por microscopia eletrônica de varredura em amostra com ataque seletivo. A Figura 64 apresenta esta morfologia, podendo-se observar que o ThAl_3 se apresenta como prismas hexagonais.

Obteve-se estrutura eutética junto a superfície lateral do lingote, para liga com 28,9%Th, composição pouco superior à do lingote cujas microestruturas foram apresentadas nas figuras 62 e 63. A morfologia encontrada junto à superfície do lingote mostrou tendência para desenvolver-se com morfologia complexa regular, mostrando formas hexagonais. Um pouco mais longe da superfície do lingote a morfologia era menos regular com aspecto de fibras grossas de ThAl_3 numa matriz de (Al). A Figura 65 apresenta uma microestrutura de região, que mostra estas duas morfologias do eutético descritas. A Figura 66 apresenta com maior detalhe a morfologia complexa regular junto à superfície. Nesta figura observa-se uma espiral regular. A Figura 67 que é uma micrografia eletrônica, de amostra com ataque seletivo, mostra o eutético em espiral. Pode-se observar as ramificações do eutético nas diversas direções preferenciais do crescimento.

Nas experiências de solidificação unidirecional não se obteve estrutura eutética quando se utilizou ligas eutéticas e ligeiramente hipereutéticas. Por outro lado observou-se segregação gravimétrica nas ligas hipereutéticas, obtendo-se grande concentração de partículas de ThAl_3 , na região inicial de solidificação unidirecional. Nestas ligas também foram realizadas análises químicas de amostras de regiões próximas daquelas que foram observadas metalograficamente.

As ligas hipoeutéticas apresentaram dendritas orientadas de (Al) e eutético interdendrítico. Com baixa velocidade de crescimento obteve-se estrutura como a da Figura 68. Esta micrografia representa um corte transversal à direção de crescimento, e verifica-se que o eutético interdendrítico apresenta-se como partículas isoladas de ThAl_3 , como se fosse um eutético divorciado, pois não há separação entre a fase (Al) da dendrita e fase (Al) do eutético. Maiores velocidades de crescimento e maiores teores de tório forneceram estrutura dendrítica mais fina e uma maior separação entre o eutético e as dendri-

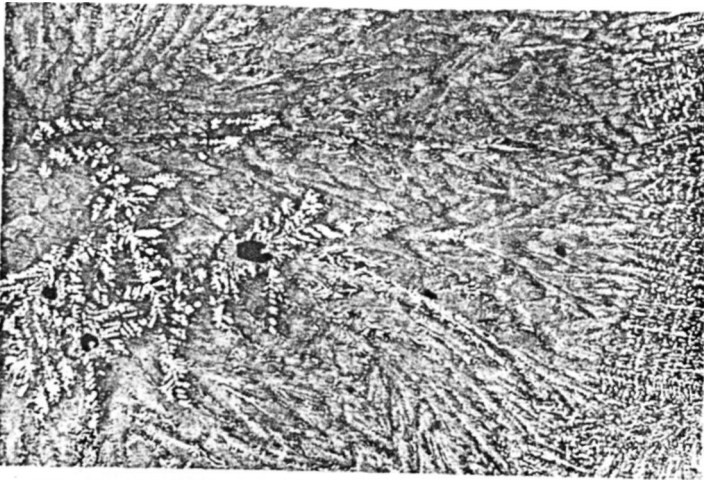


Fig. 62 - Microestrutura de Liga Al-26,6%Th, hipereutética, mostrando dendritas de (Al), eutético e partículas de ThAl₃. Nota-se que o ThAl₃ é envolvido por dendritas de (Al). Ataque: HF (1%). Aumento: 100X.

Fig. 63 - Detalhe da região apresentada na Fig. anterior, mostrando o proeutético ThAl₃ envolvido por dendrita de (Al) e o eutético. Ataque: HF (1%). Aumento: 900X.

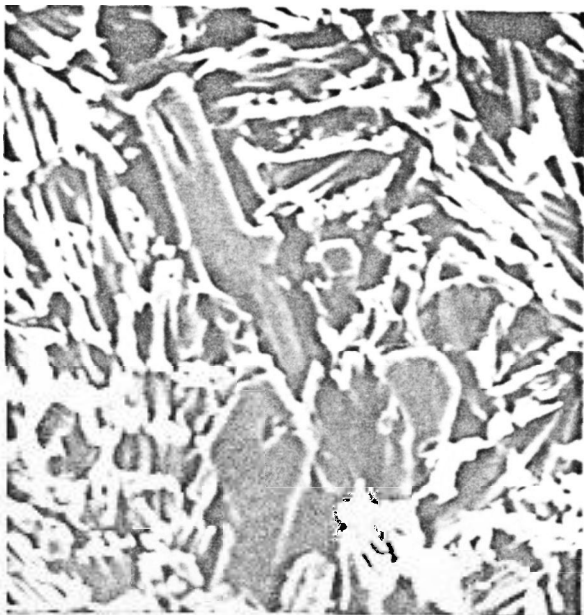


Fig. 64 - Morfologia da fase ThAl₃, proeutética, em lingote de solidificação convencional. Micrografia eletrônica de varredura. Ataque seletivo: NaOH (5%). Aumento: 700X.

Fig. 65 - Estrutura da região externa do lingote de liga com eutético (Al)- ThAl_3 . Junto a superfície do lingote a morfologia é complexa regular. Em região mais central ocorrem fibras irregulares da fase ThAl_3 . A região escura delimita a superfície do lingote Liga Al-28,9%Th. Ataque: HF (1%). Aumento: 100X.

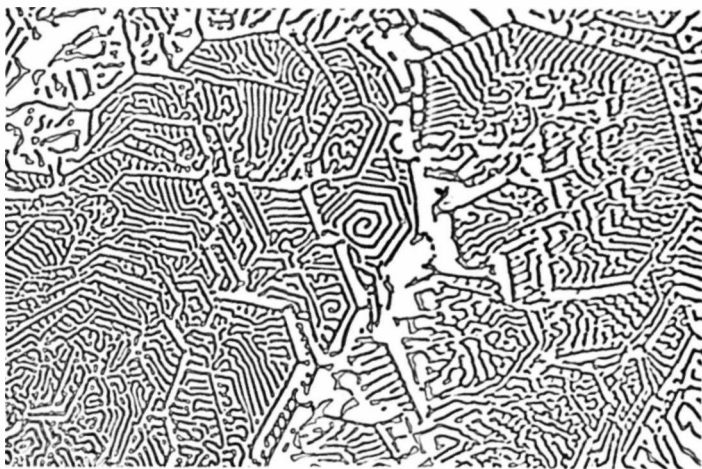
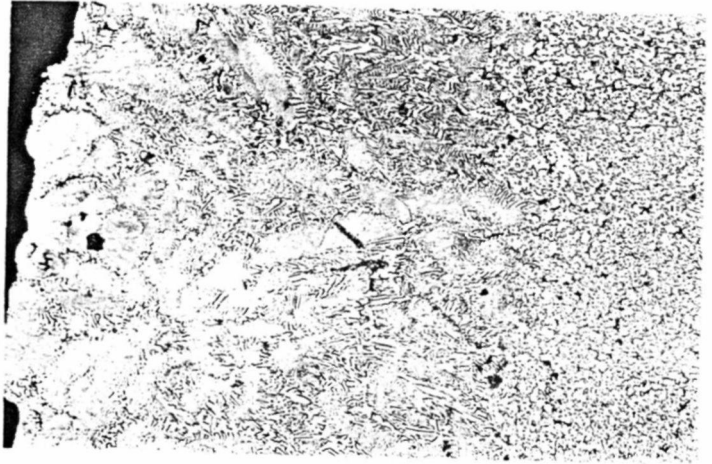
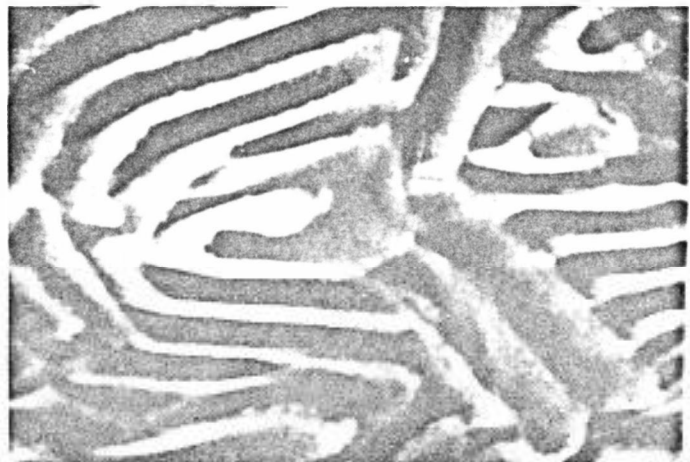


Fig. 66 - Estrutura eutética complexa regular, correspondente à periferia do lingote apresentado na figura anterior. Tendência para o crescimento em espiral. Ataque HF (1%). Aumento: 750X.

Fig. 67 - Fase ThAl_3 do eutético com estrutura complexa regular, após ataque seletivo da fase (Al). Micrografia eletrônica de varredura. Ataque seletivo: NaOH (5%). Aumento: 5.000X.



tas de (Al). A morfologia do eutético se manteve para velocidades de até 400 mm/h. As Figuras 69 e 70 mostram as secções transversal e longitudinal da liga hipoeutética obtida nesta velocidade de crescimento. Observa-se a orientação das dendritas e do eutético e que o ThAl_3 se apresenta no eutético como fibras. Neste mesmo lingote foram encontrados ainda em algumas regiões eutéticas interdendríticas, o ThAl_3 com diversas direções de crescimento, mostrando morfologia tendendo a espiral. A Figura 71 apresenta uma secção transversal do lingote obtido com velocidade de 400 mm/h, numa região onde o correm as duas morfologias do eutético: uma com ThAl_3 na forma de partículas, e a outra com ThAl_3 tendendo a espiral.

Nas ligas hipereutéticas houve segregação de tório na região inicial de solidificação, e grande número de partículas proeutéticas de ThAl_3 . A Figura 72 mostra uma secção transversal nessa região, mostrando a morfologia hexagonal das partículas. Os prismas hexagonais apresentam vazios no seu interior e os hexágonos são frequentemente incompletos. Pode-se notar ainda a presença de um pequeno envoltório de (Al) sobre o ThAl_3 e o eutético se apresenta com morfologia irregular. A Figura 73 mostra a morfologia tridimensional, prismática hexagonal do ThAl_3 .

As estruturas eutéticas obtidas com baixas velocidades de crescimento apresentaram morfologia de fibras facetadas de ThAl_3 , tendendo para a forma do proeutético, dispostas irregularmente numa matriz de (Al). As Figuras 74 e 75 mostram as secções, transversal e longitudinal do lingote solidificado com velocidade de 4 mm/h. A Figura 76 foi obtida por microscopia eletrônica, após ataque seletivo da secção transversal, podendo-se observar a morfologia facetada do ThAl_3 no eutético.

Estruturas solidificadas com maiores velocidades de crescimento a apresentaram morfologia eutética semelhante a esta, porém com partículas de ThAl_3 mais finas. A Figura 77 apresenta a secção transversal de um lingote solidificado com 100 mm/h. Ligas de mesma composição, solidificadas em velocidades ainda maiores, mostraram estruturas dendríticas semelhantes às das Figuras 69 e 70.

A Figura 78 apresenta a secção longitudinal de um lingote, na região onde se tem bruscamente a velocidade de crescimento. Ao se aumentar a velocidade de crescimento, observa-se a transição de uma estrutura com proeutético ThAl_3 para estrutura com dendritas de (Al).

Fig. 68 - Secção transversal da Liga Al-16,0%Th hipoeutética, solidificada unidirecionalmente. Dendritas de (Al) com ThAl_3 interdendrítico. Ataque: HF (1%). Aumento: 75X. $v = 15 \text{ mm/h}$.

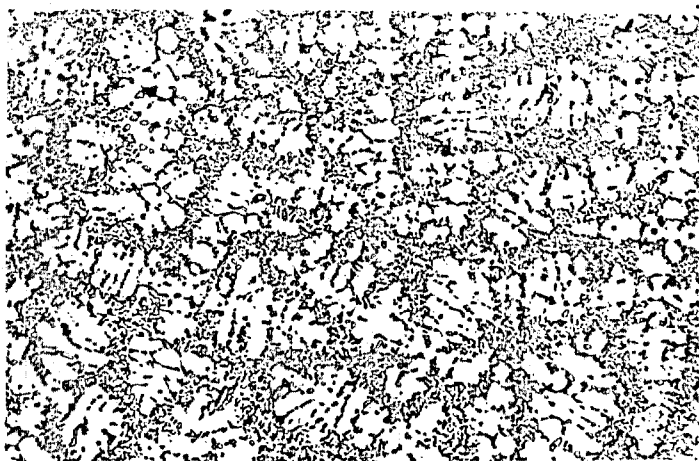
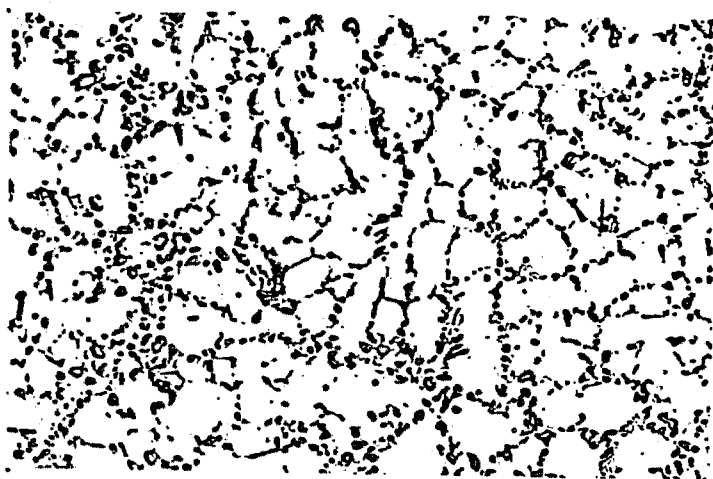
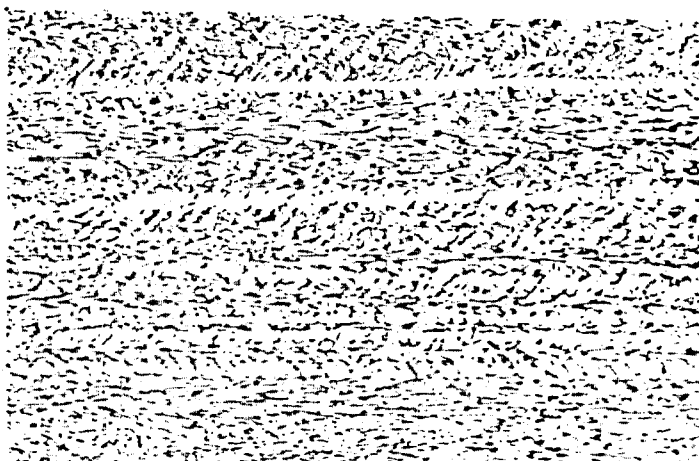


Fig. 69 - Estrutura da Liga Al-20,3%Th. Dendritas da fase (Al) e eutético interdendrítico. Secção transversal à direção de crescimento. Solidificação unidirecional. $v = 400 \text{ mm/h}$. Ataque: HF(1%) Aumento: 150X.

Fig. 70 - Estrutura da Liga Al-20,3%Th, apresentada na Fig. anterior. Dendritas de (Al) e eutético interdendrítico. Secção longitudinal à direção de crescimento. Solidificação unidirecional. $v = 400 \text{ mm/h}$. Ataque: HF(1%) Aumento: 75X.



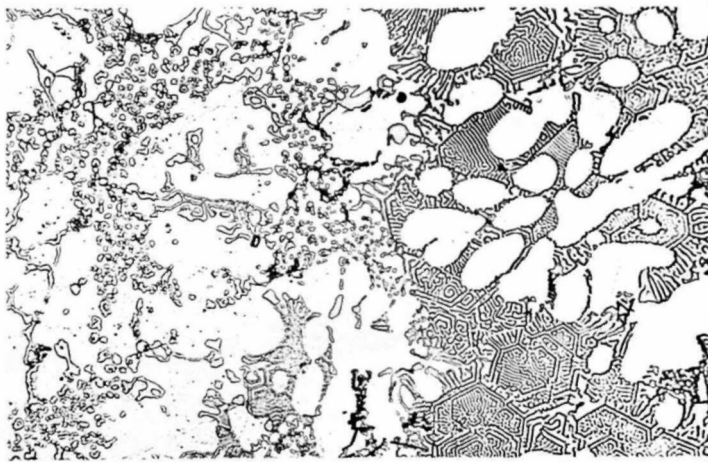


Fig. 71 - Estrutura obtida no mesmo lingote das Figs. 69 e 70. Dendritas de (Al) e eutético interdendrítico com estrutura complexa regular e irregular. Secção transversal à solidificação unidirecional. $V = 400 \text{ mm/h}$. Ataque: HF (1%). Aumento: 600X.

Fig. 72 - Morfologia do proeutético ThAl_3 . Secção transversal à direção de crescimento. Solidificação unidirecional. $V = 80 \text{ mm/h}$. Liga Al-38,0%Th. Aumento: 50X.



Fig. 73 - Morfologia da fase ThAl_3 proeutética, obtida por ataque seletivo profundo de secção apresentada na Fig. anterior. Micrografia eletrônica de varredura. A seta indica a direção de crescimento. Solidificação unidirecional. $V = 80 \text{ mm/h}$. Ataque seletivo: NaOH (5%). Aumento: 150X.

Fig. 74 - Estrutura do eutético (Al)-ThAl₃. Secção transversal à direção de crescimento. Solidificação unidireccional. V = 4 mm/h. Liga Al-20,5%Th. Ataque: HF (1%). Aumento: 280X.

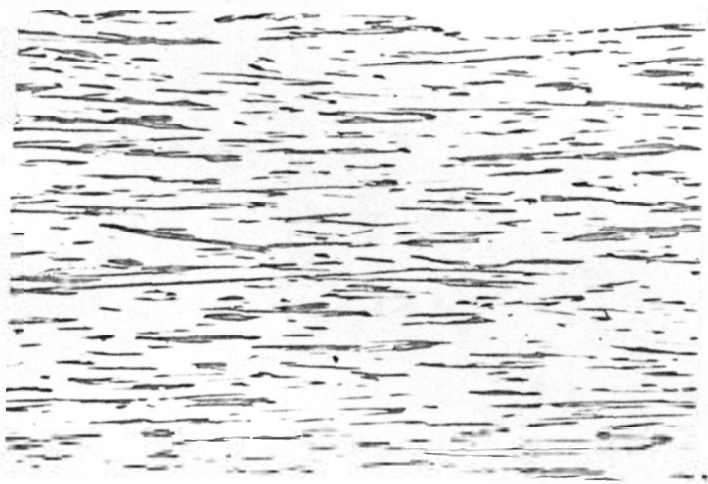
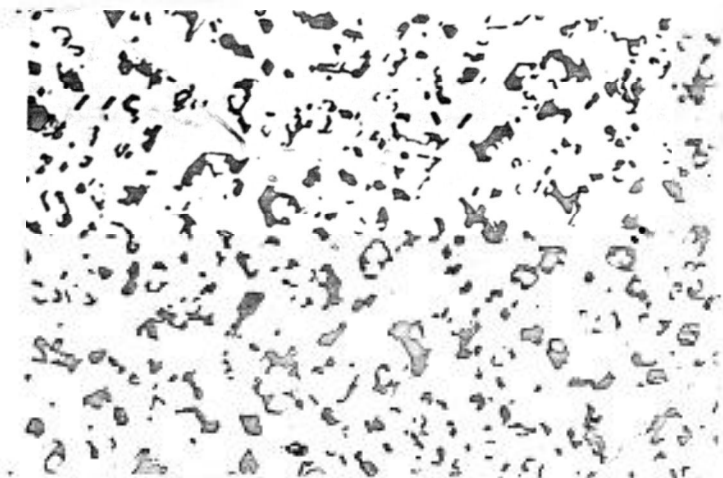


Fig. 75 - Estrutura do eutético (Al)-ThAl₃ em secção longitudinal. Solidificação unidireccional. V = 4 mm/h. Liga Al-20,5%Th. Ataque: HF (1%). Aumento: 70X.

Fig. 76 - Morfologia da fase ThAl₃ do eutético (Al)-ThAl₃, apresentado nas Figs. 72 e 73. Microscopia eletrônica de varredura. A seta indica a direção de crescimento. Solidificação unidireccional. V=4mm/h. Liga Al-20,5%Th. Ataque seletivo: NaOH (5%). Aumento:800X

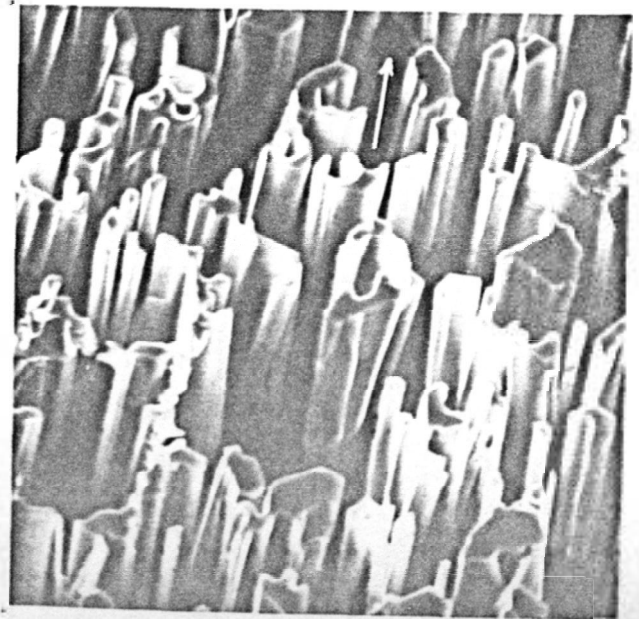


Fig. 77 - Estrutura de Liga Al-20,8%Th solidificada unidirecionalmente. Eutético (Al)-ThAl₃. Secção transversal à direção de crescimento V = 100 mm/h. Ataque: HF(1%) Aumento: 250X.

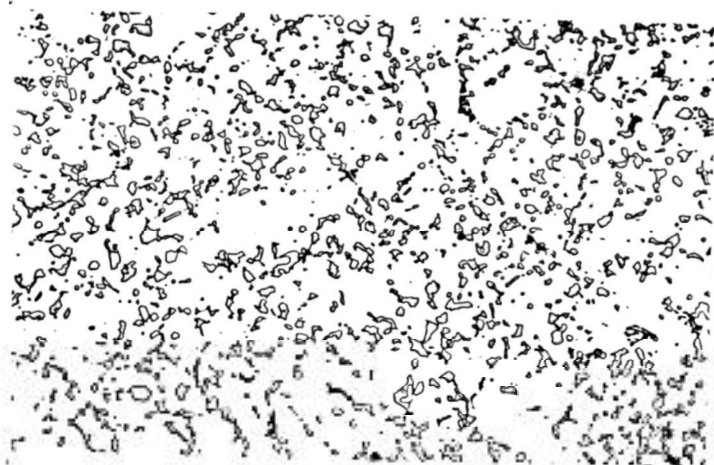


Fig. 78 - Mudança de estrutura da Liga hipereutética Al-24%Th ao ser aumentada a velocidade de crescimento, em solidificação unidirecional. Secção longitudinal. Velocidade anterior a mudança: V = 20 mm/h. Ataque HF (1%). Aumento: 50X. Estrutura com proeutético ThAl₃ passa a estrutura com dendritas de (Al).

LIGA Al-Th - DISCUSSÃO

A solidificação das ligas Al-Th em lingotes resfriados de forma convencional e em solidificação unidirecional pode ser analisada de forma semelhante a que foi feita para a liga Al-U. Para tanto considere-se na Figura 58 a fase ThAl_3 em substituição à fase UAl_4 .

Assim, para as ligas que têm na estrutura (Al) + eutético (figuras 59,60) tem-se a formação inicial da fase (Al) na posição A da Figura 58a e formação do eutético na posição B. Quando ocorre ThAl_3 proeutético (figuras 62,63,64) este se forma em A na Figura 58b, o envoltório dendrítico da fase (Al) em B, e o eutético se forma em C. Nas estruturas que apresentaram apenas eutéticos (figuras 65,66,67), este se formou no interior da região de crescimento conjunto.

Nas experiências de solidificação unidirecional obteve-se para a mesma composição, estrutura eutética em baixas velocidades de crescimento, e estrutura dendrítica em altas velocidades de crescimento. Este fato mostra que, à medida que se aumenta a relação G/V, aumenta-se o intervalo de composições para as quais se obtém estrutura eutética, como seria de se esperar, conforme as considerações desenvolvidas com relação às ligas de composições não eutéticas (59,98,99,100).

A morfologia eutética nos lingotes convencionais mostrou forma tendendo para espiral nas regiões resfriadas mais rapidamente (figuras 59,61, 65,66,67) e forma irregular em regiões resfriadas mais lentamente (figura 65). A mesma tendência foi verificada em solidificação unidirecional, quando somente uma pequena região com morfologia complexa regular foi obtida na maior velocidade disponível (figura 71). Nas outras velocidades de solidificação a morfologia foi irregular (figuras 68 a 70, 74 a 77). Este resultado pode ser explicado pelo não estabelecimento de um regime de difusão uniforme na frente de crescimento, não havendo portanto cooperação entre as fases durante o crescimento. Assim é de se esperar que cada fase cresça independentemente da outra e que a fase intermetálica apresentará morfologia próxima do proeutético. Não havendo um regime de difusão uniforme na frente de crescimento, as teorias cinéticas apresentadas não são aplicáveis a estas estruturas.

Morfologia irregular, com partículas de uma das fases apresentando

estrutura semelhante à do proeutético é encontrada em outros sistemas facetados/não-facetados, quando solidificados em baixa velocidade^(56,58).

A experiência de solidificação unidirecional realizada a 400 mm/h mostra que, provavelmente, as morfologias passam de irregular para complexa regular em espiral, para velocidades de solidificação maiores do que esta. Geralmente, a transição eutético irregular para regular observada em outros sistemas ocorre em velocidades menores do que esta de 400 mm/h⁽⁵⁸⁾. As ligas Al-Th estudadas, continham muitas impurezas, as quais podem ter influído na velocidade de transição.

Observou-se que o ThAl_3 , no eutético em espiral, mantém a mesma forma de crescimento do ThAl_3 proeutético. A espiral do eutético é de forma hexagonal, (figuras 66,67,71) e o proeutético ThAl_3 também apresenta forma hexagonal, em corte transversal, tanto em solidificação convencional (figuras 62,63,64), como em solidificação unidirecional (figuras 72,73).

DISCUSSÃO GERAL

As ligas dos sistemas Al- UAl_4 e Al- ThAl_3 apresentaram sequências de solidificação semelhantes, que podem ser analisadas pelo conceito de região de crescimento conjunto. Este mesmo conceito pode ser utilizado para explicar a obtenção de estrutura com dendritas de (Al), nos dois sistemas, em solidificação unidirecional, para ligas eutéticas e ligeiramente hipereutéticas.

Mostrou-se que para os dois sistemas, Al- UAl_4 e Al- ThAl_3 , a região de crescimento conjunto é bastante assimétrica e inclinada junto ao prolongamento da linha "Liquidus" do campo (Al) + líquido. Verifica-se assim, a influência da forma dos diagramas de equilíbrio sobre as estruturas das ligas, diagramas semelhantes correspondendo a estruturas semelhantes; de forma análoga, as regiões de crescimento conjunto também apresentam o mesmo aspecto.

No sistema Zn- MgZn_2 , não ficou tão bem caracterizada a assimetria da região de crescimento conjunto, como para os sistemas Al- UAl_4 e Al- ThAl_3 . No entanto a presença de envoltório da fase (Zn) sobre o MgZn_2 proeutético, e

ter se obtido estrutura eutética em solidificação unidirecional somente em liga de composição hipereutética, indicam que a região de crescimento conjunto no sistema $Zn-MgZn_2$ é ligeiramente assimétrica em relação à composição eutética.

Os três sistemas têm uma fase facetada e os sistemas $Al-UAl_4$ e $Al-ThAl_3$ têm inclinações das linhas "Liquidus" bastante diferentes, enquanto que no sistema $Zn-MgZn_2$, as linhas "Liquidus" são aproximadamente simétricas. Assim, nos dois primeiros sistemas, todos os fatores contribuem para que a região de crescimento conjunto seja assimétrica, e no último sistema, só a presença da fase facetada é que contribui para a assimetria da região de crescimento conjunto.

Desta forma, a análise comparativa entre os três sistemas estudados mostra a importância relativa da presença de uma fase intermetálica e das inclinações das linhas "Liquidus" sobre a extensão da região de crescimento conjunto.

Os três sistemas apresentaram morfologias eutéticas complexas regulares em espiral, caracterizando a forte influência da anisotropia de crescimento de uma das fases na determinação da morfologia do eutético. Ficou evidente também, a relação entre os proeutéticos (facetados) e os eutéticos que tem as mesmas formas externas. Os proeutéticos apresentaram também tendência para o crescimento em espiral em solidificação unidirecional. Pode-se concluir que o modo de crescimento deve ser o mesmo no eutético e no proeutético; e no eutético, a fase intermetálica cresce em avanço para a formação das morfologias complexas regulares.

Estes resultados mostram ainda, que as características da interface no estado sólido não foram fundamentais para o estabelecimento da morfologia. Por outro lado as formas dos proeutéticos intermetálicos dos três sistemas são prismáticas, enquanto que as espirais eutéticas tem crescimento em forma de pirâmide. Neste resultado a energia de interface sólido-sólido parece ser relevante.

A formação de prismas dos proeutéticos intermetálicos nos três sistemas mostra a anisotropia de crescimento dos mesmos, indicando que as direções perpendiculares as faces do prisma tem menores velocidades de crescimento do que direções contidas nesta face, principalmente a das arestas do

prisma. Assim, no $MgZn_2$ e no $ThAl_3$ a velocidade de crescimento em direções paralelas as faces do prisma hexagonal são maiores do que na direção perpendicular a cada face, e no UAl_4 ocorre o mesmo quanto as velocidades de crescimento com relação as faces do prisma de secção em forma de losango. As faces dos prismas devem ser planos cristalográficos de maior densidade atômica.

O crescimento do eutético em espiral nos três sistemas, deve ocorrer de maneira semelhante ao descrito para o eutético $(Zn)-MgZn_2$, ou seja, as espirais divergem no crescimento, o eixo da pirâmide é paralelo à direção de crescimento e a extremidade central da espiral (intermetálico) também cresce lateralmente. Estas direções de crescimento do intermetálico no eutético correspondem as direções de maiores velocidades de crescimento, quando comparadas com as do proeutético.

Os eutéticos $(Zn)-MgZn_2$, $(Al)-UAl_4$ e $(Al)-ThAl_3$ podem ser considerados como não-facetados/facetados de acordo com a classificação de Hunt e Jackson^(24,43). Em geral estes intermetálicos tem alta entropia de fusão e apresentaram nas experiências realizadas, morfologias idênticas e bastante definidas, características de crescimento facetado. Além disso, os intermetálicos mostraram mesmo modo de crescimento no eutético e no proeutético.

Dos sistemas estudados, $Zn-MgZn_2$ é o que tem maior fração volumétrica de intermetálico (24,3% $MgZn_2$ na composição eutética), e apresentou morfologia espiral. O sistema $Al-UAl_4$ também mostrou tendência para morfologia em espiral, mas devido à baixa fração volumétrica da fase UAl_4 (10%), foi difícil o seu desenvolvimento, com tendência para morfologia lamelar interrompida, apresentando-se em secção transversal como plaquetas e glóbulos de UAl_4 dispostos em duas direções preferenciais, dispersos na fase (Al) . Estas observações confirmam que sistemas com baixa fração volumétrica, da fase facetada, têm menor tendência para estruturas complexas regulares. Mostram ainda a formação de plaquetas no eutético $(Al)-UAl_4$ pode ser atribuída a anisotropia de crescimento da fase UAl_4 , pois as duas direções preferenciais observadas são as mesmas da espiral eutética. O eutético $(Al)-ThAl_3$ não apresentou morfologia complexa regular em espiral em solidificação unidirecional, mas devido a fração volumétrica do $ThAl_3$ (14,5%), pode-se esperar que a morfologia espiral seja mais definida do que no eutético $(Al)-UAl_4$.

O fato dos sistemas $Al-ThAl_3$ e $Al-UAl_4$ terem apresentado variação de morfologia nas velocidades estudadas, mostra que as morfologias destes sis

temas não são tão características como para o sistema Zn-MgZn_2 , cuja morfologia foi a mesma para todas as velocidades de crescimento. As frações volumétricas das fases facetadas podem ter contribuído para estes resultados, mas as causas das mudanças morfológicas em cada sistema devem estar associadas à influência das velocidades de solidificação e gradientes térmicos utilizados, por exemplo, sobre a forma da interface, difusão no líquido, avanço de fase, superresfriamento constitucional, mecanismo de crescimento.

Verificou-se que, com diminuição da velocidade de crescimento, as estruturas complexas regulares dos sistemas Zn-MgZn_2 e Al-UAl_4 tornavam-se menos regulares, ou seja, o número de espirais diminuiu no eutético $(\text{Zn})\text{-MgZn}_2$ e a tendência para o crescimento em espiral diminuiu para o eutético $(\text{Al})\text{-UAl}_4$ com mudança para fibroso nas menores velocidades. Estes fatos são uma indicação de que o avanço no crescimento da fase que determina a morfologia complexa regular deve ter diminuído, chegando a mudar a morfologia do eutético no caso de $(\text{Al})\text{-UAl}_4$, onde o avanço da fase UAl_4 deve ser menor.

As condições experimentais em que se observou a diminuição da regularidade das estruturas complexas e mudanças de morfologia no eutético $(\text{Al})\text{-UAl}_4$ são aquelas que diminuem o avanço de uma das fases, ou seja, aumento da relação G/V . O efeito desta relação sobre a morfologia eutética tem sido pouco estudado, tendo-se restringido principalmente ao eutético Al-Si , no qual, com alto gradiente térmico no líquido e baixas velocidades de crescimento, obteve-se mudança de morfologia irregular para fibrosa⁽⁸³⁾, atribuída à diminuição e/ou supressão do avanço da fase Si e maiores restrições das condições de crescimento. Da mesma forma, as observações dos eutéticos $(\text{Zn})\text{-MgZn}_2$ e $(\text{Al})\text{-UAl}_4$, podem ser atribuídas a uma diminuição do avanço da fase intermetálica com aumento da relação G/V .

Os resultados obtidos com o eutético $(\text{Al})\text{-ThAl}_3$ indicam que a fase ThAl_3 deve apresentar mudança de morfologia de fibras irregulares facetadas para espiral em forma hexagonal ao se aumentar a velocidade de solidificação. Nestas duas morfologias é caracterizada a influência da fase facetada. Uma possível explicação para a estrutura irregular seria a ausência de restrições para difusão, enquanto que o aumento da velocidade de crescimento, diminui as distâncias de difusão, e forma-se uma estrutura de maior cooperação entre as fases durante o crescimento.

Observou-se subestrutura celular nos eutéticos $(\text{Zn})\text{-MgZn}_2$,

(Zn)-Mg₂Zn₁₁ e (Al)-UAl₄ solidificados unidirecionalmente, que deve ter sido causada pela presença de impurezas. Houve ainda influência das mesmas sobre outros aspectos da morfologia dos eutéticos estudados, da mesma maneira que se atribuiu a perda de regularidade da periferia das espirais do eutético (Zn)-MgZn₂. É no entanto difícil atribuir uma influência específica das impurezas sobre outros aspectos da morfologia, além dos citados.

As determinações dos espaçamentos entre os segmentos da espiral, foram feitas somente no eutético (Zn)-MgZn₂, que apresentou a estrutura complexa regular em espiral bem desenvolvida, para todas as velocidades de crescimento utilizadas. As medidas feitas no eutético (Zn)-MgZn₂ são importantes, porque este apresenta estrutura complexa regular e o sistema é facetado/não-facetado, quando é alto o superresfriamento cinético para a fase facetada. Deve-se lembrar que a maioria das determinações disponíveis na literatura foram realizadas em eutéticos lamelares^(64,108,109) ou fibrosos, com poucas de terminações em eutéticos não-facetados/facetados.

Lesoult e Turpin⁽¹¹⁵⁾ mostraram que no crescimento de eutéticos que têm superresfriamento cinético, a relação entre espaçamento interlamelar (λ) e a velocidade de crescimento (V) independe da existência deste superresfriamento, e chega-se a uma relação semelhante àquela que foi desenvolvida para eutéticos lamelares, onde não se considera o superresfriamento cinético⁽⁷⁶⁾. Os resultados obtidos com o sistema Zn-MgZn₂ estão de acordo com estas teorias. No entanto encontrou-se uma dependência entre λ e V diferente da prevista nestas teorias. Este fato, também encontrado em outros sistemas, mostra que os modelos teóricos devem ser aperfeiçoados. Uma possível modificação, já sugerida por outros autores, seria a introdução nos modelos teóricos, de equações que representassem mais corretamente os mecanismos de crescimento da fase facetada (superresfriamento cinético).

CAPITULO V - CONCLUSÕES

- 1- As ligas Zn-Mg, ricas em Zn, apresentaram nas condições utilizadas dois eutéticos, um metaestável (Zn)-MgZn₂ e um estável (Zn)-Mg₂Zn₁₁. O eutético (Zn)-MgZn₂ apresentou morfologia espiral em lingotes convencionais e de solidificação unidirecional nas velocidades de 4 a 400 mm/h. O eutético (Zn)-Mg₂Zn₁₁ apresentou morfologia em espinha de peixe em lingotes convencionais e fibrosa em lingotes de solidificação unidirecional (4 a 50 mm/h).
- 2- O eutético (Zn)-MgZn₂ ocorreu em todas as velocidades de solidificação unidirecional utilizadas (4 a 400 mm/h), nas quais se evitou nucleação da fase estável Mg₂Zn₁₁.
- 3- O eutético (Al)-UAl₄ apresentou tendência para o crescimento em espiral nas maiores velocidades de crescimento, com o UAl₄ se apresentando como plaquetas orientadas segundo duas direções preferenciais, e tendência para morfologia fibrosa em baixas velocidades de crescimento. As plaquetas da fase UAl₄, que aparecem como descontínuas em secção plana, são interligadas no espaço.
- 4- A baixa fração volumétrica da fase UAl₄ no eutético (Al)-UAl₄ dificulta o desenvolvimento da morfologia em espiral, com poucas observações de espirais perfeitas, formando-se em seu lugar uma estrutura com plaquetas tendendo a espiral.
- 5- A morfologia do eutético (Al)-UAl₄ com plaquetas da fase UAl₄ é devida a anisotropia de crescimento da fase UAl₄ e não consequência de baixa energia de interface entre as fases sólidas.
- 6- A morfologia do eutético (Al)-ThAl₃ apresentou fibras de ThAl₃ com formas próximas a do proeutético, irregularmente distribuídas em matriz de (Al), nas velocidades de solidificação unidirecional utilizadas (4 a 400 mm/h). Obteve-se morfologia espiral na velocidade de 400 mm/h e em regiões de alta velocidade de resfriamento em lingotes convencionais, indicando que a morfologia espiral pode ser obtida com maiores velocidades de crescimento.
- 7- O crescimento do eutético espiral nos sistemas Zn-MgZn₂, Al-UAl₄ e Al-ThAl₃ ocorre em forma de pirâmide, com eixo paralelo à direção de crescimento e as fases divergindo no sentido do crescimento. A interface de cres

cimento é plana e a fase intermetálica cresce em avanço sobre a fase metálica.

- 8 - As morfologias complexas regulares em espiral apresentadas pelos eutéticos (Zn)-MgZn₂, (Al)-UAl₄ e (Al)-ThAl₃ mostraram as mesmas morfologias dos proeutéticos intermetálicos.
- 9 - A anisotropia de crescimento associada à fase intermetálica (facetada) é o fator determinante da morfologia em espiral nos eutéticos (Zn)-MgZn₂, (Al)-UAl₄ e (Al)-ThAl₃.
- 10- Aumento da velocidade de crescimento provocou uma diminuição do espaçamento entre os segmentos das espirais no eutético (Zn)-MgZn₂ e diminuição da distância entre as plaquetas de UAl₄ no eutético (Al)-UAl₄.
- 11- A teoria cinética de crescimento eutético, aplicada para o eutético espiral (Zn)-MgZn₂, explicou os resultados de espaçamentos entre os segmentos das espirais do eutético obtidos para ligas de composições hipo e hipereutéticas. Os valores experimentais das distâncias entre os segmentos das espirais do eutético interdendrítico, em função da velocidade de crescimento, em liga Zn-Mg hipoeutética, se ajustaram à equação $\lambda = A V^{-0,41}$.
- 12- A teoria das velocidades relativas de crescimento das fases componentes do eutético (conceito de região de crescimento conjunto) explicou as sequências de solidificação obtidas nos três sistemas estudados, Zn-MgZn₂, Al-UAl₄ e Al-ThAl₃. A região em que se forma apenas eutético, deve estar localizada, qualitativamente, junto ao prolongamento da linha "liquidus" do campo das fases (Al) + líquido nos diagramas de equilíbrio Al-U e Al-Th. No sistema Zn-MgZn₂, esta região deve ser menos assimétrica em relação a composição eutética, mas também voltada para o campo da fase intermetálica.

- 1- AMBROZIO, F.F. - Microestruturas de Solidificação de Ligas Alumínio Urânio. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica, São Paulo, 1973.
- 2- Metals Handbook, v. 8. Metallography, Structures and Phase Transformations. American Society for Metals, 1973, p. 264.
- 3- ROUGH, F.A.; BAUER, A.A. - Constitution of Uranium and Thorium Alloys. BMI-1.300, 1958, p. 97.
- 4- BÜCKLE, H. - Zeit für Metallkunde, 37: 43, 1946. In ref. (6).
- 5- HUNT, J.D.; CHILTON, J.P. - An Investigation of the Zinc - 3% Magnesium Eutectic. J. Inst. Metals, 94: 146 - 8, 1966.
- 6- FULLMAN, R.L.; WOOD, D.L. - Origin of Spiral Eutectic Structures. Acta Met. 2: 188 - 93, 1954.
- 7- DIPPENAAR, A.; BRIDGMAN, H.D.W.; CHADWICK, G.A. - Nucleation and Growth of the Spiral Eutectic Zn-MgZn₂. J. Inst. Met., 99: 137 - 42, 1971.
- 8- HOGAN, L.M.; KRAFT, R.W.; LEMKEY, F.D. - Eutectic Grains In: HERMANN, H., ed. Advances in Materials Research, 5: 83 - 216, 1971.
- 9- WINEGARD, W.C.; KERR, H.W. - Solidification of Eutectic Alloys. J. of Metals 18: 563 - 9, 1966.
- 10- KRAFT, R.W. - Controlled Eutectics. J. of Metals, 18: 192 - 200, 1966.
- 11- LIVINGSTON, J.D. - Growth of Duplex Crystals. Mat. Sc. and Engineering, 7: 61 - 70, 1971.
- 12- LIVINGSTON, J.D. - Unidirectional Solidification of Eutectic and Eutectoid Alloys. J. of Crystal Growth, 24/25: 94 - 101, 1974.
- 13- RUDBERG, F. - Ann. Phys. Chem., 18: 240, 1830. In WESTBROOK, J.H., Ed. Intermetallic Compounds, New York, Wiley, 1967, p. 4.
- 14- GUTHRIE, F. - On Eutexia, Phil. Mag., 49: 462 - 82, 1875
- 15- PONSOT - In: BRADY, F.L. - The Structure of Eutectics. J. Inst. Metals, 28 369 - 413, 1922.
- 16- RESENHAIN, W.; TUCKER, P.A. - Eutectic Research nº 1. The Alloys of Lead and Tin. Phil. Trans. Roy. Soc., 209A: 89 - 122, 1909
- 17- TAMMANN, G. - Textbook of Metallography. The Chemical Catalogue Company Inc., N. Y., 182 - 4, 1925.
- 18- DESCH, C.H. - Metallography, 3^a ed. Longmans Green, London, 1922. In ref. (9).
- 19- WINEGARD, W.C.; MAJKA, S.; THALL, B.M.; CHALMERS, B. - Eutectic Solidification in Metals. Can. J. of Chemistry, 29: 320 - 7, 1951.
- 20- VOGEL, R. - On Eutectic Crystallization, Z. Anorg. Allgem. Chem., 76: 425-436, 1912.
- 21- LAMPLOUGH, F.E.E.; SCOTT, J.T. - The Growth of Metallic Eutectics. Proc.

Roy. Soc. (London), 90A: 600 - 4, 1914.

- 22- SUNDQUIST, B.E.; MONDOLFO, L.F. - Heterogeneous Nucleation in Liquid to Solid Transformation in Alloys. Trans. Met. Soc. AIME, 221: 157 - 64, 1961.
- 23- SUNDQUIST, B.E.; MONDOLFO, L.F.; BRUSCATO, R. - The Structure of Eutectics. J. Inst. Metals, 91: 204 - 8, 1961.
- 24- HUNT, J.D.; JACKSON, K.A. - Binary Eutectic Solidification. Trans. Met. Soc. AIME, 236: 843 - 52, 1966.
- 25- SCHEIL, E. - Eutectic Crystallization. Zeit. fur Metalkunde, 45: 298-309, 1954.
- 26- BRADY, F.L. - The Structures of Eutectics, J. Inst. Metals, 28: 369 - 413, 1922.
- 27- PORTEVIN, A.M. - The Structures of Eutectics, J. Inst. Metals, 29: 239- 78, 1923.
- 28- GIGLIOTTI, M.F.Jr.; COLLIGAN, G.A.; POWEL, G.L.F. - A Temperature Composition of Coupled Eutectic Growth in the Sn-Bi System. Met. Trans. 1: 1038 - 41, 1970.
- 29- HARGREAVES, F. - Note on the Crystallization of the Lead Tin Eutectic. J. Inst. Metals, 37: 106 - 10, 1927.
- 30- EASTWOOD, L.W. - Structure and Origin of the Copper Cuprous Oxide Eutectic. Trans. Met. Soc. AIME, 111: 181 - 95, 1934.
- 31- STRAUMANIS, M.; BRAKSS, N. - The Structure of the Zn-Cd Eutectic. Z. Phys. Chem., B 30: 117, 1935. In ref. (1).
- 32- STRAUMANIS, M.; BRAKSS, N. - The Structure of the Bi-Cd, Sn-Zn, Sn-Cd and Al-Si Eutectics. Z. Phys. Chem., B 38 - 39: 140, 1937-8. In ref. (1).
- 33- ELLWOOD, E.C.; BAGLEY, K.Q. - The Structures of Eutectics. J. Inst. Metals, 76: 631 - 42, 1949.
- 34- WEART, W.H.; MACK, J.D. - Eutectic Solidification Structures. Trans. Met. Soc. AIME, 212: 664, 1958. In ref. (8).
- 35- BOCHVAR, A.A. - Z. Anorg. u. Allgem. Chem., 220: 334, 1934. In ref. (9).
- 36- TAMMANN, G.; MORITZ, G. - Z. Anorg. u. Allgem. Chem., 214: 414, 1933. In ref. (9).
- 37- TILLER, W.A. - Polyphase solidification. In: American Society of Metals, Metals Park, Ohio. Liquid Metals and Solidification, Metals Park, Ohio, 1958, p. 276 - 318.
- 38- JACKSON, K.A. - Mechanism of Growth. In: American Society of Metals, Metals Park, Ohio. Liquid Metals and solidification. Metals Park Ohio, 1958 p. 174 - 86.
- 39- HILLIG, W.B.; TURNBULL, D. - Theory of Crystal Growth in Undercooled Pure Liquids. J. Chem. Phys. 24: 914, 1956.
- 40- WAGNER, R.S. - On the Growth of Germanium Dendrites. Acta Met., 8: 57 - 60 1960.

- 41- JACKSON, K.A. - J. Crystal Growth, 3/4: 501, 1968. In ref. (43).
- 42- JACKSON, K.A. - J. Crystal Growth, 5: 13, 1969. In ref. (43).
- 43- TAYLOR, M.R.; FIDLER, R.S.; SMITH, R.W. - The classification of Binary Eutectics. Met. Trans., 2: 1793 - 8, 1971.
- 44- CROKER, M.N.; FIDLER, R.S.; SMITH, R.W. - The Characterization of Eutectic Structures. Proc. Roy. Soc. Lond., A 335: 15 - 37, 1973.
- 45- FIDLER, R.S.; CROKER, M.N.; SMITH, R.W. - J. Crystal Growth, 13/14: 739 - 43, 1972. In ref. (44).
- 46- KERR, H.W.; LEWIS, M.H. - Crystallographic Relationships and Morphologies of the Bi-Zn and Bi-Ag Eutectic Alloys. J. Crystal Growth, 15: 117 - 25, 1972.
- 47- RUMBALL, W.H.; KONDIC, V. - Classification of Binary Eutectic Structures. In: The Iron and Steel Institute, London. The Solidification of Metals: Proceedings of the Conference, held at Brighton from 4 - 7, December 1967 London, 1968 (ISI Publication 110), p. 149 - 54.
- 48- HAWORTH, C.W.; WHELAN, E.P. - The Stability of Lamellar Growth and Modification of the Eutectic Structure. J. Aust. Inst. Metals, 10: 184, 1965. In ref. (8).
- 49- COLLINS, W.T.Jr.; MONDOLFO, L.F. - Divorced Eutectics. Trans. Met. Soc. AIME, 233: 1671 - 6, 1965.
- 50- LUX, B. - On the Theory of Spheroidal Graphite Formation in Cast Iron. Part. 2, Cast Metals Research Journal, 8: 49 - 65, 1972.
- 51- CHADWICK, G.A. - Eutectic Alloy Solidification. Progress in Materials Science, 12: 97 - 182, 1962.
- 52- DAY, M.G. - Use of Scanning Electron Microscopy to Investigate Aluminium Silicon and Iron/Graphite Eutectic Systems. J. Metals, 21: 31 - 4, abril 1969.
- 53- CLINE, H.E.; WALTER, J.L.; LIFSHIN, E.; RUSSELL, R.R. - Structures, Faults and the Rod-Plate Transition in Eutectics. Metal. Trans. 2: 189 - 94, 1971.
- 54- RACEK, R.; LESOULT, G. - Ripening of Sn-Cd Eutectic Microstructures. J. Crystal Growth, 16: 223 - 6, 1972.
- 55- MARICH, S.; JAFFREY, D. - The Morphology and Thermal Stability of the Cu-Cu₂S Eutectic System. Met. Trans. 2: 2681 - 9, 1971.
- 56- CROKER, M.N.; BARAGAR, D.; SMITH, R.W. - Anomalous Eutectic Growth II. The relationship between faceted/non-faceted eutectic structures. J. Crystal Growth, 30: 198 - 212, 1975.
- 57- CHADWICK, G.A.; JAFFREY, D. - Morphology Changes in the Sn-Zn Eutectic System. J. Inst. Met., 97: 118 - 22, 1968.
- 58- CROKER, M.N.; McPARLAN, M.; BARAGAR, D.; SMITH, R.W. - Anomalous Eutectic Growth I. The determination of the eutectic Structures of Bi-TiBi₂, Bi-Sn Sb-Pb and Sb-InSb using an accelerated growth technique. J. Crystal Growth, 29: 85 - 97, 1975.

- 59- MOLLARD, F.R.; FLEMINGS, M.C. - Growth of Composites from the Melt. Part-I and II. Trans. Met. Soc. AIME, 239: 1526 - 46, 1967.
- 60- JONES, R.R.; KRAFT, R.W. - The Structure of the Zn-Mg₂Zn₁₁ Eutectic. Trans. Met. Soc. AIME, 242: 1891 - 5, 1968.
- 61- CHADWICK, G.A. - Modification of Lamellar Eutectic Structures. J. Inst. Metals, 91: 298 - 303, 1962/63.
- 62- DAVIES, V. de L. - Mechanisms of Crystallization in Binary Eutectic Systems. J. Inst. Met., 93: 10 - 4, 1964/65.
- 63- BELL, J.A.E.; WINEGARD, W.C. - Constitutional Undercooling and the Growth of Eutectics. J. Inst. Met., 93: 457 - 9, 1964/65.
- 64- COOKSEY, D.J.S.; MUNSON, D.; WILKINSON, M.P.; HELLAWELL, A. - The Freezing of Some Continuous Binary Eutectic Mixtures. Phil. Mag., 10: 745-69, 1964.
- 65- KRAFT, R.W. - Crystallography of Equilibrium Phase Interfaces in Al-CuAl₂ Eutectic Alloys. Trans. Met. Soc. AIME, 224: 65 - 75, 1962.
- 66- CANTOR, B.; CHADWICK, G.A. - The Growth Crystallography of Unidirectionally Solidified Al-Al₃Ni and Al-Al₂Cu Eutectics. J. Crystal Growth, 23: 12 - 20, 1974.
- 67- DOUBLE, D.D. - Imperfections in Lamellar Eutectic Crystals. Mat. Sc. and Engineering, 11: 325 - 35, 1973.
- 68- GRUZLESKI, J.E.; WINEGARD, W.C. - The Fault Structure in Lamellar Eutectics. J. Inst. Metals, 96: 301 - 3, 1968.
- 69- GRAHAN, L.D.; KRAFT, R.W. - Coarsening of Eutectic Microstructures at Elevated Temperatures. Trans. Met. Soc. AIME, 236: 94 - 101, 1966.
- 70- CHADWICK, G.A. - Controlled Eutectic Growth. In: The Iron and Steel Institute, London. The solidification of metals: proceedings of the conference held at Brighton from 4 - 7 December 1967 London, 1968 (ISI Publication - 110) p. 138 - 48.
- 71- RACEK, R.; LESOULT, G.; TURPIN, M. - The Cd-Sn Eutectic Structure at Low Growth Rates. J. Crystal Growth, 22: 210 - 8, 1974.
- 72- CHADWICK, G.A. - Solidification of CuAl₂-Al Eutectic Alloys. J. Inst. Metals, 91: 169 - 73, 1962/63.
- 73- GRUZLESKI, J.D.; WINEGARD, W.C. - The Plane to Cell Transition in the Sn-Cd Eutectic. J. Inst. Metals, 96: 304 - 7, 1968.
- 74- AMBROZIO, F.F.; GENTILE, E.F. - Estudo sobre a Morfologia do Eutético Pb-Sn. Metalurgia - Rev. Ass. Bras. Met., 29: 165 - 9, 1973.
- 75- HUNT, J.D.; CHILTON, J.P. - An Investigation of the Lamella Rod Transition in Binary Eutectics. J. Inst. Metals, 91: 338 - 42, 1963.
- 76- JACKSON, K.A.; HUNT, J.D. - Lamellar and Rod Eutectic Growth. Trans. Met. Soc. AIME, 236: 1129 - 42, 1966.
- 77- HUNT, J.D.; HURLE, D.T.J. - The Structures of Faceted-Non Faceted Eutectics. Trans. Met. Soc. AIME, 242: 1043 - 7, 1968.

- 78- PRUD'HOMME, M.; LAVELLE, B.; PIERAGGI, B.; DABOSI, F. - Étude Cristallographique de l'Eutectique oriente Ti-Ti₅Si₃. J. Crystal Growth, 18: 273 - 80, 1973.
- 79- GARMONG, G.; RHODES, C.G. - Comments on "The Growth Crystallography of Unidirectionally Solidified Al-Al₃Ni and Al-Al₂Cu Eutectics" by B. Cantor and G.A. Chadwick. J. Crystal Growth, 30: 137 - 9, 1975.
- 80- HELLAWELL, A. - The Microstructure and Crystallography of the Aluminium - Germanium Eutectic. Trans. Met. Soc. AIME, 239: 1049 - 55, 1967.
- 81- BELL, J.A.E.; WINEGARD, W.C. - Structure of Pure Aluminium - Silicon Eutectics. J. Inst. Metals, 93: 318 - 9, 1964/65.
- 82- SAHOO, M.; SMITH, R.W. - Structure and Mechanical Properties of Unidirectionally Solidified Zn-Ge Eutectic Alloys. J. Materials Science, 11: 1125 - 34, 1976.
- 83- DAY, M.G. - Growth Forms of Eutectic Silicon and Metal - Non Metal Eutectic Systems. In: The Iron and Steel Institute, London. The Solidification of Metals: Proceedings of the Conference, held at Brighton from 4-7, December 1967, London, 1968 (ISI Publication 110), p. 177 - 183.
- 84- FREDRIKSSON, H.; HILLERT, M.; LANGE, N. - The Modification of Aluminium - Silicon Alloys by Sodium. J. Inst. Metals, 101: 285 - 99, 1973
- 85- FREDRIKSSON, H. - The Coupled Zone in Grey Cast Iron. Met. Trans. A, 6A : 1658 - 60, 1975.
- 86- TAMMANN, G.; BOTSCHWAR, A.A. - On the Influence of Cooling Velocity on the Structure of Eutectics. A. Anorg. Allg. Chem., 178: 325, 1928. In ref. (2).
- 87- KOFLER, A. - Concerning Anomalous Precipitation in Undercooled Binary Melts, and specially the so called "Halo Structure". Zeit fur Metalkunde, 41: 221 - 6, 1950. In ref. (1).
- 88- HUNT, J.D.; JACKSON, K.A. - The Dendrite-Eutectic Transition. Trans. Met. Soc. AIME, 239: 864 - 7, 1967.
- 89- MURTY, Y.V.V.R.S.; KATTAMIS, T.Z. - Structure of Highly Undercooled Cobalt - Tin Eutectic Alloy. J. Crystal Growth, 22: 219 - 24, 1974.
- 90- LAKELAND, K.D.; HOGAN, L.M. - The Coupled Zone Concept Applied to Solidification of Cast Iron. In: The Iron and Steel Institute, London. The solidification of Metals: Proceedings of the Conference held at Brighton from 4 - 7. December 1967, London, 1968 (ISI Publication 110), p. 213 - 23.
- 91- GIGLIOTTI, M.F.X.Jr.; COLLIGAN, G.A.; POWELL, G.L.F. - Halo Formation in Eutectic Alloy Systems. Met. Trans., 1: 891 - 7, 1970.
- 92- VERHOEVEN, J.D.; GIBSON, E.D. - The Dendrite-to-Composite Transition in Off-Eutectic Sn-Pb Alloys. Met. Trans., 4: 2581 - 90, 1973.
- 93- SHARP, R.M.; FLEMINGS, M.C. - The Composition of Interdendritic Eutectic. Met. Trans. 4: 997 - 1001, 1973.
- 94- CLINE, H.E. - Theory of the Lamellar - Dendritic Transition in Eutectic Alloys. Trans. Met. Soc. AIME, 242: 1613 - 8, 1968.

- 95- SEKERKA, R.F. - Morphological Stability. In HARTMAN, P. ed. Crystal Growth: an introduction, North - Holland, 1973, p. 403 - 43.
- 96- JACKSON, K.A. - The Dendrite-Eutectic Transition in Sn-Pb Alloys. Trans. Met. Soc. AIME, 242: 1275 - 9, 1968.
- 97- KERR, H.W.; WINEGARD, W.C. - Structures of Bi-Sn, Bi-Pb and Bi-Te Eutectics. Can. Met. Quart., 6: 55 - 65, 1967. In ref. (37).
- 98- STEEN, H.A.H.; HELLAWELL, A. - Structure and Properties of Aluminum - Silicon Eutectic Alloys. Acta Met., 20: 363 - 70, 1972.
- 99- ARMSTRONG, G.R.; HELLAWELL, A. - Composition and Volume Fraction Changes in Ag-Al Eutectic Alloys. Acta Met., 22: 1383 - 9, 1974.
- 100- PIATTI, G.; PELLEGRINI, G. - The Structure of the Unidirectionally Solidified Al-Al₂Au Eutectic. J. Materials Science, 11: 913 - 24, 1976.
- 101- BARCLAY, R.S.; NIESSEN, P.; KERR, H.W. - Halo Formation During Unidirectional Solidification of Off Eutectic Binary Alloys. J. Crystal Growth, 20: 175 - 82, 1973.
- 102- CLINE, H.E.; LIVINGSTON, J.D. - High-Speed Directional Solidification of Sn-Pb Eutectic Alloys. Trans. Met. Soc. AIME, 245: 1987 - 92, 1969.
- 103- BURDEN, M.H.; HUNT, J.D. - Cellular and Dendritic Growth. J. Crystal Growth, 22: 99 - 108, 1974.
- 104- BURDEN, M.H.; HUNT, J.D. - The Extent of the Eutectic Range. J. Crystal Growth, 22: 328 - 30, 1974.
- 105- TASSA, M.; HUNT, J.D. - The Measurement of Al-Cu Dendrite Tip and Eutectic Interface Temperatures and Their Use for Predicting The Extent of Eutectic Range. J. of Crystal Growth, 34: 38 - 48, 1976.
- 106- VERHOEVEN, J.D.; WARNER, J.C.; GIBSON, E.D. - Effect of Thermotransport Upon Off-Eutectic Composite Growth in Sn-Pb Alloys. Met. Trans., 3: 1437-41, 1972.
- 107- BHAT, B.N. - Effect of Thermotransport on Directionally solidified Aluminium-Copper Eutectic. J. Crystal Growth, 28: 68 - 76, 1975.
- 108- CHADWICK, G.A. - Interlamellar Spacing Measurements in Certain Binary Eutectic Systems. J. Inst. Metals, 92: 18 - 20, 1963.
- 109- TILLER, W.A.; MRDJENOVICH, R. - Solidification of Lamellar Eutectic Systems. J. Appl. Phys., 34 : 3639 - 40, 1964.
- 110- MOORE, A.; ELLIOTT, R. - Interface Undercooling During Eutectic Solidification. In: The Iron and Steel Institute, London. The Solidification of Metals: Proceedings of the conference, held at Brighton from 4 - 7 December 1967, London, 1968 (ISI Publication 110), p. 167 - 72.
- 111- JORDAN, R.M.; HUNT, J.D. - Interface Undercoolings During the Growth of Pb-Sn Eutectics. Met. Trans. 3: 1385 - 90, 1972.
- 112- JORDAN, R.M.; HUNT, J.D. - The Growth of Lamellar Eutectic Structures in the Pb-Sn and Al-CuAl₂ Systems. Met. Trans., 2: 3401 - 10, 1971.
- 113- CLARK, J.N.; ELLIOTT, R. - Interlamellar Spacing Measurements in the Sn-Pb

- and Al-CuAl₂ Eutectic Systems. *Met. Trans.*, 7A: 1197 - 202, 1976.
- 114- CLARK, J.N.; ELLIOT, R. - Lamellar Spacing in the Tin-Cadmium Eutectic. *J. Crystal Growth*, 33: 169 - 73, 1976.
- 115- LESOULT, G.; TURPIN, M. - Coupled Growth of Graphite and Austenite in Grey Cast Iron. In: *The Metallurgy of Cast Iron. Proceedings of the Second International Symposium on the Metallurgy of Cast Iron, Geneva, Switzerland, 1974*, p. 255 - 276.
- 116- STEEN, H.A.H.; HELLAWELL, A. - The Growth of Eutectic Silicon-Contributions to Undercooling. *Acta Met.*, 23: 529 - 35, 1975.
- 117- TOLOUI, B.; HELLAWELL, A.P. - Phase Separation and Undercooling in Al-Si Eutectic Alloy - The Influence of Freezing Rate and Temperature Gradient. *Acta Met.*, 24: 565 - 73, 1976.
- 118- *Metals Handbook, v. 8 - Metallography Structures and Phase Transformations*. American Society for Metals, 1973, p. 316.
- 119- HANSEN, M. - *Constitution of Binary Alloys*. McGraw-Hill, New York, 2^a Ed., 1958, p. 927 - 30.
- 120- MINKOFF, I.; LUX, B. - Instability Criteria for Growth of a Hopper Crystal Related to Spiral Eutectic Morphology. *J. Crystal Growth*, 22: 163 - 5, 1974.
- 121- MINKOFF, I.; LUX, B. - On Spiral Eutectic Growth. *J. Materials Science*, 9: 1365 - 7, 1974.
- 122- GUPTA, K.P.; WANG, F.F.Y. - Growth Spiral in the Eutectic System BaNb₂O₆ - SrNb₂O₆. *J. Crystal Growth*, 29: 203 - 8, 1975.
- 123- BRAMFITT, B.L.; LEIGHTLY, H.P.Jr. - A Metallographic Study of Solidification and Segregation in Cast Aluminum-Uranium Alloys. *Metallography*, 1: 165 - 93, 1968.
- 124- BARCELOS, E.J.B.V.; AMBROZIO, F.F., CUNHA, R.C. - Metalografia Quantitativa Automática - Algumas Aplicações. *Metalurgia, Rev. Ass. Bras. Met.*, 33: 93 - 9, 1977.
- 125- CAPOCCHI, J.D.T.; GENTILE, E.F.; TRACANELLA, R.B. - Obtenção de Ligas Al-Th e Al-Th-U por Redução de ThO₂ e de U₃O₈ por Alumínio líquido. *Metalurgia - Rev. Ass. Bras. Met.*, 25: 831 - 42, 1969.
- 126- FREITAS, C.T. - Redução de Tetrafluoreto de Urânio por Magnésio. Estudo Experimental da Influência de Algumas Variáveis. *Metalurgia - Rev. Ass. Bras. Met.*, 24: 131 - 8, 1968.
- 127- FREITAS, C.T.; CINTRA, S.H.L.; GENTILE, E.F.; CAPOCCHI, J.D.T. - Fusão e Lingotagem de Urânio sob Vácuo em Forno Elétrico de Laboratório. *Metalurgia, Rev. Ass. Bras. Met.*, 24: 273 - 80, 1968.