

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR Marcelo Zanotello

E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 12/03/98.

Rubens Caram Junior
ORIENTADOR

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

**Avaliação das Condições de Crescimento
Direcional do Material Compósito In Situ
SnSe-SnSe₂**

Autor: Marcelo Zanotello
Orientador: Rubens Caram Junior

II/98

Z17a

34578/BC

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

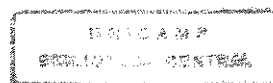
**Avaliação das Condições de Crescimento
Direcional do Material Compósito In Situ
SnSe-SnSe₂**

**Autor: Marcelo Zanotello
Orientador: Rubens Caram Junior**

**Curso: Engenharia Mecânica
Área de Concentração: Materiais e Processos**

Dissertação de mestrado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Campinas, 1998
S.P. - Brasil



0815802

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	31/01/AMP
	317a
	34578
PREC.	395/98
C	☐ ☒ ☐
PREC.	R\$ 11,00
DATA	31/07/98
N.º CPD	

CM-00113825-1

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

Z17a Zanutello, Marcelo
Avaliação das condições de crescimento direcional do
material compósito in situ SnSe-SnSe₂. / Marcelo
Zanutello. Campinas, SP: [s.n.], 1998.

Orientador: Rubens Caram Junior
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Ligas (Metalurgia). 2. Cristais - Crescimento. 3.
Materiais compostos. 4. Solidificação. I. Caram Junior,
Rubens. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

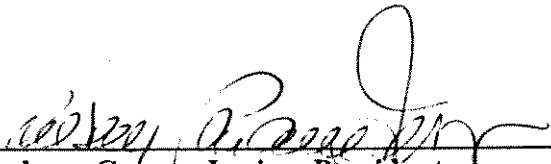
**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Avaliação das Condições de Crescimento
Direcional do Material Compósito In Situ
SnSe-SnSe₂**

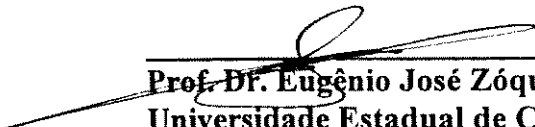
Autor: Marcelo Zanotello

Orientador: Rubens Caram Junior



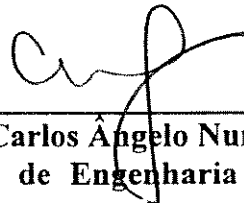
Prof. Dr. Rubens Caram Junior, Presidente

Universidade Estadual de Campinas - Faculdade de Engenharia Mecânica



Prof. Dr. Eugênio José Zóqui

Universidade Estadual de Campinas - Faculdade de Engenharia Mecânica



Prof. Dr. Carlos Ângelo Nunes

Faculdade de Engenharia Química de Lorena - Departamento de Engenharia de Materiais

Campinas, 12 de março de 1998

DEDICATÓRIA

Ao grande Professor e Mestre

Luís Freire de Mello

(onde quer que esteja)

Agradecimentos

Prof. Dr. Rubens Caram pela oportunidade e atenciosa orientação durante o trabalho;

Carlos T. Rios e Ricardo R. Chaves pelo auxílio nas práticas laboratoriais;

Sra. Rita H. B. Jacon e Sra. Cláudia S. C. Aoki do laboratório de caracterização do DEMA;

Professores Roberto de T. Assumpção, Rezende G. Santos, Sérgio T. Button, Maria Clara F. Ierardi pelo aprendizado em suas aulas;

Sr. Roberto da vidraria do Instituto de Física;

Daniel e Maria do Carmo da secretaria do DEMA;

José Luís , Fábio, Emílcio e Sr. Laerte da oficina;

Aos colegas Liana e Plínio pela amizade compartilhada;

À CAPES pela bolsa de estudos;

A meus pais pelo incentivo e apoio;

Aos amigos de Jundiaí, Paulão & CIA pela força de sempre;

A todos meu muito obrigado !

Sumário

Capítulo 1 : Introdução

1.1 Considerações Iniciais	1
1.2 Objetivos	3

Capítulo 2 : Revisão Bibliográfica

2.1 Considerações Gerais sobre o Crescimento de Ligas Eutéticas	4
2.1.1 Classificação das ligas eutéticas	4
2.1.2 Análise do transporte de massa no crescimento eutético	8
2.1.3 Zona de crescimento cooperativo	12
2.2 Teoria de Jackson e Hunt sobre o Crescimento de Ligas Eutéticas	13
2.2.1 Equação do crescimento direcional	14
2.2.2 Difusão no crescimento lamelar	15
2.2.3 Difusão no crescimento fibroso	18
2.2.4 Curvatura média da interface nos crescimentos lamelar e fibroso	20
2.2.5 Superresfriamento médio na interface e a condição de extremo	21
2.2.6 Crescimento eutético sob condições de solidificação rápida	25
2.3 Mecanismos de Seleção do Espaçamento Lamelar no Crescimento Eutético	29
2.3.1 Modelo de Jackson e Hunt	29
2.3.2 Outros resultados e modelos	33

Capítulo 3 : Crescimento Eutético da Liga Sn-Se

3.1 Diagrama de fases do sistema Sn-Se	43
3.2 Estruturas de solidificação da liga eutética Sn-Se	43
3.3 A questão da seleção do espaçamento lamelar na liga eutética Sn-Se	46
3.4 Formação de defeitos	47

Capítulo 4 : Materiais e Métodos

4.1 Considerações iniciais sobre o planejamento experimental	48
4.2 Preparação das Amostras	48
4.3 Crescimento Direcional da liga eutética Sn-Se	50
4.4 O sistema de aquisição de valores de temperaturas	52
4.5 Caracterização microestrutural das amostras	56
4.6 Análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC)	56

Capítulo 5 : Resultados e Análise de Dados

5.1 Considerações iniciais sobre os resultados obtidos	60
5.2 Análise térmica da liga eutética Sn-Se por DSC	60
5.3 Solidificação direcional da liga eutética Sn-Se	63
5.3.1 Microestruturas de solidificação	63
5.3.2 Evolução da temperatura no crescimento direcional da liga eutética Sn-Se	69
5.4 Determinação dos parâmetros de crescimento do eutético SnSe-SnSe ₂	72
5.5 Análise do modo de crescimento da eutético SnSe-SnSe ₂	76

Capítulo 6 : Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

6.1 Conclusões	78
6.2 Sugestões para trabalhos futuros	79

Referências Bibliográficas	80
-----------------------------------	-----------

Lista de Figuras

CAPÍTULO 1

Figura 1.1: Esquema de uma célula solar confeccionada a partir da solidificação direcional da liga eutética Sn-Se	2
---	---

CAPÍTULO 2

Figura 2.1: Energia livre associada à interface sólido/líquido em função de “x” e “ α ”	5
Figura 2.2: Interface sólido/líquido (a) tipo difusa (b) tipo facetada	6
Figura 2.3: Estruturas regulares do tipo lamelar e fibrosa	7
Figura 2.4: Concentração de soluto em função da distância à interface	9
Figura 2.5: Diagrama de fases esquemático contendo reação eutética	9
Figura 2.6: Esquema do fluxo atômico no crescimento lamelar	10
Figura 2.7: Esquema do fluxo atômico no crescimento fibroso	11
Figura 2.8: Equilíbrio mecânico na junção das três fases	12
Figura 2.9: Tipos de zona acoplada: (a) simétrica (b) assimétrica	13
Figura 2.10: Sistema de coordenadas no crescimento direcional	14
Figura 2.11: Interface plana da estrutura eutética lamelar	15
Figura 2.12: Esquema da interface de um eutético fibroso	18

Figura 2.13: Esquema de uma interface lamelar mostrando “ θ ” e “S”	21
Figura 2.14: Gráfico do superresfriamento interfacial em função do espaçamento para uma razão de crescimento	24
Figura 2.15: Esquema de uma falha lamelar	29
Figura 2.16: Critério de estabilidade para o espaçamento eutético segundo JH	30
Figura 2.17: Esquema de instabilidades no crescimento lamelar	31
Figura 2.18: Depressão desenvolvida no centro de uma fase lamelar	33
Figura 2.19: Ilustração esquemática da interface perturbada	34
Figura 2.20: Diagrama sintetizando as conclusões de Seetharaman e Trivedi	35
Figura 2.21: Distribuições de frequências dos espaçamentos à diferentes velocidades	36
Figura 2.22: O sistema de coordenadas e o perfil da interface curva	37
Figura 2.23: Cinco modos de seleção do espaçamento para solidificação direcional	
Figura 2.24: Esquema das forças agindo sobre o ponto de junção trifásico	40
Figura 2.25: Ajuste do espaçamento local pelo mecanismo de terminações lamelares	41

CAPÍTULO 3

Figura 3.1: Diagrama de fases do sistema Sn-Se por Hansen	44
Figura 3.2: Diagrama de fases do sistema Sn-Se por Sharma	44

Figura 3.3: Difratoograma de raios X de uma amostra da liga eutética Sn-Se	45
--	----

CAPÍTULO 4

Figura 4.1: Sistema de selagem de amostras à vácuo	49
Figura 4.2: Forno de fusão e homogeneização das amostras	50
Figura 4.3: Fotografias das amostras crescidas direcionalmente	53
Figura 4.4: O forno Bridgman vertical	54
Figura 4.5: Diagrama do painel de controle do sistema de aquisição de temperaturas	54
Figura 4.6: Esquema geral do arranjo experimental usado para solidificação direcional	55
Figura 4.7: Fotografias das amostras utilizadas na análise térmica por DSC	58
Figura 4.8: Esquema de um equipamento DSC típico	59

CAPÍTULO 5

Figura 5.1: Ciclos de aquecimento e resfriamento da liga eutética Sn-Se obtidos por análise térmica	61
Figura 5.2: Temperatura de crescimento eutético em função da taxa de crescimento para diversas massas na análise térmica	62
Figura 5.3: Microestruturas da liga eutética Sn-Se à taxa de 1,25 cm/h	65
Figura 5.4: Microestruturas da liga eutética Sn-Se à taxa de 1,8 cm/h	66
Figura 5.5: Microestruturas da liga eutética Sn-Se à taxa de 2,15 cm/h	67

Figura 5.6: Microestruturas da liga eutética Sn-Se à taxa de 2,5 cm/h	68
Figura 5.7: Hipotéticas curvas de resfriamento na solidificação direcional	70
Figura 5.8: Curvas de resfriamento obtidas na solidificação direcional da liga eutética Sn-Se	71
Figura 5.9: Espaçamento lamelar médio em função do inverso da raiz quadrada da taxa de crescimento	72
Figura 5.10: Variação da temperatura de crescimento com a raiz quadrada da taxa de crescimento	73
Figura 5.11: Esquema do diagrama de fases do sistema Sn-Se junto ao ponto eutético	74

Lista de Tabelas

CAPÍTULO 2

Tabela 2.1: Valores das somas “M” e “P”

CAPÍTULO 5

Tabela 5.1: Gradientes térmicos das amostras na solidificação direcional	71
--	----

Nomenclatura

LETRAS LATINAS

- C : Composição (% em peso de um componente da liga)
C₀ : Composição inicial do líquido (% em peso de um componente da liga)
C_∞ : Composição do líquido longe da interface (% em peso de um componente da liga)
C_E : Composição eutética (% em peso)
D: Coeficiente de difusão de soluto no líquido (m² / s)
d : Densidade (kg/ m³)
G : Gradiente térmico (K / m)
k : Coeficiente de distribuição de soluto no equilíbrio
L : Calor latente de fusão por unidade de volume (J / m³)
m : Inclinação da linha liquidus (K / % atômica)
P, M : Funções definidas por Jackson e Hunt
Q : Constante definida por Jackson e Hunt
R : Raio de curvatura interfacial (m) ou Constante de Boltzmann
S : Meia largura de determinada fase (m)
s_f : Entropia de fusão (J /mol. K)
T_E : Temperatura eutética (K)
t : Tempo (s)
V : Velocidade ou razão ou taxa de crescimento (m / s)
x: Distância no eixo horizontal (m)
z : Distância em direção ao líquido a partir da interface (m)
DTA : Análise térmica diferencial
DSC : Calorimetria diferencial de varredura

LETRAS GREGAS

- α : Parâmetro de Jackson para classificação das ligas eutéticas
ΔT_C : Superresfriamento constitucional (K)
ΔT_σ : Superresfriamento devido a efeitos de capilaridade (K)
ξ : Razão entre as meia larguras das fases eutéticas ou fator cristalográfico de Jackson

θ : Ângulo da tangente à interface sólido/liquido (rad)

λ : Espaçamento lamelar (m)

σ : Densidade de energia livre na fronteira entre as fases (J / m²)

Resumo

ZANOTELLO, Marcelo. *Avaliação das Condições de Crescimento Direcional do Material Compósito In Situ SnSe-SnSe₂*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1998. Tese (Mestrado).

O crescimento direcional da liga eutética Sn-Se permite obter estruturas orientadas dos compostos SnSe e SnSe₂, arranjados na forma de lamelas e com características semicondutoras do tipo p e n, respectivamente. A microestrutura de solidificação de ligas eutéticas é profundamente dependente da distribuição de soluto junto ao líquido interfacial e conseqüentemente, do nível de superesfriamento da interface sólido/líquido. No presente trabalho, a liga Sn-Se, correspondente à composição eutética, foi investigada através da técnica de análise térmica diferencial e por meio de experimentos de solidificação direcional em um equipamento Bridgman-Stockbarger. O objetivo dos experimentos foi examinar o efeito das condições de crescimento no superesfriamento da interface durante a transformação eutética e na microestrutura de solidificação. Os resultados obtidos permitiram a proposição de relações entre taxa de crescimento, temperatura eutética de crescimento e espaçamentos lamelares.

Palavras-Chave: Liga Eutética, Crescimento de Cristais, Compósito, Solidificação

Abstract

ZANOTELLO, Marcelo. *Avaliação das Condições de Crescimento Direcional do Material Compósito In Situ SnSe-SnSe₂*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1998. Tese (Mestrado).

The Sn-Se eutectic solidification allows one to obtain a lamellar structure, formed by SnSe and SnSe₂ compounds, which are p and n semiconducting types, respectively. The SnSe-SnSe₂ eutectic composite is a promising material to be used in photovoltaic device manufacturing. In this work, the Sn-Se alloy corresponding to eutectic composition was studied by using DSC thermal analysis and directional solidification at several growth rates in a vertical Bridgman-Stockbarger unit. The objective of the experiments was to investigate the influence of the growth rate on the growth undercooling, as well as on the eutectic microstructure. The microstructure analysis showed that a very regular and aligned structure formed by the SnSe and SnSe₂ solid phases can be produced. The results obtained led to the evaluation of a relationship among growth rates, eutectic growth temperature and lamellar spacing.

Key-Words : Eutectic Alloy, Crystal Growth, Composite, Solidification

Capítulo 1

Introdução

1.1 Considerações Iniciais

Do ponto de vista físico, a solidificação pode ser definida como um processo de transformação de um material na fase líquida para a fase sólida. De forma controlada, a solidificação é largamente utilizada na moderna tecnologia industrial, desde os processos tradicionais como a fundição e o lingotamento contínuo de aços e ligas não ferrosas nas indústrias metalúrgicas, até na purificação de materiais empregados na indústria eletrônica [CAMPOS FILHO-1978]. Como a transformação líquido/sólido por que passa o material é de natureza ativa e dinâmica, ocorrem diversos eventos que, se não forem devidamente controlados, podem comprometer a qualidade do produto final. Uma forma de exercer controle sobre a transformação é implementá-la em uma única direção, com taxas bem definidas. Tal processo é denominado solidificação direcional, e uma de suas aplicações é o processamento de ligas de composição eutética.

A solidificação ou crescimento direcional de ligas de composição eutética permite obter microestruturas altamente anisotrópicas, formadas por mais de uma fase. A morfologia de tais microestruturas é bastante diversa e depende das condições de solidificação, a saber : a direção de resfriamento, a velocidade de crescimento, a pureza da liga, o gradiente térmico na interface sólido/líquido durante o processo; além das propriedades termofísicas dos constituintes.

Especial interesse recai sobre as estruturas eutéticas regulares, uma vez que estas encontram aplicações tecnológicas em várias áreas. As estruturas regulares abrangem os eutéticos lamelares e os fibrosos. O material, resultante do resfriamento do líquido de composição eutética, é classificado como um compósito natural, também definido como compósito “*in situ*”.

O grande impulso inicial nas pesquisas em materiais compósitos ocorreu devido à necessidade de se produzir materiais com propriedades mecânicas aprimoradas, denominados compósitos estruturais, e que pudessem operar também em elevadas temperaturas, nesse caso chamados refratários. A solidificação de eutéticos mostrou-se um modo eficiente e de custo reduzido para tal fim. Mas, atualmente, tais estudos se voltam também para os compósitos “*in situ*” de aplicações não estruturais. Materiais com interessantes propriedades eletrônicas, magnéticas, termomagnéticas, ópticas e até mesmo supercondutoras podem ser obtidos usando técnicas de solidificação direcional [YUE-1982].

Dentro desses materiais encontra-se a liga eutética formada pelos elementos Sn-Se (50,96% em peso de Se) que, em condições de solidificação controlada, dá origem a lamelas paralelas constituídas pelas fases SnSe e SnSe₂ dispostas alternadamente. Na literatura especializada acham-se diversas referências acerca dessas fases, estudadas separadamente, e que confirmam o caráter semicondutor por elas apresentado [YU-1981]. A fase SnSe possui comportamento semicondutor tipo “p”, enquanto que a fase SnSe₂ comporta-se como um semicondutor tipo “n”. Assim sendo, a liga eutética Sn-Se fornece multijunções p-n com potencial em conversão fotovoltaica e, devido à alta densidade de junções p-n, teoricamente seria possível obter elevada eficiência na conversão de energia solar em energia elétrica. A figura 1.1 exibe um diagrama esquemático de uma célula solar produzida a partir do crescimento direcional da liga eutética Sn - Se.

Mediante a possibilidade de tal aplicação, as fases SnSe e SnSe₂ constituintes do eutético em questão, foram investigadas em diversas oportunidades e caracterizadas no tocante às suas propriedades semicondutoras [YUE-1982], às propriedades óptico-eletrônicas [BHATT-1989], [BHATT-1991], [SIDDQUI-1994], às propriedades mecânicas [VYAS-1995], e também no tocante a microestrutura [TRIFONOVA-1996], [AGUIAR-1996], [AGUIAR-1997].

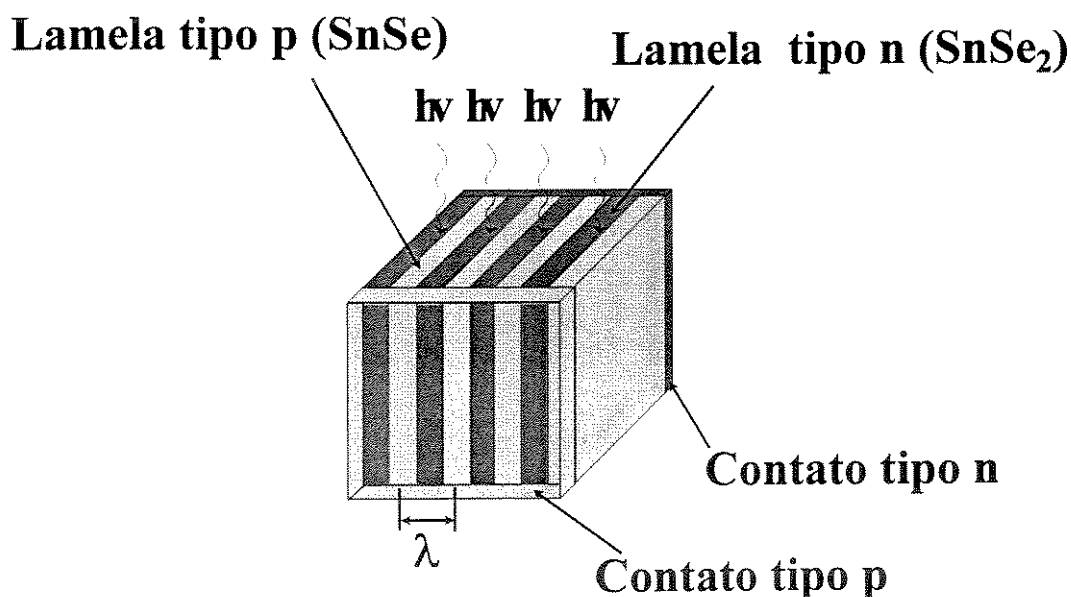


Figura 1.1 : Esquema de uma célula solar confeccionada a partir da solidificação direcional da liga eutética Sn - Se.

1.2 Objetivo

Durante a produção de compósitos *in situ* por solidificação direcional, a regularidade da estrutura obtida é determinante nas possibilidades de aplicação de tais materiais; ou seja, o espaçamento entre as fases desempenha papel fundamental. Os fatores que afetam diretamente esse espaçamento são, basicamente : o superresfriamento na interface sólido-líquido, fruto da liberação de calor latente na solidificação, e a velocidade ou taxa de avanço da interface.

Em vista disso, a proposta desse trabalho é :

a)Apresentar uma revisão geral das teorias que procuram descrever a solidificação direcional das ligas eutéticas, e analisar a influência dos parâmetros do processo (superresfriamento interfacial e velocidade de crescimento) no espaçamento e periodicidade das fases resultantes.

b)Implantar um conjunto experimental que permita examinar o efeito do superresfriamento interfacial no crescimento da liga eutética Sn-Se.

c)Analisar termicamente a liga eutética Sn-Se, com o objetivo de determinar sua temperatura eutética de equilíbrio.

d)Avaliar o efeito da taxa de resfriamento na temperatura eutética.

e)Analisar o efeito de taxas reais de crescimento na microestrutura da liga eutética Sn-Se.

f)Estabelecer uma correlação entre taxa de crescimento e superresfriamento interfacial.

g)Determinar parâmetros do crescimento eutético da liga Sn-Se.

h)Discutir as origens da dificuldade de seleção do espaçamento lamelar na liga eutética Sn-Se.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Considerações Gerais sobre o Crescimento de Ligas Eutéticas

Quando se analisa o diagrama de fases para diversos sistemas metálicos, identifica-se em boa parte deles, a ocorrência de uma transformação que é caracterizada pelo crescimento simultâneo de duas fases sólidas (α e β) à partir do líquido. Tal transformação é denominada Eutética :



É possível observar o crescimento simultâneo de mais de duas fases [KURZ-1992] porém, a grande maioria das ligas eutéticas de interesse tecnológico são compostas por duas fases e, dessa forma, especial atenção é dada a esse último tipo de eutético.

2.1.1 Classificação das ligas eutéticas

Em 1966, Jackson e Hunt propuseram um modo de classificação para as ligas eutéticas binárias [HUNT-1966] , que é considerado até hoje um dos mais completos e abrangentes. Tal modo de classificação é baseado na entropia de fusão das fases eutéticas.

Do ponto de vista atômico, o crescimento de uma fase sólida à partir do líquido ocorre mediante a transferência de átomos da fase líquida para esta fase sólida. Em nível atômico, a fase líquida caracteriza-se por um desarranjo estrutural, enquanto que a fase sólida apresenta um elevado padrão de organização atômica. A transformação de uma em outra envolve então, uma complicada transição de um estado atômicamente desordenado para um estado ordenado.

Baseando-se em princípios termodinâmicos, Jackson, em um trabalho anterior ao supra citado [JACKSON-1958], definiu que a deposição de átomos em uma superfície sólida durante a solidificação, está relacionada com a variação da energia livre da interface, em função da quantidade de átomos ocupando o plano interfacial, mediante a equação (2.1).

$$\frac{\Delta E}{nRT_f} = \alpha x(1-x) + x \ln x + (1-x) \ln(1-x) \quad (2.1)$$

onde “ ΔE ” é a variação da energia livre na interface, “ n ” é o número de possíveis átomos na interface, “ R ” é a constante de Boltzmann, “ T_f ” é a temperatura de fusão, “ x ” é a fração de átomos ocupando o plano interfacial e “ α ” é dado por:

$$\alpha = \frac{L_f}{RT_f} \zeta \quad (2)$$

com “ L_f ” sendo o calor latente de fusão e “ ζ ” um fator cristalográfico que depende do número de vizinhos de um átomo, não assumindo valores maiores que 1 [HUNT-1966].

Para valores de “ α ” constantes, tem - se a interface se estabilizando nos pontos onde a fração de átomos “ x ” corresponderia a valores mínimos de energia livre. Caram *et al* [CARAM-1996] construíram o gráfico representando a equação (2.1) :

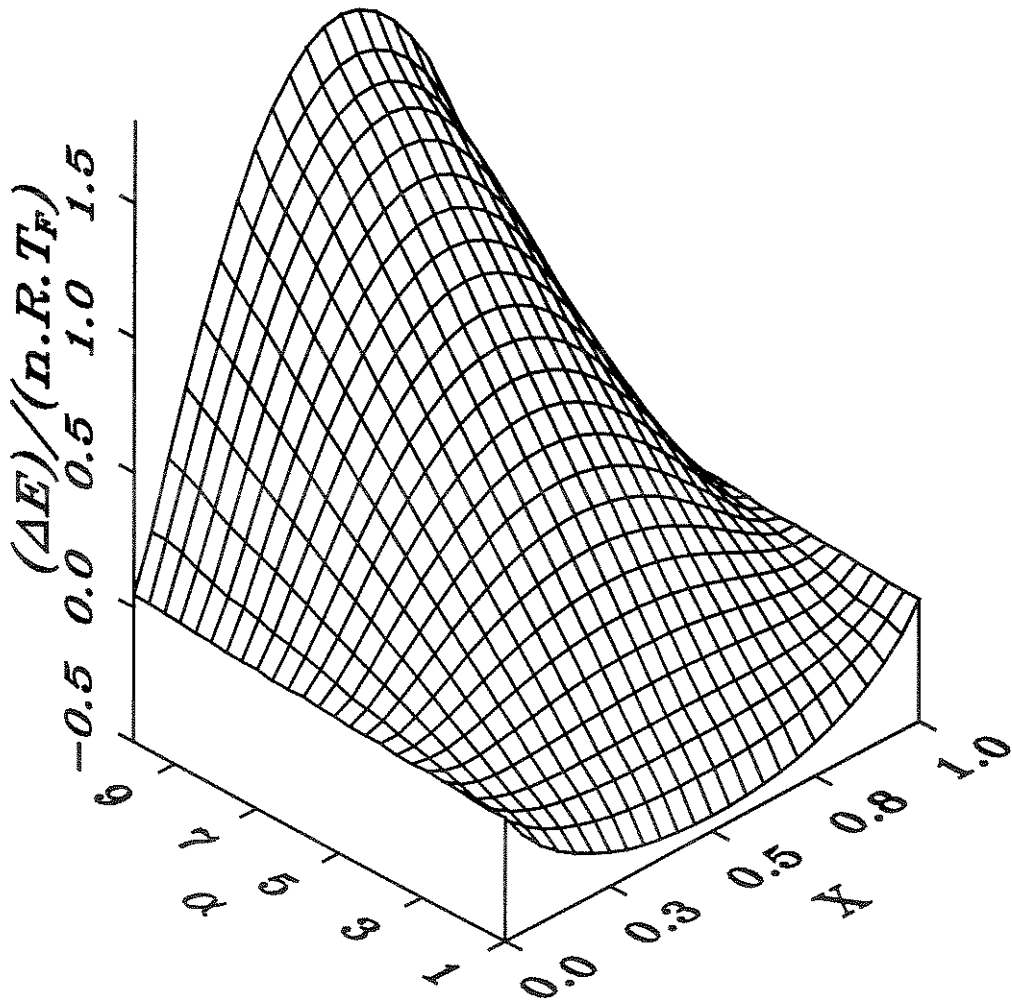


Figura 2.1: Energia livre associada à interface sólido/líquido, em função de “ x ” e de “ α ”

Da análise de Jackson, pode-se concluir que a passagem de átomos da fase líquida para a fase sólida, pode ocorrer basicamente de duas maneiras :

Numa primeira possibilidade, a energia livre de Gibbs da interface é mínima em uma faixa de valores de “ x ” próxima de 0,5. Nesse caso, a formação de um novo plano interfacial ocorre sem que o plano anterior esteja totalmente completo. Esse tipo de crescimento recebe o nome de difuso ou não-facetado, caracterizando-se por uma elevada anisotropia cristalográfica, ou seja, a deposição de átomos se dá independentemente da orientação. Essa situação é observada quando $\alpha < 2$. Numa segunda possibilidade, a energia livre interfacial pode ser mínima para valores de “ x ” próximos de 0 e 1. Aqui, o crescimento do novo plano ocorre somente quando o plano anterior estiver totalmente completo. Esse tipo de crescimento é denominado facetado e é observado quando $\alpha > 2$. A figura 2.2 ilustra a diferença entre os dois tipos de interface.

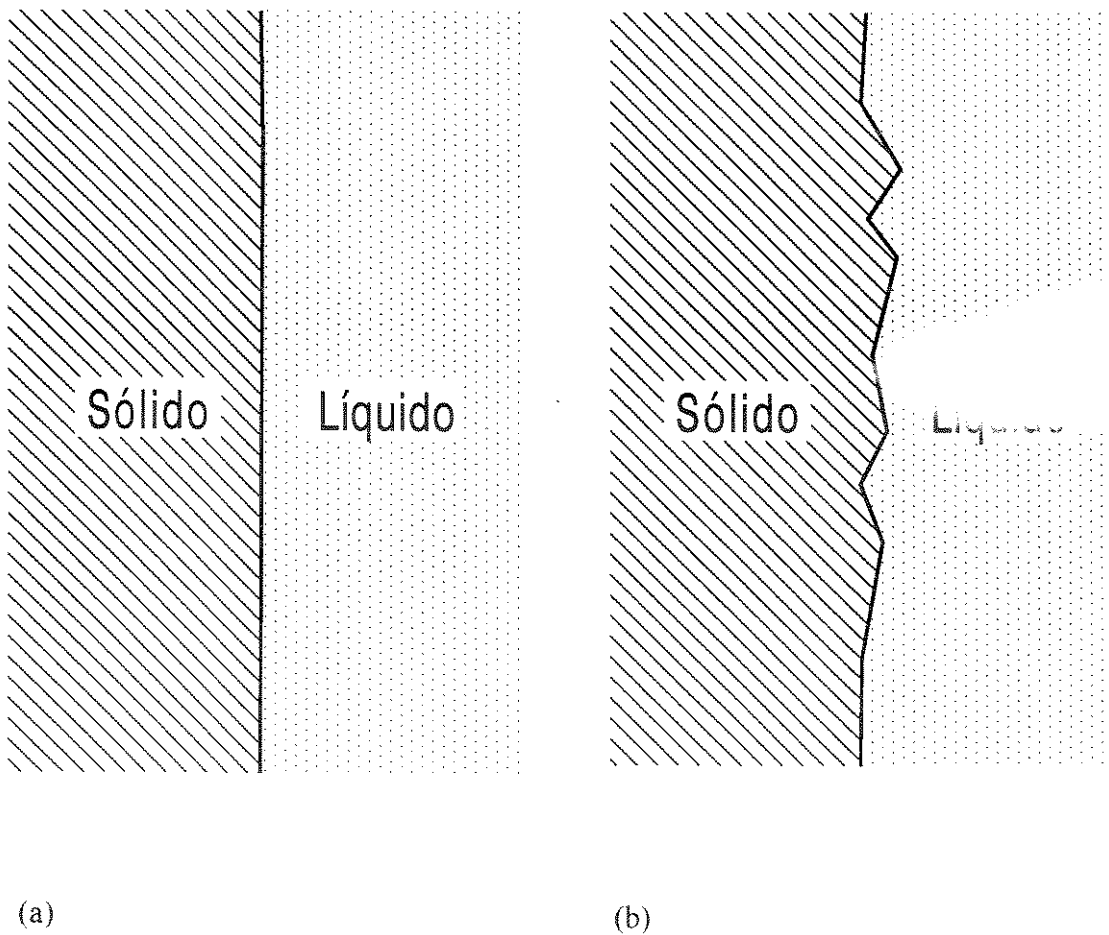


Figura 2.2 : Interface sólido/líquido (a) tipo difusa e (b) tipo facetada.

A maioria dos metais apresenta $\alpha < 2$ (baixa entropia de fusão) crescendo então, com uma interface tipicamente não-facetada, enquanto que os não-metais, em geral, possuem $\alpha > 2$ (alta entropia de fusão) e crescem com facetas cristalinas no processo de solidificação.

Os sistemas eutéticos binários podem ser classificados de maneira análoga, em basicamente três grupos :

a) Eutéticos nos quais ambas as fases têm baixa entropia de fusão e crescem com interfaces não-facetada / não-facetada. O crescimento se dá preferencialmente na direção do transporte de massa local através da interface sólido/líquido. Dependendo da relação entre as frações volumétricas das fases, pode-se obter dentro desse grupo estruturas regulares de grande interesse. Se as frações volumétricas das fases forem semelhantes, encontra-se a estrutura *lamelar*, que se caracteriza por apresentar as duas fases em forma de lamelas (placas), crescendo lado a lado. De outra forma, se as frações volumétricas forem distintas, tem-se a estrutura *fibrosa*, na qual a fase de menor fração cresce em forma de fibras, envolvidas pela fase matriz de maior fração.

A figura 2.3 mostra esquematicamente essas duas importantes estruturas, obtidas por um processo de solidificação direcional. “V” indica a taxa ou velocidade de crescimento e “ λ ” representa o espaçamento entre as fases.

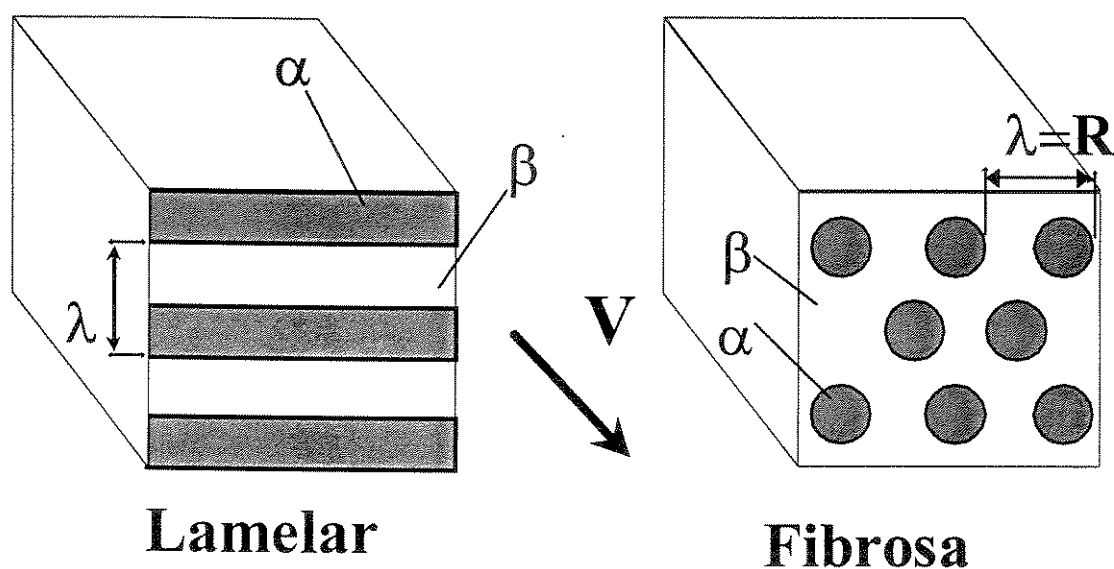


Figura 2.3 : Estruturas regulares do tipo lamelar e fibrosa.

b) O segundo grupo consiste de eutéticos nos quais uma fase possui elevada entropia de fusão, enquanto que a outra tem baixa entropia de fusão. As interfaces são portanto, não-facetada / facetada, sendo que a fase facetada apresenta maior fração volumétrica. Nesse caso, estruturas regulares dificilmente são obtidas, já que seria necessário manter a interface plana ou na mesma isoterma, em baixas taxas de solidificação. As estruturas são, em geral, irregulares.

c) O terceiro grupo inclui ligas onde ambas as fases têm alta entropia de fusão. Cada uma delas cresce com uma interface sólido/líquido facetada. Exemplos metálicos nesse grupo são raros, mas existem exemplos envolvendo alguns intermetálicos e semicondutores ou semi-metais [HUNT-1966].

Cumpre salientar que essa proposta de classificação não é totalmente satisfatória, pois em certas situações as estruturas previstas não se confirmam. Entretanto, a mesma é muito eficiente para um grande número de sistemas.

2.1.2 Análise do transporte de massa no crescimento eutético

Considere, inicialmente, o crescimento de uma fase à partir de um líquido contendo mais que um componente, ou seja, mais que uma espécie atômica. Esses tipos de átomos são designados por A e B. Se uma pequena fração do líquido contendo uma concentração C_l do componente B, por exemplo, é solidificada em condições de regime estacionário, o sólido conterà uma concentração C_s de B, onde $(C_s / C_l) = k$. Essa relação define o coeficiente de distribuição de soluto k . Para a maioria das ligas, k é menor que 1, e essa será a situação tratada aqui.

Existe então, uma quantidade de soluto B, dada por $C_l (1 - k)$, que é rejeitada pelo sólido em direção ao líquido. Essa rejeição, provoca um aumento na concentração de soluto no líquido junto à interface, para um valor acima do inicial C_l . Se forem desprezados eventuais efeitos de convecção, o transporte de soluto no líquido se dará basicamente por difusão, motivado pelo gradiente de concentração existente entre o líquido interfacial e a porção de líquido distante da interface. A concentração na zona de difusão diminui exponencialmente desde o valor C_l / k na interface até o valor C_l para o líquido afastado da interface. A espessura da camada de difusão pode ser definida como $\delta_c = 2 D / V$, onde “ D ” é o coeficiente de difusão do soluto no líquido e “ V ” é a velocidade de solidificação.

Na figura 2.4, é mostrado o perfil de concentração de soluto no líquido, em função da distância “z” à interface, para o crescimento de uma única fase à partir do líquido. A figura ilustra também a definição da espessura da camada de difusão em relação ao perfil.

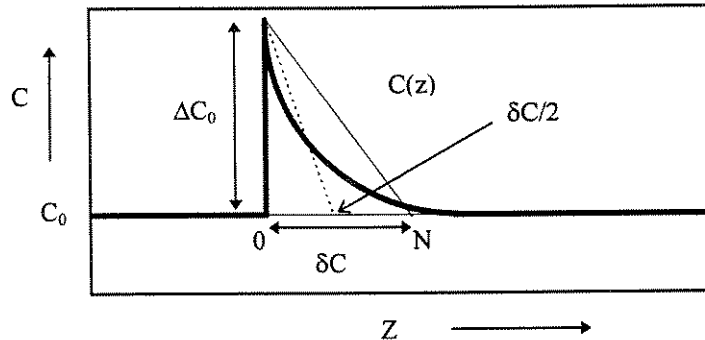


Figura 2.4 : Concentração de soluto em função da distância à interface.

Como o líquido interfacial é mais concentrado que o restante, sua temperatura *liquidus* é menor. Essa diferença entre as temperaturas *liquidus* é denotada por ΔT_c e é denominada superresfriamento constitucional [CHALMERS-1962].

No caso de um sistema eutético, existem duas fases sólidas crescendo concomitantemente. A fim de se entender a distribuição de soluto nessa situação, considere um sistema hipotético representado pelo diagrama de fases mostrado na figura 2.5:

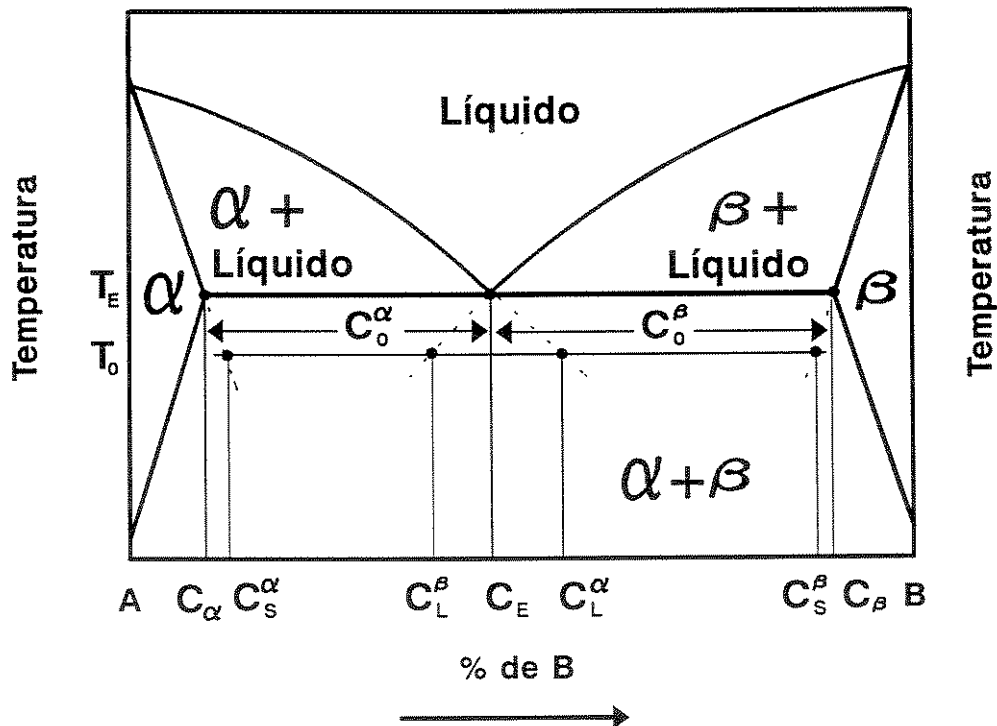


Figura 2.5: Diagrama de fase esquemático contendo reação eutética.

Suponha que a fase α seja rica no componente A e que a fase β seja rica em B. Conforme um cristal da fase α cresce, átomos do tipo B são rejeitados, através da interface, para o líquido adjacente. Ocorrerá então, um acúmulo de B no líquido à frente da fase α . Por outro lado, quando a fase β cresce, átomos do tipo A é que serão rejeitados através da interface, provocando um acúmulo de A no líquido à frente da fase β . Um gradiente de concentração transversal é portanto estabelecido no líquido interfacial. Dessa maneira, o soluto rejeitado por uma fase será utilizado no crescimento da outra, e será seu maior constituinte. Esse fluxo à frente das interfaces das fases sólidas em crescimento supera o fluxo atômico na direção perpendicular à interface, e em direção ao líquido mais afastado, diminuindo assim a distância de difusão. A difusão transversal será dominante em relação à difusão longitudinal, e um campo de difusão periódico será estabelecido. Tal forma de crescimento é chamada de crescimento cooperativo. Observa-se na figura 2.6 um diagrama esquemático do fluxo atômico durante o crescimento lamelar.

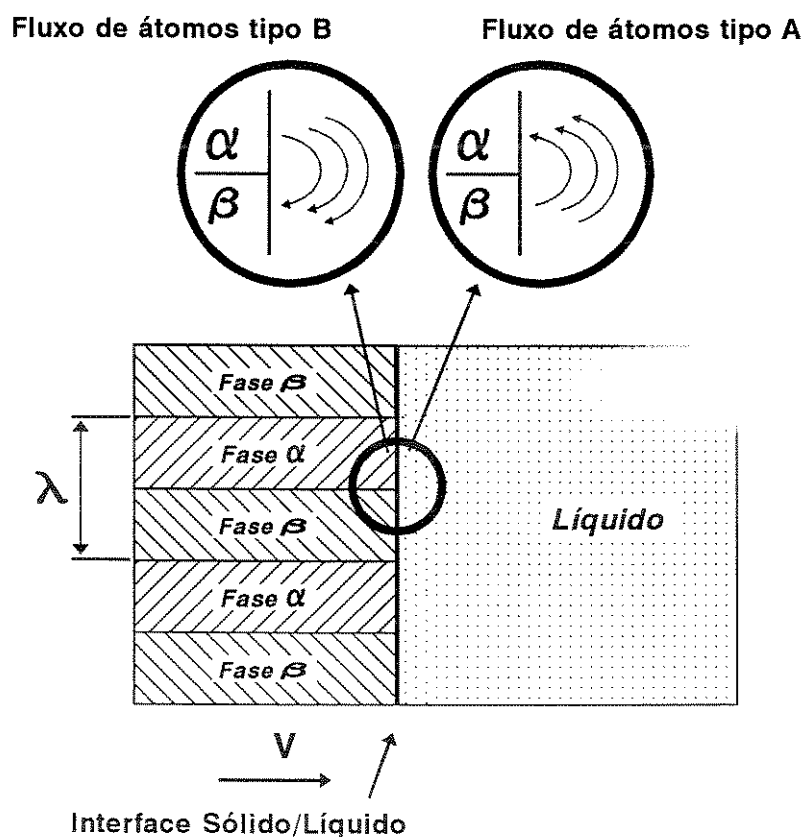


Figura 2.6: Esquema do fluxo atômico no crescimento lamelar.

O mesmo argumento aplica-se ao crescimento fibroso, apesar do fluxo atômico ser de visualização mais difícil que o anterior, como é visto na figura 2.7:

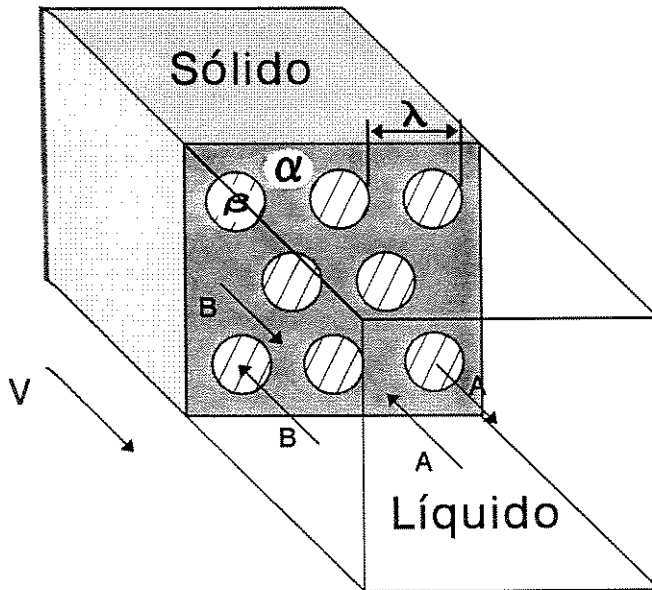


Figura 2.7: Esquema do fluxo atômico no crescimento fibroso.

Como o líquido à frente das fases sólidas está enriquecido de soluto, a temperatura da transformação é menor que a temperatura eutética, e a determinação desse superresfriamento é um dos pontos fundamentais na análise do crescimento eutético. Uma das premissas básicas em diversos tratamentos teóricos é que esse superresfriamento é constante ao longo da interface, ou seja, a interface é isotérmica.

Porém, uma análise mais detalhada do crescimento cooperativo, revela que o componente rejeitado concentra-se em maior quantidade à frente do centro de uma lamela, diminuindo sua concentração à medida que nos afastamos para pontos no líquido à frente das bordas das lamelas [HUNT-1966]. Isso provocaria uma variação no superresfriamento ao longo do espaçamento entre as fases, junto à interface sólido/líquido.

Para manter a interface isotérmica, foi proposto que tais variações na temperatura, devido a diferentes composições no líquido interfacial, são compensadas por variações na temperatura devido à curvatura da interface. A curvatura das interfaces α / líquido e β / líquido, necessária para manter o equilíbrio mecânico no ponto de junção das três fases (ver figura 2.8), varia a temperatura por uma quantidade ΔT_σ , dada por :

$$\Delta T_\sigma = \Gamma K = \frac{\sigma}{R(x)} \quad (2.3)$$

com $\Gamma = \sigma / \Delta S_f$

Aqui, Γ é o coeficiente de Gibbs-Thomson, σ é a energia interfacial específica, ΔS_f é a entropia de fusão por unidade de volume, K é a curvatura da interface.

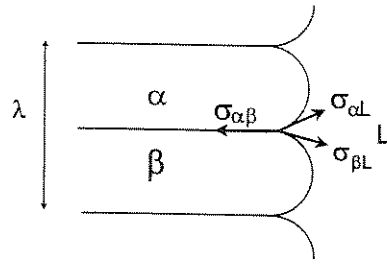


Figura 2.8: Equilíbrio mecânico na junção das três fases.

Logo, nos pontos onde o superresfriamento constitucional é maior, deve corresponder um superresfriamento devido à curvatura da interface menor, e vice-versa. O superresfriamento total da interface seria resultado da interação entre essas duas parcelas e então, a hipótese de uma interface isotérmica seria resgatada, onde :

$$\Delta T = \Delta T_c + \Delta T_\sigma = \text{constante} \quad (2.4)$$

2.1.3 Zona de crescimento cooperativo

É uma constatação experimental que, a temperaturas abaixo da temperatura eutética, é possível solidificar líquidos numa certa faixa de composições em torno da eutética, de modo a obter fases sólidas apresentando morfologias tipicamente eutéticas, sem a presença de fases primárias. A região de crescimento cooperativo estável abaixo do patamar eutético é denominada “zona acoplada” [CHADWICK-1967].

O intervalo de crescimento acoplado em temperaturas subeutéticas é interpretado em termos da velocidade de crescimento da microestrutura bifásica, comparada com a velocidade de crescimento das fases componentes individualmente. Em todas as posições dentro da zona acoplada, as duas fases crescem cooperativamente pelo mecanismo difusional de curto alcance normal, a uma razão maior que a de crescimento das fases separadamente. Então, quando as fases primárias são nucleadas dentro da zona acoplada, o crescimento dendrítico é rapidamente inibido pelo eutético. Fora da região acoplada, uma fase inicialmente cresce até que o líquido remanescente seja suficientemente enriquecido de soluto a fim de possibilitar o crescimento eutético. A figura a seguir exibe dois tipos de zonas acopladas: a simétrica (figura 9.a) e a assimétrica (figura 9.b).

Em sistemas onde as temperaturas de fusão das fases componentes são consideravelmente diferentes, fazendo com que a composição eutética seja deslocada do centro do diagrama de fases, a zona acoplada também é deslocada da posição de simetria em torno do ponto eutético. Em sistemas muito assimétricos, a zona pode residir completamente fora da

região delimitada pela extrapolação das linhas liquidus. Um exemplo da existência da zona acoplada é dado pela microestrutura da liga Al-Si (12,5% Si em peso) [SANTOS-1977].

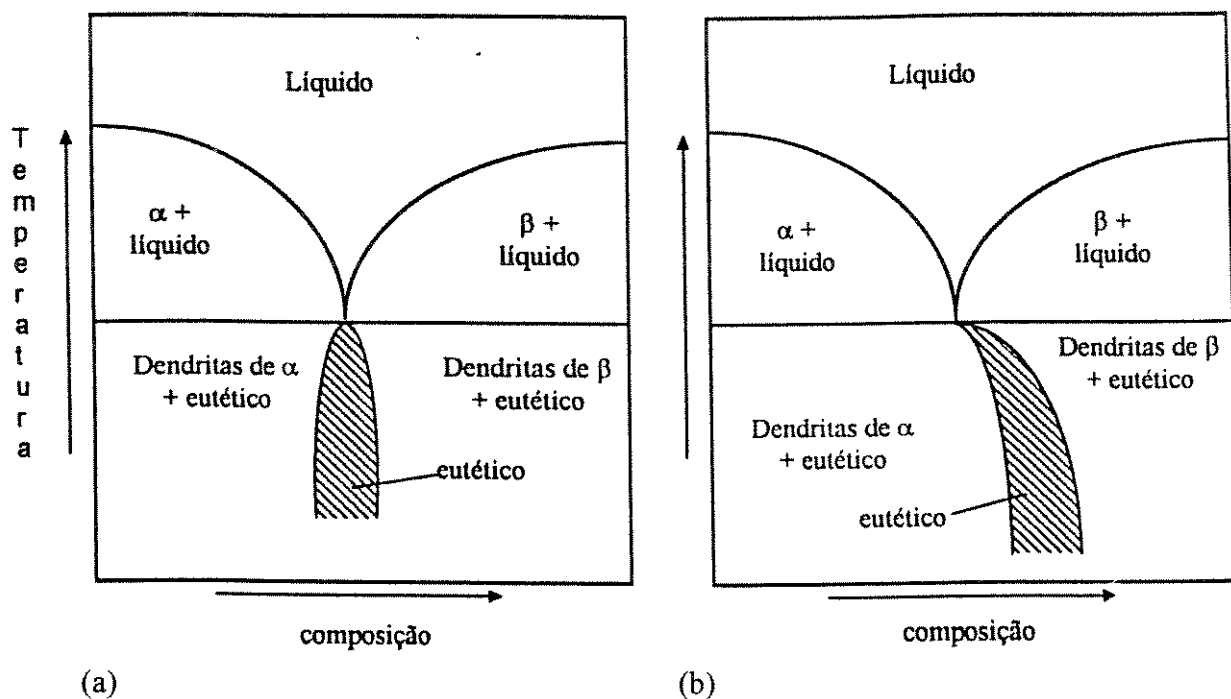


Figura 2.9: Tipos de zona acoplada: (a) simétrica e (b) assimétrica.

Feitas essas considerações iniciais, deve-se agora estudar as principais teorias que procuram explicar, a partir das condições de crescimento, as microestruturas eutéticas obtidas em laboratório. Os conceitos colocados anteriormente são utilizados em tais teorias.

2.2. Teoria de Jackson e Hunt sobre o Crescimento de Ligas Eutéticas

Em 1966, Jackson e Hunt publicaram um outro importante trabalho no qual apresentavam uma teoria geral para o crescimento de estruturas eutéticas lamelares e fibrosas [JACKSON-1966]. Inicialmente, foi desenvolvida uma solução em estado estacionário para a equação de difusão de soluto no caso do crescimento eutético lamelar com uma interface plana, numa situação onde não havia restrição sobre os volumes relativos das fases, e na qual o líquido poderia ou não estar na composição eutética. Uma solução similar foi encontrada para um eutético com estrutura fibrosa.

Em seguida, foram obtidas expressões para a composição média de soluto no líquido junto à interface de cada fase, e para a curvatura média da interface. Esses cálculos são necessários a fim de se avaliar o superresfriamento médio do líquido interfacial, que, como será

visto, está diretamente relacionado com o espaçamento entre as lamelas (ou entre as fibras) da estrutura eutética resultante após a solidificação.

Um dos principais pontos do teoria é que o crescimento de tais estruturas ocorre numa “condição extrema“, onde o superresfriamento é mínimo para uma dada velocidade de crescimento. Essa hipótese permite avaliar quantitativamente a relação entre os espaçamentos interlamelares ou interfibras e o superresfriamento. O modelo também possibilita o cálculo da forma da interface sólido/líquido.

Será realizada agora uma análise mais detalhada dos principais tópicos da teoria de Jackson e Hunt.

2.2.1 Equação do crescimento direcional

A equação que governa o processo de difusão é a conhecida 2ª Lei de Fick, e pode ser escrita em função da concentração de soluto C e do coeficiente de difusão D do soluto num determinado meio como:

$$\nabla^2 C = \frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} \quad (2.5)$$

Entretanto, para se tratar do crescimento mediante um processo de solidificação direcional, deve-se buscar uma equação que considere o movimento da interface através da qual o soluto se difunde. Para tanto, serão considerados: um sistema de coordenadas (x' , z') fixo e um outro sistema (x , z) que se mova acompanhando a interface, com uma velocidade “V“, conforme a figura 2.10 [KURZ-1992] :

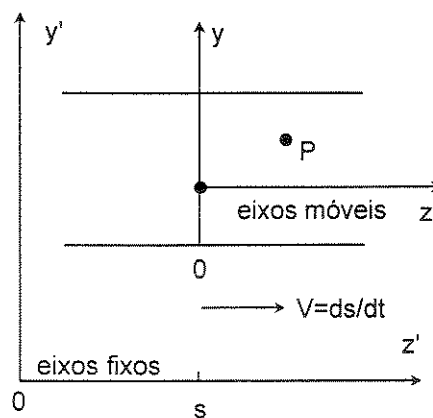


Figura 2.10: Sistemas de coordenadas no crescimento unidirecional.

Uma vez que $z = z' - Vt$, segue que :

$$\frac{\partial z}{\partial z'} = 1; \frac{\partial C}{\partial z'} = \frac{\partial C}{\partial z}; \frac{\partial^2 C}{\partial z'^2} = \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$$

o que deixa o primeiro membro da lei de Fick inalterado (equação 2.5).

A concentração de soluto “ C ” é uma função de “ z (t) ” e “ t ”. Logo, a variação local da concentração como função do tempo, no referencial em movimento, torna-se :

$$\frac{\partial C}{\partial t} \rightarrow \frac{\partial C}{\partial t} - V \frac{\partial C}{\partial z}$$

Reintroduzindo a coordenada “ x ” que não é afetada pela transformação de coordenadas, obtém-se :

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{V}{D} \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} \quad (2.6)$$

Na condição de crescimento em estado estacionário, a derivada temporal da concentração se anula, e pode-se escrever a equação geral do crescimento unidirecional como:

$$\nabla^2 C + \frac{V}{D} \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad (2.7)$$

2.2.2 Difusão no crescimento lamelar

Considere uma interface plana, avançando na direção “ z ” com uma velocidade “ V ” em estado estacionário. S_α e S_β são as meia larguras das fases α e β , respectivamente, da estrutura eutética lamelar formada. A origem do sistema de coordenadas coincide com o centro da fase α , conforme a figura 2.11:

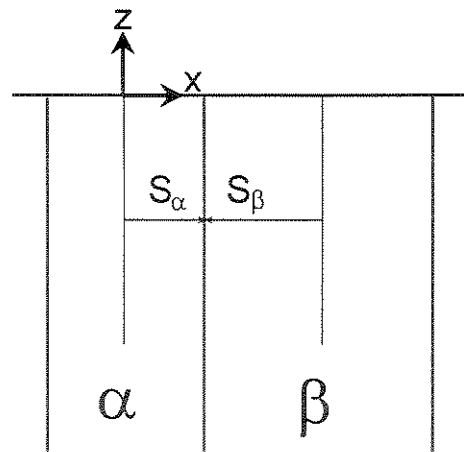


Figura 2.11: Interface plana da estrutura eutética lamelar.

O problema é essencialmente bidimensional (independendo de “y”) e, por simetria, a resolução é obtida no intervalo $0 \leq x \leq S_\alpha + S_\beta$ somente. A fim de se determinar a concentração de soluto no líquido interfacial, é necessário resolver a equação (2.7) mediante condições de contorno apropriadas, enunciadas a seguir :

a) Longe da interface, a composição inicial do líquido não deve ser alterada. Tem-se então uma condição de contorno de Dirichlet válida para pontos afastados da fronteira :

$$C = C_E + C_\infty z \rightarrow \infty \quad (2.8)$$

onde C_E é a concentração eutética e C_∞ é a diferença entre a composição eutética e a composição real do líquido distante da interface.

b) A periodicidade do perfil de concentração na direção “x” para o crescimento lamelar, permite estabelecer uma condição de contorno de Neumann, ou seja, gradiente de concentração nulo :

$$\frac{\partial C}{\partial x} = 0 \text{ em } x = 0 \text{ e } x = S_\alpha + S_\beta \quad (2.9)$$

c) À medida que a interface sólido/líquido avança, deve-se observar a conservação de massa na mesma. O fluxo de átomos devido ao deslocamento da interface está relacionado com os gradientes de concentração nas fases líquida e sólida por:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial z}\right)_{z=0} = -\frac{VC_\alpha^a}{D} \quad ; \quad 0 \leq x \leq S_\alpha \quad (2.10.a)$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial z}\right)_{z=0} = \frac{VC_\beta^b}{D} \quad ; \quad S_\alpha \leq x \leq S_\beta \quad (2.10.b)$$

com $C_\alpha^a = C_E - C_\alpha$ e $C_\beta^b = C_\beta - C_E$ representando as quantidades de átomos B e A, respectivamente, rejeitadas quando uma unidade de volume das fases α e β se solidificam, como pode ser visto pelo diagrama de fases esquemático da figura 2.5.

Uma vez estabelecidas as condições de contorno, uma solução para a equação (2.7) é dada por:

$$C = C_E + C_\alpha + \sum_{n=0}^{\infty} B_n \cos\left(\frac{n\pi x}{S_\alpha + S_\beta}\right) \cdot \exp\left\{\left[-\frac{V}{2D} - \sqrt{\left(\frac{V}{2D}\right)^2 + \left(\frac{n\pi}{S_\alpha + S_\beta}\right)^2}\right]z\right\} \quad (2.11)$$

Essa expressão pode ser simplificada para situações em que a razão de crescimento (velocidade de solidificação) é baixa. Nesse caso, o termo $V / 2D$ será relativamente pequeno, enquanto que o termo $\frac{n\pi}{S_\alpha + S_\beta}$, que está ligado diretamente ao espaçamento lamelar λ [$\lambda = 2(S_\alpha + S_\beta)$], será alto devido aos baixos valores de espaçamento freqüentemente medidos em laboratório [KURZ-1992]. Assim sendo, escreve-se a condição de baixas velocidades e simplifica-se a solução (2.11) como:

$$\frac{n\pi}{S_\alpha + S_\beta} \gg \frac{V}{2D} \quad \text{para } n > 0 \quad (2.12)$$

E conseqüentemente :

$$C = C_E + C_\infty + B_0 \exp\left(-\frac{V}{D}z\right) + \sum_{n=1}^{\infty} B_n \cos\left(\frac{n\pi x}{S_\alpha + S_\beta}\right) \exp\left(-\frac{n\pi z}{S_\alpha + S_\beta}\right) \quad (2.13)$$

Essa solução simplificada será utilizada na análise daqui por diante. Logo, o modelo de Jackson e Hunt se aplica a situações onde o número de Péclet é baixo e a razão de crescimento é pequena, o que não deixa de ser uma limitação da teoria.

Usando as condições de contorno estabelecidas no item “c”, pode-se avaliar os coeficientes de Fourier da solução acima, obtendo-se:

$$B_0 = \frac{C_0^\alpha S_\alpha - C_0^\beta S_\beta}{S_\alpha + S_\beta} \quad (2.14)$$

$$B_n = \frac{2}{(n\pi)^2} (S_\alpha + S_\beta) \frac{V}{D} C_0 \sin\left(\frac{n\pi x}{S_\alpha + S_\beta}\right) \quad (2.15)$$

onde $C_0 = \frac{1}{V} \int_0^{\lambda} C_0 dx$ como mostrado no diagrama da figura 2.5.

A composição média de soluto no líquido interfacial em frente à fase α é dada por:

$$C_\alpha = C_E + C_\infty + B_0 + \frac{1}{S_\alpha} \int_0^{S_\alpha} \sum_{n=1}^{\infty} B_n \cos\left(\frac{n\pi x}{S_\alpha + S_\beta}\right) dx$$

Logo:

$$\bar{C}_\alpha = C_E + C_\infty + B_0 + \frac{2(S_\alpha + S_\beta)^2}{S_\alpha} \frac{V}{D} C_0 P \quad (2.16)$$

onde:

$$P = \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n\pi}\right)^3 \sin^2\left(\frac{n\pi S_\alpha}{S_\alpha + S_\beta}\right) \quad (2.17)$$

é uma função da fração volumétrica “ f ” das fases: $f = \frac{S_\alpha}{S_\alpha + S_\beta}$

Analogamente, para a fase β pode-se mostrar que :

$$\bar{C}_\beta = C_E + C_\infty + B_0 - \frac{2(S_\alpha + S_\beta)^2}{S_\beta} \frac{V}{D} C_0 P \quad (2.18)$$

2.2.3 Difusão no crescimento fibroso

A solução da equação de difusão para eutéticos fibrosos é similar àquela para os eutéticos lamelares. A figura abaixo ilustra uma estrutura fibrosa vista normalmente à interface [CARAM-1993].

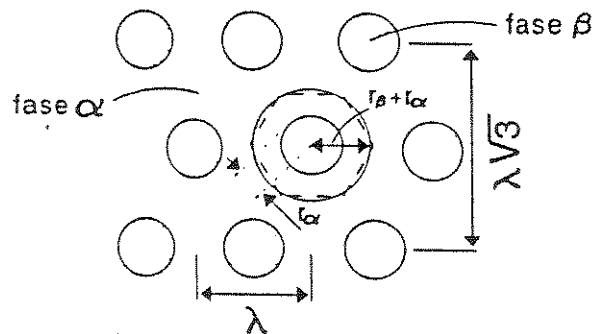


Figura 2.12 : Esquema da interface de um eutético fibroso

O problema formal se escreve como :

$$\nabla^2 C + \frac{V}{D} \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad (2.19)$$

com :

$$C = C_E + C_\infty \quad \text{em} \quad z = \infty \quad (2.20)$$

$$\frac{\partial C}{\partial r} = 0 \quad \text{em} \quad r = 0 \quad \text{e} \quad r = r_\alpha + r_\beta \quad (2.21)$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=0} = -\frac{V}{D} C_0^\alpha \quad \text{para} \quad 0 \leq r < r_\alpha \quad (2.22.a)$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=0} = \frac{V}{D} C_0^\beta \quad \text{para} \quad r_\alpha < r < r_\alpha + r_\beta \quad (2.22.b)$$

Aqui “ r “ é o raio do círculo imaginário cujo centro coincide com o centro da fibra da fase β .

A composição do liquido interfacial no crescimento fibroso é :

$$C = C_E + C_\infty + A_0 \exp\left[\left(-\frac{V}{D}\right)z\right] + \sum_{n=1}^{\infty} A_n J_0\left(\frac{\gamma_n r}{r_\alpha + r_\beta}\right) \exp\left(-\frac{\gamma_n z}{r_\alpha + r_\beta}\right) \quad (2.23)$$

onde “ J “ denota a função de Bessel, e γ_n é uma raiz de $J_1(x) = 0$, que é considerada aproximadamente igual a “ $n\pi$ “. Os coeficientes da solução são:

$$A_0 = \left(\frac{r_\alpha}{r_\alpha + r_\beta}\right)^2 C_0 - C_0^\beta \quad (2.24)$$

$$A_n = 2 \frac{V}{D} r_\alpha C_0 \frac{J_1\left(\frac{\gamma_n r_\alpha}{r_\alpha + r_\beta}\right)}{[\gamma_n J_0(\gamma_n)]^2} \quad (2.25)$$

As composições médias do liquido à frente das fases α e β são, respectivamente:

$$\bar{C}_\alpha = \frac{4V}{D} (r_\alpha + r_\beta) C_0 M + C_E + C_\alpha + A_0 \quad (2.26)$$

$$\bar{C}_\beta = -\frac{4r_\alpha^2(r_\alpha + r_\beta)}{(r_\alpha + r_\beta)^2 - r_\alpha^2} \frac{V}{D} C_0 M + C_E + C_\infty + A_0 \quad (2.27)$$

onde:

$$M = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\gamma_n^3} \frac{J_1^2\left(\frac{r_\alpha \gamma_n}{r_\alpha + r_\beta}\right)}{J_0^2(\gamma_n)} \quad (2.28)$$

As somatórias M e P são tabeladas a seguir [JACKSON-1966].

$\frac{1}{1 + \xi}$	P	M
0	0,0	0,0
0,1	0,0062	0,0395
0,2	0,01627	0,0430
0,3	0,02545	0,0385
0,4	0,03167	0,0330
0,5	0,03383	0,0260
0,6	0,03167	0,0190
0,7	0,02545	0,0125
0,8	0,01627	0,0065
0,9	0,00620	0,0025
1,0	0,0	0,0

Tabela 2.1: Tabela com valores das somas M e P das equações (2.17) e (2.28).

2.2.4 Curvatura média da interface nos crescimentos lamelar e fibroso

A curvatura média da interface, tanto no caso lamelar como no fibroso, depende dos ângulos nos contornos das fases e do espaçamento entre as lamelas ou fibras.

No caso lamelar, tem-se, à frente das fases α e β , respectivamente, as seguintes expressões para a curvatura:

$$\frac{1}{R_\alpha(x)} = \frac{1}{S_\alpha} \sin \theta \quad (2.29.a)$$

$$\frac{1}{R_\beta(x)} = \frac{1}{S_\beta} \sin \theta \quad (2.29.b)$$

O ângulo “ θ ” e as meia espessuras “ S ” das lamelas são mostradas na figura 2.13.

Para o eutético fibroso, o cálculo da curvatura é mais trabalhoso [JACKSON-1966], portanto será colocado diretamente o resultado de interesse.

$$\frac{1}{R_\alpha} = \frac{2}{r_\alpha} \sin \theta_\alpha \quad (2.30.a)$$

$$\frac{1}{R_\beta} = \frac{2r_\alpha}{(r_\alpha + r_\beta)^2 - r_\alpha^2} \sin \theta_\beta \quad (2.30.b)$$

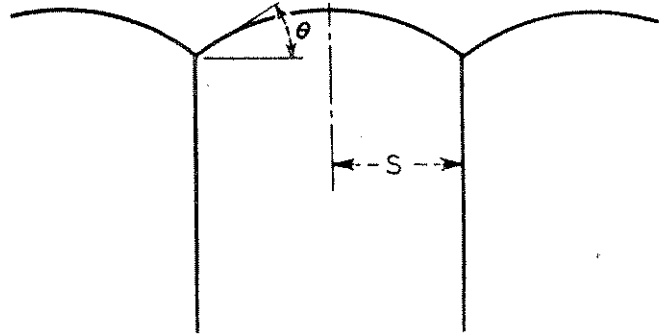


Figura 2.13: Esquema de uma interface lamelar mostrando “θ” e “S”.

2.2.5 Superresfriamento médio na interface sólido-líquido e a condição de extremo

Na solidificação e conseqüentemente, no crescimento de uma estrutura eutética a uma determinada taxa, existe sempre um superresfriamento interfacial, que é inerente ao próprio processo. Pode-se interpretar esse superresfriamento como composto de três parcelas.

A primeira delas é o superresfriamento constitucional, devido à diferença existente entre a composição local do líquido interfacial e a composição eutética prevista no diagrama de equilíbrio:

$$\Delta T_c = m[C_E - C(x)] \quad (2.31)$$

onde “m” é a inclinação da linha liquidus e C (x) é a composição no ponto “x”.

Convém lembrar que “ m “ depende de qual fase sólida está em contato com o líquido em “ x “.

A segunda contribuição é devida ao fato da interface sólido/líquido apresentar uma curvatura não desprezível:

$$\Delta T_\sigma = \frac{a}{R(x)} \quad (2.32)$$

sendo “ a “ uma constante dada pela relação de Gibbs-Thomson e R (x) a curvatura local da interface.

Os dois termos anteriores correspondem a variações na temperatura de equilíbrio local em relação à temperatura eutética, e podem ser derivados da Termodinâmica de sistemas em equilíbrio, estabelecendo-se a igualdade entre os potenciais químicos. O terceiro termo é um termo cinético, específico de uma situação de não equilíbrio, devido à diferença de potencial químico que guia o processo de solidificação. Entretanto, essa parcela é comumente ignorada, pois é muito menor que as demais, como pode ser visto em exemplos de alguns sistemas de ligas [JACKSON-1966].

É importante salientar que a temperatura da interface é praticamente constante, através de uma distância equivalente a vários espaçamentos lamelares (ou interfibras). Portanto, apesar de ΔT_c e ΔT_σ variarem através da largura de uma lamela (por exemplo) na interface, seu efeito somado, ou seja, o superresfriamento interfacial, é constante. Isso é equivalente a escrever :

$$\Delta T = m[C_E - C(x)] + \frac{a}{R(x)} = \text{constante} \quad (2.33)$$

O superresfriamento médio na interface para um eutético lamelar é obtido substituindo-se os valores médios de composição e curvatura anteriormente calculados (equações 2.16, 2.18 e 2.29) na relação acima, obtendo-se para cada fase:

$$\Delta T_\alpha = m_\alpha \left[C_\alpha + B_0 + 2 \frac{V}{D} C_0 \frac{(S_\alpha + S_\beta)^2}{S_\alpha} P \right] + \frac{a_\alpha^L}{S_\alpha} \quad (2.34)$$

$$\Delta T_\beta = m_\beta \left[-C_\alpha - B_0 + 2 \frac{V}{D} C_0 \frac{(S_\alpha + S_\beta)^2}{S_\beta} P \right] + \frac{a_\beta^L}{S_\beta} \quad (2.35)$$

com:

$$a_\alpha^L = \left(\frac{T_E}{L} \right)_\alpha \sigma_\alpha^L \sin \theta_\alpha^L \quad \text{e} \quad a_\beta^L = \left(\frac{T_E}{L} \right)_\beta \sigma_\beta^L \sin \theta_\beta^L \quad (2.36)$$

Aqui L é o calor latente de fusão por unidade de volume da fase apropriada, σ_α e σ_β são as tensões superficiais entre o líquido e as fases “ α ” e “ β ” respectivamente. O índice superior L denota valores referentes ao crescimento lamelar.

Definindo a razão entre as meia espessuras das lamelas como:

$$\xi = \frac{S_\beta}{S_\alpha} \quad (2.37)$$

e o espaçamento lamelar como:

$$\lambda = 2(S_\alpha + S_\beta) \quad (2.38)$$

pode-se estabelecer uma relação entre o superresfriamento interfacial ΔT e o espaçamento λ , lembrando que a temperatura da interface é praticamente constante, e portanto:

$$\Delta T_\alpha = \Delta T_\beta \quad (2.39)$$

Das equações (2.34 e 2.35), resulta então:

$$\frac{\Delta T}{m} = V\lambda Q^L + \frac{a^L}{\lambda} \quad (2.40)$$

onde “ m ”, “ Q^L ”, “ a^L ” são constantes para determinada liga, dadas por:

$$m = \frac{m_\alpha \cdot m_\beta}{m_\alpha + m_\beta} \quad (2.41)$$

$$Q^L = \frac{P(1+\xi)^2 C_0}{\xi D} \quad (2.42)$$

$$a^L = 2(1+\xi) \left(\frac{a_\alpha^L}{m_\alpha} + \frac{a_\beta^L}{\xi m_\beta} \right) \quad (2.43)$$

Neste ponto do trabalho, Jackson e Hunt estabelecem a chamada “condição de extremo”, segundo a qual o espaçamento lamelar é tal que o superresfriamento é mínimo. Ou seja, o eutético cresce de acordo com:

$$\frac{\partial(\Delta T)}{\partial \lambda} = 0 \quad (2.44)$$

o que fornece a relação:

$$\lambda^2 V = \frac{a^L}{Q^L} \quad (2.45)$$

Pela equação (40) pode-se obter ainda:

$$\frac{(\Delta T)^2}{V} = 4m^2 \alpha^L Q^L \quad \text{e} \quad (\Delta T)\lambda = 2m\alpha^L \quad (2.46)$$

O comportamento gráfico da equação (2.40) é mostrado na figura 2.14.

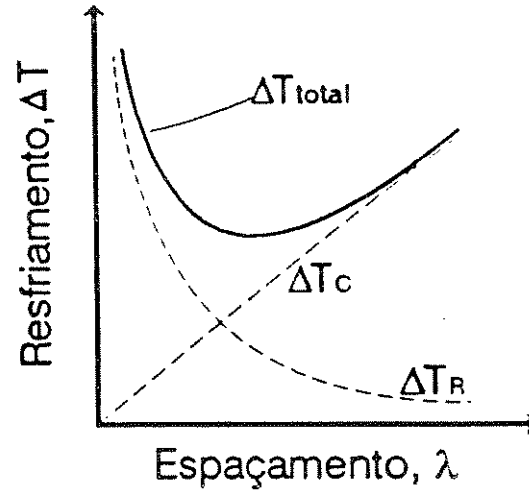


Figura 2.14: Gráfico do superresfriamento interfacial em função do espaçamento para uma dada razão de crescimento.

Um tratamento semelhante pode ser feito para o crescimento de um eutético fibroso. Utilizando as equações (2.26, 2.27 e 2.30), obtém-se os superresfriamentos médios para cada fase:

$$\Delta T_\alpha = m_\alpha \left[C_\alpha + A_0 + \frac{4V}{D} C_0 (r_\alpha + r_\beta) M \right] + \frac{2\alpha_\alpha^R}{r_\alpha} \quad (2.47)$$

$$\Delta T_\beta = m_\beta \left[-C_\alpha - A_0 + \frac{4V}{D} C_0 \frac{(r_\alpha + r_\beta) r_\alpha^2}{(r_\alpha + r_\beta)^2 - r_\alpha^2} M \right] + \frac{2\alpha_\beta^R r_\alpha}{(r_\alpha + r_\beta)^2 - r_\alpha^2} \quad (2.48)$$

onde:

$$\alpha_\alpha^R = \left(\frac{T_E}{L} \right) \sigma_\alpha^R \sin \theta_\alpha^R \quad \text{e} \quad \alpha_\beta^R = \left(\frac{T_E}{L} \right) \sigma_\beta^R \sin \theta_\beta^R \quad (2.49)$$

O índice superior R denota uma situação de crescimento fibroso (do inglês “rod”). Define-se aqui o espaçamento interfibras como:

$$\lambda = 2(r_\alpha + r_\beta) = 2r_\alpha \sqrt{1 + \xi} \quad (2.50)$$

Novamente $\Delta T_\alpha = \Delta T_\beta$, logo:

$$\frac{\Delta T}{m} = \frac{V\lambda Q^R}{2} + \frac{2\alpha^R}{\lambda} \quad (2.51)$$

sendo:

$$\alpha^R = 2\sqrt{1 + \xi} \left(\frac{\alpha_\alpha^R}{m_\alpha} + \frac{\alpha_\beta^R}{m_\beta} \right) \quad \text{e} \quad Q^R = \frac{4(1 + \xi)}{D\xi} C_0 M \quad (2.52)$$

2.2.6 Crescimento eutético sob condições de solidificação rápida

Trivedi *et al* [TRIVEDI-1987] publicaram um trabalho no qual estudam as diferenças entre o modelo de Jackson e Hunt, e um modelo que permita a análise do crescimento eutético lamelar à elevadas taxas de solidificação.

A diferença básica entre os dois tratamentos é que a aproximação dada pela relação (2.12) não pode se aplicar num processo de solidificação rápida.

Como a solução para o campo de difusão de soluto no líquido, dada pela equação (2.11) é complexa, Jackson e Hunt simplificaram o problema assumindo que o espaçamento lamelar, λ , era muito menor que a distância de difusão, D/V , e além disso, que o superresfriamento interfacial era suficientemente pequeno para que a composição $C(x, 0)$ na interface pudesse ser aproximada pela composição eutética C_E . Dessa maneira, os valores de C_0^α e C_0^β nas condições de contorno (2.10), seriam determinados diretamente do diagrama de fases, quando, rigorosamente falando, deveriam ser expressos como

$$C_0^\alpha = (1 - k_\alpha)C(x, 0) \quad \text{e} \quad C_0^\beta = (1 - k_\beta)[1 - C(x, 0)] \quad (2.53)$$

A fim de tornar a condição de altas velocidades de crescimento analiticamente tratável, considere inicialmente que, no diagrama de fases em questão, as linhas solidus e liquidus são paralelas abaixo da temperatura eutética. Nesse caso, o coeficiente de distribuição k varia, desde seu valor na temperatura eutética, até 1, conforme o superresfriamento aumenta e a

diferença nas concentrações de soluto na interface, tanto no líquido como no sólido, é independente da temperatura.

Seguindo então um procedimento matemático análogo ao de Jackson e Hunt, pode-se obter, para os coeficientes de Fourier do campo de difusão:

$$B_n = \frac{2}{(n\pi)^2} \frac{n\pi V}{\omega_n D} C_0 \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi S_\alpha}{S_\alpha + S_\beta}\right) \quad (2.54)$$

onde:

$$\omega_n = \left(\frac{V}{2D}\right) + \left[\left(\frac{V}{2D}\right)^2 + \left(\frac{n\pi}{S_\alpha + S_\beta}\right)^2\right]^{1/2} \quad (2.55)$$

As composições médias do líquido em frente às interfaces das fases α e β são, respectivamente:

$$\bar{C}_\alpha = C_\infty + B_0 + \frac{2(S_\alpha + S_\beta)^2}{S_\alpha} \frac{V}{D} C_0 P(f, p) \quad (2.56)$$

$$\bar{C}_\beta = C_\infty + B_0 - \frac{2(S_\alpha + S_\beta)^2}{S_\beta} \frac{V}{D} C_0 P(f, p) \quad (2.57)$$

onde:

$$P(f, p) = \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n\pi}\right)^3 \operatorname{sen}^2(n\pi f) \frac{p_n}{1 + \sqrt{1 + p_n^2}} \quad (2.58)$$

com

$$p_n = \frac{2n\pi}{p} \quad \text{e o número de Péclet} \quad p = \frac{V\lambda}{2D} \quad (59)$$

Cumprе ressaltar que o coeficiente B_0 continua, nessa análise, sendo dado pela equação (2.14).

Nota-se que a única diferença entre os tratamentos de Jackson e Hunt e o proposto por Trivedi *et al* para a solidificação rápida, está na definição da função P , que dependia apenas das frações volumétricas das fases e que, agora, apresenta também uma dependência com o número de Péclet e, por conseguinte, com a velocidade de crescimento V . Observa-se que, quando $p_n \gg 1$, obtém-se novamente a solução de Jackson e Hunt. A partir desses resultados,

pode-se calcular a relação entre o superresfriamento interfacial e o espaçamento interlamelar, utilizando o critério de superresfriamento mínimo. Novamente teria-se:

$$\frac{\Delta T}{m} = V\lambda Q^L + \frac{a^L}{\lambda} \quad (2.60)$$

para o superresfriamento interfacial, sendo que a diferença com relação à análise de Jackson e Hunt está na definição do termo Q^L , que aqui escreve-se como:

$$Q^L = \frac{P(f, p)[1 + \xi]^2 C_0}{\xi D} \quad (2.61)$$

onde $P(f, p)$ é a função definida pela equação (2.58).

O espaçamento lamelar como função da velocidade de crescimento é igual à:

$$\lambda^2 V = \frac{a^L}{\frac{(1 + \xi)^2 C_0}{\xi D} \left[P + \lambda \left(\frac{\partial P}{\partial \lambda} \right) \right]} \quad (2.62)$$

O termo entre colchetes na expressão acima faz com que $\lambda^2 V$ não seja mais constante durante o crescimento eutético, quando a velocidade de solidificação é alta. A magnitude desse termo é:

$$P + \lambda \left(\frac{\partial P}{\partial \lambda} \right) = \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n\pi} \right)^3 \sin^2(n\pi f) \left[\frac{P_n}{1 + \sqrt{1 + p_n^2}} \right]^2 \frac{P_n}{\sqrt{1 + p_n^2}} \quad (2.63)$$

Para se estudar o efeito do coeficiente de distribuição “ k ” sobre o crescimento eutético em elevadas velocidades, considera-se agora que, no diagrama de fases em questão, “ k ” é uma constante arbitrária, mas obedecendo a condição que $k_\alpha = k_\beta$. Os coeficientes de Fourier do campo de difusão, seriam então:

$$B_0 = \frac{(1 - k)}{k} \frac{[S_\alpha C_\alpha - S_\beta (1 - C_\alpha)]}{S_\alpha + S_\beta} \quad (2.64)$$

$$B_n = \frac{2}{(n\pi)^2} (S_\alpha + S_\beta) \frac{V}{D} (1 - k) \frac{P_n}{\sqrt{1 + p_n^2} - 1 + 2k} \sin(n\pi f) \quad , \quad n \geq 1 \quad (2.65)$$

Em relação ao caso anterior, a função P dependerá não só da fração volumétrica das fases e do número de Péclet, mas também do coeficiente de distribuição “ k ”:

$$P(f, p, k) = \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n\pi} \right)^3 \sin^2(n\pi f) \frac{P_n}{\sqrt{1 + p_n^2 - 1 + 2k}} \quad (2.66)$$

Na relação entre o espaçamento lamelar e a velocidade de crescimento, tem-se:

$$P + \lambda \left(\frac{\partial P}{\partial \lambda} \right) = \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n\pi} \right)^3 \sin^2(n\pi f) \left[\frac{P_n}{\sqrt{1 + p_n^2 - 1 + 2k}} \right]^2 \frac{P_n}{\sqrt{1 + p_n^2}} \quad (2.67)$$

Em virtude do que foi exposto, pode-se concluir que uma das mais importantes características do crescimento lamelar a baixas velocidades, a saber $\lambda^2 V = \text{constante}$, não permanece válida quando o crescimento se dá em altas velocidades de solidificação.

Trivedi *et al* [TRIVEDI-1987] estabeleceram também que, para todos os valores de “ k ”, o modelo prevê uma máxima velocidade acima da qual não mais se observa o crescimento cooperativo das fases eutéticas. A razão para tal comportamento depende do diagrama de fases, mais especificamente dos valores de “ k ”.

Para pequenos valores de “ k ”, um superresfriamento interfacial elevado é observado em condições de crescimento de alto número de Péclet. Dessa forma, quando a velocidade aumenta, a interface avançará mediante superresfriamentos cada vez maiores com espaçamentos lamelares cada vez menores. Conforme o superresfriamento torna-se elevado, a temperatura da interface torna-se suficientemente pequena, o que se verifica também com o coeficiente de difusão “ D ”, o que acaba por limitar a velocidade de crescimento. Para altos valores de “ k ” (próximos da unidade), a temperatura da interface é restrita pelo diagrama de fases, uma vez que ela não pode ser menor que a temperatura solidus. Conseqüentemente, conforme o superresfriamento interfacial aproxima-se da temperatura solidus, o acoplamento dos campos de difusão entre as fases α e β torna-se fraco, o espaçamento aumenta e o crescimento cooperativo não seria mais preferencial. Isso ocorreria pois, quando $p > 1$, a distância de difusão para as fases planas isoladas tornar-se-ia menor que meio espaçamento interlamelar, e não haveria uma distribuição de soluto eficiente por crescimento cooperativo.

Quando o avanço da interface se dá com velocidades superiores à velocidade de difusão, átomos de soluto são englobados pela interface em progressão e incorporados ao sólido [AZIZ- 1982], podendo gerar regiões amorfas na estrutura solidificada, fenômeno conhecido por aprisionamento de soluto.

2.3 Mecanismo de Seleção do Espaçamento Lamelar no Crescimento Eutético

Conhecendo-se os princípios que governam o crescimento de ligas eutéticas, deve-se atentar para o problema de determinação dos valores do espaçamento entre as fases, observados em vários sistemas. Tal parâmetro é fundamental, pois as possibilidades de aplicações tecnológicas desses materiais estão intimamente relacionadas ao espaçamento e sua regularidade.

2.3.1 Modelo de Jackson e Hunt

Quando do desenvolvimento do modelo de crescimento para ligas eutéticas regulares, Jackson e Hunt [JACKSON-1966] utilizaram a condição de extremo a fim de determinar o ponto de operação do sistema eutético. Tal condição afirma que o espaçamento lamelar corresponde a um superresfriamento mínimo, e pode ser representada pelas relações (2.45) e (2.46):

$$\lambda^2 V = \frac{a^L}{Q^L} \quad ; \quad \frac{\Delta T^2}{V} = 4m^2 a^L Q^L \quad ; \quad \Delta T \lambda = 2ma^L$$

Porém, segundo Jackson e Hunt, essa condição de extremo não é baseada num mecanismo que possa produzir variações no espaçamento lamelar, sendo portanto insatisfatório para explicar os pequenos ajustes observados no espaçamento dos sistemas em crescimento. Tais variações seriam causadas pela criação e movimentação de falhas lamelares através do eutético. A figura 2.15 ilustra o esquema de uma falha lamelar com o crescimento ocorrendo na direção perpendicular ao plano da ilustração:

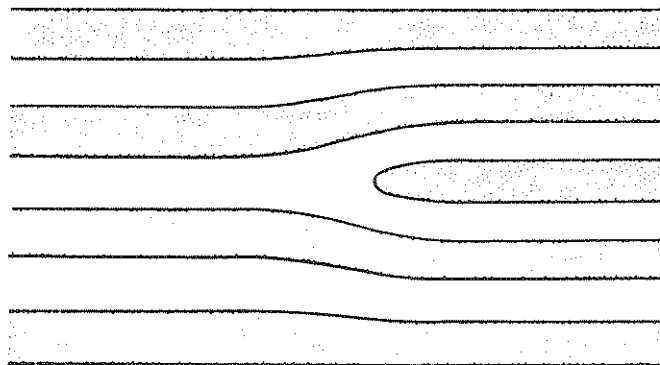


Figura 2.15: Esquema de uma falha lamelar.

A existência de tal falha lamelar determina os valores de espaçamento. Quando a falha se move para a esquerda, o espaçamento médio diminui. Por outro lado, quando ela se deslocar para a direita, o espaçamento médio aumenta. Já se a falha permanecer estacionária, o crescimento lamelar se estabiliza.

Com a finalidade de tratar matematicamente o problema, Jackson e Hunt consideraram terminações lamelares como as da figura 2.15, como “meia - fibras” em uma morfologia basicamente lamelar [CHADWICK-1967]. O mínimo superresfriamento interfacial para uma estrutura fibrosa, é supostamente maior que o correspondente para uma estrutura lamelar. Por conseguinte, o espaçamento interlamelar de estado estacionário, a uma dada razão de crescimento, se localiza entre o ponto de mínimo e o ponto M da curva mostrada na figura 2.16:

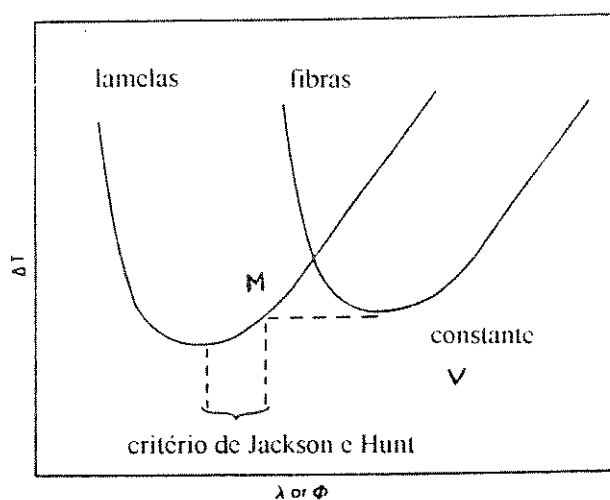


Figura 2.16: Critério de estabilidade para espaçamento eutético segundo JH [CHADWICK - 1967].

Jackson e Hunt também apresentaram um argumento, atribuído a Cahn, justificando que as condições de crescimento à esquerda do mínimo sobre a curva lamelar, são instáveis. Se o crescimento se dá à direita do extremo, uma diminuição local do espaçamento leva a uma diminuição no superresfriamento local, e as lamelas se estabilizam por uma variação na forma da interface. Essa estabilização ocorre porque as lamelas tendem a crescer perpendicularmente à interface local existente. Isso está ilustrado na figura 2.17.a.

Entretanto, se as condições de crescimento são deslocadas à esquerda do extremo, uma diminuição local no espaçamento acarreta um aumento do superresfriamento local, originando uma depressão na interface. As lamelas não se estabilizam novamente pois as que se encontram

no fundo da depressão tornam-se cada vez mais estreitas, já que a tendência é sempre o crescimento normal à interface. A figura 2.17.b ilustra essa situação.

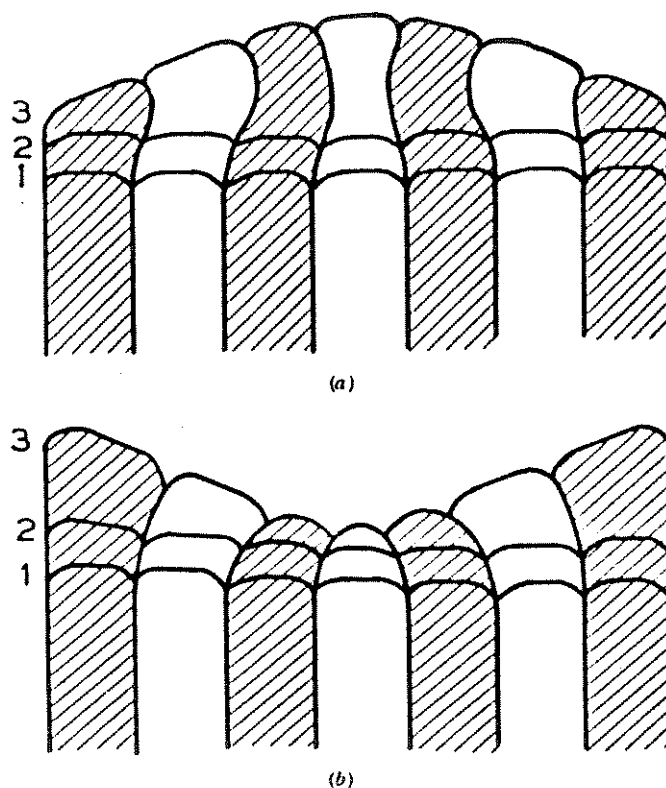


Figura 2.17: As lamelas em (a) são mais largas que o espaçamento extremo, em (b) são mais estreitas. A posição interfacial 1 mostra as lamelas regulares originariamente; a posição 2, a formação de uma lamela mais estreita no centro; e a posição 3, a variação na forma da interface devido à variação no superresfriamento local. Em (a) a estrutura se reestabiliza e em (b) não.

Logo, as lamelas cujos espaçamentos são menores que o extremo são inerentemente instáveis e tendem a ser eliminadas por flutuações na forma da interface. Essa instabilidade tende a fazer com que as condições de crescimento estável se localizem em alguma região à direita do mínimo.

Tal região é delimitada pelo ponto M na figura 2.16. Isso porque quando o superresfriamento mínimo para uma estrutura fibrosa torna-se menor que o superresfriamento mínimo para uma estrutura lamelar, as lamelas não mais se formam. Comparando as equações (2.45) e (2.46) com suas análogas para o crescimento fibroso, Jackson e Hunt [JACKSON-1966], obtiveram um resultado que afirma que a uma dada velocidade de crescimento, o superresfriamento mínimo para a estrutura fibrosa é menor que o correspondente para a estrutura lamelar se :

$$\frac{\left(\frac{a_{\alpha}^L}{m_{\alpha}} + \frac{a_{\beta}^L}{m_{\beta}}\right)}{\left(\frac{a_{\alpha}^R}{m_{\alpha}} + \frac{a_{\beta}^R}{m_{\beta}}\right)} > \frac{4M}{P} \frac{1}{(1 + \xi)^{3/2}} \quad (2.68)$$

M e P são as séries definidas pelas relações (2.17) e (2.18).

O ponto principal aqui é que uma estrutura que cresce com menor superresfriamento crescerá preferencialmente e acabará por eliminar a estrutura que cresceria com maior superresfriamento. De acordo com Jackson e Hunt [JACKSON-1966], as estruturas lamelar e fibrosa crescem com valores de superresfriamentos similares (distintos porém próximos). Quando o espaçamento lamelar de uma amostra é momentaneamente largo demais ou estreito demais, é possível que o superresfriamento lamelar supere o mínimo superresfriamento fibroso. Isso provocaria uma transição incipiente de lamelas para fibras. Esse colapso estrutural pode produzir novas falhas, e essas falhas podem se mover pela interface, alterando o espaçamento.

Dessa maneira, o superresfriamento mínimo fibroso exerce uma influência na estabilidade da estrutura lamelar. Reciprocamente, quando a estrutura fibrosa é a forma estável, o mínimo lamelar influencia similarmente a formação das fibras. As duas estruturas estão, portanto, em constante interação uma com a outra, produzindo variações no espaçamento lamelar ou fibroso, quando as condições de crescimento sofrem alguma alteração.

Dentro dessa perspectiva, resta considerar como se dá a formação de falhas lamelares. Numa estrutura lamelar usual, as lamelas não são completamente regulares [JACKSON-1966]. O espaçamento lamelar não é então único, mas é observado um intervalo de valores. A formação de novas falhas é facilitada em regiões onde o espaçamento difere significativamente do seu valor médio. Para sistemas onde o espaçamento médio é pequeno, falhas se formarão preferencialmente em regiões onde o espaçamento local é muito menor que o médio. Caso o espaçamento médio seja alto, as regiões mais suscetíveis ao aparecimento de falhas são aquelas nas quais o espaçamento local é muito maior que o médio.

Em ambos os casos, a nova lamela resulta da formação de um “buraco” no centro da fase mais larga, como produto de um processo, denominado por Jackson e Hunt, de “colapso catastrófico”, mostrado na figura 2.18 :

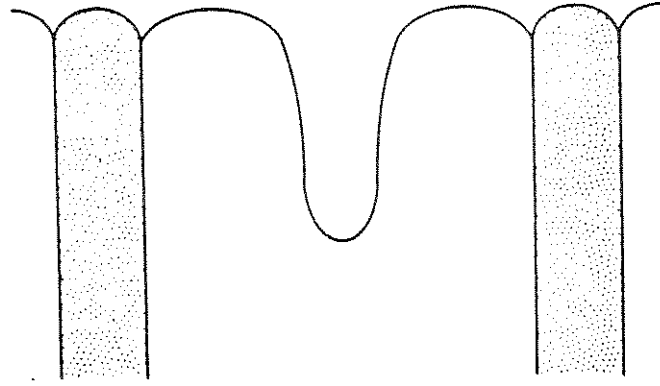


Figura 2.18: Depressão desenvolvida no centro da fase mais larga - instabilidade na forma da interface.

Tal instabilidade na forma da interface é determinada quando a inclinação da interface (dz / dx) torna-se infinita. Esse tipo de instabilidade pode ser um importante mecanismo para diminuição do espaçamento lamelar quando ocorre uma variação abrupta na razão de crescimento, particularmente se há uma diferença significativa entre as larguras das duas fases.

2.3.2 Outros resultados e modelos

O modelo de Jackson e Hunt anteriormente descrito representa um marco no estudo das ligas eutéticas. Com o crescente interesse para aplicações tecnológicas de tais ligas, intensificaram-se as pesquisas a nível experimental e teórico ao longo dos anos, cobrindo uma vasta gama de sistemas. Do ponto de vista teórico, o problema da estabilidade do eutético em crescimento e a conseqüente seleção dos valores de espaçamento entre as fases, tem recebido grande atenção, destacando-se o trabalho de Datye e Langer [LANGER-1980], [DATYE-1981] no início da década de 1980.

Baseados num estudo sistemático do problema da estabilidade de soluções de equações diferenciais, eles puderam fornecer uma justificativa quantitativamente fundamentada para o fato do sistema eutético apresentar espaçamentos cujos valores são maiores que um determinado valor crítico. Para tal, se imagina que a frente de solidificação é suavemente deformada, numa escala muito maior que o espaçamento λ . Essa deformação é representada por duas funções: $\xi(x, t)$, que mede o deslocamento vertical da interface em relação a sua posição não deformada, num sistema de referências se movendo com velocidade “ v ”, e $y(x, t)$, que fornece o deslocamento horizontal das lamelas, que ocupavam originalmente a posição “ x ”. A figura 2.19 ilustra a situação.

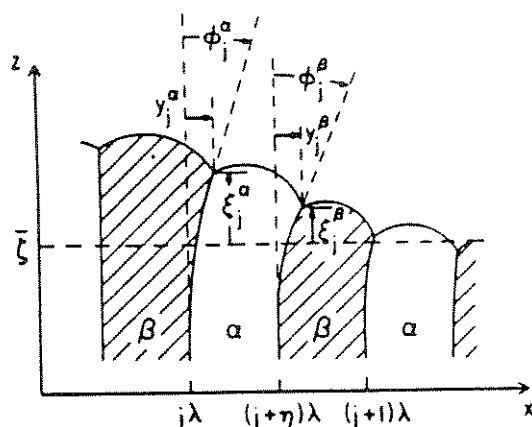


Figura 2.19: Ilustração esquemática da interface perturbada [DATYE - 1981].

Essas funções estão relacionadas pela condição de que cada lamela deve crescer numa direção que é localmente perpendicular à frente de solidificação. Mediante uma intensa álgebra, obtém-se um campo de composições perturbado em relação ao campo em estado estacionário, dado pela equação (2.13).

Tal perturbação depende, por hipótese, linearmente de “ ξ ” e “ y ”, e de suas derivadas temporais de primeira ordem, correspondendo a desvios da composição média do líquido à frente da interface.

O principal resultado dessa análise é que, o valor crítico de λ , abaixo do qual o sistema é instável, ocorre exatamente no ponto de mínimo superresfriamento interfacial. Além disso, o sistema eutético mostra-se sensível a flutuações de pequena intensidade, a ponto de, tais flutuações serem capazes de gerar terminações lamelares. Quando o líquido se encontra suficientemente fora da composição eutética [DATYE-1981], uma instabilidade oscilatória com comprimento de onda aproximadamente igual ao dobro do espaçamento lamelar é obtida, e denominada “ modo acústico “.

Em nível experimental, variações no espaçamento eutético médio com a taxa de solidificação, têm sido medidas em muitos sistemas, e os resultados confirmam a relação para baixas taxas de crescimento:

$$\lambda^2 V = \text{constante} \quad (2.69)$$

Tais resultados têm sido utilizados como justificativa para a aceitação do princípio de superresfriamento mínimo. Entretanto, o mesmo acordo não existe em relação ao maior valor estável de espaçamento lamelar (ponto M da figura 2.17) [SEETHARAMAN-1988].

Seetharaman e Trivedi [SEETHARAMAN-1988] realizaram estudos experimentais no sistema tetrabrometo de carbono (CBr_4) - hexacloroetano (C_2Cl_6), que é um análogo orgânico transparente de estruturas eutéticas metálicas lamelares não facetadas. Todos os espaçamentos

observados se situam dentro da região estável prevista por Jackson e Hunt. Mas, esses espaçamentos registrados constituem somente um subconjunto de tal região, e esse subconjunto reside próximo ao valor correspondente ao superresfriamento mínimo (figura 2.20).

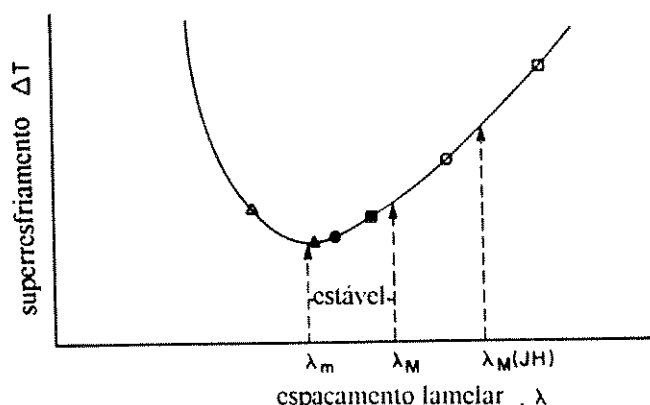


Figura 2.20: Diagrama sintetizando as conclusões de Seetharaman e Trivedi [SEETHARAMAN - 1988].

Pode-se concluir então, que o critério da curvatura da interface da maior fase tornar-se infinita não é um critério adequado para a determinação do maior espaçamento estável. É provável que a interface torne-se instável quando sua inclinação exceder algum valor limite, porém finito. Uma conclusão similar foi obtida por Fisher e Kurz [FISHER -1980] para o crescimento de eutéticos irregulares. Dessa maneira, uma análise mais rigorosa se faz necessária a fim de caracterizar precisamente o valor do maior espaçamento estável possível.

Outro aspecto interessante nas experiências de Seetharaman e Trivedi [SEETHARAMAN-1988], foi encontrado ao se construir uma distribuição de frequências para o espaçamento interlamelar em diferentes velocidades de crescimento, como na figura 2.21.

Pode-se notar que a largura da distribuição, representada pela diferença entre os valores máximos e mínimos da abscissa $\lambda / \bar{\lambda}$ ($\bar{\lambda}$ é o espaçamento médio da distribuição), diminui à medida que a velocidade aumenta. Os picos são distintamente assimétricos e possuem caudas pronunciadas para elevados valores da abscissa.

Trivedi *et al* [TRIVEDI-1991], trabalhando com sistemas à base de chumbo, também concluíram que o modelo de Jackson e Hunt superestima o maior valor de espaçamento estável, e mais : que a existência de uma banda de espaçamentos estáveis não é devida a efeitos dinâmicos. Isso porque a distribuição final de espaçamentos a uma dada velocidade final era idêntica, não importando a velocidade inicial do sistema em solidificação. Tal fato foi

constatado na solidificação direcional de uma liga Pb-Pd, onde a velocidade final atingida era de $2 \mu\text{m} / \text{s}$, a partir de velocidades iniciais de $0 \mu\text{m} / \text{s}$, $1 \mu\text{m} / \text{s}$ e $10 \mu\text{m} / \text{s}$.

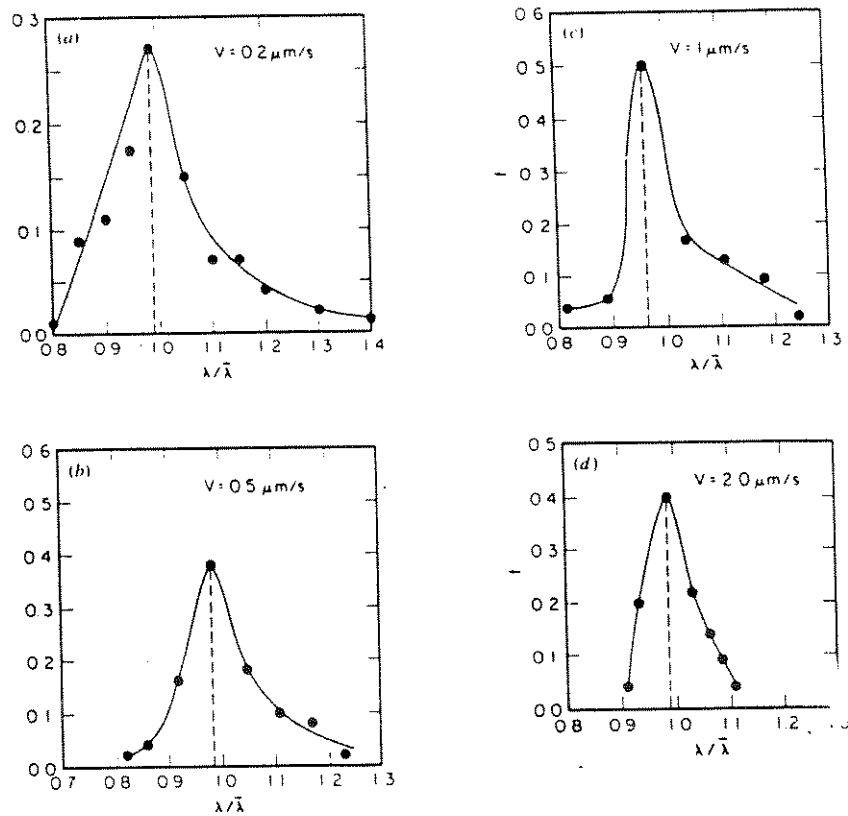


Figura 2.21: Distribuições de frequências dos espaçamentos observadas em diferentes velocidades [SEETHARAMAN - 1988].

Existe então uma série de resultados experimentais que fogem ao alcance da teoria de Jackson e Hunt e da análise de estabilidade de Datye e Langer.

Sob condições de solidificação direcional, as características geométricas da interface são determinadas pela relação entre transferência térmica, difusão de soluto e efeito Gibbs-Thomson, e essa combinação de fenômenos deve se refletir na seleção do espaçamento entre as fases. Segundo Liu *et al* [LIU-1994], a aproximação da interface plana desconsidera tal combinação, e efeitos não lineares do mecanismo de seleção de espaçamentos são perdidos.

A proposta desses pesquisadores é então considerar o perfil da interface de solidificação em estado estacionário, para cada uma das fases, como uma função contínua de “ x ”, que representa a coordenada ao longo da direção da interface, conforme ilustrado na figura 2.22 :

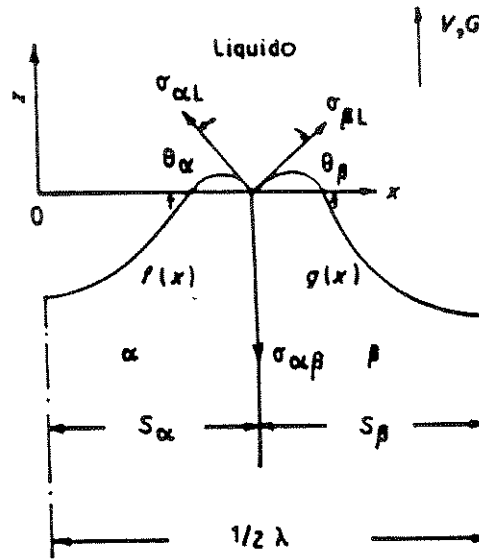


Figura 2.22: O sistema de coordenadas e o perfil da interface de solidificação de um eutético lamelar.

Os perfis são denotados por $f(x)$ para a interface α - líquido e $g(x)$ para a interface β - líquido. O ponto de junção das três fases é dado por $x = S_\alpha$ e $z = 0$. Chamando $\Delta T_{0\alpha}$ e $\Delta T_{0\beta}$ os termos de superresfriamentos próximos ao ponto de junção das três fases das interfaces α - líquido e β - líquido, respectivamente, pode-se escrever:

$$\Delta T_\alpha(x) = \Delta T_{0\alpha} - Gf(x) \quad 0 \leq x \leq S_\alpha \quad (2.70.a)$$

$$\Delta T_\beta(x) = \Delta T_{0\beta} - Gg(x) \quad S_\alpha < x \leq S_\alpha + S_\beta \quad (2.70.b)$$

onde $\Delta T_\alpha(x)$ e $\Delta T_\beta(x)$ são os termos de superresfriamento das interfaces α - líquido e β - líquido numa posição “ x ” e, “ G ” é o gradiente de temperatura no líquido à frente da interface, suposto constante [LIU-1992]. Um fato experimental bem conhecido [LIU-1993] é que:

$$\Delta T_{0\alpha} = \Delta T_{0\beta} \quad (2.71)$$

Do ponto de vista termodinâmico, sabe-se que:

$$\Delta T_\alpha(x) = \Delta T_{C\alpha}(x) + \Delta T_{\sigma\alpha}(x) \quad (2.72.a)$$

$$\Delta T_\beta(x) = \Delta T_{C\beta}(x) + \Delta T_{\sigma\beta}(x) \quad (2.72.b)$$

Os índices C e σ dizem respeito ao superresfriamento constitucional e ao devido a efeitos de capilaridade, respectivamente.

Combinando-se as equações anteriores (2.70) e (2.72), obtém-se as seguintes equações de acoplamento :

$$\Delta T_0 - Gf(x) = \sum_{n=1}^{\infty} m_{\alpha} K \cos\left(\frac{2\pi nx}{\lambda}\right) - \frac{\Gamma^{\alpha} f''(x)}{[1 + f'^2(x)]^{3/2}} \quad 0 \leq x \leq S_{\alpha} \quad (2.73.a)$$

$$\Delta T_0 - Gg(x) = \sum_{n=1}^{\infty} m_{\beta} K \cos\left(\frac{2\pi nx}{\lambda}\right) - \frac{\Gamma^{\beta} f''(x)}{[1 + f'^2(x)]^{3/2}} \quad S_{\alpha} < x \leq S_{\alpha} + S_{\beta} \quad (2.73.b)$$

$$K = \frac{V\lambda}{D} \frac{C_0}{n^2 \pi^2} \operatorname{sen}\left(\frac{2n\pi S_{\alpha}}{\lambda}\right) \quad (2.73.c)$$

ΔT_0 é o superresfriamento no ponto de junção das três fases.

As condições de contorno a serem satisfeitas por essas equações são :

$$f(x) = g(x) = 0 \quad \text{em } x = S_{\alpha} \quad (2.74.a)$$

$$f'(x) = -\operatorname{tg} \theta_{\alpha} \text{ e } g'(x) = \operatorname{tg} \theta_{\beta} \quad \text{em } x = S_{\alpha} \quad (2.74.b)$$

$$f'(x=0) = 0 \text{ e } g'(x = S_{\alpha} + S_{\beta} = \lambda/2) = 0 \quad (2.74.c)$$

onde θ_{α} e θ_{β} são os ângulos no ponto de junção trifásico (vide figura 2.22), e são calculados a partir da condição de balanço mecânico nesse ponto :

$$\sigma_{\alpha L} \cos \theta_{\alpha} = \sigma_{\beta L} \cos \theta_{\beta} \quad (2.75.a)$$

$$\sigma_{\alpha L} \operatorname{sen} \theta_{\alpha} + \sigma_{\beta L} \operatorname{sen} \theta_{\beta} = \sigma_{\alpha\beta} \quad (2.75.b)$$

As equações de acoplamento foram resolvidas numericamente por Liu e seus colaboradores [LIU-1994] para os sistemas Al - Al₂ Cu e Sn - Pb. Particular atenção foi dada para o superresfriamento no ponto de junção das três fases ΔT_0 , e para o superresfriamento médio $\overline{\Delta T}$, definido como:

$$\overline{\Delta T} = \Delta T_0 - \frac{2GS_{\alpha}}{\lambda} \left[f(x) + \frac{S_{\beta}}{S_{\alpha}} g(x) \right] \quad (2.76.a)$$

$$f(x) = \frac{1}{S_{\alpha}} \int_0^{S_{\alpha}} f(x) dx \quad g(x) = \frac{1}{S_{\beta}} \int_{S_{\alpha}}^{S_{\alpha}+S_{\beta}} g(x) dx \quad (2.76.b)$$

Como uma função de λ , ΔT_0 e $\overline{\Delta T}$ apresentam um comportamento esquemático similar ao da figura 2.16, com valores mínimos denotados por $\min(\Delta T_0)$ e $\min(\overline{\Delta T})$, nas respectivas posições chamadas de λ_1 e λ_2 . Para elevadas taxas de solidificação, a diferença obtida entre ΔT_0 e $\overline{\Delta T}$ é pequena e λ_1 e λ_2 praticamente coincidem. Entretanto, para baixas

velocidades, surge uma considerável diferença entre ΔT_0 e $\overline{\Delta T}$, e λ_1 desloca-se à esquerda de λ_2 . Isso significa que é possível a existência de dois pontos de operação, a saber, λ_1 e λ_2 .

Nesse trabalho, o perfil da interface também foi analisado. Um perfil interfacial estável será suavemente alargado em direção ao líquido, e um perfil côncavo sobre o sólido será instável, à medida que λ aumenta. Isso revela uma “divisão, ou melhor, uma separação” da interface, que é caracterizada por $f''(x=0) > 0$; $g''(x=\lambda/2) > 0$, e tal situação recebe o nome de estado de separação crítico (abreviado em inglês por CSS).

Se $f''(x=0) < 0$; $g''(x=\lambda/2) < 0$, o perfil avança em direção ao líquido, e essa situação é denominada super - estável. Quando o superresfriamento na junção das três fases é mínimo, o perfil interfacial de uma fase lamelar está em CSS, e a outra fase possui uma interface super - estável.

Considerando apenas os casos onde ao menos uma fase apresente interface em CSS, tem-se cinco modos possíveis para seleção do espaçamento, esquematizados na figura 2.23.

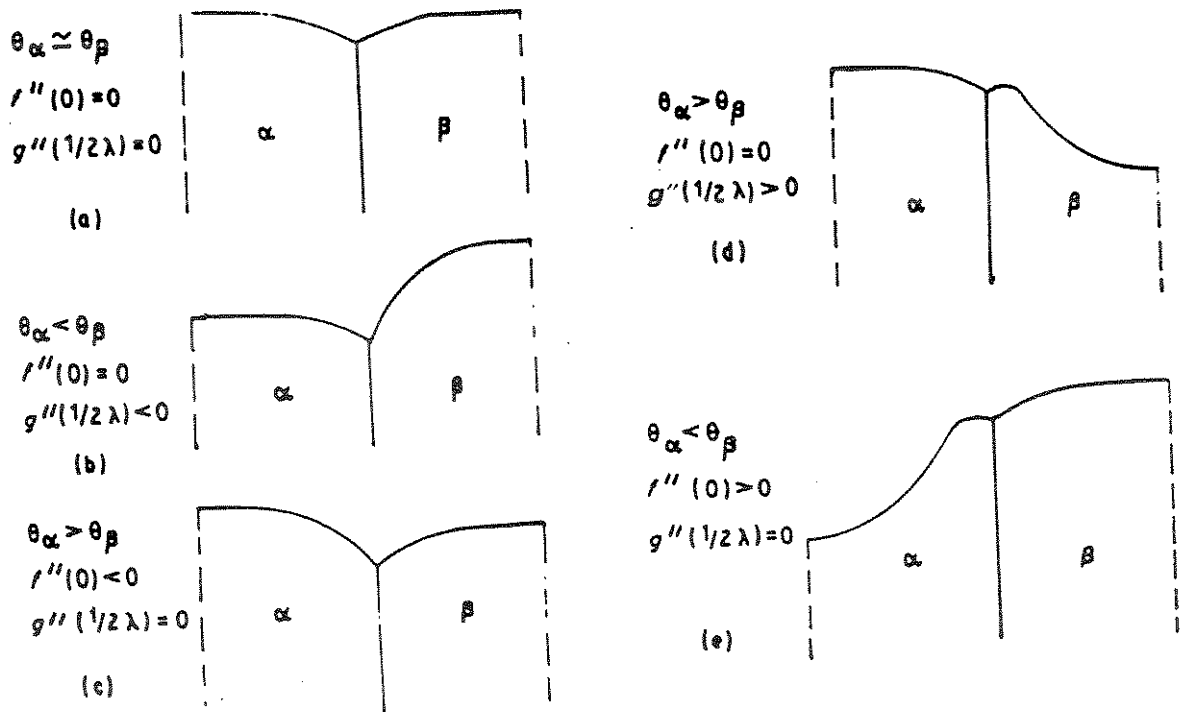


Figura 2.23: Os cinco modos de seleção do espaçamento para solidificação direcional. (a) CSS α - L e β - L; (b) CSS α - L, β - L super-estável; (c) CSS β - L, α - L super-estável; (d) CSS α - L, β - L instável; (e) CSS β - L, α - L instável.

Em suma, existe um espaçamento crítico no qual pelo menos uma fase lamelar tem uma interface de solidificação em CSS, e a outra é super-estável. O superresfriamento na junção tripla atinge seu valor mínimo nesse espaçamento crítico. A difusão de soluto no líquido desestabiliza a interface ($f(x=0)$ aumenta); reciprocamente, a transferência térmica, efeitos de curvatura e a condição de balanço mecânico tendem a estabilizar a interface ($f(x=0)$ diminui). Durante a competição entre efeitos desestabilizadores e estabilizadores, os primeiros são dominantes do ponto de vista dinâmico, e o perfil interfacial avança tanto quanto possível em direção ao líquido, com o padrão da interface se aproximando dos modos (a), (b) e (c) da figura 2.24.

Nesse modelo, terminações lamelares podem se formar. Se o eutético desvia-se de seu ponto de operação (ΔT_0 mínimo) para dados “ G “ e “ V “, a condição de equilíbrio mecânico é quebrada, e a força resultante atuando no ponto triplo, desloca a direção de propagação da interface de solidificação. Definindo:

$$\Delta\theta = (\theta_\alpha - \theta_\beta) - (\theta_\alpha^0 - \theta_\beta^0) \quad \theta_\alpha^0 > \theta_\beta^0 \quad (2.77)$$

tem-se duas possibilidades : $\Delta\theta > 0$ e $\Delta\theta < 0$, mostradas na figura 2.24.

Além de $\sigma_{\alpha L}$, $\sigma_{\beta L}$ e $\sigma_{\alpha\beta}$, por hipótese isotrópicas, e cuja resultante é representada por uma força F_d , existe uma “ força motora “ F que dirige a propagação da interface de solidificação ao longo do eixo “ z ”, a uma razão “ V “. Essa força motora não quebra a condição de balanço mecânico, uma vez que ela atua sobre cada ponto da interface. A força resultante agindo no ponto de junção trifásico é F_G , que o desvia à direita do eixo “ z “ para $\Delta\theta > 0$ e à esquerda para $\Delta\theta < 0$.

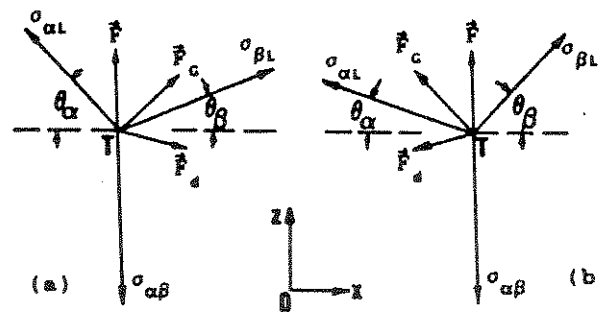


Figura 2.24: Esquema das forças agindo sobre o ponto de junção das três fases. (a) $\Delta\theta > 0$; (b) $\Delta\theta < 0$.

De acordo com Liu *et al* [LIU-1992], $\Delta\theta > 0$ corresponde a uma situação onde o espaçamento lamelar é maior que o espaçamento crítico no qual ΔT_0 é mínimo. Se isso ocorre, a meia largura local da lamela β diminui, pois a interface $\alpha - \beta$ desvia-se para a direita. A interface $\beta - L$ avança em direção ao líquido, relativamente ao ponto triplo, o que provoca uma sobreposição entre a lamela β e suas vizinhas lamelas α . Reciprocamente, com o aumento da largura da lamela α , a região central da interface $\alpha - L$ se moverá para a região sólida, relativamente ao ponto triplo ($f''(0)$ passa de negativa à positiva). Com a propagação da interface, uma depressão se forma à frente da interface $\alpha - L$, e uma nova lamela β nucleará e crescerá nessa depressão, formando uma terminação lamelar, que diminui o espaçamento local.

Para o caso $\Delta\theta < 0$, ocorrerá um aumento no espaçamento local. As duas situações estão ilustradas na figura 2.25.

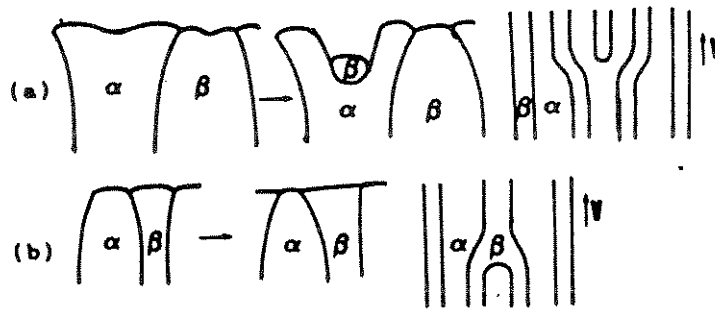


Figura 2.25: O ajuste do espaçamento local pelo mecanismo de terminação lamelar. (a) $\Delta\theta > 0$; (b) $\Delta\theta < 0$.

Esses autores sugerem que a existência de uma banda de seleção de espaçamentos está relacionada de algum modo à densidade de falhas na estrutura solidificada; que um dos dois pontos de operação possíveis é superior ao outro; que o estágio final de reajuste dos espaçamentos locais se dá pela formação de uma ou poucas falhas; e que sob condições de solidificação em estado estacionário, uma correspondência unívoca entre a largura da banda de espaçamentos e a densidade de falhas, poderá ser predita [LIU-1993].

Baseados ainda nesse modelo, Liu e seus colaboradores, encontraram uma nova relação entre a taxa de solidificação e o espaçamento lamelar [LIU-1994].

$$\lambda \approx V^{-\frac{1}{2}} f \left(\frac{G}{V} \right) \quad [2.78]$$

onde “ f ” é uma função crescente de “ V ”, com um valor finito à altas velocidades. Ou seja, conforme a velocidade aumenta, o valor da função também aumenta.

Capítulo 3

Crescimento Eutético da Liga Sn - Se

O objetivo desse capítulo é fornecer uma breve coletânea acerca dos resultados conhecidos sobre a solidificação direcional do material em estudo, no caso a liga eutética Sn - Se. Serão abordadas inicialmente algumas características do diagrama de fases desse sistema, e em seguida as estruturas obtidas por solidificação direcional, bem como a questão do mecanismo de seleção do espaçamento lamelar.

3.1 Diagrama de Fases do Sistema Sn - Se.

As formas aproximadas das linhas liquidus para o sistema Sn - Se são baseadas no trabalho de Pélabon [PÉLABON - 1906]. O diagrama mostrado na figura 3.1 indica a existência da fase SnSe (39,5% em peso de Se) e uma outra fase SnSe₂ (57,09% em peso de Se), com a transformação eutética ocorrendo numa composição igual a 50,96% em peso de Se, e na temperatura de 640 °C [HANSEN - 1958].

Sharma e Chang [SHARMA - 1987] também trabalharam no levantamento do diagrama de fases do sistema Sn - Se, e obtiveram o valor de 628 °C para a temperatura na qual se dá a reação eutética, apesar da concordância com os dados anteriores nos valores das composições, como pode ser visto na figura 3.2.

Em um trabalho mais recente, Feutelais e seus colaboradores [FEUTELAIS - 1996], valendo-se da análise térmica por calorimetria diferencial, estabeleceram o valor de cerca de 629,3 °C para a temperatura da transformação eutética no sistema Sn - Se.

Como se vê, existe então uma dificuldade em se precisar a temperatura na qual ocorre a reação eutética.

3.2 Estruturas de Solidificação da Liga Eutética Sn - Se

A solidificação direcional da liga eutética Sn - Se produz uma estrutura lamelar orientada, onde duas fases sólidas crescem lado a lado, pelo mecanismo de crescimento cooperativo. As fases produzidas são SnSe e SnSe₂, e apresentam-se como compostos semicondutores tipo “p” e tipo “n”, respectivamente. A estrutura de multi-junções p-n assim obtida tem potencial para aplicação em dispositivos eletrônicos, tais como células solares.

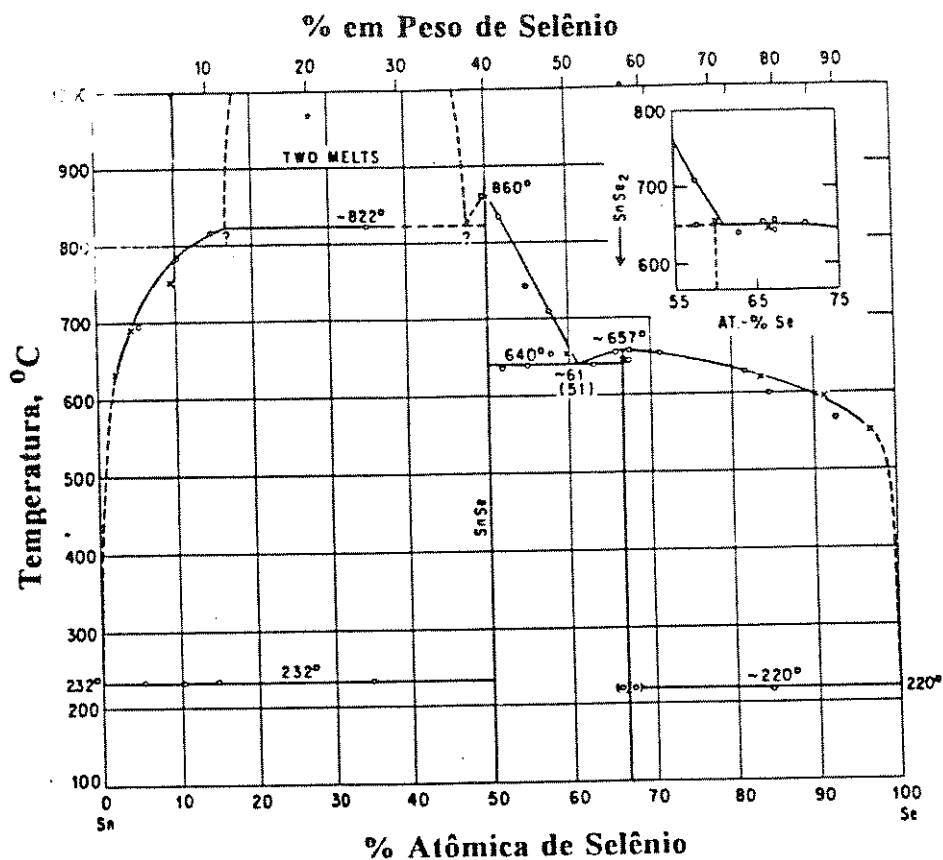


Figura 3.1: Diagrama de fases Sn - Se [HANSEN - 1958].

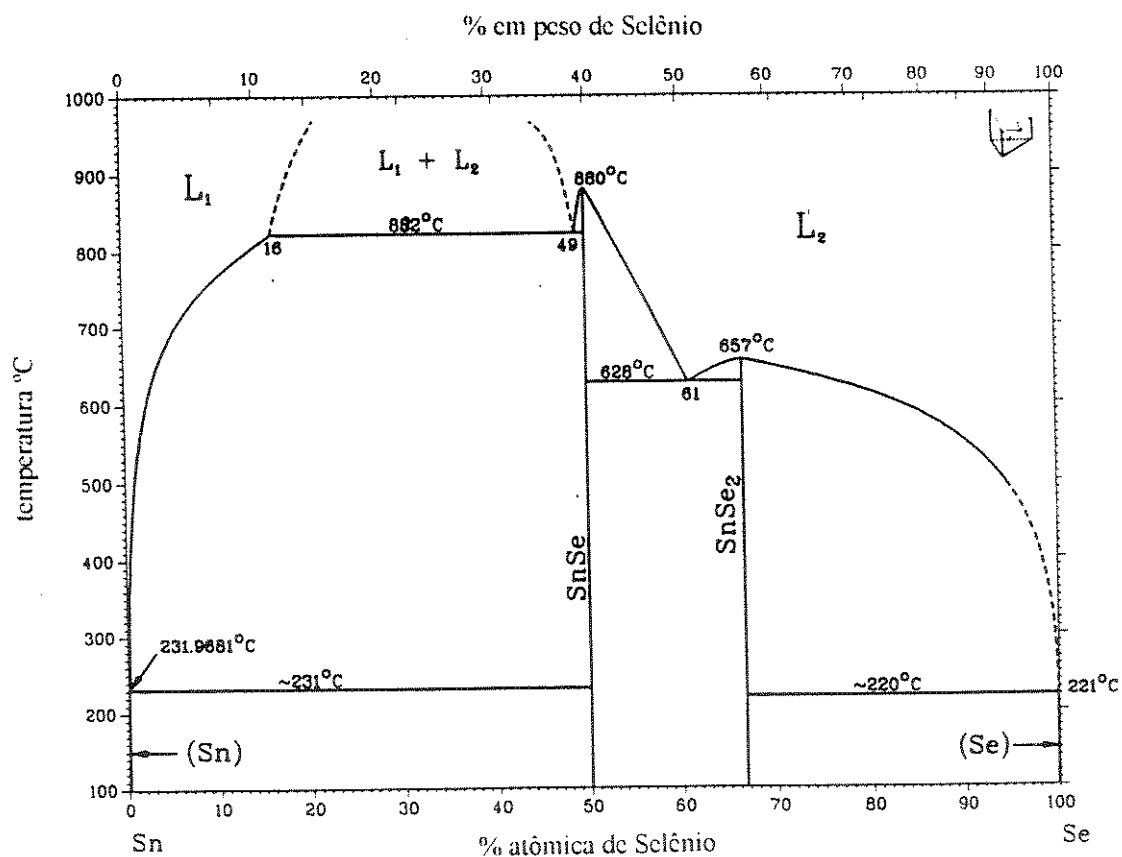


Figura 3.2 : Diagrama de fases Sn - Se [SHARMA - 1987].

Embora a microestrutura eutética da liga Sn - Se seja bastante regular em baixas taxas de crescimento, a entropia de fusão de ambas as fases componentes é elevada em comparação com a medida em outros materiais não facetados. De acordo com o modo de classificação de Jackson e Hunt para ligas eutéticas, apresentado no capítulo 2 desse trabalho, poderia-se esperar um comportamento facetado nesse caso [AGUIAR - 1997]. Esse fato pode ser um indício de que tal critério de classificação não seja completamente satisfatório, merecendo portanto uma revisão mais cuidadosa, que inclua até mesmo outros fatores além da entropia de fusão das fases.

Em condições de elevadas taxas de crescimento, a regularidade da microestrutura da liga eutética Sn - Se é quebrada [CASTRO-1997], de modo que quanto maior o superresfriamento envolvido no processo, mais regiões com alterações morfológicas são produzidas na estrutura eutética.

Mediante a utilização da análise por difração de elétrons e da análise por difração de raios-X, foi estabelecido que a estrutura cristalina do composto SnSe é ortorrômbica, com parâmetros de rede dados por : $a = 1,151$ nm ; $b = 0,417$ nm e $c = 0,443$ nm. Já o composto SnSe₂ apresenta uma estrutura hexagonal tipo CdI₂ , com parâmetros de rede $a = 0,382$ nm; e $c = 0,614$ nm [CARAM - 1997]. A figura 3.3 apresenta um difratograma de raios-X de uma amostra de composição eutética.

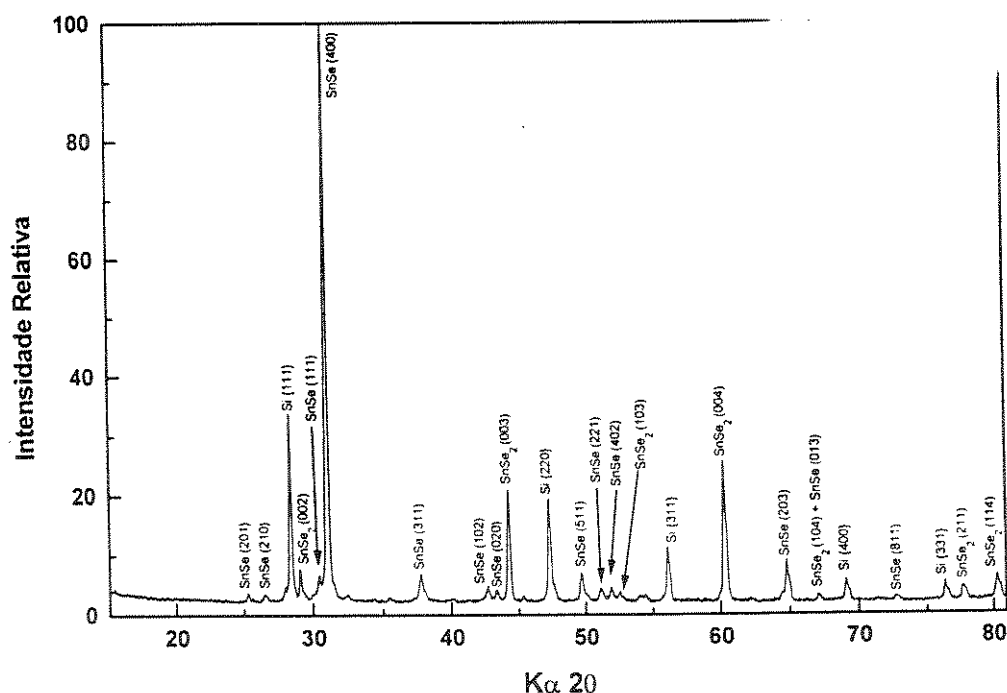


Figura 3.3 : Difratograma de raios-X de uma amostra eutética da liga Sn-Se.

O difratograma da figura 3.3 revela a presença das fases sólidas SnSe e SnSe₂. Os grãos estavam alinhados numa direção paralela ao fluxo de calor. Os resultados de tais análises permitem afirmar que o difratograma do eutético SnSe-SnSe₂ é produto de uma perfeita associação dos difratogramas das fases individuais [CARAM-1997]. Na estrutura eutética, ambos os compostos crescem lado a lado tendo o plano (001) do SnSe paralelo ao plano (001) do SnSe₂. Também, o plano de clivagem dos dois compostos pertence à família {001}.

3.3 A Questão da Seleção do Espaçamento Lamelar na Liga Eutética Sn - Se

O efeito das condições de crescimento sobre a microestrutura eutética da liga Sn - Se, foi estudado por Aguiar e Caram [AGUIAR-1996]. Particularmente, a relação entre o espaçamento lamelar e a velocidade de crescimento. Para tal, o material foi solidificado direcionalmente pelo método Bridgman - Stockbarger vertical e, os lingotes assim obtidos, foram seccionados transversal e longitudinalmente à direção de crescimento, e analisados por microscopia óptica e eletrônica de varredura.

Várias taxas de solidificação foram empregadas dentro do intervalo de 0,47 cm/h até 3,07 cm/h e a análise dos dados confirmaram um resultado esperado : o espaçamento lamelar médio diminui com o aumento da taxa de crescimento. A relação de Jackson e Hunt para baixas taxas de crescimento e transporte de massa essencialmente difusivo, também foi confirmada, a saber :

$$\lambda^2 V = K \quad (3.1)$$

Em (3.1), K é uma constante para cada sistema eutético, e seu valor para o sistema Sn - Se é $5,0 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 / \text{h}$ [AGUIAR - 1996].

Apesar disso, os espaçamentos lamelares estavam distribuídos em um largo intervalo de valores, num fenômeno similar ao observado por Seetharaman e Trivedi [SEETHARAMAN - 1988]. Portanto, para uma dada razão de crescimento, obtém-se uma distribuição finita de espaçamentos. No sistema em consideração, foram medidos valores de espaçamentos distribuídos na faixa de 50% a 150% do valor médio [AGUIAR - 1997]. A partir da análise do diagrama de distribuição de frequências, constatou-se que tal distribuição é função da razão de crescimento. Quanto maior a razão, maior a frequência máxima obtida. Ou seja, existe uma gama menor de valores de espaçamento à medida que se eleva a taxa de crescimento.

Deve-se apontar que uma variação na velocidade de crescimento provoca alterações na morfologia eutética. De acordo com o trabalho de Sukanek [SUKANEK-1982], a taxa de

crescimento é diferente da velocidade de translação da amostra durante a solidificação direcional tipo Bridgman - Stockbarger vertical. Segundo esse autor, a taxa de crescimento é maior no início da solidificação, diminui conforme o processo vai ocorrendo, e volta a aumentar no estágio final. Esse efeito resultaria em uma estrutura mais fina, isto é, com menor espaçamento médio, próximo às extremidades do lingote, e uma estrutura com maior espaçamento lamelar na região central.

Outro fator de influência na microestrutura eutética é a presença de convecção no fundido. Provocando uma rotação na amostra, com uma frequência em torno de 150 rpm, o espaçamento lamelar do eutético Sn - Se apresentou valores maiores que os encontrados nos experimentos sem rotação. A convecção forçada no líquido altera então o valor da constante K da equação (3.1) [AGUIAR - 1996].

3.4 - Formação de Defeitos

Nos experimentos de solidificação direcional da liga eutética Sn - Se, observou-se que as amostras crescidas apresentavam um alto grau de porosidades. A origem dessas porosidades está relacionada com a formação e movimentação de bolhas na fase líquida, observadas durante a solidificação no forno Bridgman vertical. Esses defeitos se devem, provavelmente, à sublimação do selênio, bem como à presença de óxidos de selênio (SeO_2 e SeO_3) nas amostras. Tais óxidos, na temperatura de trabalho, liberam oxigênio, o que poderia explicar o aparecimento das bolhas [AGUIAR - 1994]. Não há uma correlação aparente entre a formação de porosidades e a taxa de crescimento.

Capítulo 4

Materiais e Métodos

4.1 Considerações sobre o Planejamento Experimental

Tendo como meta principal a análise das condições de crescimento do eutético formado pelas fases SnSe e SnSe₂, dois tipos de experimentos foram planejados:

a) Resfriamento controlado da liga em equipamento de análise térmica, em cadinhos de quartzo, selados sob atmosfera inerte;

b) Solidificação direcional das amostras da liga monitoradas por um conjunto de termopares posicionados em reentrâncias dos tubos de quartzo.

A seguir são descritos os principais aspectos envolvidos na preparação das amostras da liga eutética Sn - Se, o processamento e a caracterização das mesmas.

4.2 Preparação das Amostras

O selênio utilizado apresenta 99,999% de pureza, conforme especificado pela Aldrich Chemical Company dos E.U.A., na forma de pequenas esferas de diâmetros residindo na faixa de 1,90 mm a 3,25 mm. Já o estanho, produzido pela mesma empresa, apresenta 99,95% de pureza, conforme as especificações.

Os elementos foram pesados na composição eutética, a saber 50,96% em peso de Se, em balança analítica e, cada amostra colocada em um tubo de quartzo previamente limpo, já contendo as reentrâncias.

Os tubos de quartzo possuíam diâmetro interno de 8 mm e externo de 10 mm. A limpeza dos mesmos se deu inicialmente com lavagem utilizando água e detergente, e posteriormente acetona e água destilada. Em seguida, uma suave decapagem com solução 1% de ácido fluorídrico por cerca de cinco minutos, e nova lavagem com acetona e água destilada. Após esse procedimento, os tubos foram colocados para secar numa estufa a 120°C por aproximadamente cinco horas.

Os experimentos de fusão e posterior solidificação direcional da liga eutética Sn - Se devem ser necessariamente realizados em vácuo, com atmosfera residual de gás inerte, já que se trata de um material semicondutor (onde pureza é um fator primordial) e também pelo fato do Se oxidar-se facilmente no ar. Para tal fim, as paredes dos tubos de quartzo foram

levemente estranguladas, com chama de oxigênio e GLP, numa região acima de onde se encontrava o material, o suficiente para conter internamente um pequeno “plug” também de quartzo. Os tubos foram então conectados ao sistema de vácuo, composto por uma bomba mecânica diretamente ligada a uma outra bomba do tipo difusora, conforme ilustra a figura 4.1. Esse sistema de vácuo foi fornecido pela Edwards do Brasil.

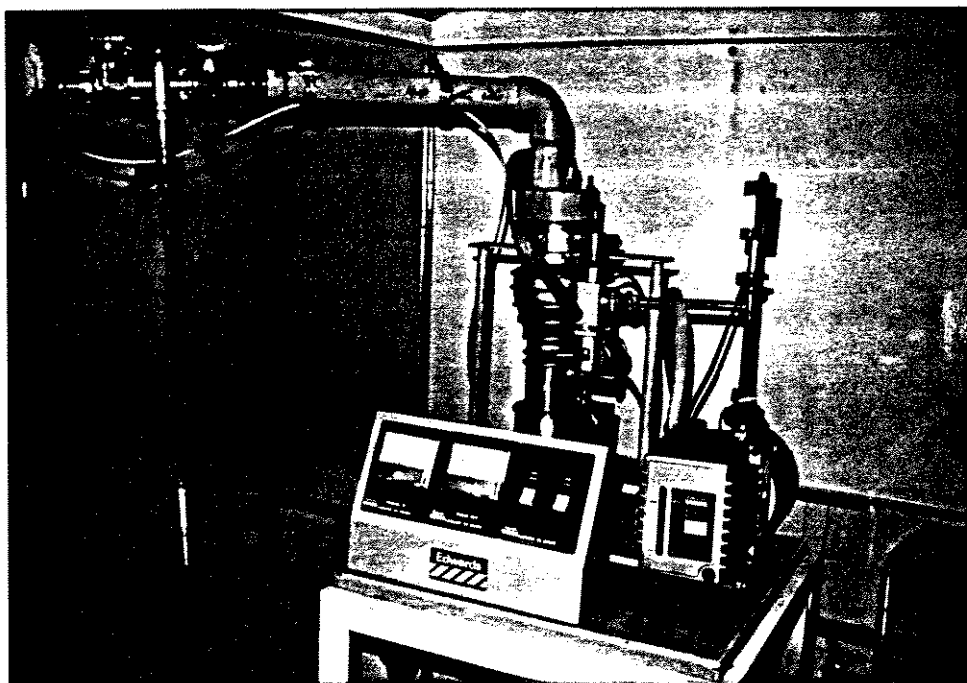


Figura 4.1 : Sistema de selagem de amostras a vácuo.

Para tornar a atmosfera residual mais inerte, sistematicamente injetava-se nos tubos, argônio pré purificado da White-Martins Gases Industriais. A cada injeção de argônio e subsequente bombeamento, era possível alcançar pressões cada vez mais baixas. Com cinco ou seis injeções, foi atingida uma pressão da ordem de 10^{-6} Torr. Nesse momento, o tubo foi selado, com a chama de oxigênio e GLP, fazendo a parede estrangulada do tubo colapsar sobre o plug de quartzo, isolando assim a amostra numa atmosfera residual inerte de argônio, na pressão indicada.

Uma vez seladas, as ampolas foram levadas para o forno de fusão e homogeneização. Tal equipamento é constituído por uma unidade de aquecimento com câmara de fusão cilíndrica, montada em um ponto de apoio articulado que permite a oscilação do conjunto. A unidade de

aquecimento é resistiva, com controle eletrônico de temperaturas, e monitorada por termopares tipo K. Um esquema do forno é mostrado na figura 4.2.

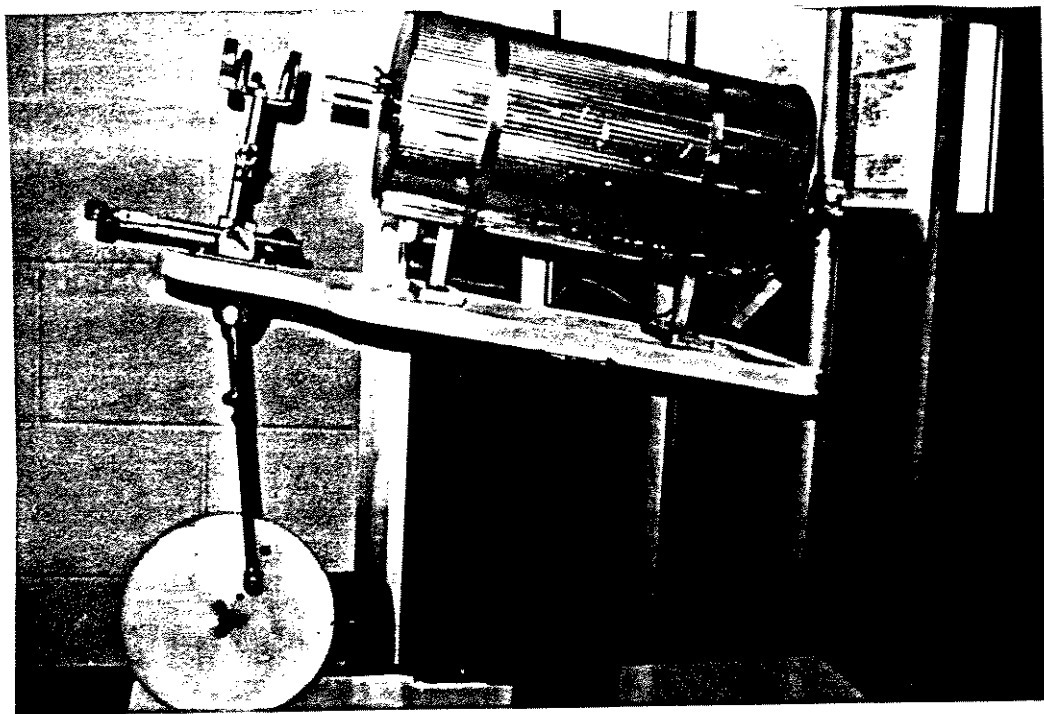


Figura 4.2 : Forno de fusão e homogeneização das amostras.

No forno de homogeneização, as amostras foram lentamente aquecidas até a temperatura de 800°C , de modo a fundir completamente tanto o Sn quanto o Se, e permaneceram nessa temperatura por cinco horas. A oscilação do equipamento garantia a homogeneização do líquido. Muito desse procedimento de preparação das amostras da liga eutética Sn - Se, foi extraído da literatura específica [AGUIAR - 1994].

Uma parcela das amostras foi processada através da técnica de solidificação direcional, enquanto que parcela menor foi preservada para a execução dos experimentos de análise térmica em um equipamento de calorimetria diferencial de varredura (DSC).

4.3 Crescimento Direcional da Liga Eutética Sn - Se.

A etapa de crescimento direcional da liga eutética Sn - Se envolveu, basicamente, a utilização de um forno do tipo Bridgman - Stockbarger vertical. Esse equipamento é constituído pela unidade de aquecimento, pela unidade de movimentação das amostras, e pelos sistemas de controle de temperatura e velocidade de translação da ampola.

A unidade de aquecimento é constituída por três zonas : a quente (superior), a fria (inferior) e a adiabática, que é localizada entre a quente e a fria a fim de gerar o gradiente térmico axial necessário para induzir a solidificação. É na zona adiabática que se suprime o fluxo de calor radial da ampola para o forno. Tal unidade de aquecimento é composta de dois resistores com geometria espiral protegidos por três tubos de quartzo. Esses tubos são montados coaxialmente, sendo que o mais externo é formado por dois segmentos entre os quais existe uma camada de material isolante que atua como zona adiabática. Além disso, o tubo mais externo possui uma fina camada espelhada de ouro, com espessura em torno de 500 Å, depositada em sua superfície interna, e que permite o isolamento térmico do sistema, já que o filme de ouro é altamente refletivo na região do infravermelho. O segundo tubo de quartzo, que é montado dentro do anterior, serve de proteção para a superfície espelhada e também de abrigo para os elementos resistores. O terceiro tubo é inserido no interior das espiras dos resistores e serve de separação entre eles e a amostra a ser processada.

A amostra é posicionada inicialmente na zona quente, mantida aqui a 750°C, e em seguida vagarosamente transladada para baixo, com uma velocidade de descida previamente determinada. Nos experimentos realizados foram usadas velocidades residindo entre 1,2 cm/h e 2,5 cm/h. À medida que a amostra passa pela zona adiabática e atinge a zona fria, mantida aqui a 150°C, a frente de solidificação avança para cima, configuração essa que reduz a convecção no líquido [AGUIAR - 1994]. Durante os experimentos foi possível observar a amostra uma vez que na temperatura de trabalho a unidade de aquecimento apresenta elevado grau de transparência. Essa propriedade facilita o posicionamento da amostra dentro da zona quente.

O movimento de translação da amostra dentro do forno foi obtido com o auxílio de um motor de corrente contínua, de 24 W de potência máxima, ligado a um redutor de velocidades e a um fuso que possibilita o movimento de ascendência ou descendência de uma base metálica na qual é fixada a ampola.

Os sistemas eletrônicos de controle da velocidade de translação da ampola e de controle da temperatura utilizados são da marca Omron, modelo E5BX-A, com precisão de $\pm 0,3\%$ do valor estabelecido.

Técnicas para obtenção do perfil de temperaturas, e conseqüente determinação do superresfriamento interfacial no crescimento de ligas metálicas por solidificação direcional, têm sido desenvolvidas em alguns trabalhos [BURDEN-1974], [TASSA-1976] e [LIANG-1992]. A idéia básica é se acoplar adequadamente termopares nas ampolas que contém as amostras, em determinadas posições, e, com o auxílio de um sistema eletrônico de aquisição de

temperatura para a curva de evolução da temperatura em função do tempo de solidificação do material de interesse.

Com a finalidade de avaliar o superresfriamento interfacial no crescimento da liga eutética Sn - Se, foram utilizados tubos de quartzo para conter as amostras. Em cada um desses tubos, foram feitas três pequenas reentrâncias, com cerca de 1 mm de diâmetro cada, e distantes verticalmente uma da outra por aproximadamente 2 cm. As temperaturas foram registradas mediante a utilização de três termopares Chromel - Alumel bem finos (100µm de diâmetro), com junções expostas, devidamente conectadas a um sistema computadorizado de aquisição de dados. Cumpre salientar que os tubos não tiveram suas paredes vazadas, isto é, não foram perfuradas. Para melhor fixar os termopares, utilizou-se uma mistura de pó de grafite e álcool para preencher o espaço entre a parede de quartzo e o termopar.

A expectativa é que, conhecendo-se o perfil de temperaturas obtido através dos termopares, a distância entre eles e a inclinação das curvas de resfriamento, seria possível calcular a taxa de crescimento, o gradiente térmico na interface sólido/líquido e o superresfriamento interfacial durante a solidificação direcional da liga em estudo.

A figura 4.4 mostra fotografias das amostras, incluindo a posição dos termopares.

Realizando o crescimento direcional da liga eutética Sn - Se pelo método Bridgman vertical acima descrito, com os termopares devidamente acoplados à amostra, é possível registrar a evolução da temperatura em função do tempo de solidificação, mediante o emprego de um eficiente sistema eletrônico de aquisição de temperaturas.

A figura 4.5 mostra o forno utilizado, destacando a unidade de aquecimento.

4.4 O Sistema de Aquisição de Temperaturas

A análise térmica das amostras solidificadas direcionalmente foi elaborada com o auxílio de um sistema de medidas de temperatura computadorizado. Tal sistema foi fornecido pela Computer Boards, Inc. se constitui de três partes básicas : a placa condicionadora de sinais, a placa de conversão análogo-digital, e o programa computacional para leitura, visualização e armazenamento de dados.

A placa condicionadora permite ler sinais enviados por até 32 termopares. O sinal de um dado termopar é amplificado e de acordo com o tipo do mesmo, o sinal é convertido de tensão para temperatura. A existência de um sensor de temperatura na própria placa possibilita compensar o valor da temperatura ambiente.

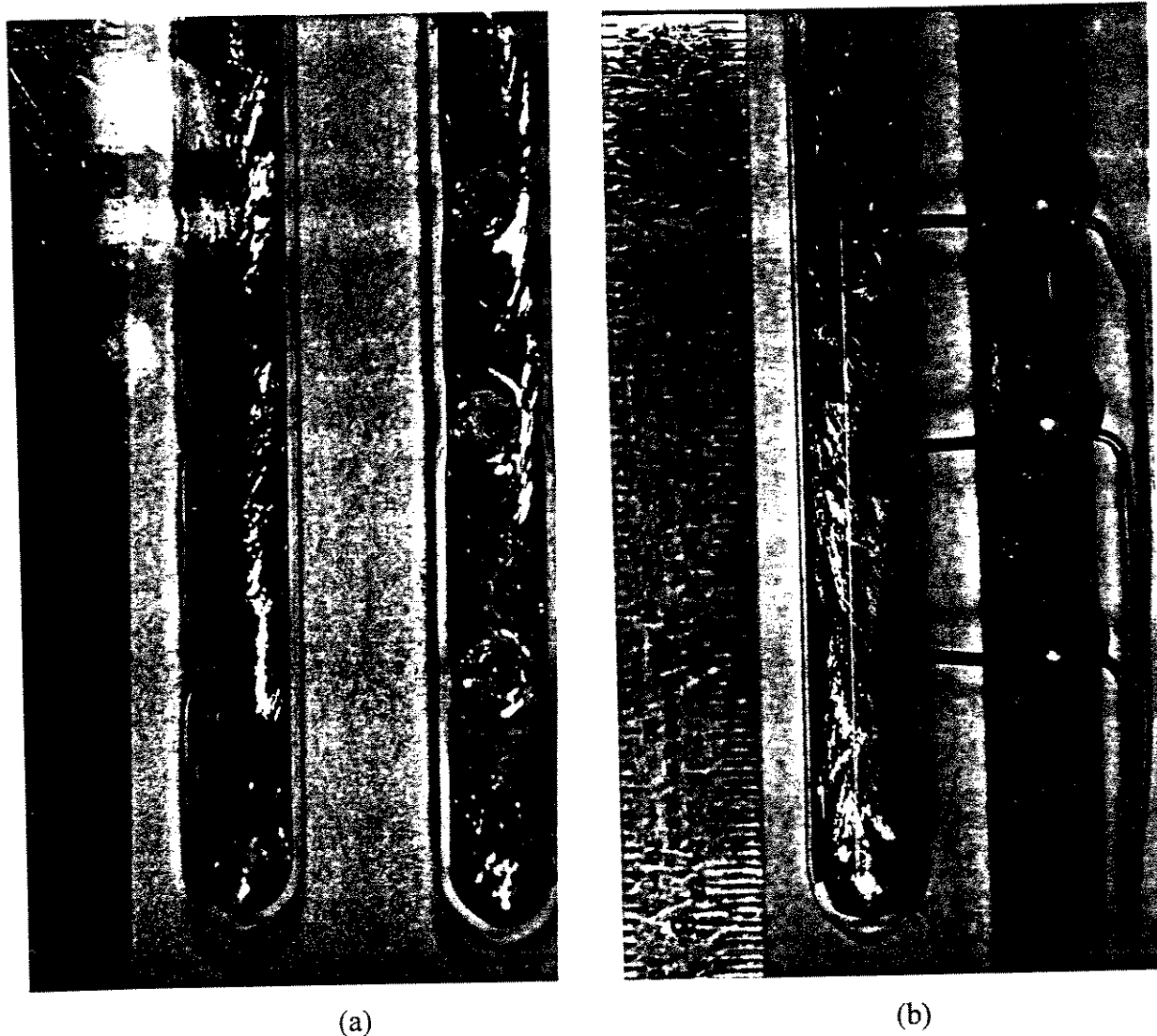


Figura 4.4: Fotografias das amostras (a) contendo as reentrâncias para os termopares, (b) com os termopares já posicionados.

A placa de conversão análogo-digital foi instalada em um microcomputador tipo IBM-PC 486. Esta placa foi concebida em 16 bits, o que permite resolução próxima à $\pm 0,3^{\circ}\text{C}$, dentro da faixa de temperaturas medidas.

Finalmente, o programa computacional desenvolvido com o auxílio do pacote HP-VEE, permite processar os sinais obtidos pelos termopares, que são enviados à placa condicionadora de sinais, que em seguida são enviados à placa de conversão análogo-digital.

O programa foi elaborado de maneira a converter os sinais elétricos em temperatura, de acordo com o tipo de termopar, os fatores de amplificação das placas e também, de acordo com o valor da temperatura ambiente.

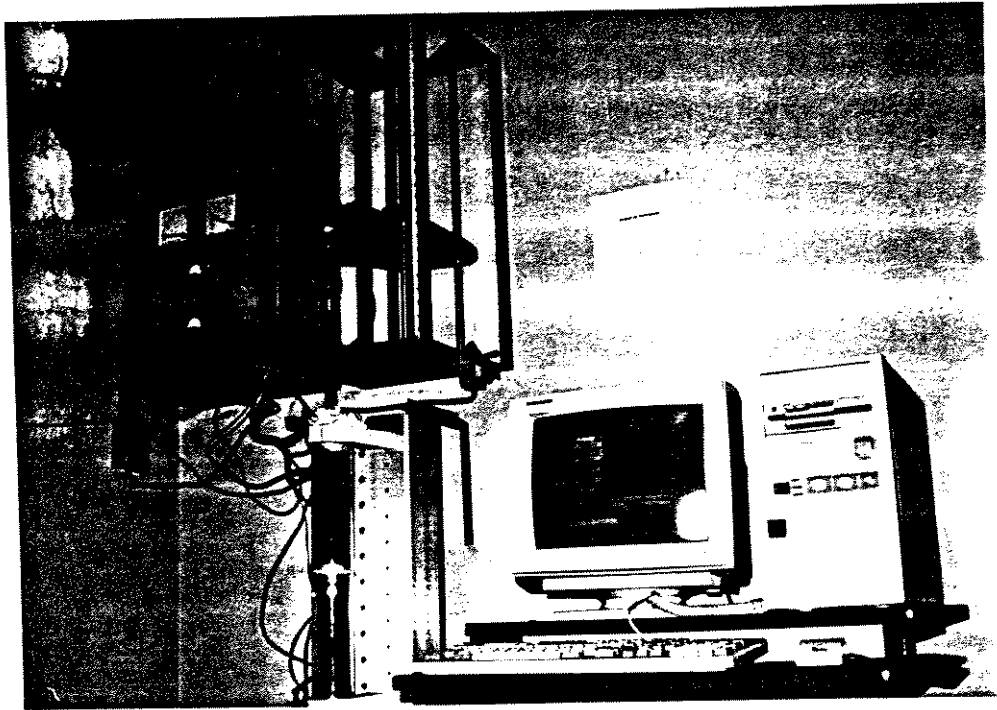


Figura 4.5: O forno Bridgman vertical usado no crescimento direcional da liga eutética Sn - Se.

Após a leitura, os valores são mostrados de duas maneiras : digitalmente e na forma de um gráfico do tipo temperatura x tempo. Por fim, os dados são armazenados em arquivos.

A figura 4.6 apresenta um diagrama do painel de controle do sistema de aquisição de temperaturas, e a figura 4.7 é um esquema do conjunto experimental idealizado.

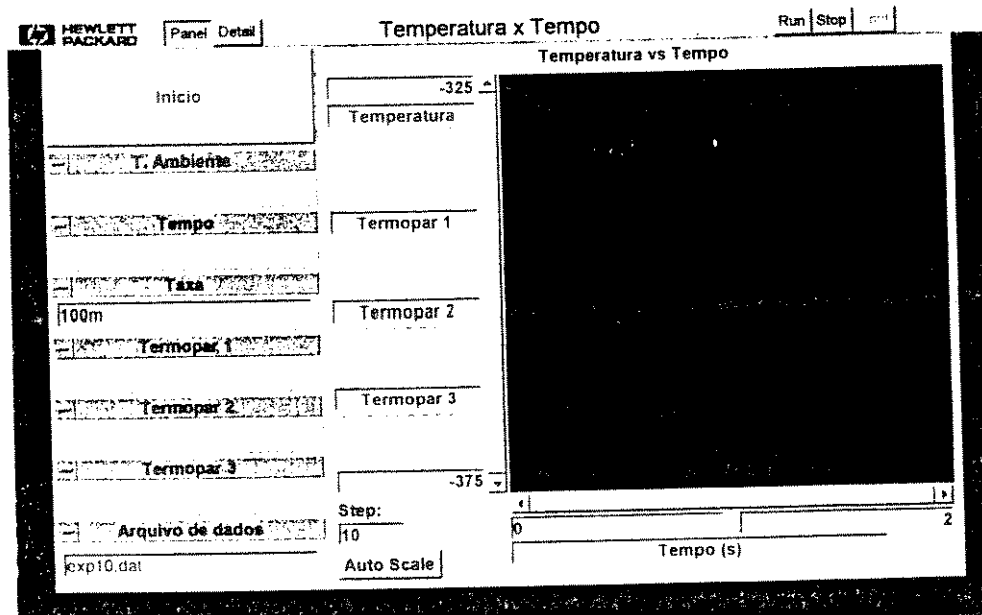


Figura 4.6 : Diagrama do painel de controle do sistema de aquisição de temperaturas implementado através do pacote HP VEE.

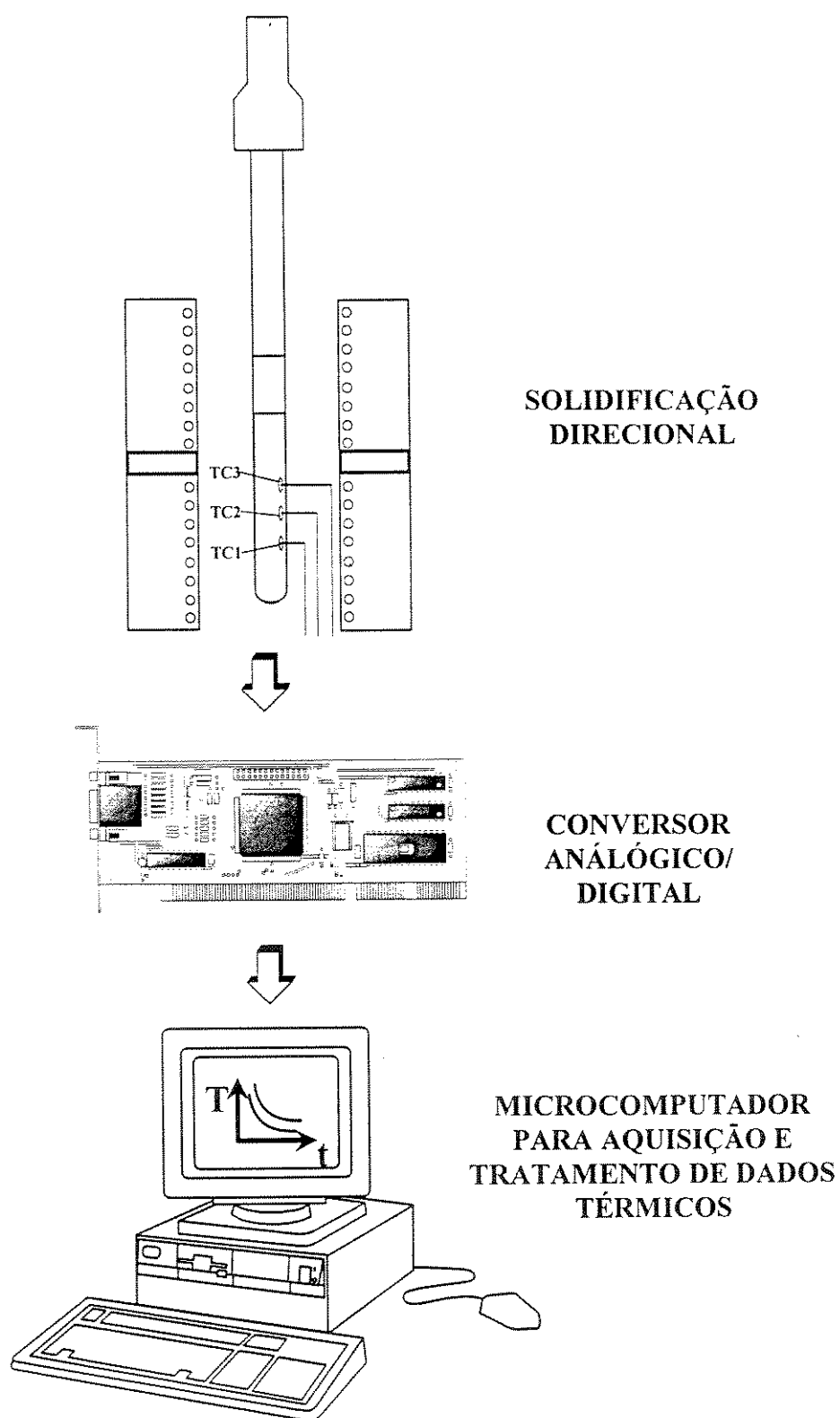


Figura 4.7: Esquema do arranjo experimental para solidificação direcional, aquisição e armazenamento de dados relativos à temperatura no crescimento da liga eutética Sn - Se.

4.5 Caracterização Microestrutural das Amostras

Após o término da solidificação direcional, os tubos de quartzo foram cuidadosamente quebrados e as amostras retiradas. Com a finalidade de observar a microestrutura resultante, bem como medir o espaçamento entre as fases do eutético Sn - Se, as amostras crescidas foram seccionadas transversalmente à direção de crescimento empregando-se uma serra de disco modelo Isomet, com óleo como fluido lubrificante. Cinco cortes foram realizados em cada lingote: o primeiro corte foi feito na posição do primeiro termopar, correspondendo ao ponto mais próximo do início da solidificação; o segundo corte foi feito numa posição entre o primeiro e o segundo termopar; o terceiro corte coincide com a posição do segundo termopar; o quarto corte entre o segundo e o terceiro termopar; e o quinto corte foi executado na posição de terceiro termopar, correspondendo ao ponto mais próximo da extremidade final do lingote.

Em algumas das frações obtidas foram realizados também cortes longitudinais com o objetivo de se observar a microestrutura na direção paralela à de crescimento.

Cada parte dos lingotes foi então embutida em resina acrílica para a realização da metalografia. O passo inicial consistiu em polir adequadamente a superfície da amostra a ser analisada. O polimento tem por objetivo produzir superfícies planas e livres de óxidos. O polimento mecânico foi realizado utilizando-se lixas de 400, 600 e 1200 com água, seguido de polimento em feltro com pasta de diamante e solução contendo 100 ml de etanol para 2 g de iodo. Após essa etapa as amostras foram lavadas com acetona e colocadas em banho de etanol no ultrassom por cerca de um minuto, e secas com ar quente. Um outro polimento foi feito usando-se agora uma solução OPS com 220 ml de água destilada para 30 ml de hidróxido de potássio. A partir desse momento as amostras estavam preparadas para a análise de microscopia óptica.

Tais análises foram elaboradas com o auxílio de um microscópio óptico Neophot 7, acoplado a um computador que possibilita uma determinação mais precisa dos valores de espaçamentos lamelares, por exemplo, além de outros recursos. Esse microscópio tem faixa de aumento variando de 10 a 2000 vezes e foi possível obter várias fotografias das amostras em questão.

4.6 Análise térmica diferencial (DTA) e Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Análise térmica diferencial é uma técnica na qual a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é medida, em função da temperatura, enquanto a substância e o material de referência são submetidos a um controlado programa de temperaturas. Usualmente, o programa de temperaturas envolve o aquecimento da amostra e da referência de modo que a temperatura de ambos aumenta linearmente com o tempo. A diferença entre a temperatura da amostra e da referência é então monitorada e plotada contra a temperatura da amostra, resultando em uma curva chamada termograma diferencial.

Um termograma diferencial típico pode apresentar máximos e mínimos em relação à linha de base, ambos denominados picos. Os picos máximos são resultados de processos exotérmicos, nos quais o calor é liberado pela amostra, fazendo com que a diferença de temperatura entre ela e a referência aumente. Os picos mínimos são consequência de processos endotérmicos, nos quais calor é absorvido pela amostra em estudo. Ou seja, os picos na análise térmica diferencial são devidos tanto à variações físicas como reações químicas, motivadas por variações na temperatura da amostra.

As áreas dos picos nos termogramas dependem da massa das amostras, da variação de entalpia envolvida nos processos físicos ou químicos em questão, e de certos fatores geométricos e de condutividade térmica.

Dentre as várias aplicações dessa técnica, pode-se citar sua larga utilização para o estudo e caracterização de polímeros, para a análise do comportamento térmico de compostos inorgânicos puros bem como de substâncias inorgânicas, e para o levantamento de diagramas de fases e o consequente estudo das transições de fase, constituindo-se num método preciso para a determinação dos pontos de fusão das fases presentes em um dado material [KAISERSBERGER - 1990].

Calorimetria diferencial de varredura é uma técnica térmica na qual diferenças no fluxo de calor em uma substância e em uma referência são medidos, como função da temperatura da substância, enquanto ambas são submetidas a um controlado programa de temperaturas. A diferença básica entre DSC e DTA é que o primeiro é um método calorimétrico onde diferenças em energia são medidas, ao passo que na DTA diferenças em temperatura são registradas. Os programas de controle de temperatura são similares para as duas técnicas.

Com o objetivo de analisar a reação eutética no sistema Sn - Se, foram realizadas medidas utilizando DSC. Devido à volatilidade do selênio, que pode danificar a unidade DSC, bem como levar a resultados imprecisos, pequenas quantidades da liga eutética, em torno de 20 mg a 100 mg, foram seladas em pequenas ampolas de quartzo com 6 mm de diâmetro

externo, 5 mm de diâmetro interno e 8 mm de comprimento, sob vácuo e também purgada com argônio. A figura 4.8 mostra as amostras empregadas na execução da análise térmica da liga Sn - Se. Durante a selagem sob atmosfera inerte, as ampolas de quartzo foram resfriadas em banho de água, para que a liga não sofresse eventuais transformações de fase.

Após preparadas, essas amostras foram diretamente inseridas no porta-amostras de um equipamento de análise térmica Netzsch STA 404. Antes de realizar os experimentos DSC, a unidade de análise térmica foi calibrada usando amostras padrão. A temperatura da transformação eutética foi assumida como sendo igual a temperatura do início do pico DSC [MAGNIN -1988].

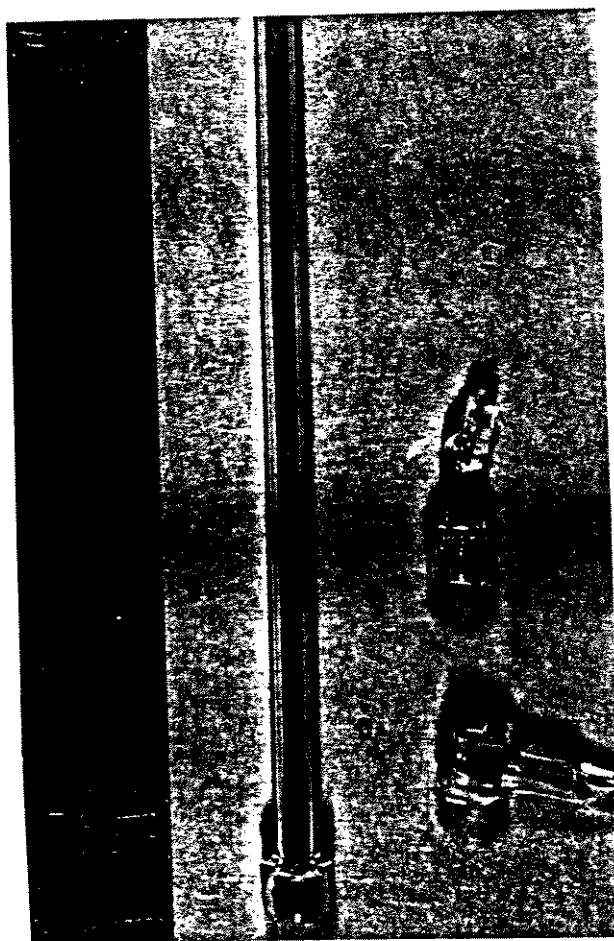


Figura 4.8 : Amostras utilizadas na análise térmica po DSC da liga eutética Sn - Se.

A figura 4.9 esquematiza um equipamento de análise térmica similar ao utilizado no desenvolvimento desse trabalho, mostrando os fluxos de calor envolvidos entre a amostra, a referência e o forno.

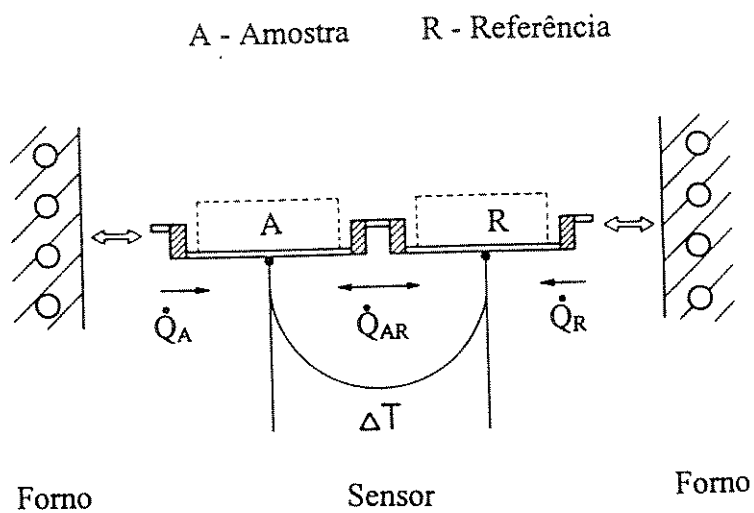


Figura 4.9 : Esquema de um equipamento DSC típico, mostrando os fluxos de calor envolvidos.

Capítulo 5

Resultados e Análise de Dados

5.1 Considerações Iniciais sobre os Resultados Obtidos

A apresentação e discussão dos dados obtidos estão diretamente associadas ao objetivo principal do presente trabalho, que é a identificação de parâmetros associados ao crescimento eutético no sistema Sn - Se.

Inicialmente são examinados os resultados obtidos na análise térmica da liga eutética Sn - Se. Em uma etapa seguinte, apresenta-se um conjunto de dados obtidos da solidificação direcional da liga eutética Sn - Se e relacionado à avaliação da microestrutura de solidificação e à análise da evolução da temperatura nas amostras, ambas em função da variação da taxa de crescimento do eutético SnSe - SnSe₂. O exame dos resultados fornecidos pelos experimentos de análise térmica e solidificação direcional são utilizados no estabelecimento das condições de crescimento do eutético SnSe - SnSe₂. Finalmente é elaborada uma discussão das origens da distribuição de espaçamentos lamelares em uma ampla faixa de valores.

5.2 Análise Térmica da Liga Eutética Sn - Se por DSC

A razão para a realização da análise térmica por calorimetria diferencial de varredura (no inglês abreviada por DSC), foi a necessidade de se avaliar precisamente a temperatura na qual ocorre a transformação eutética no sistema Sn - Se, e investigar uma possível dependência dessa temperatura com as taxas de resfriamento impostas ao sistema.

Para tal fim, foram seladas nos pequenos tubos de quartzo, várias amostras da liga Sn - Se na composição eutética, com massas de 20 mg, 45 mg, 80 mg e 116 mg. Cada uma dessas amostras foi submetida a ciclos de aquecimento e posterior resfriamento no equipamento DSC, operando no modo de potência compensada, com taxas pré determinadas, situadas na faixa de 1°C/min a 40°C/min.

Como o contato térmico dentro da ampola de quartzo é modificado pela fusão e solidificação da amostra, muitas medidas foram realizadas para cada uma das taxas de aquecimento e resfriamento. Os resultados desses ciclos apontaram para uma temperatura eutética igual a 627,8 +/- 0,1°C. Esse valor é próximo ao encontrado por Feutelais e seus colaboradores [FEUTELAIS -1996]. A temperatura eutética foi obtida durante os ciclos de

aquecimento das amostras, pois no resfriamento, tal temperatura é função da condição de crescimento do eutético SnSe - SnSe_2 .

Uma vez que as amostras eram muito pequenas, não foi possível medir a taxa de crescimento nesses experimentos, apesar dela ser função da taxa de aquecimento e resfriamento, e também do gradiente térmico. No caso da solidificação direcional, a taxa de crescimento e o gradiente térmico impostos à interface sólido/líquido permitiram identificar as taxas de resfriamento. Entretanto, seria praticamente impossível estabelecer “V” e “G” em amostras com as características descritas e utilizando técnicas convencionais.

A figura 5.1 apresenta os ciclos de aquecimento e resfriamento obtidos em um experimento típico de análise térmica.

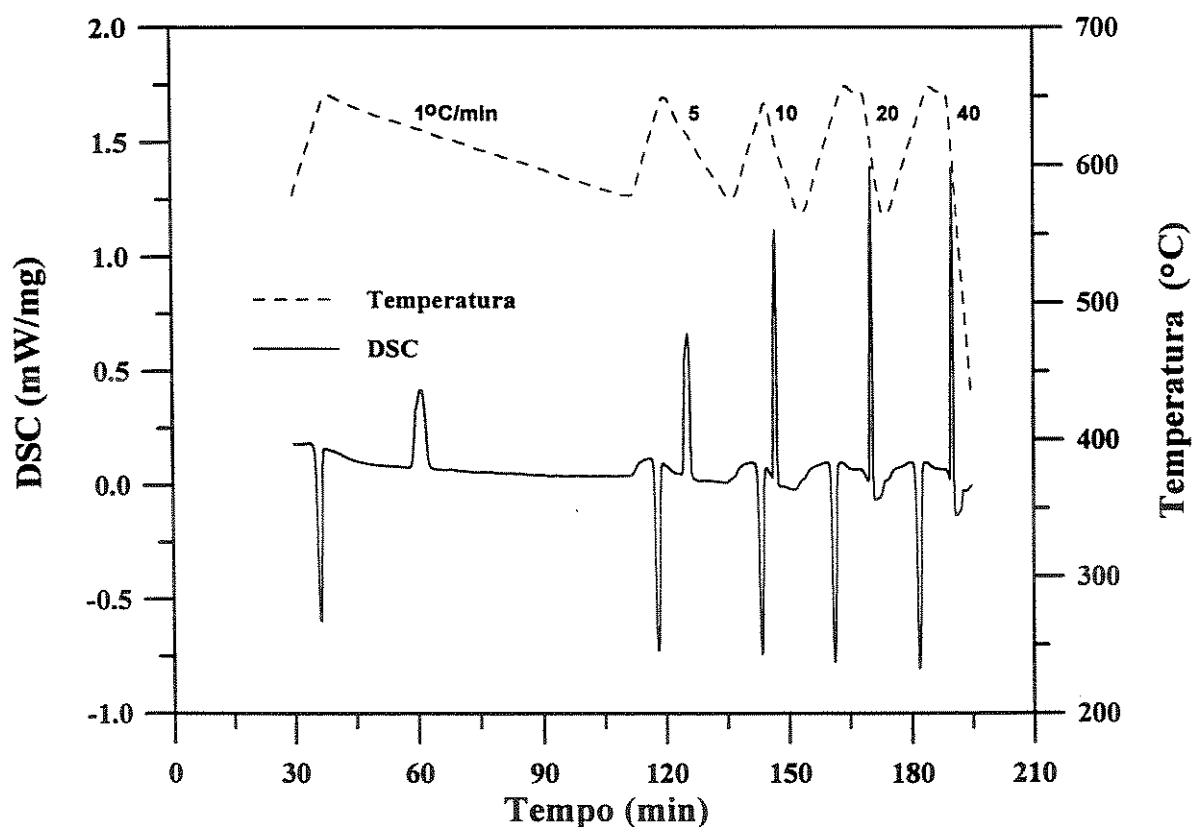


Figura 5.1: Ciclos de aquecimento e resfriamento típicos da liga eutética Sn - Se obtidos durante análise por DSC.

Durante o ciclo de resfriamento, foi observado que a elevadas taxas de resfriamento,

havia uma diminuição no valor da temperatura eutética. Esse comportamento fica evidenciado no gráfico da figura 5.2.

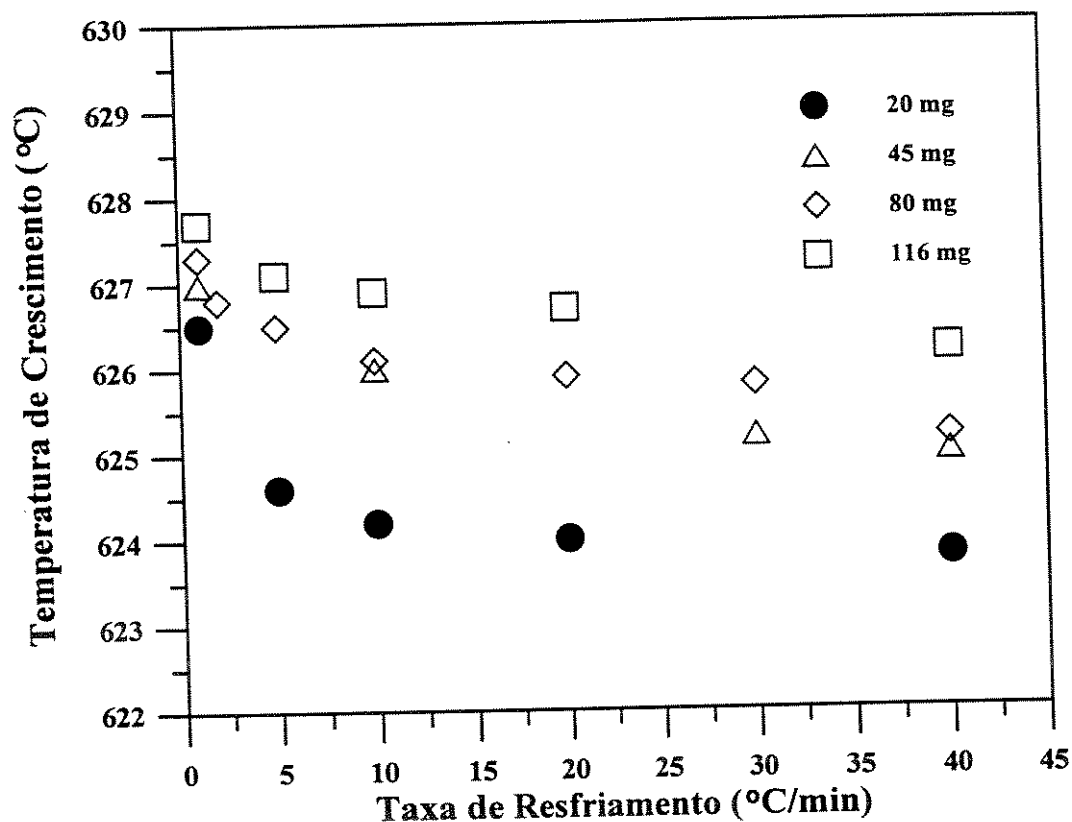


Figura 5.2 : Evolução da temperatura de crescimento eutético com a taxa de resfriamento para diversas massas de amostras, na análise DSC.

A diminuição da temperatura de crescimento do eutético pode ser interpretada da seguinte maneira. Conforme descrito anteriormente, o superresfriamento de uma interface sólido/líquido depende essencialmente da difusão de soluto no líquido interfacial, que por sua vez está associada à velocidade de deslocamento de tal interface. Ao se elevar a taxa de resfriamento, a amostra é solidificada mais rapidamente, o que aumenta o superresfriamento interfacial. Por outro lado, a imposição de uma determinada taxa de resfriamento não está diretamente ligada à obtenção de uma taxa de crescimento única. Nesse caso a taxa de crescimento dependerá, principalmente das condições de transferência de calor na amostra, o que envolve diversas características da mesma.

Na análise da amostra de 45 mg, por exemplo, quando a taxa de resfriamento estava em $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, a temperatura da reação eutética era $627,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$. Para uma taxa igual a $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$, a transformação eutética ocorreu a $625,1 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

O processo de resfriamento é controlado por uma série de parâmetros, como a massa da amostra e o contato térmico entre a mesma e a ampola de quartzo. Quando a massa da amostra era 116 mg, a uma taxa de $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$, a temperatura eutética foi $626,2 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

Assim, pode-se observar que quanto maior a massa da amostra, a uma taxa de resfriamento fixa, maior o tempo de solidificação. Isso faz com que tanto a temperatura na qual se dá a reação eutética, como a razão de crescimento do cristal, sofram variações. Quando se altera a taxa de resfriamento, para uma massa de amostra fixa, deve-se esperar uma correspondente alteração na razão de crescimento.

5.3 Solidificação Direcional da Liga Eutética Sn - Se

A aplicação da técnica de solidificação direcional foi realizada com o objetivo de se obter o crescimento controlado do eutético em relação à direção e à taxa de crescimento. Foram realizados diversos experimentos, utilizando diferentes valores de taxa de crescimento e também de gradiente térmico na interface sólido/líquido. A microestrutura de solidificação e a evolução de temperaturas nas amostras, revelaram depender diretamente da taxa de deslocamento das amostras no forno de solidificação direcional.

5.3.1 Microestruturas de Solidificação

As figuras 5.3 a 5.6 apresentam a microestrutura obtida com as taxas de crescimento de $2,50 \text{ cm/h}$; $2,15 \text{ cm/h}$; $1,8 \text{ cm/h}$ e $1,25 \text{ cm/h}$ respectivamente. Nessas ilustrações, a fase escura corresponde ao composto SnSe_2 , enquanto que a fase clara corresponde ao composto SnSe [AGUIAR - 1994].

Havia uma preocupação inicial de que as reentrâncias nas paredes dos tubos de quartzo, feitas para o posicionamento dos termopares, pudessem de alguma forma comprometer a regularidade do eutético lamelar. A observação no microscópio óptico revelou, entretanto, que a estrutura lamelar não sofreu interferência significativa. Obviamente, se constatou uma pequena deformação na estrutura junto à superfície das reentrâncias, devido provavelmente a uma alteração local das condições de crescimento, principalmente a direção, nessas regiões.

Mas, logo a microestrutura se regularizava novamente, mantendo inclusive os valores típicos de espaçamento lamelar entre as fases.

Foi observado também, por meio do exame de outras posições nos diversos lingotes, obtidos com taxas de crescimento diferentes, que a “primeira fração” da amostra, correspondente aos primeiros instantes do processo de solidificação, não era completamente regular e, em alguns casos, evidenciava-se até mesmo a presença de fases primárias. Isso pode ser explicado considerando-se que a solidificação se dá em basicamente duas etapas.

Na primeira etapa, logo no início do processo, o líquido pode se apresentar numa composição ligeiramente diferente da eutética, ou por imprecisão na pesagem dos constituintes da liga, ou mesmo pela presença de impurezas. Isso resulta no crescimento inicial de basicamente uma única fase sólida. Por outro lado, à medida que o processo evolui, ocorre a segregação de soluto para o líquido (as curvas liquidus junto ao ponto eutético no diagrama de fases do sistema Sn - Se acarretam em $k < 1$), fazendo com que a composição do mesmo se aproxime cada vez mais da eutética. A segunda etapa começaria quando o líquido atinge a composição eutética. A partir daí, o esperado crescimento cooperativo das duas fases sólidas passa a ocorrer, originando então a morfologia lamelar regular.

Avaliando a microestrutura obtida com diversas taxas de crescimento, constata-se que, basicamente, a alteração microestrutural está associada à variação nos espaçamentos lamelares. A regularidade da microestrutura, bem como o nível de defeitos não foi alterado de forma significativa.

Vale salientar que as microestruturas apresentadas nas figuras 5.3 a 5.6, são apenas ilustrativas das condições de crescimento. As observações e constatações foram tecidas a partir da análise de um grande número de regiões de cada amostra ao microscópio óptico.

A estrutura eutética SnSe - SnSe₂ apresenta dificuldades na seleção do espaçamento lamelar, como é exibido nas microestruturas citadas. Isto aparentemente é provocado pelo baixo número de falhas ou terminações lamelares no material solidificado. Além disso, o exame das microestruturas longitudinais revela praticamente a inexistência de ramificações lamelares.

É importante lembrar que as variações quanto à qualidade das micrografias não está associada ao crescimento, mas sim às dificuldades em se preparar metalograficamente as amostras (polimento, ataque químico e presença de porosidades).

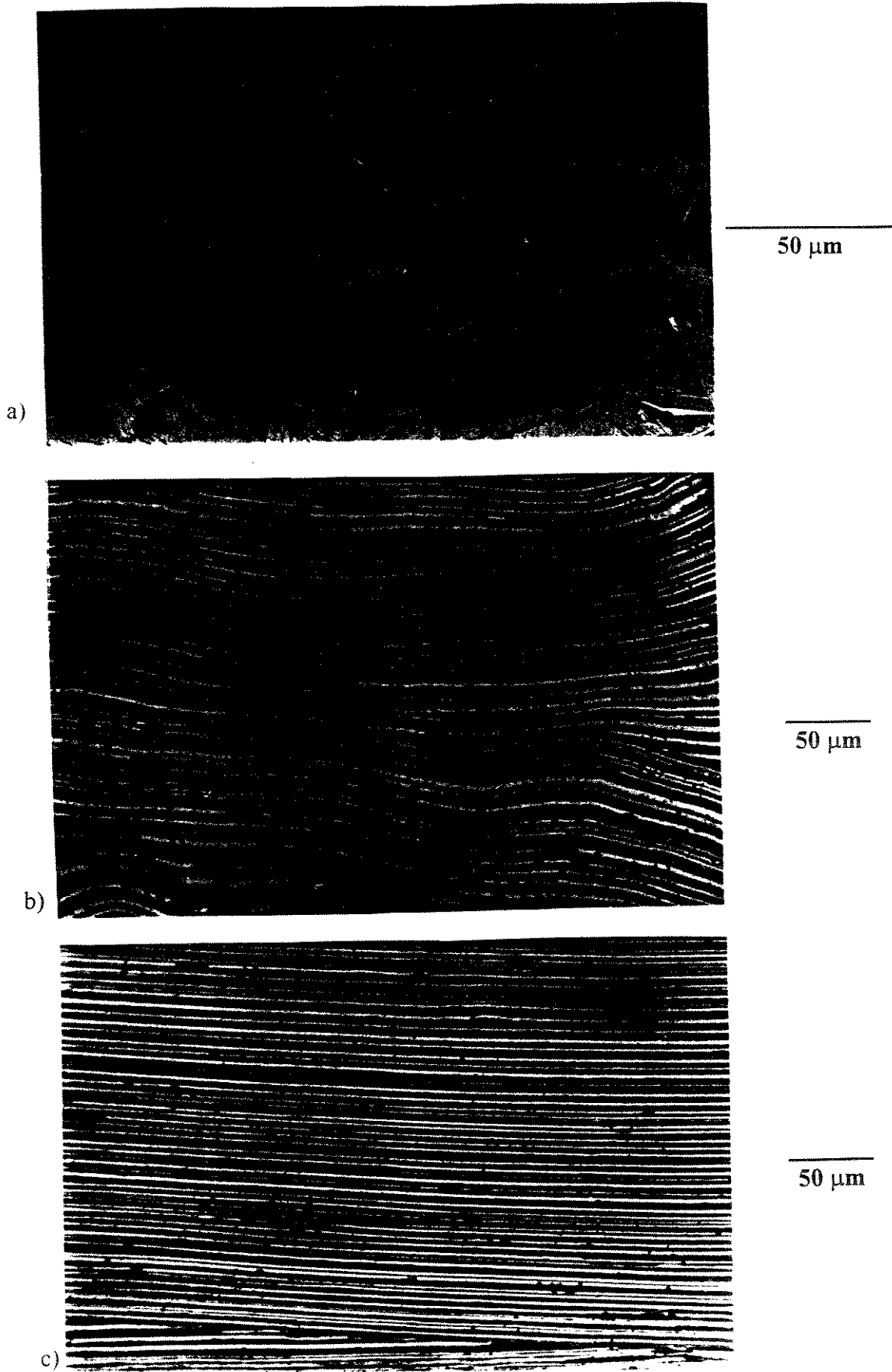


Figura 5.3: Microestruturas da liga eutética Sn - Se obtidas à taxa de 1.25 cm/h. (a) corte transversal. (b) corte transversal e (c) corte longitudinal.

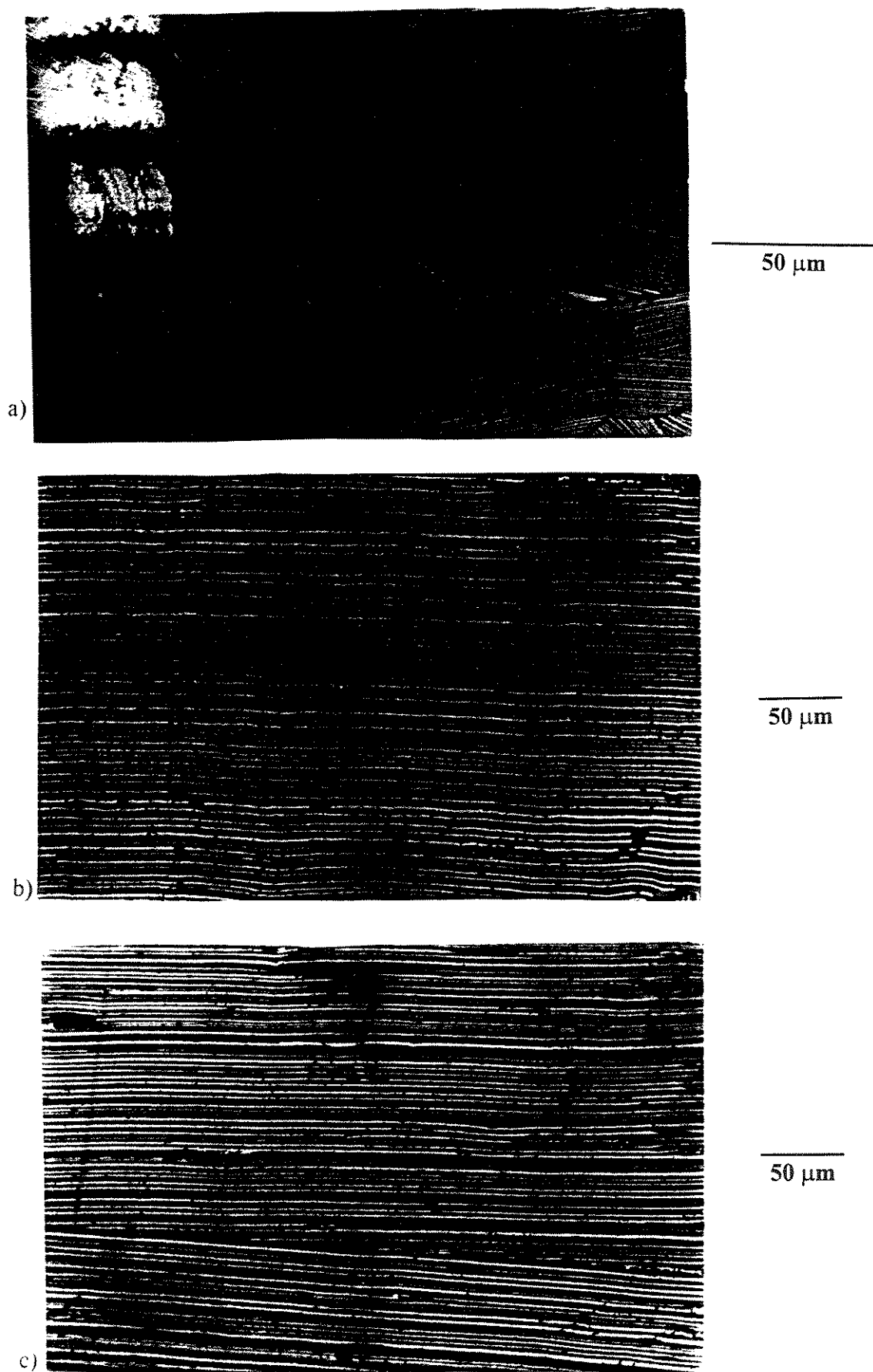


Figura 5.4: Microestruturas obtidas à taxa de 1.8 cm/h. (a) corte transversal; (b) corte transversal e (c) corte longitudinal.

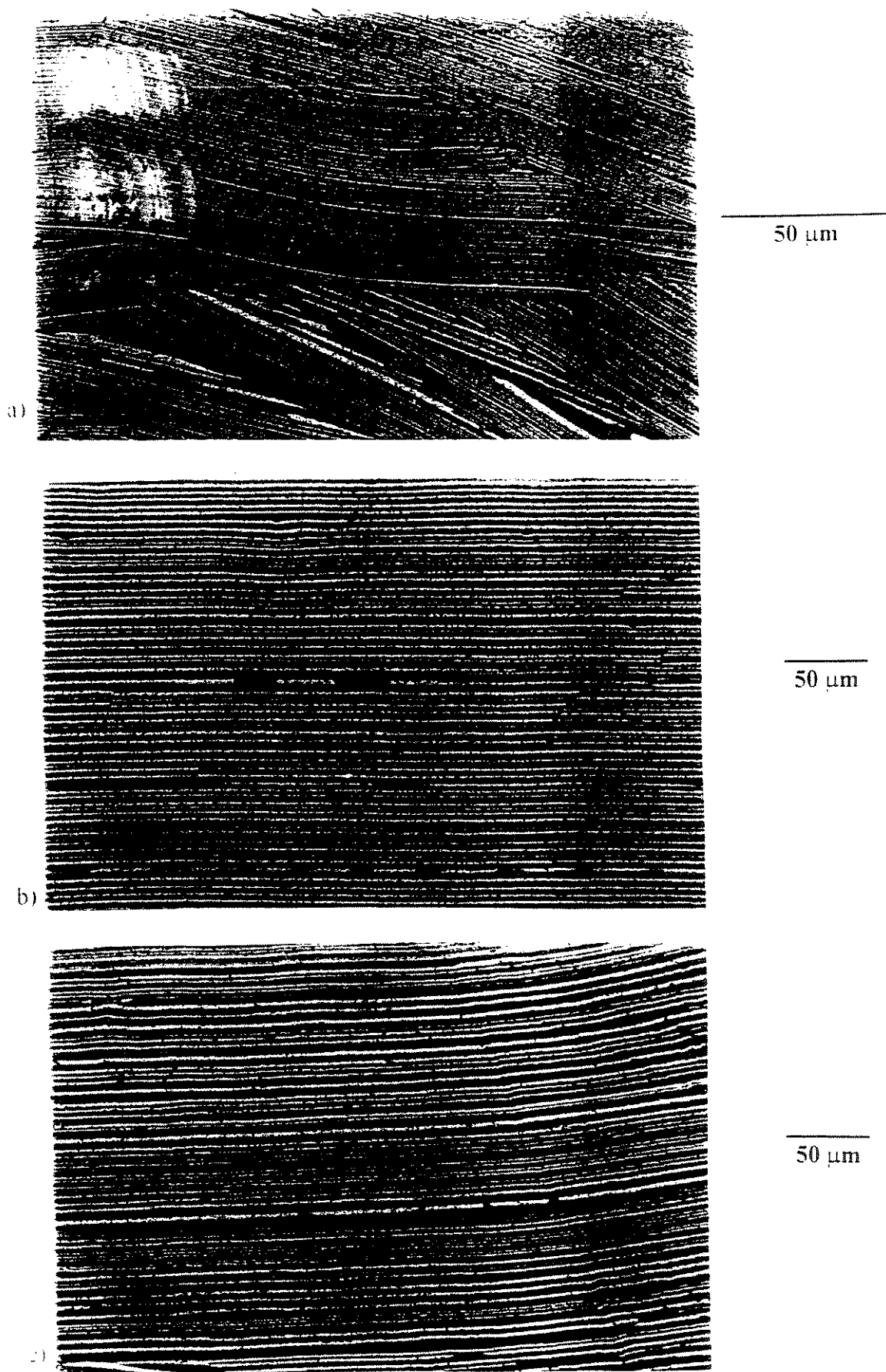


Figura 5.5 Microestruturas obtidas a taxa de 2.15cm/h. (a) corte transversal; (b) corte transversal e (c) corte longitudinal.

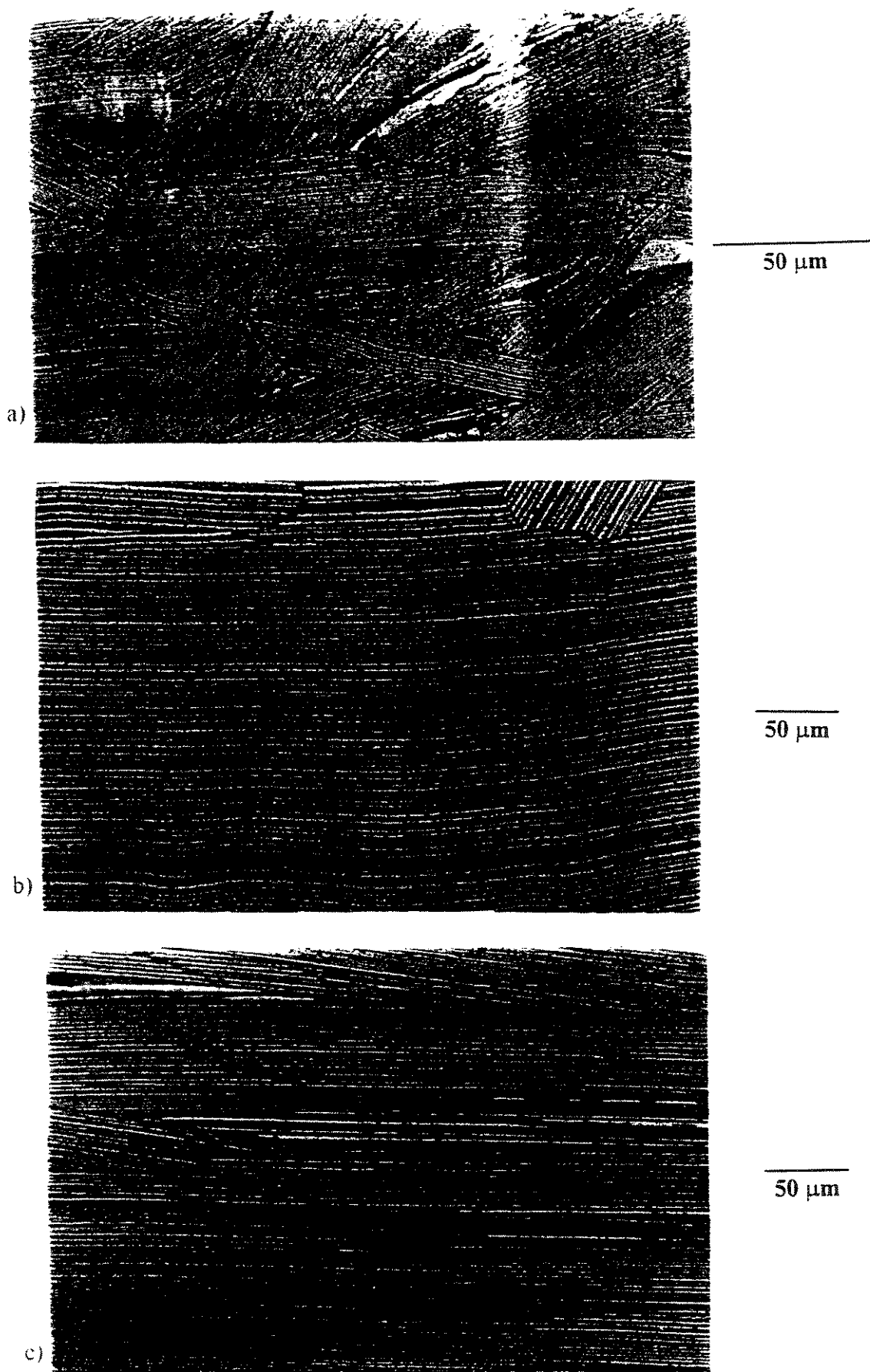


Figura 5.6: Microestruturas obtidas à taxa de 2.5 cm/h. (a) corte transversal; (b) corte transversal e (c) corte longitudinal.

5.3.2 Evolução da Temperatura no Crescimento Direcional da Liga Eutética Sn - Se

A partir do conhecimento das curvas de resfriamento nos experimentos de solidificação direcional, é possível avaliar as taxas de crescimento, as temperaturas de crescimento e os gradientes térmicos envolvidos no processo de solidificação da liga eutética Sn - Se. A relação básica para tal fim é a conhecida equação [KURZ - 1992] :

$$\dot{T} = G \cdot V \quad (5.1)$$

Aqui “ $\dot{T}$ ” é a variação da temperatura num intervalo de tempo (°C/s), “ V ” é a taxa de crescimento (cm/h) e “ G ” é o gradiente térmico (°C/cm).

O primeiro passo desse procedimento consiste na determinação da taxa de crescimento “ V ” através das curvas de resfriamento, pois como se sabe essa taxa pode diferir da velocidade de translação da amostra no método Bridgman vertical. Conhecendo-se a distância entre os termopares (valor médio 2 cm) e identificando o ponto da reação eutética, pode-se conhecer a taxa de crescimento. Entretanto nesse estágio, surgiram algumas dificuldades.

O ponto no qual ocorre a reação eutética deveria corresponder a uma significativa variação na inclinação das curvas de resfriamento. Porém, esse ponto não era claramente identificado por mera visualização. A fim de resolver esse problema, buscou-se um mais aperfeiçoado e eficiente sistema eletrônico de aquisição de temperaturas, e também maneiras de se melhorar o contato térmico entre a junção do termopar e a amostra, o que levou ao procedimento descrito no capítulo anterior.

Mesmo assim, identificar o ponto da transformação eutética por simples observação da inclinação das curvas de resfriamento, acarretaria em imprecisões. Com o objetivo de minimizá-las, foi necessária a realização de diversos experimentos para cada condição de crescimento, e uma cuidadosa análise das curvas de resfriamento obtidas, utilizando um programa gráfico adequado como o Origin, para localizar em cada uma delas o ponto em que ocorria uma mudança em sua derivada. A temperatura correspondente a esse pontos foi considerada então a temperatura na qual se deu a transformação eutética.

Esquemáticamente, o procedimento de cálculo usado pode ser melhor explicado considerando a figura 5.7, que exhibe curvas de resfriamento hipotéticas.

Dividindo-se a distância entre o primeiro e o segundo termopar, a saber 2 cm, pelo intervalo de tempo $t_b - t_a$, obtém-se uma velocidade média V_d , tomada como a velocidade da interface sólido/líquido no ponto médio entre a posição do primeiro e do segundo termopar.

Dividindo-se a distância entre o segundo e o terceiro termopar por $t_c - t_b$, obtém-se V . Assumindo uma variação linear da velocidade com o tempo, determina-se por interpolação as velocidades nas posições dos termopares.

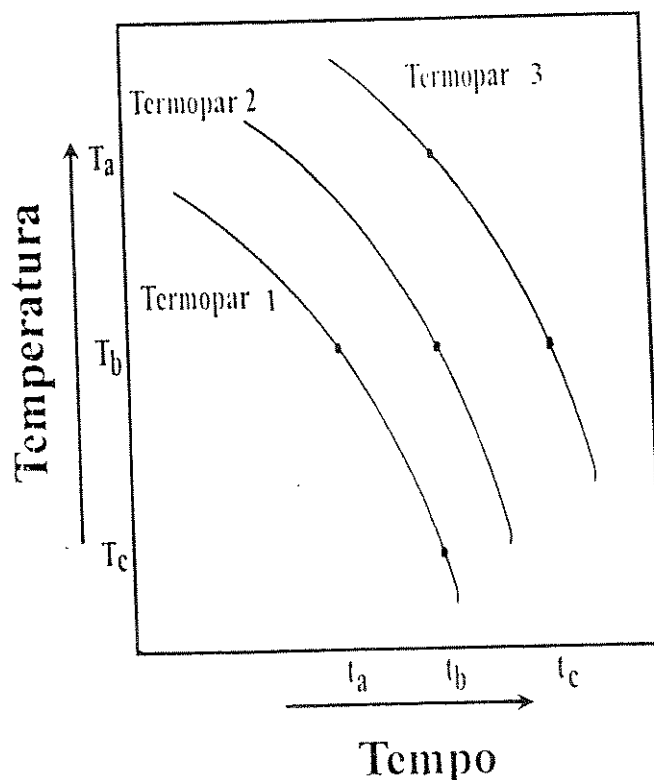


Figura 5.7 : Hipotéticas curvas de resfriamento num experimento de solidificação direcional.

Já os valores de $\dot{T}$ podem ser encontrados mais facilmente medindo-se a inclinação das curvas de resfriamento, utilizando um programa gráfico adequado.

O gradiente térmico na posição dos termopares fica então automaticamente determinado por meio da equação (5.1).

A figura 5.8 mostra curvas de resfriamento ilustrativas conseguidas no crescimento direcional da liga eutética Sn - Se, com os respectivos valores das razões de crescimento e dos gradientes térmicos, e a tabela 5.1 mostra os gradientes térmicos nas amostras.

Pode-se observar que não houve uma grande diferença entre a velocidade de translação da ampola no forno Bridgman-Stockbarger, e a razão de crescimento da liga nos experimentos realizados.

Os gradientes térmicos residiram na faixa de $20^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ a $40^{\circ}\text{C}/\text{cm}$, conforme pode ser visto na tabela 5.1. Comparando as várias amostras crescidas direcionalmente e submetidas a

diferentes gradientes térmicos, constatou-se que a microestrutura eutética aumentava suavemente sua regularidade à medida que os gradientes na interface sólido/líquido também aumentavam. Entretanto, nenhuma grande variação na distribuição dos espaçamentos lamelares individuais, que fossem provocadas por mudanças nos gradientes, foi observada, bem como modificações sensíveis nas características estruturais.

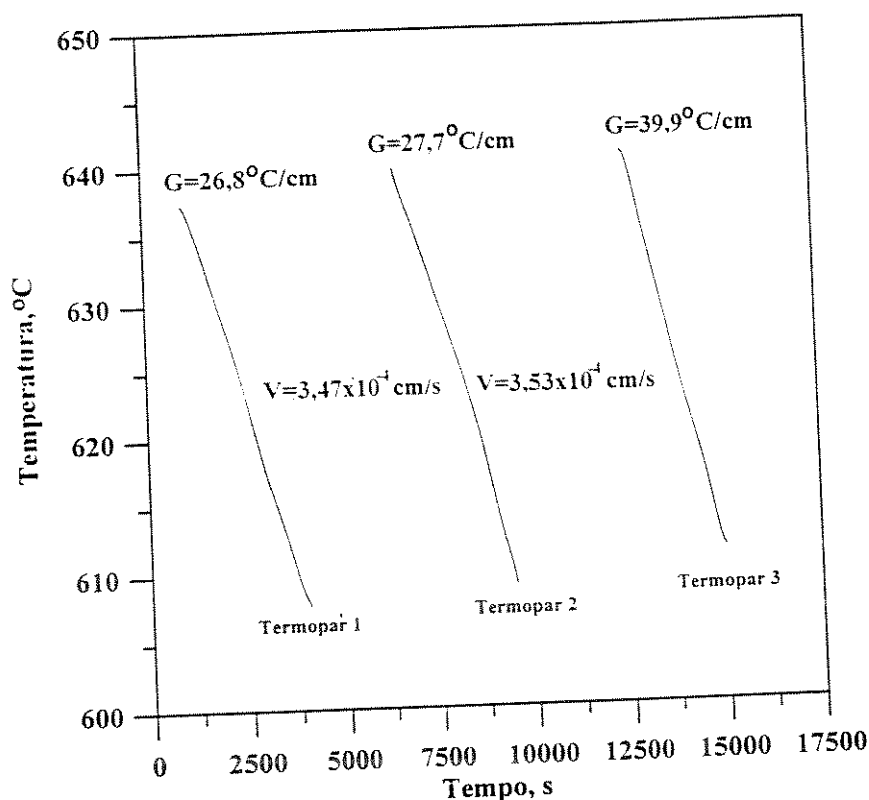


Figura 5.8: Curvas de resfriamento típicas obtidas na solidificação direcional da liga eutética Sn - Se.

velocidade de translação (cm/h)	posição correspondente ao termopar	gradiente térmico (°C/cm)
1,25	1	26,8
	2	27,7
	3	39,9
1,80	1	22,8
	2	31,0
	3	29,2
2,15	1	22,5
	2	29,5
	3	30,7
2,50	1	31,8
	2	31,0
	3	32,0

Tabela 5.1. Gradientes Térmicos nas amostras da liga eutética Sn - Se na solidificação direcional.

5.4 Determinação dos Parâmetros de Crescimento do Eutético SnSe-SnSe₂

Mediante o uso do microscópio óptico, foram executadas medidas dos valores do espaçamento lamelar médio nas diversas amostras eutéticas crescidas direcionalmente no forno Bridgman-Stockbarger vertical. A partir desses resultados e do conhecimento das taxas de crescimento, foi possível obter o gráfico da figura 5.9.

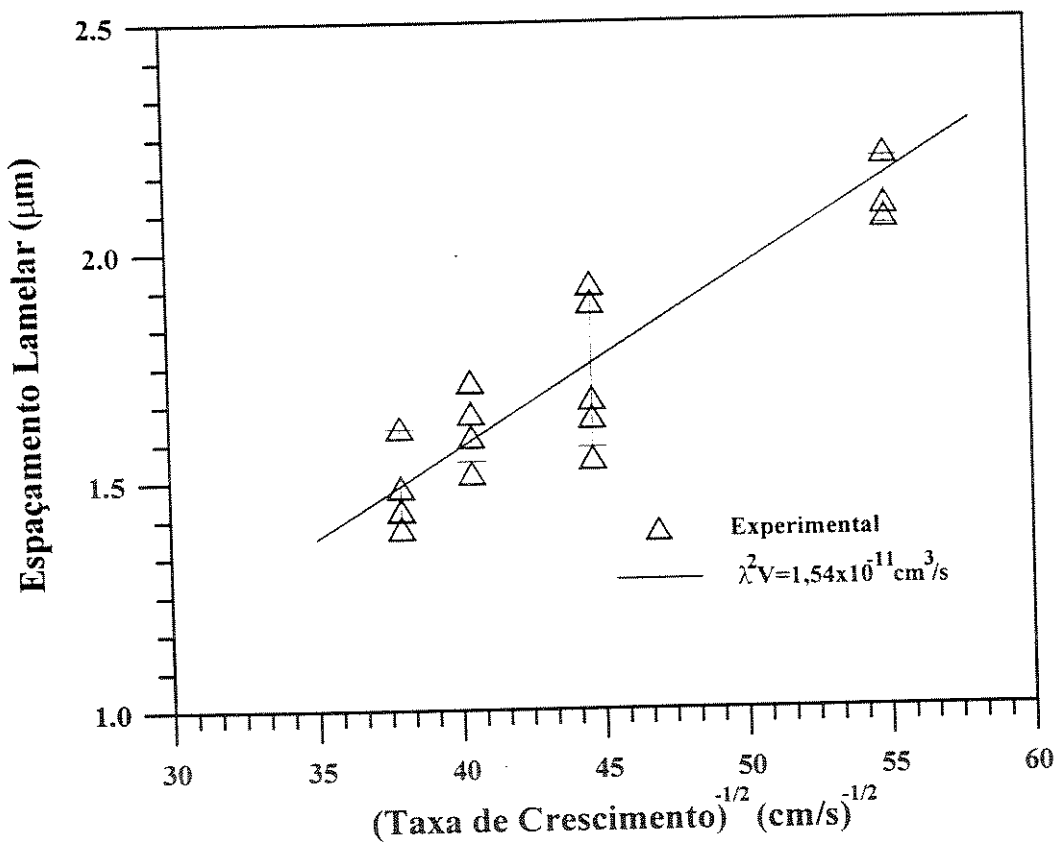


Figura 5.9: Espaçamento lamelar médio como função do inverso da raiz quadrada da taxa de crescimento.

A relação prevista por Jackson e Hunt por meio da condição de crescimento num extremo [JACKSON - 1966], pode ser escrita como

$$\lambda^2 V = \frac{k_2}{k_1} \quad (5.2)$$

Aqui k_1 e k_2 são constantes relacionadas com propriedades do sistema em estudo. Vide equação (2.45) do capítulo 2 desse trabalho.

Da análise do gráfico da figura 5.9, obteve-se : $\frac{k_2}{k_1} = 1,54 \cdot 10^{-11} \frac{\text{cm}^3}{\text{s}}$

A análise conjunta dos resultados para a temperatura de crescimento eutético obtidos por DSC e pelo crescimento direcional da liga eutética Sn - Se, permitiu a avaliação do comportamento da temperatura de crescimento eutético como função da razão de crescimento, visualizada na figura 5.10.

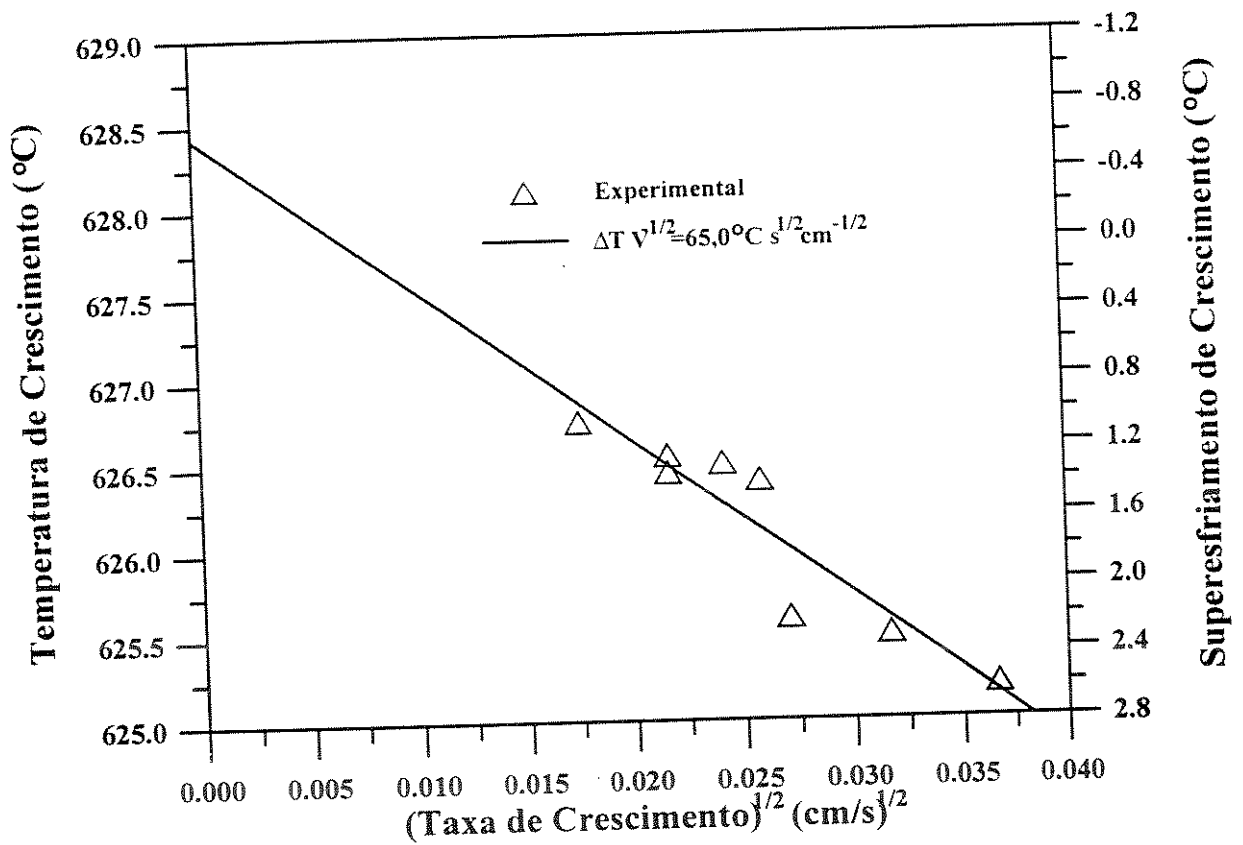


Figura 5.10: Variação da temperatura de crescimento eutético com a raiz quadrada da taxa de crescimento.

Conforme a razão de crescimento aumenta, o superresfriamento interfacial também aumenta, o que possibilitou a verificação de uma outra relação obtida por Jackson e Hunt [JACKSON - 1966], a saber :

$$\frac{\Delta T}{\sqrt{v}} = 2\sqrt{k_1 k_2} = k_3 \quad (5.3)$$

Compare com a equação (2.46) do capítulo 2 desse trabalho.

Do gráfico da figura 5.10, segue que : $k_3 = 65,0 \text{ } ^\circ\text{C s}^{0,5} \text{ cm}^{-0,5}$

Tem-se então os seguintes valores para as constantes nas relações de Jackson e Hunt :

$$k_1 = 8,28 \cdot 10^6 \text{ } ^\circ\text{C s cm}^{-2} \quad k_2 = 1,27 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C cm}$$

Os valores obtidos para as constantes nesse trabalho são bastante razoáveis quando comparados com os encontrados na literatura para diversos sistemas [KURZ - 1979].

Essas constantes permitem realizar uma estimativa de algumas propriedades termofísicas do sistema em estudo.

Considere a figura 5.11 que representa um esquema do diagrama de fases do sistema Sn - Se junto ao ponto eutético.

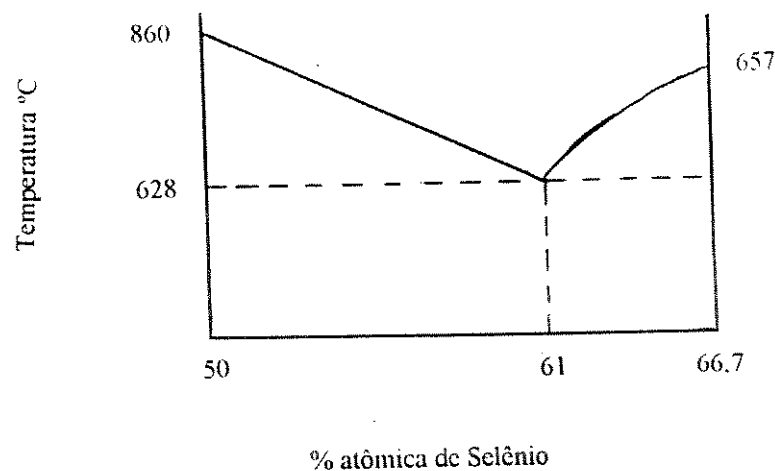


Figura 5.11: Esquema do diagrama de fases do sistema Sn - Se junto ao ponto eutético.

A fase α corresponde ao SnSe, enquanto que a fase β ao SnSe₂. As inclinações das linhas liquidus para ambas as fases são:

$$m_{\alpha} = \frac{860 - 628}{61 - 50} = 21,09 \text{ } ^\circ\text{C} / \%at \quad m_{\beta} = \frac{657 - 628}{66,7 - 61} = 5,09 \text{ } ^\circ\text{C} / \%at$$

Esses valores determinam automaticamente o parâmetro "m", que surge no estabelecimento das equações de crescimento no modelo de Jackson e Hunt [JACKSON-1966]:

$$m = \frac{m_{\alpha} m_{\beta}}{m_{\alpha} - m_{\beta}} = 4,10 \text{ } ^\circ\text{C} / \%at$$

A faixa de solubilidade é: $C_0 = 66,7 - 50 = 16,7 \%at$

A porcentagem da fase α formada no ponto eutético é obtida pela regra da alavanca:

$$\% \alpha = \frac{66,7 - 61}{66,7 - 50} = 0,3413$$

Sendo S_α a meia largura da fase α e S_β a meia largura da fase β , segue que:

$$\% \alpha = \frac{S_\alpha}{S_\alpha + S_\beta} = \frac{1}{1 + \xi}$$

Isso resulta: $\xi = 1,93$

É possível então determinar o parâmetro “ Q^L ”:

$$k_1 = mQ^L \Rightarrow Q^L = 2,02 \cdot 10^{-6} \%at.s.cm^{-2}$$

Com o auxílio da equação 2.42 desse trabalho, encontra-se uma estimativa do coeficiente de difusão “ D ”, pois:

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

O valor de “ P ” é obtido conhecendo-se “ ξ ” e por interpolação na tabela 2.1, o que fornece $P = 0,02802$. Então:

$$D = 1,03 \cdot 10^{-6} cm^2 s^{-1}$$

A densidade “ d ” e o calor de fusão “ ΔH ” da fase SnSe são respectivamente iguais a [OLIVEIRA - 1997]:

$$d = 6,152 g cm^{-3} \text{ e } \Delta H = 28 KJ \text{ por mol}$$

As correspondentes grandezas para a fase SnSe₂, dadas na mesma referência são:

$$d = 5,75 g cm^{-3} \text{ e } \Delta H = 42 KJ \text{ por mol}$$

Com essas informações, obtém-se o calor latente de fusão por unidade de volume para cada uma das fases do sistema em questão:

$$L_\alpha = 871,3 J cm^{-3} \quad L_\beta = 872,8 J cm^{-3}$$

Um outro parâmetro que surge nas equações de crescimento lamelar, “ a^L ”, pode ser calculado:

$$k_2 = m\alpha^L \Rightarrow \alpha^L = 3,1 \cdot 10^{-5} \%at.cm$$

Relembrando a equação 2.43 desse trabalho:

$$\alpha^L = 2(1 + \xi) \left(\frac{\alpha_\alpha^L}{m_\alpha} - \frac{\alpha_\beta^L}{\xi m_\beta} \right)$$

E assumindo a hipótese [JACKSON - 1966] que:

$$\sigma_\alpha^L \sin \theta_\alpha^L = \sigma_\beta^L \sin \theta_\beta^L = \frac{1}{2} \sigma_{int}$$

É possível obter uma expressão para estimar a energia livre no contorno das fases $\alpha - \beta$.

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{\frac{\xi m_{\alpha} m_{\beta} \alpha^L}{(1 + \xi)}}{\xi m_{\beta} \left(\frac{T_E}{L} \right)_{\alpha} + m_{\alpha} \left(\frac{T_E}{L} \right)_{\beta}}$$

Aqui T_E é a temperatura eutética. Como todos os parâmetros são conhecidos, vem que:

$$\sigma_{\alpha\beta} = 9,85 \cdot 10^{-5} \text{ J cm}^{-2}$$

Tanto o valor estimado para o coeficiente de difusão, quanto o estimado para a energia livre no contorno das fases sólidas, apresentam a mesma ordem de grandeza que os encontrados na literatura para outros sistemas metálicos [JACKSON - 1966], [CLARK - 1976].

5.5 Avaliação do modo de crescimento do eutético SnSe - SnSe₂

O eutético SnSe - SnSe₂, crescido pelo método de solidificação direcional no forno Bridgman vertical, apresentou uma estrutura lamelar regular. Mas, como pode ser visto nas micrografias das figuras 5.3 a 5.6, o sistema exibe uma nitida dificuldade em selecionar os valores de espaçamento lamelar entre as fases. Pode-se notar que, mesmo localmente, tal espaçamento se apresenta numa larga faixa de valores, cobrindo praticamente todo intervalo estável previsto nas teorias de crescimento eutético.

Uma possível justificativa para esse fato reside na dificuldade que esse material possui em ramificar-se e também, em gerar terminações lamelares. Segundo Kurz e Fisher [KURZ-1992], tal dificuldade é apresentada por sistemas em que pelo menos uma das fases tende a crescer de forma facetada, ou seja, pelo menos uma das fases não consegue alterar facilmente sua direção de crescimento. Os processos de ramificação e de terminações lamelares, são mecanismos importantes, que permitem ao eutético adaptar sua escala às condições locais de crescimento, e portanto, aproximar-se do ponto de operação correspondente ao mínimo superresfriamento interfacial no modelo de Jackson e Hunt. Isso causa um estreitamento na banda de valores de espaçamentos observados no sistema.

Somente aqueles eutéticos com dificuldades em ramificar-se utilizarão em seu crescimento, todo o intervalo estável possível de valores de espaçamento entre as fases, acarretando também em valores elevados de superresfriamento interfacial. A liga eutética no sistema Sn-Se, conforme a classificação proposta por Jackson, deveria crescer com interface

facetada, o que explicaria a dificuldade na seleção do espaçamento lamelar e os altos gradientes térmicos registrados. Poderia-se esperar então, que uma das fases desse eutético, quando crescida individualmente, o fizesse de modo facetado. A regularidade observada no crescimento simultâneo das fases seria resultado da influência mútua de uma na outra, idéia esta defendida por Podolinsky e seus colaboradores [PODOLINSKY-1989], para justificar eventuais desvios no comportamento das fases eutéticas em vista do critério de classificação de Jackson.

Capítulo 6

Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

6.1 Conclusões

O objetivo principal desse trabalho, envolveu a análise do superresfriamento interfacial, e sua correlação com a taxa de crescimento e a regularidade da estrutura obtida pela solidificação direcional da liga eutética Sn - Se.

Nos experimentos de calorimetria diferencial de varredura (DSC), foi observado que, durante os ciclos de aquecimento do material, a temperatura eutética residia próxima ao valor de 627,8°C. Por outro lado, nos ciclos de resfriamento da liga, constatou-se uma dependência da temperatura de transformação com a razão de resfriamento. Um aumento na razão de resfriamento causou uma diminuição na temperatura de crescimento, para uma dada massa da amostra.

Na solidificação direcional pelo método Bridgman-Stockbarger vertical, o eutético SnSe - SnSe₂ cresceu de forma regular, com lamelas de cada fase dispostas alternadamente. Os gradientes térmicos no processo situaram-se na faixa de 20°C/cm a 40°C/cm, e o sistema exibiu uma ampla faixa de valores individuais de espaçamento entre as fases. A avaliação térmica das amostras durante a solidificação direcional mostrou que a taxa de crescimento nesses experimentos não divergiu significativamente da velocidade de translação imposta na solidificação das amostras no forno, e os gradientes térmicos não afetaram substancialmente a regularidade das microestruturas de solidificação.

Como resultado do registro das curvas de resfriamento e das medidas do espaçamento lamelar médio em diversas amostras, foi possível verificar as relações previstas na teoria de Jackson e Hunt, obtendo-se então:

$$\lambda^2 \Gamma = 1,54 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 / \text{s} \quad \text{e} \quad \frac{\Delta T}{\sqrt{V}} = 65^\circ \text{C} \cdot \text{s}^{0,5} \cdot \text{cm}^{-0,5}$$

A partir do conhecimento dessas constantes, determinou-se alguns parâmetros termofísicos do sistema Sn - Se, que não constavam na literatura específica, tais como o coeficiente de difusão e a densidade de energia livre na interface entre as fases sólidas:

$$D = 1,03 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{s} \quad \text{e} \quad \sigma_{(sf)} = 9,85 \cdot 10^{-5} \text{ J} / \text{cm}^2$$

O conjunto experimental adotado para realização das medidas mostrou-se satisfatório aos objetivos do trabalho.

Em função dos resultados obtidos ao longo do presente trabalho e de dados coletados na literatura, conclui-se que as dificuldades de seleção do espaçamento lamelar estão associadas à natureza das fases SnSe e SnSe₂, que exibem tendência ao facetamento.

6.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

Apesar de exaustivamente estudadas nos últimos 40 anos, a solidificação de ligas eutéticas ainda envolve aspectos que não são totalmente compreendidos e esforços direcionados no incremento do conhecimento sobre o comportamento dessas ligas ainda são necessários.

No campo teórico, algumas questões permanecem em aberto, e a primeira delas se refere aos critérios de classificação das ligas eutéticas. O modo proposto por Jackson, baseado na entropia de fusão das fases constituintes, não é completamente satisfatório, pois como no caso do eutético SnSe - SnSe₂, as estruturas previstas não se confirmam. Um caminho que se abre é o sugerido por Podolinsky, que procura levar em conta o efeito de uma fase na outra durante o crescimento. Um outro ponto importante é a análise de estabilidade, a fim de se determinar o intervalo de espaçamentos entre as fases estáveis do sistema eutético mais precisamente, considerando também a influência das eventuais falhas lamelares ou ramificações presentes. A partir de tal análise, seria possível compreender os mecanismos de seleção dos espaçamentos lamelares.

Na parte experimental associada à liga eutética Sn - Se, pode-se partir para a tentativa de confecção de células solares com esse material, e avaliar sua eficácia na conversão fotovoltaica. A viabilidade dessa aplicação pode ser estudada pois o processo de produção da liga por solidificação direcional já é razoavelmente bem conhecido, podendo ser aperfeiçoado dependendo das necessidades, como por exemplo, para diminuir a quantidade de porosidades no material crescido.

Referências Bibliográficas

- [AGUIAR-1994] AGUIAR, Marina Rodrigues. *Crescimento e caracterização da liga eutética Sn-Se*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1994. Tese (Doutorado).
- [AGUIAR-1996] AGUIAR, M. R., CARAM, R. Directional solidification of a Sn-Se eutectic alloy using the Bridgman-Stockbarger method. *Journal of Crystal Growth*, v.166, p.398-401, 1996.
- [AGUIAR-1997] AGUIAR, M. R., CARAM, R. Lamellar spacing selection in a directionally solidified Sn-Se eutectic alloy. *Journal of Crystal Growth*, v.174, p.70-75, 1997.
- [AZIZ-1982] AZIZ, M. J. Model for solute redistribution during rapid solidification. *J. Appl. Phys.*, v.53, n.2, p.1158-1168, february 1982.
- [BHATT-1989] BHATT, V. P., GIREESAN, K., PANDYA, G. R. Growth and characterization of SnSe and SnSe₂ single crystals. *Journal of Crystal Growth*, v.96, p. 649-651, 1989.
- [BHATT-1991] BHATT, V. P., GIREESAN, K., DESAI, C. F. Preparation and characterization of SnSe-SnSe₂ heterojunctions. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, v.29, p.27-30, january 1991.
- [BURDEN-1974] BURDEN, M. H., HUNT, J. D. Cellular and dendritic growth. I. *Journal of Crystal Growth*, n.22, p.99-108, 1974.
- [CAMPOS FILHO-1978] CAMPOS FILHO, M. P., DAVIES, G. J. *Solidificação dos metais e suas ligas*. São Paulo : Livros técnicos e científicos, 1978.
- [CARAM -1993] CARAM, Rubens. *Influência da convecção no crescimento de ligas eutéticas fibrosas*. Campinas : Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1993. Tese de Livre Docência.

[CARAM-1996] CARAM, R., AGUIAR, M. R. Estrutura de solidificação da liga eutética Sn-Se. In: Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais, 1996.

[CARAM-1997] CARAM, R., AGUIAR, M. R., FALCÃO, M. O., KIMINAMI, C. S. A ser publicado.

[CASTRO-1997] CASTRO, W. B., OLIVEIRA, M. F., KIMINAMI, C. S., CARAM, R. Microstructure of undercooled Sn-Se and Sn-Bi alloys. *Proceedings of the 4th Decennial International Conference on Solidification Processing*, Sheffield, july 1997.

[CHADWICK-1967] CHADWICK, G. A. Controlled eutectic growth. In : *The Solidification of Metals*. The Iron and Steel Institute, London p.138, 1967.

[CHALMERS-1962] CHALMERS, B. *Physical Metallurgy*. John Wiley & Sons, 1962.

[CLARK-1976] CLARK, J. N., ELLIOTT, R. Interlamellar spacing measurements in the Sn-Pb and Al-CuAl₂ eutectic systems. *Metallurgical Transaction A*, v.7A, p.1197-1202, august 1976.

[DATYE-1981] DATYE, V., LANGER, J. S. Stability of thin lamellar eutectic growth. *Physical Review B*, v.24, n.8, p.4155-4169, october 1981.

[FEUTELAIS-1996] FEUTELAIS, Y., MAJID, M., LEGENDRE, B., FRIES, S.G. Phase diagram investigation and proposition of a thermodynamic evaluation of the tin-selenium system. *Journal of Phase Equilibria*, v.17, p.40-49, 1996.

[FISHER-1980] FISHER, D.J., KURZ, W. A theory of branching limited growth of irregular eutectics. *Acta Metallurgica*, v.28, p. 777-794, 1980.

[HANSEN-1958] HANSEN, M. *Constitution Binary Alloy* 2ed. New York : McGraw-Hill, 1958.

[HUNT-1966] HUNT, J. D., JACKSON, K. A. Binary eutectic solidification. *Trans. AIME*, v.236, p.843-852, 1966.

[JACKSON-1958] JACKSON, K. A. Mechanism of growth liquid metals and solidification. *American Society for metals*, Cleveland, Ohio, p.174-185, 1958.

[JACKSON-1966] JACKSON, K. A., HUNT, J. D. Lamellar and rod eutectic growth. *Trans.AIME*, v.236, p.1129-1142, 1966.

[JORDAN-1971] JORDAN, R. M., HUNT, J. D. The growth of lamellar eutectic structures in the Pb-Sn and Al-CuAl₂ systems. *Metallurgical Transactions*, v.2, p.3401-3410, december 1971.

[KAISERSBERGER-1990] KAISERSBERGER, E. Thermal analysis in materials research. *Labor Praxis*, n.9, p.704-707, 1990.

[KURZ-1979] KURZ, W., FISHER D. J. Dendrite growth in eutectic alloys: the coupled zone. *International Metals Reviews*, n.5/6, p.177-204, 1979.

[KURZ-1992] KURZ, W., FISHER, D. J. *Fundamentals of solidification* 3th edition. Trans Tech Publications, 1992.

[LANGER-1980] LANGER, J. S. Eutectic solidification and marginal stability. *Physical Review Letters*, v.44, n.15, p. 1023-1026, 1980.

[LIANG-1992] LIANG, D., JONES, H. The effect of growth velocity on growth temperature of the Al-Al₃ Fe and Al-Al₆ Fe eutectics. *Zeitschrift für Metallkunde*, v.83, p.224-226, 1992.

[LIU-1992] LIU, J. M., LIU, Z.G., WU, Z. C. Directional solidification of Sn-Pb eutectic : dynamics of local lamellar spacing selection. *Scripta Metallurgica et Materialia*, v.27, p.1223-1228, 1992.

[LIU-1993] LIU, J. M., LIU, Z.G., Wu, Z.C. Spacing selection for an Sn-Pb lamellar eutectic during directional solidification. *Material Science and Engineering*, v.A167, p.87-96, 1993.

[LIU-1994] LIU, J.M., LIU, Z.G., WU, Z.C. Critical splitting of the solidifying interface: geometrical model for spacing selection during directional solidification of lamellar eutectics. *Journal of Materials Science*, v.29, p.3085-3094, 1994.

[MAGNIN-1988] MAGNIN, P., KURZ, W. Stable and metastable eutectic temperatures of Fe-C with small additions of a third element. *Zeitschrift für Metallkunde*, v.79, p.282-284, 1988.

[OLIVEIRA-1997] OLIVEIRA, Marcelo Falcão. *Solidificação da liga eutética SnSe-SnSe₂ super-resfriada*. São Carlos: Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, 1997. Tese (Mestrado).

[PÉLABON-1906] PÉLABON, H. On the sulfides, selenides and tellurides of tin. *Compt.Rend.*, v.142, p.1147-1149, 1906.

[PODOLINSKY-1989] PODOLINSKY, V.V., TARAN, Y.N., DRYKIN, V.G. Classification of binary eutectics. *Journal of Crystal Growth*, v.96, p.445-449, 1989.

[SANTOS-1977] SANTOS, Rezende Gomes. *Influência da espessura da parede do molde no tempo de solidificação e na estrutura de fundição da liga eutética Al-12%Si*. Campinas : Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1977. Tese (Mestrado).

[SEETHARAMAN-1988] SEETHARAMAN, V., TRIVEDI, R. Eutectic growth: selection of interlamellar spacings. *Metallurgical Transactions A*, v.19A, p. 2955-2964, 1988.

[SHARMA-1987] SHARMA, R.C., CHANG, Y.A. In: *Binary Alloy Phase Diagrams*, American Society for Metals, v.2, p.2037-2041, 1987.

[SIDDQUI-1994] SIDDQUI, S.S., DESAI, C.F. Optical band gap of thin films of SnSe-SnSe₂ eutectic alloy. *Thin Solid Films*, v.239, p.166-168, 1994.

[SUKANEK-1982] SUKANEK, P.C. Deviation of freezing rate from translation rate in the Bridgman-Stockbarger technique. *Journal of Crystal Growth*, v.58, p.208-218, 1982.

[TASSA-1976] TASSA, M., HUNT, J.D. The measurement of Al-Cu dendrite tip and eutectic interface temperatures and their use for predicting the extent of the eutectic range. *Journal of Crystal Growth*, v.34, p.38-48, 1976.

[TRIFONOVA-1996] TRIFONOVA, E., YANCHEV, I.Y., MANOU, P., KAMBAS, K., ANAGNOSTOPOULOS, A. N. Growth and characterization of SnSe₂. *Journal of Materials Science*, v.31, p.3647-3649, 1996.

[TRIVEDI-1987] TRIVEDI, R., MAGNIN, P., KURZ, W. Theory of eutectic growth under rapid solidification conditions. *Acta Metall.*, v.35, p.971-980, 1987.

[TRIVEDI-1991] TRIVEDI, R., MASON, J.T., VERHOVEN, J.D., KURZ, W. Eutectic spacing selection in lead-based alloy systems. *Metallurgical Transactions A*, v. 22A, p.2523-2533, 1991.

[VYAS-1995] VYAS, S.M., PANDYA, G.R., DESAI, C.F. Microhardness studies on cleavage planes of SnS and SnSe single crystals. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, v.33, p.191-194, april 1995.

[YU-1981] YU, J.G., YUE, A.S., STAFSUDD, O.M. Growth and electronic properties of the SnSe semiconductor. *Journal of Crystal Growth*, v.54, p.248-252, 1981.

[YUE-1992] YUE, A.S., YU, J.G. Semiconducting behavior of eutectic composites. In: *Proceedings of the Fourth International Conference on Composites Materials*, Tokyo, october 1992, p.1369-1375.