

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA

CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

CURSO DE MESTRADO EM ENGENHARIA MECÂNICA

SUPERESFRIAMENTO DE METAIS FUNDIDOS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ENGENHARIA MECÂNICA

MANASSÉS DA COSTA AGRA MELLO

ENGENHEIRO MECÂNICO

CAMPINA GRANDE, SETEMBRO DE 1988

*124*  
*85*  
*Dir*  
*140.56(049)*  
*M. 524 S*

*1. Metais fundidos*  
*2. Superesfriamento*  
*3. Efeito bakelinho de*  
*inorgânica*  
*4. Engenharia Mecânica*

SUPERESFRIAMENTO DE METAIS FUNDIDOS

MANASSÉS DA COSTA AGRA MELLO

SUPERESFRIAMENTO DE METAIS FUNDIDOS

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-  
Graduação em Engenharia Mecânica da  
Universidade Federal da Paraíba, em  
cumprimento às exigências para obtenção  
do grau de Mestre em Engenharia Mecânica.

ORIENTADOR: PROF. Dr. CLAUDIO SHYINTI KIMINAMI

CAMPINA GRANDE,  
15 DE SETEMBRO DE 1988.



M527s Mello, Manasses da Costa Agra  
Superesfriamento de metais fundidos / Manasses da Costa  
Agra Mello. - Campina Grande, 1988.  
108 f.

Dissertacao (Mestrado em Engenharia Mecanica) -  
Universidade Federal da Paraiba, Centro de Ciencias e  
Tecnologia.

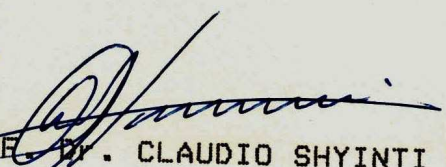
1. Metais Fundidos 2. Cobre - Superesfriamento I.  
Kiminami, Claudio Shyinti, Dr. (orientador) II.  
Universidade Federal da Paraiba - Campina Grande (PB) III.  
Título

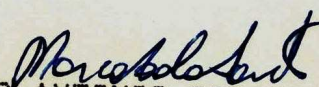
CDU 621.745.56(043)

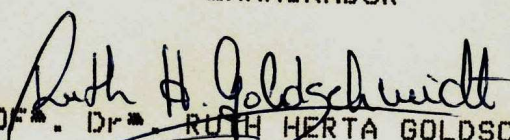
SUPERESFRIAMENTO DE METAIS FUNDIDOS

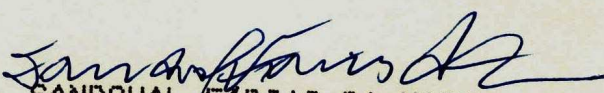
MANASSÉS DA COSTA AGRA MELLO

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 15 DE SETEMBRO DE 1988

  
PROF. DR. CLAUDIO SHYINTI KIMINAMI  
ORIENTADOR

  
PROF. MARCO ANTONIO DOS SANTOS  
EXAMINADOR

  
PROF. DR. RUTH HERTA GOLDSCHMIDT ALIAGA KIMINAMI  
EXAMINADORA

  
PROF. DR. SANDOVAL FARIAS DA MATA  
EXAMINADOR

CAMPINA GRANDE

15 DE SETEMBRO DE 1988

DEDICATÓRIA

A meus Pais

Amadeu Alves de Mélio

Crenilde da Costa Agra Mélio

À minha Esposa

Ednalva Ramos Agra Mélio

Especialmente a meu Filho

Amon Ramos Agra Mélio

### Agradecimentos

- A Deus, pai todo poderoso, por tudo o que me tem reservado.

- Ao professor Dr. Claudio Shyinti Kiminami, orientador deste trabalho, pelo apoio, dedicação e tolerância demonstrados.

- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, que através do projeto nº 400.415/87, possibilitou a execução deste trabalho.

- Ao Laboratório de Desenho Industrial, que na pessoa do Desenhista Industrial Windson Ramos da Silva demonstrou prestesa e dedicação nos trabalhos fotográficos.

- Aos bolsistas de iniciação científica-CNPq Walman Benicio e Aloísio Abrêu pela cooperação nos experimentos.

- Ao Departamento de Engenharia Mecânica em atenção à Area de Materiais e Processos de Fabricação pelas facilidades de seus laboratórios que me permitiram concluir este trabalho.

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS



## ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- $a$  => Fator da forma de um átomo.
- $dn/dt$  => Taxa de adsorção.
- $f(\theta)$  => Função de molhamento.
- $k$  => Constante de Boltzmann.
- $h$  => Constante de Planck.
- $n$  => Número de átomos por unidade de volume do líquido.
- $n^*$  => Número de átomos na superfície do núcleo.
- $n_e$  => Número de átomos por embrião esférico.
- $n_e^*$  => Número crítico de átomos: número de átomos para o raio crítico.
- $n_o$  => Número de agrupamentos atômicos.
- $q$  => Calor.
- $q_{rev}$  => Calor para reação reversível.
- $r$  => Raio médio de um embrião.
- $r^*$  => Raio crítico.
- $t_o$  => Tempo de homogeneização.
- $v$  => Volume do embrião/núcleo.

- A => Energia livre de Helmholtz.
- $A_{LN}$  => Area interfacial entre o líquido e o núcleo.
- $A_{NS}$  => Area interfacial entre o núcleo e o substrato.
- E => Energia interna.
- $E_r$  => Energia Interna média dos reagentes.
- F => Energia livre de Gibbs.
- H => Entalpia.
- I => Taxa de nucleação.
- $I_0$  => Fator pre-exponencial para a taxa de nucleação.
- K => Kelvin.
- $L_v$  => Calor latente
- $N^*$  => Número de embriões de tamanho crítico.
- P => Pressão.
- R => Raio basal da calota esférica.
- S => Entropia.
- $S_s$  => superfície do embrião/núcleo.
- $\dot{T}$  => Taxa de resfriamento.
- T => Temperatura absoluta.

- $T_E$  => Temperatura de equilíbrio do banho.
- $T_m$  => Temperatura de fusão
- $T_n$  => Temperatura de nucleação.
- $T_v$  => Temperatura de transição vítrea.
- $w$  => Trabalho.
- $V$  => Volume.
- $V'$  => Volume de um átomo.
- $V_e$  => Volume da calota esférica.
- $\Delta E$  => Variação de energia interna.
- $\Delta T$  => Superesfriamento absoluto.
- $\Delta G$  => Variação de energia livre.
- $\Delta g_v$  => Variação de energia associada ao volume.
- $\Delta g_v$  => Variação de energia livre por unidade de volume.
- $\Delta G_s$  => Variação de energia livre referente a superfície.
- $\Delta G_m$  => Variação de energia livre devido a deformações.
- $\Delta G^*$  => Variação de energia livre crítica.
- $\Delta G_i$  => Variação de energia livre de interface.

$\Delta G_{\text{het}}$  => Variação de energia livre por unidade de volume para a nucleação heterogênea.

$\Delta G_{\text{het}}$  => Variação de energia livre para nucleação heterogênea.

$\Delta G_{\text{hom}}$  => Variação de energia livre para nucleação homogênea.

$\Delta T/T_M$  => Superesfriamento relativo.

$\sigma_{LN}$  => Tensão superficial entre o líquido e o núcleo.

$\sigma_{SL}$  => Tensão superficial entre o substrato e o líquido.

$\sigma_{NS}$  => Tensão superficial entre o núcleo e o substrato.

$\theta$  => Ângulo de molhamento.

$\eta$  => Viscosidade.

LISTA DE TABELAS

## LISTA DE TABELAS

TABELA	IDENTIFICAÇÃO	PÁG
2.1	Relação entre máximo superesfriamento, energia facial sólido-líquido e calor de fusão.	38
2.2	Influência de $\theta$ no nível de superesfriamento.	39
2.3	Valores de $\theta$ e $f(\theta)$	40
2.4	Equações características do processo de nucleação.	41
2.5	Propriedades e vantagens de solidificação rápida.	42
2.6	Aplicações de materiais solidificados rapidamente.	43
2.7	Limites máximos de superesfriamento.	44
2.8	Superesfriamento máximo para metais puros.	45
2.9	Superesfriamento máximo para ligas metálicas.	46
5.1	Resultados de superesfriamentos obtidos para o cobre puro.	89

LISTA DE FIGURAS

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA	IDENTIFICAÇÃO	PÁG.
2.1	Ilustração esquemática dos embriões de fase sólida, atômicamente ordenados, em meio à fase líquida, atômicamente desordenada /4/.	48
2.2	Ilustração da existência de "Clusters" que podem existir acima de $T_m$ . Abaixo de $T_m$ transformam em embriões instáveis com raio abaixo do crítico, ao atingirem o raio crítico são denominados núcleos /3/.	49
2.3	Curva típica de resfriamento, ou registro térmico da solidificação /4/.	50
2.4	Ilustração esquemática da barreira de energia, $\Delta E^*$ , a ser vencida para que se processe uma reação /3/.	51
2.5	Curva de variação de energia livre em função do tamanho do embrião ou núcleo de fase sólida /4,10/.	52
2.6	Energia livre de um embrião em função de seu raio.	53
2.7	Variação de $r^*$ e $\Delta G^*$ com a temperatura, baseada em suas respectivas equações /3/.	54
2.8	Representação esquemática da dependência da taxa de nucleação com a temperatura.	55
2.9	Formação de um núcleo heterogêneo sobre o substrato, mostrando o ângulo de molhamento e as tensões superficiais envolvidas.	56



2.10	Ilustração esquemática de casos limite de molhamento entre o substrato e o metal na nucleação heterogênea.	57
2.11	Dependência da entalpia e calor específico com a temperatura.	58
2.12	Mudanças de volume de um líquido durante a cristalização ou transição para um vidro em temperaturas próximas a $T_m$ .	59
2.13	Comportamento da viscosidade e temperatura correspondente a cristalização e vitrificação.	60
2.14	Taxa de nucleação em função da temperatura e curva TTT.	61
2.15	Espectro de nucleação heterogênea apresentado por P. R. Sahn.	62
2.16	Ilustração da variação de estruturas com o superesfriamento imposto.	63
2.17	Técnicas de extração rápida de calor.	64
2.18	Exemplos de extração rápida de calor por resfriamento em coquilha.	65
2.19	Exemplos de resfriamento rápido por atomização.	66
2.20	Exemplos de resfriamento rápido por fusão superficial.	67
2.21	Técnicas de superesfriamento por eliminação de heterogeneidades.	68
2.22	Ilustração esquemática da técnica de separação volumétrica.	69

2.23	Ilustração da fusão em presença de fluxo.	70
4.1	Foto ilustrativa do sistema de fixação do conjunto cadinho-carga.	81
4.2	Foto das instalações usadas nos experimentos: forno, controladores e carretel refratário.	82
4.3	Representação esquemática do sistema de registro e controle de temperatura.	83
5.1	Curvas de superesfriamento X número de ciclos para amostras ensaiadas.	91
5.2	Diagrama T x t obtido a partir do monitoramento dos ciclos de aquecimento/resfriamento, denotando o fenômeno de nucleação (recallescência) relativo a amostra 1.	92
5.3	Ilustração da absorção de impurezas (óxido cuproso) da amostra metálica pelo fluxo. 100 x	93
5.4	Fotomicrografia de imperfeição na amostra de cobre vírgem.	94
5.5	Fotomicrografia denotando inclusão de óxido cuproso.	95
5.6	Fotomicrografia denotando microestrutura deformada do cobre vírgem.	96
5.7	Fotomicrografia da estrutura apresentada para o superesfriamento de 20% (747 grãos por mm <sup>2</sup> ).	97
5.8	Fotomicrografia da estrutura apresentada para o superesfriamento de 18% (460 grãos por mm <sup>2</sup> ).	98
5.9	Fotomicrografia da estrutura apresentada para o superesfriamento de 17% (363 grãos por mm <sup>2</sup> ).	99

INDICE

ÍNDICE	PÁG.
CAPÍTULO 1 - Introdução/Objetivos	01
Introdução	02
Objetivos	02
CAPÍTULO 2 - Revisão Bibliográfica	04
2.1 - Teoria de Nucleação	05
2.1.1 - O Mecanismo de Mudança de Fase	05
2.1.2 - Condições de Nucleação	06
- Probabilidade de Ocorrência	
- Energia Livre de Gibbs e Energia Livre de Helmholtz	
- Energia Livre na Transformação Líquido-Sólido	
2.1.3 - Nucleação Homogênea	11
- Embrião e Núcleo	
- Energia Livre $G$	
- Raio Crítico	
- Taxa de Nucleação	
2.1.4 - Nucleação Heterogênea	20
- Energia Livre	
- Raio Crítico e Variação Crítica de Energia Livre	
- Taxa de Nucleação	

2.2 - Superesfriamento de Materiais Metálicos no Processo de Solidificação	29
2.2.1 - Introdução	29
2.2.2 - Superesfriamento	30
2.2.3 - Técnicas de Superesfriamento por Extração Rápida de Calor	33
a - Resfriamento em Coquilha	
b - Atomização	
c - Fusão Superficial	
2.2.4 - Técnicas de Superesfriamento por Eliminação de Sítios Cata- líticos de Nucleação Heterogê- nea	34
a - Separação Volumétrica	
b - Equilíbrio em Zona Pastosa	
c - Aplicação Rápida de Pressão	
d - Levitação	
e - Fusão em Presença do Fluxo	
TABELAS DO CAPÍTULO 2	37
FIGURAS DO CAPÍTULO 2	47
CAPÍTULO 3 - A Técnica de Fusão em Presença de Fluxo	71
3.1 - Generalidades	72

3.2 - Variações nos Experimentos	72
- A Atmosfera	
- O Cadinho	
- O Sistema de Aquecimento	
- O Registro de Temperatura	
- O Carregamento	
3.3 - Fatores que Influenciam o Nível de Superesfriamento	73
3.3.1 - Taxa de Aquecimento	73
3.3.2 - Taxa de Resfriamento	73
3.3.3 - Característica do Fluxo	74
3.3.4 - Superaquecimento	74
3.3.5 - Tempo de Homogenização	75
3.3.6 - Número de Ciclos Fusão/Solidação	75
3.3.7 - Volume da Amostra	75
CAPÍTULO 4 - Materiais e Métodos	76
4.1 - Materiais	77
4.2 - Métodos	77
4.2.1 - Preparação das Amostras	77

4.2.2 - Fusão e Resfriamento	78
4.2.3 - Registro de Temperatura	78
4.2.4 - Análise Metalográfica	79
FIGURAS DO CAPÍTULO 4	80
CAPÍTULO 5 - Resultados e Discussões	84
5.1 - Superesfriamento	85
5.2 - Análise Metalográfica	87
TABELAS DO CAPÍTULO 5	88
FIGURAS DO CAPÍTULO 5	90
CAPÍTULO 6 - Conclusões	100
CAPÍTULO 7 - Sugestões para Trabalhos Futuros	102
CAPÍTULO 8 - Referências Bibliográficas	104

R E S U M O



## R E S U M O

Este trabalho apresenta um estudo em superesfriamento de cobre puro pelo método de eliminação de sítios catalíticos de nucleação heterogênea pela técnica de fusão em presença de vidro comercial como fluxo.

As amostras envolvidas pelo fluxo foram acondicionadas em cadinho de quartzo e submetidas a ciclos de aquecimento e resfriamento em forno com aquecimento resistivo com taxas de 60 K/min e 10 K/min respectivamente. Um superaquecimento de 40 K foi utilizado. O controle e registro de temperatura foram realizados com um termopar de 1 mm localizado no fundo do cadinho e registradores digital e potenciométrico X-t. O grau de superesfriamento foi medido pela detecção da recalescência da amostra na solidificação. Altos níveis de superesfriamento foram obtidos, sendo que o máximo alcançado neste trabalho foi ( $\Delta T = 271$  K), superior aos reportados pela literatura. O nível de superesfriamento alcançado aumentou com o aumento do número de ciclos aquecimento/resfriamento. Análises metalográficas indicam homogeneidade e refino de grão da estrutura das amostras com alto grau de superesfriamento. Isto demonstra a viabilidade da técnica aqui aplicada como método de eliminação de sítios catalíticos de nucleação heterogênea e a eficiência do processo de imposição de altos graus de superesfriamento para a obtenção de estruturas refinadas e homogêneas.

ABSTRACT

## ABSTRACT

This work reports a study on the undercoolability of pure copper by elimination of catalytic sites for heterogeneous nucleation. The technique of encasing the metal by slag during melting was used. Metal and slag were filled into a quartz crucible and submitted to the so-called cycling, i. e. repeating the cycle superheating-cooling. The heating and cooling rates were 60 K/min and 10 K/min respectively, and a superheating of 40 K was used. The temperature was monitored by a thermocouple on the crucible bottom and by a digital and X-t registers. The undercooling level was measured by the recalescence on the sample. High levels of undercooling were obtained and the maximum value ( $\Delta T = 271$  K) is greater than that reported in the literature. The undercoolability was improved by the number of cycles. Metallographic analysis shows that a homogeneous and refined structure was obtained. These results show that it is feasible to improve the undercoolability by elimination of heterogeneities and also shows the efficiency of this technique to the formation of homogeneous and refined structures.

CAPÍTULO - 1

INTRODUÇÃO/OBJETIVOS

## 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

### 1.1 - INTRODUÇÃO

A solidificação dos metais é há muito estudada com o objetivo de produzir estruturas de melhor qualidade, com melhores propriedades mecânicas, eletromagnéticas e químicas. Destes estudos, sabe-se que a mudança de fase ocorre por um processo de nucleação e crescimento. Para que haja nucleação, faz-se necessário que o metal líquido esfrie a temperaturas inferiores à temperatura de fusão, isto é, que ocorra um superesfriamento. Quanto maior o grau de superesfriamento, maior será a taxa de nucleação, conseqüentemente, podendo haver através da introdução de altos graus de superesfriamento, a ocorrência de estruturas de grande interesse tecnológico, tais como estruturas refinadas, metaestáveis ou até amorfas.

A nucleação pode ocorrer heterogeneamente e homogeneamente. A nucleação heterogênea, tem ingerência de substratos, que favorecem à ocorrência de nucleação pela minimização da barreira energética, fazendo com que o superesfriamento requerido seja menor.

Existem dois princípios que conduzem a elevados graus de superesfriamento: a extração rápida de calor e a eliminação dos sítios catalíticos para nucleação heterogênea. As técnicas de extração rápida de calor (algumas já consolidadas e aplicadas industrialmente) necessitam de equipamentos sofisticados para proporcionar taxas de resfriamento de ordem de  $10^4$  K/s, que além de onerar o processo, limitam também o volume do metal superesfriado. As técnicas de eliminação de sítios catalíticos, para nucleação heterogênea não apresentam limites críticos de volume, existindo, atualmente, grande interesse para sua aplicação tecnológica.

A fusão em presença de fluxo, é uma técnica de eliminação de sítios catalíticos de nucleação heterogênea que vem sendo estudada desde os anos 50, tendo porém recentemente despertado grande interesse devido ao desenvolvimento na área de solidificação rápida de metais. Esta técnica, de baixo custo, pode viabilizar altos valores de superesfriamento em grandes volumes de metais.

### 1.2 - Objetivos:

O presente trabalho, objetiva a verificação da

eficiência do "método de eliminação de sítios catalíticos de nucleação heterogênea por fusão em presença de fluxo" para alcançar altos níveis de superesfriamento do cobre. Para tanto, técnicas para a execução destes experimentos serão desenvolvidas onde a influência do número de ciclos de aquecimento/resfriamento será estudada. Análise metalográfica das amostras superesfriadas, será realizada visando a verificação da granulometria e a homogeneidade da estrutura solidificada.

CAPÍTULO - 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 2 - Revisão Bibliográfica.

### 2.1 - Teoria de Nucleação.

#### 2.1.1 - O mecanismo de mudança de fase (Nucleação).

As fases, que são corpos macroscopicamente homogêneos da matéria /1/ ou partes fisicamente homogêneas de um sistema material /2/, podem sofrer transformações sob a influência de condições ambientais, sempre procurando passar para uma condição mais estável. O aparecimento de uma nova fase, inicia-se pela formação de pequenas partículas que, quando se estabilizam passam para uma segunda etapa denominada de crescimento, até que toda a transformação seja completada. Embora a substituição de uma fase menos estável ou instável por outra mais estável seja acompanhada por um decréscimo na energia livre do sistema, o surgimento de uma superfície de separação entre a fase antiga e a nova acarreta um aumento na mesma. Outros fatores tais como desajustes atômicos na superfície, rupturas de ligações e deformações plásticas e elásticas também contribuem para o aumento da energia livre do sistema /3/.

Tratando-se do caso particular de um processo de solidificação (transformação líquido - sólido), as partículas da fase sólida são pequenos aglomerados ordenados de átomos (figura 2.1) que, quando aparecem acima da temperatura de fusão,  $T_m$  são chamadas de "Cluster" e não têm condição de "sobrevivência" por ter o sistema uma energia livre elevada /4/. Em temperaturas inferiores a  $T_m$  estas partículas são denominadas de embriões (figura 2.2).

A estabilidade das primeiras partículas da nova fase depende da relação entre o aumento de energia livre do sistema devido à criação de uma interface fase sólida - fase líquida, proporcional à superfície da partícula, e o abaixamento da energia livre do sistema devido à ordenação atômica, proporcional ao volume da partícula. Deste balanço energético pode ser definido um tamanho crítico (raio crítico), abaixo do qual as partículas não sobrevivem havendo a desordenação dos átomos, e acima do qual sobrevivem e são chamados de núcleos /3, 4 e 5/. A energia livre do sistema é máxima quando a partícula atinge o tamanho crítico e é este valor de energia livre que constitui a barreira de energia no processo de nucleação.



Quando a nucleação ocorre "espontaneamente", sem a interferência ou contribuição energética de elementos ou agentes estranhos ao sistema líquido - sólido, é denominada nucleação homogênea. Usualmente a fase sólida surge em meio à fase líquida com a ingerência de elementos ou agentes estranhos ao sistema líquido - sólido tais como; partículas sólidas pré-existentes no banho líquido e paredes do recipiente que contém o líquido. Para este caso a nucleação é denominada heterogênea.

O aparecimento de embriões com raio crítico, iniciando-se assim o processo de solidificação, só ocorre quando há um superresfriamento  $\Delta T$ , que conduz a massa líquida a uma temperatura inferior a de fusão  $T_m$ . Com a nucleação, há liberação do calor latente de fusão e o sistema pode ser reaquecido à temperatura  $T_m$  (figura 2.3).

### 2.1.2 - Condições de Nucleação

#### - Probabilidade de Ocorrência

Para que haja nucleação homogênea ou heterogênea, faz-se necessário que se atinja determinadas condições energéticas. A probabilidade de se encontrar uma molécula, com uma variação de energia interna  $\Delta E$  acima da energia média em uma dada temperatura, é determinada pela "Relação de Boltzmann" /3,6,7/. Nesta relação a probabilidade de ocorrência é proporcional ao fator  $C^{-E/KT}$ , onde  $E$  é a energia interna dada em erg por molécula,  $k$  é a constante de Boltzmann ou constante molecular dos gases, dada em erg por molécula por Kelvin e  $T$  é a temperatura absoluta.

A velocidade da reação (nucleação), depende do número de espécimes reagentes envolvidas que possuem uma variação de energia interna  $\Delta E$  maior que a energia média dos reagentes,  $E_r$ , o que constitui uma barreira que é vencida pela força matriz da reação (figura 2.4).

#### - Energia Livre de Gibbs e Energia de Helmholtz

Com base no fato de que a energia livre é mínima no equilíbrio e que sempre há variação de energia livre para que ocorra uma transformação de fase, Helmholtz propôs a energia livre como sendo:

$$A = E - TS \quad (1)$$

onde:

A - Energia livre de Helmholtz

E - Energia interna ( $E = q - w$ ) (2)

S - Entropia

q - Calor

w - Trabalho

Derivando-se A em função de T, tem-se:

$$dA = dE - TdS - SdT \quad (3)$$

da primeira lei da termodinamica tem-se que:

$$dE = dq - dw \quad (4)$$

e da definição de entropia,

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T} \quad (5)$$

onde  $dq_{rev}$  é a variação de calor para uma reação reversível, tem-se:

$$dA = dq - dw - T \frac{dq_{rev}}{T} - SdT, \text{ ou} \quad (6)$$

$$dA = dq - dq_{rev} - dw - SdT \quad (7)$$

Helmholtz, trabalhou para uma condição onde a temperatura fosse constante e não houvesse trabalho,  $dw = 0$  e  $SdT = 0$ , o que resulta:

$$[dA]_{w,T} = dq - dq_{rev} \quad (8)$$

onde  $[dA]_{w,T}$  é a variação de energia livre de Helmholtz para temperatura constante e para a inexistência de trabalho. Do "Teorema de Clausius" - Segunda lei da termodinâmica:  $dq \leq dq_{rev}$  e com isto

$$[dA]_{w,T} \leq 0 \quad (9)$$

Onde a igualdade é aplicada ao equilíbrio e a desigualdade a mudança espontânea /3/. A energia livre de Helmholtz diminui em todas as transformações naturais, sendo mínima no equilíbrio.

Analisando-se as suposições de Helmholtz, verifica-se que o fato de manter a temperatura constante é viável, porém evitar a existência de trabalho é praticamente impossível. Procurando contornar este impasse, Gibbs propoz o emprego da entalpia  $H$  em substituição à energia interna  $E$ , apresentando:

$$F = H - TS \quad (10)$$

sendo:  $F$  - Energia livre de Gibbs e

$H$  - Entalpia

Da "primeira lei da termodinâmica",

$$H = E + PV \quad (11)$$

onde  $P$  é a pressão e  $V$  é o volume, tendo-se então:

$$F = E + PV - TS \quad (12)$$

derivando-se fica:

$$dF = dE + PdV + VdP - TdS - SdT \quad (13)$$

se apenas a atmosfera realizar trabalho sobre o sistema:

$$PdV = dw \quad (14)$$

sendo  $w$  o trabalho. E como já foi visto que  $dE = dq - dw$  e  $dS = dq_{rev}/T$ , substituindo-se estes valores em (13), temos:

$$dF = dq - dw + dw + VdP - (T dq_{rev}/T) - SdT \quad \text{ou}$$

$$dF = dq + Vdp - dq_{rev} - SdT \quad (15)$$

admitindo-se a pressão e a temperatura constante fica:

$$[dF]_{P,T} = dq - dq_{rev} \quad (16)$$

por Clausius:

$$[dF]_{P,T} \leq 0 \quad (17)$$

sendo  $[dF]_{P,T}$  a variação da energia livre segundo Gibbs, considerando-se a pressão e a temperatura constantes.

Como pode ser verificado, com a pressão e temperatura constantes a energia livre de Gibbs torna-se mínima, o que se adequa perfeitamente aos casos de solidificação e outras transformações onde há a influência de movimento atômico, campos elétricos, magnéticos, vibrações e outros fatores que gerem trabalho e não possa ser desprezado.

Verifica-se que além da temperatura e da energia interna, a variação de entropia e de entalpia são fatores influentes na cinética de uma reação, principalmente quando envolve um grande número de átomos como, é o caso da nucleação.

Conforme mostrado na (figura 2.4), existe uma barreira de energia a ser vencida numa mudança de fase e, quanto menor for esta barreira maior será a velocidade de reação. Um catalizador oferece um caminho alternativo de reação que possui uma barreira de entalpia de ativação mais baixa, requerendo uma força motriz de menor valor. Usualmente, é a superfície do catalizador que desempenha este papel. Um catalizador oferece uma superfície adequada como lugar de baixa energia de ativação para que ocorra uma reação química, sendo a condição de nucleação heterogênea mais favorável de que a condição de nucleação homogênea /4/.

#### - Energia livre na transformação líquido-sólido

Um fator de muita importância ou o mais importante na análise da nucleação é a variação de energia livre  $\Delta G$  do sistema, o que tem a contribuição da variação de energia de volume  $\Delta G_V$ , da variação de energia da superfície  $\Delta G_S$  e da variação de energia devido a deformações  $\Delta G_M$  /1/. Como a variação de energia do volume torna-se negativa para temperaturas inferiores à temperatura de fusão  $T_m$  /4 e 7/, tem-se

$$\Delta G = - \Delta G_V + \Delta G_S + \Delta G_M \quad (18)$$

Como trata-se da transformação líquido - sólido, onde não há deformação, a energia livre do sistema torna-se

$$\Delta G = - \Delta G_V + \Delta G_S \quad (19)$$

### 2.1.3 - Nucleação Homogênea

#### - Embrião e Núcleo

Supondo-se que apareça uma micro região de uma nova fase estável em meio à uma fase instável, termodinamicamente deve-se esperar um decréscimo de energia por unidade de volume  $\Delta G_v$ , o que pode indicar uma condição de estabilidade da micro região. A região que surge está limitada por uma superfície que tem associada a ela uma energia  $\Delta G_s$  que sempre tende a crescer, levando a uma provável condição de instabilidade. Das micro regiões que surgem, mesmo abaixo de  $T_m$ , nem todas têm condição de sobreviver, pois como estas são pequenas a razão superfície/volume pode ser desfavorável (grande). Podem haver ainda variações de volume na transformação que causam regiões podem apresentar campos de tensão com um novo aumento de energia livre  $\Delta G$ . Podem ocorrer também variações de forma e de empacotamento. Esses fatores que podem levar ao desaparecimento dessas micro regiões /8/.

Os embriões e núcleos surgem estatisticamente e, em condições favoráveis apresentam a forma esférica, sendo esta forma que permite uma relação área/volume mais favorável (menor). Pode-se então associar aos embriões um raio médio  $r$ .

Com base na forma esférica, pode-se prever que o menor número de átomos possível em um embrião seria 13 (treze), havendo incrementos sempre em torno da forma esférica. Caso não haja o alinhamento em torno desta geometria, haveria uma forte tendência à desestabilidade, levando-se a crer em uma sequência matemática como norma de formação. Para a transformação gás/líquido os embriões/núcleos podem ser constituídos de dezenas de átomos /9/, enquanto que para a transformações líquido/sólido, os embriões são constituídos de centenas de átomos /4,5,6/. O volume e conseqüentemente o raio médio  $r$  de um núcleo não depende apenas do número de átomos, dependendo também da temperatura e conseqüentemente da energia livre /9/.

#### - Energia livre $G$

Admitindo-se a forma esférica, a energia livre pode ser expressa como /5,6,7/:

$$\Delta G = V \cdot \Delta g_V + S \sigma_{LN} \quad (20)$$

onde:  $V \Rightarrow$  é o volume do embrião ou núcleo

$S \Rightarrow$  é a superfície

$\Delta g_V \Rightarrow$  é a energia associada à ordenação atômica

$\sigma_{LN} \Rightarrow$  é a tensão superficial entre a fase líquida e a sólida ou líquida e núcleo.

B. Chalmers /7/ apresenta  $\Delta G$  como:

$$\Delta G = - \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta g_V + 4 \pi r^2 \sigma_{LN}$$

$$\Delta G = 4 \pi r^2 \left( - \frac{1}{3} r \Delta g_V + \sigma_{LN} \right) \quad (21)$$

A variação de energia livre referente ao volume pode ser expressa conforme apresentado por B. Chalmers /7/ como sendo:

$$\Delta g_V = L_V \frac{\Delta T}{T_m} \quad (22)$$

onde -  $L_V \Rightarrow$  Calor latente

$\Delta T \Rightarrow$  Superesfriamento e

$T_m \Rightarrow$  Temperatura de fusão

ou conforme apresentado por M. C. Flemings /6/

$$\Delta g_v = \Delta H \frac{\Delta T}{T_m} \quad (22a)$$

Já que na ocasião da nucleação o calor latente é igual a variação de entalpia.

Se a variação de energia livre depende da variação da energia devido a ordenação atômica decrescente, e da superfície, crescente. Com a ocorrência de condições favoráveis e desfavoráveis, então haverá um tamanho crítico, de raio crítico  $r^*$ , a partir do qual haverá condição de estabilidade (nucleação e crescimento). A este raio deve corresponder uma variação crítica de energia livre  $\Delta G^*$  (figura 2.5).

Os embriões que surgem com raio inferior ao crítico ao crescerem, aumentam sua energia livre  $\Delta G$  e adquirem condição de instabilidade, enquanto que aqueles com raio igual ou superior ao crítico, ao crescerem diminuem sua energia livre, entrando em condições de estabilidade.

Para que haja a ocorrência de nucleação homogênea (ocorrência de  $r^*$  e  $\Delta G^*$ ) se faz necessário um superesfriamento crítico, pois como mostrado na figura 2.6.a: para temperaturas superiores a  $T_m$ ,  $\Delta G_s$  e  $\Delta G_v$  são crescentes, sempre levando ao aumento da energia livre do sistema. Para uma temperatura igual a  $T_m$ ,  $\Delta G_v$  será nula e  $\Delta G$  será igual a  $\Delta G_s$ , conduzindo também ao aumento contínuo da variação de energia livre do sistema  $\Delta G$  (figura 2.6b). Porém para temperaturas inferiores a  $T_m$ , a variação superficial de energia  $\Delta G_s$  é crescente enquanto que a variação de energia do volume  $G_v$  é decrescente e negativa (figura 2.6c). Nestas condições  $G$  cresce, alcança um valor máximo e decrescendo após. A este valor máximo de  $\Delta G$  chamamos variação de energia livre crítica ( $\Delta G^*$ ).

#### - Raio Crítico

O raio crítico pode ser determinado pela tangente ao ponto crítico de curva da figura 2.5, ou seja, derivando-se  $\Delta G$  (equação 21) em função de  $r$  e igualando a zero:



$$\Delta G = 4 \pi r^{*2} \left( - \frac{1}{3} r \Delta g_v + \sigma_{LN} \right)$$

$$\frac{\partial (\Delta G)}{\partial r} = 8 \pi r^{*2} \left( - \frac{1}{3} r^{*2} \Delta g_v + \sigma_{LN} \right) + 4 \pi r^{*2} \left( - \frac{1}{3} \Delta g_v \right) = 0 \quad (23)$$

dividindo-se por  $4 \pi r^{*2}$ , resulta:

$$\frac{\partial (\Delta G)}{\partial r} = - \frac{2}{3} r^{*2} \Delta g_v + 2 \sigma_{LN} - \frac{1}{3} r^{*2} \Delta g_v = 0 \quad (24)$$

$$\frac{\partial (\Delta G)}{\partial r} = -r^{*2} \Delta g_v + 2 \sigma_{LN} = 0 \quad , \text{ donde}$$

$$\boxed{r^{*2} = 2 \sigma_{LN} / \Delta g_v} \quad (25)$$

ou

$$\boxed{r^{*2} = 2 \sigma_{LN} T_m / \Delta T L_v}$$

- Energia Livre Crítica

A variação de energia livre crítica é determinada pela aplicação da equação (25) na equação (21):

$$\Delta G = 4 \pi r^2 \left( - \frac{1}{3} r \Delta g_v + \sigma_{LN} \right), \quad \text{de (21):}$$

$$\Delta G^* = 4 \pi r^{*2} \left[ - \frac{1}{3} (2 \sigma_{LN} / \Delta g_v) \Delta g_v + \sigma_{LN} \right]$$

$$\Delta G^* = 4 \pi r^{*2} \left( - \frac{2}{3} + 1 \right) \sigma_{LN}$$

$$\Delta G^* = \frac{4}{3} \pi r^{*2} \sigma_{LN} \quad (26)$$

Substituindo-se o valor de  $r^*$ , tem-se:

$$\Delta G^* = \frac{16}{3} \pi \sigma_{LN}^2 / \Delta g_v^2 \quad (27)$$

ou

$$\Delta G^* = \frac{16}{3} \frac{\pi \sigma L N^2 T_m^2}{L V^2 \Delta T^2} \quad (27.a)$$

Pela análise de  $r^*$  e  $\Delta G^*$  pode-se verificar que estes valores são inversamente proporcionais ao superesfriamento  $\Delta T$ , levando-nos a concluir que: quanto maior o superesfriamento menores serão o raio e a variação crítica de energia livre necessária para que ocorra a nucleação. Em outras palavras, quanto maior o superesfriamento menor será a força motriz necessária para que ocorra a nucleação homogênea.

A nucleação homogênea é muito mais favorável para metais puros de que para ligas porém, nas ligas monofásicas pode ocorrer nucleação homogênea nas mesmas condições observadas para os metais puros /3/.

A relação entre o raio e a variação crítica de energia com o superesfriamento (figura 2.7), mostra que para pequenos superesfriamentos a influência é pequena, porém, existem níveis de superesfriamento,  $\Delta T$ , para os quais  $r^*$  e  $\Delta G^*$  caem vertiginosamente /7/.

D. Turnbull e colaboradores, em 1950 - 1953, trabalhando com uma série de metais puros chegou a níveis de superesfriamento de 18 a 20% ( $\Delta T/T_m = 0,18$  a  $0,2$ ) /4,6,7,10,11/ e, conduzindo a um raio crítico da ordem de  $10^{-7}$  cm ou  $10^4$  Å, o que leva a um núcleo esférico ordenado com cerca de 200 a 300 átomos /4/. Os valores encontrados por D. Turnbull e colaboradores /6/, são mostrados na tabela 2.1. Com o desenvolvimento de novos métodos de extração rápida de calor e de eliminação de pontos de nucleação heterogênea, maiores valores de superesfriamento foram medidos experimentalmente.

Os valores obtidos por D. Turnbull, foram admitidos classicamente como dados de máximo superesfriamento, sendo usados para determinação da taxa de nucleação. Mais recentemente J. H. Perepesko /12/, usando método mais preciso de eliminação de sítios de nucleação heterogênea, obteve superesfriamentos mais elevados, mostrando que nos primeiros experimentos havia a presença de nucleação heterogênea. As pesquisas também se estendem às ligas /11/, atingindo-se valores também superiores a média de 18%.

### - Taxa de Nucleação

Supondo-se um embrião esférico de raio  $r$ , o número de átomos de volume  $V'$  envolvidos pode ser dado por /5/:

$$n_a \cong \frac{\text{Volume da esfera (embrião)}}{\text{Volume de um átomo}}$$

$$n_a \cong \frac{4\pi r^3}{3 V'} \quad (28)$$

O número crítico de átomos  $n_a^*$ , é o número de átomos para o raio crítico  $r_c$ , para determiná-lo basta substituir (25) em (28) e temos:

$$n_a^* = \frac{4\pi}{3 V'} (2\sigma_{LN}/\Delta g_V)^3 \quad (29)$$

$$n_a^* = 32\pi\sigma_{LN}^3/3 V' \Delta g_V^3 \quad \text{ou}$$

$$n_a^* = \frac{32\pi}{3V'} (\sigma_{LN}/\Delta g_V)^3 \quad (29.a)$$

O número de embriões de tamanho crítico  $N^*$  é dado em função da energia livre, temperatura e número de agrupamentos  $n_a$  /3,5,6,9/:

$$N^* = n_0 \exp(-\Delta G^*/kT), \quad (30)$$

Um dado de muita importância no estudo do fenômeno de nucleação é a frequência, intensidade ou taxa de nucleação  $I$ . Este parâmetro indica a quantidade de núcleos que aparece por unidade de volume do metal líquido na unidade de tempo ( $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ ).

A taxa de nucleação é necessariamente proporcional ao número de embriões de tamanho crítico  $N^*$ . Por outro lado estes embriões (agrupamentos) apresentam um número de adesões (acréscimo de átomos) necessárias ao seu crescimento, que quando crítico, leva a um decréscimo de energia livre. Sendo  $dn/dt$  a taxa de incorporações de novos átomos ao núcleo (taxa de adsorção), a taxa de nucleação é dada por /13,14/:

$$I = N^* \frac{dn}{dt} \quad \text{ou} \quad (31)$$

$$I = I_0 \exp[-(\Delta G^* + \Delta G_a)/kT] \quad (32)$$

onde  $I_0$  é um fator pré-exponencial e  $\Delta G_a$  é a variação de energia livre de ativação para a transferência de átomos do líquido para o sólido. Onde  $I_0$  é dado por:

$$I_0 = n^*(\sigma_{LN} (a/9 \pi kT)^{1/2} n (kT/h), \quad (33)$$

sendo:

$a$  => um fator de forma do átomo

$n^*$  => e o número de átomos na superfície do núcleo.

$n$  => o número de átomos por unidade de volume do líquido.

Porém, pelas suposição que são feitas, esta apresentação da taxa de nucleação se adequa melhor para o caso da transformação vapor-líquido /7/.

Para nucleação no fenômeno de solidificação, o mais adequado é indicar a taxa de nucleação como /7,13,15/:

$$I = (nkT_n/h) [\exp(-\Delta G_a/kT_n)] \exp\left(-\frac{16\pi\sigma_L n^2 T_e^3}{3L_v^2 (\Delta T)^2 kT_n}\right)$$

$$I = (nkT_n/h) \exp [(-\Delta G_a - \Delta G^*)/kT_n] \quad (34)$$

onde:

$h$  => é a constante de Plank

$T_e$  => a temperatura de equilíbrio e

$T_n$  => a temperatura de nucleação.

O comportamento da taxa de nucleação é mostrado na figura 2.8, onde verifica-se que para temperaturas inferiores a  $T_m$  há um acréscimo do número de núcleos com uma redução na mobilidade atômica (taxa de difusão), o que indica uma temperatura ótima onde a nucleação é máxima e abaixo dela a difusão é tão pequena que provoca redução no valor de  $I/14/$ .

## 2.1.4 - Nucleação Heterogênea

### - Substrato e ângulo de molhamento

Nos casos mais reais de solidificação, há a interferência de vários agentes, tais como paredes do molde; precipitados e impurezas entre outros, que funcionam como substratos para a reação de solidificação, atuando no sentido de diminuir as exigências energéticas (força motriz) da reação. Porém, estes substratos não agem todos com a mesma eficiência, sendo que sua ação depende da afinidade físico-química que têm com o líquido. Esta afinidade físico-química é definida como molhamento, sendo que, quanto maior o molhamento mais eficiente será o substrato, ou seja, a nucleação pode ocorrer com uma força motriz menor e conseqüentemente com um raio crítico menor. O caso limite de eficiência é quando a nucleação passa a ocorrer quase sem superesfriamento ou com superesfriamento mínimo.

Na nucleação heterogênea ocorre uma interferência na energia de superfície - tensão superficial e, conseqüentemente, na sobrevivência do embrião/núcleo. Desta forma a superfície do substrato atuando como agente diminuidor desta tensão superficial e, o embrião aproveitando a energia de superfície disponível surge na superfície do substrato como uma calota esférica. A eficiência do substrato é verificada pelo ângulo de molhamento  $\theta$  existente entre o embrião e o substrato (figura 2.9).

A existência do embrião na superfície do substrato gera três tipos de tensão:

- a -  $\sigma_{SL}$  é a tensão interfacial entre o substrato e o líquido.
- b -  $\sigma_{NS}$  é a tensão interfacial entre o núcleo e o substrato, e
- c -  $\sigma_{LN}$  que é a tensão interfacial entre o líquido e o núcleo.

Havendo equilíbrio entre estas tensões superficiais, pode-se escrever:

$$\Sigma F_x = 0$$

$$\sigma_{NS} + \sigma_{LN} \cos\theta - \sigma_{LS} = 0 \quad (35)$$

$$\sigma_{LN} \cos\theta = \sigma_{LS} - \sigma_{NS}, \text{ ou}$$

$$\cos\theta = (\sigma_{LS} - \sigma_{NS}) / \sigma_{LN}, \text{ ou ainda}$$

$$\theta = \arccos (\sigma_{LS} - \sigma_{NS} / \sigma_{LN}) \quad (36)$$

Os limites do molhamento ou da eficiência do substrato são:  $\theta = 0^\circ$  para molhamento total e  $\theta = 180^\circ$  para molhamento nulo (figura 2.10).

Como pode-se verificar o ângulo de molhamento  $\theta$  é uma função apenas das tensões superficiais, o que significa que apesar do tamanho das partículas o ângulo de molhamento continua o mesmo, significando que quando o embrião cresce sua forma continua invariante como uma calota esférica /1/.

A tabela 2.2, mostra a influência do ângulo de molhamento no superesfriamento onde  $\Delta T$  é determinado para uma taxa de nucleação fixa de  $I = 1/\text{cm}^3\text{s}$ , ficando apenas como função de  $\theta$ . Verifica-se que quanto menor for o ângulo de molhamento  $\theta$ , menor será o superesfriamento  $\Delta T$ , requerido para a mesma taxa de nucleação /5/.

### - Energia Livre

Como na nucleação homogênea, a variação de energia livre do sistema na nucleação heterogênea é dada pela equação (19), só que agora trata-se de um embrião em forma de calota esférica tendo como base o substrato, e com esta consideração  $\Delta G_s$  passa a ser chamada de energia livre de interface, agora denominada por  $\Delta G_i$ , /5/, sendo:



$$\Delta G_i = (A_{LN} \sigma_{LN} + A_{NS} \sigma_{NS}) - A_{NS} \cdot \sigma_{LS} \quad (37)$$

$$\Delta G_i = A_{LN} \sigma_{LN} + \pi R^2 (\sigma_{NS} - \sigma_{LS})$$

pela figura 2.9,  $R = r \text{ Sen} \theta$  e  $\sigma_{LN} \text{ Cos} \theta = \sigma_{LS} - \sigma_{NS}$ , então tem-se

$$\Delta G_i = A_{LN} \sigma_{LN} - \pi (r \text{ Sen} \theta)^2 \cdot \sigma_{LN} \text{ Cos} \theta$$

$$\Delta G_i = \sigma_{LN} (A_{LN} - \pi r^2 \text{ Sen}^2 \theta \cdot \text{Cos} \theta) \quad (38)$$

como  $A_{LN} = 2 \pi r^2 (1 - \text{Cos} \theta)$ , temos:

$$\Delta G_i = \sigma_{LN} [2 \pi r^2 (1 - \text{Cos} \theta) - \pi r^2 \text{ Sen}^2 \theta \cdot \text{Cos} \theta] \quad (39)$$

$$= \pi r^2 \sigma_{LN} [2(1 - \text{Cos} \theta) - (1 - \text{Cos}^2 \theta) \text{Cos} \theta]$$

$$= \pi r^2 \sigma_{LN} [2 - 2 \text{Cos} \theta - \text{Cos} \theta - \text{Cos}^3 \theta]$$

$$\Delta G_i = \pi r^2 \sigma_{LN} (2 - 3 \text{Cos} \theta - \text{Cos}^3 \theta) \quad (40)$$

onde:

$A_{LN}$  - Área entre o líquido e o núcleo

$A_{NS}$  - Área entre o núcleo e o substrato

$R$  - Raio da base da calota esférica

$r$  - Raio da esfera

$\Delta G_i$  - ainda pode ser escrito como

$$\Delta G_1 = 4 \pi r^2 \sigma_{LN} \left( \frac{2 - 3 \cos\theta - \cos^3\theta}{4} \right) \quad (41)$$

que por sua vez equivale a  $\Delta G_B$  multiplicado por uma função de  $\theta$

$$\Delta G_1 = \Delta G_B \cdot \left( \frac{2 - 3 \cos\theta - \cos^3\theta}{4} \right) \quad (42)$$

A variação de energia livre de volume também é dada por  $\Delta G_V = V_c \Delta g_V$ , onde  $V_c$  é o volume da calota esférica, e é dado por:

$$V_c = \frac{\pi r^3}{3} (2 - 3 \cos\theta + \cos^3\theta), \quad (43)$$

ficando:

$$\Delta G_V = \frac{\pi r^3}{3} (2 - 3 \cos\theta + \cos^3\theta) \Delta g_V \quad (44)$$

que pode ser escrito:

$$\Delta G_V = \frac{4}{3} \pi r^2 \Delta g_V \left( \frac{2 - 3 \cos\theta + \cos^3\theta}{4} \right) \quad (45)$$

e como na energia livre de superfície, a energia livre de volume para nucleação heterogênea diferencia da energia de volume para nucleação homogênea apenas de um fator dependente de  $\theta$ , podendo-se escrever.

$$\Delta G_{\text{Uhet}} = \Delta G_{\text{Uhom}} \cdot \left( \frac{2 - 3 \cos\theta + \cos^3\theta}{4} \right) \quad (46)$$

A variação total de energia livre pode ser escrita como:

$$\Delta G = - \Delta G_{\text{Uhet}} + \Delta G_s, \text{ ou}$$

$$\Delta G = - \Delta G_{\text{Uhom}} \frac{(2 - 3 \cos\theta + \cos^3\theta)}{4} + \Delta G_s \frac{(2 - 3 \cos\theta + \cos^3\theta)}{4} \quad (47)$$

ou ainda

$$\Delta G = (- \Delta G_{\text{Uhom}} + \Delta G_{\text{shom}}) \frac{(2 - 3 \cos\theta + \cos^3\theta)}{4} \quad (48)$$

fazendo-se

$$\boxed{\frac{(2 - 3 \cos\theta + \cos^3\theta)}{4} = f(\theta)} \quad (49)$$

fica:

$$\boxed{\Delta G_{het} = \Delta G_{hom} \cdot f(\theta)} \quad (50)$$

ou

$$\Delta G_{het} = \left( -\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta g_v + 4 \pi r^2 \sigma_{LN} \right) f(\theta) \quad (50.a)$$

A tabela 2.3 apresenta os valores  $f(\theta)$  para  $\theta$  variando de 0 a  $180^\circ$ , mostrando valores quando há o molhamento completo, ou seja, não há barreira de nucleação, nucleação heterogênea e quando a barreira de nucleação é máxima para o caso de nucleação homogênea.

#### - Raio Crítico e Variação Crítica de Energia Livre

A determinação do raio crítico é semelhante ao caso da nucleação homogênea e como  $f(\theta)$  independe de  $r$ , temos:

$$\frac{\partial (\Delta G_{het})}{\partial r} = \frac{\partial (\Delta G_{hom} f(\theta))}{\partial r} \quad (51)$$

ou

$$= \frac{\partial (\Delta G_{hom})}{\partial r} + \frac{\partial f(\theta)}{\partial r} = 0 \quad (51.a)$$

como  $f(\theta)$  independe de  $r$ ,  $\frac{\partial(f(\theta))}{\partial r} = 0$

$$\frac{\partial(\Delta G_{het})}{\partial r} = \frac{\partial(\Delta G_{hom})}{\partial r} \quad (52)$$

o que leva a afirmação de que

$$r_{het}^* = r_{hom}^* = \frac{2 \sigma_{LN} \cdot T_m}{\Delta T L_v} \quad (53)$$

ou

$$r_{het}^* = 2 \sigma_{LN} / \Delta g_v \quad (54)$$

Aplicando-se os valores do raio crítico na equação da energia livre tem-se a energia livre crítica, e pela afirmação da equação (50), tem-se:

$$\Delta G_{het}^* = \Delta G_{hom}^* \cdot f(\theta) \quad (55)$$

ou

$$\Delta G_{het}^* = \frac{16}{3} \frac{\pi \sigma_{LN}^2 T_m^2}{L_v^2 \Delta T^2} \cdot f(\theta) \quad (55.a)$$

Sendo o valor máximo de  $f(\theta) = 1$ , quando  $\theta = 180^\circ$ , pode-se ter que:

- O caso onde não ocorre molhamento,  $f(\theta)=1$ , ocorre nucleação homogênea e como os valores de  $f(\theta)$  são decrescentes, a nucleação heterogênea é sempre mais favorável de que a homogênea, pois para o mesmo raio crítico requer uma energia de ativação menor ou superesfriamento menor.

### - Taxa de Nucleação

O número de átomos para o raio crítico (tamanho crítico)  $n_{A^*}$ , no caso da nucleação heterogênea é encontrado aplicando-se a equação (54) na equação (28) que mostra  $n_{A^*}$  como sendo a razão entre o volume do embrião e o volume de um átomo:

$$n_{A^*} = \frac{\text{Volume da calota esférica (embrião)}}{\text{Volume de um átomo}}$$

$$n_{A^*} = (\pi r^3/3) (2 - 3 \cos\theta + \cos^3\theta) / V' \quad (56)$$

ou

$$n_{A^*} = \left( \frac{4\pi r^3}{3} \right) \left( \frac{2 - 3 \cos\theta + \cos^3\theta}{4} \right) / V' \quad (56.a)$$

ou ainda

$$\boxed{n_A^{*het} = n_A^{*hom} \cdot f(\theta)} \quad (57)$$

O número de embriões críticos pode ser encontrado substituindo-se a equação (55.a) na equação (30) encontrando-se

$$N_{het}^{*} = n_0 \exp(-\Delta G_{hom}^{*} \cdot f(\theta) / kT) \quad (58)$$

Como já era de se esperar, o ângulo de molhamento também influi na taxa de nucleação, isto é notado ao aplicar-se a equação (55.a) na equação (32).

$$I_{het} = I_0 \exp[-(\Delta G_{het}^{*} + \Delta G_a) / kT] \quad (59)$$

$$I_{het} = I_0 \exp[-(\Delta G_{hom}^{*} \cdot f(\theta) + \Delta G_a) / kT] \quad (59.a)$$

ou ainda

$$I_{het} = \frac{nkT}{h} [\exp(-\Delta G_a/kT_m)] \exp\left[-\frac{16\pi\sigma_L N^2 T_m^2}{3L^2(\Delta T)^2 kT_m}\right] f(\theta) \quad (60)$$

A tabela 2.4 mostra as equações características para o caso de nucleação homogênea e nucleação heterogênea.

## 2.2 - Superesfriamento de Materiais Metálicos no Processo de Solidificação.

### 2.2.1 - Introdução:

A procura de melhorias nas propriedades dos metais fundidos é uma constante, e as pesquisas encontram-se em plena evolução neste sentido. Granulometria grosseira e estrutura bruta de fusão não resultam em propriedades mecânicas boas. Para evitar a formação destas estruturas e proporcionar a formação de estruturas homogêneas ou granulometria fina, existem várias técnicas, quais sejam: o uso de inoculadores, agitação do metal semi-sólido e solidificação rápida (superesfriamento). A "inoculação", constitui-se na técnica de adicionar ao banho (metal líquido) substâncias (inoculantes) que venham a atuar como agentes indutores de nucleação, fazendo com que haja uma alta taxa de nucleação, ( I ). Isto gera uma estrutura fina em consequência da nucleação heterogênea induzida. A técnica de agitação do metal semi-sólido, constitui-se na quebra da estrutura dendrítica durante o intervalo de solidificação (fase pastosa). As pontas dos braços dendríticos quebrados atuam como núcleos (pontos de crescimento), resultando assim uma estrutura refinada /15/. Estas duas técnicas baseam-se no aumento do número de núcleos para o refino de grão.

A terceira técnica de obtenção de estrutura refinada e homogênea é através de solidificação rápida. Nesta técnica, a temperatura do banho é abaixada a níveis bem inferiores a  $T_m$  gerando, com este superesfriamento  $\Delta T$ , uma grande força motriz para nucleação. Consequentemente a solidificação se processa com taxas bastante elevadas. A solidificação rápida pode proporcionar a formação de estruturas bastante interessantes para aplicações tecnológicas, tais como granulação refinada e estruturas metaestáveis, e inclusive formação de estrutura amorfa (vítrea), onde o processo de nucleação e crescimento cristalino não ocorre. Esta última estrutura apresenta boas propriedades mecânicas e magnéticas e resistência a corrosão /16/.

As tabelas 2.5 e 2.6, apresentam, respectivamente, exemplos de propriedades e aplicações importantes para estruturas obtidas por solidificação rápida.



### 2.2.2 - Superesfriamento

Em um metal ou liga metálica no estado líquido acima da temperatura de fusão, o arranjo tridimensional dos átomos formando uma rede cristalina, isto é, a ordenação de longo alcance, não existe. Os átomos vibram em torno de posições, e estão constantemente e rapidamente inter-difundindo /17/. Durante a solidificação, o cristal e a fase líquida estão em equilíbrio e, para metais puros, o volume, entalpia e entropia mudam descontínuamente. A entropia e entalpia decrescem, e o volume geralmente também decresce (figura 2.11 e 2.12), exceto onde o empacotamento atômico do cristal é relativamente aberto, como para os semi-metais. Essa transição pode também ser observada pelo brusco aumento da viscosidade (cerca de 10 ordens de grandeza) na solidificação (figura 2.12).

O superesfriamento é alcançado quando o metal ou liga metálica é resfriada abaixo de sua temperatura de fusão e seu estado líquido é mantido. Com o resfriamento posterior, o metal ou liga irá superesfriar até o ponto onde a nucleação ocorre dando início ao processo de solidificação. Depois da nucleação o líquido irá solidificar muito rapidamente com a liberação do calor latente de fusão (recalecência).

Quando um superesfriamento suficientemente grande for alcançado (figura 2.13), a viscosidade do metal líquido aumenta continuamente até a temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , atingindo um valor de  $\approx 10^{12}$  Ns/m<sup>2</sup> ( $10^{12}$  Poise), onde um sólido não-cristalino é formado. Este sólido é chamado metal amorfo ou metal vítreo.

Por causa da existência de uma barreira de energia para a formação de um núcleo, o líquido deve ser resfriado abaixo da temperatura de equilíbrio, para a cristalização, antes que esta possa iniciar (superesfriamento). O grau de superesfriamento depende de muitos fatores, como /18/:

- Viscosidade inicial do líquido;
- Taxa com a qual a viscosidade cresce com o decréscimo de temperatura;
- A dependência da temperatura da diferença de energia livre entre o líquido superesfriado e fase cristalina;
- A energia interfacial entre o líquido e o cristal;
- A densidade;

- A eficiência das partículas para nucleação heterogênea;
- A taxa de resfriamento imposta.

Os cinco primeiros fatores são intrínsecos do metal ou liga, e os dois últimos são parâmetros de processo. A influência destes dois parâmetros pode ser entendida pela análise da variação da taxa de nucleação e o tempo de nucleação em função da temperatura (figura 2.14).

A baixas temperaturas, a barreira energética para formação de núcleos é muito alta e a taxa de nucleação é baixa. À medida em que o superesfriamento aumenta, a taxa de nucleação aumenta antes de decrescer novamente a altos resfriamentos, devido à taxa de difusão atômica ser baixa. Assim, resulta um máximo na taxa de nucleação,  $I$ . Estas informações podem ser apresentadas na forma de diagrama transformação-tempo-temperatura (TTT) como mostrado na figura 2.14.b., que dá o tempo requerido para a solidificação de um certo volume. Esse tempo é inversamente proporcional a taxa de nucleação, e consequentemente, o diagrama TTT é o inverso do diagrama  $I$  versus  $T$  para este dado volume.

O diagrama TTT indica que há um tempo mínimo de transformação,  $t_m$ . Esse valor mínimo pode ser movido para mais altas temperaturas e menores tempos pelo decréscimo de energia de ativação para nucleação,  $\Delta G^*$  (linha descontinua da figura 2.14.b) por exemplo, pela atuação de heterogenidades. Para uma taxa de resfriamento normal, tem-se a curva 1 de figura 2.14.b, que corta a curva TTT. Entretanto para altas taxas de extração de calor, a curva de resfriamento pode não cortar a curva TTT, e um sólido amorfo é formado pelo aumento contínuo da viscosidade.

O grau de superesfriamento, tem forte influência na forma com que o volume específico do material varia com o resfriamento. A baixa alteração do volume específico, observado na transformação sólido-líquido, ocorre a temperatura cada vez mais baixa com o aumento do superesfriamento, até o caso limite onde a vitrificação ocorre. Neste caso, um decréscimo contínuo do volume específico ocorre até temperaturas abaixo de  $T_g$ .

A influência do superesfriamento é também notada na variação do volume durante a transição sólido-líquido (contração). Para a solidificação por vitrificação, o decréscimo de volume é gradativo com o decréscimo de temperatura, porém quando da cristalização, há um decréscimo abrupto de volume, o que pode causar a uma massa fundida defeitos como rechupes. Se consegue-se superesfriamentos maiores: temperatura de nucleação mais próxima da temperatura de transição vítrea, a contração é

menos brusca (figura 2.12), o que pode minimizar certos defeitos de fundição.

Uma questão que se coloca é a seguinte: Qual é a máxima quantidade que um material pode superesfriar? Uma teoria é que, na ausência de heterogeneidades, um líquido superesfriado irá alcançar o máximo superesfriamento no ponto em que a nucleação homogênea irá ocorrer. D. Turnbull e R. E. Cech /19/ em 1950 determinaram experimentalmente limites de nucleação para vários metais puros onde a eliminação de agentes nucleantes (heterogeneidades) foi realizada pela divisão do metal líquido em pequenos volumes (gotículas). Estes limites foram expostos como sendo o da nucleação homogênea, sendo aproximadamente:

$$\Delta T = 0,18 - 0,25 T_m$$

onde  $\Delta T = T_m - T_n$  (superesfriamento), com  $T_n$  sendo a temperatura de nucleação e  $T_m$  a de fusão.

Os resultados expostos se tornaram medidas clássicas como dados de máximo superesfriamento, sendo usados para a determinação da taxa de nucleação.

J. H. Perepesko /20/ obteve através de técnicas sofisticadas de eliminação de heterogeneidades (divisão do metal líquido em pequenas volumes enquanto imersos em um fluido - "separação volumétrica em emulsão"), superesfriamentos de  $\Delta T = 0,50 T_m$  para metais de baixa temperatura de fusão como o Ga.

Estes resultados mostraram que nas experiências pioneiras de D. Turnbull e R. E. Cech, a nucleação heterogênea estava presente e que também nestas novas experiências a presença de nucleação heterogênea não pode ser descartada (tabela 2.7). Este fato conduziu a uma nova análise de nucleação de metais superesfriados, onde uma segunda teoria foi estabelecida onde toda nucleação é heterogeneamente determinada.

P. R. Sahm e P. N. Hansen /21/, propuseram a hipótese do "Espectro de Nucleantes" (figura 2.15), onde consideram a presença de um espectro de nucleação heterogênea que normalmente sobrepõe-se à nucleação homogênea, onde para cada nível de superesfriamento existe correspondentes heterogeneidades ativas. Objetivamente, podendo-se concluir, que sempre a nucleação heterogênea está presente. Em trabalhos com estrutura amorfa /22/, evidencia-se a influência da nucleação heterogênea. Com base nestas observações, P. R. Sahm postulou não haver nucleação homogênea em sistemas fundidos /21/.

A influência de nucleantes heterogêneos é minimizada com o aumento da taxa de resfriamento. Assim, a medida em que a taxa de resfriamento é aumentada, o superesfriamento aumenta e a faixa de temperatura onde a cristalização se processa torna-se cada vez mais baixa. Como resultado tem-se mudanças na velocidade de solidificação, microestruturas, solubilidade e homogeneidade. O superesfriamento também leva à formação de fases cristalinas metaestáveis e no caso extremo, atingindo a temperatura de transição vítrea, tem-se um sólido não cristalino formado (figura 2.16).

### 2.2.3 - Técnicas de Superesfriamento por Extração

#### Rápida de Calor.

Nesta técnica, com alguns processos já utilizados industrialmente, o calor é extraído da massa líquida a taxas  $T$  que variam entre  $10^2$  e  $10^{10}$  K/s. Isto limita os produtos a pequenas dimensões, em pó fino (0,1 a 100  $\mu$ m) de diâmetro ou tiras delgadas (1 a 100  $\mu$ m) de espessura /23/.

Existem três técnicas de superesfriamento de metal fundido por extração rápida de calor (figura 2.17) baseadas no resfriamento em coquilha, atomização e fusão superficial.

**a - Resfriamento em Coquilha:** Esta técnica consiste em fundir o metal, geralmente em atmosfera protetora, e resfria-lo rapidamente, depositando-o sobre a superfície de uma coquilha. A coquilha que pode ser refrigerada ou não /24,25,26,27/ pode ter a forma de rolos cilíndricos, discos, volantes, etc e ser confeccionada em cobre ou aço inox. Do resfriamento em coquilha tem-se diretamente o produto na forma final, como é o caso do meltspinning. Processos desta técnica são exemplificados na figura 2.18.

**b - Atomização:** Na técnica de atomização, o metal é fundido e então vazado contra uma corrente gasosa ou líquida. Por ação do choque térmico e ação mecânica, o metal é transformado em pó. A granulometria do pó obtido pode variar de acordo com o processo. Esta técnica é muito usada na obtenção de pó metálico de alta qualidade para aplicação na metalurgia do pó, onde o pó metálico será submetido a um processo de conformação mecânica. Exemplo de processos de atomização são apresentados na figura 2.19.

**c - Fusão Superficial:** Esta técnica consiste na fusão somente da superfície do corpo metálico, usando fontes de calor localizado como plasma, laser ou feixe de elétrons. Neste caso a massa sólida funciona como substrato proporcionando a

rápida extração de calor da fina camada superficial fundida. Assim obtém-se uma superfície solidificada rapidamente, constituída do mesmo metal que o restante da peça, oferecendo a vantagem da inexistência de interface. Quando usa-se "metal de enchimento", esta vantagem é perdida. Exemplos desta técnica são apresentados na figura 2.20.

#### 2.2.4 - Técnicas de Superesfriamento por Eliminação de Sítios Catalíticos de Nucleação Heterogênea.

Neste grupo de técnicas, que objetiva a solidificação rápida como resultado da alta força matriz para nucleação (conseguida por alto grau de superesfriamento, isto é, eliminação de heterogenidades), não existe o limitante das dimensões do produto. Fato que abre grandes perspectivas tecnológicas de aplicação do produto solidificado rapidamente /28,29,30/. A figura 2.21, apresenta as diversas técnicas que visam a obtenção de uma massa onde os sítios catalíticos de nucleação heterogênea são minimizados ou eliminados.

**a - Separação Volumétrica:** Esta técnica consiste em dispersar metal fundido na forma de pequenas gotículas (diâmetro médio de 5 a 20  $\mu$ m) sobre placa aquecida, formando frações de metal líquido isentas de sítios catalíticos que induzem nucleação heterogênea (figura 2.22). Com o resfriamento, a temperatura de nucleação é registrada pela liberação brusca de calor latente de fusão, causando um brilho na superfície da gotícula. Usando esta técnica, D. Turnbull /31/ conseguiu níveis de superesfriamento  $\Delta T/T_m$  da ordem de 18%.

Uma variação desta técnica é a "separação volumétrica em emulsão" ou "mulsificação" /32/, onde o metal líquido é disperso em uma emulsão. Usando esta técnica, J. H. Perepezko obteve níveis de resfriamento variando entre 15 e 40%.

A separação volumétrica, apesar de apresentar bons resultados de superesfriamento, é limitada à produção de pequenos volumes. Somado a isto, o elevado grau de superesfriamento é atingindo apenas por frações das gotículas, o que torna esta técnica apenas de interesse científico, sem muitas perspectivas de aplicações tecnológicas.

**b - Equilíbrio em Zona Pastosa:** Esta técnica constitui-se na solidificação parcial de um metal líquido, levado até o equilíbrio entre a fase sólida e a fase líquida. Estando assim a fração líquida dividida em várias micro regiões

superesfriadas. Nesta técnica, além de não se apresentar um volume superesfriado isolado, conserva-se o contato físico entre a fase líquida e a sólida cristalina, o que pode servir como substrato. Tendo assim, como a técnica anterior, boas perspectivas científicas, porém, sem muito interesse tecnológico.

**c - Aplicação Rápida de Pressão:** Esta técnica que está sendo pesquisada pelo "The Defense Metallurgical Research Laboratory" - Índia /16/, consiste em fundir um volume de metal e aplicar rapidamente uma pressão bastante elevada, da ordem de 290.000 psi. Com isto ocorre um superesfriamento pela elevação de  $T_m$ . As pesquisas se desenvolvem com Pd-Sn, Pd-Sb, Mg-Zn, Fe-B, Ni-Cu, Al-Mn e Fe-Ni-Cu, Al-Mn e Fe-Ni-B-Si, obtendo-se granulometria fina e fases metaestáveis. Um dos fatores limitantes desta técnica, além da pressão elevada, é o pequeno volume do produto que é de aproximadamente 10 mm<sup>3</sup>.

**d - Levitação:** - É uma técnica que permite total eliminação das heterogeneidades provenientes do contato entre o metal fundido e o molde. A primeira possibilidade é a solidificação sem o uso de "container" em queda livre. Nesta técnica, o metal é fundido em cadinho de quartzo e disperso sob pressão em gotículas, que se precipitam em queda livre numa torre de atmosfera inerte. Com esta técnica, L.L. Lacy, M.B. Robinson e T.J. Rathz /33/, conseguiram o maior superesfriamento absoluto reportado, com uma amostra de nióbio de diâmetro aproximado de 0,5 Cm onde o superesfriamento foi de 525 K.

Uma outra possibilidade é, além da solidificação, a fusão sem "container", o que pode ser conseguido em microgravidade. O desenvolvimento espacial permite hoje considerar tal técnica perfeitamente viável na produção de metais com alto grau de superesfriamento. Esta técnica está sendo usada em testes no programa espacial americano e europeu /34/.

**e - Fusão em Presença de Fluxo:** Esta técnica constitui-se em fundir o metal em presença de um fluxo viscoso, que o envolve tendo como objetivo evitar o contato líquido/cadinho, formando uma camada protetora (figura 2.23). O fluxo tem também a propriedade de agir como agente de limpeza, absorvendo óxidos superficiais e outras impurezas que por acaso venham a emergir do metal fundido. O fluxo usado é sempre um vidro fundido, que deve ter temperatura de amolecimento e taxa de contração inferior ao metal usado. As razões dessa exigência para o fluxo é para evitar tensões de compressão sobre a amostra, o que pode acarretar em nucleação heterogênea, reduzindo assim o superesfriamento. Com este método, pode-se proporcionar vários ciclos de fusão/solidificação, otimizando desta forma a limpeza do banho /35/.

Das várias técnicas apresentadas algumas têm grandes perspectivas de aplicações tecnológicas e outras, apenas

interesse científico. Embora ainda não tenham sido estudadas exaustivamente como necessário, os estudos desenvolvidos por instituições tais como: NASA (USA), Programa Espacial Europeu (ESA), RWTH Aachen (FRG) e University of Cambridge (UK), por exemplo, indicam resultados ótimos que confirmam a viabilidade da solidificação rápida por superesfriamento, conseguido pela minimização/eliminação de pontos de nucleação heterogênea. As tabelas 2.8 e 2.9 apresentam resultados recentes para alguns metais puros e ligas metálicas respectivamente.

TABELAS

CAPITULO - 2



TABELA 2.1: Relação entre máximo superesfriamento, energia interfacial sólido-líquido e calor de fusão /6/.

Metal	Energia Interfacial (ergs/cm <sup>2</sup> )	$\sigma g$ (cal/mole)	$\sigma$ g/L	$\Delta T_{max}$ (K)
Mercurio	24,4	296	0,53	77
Gálio	55,9	581	0,44	76
Estanho	54,5	720	0,42	118
Bismuto	54,4	825	0,33	90
Chumbo	33,3	479	0,39	80
Antimonio	101	1430	0,30	135
Germanio	181	2120	0,35	227
Prata	126	1240	0,46	227
Ouro	132	1320	0,44	230
Cobre	177	1360	0,44	236
Manganês	206	1660	0,48	308
Niquel	255	1860	0,44	319
Cobalto	234	1800	0,49	330
Ferro	204	1580	0,45	295
Paládio	209	1850	0,45	332
Platina	240	2140	0,45	370

Dados de D. Turnbull, J. Appl. Phys. 21,1022 (1950)

TABELA 2.2: Influência de  $\phi$  no nível de superesfriamento, para uma simulação com  $T_m = 1500$  K I fixo /5/.

$\phi$	$\Delta T/T_m$	$\Delta T(T_m = 1500 \text{ K})$
180	0,33	495
90	0,23	345
60	0,13	195
40	0,064	96
20	0,017	25,5
10	0,004	6,5
5	0,001	1
0	0,0	0

TABELA 2.3 : Valores da expressão  
 $F(\theta) = (1/4) (2 + \text{Cos}\theta) (1 - \text{Cos}\theta)^2 / 7 /$

$\theta$	Tipo de Nucleação		$f(\theta)$
0	molhamento completo	não há barreira de nucleação	0
10			0.00017
20			0.0027
30			0.013
40			0.038
50			0.084
70		Heterogênea	0.25
90			0.5
110			0.75
130			0.92
150			0.99
170			0.9998
180	não há molhamento	Homogênea	1

TABELA 2.4: Equações características do processo de nucleação

VARIÁVEL	SÍMBOLO	EQUAÇÃO	
		NUCLEAÇÃO HOMOGENEA	NUCLEAÇÃO HETEROGENEA
Raio Crítico	$r^*$	$2 \sigma_{LN} / \Delta g_v$	$2 \sigma_{LN} / \Delta g^v$
Número de átomos para o raio crítico	$n_A^*$	$(32 \pi / 3V') (\sigma_{LN} / \Delta g_v)^3$	$(32\pi / 3V') (\sigma_{LN} / \Delta g^v)^3 \cdot f(\theta)$
Número de embriões críticos	$N^*$	$n_0 \exp(-\Delta G^*/KT)$	$n^0 \exp(-\Delta G^* \cdot f(\theta)/KT)$
Energia livre crítica	$\Delta G^*$	$(16 \pi/3) (\sigma_{LN}^2 / \Delta g_v^2)$	$(16 \pi/3) (\sigma_{LN}^2 / \Delta g^v^2) \cdot f(\theta)$
Taxa de nucleação	$I$	$(nkT/h) \exp[-(\Delta G_A + \Delta G^*)/kT]$	$(nkT/h) \exp[-(\Delta G_A + \Delta G^* \cdot f(\theta))/kT]$
Função de Molhamento	$f(\theta)$	-----	$1/4(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)$
Energia Associada ao Volume	$\Delta g_v$	$\Delta H (\Delta T/T_H)$ ou $L_v (\Delta T/T_H)$	$\Delta H (\Delta T/T_H)$ ou $L_v (\Delta T/T_H)$

**TABELA 2.5:** Vantagens em propriedades dos materiais solidificados rapidamente. /17/

#### **Estrutura Microcristalina**

- Novas fases metaestáveis
- Aumento da solubilidade
- Diminuição da precipitação
- Diminuição da microsegregação
- Baixa anisotropia de propriedades
- Estrutura de transição favorável ao ajuste das propriedades do material
- Melhores propriedades mecânicas
  - Limite da resistência
  - Tenacidade
  - Ductilidade
  - Dureza
  - Resistência à abrasão
  - Fadiga e fluência

#### **Estrutura Amorfa**

- Única fase (homogênea em todas as propriedades)
- Alta dureza
- Alto limite de resistência
- Alta resistência à abrasão
- Alta resistência à corrosão
- Alta resistência elétrica

TABELA 2.6: Exemplos de aplicações de materiais solidificados por inposição de alto grau de superesfriamento (solidificação rápida). / 17 /

### Aplicações de Materiais Solidificados Rapidamente

#### Microcristalino:

- Metalurgia do pó
- Estrutura de aviões
- Palhetas e discos de compressor
- Turbo - alimentador
- Espaçonaves
- Turbinas
- Aços ferramentas especiais
- Aços especiais resistentes ao calor

#### Amorfa:

- Transformadores
- Cabeças Magnéticas
- Sensores Magnéticos
- Protetores magnéticos flexíveis
- Supercondutores
- Folhas para brasagem, etc

TABELA 2.7: Limites máximos de Superesfriamento /12/

Ele- mento	Anteriormente estudados (até 1966)		Correntes: Estudos Recentes (66 a 84)	
	$\Delta T$ (K)	$\Delta T/T_m$	$\Delta T$ (K)	$\Delta T/T_m$
Al	130	0,14	160	0,17
Sb	135	0,15	210	0,23
Bi	90	0,16	227	0,41
Cd	-	-	110	0,19
Ga	150	0,50	174	0,58
In	-	-	110	0,26
Pb	80	0,13	153	0,26
Hg	80	0,34	88	0,38
Te	-	-	236	0,32
Sn	117	0,23	187	0,37

TABELA 2.8: Superesfriamento máximo obtido para metais puros e métodos usados. / 25 /

METAL	$T_m$ [K]	$\Delta T$ [K]	$\Delta T/T_m$	MÉTODO
Ag	1234	227	0.18	Separação Volumétrica
Al	933	130	0.14	Separação Volumétrica
Au	1336	230	0.17	Separação Volumétrica
Bi	544	227	0.42	Separação Vol. em Emulsão
Co	1768	330	0.19	Separação Volumétrica
Cu	1356	236	0.17	Separação Volumétrica
Fe	1809	420	0.23	Levitação
Ga	303	175	0.58	Separação Vol. em Emulsão
Ge	1210	227	0.19	Separação Volumétrica
Hg	234	88	0.38	Separação Vol. em Emulsão
In	430	110	0.26	Separação Vol. em Emulsão
Mn	1517	308	0.20	Separação Volumétrica
Nb	2741	525	0.19	Queda Livre
Ni	1726	480	0.28	Levitação
Pb	600	153	0.26	Separação Vol. em Emulsão
Pd	1825	332	0.18	Separação Volumétrica
Pt	2042	370	0.18	Separação Volumétrica
Sb	904	135	0.15	Separação Volumétrica
Se	493	25	0.05	Separação Volumétrica
Sn	505	187	0.37	Separação Vol. em Emulsão
Te	723	236	0.33	Separação Vol. em Emulsão
Zr	2130	425	0.20	Separação Volumétrica



TABELA 2.9: - Superesfriamento máximo obtido para ligas metálicas e método usado.  $T_L$  é a temperatura Liquidus / 25 /.

LIGA	$T_L$	$\Delta T$ [K]	$\Delta T/T_L$	MÉTODOS
Sn-Pb ( $\geq$ 10 at % Sn)	615	160	0.26	Separação Vol. em emulsão
Sn-Pb ( $\leq$ 10 at % Sn)	474	180	0.38	Separação Vol. em emulsão
Sn-Bi ( $\leq$ 45 at % Bi)	562	225	0.40	Separação Vol. em Emulsão
Pb-Bi ( $\leq$ 41 at % Bi)	457	160	0.35	Separação Vol. em Emulsão
Pb-Sb (3.7 at % Sb)	554	144	0.26	Separação Vol. em Emulsão
Bi-Cd (30 - 60 at % Cd)	469	150	0.32	Separação Vol. em Emulsão
Te-Cu ( $\leq$ 12.5 at % Cu)	733	264	0.36	Separação Vol. em Emulsão
Te-Cu (19 - 39 at % Cu)		Vitrificação		Separação Vol. em Emulsão
Nb-Ge (13 - 25 at % Ge)	2250	495	0.22	Queda Livre
Al-10 % Sn	900	99	0.11	Separação Volumétrica
Fe-0,32 % C	1756	281	0.16	Fusão em Fluxo
Al SI 4330 Aço	1818	200	0.11	Fusão em Fluxo
Aço, 440 C	1667	150	0.09	Fusão em Fluxo
Fe-Ni (0 - 100 at % Ni)	1775	335	0.20	Levitação
Aço Ligado, 316	1696	475	0.28	Fusão em Fluxo
Ni-32,5 % Sn	1407	380	0.27	Fusão em Fluxo
Pd <sub>40</sub> Ni <sub>40</sub> P <sub>20</sub>		Vitrificação		Fusão em Fluxo

FIGURAS

CAPÍTULO - 2

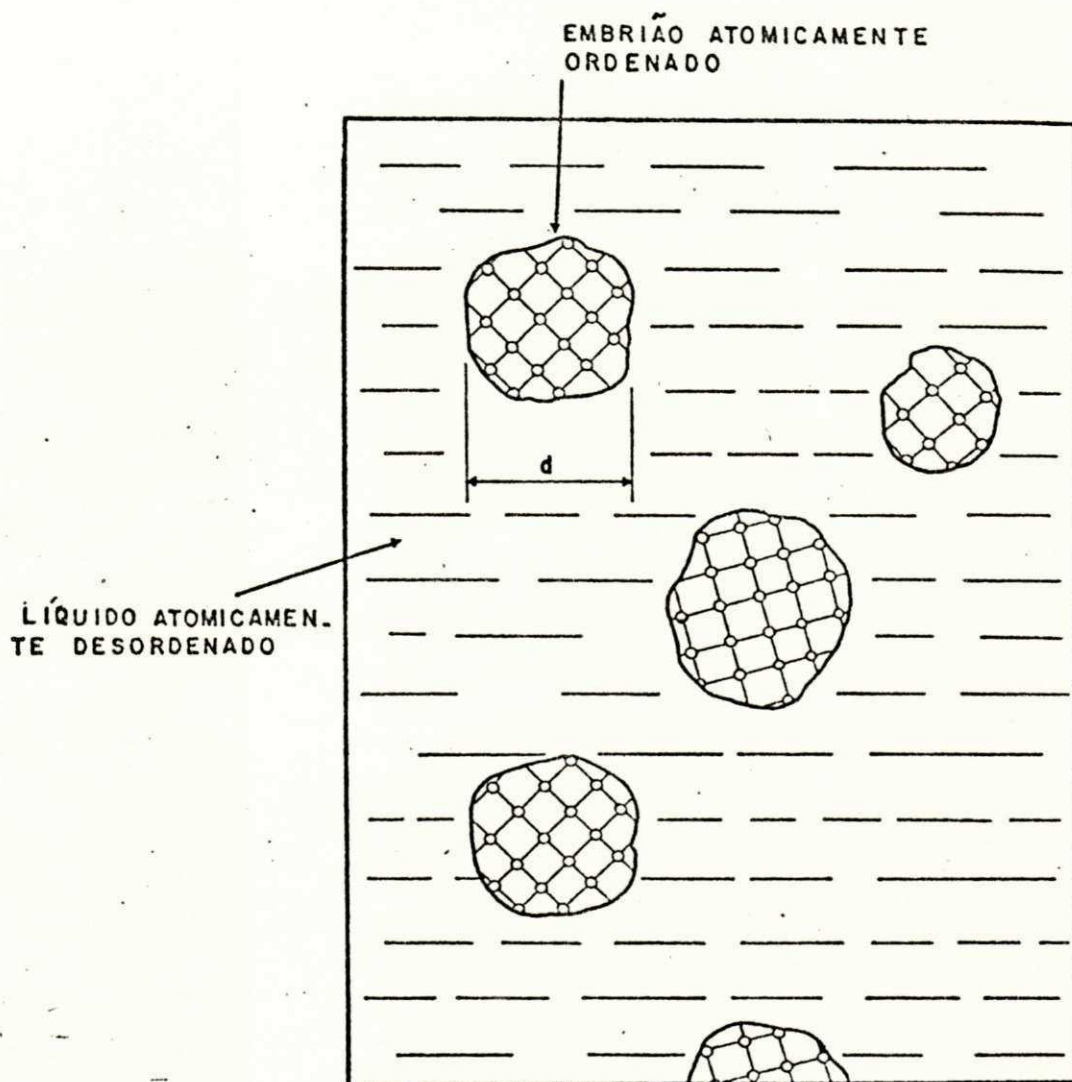


FIGURA 2.1 - Ilustração Esquemática dos embriões de fase sólida, atômicamente ordenados, em meio a fase líquida, atômicamente desordenada. /4/

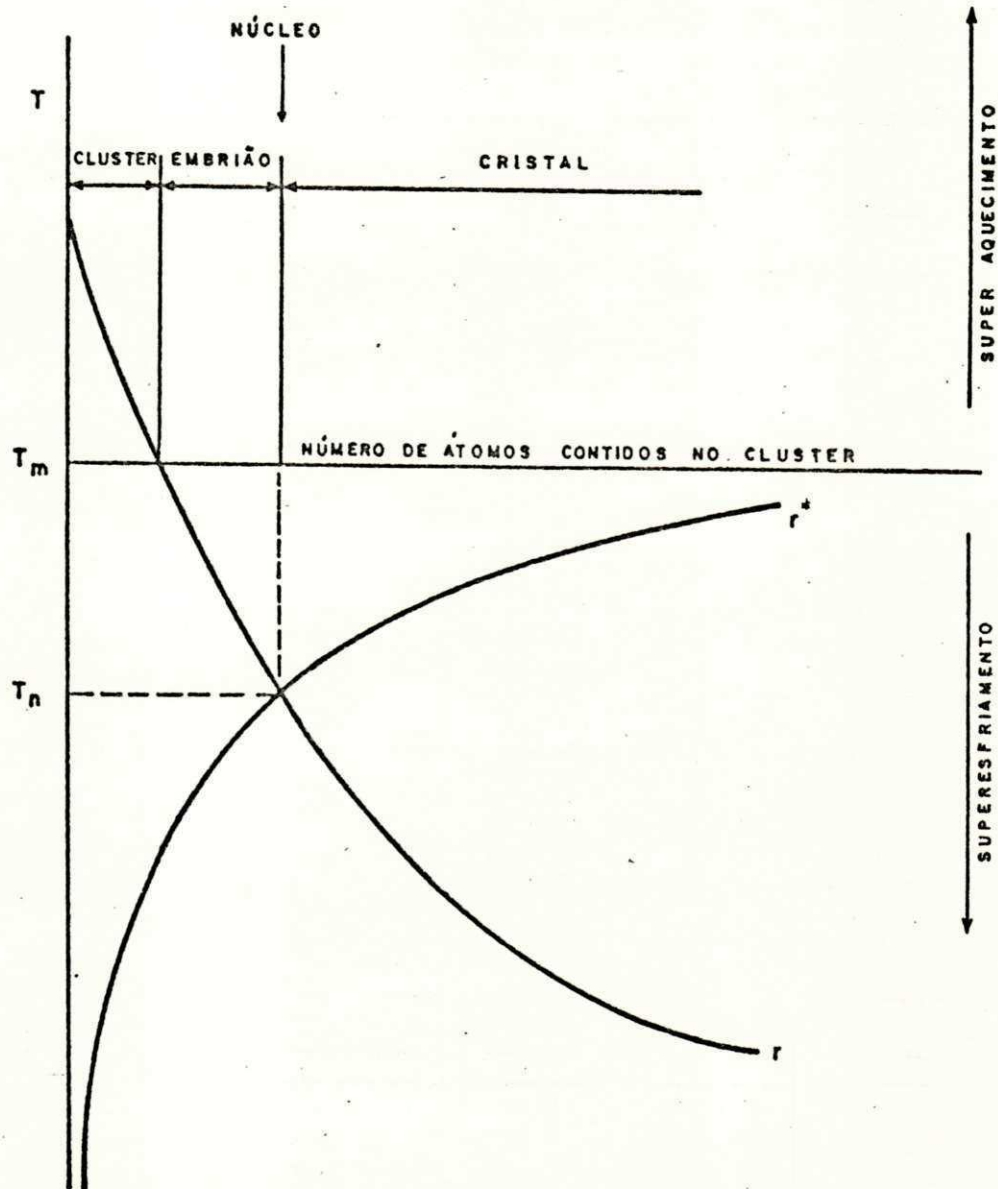


FIGURA 2.2 - Ilustra a existência de "Clusters" que podem existir acima de  $T_m$ . Abaixo de  $T_m$  transformam-se em embriões instáveis, com raio abaixo do crítico, ao atingirem raio igual ou maior que o crítico, são denominados núcleos. /3/

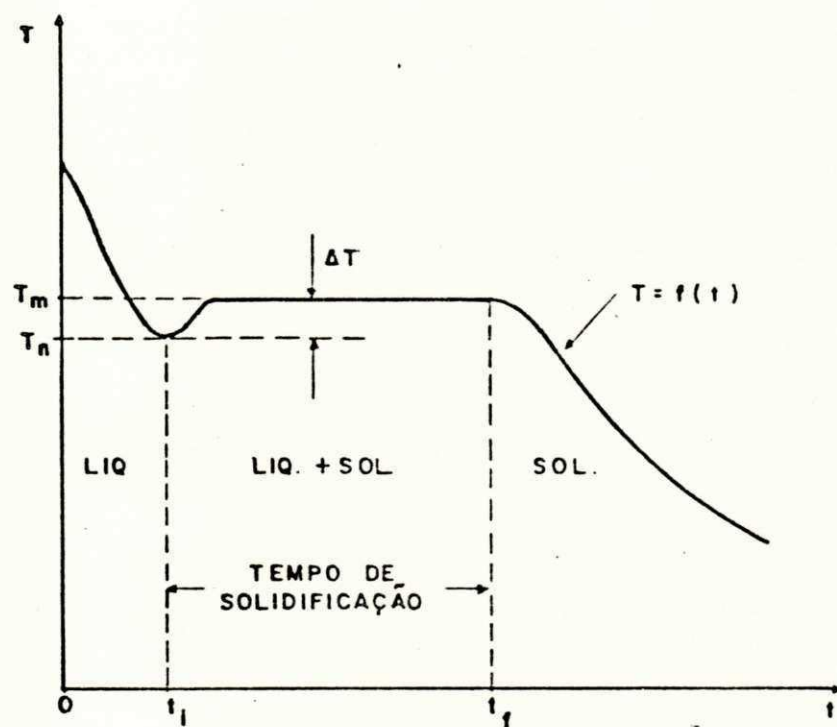


FIGURA 2.3 - Curva típica de esfriamento ou registro térmico da solidificação. É mostrado o superesfriamento,  $\Delta T$ , do líquido que ocorre antes do início da solidificação. /4/

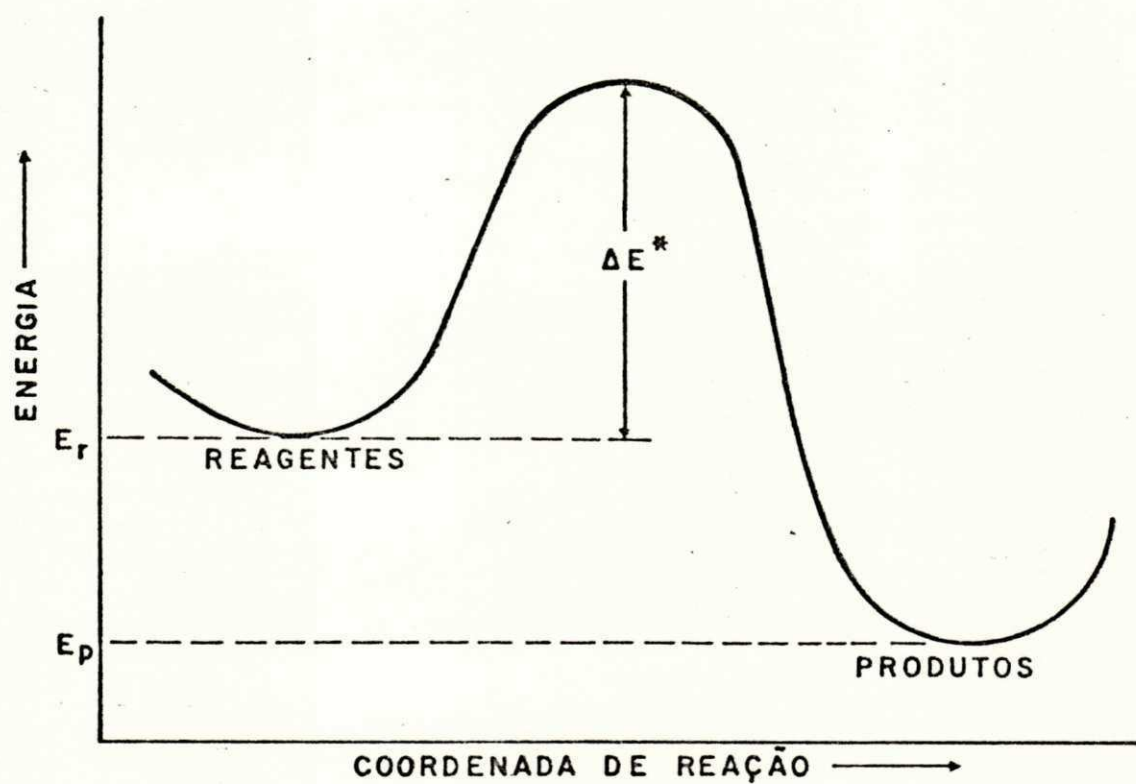


FIGURA 2.4 - Ilustração esquemática da barreira de energia  $E^*$  a ser vencida para que se processe uma determinada reação. /3/

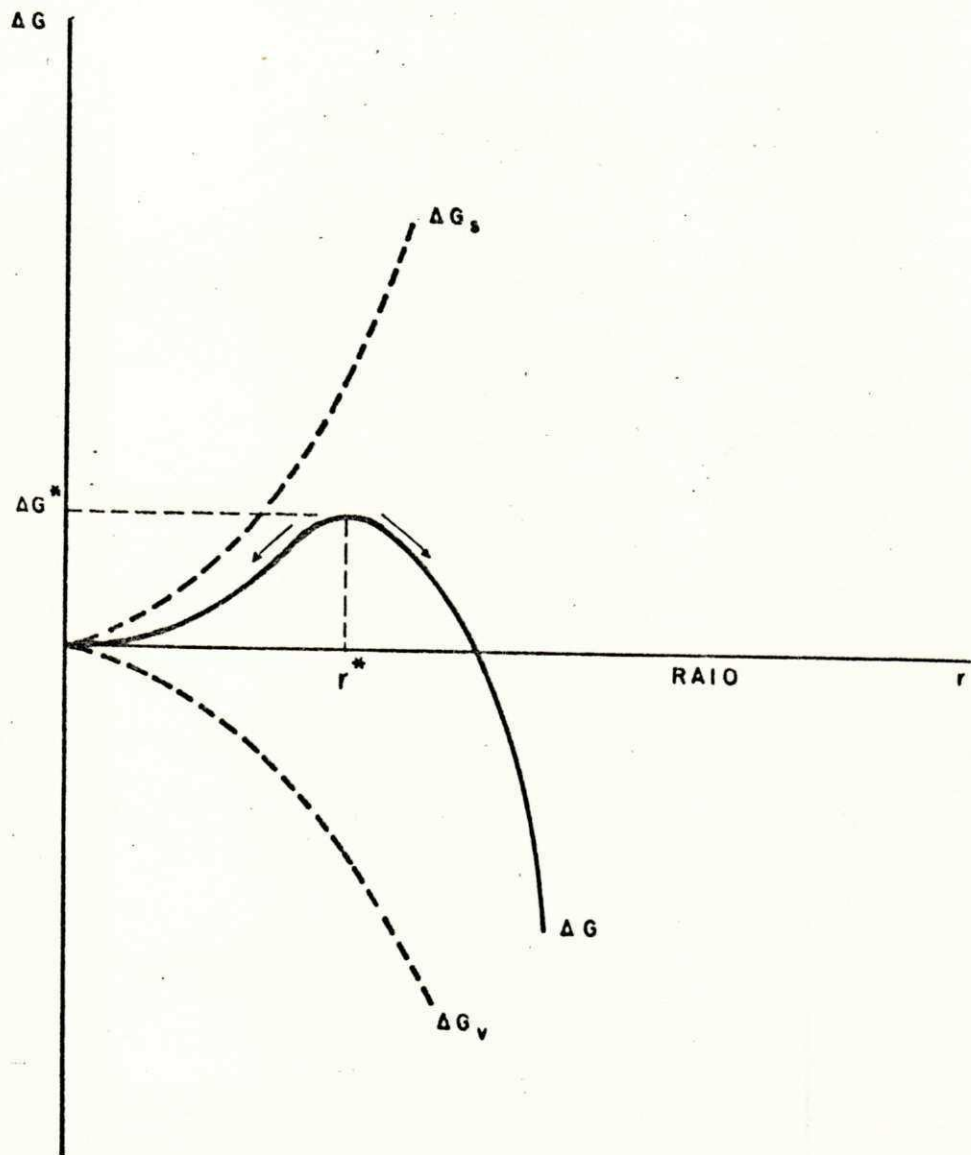
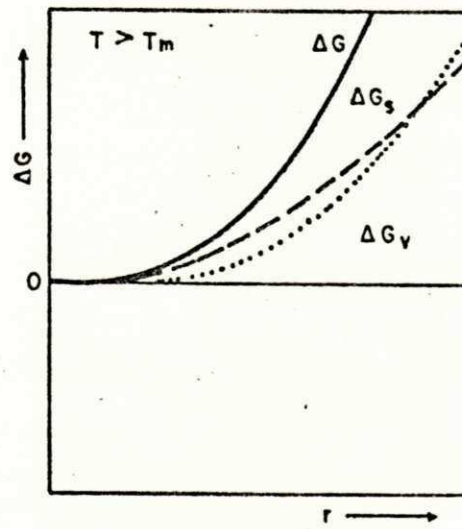
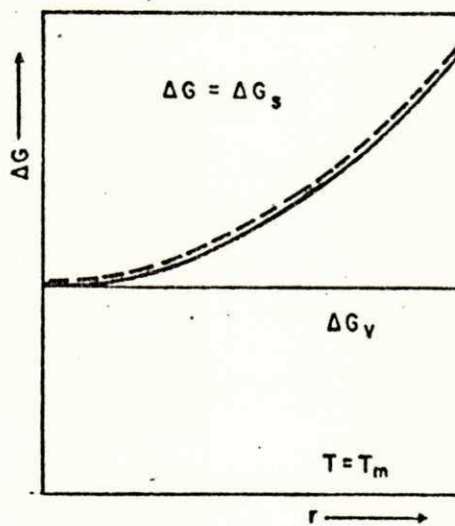


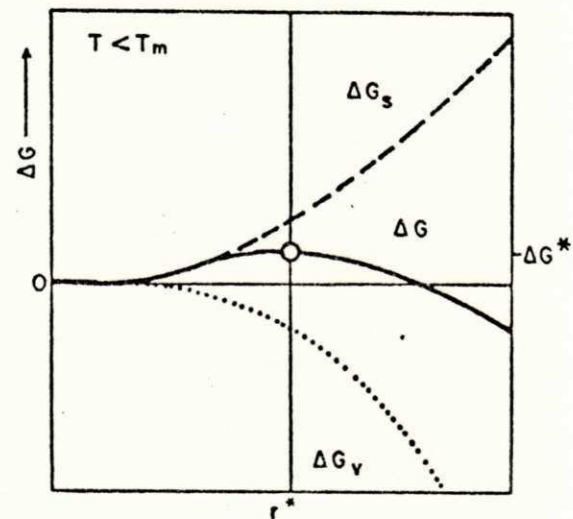
FIGURA 2.5 - Curva de variação de energia livre em função do tamanho do embrião ou núcleo da fase sólida. /4,10/



a



b



c

FIGURA 2.6 - Energia livre de um embrião em função de seu raio. /17/

a - Para temperaturas superiores a  $T_m$  o  $\Delta G$  é crescente.

b - Para temperatura igual a  $T_m$ ,  $\Delta G_v$  é zero e  $\Delta G$  é crescente e igual a  $\Delta G_s$ .

c - Para temperaturas inferiores a  $T_m$ , superesfriamento,  $\Delta G$  decrescente proporciona condição de nucleação. /5/



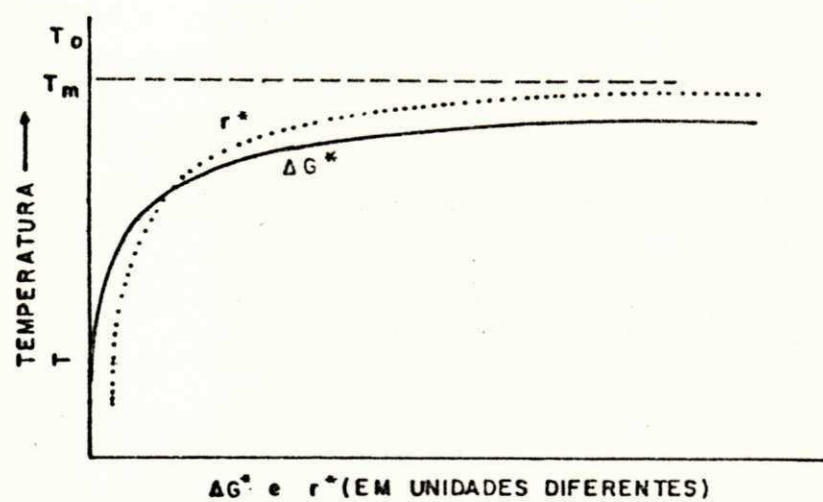


FIGURA 2.7 - Variação do  $r^*$  e  $\Delta G^*$  com a temperatura, baseada em suas respectivas equações. /3/

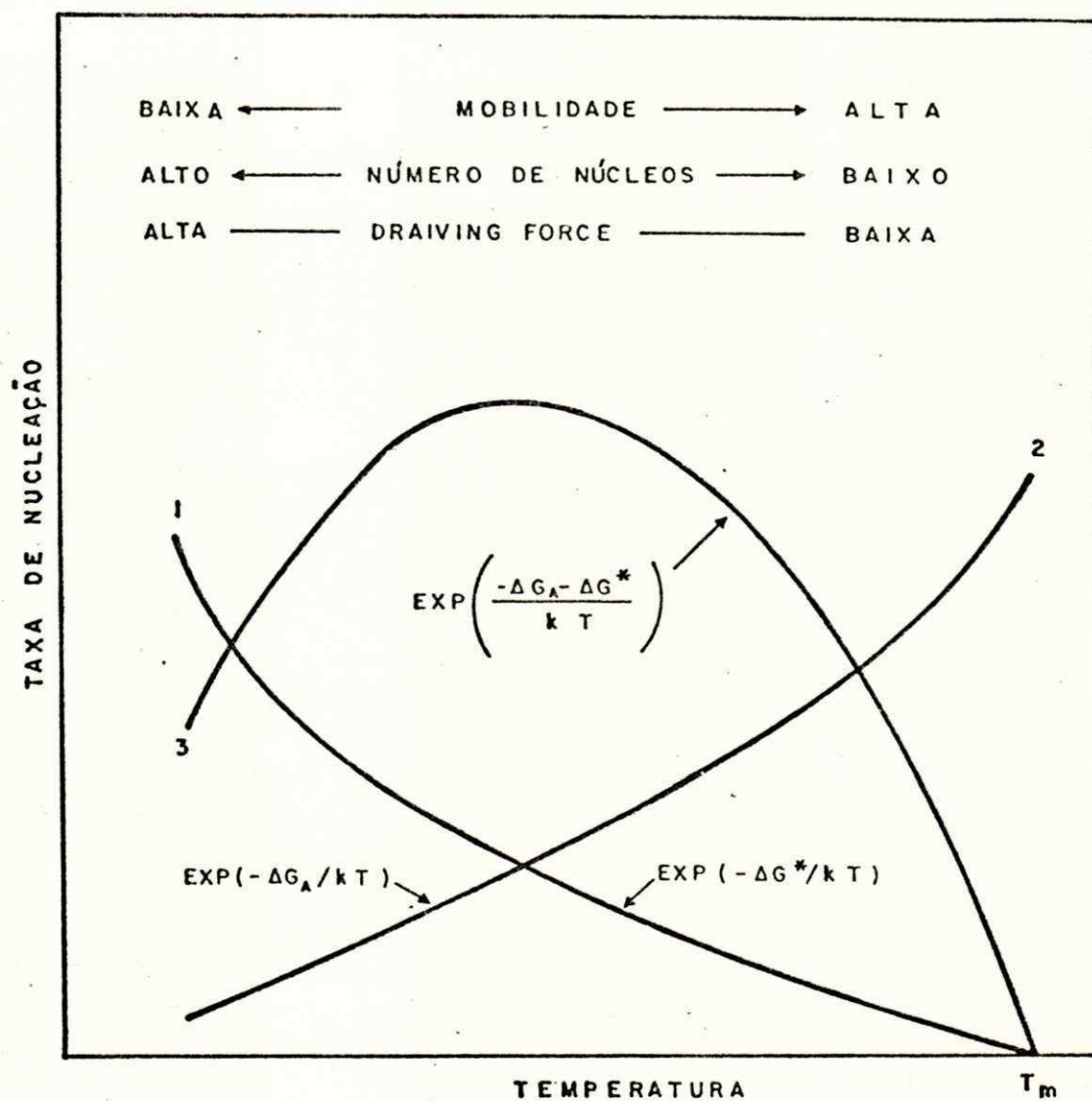


FIGURA 2.8 - Representação esquemática da dependência da taxa de nucleação com a temperatura. /5,6,7/

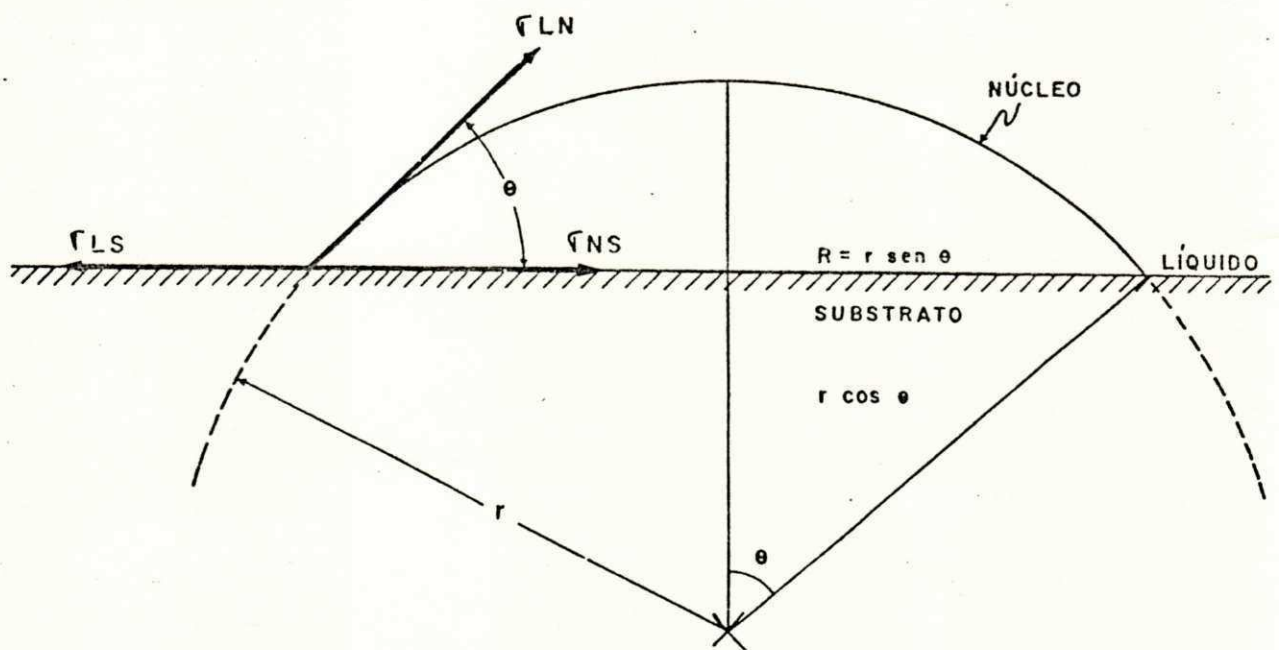
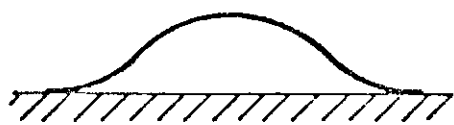
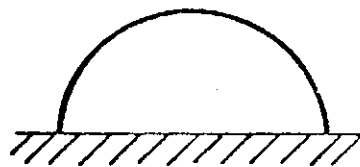


FIGURA 2.9 - Formação de um núcleo heterogêneo sobre o substrato, mostrando o ângulo de molhamento e as tensões envolvidas. /3/



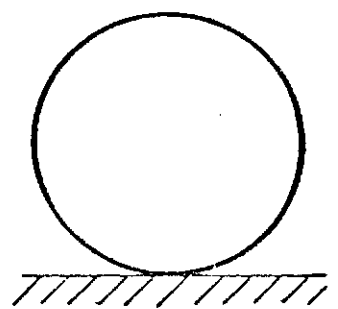
MOLHAMENTO  
TOTAL

$$\theta = 0^\circ$$



MOLHAMENTO  
PARCIAL

$$0^\circ < \theta < 180^\circ$$



MOLHAMENTO  
NULO

$$\theta = 180^\circ$$

FIGURA 2.10 - Ilustração esquemática de casos limite de molhamento na nucleação heterogênea. /3/

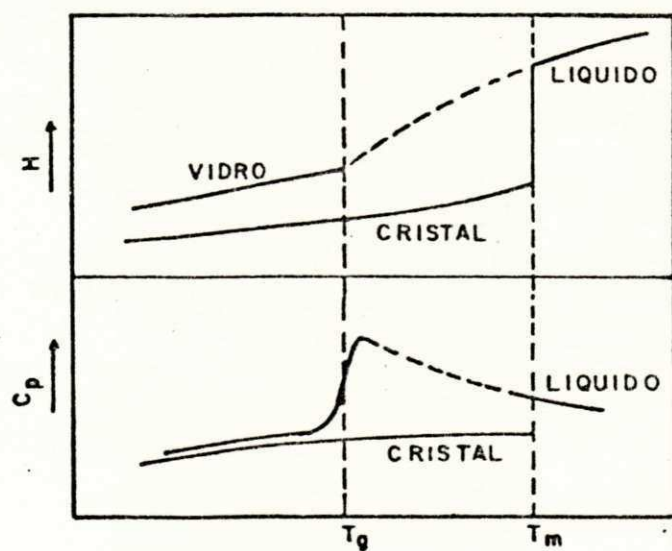


FIGURA 2.11 - Dependência da entalpia ( $H$ ) e calor específico ( $C_p$ ) com a temperatura, correspondente à cristalização e vitrificação de um metal fundido. /19/

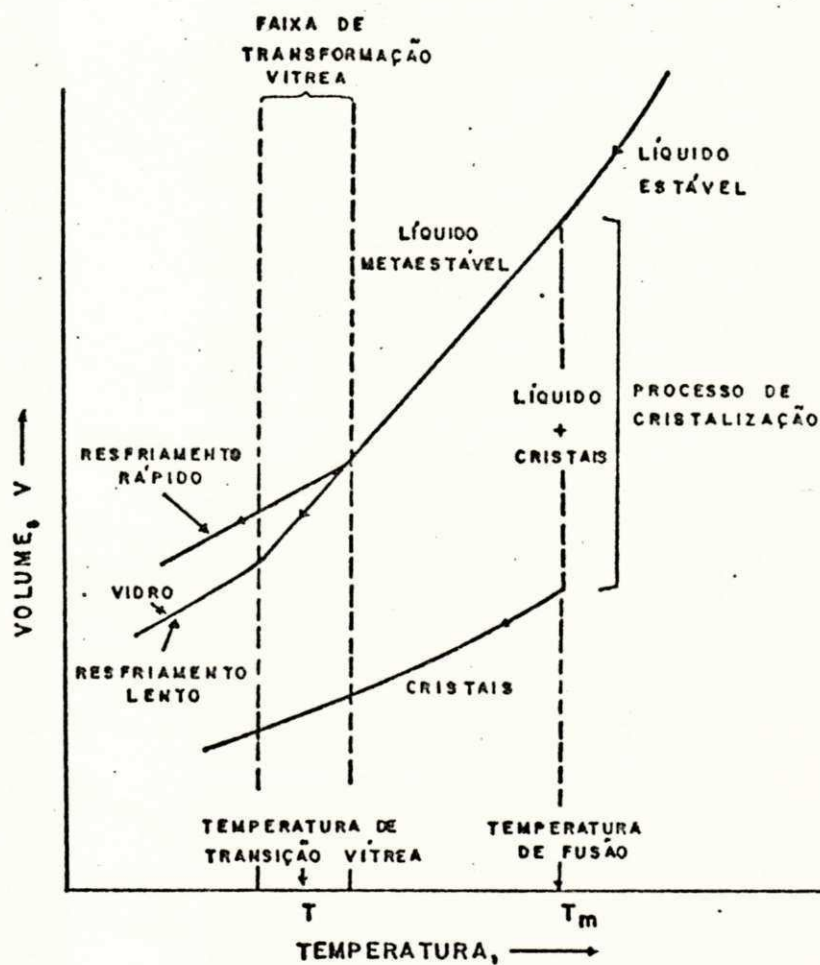


FIGURA 2.12 - Mudanças de volume em um líquido durante a cristalização ou na transição para um vidro na faixa de temperatura próxima a  $T_w$ . //

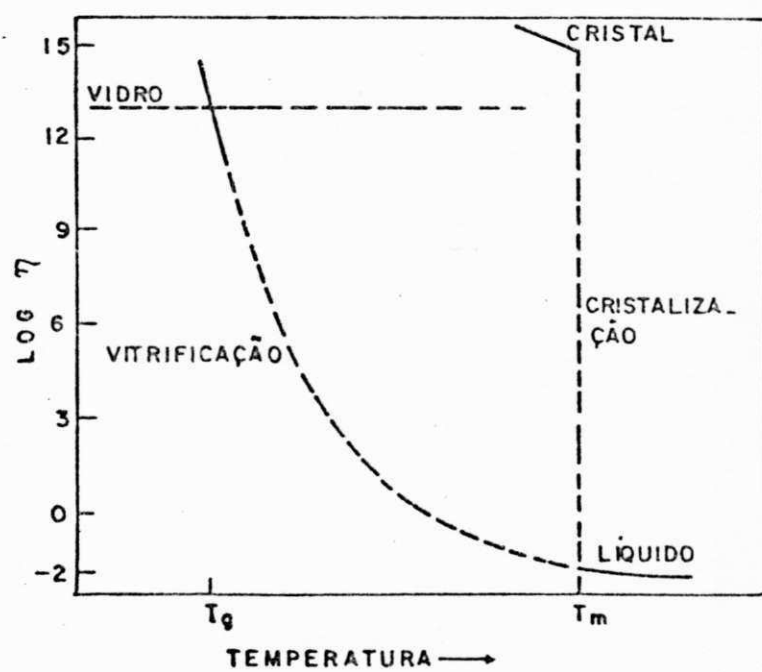


FIGURA 2.13 - Comportamento da viscosidade ( $\eta$ ) e temperatura ( $T$ ) correspondente à cristalização e vitrificação de um metal fundido. /19/

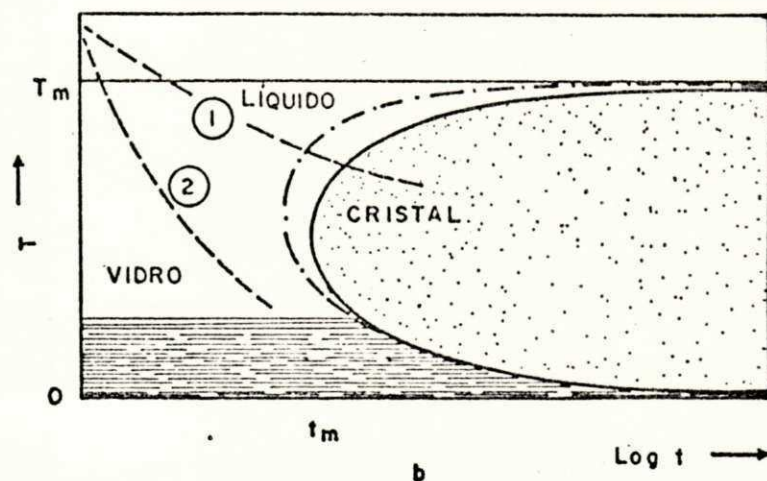
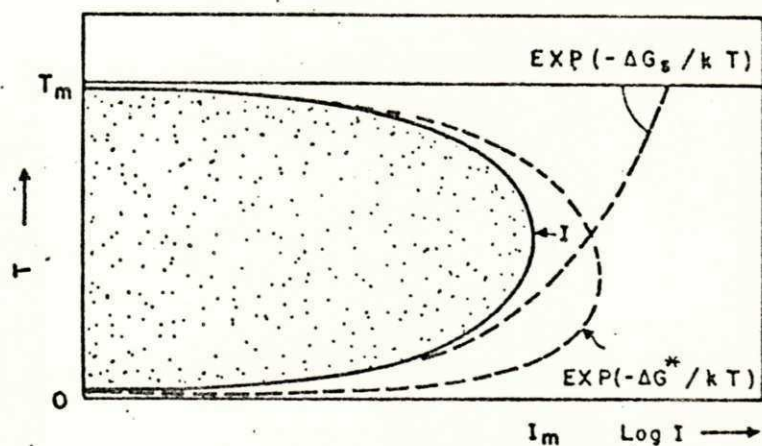


FIGURA 2.14 - (a) Taxa de nucleação e tempo de nucleação em função da temperatura.  
 (b) Diagrama TTT, dando o tempo requerido para a solidificação de um dado volume. /17/



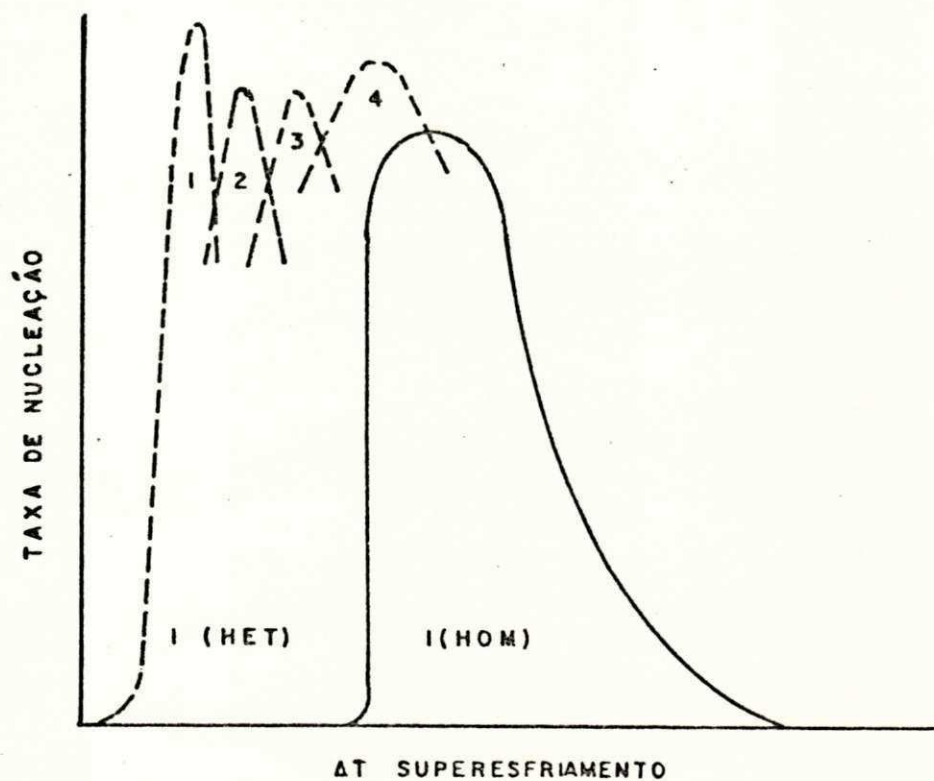


FIGURA 2.15 - Apresentação de espectros de nucleação heterogênea (---) e o caso de nucleação homogênea (—). Cada um dos picos (1 a 4) representa a existência de um tipo particular de núcleo heterogêneo. /30/

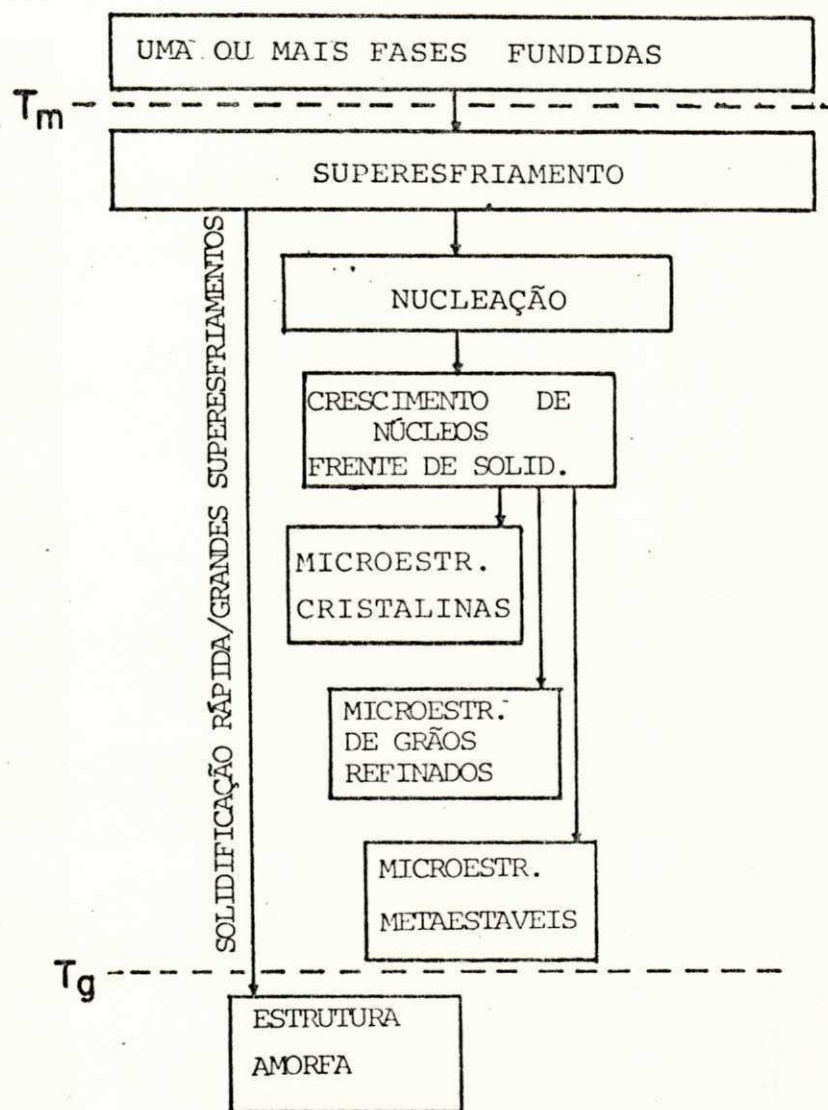


FIGURA 2.16 - Estrutura surgidas com o grau de superesfriamento imposto. /17/

## PRINCIPAIS PROCESSOS DE EXTRAÇÃO RÁPIDA DE CALOR



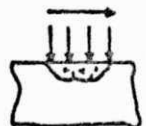
<p>Resfriamento em Coquilha</p> 	<p><math>\dot{T}</math> (K/s)</p> <p><math>10^2 - 10^{10}</math></p>	<p><b>Produto:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- escamas</li> <li>- fitas</li> <li>- filamentos</li> <li>- fibras</li> </ul>
<p>Atomização</p> 	<p><math>\dot{T}</math> (K/s)</p> <p><math>10^2 - 10^7</math></p>	<p><b>Produto:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- pó metálico</li> </ul>
<p>Fusão Superficial</p> 	<p><math>\dot{T}</math> (K/s)</p> <p><math>10^3 - 10^7</math></p>	<p><b>Produto:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- superfície beneficiada</li> </ul>

FIGURA 2.17 - Técnicas de extração rápida de calor. /17,23,24/

RESFRIAMENTO EM COQUILHA

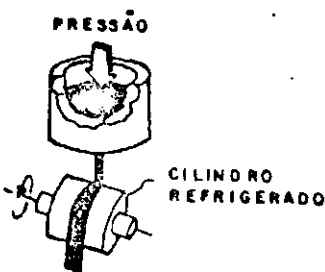
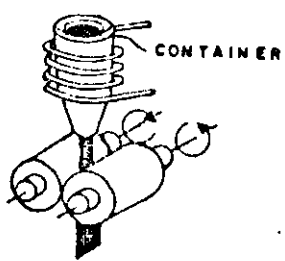
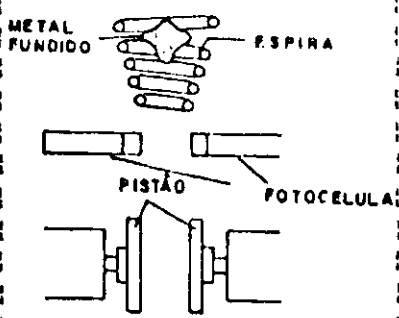
Método	T Típico	Produto Típico	Dimensões Típicas	Ref.	Comentário
<p>Melt Spinning</p> 	$10^3$ a $10^3$ K/s	Fita metálica contínua	Espessura varia com a velocidade do volante ( $\pm 40 \mu\text{m}$ )	25	Técnica já usada para produção industrial, inclusive com equipamento padrão. Tem como limite a espessura do produto.
<p>Laminação</p> 	$10^3$ a $10^3$ K/s	Pequenas folhas finas e descon-	200 de espessura	24	Método económico e simples muito usado em laboratórios
<p>Eswagamento</p> 	$10^4$ ± $10^4$ K/s	Laminas disformes com aspecto cerrilhado	50 de diâmetro médio com 5-300 $\mu\text{m}$ de espessura	24	Método muito usado em laboratórios técnicos

FIGURA 2.18 - Exemplos característicos de extração rápida de calor por resfriamento em coquilha. /17,23,24/

ATOMIZAÇÃO

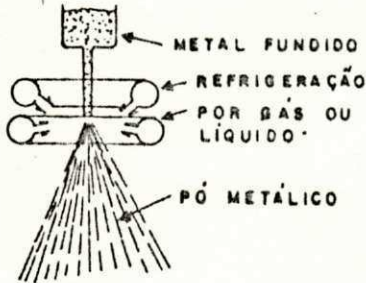
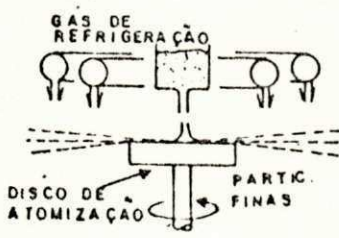
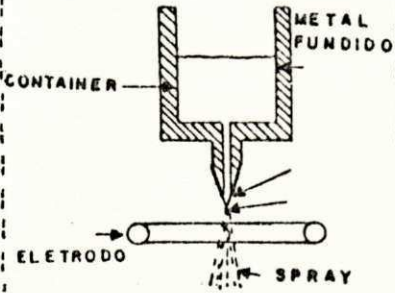
Método	T Típico	Produto Típico	Dimensões Típicas $\mu$	Ref.	Comentário
<p>Atomização por gás e/ou líquido</p> 	$10^2$ a $10^3$ K/s	Pó de partículas esféricas.	$\phi = 50$ a $150$	24	Usado gás inerte ( $N_2$ ou $Ar$ ) quando tem problema de oxidação
<p>Atomização por centrifugação</p> 	$10^5$ K/s	Pó de partículas esféricas	$\phi$ de 25 a 80	24	Baixa oxidação. Produção de pó limpo
<p>Atomização eletrodinâmica</p> 	Acima de $10^7$ K/s	Pó em flocos ou coating	$\phi$ 0,01 - 100	24	Excelente possibilidade de controle do tamanho das partículas

FIGURA 2.19 - Exemplos característicos de resfriamento rápido por atomização /17,23,24/

FUSÃO SUPERFICIAL

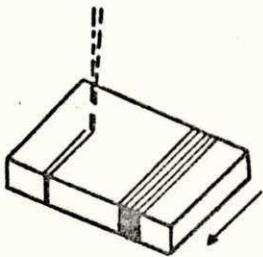
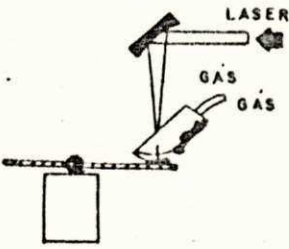
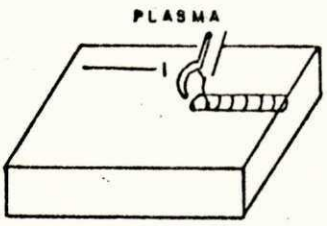
Método	T Típico	Produto Típico	Dimensões Típicas $\mu m$	Ref.	Comentário
Bombardeamento de elétrons ou IONS  <p>BOMBARDEAMENTO DE ELETRONS OU IONS</p>	$10^4$ a $10^7$ K/s	Superfície beneficiada	= 40 a 100	29 27	Utilizável em metais
Tratamento superficial por Layser 	$10^4$ a $10^{10}$ K/s	Superfície tratada, podendo chegar a amorfo	50 - 500	29 24	Risco de contaminação porém com velocidades muito elevadas de resfriamento
Fusão ou soldagem superficial  <p>PLASMA</p>	$10^9$ K/s	Linhas superficiais beneficiadas	25	29	Risco muito elevado de contaminação

FIGURA 2.20 - Exemplos característicos de resfriamento rápido por fusão superficial /17,23,24/

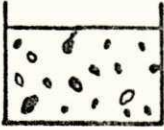

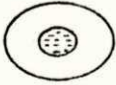


ILUSTRAÇÃO	MÉTODOS	EXEMPLOS	OBSERVAÇÃO
	Separação volumétrica	Liga Sn - Bi $\Delta T = 275 \text{ K}$ $\Delta T/T_m = 0,40$	- limitado a metais de baixo $T_m$ - gotículas de 5-20 $\mu\text{m}$
	Equilíbrio em zona pastosa		- difícil observação direta. - difícil quantificação do grau de superesfriamento.
	Fusão em presença de fluxo	Liga Pd-Ni-P $\Delta T = 295 \text{ K}$ $\Delta T/T_m = 0,33$	- Sedimentação da amostra - Container isolado - Possível grandes amostras
	Aplicação rápida de pressão	Liga Pd - Sn Estrutura metaestável	- Para volumes grandes deve-se usar técnicas de explosão.
	Levitação	Mo puro $\Delta T = 525 \text{ K}$ $\Delta T/T_m = 0,19$	- O cadinho pode contaminar a amostra

FIGURA 2.21 - Técnicas de superesfriamento por eliminação de sítios catalíticos de nucleação heterogênea /16,17/

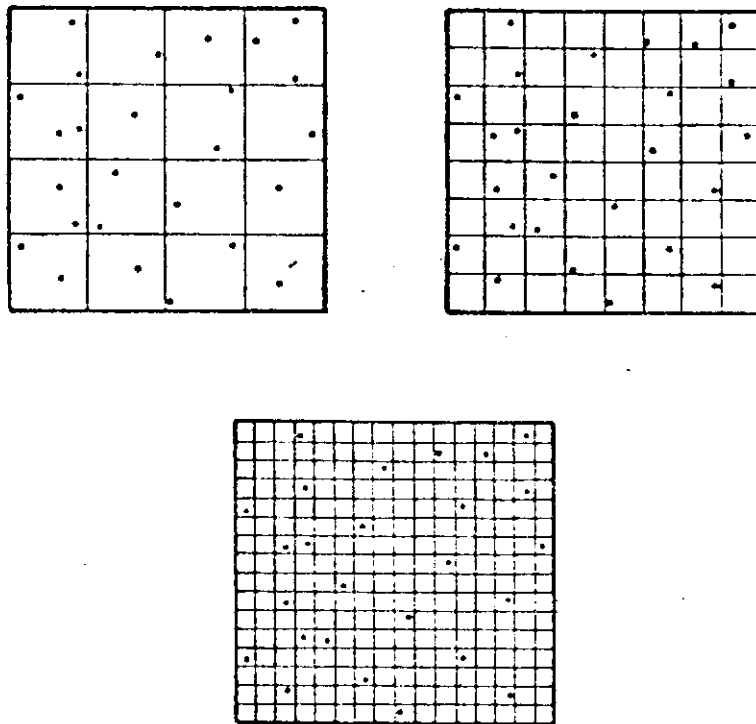


FIGURA 2.22 - Representação ilustrativa da eliminação de heterogeneidades por separação volumétrica. /17/



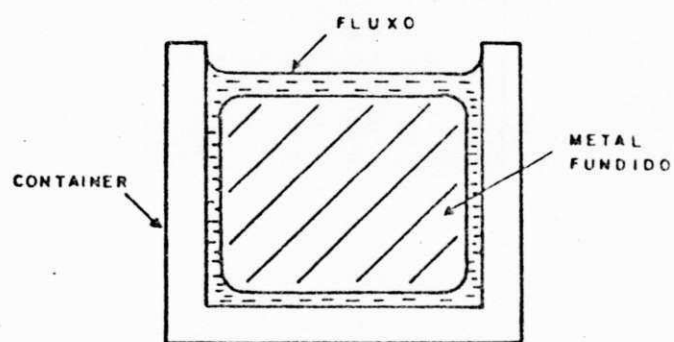


FIGURA 2.23 - Esquema ilustrativo do método de fusão em presença de fluxo. /17/

CAPÍTULO - 3

A TÉCNICA DE FUSÃO EM PRESENÇA DE FLUXO

### 3 - A TÉCNICA DE FUSÃO EM PRESENÇA DE FLUXO

#### 3.1 - GENERALIDADES

Considerando que esta é a técnica a ser aplicada na parte experimental do presente trabalho, um enfoque na revisão bibliográfica desta técnica será dada.

Como já foi citado, com esta técnica elimina-se o contato entre o metal fundido e as paredes do cadinho, eliminando também, pela absorção da escória, óxidos e impurezas superficiais ou aqueles que venham a aflorar à superfície. Outro benefício é a otimização da fusão de compostos intermetálicos por prática de ciclos fusão/solidificação.

Procurando maior eficiência desta técnica, deve-se analisar as variações possíveis na "Técnica de Eliminação de Sítios Catalíticos de Nucleação Heterogênea por Fusão em Presença de Fluxo Viscoso".

#### 3.2 - Variações nos Experimentos

Nesta técnica variações quanto ao tipo de atmosfera, cadinho sistema de aquecimento/resfriamento, registro de temperatura (Sistema de Controle) e colocação da carga (metal sólido) são reportadas.

- A atmosfera de preferência deve ser neutra geralmente argônio /36/, ou ainda vácuo, ambos objetivando a minimização da oxidação da amostra.

- O cadinho a ser usado, deve ter preferencialmente uma superfície bem lisa, como por exemplo: cadinho de quartzo. Entretanto, pelo fato de usar-se fluxo, pode ser usado com sucesso o cadinho de alumina ( $Al_2O_3$ ) /36,37/.

- O sistema de aquecimento, C. S. Kiminami, W. Axmann e P. R. Sahn /36/, usaram para suas experiências um forno de aquecimento indutivo (forno tipo Tamann) que permite o uso de atmosfera protetora ou vácuo. T.Z. Kattamis e M. C. Fleming /37/, usaram forno também de aquecimento indutivo, só que sem proteção atmosférica. A grande vantagem do aquecimento indutivo é

o fato de se conseguir temperaturas mais altas, conseqüentemente com possibilidade de maiores superaquecimentos e oferecendo condições de trabalho para materiais de  $T_m$  mais elevada.

- O registro de temperatura, nos dois casos reportados, foi feito por um termopar em contato com a amostra dentro do cadinho. Este sistema de medida de temperatura oferece maior fidelidade, porém pode reduzir o superesfriamento se a extremidade do termopar funcionar como substrato para nucleação.

- Quanto ao carregamento, colocação da carga, este pode ser feito junto com o fluxo, com o forno a temperatura ambiente /36/. Outra maneira de fazer-se o carregamento é com o forno pre-aquecido e já com o fluxo fundido, neste caso a amostra metálica é empurrada e forçada a penetrar no fluxo /38/, o que conduz a menor oxidação quando do não uso de atmosfera protetora.

### 3.3 - Fatores que Influenciam o Nível de Superesfriamento

**3.3.1 - Taxa de Aquecimento:** Baixas taxas de aquecimento conduzem a um maior nível de oxidação. Por exemplo, quando o metal é carregado junto com o fluxo ainda sólido, mesmo depois do envolvimento do metal pelo fluxo, pode haver continuidade da oxidação, causada por prováveis bolhas de ar retidas no fluxo. Este fato é evitado com o uso de atmosfera protetora ou vácuo, ou ainda alta taxa de aquecimento, que torna o fluxo rapidamente fluido e as bolhas de ar são eliminadas rapidamente.

**3.3.2 - Taxa de resfriamento:** Como já discutido na secção 2.2.3, onde as técnicas de extração rápida de calor foram apresentadas, quanto maior for o valor da taxa de extração de calor  $T$ , maior será o superesfriamento resultante. Conseqüentemente maior será a taxa de nucleação  $I$  e mais refinada será a estrutura solidificada /37/. A partir da elevação do valor de  $T$  pode-se até conseguir a formação de estrutura amorfa, /39/. Usando-se as técnicas de eliminação de sítios catalíticos, pode-se diminuir a taxas de resfriamento requerida para atingir um certo grau de superesfriamento ou ainda aumentar o volume de metal superesfriado.

O efeito da taxa de resfriamento é apresentada por H. Gudmundson e D. M. Herlach /39/. Para o  $Pd_{77,5}Cu_4Si_{14,5}$ , quando aumentando  $T$  de 0,5 K/S para 3,8 K/s, verificou-se uma variação de  $T_n$  de uma temperatura próxima a 900K para  $T_n$  próxima a 700K.

**3.3.3 - Características do Fluxo:** Os vidros por não apresentar orientação de longa distância (cristalinidade), são mais eficientes como fluxo protetor, evitando assim o fenômeno de eptaxia no metal.

A eficiência de uma escória vítrea protetora foi reportada por J. Fehling /38/. Em seus experimentos, quando fundiu cobre envolvido com pó de carvão obteve superesfriamento de apenas  $\Delta T = 7^\circ K$  enquanto que na presença de escória vítrea obteve o elevado nível de  $\Delta T = 70^\circ K$ .

O fluxo protetor deve ter temperatura de amolecimento inferior à temperatura de fusão do metal, para que o processo de envolvimento do metal pelo fluxo, e a escorificação sejam otimizados. A taxa de contração do fluxo também deve ser menor de que a taxa de contração do metal para que tensões de compressão no metal não sejam estabelecidas, o que poderia induzir nucleação.

Não existe, ainda, estudos analisando a relação de volume ótimo entre o fluxo e o metal, assim como analisando a relação fisicoquímica ideal que deve existir entre eles. O Pirex e o Trióxido de Boro ( $B_2O_3$ ) foram usados com sucesso por C. S. Kiminami /36/, T. Z. Kattamis /37/, e D. Turnbull /40/.

Considerando que quanto maior a densidade do metal e menor a viscosidade do fluxo, menor será o filme na parte inferior da amostra, seria desejável um fluxo com alta viscosidade, pois esta região inferior é uma região crítica, pois muitas vezes observou-se nucleação na mesma. Por outro lado, a viscosidade do fluxo deve ser baixa para melhor dissolver as heterogeneidades /38/. Outro fator a ser considerado é a temperatura de ebulição do fluxo, pois se for muito baixa em relação à  $T_m$  do metal, ocorrerá a formação de espuma do fluxo o que é inconveniente.

**3.3.4 - Superaquecimento:** O superaquecimento da amostra não tem sua influência claramente determinada. J. Fehling e E. Scheil /38/, mostraram que a influência do superaquecimento no superesfriamento é notada com maior evidência para pequenos superesfriamentos, existindo um superaquecimento ótimo, onde é notado um crescimento brusco do superesfriamento. Porém, há casos em que não foi observado qualquer influência do superaquecimento. O maior efeito é notado em ligas, pelo fato de haver necessidade de altos valores de superaquecimento da amostra para a garantia da fusão dos compostos intermetálicos.

**3.3.5 - Tempo de Homogenização:** O tempo de homogenização aumenta o superesfriamento como reportam H. Gudmundson e D. M. Herlach /39/. Este efeito é atribuído ao maior tempo para difusão, propiciando a retirada das heterogeneidades para fora da amostra metálica. No caso de fusão em presença de fluxo, a elevação do superesfriamento é atribuída a maior absorção de "impurezas" com o tempo.

**3.3.6 - Número de Ciclos Fusão/Solidificação:** O número de ciclos de fusão/solidificação, é um fator de grande importância na obtenção de superesfriamentos mais elevados, pois através de sua elevação, há gradativamente a diluição de sítios catalíticos de nucleação /37/. Com o aumento do número de ciclos, há também a maior absorção destes sítios pelo fluxo protetor, havendo também a melhor dissolução de compostos intermetálicos. A otimização do superesfriamento pelo número de ciclos é limitado. J. Fehling e E. Scheil /38/, trabalhando com 2<sub>u</sub> de ouro, mostraram que em torno do terceiro ciclo há um acréscimo gradativo do superesfriamento o que tende à estabilidade em torno do 16º ciclo.

**3.3.7 - Volume da Amostra:** Este é um parâmetro ainda não tão estudado, porém J. Fehling e E. Scheil /38/, reportam que o grau de superesfriamento para o cobre é inversamente proporcional ao volume da amostra, o que não foi conclusivo para o ferro e cobalto.

Entretanto é certo que o volume influencia a velocidade de aquecimento e resfriamento, e a probabilidade de ter maior número de sítios catalíticos para nucleação heterogênea é maior. Isto, certamente, conduz à necessidade de taxas de resfriamento maiores e maior números de ciclos de fusão/solidificação para amostras de volumes maiores na obtenção de níveis de superesfriamento iguais àqueles obtidos em volumes menores.

CAPÍTULO - 4

MATERIAIS E MÉTODOS

## 4 - MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 - MATERIAIS

Foram utilizadas amostras de cobre com pureza 99,999%. Para fluxo foi utilizado vidro comercial à base de óxido de cálcio, carbonato de sódio, dolomita e areia, de temperatura de amolecimento de cerca de 1073 K.

### 4.2 - MÉTODOS

#### 4.2.1 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As cargas de fusão foram compostas de cobre, com massa de aproximadamente 1,2 g (temperaturas de fusão de 1356 K /42/) e mesma proporção de fluxo.

Antes de colocar a amostra no cadinho de quartzo (altura de 48 mm, diâmetro interno de 7 mm, parede de 1,2 mm), foi feita limpeza química no conjunto. A limpeza das partículas de cobre foi feita por decapagem em solução alcoólica de ácido nítrico a 3%, seguida de uma lavagem intensa em álcool e depois em acetona. Esta última lavagem teve o objetivo de evitar a continuidade da ação da solução ácida. A massa de vidro, composta de várias partículas poligonais, com área variando de 1 a 30 mm<sup>2</sup> e espessura de 1 mm, foi submetida a uma lavagem em acetona para eliminação de sujeiras como gorduras, e submetida à secagem por ar quente. O cadinho, pouco antes de seu uso, foi lavado também com acetona e submetido à secagem por ar quente.

A pesagem das cargas foi feita em balança eletrônica de precisão 0,01g, capacidade máxima para 400g e erro de 0,5%.

A introdução da carga no cadinho foi feita colocando-se inicialmente 50% da massa de vidro como forro, em seguida foi colocada a massa metálica e por fim os outros 50% de fluxo. O cadinho por sua vez foi colocado na superfície de um carretel refratário e fixado externamente por presilhas metálicas de Cr Ni 20 - 80. As figuras 4.1 ilustra o sistema montado.



#### 4.2.2 - FUSÃO E RESFRIAMENTO

A fusão da carga foi realizada em forno tipo mufla vertical de aquecimento resistivo, modelo EDG FVI alongado, com velocidade de aquecimento variando de 10 a 60 K/min e precisão de  $\pm 5$  K (figura 4.2).

Após a fixação do cadinho no carretel refratário, a amostra foi elevada até a zona de aquecimento do forno e a porta de acesso fechada. O sistema foi aquecido até aproximadamente 1396 K ( $T_m = 1356$  K, superaquecimento de 40 K) a uma taxa de aquecimento aproximadamente 60 K/min. Após um tempo de homogeneização de aproximadamente 30 minutos, o forno foi desligado. A amostra foi resfriada dentro do forno a uma taxa de aproximadamente 10 K/min, até que a nucleação, isto é, a solidificação se processasse. Foi denominado como um ciclo fusão/solidificação esse procedimento de aquecimento da amostra até a ocorrência da solidificação. Um número de ciclos variando de 6 a 12 foi realizada em diferentes amostras.

#### 4.2.3 - REGISTRO DE TEMPERATURA

A medida de temperatura foi feita por termopar Cromel-Alumel de 1 mm de espessura colocado em contato com o fundo do cadinho. Para registro foi utilizado um registrador potenciométrico  $x - t$ , (modelo RB 101, na faixa de medição de 50 mv, precisão  $\pm 0,1\%$ , linearidade  $\pm 0,1\%$ , sensibilidade  $\pm 0,1\%$ ) em ligação paralela com um registrador digital tipo K (precisão 0,5%, resolução  $1^\circ\text{C}$  e compensação automática de temperatura ambiente). A figura 4.2 mostra um aspecto fotográfico do conjunto e a figura 4.3, mostra esquematicamente o sistema montado.

O termopar não foi instalado em contato com a amostra metálica para evitar que neste local fosse induzida nucleação heterogênea, o que levaria a menor superesfriamento. Como é esperado diferença de temperatura entre o fundo do cadinho e o metal, uma experiência foi realizada, onde a temperatura de ambas regiões foram medidas simultaneamente e a diferença foi (17K), usada como fator de correção para os valores declarados.

O acompanhamento dos ciclos de aquecimento/resfriamento foi feito, de forma contínua, pela observação do registrador digital e pelo diagrama traçado pelo registrador  $x - t$ . A temperatura de nucleação é medida pelo brusco aumento de  $T$ , resultante da liberação do calor latente de fusão (recalescência).

#### 4.2.4 - ANÁLISE METALOGRAFICA

As amostras, após a realização do n<sup>o</sup> de ciclos fusão/solidificação estabelecido, foram resfriadas até a temperatura ambiente. O metal foi separado da escória por fratura da massa vítrea provocada mecanicamente, embutidas a frio de tal forma a permitir a observação da amostra no sentido logitudinal ao cadinho, permitindo, desta forma, analisar a micro estrutura tanto da região da amostra próxima ao fundo do cadinho, como também da parte superior que estava em contato com maior massa de fluxo.

O lixamento dos corpos-de-prova foi feito com lixa d'água até n<sup>o</sup> 600 e o polimento processado com solução de alumina de 1;0,3 e 0,06  $\mu$  m.

O ataque metalográfico foi feito por imersão durante 10s em solução composta de 10g de cloreto férrico, 30cc de ácido clorídico e 120 Cm<sup>3</sup> de água destilada.

A observação metalográfica foi feita em microscópio ótico marca OLYMPUS, modelo PME, com ampliações que variaram de 50 a 798 vezes. Para determinação do tamanho de grão foi usado o método planimétrico, também denominado método de Jeffrey. Neste método, uma fotomicrografia de ampliação  $m$  é dividida em áreas conhecidas. Os grãos internos são contados como 1 (um) e os seccionados pelos limites das áreas são contados como 1/2 (meio). O número total de grãos é multiplicado pelo fator  $m^2$ , determinando-se, assim, o número de grãos por unidade de área. Embora tratando-se de uma estrutura monofásica, não foi usado o método ASTM, pois este método comparativo, é bastante impreciso.

FIGURAS

CAPÍTULO - 4

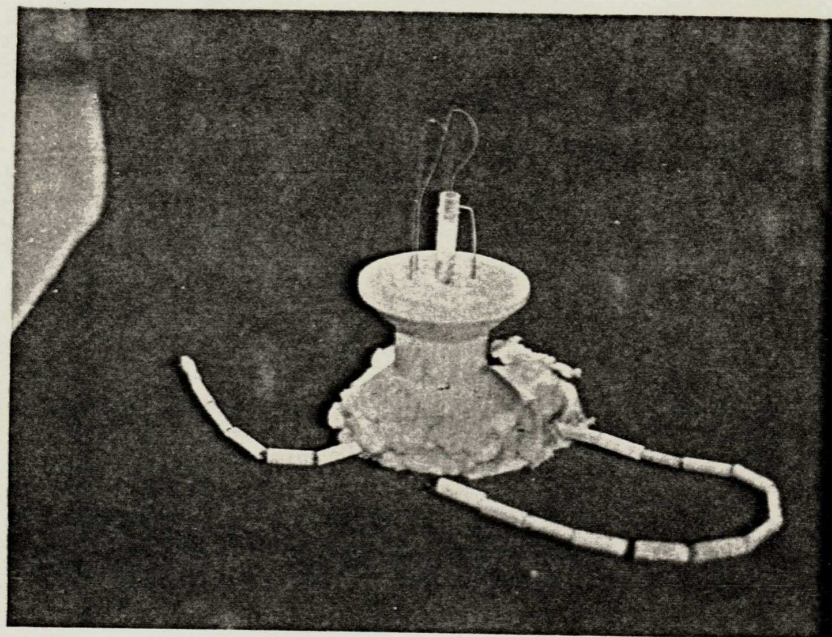


FIGURA 4.1 - Foto ilustrativa do sistema montado para fixação e manipulação do conjunto cadinho-carga.

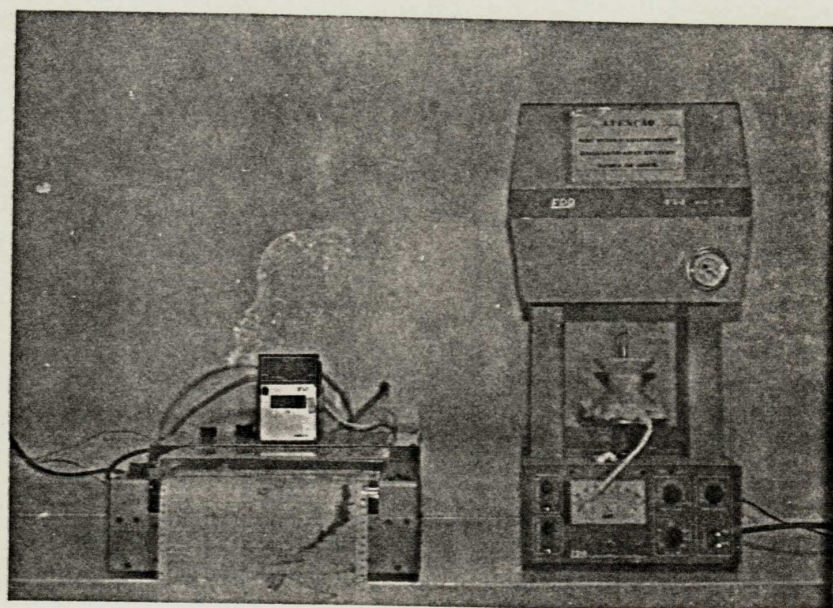


FIGURA 4.2 - Forno de aquecimento mostrando o sistema montado.

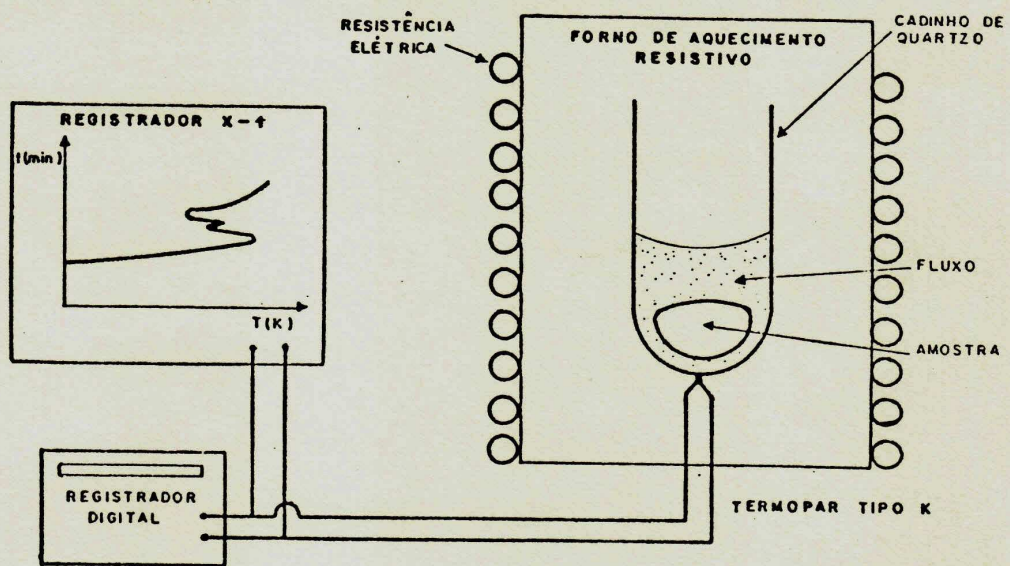


FIGURA 4.3 - Sistema do controle de temperatura usado.

CAPÍTULO - 5

RESULTADOS E DISCUSSÕES

## 5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 - SUPERESFRIAMENTO

Os valores de superesfriamento foram obtidos pelo registro da recalescência durante o monitoramento da curva de resfriamento das amostras, considerando a temperatura de fusão nominal de 1356 K /42/. A figura 5.1 e tabela 5.1 apresentam os resultados de superesfriamento obtidos. Os valores da temperatura de homogenização e nucleação foram corrigidas segundo a diferença de temperatura medida entre o fundo do cadinho e o metal fundido, que foi de 17 K.

Do monitoramento dos ciclos de aquecimento/resfriamento pelo registrador X x t, resultaram curvas T x t, que indicam os fenômenos ocorridos (figura 5.2).

A menor temperatura de nucleação obtida foi  $T_n = 1085$  K,  $\Delta T = 271$  K e  $\Delta T/T_m = 20,0\%$  (amostra 1, figura e tabela 5.1). Este valor de superesfriamento é superior aos valores reportados por S. Fehling e E. Scheil /39/ ( $T_n = 1178$  K;  $\Delta T = 180$  e  $\Delta T/T_m = 13\%$ ), usando a mesma técnica, e superior ao reportado por D. Turnbull /20/, ( $T_n = 1127$  K,  $\Delta T = 229$  K e  $\Delta T/T_m = 17\%$ ), usando a técnica de separação volumétrica. Este resultado apresenta então um novo valor para o máximo superesfriamento conseguido experimentalmente com o cobre.

Os resultados demonstram a eficácia do aumento do número de ciclos no aumento do nível de superesfriamento alcançado. Um aumento brusco é verificado entre o 3º e 4º ciclos, tendendo após esse número à um patamar. Um número maior de ciclos que o realizado (6 a 12 ciclos) não foi possível devido à inexistência de um programador de ciclos de aquecimento/resfriamento e à baixa taxa de resfriamento, isto é, longo tempo de experimento.

Provavelmente a tendência à formação de patamar após 3º ou 4º ciclo seja devido a saturação do fluxo por partículas de heterogeneidade na região circunvizinha à amostra. Consequentemente é importante a verificação da relação ótima entre o volume da massa metálica e o volume do fluxo, considerando que provavelmente um volume maior de fluxo conduza a superesfriamentos maiores, visto que a saturação do escoriificante deva ser menor. Outro fato verificado é que a reutilização de amostras, (utilização de amostra pré-ensaiadas) com fluxo virgem provavelmente melhora a capacidade de superesfriamento, o que pode ser mais eficiente do que prolongar o número de ciclos em um fluxo saturado.



Embora a tendência de estabilização do grau de superesfriamento seja observada nas curvas da figura 5.1, S. Fehling /41/ reporta uma otimização do grau de superesfriamento em amostras de 2g de Au, usando a mesma técnica com número de ciclos igual ou maior que 15. Desta forma um número de ciclos maior que o praticado deveria ser verificado. Uma elevação da taxa de resfriamento poderia diminuir a duração de cada ciclo, viabilizando um número maior de ciclos.

As diferenças nos níveis de superesfriamento alcançados nos diversos experimentos, podem ser provavelmente explicadas pela diferença no número de partículas de cobre que foi usado na composição da massa de cada amostra (veja tabela 5.1). Um número maior de partículas, significa maior área superficial sujeita a processos de oxidação e também maior quantidade de heterogeneidades superficiais. Embora todas as partículas tenham sido submetidas à limpeza superficial, nos locais de descontinuidades e cavidades, essa limpeza não é bastante eficaz. Somado a isso, a taxa de oxidação do cobre é bastante alta a temperaturas superiores a 973 K /43/ e o fluxo, devido ao seu ponto de amolecimento, envolve a amostra somente a temperaturas superiores a 1073 K. Este problema poderia ser contornado pelo uso de um fluxo de temperatura de amolecimento inferior a 973 K e/ou utilização de atmosfera inerte.

As amostras 3 e 4 (tabela 5.1 e figura 5.1), apresentam mesmo grau de superesfriamento relativo ( $\Delta T/T_m$ ) e mesmo número de partículas que compõem a amostra (12), embora submetidas a número de ciclos diferentes (6 e 12 respectivamente). Isto pode ser atribuído à qualidade da superfície das partículas, que na amostra 3 era mais uniforme, permitindo melhor condição de decapagem, enquanto que para a amostra 4, apresentaram cavidades superficiais, que além de proporcionarem uma maior superfície específica (S/V), dificultavam a decapagem conduzindo a uma maior quantidade de impurezas (óxido cuproso) na massa e saturação mais fácil do fluxo.

A diferença de superesfriamento verificado para o primeiro ciclo (figura 5.1) é explicado pela existência de maior número de heterogeneidades não absorvidas pelo fluxo, o que conduz à nucleação heterogênea, baixando conseqüentemente o valor de  $\Delta T/T_m$ . Estas heterogeneidades quando afloram à superfície da amostra, são absorvidas pelo fluxo (figura 5.3), causando a rápida elevação do valor do superesfriamento relativo, o que é verificado após o 2º. ciclo.

## 5.2 - ANÁLISE METALGRÁFICA:

A análise metalográfica das partículas de cobre virgem revelou a existência de cavidades superficiais e internas (figura 5.4a e 5.4b), partículas poligonais de óxido de cobre (figura 5.5), e pequenos globulos distribuidos em contornos. A estrutura se apresentou desforme, sem geometria granulométrica definida (figura 5.6).

As amostras ensaiadas, apresentam granulometria definida de fase alfa e leve distribuição de pequenas partículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  (óxido cuproso - fase beta) nos contornos de grão, verificando-se também a redução ou quase eliminação de grandes partículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  e a inexistência de cavidades nos planos analisados.

A análise metalográfica quantitativa para determinação de tamanho de grão, foi feita pelo método planimétrico, verificando-se que quanto maior o superesfriamento obtido, mais fina era a estrutura resultante, (veja figuras 5.7, 5.8 e 5.9). Pelo tamanho do grão observado, confirma-se a possibilidade teórica de refino e a homogeneização do tamanho de grão pelo estabelecimento de solidificação com alto nível de superesfriamento.

TABELAS

CAPITULO - 5

TABELA 5.1: Resultados de superesfriamento obtidos pela eliminação de sítios catalíticos de nucleação heterogênea usando a fusão em presença de fluxo.

AMOSTRA	Nº DE CICLOS	T <sub>n</sub> (K)	ΔT (K)	ΔT/T <sub>m</sub> (%)	Nº de partículas de Cu usadas para constituir a amostra	MASSA (g)
1	6	1085	271	20	3	1.2
2	9	1109	247	18	5	1.15
3	6	1125	231	17	12	1.2
4	12	1122	234	17	12	1.17

FIGURAS

CAPÍTULO - 5

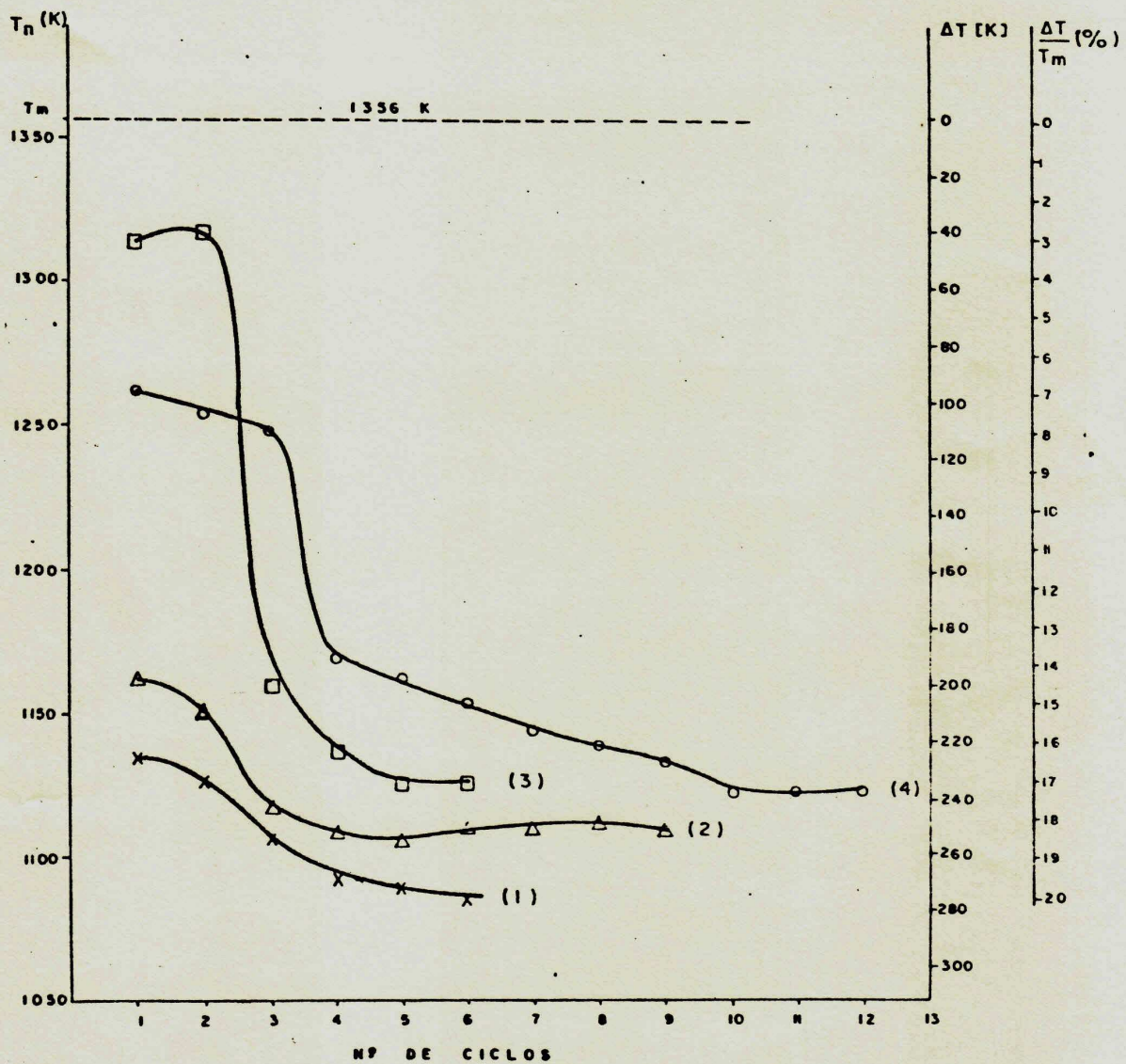


FIGURA 5.1 - Curvas de superesfriamento x número de ciclo para amostras de 1,2g de Cu e 30min de homogenização a 1396 K na técnica fusão em presença de fluxo.

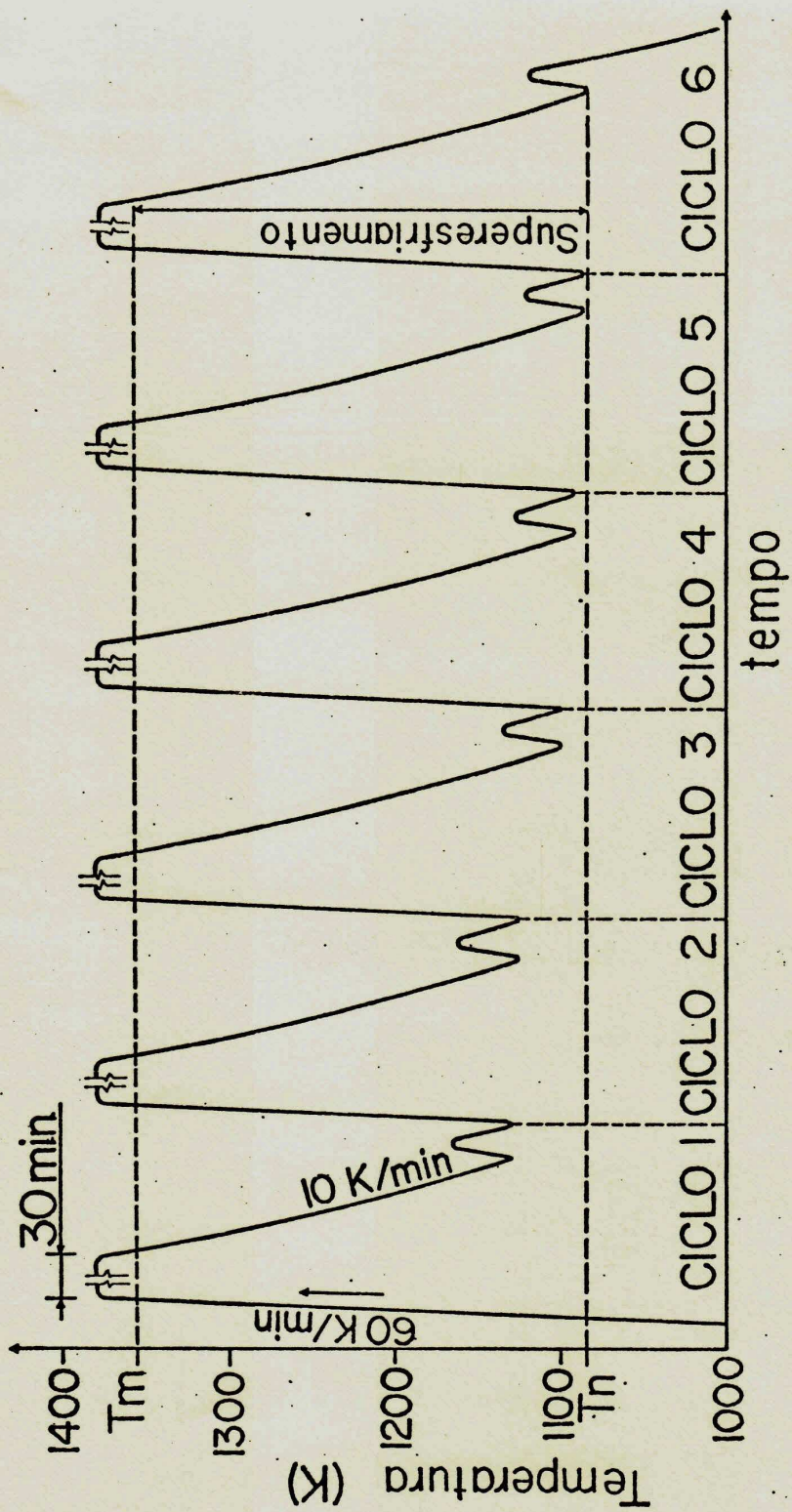


FIGURA 5.2 - Diagrama  $T \times t$  obtido a partir do monitoramento dos ciclos de aquecimento/resfriamento, denotando o fenômeno de nucleação (recalescência) relativo a amostra 1.

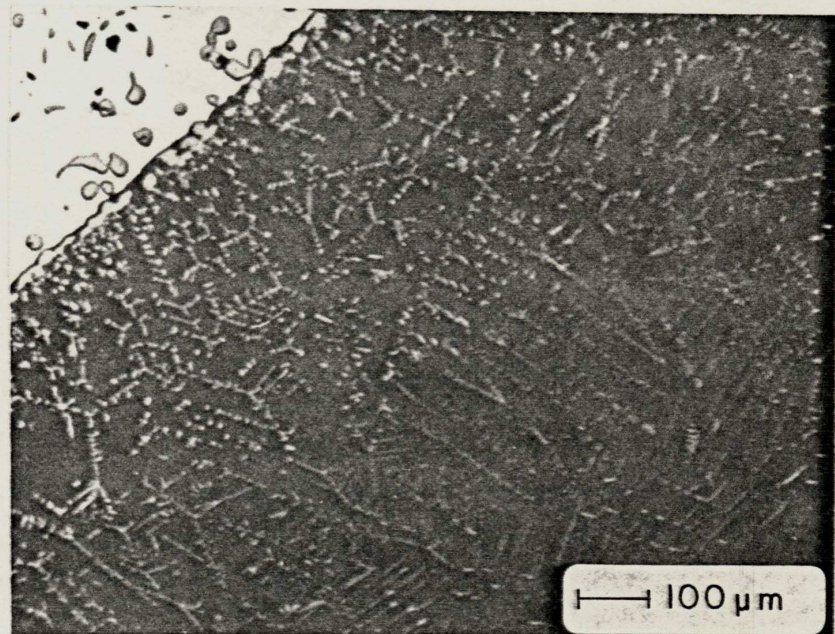


FIGURA 5.3 - Ilustração da absorção de impurezas (óxido cuproso) da amostra metálica pelo fluxo. 100 x



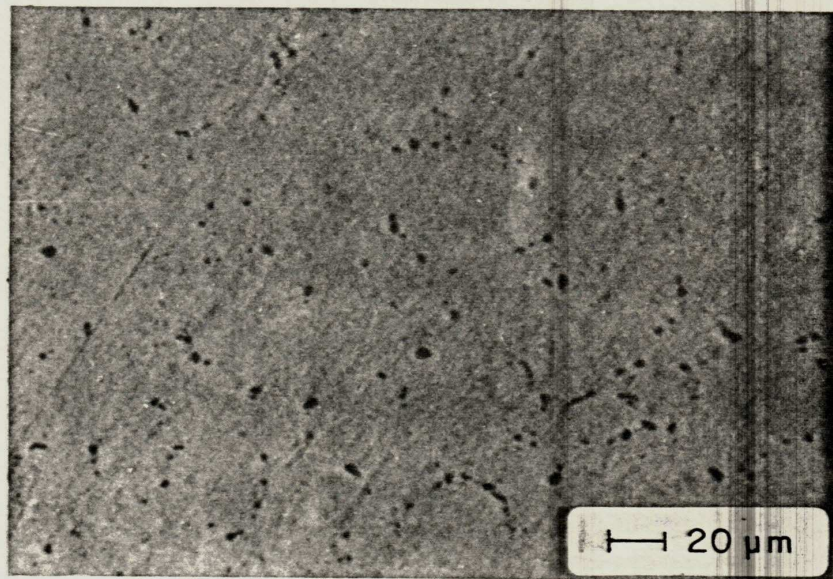
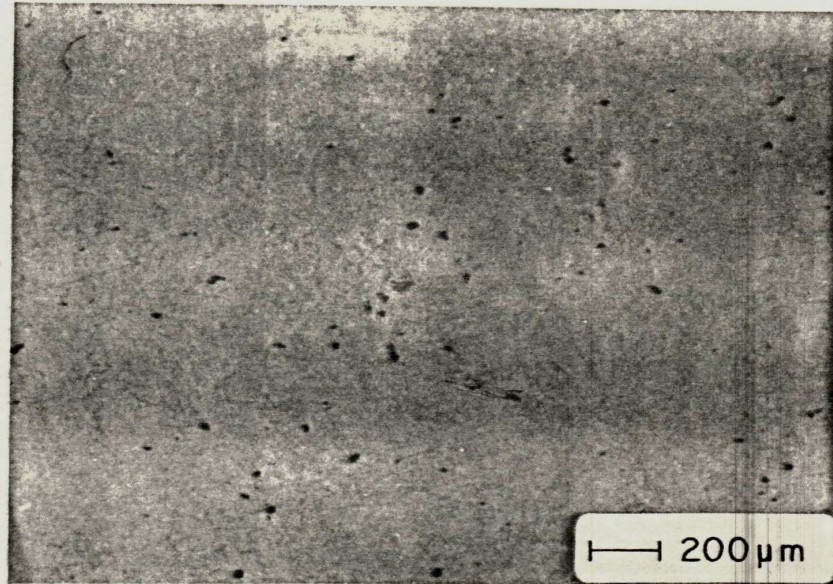


FIGURA 5.4.a e b - Cavidades apresentadas nas amostras de cobre  
vírgem. a 50 x e b 400 x

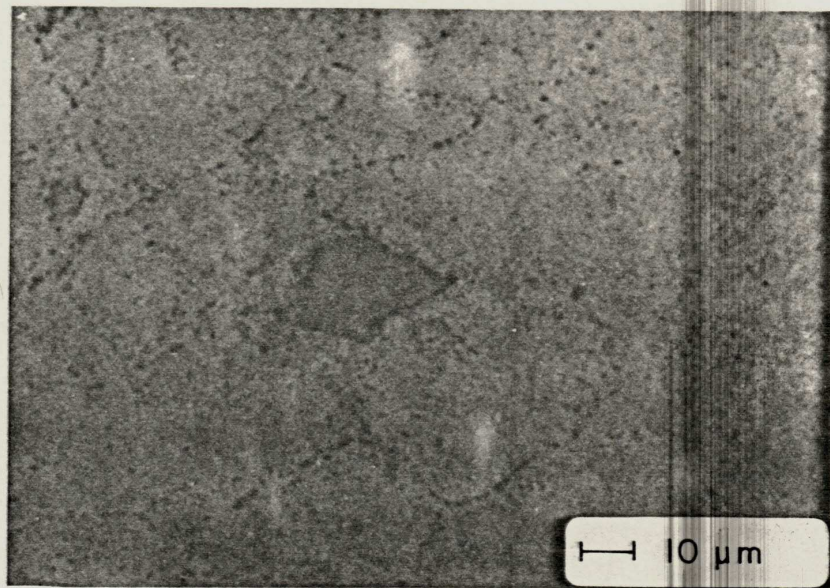


FIGURA 5.5 - Partículas poligonais de óxido de cobre nas amostras de cobre virgem. 800 x

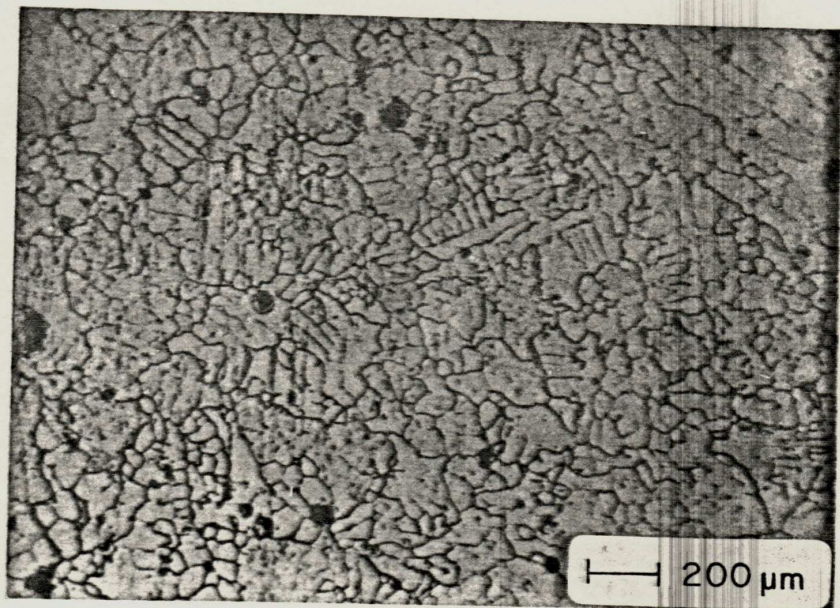


FIGURA 5.6 - Estrutura desforme da amostra de cobre virgem, apresentando aspecto dendrítico. 50 x

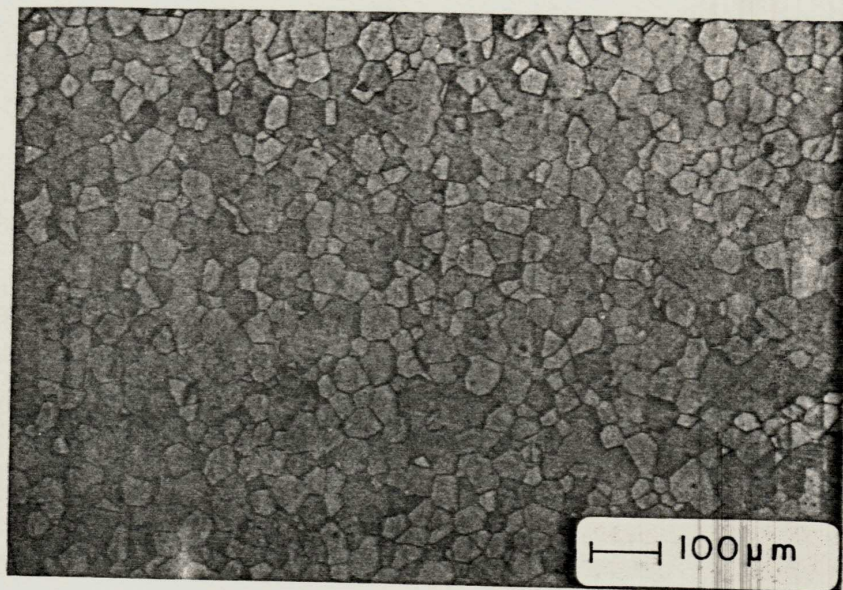


FIGURA 5.7 - Aspécto granulométrico da amostra 1, apresentando uma média de 747 grãos por  $\text{mm}^2$  (ASTM 8). 100x.

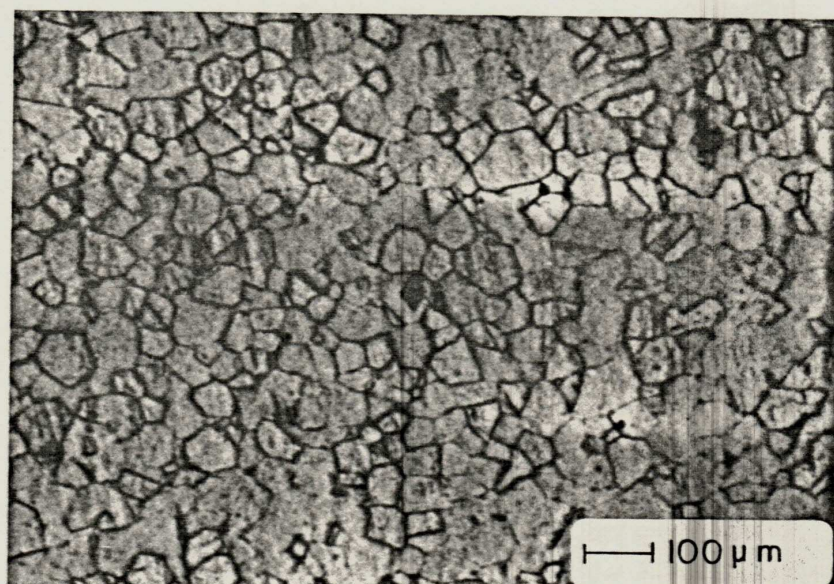


FIGURA 5.8 - Aspécto granulométrico da amostra 2, apresentando uma média de 460 grãos por  $\text{mm}^2$  (ASTM 6). 100x.

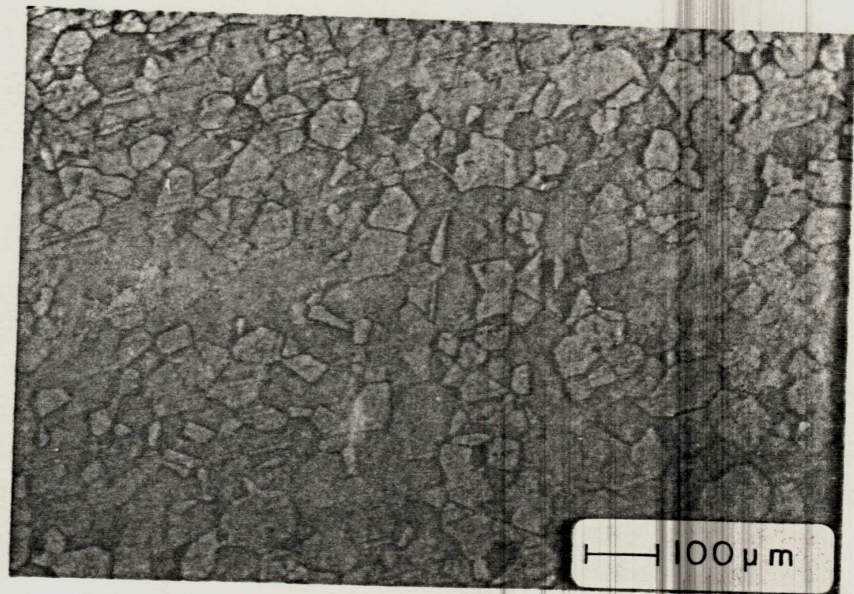


FIGURA 5.9 - Aspecto granulométrico da amostra 3, apresentando 363 grãos por  $\text{mm}^2$  (ASTM6). 100x.

CAPÍTULO - 6

CONCLUSÕES

## 6 - CONCLUSÕES

- 1 - O método de eliminação de sítios catalíticos de nucleação heterogênea por fusão em presença de fluxo, é um método viável para a obtenção de altos graus de superesfriamento em metais fundidos.
- 2 - O aumento do número de ciclos aquecimento/resfriamento melhora o grau de superesfriamento, existindo um número crítico quando tende a estabilidade desse grau de superesfriamento.
- 3 - As heterogeneidades superficiais pre-existentes e/ou formadas no aquecimento, influenciam no grau de superesfriamento obtido.
- 4 - Homogeneidade e refino microestrutural em termos de tamanho de grão, podem ser conseguidos pelo estabelecimento de um alto grau de superesfriamento no metal fundido.
- 5 - O cobre puro pode ser superesfriado à taxa de resfriamento de 10 K/s até a temperatura mínima de 1085 K ( $\Delta T = 271$  K) sem que a nucleação homogênea se processe.



CAPÍTULO - 7

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

## 7 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Da experiência adquirida no desenvolvimento do presente trabalho, são aqui sugeridas algumas ideias para futuros trabalhos.

- Desenvolvimento de experiência similar com outros metais puros e também ligas metálicas. Nas ligas metálicas seria importante verificar o desenvolvimento microestrutural na solidificação pela complexidade do processo nestes metais.
- Verificar a influência dos parâmetros seguintes no grau de superesfriamento:
  - a - grau de superaquecimento,
  - b - relação entre o volume do metal e do fluxo,
  - c - taxa de resfriamento e
  - d - volume do metal.
- Algumas alterações nas condições das experiências poderiam ser realizadas, tais como:
  - a - utilização de atmosfera inerte,
  - b - utilização de fluxo de baixa temperatura de amolecimento e
  - c - utilização de amostras já submetida a processo de superesfriamento, isto é, já purificadas pela ação do fluxo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 01 - Reed-Hill, R. E. "Princípios de Metalurgia Física", Rio de Janeiro, Editora Guanabara Dois S.A., 1982, 776p
- 02 - Van Vlack, L. H. "Princípios de Ciências dos Materiais" São Paulo, Editora Edgard Blucher LTDA, 1970
- 03 - Wulff, J. / Brophy / Rose. "Ciências dos Materiais" - vol. 2, Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora LTDA, 1972, 3 vol.
- 04 - Campus Filho, M. P. "Solidificação e Fundição de Metais e suas Ligas", São Paulo, Livros Técnicos e Científicos Editora LTDA, 1978
- 05 - Kurz, W. and Fisher D. J. "Fundamentals of Solidifications", Lausanne - Switzerland, Trans Tech Publications - Materials Science and Technology Division - 1984
- 06 - Flemings, M. C., "Solidification Processing", Massachusetts - United States of America, Mc Grow - Hill, 1974
- 07 - Chalmers, B. "Principles of Solidification", New York - United States of America, Robert. E. Krieger Publishing Company, 1977
- 08 - Pound, G. M. e Medalist, R. F. Mehl. "Perspectives on Nucleation", Metallurgical Transactions, vol. IGA - 1985, p 467 - 502
- 09 - Herlach, D. e Feurbacher M. B. "Nucleation and Undercooling". Deutscher Forschungs - und versuchsanstalt fur luft und Raumfahrt e. v. Institut fur Raumsimulation, 1985.
- 10 - Flemings, M. C. e Shiohara, Y. "Solidification of Undercooled Metals" - Massachusetts Institute of Tecnology, Cambridge, USA, Agosto de 1983
- 11 - Chistian, J. W., "The Theory of Transformation in Metals and Alloys". Pergamon Press Ltd. Oxford 1965.

- 12 - Perepazko, J. H. "Nucleation in Undercooled Liquids", -  
Materials Science and Engineering an international Journal,  
New York - USA, 1984. pag 125 - 135
- 13 - Hug, W., "Keimbildung - Schnell Erstarrung Nucleation - Rapid  
Solidification", Workshop: Nucleation in Rapidly Solidity in  
Ribbons, Giesserei - Institut - FRA, 1983
- 14 - Pound G. M., "Liquid Metals and Solidification: Nucleation in  
the Solidification of metals", American Sicity for Metals,  
cleveland - Ohio, 1958
- 15 - Pereira, L. D. e Kiminami, C. S., "Reofundição contínua:  
uma nova técnica de produção". Revista Máquinas e metais, nº  
267. 1988 pp. 58 - 64.
- 16 - Edward J. Kubel Jr. "All Eyes on metalica Glasses". Metal  
Progress, Maio de 1986
- 17 - Kiminami, C. S. "Ciencias e Tecnologia dos Metais  
Superesfriados (Solidificação Rápida)". Seminário Proferido  
no Departamento de Engenharia de Materiais da UNiversidade  
Federal de São Carlos - São Paulo - 10.87.
- 18 - Davies, H. A. "Amorphous Metallic Alloys", ed. F. E.  
Luborsky Butterworths monographs in materials, London,  
1983. p.8
- 19 - Turnbull, D. , e Cech, R. E. "Microscopic Observation of the  
Solidification of Small Metal Droplets". J. Appl. Phys.,  
V.21, 1950, pp. 804
- 20 - Hug. W. in: Workshop: "Nucleation - Rapid Solidification.  
ed. by P. R. Sahn (Ruth Aachen) 1983. pp. 34.
- 21 - Sahn, P. R., e Hansen, P. N., "Numerical Simulation and  
Modelling of Casting and Solidification Process for Foundry  
and Cast-House". CIATF, Switzerland - 1984
- 22 - Kiminami, C. S., "Nucleação Heterogênea e a Formação de  
 $Pd_{77.9} Si_{16.5} Cu_6$  Amfo", trabalho proposto ao 8º CBECIMAT  
- Campinas - 1988

- 23 - Anantharaman, T. R. e Suryanarayana, C. "Rapidly Solidified Metals", Trans Tech Publications, Switzerland 1987, Capítulo II.
- 24 - Pontes, L. R. A., "Fabricação e Estudo da Magnetização de Ligas Amorfas Fe-B e Fe-B-c, Dissertação de Mestrado para Engenharia Mecânica, Universidade Federal da Paraíba - 1988. Cap. III
- 25 - KARST.W, "Herstellung Schnell Erstarrter Bänder und Folien. Einstellung Amorpher und Teilkristalliner Getue. Technologien "Von Draht Zur Folie" - INNOVATIVE TECHNOC GIEM DES GIESSEN UND ERSTARRENS, DGM-FORTBILDUNGSPRATIKUM, 1986
- 26 - Anantharaman, T. R. e Suryanarayana, C, "Rapidly Solidified Metals" - Trans Tech Publications Ltd - Switzerland - 1987, pp 24 - 97
- 27 - Heinemann, Wiltied A. "Process Technology for new Materials and Products" Rapidly quenched Metals, Elsevier Science Publishers B. V. - 1985 pp 27 -46
- 28 - Agra Mélio, M. C., e Kiminami, C. S., "Técnicas de Superesfriamento Através da Minimização da Condição Heterogênea da Nucleação". Trabalho proposto ao 8º CBECIMAT, Campinas 1988
- 29 - Kallien, L. "Unterkuhlte Schmelze" - INNOVATIVE TECHNOLOGIEN DES GIESEEN UND ERSTARRENS, DGM - FORTBILDUNGSPRATIKUM, 1986
- 30 - Sahm, P. R. "Innovative Erstarrungs Technogien, Prozess - Gefuge Cignshaten" Fortbildungspraktikm - 1986
- 31 - Herlach, D. M. "Unterkuhlung: Ergebnisse und Probleme", Keimbildung in Metallischen Systemem R. U. Buchum/DFULR - Kurzhute - 1986
- 32 - Perepzko, J. H. "Role of Nucleation in Rapid Solidification". Science and Technology of the Under cooled Melt, Ed. Sahm, P. R Jones, H., e Adam, C. M., NATO ASI Series, Martinus N, Jhoft Publishes, Netherland, 1986, pp. 29-52

- 33 - Lacy, L.L., Robison, M. B. e Rathz, T. S. "Containerless Under Cooling and Solidification in Drop Tubes". J. Cryst, V.51. 1981 pp. 57
- 34 - Kiminami, C. S., "Levitação - uma nova ferramenta para solidificação de metais com alto grau de superesfriamento". Anais do 8<sup>a</sup> CBECIMAT - 1988.
- 35 - Fehling V. J. und Schil E., "Untersuchung der Unterkühlbarkeit von Metal/Schneezen". Z. Metalkunde volume 53, 1962, pp. 593.
- 36 - Kiminami C. S., Axmann W. e Sahm P. R. "Solidification of A supercooled Pd<sub>77.5</sub>Cu<sub>6</sub>Si<sub>16.5</sub> Bulk sample" Foundry - Institute, Aachen Institute of Technology D. 5100 AACHEN - FRG - Submetido para publicação ao J. Mat. Science Lettrs - 1988
- 37 - Kattamis, T. Z. e Flemings, M.C., "Solidification of Highly Under Cooled Castings". Trans Am Foundrymen's Sec 75 pp 191 - 198 - 1967
- 38 - Van Jurgen Fehling e Erich Scheil, "Untersuchung der Unterkühlbarkeit Von Metallschmelzen". Z. Metalkunde Volume 53, 1962, pp. 593 - 600
- 39 - H. Gudmundson, D. M. Herlach, "Investigation on the Under Cooling behavior of the easy glass former Pd<sub>77.5</sub>Cu<sub>6</sub>Si<sub>16.5</sub>" reference Claudio 79
- 40 - H. W. Kui, A.L Greer e D. Turnbull, "Formation of bulk metallic glass by fluxing. - Appl. Phys Lett. vol. 45, nº 6. - 1984, pp 615 e 616
- 41 - American Society for Metals, "ASTM Metals Reference Book", Segunda edição, USA 1983 pp. 84.
- 42 - Coutinho, Telmo de Azevedo, "Metalografia de não ferrosas - análise e prática", Edgard Blucher - São Paulo 1980, pp. 41 - 79.