



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA - CAMPUS II
PPGEM - PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENG. MECÂNICA



PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

**SOLIDIFICAÇÃO DE LIGAS Al-Si SUPER-RESFRIADAS
PELA TÉCNICA DE FLUXO**

ALESSANDRO FREDERICO DA SILVEIRA

CAMPINA GRANDE - PB

JUNHO - 2001

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

SOLIDIFICAÇÃO DE LIGAS Al-Si SUPER-RESFRIADAS
PELA TÉCNICA DE FLUXO

Alessandro Frederico da Silveira

Campina Grande
2001

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**SOLIDIFICAÇÃO DE LIGAS Al-Si SUPER-RESFRIADAS
PELA TÉCNICA DE FLUXO**

Alessandro Frederico da Silveira

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Mecânica,
como requisito parcial à obtenção do
título de MESTRE EM ENGENHARIA
MECÂNICA

Orientador: Prof. Dr. Walman Benício de Castro

**Campina Grande
2001**



S587s Silveira, Alessandro Frederico da.
Solidificação de ligas Al-Si super-resfriadas pela
técnica de fluxo / Alessandro Frederico da Silveira. -
Campina Grande, 2001.
69 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) -
Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências e
Tecnologia, 2001.
"Orientação : Prof. Dr. Walman Benício de Castro".
Referências.

1. Solidificação. 2. Solidificação de Ligas Al-Si. 3.
Técnica de Fluxo. 4. Dissertação - Engenharia Mecânica. I.
Castro, Walman Benício de. II. Universidade Federal da
Paraíba - Campina Grande (PB). III. Título

CDU 621:542.65(043)

ALESSANDRO FREDERICO DA SILVEIRA

SOLIDIFICAÇÃO DE LIGAS Al - Si SUPER-RESFRIADAS PELA TÉCNICA DE FLUXO

Dissertação Aprovada em 08/6/2001



PROF. Dr. WALMAN BENÍCIO DE CASTRO – ORIENTADOR
Universidade Federal da Paraíba



PROF. Dr. CLODÓMIRO ALVES JÚNIOR – MEMBRO
Universidade Federal do Rio Grande do Norte



PROF. Dr. JOSINALDO PEREIRA LEITE – MEMBRO
Universidade Federal da Paraíba

CAMPINA GRANDE – PB
JUNHO/2001

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Adherbal e Maria, à minha esposa Gláucia e à minha filha Beatriz.

VITAE DO CANDIDATO

Licenciatura Plena em Física pela UEPB (1997).

AGRADECIMENTOS

A Deus, por abençoar-me e permitir-me realizar este trabalho;

Ao Professor Doutor Walman Benício de Castro, orientador deste trabalho, pelo seu incentivo e sua valiosa orientação;

Aos meus pais e irmãos que me incentivaram para a realização deste trabalho;

À minha esposa Gláucia e à minha filha Beatriz pelo apoio e compreensão;

Ao DF-UEPB, em especial à minha eterna professora Dr. Kenia, pelo seu incentivo, amizade e apoio;

À CAPES, pela concessão da bolsa de estudos;

A UFPB-DEM, pela utilização dos seus laboratórios e equipamentos;

Ao professor Clodomiro do DFTE-UFRN, por sua valiosa ajuda nas fotografias das amostras;

À secretária do curso de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Márcia, por sua colaboração durante todo o desenvolvimento deste trabalho;

Ao Técnico Fernando, do laboratório de soldagem, e aos alunos de Iniciação Científica, Erivaldo e Jaime, por suas contribuições;

À colega de curso Ana Raquel, pelo companheirismo, incentivo e apoio;

Enfim, a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

	Pág.
LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iii
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	iv
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
CAPÍTULO 1	
1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1.1 Introdução	1
1.2 Objetivos	2
CAPÍTULO 2	
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Técnicas de Obtenção de Solidificação Rápida	3
2.1.1 Técnicas de Extração Rápida de Calor	4
2.1.2 Técnicas de Super-resfriamento por Minimização ou Eliminação de Sítios Catalíticos de Nucleação Heterogênea	5
2.2 Crescimento de Cristais em um Líquido Super –Resfriado	11
2.2.1 Morfologia e Estabilidade da frente de Solidificação ...	11
2.2.2 Crescimento Eutético em Líquido Super- Resfriados ...	14
2.2.3 Crescimento Dendrítico em um Líquido Super- Resfriado.....	16
2.3 Estrutura de Solidificação de um Líquido Super –Resfriado	18
2.3.1 Condições Gerais para a Formação de um Sólido Metaestável	18
2.3.2 Solução sólida Supersaturada	22
2.3.3 Materiais com Grãos Refinados	23
2.3.4 Estrutura Amorfa	23

2.4 Técnica de Fusão em Presença de Fluxo	24
2.4.1 Introdução	24
2.4.2 Variáveis que Influenciam o Nível de Super- Resfriamento	25
2.5 Metais Puros e Ligas Metálicas Super-Resfriadas através da Técnica de Fusão em Fluxo	31
2.6 Diagrama de fase do Sistema Al-Si	36
 CAPÍTULO 3	
3 MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1 Preparação das Ligas	38
3.2 Metalografia Quantitativa	38
3.3 Aplicação da Técnica de Fluxo	39
 CAPÍTULO 4	
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
4.1 Influência do fluxo no Nível de Super-Resfriamento das Ligas.....	43
4.2 Influência do fluxo no Nível de Super-Resfriamento na microestrutura das Ligas.....	49
 CAPÍTULO 5	
5 CONCLUSÕES	57
 CAPÍTULO 6	
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	58
 CAPÍTULO 7	
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59
APÊNDICE	66

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1- Representação gráfica do Espectro de Heterogeneidades	6
Figura 2.2 - Ilustração de algumas técnicas que apresentam o princípio da minimização ou eliminação dos sítios catalíticos de nucleação heterogênea.....	10
Figura 2.3- Aspecto esquemático das interfaces, facetada e não facetada, em escala atômica	12
Figura 2.4- Gráfico da fração volumétrica relativa, da fase principal num eutético, “versus” ΔS_u ; onde se observa seis campos para a morfologia do eutético: 1-regular lamelar, 2- regular fibroso, 3- lamelar quebrado (“broken lamelar”), 4- irregular, 5- regular complexo, 6- quase regular	15
Figura 2.5- Tipos de Zona acopladas simétrica e assimétrica, que podem ser obtidas de acordo com o nível de super-resfriamento atingido. A representação gráfica à direita indica, para uma composição C_0 , a competição entre as fases primária e eutética com o aumento da velocidade de crescimento	16
Figura 2.6 - Velocidade de crescimento dendrítico V como uma função do raio da ponta da dendrita com um super-resfriamento constante ΔT : \square , condição extrema de crescimento; O , as linhas correspondem à isotérmica e às soluções não-isotérmicas de Ivantsov	18
Figura 2.7- Diagrama de fase eutética de uma liga A-B (centro) e os caminhos de tempo temperatura para as condições de hipo-resfriamento(esquerda) e hiper-resfriamento(direita) de uma liga de composição nominal C_0 , e suas conseqüências na formação de um sólido livre de segregação. T_r é a temperatura máxima de recalescência e T_s é a temperatura <i>solidus</i>	21
Figura 2.8 - Diagrama de Equilíbrio do Sistema Al-Si	37
Figura 3.1- Esquema do sistema utilizado para a técnica de fluxo.....	41
Figura 3.2- Forno tipo mufla vertical de aquecimento resistivo e sistema de aquisição de dados.....	41

Figura 3.3-	Curva de resfriamento temperatura x tempo mostrando a nucleação da fase	42
Figura 4.1-	Ilustração esquemática do processo de aprisionamento da impureza pelo fluxo, onde n é o fator de interface entre a impureza e o fluxo, δ é a espessura do filme fundido, r é o raio da impureza, γ_{i-f} , γ_{m-i} e γ_{m-f} são respectivamente as tensões de interface entre a impureza e o fluxo e ΔG é a mudança de energia livre no processo de dissolver impurezas do fundido pelo fluxo.....	45
Figura 4.2-	Microestrutura das amostras da liga de composição hipoeutética com Al-5%Si. (a) Amostra A, $\Delta T_1 = 65K$, (b) Amostra B, $\Delta T_1 = 96K$	50
Figura 4.3-	Microestrutura das amostras da liga de composição hipoeutética com Al-7%Si. (a) Amostra A, $\Delta T_1 = 46K$, (b) Amostra B, $\Delta T_1 = 56K$	51
Figura 4.4-	Microestrutura das amostras da liga de composição hiper-eutética Al-15%Si. (a) Amostra A, $\Delta T_1 = 48K$, (b) Amostra B, $\Delta T_1 = 67K$	52

LISTA DE TABELAS

	Pág
Tabela 2.1- Morfologia de crescimento e entropias de cristalização	13
Tabela 2.2- Quadro resumo de trabalhos em Super-resfriamento de metais puros através da Técnica de Fusão em Fluxo disponíveis na literatura.....	34
Tabela 2.3 - Quadro resumo de trabalhos em Super-resfriamento de ligas metálicas através da Técnica de Fusão em Fluxo disponíveis na literatura.....	35
Tabela 4.1- Resultados de super-resfriamentos obtidos para as ligas do sistema Al-Si	43

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ΔH_f	Calor latente de fusão.
V	Cinética da interface; velocidade de solidificação.
ΔT_i	Super-resfriamento da interface.
ΔS_f	Entropia de fusão.
R	Constante dos gases.
α	Fase cristalina arbitrária; fator que relaciona entropia de fusão e um fator cristalográfico para o crescimento de uma fase cristalina.
β	Fase cristalina arbitrária.
V _f	Fração volumétrica.
ΔT	Super-resfriamento.
ΔT_c	Super-resfriamento constitucional.
ΔT_k	Super-resfriamento cinético.
ΔT_r	Super-resfriamento de curvatura.
ΔG	Variação da energia livre de Gibbs.
$\Delta G = G_s - G_l$	Diferença de energias livres entre o líquido e sólido.
T _m	Temperatura de fusão
T _{st}	Temperatura do sólido estável.
T _{ms}	Temperatura do sólido metaestável.
f _r	Fração solidificada durante a recalescência.
f _p	Material líquido restante.
T _{HIP}	Temperatura de hiper-resfriamento.
T _o	Temperatura correspondente à equivalência de energia livre para as duas fases distintas (K)
ΔT_{HIP}	Limite de super-resfriamento.
C _p	Calor específico.
L _p	Comprimento da fase pós-recalescência.
T _g	Temperatura vítrea.
θ	Ângulo de molhamento.
γ_{sl}	Tensão superficial entre o sólido e o líquido.
γ_{sm}	Tensão superficial entre o sólido e o molde ou uma partícula presente no líquido.
γ_{ml}	Tensão superficial entre o molde e ou uma partícula presente no líquido.
DSC ou DTA	Análise Térmica Diferencial

RESUMO

O presente trabalho apresenta o estudo da solidificação de ligas do sistema Al-Si, super-resfriadas pela técnica de Fusão em Presença de Fluxo. Os resultados mostraram que a técnica de fluxo foi eficiente na obtenção de altos níveis de super-resfriamento para ligas do sistema Al-Si. Tanto para as ligas hipo-eutéticas quanto para as ligas hiper-eutéticas, um aumento do super-resfriamento foi observado, quando as amostras foram solidificadas envoltas com o B_2O_3 como fluxo. Isto comprova que o fluxo atuou na eliminação ou redução de heterogeneidades presentes nas amostras e/ou evitando o contato das amostras com as paredes do cadinho. Contudo, apesar do aumento de ΔT ser bastante significativo, da ordem de 20K, não foram observadas mudanças significativas nas microestruturas dessas ligas. Isto, provavelmente, porque não se atingiu o nível de super-resfriamento crítico para as ligas em estudo. Os resultados mostraram que o aumento de soluto nas ligas hipo-eutéticas provocou uma diminuição no nível de super-resfriamento, provavelmente porque o Si tem crescimento facetado, o que fornece baixos ângulos de molhamento.

ABSTRACT

This work aimed at the study of the solidification Al-Si alloys by the fluxing technique. The results showed that technique was efficient to obtain large undercoolings. The increasing undercooling was observed when the alloys used B_2O_3 as flux. The flux B_2O_3 , probably, acted in removed impurities or changed structures and make them less active, and/or isolated the molten metal from contact with the crucible and atmosphere. However, a morphological change did not occur in spite of increasing of undercooling. That is probable of the critical undercooling unattainable in the alloys. The results showed that the increasing of the solute for hypoeutectic alloys decreased the level undercooling, probably of the solute Si has growth faceted.

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Introdução

Um processo de Solidificação Rápida de metais e ligas metálicas pode ser alcançada através da aplicação de altas taxas de resfriamento ($10^2 - 10^6$ K/s) ou pela imposição de altos níveis de super-resfriamento através da minimização ou eliminação de agentes nucleantes. A solidificação rápida pode levar a formação de estruturas com características bem particulares e de grande interesse tecnológico, tais como: grãos refinados, estruturas homogêneas sem segregações, soluções sólidas supersaturadas, fases metaestáveis e estruturas amorfas [1]. As técnicas que reduzem os agentes nucleantes com alto potencial catalítico possibilitam a obtenção de altos graus de super-resfriamentos com baixas taxas de resfriamento, da ordem de 1 K/s, como também possuem a vantagem de possibilitar o monitoramento preciso da temperatura, inclusive a medida da temperatura de nucleação e conseqüentemente o super-resfriamento do metal líquido[2].

Dentre as técnicas que se aplicam neste conceito e que têm sido extensivamente usadas no estudo do processo de solidificação rápida de metais e ligas, destaca-se a técnica

de fusão em presença de fluxo[3]. Nesta técnica, o metal é fundido e solidificado envolto em um fluxo viscoso, o qual, além de evitar o contato do metal líquido com a parede do cadinho e com a atmosfera, atua como agente de limpeza, absorvendo óxidos superficiais e/ou impurezas que possam vir a atuar como agentes nucleantes [3,4].

De acordo com os estudos feitos, pode-se afirmar que essa técnica nunca foi utilizada no estudo de solidificação do sistema Al-Si que é tipicamente um sistema eutético. Num sistema eutético, a formação da fase eutética exige difusão para a formação das duas fases, o que torna o sistema ótimo para super-resfriar devido à complexidade de sua cristalização.

1.2. Objetivos

O presente trabalho tem os seguintes objetivos:

1. Aplicação da técnica de fluxo no estudo da solidificação de ligas do sistema Al-Si;
2. Verificar a influência do fluxo no nível de super-resfriamento dessas ligas;
3. Verificar a influência do nível de super-resfriamento na microestrutura final das ligas em estudo.

CAPÍTULO 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Técnicas de Obtenção de Solidificação Rápida

O super-resfriamento é um fenômeno no qual, o metal permanece fundido abaixo de seu ponto de fusão de equilíbrio até o momento em que ocorre a nucleação, iniciando a solidificação do metal, a qual é caracterizada pela liberação intensa de calor latente, ocorrendo uma elevação na temperatura, conhecida como recalescência. Após a nucleação, a solidificação do metal continua com o crescimento dos núcleos formados, assim como a liberação de calor latente, sendo esta em menor intensidade.

A solidificação de um metal puro ou liga envolve a formação de um núcleo crítico e seu subsequente crescimento. A barreira de energia para a formação de um núcleo crítico pode ser bastante reduzida pela presença de impurezas ou pela atuação das paredes do molde. O potencial desta redução é dado pelo grau de interação entre o substrato e o núcleo, representado pelo ângulo de molhamento, θ . O fenômeno de nucleação sempre ocorrerá numa temperatura abaixo da temperatura de fusão, ou seja, com o metal líquido

super-resfriado, pois o balanço de energia envolvido entre a criação de uma nova fase e a liberação da energia de cristalização deve ser termodinamicamente favorável. Se o super-resfriamento for bastante elevado, haverá uma grande força motriz para a solidificação, resultando em um processo de solidificação rápida.

Há várias técnicas reportadas na literatura para se obter solidificação rápida, as quais podem ser basicamente agrupadas em duas categorias:

- a) Extração rápida de calor;
- b) Imposição de altos níveis de super-resfriamento ao metal pela eliminação ou minimização de sítios catalíticos para a nucleação heterogênea.

2.1.1. Técnicas de Extração Rápida de Calor

Vários processos para extração rápida de calor encontram-se reportados na literatura, sendo que estes podem ser divididos em 3 grandes categorias [1]:

a) Atomização: consiste em vazar o metal fundido contra uma corrente gasosa ou líquida, que por ação de choque térmico e/ou mecânico, o metal fundido é fragmentado em pequenas partículas que são resfriadas rapidamente. Com esta técnica, taxas de resfriamento da ordem de 10^2 K/s a 10^7 K/s são atingidas e o produto obtido são pós de alta qualidade para aplicação em metalurgia do pó com dimensões típicas de 10-100 μ m de diâmetro.

b) Fusão Superficial: consiste em apenas fundir uma parte da superfície do corpo metálico, (10 a 1000 μ m de profundidade) usando fontes de alta concentração de energia, como plasma, laser ou feixe de elétrons. Nesta técnica, a própria massa sólida do corpo

funciona como substrato, proporcionando uma rápida extração de calor da fina camada fundida, além da vantagem da interface metal fundido/sólido não possuir descasamento (misfitting) atômico. Taxas de resfriamento da ordem de 10^9 K/s são atingidos.

c) Resfriamento em Coquilha: esta técnica consiste em fundir o metal, geralmente em atmosfera protetora, e resfriá-lo rapidamente sobre um substrato metálico. Esta coquilha pode ou não ser refrigerada, pode ter a forma de rolos cilíndricos, discos, volantes e ser confeccionada em cobre ou aço inox.

2.1.2. - Técnicas de Super-resfriamento por Minimização ou

Eliminação de Sítios Catalíticos de Nucleação Heterogênea

A presença de substratos no processo de nucleação promove uma redução na barreira energética resultante da tensão superficial. Assim, a formação dos núcleos ocorrerá em baixos níveis de super-resfriamentos, ou seja, a presença de heterogeneidades reduz o nível de super-resfriamento[5].

A Figura 2.1 mostra o “Spectrum de Heterogeneidades” proposto por [6], indicando que para cada nível de super-resfriamento existirá um tipo de heterogeneidade que pode tornar-se ativa. Altos níveis de super-resfriamento podem ser alcançados pela eliminação dessas heterogeneidades que são ativas, próximas à temperatura de fusão.

A forma mais eficiente de sítios catalíticos que promovem a nucleação heterogênea é devido o ângulo de molhamento entre o metal fundido e a parede do molde ser pequeno. Os agentes nucleantes também podem originar-se dos materiais usados para confeccionar a liga, podem ser o resultado de reações molde/metal, se formar durante a operação de fusão (tais como óxidos, sulfetos e oxi-sulfetos) e originar-se de uma microcavidade presente na

parede do molde [7]. Assim, uma maneira de se conseguir um alto nível de super-resfriamento está na eliminação do uso do cadinho ou no isolamento do metal fundido das paredes do cadinho. Uma outra maneira consiste em eliminar ou minimizar as impurezas que estejam presentes no metal ou que se formem durante a operação de fusão.

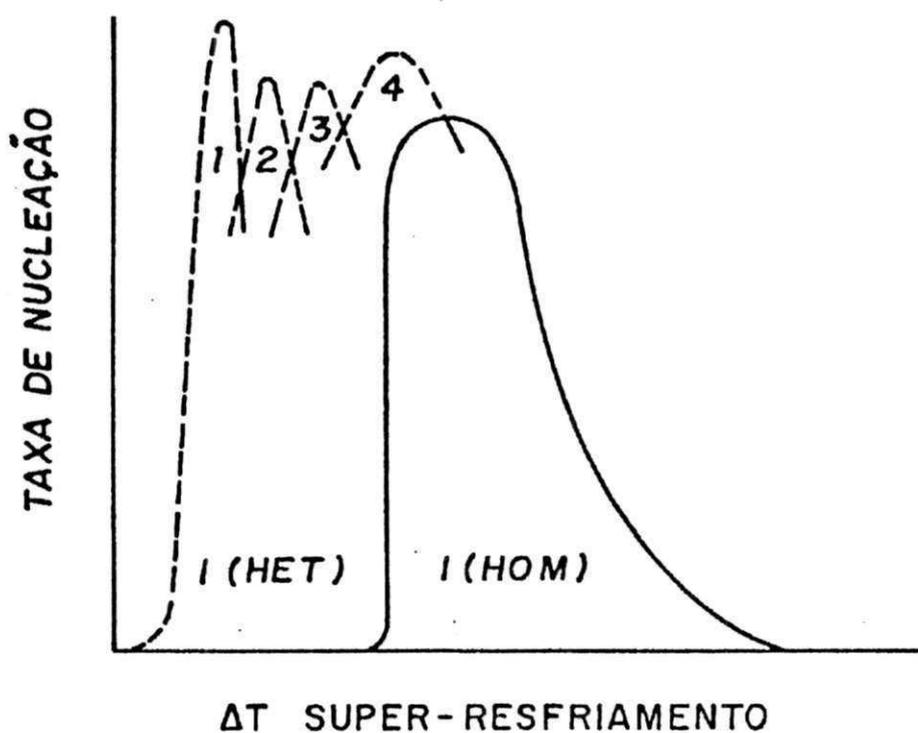


Figura 2.1 – Representação gráfica do Espectro de Heterogeneidades (Sahm, P. R. e Hansen, P. N., 1984).

As técnicas mais utilizadas para eliminar ou minimizar a nucleação heterogênea são descritas abaixo, sendo que algumas estão ilustradas na figura 2.2

- a) - Técnica de Dispersão de Gotas (Substrato) - Nesta técnica, pequenas gotas do líquido são colocadas sobre a superfície de um substrato vítreo, aquecido e inerte. Se as gotas são suficientemente pequenas (10 a 100 μm de diâmetro), não são contaminadas durante a sua produção e não interagem com o substrato, portanto, super-resfriamentos significativos podem ser obtidos. A temperatura de nucleação é obtida resfriando o substrato e usando um microscópio ótico para observar a temperatura em que a superfície das partículas se tornam ásperas, indicando solidificação. Para prevenir oxidação da superfície das gotas, são realizados experimentos em vácuo ou em uma atmosfera redutora. A partir desta técnica fizeram as primeiras medidas quantitativas de super-resfriamento para um grande número de metais, conseguindo em média $0,18T_f$ [8].
- b) - Técnica de Emulsificação - Esta técnica se baseia no princípio de que num volume de metal líquido existe um número limitado de heterogeneidades, e caso esse volume seja dividido em pequenos volumes (20 - 150 μm de diâmetro) e o número desses for superior ao das heterogeneidades, existirá um certo número de volumes “limpos”, isto é, isentos de agentes nucleantes em potencial. Assim, esses pequenos volumes, denominados aqui de “gotas” tenderão a super-resfriar bastante. Nesta técnica, a dispersão das gotas é feita por emulsão da mistura do fundido com um fluido condutor, através de um mecanismo que possui uma alta velocidade de cisalhamento. Para

medidas da temperatura de nucleação, as gotas são submetidas à análise térmica, através de DSC ou DTA. As gotas formadas, contendo agentes nucleantes, solidificam a baixos níveis de super-resfriamentos, enquanto que aquelas isentas de heterogeneidades apresentarão elevados níveis de super-resfriamento. Com essa técnica foram obtidos níveis de super-resfriamento de 0,3 a 0,4 T_f para metais e ligas [9,10].

c) - Técnica de Fusão em Presença de Fluxo - É a que apresenta melhores perspectivas tecnológicas por sua relativa simplicidade e por não ser restrita a pequenos volumes como é o caso das outras técnicas [5]. Nesta técnica, o metal ou liga é fundido enquanto coberto por um fluxo que o isola do contato das paredes do cadinho e da atmosfera, este absorve impurezas ou muda sua estrutura para torná-las menos ativas, evitando com isso sítios que favorecem a nucleação heterogênea [3]. Com essa técnica, Kui et. al. [11], utilizando B_2O_3 como fluxo e uma taxa de resfriamento de apenas 1 K/s, obtiveram a formação de estrutura amorfa em um volume de $0,4 \text{ cm}^3$ da liga $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$.

d) - Técnica de Microgravidade - Não só a solidificação, mas também a fusão é realizada sem o uso de “containers” numa condição de microgravidade [7]. Os experimentos são realizados através de vôos parabólicos em avião, vôo em foguetes e no espaço. Em experiência no espaço, a amostra de metal fundido pode ficar resfriando em levitação por longo tempo. Por isso, a restrição à amostras pequenas, que é o caso das outras técnicas, não existe. Isso abre interessantes possibilidades de processamento de grandes volumes de metais com alto super-resfriamento e possivelmente com estrutura metaestável ou mesmo amorfa.

e) - Técnica da Levitação - Gotas metálicas ferromagnéticas são aquecidas quando levitadas por forças eletromagnéticas. A dificuldade está no resfriamento da amostra fundida, o que é realizado pelo ajuste da força de levitação e na potência admitida na amostra. Pela seleção adequada da geometria da bobina e através da variação da posição de equilíbrio dentro da bobina, a amostra passa por diferentes regiões de intensidades de campos magnéticos e conseqüentemente por diferentes temperaturas de aquecimento, resultando, assim, em resfriamento [7,9].

f) - Técnica de Queda Livre - O metal ou liga é fundido em um cadinho e pela aplicação de pressão é disperso em pequenas gotas. As gotas dispersas solidificam-se em queda livre ao longo de uma torre, isto é, solidificam-se sem interferência da parede do cadinho. A torre é geralmente evacuada e preenchida com gás hélio para evitar oxidação do metal ou liga e também otimizar a troca de calor[7,9].

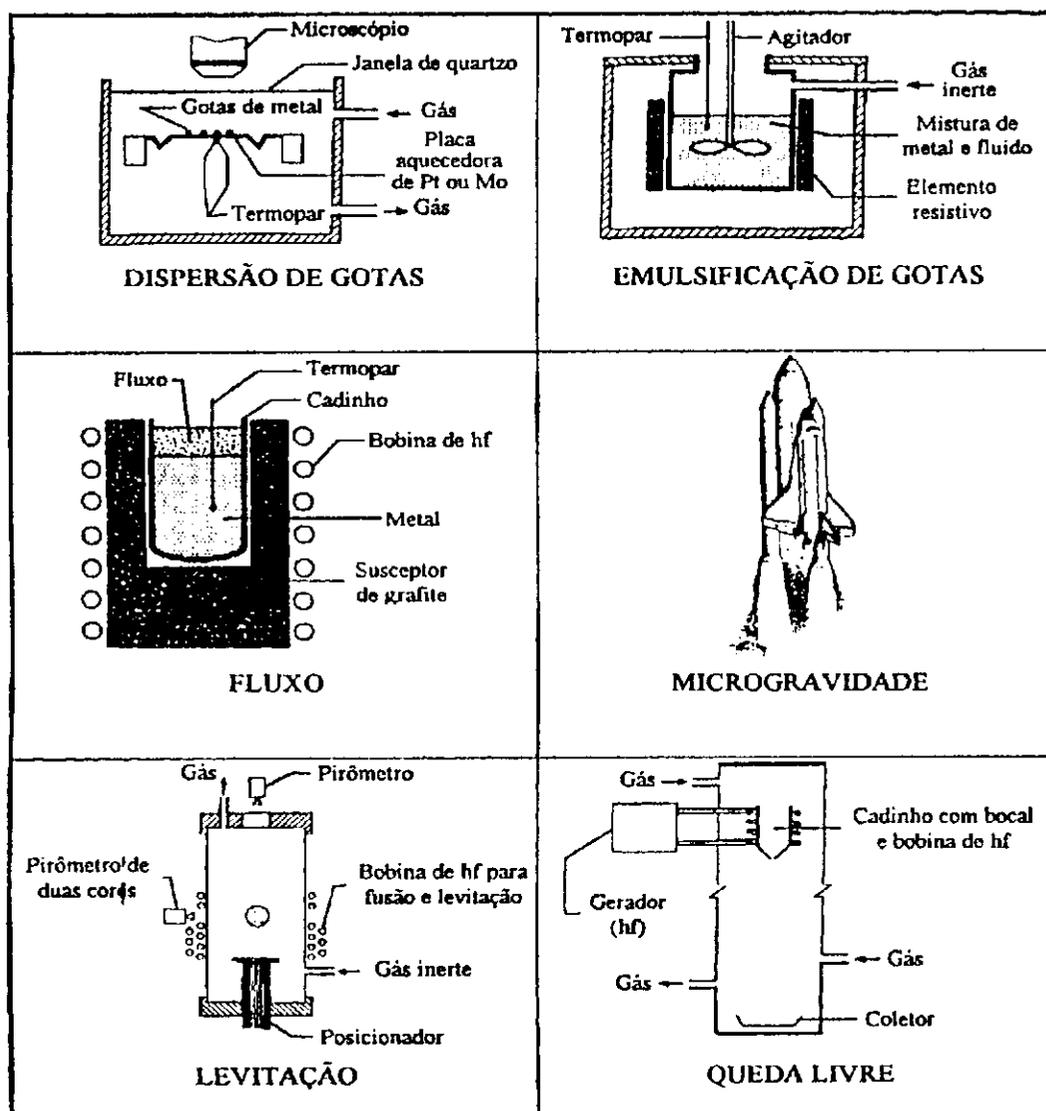


Figura 2.2 - Ilustração de algumas técnicas que apresentam o princípio da mini-
mização ou eliminação dos sítios catalíticos de nucleação heterogênea.

2.2. Crescimento de Cristais em um Líquido Super-resfriado

2.2.1 - Morfologia e Estabilidade da Frente de Solidificação

A teoria da nucleação descreve o critério para a formação do núcleo que crescerá para formar um cristal. A liberação do calor latente de fusão, ΔH_f , levará a um aumento da temperatura na interface sólido-líquido. Como consequência, será estabelecido, dentro do líquido, um gradiente de temperatura negativo e no caso de ligas, também, um gradiente de concentração será estabelecido na frente da interface. Ambos os gradientes desestabilizam a frente de solidificação. Experimentos mostram que o líquido super-resfriado age como um “sorvedouro”, tanto para o calor como para a redistribuição de soluto. A reação para essa situação é que uma curvatura na interface, favorável para o calor e redistribuição de soluto, é fornecida. A descrição quantitativa do calor e distribuição de soluto é baseada pelas equações de calor e transporte de massa. O efeito desestabilizante do gradiente é neutralizado por um efeito estabilizador devido ao efeito Gibbs-Thomson, o qual leva em consideração a contribuição da energia da interface. A morfologia da interface é determinada por um equilíbrio dinâmico entre os dois efeitos. Isso desenvolve estruturas de morfologia similar às árvores, e são chamadas dendritas.

O crescimento da interface pode ocorrer de duas formas: crescimento facetado e crescimento não facetado.

O crescimento facetado é caracterizado por formar uma interface facetada com uma espessura de , no máximo, 5 átomos [13]. Durante a sua formação, os átomos da fase líquida ocuparão posições definidas que são determinadas pelo tipo de ligação e força de ligação [14]. Este tipo de interface é uma característica de materiais não metálicos e

compostos intermetálicos. A cinética da interface (V) é proporcional ao super-resfriamento da interface ΔT_i elevado ao quadrado [13,15].

No crescimento não facetado é formada uma interface difusa com espessura de, no máximo 50 átomos [13]. Nesta interface a existência de vários sítios favoráveis para o preenchimento dos átomos que difundem do metal líquido para a interface. A cinética da interface (V) é proporcional ao super-resfriamento da interface ΔT_i [13-15]. A figura 2.3 ilustra os dois tipos de interfaces em escala atômica.

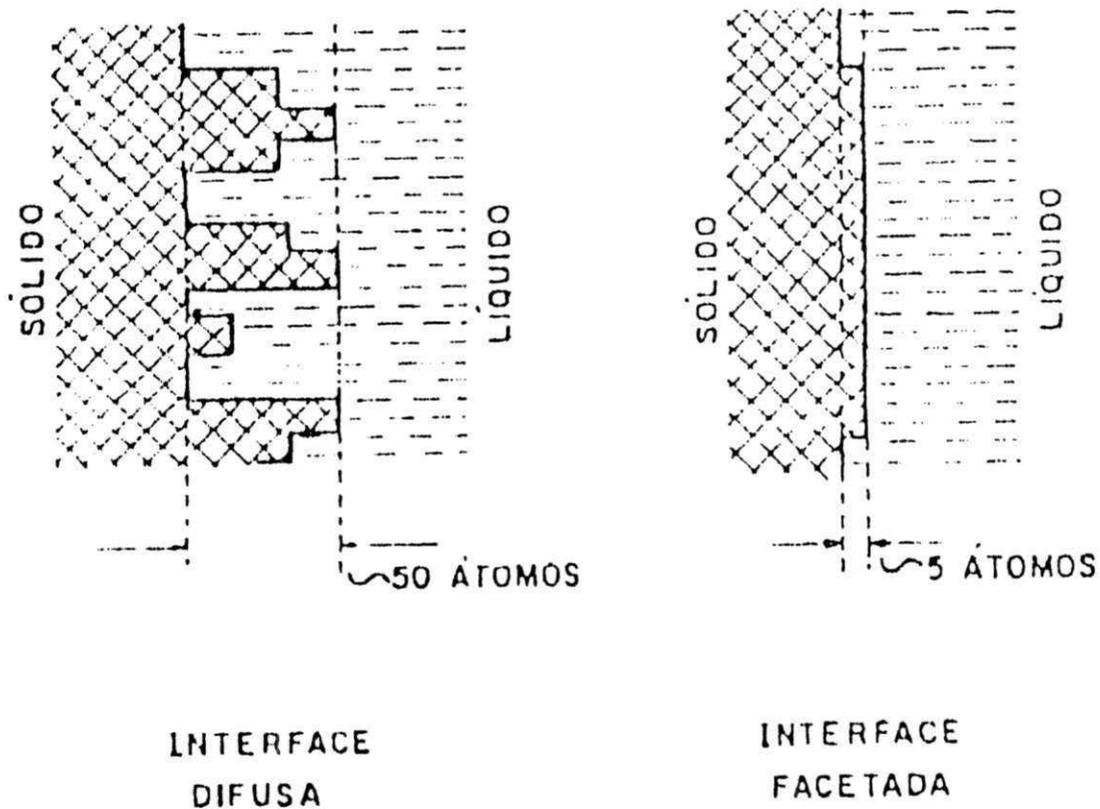


Figura 2.3 – Aspecto esquemático das interfaces, facetada e não facetada, em escala atômica [12].

A determinação do tipo de crescimento pode ser realizada utilizando o modelo de Jackson que relaciona a entropia de fusão, ΔS_f , com o número de vizinhos mais próximos, a partir do parâmetro α . A Tabela 2.1 [14] indica os valores de α relacionando com o tipo de crescimento e material.

$$\alpha = \frac{\Delta S_f}{R} \quad (2.1)$$

onde R é a constante dos gases.

Tabela 2.1. Morfologia de crescimento e entropias de cristalização.

α	Substância supersaturada	Fase	Interface
aprox. 1	metais	fundida	não facetada
aprox. 1	crystal plástico	fundida	não facetada
2-3	semicondutores	solução	facetada e não facetada
2-3	semi-metal	solução	facetada e não facetada
6	crystal moleculares	solução	facetada
10	metais	vapor	facetada
20	moléculas complexas	fundida	facetada
100	polímeros	fundida	facetada

2.2.2. - Crescimento Eutético em Líquidos Super-Resfriados

Muitos tipos de classificação mais elaboradas foram realizadas, sempre levando em conta os conceitos básicos da morfologia da interface e a proporção relativa entre as fases, porém, acrescentando outras variáveis, como por exemplo, a velocidade de crescimento, e também, considerando a entropia de solução das fases, que corresponde à entropia de fusão destas em meio ao líquido de composição eutética, sendo que o uso dessa grandeza é mais apropriado para as condições reais [16].

Uma divisão clássica das microestruturas eutéticas é apresentada na literatura [16] em seis tipos morfológicos diferentes: regular lamelar, regular fibroso, lamelar quebrado (“broken lamelar”), irregular, regular complexo, quase regular. Na figura 2.4, podem ser observados esses seis tipos de morfologia de acordo com a entropia de solução (ΔS_α) e a fração volumétrica relativa entre as fases (V_f). O eixo das abcissas divide o gráfico em duas regiões: $\Delta S_\alpha < 5,5$ cal/mol.K, que corresponde à região das microestruturas chamadas normais e $\Delta S_\alpha > 5,5$ cal/mol.K, que corresponde à região das microestruturas chamadas anômalas.

Resultados experimentais têm mostrado que composições fora da eutética podem produzir uma estrutura completamente eutética, dependendo da velocidade de solidificação, enquanto que uma composição eutética pode produzir dendritas primárias de uma das fases.

Para explicar esse comportamento, foi desenvolvido um conceito de “zona acoplada” [17]. A zona acoplada é uma região no diagrama de equilíbrio, numa faixa de temperatura e composição onde é possível o crescimento cooperativo entre as fases e conseqüentemente a formação de uma microestrutura eutética [17]. Para prever a zona

acoplada, é feita uma análise do crescimento competitivo entre as dendritas das fases primária e o eutético.

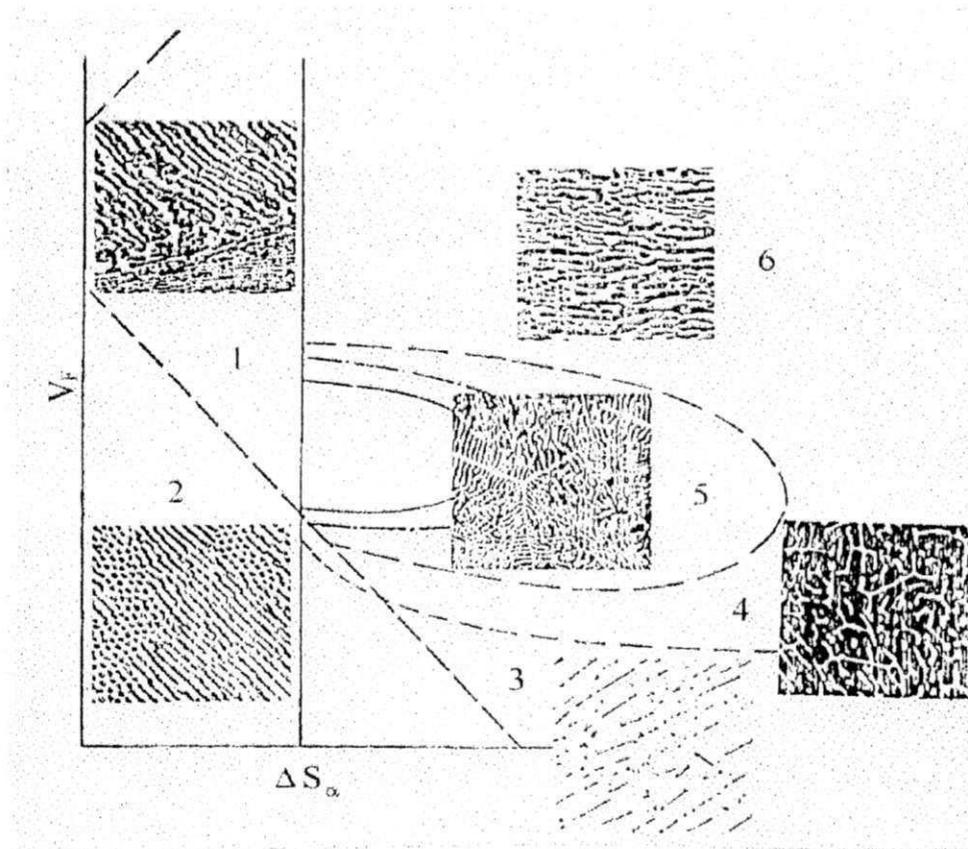


Figura 2.4 – Gráfico da fração volumétrica relativa, da fase principal num eutético, “versus” ΔS_α ; onde se observa seis campos para a morfologia do eutético: 1- regular lamelar, 2- regular fibroso, 3- lamelar quebrado (“broken lamelar”), 4- irregular, 5- regular complexo, 6- quase regular [16].

A Figura 2.5 indica os dois tipos de zona acoplada: simétrica e assimétrica[18].

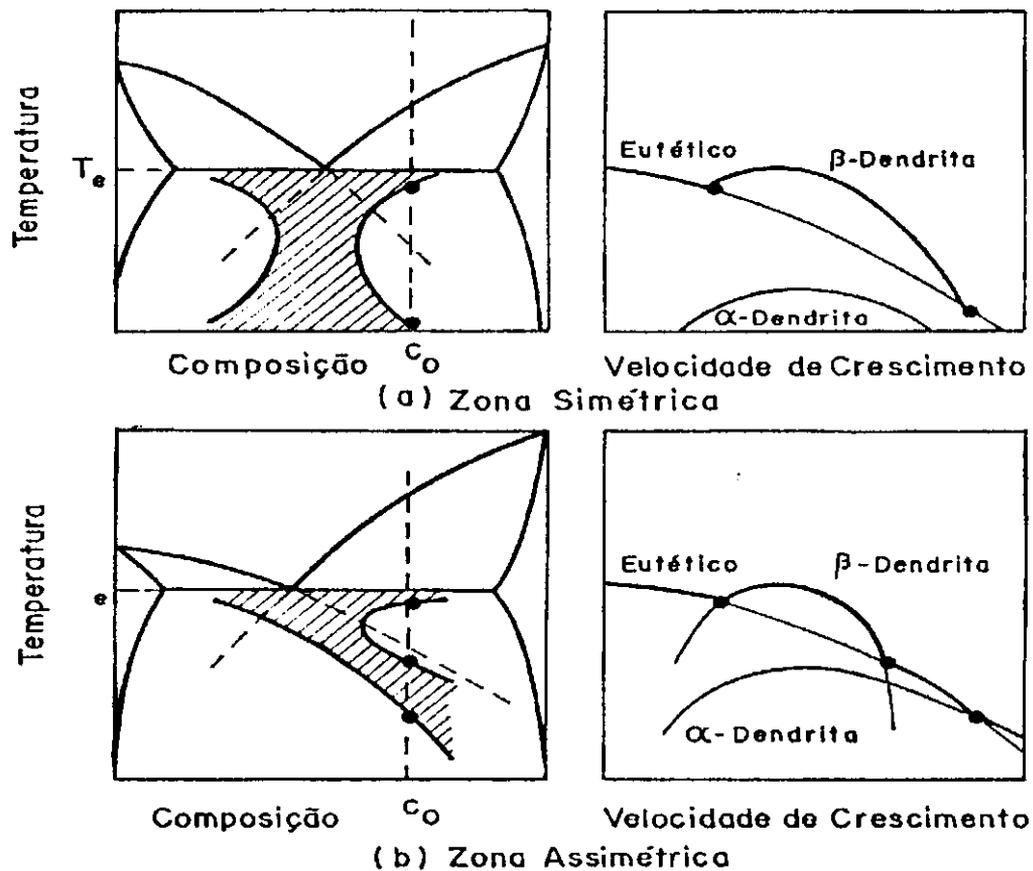


Figura 2.5. Tipos de Zona acopladas simétrica e assimétrica, que podem ser obtidas de acordo com o nível de super-resfriamento atingido. A representação gráfica à direita indica, para uma composição c_0 , a competição entre as fases primária e eutética com o aumento da velocidade de crescimento[18].

2.2.3. - Crescimento dendrítico em um Líquido Super-resfriado

O transporte de calor e massa na interface determina as condições para a propagação da frente de solidificação. Todos gradientes que levam a solidificação são sustentados pelo super-resfriamento do líquido, ΔT .

Papapetreou [51] e, posteriormente, Ivantsov [52] foram os primeiros a apresentar interfaces com formas parabólicas como solução das equações de transporte. No caso da solução isotérmica, isto é, onde a temperatura na interface corresponde à temperatura de fusão em equilíbrio, a formação de uma dendrita é dada por um parabolóide elíptico com um super-resfriamento térmico ΔT_t .

Considerando o efeito de curvatura, o qual reduz a temperatura de fusão na ponta da dendrita devido ao efeito Gibbs-Thomson, leva a um caso não-isotérmico, com um super-resfriamento ΔT_r . O super-resfriamento, devido ao efeito Gibbs-Thomson, estabiliza a interface e causa a diminuição do raio na ponta da dendrita.

O efeito do super-resfriamento constitucional pode, também, ser levado em conta. Igualmente ao super-resfriamento térmico, o super-resfriamento constitucional, ΔT_c , apresenta a forma de parabolóide de revolução para mesma linha de concentração, como solução das equações de transporte de massa. O super-resfriamento total que é medido no experimento consiste de três contribuições:

$$\Delta T = \Delta T_t + \Delta T_r + \Delta T_c \quad (2.2)$$

A equação 2.2 correlaciona o super-resfriamento ΔT como um produto da velocidade de solidificação V , e do raio da ponta da dendrita R . Assim, existe um número infinito de possíveis modos de crescimento. Daí tanto dendritas grossas crescem lentamente quanto dendritas finas crescem rapidamente em um super-resfriamento fixo. Isto é ilustrado na

figura 2.6, onde a velocidade de solidificação V é plotada versus o raio da ponta da dendrita R com um super-resfriamento fixo para o metal puro (ΔT constante).

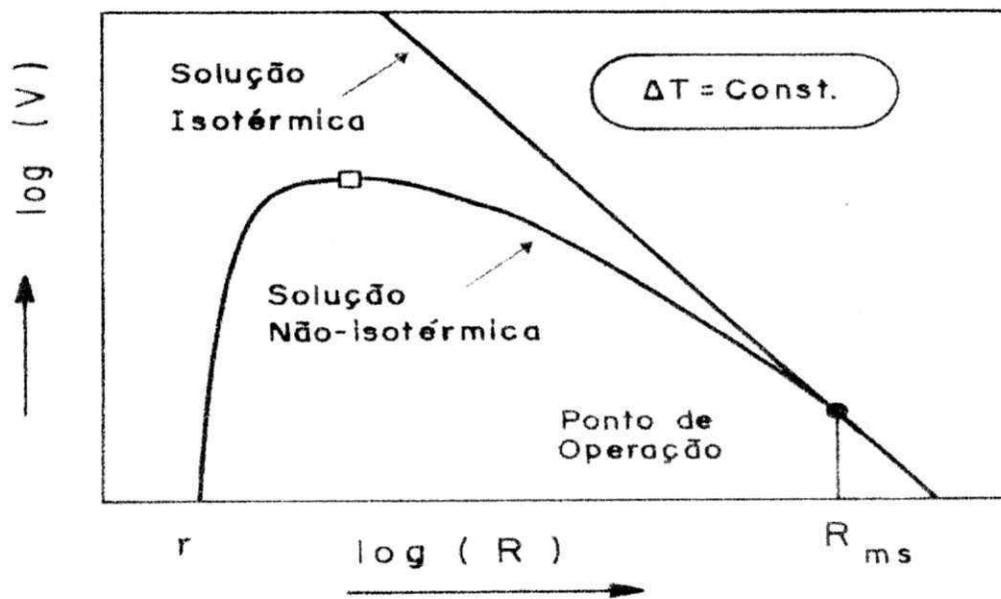


Figura 2.6 – Velocidade de crescimento dendrítico V como uma função do raio da ponta da dendrita com um super-resfriamento constante ΔT : □, condição extrema de crescimento; O, as linhas correspondem à isotérmica e às soluções não-isotérmicas de Ivantsov [52].

2.3 - Estrutura de Solidificação de um Líquido Super-resfriado

2.3.1- Condições Gerais para a Formação de um Sólido Metaestável

A força motriz para a cristalização de um líquido super-resfriado é dada pela diferença de energia livre de Gibbs entre o sólido e o líquido super-resfriado,

$$\Delta G = G_S - G_L.$$

No entanto, os sólidos metaestáveis possuem uma energia livre de Gibbs maior que a energia de um sólido estável, resultando em uma temperatura de fusão menor do que a do sólido estável.

Desta forma, para a formação de sólidos metaestáveis, é necessário que o nível de super-resfriamento atingido seja superior à diferença de temperatura do sólido estável e um sólido metaestável $\Delta T > T_{st} - T_{ms}$, gerando uma força motriz para a cristalização da fase metaestável, a qual possui valores de energia livre maiores.

A cristalização de um líquido super-resfriado ocorre em duas etapas: nucleação e crescimento, levando a uma diferença de calor de fusão, ΔH_f . No caso de crescimento rápido dos cristais, uma abrupta subida de temperatura ocorrerá, conhecida como recalescência, que ocorre em condições próximas às condições adiabáticas. A fração solidificada durante a recalescência em condições de não-equilíbrio pode ser determinada por:

$$f_r = \frac{\Delta H_f}{C_{pr}} \Delta T \quad (2.3)$$

O material líquido restante ($f_p = 1 - f_r$) solidifica-se em condições de equilíbrio na temperatura de fusão (no caso dos metais puros e eutéticos) ou no intervalo de fusão (no caso das ligas). Um caso especial onde o super-resfriamento aproxima o limite de hiper-resfriamento, o líquido super-resfriado solidifica exclusivamente durante a recalescência como que $f_p = 0$ ou $f_r = 1$. Nestas condições

$$\Delta H_f = \int_{T_{HP}}^{T_e} C_p(T) dT \quad (2.4)$$

Onde T_{HIP} é a temperatura de hiper-resfriamento. Assumindo o calor específico C_p independente da temperatura, a eq. 2.4 torna-se:

$$\Delta H_f = C_p(T_e - T_{HIP}) = C_p \Delta T_{HIP} \quad (2.5)$$

Onde ΔT_{HIP} é o limite de super-resfriamento. Assim, o limite de super-resfriamento não tem ainda sido encontrado para um metal puro. O limite de hiper-resfriamento pode ser determinado se dados de $C_p(T)$ e ΔT_f são avaliados ou por medida do comprimento L_p da fase pós-recalescência como função do super-resfriamento e extrapolando o resultado da correlação $L_p(\Delta T)$ para $L_p=0$ [19]. Os diferentes tipos de super-resfriamento são esquematicamente ilustrados na Figura 2.7 para algumas ligas de composição nominal Co. A nucleação na temperatura T_1 e a subsequente recalescência leva a um aumento da temperatura até a região de duas fases, $\alpha + L$. A taxa de crescimento, V , sendo bem maior que a velocidade de difusão atômica, V_D , resulta no aumento da temperatura durante a recalescência, finalizando em uma temperatura máxima $T \leq T_0$.

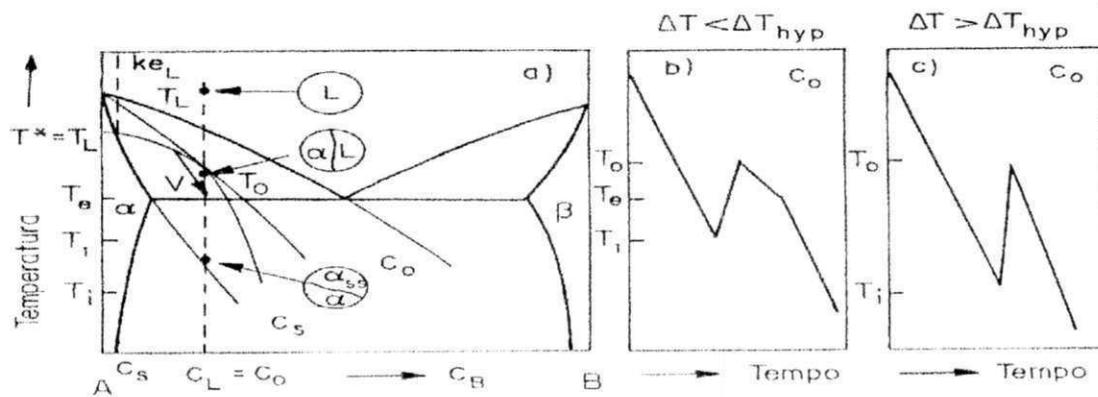


Figura 2.7. Diagrama de fase eutética de uma liga A-B (esquerda) e os caminhos de tempo temperatura para as condições de hipo-resfriamento (centro) e hiper-resfriamento (direita) de uma liga de composição nominal C_0 , e suas conseqüências na formação de um sólido livre de segregação. T_r é a temperatura máxima de recalcência e T_s é a temperatura *solidus* [19].

Taxas de crescimento elevadas induzem a desvios no equilíbrio químico na interface sólido-líquido. Nesse caso extremo onde $V \gg D_d$, a solidificação livre de segregação é esperada. No período pós-recalcência, o líquido pós-remanescente está em equilíbrio e a segregação acontece. As características de tempo e temperatura são determinadas exclusivamente por transferência de calor para o meio, ao contrário da recalcência onde o líquido atua como dissipador de calor. No entanto, quando o super-resfriamento aproxima-se do limite de hiper-resfriamento, a temperatura aumenta durante a recalcência, mas não excede a temperatura T_0 , o líquido transforma-se totalmente em condições de não equilíbrio. A condição para alcançar o limite de hiper-resfriamento apresenta forte influência na solidificação de fases sólidas metaestáveis, tanto para solução sólida supersaturada quanto para o sólido metaestável.

2.3.2 - Solução Sólida Supersaturada

A condição de alta taxa de crescimento tem um forte impacto no aprisionamento de soluto, levando à formação de solução sólida supersaturada. Basicamente são dois fatores que favorecem a formação de uma fase sólida supersaturada metaestável, que consideram as condições termodinâmicas e cinéticas, que são:

- A temperatura da amostra durante a recalcência pode permanecer abaixo da Temperatura T_0 , que é definida pelas condições de igualdade de energia livre do líquido e do sólido $G_S(C,T)=G_L(C,T)$. Apenas em $T>T_0$ existe energia para a segregação química;
- A velocidade de solidificação V pode exceder a velocidade de difusão atômica na ordem de poder aprisionar soluto no sólido com uma concentração superior ao limite do equilíbrio de solubilidade.

A teoria da solidificação de solução sólida supersaturada metaestável mostra que o super-resfriamento e , especialmente, a temperatura de interface, são os parâmetros decisivos. Do lado experimental, apenas informações muito escassas são válidas sobre medidas diretas da temperatura de interface durante solidificação rápida de ligas fundidas. Através de medidas “in situ” do parâmetro de rede é possível determinar extensão metaestável de uma linha solidus. Essas medidas permitem a determinação da temperatura T_0 , a qual é uma boa aproximação com os cálculos usando a relação $\Delta G=0$.

2.3.3. - Materiais com grãos refinados

A experiência prática mostra que o desempenho de uma peça fundida é tanto maior quanto menor for o tamanho médio dos grãos cristalinos que a constituem.

A redução do tamanho de grão, bem como o espaçamento interdendrítico ou lamelar é observado por vários sistemas metálicos quando submetido a elevados níveis de super-resfriamento. A explicação para o refino de grãos é realizada por dois modelos que são:

- O refino de grão está associado com elevadas taxas de nucleação. Com o aumento do nível de super-resfriamento, a velocidade de cristalização irá aumentar e o cristal em crescimento terá uma densidade maior que a do líquido. O aumento da velocidade de nucleação e a redução de volume resulta em pressões negativas no líquido adjacente ao cristal, promovendo uma cavitação no líquido que induz a nucleação do líquido [20]
- A liberação de calor latente de fusão pode gerar elevadas taxas de aquecimento em líquidos super-resfriados, de tal forma que pode promover a refusão da estrutura dendrítica primária, gerando sítios de nucleação no líquido.

2.3.4. - Estrutura Amorfa

O estado vítreo pode em princípio ser acessado desde o metal líquido. Porém, valores extremos de super-resfriamentos são necessários na maior parte dos casos. A temperatura vítrea T_g pode ser identificada como um limite inferior do intervalo de super-resfriamento necessário para realizar a solidificação vítrea.

A estrutura amorfa é caracterizada pela ausência de translação e orientação de longo alcance. O estado energético dessa fase corresponde a um líquido super-resfriado que atinge a temperatura de transição vítrea e a estrutura do líquido é congelada. Uma consequência do processo de formação de estruturas amorfas é que a liberação de calor de cristalização é eliminada, o que resulta em um perfil contínuo da curva tempo-temperatura, sem mostrar o fenômeno de recalescência. A obtenção de vidros metálicos do estado líquido requer a completa ausência de nucleação.

2.4. Técnica de Fusão em Presença de Fluxo

2.4.1.- Introdução

A técnica de fusão em presença de fluxo apresenta boas perspectivas de aplicação tecnológica por sua relativa simplicidade e por não ser restrita a pequenos volumes [21]. O princípio básico desta técnica é a eliminação do contato direto do metal líquido com a parede do cadinho, contato este que pode ser sítio catalítico para ocorrência de nucleação heterogênea pela fusão do metal, enquanto envolto em um fluxo. Este fluxo, além de evitar o contato metal fundido/parede do cadinho e atmosfera, atua como agente de limpeza absorvendo óxidos superficiais e outras impurezas que possam vir a atuar como agentes nucleantes. Segundo a literatura, algumas variáveis desta técnica influenciam no nível de super-resfriamento, as quais descreveremos em seguida.

2.4.2. Variáveis que influenciam o nível de Super-Resfriamento

a) Taxa de Resfriamento

P. R. Sahm [6] propôs a hipótese da existência de um “Espectro de Nucleação” e sugere que a nucleação heterogênea estará sempre presente em metais e ligas fundidas, fato atribuído a existência de diversas heterogeneidades que se tornam cada uma ativas em níveis específicos de super-resfriamento, dependendo de sua interação com o metal fundido, isto é, existiriam diversos tipos de “substratos” presentes no metal ou liga líquidos, sobre os quais a nucleação poderia ocorrer heterogeneamente, sendo que o grau de super-resfriamento em que cada substrato se tornaria ativo dependendo do ângulo de molhamento formado entre o substrato e o embrião.

Dependendo da quantidade, a ativação de certos substratos pode ser evitada se o resfriamento for rápido o suficiente para que o super-resfriamento crítico para estes substratos seja ultrapassado, sem que o tempo necessário para ocorrência de nucleação possa ser iniciada. Assim, quanto maior for a taxa de resfriamento, maior será a probabilidade da ocorrência de maiores níveis de super-resfriamentos. Um outro aspecto relativo à taxa de resfriamento foi reportado por D. M. Herlach et.al. [22], que estudando o sistema $\text{Pd}_{77,5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16,5}$, observaram que a nucleação pode ocorrer a partir dos compostos intermetálicos que se formam durante a solidificação, cuja formação depende da taxa de resfriamento. Este tipo de mecanismo, provavelmente, pode ocorrer também em outros sistemas metálicos.

b) Superaquecimento

Superaquecimento é a temperatura acima do ponto de fusão, na qual a amostra é aquecida antes do resfriamento. Segundo W. Bingbo *et.al* [23], a utilização de

superaquecimento é uma condição essencial para a obtenção de elevados valores de super-resfriamento, os quais podem ser atribuídos a dois fatores:

- a) Fusão ou dissolução de partículas heterogêneas que possam estar presentes;
- b) Algumas heterogeneidades refratárias perdem seu poder de induzir nucleação ou ficam passivas, desde que o superaquecimento seja elevado o suficiente para alterar as características de sua interação interfacial com o metal fundido.

Espera-se também uma grande influência na desgaseificação com o aumento do superaquecimento. Esta desgaseificação pode ocorrer pela dissorção de moléculas gasosas preponderantes da superfície da amostra [22]. Além disso, a utilização de um superaquecimento favorece a difusão no fundido, facilitando a migração de partículas estranhas para a superfície. Este fenômeno foi observado mesmo quando a fusão foi realizada sem a presença de fluxo [23,24].

Um outro ponto importante, no que se refere às ligas, é que o superaquecimento deve ser alto o suficiente para garantir a dissolução de partículas de compostos intermetálicos que eventualmente possam estar presentes, bem como minimizar o ordenamento de curto alcance que estes podem causar [22].

A influência do superaquecimento foi observada por D. M. Herlach et.al. [22], para a liga $Pd_{77,5}Cu_6Si_{16,5}$, que reporta a um aumento drástico no super-resfriamento quando um superaquecimento de 42% da temperatura de fusão foi utilizado. Nesse caso, a temperatura de aquecimento foi acima do ponto de fusão do composto intermetálico Pd_3Si ($T_m=1340$ K) da liga. Este fato evidenciou uma possível ação catalítica que a presença de agrupamentos (clusters) ou ordenamento de curto alcance desta fase exerceria na solidificação da liga.

Um estudo cuidadoso do sistema metal/fluxo deve ser realizado para estabelecer a temperatura de aquecimento adequada. Para tanto, a dependência da solubilidade dos elementos presentes no fluxo e no metal utilizado deverão ser considerados. S. N Ojha e T. R. Anantharaman [25] estudando ligas de Cd-Zn com $ZnCl_2$ como fluxo, observaram que o fluxo possuía uma forte dependência da solubilidade do Zn presente na liga, variando de 1,65 mol% em 943 K para 0,18 mol% em 773 K. Isso limitou o superaquecimento na faixa de 50 a 60 K acima da temperatura de fusão para assegurar uma não alteração composicional da liga.

c) Características do Fluxo

O fluxo deve possuir algumas características para seu bom desempenho, tais como:

a) Temperatura de amolecimento do fluxo deve ser bem menor que a temperatura de fusão do metal ou liga[23];

b) Contração do fluxo no resfriamento deve ser inferior a do metal ou liga, para que não ocorra tensões de compressão no fundido, o que poderia induzir a ocorrência de nucleação heterogênea[23];

c) O metal e o fluxo não devem ter qualquer solubilidade entre seus elementos [20], bem como com o material do cadinho utilizado. Isso, para não causar alteração da composição química da amostra, além da possível promoção ou formação de agentes nucleantes[23].

d) O fluxo não deve reagir com elementos da amostra ou do cadinho[26]. M. Suzuki et.al.[27] utilizaram o B_2O_3 e não o borossilicato como fluxo para a liga Fe-B para evitar a reação do boro presente na liga com a sílica do vidro. Entretanto, é desejável que o fluxo reaja com óxidos metálicos ou outras heterogeneidades que eventualmente possam

estar presentes, formando compostos de menor ponto de fusão, reduzindo então seus efeitos catalíticos;

e) A viscosidade do fluxo na temperatura de trabalho deve ser adequada, pois sendo muito baixa pode ocorrer dois problemas: Caso a parede do cadinho não seja isenta de microcavidades, uma baixa viscosidade e/ou uma alta molhabilidade do cadinho pelo fluxo, poderá acarretar sedimentação do metal fundido nestas cavidades. Isso pode induzir nucleação heterogênea nesses locais, levando a baixos níveis de super-resfriamento[28]. Devido ao peso da amostra, a camada de fluxo formada na parte inferior da amostra pode se tornar muito fina podendo causar tanto um comprometimento na possível ação escorificante do fluxo nesta região [4], bem como tornar-se ineficiente para evitar o contato do metal com o cadinho, tendo já sido observado a ocorrência de nucleação nesta região [29].

A classe de materiais que possui as características exigidas pelos fluxos são os vidros inorgânicos. Dentre os vidros inorgânicos que podem ser considerados como fluxos potenciais para metais e ligas de alta temperatura de fusão estão os Boratos, Silicatos e Fosfatos. Destas três categorias, os vidros silicatos exibem uma boa estabilidade química e capacidade de absorção de impurezas, já utilizado com sucesso por vários pesquisadores [27,29,30,31,32,33] em vários metais e ligas. Os boratos apresentam a vantagem de reagir com a maioria dos óxidos para formar compostos mais facilmente fusíveis, além da sua boa capacidade de absorver impurezas[24,28,27]. Os fosfatos podem reagir com algumas ligas, tendo sido inadequados para ligas de Ni-Sn [24].

Em um trabalho recente, L. Sun et. al. [34], utilizou o B_2O_3 como fluxo e taxa de resfriamento de 1 K/s, alcançando um super-resfriamento inferior a temperatura de transição vítrea, T_g , e obtiveram estrutura sólida amorfa em um volume de $0,3 \text{ cm}^3$ da liga

mostrado uma redução brusca no tamanho de grão em função do super-resfriamento crítico baseado neste mesmo mecanismo[40,41,42,43,44].

Outra explicação para a redução brusca no tamanho de grão de metais puros e ligas metálicas é baseado na recristalização no estado sólido[32,33,45,46,47]. A idéia central é que tensões internas acumuladas durante solidificação no estado super-resfriado podem alcançar um nível crítico e causar escoamento plástico e recristalização. Quanto maior o super-resfriamento, mais rápido é o acúmulo de tensões internas. Portanto, o ponto no qual a variação brusca do tamanho de grão se apresenta é aquele onde as tensões internas se acumulam alcançando um nível alto o suficiente para causar deformação plástica e conseqüentemente a recristalização.

Outro e o mais provável mecanismo responsável pelas mudanças no tamanho de grão e na microestrutura no super-resfriamento é a fragmentação dendrítica causada por um fluxo de fluido durante a solidificação [4,39]. O fluxo de fluido pode origina-se de diferentes fontes, tal como o fluxo necessário para alimentar a contração na solidificação, ou resultar da interação entre o fundido e sua vizinhança. Além disso, quanto maior o super-resfriamento, mais vigoroso é o fluxo de fluido devido a velocidade da interface ser mais rápida e a recalescência mais intensa.

Verifica-se, pela literatura estudada e apresentada acima, que a maioria estudou apenas a influência do super-resfriamento no refino de grão através dos vários mecanismos existentes. Isto vem reforçar o interesse do nosso trabalho em aplicar a Técnica de Fusão em Fluxo não apenas para estudar a influência do super-resfriamento no refino de grão dos metais e ligas, mas também para verificar a sua influência na obtenção de estruturas metaestáveis.

$\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$. Neste trabalho, foi realizado de maneira pioneira uma análise mais profunda sobre as funções do fluxo. Os autores, após uma análise teórica fundamentada na energia livre do sistema, concluíram que quando a amostra está no seu estado líquido, as impurezas do fundido se movem para a interface entre o B_2O_3 fundido e a liga fundida, onde as impurezas são dissolvidas ou desativadas no B_2O_3 fundido, por convecção estimulada por segregação induzida pela gravidade e gradiente de temperatura. Isto foi comprovado quando duas amostras de B_2O_3 foram analisadas separadamente por Espectroscopia de Dispersão de Raios-X (EDXS). A primeira amostra foi usada para cobrir a liga durante os ciclos fusão/solidificação e a outra amostra foi de uma experiência exatamente similar, sendo que o fluxo não envolveu nenhuma liga durante os ciclos térmicos. Os resultados indicaram que a primeira amostra de B_2O_3 continha uma quantidade considerável de SiO_2 e pequena quantidade de MgO , enquanto a segunda amostra não tinha nenhuma quantidade de SiO_2 e MgO . Esses resultados confirmam que as impurezas de SiO_2 e MgO da primeira amostra de B_2O_3 foram aprisionadas da liga fundida.

d) Números de Ciclos Térmicos Fusão/Solidificação

O número de ciclos fusão/solidificação é uma variável que exerce grande influência na obtenção de elevados níveis de super-resfriamento, tendo sido observado também sua influência mesmo onde não foi usado fluxo[24]. Alguns autores reportam a existência de um número crítico de ciclos que após alcançado, o nível de super-resfriamento aumenta drasticamente[32,35,36]. Acredita-se que sua influência seja causada principalmente por dois fenômenos que podem atuar conjuntamente ou separadamente, que são a melhor homogeneização química da liga [30,37] e a migração de impurezas para a superfície da amostra e desativação desta pelo molhamento com o fluxo[11,24,28,38].

L. Sun et. al.[34], reportaram uma forte influência do número de ciclos térmicos fusão/solidificação no nível de super-resfriamento de $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$, enquanto que, nos primeiros ciclos térmicos fusão/solidificação, apareciam dois picos na curva de resfriamento da análise térmica diferencial(DTA), correspondente à fase primária Ni_5P_2 e ao eutético ternário $\text{NiP} + \text{Pd}_3\text{P} + \text{Ni}_5\text{P}_2$, após o 18º ciclo ocorria um aumento do super-resfriamento com o desaparecimento do pico de formação da fase Ni_5P_2 . Com a repetição dos ciclos térmicos até o 26º ciclo, o super-resfriamento atingiu T_g , solidificando com estrutura amorfa.

2.5 - Metais Puros e Ligas Metálicas Super-Resfriadas através da Técnica de Fusão em Fluxo

Altos níveis de super-resfriamento podem ser obtidos através da técnica de Fusão em Fluxo, como mostra o levantamento realizado e apresentado nas tabelas 2.2 e 2.3 para metais e ligas respectivamente.

Walker [20] reporta um super-resfriamento de 285 K para amostras de 5 cm³ de Níquel, onde foi estudado o efeito do super-resfriamento no tamanho de grão. Esse autor verificou que amostras com super-resfriamento de aproximadamente 140 K possuía uma microestrutura muito grosseira. A microestrutura das amostras se tornaram muito fina quando super-resfriadas em torno de 150 K. A causa para esse refinamento de grão foi atribuída ao mecanismo de cavitação, resultado de um fluxo rápido requerido para alimentar a contração durante a solidificação[39].

Kattamis e Skolianos [40] estudaram a nucleação de ligas Fe-Ni, atingindo níveis de super-resfriamentos em torno de 300 K. Esses autores também verificaram a influência do super-resfriamento na microestrutura das amostras. Amostras com super-resfriamento menores que 175 K possuíam uma estrutura totalmente dendrítica, enquanto que amostras com super-resfriamentos maiores que 175 K possuíam a microestrutura com morfologia totalmente equiaxial. Refusão dos braços das dendritas e engrossamento têm sido proposto, neste caso, como sendo o mecanismo para as mudanças no tamanho de grão e na microestrutura como uma função do super-resfriamento. Isto aconteceria porque a refusão parcial e desintegração das dendritas só ocorreria durante a recalescência das ligas super-resfriadas acima do valor crítico de 175 K, devido ao fato da temperatura de fusão local da raiz das dendritas ser menor que a da ponta da dendrita. Outros estudos tem também

Com a técnica de Fluxo, Kui et.al.[11], utilizando o B_2O_3 como fluxo e uma taxa de resfriamento baixa de 1 K/s, obtiveram a formação de estrutura amorfa para um volume de 10^{-2} cm^3 da liga $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$, sendo até hoje o maior volume metálico obtido com estrutura amorfa utilizando esta técnica.

A Técnica de Fluxo já foi aplicada com êxito no estudo da solidificação controlada de superligas à base de níquel super-resfriadas, na produção de palhetas de turbina com estrutura monocristalina[48]. Palhetas de turbina de aproximadamente 15 cm, foram super-resfriadas de 80 K com uma microestrutura final de grãos eqüiaxiais de monocristais.

Alguns trabalhos [22,29,30], utilizando a técnica de Fluxo, reportaram que, em algumas ligas com compostos intermetálicos, estas fases poderiam atuar como sítios catalíticos de nucleação heterogênea, diminuindo o nível de super-resfriamento. Por exemplo, evidências foram obtidas aquecendo a amostra acima do ponto de fusão do composto intermetálico e verificado que o nível de super-resfriamento melhorava consideravelmente [22]. Isso evidenciaria que a ação catalítica dos compostos intermetálicos eram desativadas, mostrando que o superaquecimento é uma variável importante no estudo da nucleação através da Técnica de Fusão em Fluxo.

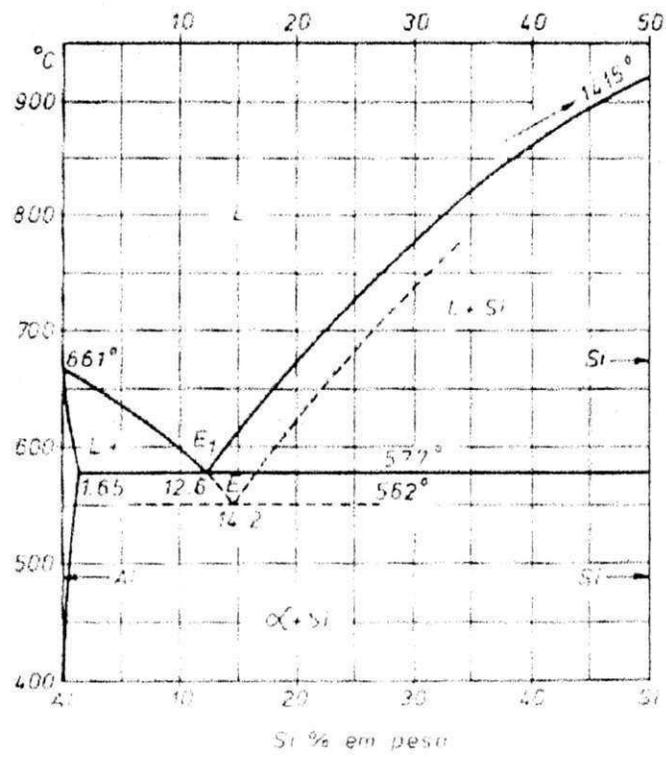


Figura 2.8. Diagrama de Equilíbrio do Sistema Al-Si [49]

CAPÍTULO 3

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1.Preparação das Ligas

As ligas Al-Si foram preparadas no Laboratório de Solidificação Rápida do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal da Paraíba – Campus I. Para a preparação das amostras de 10g em 2 (duas) composições diferentes, com 7% e 10% em peso de Si, foi utilizado a liga de composição Al-15%Si com 95% de pureza e Al com 99,95% de pureza, doados pela Alumar. Pedacos de alumínio e da liga foram cortados e pesados na respectiva composição e fundidos em um forno de indução, utilizando cadinho de grafite. Para uma melhor homogeneização, os lingotes foram refundidos.

3.2- Metalografia Quantitativa

Após as ligas terem sido preparadas, foram realizadas medidas de metalografia quantitativa a partir das micrografias obtidas das amostras de cada composição, utilizando o método de contagem de pontos. O método de contagem de pontos consiste em se dispor

uma rede de pontos sobre a micrografia, em uma determinada área da microestrutura. A rede era de 10 mm X 10 mm com espaçamento entre linhas de 1mm. Foram realizadas 10 medidas em diferentes regiões da micrografia. O número de pontos que estavam sobre as áreas de interesse (por exemplo a fase α Al), dividido pelo número total de pontos da grade fornecia o valor da fração de pontos, P_p . Após essas medidas, as composições das ligas ficaram assim: 5% e 7%. Isso mostra que houve perda de material durante a preparação das ligas, devido a não utilização de vácuo e atmosfera protetora. A partir disso as composições das ligas utilizadas no trabalho foram aquelas obtidas após a metalografia quantitativa.

3.3. Aplicação da Técnica de Fluxo

Amostras de aproximadamente 2 g da liga sem fluxo e junto com um fluxo B_2O_3 foram colocados em cadinho de quartzo (diâmetro interno de 10mm e altura de 60mm) e submetida a ciclos de aquecimento, até uma temperatura superior a de fusão de cada liga e resfriamento até a nucleação. A quantidade de fluxo adicionada ao cadinho, foi baseada em uma porção que após o amolecimento encobrisse completamente a amostra.

Para o monitoramento e aquisição de dados de temperatura o termopar tipo k(cromel-alumel) com isolamento mineral de $\phi = 1,5$ mm , que estava protegido com cápsula de quartzo, para assim evitar o contato direto do termopar com a amostra, foi imerso diretamente na mesma, para que pudesse ter o registro da temperatura com fidelidade, uma vez que a temperatura de nucleação foi detectada pela inflexão da curva temperatura versus tempo de resfriamento, causada pela liberação do calor latente de solidificação (recalescência).

O monitoramento dessa temperatura e a aquisição de dados foi feita por um sistema de aquisição computadorizado.

Para as composições do sistema Al-Si estudadas, foram ensaiadas em média 5 amostras de cada, das quais foram tomadas as que apresentaram os melhores resultados de super-resfriamento, para comparar a influência do nível de super-resfriamento na microestrutura destas..

Considerando que uma maximização da taxa de resfriamento é desejável e que a vida útil do forno pode ser comprometida com os ciclos aquecimento-resfriamento contínuos, o sistema experimental é concebido de tal maneira que o forno possui uma base onde é fixado o cadinho e que pode ser transladado verticalmente. Assim, o resfriamento se dá sem o resfriamento do forno, mas sim pelo abaixamento desta base, expondo ao ar o cadinho com a amostra. O aquecimento para o próximo ciclo fusão/solidificação se dá pelo levantamento desta base, resultando em rápido aquecimento(Figuras 3.1 e 3.2).

Foi observado apenas uma inflexão nas curvas (recalescência) de resfriamento das ligas em estudo, qual seja, a temperatura de nucleação da primeira fase, T_{n1} , como mostra a Fig 3.3. Deduz-se que a nucleação do eutético aconteceu durante a recalescência da primeira fase, não sendo observado essa transformação na curva de resfriamento. Com isto só foi possível medir o super-resfriamento da primeira fase, ΔT_1 . As curvas de resfriamento dessas ligas estão apresentadas no apêndice .

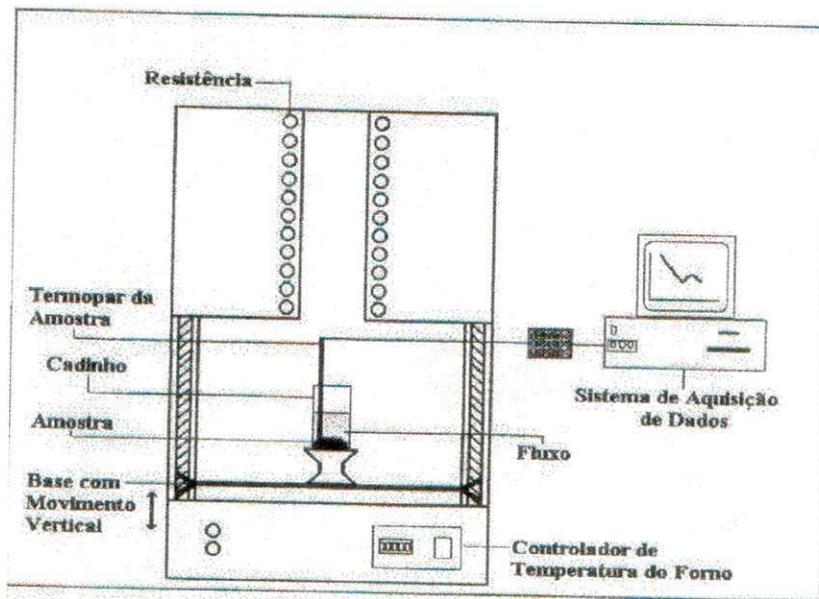


Figura 3.1 – Esquema do sistema utilizado para a técnica de fluxo.



Figura 3.2 – Forno tipo mufla vertical de aquecimento resistivo e sistema de aquisição de dados.

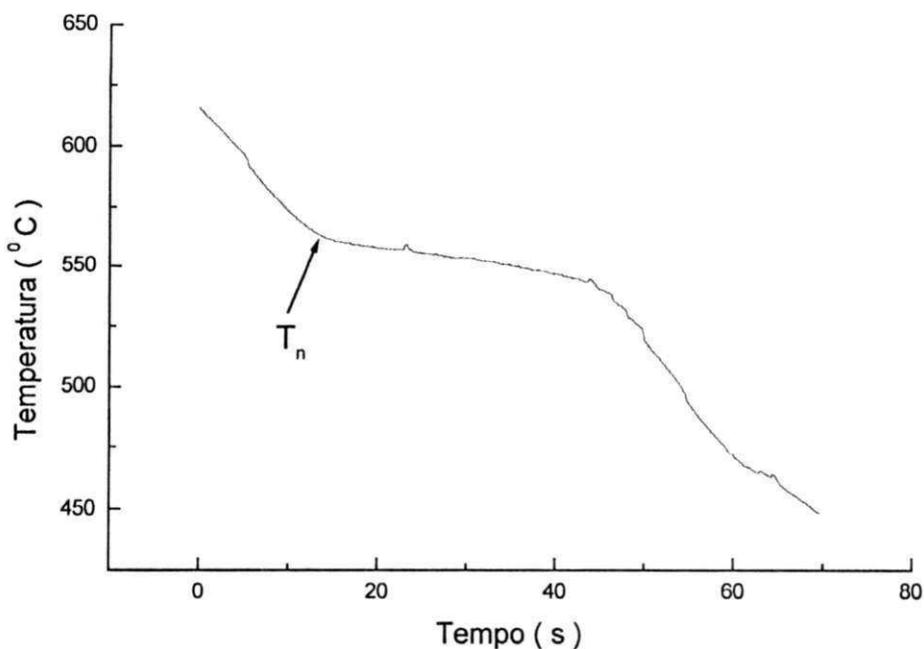


Fig.3.3.Curva de resfriamento temperatura x tempo mostrando a nucleação da fase.

Utilizando os métodos convencionais de metalografia, as amostras foram preparadas para a análise metalográfica. O embutimento foi feito em resina de cura a frio. No lixamento, usou-se a seqüência de lixas de granulações 180 a 1200. Por se tratar de um material dúctil, foram realizados por deslizamentos em um único sentido, com giros de 180° intermitentes da amostra, com uma leve pressão em toda etapa de lixamento.

O polimento foi feito com tecido sintético de camurça e abrasivo de alumina com granulometria de 0.04, 0.03 e 0.02 μm .

As amostras foram atacadas por uma solução de 190ml de H_2O , 5 ml de HNO_3 , 3 ml de HCl e 2ml de HF .

A caracterização microestrutural das amostras solidificadas a partir do estado super-resfriado foram feitas via microscopia óptica.

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Influência do Fluxo no Nível de Super-Resfriamento das Ligas

Na tabela 4.1 estão apresentados os resultados dos níveis de super-resfriamentos para as ligas de alumínio hipo-eutéticas (5% e 7%) e hiper-eutética (15%).

Tabela 4.1- Resultados de super-resfriamentos obtidos para as ligas do sistema Al-Si.

Ligas Al-Si (% e peso de Si)	T_1 (K)	Amostras	T_{n1} (K)	$\Delta T_1 = T_1 - T_{n1}$ (K)
5	913	A	848	65
		B	817	96
7	893	A	847	46
		B	837	56
15	893	A	845	48
		B	826	67

As amostras A foram fundidas e solidificadas sem a presença do fluxo B_2O_3 e as amostras B foram fundidas e solidificadas com a presença do fluxo B_2O_3 . Observa-se que

as amostras que utilizaram o B_2O_3 como fluxo apresentaram um maior nível de super-resfriamento. Isto comprova que o fluxo atuou na eliminação ou redução de heterogeneidades presentes nas amostras e/ou evitando o contato das amostras com as paredes do cadinho, que é um dos sítios mais potentes de nucleação.

Se o fluxo atuou no aprisionamento de impurezas que por ventura saíram de dentro do fundido e ficaram na superfície, podemos explicar esse fenômeno da seguinte forma:

Se a amostra e o fluxo são tomados como um sistema de estudo, então observamos que, após a amostra ser aquecida até seu estado líquido, as impurezas dentro do fundido se moverão para a interface entre a amostra e o fluxo, onde as mesmas podem ser provavelmente dissolvidas ou desativadas pelo fluxo fundido, ou devido à convecção estimulada por segregação induzida pela gravidade e/ou devido ao gradiente de temperatura. A Fig. 4.1. mostra uma ilustração esquemática do processo de aprisionamento de uma impureza pelo fluxo. .No processo de aprisionamento de impurezas pelo fluxo a mudança de energia livre do sistema é [34]

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma_{i-f} + \overline{\Delta G} - 4\pi r^2 \gamma_{m-i} - n4\pi(r + \delta)^2 \gamma_{m-i} \quad (4.1)$$

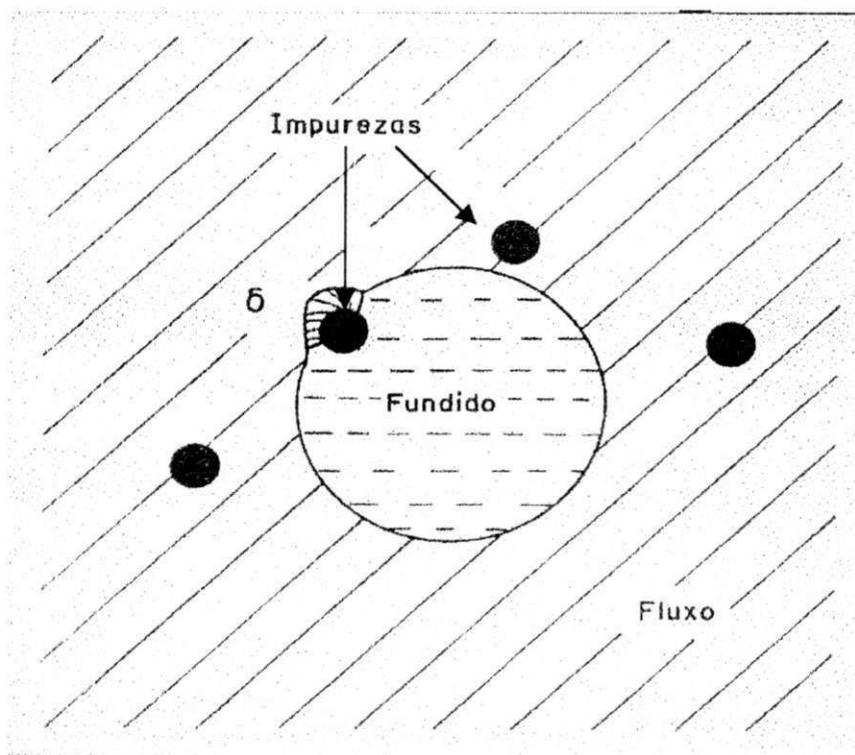


Fig.4.1. Ilustração esquemática do processo de aprisionamento da impureza pelo fluxo[34]. onde n é o fator de interface entre a impureza e o fluxo, δ é a espessura do filme fundido, r é o raio da impureza, γ_{i-f} , γ_{m-i} e γ_{m-f} são respectivamente as tensões de interface entre a impureza e o fluxo e $\overline{\Delta G}$ é a mudança de energia livre no processo de dissolver impurezas do fundido pelo fluxo.

O valor de n pode variar de 0 até 1 no processo de aprisionamento. Supondo que o raio de curvatura do fundido é r antes da impureza ser atacada pelo fluxo, e a interface entre o fundido e o fluxo torna-se lisa (em termos de impurezas) após o processo de aprisionamento. Se o fato de as impurezas serem aprisionadas primeiro pelo fluxo for

M. Suzuki *et. al.*[27] utilizaram o B_2O_3 e não o borosilicato como fluxo para a liga Fe-B para evitar a reação do boro presente na liga com a sílica do vidro. Entretanto, é desejável que o fluxo reaja com óxidos metálicos ou outras heterogeneidades que eventualmente possam estar presentes, formando compostos de menor ponto de fusão, reduzindo então seus efeitos catalíticos.

Kui *et. al.* [11], utilizando B_2O_3 como fluxo, foram os primeiros a obterem a formação de estrutura amorfa em um volume de $0,4 \text{ cm}^3$ da liga $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$.

L. Sun *et. al.* [34], utilizando B_2O_3 como fluxo e taxa de resfriamento de 1 K/s , alcançaram a temperatura de transição vítrea, T_g , e obtiveram estrutura sólida amorfa em um volume de $0,3 \text{ cm}^3$ da liga $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$. Neste trabalho foi realizado de maneira pioneira uma análise mais profunda sobre as funções do fluxo. Os autores, após uma análise teórica fundamentada na energia livre do sistema, concluíram que quando a amostra está no seu estado líquido, as impurezas do fundido se movem para a interface entre o B_2O_3 fundido e a liga fundida, onde as impurezas são dissolvidas ou desativadas no B_2O_3 fundido, por convecção estimulada por segregação induzida pela gravidade e gradiente de temperatura. Isto foi comprovado quando duas amostras de B_2O_3 foram analisadas separadamente por Espectroscopia de Dispersão de Raios-X (EDXS). A primeira amostra foi usada para cobrir a liga durante os ciclos fusão/solidificação e a outra amostra foi de uma experiência exatamente similar, sendo que o fluxo não envolveu nenhuma liga durante os ciclos térmicos. Os resultados indicaram que a primeira amostra de B_2O_3 continha uma quantidade considerável de SiO_2 e pouca quantidade de MgO , enquanto a segunda amostra não tinha nenhuma quantidade de SiO_2 e MgO . Esses resultados confirmam que as

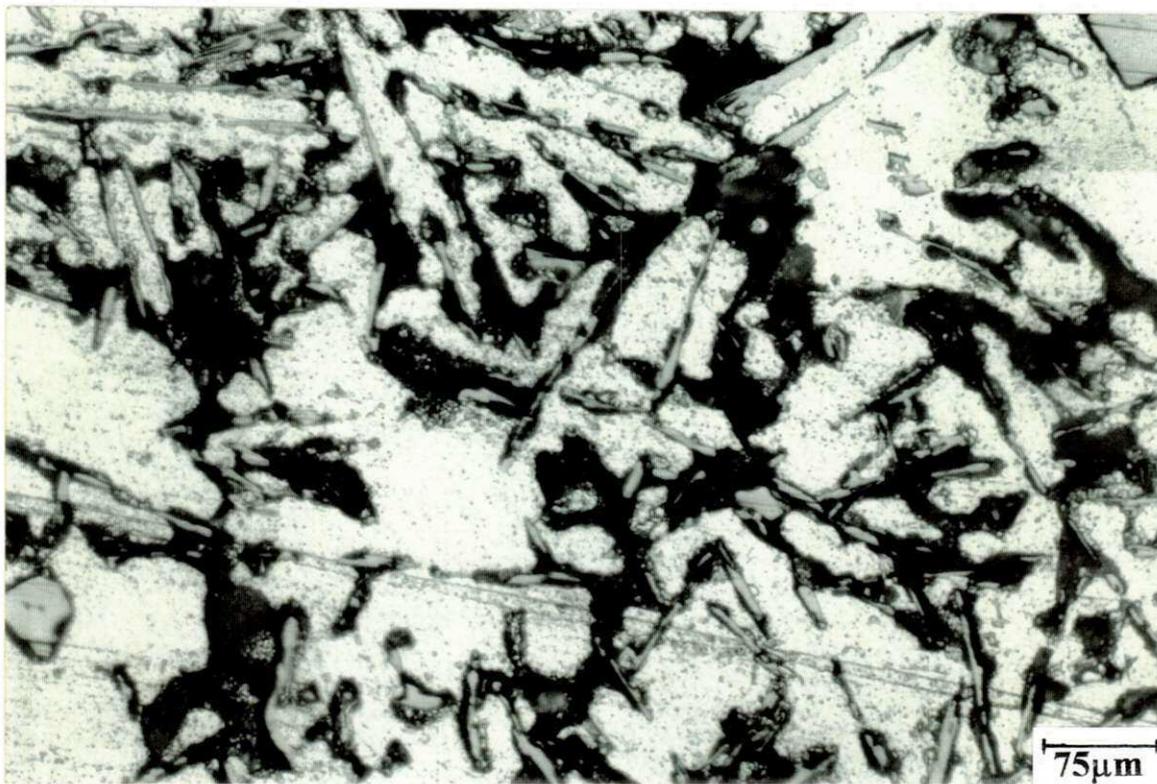
impurezas de SiO_2 e MgO da primeira amostra de B_2O_3 foram aprisionadas da liga fundida.

Bingbo *et. al.*[23], estudando super-resfriamento da liga eutética Ni-32.5%Sn, testou mais de 45 tipos de fluxos. A partir deste estudo chegou-se a conclusão que o fluxo deve possuir algumas características para que ele possa apresentar um bom desempenho, que são: - Temperatura de amolecimento do fluxo deve ser bem menor que a temperatura de fusão do metal ou liga; - A contração do fluxo no resfriamento deve ser inferior à do metal ou liga, para que não ocorra tensões de compressão no fundido, o que poderia induzir a ocorrência de nucleação heterogênea; - O metal e o fluxo não deve ter qualquer solubilidade entre seus elementos, bem como com o material do cadinho utilizado, (isso para não causar alteração da composição química da amostra, além da possível promoção ou formação de agentes nucleantes); - O fluxo não deve reagir com elementos da amostra ou do cadinho; - A viscosidade do fluxo na temperatura de trabalho deve ser adequada para evitar o contato da amostra com a parede do cadinho.

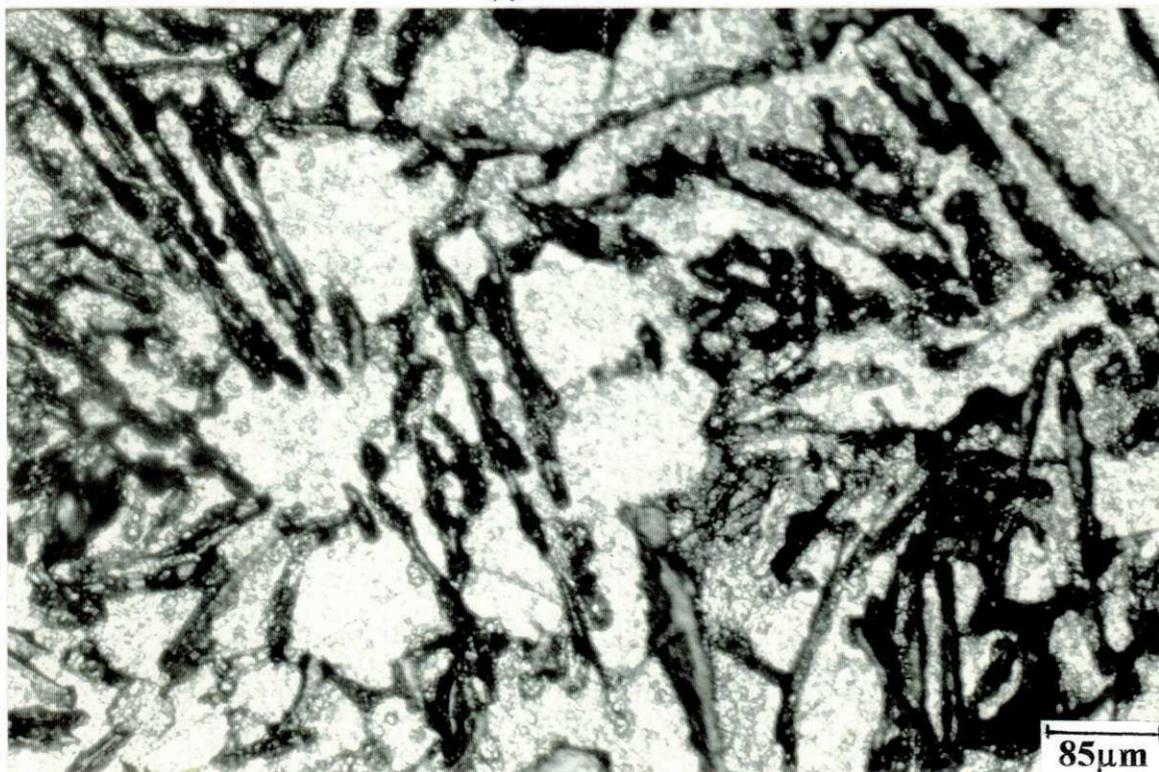
A classe de materiais que possui as características exigidas pelos fluxos são os vidros inorgânicos. Dentre os vidros inorgânicos que podem ser considerados como fluxos potenciais para metais e ligas de alta temperatura de fusão estão os Boratos, Silicatos e Fosfatos. Destas três categorias, os vidros silicatos exibem uma boa estabilidade química e capacidade de absorção de impurezas, tendo já sido utilizado com sucesso por vários pesquisadores [27] em vários metais e ligas. Os boratos apresentam a vantagem de reagir com a maioria dos óxidos para formar compostos mais facilmente fusíveis, além da sua boa capacidade de absorver impurezas[28]. Os fosfatos podem reagir com algumas ligas, tendo sido inadequados para ligas de Ni-Sn [24].

4.2. Influência do Nível de Super-Resfriamento na Microestrutura das Ligas

As ligas hipo-eutéticas (5% e 7% Si), apresentaram uma microestrutura constituída de dendritas da fase primária ricas em Al (fase clara) e o constituinte eutético interdendrítico, e a liga hiper-eutética (15% Si) apresentou uma microestrutura constituída de placas da fase primária ricas em Si (fase clara) e o constituinte eutético interdendrítico, como pode ser observado nas figuras 4.2., 4.3. e 4.4. As figuras 4.2a, 4.3a e 4.4a são as microestruturas das amostras que solidificaram sem a presença do fluxo B_2O_3 , enquanto as figuras 4.2b, 4.3b e 4.4b representam as microestruturas das amostras que solidificaram com a presença do fluxo B_2O_3 .

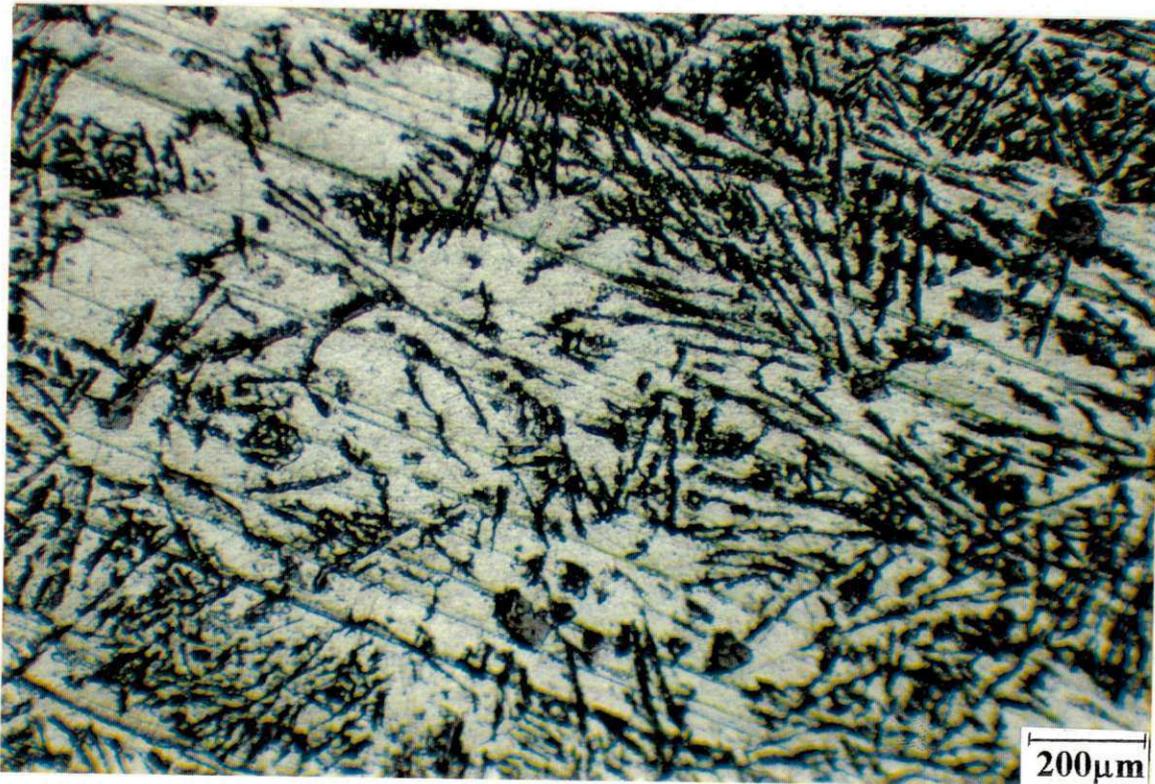


(a)

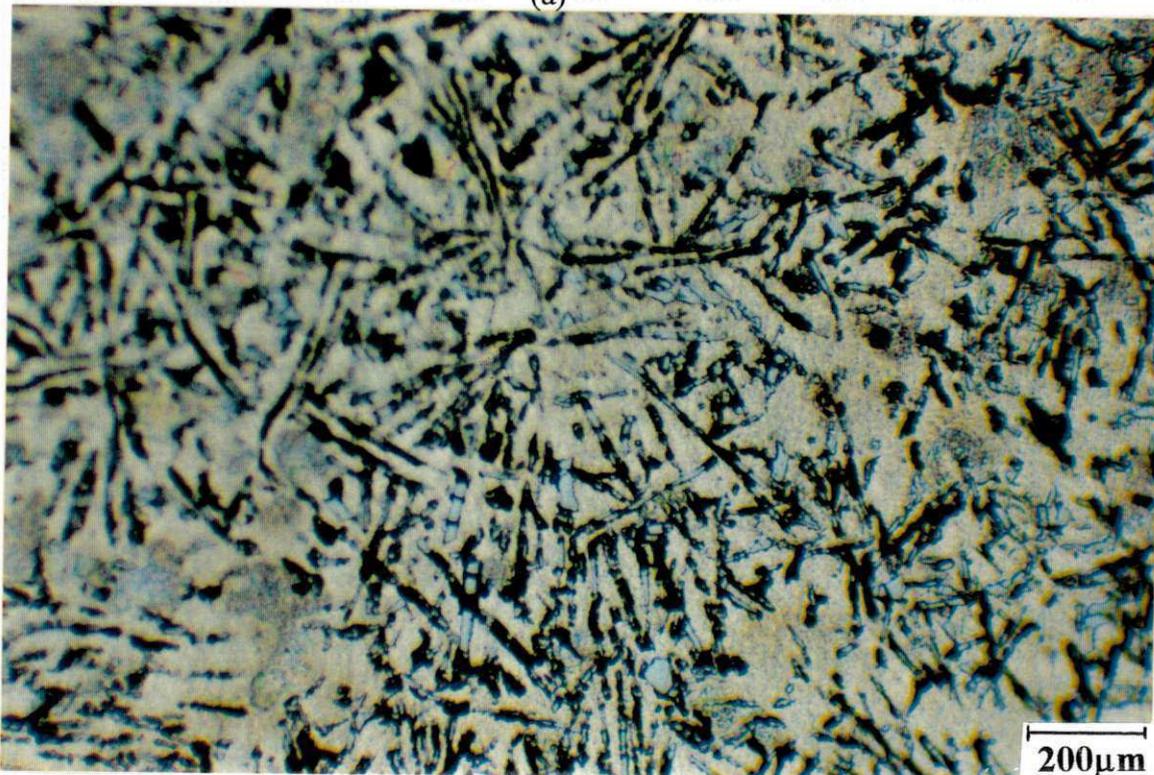


(b)

Figura 4.2- Microestrutura das amostras da liga de composição hipo-eutética com Al-5%Si. (a) Amostra A, $\Delta T_1 = 65K$, (b) Amostra B, $\Delta T_1 = 96K$.



(a)

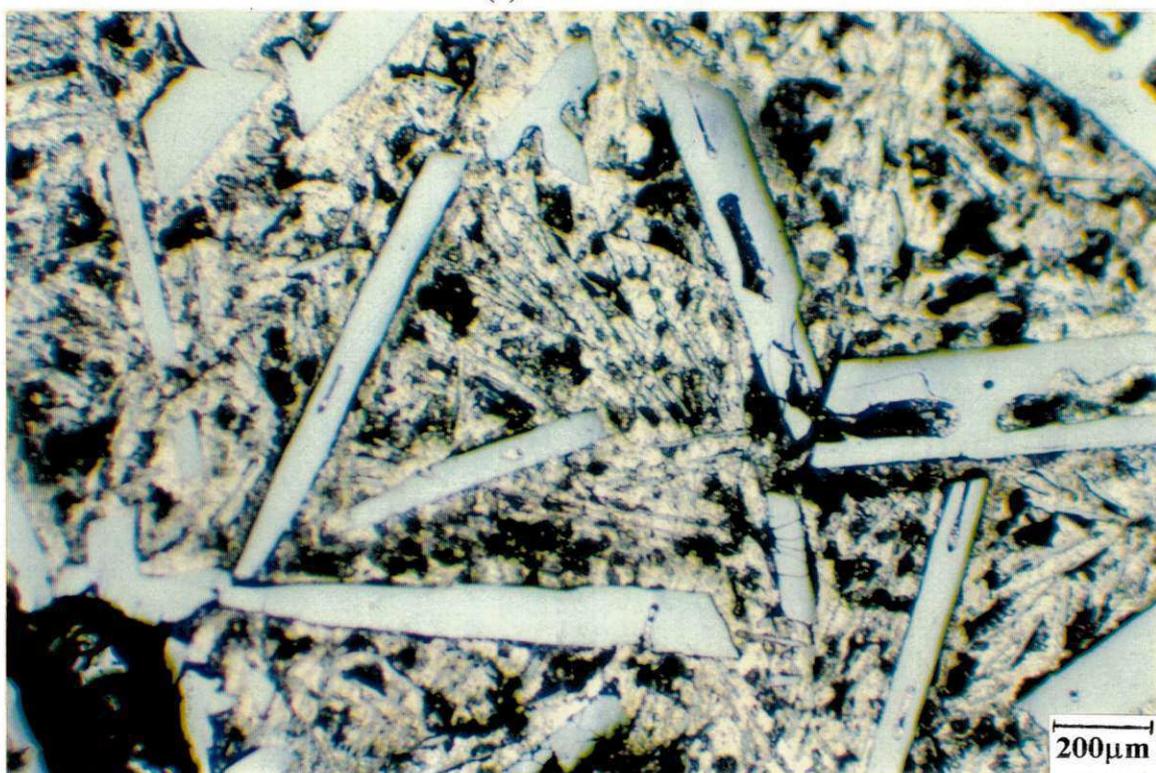


(b)

Figura 4.3 - Microestrutura das amostras da liga de composição hipo-eutética com Al-7%Si. (a) Amostra A, $\Delta T_1 = 46K$, (b) Amostra B, $\Delta T_1 = 56K$.



(a)



(b)

Figura 4.4 - Microestrutura das amostras da liga de composição hiper-eutética Al-15%Si. (a) Amostra A, $\Delta T_1 = 48\text{K}$, (b) Amostra B, $\Delta T_1 = 67\text{K}$.

Apesar do aumento do valor de super-resfriamento obtido para as amostras que utilizaram o fluxo B_2O_3 , observa-se que este não foi suficiente para provocar alterações significativas nas morfologias das ligas. Isto, provavelmente, foi porque não se atingiu o nível de super-resfriamento crítico nas ligas em estudo. Super-resfriamento crítico, segundo a literatura [55], é o nível de super-resfriamento necessário para atingir o estado metaestável da liga durante a solidificação. O valor de super-resfriamento crítico depende da natureza do material e da estrutura da fase. Para a formação de materiais compósitos *in situ* formados de ligas peritéticas super-resfriadas, o valor de super-resfriamento crítico é muito baixo. Entretanto, para a formação de microestruturas equiaxiais, grãos refinados e vidros metálicos, o valor de super-resfriamento crítico é muito alto. O estudo desenvolvido neste trabalho está inserido no segundo caso, pois a expectativa era para a obtenção de grãos refinados, o que não aconteceu.

Powell [46] foi um dos primeiros a reportar o mecanismo de refino microestrutural em amostra de prata. A transição de grãos grossos para grãos mais refinados ocorreu quando o nível de super-resfriamento foi próximo de 150 K. A causa para esse refinamento de grão foi atribuída ao mecanismo de cavitação, resultado de um fluxo rápido requerido para alimentar a contração durante a solidificação.

Posteriormente, Kattamis e Flemings [56] reportaram um refino de grão em ligas de ferro à base de níquel. Uma transição dendrítica para uma estrutura de grãos equiaxiais foi observada quando o nível de super-resfriamento atingiu o valor de 175 K. Esse fenômeno foi atribuído a um processo de fragmentação dendrítica favorecido por efeitos de não-equilíbrio ocorridos durante a solidificação rápida.

Lau e Kui [39], estudando a solidificação do germânio, observaram que, para um determinado valor de super-resfriamento, da ordem de 230 K, aconteceu um refinamento

da estrutura dendrítica. Eles atribuíram esse fato ao fenômeno de refusão dendrítica devido a liberação do calor latente de fusão (recalescência) durante a solidificação.

Wei e Herlach [50] também observaram um super-resfriamento crítico para ligas hipo e hiper-eutéticas do sistema Co-Sb, onde houve uma transição dendrítica para uma estrutura de grãos equiaxiais para as ligas hipo-eutéticas, o nível super-resfriamento crítico foi de 274 K, onde uma transição dendrítica para uma estrutura de grãos equiaxiais foi observada. Para as ligas hiper-eutéticas, o nível de super-resfriamento crítico foi de 168 K, onde um refino das plaquetas da fase primária Sb foi observado. Os autores atribuíram essa ocorrência ao fenômeno de fragmentação dendrítica causada pela rápida velocidade de crescimento das fases primárias altamente super-resfriadas.

Moir *et al.* [55] foram os primeiros a observar o super-resfriamento crítico em aços à base de Fe-Cr-Ni, utilizando a técnica de levitação. Quando o nível de super-resfriamento atingiu o valor de 258 K, uma transição dendrítica para uma estrutura de grãos equiaxiais foi observada. Os autores também atribuíram essa ocorrência ao fenômeno de fragmentação dendrítica causada pela rápida extração de calor envolvida na técnica de levitação.

Li *et al.* [57] observaram uma transição de fase estável Cúbica de Fase Centrada (CFC - γ) para uma fase metaestável Cúbica de Corpo Centrado (CCC - δ) na liga Fe-30at%Co, quando o nível de super-resfriamento atingiu o valor de 204 K. Segundo os autores, o alto super-resfriamento induziu uma taxa de crescimento muito superior à difusão do soluto Co, provocando com isso um aprisionamento de soluto e a conseqüente formação da fase metaestável rica em soluto Co.

Recentemente, Li *et al* [58], estudando a conduta de solidificação direcional da liga $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$, verificaram que a velocidade de crescimento direcional das dendritas diminuía

com o aumento do super-resfriamento. Para um nível de super-resfriamento crítico de 212 K, há uma transição de crescimento dendrítico para uma morfologia de dendritas eqüiaxiais. A explicação para este fenômeno, segundo os autores, é devido a desestabilização do crescimento direcional das dendritas pelo alto super-resfriamento, provocado por uma tensão de contração durante a solidificação, o que leva a fragmentação das dendritas.

Recentemente, Han *et al* [59] também atribuíram ao fenômeno de fragmentação dendrítica a mudança microestrutural de dendritas grossas para dendritas finas eqüiaxiais observada em ligas Ni-Cu, quando o nível de super-resfriamento crítico foi de 200 K. Segundo os autores, uma maior quantidade de energia interfacial é armazenada na estrutura dendrítica em comparação com o ganho de energia de volume (Diferença da energia livre de Gibb's entre o sólido e o fundido super-resfriado). A redução da energia interfacial age como uma força motriz para a atuação do mecanismo de fragmentação das dendritas, levando a uma transformação da morfologia para grãos eqüiaxiais. Esta suposição pode ser encarada como verdadeira, considerando que a morfologia das amostras altamente super-resfriadas apresentam sempre um refinamento dendrítico ou a formação de "dendritas equiaxiais".

Observa-se também na tabela 4.1, para as ligas hipo-eutéticas (5 e 7%) que o nível de super-resfriamento diminuiu, tanto para as amostras que utilizaram fluxo quanto para aquelas que não utilizaram fluxo B_2O_3 , quando aumentou-se a quantidade de soluto (Si) nas ligas. Li *et al.*[60], estudando a solidificação de ligas Cu-Ni, verificou que a diminuição do tamanho de grão eqüiaxiais das dendritas foi proporcional ao aumento da quantidade de soluto na liga quando se atingiu o nível de super-resfriamento crítico. Quando não se atinge o nível de super-resfriamento crítico, o super-resfriamento tende a

diminuir com o aumento de soluto. Segundo os autores, isto se deve ao crescimento facetado do soluto (Ni), pois permite baixos ângulos de molhamento.

O que foi discutido anteriormente, provavelmente, foi o que aconteceu com nossas ligas de composição hipo-eutéticas. Como não atingimos o nível de super-resfriamento crítico para as ligas, uma diminuição no nível de super-resfriamento foi observado, devido o soluto (Si) ter crescimento facetado.

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSÕES

A partir do resultados obtidos neste trabalho, chegamos as seguintes conclusões:

- 1- Amostras que solidificaram utilizando B_2O_3 como fluxo obtiveram os maiores níveis de super-resfriamentos. Isto provavelmente, devido ao B_2O_3 proteger as amostras da parede do cadinho devido a sua alta viscosidade e/ou aprisionar impurezas provenientes do fundido super-resfriado.
- 2- Um aumento do nível de super-resfriamento para todas as ligas foi observado. Contudo, não foi observado mudanças significativas nas microestruturas das ligas em estudo com o aumento do super-resfriamento. Isto, provavelmente, porque não se atingiu o nível de super-resfriamento crítico para essas ligas;
- 3- O aumento de soluto nas ligas hipo-eutéticas provocou uma diminuição no nível de super-resfriamento. Isto provavelmente porque o soluto (Si) tem crescimento facetado, o que fornece baixos ângulos de molhamento.

CAPÍTULO 6

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados e conclusões a que chegamos no presente trabalho, vale a pena apresentar algumas sugestões para trabalhos futuros:

- 1- Aplicar a Técnica de Fluxo para outros sistemas de ligas à base de Al;
- 2- Fazer uma análise mais precisa do B_2O_3 que foi utilizado como fluxo, através de Espectroscopia de Energia de Dispersão de Raios-X (EDS), para saber se ele atuou como agente de limpeza da liga fundida ou se ele atuou apenas como protetor das paredes do cadinho;
- 3- Testar outros materiais como fluxos para tentar atingir o nível de super-resfriamento crítico nas ligas Al-Si;
- 4- Utilizar técnicas de resfriamento rápido, por exemplo melting spinning, para avaliar quais as mudanças morfológicas que acontecem quando se atingem o super-resfriamento crítico nas ligas Al-Si.

CAPÍTULO 7

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- BOETTINGER, W. J.; CORIELL, S. R.; GREER, A. L.; KERMA, A.; KURZ, W.RAPPAZ, M. e TRIVERDI, R. – “Solidification microstructures: Recents developments, future directions, Acta Materialia, vol 48, p. 43, 2000.
- 2- HERLACH, D. M., - “Non-equilibrium solidification of undercooled metallic melts”, Materials Science and Engineering, R12, pp.177-272, 1994.
- 3- KELTON, K. F. - “Crystal nucleation in liquids and glasses” - Solid State Physics, vol. 45, p.75, 1991.
- 4- FEHLING, V. J. e SCHIEL, E. - “Untersuchung der unterkühlbarkeit von metallschemelzen” - Z. Metallkde, vol.45, p.593, 1962.
- 5- CASTRO, W. B. DE ; POLITI, F. S. ; KIMINAMI, C. S.-“Super-resfriamento de metais puros: o estado da arte”. Metalurgia, ABM, Vol.43, N^o403.p.129-132,1982.
- 6- SAHM, P. R.; HANSEN, P. N. - “Numerical simulation and modeling of casting and solidification for foundry and cast-house” - Foundry Institute-Aachen Institute of Technology - International Comitee of Foundry.1984.
- 7- MUELLER, B. A. e PEREPEZKO, J. H., - Materials Science and Engineering , vol. 98, p.153, 1988.

- 8- TURNBULL, D.; CECH, R. E. - "Microscopic observation of solidification of small metals droplets" - Journal of Applied Physics, vol. 21, p. 804, 1950.
- 9- PEREPEZKO, J. H.; GALAUP, C. ; RASMUSSEN, D. H. -"Solidification of highly undercooled liquid metals and alloys" - Proc. of 3rd European Symp. on Material Science in Space, Grenoble, 1979.
- 10- RASMUSSEN, D. H.; PEREPAZKO, J. H.; LOPER Jr. C. R. "Studies of the undercooling and nucleation of liquid metals and alloys utilizing the droplet technique", Proceeding 2nd International Conference on Rapidly Quenched Metals, Cambridge, MA, vol.1, p.51-58, 1976.
- 11- KUI, H. W. ; GREER, A. L. ; TURNBULL, D. - "Formation of bulk metallic glass by fluxing", Appl. Phys. Lett, vol. 45, 1984.
- 12- SOUTHIN, R. T.; CHADWICK, G. A. - "Heterogeneous nucleation in solidifying metals" - Acta Metall, vol.26, p. 223, 1978.
- 13- CAMPOS FILHO, M.P. AND DAVIES, C. J. "Solidificação e fundição de metais e suas ligas", Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro , p.22-93, 1978.
- 14- KURZ, W. AND FISHER, D.J. "Fundamentals of solidification", Third Edition, Trans Tech Publications, Switzerland, p.22-27, 1989.
- 15- CAHN, R. W.; HAANSEN, P. "Physical Metallurgy", Third edition, North Holland Physics Publishing, Amsterdam, p.477-491, 1983.
- 16- PODOLINSKY, V.V. & TARAN, Y. N. & DRYKIN, V.G., "Classification of binary eutectics", Journal of Crystal Growth, Amsterdam, vol.96, p.445, 1989.

- 17-TRIVEDI, R.; LIPTON, J. & KURZ, W., "Morphological stability of a planar interface under rapid solidification conditions", *Acta Metall*, vol.34,p.1663,1986.
- 18- BOETTINGER, W. J., "Eutetic solidification and formation of metallic glasses", *Proceedings of the Second International Conference on Rapid Solidification Processing*, Virginia, USA, 2:50-55,1980.
- 19- BARTH, M.; JOO, F.; WEI, B. & HERLACH, D.M., "Measuments of the enthalpy and specific heat of undercooled nickel and iron melts", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol.156-158,p.398,1993.
- 20- WALKER, J. L., - "The influence of large amounts of undercooling on the grain size nickel" - *Trans. AIME*, p. 845-853, 1961.
- 21- KIMINAMI, C. S., - "Solidificação a partir do metal líquido super-resfriado", *Anais do Seminário - A Indústria da Fundição, O Estado da Arte, ABM - Associação Brasileira de Metais*, p.155-174, 1989.
- 22-HERLACH, D. M. ; WILLNECKER, R. ; GILLESSEN, F. - "Undercooling investigation on the easy-glass-former Pd-Cu-Si" - *Proc.of the 5th European Symposium on MaterialsScience Under Microgravity* - 1984.
- 23- BINGBO, W. ; GENCANG, Y. ; ZHOU, Y. - "High undercooling and rapid solidification of Ni-32,5%Sn eutetic alloy" - *Acta Metall*, vol. 39, p.1249, 1991.
- 24- TAKAHASHII, T. ; KUDOH, M. ; OHSAKA, K. I. ; TANAKA, J. -"Supercooling Suscetibility of Molten Fe-C alloys with Rare Earth Adition"- *Trans. ISIJ*, vol.27, p.936,1987.
- 25- OJHA, S. N. ; ANANTHARAMAN, T . R. - "Solidification of undercooled Cadmiun-Zinc Eutetic Melt" - *Journal of Materials Science*, vol.17, p. 2644, 1982.

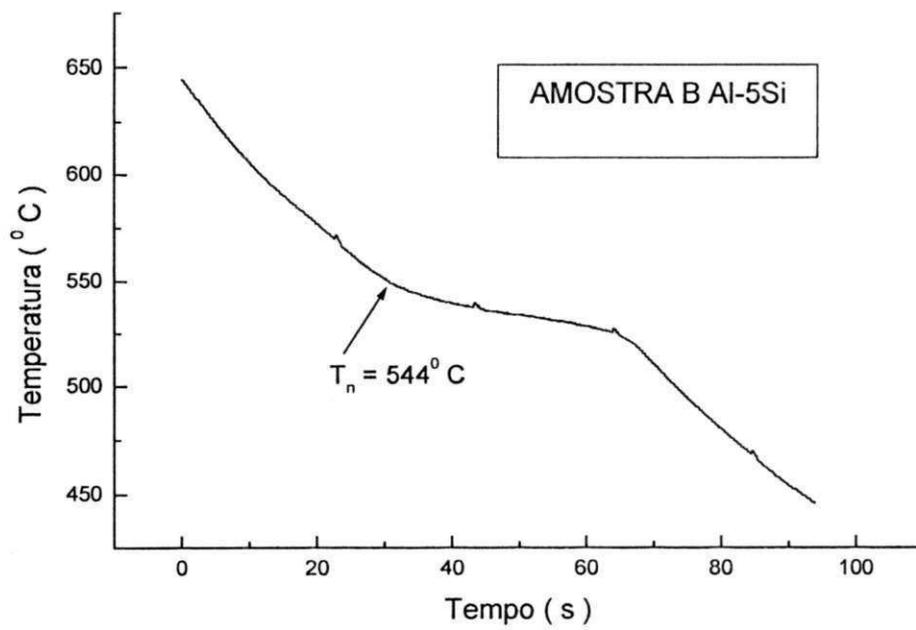
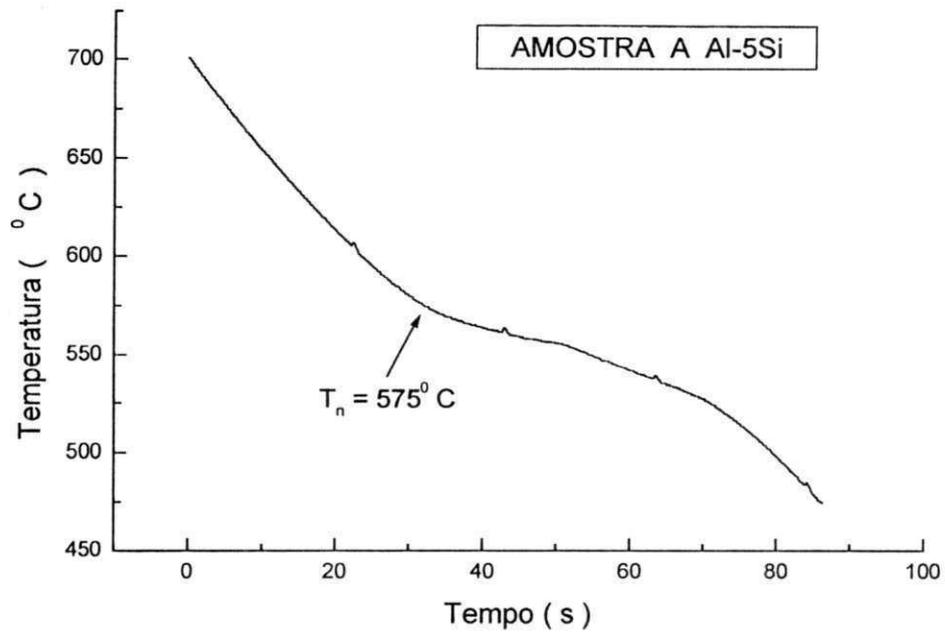
- 26- HAY-YANG, B. ; ZHI-CJENG, Q. ; YING-FAN, X. ; WEN-KUI, W. -
“Experimento containerless solidification of Pd-Ni-P alloy in receivable
satellite” - Chinese Science Bulletin, vol. 6, p. 36, 1991.
- 27- SUZUKI, M. ; PICCONE, T. J. ; FLEMINGS, M. C. - “Measurements of rapid
solidification rate in highly undercooled melts with a video system” - Metall.
Trans. A, 22A, p. 2825, 1991.
- 28-BEWERSDORFF, A. ; GORLER, G. P. ; OTTO, G. ; WITTMAN, K. - “Undercooling
of alloys in amorphous matrix” - Microgravity Q. 1 [3], p. 143, 1991.
- 29-KIMINAMI, C. S. ; AXMANAN, W. ; SAHM, P. R. - “Solidification of
supercooled $Pd_{77,5}Cu_6Si_{16,5}$ bulk sample” -Journal of Materials Science
Letters, vol. 8, p. 201, 1989.
- 30- POWELL, G. L. F.; HEARD, L. S. - “Undercooled Fe-C-Si, Ni-C-Si and
Co-C-Si hypoeutectic alloys” - Transaction of the Japan Institute of metals,
vol. 22, p. 543, 1981.
- 31- POWELL, G. L. F., “Solidification of undercooled bulk melts of Fe-Cr-C, Co-Cr-C
and Ag-Ge Alloys of Near-Eutectic Composition” - Materials Transactions,
JIM, vol. 31, p.110, 1990.
- 32- MELLO, M. C. A. e KIMINAMI, C. S., - “Undercoolability of cooper bulk
samples”, Journal of Materials Science Letters, vol.8, p.1416-1417, 1989.
- 33- CASTRO, W. B. ; DIAS, M. F. e KIMINAMI, C. S., - “Refino de grão em ligas
cobre-oxigênio super-resfriadas”, Anais do 10º CBECIMAT, p. 710-712, 1992.
- 34- SUN, L. ;WU, Q. ;XU, Y. e WANG, W., - “Study on solidification of $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$
alloy by fluxing method”, Physica, vol. 240, p. 205, 1997.

- 35-KOBAYASHI, K. F. ; SHINGU, P. H. - "The solidification process of highly undercooled bulk Cu-O melts" - J. of Mat. Sci., vol.23, p. 2157, 1988.
- 36- KATTAMIS, T. Z. ; SKOLIANOS, S. - "Grain refinement in bulk undercooled alloys"- Conf. in Rapidly Quenched Metals, pp. 51-54, 1985.
- 37- TARSHIS, L. A. ; WALKER, J. L. ; RUTTER, J. W. - "Experiments on the solidification structure of alloy castings" - Metallurgical Transactions, vol. 22, p.2589,1971.
- 38- YINGFAN, X. ; XINMING, H. ; HONG, C. ; WENKUI, W. - "Formation of $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ metallic glass" - J. of Mat. Scie. Letters, 9, p. 850, 1990.
- 39- LAU, C.F. ; KUI, H. W., - "On the dendrites and dendritic transition in undercooled germanium" - Acta Metall. Mater, vol. 41, pp.1999-2005, 1993.
- 40- SKOLIANOS, S. ; CHEN, M. ; KATTAMIS, T. Z. - "Contribution of coarsening to the establishment of grain size in bulk-undercooled Ni-Ag alloys" - Proc of Conference on Solidification, pp 123-144,1987.
- 41-- WEI, B.; HERLACH, D. M.; FEUERBACHER, B. ; SOMMER, F. - "Dendritic and eutectic solidification of undercooled Co-Sb alloys"- Acta metall. Mater, vol 41, pp.1801-1809,1993.
- 42- PICONE, T.J. ; WU, Y. ; SHIOHARA, Y. ; FLEMINGS, M. C. - "Solidification of undercooled nickel and nickel-tin alloys"- Proc. of Conference on Solidification, 1987.
- 43- KATTAMIS, T. Z. - "Structure of undercooled hypoeutectic Cobalt-tin alloys" - J. Mat. Sci., pp. 531-534, 1970.

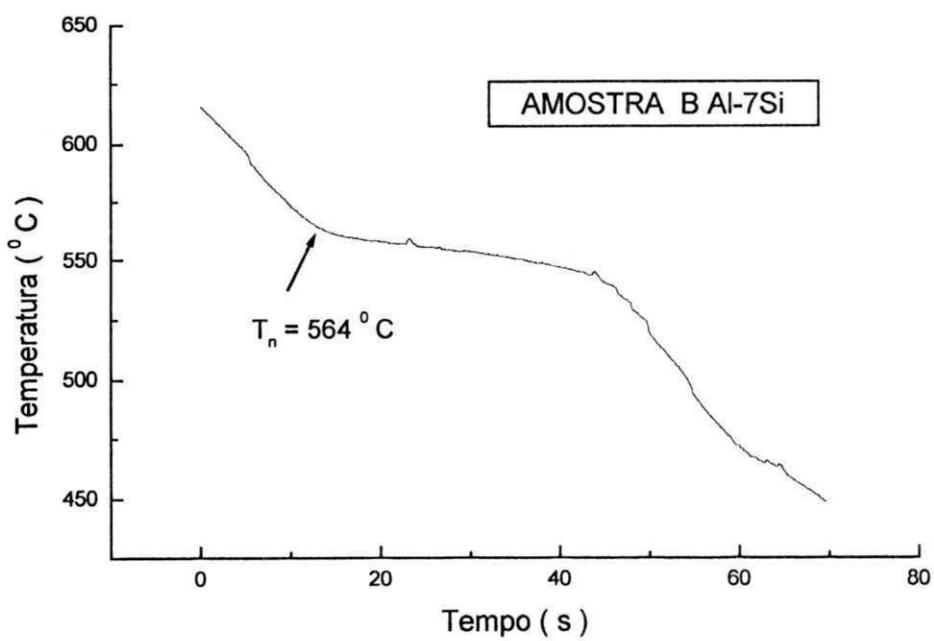
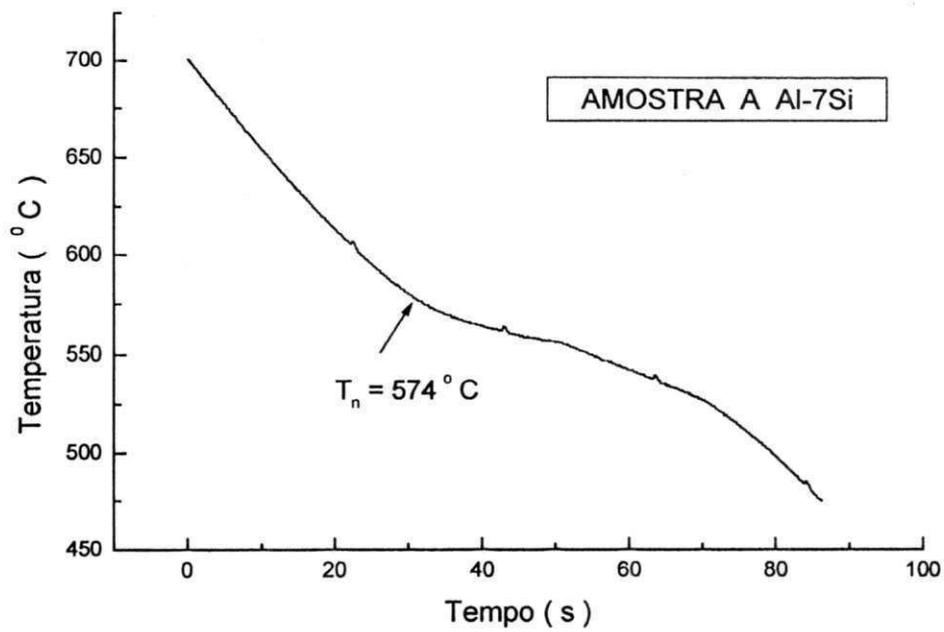
- 44- POWELL, G. L. F. ; HOGAN, L. M. - "The undercooling of Cooper and Cooper -Oxygen alloys"- Trans. of the Metall. Soc. of AIME, (242), pp. 2133-2138, 1968.
- 45- SHIOHARA, Y; CHU, M. C. ; MACISAAC, D. G. ; FLEMINGS, M. C. - "Solidification mechanism of highly undercooled metal alloys"- Inc. Rapidly Solidified Amorphous and Crystalline Alloys, pp. 65-69, 1982.
- 46- POWELL, G.L.F. - "Heterogeneous nucleation of undercooled silver" - Trans. Metall. Soc. of AIME, pp. 1244-1247, 1967.
- 47- DEVAUD, G. ; TURNBULL, D.- "Undercooling of molten silicon" - Appl. Phys. Lett., vol. 46 , pp. 844-845, 1985.
- 48- LUDWING, A.; WAGER, I. ; LAAKMANN, J. e SAHM, P. R. - "Undercooling of superalloys melts: basic of a new manufacturing technique for single-crystal turbine blades", Materials Science and Engineering, A178, p.299-303, 1994.
- 49- COUTINHO, T. A. - " Análise e Prática Metalografia de Não- Ferrosos ", p.80-85, 1980.
- 50- WEI, B. & HERLACH, D.M., "Dendrite growth during rapid solidification of Co-Sb alloys", Mat. Sci and Engineering, p.799-803,1997.
- 51- PAPAPETREOU, A.- Z. Kristallogr., vol.92, p.11, 1936, citado em [2].
- 52- IVANTSOV, G.P., Dokl. Akad. Nauk SSSR, vol.58,p.567,1947, citado em (Trivedi, R., et. al., 1986).
- 53- LEONHARDT, M., LOSER, W. & LINDENKREUZ, H.G., "Metastable phase formation in undercooled eutectic $Ni_{78.6}Si_{21.4}$ melts", p.32-34,1998.

- 54-ABBASCHIAN, G.J. & MUNITZ, A., “ Effects of supercooling on solute distribution Nd microstructures”, p. 23-48,1979.
- 55- MOIR,S.A.,ECKLER,K., & HERLACH, D.M. – “ Evolution of microstructural resulting from dendrite growth in undercooled Fe- Cr-Ni melts”,p. 4031-4033, 1998.
- 56- KATTAMIS, T.Z.& FLEMINGS, M.C.- “Dendrite Structure and Grain Size of Undercooled Melts”, Trans. AIME, vol. 245, p.1523, 1996.
- 57- LI M. , LIN X. , SONG G. , YANG G. , ZHOU Y., “Microstructure evolution and metastable phase formation in undercooled Fe- 30 at. % Co melt”, Mat. Sci and Engineering, vol. 268, p. 90, 1999.
- 58- LI J. F. , ZHOU Y.H. , YANG G.C. , “ Solidification behavior of undercooled $\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{30}$ alloy melt”, Mat. Sci and Engineering, vol. 277, p. 161, 2000.
- 59-HAN X. J. , YANG C. , WEI B., CHEN M. , GUO Z. Y. , “ Rapid solidification of highly undercooled Ni- Cu alloys”, Mat. Sci and Engineering, vol. 307, p. 35, 2001.
- 60- LI J.F. , LIN Y. C. , LU Y. L. , YANG G.C. , ZHOU Y. H. , “Structural evolution of undercooled Ni- Cu alloys”, Journal of Crystal Growth, vol. 192, p. 462, 1998.
- 61- WEI, B. & HERLACH, D. M. – “Rapid dendritic and eutectic solidification of undercooled Co-Mo alloys” - Mat. Sci and Engineering, p.1150, 1994.
- 62- POWELL, G.L.F. – “The undercooling of Cu-20Wt% Ag alloys”, J. Aust. Inst.. Met, vol.10, p.223, 1965.

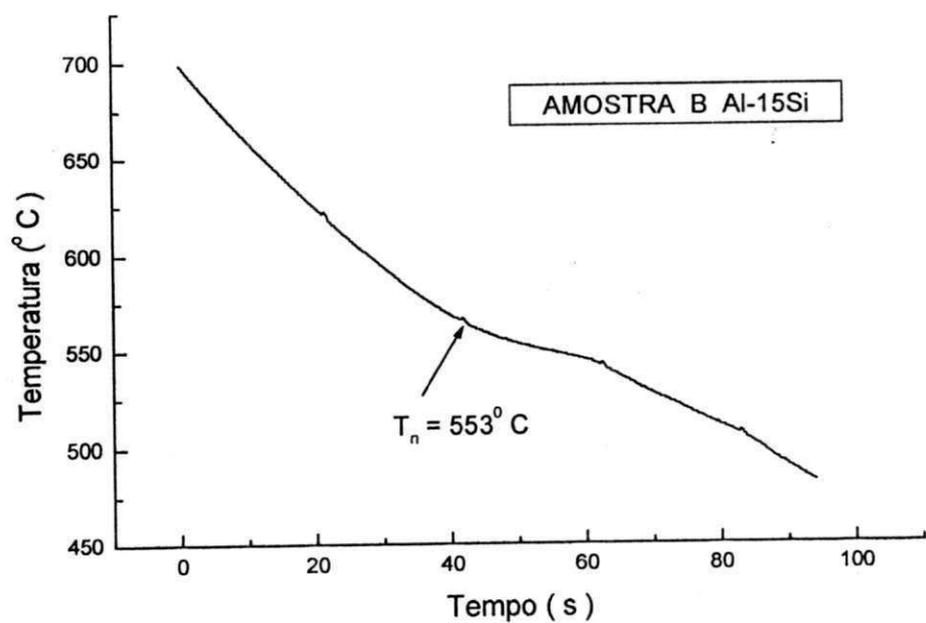
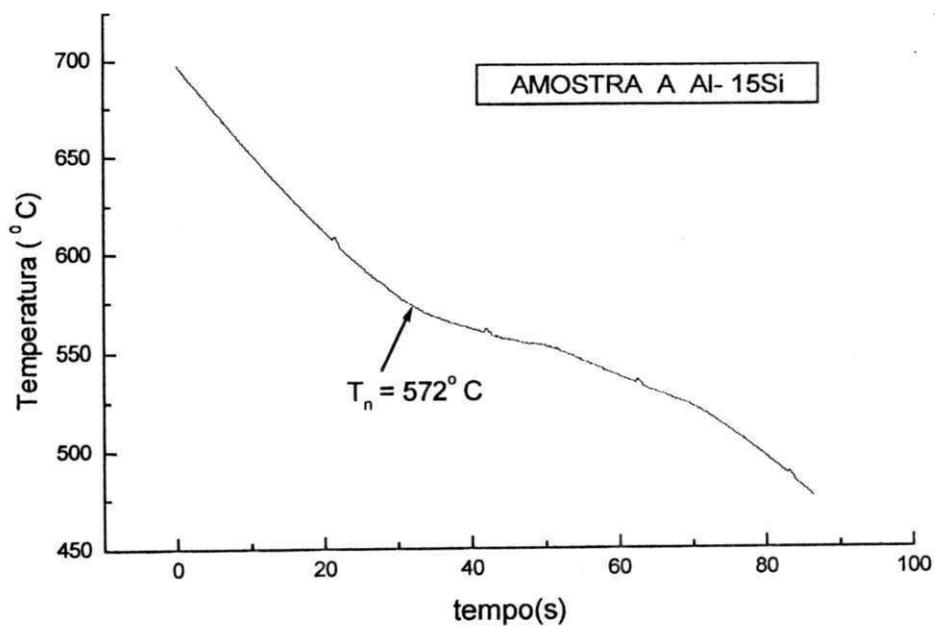
APÉNDICE



Curvas de resfriamento : Al-5% Si:



Curvas de resfriamento : Al-7% Si:



Curvas de resfriamento: Al-15% Si:

