

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
CURSO DE MESTRADO EM ENGENHARIA MECÂNICA

ESTUDO DE SUPER-RESFRIAMENTO DE LIGAS Cu-O PELA TÉCNICA DE FUSÃO EM
PRESENÇA DE FLUXO.

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
ENGENHARIA MECANICA

WALMAN BENÍCIO DE CASTRO
ENGENHEIRO MECÂNICO

CAMPINA GRANDE, MARÇO DE 1992.

1. ...
2. ...
3. ...
4. ...

I

ESTUDO DE SUPER-RESFRIAMENTO DE LIGAS Cu-O PELA TECNICA DE FUSÃO EM
PRESENÇA DE FLUXO.

WALMAN BENÍCIO DE CASTRO.

ESTUDO DE SUPER-RESFRIAMENTO DE LIGAS Cu-O PELA TÉCNICA DE FUSÃO EM
PRESENÇA DE FLUXO.

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 ENG. MECÂNICA.

ORIENTADOR: PROF. DR. CLÁUDIO SHYINTI KIMINAMI.

CO-ORIENTADOR: PROF. DR. MARCO ANTONIO DOS SANTOS.

CAMPINA GRANDE, MARÇO DE 1992.



C354e Castro, Walman de Castro
Estudo de super-resfriamento de ligas Cu-O pela tecnica de fusao em presenca de fluxo / Walman Benicio de Castro. - Campina Grande, 1992.
79 f. : il.

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

1. Ligas de Cobre 2. Cobre Puro - 3. Ligas Cobre - 4. Engenharia Mecanica 5. Dissertacao I. Kiminami, Claudio Shyinti, Dr. II. Santos, Marco Antonio dos, Dr. III. Universidade Federal da Paraiba - Campina Grande (PB) IV. Título

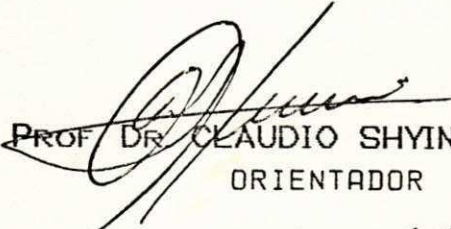
CDU 546.56(043)

III


ESTUDO DE SUPER-RESFRIAMENTO DE LIGAS Cu-O PELA TÉCNICA DE FUSÃO EM
PRESENÇA DE FLUXO.

WALMAN BENÍCIO DE CASTRO

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 11 DE MARÇO DE 1992.


PROF. DR. CLAUDIO SHYINTI KIMINAMI
ORIENTADOR


PROF. DR. MARCO ANTONIO DOS SANTOS
CO-ORIENTADOR


PROF. DR. SEVERINO JACKSON GUEDES DE LIMA
EXAMINADOR

CAMPINA GRANDE, 11 DE MARÇO DE 1992.

IV
DEDICATÓRIA

A MEUS PAIS
JOAQUIM BENÍCIO DE CASTRO
TEREZINHA CARNEIRO DA CUNHA CASTRO

À MINHA ESPOSA
MARIA SHEILA GOMES CRUZ

AGRADECIMENTOS

A DEUS PAI, pelo dom da vida, permitindo-me realizar este trabalho.

Ao Prof. Dr. Cláudio Shyinti Kiminami, orientador deste trabalho, pelo apoio, dedicação e paciência demonstrados.

Ao Prof. Manassés da C. A. Mello pelo incentivo e amizade.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, pelo apoio financeiro através de "Auxílio a Projeto de Pesquisa", que possibilitou a execução deste trabalho.

Ao laboratório de Desenho Industrial, que nas pessoas dos Professores Marconi Luiz França e Grace Cavalcanti demonstraram prestesa e dedicação nos trabalhos fotográficos.

Aos bolsista de Iniciação científica- CNPq José Robson e Giro Santos pela cooperação nos experimentos.

Ao DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECANICA em atenção à Área de Materiais e Processos de Fabricação pelas facilidades de seus laboratórios que me permitiram concluir este trabalho.

Ao DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, pela utilização dos seus laboratórios.

Ao Prof. Dr. Tomaz T. Ishikawa e ao aluno Rippert da UFSCar-DEMa, pela realização das análises dos teores de oxigênio.

À aluna Márcia Fernanda Diaz da UFSCar-DEMa, pelo auxílio nos trabalhos metalográficos.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS

VII

ABREVIATURA E SIMBOLOS

- ASTM → American Society for Testing Materials
- I → Taxa de nucleação
- K → Kelvin
- P → Pressão
- T → Taxa de resfriamento
- T → Temperatura absoluta
- T_m → Temperatura de fusão
- T_n → Temperatura de nucleação
- T_g → Temperatura de transição vítrea
- ΔT → Super-resfriamento
- ΔT/T_m → Super-resfriamento relativo

VIII

LISTA DE TABELAS

IX
LISTA DE TABELAS

TABELA	IDENTIFICAÇÃO	PÁG
2.1	Vantagens dos materiais solidificados rapidamente.	16
2.2	Exemplos de Aplicação de materiais solidificados rapidamente.	17
2.3	Dados sobre super-resfriamento obtidos para metais puros usando as mais variadas técnicas.	18
5.1	Comparação dos resultados de super-resfriamentos para amostras de Cu-O utilizando o vidro comercial e o B_2O_3 como fluxos.	56
5.2	Resultados de super-resfriamentos obtidos para amostras de cobre puro e ligas Cu-O utilizando o vidro comercial como fluxo.	57

X

LISTA DE FIGURAS

XI

LISTA DE FIGURAS

FIGURA	IDENTIFICAÇÃO	PÁG
2.1	Estruturas formadas com diferentes graus de super-resfriamento.	21
2.2	Técnicas de extração rápida de calor.	22
2.3	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.	23
2.4	Técnicas de super-resfriamento por eliminação de sítios catalíticos de nucleação heterogênea.	24
2.5	Representação ilustrativa de eliminação de heterogeneidades por separação volumétrica.	25

XII

2.6	Esquema ilustrativo do método de fusão em presença de fluxo.	26
4.1	Foto ilustrativa do sistema montado para a fixação e manipulação do conjunto cadinho-carga.	42
4.2	Forno tipo mufla vertical de aquecimento resistivo.	43
4.3	Diagrama T _{xt} obtido a partir do monitoramento dos ciclos aquecimento/resfriamento, denotando o fenômeno de nucleação (recalescência).	44
4.4	Forno de aquecimento mostrando o sistema montado.	45
4.5	Sistema de controle de temperatura usado.	46
5.1	Resultados de super-resfriamento da liga Cu-O com variação do número de ciclos para fluxos B ₂ O ₃ (amostras A e B) e vidro	

XIII

(amostras C e D).

59

5.2 Resultados de super-resfriamentos com variação do número de ciclos e com renovação de fluxo durante os experimentos para as amostras 5 e 6 de ligas Cu-O.

60

5.3.a Micrografia da amostra 5 da liga Cu-O com 1360ppm de teor final de O_2 com ΔT igual a 264K. Observa-se a fase Cu_2O (fase escura) principalmente nos contornos de grãos fase primária do cobre, que tem tamanho de grão médio de $50\mu m$.

61

5.3.b Micrografia igual a foto (a) com aumento menor. Observa-se a quantidade de fase Cu_2O e tamanho de grão da fase primária do cobre similar nas regiões periférica e central da amostra.

62

5.4 Micrografia da amostra 6 da liga Cu-O com 1782ppm de O_2 com $\Delta T = 125K$. Observa-se o eutético $CuO-Cu_2O$ entre os grãos da fa-

XIV

se primária do cobre em quantidades similares nas regiões periférica e central da amostra. Os grãos da fase primária também se apresentam em tamanhos similares nessas duas regiões, tendo tamanho de grão médio de $150\mu\text{m}$.

63

5.5 Resultados de super-resfriamentos com variação do número de ciclos para cobre puro (amostras 1 e 2) e para ligas Cu-O (amostras 3 e 4).

64

5.6 Diagrama de equilíbrio do Cu-O, mostrando o ponto eutético CuO-Cu₂O.

65

5.7 Diagrama de equilíbrio do Cu-O, mostrando que a solubilidade de O₂ no cobre é baixa.

66

5.8 Micrografia da amostra 1 de cobre puro com ΔT igual a 254K. Observa-se a inexistência da fase eutética, sendo a microestrutura formada somente por grãos equiaxiais de fase cobre com tamanho de

grão médio de $400\mu\text{m}$.

67

5.2

Comparação dos resultados experimentais do limite de ΔT máximos para metais puros reportados por D. TURNBULL e R. E. GECH, resultados expressivos reportados recentemente e o resultado do presente trabalho para o cobre puro.

68

XVI

INDICE

XVII

INDICE

PAG

CAPITULO 1 - Introdução e objetivos	1
1.1 - Introdução	2
1.2 - Objetivos	4
CAPITULO 2 - Super-resfriamento de metais	5
2.1 - Super-resfriamento no processo de solidificação	6
2.2 - Técnicas de super-resfriamento por eliminação de sítios catalíticos de nucleação heterogênea	9
2.2.a - Separação volumétrica	9
2.2.b - Equilíbrio em zona pastosa	10
2.2.c - Aplicação rápida de pressão	11
2.2.d - Levitação ou queda livre	11
2.2.e - Fusão em presença de fluxo	13
2.3 - Resultados de super-resfriamento para metais puros	13
TABELAS DO CAPITULO 2	15
FIGURAS DO CAPITULO 2	20

XVIII

CAPÍTULO 3 - A técnica de fusão em presença de fluxo	27
3.1 - Introdução	28
3.2 - Variações nos experimentos	28
3.3 - Fatores que influenciam o nível de super-resfriamento	30
3.3.1 - Taxa de aquecimento	30
3.3.2 - Taxa de resfriamento	30
3.3.3 - Características do fluxo	31
3.3.4 - Superaquecimento	32
3.3.5 - Tempo de homogeneização	33
3.3.6 - Número de ciclos fusão/solidificação	33
3.3.7 - Volume da amostra	33
CAPÍTULO 4 - Materiais e Métodos	35
4.1 - Materiais	36
4.2 - Métodos	36
4.2.1 - Estudo da influência do tipo de fluxo	36
4.2.2 - Renovação de fluxo	39
4.2.3 - Estudo da capacidade de super-resfriamento do cobre puro e ligas Cu-O	40

XIX

FIGURAS DO CAPITULO 4	41
CAPITULO 5 - Resultados e Discussões	47
5.1 - Estudo da influência do tipo de fluxo	48
5.2 - Renovação do fluxo	49
5.3 - Estudo da capacidade de super-resfriamento do cobre puro e ligas Cu-O	50
TABELAS DO CAPITULO 5	55
FIGURAS DO CAPITULO 5	58
CAPITULO 6 - Conclusões	69
CAPITULO 7 - Sugestões para trabalhos futuros	71
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

XX

RESUMO

XXI

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo em super-resfriamento de cobre puro e ligas cobre-oxigênio pelo método de eliminação de sítios catalíticos de nucleação heterogênea pela técnica de fusão em presença de fluxo. O método se mostrou eficiente levando a obtenção de amostras com altos graus de super-resfriamento, sendo que os valores máximos foram de 254 graus e 264 graus para o cobre puro e liga com 1360ppm de oxigênio respectivamente. O tipo de fluxo exerce grande influência na eficiência do método, sendo que o vidro comercial foi muito mais eficiente que o B_2O_3 . Um outro parâmetro que foi os ciclos aquecimento/resfriamento tendem a aumentar o super-resfriamento. O refino da granulometria só foi verificado nas ligas, atingindo tamanho de grãos médios de $50\mu m$.

XXII

ABSTRACT

XXIII

ABSTRACT

This work report a study on the undercoolability of pure copper and copper-oxygen alloys by elimination of catalytic sites for heterogeneous nucleation. The technique of fluxing was efficient to improve the undercoolability, where the maximum values for copper and copper-oxygen alloy with 1360ppm were 254 and 264 degrees respectively. The flux had great influence on the undercooling limit; where the commercial glass was more efficient than B_2O_3 flux. The repeated the cycle superheating-cooling was very efficient to improve results. The grain refinement was only observed in the alloys samples where grain small as $50\mu m$ was measured.

CAPITULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

Com o objetivo de se obter estruturas com melhores propriedades mecânicas, muitos estudos tem sido desenvolvidos em solidificação de metais. Como estruturas bruta de fusão e granulometria grosseira não resultam em propriedades mecânicas boas, várias técnicas tem sido apresentadas para a formação de estrutura homogênea ou granulometria fina: 1- A inoculação constitui-se na técnica de adicionar ao metal líquido, substâncias (inoculantes) que venham a atuar como agentes indutores de nucleação, resultando assim num processo de solidificação com uma alta taxa de nucleação, gerando uma estrutura fina; 2- A técnica de agitação do metal semi-sólido constitui-se na agitação do metal durante o intervalo de solidificação (fase pastosa), como consequência tem-se a quebra das dendritas em formação e as pequenas partes sólidas assim formadas atuam como novos núcleos, resultando numa estrutura refinada. Estas duas técnicas podem ser consideradas como técnicas de nucleação heterogênea, ou seja, no aumento do número de núcleos para o refino de grão; 3- Uma terceira técnica é a da imposição de um alto grau de super-resfriamento no metal líquido antes da solidificação. Por essa técnica, além de se ter como resultado um refino

de grão devido à elevação da taxa de nucleação, tem-se os benefícios de uma solidificação rápida. Um alto grau de super-resfriamento gera uma grande força motriz para a solidificação, que se processa com taxas bastante elevadas. Estruturas inovativas, com propriedades também inovativas, tem sido reportadas em metais e ligas solidificados rapidamente, incluindo soluções sólidas supersaturadas, fases metaestáveis e estruturas amorfas.

Existem dois princípios que conduzem a elevados graus de super-resfriamento : a extração rápida de calor e a eliminação de sítios catalíticos para nucleação heterogênea. As técnicas de extração rápida de calor necessitam de equipamentos sofisticados para proporcionar taxas de resfriamento de ordem da 10^9 K/s, que, além de onerarem o processo, limitam o volume do metal super-resfriado a fitas de algumas dezenas de microns ou pós de diâmetros também dessa ordem de grandeza. As técnicas de eliminação de sítios catalíticos para nucleação heterogênea não apresentam limites críticos de volume, existindo, atualmente, grande interesse tecnológico. Dentre as várias técnicas desenvolvidas, a mais importante em termos de perspectiva de aplicação tecnológica é a técnica de fusão em presença de fluxo, onde o metal é fundido e solidificado enquanto envolto com um fluxo. Esse fluxo tem a função de evitar o contato do metal com a parede do cadinho que é fonte de nucleação heterogênea, proteger a amostra contra oxidação e possivelmente

atua como agente escorificante. Esta técnica aplicada desde os anos 50, tendo porém somente despertado grande interesse ao desenvolvimento na área de solidificação rápida de metais. Essa técnica, de baixo custo, pode viabilizar altos valores de super-resfriamento em grandes volumes de metais.

1.2 - OBJETIVOS

O presente trabalho, através da aplicação do método de fusão em presença de fluxo em ligas Cu-O, tem como objetivos: a determinação do grau de super-resfriamento máximos possíveis e a caracterização da microestrutura resultante, onde a influência do tipo de fluxo e do número de ciclos fusão/ solidificação serão avaliados.

CAPITULO 2

SUPER-RESFRIAMENTO DE METAIS

2 - SUPER-RESFRIAMENTO DE METAIS

2.1 - SUPER-RESFRIAMENTO NO PROCESSO DE SOLIDIFICAÇÃO

O processo de solidificação de um metal ou liga metálica inicia-se pela nucleação que é a estabilização de agrupamentos atômicos surgidos no seio do metal líquido. Numa etapa seguinte, os núcleos formados crescem pela ordenação dos átomos da fase líquida sobre esses núcleos, formando os cristais. Embora abaixo da temperatura líquidus a fase cristalina (átomos ordenados) apresente menor energia livre que a fase líquida (átomos desordenados), a nucleação não ocorre nessa temperatura devido ao aumento de energia livre do sistema com a criação da interface entre as fases cristalinas e a líquida. Para que o abaixamento de energia livre devido à ordenação atômica compense esse aumento devido a energia interfacial, é necessário o estabelecimento de um super-resfriamento no sistema, isto é, o metal líquido deve resfriar abaixo da temperatura líquidus sem que o processo de solidificação se inicie. O super-resfriamento ocorre até a temperatura de nucleação.

Se o super-resfriamento for bastante elevado, uma grande força motriz para a solidificação estará presente, resultando em um processo de solidificação rápida. (figura 2.1)

Os metais solidificados rapidamente apresentam grande potencial tecnológico, apresentando propriedades especiais que os tornam candidatos à várias aplicações estratégicas. As tabelas 2.1 e 2.2 /1/ apresentam as vantagens desses materiais e exemplos de aplicação respectivamente.

Altos graus de super-resfriamento podem ser alcançados ou por imposição de uma alta taxa de extração de calor ou pela minimização dos sítios catalíticos de nucleação heterogênea.

A primeira solução tem sido aplicado com sucesso através do uso de três técnicas : resfriamento rápido em coquilha, atomização e fusão superficial. A figura 2.2 ilustra essas três técnicas. O resfriamento rápido, da ordem de 10^2 a 10^{10} K/s evita que a nucleação ocorra à temperaturas elevadas pelo rápido abaixamento da difusibilidade dos átomos. Embora essas três técnicas estejam limitadas a produção de pó fino (0.1 a 100 μm) ou fitas delgadas (1 a 100 μm) /2/, diversas indústrias americanas, japonesas e européias já iniciaram a implantação de diversas fábricas de metais assim solidificados com capacidade de processamento de milhares de toneladas por ano.

A segunda solução baseia-se no fato de que quando há ingerência de heterogeneidades, o processo de nucleação inicia-se heterogênicamente à baixos super-resfriamentos. O máximo super-resfriamento seria aquele no qual a nucleação homogênea, isto

é, nucleação sem a interferência de heterogeneidades, ocorre. Assim, altos graus de super-resfriamento podem ser alcançado pela minimização do caráter heterogêneo de nucleação. Existem várias técnicas desenvolvidas, baseadas nesse princípio, e estão apresentadas no próximo sub-capítulo.

Baseando-se no fato anterior, D. Turnbull e R. E. Cech /3/ 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:

$$\Delta T = 0.18 \sim 0.25 T_m \text{ onde } \Delta T = T_m - T_n \text{ (super-resfriamento).}$$

Em 1979, J. H. Perepezko /4/ obteve para metais de baixa temperatura de fusão através de técnicas sofisticadas de eliminação de heterogeneidades (divisão do metal líquido em pequenos volumes enquanto imersos em um fluido - "separação volumétrica em emulsão"), super-resfriamentos de até 50%, como foi o caso do gálio. Esses resultados mostraram que nas experiências pioneiras de D. Turnbull e R. E. Cech, a nucleação heterogênea estava presente, sendo que também nestas novas experiências a presença de nucleação heterogênea não pode ser descartada.

P. R. Sahn e P. N. Hansen /5/, propuseram a hipótese do "espectro de nucleantes" (figura 2.3). Os autores consideram a presença de um espectro de nucleação heterogênea que normalmente sobrepõe-se à nucleação homogênea. Para cada nível de super-resfriamento existe um tipo correspondente de heterogeneidade ativa, concluindo que sempre a nucleação heterogênea está presente. Considerando este "espectro", técnicas que minimizem fontes de nucleação heterogênea, pela eliminação ou minimização de partículas estranhas ao metal líquido ou contatos geradores de nucleação heterogênea (parede do container), corresponderiam à "limpeza" de picos heterogêneos, induzindo a nucleação em temperaturas inferiores.

2.2 - TÉCNICAS DE SUPER-RESFRIAMENTO POR MINIMIZAÇÃO DE SÍTIOS CATALÍTICOS DE NUCLEAÇÃO HETEROGÊNEA

Cinco técnicas básicas tem sido aplicadas nos estudos de super-resfriamento de metais e ligas metálicas, com base na minimização do caráter heterogêneo da nucleação. A figura 2.4 apresenta essas diversas técnicas onde os sítios catalíticos de nucleação heterogênea são minimizados ou eliminados.

a - SEPARAÇÃO VOLUMÉTRICA - Esta técnica, usada por D. Turnbull e R. E. Cech em 1950 /3/, consiste em dispensar metal fun-

dido na forma de pequenas gotículas sobre uma placa aquecida, formando frações de metal líquido isentas de sítios catalíticos que induzem à nucleação heterogênea (figura 2.5). Com o resfriamento, a temperatura de nucleação é registrada pela liberação brusca do calor latente de fusão, provocando um brilho na superfície da gotícula. Aplicando essa técnica D. Turnbull e R. E. Cech /3/ obteve para vários metais super-resfriado da ordem de 18%.

Uma variação desta técnica é a "separação volumétrica em emulsão ou emulsificação", onde a dispersão do metal é feita em uma emulsão. Esta variação foi usada por J. H. Perepezko, C. Galaup e D. H. Rasmusen /4/, que obteve super-resfriamento variando entre 15 a 40%. Esta técnica, apesar de apresentar bons resultados de super-resfriamento, é limitada à produção de pequenos volumes, onde um elevado grau de super-resfriamento é atingido somente por uma fração das gotas metálicas. Essa técnica é uma importante ferramenta no estudo científico da teoria da nucleação.

b - EQUILIBRIO EM ZONA PASTOSA - Esta técnica é destinada a ligas que contenham uma pequena quantidade de eutético na estrutura bruta de fusão. Este eutético será interdendrítico e com o aquecimento entre a temperatura solidus e temperatura líquidus se fundirá formando gotas dentro dos grãos da matriz. O registro do super-resfriamento é feita através de análise térmica, medindo-se a tem-

peratura de nucleação e assumindo que a composição do líquido super-resfriado possa ser prevista pela extrapolação da linha líquido até que o constituinte eutético nucleie. Com esta técnica R.T. Southin e G. A. Chadwick /6/ obtiveram razões de super-resfriamento de 0.333 para o Ge na liga Al-Ge. A principal vantagem desta técnica é que a fase líquida é formada internamente, dentro dos grãos do metal, sem o contato com o exterior. É uma técnica com boas perspectivas científicas e que fornece dados reprodutíveis, porém sem muito interesse tecnológico.

c - APLICAÇÃO RÁPIDA DE PRESSÃO - Esta técnica consiste em fundir um volume de metal e aplicar rapidamente uma pressão bastante elevada (da ordem de 1999 MPa). Com isto ocorre um super-resfriamento pela elevação de T_m . As pesquisas estão sendo desenvolvidas na " The Defense Metallurgical Research Laboratory " - Índia /7/ com Pd - Sn, Pd - Sb, Mg - Zn, Fe - B, Ni - Cu, Al - Mn e Fe - Ni - B - Si, obtendo-se grãos finos e fases metaestáveis. Outro fator limitante, além da pressão elevada, é o pequeno volume do produto que é de aproximadamente 10 mm^3 .

d - LEVITAÇÃO OU QUEDA LIVRE - Essa técnica permite a solidificação sem o uso de "containers". A eliminação do contato do metal líquido com a parede do cadinho pode ser conseguido ou por

levitação ou queda livre. Essa última técnica consiste em fundir o metal em um cadinho e pela aplicação de pressão dispersa-lo através de um bocal. As gotas dispersas se solidificam ao cair em queda livre de uma longa torre. Faz-se vácuo na torre e, o ar contido na mesma é substituído por gás hélio para evitar a oxidação do metal e otimizar a troca de calor.

Lacy e colaboradores /8/ reportaram um super-resfriamento de 19% para amostras de nióbio de 0.5 cm de diâmetro usando uma torre de queda livre de 32 m. Este super-resfriamento de 525 K abaixo de T_m é o maior valor numérico de super-resfriamento conseguido até hoje.

A Técnica de Levitação faz uso de forças "antigravitacionais" tais como forças eletromagnéticas para manter o metal fundido livre do contato com o cadinho. O inconveniente desta técnica está na potência necessária para gerar uma força eletromagnética capaz de contrabalancear o peso da amostra, o que implica num excessivo superaquecimento e conseqüentemente pequeno controle durante a fusão ou na quantidade de super-resfriamento subsequente. Este inconveniente pode ser evitado quando se realiza experimentos em condições de microgravidade no espaço. Na terra, o uso de levitadores para fusão pode ser acoplado à uma torre de queda livre ou ainda ajustar a posição da amostra dentro da espira de levitação para locais com intensidade de campos magnéticos que levem a um

resfriamento.

e - FUSÃO EM PRESENÇA DE FLUXO - É a técnica em que o metal é fundido e solidificado envolto em um fluxo viscoso, que tem o objetivo de evitar o contato do líquido com o cadinho, formando uma camada protetora, evitando também a oxidação da amostra (figura 2.6).

O fluxo usado deve ter temperatura de amolecimento e taxa de contração inferior ao metal usado. Isto para evitar tensões de compressão sobre a amostra, o que pode acarretar uma nucleação heterogênea. Com este método pode-se proporcionar vários ciclos de fusão/ solidificação, otimizando-se desta forma a limpeza do banho.

As técnicas apresentadas, algumas com grandes perspectivas de aplicação tecnológicas e outras apenas com interesse científico, confirmam a viabilidade da solidificação rápida por super-resfriamento.

2.3 - RESULTADOS DE SUPER-RESFRIAMENTO DE METAIS PUROS

As tabelas 2.3a e 2.3b apresentam o levantamento realizado sobre dados de super-resfriamento de metais puros. Observa-se que os resultados mais expressivos foram obtidos pelas técnicas de Separação Volumétrica e de Zona Pastosa, ambas técnicas limitadas à

pequenas gotículas, tipicamente de $20\mu\text{m}$ /9/ e $40\mu\text{m}$ /10/ de diâmetro. Particularmente os resultados obtidos pela técnica de Separação Volumétrica por Emulsificação e DTA são bastante acuradas devido à precisão com que a variação de temperatura é registrada. A técnica de Levitação (sem container) é mais aplicada à metais de alta temperatura de fusão (Cu /11/, Nb /8/, Ni /12/). Usando-se a técnica de Fluxo, observou-se resultados expressivos somente para o cobre /13/. Entretanto essa técnica tem sido bastante aplicada em super-resfriamento de ligas metálicas, sendo inclusive a usada no processamento de maior volume de liga amorfa até hoje conseguida /14/.

A questão de qual o máximo super-resfriamento possível ainda não foi totalmente esclarecida; isto é, a obtenção experimental de uma situação de nucleação puramente homogênea ainda não teve sucesso. A realização de experimentos em condições de microgravidade poderá auxiliar no esclarecimento do problema.

TABELAS

CAPITULO 2

Tabela 2.1 - Vantagens dos materiais solidificados rapidamente /1/

Estrutura microcristalina

- (novas), fases metaestáveis
- aumento de solubilidade
- diminuição do número de precipitados
- diminuição de microsegregação
- anisotropia quanto as propriedades : bem baixa
- estrutura de transição favorável para o ajuste das propriedades do material
- propriedades mecânicas melhores
 - * limite de resistência
 - * tenacidade
 - * ductilidade
 - * dureza
 - * resistência à abrasão
 - * resistência à fadiga
 - * resistência à fluência

Estrutura amorfa

- única fase (homogenea em todas as propriedades)
- alta dureza (HV 0.2 = 700 - 1100)
- alto limite de resistência (2000 - 4800 N/ mm²)
- alta resistência à abrasão (para os vidros duros)
- alta resistência à corrosão (Fe - Cr - P)
- Magneto mole (baixa intensidade coersiva com alta permeabilidade)
- alta resistência elétrica, característico efeito hall
- alta magnetoestricção
- interessante estrutura de transição para materiais microcristalinos.

Tabela 2.2 - Exemplos de aplicação de materiais solidificados rapidamente /1/.

Material microcristalino

Como material de transição para o processo pela metalurgia do pó.

- | | |
|--|---|
| * Estrutura de avião | |
| * Compressor (1º estágio, palheta, disco). | em desenvolvimento, por ex: Al - Li - X |
| * Turbo-alimentador cabeça de cilindro. | |
| * Estrutura e portos de aviões e espaçonaves. | Ti Al 6 V4, em introdução |
| * Material para altas temperaturas para turbinas | Superligas a base de Ni, em introdução. |
| * Aço ferramenta especial | ainda muito caro, em desenvolvimento |
| * Aço resistente ao calor especial | |
| * Ligas memórias (implantes, técnicas) | Ni Ti e outros, em desenvolvimento |

Material amorfo

- | | |
|---|--|
| * Transformador 050 Hz (Fe-base) | ainda muito caro, em introdução |
| * Transformador 400 Hz (Fe-base) | |
| * Cabeças magnéticas | por ex. Co-Fe-Si-B-base, em introdução. |
| * Sensores magnetoelásticos | Fe-Ni-bases, em oferta |
| * Protetores magnéticos flexíveis | Co-bases, em oferta |
| * Seguro contra roubos | Fe-Ni-bases em oferta |
| * Supercondutor (como estrutura de transição - recozimento) | Como idéia (Mo ₈₀ P ₁₀ B ₁₀) |
| * Folhas para brazagem | Ni-Cr B Si. Ni-P e outros, em introdução. |

Tabela 2.3.a - Dados sobre Super-resfriamento obtidos experimentalmente para metais puros usando as mais variadas técnicas.

METAL	T _m (K)	ΔT (K)	(ΔT/T _m)100 (%)	TECNICA	REF.
Ag	1234	227.	18.4	Separação Volumétrica	[03]
		226.	18.3	Separação Volumétrica	[10]
		249.	20.2	Zona Pastosa	[06]
Al	933	48.	5.1	Separação Volumétrica	[03]
		65.5	7.0	Aplicação de Pressão	[15]
		130.	13.9	Separação Volumétrica	[03]
		175.	18.8	Separação Volumét. + DTA	[16]
Au	1336	230.	17.2	Separação Volumétrica	[03]
		234.	17.5	Separação Volumétrica	[10]
Bi	544	24.	4.4	Fluxo	[18]
		54.	9.9	Fluxo + DTA	[18]
		90.	16.6	Separação Volumétrica	[03]
		146.	26.9	Zona Pastosa	[06]
		227.	41.7	Emulsão + DTA	[04]
Co	1768	330.	18.7	Separação Volumétrica	[03]
Cu	1356	236.	17.4	Separação Volumétrica	[03]
		266.	19.6	Levitação	[11]
		271.	20.0	Fluxo	[13]
Fe	1809	295.	16.4	Separação Volumétrica	[03]
Ga	303	150.	49.5	Separação Volumétrica + DTA	[17]
		174.	57.4	Separação Volumétrica	[09]
Ge	1210	219.	18.1	Separação Volumétrica	[03]
		235.	19.4	Separação Volumétrica	[03]
		403.	33.3	Zona Pastosa	[06]
Hg	234	90.	38.5	Emulsão + DTA	[04]
In	430	100.	23.2	Emulsão + DTA	[04]
Mn	1518	308.	20.6	Emulsão	[03]

Tabela 2.3.b - Dados sobre Super-resfriamento obtidos experimentalmente para metais puros usando as mais variadas técnicas.

METAL	T _m (K)	ΔT (K)	(ΔT/T _m)100 (%)	TECNICA	REF.
Nb	2741	525.	19.1	Queda Livre	[08]
Ni	1725	248.	14.4	Fluxo	[22]
		285.	16.5	Fluxo	[19]
		319.	18.5	Emulsão	[03]
		341.	19.8	Levitação	[11]
		365.	21.1	Levitação	[12]
Pb	600	5.	0.8	DTA	[18]
		69.	15.1	Separação Volumétrica	[03]
		150.	25.0	Emulsão + DTA	[04]
Pd	1828	332.	18.2	Separação Volumétrica	[03]
Pt	2042	370.	18.1	Separação Volumétrica	[20]
Rh	2239	370.	16.5	Separação Volumétrica	[20]
Sb	903	62.	6.9	Fluxo	[18]
		67.	7.4	DTA	[18]
		135.	15.0	Separação Volumétrica	[03]
		212.	23.5	Emulsão + DTA	[21]
Sn	505	28.	5.5	Fluxo	[18]
		184.	36.4	Emulsão + DTA	[04]
		192.	38.0	Separação Volumét. + DTA	[09]
Te	723	66.	9.1	Fluxo	[18]
		120.	16.6	DTA	[18]
		236.	32.6	Emulsão + DTA	[09]

FIGURAS

CAPITULO - 2

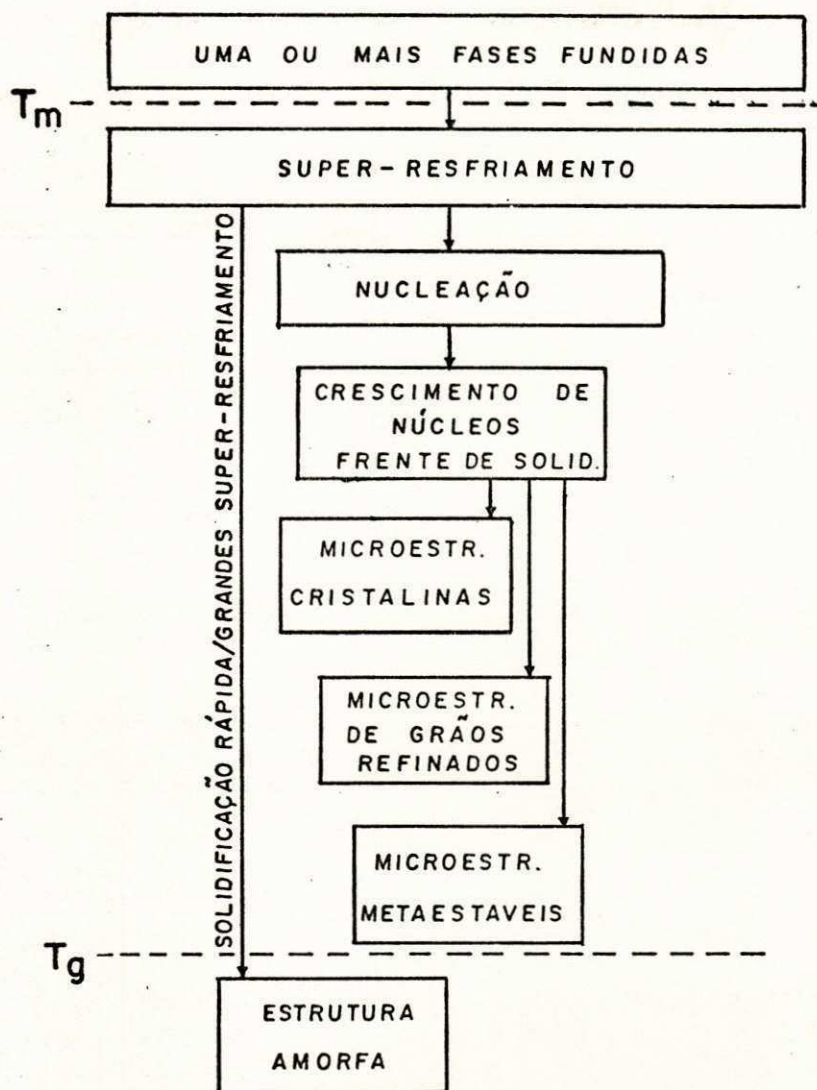


FIGURA 2.1 - Estruturas formadas com diferentes graus de super-resfriamento. /2/

PRINCIPAIS PROCESSOS DE EXTRAÇÃO RÁPIDA DE CALOR

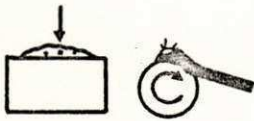
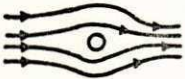
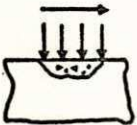
<p>RESFRIAMENTO EM COQUILHA</p> 	<p>\dot{T} (K/s)</p> <p>$10^2 - 10^{10}$</p>
<p>ATOMIZAÇÃO</p> 	<p>\dot{T} (K/s)</p> <p>$10^2 - 10^7$</p>
<p>FUSÃO SUPERFICIAL</p> 	<p>\dot{T} (K/s)</p> <p>$10^3 - 10^7$</p>

FIGURA 2.2 - Técnicas de extração rápida de calor. /3/

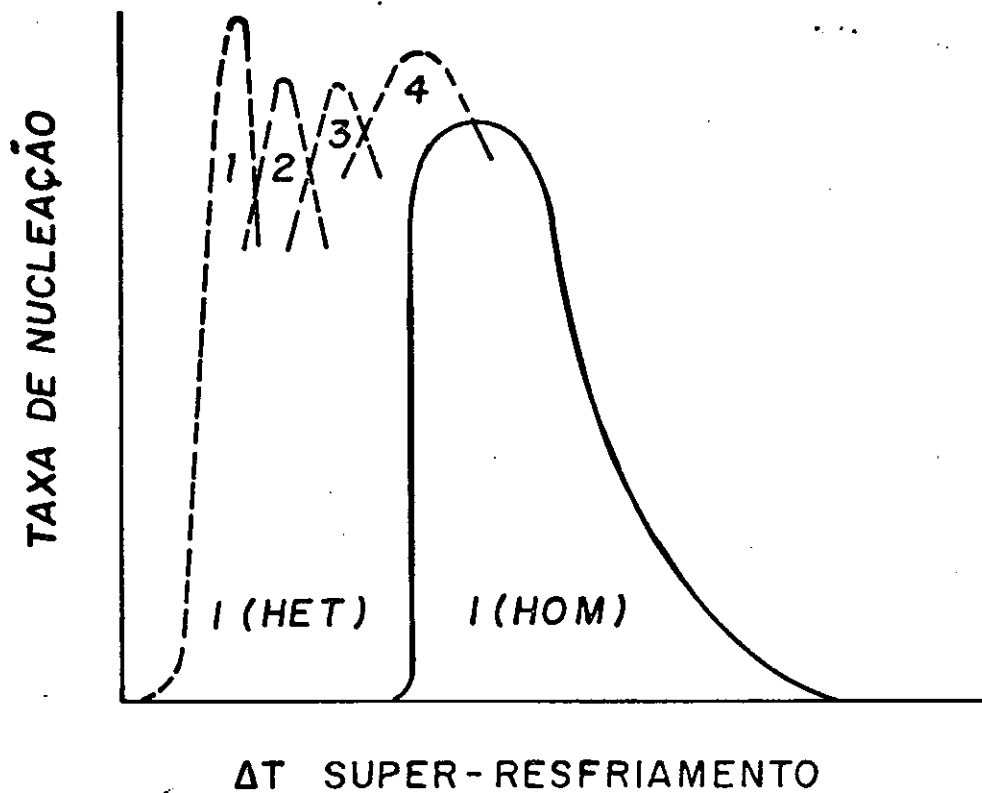


FIGURA 2.3 - Apresentação de espectros de nucleação heterogênea (---) e o caso de nucleação homogênea (—). Cada um dos picos (1 a 4) representa a existência de um tipo particular de núcleo heterogêneo. /5/

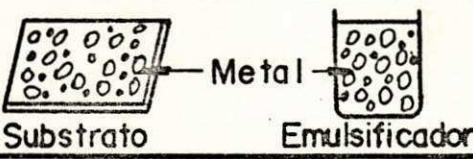
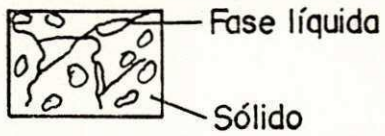
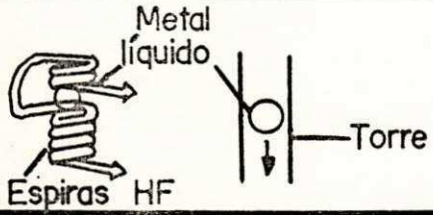
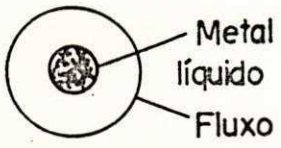
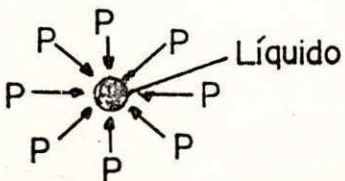
TÉCNICAS DE SUPER-RESFRIAMENTO	
 <p>Substrato Metal Emulsificador</p>	DISPERSÃO
 <p>Fase líquida Sólido</p>	EQUILIBRIO DE ZONA PASTOSA
 <p>Metal líquido Espiras HF Torre</p>	LEVITAÇÃO OU QUEDA LIVRE
 <p>Metal líquido Fluxo</p>	RECOBRIMENTO COM FLUXO
 <p>Líquido</p>	APLICAÇÃO RÁPIDA DE PRESSÃO

FIGURA 2.4 -Técnicas de super-resfriamento por eliminação de sítios catalíticos de nucleação heterogênea. /2/

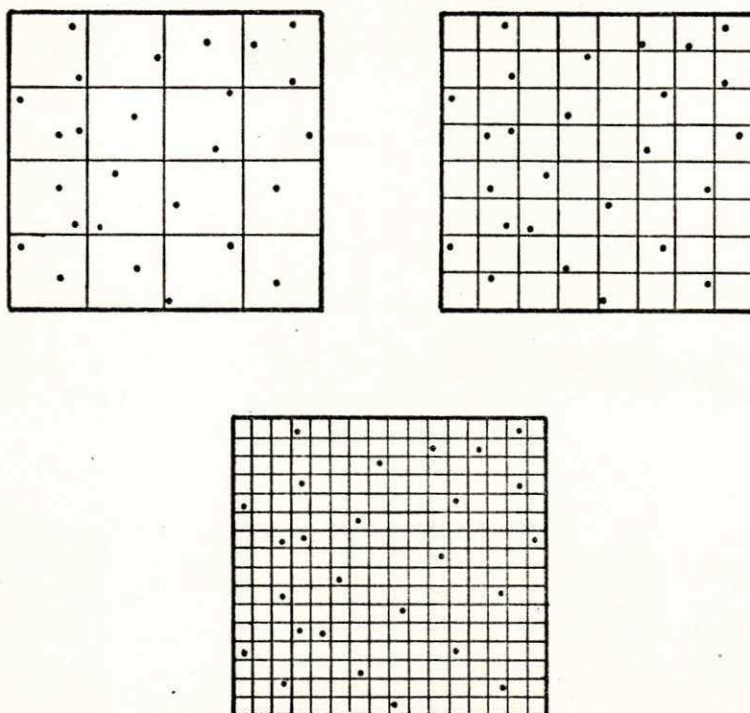


FIGURA 2.5 - Representação ilustrativa da eliminação de heterogeneidades por separação volumétrica. /2/

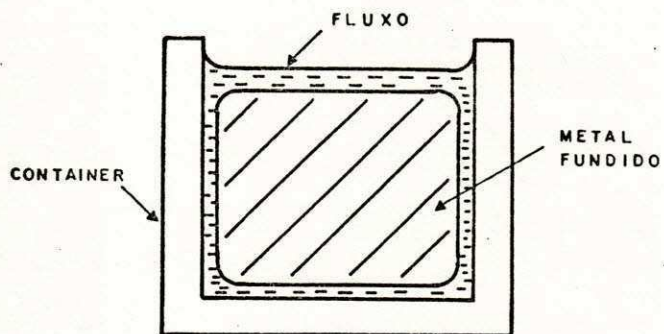


FIGURA 2.6 - Esquema ilustrativo do método de fusão em presença de
fluxo. /2/

CAPITULO 3

A TÉCNICA DE FUSÃO EM PRESENÇA DE FLUXO

3 - A TÉCNICA DE FUSÃO EM PRESENÇA DE FLUXO

3.1 - INTRODUÇÃO

Levando em consideração que esta técnica será aplicada na parte experimental deste trabalho, daremos um enfoque maior na revisão bibliográfica da mesma.

Anteriormente foi citado que com esta técnica o contato entre o metal fundido e as paredes do cadinho era eliminado pelo fluxo que envolve a amostra. Através de ciclos de fusão/ solidificação pode-se otimizar a fusão de compostos intermetálicos, que é outro benefício desta técnica.

Uma análise mais aprofundada das possíveis variáveis da "Técnica de Eliminação de Sítios Catalíticos de Nucleação Heterogênea por Fusão em Presença de Fluxo Viscoso" deve ser feita, para que se tenha uma maior eficiência desta técnica.

3.2 - VARIÁVEIS NOS EXPERIMENTOS

As variações quanto ao tipo de atmosfera para os experimentos, cadinho, sistema de aquecimento/ resfriamento, registro de temperatura (sistema de controle) e colocação da carga (metal sólido) são reportados nesta técnica.

- A atmosfera de preferência deve ser neutra, geralmente argônio /23/, ou ainda vácuo /24/, 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 /13,19/. Entretanto, pelo fato de usar-se fluxo, pode ser usado com sucesso o cadinho de alumina (Al_2O_3) /23,24/.

- Como sistema de aquecimento pode-se usar forno de aquecimento indutivo, que permite o uso de atmosfera protetora ou vácuo /23,24/, ou forno de aquecimento resistivo /13,25/. A grande vantagem do aquecimento indutivo é o fato de se conseguir temperaturas mais altas, conseqüentemente, com possibilidade de maiores superaquecimento, oferecendo assim condições de trabalho para materiais com temperatura de fusão mais elevada.

- O registro de temperatura pode ser feito por um termopar em contato com a amostra dentro do cadinho /23,24,25/, ou o termopar em contato com a parte externa do fundo do cadinho /13/. O primeiro sistema de medida de temperatura citado oferece maior fidelidade, porém pode reduzir o super-resfriamento se a extremidade do termopar funcionar como substrato para nucleação.

- O carregamento ou a colocação da carga pode ser feita junto com o fluxo, com o forno à temperatura ambiente /13,23/. Outra maneira de fazer-se o carregamento é com o forno pré-aquecido e com o fluxo fundido. Neste caso a amostra metálica é empurrada e forçada a penetrar no fluxo /26/, o que conduz a uma menor oxidação quando a atmosfera protetora não é usada.

3.3 - FATORES QUE INFLUENCIAM O NÍVEL DE SUPER-RESFRIAMENTO

3.3.1 - Taxa de aquecimento : O nível de oxidação aumenta quanto menor for as taxas de aquecimento. A colocação do metal envolto no fluxo sólido deixa bolhas retidas no interior da massa, dando continuidade a oxidação. Evita-se tal fato utilizando-se atmosfera protetora ou vácuo, ou ainda a utilização de altas taxas de aquecimento. Com altas taxas de aquecimento o fluxo rapidamente se tornará fluido, eliminando imediatamente as bolhas de ar.

3.3.2 - Taxa de resfriamento : A taxa de resfriamento é proporcional ao super-resfriamento, ou seja, quanto maior for a taxa de resfriamento T , maior será o super-resfriamento resultante. Consequentemente maior será a taxa de nucleação I e mais refinada será a estrutura solidificada /24/. A partir da elevação de T pode-se até conseguir a formação de estruturas amorfas /27/.

O efeito da taxa de resfriamento foi apresentado por B. R. Mueller e J. H. Perepezko /17/. Para o alumínio, aumentando-se T de 298 K/s para 773 K/s, verifica-se uma variação em T_n de uma temperatura próxima a 883 K para T_n próxima a 758 K.

3.3.3 = Características do fluxo : O fluxo protetor deve ter temperatura de amolecimento inferior à temperatura de fusão do metal ou liga, para que o processo de envolvimento do metal pelo fluxo seja perfeito. A taxa de contração do fluxo também deve ser menor que a taxa de contração do metal para que não surjam tensões de compressão no metal, o que poderia induzir a nucleação da fase sólida.

Outro fator a ser observado é a relação viscosidade e densidade. O fluxo com densidade mais baixa que a densidade do metal vai conduzir a formação de um filme mais fino na parte inferior entre a amostra e o fundo do cadinho, o que poderia ser compensado por maior viscosidade do fluxo, contudo, viscosidade mais baixa é mais desejável para melhor dissolver as heterogeneidades. A temperatura de ebulição do fluxo é outro fator que deve ser levado em consideração, pois, quanto mais baixa for esta temperatura em relação à T_m do metal, ocorrerá a formação de espuma do fluxo, o que é inconveniente porque induzirá nucleação heterogênea.

Os vidros por não apresentarem orientação de longa distância

(cristalinidade), são mais eficientes como fluxo protetor, evitando assim o fenômeno de eptaxia no metal.

A eficiência da escória vitrea protetora foi reportada por J. Fehling e E. Scheil /26/. Em suas experiências utilizando o cobre, quando envolveu o metal com pó de carvão, o resultado não foi bom, $\Delta T = 7$ K. Na presença de escória vitrea o ΔT aumento para $\Delta T = 70$ K. O pirex e o trióxido de boro (B_2O_3) foram usados com sucesso por C. S. Kiminami /23/, M. C. A. de Mello e C. S. Kiminami /13/, T. Z. Kattamis e M. C. Flemings /24/ e D. Turnbull, A. L. Greer e H. W. Kui /14/.

Não existe, ainda, estudos analisando a relação de volume ótimo entre o fluxo e o metal, assim como a relação físico-química ideal que deve existir entre eles.

3.3.4 - Superaquecimento : A influência do superaquecimento da amostra não está clara. S. Fehling e E. Scheil /26/, mostraram que a influência do superaquecimento no super-resfriamento é observada com maior evidência para pequenos super-resfriamentos. Há casos que observou-se a existência de um superaquecimento ótimo que elevou bruscamente o valor do super-resfriamento, porém, houveram casos em que não foi observado qualquer influência no superaquecimento. O maior efeito é notado em ligas /28/, pelo fato de haver

necessidade de altos valores de superaquecimento da amostra para garantia da fusão dos compostos intermetálicos.

3.3.5 - Tempo de homogenização : O tempo de homogenização aumenta o super-resfriamento /27/. 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 super-resfriamento 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 super-resfriamentos mais elevados, pois através da sua elevação, há um decréscimo na ocorrência de nucleação heterogênea /29/, havendo uma melhor dissolução de compostos intermetálicos. J. Fenling e E. Scheil /26/, trabalhando com ouro, mostraram que em torno do 3º ciclo há um acréscimo gradativo do super-resfriamento e que tende à estabilidade em torno do 16º ciclo, provando com isso que a eficiência do aumento do número de ciclos fusão/solidificação no acréscimo do grau de super-resfriamento alcançado, é limitada.

3.3.7 - Volume da Amostra : Nas suas experiências com cobre, J. Fenling e E. Scheil /26/, observaram que o grau de super-res-

friamento é inversamente proporcional ao volume da amostra. Essa comparação não foi possível para o ferro e o cobalto. Entretanto, é certo que o volume influencia a velocidade de aquecimento e resfriamento, e a probabilidade de sítios catalíticos para nucleação heterogênea é maior, a medida que se tem amostras com volumes maiores /29/.

CAPITULO 4

MATERIAIS E MÉTODOS

4 - MATERIAIS E METODOS

4.1 - MATERIAIS

Foram utilizadas amostras de cobre puro e ligas Cu-O obtidas a partir de partículas esféricas irregulares de cobre com pureza de 99.999%. Algumas amostras foram formadas pelas partículas no estado como recebido, contendo 400ppm de O_2 cada uma, e outras amostras foram purificadas ficando isentas de oxigênio. Foram utilizados dois tipos de fluxos : O vidro comercial à base de óxido de cálcio, carbonato de sódio, dolomita e areia (temperatura de amolecimento de cerca de 1073 K) e B_2O_3 (temperatura de amolecimento de 603 K).

4.2 - METODOS

Para a medida dos teores iniciais e finais de oxigênio e purificação das amostras foi utilizado o equipamento de análise de oxigênio e nitrogênio marca LECO TC 36.

4.2.1 - Estudo da influência do tipo de fluxo

Para análise da influência do tipo de fluxo, foram utilizadas 4 amostras da liga Cu-O, sendo 2 amostras, formadas de 5 e 12

partículas, utilizando o vidro comercial como fluxo e 2 amostras, de 5 e 12 partículas, utilizando o B_2O_3 como fluxo, todas com cargas de fusão de aproximadamente 1.2g e com teores de O_2 iniciais de 400ppm e a massa de fluxo de aproximadamente 2,4g.

Antes de colocar as amostras de Cu-O no cadinho de quartzo, para iniciar os experimentos, foi feita a limpeza química no conjunto. A limpeza das partículas das amostras de Cu-O 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 teve objetivo de evitar a continuidade da ação da solução ácida. A massa de fluxo foi submetida a uma lavagem em acetona para a eliminação de sujeiras como poeira, gorduras, e submetida à secagem por ar quente. O cadinho de quartzo, pouco antes do seu uso, foi lavado também em acetona e submetido a secagem por ar quente.

A introdução da carga no cadinho foi feita colocando-se inicialmente 50% de fluxo como ferro, em seguida colocou-se o metal e por fim os outros 50% de fluxo. A figura 4.1 mostra a montagem de fixação do cadinho.

A fusão da carga foi realizada em um forno tipo mufla vertical de aquecimento resistivo, modelo EDG FVI alongado como mostra a figura 4.2. O sistema foi aquecido até 1396 K ($T_m = 1356$ K, superaquecimento de 40 K) a uma taxa de aquecimento de aproximadamente 60 K/min. Após um tempo de homogeneização de 30 minutos, o forno

foi desligado e a amostra foi resfriada (dentro do forno) a uma taxa de aproximadamente 10 K/min.

Um ciclo de aquecimento/resfriamento (fusão/solidificação) era completado com a solidificação da amostra, fenômeno que era detectado pela liberação do calor latente de fusão, observado pela inflexão na curva T vs t obtida pelo registrador potenciométrico x-t. Assim, foram realizados números variáveis de ciclos sem abertura do forno. A figura 4.3 apresenta as curvas típicas destes ciclos.

A temperatura foi medida por um termopar cromel-alumel de 1mm de diâmetro colocado em contato com o fundo do cadinho, sem contato com a amostra metálica, pois o termopar poderia induzir a nucleação heterogênea. Como esperava-se uma diferença de temperatura entre o fundo do cadinho e o metal, realizou-se uma experiência, onde a temperatura de ambas regiões foram medidas simultaneamente e a diferença usada como fator de correção para os valores declarados. Para o registro de temperaturas foi utilizado um registrador potenciométrico x-t. As figuras 4.4 e 4.5 mostram foto do conjunto e do esquema do sistema montado respectivamente.

As amostras, após a realização do número de ciclos fusão/solidificação estabelecido, foram resfriadas até a temperatura ambiente. O metal foi separado da escória por fratura da massa vítrea provocada mecanicamente, em seguida embutidas a frio com resina de

4.2.3 - Estudo da capacidade de super-resfriamento de cobre puro e ligas Cu-O

Para o estudo da capacidade de super-resfriamento foram utilizadas 6 amostras metálicas, sendo 4 amostras formadas de 1 partícula isenta de oxigênio e 2 amostras formadas de 3 e 7 partículas com teores iniciais de oxigênio de 400ppm. O fluxo protetor utilizado foi o vidro comercial e os valores de super-resfriamento foram obtidos pelo registro de recalescência durante o monitoramento da curva de resfriamento das amostras, obtida pelo registrador potenciométrico x-t, considerando a temperatura de fusão nominal das amostras de 1356 K. O tamanho de grão das amostras foram medidos pelo método de interceptação linear de HEYN. Todo o procedimento para a obtenção da capacidade de super-resfriamento do cobre puro e de ligas Cu-O foi idêntico ao já citado anteriormente.

FIGURAS

CAPITULO - 4

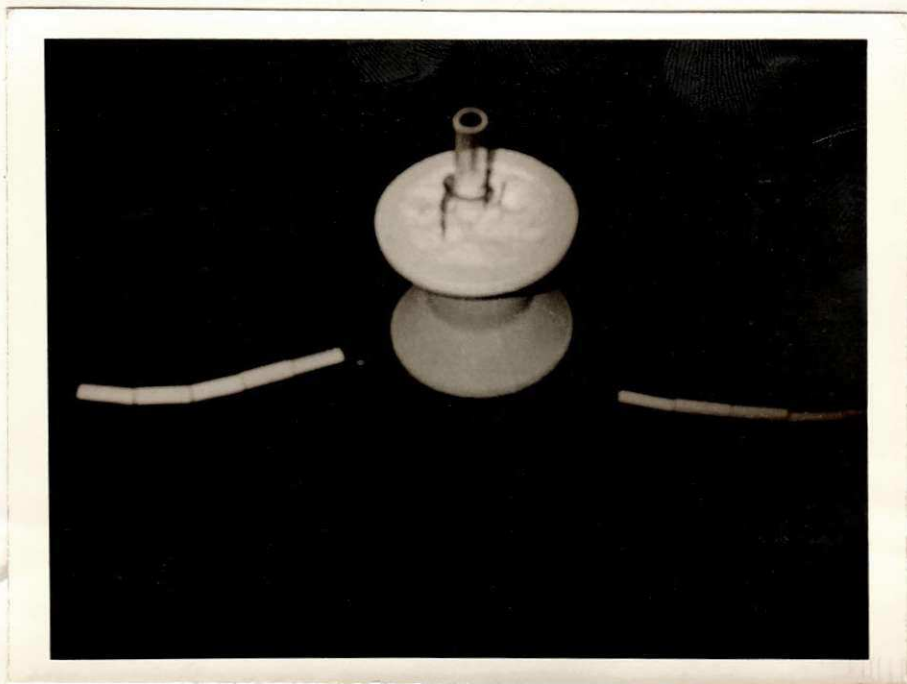


FIGURA 4.1- Foto ilustrativa do sistema montado para a fixação e manipulação do conjunto cadinho-carga.

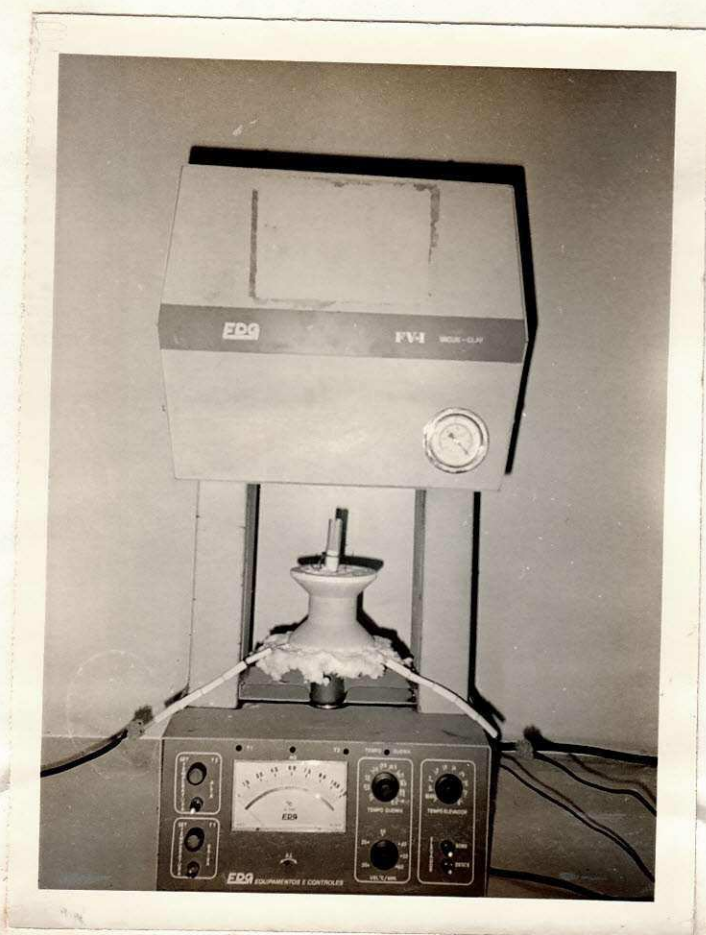


FIGURA 4.2 - Forno tipo mufla vertical de aquecimento resistivo.

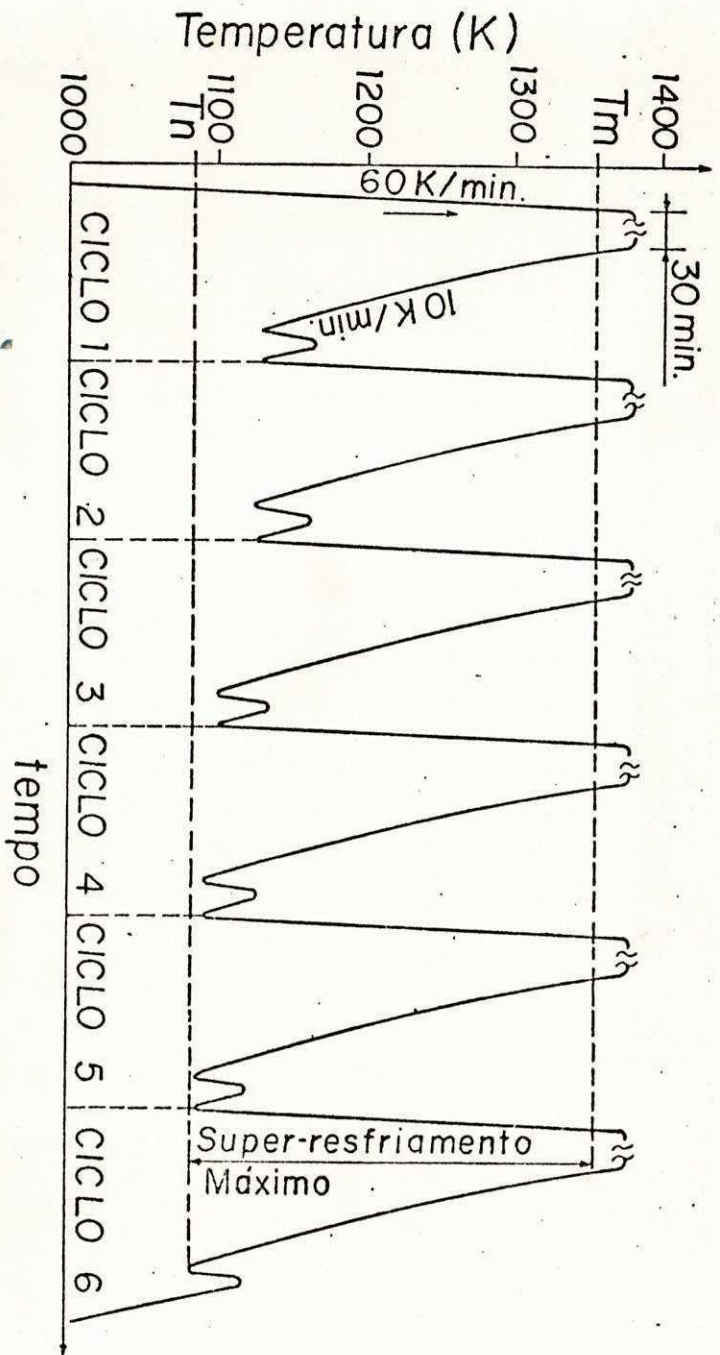


FIGURA 4.3- Diagrama T x t obtido a partir do monitoramento dos ciclos de aquecimento/resfriamento, denotando o fenômeno de nucleação (recallescência).

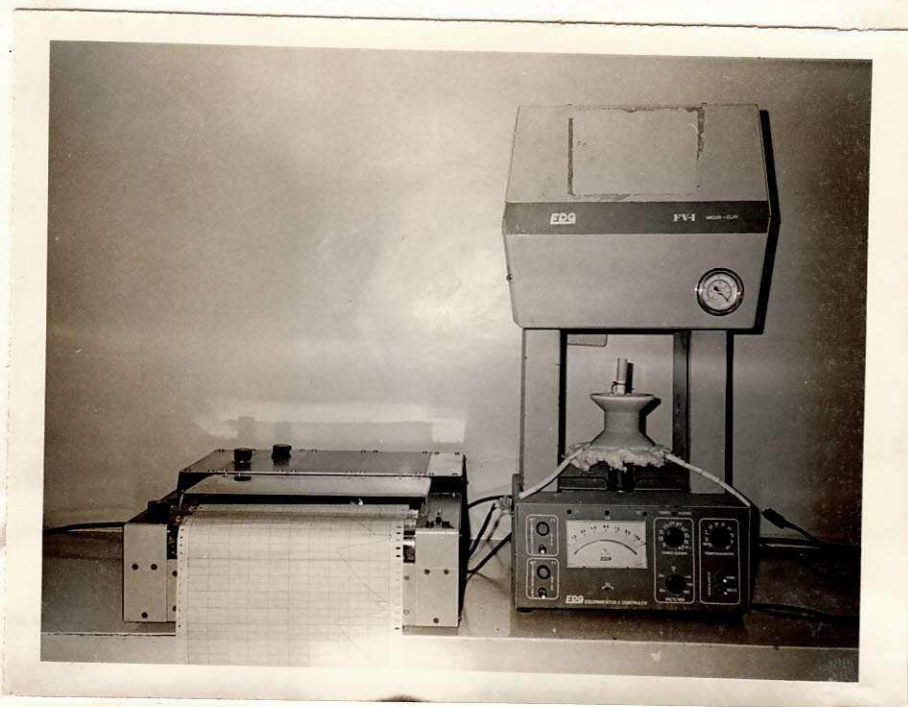


Figura 4.4 - Forno de aquecimento mostrando o sistema montado.

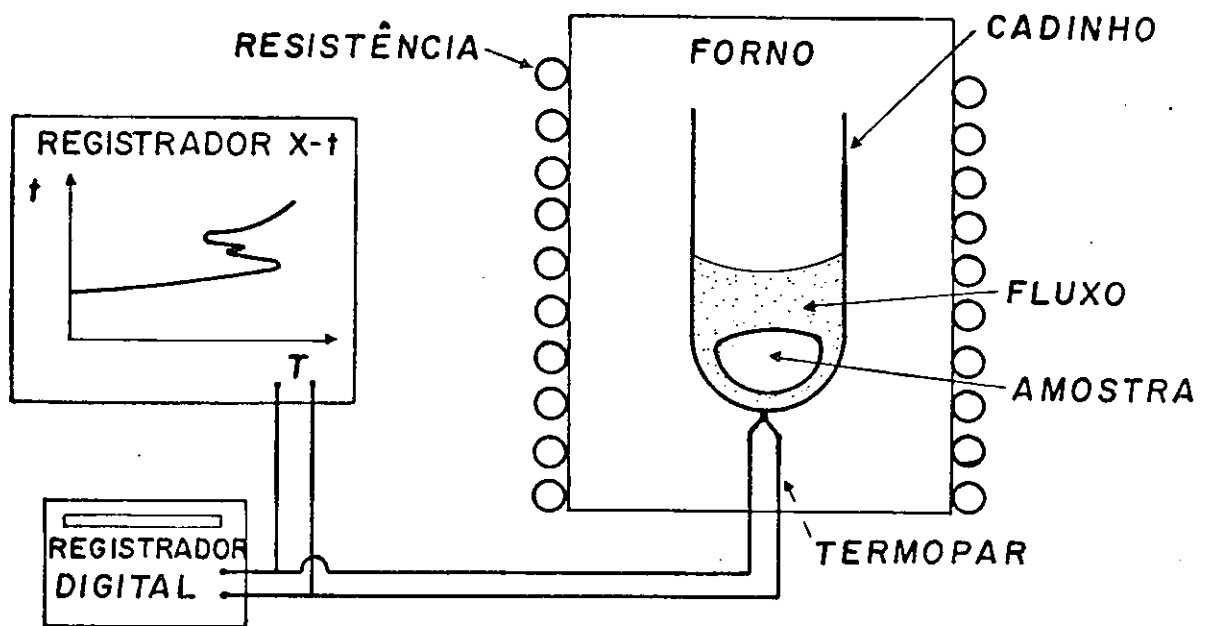


FIGURA 4.5 - Sistema de controle de temperatura usado.

CAPITULO - 5

RESULTADOS E DISCUSSÕES

5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 - Estudo da influência do tipo de fluxo

A figura 5.1 apresenta os resultados de super-resfriamentos obtidos para os fluxos B_2O_3 e vidro comercial. Para o vidro, observa-se claramente a eficiência dos ciclos realizados no aumento do grau de super-resfriamento, havendo em seguida uma tendência a estabilidade.

Apesar das amostras A e C e B e D (tabela 5.1) terem o mesmo número de partículas e os mesmos teores iniciais de oxigênio, não se pode afirmar que elas tenham os mesmos teores finais de oxigênio, isto é, que sejam as mesmas ligas ao final dos experimentos, isto porque, os fluxos utilizados foram diferentes. Como o enfoque principal era somente verificar se a alteração do fluxo tinha influência nos resultados de super-resfriamento, o teor final de oxigênio das amostras não foi avaliado. Assim, não se pode fazer uma comparação quantitativa dos valores de ΔT dessas amostras, porém como a diferença de valores de super-resfriamento foi muito grande, pode-se afirmar que a eficiência do vidro é superior ao do B_2O_3 para as ligas de Cu-O.

A literatura mostra que nenhuma atenção tem sido dada à seleção dos fluxos, embora esta técnica venha sendo amplamente

aplicada numa grande variedade de metais e ligas. Um estudo aprofundado da relação fluxo-metal deve ser feita visando uma seleção criteriosa do fluxo a ser usado.

5.2 - Renovação do fluxo

A figura 5.2 apresenta os resultados de super-resfriamentos das experiências em que se realizou a renovação do fluxo (vidro comercial), para as amostras de 1.2g. Observa-se que uma melhoria do grau de super-resfriamento com a renovação do fluxo, devido à troca do fluxo saturado de impurezas por um limpo, não ocorreu. Isto poderia ser devido ao fato da nucleação estar ocorrendo no interior das amostras, em heterogeneidades localizadas na região interna, onde o fluxo não teria então influência. Porém, não foi observado diferença no tamanho de grão (figura 5.3.b) e/ou quantidade de eutético entre as regiões superficiais e internas (figura 5.4). Assim, a ação do fluxo como agente de limpeza das impurezas existentes na amostra (escorificante) provavelmente não aconteceu em nossos experimentos. As suas principais funções foram a de evitar o contato do metal com a parede do cadinho e também de proteger a amostra da oxidação. Isto pode ser observado nas figuras 5.1, 5.2 e 5.5, onde o número de ciclos leva a uma tendência de melhoria no super-resfriamento, isto se devendo provavelmente não a um processo

de escorificação, e sim porque os ciclos auxiliam na dissolução de fases e na homogeneidade da liga no estado líquido /30/. A diminuição brusca do super-resfriamento da amostra 06 (figura 5.2) no 11º e 12º ciclos pode ser atribuída a um processo de oxidação localizada neste estágio do experimento que favoreceu a nucleação.

5.3 - Estudo da capacidade de super-resfriamento do Cu puro e de ligas Cu-O.

A tabela 5.2 mostra que o teor de oxigênio das amostras aumentaram ao final dos experimentos, isto porque, em nosso trabalho não utilizou-se atmosfera inerte, nem outras precauções para impedir a oxidação superficial das amostras durante o primeiro aquecimento foi utilizado. Como era esperado, o teor final de oxigênio é diretamente proporcional ao número de partículas que foram usadas para compor a massa de 1.2g das amostras. Entretanto, não houve homogeneidade no incremento do teor de O_2 , pois as amostras 3 e 4 apresentaram níveis finais de O_2 de 70 e 64ppm respectivamente, superiores às amostras 1 e 2 com 8ppm em ambas, embora inicialmente todas fossem isentas de oxigênio. Com isso conclui-se que o método de fusão em presença de fluxo no nosso caso não permite a reprodutibilidade desejada, sendo necessário para os trabalhos futuros, procedimentos que impeçam a oxidação da amostra du-

rante a experiência, mantendo inalterado o teor de O_2 inicial.

Observa-se no diagrama de equilíbrio Cu-O (figura 5.6) que existe uma composição eutética com 0.39% em peso de O_2 (3900ppm) e que a solubilidade do oxigênio no cobre (figura 5.7) é baixa, em torno de 0.001% em peso de O_2 (10ppm). Teores maiores que esse provocam o aparecimento da fase β (Cu_2O). Diante desse fato, poderíamos afirmar que as amostras 1 e 2 com teores finais de O_2 iguais a 8ppm são de cobre puro e as demais por possuírem teores finais de O_2 acima de 10ppm são consideradas como ligas de Cu-O (tabela 5.2). As amostras de Cu-O, por não serem aquecidas acima da temperatura de fusão da fase β (1502K) no primeiro ciclo de aquecimento/resfriamento, clusters de Cu_2O podem ter permanecido na sua estrutura até o final do experimento. Observa-se na microestrutura da amostra 5 (figura 5.3.a) e na amostra 6 (figura 5.4) a presença do eutético, enquanto a microestrutura da amostra 1 (figura 5.8) revela a inexistência deste constituinte. Diante deste fato, a tabela 5.2 e as figuras 5.2 e 5.5 mostram os resultados de super-resfriamento para amostras de cobre puro e ligas Cu-O. Observa-se que o máximo super-resfriamento obtido para o cobre puro foi de 254 K (amostra 1). Para as ligas Cu-O o máximo super-resfriamento obtido foi de 264 K (amostra 5), isso porque é mais fácil super-resfriar a liga Cu-O do que o cobre puro, desde que não exista clusters de Cu_2O na liga fundida, que apesar de não se atingir a temperatura de fusão da

fase Cu_2O (1502 K), essa fase pode se dissolver em temperaturas menores por dissolução. Para as ligas Cu-O numa temperatura abaixo de 1339 K (figura 5.7) a nucleação fica mais difícil pois a formação de núcleos, seja da fase Cu (que admite em solução somente teores inferiores a 39ppm de O_2) ou da fase Cu_2O , a partir de um líquido com quantidade de oxigênio elevado exige muita difusão. Contrariamente, a nucleação no cobre puro ou com teores inferiores a 10ppm de O_2 fica fácil, pois qualquer que seja o super-resfriamento a nucleação não exigirá difusão tão complicada, pois não precisa expulsar tanto soluto. Para ligas Cu-O com teores finais de O_2 de 64 e 70ppm quanto para teores de 1782ppm os super-resfriamentos obtidos no presente trabalho foram inferiores, na faixa de 125 a 144 K, isto devido possivelmente a nucleação iniciar nos clusters de Cu_2O que não desapareceram por dissolução. Apesar desses resultados de super-resfriamentos, a microestrutura das amostras parece revelar que a influência do valor de ΔT no tamanho de grão não foi efetiva. K. F. KOBAYASHI e P. H. SHINGU /25/ afirmaram que somente em ligas de Cu-O com teores finais de O_2 acima de 300ppm um refino de grão foi observado. Este fato pode ser observado em nosso trabalho, comparando a microestrutura da amostra 1 (figura 5.8), cobre puro com somente 8ppm de O_2 , cujo os grãos apresentaram tamanho médio de $400\mu\text{m}$ (granulação grosseira), com a da amostra 5 (figura 5.3.a) com 1360ppm de O_2 que apresentou grãos na ordem de $50\mu\text{m}$.

Essa diferença grande de tamanho de grão foi observada, apesar de ambas terem os valores de super-resfriamento similares (254 e 264 K respectivamente). A amostra 6 (figura 5.4) apresenta tamanho médio de grão de $150\mu\text{m}$, valor menor que o da amostra de cobre puro, muito embora tenha um valor de super-resfriamento bem inferior de 125 K. Segundo K. F. KOBAYASHI e P. H. SHINGU /25/ a explicação para isto seria porque as dendritas da fase Cu crescerem rapidamente devido ao alto ΔT . Como a velocidade é alta, no caso do soluto oxigênio, não se tem tempo para ocorrer a difusão necessária para a formação da fase estável Cu (com menos de 10ppm) e fase Cu_2O . Assim há formação da fase Cu com excesso de oxigênio, isto é, super-saturada. A estrutura equiaxial é formada em processo de transformação de fase no estado sólido ou semi-sólido devido ao calor evoluído pela recalescência e pela força motriz devido à fase super-saturada que devem expulsar o soluto em excesso, que vão se localizar nos contornos de grão formando as fases Cu_2O que impedem seu crescimento. Assim, quanto maior o teor de soluto, maior é a saturação, isto é, maior é a força motriz para recristalização, sendo também maior a quantidade de precipitados de Cu_2O que limitam os grãos novos equiaxiais em tamanhos pequenos.

O valor de super-resfriamento ($\Delta T = 0.187T_m$) obtido em nosso trabalho para o cobre puro é superior ao obtido por D. TURNBULL e R. E. CECH ($\Delta T = 0.174T_m$) /3/. Considerando que no trabalho de D.

TURNBULL e R. E. CECH /3/ foi utilizada a técnica de emulsificação em partículas de 15 a 50 μm de diâmetro, enquanto as nossas amostras tinham diâmetro de aproximadamente 6mm, isto é, cerca de 120 vezes maior, o resultado obtido em nosso trabalho é relevante apesar de estar na faixa clássica de $\Delta T = 0.18 \text{ a } 0.20 T_m$, o que caracteriza um caso de nucleação heterogênea. A figura 5.9 apresenta o valor do super-resfriamento do cobre puro do presente trabalho juntamente com o valor reportado por D. TURNBULL /3/, como também os valores clássicos e os valores mais expressivos de super-resfriamentos obtidos recentemente.

TABELAS

CAPITULO - 5

Tabela 5.1 - Comparação dos resultados de super-resfriamentos obtidos para amostras de Cu-O utilizando o vidro comercial e o B_2O_3 como fluxo.

AMOSTRA	Nº PARTICULAS	TEOR DE O_2 INICIAL(ppm)	Nº CICLOS	FLUXO	ΔT (K)
A	5	400	11	B_2O_3	50
B	12	400	12	B_2O_3	75
C	5	400	9	vidro	250
D	12	400	6	vidro	230

Tabela 5.2 - Resultados de super-resfriamentos obtidos para amostras de cobre puro e ligas Cu-O utilizando o vidro comercial como fluxo.

AMOSTRA	Nº PARTICULAS	TEOR DE O ₂ INICIAL(ppm)	TEOR DE O ₂ FINAL (ppm)	ΔT (K)
01	01	ISENTO	8	254
02	01	ISENTO	8	238
03	01	ISENTO	70	144
04	01	ISENTO	64	144
05	03	400	1360	264
06	07	400	1782	125

FIGURAS

CAPITULO - 5

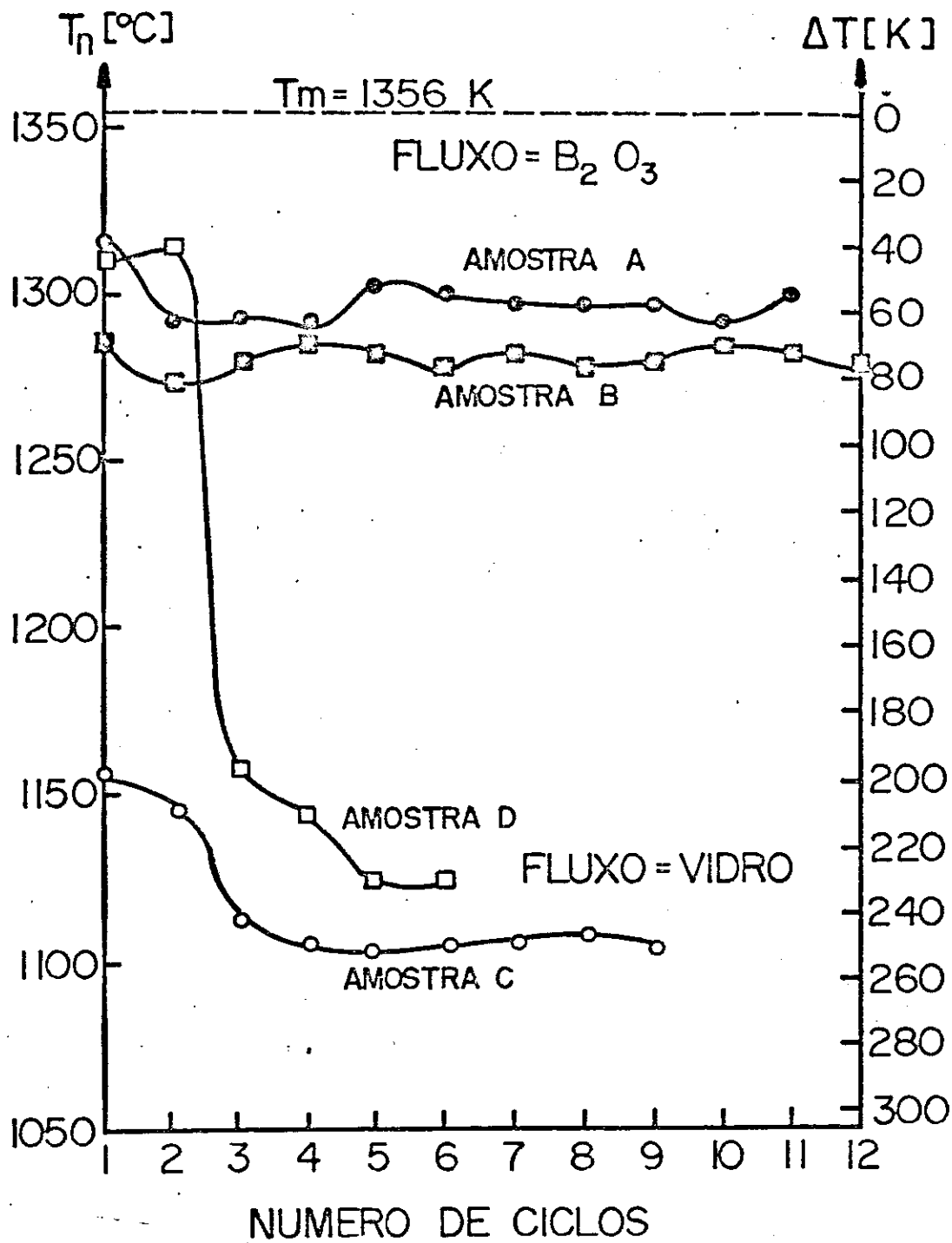


Figura 5.1 - Resultados de super-resfriamentos da liga Cu-O com variação do número de ciclos para fluxos B_2O_3 (amostras A e B) e vidro (amostras C e D).

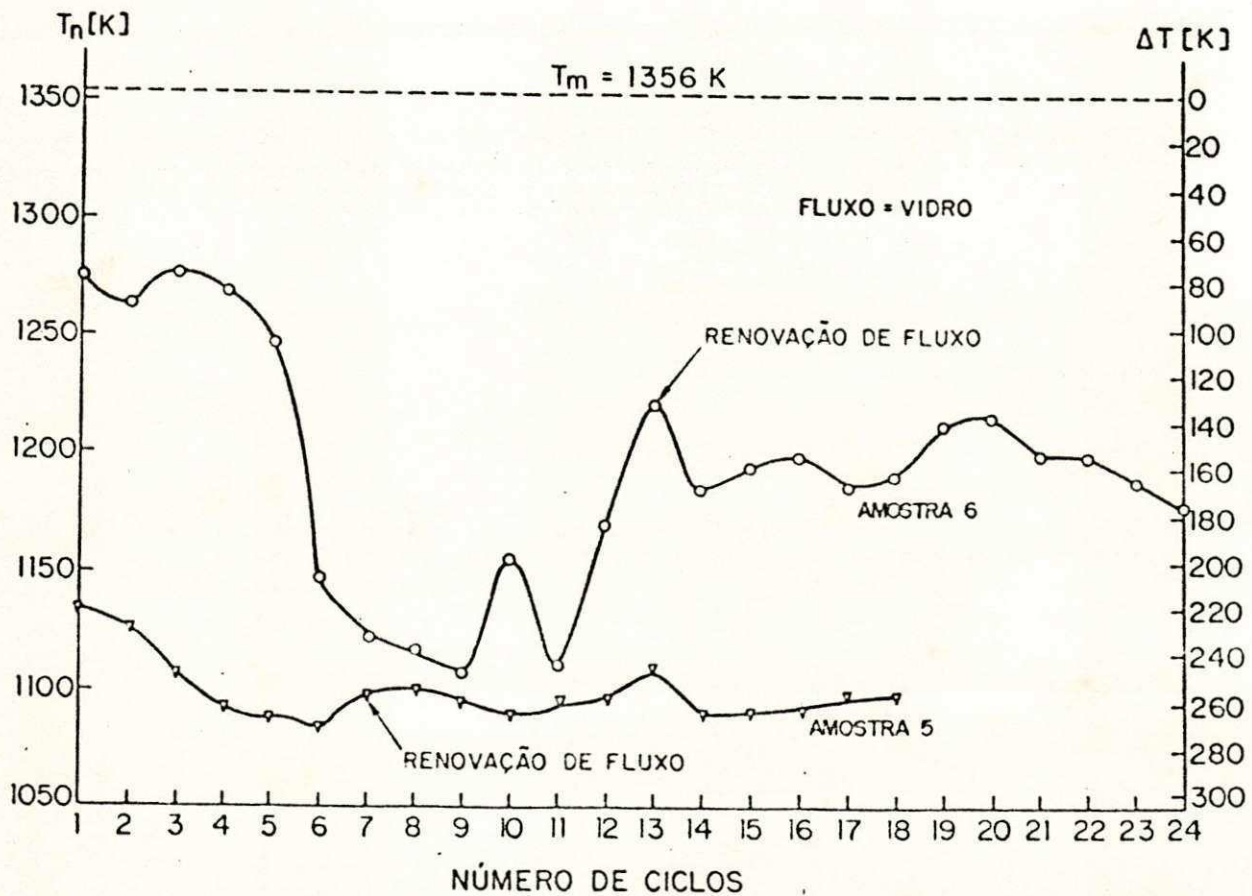


Figura 5.2 - Resultados de super-resfriamentos com variação do número de ciclos com renovação de fluxos durante os experimentos para as amostras 5 e 6 de liga Cu-O.

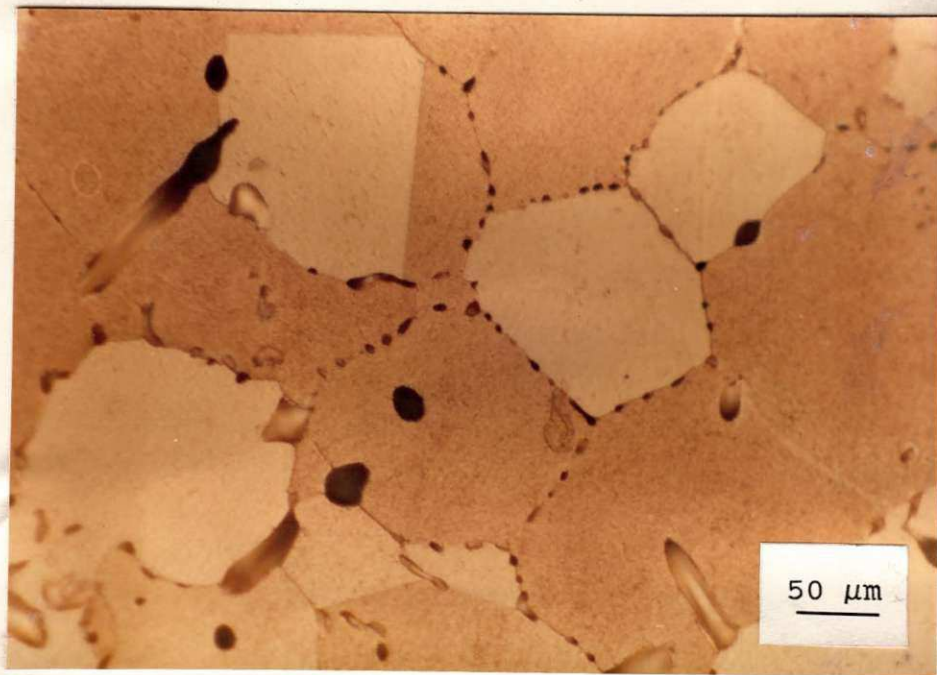


Figura 5.3.a - Micrografia da amostra 5 da liga Cu-O com 1360ppm de teor final de oxigênio com $\Delta T = 264$ K. Observa-se a fase Cu_2O (fase escura) principalmente nos contornos de grão da fase primária do cobre, que tem tamanho de grão médio de $50\mu m$.

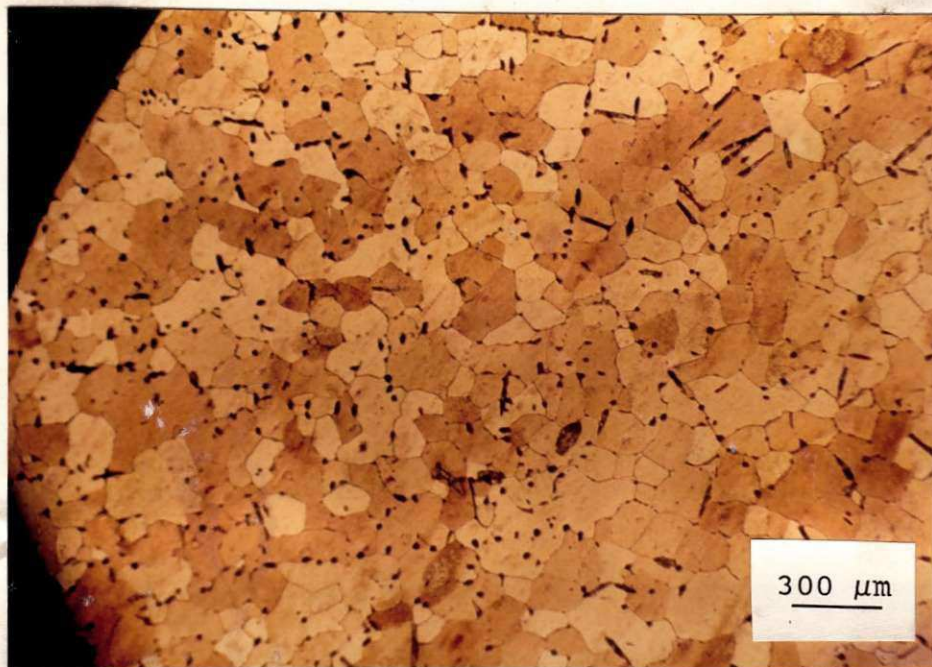


Figura 5.3.b - Micrografia igual a foto (a) com aumento menor. Observa-se a quantidade de fase Cu_2O e tamanho de grão da fase primária do cobre similar nas regiões periférica e central da amostra.

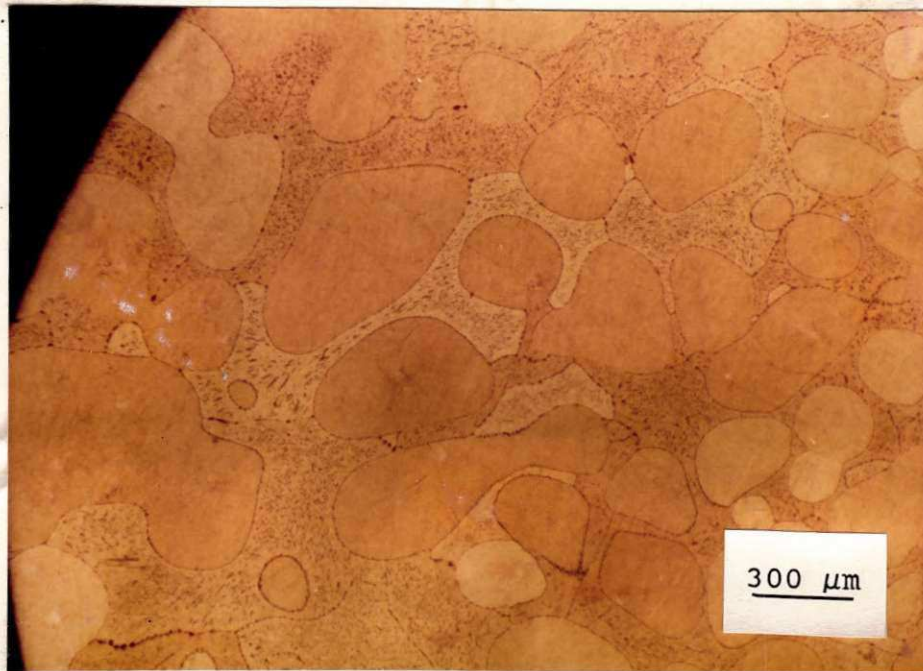


Figura 5.4 - Micrografia da amostra 6 da liga Cu-O com 1782ppm de oxigênio com $\Delta T = 125$ K. Observa-se o eutético CuO-Cu₂O entre os grãos da fase primária do cobre em quantidades similares nas regiões periférica e central da amostra. Os grãos da fase primária também se apresentam em tamanhos similares nessas duas regiões, tendo tamanho de grão médio de 150μm.

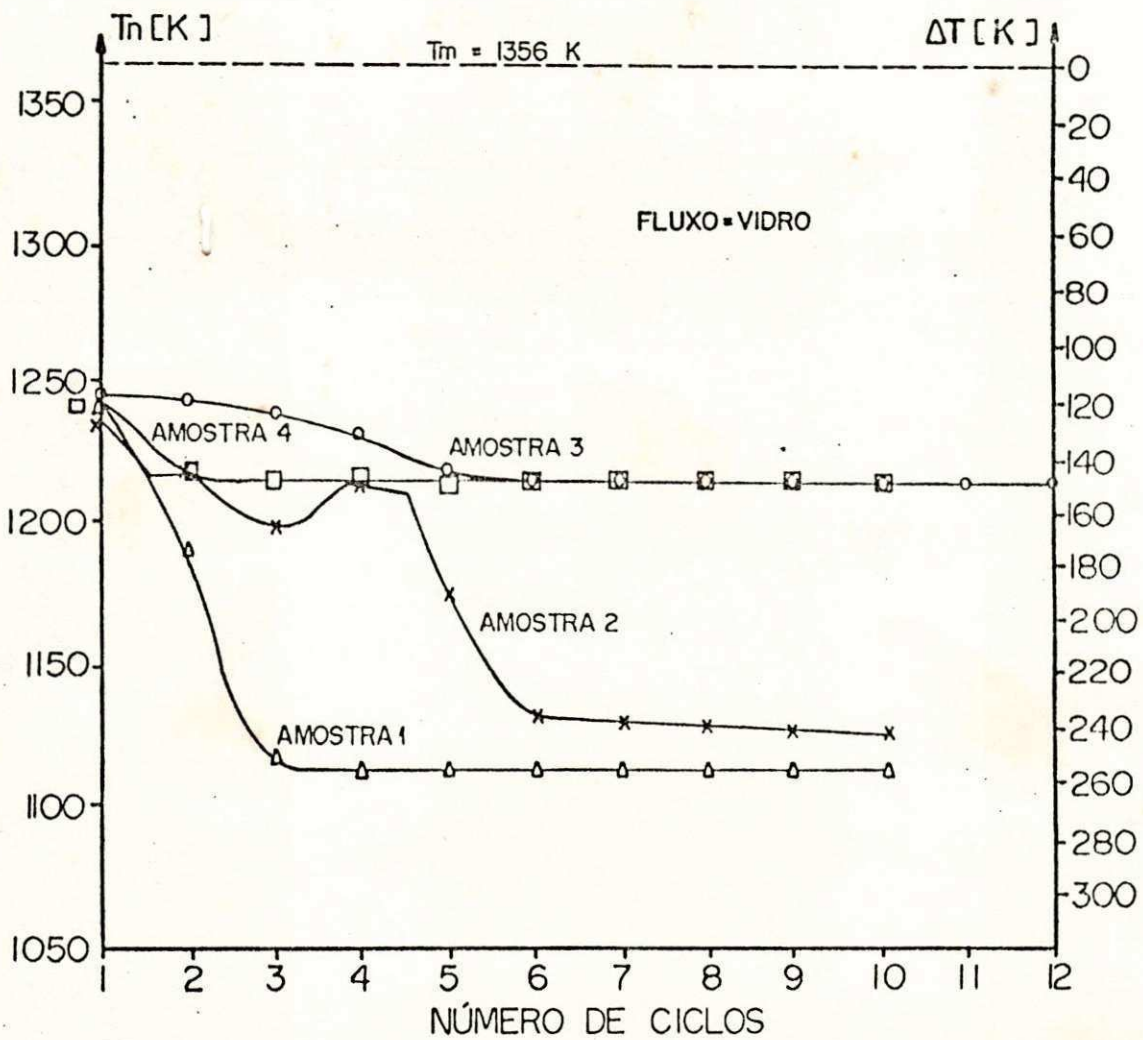


Figura 5.5 - Resultados de super-resfriamentos com variação do número de ciclos para cobre puro (amostras 1 e 2) e para ligas Cu-O (amostras 3 e 4).

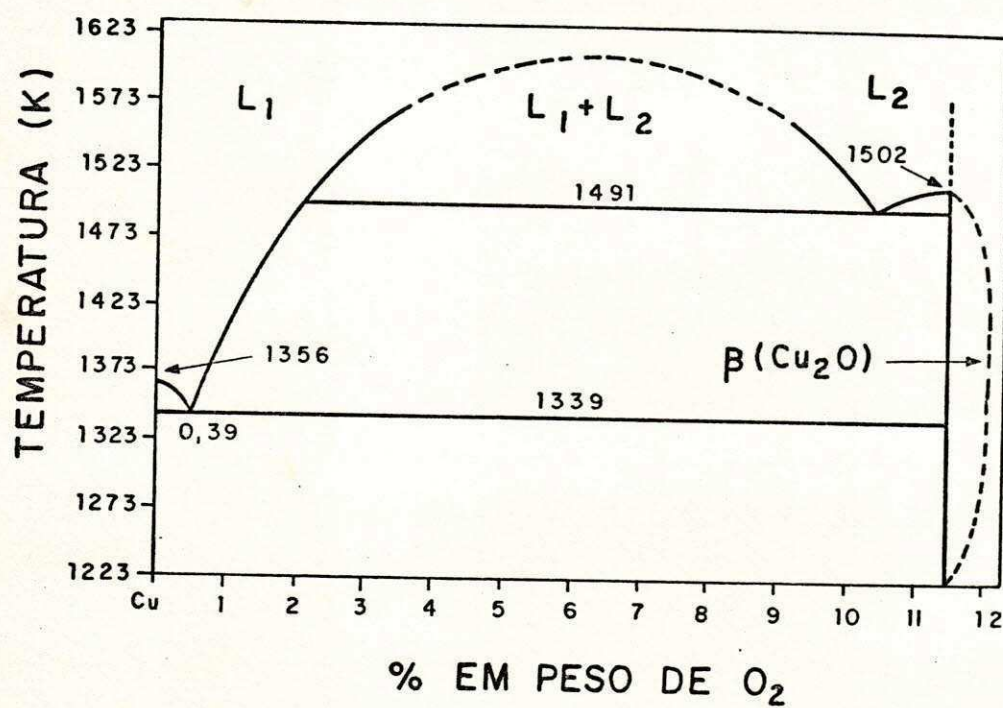


Figura 5.6 - Diagrama de equilíbrio do Cu-O, mostrando o eutético Cu₂O-CuO.

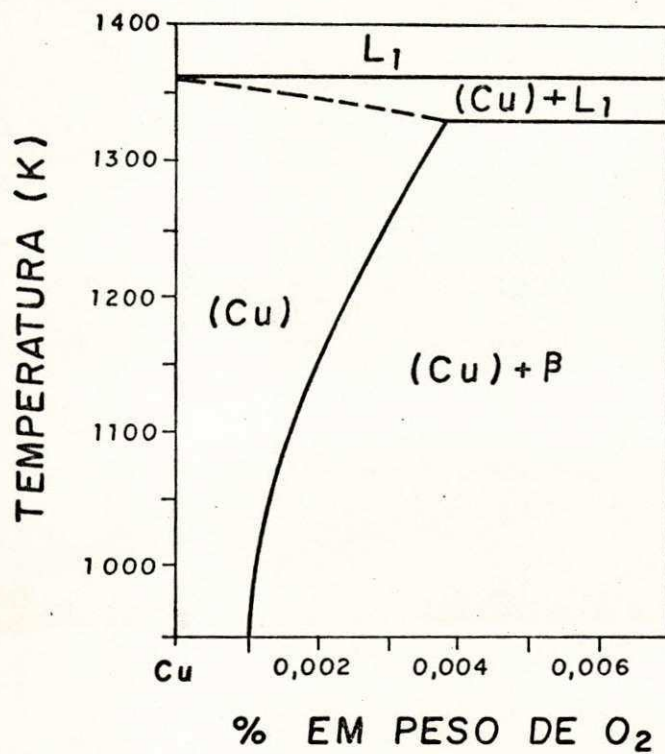


Figura 5.7 - Diagrama de equilíbrio do Cu-O, mostrando que a solubilidade de O₂ no cobre é baixa.

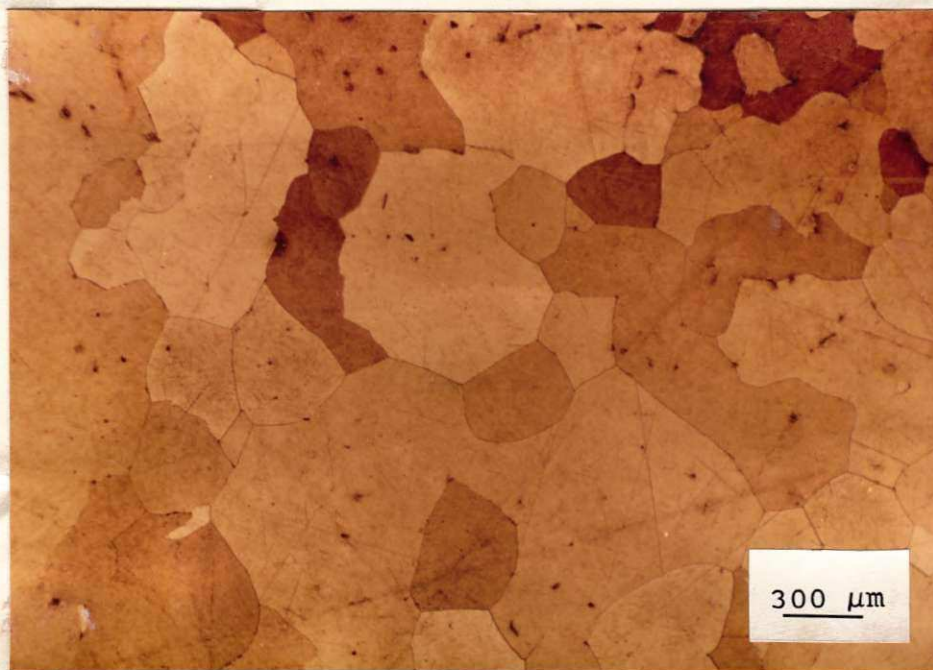


Figura 5.8 - Micrografia da amostra 1 de cobre puro com $\Delta T = 254$ K. Observa-se a inexistência da fase eutética, sendo a microestrutura formada somente por grãos equiaxiais de fase cobre com tamanho de grão médio de $400\mu\text{m}$.

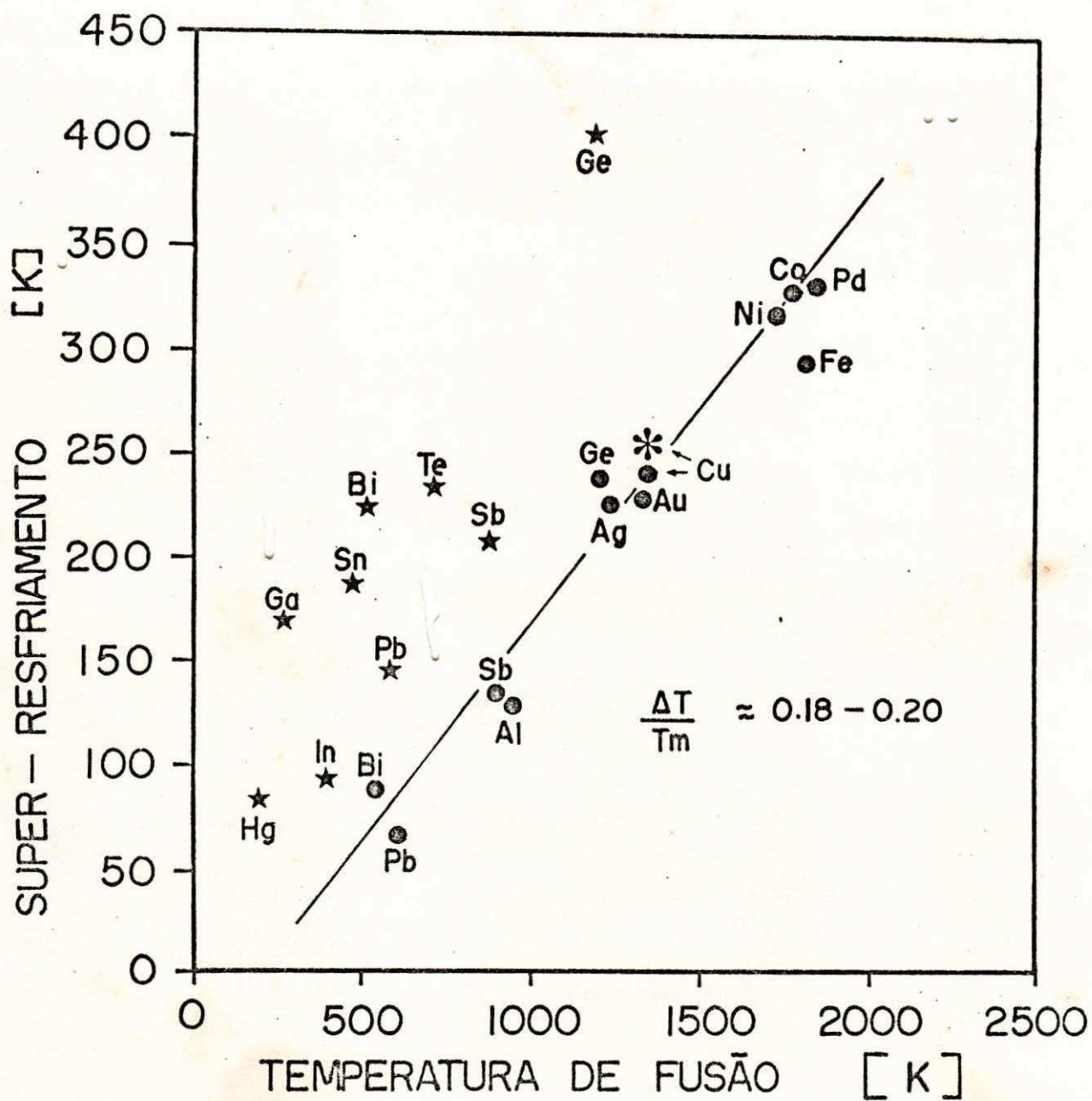
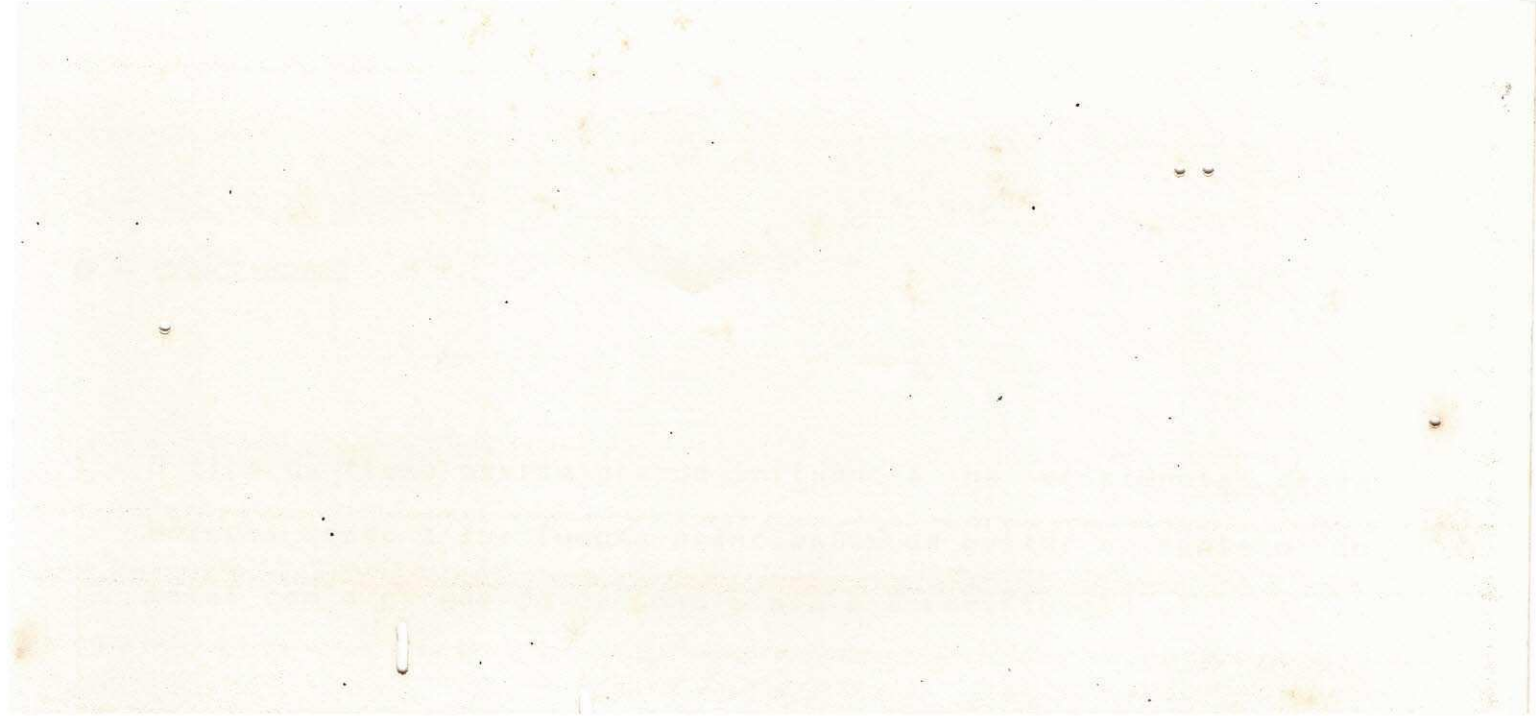
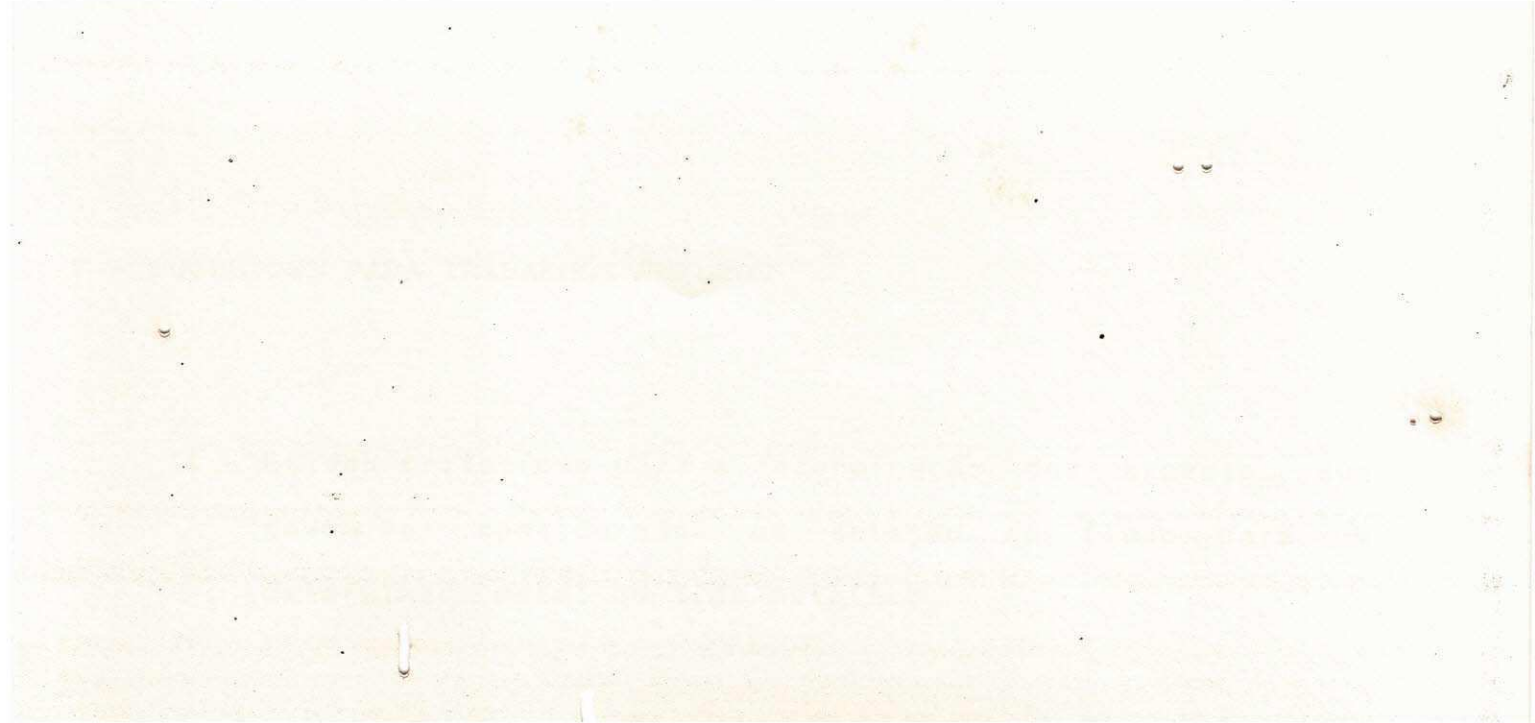


Figura 5.9 - Comparação dos resultados experimentais do limite de super-resfriamento máximo para metais puros reportados por D. TURNBULL e R. E. CECH /3/ em 1950 (●) e outros resultados mais expressivos reportados recentemente (★). O resultado do presente trabalho para o cobre puro de $\Delta T = 256$ K está também apresentado (*).



CAPITULO - 6

CONCLUSOES



SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

* * *

01 - SAHM, F. R. - Nucleation and Rapid Solidification. Proceed. of Workshop Nucleation/ Rapid Solidification. Giesserei-Institut. RWTH Aachen. RFA. (1983)5.

02 - AGRA MELLO, M. C. e KIMINAMI, C. S. - "Técnicas de Super-resfriamento At avés da Minimização da Condicao Hetero

- 03 - TURNBULL D. e CECH R. E. - "Miscroscopic Observation of the Solidification of Small Metal Droplets", J. Appl. Phys. ,21 (1950) 504.
- 04 - PEREPESKO. J. H.; GALAUP, C, e RASMUSEN, D. H. - "Solidification of Highly Undercooled Liquid and Alloys" Proceed, of the 3rd European Symp. on Material Sciences in Space, Grenoble 24-27 (1979) 142.
- 05 - SAHM P. R. e HANSEN P. N. - "Numerical Simulation and Modeling of Casting and Solidification Process for Foundry and Cast-Hourse", CIAFT, Switzerland (1984).

* * *

- 06 - SOUTHIN, R. T. e CHADWICK, G. A. - "Heterogeneous Nucleation in Solidifying Metals", Acta Metallurgica. 26 (1978) 223.
- 07 - EDWARD J. e KUBELL Jr. - "All Eyes On Metalica Glasses": Metal Progress, maio de 1986.
- 08 - LACY, L. L.; ROBINSON, N. B. e RATHZ, T. J. - "Containerless Undercooling and Solidification in Drop Tubes", J. Cryst. Growth. 51 (1981) 57.
- 09 - PEREPEZKO J. H. - "Role of Nucleation in Rapid Solidification", Science and Technologyc of the Undercooled Melt, Ed. Sahn P. R., Jones H. e Adam C. M., NATO ASI Series, Martinus Nijhoff Publishers, Netherland, (1986) 29.
- 10 - ASAHI, N. - " Microscopic Observation of Undercooled Silver-Gold Alloys Droplets", Japanese Journal of Appl. Physics, 26, (1987) 999.
- 11 - WILLNECKER. R.; HERLACH, D. M. e FEUERBACHER. B. - "Nucleation in Bulk Nickel-base Alloys " Materials Science and Engineering 98 (1988) 85.

* * *

18 - KOBAYASHI, K. F.; KUMIKAWA, M. e SHINGU, P. H. - "Growth Rate of Crystals of Pure Metals Nucleated From The Undercooled Melt" Journal of Crystal Growth. 67 (1984) 85.

cooling on the Grain Size of Nickel" Phys. Chemistry of Process Metallurgy. Interscience (1961) 845.

20 - MENDEHALL, C. E. e INGERSOLL L. R. - "On certain Phenomena exhibited by Small Particles on a Nernst Glower" Phil. Mag. 15 (1908) 205.

21 - GRAVES, J. A. e PEREPEZKO, J. H. - "Undercoolability and Crystallization Behaviour of Antimony Droplets" Journal of Materials Science, 21 (1986) 4215.

22 - AXMANN, W. - "Dynamic Directional Solidification", Proceed. Workshop - Nucleation/Rapid Solidification, Giesserei-Institut. RWTH Aachen. FRG (1983) 71.

* * *

28 - HERLACH, D. M. e GILLESSEN, F., "Pd₃Si Nucleation in Under-cooled Pd-Cu-Si Melts". J. Phys., Vol. 8, 1987, pp 1835-1844.

of a metallic Glass: Pd₄₀Ni₄₀P₂₀". Appl. Phys. Lett. 41 (8),
1982, pp 716-717.

- 30 - HERLACH, D. H.; WILLNECKER, R. e GILLESSEN, F. - "Container-
less Undercooling of Ni", Proceed. 5th European Symposium on
Material Sciences under Microgravity, Schlose Elmau. RFA
(1984) 339.