



INFLUÊNCIA DO FLUXO NO NÍVEL DE SUPER-RESFRIAMENTO DE LIGAS Al-Si

Alessandro Frederico da Silveira

Walman Benício de Castro

Departamento de Engenharia Mecânica - Universidade Federal da Paraíba – Campus II

Av. Aprígio Veloso, 882 – Bodocongó – Cx. Postal 10069

Campina Grande – Paraíba

E-mail: walman@dem.ufpb.br

Resumo. *Existem várias técnicas que utilizam o princípio da imposição de altos níveis de super-resfriamentos através da minimização ou eliminação de agentes nucleantes, onde dentre elas destaca-se a técnica de fusão em presença de fluxo. 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. O objetivo desse trabalho foi verificar a influência da técnica de fluxo no nível de super-resfriamento de ligas do sistema Al-Si. O monitoramento temperatura de nucleação foi feita por um sistema de aquisição computadorizado. Os níveis de super-resfriamento obtidos para as ligas de alumínio com 5%, 7% e 15 % de Si (% em peso), aumentaram cerca de 32% para as amostras que utilizaram o B_2O_3 como fluxo. A explicação para esse fato é provavelmente porque o fluxo B_2O_3 desativou as impurezas que estavam atuando como agentes nucleantes e/ou protegeu as amostras das paredes do cadinho, favorecendo com isso o aumento do nível de super-resfriamento das amostras.*

Palavras-chave: Ligas Al-Si, Super-resfriamento, Solidificação, Técnica de fluxo.

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 (ΔT) 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 (Boettinger et al, 2000). 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 (Herlach, 1994).

Dentre as técnicas que aplicam este conceito e que tem sido extensivamente usadas no estudo do processo de solidificação rápida de metais e ligas destaca-se a técnica de fusão em presença de fluxo (Kelton, 1991). 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 (Kelton, K, 1991; Fehling e Schiel, 1962). Segundo a literatura, 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.

O objetivo do presente trabalho foi verificar a influência do fluxo utilizado, no nível de super-resfriamento de ligas do sistema Al-Si.

2- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Amostras de aproximadamente 2 g das ligas hipoeutéticas (Al-5 e 7%Si em peso) e da liga hiper-eutética (Al-15%Si) sem fluxo e junto com o 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 $\phi = 1,5 \text{ mm}$, 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 se possa 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, com média de 100 pontos/s, 8 bits e uma escala de $\pm 5 \text{ V}$, o que permitiu um erro na medida de ΔT de apenas ± 2 graus.

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, como é mostrado na Fig. 1.

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. 2. Deduz-se que a nucleação do eutético aconteceu durante a recalescência da primeira fase, não sendo observado essa transformação na curva de resfriamento. Devido a isto, só foi possível medir o super-resfriamento da primeira fase, $\Delta T_1 = T_L - T_{n1}$.

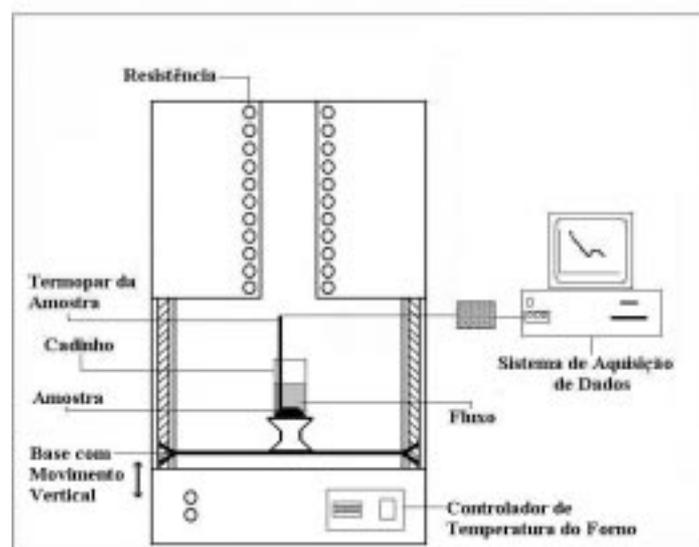


Figura 1. Desenho esquemático do sistema experimental.

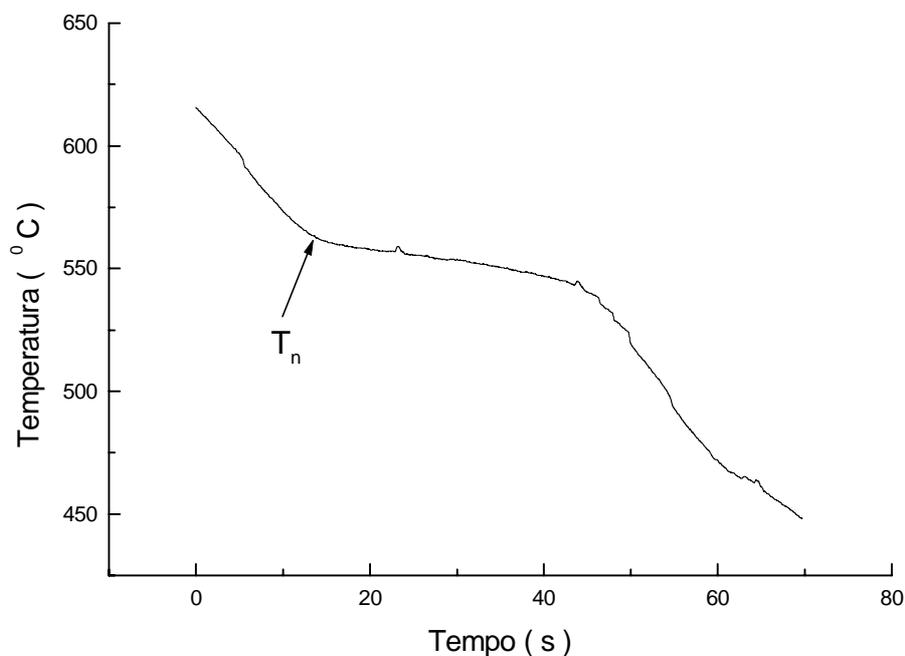


Figura 2. Curva de resfriamento mostrando a inflexão causada pela recalescência durante a nucleação.

3- RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na tabela (1) estão apresentados os resultados dos níveis de super-resfriamentos para as ligas de alumínio hipoeutéticas (5% e 7%) e hiper-eutética (15%).

Tabela 1. Resultados de super-resfriamentos obtidos para as ligas do sistema Al-Si.

| LIGAS Al-Si (% EM PESO DE Si) | T₁(K) | AMOSTRAS | T_{n1}(K) | ΔT₁= T₁-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 B₂O₃ e as amostras B foram fundidas e solidificadas com a presença do fluxo B₂O₃. Observa-se que as amostras que utilizaram o B₂O₃ 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. Uma das funções mais importantes do fluxo é a de “aprisionar” impurezas que por ventura saiam de dentro do fundido e fiquem na superfície, melhorando o nível de super-resfriamento mas, a eficiência e o mecanismo físico do fluxo na remoção de impurezas é uma questão bastante difícil de ser avaliada e quantificada.

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 Figura (3) mostra uma ilustração esquemática

do processo de aprisionamento de uma impureza pelo fluxo. Nesse processo, a mudança de energia livre do sistema é (Sun et al, 1997):

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma_{i-f} + \overline{\Delta G} - 4\pi r^2 \gamma_{m-i} - n4\pi(r + \delta)^2 \gamma_{m-f} \quad (1)$$

onde n é o fator de interface entre a impureza e o fluxo, δ é a espessura entre a impureza e o 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, fundido e impureza, fundido e fluxo e $\overline{\Delta G}$ é a mudança livre no processo de dissolver impurezas do fundido pelo fluxo.

O valor 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 impureza) após o processo de aprisionamento, então $\overline{\Delta G}$ pode ser desprezada. Daí, a mudança de energia livre (ΔG) do sistema de aprisionamento fica:

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

Portanto, γ_{i-f} é menor que γ_{m-i} e γ_{m-f} porque a ligação química entre fluxo e impureza (usualmente óxido) é covalente + iônica, então a tensão superficial entre eles é menor que entre a impureza e o fundido, bem como entre o fluxo e o fundido, que possuem ligações metálicas. Da equação (2), a energia livre do sistema diminuirá, isto é, $\Delta G < 0$, favorecendo o aprisionamento da impureza pelo fluxo.

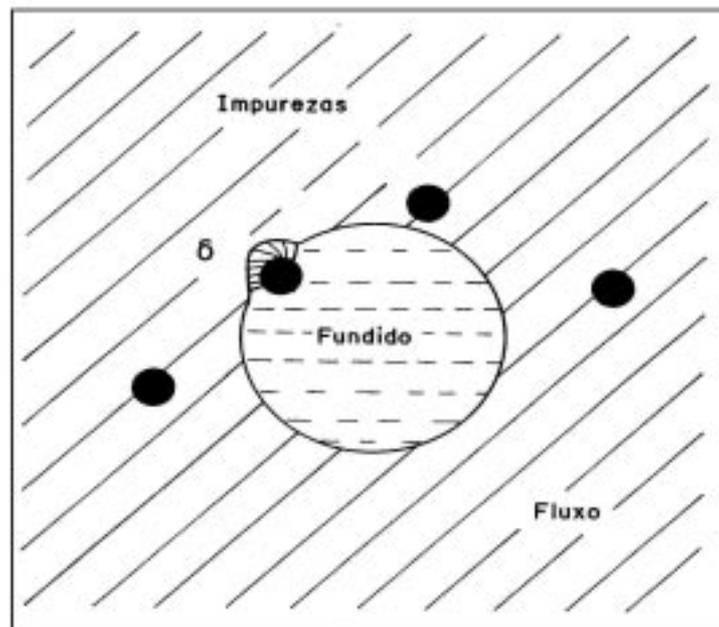


Figura 3. Ilustração esquemática do aprisionamento de uma impureza pelo fluxo.

Powell e Heard (1981) foram um dos primeiros a verificar a influência do tipo de fluxo no nível de super-resfriamento das ligas à base de Fe-C-Si, Ni-C-Si e Co-C-Si. Eles testaram 3 (três) tipos de fluxo, óxido de boro, borossilicato e vidro silicato. O borossilicato foi o fluxo que promoveu o maior nível de super-resfriamento da ordem de 300 K.

Ojha e Anantharaman (1982) 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.

Suzuki et al (1991) 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 (1984), 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 $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$.

Sun et al (1997), 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 concluíram que quando a amostra está no seu estado líquido, as impurezas do fundido se movem para a interface entre o fluxo fundido e a liga fundida, onde as impurezas são dissolvidas ou desativadas pelo fluxo, através de convecção estimulada por segregação induzida pela gravidade e pelo gradiente de temperatura. Isto foi comprovado quando duas amostras de B_2O_3 foram analisadas separadamente por Espectroscopia de Dispersão de Energia 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 (1991) 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 (Suzuki et al., 1991) 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 (Bewersdorff et al, 1991). Os fosfatos podem reagir com algumas ligas, tendo sido inadequados para ligas de Ni-Sn (Bingbo et al, 1991).

Observa-se também na tabela 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 (2000) estudando a solidificação de ligas Cu-Ni, verificaram o mesmo fato, ou seja, o super-resfriamento tendia a diminuir com o aumento de soluto (Ni). Segundo os autores, isto é devido provavelmente ao crescimento do soluto (Ni) ser facetado, pois permite baixos ângulos de molhamento.

4- CONCLUSÕES

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

- A técnica de fluxo foi eficiente na obtenção de altos níveis de super-resfriamento para ligas Al-Si;
- Amostras que solidificaram utilizando B₂O₃ como fluxo obtiveram os maiores níveis de super-resfriamentos quando comparado com as amostras que solidificaram sem a utilização de fluxo;
- Apesar de não se ter feito uma análise do fluxo B₂O₃ após solidificação, podemos concluir que o B₂O₃ foi eficiente em proteger as amostras da parede do cadinho devido a sua alta viscosidade e/ou aprisionar impurezas provenientes do fundido super-resfriado, já que os níveis de super-resfriamento aumentaram quando usou-se B₂O₃ como fluxo;
- 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.

5- AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES pela concessão da Bolsa de Mestrado.

6- REFERÊNCIAS

- Bewersdorff, A. ; Gorler, G. P. ; Otto, G. ; Wittman, K., 1991, “Undercooling of alloys in amorphous matrix” - Microgravity Q. 1, vol. 3, p. 143.
- Bingbo, W. ; Gencang, Y. ; Zhou, Y., 1991, “High undercooling and rapid solidification of Ni-32,5%Sn eutetic alloy” - Acta Metall. Vol. 6, p. 1249.
- Boettinger, W. J.; Coriell, S. R.; Greer, A. L.; Karma, A.; Kurz, W. Rappaz, M. e Triverdi, R., 2000, “Solidification microstructures: Recent developments, future directions”, Acta Materialia, vol.48, p. 43.
- Fehling, V. J.; Schiel, E., 1962, “Untersuchung der unterkühlbarkeit von metallschmelzen” - Z. Metallkde, vol. 45, p. 593.
- Herlach, D. M., 1994 “Non-equilibrium solidification of undercooled metallic melts”, Materials Science and Engineering, vol. R12, p.177.
- Kelton, K. F., 1991, “Crystal nucleation in liquids and glasses”, Solid State Physics, vol. 45, p.75.
- Kui, H. W. ; Greer, A. L. ; Turnbull, D., 1984 “Formation of bulk metallic glass by fluxing”, Appl. Phys. Lett. Vol. 45, p. 615
- Li, M.; Lin, Y. C.; Yang G. C.; Zhou, Y. H., 2000, “Structural evolution of undercooled Ni-Cu alloys”, Journal of Crystal Growth, vol. 192, p. 462.
- Ojha, S. N. ; Anantharaman, T . R., 1982, “Solidification of undercooled Cadmiun-Zinc Eutetic Melt”, Journal of Materials Science, vol. 17, p. 2644.
- Powell, G. L. F.; Heard, L. S., 1981, “Undercooled Fe-C-Si, Ni-C-Si and Co-C-Si hypoeutectic alloys”, Transaction of the Japan Institute of metals, vol. 8, p. 543.
- Sun, L.; Wu, Q.; Xu, Y.; Wang, W., 1997, “Study on solidification of Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ alloy by fluxing method”, Physica, vol. 240, p. 205.
- Suzuki, M. ; Piccone, T. J. ; Flemings, M. C., 1991, “Measurements of rapid solidification rate in highly undercooled melts with a video system”, Metall. Trans. A, vol. 22A, p. 2825.

7- DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho

INFLUENCE OF THE FLUX ON THE UNDERCOOLING LEVEL OF Al-Si ALLOYS

Alessandro Frederico da Silveira

Walman Benício de Castro

Departamento de Engenharia Mecânica - Universidade Federal da Paraíba – Campus II

Av. Aprígio Veloso, 882 – Bodocongó – Cx. Postal 10069

Campina Grande – Paraíba

E-mail: walman@dem.ufpb.br

Abstract. *The Rapid Solidification Process (RSP), for metals and alloys, occurs when either high cooling rates (10^2 - 10^6 K/s) or high undercooling conditions are imposed in the molten metal. Undercooling opens new solidification pathways for new non-equilibrium phases and novel microstructures. Several techniques have been developed to reduce heterogeneous nucleation sites and produce increased undercooling in metals and alloys, including the fluxing technique. Fluxing technique offers very good prospects of technological use, with its relative simplicity and lack of melt volume restrictions. In this technique, the liquid is immersed in a flux that isolates the molten metal from contact with the crucible and atmosphere, dissolve impurities or change structures and make them less active, and does not provide sites for heterogeneous nucleation, and thus the amount of undercooling can be increased. The aim of this work was to verify the influence of the flux on the undercooling level of Al-Si alloys. The results showed that flux technique was efficient to obtain large undercoolings. The increasing of the undercooling was observed when the alloys used B_2O_3 as flux. The results showed too that increasing of the solute (Si) for hypoeutectic alloys decreased the undercooling level, probably because the solute Si has faceted growth.*

Keywords. *Al-Si Alloys, Undercooling, Solidification, Flux Technique.*