

# **Super-resfriamento de ligas a base de Alumínio**

**Sérgio Gonçalves da Silva Júnior**

**Walman Benicio de Castro**

Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Centro de Ciências e Tecnologia – CCT, Departamento de Engenharia Mecânica – DEM, Caixa Postal 10069 – Campina Grande – PB - CEP: 58109-970. E-mail: walman@dem.ufcg.edu.br

**Benedito Antonio Luciano**

Departamento de Engenharia Elétrica - CCT/UFCG. Caixa Postal 10105 - CEP: 58.109 970 Campina Grande - PB. Telefone: (83) 310 1139. E-mail: benedito@dee.ufcg.edu.br

**Resumo.** 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. Dentre essas técnicas se encontra a técnica de Fusão em Presença de Fluxo, utilizada em nosso trabalho. A solidificação rápida pode levar a formação de estruturas com características bem particulares e de grande interesse tecnológico tais como microestruturas refinadas, estruturas homogêneas sem segregações, soluções sólidas supersaturadas, fases metaestáveis e estruturas amorfas. O objetivo do presente trabalho foi verificar a influência do super-resfriamento nas microestruturas da ligas Al-5%Si e Al-23%Cu. Para a liga Al-5%Si o aumento de super-resfriamento não provocou mudanças na microestrutura da liga, enquanto para a liga Al-23%Cu um refino microestrutural nas dendrítas foi observado.

**Palavras-chave:** Ligas de alumínio, super-resfriamento, microestrutura.

## **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 ( $\Delta T$ ) 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 consequentemente o super-resfriamento do metal líquido (Herlach, 1994).

Dentre as técnicas que aplicam esse 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 cadiño e com a atmosfera, atua como agente de limpeza, absorvendo óxidos superficiais e/ou impurezas que possam vir a atuar como agentes nucleantes (Kelton, 1991; Fehling and Schiel, 1962). A técnica de fluxo é a que

apresenta melhores perspectivas de aplicação tecnológica por ter relativa simplicidade e por não ser restrita a pequenos volumes, que é o caso das outras técnicas que utilizam o mesmo princípio.

O objetivo do presente trabalho foi verificar a influência do super-resfriamento nas microestruturas da ligas Al-5%Si e Al-23%Cu, utilizando a técnica de fluxo. As propriedades mecânicas das ligas de alumínio, assim como as dos outros metais, dependem fortemente do tamanho de grão e de sua distribuição, pois, os contornos de grão agem como barreira ao movimento das discordâncias. Diante disso, novas técnicas de solidificação estão sendo utilizadas na tentativa de aumentar os valores de limite de resistência e de escoamento, assim como da ductilidade, buscando um refino microestrutural dessas ligas. Diante de um mercado com alto potencial para absorver os produtos fundidos de alumínio e do lado de que o desenvolvimento tecnológico dessas ligas tem conseguido atender aos requisitos de peças de engenharia e de alta tecnologia, é de se considerar a importância de obter peças sadias com o menor custo envolvente.

## 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Amostras de aproximadamente 2 g das ligas Al-5%Si e Al-23%Cu (% em peso) juntas com o fluxo foram colocados em cadinho de quartzo e submetidas a ciclos de aquecimento, até uma temperatura superior a de fusão de cada liga e resfriamento até a nucleação.

Para o monitoramento e aquisição de dados de temperatura um termopar tipo K (cromel-alumel), com isolação mineral de  $\phi = 1,5$  mm, foi imerso diretamente na amostra para que se pudesse ter o registro da temperatura com fidelidade. Antes de inserir o termopar na amostra, o mesmo foi protegido com cápsula de quartzo, para assim evitar o contato direto do termopar com a amostra, o que poderia induzir nucleação. A temperatura de nucleação foi detectada pela inflexão da curva temperatura versus tempo de resfriamento, causada pela liberação do calor latente de solidificação (recalescênciam). O monitoramento dessa temperatura e a aquisição de dados foram feitos por um sistema de aquisição computadorizado (100 pontos/s).

Considerando que a taxa de resfriamento deve ser maximizada, que a vibração no metal fundido deve ser evitada e que a vida útil dos elementos do forno pode ser comprometida com ciclos aquecimento-resfriamento contínuos, o sistema experimental (ver Fig. 1) foi concebido de tal maneira que o cadinho é sustentado por um suporte independente do forno. Com isso o forno pode ser trasladado verticalmente, o resfriamento se dá sem o resfriamento do forno, mas sim pelo abaixamento do mesmo, expondo ao ar o cadinho com a amostra. O aquecimento para o próximo ciclo é realizado pelo levantamento do forno, resultando em rápido aquecimento.

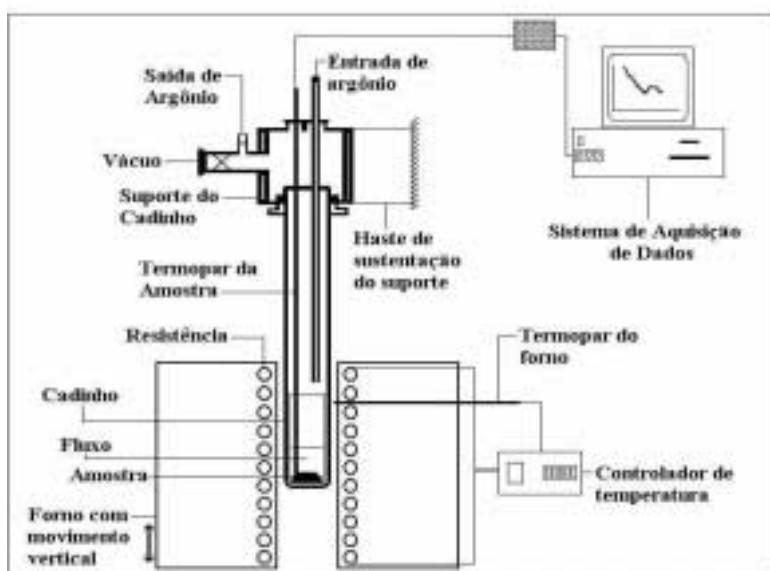


Figura 1. Desenho esquemático do sistema experimental.

Foi observada apenas uma inflexão na curva (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,  $\Delta T_1$ .

As microestruturas das amostras solidificadas a partir do estado super-resfriado foram analisadas via microscopia ótica.

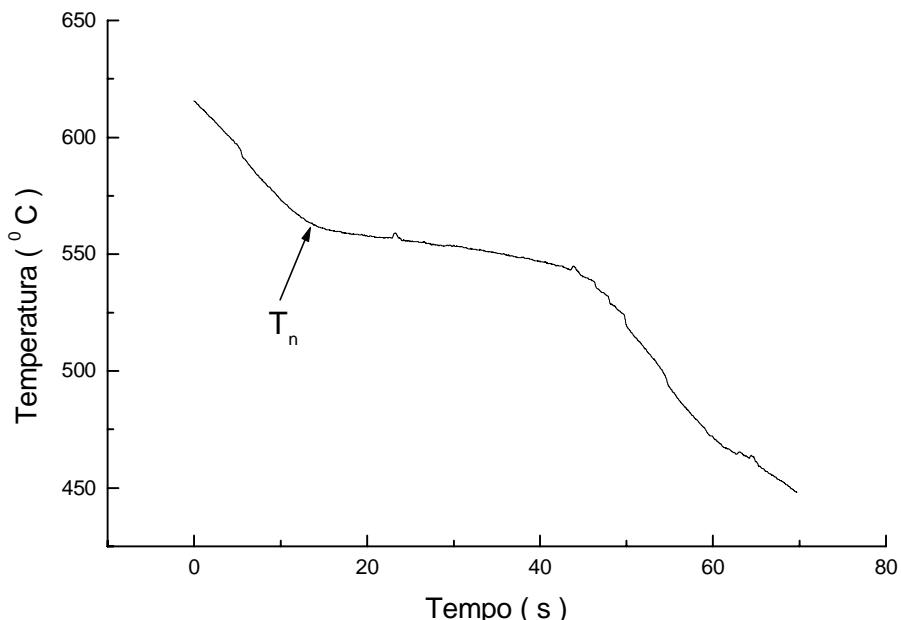


Figura 2. Curva de resfriamento obtida pelo SAD.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1. Ligas Al-23%Cu

A microestrutura dessa liga foi constituída de dendrítas da fase primária ricas em Al (fase clara) e o constituinte eutético interdendrítico, como pode ser observado na Fig. (3).

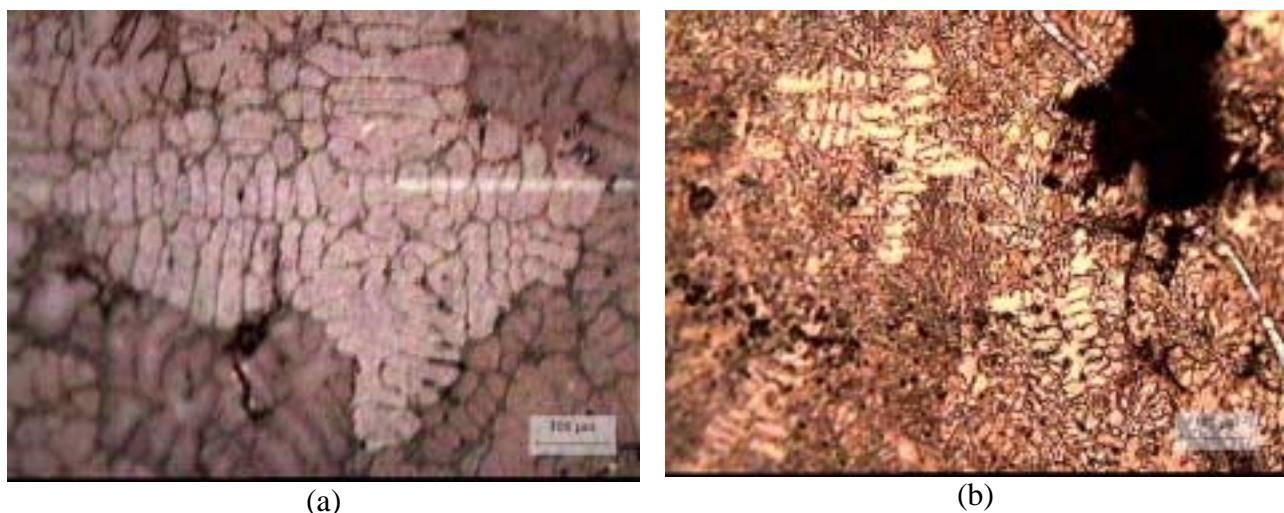


Figura 3. Microestrutura das amostras da liga de composição hipo-eutética com Al-33%Cu. (a)  $\Delta T_1 = 0$  K, (b)  $\Delta T_1 = 23$  K.

Foi observado um refino microestrutural das dendrítas da fase primária de Al quando o super-resfriamento da fase primária ( $\Delta T_1$ ) aumentou. O aumento do super-resfriamento de 0 K para 23 K provocou uma diminuição nos braços das dendritas de 36  $\mu\text{m}$  para 22  $\mu\text{m}$  respectivamente.

Sabe-se que a força motriz para a solidificação de um fundido super-resfriado é a diferença das energias de Gibbs entre o sólido e o líquido. Entretanto, a microestrutura da liga solidificada muda com o aumento do super-resfriamento. Quando o super-resfriamento é pequeno, a solidificação acontece em condições de equilíbrio, fazendo com que tanto a nucleação quanto o crescimento dos cristais ocorram lentamente. Mas quando o super-resfriamento é alto a nucleação e a velocidade de crescimento dos cristais também é alta, provocando mudanças na morfologia da fase primária e do eutético. (Wang and Wei, 2001).

Resultados da literatura (Wei and Herlach, 1994, Wei, et al., 1997, Castro et al., 2001) mostraram que com o aumento do nível de super-resfriamento, mais rápido é o crescimento das fases no estágio inicial de solidificação e, consequentemente, o resultado é uma microestrutura com morfologia mais refinada. Esses trabalhos têm reportado refinamento dendrítico em amostras super-resfriadas e atribui a fragmentação dendrítica ser o mais provável mecanismo para explicar esse fenômeno. Isto significa que, a rápida velocidade de crescimento das dendritas no estágio inicial de solidificação leva a formação de uma estrutura não-estável morfológicamente, provocada por uma força motriz causada pela energia interfacial sólido/líquido. Esta suposição pode ser encarada como verdadeira pelo fato que a morfologia de amostras altamente super-resfriadas apresenta sempre um refinamento dendrítico ou a formação de “dendrítas-equiaxiais”

### 3.2. Ligas Al-5%Si

A microestrutura dessa liga foi constituída de dendritas da fase primária ricas em Al (fase clara) e o constituinte eutético interdendrítico, como pode ser observado na Fig. (4).

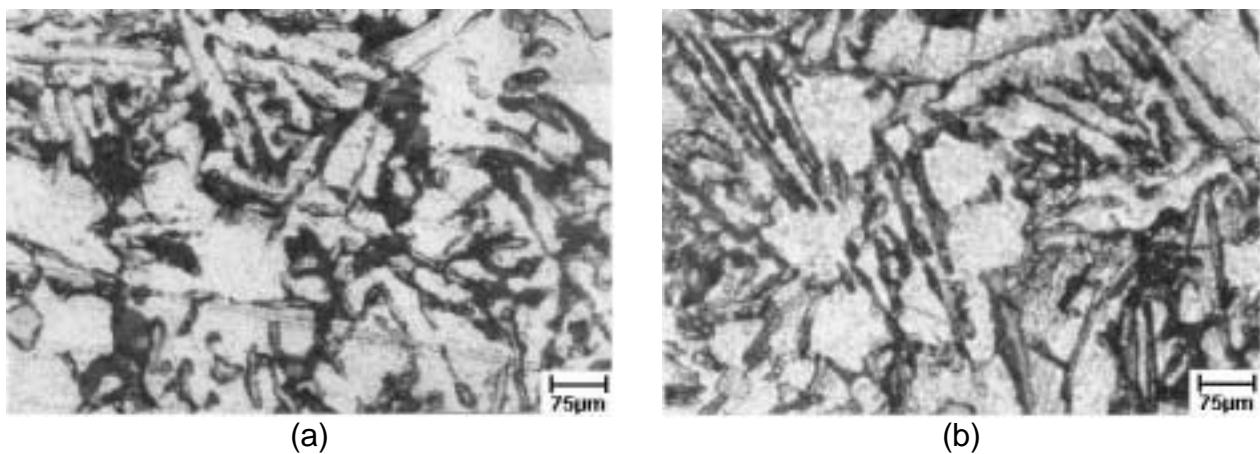


Figura 4. Microestrutura das amostras da liga de composição hipo-eutética com Al-5%Si. (a)  $\Delta T_1 = 46$  K, (b)  $\Delta T_1 = 56$  K.

Observa-se que, o aumento do valor de super-resfriamento obtido não foi o suficiente para provocar alterações significativas nas morfologias nas amostras. Isto, provavelmente, foi porque não se atingiu o nível de super-resfriamento crítico na liga em estudo. Super-resfriamento crítico, segundo a literatura (Herlach et. al, 1998), 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 formação de materiais compósitos *in situ* formados de ligas peritéticas super-resfriadas, o valor de super-resfriamento crítico é muito baixo, já para a formação microestruturas equiaxiais, grãos refinados e vidros metálicos, o valor de super-

resfriamento crítico é muito alto. O estudo desenvolvido nesse trabalho está inserido no segundo caso, pois a expectativa era a obtenção de dendritas refinadas, o que não aconteceu.

Powell (1967) reportou mecanismo de refino microestrutural em amostra de prata. A transição de grãos grossos para grãos mais refinados ocorreu quando o nível de super-resfriamento crítico 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.

Kattamis e Flemings (1966) reportaram um refino de grão em ligas de ferro à base de níquel. Uma transição dendrítica para uma estrutura de grãos eqüiaxiais foi observada quando o nível de super-resfriamento crítico 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 (1993), estudando a solidificação do germânio, observaram que para um determinado valor de super-resfriamento crítico, da ordem de 230 K, aconteceu um refinamento da estrutura dendrítica. Eles atribuíram esse fato ao fenômeno de refusão dendrítica devido à liberação do calor latente de fusão (recalscência) durante a solidificação.

Li et al. (1999) observaram uma transição de fase estável Cúbica de Fase Centrada (CFC -  $\gamma$ ) para uma fase metaestável Cúbica de Corpo Centrado (CCC -  $\delta$ ) na liga Fe-30at%Co, quando o nível de super-resfriamento crítico atingiu o valor de 204 K. Segundo os autores, o alto super-resfriamento induziu uma taxa de crescimento muito superior a difusão do soluto (Co), provocando com isso um aprisionamento de soluto e a consequente formação da fase metaestável rica em soluto (Co).

## 4. CONCLUSÃO

Ligas à base de alumínio foram super-resfriadas utilizando a técnica de fusão em presença de fluxo. O aumento do nível do super-resfriamento de 0K para 23 K nas ligas de Al-23%Cu provocou um refino microestrutural nas dendritas de fase primária de alumínio. Isto é porque, com o aumento do nível de super-resfriamento, mais rápido é o crescimento das fases no estágio inicial de solidificação e, consequentemente, o resultado é uma microestrutura com morfologia mais refinada. Entretanto, para as ligas de Al-5%Si, o aumento de super-resfriamento de 46 K para 56 K não provocou nenhuma mudança na microestrutura dessas ligas. Isto, provavelmente, foi em virtude dos valores de super-resfriamentos obtidos não serem suficientes para produzir uma solidificação rápida, consequentemente, não se atingiu o super-resfriamento crítico necessário para que houvesse uma mudança significativa na microestrutura dessas ligas.

## 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES pelo apoio financeiro através do projeto PROCAD nº 0104/01-9 e ao CNPq pela concessão da bolsa de Iniciação Científica.

## 6. REFERÊNCIAS

- Boettinger, W. J.; CorielL, S. R.; Greer, A. L.; Kerma, A.; Kurz, W. Rappaz, M. e Triverdi, R., 2000, "Solidification microstructures: Recents developments, future directions", Acta Castro, W. B., Maia, M. L., Kiminami, C. S. and Bolfarini, C., 2001, "Microstructure of undercooled Pb–Sn alloys", Materials Science and Engineering, Vol. A304-306, p. 255.  
Fehling, V. J.; Schiel, E., 1962, "Untersuchung der untermühlbarkeit von metallschemelzen" - 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.  
Kattamis, T.Z. and Flemings, M. C., 1966, "Dendrite Structure and Grain Size of Undercooled Melts", Trans. AIME , vol. 245, p. 1523.

- Kelton, K. F., 1991, "Crystal nucleation in liquids and glasses", Solid State Physics, vol. 45, p.75.
- Lau, C.F. and Kui, H. W., 1993, "On the dendrites and dendritic transition in undercooled germanium" - Acta Metall. mater., (41), pp. 1999-2005.
- Li, J. F., Lin, X., Song, G., Yang, G. and Zhou, T., 1999, "Microstructure evolution and metastable phase formation in undercooled Fe-30 at.%Co melt", Materials Science and Engineering, Vol. 268, p. 90.
- Powell, G. L. F., 1967, "Heterogeneous nucleation of undercooled silver" - Trans. Metall. Soc. of AIME, Vol. 242, pp. 1244-1247.
- Wang, N and Wei, B, 2001, "Rapid solidification behaviour of Ag–Cu–Ge ternary eutectic alloy", Materials Science and Engineering, Vol. A307, p. 80.
- Wei, B.; Herlach, D. M, Feuerbacher, B.; Sommer, F., 1997, "Dendritic and eutectic solidification of undercooled Co-Sb alloys", Acta metall. mater., vol. 41, p.1801.
- Wei, B. & Herlach, D. M., 1994, "Rapid dendritic and eutectic solidification of undercooled Co-Mo alloys", Mat. Sci. and Engineering, Vol. 181/182, p. 1150.

## **7. DIREITOS AUTORAIS**

Os autores se responsabilizam pelo material impresso nesse trabalho.

### **Undercooling of Aluminum based alloys**

**Sérgio Gonçalves da Silva Júnior**

**Walman Benicio de Castro**

Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Centro de Ciências e Tecnologia – CCT, Departamento de Engenharia Mecânica – DEM, Caixa Postal 10069 – Campina Grande – PB - CEP: 58109-970. E-mail: walman@dem.ufcg.edu.br

**Benedito Antonio Luciano**

Departamento de Engenharia Elétrica - CCT/UFCG. Caixa Postal 10105 - CEP: 58.109 970 Campina Grande - PB. Telefone: (83) 310 1139. E-mail: benedito@dee.ufcg.edu.br

**Abstract.** Rapid Solidification Processing, of metals and alloys, is establish by increasing of the undercooling applying high cooling rates ( $10^2$  -  $10^6$  K/s) or by reduce nucleation sites using low cooling rates (1 K/s). Melt undercooling opens new solidification pathways for new non-equilibrium phases and unusual microstructures. Several techniques have been developed to reduce nucleation sites and produce increased undercooling in metals and alloys including the fluxing technique. In this work, an Al-23wt%Cu and Al-5wt%Si alloys was solidified, by fluxing technique, and its microstructures investigated as a function of the undercooling level. For Al-23wt%Cu alloy, a morphological change occurs with increasing undercooling from 0 K to 23 K and was accompanied by a refinement of the primary dendrites Al phase. The crystal growth velocity usually increases when undercooling increases, provoked changes morphology in primary phase and eutectic. For Al-5wt%Si, no refinement or morphological change occurred with increasing of the undercooling, because probably due the undercooling values were not sufficient to produce rapid solidification in this alloys.

**Keywords.** Al-Cu alloy, Al-Si alloy, Undercooling, Flux Technique