

Uso de planejamento fatorial para avaliar a influência das variáveis da técnica de fluxo no nível de super-resfriamento da liga eutética Sn-57%Bi

W. B. de Castro*

¹Departamento de Engenharia Mecânica – Universidade Federal de Campina Grande

Aprígio Veloso, 882, CEP 58429-900, Campina Grande – PB

(Recebido em 13/11/2012; revisado em 01/05/2013; aceito em 03/07/2013)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

O presente trabalho apresenta o estudo da aplicação do planejamento fatorial em ligas do sistema Sn-Bi super-resfriadas pela Técnica de Fusão em Presença de Fluxo. A observação dos efeitos das variáveis e interações entre elas é de extrema importância para entender os processos que estão sendo monitorados em um determinado sistema. Os resultados do planejamento experimental fatorial mostraram que as variáveis da técnica de fusão em presença de fluxo influenciaram no nível de super-resfriamento obtido. O uso de um fluxo à base de P_2O_5 -SnO-SnF₂ e a utilização de taxas mais altas de resfriamento foi a condição ideal para obtenção de altos níveis de super-resfriamento térmico.

Palavras-chave: Planejamento fatorial; ligas Sn-Bi; técnica de fusão em fluxo.

Abstract:

The aim this work was the study of the Factorial Design to the undercooled Sn-Bi alloys by the fluxing technique. A factorial design is often used by scientists wishing to understand the effect of two or more independent variables upon a single dependent variable. The results of the Experimental Design Statistics showed that using a P_2O_5 -SnO-SnF₂ flux and high cooling rates was an ideal combination to obtain large undercoolings.

Keywords: Factorial design; Sn-Bi alloys; flux technique.

1. Introdução

Atualmente a possibilidade de obtenção de uma grande quantidade de dados numéricos tem crescido em todos os campos da ciência, incluindo a química analítica, devido ao desenvolvimento de novas técnicas e instrumentação que permitem uma resposta de forma mais rápida [1]. Neste contexto, a aplicação de ferramentas estatísticas é de fundamental importância, principalmente para explorar e entender uma gama crescente de dados e informações originadas de um sistema [2]. O planejamento fatorial [3-5], é uma ferramenta estatística importante e simples, porém, pouco empregada ou explorada em Ciência e Engenharia de Materiais. A observação dos efeitos de variáveis e interações entre elas é de extrema importância para entender os processos que estão sendo monitorados em um determinado sistema.

A solidificação de um metal puro ou liga por técnica de solidificação convencional envolve a formação de um núcleo crítico e seu subsequente crescimento. Um processo de solidificação rápida pode levar à formação de estruturas com características bastante particulares e de interesse tecnológico, tais como: grãos refinados, estrutura homogênea sem

segregações, soluções sólidas super-saturadas, fases metaestáveis e estruturas amorfas [6]. Há várias técnicas que utilizam o princípio da solidificação rápida para se obter altos níveis de super-resfriamento reportadas na literatura, dentre elas a Técnica de Fusão em Presença de Fluxo. Essa técnica é a que apresenta melhores perspectivas tecnológicas por sua relativa simplicidade e por não ser restrita à pequenos volumes como é o caso das outras técnicas [7]. Nesta técnica, o metal ou liga é fundido enquanto coberto por um fluxo que o isola do contato das paredes do cadinho e da atmosfera, absorve impurezas ou muda sua estrutura para torná-las menos ativas, evitando com isso sítios que favorecem a nucleação heterogênea [8]. Usando essa técnica H. W. Kui et. al. [9], utilizando B_2O_3 como fluxo e uma taxa de resfriamento de apenas 1 K/s, obtiveram a formação de estrutura amorfa em um volume de 0,4 cm³ da liga Pd₄₀Ni₄₀P₂₀. Segundo a literatura, algumas variáveis desta técnica influenciam no nível de super-resfriamento como: tipo de fluxo, taxa de resfriamento e número de ciclos fusão/solidificação.

O objetivo do presente trabalho foi o estudo da aplicação do planejamento fatorial em ligas do sistema Sn-Bi para

*Email: walman@dem.ufcg.edu.br (W. B. de Castro)

otimização das variáveis da técnica de fusão em fluxo e maximizar o nível de super-resfriamento.

2. Materiais e Métodos

As amostras da liga eutética Sn-57wt%Bi inicialmente foram decapadas em uma solução de 10%HCl para eliminar heterogeneidades superficiais, em seguida foram colocadas dentro do cadinho de quartzo junto com o fluxo A (Vidro P_2O_5 -SnO-SnF₂) ou fluxo B (óleo Santovac) e submetidas a um vácuo de 5×10^{-3} Torr por 5 horas. Posteriormente as amostras foram aquecidas em uma atmosfera de argônio ultra puro com fluxo contínuo de 600 ml/min e submetidas a ciclos térmicos de aquecimentos até a temperatura de aquecimento e resfriamento até a ocorrência de nucleação. Um termopar colocado diretamente na amostra monitorou a temperatura e a aquisição das curvas de resfriamento durante o experimento foi feita por um sistema de aquisição computadorizado. A velocidade de aquisição foi de 100 pontos/segundos. A Figura 1 mostra o diagrama esquemático do sistema experimental e a Figura 2 mostra o detalhe da amostra junto com o fluxo dentro do cadinho.

Como apresentado anteriormente, existe um número de variáveis que podem influenciar no nível de super-resfriamento quando é utilizada a técnica de fusão em fluxo no estudo da solidificação de metais e ligas. Para avaliar o potencial dessas variáveis no nível de super-resfriamento, foi aplicada uma análise de planejamento fatorial de dois níveis. O planejamento fatorial de dois níveis é importante porque apesar de usarem um número pequeno de experimentos por fator, esses planejamentos podem indicar tendências e direções da pesquisa, quando uma maior exploração local é necessária, é possível aumentar esses experimentos para formar planejamentos compostos e a interpretação dos resultados é dada diretamente por aritmética elementar. O planejamento experimental foi aplicado na liga de composição eutética Sn-57% em peso de Bi, para posteriormente, depois de identificadas quais as variáveis mais significantes, aplicar os parâmetros ótimos no estudo de todas as composições.

Os níveis de cada variável foram codificados por sinais positivo e negativo. A escolha dos níveis das variáveis em estudo foi baseada nos seguintes dados da literatura:

a) Fluxos: foram utilizados dois tipos de fluxos: óleo Santovac 5 e um vidro à base de P_2O_5 -SnO-SnF₂. O óleo Santovac 5 é um Polifenil eter desenvolvido para fluidos originalmente produzidos como lubrificantes para veículos espaciais. Ele é diferente dos outros óleos pela sua excepcional baixa pressão de vapor, excepcional estabilidade térmica, estável quimicamente, não corrosivo e não tóxico. Possui viscosidade de 10^{-1} Kg.s/m² na temperatura ambiente, 10^{-3} Kg.s/m² à 100 °C e 10^{-4} Kg.s/m² à 150 °C. Sua temperatura de degradação é de 288 °C. Este óleo foi utilizado com sucesso como cobertura superficial (coating) em estudos da solidificação de ligas de baixa temperatura de fusão através da técnica de emulsificação [10] e como protetor contra oxidação no estudo da solidificação direcional de ligas do sistema Sn-Pb [11].

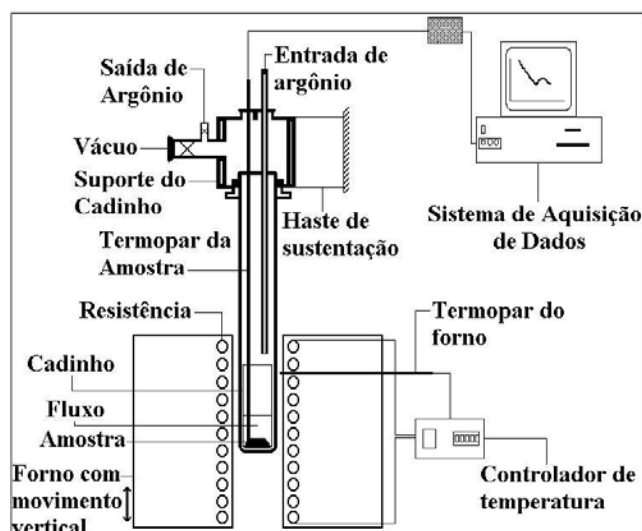


Figura 1. Diagrama esquemático do sistema experimental.

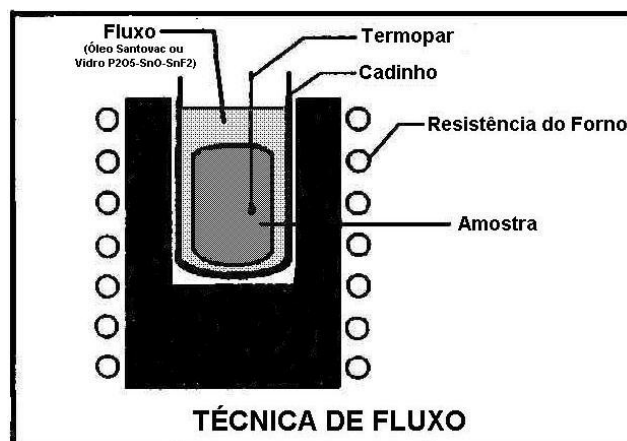


Figura 2. Detalhe da amostra junto com o fluxo dentro do cadinho.

O vidro com composição em %mol de 30% P_2O_5 20%SnO 50%SnF₂ tem uma temperatura de fusão de 74°C. Esse vidro foi escolhido porque sua temperatura de fusão é menor que a liga em estudo, condição essencial para um material ser usado como fluxo.

b) Taxa de Resfriamento: trabalhos em que a amostra foi resfriada à temperatura ambiente (ao ar), altos níveis de super-resfriamento, em média de 100 K para Ag-Cu eutético [12] e de Pd₄₀Ni₄₀Si₄P₁₆ [13] amorfo, foram obtidos. Outros trabalhos [14,15] também obtiveram resultados expressivos de super-resfriamento, e foram obtidos quando as amostras foram submetidas a um resfriamento em água. Diante disso, escolhemos resfriar a amostra ao ar e em água.

c) Número de Ciclos Fusão/Solidificação: segundo a literatura [16-18], a influência do número de ciclos é bastante variável, tendo sido reportados casos de não influência e de influência com número diferente de ciclos no nível de super-resfriamento. Nos casos em que se observou a influência do

número de ciclos, sua variação vai de 4 [18] até 18 ciclos [17]. Diante disso, escolhemos como níveis dessa variável 10 e 20 ciclos respectivamente, pois atende a faixa de número de que a literatura mostra onde houve melhoria no nível de super-resfriamento.

Como existem três variáveis envolvidas, cada uma com dois níveis (Tabela 1), o planejamento fatorial foi designado como um fatorial 2^3 . Um fatorial 2^3 requer 8 experimentos com diferentes combinações de variáveis no espaço de fator multidimensional.

Para verificar o efeito principal de cada variável, da interação entre duas variáveis, entre três variáveis e assim por diante, somar-se-á os valores de super-resfriamentos com os respectivos sinais de cada coluna e dividir-se-á por 8, que é o divisor de um planejamento fatorial 2^3 , e observa-se seus efeitos no nível de super-resfriamento.

Tabela 1. Variáveis do Planejamento Fatorial 2^3 e os dois níveis que foram testados utilizando a Técnica de Fluxo

VARIÁVEIS	NÍVEIS TESTADOS
a) Tipo de Fluxo	(-) Óleo Santovac 5 (+) Vidro P_2O_5 -SnO-SnF ₂
b) Taxa de Resfriamento	(-) Resfriamento ao ar (0,5 K/s) (+) Resfriamento em água (1,5 K/s)
c) Número de ciclos Fusão/Solidificação	(-) 10 (+) 20

3. Resultados e Discussão

A Tabela 2 mostra os super-resfriamentos observados nos ensaios, realizados em ordem aleatória e em duplicata. A matriz de planejamento mostrada na Tabela 2 lista os ensaios na chamada *ordem padrão*. Todas as colunas começam com o nível inferior (-) e depois os sinais vão se alternando. Um a um na primeira coluna, - + - +..., depois dois a dois, - - ++..., e finalmente quatro sinais negativos e quatro sinais positivos, na última coluna. De acordo com essa Tabela 2, para a realização do ensaio 1, por exemplo, utilizou-se as variáveis do processo (Tipo de fluxo, Taxa de resfriamento e Número de ciclos fusão/solidificação) em seus níveis inferiores, obtendo-se, nestas condições, um valor de super-resfriamento médio de 9,5. Da mesma forma, no ensaio 8, quando foram utilizados os níveis superiores das variáveis, obteve-se um valor de super-resfriamento médio de 19,5. A partir da matriz de planejamento da Tabela 2, podemos formar a Tabela de coeficientes de contraste, multiplicando um a um dos sinais das colunas apropriadas para obter as novas colunas de correspondente às interações. Além dos três efeitos principais das variáveis, Tipo de fluxo (TF), Taxa de resfriamento (TR) e Número de ciclos fusão/solidificação (NC), três interações de dois fatores, Tipo de Fluxo x Taxa de Resfriamento, Tipo de Fluxo x Número de Ciclos Fusão/Solidificação e Taxa de

Resfriamento x Número de Ciclos Fusão/Solidificação, e um efeito de interação entre os três fatores TF x TR x NC. O uso do planejamento fatorial e a análise estatística permitiram expressar o rendimento do processo, em níveis de super-resfriamento, como um modelo linear, podendo a resposta ser escrita como uma função das variáveis significativas. O modelo matemático linear de regressão, considerando somente os valores dos coeficientes estatisticamente significativos da Tabela 3 é mostrado na equação 1:

$$y(\Delta T) = 13,44 + 3,31TF + 1,56TR + 1,44TF*TR \quad (1)$$

Com esses resultados, utilizou-se o programa STATISTICA 7 para fazer a análise estatística destes dados. A Tabela 3 mostra os efeitos das variáveis e suas interações na análise estatística em um nível de confiança de 95% ($p = 0,05$) para a variável resposta, que foi o nível de super-resfriamento. Observa-se na Tabela 3 que o número de ciclos fusão/solidificação (c) não teve grande influência no nível de super-resfriamento. Enquanto o tipo de fluxo (TF) e a taxa de resfriamento (TR) (destacados em negrito) exerce grande influência nos resultados de super-resfriamentos, mas eles não podem ser analisados individualmente, pois interação entre eles (a*b) tem também uma significância em um nível de confiança de 95% e podem ser bem interpretados a partir da superfície de resposta da superfície de resposta da Figura 4. Observa-se na Figura 4 que para obter um nível de super-resfriamento máximo é necessário usar o vidro 30% P_2O_5 20%SnO 50%SnF₂ como fluxo e taxa de resfriamento de 1,5 K/s.

Os dados do planejamento fatorial da Tabela 1 também foram submetidos a uma análise de variância (ANOVA), análise de regressão e teste F. A partir dos dados da Tabela 4 verificou-se, que o modelo apresenta um coeficiente de determinação ($R^2 = 0,983$) muito satisfatório, uma regressão estatisticamente significativa pois o $F_{calculado} > F_{tabelado}$ ($229,2 > 3,49$) ao nível de 95% de confiança e o modelo também está bem ajustado, visto que o $F_{calculado} < F_{tabelado}$ ($1,45 < 3,84$).

Observa-se que existe uma diferença na sensibilidade do nível de super-resfriamento quando se muda a taxa de resfriamento para os dois tipos de fluxos. Com o fluxo Santovac 5, o efeito da taxa de resfriamento é de apenas 0,25 graus no valor do nível super-resfriamento, enquanto com o vidro fluoreto o efeito é bem maior de 6 graus no valor do nível super-resfriamento.

As análises dos níveis de super-resfriamento sugere que as amostras solidificadas usando o vidro fluoreto como fluxo e resfriadas em taxas de 1,5 K/s oferecem uma maior oportunidade de obter altos níveis de super-resfriamentos.

Uma explicação para esses fatos é que a nucleação heterogênea estará sempre presente em metais e ligas fundidas, fato atribuído a existência de diversas heterogeneidades que se tornam cada uma ativa em níveis específicos de super-resfriamento, dependendo de sua interação com o metal fundido. Isto é, existem diversos tipos de sítios potenciais para nucleação heterogênea presentes no metal ou liga fundida, cada qual com característica específica de ângulo de molhamento com o embrião e metal líquido.

Dependendo da quantidade de cada substrato, a sua ativação de resfriamento, maior será a probabilidade da ocorrência de maiores níveis de super-resfriamentos, comprovado com os resultados obtidos do planejamento experimental.

pode ser evitada se o resfriamento for rápido o suficiente para que o super-resfriamento crítico para estes substratos seja ultrapassado sem que o tempo necessário para ocorrência de nucleação possa ser iniciado. Assim, quanto maior for a taxa

Tabela 2. Matriz de Planejamento Fatorial 2³ para a Técnica de Fluxo com os respectivos resultados de super-resfriamento (ΔT)

Ensaio	Média	Tipo de Fluxo (TF)	Taxa de Resfriamento (TR)	Número de Ciclos (NC)	Super-resfriamento (ΔT) (y_i)		Média (\bar{y}_i)
1	+	-	-	-	9	10	9,5
2	+	+	-	-	13	14	13,5
3	+	-	+	-	10	10	10
4	+	+	+	-	20	20	20
5	+	-	-	+	10	11	10,5
6	+	+	-	+	14	14	14
7	+	-	+	+	11	10	10,5
8	+	+	+	+	19	20	19,5
Divisor	8	4	4	4	Média Total (\bar{y})		13,4

Tabela 3. Efeitos das variáveis e das interações calculados para o planejamento fatorial 2³

Efeitos	Estimativa \pm erro padrão
Média global	13,44 \pm 0,15
Efeitos principais	
Tipo de Fluxo (TF)	6,625 \pm 0,3 *
Taxa de Resfriamento (TR)	3,125 \pm 0,3 *
Número de Ciclos Fusão/Solidificação (NC)	0,375 \pm 0,3
Efeito de interação de dois fatores	
Tipo de Fluxo x Taxa de Resfriamento	2,3 \square 0,3 *
Tipo de Fluxo x Número de Ciclos Fusão/Solidificação	-0,125 \pm 0,3
Taxa de Resfriamento x Número de Ciclos Fusão/Solidificação	-0,125 \pm 0,3
Efeito de interação de três fatores	
TF x TR x NC	-0,125 \pm 0,3

*Valores significativos (95% de confiança)

Tabela 4. Análise de variância (ANOVA) para os valores de super-resfriamento térmico.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados (S.Q)	Nº de Graus de Liberdade	Quadrados Médios (Q.M)	Teste F
Regressão	$\sum(\bar{y}_i - \bar{y})^2$ 247,6	(p - 1) 3	S.Q/(p - 1) 82,5	Q.M/Q.M _{Resíduos} 229,2
Resíduos	$\sum(y - \bar{y}_i)^2$ 4,3	(n - p) 12	S.Q/(n - p) 0,36	-
Falta de ajuste	$\sum(y_i - \bar{y}_i)^2$ 1,8	(m - p) 4	S.Q/(m - p) 0,45	Q.M/Q.M _{Erro puro} 1,45
Erro puro	$\sum(y - \bar{y})^2$ 2,5	(n - m) 8	S.Q/(n - m) 0,31	-
Total	$\sum y^2 - n(\bar{y})^2$ 251,9	(n - 1) 15		$R^2 = 0,983$

Da tabela de distribuição F com 95% de intervalo de confiança temos: $F_{3,12; 0,05} = 3,49$ e $F_{4,8; 0,05} = 3,84$

Onde: p é o número de coeficientes do modelo, n é o número de experimentos, m é o número de experimentos únicos e $R^2 = S.Q_{Total} - S.Q_{Resíduos}/S.Q_{Total}$

No caso do fluxo, como já vimos anteriormente, ele tem que possuir algumas características necessárias para o seu bom desempenho, onde uma alta viscosidade na temperatura de aquecimento é uma delas. Desses resultados, podemos concluir que o vidro $P_2O_5-SnO-SnF_2$ (Fluxo B) levou à melhores resultados de super-resfriamento do que o óleo Santovac 5 (fluxo A), porque ele foi mais eficiente em proteger as amostras da parede do cadinho, pois a sua viscosidade é mais alta do que a do óleo na temperatura de aquecimento a que foram submetidas as amostras.

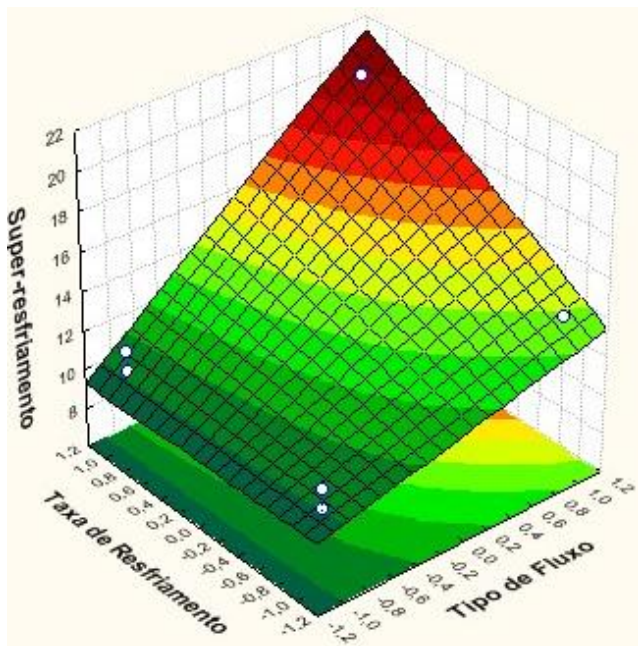


Figura 3. Superfície de resposta da interação entre as variáveis tipo de fluxo e taxa de resfriamento

Esses estudos demonstraram que pela variação das condições de processamento, mudanças substanciais no nível de super-resfriamento podem ser observadas.

Finalmente a melhor condição indicada pelo planejamento experimental, qual seja, com o fluxo de vidro fluoreto e taxa de resfriamento de 1,5 K/s (resfriamento em água) é a melhor condição para se obter maiores níveis de super-resfriamento na liga eutética Sn-57wt%Bi utilizando a técnica de fluxo

4. Conclusões

A partir dos resultados obtidos neste trabalho chegamos às seguintes conclusões:

- Com base nas técnicas de planejamento fatorial 2^3 e na análise de variância (ANOVA) foi possível otimizar as variáveis que influenciam na técnica de fusão em fluxo para maximizar o nível de super-resfriamento;
- O modelo apresentou um coeficiente de determinação (R^2) muito satisfatório, uma regressão estatisticamente

significativa ao nível de 95% de confiança e um modelo bem ajustado;

- O uso do vidro fluoreto como fluxo e utilização de taxas mais altas de resfriamento foi a condição ideal para obtenção de maiores níveis de super-resfriamento térmico.

Referências

- Valcárcel, M., A modern definition of analytical chemistry, Trends Anal. Chem. v. 16, p. 124-131, 1997.
- Beebe, K. R., Kowalski, B. R., An Introduction to Multivariate Calibration and Analysis Anal. Chem. v. 59, p. 1007A-1017A, 1987.
- Box, G. E. P., Hunter, W. G., Hunter, J. S., Statistics for experiments. An introduction to design, data analysis and model building, Wiley: New York, 1978.
- Barros Neto, B., Scarminio, I. S., Bruns, R. E., Planejamento e Otimização de Experimentos, Editora da Unicamp: Campinas, 1996.
- Benzo, Z., Montero, T., Quintal, M., Sierraalta, A., Ruetter, F., J. Atomization of vanadium in a graphite furnace: experimental and theoretical modelling of surface interactions, Anal. At. Spectrom., 11, 445, 1996.
- Chen, Y.Z., Liu, F., Yang, G. C, Liu, N., Yang, C. L., Zhou, Y.H., Discussion on nucleation mechanism of undercooled $Ni_{80,3}B_{19,7}$ melts, Journal of Alloys and Compounds, v. 439, 166–170, 2007.
- Lu, S. Y., Li, J. F., Zhou, Y.H., Materials Science and Engineering A, Solidification structure of undercooled $Ni_{54,6}Pd_{45,4}$ alloy, v. 460–461, p. 63–68, 2007.
- Kelton, K. F., Crystal Nucleation in Liquids and Glasses, Solid State Physics, vol. 45, p.75-178, 1991.
- Kui, H. W. , Greer, A. L., Turnbull, D. Formation of bulk metallic glass by fluxing, Appl. Phys. Lett., v. 45, 1984.
- Muller, B. A. - PhD Thesis, University of Wisconsin, Madison, 1986.
- Groh III, H. C., First International Conference on Transport Phenomena in Processing, p. 209, 1992.
- Zhao, S, Li, J., Liu, L, Zhou, Y., J Solidification of undercooled Ag-Cu eutectic alloy with the sb addition, of Alloys and Compounds, v. 478, p. 252–256, 2009.
- Chen, N., Gu, L., Xie, G. Q., Louzguine-Luzgin, D. V., Yavari, A. R., Vaughan, G., Imhoff, S. D., Perepezko, J. H, Abe, T & Inoue, A., Flux-induced structural modification and phase transformations in a $Pd_{40}Ni_{40}Si_{40}P_{16}$ bulk-glassy alloy, Acta Materialia, v. 58, p. 5886–5897, 2010.
- Bingbo, W., Gencang, Y., Zhou, Y. Liquid Structure of undercooled $Cu_{70}Ni_{30}$ alloy, Acta Metall., v. 39, p. 1249, 1991.
- Mueller, B. A., Perepezko, J. H., Metall. Trans. A, vol. 18A, p. 1143 1987.
- Suzuki, M., Piccone, T. J., Flemings, M. C. Measurements of rapid solidification rate in highly undercooled melts with a video system, Metall. Trans.

A, vol. 22A, p. 2825, 1991.

C.Proc. of Conference on Solidification, 1987.

- [17] Zhao, S, Li, J., Liu, L., Zhou, Y., Eutectic growth from cellular to dendritic form in the undercooled Ag–Cu eutectic alloy melt, *Journal of Crystal Growth*, v. 311, p. 1387–1391, 2009.
- [18] Picone, T. J., Wu, Y., Shiohara, Y., Flemings, M.