

# ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL DE NOVAS LIGAS PARA CONFORMAÇÃO NO ESTADO SEMI-SÓLIDO<sup>1</sup>

*Tiago de Figueiredo Leão Oliveira<sup>2</sup>*

*José Roberto de Oliveira<sup>3</sup>*

*Ramiro da Conceição do Nascimento Junior<sup>3</sup>*

*André Itman Filho<sup>3</sup>*

*Estéfano Aparecido Vieira<sup>3</sup>*

## **Resumo**

O processamento de ligas metálicas no estado semi-sólido (ESS) ou tixoconformação é uma tecnologia que viabiliza a fabricação de peças automobilísticas com melhores propriedades mecânicas. O desenvolvimento de novas ligas utilizando ligas recicladas é uma alternativa que pode trazer um alto retorno econômico. Sob o ponto de vista amplo, este trabalho visa criar uma nova liga para processamento no ESS a partir da mistura das ligas 3004 e 5182 oriundas dos processos de reciclagem de latas de alumínio. A partir de uma liga reciclada base adicionou-se Si comercialmente puro objetivando aumentar a faixa de temperatura no ESS. As novas ligas foram caracterizadas por análise térmica diferencial (ATD). Os estudos mostram que é possível usar estas ligas para conformação no ESS.

**Palavras-chave:** Al-Si; Tixoconformação; Semi-sólido; Reciclagem.

## **DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS OF NEW ALLOYS FOR FORMING IN THE SEMI-SOLID STATE**

### **Abstract**

Processing of metallic alloy in semisolid state (SS) or tixofforming is a technology to manufacture automobile parts with better mechanical properties. The development of new alloys using recycled scraps is an alternative way that can carry good economic return. From a broad, this work aims creates a new alloy to semisolid processing from mixtures of 3004 and 5082 alloys. These alloys come from recycled aluminum cans. In a recycled melted alloy was added Si commercially pure and the objective was increases semisolid temperature range. The new alloys were characterized by differential thermal analysis (DTA). Results showed that is possible use of these alloys to semisolid conformation.

**Key words:** Aluminum can; Silicon; Semisolid; Tixofforming.

<sup>1</sup> *Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

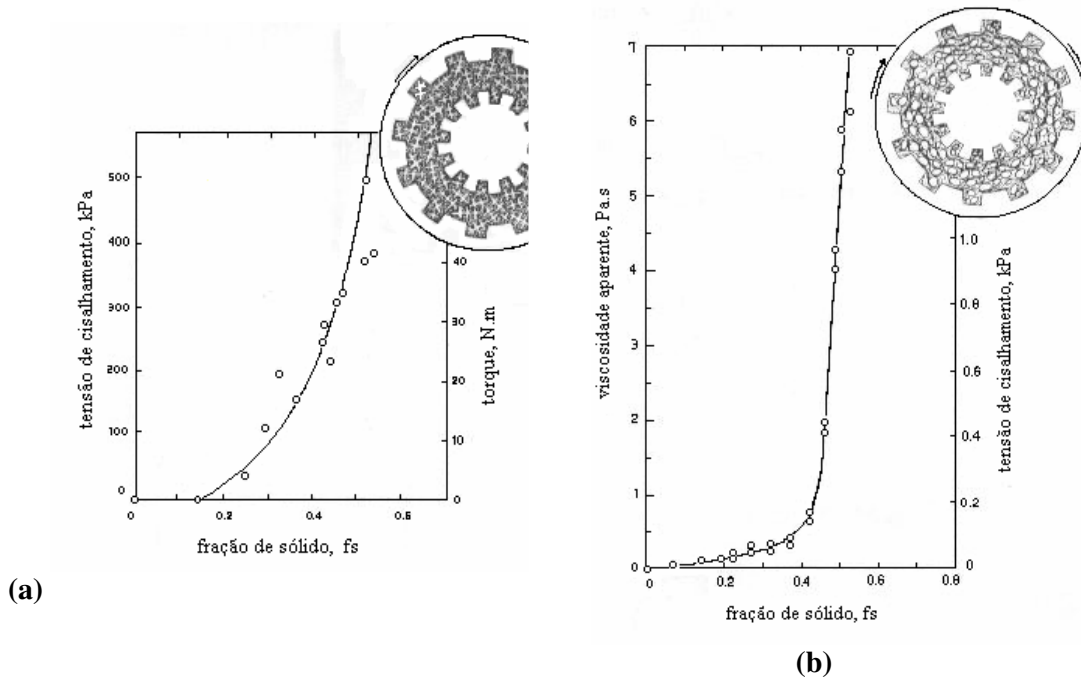
<sup>2</sup> *Tecnólogo em Metalurgia e Materiais – CEFET – ES.*

<sup>3</sup> *Doutor em Metalurgia e Materiais – CEFET – ES.*

<sup>4</sup> *Doutor em Metalurgia e Materiais – CEFET – ES. estefanovieira@cefetes.br*

# 1 INTRODUÇÃO

Já é bem conhecido que os primeiros estudos relacionados com o comportamento dinâmico de ligas metálicas no estado semi-sólido (ESS) começaram a ser realizados no MIT no início da década de 70 por Flemings e colaboradores.<sup>(1-3)</sup> As melhorias ficaram logo evidentes nas modificações microestruturais causadas pela agitação mecânica imposta durante a solidificação. Os primeiros estudos são creditados a Spencer<sup>(4)</sup> que medindo a viscosidade de ligas Sn-15Pb no ESS mostrou resultados surpreendentes, pois, as tensões de cisalhamento foram significativamente inferiores para ligas com estrutura globular, apenas 0,2 kPa contra 200 kPa para o caso dendrítico. Na Figura 1 são reproduzidos os resultados para os dois experimentos. No primeiro experimento foi utilizada uma baixa taxa de cisalhamento ( $0,16 \text{ s}^{-1}$ ), e no segundo, a medida foi feita sob resfriamento contínuo e fixou-se uma alta taxa de cisalhamento ( $200 \text{ s}^{-1}$ ), que promoveu a quebra da estrutura dendrítica que ia se formando e posterior esferoidização da mesma.



**Figura 1.** Evolução da viscosidade em função da fração de sólido para liga Sn-15Pb. (a) Estrutura dendrítica e taxa de cisalhamento de  $0,16 \text{ s}^{-1}$ . (b) Estrutura globular e taxa de cisalhamento de  $200 \text{ s}^{-1}$ .<sup>(4)</sup>

Após esses resultados surgiu a hipótese de que a conformação no ESS utilizando estrutura globular poderia trazer melhorias sob o ponto de vista dos esforços necessários à fabricação de peças. Trabalhos posteriores demonstraram que produtos tixoconformados exibem propriedades mecânicas superiores aos produtos fundidos ou injetados sob pressão,<sup>(5-8)</sup> e isto se verifica especialmente para o caso da liga A356, que atualmente é a mais utilizada para fabricação de peças tixoconformadas para a indústria automobilística. Em alguns casos as propriedades são muito próximas às dos produtos forjados.<sup>(9)</sup> Neste contexto algumas das vantagens que consolidaram a tixoconformação (ou reofundição) são:

- alta produtividade superando a da fundição por injeção (*die casting*);
- aumento da vida útil das matrizes, pois os processos no ESS tem lugar em temperaturas mais baixas do que as convencionais;
- maior rendimento energético devido a menores temperaturas de conformação;
- fabricação de peças mais integras; peças tixoconformadas possuem estrutura uniforme, contém menos porosidade e exibem menor contração durante a solidificação. Sendo assim podem ser submetidas a tratamentos térmicos (T5 e T6) e soldagem;
- fabricação de peças com seção fina: devido às altas pressões utilizadas neste processo é possível produzir peças complexas (*near net shape*); e
- as propriedades mecânicas e o acabamento final são excelentes, inferiores somente ao forjamento.

Contudo, a fabricação de peças via tixoconformação também apresenta algumas desvantagens que são:

- alto custo do material de partida;
- altos custos de investimento para os equipamentos de processo;
- em alguns casos tem-se difícil controle da microestrutura porque esta é muito sensível à temperatura; sendo assim é necessário rigoroso controle da mesma durante o processamento. A microestrutura afeta diretamente a viscosidade da pasta no ESS e muda bastante as condições de fluxo; e
- grande possibilidade de aparecimento de inclusões devido à formação de óxidos.

Além das vantagens já citadas, peças tixoconformadas em ligas de Al apresentam excelente resistência à fadiga e por isso os produtos despertaram a atenção da indústria automobilística.

Os processos de conformação no ESS iniciam com a operação denominada *condicionamento microestrutural*, que objetiva formar uma matéria prima com microestrutura composta por finos grãos, equiaxiais, e bem isolados um do outro, que proporciona melhores condições de fluxo nos moldes.<sup>(10)</sup> Os principais modos de condicionamento são: (i) TTM: baseia-se na refusão, homogenização, deformação plástica e aquecimento da liga até a temperatura de coexistência das fases sólida e líquida; (ii) MHD: resfriamento da liga líquida, sob agitação eletromagnética. Desta forma impede-se a formação de dendritas, favorecendo a formação de uma estrutura semi-globularizada, que será refundida parcialmente quando da thixofundição; (iii) Vazamento em baixa temperatura –VBT: a liga é vazada entre 5 e 10°C acima da temperatura *liquidus*, com taxa de resfriamento controlada. Pequenas dendritas em forma de “rosetas” evoluem para uma estrutura globular, de modo semelhante ao processo MHD. (iv) processos baseados em vazamento em baixa temperatura denominados “nova reofundição” (new reocasting; cooling slope e low superheat casting) (VBT). Estes processos são bem conhecidos na literatura.<sup>(11,12)</sup>

Conforme já dito, a liga A356 é a mais utilizada nos processos de conformação no ESS. Por ser uma liga oriunda de matérias primas de alta pureza o custo é relativamente elevado. No presente trabalho partindo-se de uma liga resultante da fusão de latas de alumínio adicionou-se o Si com o objetivo de viabilizar o desenvolvimento de uma nova liga para conformação no ESS logo, custo reduzido. O foco principal foi determinar as composições onde existam faixas de temperaturas de campo semi-sólido de no mínimo 40°C.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Materiais

Liga oriunda de sucatas de latas de alumínio que foram fundidas em um forno de resistência usando um cadinho de grafite. Para facilitar a liberação do alumínio líquido foi adicionado um fluxo salino equimolar composto por NaCl e KCl. A composição química (%-peso) da liga obtida esta na Tabela 1 e foi estimada em função da composição nominal das ligas 5182 cerca de 25% do peso de uma lata e 3004 com aproximadamente 75%.

**Tabela 1.** Composição química da sucata (% em peso) estimada

LIGA	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Res. máx.	
3004	0.30	0.70	0.25	1.25	1.05	-	0.25	-	0.05	0.15
5182	0.20	0.35	0.15	0.35	4.5	0.10	0.25	0.10	0.05	0.15
Mistura	0.28	0.61	0.23	1.03	1.91	0.03	0.25	0.03	0.05	0.15

### 2.1 Elaboração das Novas Ligas

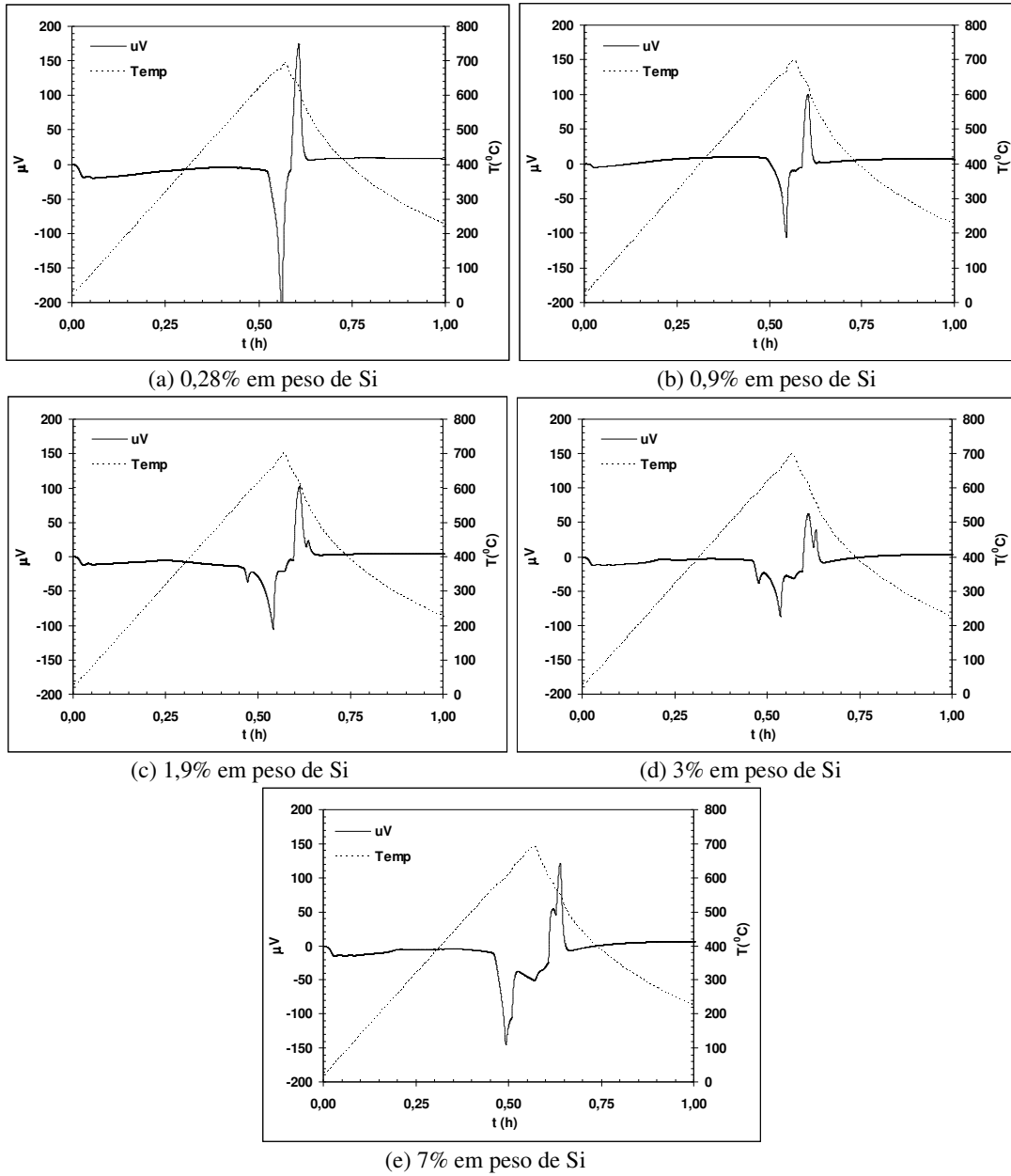
Para criar as novas ligas partiu-se da liga inicial obtida através da fusão das latas, contendo cerca de 0,28% de Si e fez-se adições de Si comercialmente puro criando uma nova liga com 7% de Si. A partir destas duas ligas iniciais foram criadas outras três ligas contendo 0,90%, 1,90% e 3% de Si. No total obteve-se 5 ligas diferentes.

### 2.2 Caracterização por Análise Térmica Diferencial (ATD)

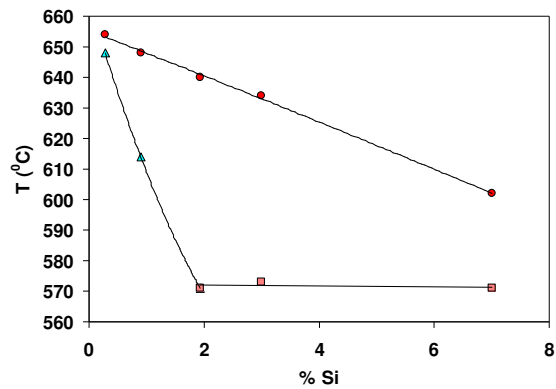
Objetivando determinar a faixa de temperatura de campo no estado semi-sólido, amostras das novas ligas foram levadas para análise térmica diferencial em um equipamento da marca shimadzu DTA-50. As amostras foram aquecidas a uma taxa de 20<sup>o</sup>C/min até uma temperatura de 700<sup>o</sup>C e depois resfriadas naturalmente mantendo-se a aquisição dos dados. Os testes permitiram determinar as temperaturas de início e fim de fusão para todas as ligas. Os dados foram usados para a construção do diagrama de fases das novas ligas em função da composição de Si.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 apresenta os resultados obtidos no módulo de análise térmica. Podemos verificar que a liga oriunda da fusão da sucata resulta em uma faixa de temperatura de campo semi-sólido (Figura 2a). A medida que vai-se aumentando a concentração de Si para 0,9%, 1,9%, 3% e 7% tem-se mudanças gradativas da linha *liquidus* e *solidus* para as novas ligas (Figura 2b-2e). Os resultados foram todos sumarizadas na Figura 3 onde podemos observar o diagrama de fases pseudo-binário para as novas ligas. Podemos verificar que uma liga com aproximadamente 5,5% de Si poderia ter um campo semi-sólido variando de 570<sup>o</sup>C até 615<sup>o</sup>C, semelhante a já consolidada liga A356. Estes resultados mostram que existe uma faixa de composição e temperatura relativamente amplas para se trabalhar com uma nova liga no ESS.



**Figura 2.** Curvas de análise térmica para ligas de Al-Si.



**Figura 3.** Diagrama de fase obtido para as novas ligas Al-Si.

### 3.1 Determinação da fração de sólido

Nos processos industriais, geralmente a solidificação ocorre sob condições fora do equilíbrio termodinâmico. Contudo, para o modelamento do processo de solidificação assume-se equilíbrio local na interface sólido-líquido. Na interface, as concentrações de soluto no sólido  $c_s^i$  e no líquido  $c_l^i$  são dadas pelas linhas *solidus* e *liquidus* do diagrama de equilíbrio. As concentrações de equilíbrio interface relacionam-se através do coeficiente de partição  $\beta$ :

$$\beta = \frac{c_s^i}{c_l^i} \quad (1)$$

Assumindo que a difusão de soluto no líquido não seja o fator limitante, três aproximações podem ser usadas para calcular a fração de sólido na linha de coexistência das duas fases:

(i) completa difusão na fase sólida: não existe gradiente de soluto nesta fase como mostra a Figura 4a (solidificação sob equilíbrio – regra da alavanca).

$$f_s = \frac{1}{1-\beta} \left( \frac{c_l - c_0}{c_l} \right) = \frac{1}{1-\beta} \left( \frac{T_L - T}{T_F - T} \right) \quad (2)$$

$c_0$  é a concentração de soluto na liga,  $T$  é a temperatura de interesse;  $f_s$ ,  $T_F$  e  $T_L$  são a fração sólida, as temperaturas de fusão do solvente e a temperatura da linha *liquidus* da liga, respectivamente.

(ii) sem difusão na fase sólida: o resfriamento é rápido e a difusão não é suficiente para eliminar o gradiente de soluto na fase sólida. Neste caso considera-se que existe um gradiente de concentração de soluto na fase sólida como mostrado na Figura 4b. Com essa aproximação foi deduzida a equação de Scheil:

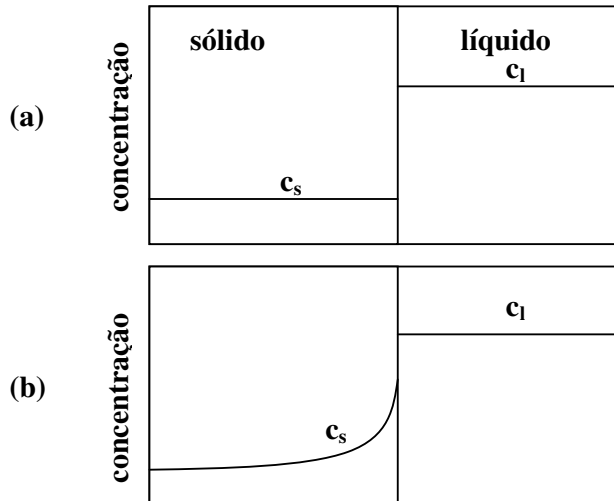
$$f_s = 1 - \left( \frac{c_l}{c_0} \right)^{\frac{1}{\beta-1}} = 1 - \left( \frac{T_F - T}{T_F - T_L} \right)^{\frac{1}{\beta-1}} \quad (3)$$

(iii) limitada difusão na fase sólida. Considera-se um parâmetro  $\alpha$  e assume-se que a taxa de solidificação seja parabólica (equação de Brody e Flemings)

$$f_s = \frac{1}{1-2\alpha\beta} \left[ 1 - \left( \frac{T_F - T}{T_F - T_L} \right)^{\left( \frac{1-2\alpha\beta}{K-1} \right)} \right] \quad (4)$$

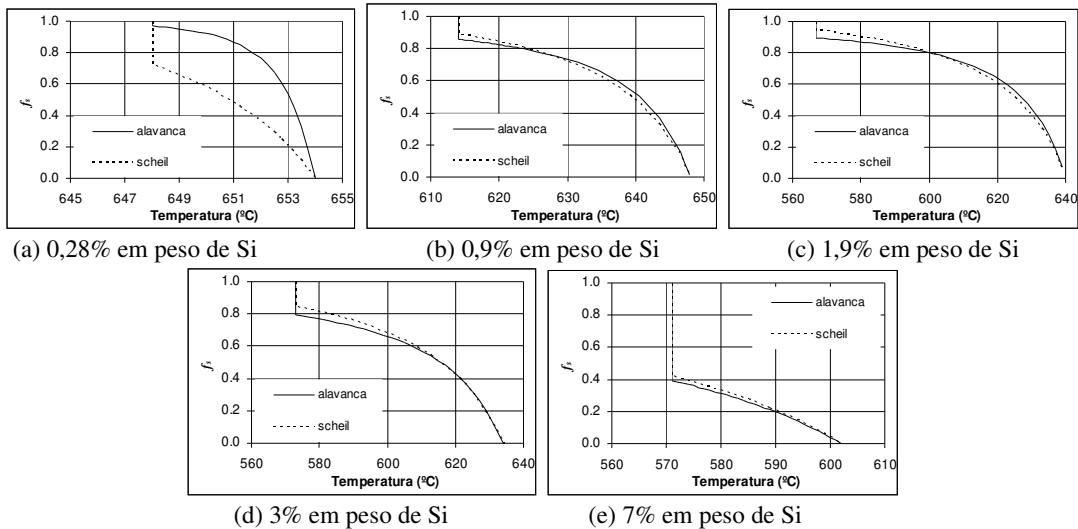
$$\alpha = \frac{D_s t_s}{d_p^2} \quad (5)$$

$D_s$  é o coeficiente de difusão do Si no sólido,  $t_s$  é o tempo de solidificação local e  $d_p$  o espaçamento das dendritas primárias ou o diâmetro médio de grão.



**Figura 4.** Concentração de soluto nas fases sólida e líquida. (a) condição de equilíbrio; (b) condição descrita pela equação de Scheil.

Não é necessário frisar que para lidar com ligas no ESS, o conhecimento da fração sólida ( $f_s$ ) é muito importante. Normalmente utiliza-se a equação de Scheil, e praticamente todos os pesquisadores concordam nessa escolha. No presente caso trata-se de uma liga contendo vários elementos, mas através das medidas realizadas é possível estabelecer um valor de  $f_s$ .



(a) 0,28% em peso de Si (b) 0,9% em peso de Si (c) 1,9% em peso de Si  
 (d) 3% em peso de Si (e) 7% em peso de Si  
**Figura 5.** Fração de sólido.

Os cálculos da fração sólida em função da temperatura foram feitos usando a equação de Scheil e a regra da alavanca (equações 2 e 3). Os resultados estão na Figura 5 e constata-se que existe diferença para a liga contendo 0,28% de Si e para as demais estas diferenças não são significativas. Para o caso da liga com menor concentração de Si, ou seja, aquela oriunda da sucata de latas sem adições, as frações de sólido final poderá ser sensivelmente afetada pela velocidade de resfriamento. Vale lembrar que para as ligas com 0,28% e também 7% de Si, estas não são muito interessantes para conformação no ESS diante da restrita faixa de temperatura com coexistência de líquido e sólido.

## 4 CONCLUSÃO

O presente trabalho teve por objetivo desenvolver novas ligas para conformação no ESS a partir de sucatas de latas de alumínio, trazendo uma nova opção de fabricação. Os resultados são promissores e mostram que é possível desenvolver estas ligas adicionando-se Si. Contudo, o estudo do comportamento de ligas metálicas no ESS não se restringe somente a este parâmetro, existe ainda a necessidade de avaliar os aspectos reológicos, evolução microestrutural, tecnologia de fabricação e propriedades mecânicas. Neste último, deve-se fazer o estudo das propriedades mecânicas dos produtos acabados: resistência, tenacidade e comportamento sob esforços cíclicos.

---

## REFERÊNCIAS

- 1 FLEMINGS, M. C.: Behaviour of metal alloys in the semisolid state, *Metallurgical Transactions*, 22A, (1991), p. 957– 981.
- 2 FAN, Z.: Semisolid metal processing, *International Materials Reviews*, v 47 n. 2, (2002), 49-85.
- 3 ATKINSON, H. V.: Modelling the semisolid processing of metallic alloys. *Progress in Materials Science*, in press.
- 4 SPENCER, D. B.; MEHRABIAN, R.; FLEMINGS, M. C.: Rheological behavior of Sn-15 pct Pb in the crystallization range, *Metallurgical Transactions*, 3, (1972), 1925-1932.
- 5 ATKINSON, H.V.; KAPRANOS, P.; KIRKWOOD, D.H.: *Alloy development for thixoforming*. 6<sup>th</sup> Int. Conf. on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites, Turin, Italy, (1998), 443-450.
- 6 BIERI, B.; UGGOWITZER, P.J.; SPEIDEL, M.O.; INWINKELRIED, T.; LAGEMANN, JL; GABATHULER, J.P.: *Influence of process parameters on the microstructure and the mechanical properties of thixoformed plates.: Thixoforming of AlSi7Mg microstructure and properties*. 5<sup>th</sup> Int. Conf. on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites, Colorado, USA, (1998), 531-538.
- 7 CHIARMETTA, G.: Thixoforming of automobile components. 4<sup>th</sup> Int. Conf. on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites, Sheffield, England, (1996), 204-207.
- 8 STUCKY M.; RICHARD, M.; SALVO, L.; SUÉRY, M.: *Influence of electromagnetic stirring, partial remelting and thixoforming on mechanical properties of A356 alloys*. 5<sup>th</sup> Int. Conf. on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites, Colorado, USA, (1998), 513-520.
- 9 KIRKWOOD, D. H.: Semisolid metal processing, *International Materials Review*, 39, (1994), 173-189.
- 10 FERRANTE, M.; DE FREITAS, E.R.: Rheology and microstructural development of an Al-4Cu alloy in the semi-solid state. *Materials Science Engineering*, A271, (1999), 172-180.
- 11 VIEIRA, E. A. ; KLIAUGA, A. M. ; FERRANTE, M.: *Avaliação de microestruturas de ligas de alumínio no estado semi-sólido utilizando microscopia ótica e EBSD*. In: 62<sup>o</sup> Congresso anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais - ABM, Vitória – ES, Brasil, (2007).
- 12 VIEIRA, E. A. ; FERRANTE, M. . Prediction of rheological behaviour and segregation susceptibility of semi-solid aluminium silicon alloys by a simple back extrusion test. *Acta Materialia (Oxford)*, v. 53 n. 20, (2005), 5379-5386.