



ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL PARA O DESENVOLVIMENTO DE UMA NOVA LIGA Al-Cu PARA CONFORMAÇÃO NO ESTADO SEMI-SÓLIDO¹

Gianni Ferreira Alves²
Vinicius Andreatta³
José Roberto de Oliveira⁴
Estéfano Aparecido Vieira⁴

Resumo

O processo de tixoconformação consiste na conformação de uma liga metálica no estado semi-sólido (ESS). O desenvolvimento desta técnica aconteceu no início dos anos 70 no MIT e ganhou espaço principalmente no mercado de peças automobilísticas por ser um processo inovador e produzir peças com melhores propriedades mecânicas. O objetivo deste trabalho foi criar uma nova liga de alumínio-cobre para processamento no ESS a partir de uma liga reciclada. A esta liga proveniente de sucata de latas, cobre comercialmente puro foi adicionado em diferentes concentrações. As novas ligas foram caracterizadas por análise térmica diferencial (ATD). Para estudar a evolução microestrutural as mesmas foram aquecidas até o campo semi-sólido com f_s igual a 0,5 e resfriadas de modo lento no forno. As microestruturas foram registradas por microscopia ótica. Os estudos possibilitaram a construção de um novo diagrama de equilíbrio o qual foi comparado com o diagrama binário Al-Cu. Os resultados sugerem que as composições entre 3,5% e 5% de Cu seriam as mais adequadas para o processo de tixoconformação.

Palavras-chave: Semi-sólido; Ligas de alumínio; Tixoconformação.

DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS FOR THE DEVELOPMENT OF A NEW Al-Cu ALLOY FOR FORMING IN THE SEMISOLID STATE

Abstract

Thixoforming is a process where alloy is conformed in the semi-solid state (ESS). The development of this technique occurred in the early of 70's at MIT and took place mainly in the automotive parts market. Thixoforming besides being an innovative process that produces parts with better mechanical properties. The objective of this work was to create from a recycled alloy a new one with Cu to be used in a semi-solid process. In an alloy made of melted cans commercially pure Cu was added in different concentrations. The new alloys were characterized by differential thermal analysis (DTA). To study the microstructural evolution samples were heated until to the semi-solid field with f_s equal to 0.5 and cooled slowly in the furnace. The microstructures were recorded by optical microscopy. This work allowed constructing the equilibrium phase diagram for the new alloys and it was compared with the binary Al-Cu phase diagram. The results suggest that the compositions between 3.5% and 5% of Cu would be more appropriate to the thixoforming process.

Key words: Semisolid; Aluminium alloys; Thixoforming.

¹ Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Tecnóloga e Mestranda em Engenharia Metalúrgica e de Materiais - IFES

³ Estudante de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – IFES.

⁴ Doutor em Metalurgia e Materiais – IFES



1 INTRODUÇÃO

A Tixoconformação ou a conformação de ligas metálicas no estado semi-sólido é uma técnica que vem ganhando espaço no mercado como alternativa aos processos convencionais de fundição sob pressão e forjamento, viabilizando a fabricação de peças automobilísticas com melhores propriedades mecânicas. Os primeiros estudos nesse sentido começaram no MIT por Flemings e colaboradores na década de 1970,⁽¹⁻³⁾ e com isso ficaram claras as modificações estruturais consequentes da agitação mecânica atribuída durante a solidificação. Após estes resultados surgiu a idéia de conformar ligas no ESS utilizando a estrutura globular e melhorias no que diz respeito aos esforços necessários à confecção das peças foram obtidas. Trabalhos posteriores mostraram que os produtos tixoconformados apresentam propriedades mecânicas superiores a aquelas correspondentes aos produtos fundidos ou injetados sob pressão.⁽⁴⁻⁷⁾

A implementação da tixoconformação como uma técnica viável, foi seguida de algumas vantagens como a alta produtividade, superando até a da fundição por injeção; aumento da vida útil das matrizes, visto que o processamento no estado semi-sólido submete as ligas a temperaturas mais baixas, se comparadas com os métodos convencionais, o que diminui o desgaste do molde; maior rendimento energético devido a menores temperaturas de conformação; fabricação de peças mais íntegras: as peças tixoconformadas apresentam menos defeitos podendo assim ser submetidas a tratamentos térmicos e soldagem; fabricação de peças com seção fina, isso se deve as altas pressões utilizadas neste processo, o que permite também a confecção de peças mais complexas (*near net shape*); e as propriedades mecânicas e o acabamento final são excelentes, perdendo somente para o forjamento. Além destas vantagens, as peças tixoconformadas em ligas de Al apresentam excelente resistência à fadiga, sendo esse o principal motivo do interesse das indústrias automobilísticas.

Entretanto, o método também apresenta algumas desvantagens, como o alto custo do material de partida; os equipamentos de processo são caros, e também demandam alto custo; em alguns casos o controle da microestrutura é dificultado, pois ela é muito sensível à temperatura, exigindo assim um rigoroso controle da mesma durante o processamento; e pode apresentar também inclusões, devido a formação de óxidos.

Existem diversas maneiras de se obter microestrutura não-dendrítica, a estas diversas maneiras dá-se o nome de condicionamento microestrutural, que tem como objetivo formar uma matéria prima com microestrutura composta por finos grãos equiaxiais e bem isolados uns dos outros e que proporciona melhores condições de fluxo nos moldes. Os principais modos de condicionamento são: (i) TTM: trata-se da refusão, homogeneização, 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 longas, favorecendo a formação de uma estrutura semi-globularizada, que será refundida parcialmente quando da thixofundição; (iii) VBT – Vazamento em baixa temperatura: a liga é vazada entre 5°C e 10°C acima da temperatura *líquidus*, com taxa de resfriamento controlada. Pequenas dendritas em forma de “rosetas” evoluem para uma estrutura globular, de modo semelhante ao processo MHD.^(8,9)

O objetivo deste trabalho é desenvolver uma nova liga de Al-Cu a partir de alumínio reciclado de latas, tendo em vista o alto custo demandado para a produção da mesma liga a partir de alumínio comercial puro com aproximadamente 99,7% de

pureza. Para este estudo foi construído um diagrama de fases. Varias ligas foram criadas partindo-se da fusão de latas de alumínio e Cu foi adicionado com o objetivo de viabilizar o processamento no ESS, logo com custo reduzido.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

O material de estudo são ligas oriundas de processos de reciclagem de latas de alumínio que foram fundidas em um forno de resistência utilizando um cadinho de grafite. A esta liga reciclada, foi adicionado Cu comercialmente puro visando assim conseguir um bom intervalo de temperatura onde exista o ESS. A Tabela 1 apresenta a provável composição química da liga fundida.

Tabela 1: Composição química da sucata (%em peso estimada)⁽¹⁰⁾

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

2.2 Elaboração das Novas Ligas

Para criar as novas ligas partiu-se da liga principal obtida através da fusão das latas, contendo cerca de 0,23% de Cu conforme mostra a Tabela 1. Adições de Cu permitiu a criação de outras ligas contendo 0,4%, 0,5%, 1%, 2%, 4%, 6%, 8%. 10%. Obtendo-se no total 9 ligas diferentes.

2.3 Caracterização por Análise Térmica Diferencial (DTA)

Para construir o diagrama de fases da nova liga e determinar as faixas de temperaturas no ESS, as amostras foram submetidas a análise térmica diferencial. O equipamento utilizado foi um DTA-50 da marca Shimadzu. A taxa de aquecimento foi de 20°C/min até uma temperatura de 700°C e depois resfriadas lentamente no próprio equipamento. Os experimentos permitiram determinar as temperaturas de início e fim de fusão de todas as ligas. Os dados obtidos foram usados para a construção do diagrama de fases das novas ligas em função das composições de Cu.

Após a construção do diagrama de fases, chegou-se a conclusão que uma liga contendo 4% de Cu poderia atender os objetivos deste trabalho. Esta liga foi fundida e usando o ATD estudou-se a evolução microestrutural no ESS da liga não condicionada por intervalos de tempo de 1 min, 3 min, 5 min, 15 min, 30 min e 60 min. As microestruturas brutas de fusão e no ESS foram todas registradas.

2.4 Caracterização Microestrutural

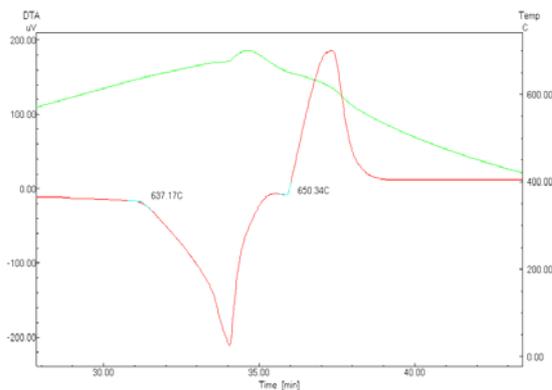
A caracterização foi feita com o auxílio do microscópio Metallux 3 da marca Leitz. As amostras foram lixadas sequencialmente com lixas de granulação entre 120 e 1000. O polimento se deu com o uso de óxido de cromo e líquido DP azul por 10 minutos e em seguida com sílica coloidal por 5 minutos. O ataque foi feito com HF 0,5% por 15 segundos. As micrografias foram registradas e salvas em computador.



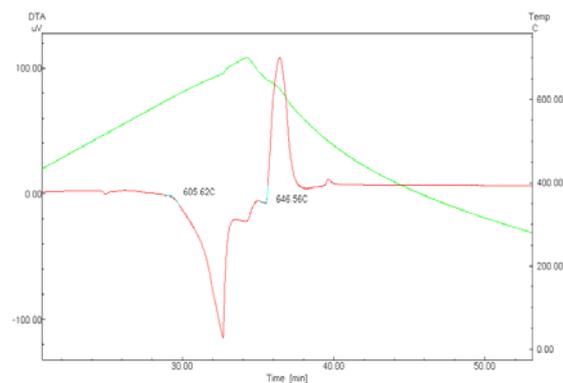
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra alguns resultados obtidos por análise térmica diferencial. Na Figura 1a pode ser vista a liga proveniente da fusão da sucata, aquela contendo 0,23% de cobre, e resulta-se numa faixa de temperatura no ESS variando de 637 a 650°C, logo não é uma liga adequada ao processo devido a este estreito intervalo. A medida que se aumenta a concentração de Cu iniciando de 2% até 10% percebe-se que há uma mudança na posição das linhas *liquidus* e *solidus* para as novas ligas e o intervalo de temperatura aumenta como mostram as Figuras 1b a 1d. Através dos dados obtidos nestes gráficos, foi construído o diagrama de fases pseudo-binário para as novas ligas, mostrado na Figura 2. Estes resultados mostram que existe uma faixa de temperatura e composição amplas o suficiente para se trabalhar com uma nova liga no ESS, uma típica concentração que poderia ser utilizada seria entre 3,5% e 5,0% de Cu.

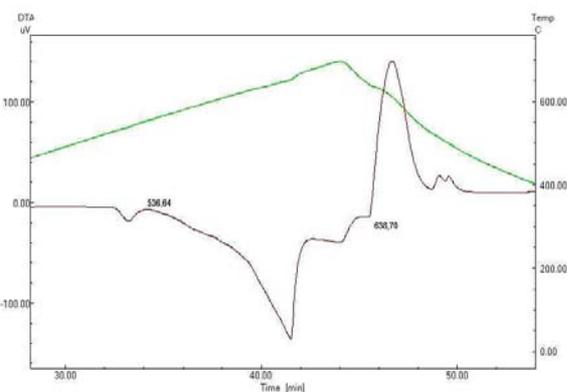
A Figura 2 mostra o novo diagrama de fases obtido e foi sobreposto ao diagrama de fases binário da liga Al-Cu. Percebe-se uma clara alteração na posição das linhas *liquidus* e *solidus*, essa diferença é devido a presença de impurezas presentes na sucata a partir da qual a nova liga foi produzida. Diante destes resultados, chegou-se a conclusão que uma liga contendo 4% de Cu poderia atender os requisitos para o processo de tixoconformação e por isso, esta foi fundida seguindo a metodologia já descrita no item 2.2.



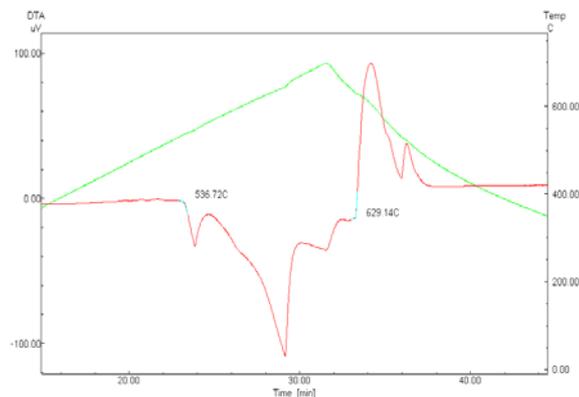
(a) 0,23% em peso de Cu



(b) 2% em peso de Cu



(c) 6% em peso de Cu



(d) 8% em peso de Cu

Figura 1: Curvas de análise térmica diferencial para as novas ligas Al-Cu.

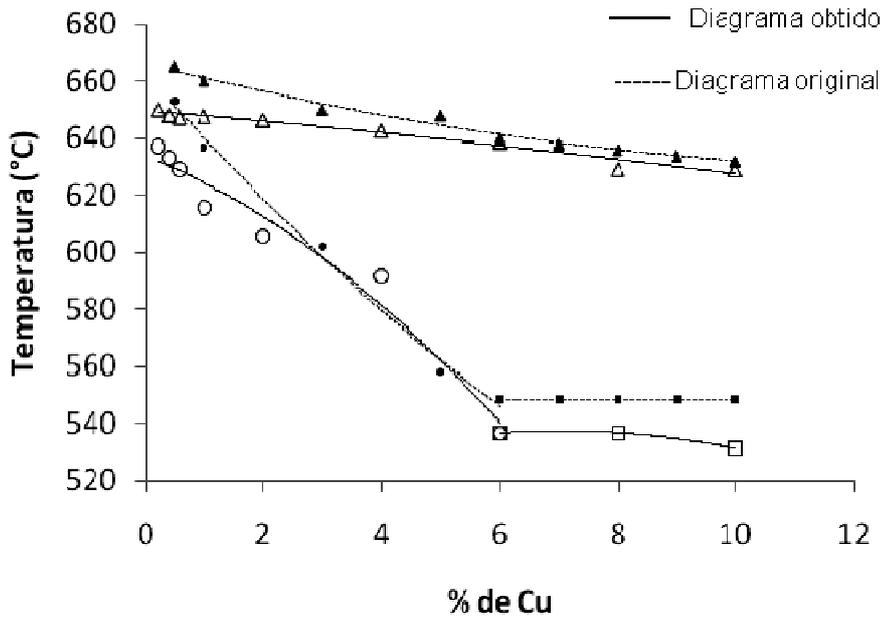


Figura 2: Diagrama de fase obtido para as novas ligas Al-Cu.

3.1 Determinação da Fração de Sólido

Na prática industrial, geralmente a solidificação ocorre sob condições fora do equilíbrio termodinâmico, porém pela impossibilidade de se estimar valores matemáticos para o modelamento do processo, admite-se o equilíbrio local na interface sólido-líquido.

Existem três aproximações possíveis de serem utilizadas a fim de se calcular a fração de sólido no campo semi-sólido, onde existem as fases sólida e líquida: i) completa difusão na fase sólida; ii) sem difusão na fase sólida; iii) limitada difusão na fase sólida. Para isso são utilizados os respectivos métodos, regra da alavanca, equação de Scheil e equação de Brody e Flemings,⁽⁵⁾ equações 1, 2 e 3 respectivamente.

i) Regra da alavanca (completa difusão na fase sólida):

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

Onde β é definido por:

$$\beta = \frac{c_s^i}{c_l^i} \quad (2)$$

ii) Equação de Scheil (sem difusão na fase sólida):

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

iii) Equação de Brody e Flemings (limitada difusão na fase sólida):

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

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

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

Para lidar com ligas no ESS, o conhecimento da fração sólida (f_s) é de fundamental importância. Para liga escolhida com 4% de Cu, foi feito os cálculos da fração sólida em função da temperatura usando a equação de Scheil e a regra da alavanca, ou seja, considerando condições extremas e o resultado é mostrado na Figura 3. A equação 4, que aproxima-se mais das condições reais não foi utilizada devido a dificuldade de se obter os parâmetros necessários. Contudo, percebe-se que as curvas utilizando a regra da alavanca e a equação de Scheil conduz a resultados bastante semelhantes, em especial para temperaturas mais elevadas, acima de 630°C. Logo, ambas podem ser utilizadas para estimar f_s .

O resultado aqui obtido permitiu determinar com exatidão a fração sólida a ser obtida em função da temperatura. Resolveu-se então estudar a evolução microestrutural no ESS para f_s igual a 0,5 e a temperatura para esta situação é 640°C.

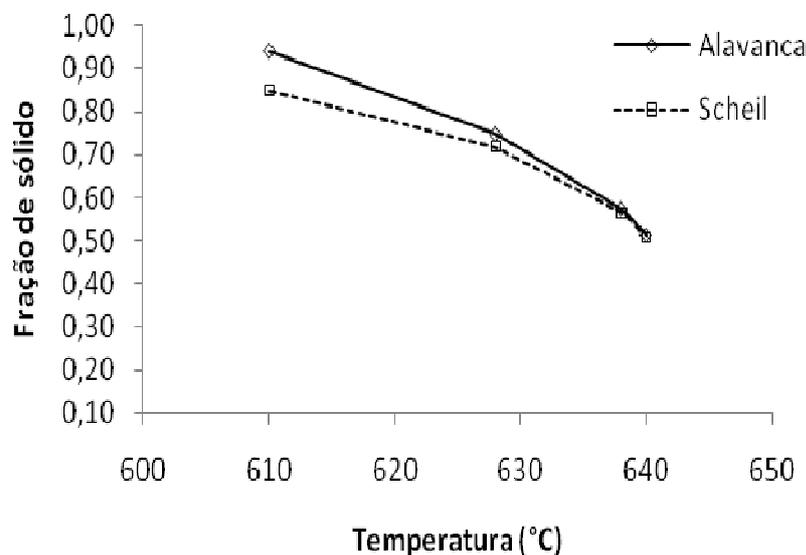
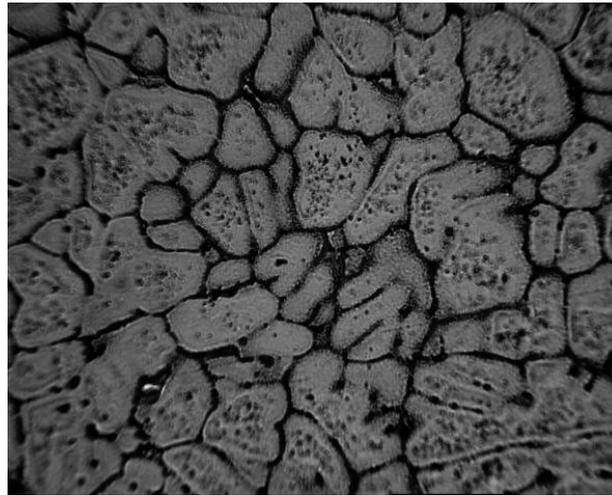


Figura 3: Fração de sólido para a liga Al-4%Cu.

3.2 Evolução Microestrutural

A Figura 4 mostra a microestrutura bruta de fusão da nova liga Al-4Cu. Pode-se perceber claramente a matriz dendrítica, fase α , circundada pela fase eutética predominantemente composta por Al_2Cu .



50 μm

Figura 4: Microestrutura bruta de fusão da liga Al-4%Cu observadas ao microscópio ótico com aumento de 200X.

Na Figura 5 são apresentadas as micrografias de amostras mantidas no ESS. Pode-se perceber que ocorre um rearranjo na fase primária e os grãos tornam-se mais equiaxiais. Há também um ligeiro aumento no tamanho de partícula, contudo entre 15 min e 60 min este não é tão pronunciado. Um aspecto muito importante é que o tempo de permanência no ESS repercute fortemente no fator de forma dos grãos e percebe-se que a partir de 15 min as dendritas são praticamente eliminadas e em um processo de conformação no ESS esta estrutura irá favorecer as condições de fluxo. Além disso, partículas esféricas podem conduzir a melhores resultados nas propriedades mecânicas.⁽³⁾

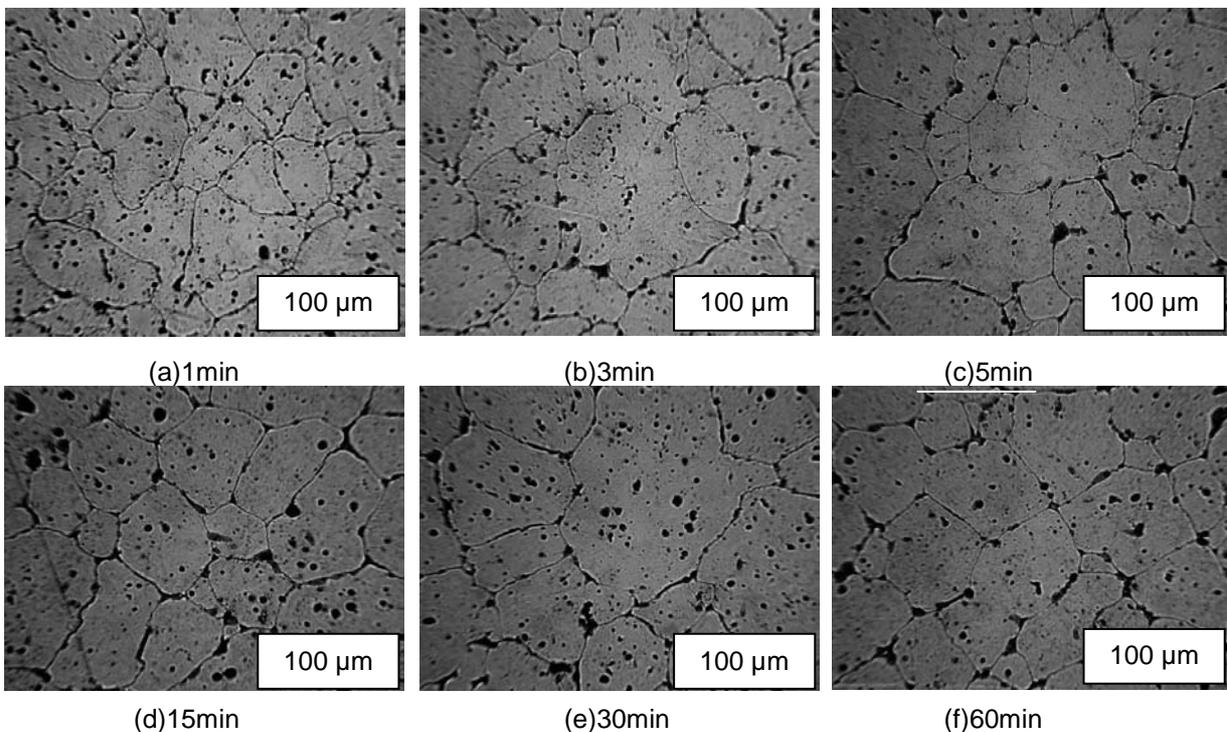


Figura 5: Microestruturas das diferentes amostras da liga Al-4%Cu, postas ao semi-sólido em diferentes tempos observadas ao microscópio ótico com aumentos de 100x.



O presente trabalho buscou alternativas para desenvolver novas ligas para conformação no ESS a partir de sucatas recicladas de latas de alumínio, possibilitando assim uma nova opção de produção. Entretanto, o estudo do comportamento de ligas metálicas no ESS não está limitado a apenas este parâmetro, existe também a necessidade de avaliar os aspectos reológicos, evolução microestrutural, tecnologia de fabricação e propriedades mecânicas tais como resistência, tenacidade e comportamento sob esforços cíclicos nas quais se deve fazer o estudo nos produtos acabados e prontos para o consumo. Só a partir destes estudos é que se poderá concluir que as ligas podem ser utilizadas industrialmente e vir a substituir as que são utilizadas atualmente para este fim.

4 CONCLUSÃO

Do presente estudo conclui-se:

Foi possível construir um novo diagrama de fases o qual irá permitir a determinação da fração de sólido em função da temperatura para ligas de Al-Cu fabricadas a partir de sucatas de latas de alumínio.

Para uma liga contendo 4% de Cu e $f_s=0,5$ verificou-se que a microestrutura dendritica desaparece completamente a partir de um tempo entre 5 e 15min.

Estamos diante de resultados promissores e de fato, do ponto de vista microestrutural, é possível desenvolver novas ligas para conformação no ESS com a adição de Cu a partir de sucatas de lata.

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 procesing of metalic alloys. *Progress in Materials Science, Volume 50, Issue 3, March 2005, Pages 341-412*.
- 4 ATKINSON, H.V.; KAPRANOS, P.; KIRKWOOD, D.H.: Alloy development for thixoforming. 6th Int. Conf. on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites, Turin, Italy, (1998), 443-450.
- 5 BIERI, B.; et al. Influence of process parameters on the microstructure and the mechanical properties of thixoformed plates.: Thixoforming of AlSi7Mg microstructure and properties. *5th Int. Conf. on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites*, Colorado, USA, (1998), 531-538.
- 6 CHIARMETTA, G.: Thixoforming of automobile components. *4th Int. Conf. on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites*, Sheffield, England, (1996), 204-207.
- 7 STUCKY M.; et al. Influence of electromagnetic stirring, partial remelting and thixoforming on mechanical properties of A356 alloys. *5th Int. Conf. on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites*, Colorado, USA, (1998), 513-520.
- 8 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: 62º Congresso anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais - ABM, Vitória – ES, Brasil, (2007).
- 9 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.
- 10 OLIVEIRA, T.F.L. et al. Análise Térmica de novas ligas para conformação no estado semi-sólido. 64º Congresso Anual da ABM – Internacional. 2009. Belo Horizonte, MG.