



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Mecânica

LEANDRO CÁSSIO DE PAULA

**Otimização do Refino de Grão, via
Tratamento por Ultrassom, da Liga de
Alumínio ISO 355 para Tixoconformação**

CAMPINAS
2018

LEANDRO CÁSSIO DE PAULA

Otimização do Refino de Grão, via Tratamento por Ultrassom, da Liga de Alumínio ISO 355 para Tixotomização

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica, na Área de Materiais e Processos de Fabricação.

Orientador: Prof. Dr. Eugênio José Zoqui

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO
FINAL DA TESE DEFENDIDA PELO ALUNO
LEANDRO CÁSSIO DE PAULA E ORIENTADA
PELO PROF. DR. EUGÊNIO JOSÉ ZOQUI.

.....
ASSINATURA DO ORIENTADOR

**CAMPINAS
2018**

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CAPES, 33003017

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3727-2547>

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

P281o Paula, Leandro Cássio de, 1985-
Otimização do refino de grão, via tratamento por ultrassom, da liga de alumínio ISO 355 para tixoconformação / Leandro Cássio de Paula. – Campinas, SP : [s.n.], 2018.

Orientador: Eugênio José Zoqui.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Ultrassom. 2. Ligas de alumínio. 3. Fundição. 4. Tratamento térmico. 5. Caracterização in situ. I. Zoqui, Eugênio José, 1965-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Optimization of grain refining, via ultrasonic melt treatment, of ISO 355 aluminium alloy for thixoforming

Palavras-chave em inglês:

Ultrasound

Casting

Thermal treatment

ISO 355 alloy

In situ characterization

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Doutor em Engenharia Mecânica

Banca examinadora:

Eugênio José Zoqui [Orientador]

Maria Helena Robert

Paula Fernanda da Silva Farina

Andrea Madeira Kliauga

Vitor Luiz Sordi

Data de defesa: 22-11-2018

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Mecânica

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MANUFATURA E
MATERIAIS

TESE DE DOUTORADO

Otimização do Refino de Grão, via
Tratamento por Ultrassom, da Liga de
Alumínio ISO 355 para Tixoconformação

Autor: Leandro Cássio de Paula

Orientador: Prof. Dr. Eugênio José Zoqui

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Tese:

Prof. Dr. Eugênio José Zoqui, Presidente
DEMM/FEM, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Profa. Dra. Maria Helena Robert
DEMM/FEM, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Profa. Dra. Paula Fernanda da Silva Farina
DEMM/FEM, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Profa. Dra. Andrea Madeira Kliauga
DEMa, Universidade Federal de São Carlos - UFSCar

Prof. Dr. Vitor Luiz Sordi
DEMa, Universidade Federal de São Carlos - UFSCar

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

Campinas, 22 de novembro de 2018.

Dedicatória

Dedico este estudo primeiramente a Deus que me proporcionou sabedoria, paciência e saúde para a conclusão do mesmo.

E, principalmente, aos meus pais, José Lourenço de Paula e Luzia Fátima Milanesi de Paula, pelo apoio incondicional nas minhas decisões acadêmicas, pelos conselhos nos diversos momentos da vida e por toda compreensão nos períodos em que estive ausente.

Agradecimentos

Agradeço a todas as pessoas que me auxiliaram para o desenvolvimento deste estudo nas diversas etapas que o compõem, sendo:

A Deus e aos meus pais pela permissão, oportunidade e pelo apoio incondicional nos diversos momentos e fases que constituem a vida. À minha irmã Viviane Cássia de Paula e à minha namorada Clélia Tomomi Oitate pelo apoio.

Ao meu orientador Professor Doutor Eugênio José Zoqui pela oportunidade, orientação, paciência e dedicação em compartilhar seus conhecimentos científicos.

À Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) e aos professores, funcionários e alunos da Faculdade de Engenharia Mecânica (FEM), os quais me forneceram base estrutural para os estudos. Em especial aos técnicos José Miguel Zelaya Bejarano, Fábio Gatamorta, Claudomiro Alves, Eduardo José Bernardes, Claudenete Vieira Leal, José Luis Lisboa e João Eduardo Polis pelas dicas, pelo auxílio nas técnicas laboratoriais e pela vontade em ajudar principalmente nos momentos decisivos.

À CPG/FEM pela solicitude, prontidão e pelo suporte administrativo.

Ao Sr. Antônio Julio Svetlic da Sonitron por seu apoio técnico e sua disponibilidade em ajudar.

À CAPES pelo apoio financeiro por meio da bolsa concedida durante o período de desenvolvimento desta tese: "O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001”.

Aos Professores Doutores Shun Tokita, Kota Kadoi e Hiroshige Inoue da Universidade de Osaka que juntos permitiram a obtenção de novos conhecimentos científicos.

Aos membros da banca do exame de qualificação, Professoras Doutoradas Maria Helena Robert e Paula Fernanda da Silva Farina, pela contribuição e melhoria científica deste trabalho.

E aos membros da banca de defesa, Professores Doutores Andrea Madeira Kliauga, Vitor Luiz Sordi, Maria Helena Robert e Paula Fernanda da Silva Farina, que, além da contribuição científica, deram o aval para a materialização da tese.

*“Existem três gêneros de plenitude: a de um vaso que retém e não dá;
a do canal que dá e não retém; a da fonte que cria, retém e dá.”*

(Santo Alberto Magno)

Resumo

A liga de alumínio ISO 355 apresenta excelentes características do ponto de vista termodinâmico para ser utilizada como matéria-prima para processos de reofundição e tixoconformação, como um bom equilíbrio entre a coexistência da fase primária alfa sólida em meio ao líquido com composição próxima ao eutético, nos processamentos no estado semissólido, o que viabiliza o controle do processo. Otimizar a microestrutura da matéria-prima é o passo seguinte para sistematizar este processamento. Para tanto, é necessário ter-se uma microestrutura a mais refinada possível, no entanto, o refino químico de grão de ligas de alumínio com alto teor de silício, como é o caso da liga ISO 355, é prejudicado. O refino de grão por cavitação por ultrassom (UST – *Ultrasonic Melt Treatment*) é visto como uma possível solução para esses casos. Assim, este trabalho apresenta dois objetivos: a) analisar os parâmetros de processo do UST quanto ao tipo de sonotrodo e tempo de tratamento para se alcançar o máximo refino de grão da matéria-prima e b) avaliar a tixoconformabilidade em termos microestruturais e reológicos para a liga ISO 355 na condição de máximo refino. Desta forma, amostras foram produzidas por fundição convencional (base de comparação) e submetidas ao UST por diferentes tempos e tipos de sonotrodo (aço e titânio). Os melhores resultados foram obtidos com 30 s de UST com um sonotrodo de aço, gerando bom refino do tamanho de grão (GS ~160 μm), baixo espaçamento dendrítico primário (λ_1 ~130 μm) e secundário (λ_2 ~20 μm), bem como baixa porosidade (0,4%). A liga ISO 355 também foi analisada quanto à estabilidade da microestrutura na faixa semissólida por meio de tratamentos térmicos de globularização e o consequente comportamento reológico. Para tanto, a liga foi aquecida até a temperatura de 595 °C (fração líquida aproximada em 55%), sob taxa de aquecimento de 100 °C/min, mantida por 0, 30, 60, 90 e 120 s e resfriada em água. Gerou-se GS ~110 μm , tamanho de glóbulo (GLS) ou λ_1 ~80 μm . Nestas mesmas condições, o comportamento reológico foi investigado por meio de testes de compressão a quente para se determinar a tensão e a viscosidade em função da deformação gerando viscosidade aparente máxima na faixa $5 \cdot 10^5$ Pa.s. A caracterização da transição sólido-líquido também foi avaliada por meio da técnica de aquecimento *in situ* utilizando um microscópio confocal de varredura a *laser*. Por fim, as propriedades mecânicas do produto tixoconformado foram analisadas em termos de dureza (~80 HV), tração (YE ~100 MPa) e flexão (YE ~200 MPa). Os excelentes valores para as propriedades mecânicas justificam a utilização da liga em tixoconformação.

Palavras-chave: tratamento por ultrassom, refino de grão, *in situ*, liga ISO 355.

Abstract

The ISO 355 aluminum alloy has excellent thermodynamic properties for use as a raw material for rheocasting and thixoforming processes, due to a good balance between the existence of the solid alpha primary phase in the liquid with a composition like eutectic, in the semisolid state processing, which allows the process control. Optimizing the microstructure of the raw material is the next step to systematize this processing. To achieve this, it is necessary to have the most refined microstructure possible. The chemical refinement of aluminum alloys with high silicon content, as in the case of ISO 355 alloy, is impaired, however, grain refinement via Ultrasonic Melt Treatment (UST) is seen as a possible solution in these cases. This work presents two objectives: a) to analyze the UST process parameters regarding horn type and treatment time to achieve maximum grain refinement of the raw material and b) to evaluate the thixoformability in microstructural and rheological terms for ISO 355 alloy in the maximum grain refinement achieved. In this way, samples were produced by conventional casting (base of comparison) and submitted to UST by various times and horn type (steel and titanium). The best results were obtained after 30 sec of UST with a steel horn, generating a good refined grain size (GS $\sim 160 \mu\text{m}$), low primary ($\lambda_1 \sim 130 \mu\text{m}$) and secondary dendrite arm spacing ($\lambda_2 \sim 20 \mu\text{m}$), as well as low porosity (0.4%). The ISO 355 alloy was also analyzed for the stability of the microstructure in the semisolid range through thermal treatments of globularization and the consequent rheological behavior. Therefore, the alloy was reheated up to the temperature of 595 °C (approximate liquid fraction in 55%), under a heating rate of 100 °C/min, and maintained for 0, 30, 60, 90 and 120 sec and cooled in water. The results were a grain size of $\sim 110 \mu\text{m}$ and a globule size (GLS) or $\lambda_1 \sim 80 \mu\text{m}$. Under these same conditions, the rheological behavior was investigated by hot compression tests to determine the stress and the viscosity as a function of the deformation, generating maximum apparent viscosity in the range $5 \cdot 10^5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Characterization of the solid-liquid transition was performed by *in situ* observation technique using high-temperature confocal laser scanning microscopy. Finally, the mechanical properties of the thixoformed product were analyzed in terms of hardness ($\sim 80 \text{ HV}$), tension test (YE $\sim 100 \text{ MPa}$) and bend test (YE $\sim 200 \text{ MPa}$). The excellent values for the mechanical properties justify the usefulness of the alloy in thixoforming.

Keywords: ultrasonic melt treatment, grain refining, *in situ*, ISO 355 alloy.

Lista de Ilustrações

- Figura 2.1: Esquema de progressão peritética: (a) durante o resfriamento lento (em equilíbrio) e (b) encapsulamento da fase α pela fase β de uma liga que durante a solidificação passou rapidamente pela temperatura peritética (fora de equilíbrio) (adaptado de SMITH, 2012)... **36**
- Figura 2.2: Vista esquemática do tratamento por ultrassom aplicado no cadinho contendo liga de alumínio fundida (adaptado de ZHANG, 2013)..... **38**
- Figura 2.3: Resumo dos mecanismos envolvidos durante o UST para obtenção do refino de grão e da desgaseificação (formulação do autor)..... **39**
- Figura 2.4: Ilustração das principais regiões do processamento ultrassônico na fase líquida: 1 sonotrodo, 2 zona de cavitação, 3 fluxo acústico e 4 fluxo de recirculação (ESKIN, 2016).. **40**
- Figura 2.5: Esquema do deslocamento de cristais da superfície do sonotrodo para o metal líquido (adaptado de ZHANG, 2013)..... **41**
- Figura 2.6: Tamanho de grão conforme diferentes temperaturas do sonotrodo para testes com e sem tratamento por ultrassom (adaptado de ZHANG, 2013)..... **42**
- Figura 2.7: Diferentes tipos de fluxos ou cavitação em função da profundidade de submersão do sonotrodo: (a) 3 mm, (b) 10 mm e (c) 20 mm (adaptado de ZHANG, 2013)..... **42**
- Figura 2.8: Posicionamento ideal do sonotrodo para resultados mais intensos (adaptado de ZHANG, 2013)..... **44**
- Figura 2.9: Diagrama de fases Al-Si para a liga 355 obtido via simulação termodinâmica com o uso do programa Thermo-Calc® destacando a porcentagem de silício especificada (linhas pretas pontilhadas na vertical) (adaptado de ZOQUI, 2014)..... **49**

Figura 2.10: Curvas de fração líquida em massa <i>versus</i> temperatura (<i>fl vs. T</i>) obtidas por simulação numérica (condição de Scheil) para a liga de alumínio 355. As letras de “a” até “j” indicam transformações de fase durante a solidificação (DE PAULA, 2018).....	51
Figura 2.11: (a) Curvas de fração líquida (<i>fl vs. T</i>) e (b) as correspondentes curvas de sensibilidade ao líquido (<i>dFl/dT vs. T</i>) para a liga 355 nas taxas de aquecimento de 5, 10, 15, 20 e 25 °C/min via DSC e simulação via Thermo-Calc® (DE PAULA, 2018).....	52
Figura 2.12: Mecanismo de engrossamento dendrítico por coalescência proposto por: (a) Young (1992) e Kirkwood (1994); e (b) Genda (1987).....	55
Figura 2.13: Mecanismos de engrossamento dendrítico conhecido como Ostwald <i>ripening</i> e relatado por: (a) e (b) Kattamis e Flemings (1967); e (c) Kahlweit (1968).....	55
Figura 2.14: Ilustração esquemática da evolução da estrutura durante a solidificação com forte agitação: (a) fragmento dendrítico inicial; (b) crescimento da dendrita; (c) estrutura de roseta inicial; (d) estrutura de roseta amadurecida ou final e (e) estrutura globular (adaptado de FLEMINGS, 1991).....	56
Figura 2.15: Esquema do mecanismo proposto de evolução da estrutura dendrítica para estrutura globular quando o reofundido é produzido a partir do material fundido (adaptado de ZOQUI, 2001).....	57
Figura 2.16: Microestrutura da liga 355 refinada através da adição de refinador de grãos e agitação eletromagnética: (a) com luz polarizada e (b) convencional P&B (DE PAULA, 2014 e DE PAULA, 2018).....	61
Figura 2.17: Metalografia convencional P&B e metalografia colorida com luz polarizada da liga 355 produzida via refino químico e agitação eletromagnética após reaquecimento a 595 °C e 100 °C/min para os tempos de espera de (a) e (b) 0 s, (c) e (d) 30 s, (e) e (f) 60 s, (g) e (h) 90 s, e (i) e (j) 120 s (DE PAULA, 2014 e DE PAULA, 2018).....	62

Figura 2.18: Evolução do (a) tamanho médio de grão, (b) tamanho médio de glóbulo, (c) circularidade média e (d) relação média do tamanho de grão/tamanho de glóbulo a 595 °C da liga 355 produzida via refino químico e agitação eletromagnética (adaptado de DE PAULA, 2018).....	64
Figura 2.19: Caracterização reológica da liga 355 na condição previamente refinada via refino químico e agitação eletromagnética: (a) curvas de viscosidade aparente <i>versus</i> taxa de cisalhamento; e (b) curvas de tensão <i>versus</i> deformação obtidas durante os testes de conformação a quente a 595 °C (adaptado de DE PAULA, 2018).....	66
Figura 3.1: Fluxograma das etapas referentes ao refino de grão via UST e análise da tixoconformabilidade da liga 355.....	68
Figura 3.2: Experimentos para refino de grão via tratamentos por ultrassons: (a) esquema geral utilizando sonotrodos de (b) aço e (c) Ti.....	70
Figura 3.3: Exemplo de posicionamento das barras de contagem pelo Método dos Interceptos para a determinação do tamanho médio de glóbulos (DE PAULA, 2014).....	73
Figura 3.4: Exemplos do procedimento de medição para: (a) espaçamento dendrítico primário (λ_1 – método dos triângulos) e tamanho de grão (GS – método dos interceptos) e (b) espaçamento dendrítico secundário (λ_2) pelo método dos interceptos ($\lambda_2=L/(n-1)$) (ÇADIRLI, 2000 e GÜNDÜZ, 2002).....	74
Figura 3.5: Imagem (a) do microscópio confocal de varredura a <i>laser</i> e um forno infravermelho (HT-LSCM) e (b) detalhe do reaquecimento de uma amostra.....	77
Figura 3.6: Amostra cilíndrica durante teste de tixoconformação (compressão a quente), conforme imagem de De Paula (2014).....	78

Figura 3.7: Amostra tixoconformada destacando (a) a região de extração das amostras para todos os testes de propriedades mecânicas e (b) dimensional do corpo de prova para o teste de tração conforme a norma ASTM E8/E8M-16a; medidas em milímetros.....	81
Figura 4.1: Microestrutura da liga 355 produzida por fundição convencional: (a) micrografia colorida com luz polarizada destacando os contornos de grãos e (b) micrografia convencional P&B identificando poros (P) e regiões dendríticas (círculos vermelhos).....	84
Figura 4.2: Micrografia óptica com luz polarizada mostrando a microestrutura da liga 355 após o tratamento por ultrassons com sonotrodos de aço e Ti durante (a, b) 10 s; (c, d) 20 s; (e, f) 30 s; (g, h) 60 s; (i, j) 90 s; e (k, l) 120 s.....	87
Figura 4.3: Micrografias convencionais P&B mostrando a microestrutura da liga 355 após o tratamento por ultrassons com sonotrodos de aço e Ti para (a, b) 10 s; (c, d) 20 s; (e, f) 30 s; (g, h) 60 s; (i, j) 90 s; e (k, l) 120 s e detalhes de porosidades (P).....	88
Figura 4.4: Resultados da metalografia quantitativa da liga 355 para todas as condições testadas: (a) tamanho de grão (GS), (b) espaçamento dendrítico primário (λ_1), (c) espaçamento dendrítico secundário (λ_2) e (d) porosidade (P).....	89
Figura 4.5: Valores médios para a dureza Vickers da liga 355 após o tratamento por ultrassom para todas as condições testadas e na condição sem tratamento.....	93
Figura 4.6: Micrografia convencional P&B mostrando alguns detalhes da microestrutura da liga 355 produzida por fundição convencional (sem tratamento por ultrassom).....	95
Figura 4.7: Micrografias convencionais P&B de regiões atípicas mostrando alguns detalhes da microestrutura da liga 355 após o tratamento por ultrassom com sonotrodos de aço e Ti durante (a, b) 30 s; (c, d) 90 s; e (e, f) 120 s.....	96
Figura 4.8: EDS da composição química presente na liga 355 por fundição convencional: (a) Al, (b) Si, (c) Fe, (d) Mg, (e) Mn, (f) Cu, (g) Ni, (h) Zn, (i) Cr e (j) imagem do MEV.....	98

Figura 4.9: EDS da composição química presente na liga 355 após 30 s de tratamento por ultrassom utilizando sonotrodo de aço: (a) Al, (b) Si, (c) Fe, (d) Mg, (e) Mn, (f) Cu, (g) Ni, (h) Zn, (i) Cr e (j) imagem do MEV.....	100
Figura 4.10: EDS da composição química presente na liga 355 após 30 s de tratamento por ultrassom utilizando sonotrodo de Ti: (a) Al, (b) Si, (c) Fe, (d) Mg, (e) Mn, (f) Cu, (g) Ni, (h) Zn, (i) Cr e (j) imagem do MEV.....	102
Figura 4.11: Metalografia colorida com luz polarizada e metalografia convencional P&B da liga 355 refinada via UST após 30 s com sonotrodo de aço após reaquecimento a 595 °C, a 100 °C/min após (a, b) 0 s, (c, d) 30 s, (e, f) 60 s, (g, h) 90 s e (i, j) 120 s de tempo de espera.....	107
Figura 4.12: Resultados da metalografia quantitativa da liga 355 para todas as condições refinadas via UST com sonotrodo de aço após os testes de reaquecimento: (a) tamanho médio de grão, (b) tamanho médio de glóbulo, (c) circularidade média e (d) relação média do tamanho de grão/tamanho de glóbulo.....	113
Figura 4.13: Resultados da metalografia quantitativa da liga 355 para todas as condições refinadas via UST com sonotrodo de Ti após os testes de reaquecimento: (a) tamanho médio de grão, (b) tamanho médio de glóbulo, (c) circularidade média e (d) relação média do tamanho de grão/tamanho de glóbulo.....	114
Figura 4.14: Exemplo dos mecanismos envolvidos no reaquecimento realizado a partir de amostras previamente refinadas após 30 s com tratamento por ultrassom utilizando sonotrodo de aço e submetidas a reaquecimento nos tempos de espera de 0 s (A), 30 s (B), 60 s e 90 s (C) e 120 s (D) (formulação do autor).....	116
Figura 4.15: Comparativo dos resultados da metalografia quantitativa, após reaquecimento, da liga 355 refinada via UST, com foco nas condições após 30 s com sonotrodo de aço e de Ti: (a) tamanho médio de grão, (b) tamanho médio de glóbulo, (c) circularidade média e (d) relação média do tamanho de grão/tamanho de glóbulo.....	121

- Figura 4.16: Dureza Vickers da liga de alumínio 355 na condição escolhida como ideal (refinada via UST após 30 s utilizando sonotrodo de aço) testada após o reaquecimento.... **123**
- Figura 4.17: Sequência (a-f) de aquecimento *in situ* obtido pela técnica HT-CLSM para a transformação da liga 355 refinada via UST na condição ideal (DE PAULA, 2019)..... **125**
- Figura 4.18: Sequência (a-f) de aquecimento *in situ* obtido pela técnica HT-CLSM para a transformação da liga 355 na condição como fundida (não refinada)..... **126**
- Figura 4.19: Caracterização reológica representativa da liga 355 na condição previamente refinada via UST após 30 s utilizando sonotrodo de aço: (a) curvas de viscosidade aparente *versus* taxa de cisalhamento; e (b) curvas de tensão *versus* deformação obtidas durante os testes de conformação a quente a 595 °C..... **132**
- Figura 4.20: Amostras após testes de viscosidade (compressão a quente) da liga 355 (fabricada via UST) realizado com $f_s = 0,45$ (595 °C) e taxa de aquecimento de 100 °C/min, todas em função do tempo de tratamento térmico..... **133**
- Figura 4.21: Amostra tixoconformada, com tempo de espera de 60 s (reaquecimento), apresentando a região de corte (AA) da seção transversal, para análise da homogeneidade microestrutural nas regiões estratégicas: (I) centro, (II) intermediária e (III) borda..... **135**
- Figura 4.22: Testes de dureza Vickers da liga de alumínio 355 na condição ideal (fabricada via UST após 30 s utilizando sonotrodo de aço) em função do tempo de reaquecimento após tixoconformação..... **137**
- Figura 4.23: Resultados representativos dos testes de tração das amostras tixoconformadas com $f_s = 0,45$ em função do tempo de tratamento térmico..... **138**
- Figura 4.24: Resultados representativos dos testes de flexão em três pontos das amostras tixoconformadas com $f_s = 0,45$ em função do tempo de tratamento térmico..... **141**

Figura 4.25: Análise da superfície de fratura da amostra tixoconformada após teste de tração com tempo de espera de 60 s: (a) microestrutura no corte longitudinal, (b) e (c) superfícies de fratura (MEV)..... **143**

Lista de Tabelas

- Tabela 2.1: Composição química da liga 355 e suas variações de acordo com as especificações padrão ASTM B179-17, ISO 3522 e JIS H 5202 (% em peso)..... **30**
- Tabela 2.2: Propriedades mecânicas básicas das ligas de alumínio 355 comumente utilizadas na condição como fundida e após tratamento térmico (MATWEB; ASM Handbook–Vol.15, 2004; ASTM B108/B108M–18 e ISO 3522:2007)..... **31**
- Tabela 2.3: Valores de tamanho médio de grão, de glóbulo primário, de circularidade e relação tamanho de grão/tamanho de glóbulo das amostras da liga 355 (produzida via refino químico e agitação eletromagnética) após o reaquecimento (adaptado de DE PAULA, 2018)..... **63**
- Tabela 2.4: Valores de viscosidade aparente máxima e tensão máxima da liga 355 produzida via refino químico e agitação eletromagnética (adaptado de DE PAULA, 2014)..... **65**
- Tabela 4.1: Composição química da liga 355 e suas variações de acordo com as especificações padrão ASTM B179-17, ISO 3522 e JIS H 5202 (% em peso)..... **82**
- Tabela 4.2. Valores médios do tamanho de grão (GS), espaçamento dendrítico primário (λ_1), espaçamento dendrítico secundário (λ_2) e porosidade (P) da liga 355 para todas as condições testadas..... **89**
- Tabela 4.3: Dureza Vickers da liga de alumínio 355 para todas as condições testadas..... **93**
- Tabela 4.4: Análise pontual por EDS da liga 355 produzida por fundição convencional, conforme numeração destacada em vermelho na Figura 4.8j (% em peso e em % atômica).. **99**
- Tabela 4.5. Análise pontual por EDS da liga 355 na condição após 30 s de tratamento por ultrassom utilizando sonotrodo de aço, conforme numeração destacada em vermelho na Figura 4.9j (% em peso e em % atômica)..... **101**

Tabela 4.6. Análise pontual por EDS da liga 355 na condição após 30 s de tratamento por ultrassom utilizando sonotrodo de Ti, conforme numeração destacada em vermelho na Figura 4.10j (% em peso e em % atômica).....	103
Tabela 4.7: Valores médios do tamanho de grão (GS) e tamanho de glóbulo (GLS) da liga 355 para todas as condições reaquecidas.....	111
Tabela 4.8: Valores médios para a circularidade (CSF) e relação tamanho de grão/tamanho de glóbulo (GS/GLS) da liga 355 para todas as condições reaquecidas.....	112
Tabela 4.9: Dureza Vickers da liga de alumínio 355 na condição escolhida como ideal (refinada via UST após 30 s utilizando sonotrodo de aço) testada após o reaquecimento....	122
Tabela 4.10: Valores de viscosidade aparente máxima e tensão máxima obtidos na caracterização reológica em função do tempo de reaquecimento da liga 355 na condição previamente refinada via UST após 30 s utilizando sonotrodo de aço.....	130
Tabela 4.11: Resultados dos testes de dureza das amostras tixoconformadas com $f_s = 0,45$ (fabricadas via UST após 30 s com sonotrodo de aço) em função do tempo de tratamento térmico.....	136
Tabela 4.12: Resultados dos valores médios obtidos nos testes de tração das amostras tixoconformadas com $f_s = 0,45$ (fabricadas via UST após 30 s com sonotrodo de aço) em função do tempo de tratamento térmico.....	138
Tabela 4.13: Comparativo das propriedades mecânicas da liga 355 conforme especificação (como fundida (F) e após tratamento térmico) vs. os valores obtidos nas amostras tixoconformadas sob a condição ideal (após 30 s via UST com sonotrodo de aço).....	139
Tabela 4.14: Resultados dos valores médios obtidos nos testes de flexão em três pontos das amostras tixoconformadas com $f_s = 0,45$ (fabricadas via UST após 30 s com sonotrodo de aço) em função do tempo de tratamento térmico.....	141

Lista de Abreviaturas e Siglas

Letras Latinas

D	diâmetro	[mm]
d	tamanho médio de grão	[m ^{-1/2}]
dFV/dT	derivada de 1ª ordem da fração líquida com relação à temperatura	
e	deformação de engenharia	[%]
F	força	[N]
F	como fundida	
H_0	altura inicial	[mm]
H	altura instantânea	[mm]
k_y	constante de empilhamento das discordâncias	[MPa.m ^{1/2}]
L	comprimento	[mm]
L	líquido	
m	constante de proporcionalidade	
n	<i>Power-Law Index</i>	
n	número de braços secundários	
P	porosidade	[%]
R	raio	[mm]
T	temperatura	[°C]
t	tempo	[s]
V	volume	[mm ³]

Letras Gregas

α	fase rica em alumínio	
β	fase rica em silício	
$\dot{\gamma}$	taxa de cisalhamento média	[s ⁻¹]
λ_1	espaçamento dendrítico primário	[μm]
λ_2	espaçamento dendrítico secundário	[μm]
μ	viscosidade aparente	[Pa.s]

σ	tensão normal	[MPa]
σ_0	constante tensão de atrito oposta ao movimento das discordâncias	[MPa]
σ_y	tensão de escoamento	[MPa]

Abreviações

% at.	porcentagem atômica (<i>atomic percent</i>)
<i>fl</i>	fração líquida
<i>fs</i>	fração sólida
wt. %	porcentagem em peso (<i>weight percent</i>)

Siglas

ABAL	Associação Brasileira do Alumínio
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CFC	Cúbica de Face Centrada
CSF	Circularidade (<i>Circularity shape factor</i>)
DEMM	Departamento de Engenharia de Manufatura e Materiais
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTA	Análise Térmica Diferencial
EAA	<i>European Aluminium Association</i>
EDS	Espectrometria de Raios-X por Energia Dispersiva
FEM	Faculdade de Engenharia Mecânica
GLS	Tamanho de glóbulo (<i>Globule size</i>)
GS	Tamanho de grão (<i>Grain size</i>)
HT-LSCM	<i>High Temperature Laser Scanning Confocal Microscopy</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MIT	<i>Massachusetts Institute of Technology</i>
P&B	Preto e branco
SSM	<i>Semisolid Metal</i>
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas
UST	Tratamento por Ultrassom (<i>Ultrasonic Melt Treatment</i>)

Sumário

1 INTRODUÇÃO.....	24
1.1 Objetivos.....	25
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	28
2.1 Alumínio.....	28
2.2 Ligas de Alumínio da Categoria 3XX.X.....	28
2.3 Liga de Alumínio ISO 355 e suas Aplicações em Semissólidos.....	29
2.4 Refino de Grão.....	32
2.4.1 Refino de Grão via Agente Nucleante.....	34
2.4.2 Refino de Grão via Tratamento por Ultrassom.....	37
2.5 Reofundição e Tixoconformação.....	44
2.6 Análise Termodinâmica, Morfológica e Reológica.....	46
2.6.1 Análise Termodinâmica.....	46
2.6.2 Análise Morfológica.....	53
2.6.3 Análise Reológica.....	58
2.7 Técnicas de Refino e Análise da Tixoconformabilidade Realizadas na Liga 355...	60
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	67
3.1 Caracterização da Composição Química.....	69
3.2 Análise Termodinâmica.....	69
3.3 Fabricação dos Lingotes da Liga 355.....	70
3.4 Caracterização Microestrutural.....	71
3.5 Testes de Reaquecimento.....	75

3.6 Caracterização Microestrutural via Observação <i>In situ</i>	76
3.7 Testes de Compressão a Quente.....	78
3.8 Análise das Propriedades Mecânicas.....	79
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	82
4.1 Caracterização da Composição Química.....	82
4.2 Análise Termodinâmica.....	82
4.3 Caracterização Microestrutural da Matéria-Prima e dos Lingotes.....	83
4.3.1 Concentração e Morfologia de Fases Intermetálicas.....	94
4.4 Caracterização Microestrutural do Reaquecimento.....	105
4.5 Caracterização Microestrutural via Observação <i>In situ</i>	123
4.6 Caracterização do Comportamento Reológico.....	129
4.7 Análise das Propriedades Mecânicas.....	135
5 CONCLUSÕES.....	144
Referências.....	147
ANEXO A – Amostras após os testes de viscosidade na taxa de aquecimento de 100 °C/min: temperaturas de (a) 595 °C e (b) 575 °C (DE PAULA, 2014).....	162
ANEXO B – Metalografia após o reaquecimento da liga 355 na condição refinada via UST (após 10 s com sonotrodo de Ti).....	163
ANEXO C – Metalografia após o reaquecimento da liga 355 na condição refinada via UST (após 10 s com sonotrodo de aço).....	164
ANEXO D – Metalografia após o reaquecimento da liga 355 na condição refinada via UST (após 20 s com sonotrodo de Ti).....	165
ANEXO E – Metalografia após o reaquecimento da liga 355 na condição refinada via UST (após 20 s com sonotrodo de aço).....	166
ANEXO F – Metalografia após o reaquecimento da liga 355 na condição refinada via UST (após 30 s com sonotrodo de Ti).....	167

ANEXO G – Metalografia após o reaquecimento da liga 355 na condição refinada via UST (após 60 s com sonotrodo de Ti).....	168
ANEXO H – Metalografia após o reaquecimento da liga 355 na condição refinada via UST (após 60 s com sonotrodo de aço).....	169
ANEXO I – Metalografia após o reaquecimento da liga 355 na condição refinada via UST (após 90 s com sonotrodo de Ti).....	170
ANEXO J – Metalografia após o reaquecimento da liga 355 na condição refinada via UST (após 90 s com sonotrodo de aço).....	171
ANEXO K – Metalografia após o reaquecimento da liga 355 na condição refinada via UST (após 120 s com sonotrodo de Ti).....	172
ANEXO L – Metalografia após o reaquecimento da liga 355 na condição refinada via UST (após 120 s com sonotrodo de aço).....	173
ANEXO M – Artigos publicados pelo autor.....	174

1 INTRODUÇÃO

A tecnologia de processamento de metais semissólidos (SSM), notadamente a tixoconformação ou a reofundição, permite conformar ligas metálicas no estado pastoso e assim obter componentes ou peças em *near-net-shape* (ATKINSON, 2005). A liga de alumínio ISO 355 pertence ao sistema ternário Al-Si-Cu (ASM Handbook–Vol.15, 2004) e é uma das ligas potencialmente utilizáveis para o SSM (ZOQUI, 2014; DE PAULA, 2014 e DE PAULA, 2018), sendo amplamente utilizada na indústria automotiva por possuir excelentes propriedades mecânicas (ASM Handbook–Vol.15, 2004).

Em geral, a avaliação do potencial para se determinar se uma liga é tixoconformável ou não leva em conta os seguintes aspectos: a) se a liga possui uma transição de estado, de sólido para líquido (tixoconformação), ou líquido para sólido (reofundição), que seja controlável do ponto de vista de estabilidade termodinâmica; b) se a microestrutura no estado pastoso é constituída de uma fase sólida homogênea, de tamanho diminuto e em formato globular imersa no líquido remanescente; c) se a combinação dos dois primeiros fatores conduz a um comportamento reológico controlável e homogêneo e, por fim, d) se o produto conformado apresenta, após a solidificação (e possível tratamento térmico), o comportamento mecânico necessário (ATKINSON, 2000; LIU, 2005 e ZOQUI, 2008).

O primeiro quesito, a) termodinâmico, estudado para a liga ISO 355, é satisfeito, uma vez que a liga apresenta um grande intervalo de fusão (ou solidificação) que se subdivide na fusão da fase eutética, rica em silício, seguida da fusão da fase primária alfa. Tem-se que após a fusão instável do eutético, a sensibilidade da fração líquida, isto é, a variação de fração sólida em função da variação da temperatura, é baixa. Posto de outra forma, após a fusão da fase secundária, grandes alterações de temperatura geram pouca alteração da quantidade da fase sólida primária e este fato é de fundamental importância para o controle do processo (DE PAULA, 2014; DE PAULA, 2018 e BROLLO, 2018).

Desta forma, é necessário examinar os quesitos: b) microestrutura; c) reologia e d) propriedades mecânicas, objeto deste trabalho. Existem inúmeras técnicas para obtenção de refino de grão em ligas de alumínio, sendo o refino químico o mais utilizado devido ao seu baixo custo e facilidade de uso (FAN, 2002 e ATKINSON, 2005). Porém, o refino químico de grão altera a composição química original do material, embora de maneira sensível

(SIGWORTH, 2007 e GARCIA, 2011). Alternativas de refino de grão foram desenvolvidas para contornar esse inconveniente e vêm se destacando na indústria metalúrgica: trata-se do tratamento do metal líquido por cavitação por ultrassom (UST) (ESKIN, 1995; 1998 e 2001).

Embora a técnica de refino de grão por tratamento do metal líquido por cavitação por ultrassom e a tecnologia de semissólidos terem sido descobertas nos anos 1970, ainda há muito o que se estudar para que tais tecnologias se tornem ainda mais promissoras e fáceis para implementação na indústria metalúrgica (ESKIN, 2001 e FAN, 2002). Da mesma maneira, embora a liga ISO 355 possua excelentes propriedades mecânicas, pouco tem sido estudado sobre a produção de peças utilizando-a como matéria-prima por meio destas tecnologias alternativas. Pesquisas bibliográficas recentes evidenciaram que há poucos artigos ou estudos referentes ao comportamento reológico e mecânico acerca desta liga.

É importante destacar que toda a matéria-prima para aplicação em tixoconformação deve possuir a microestrutura mais refinada possível, uma vez que, as próximas etapas de processamento do material no estado semissólido são extremamente dependentes dela. A matéria-prima refinada possibilita evolução microestrutural de qualidade e, conseqüentemente, influenciará de forma direta na viscosidade do material, uma vez que ligas não refinadas ou dendríticas causam valores elevados de viscosidade (SPENCER, 1972; FLEMINGS, 1976; FLEMINGS, 1991; FAN, 2002 e ATKINSON, 2005).

Devido à necessidade de preencher tal lacuna da liga de alumínio ISO 355 e dar continuidade ao trabalho de mestrado intitulado “Análise da tixoconformabilidade da liga A355.0” (DE PAULA, 2014), que deu origem aos artigos “*Thixoformability analysis of 355 aluminum alloy*” (DE PAULA, 2018) e “*Analysis of the thermodynamic behavior of A355 and B319 alloys using the differentiation method*” (BROLLO, 2018), faz-se necessário analisar outras técnicas de refino de grão da matéria-prima para a tixoconformação além da utilizada nesses estudos (refinador químico de grãos e agitação eletromagnética simultaneamente), bem como analisar a sua respectiva tixoconformabilidade.

1.1 Objetivos

Desta forma, o ineditismo sobre a liga ISO 355 e os objetivos deste trabalho são:

- Otimizar ou sistematizar o processo de refino de grão da matéria-prima para a tixoconformação por meio da técnica de tratamento do metal líquido por cavitação por ultrassom, estudando-se os parâmetros: tempo de tratamento e o tipo de sonotrodo (aço e titânio). O tempo de tratamento influencia fortemente na qualidade do refino da microestrutura da matéria-prima, assim como o tipo do material do sonotrodo, por meio das diferenças de geometria e da condutividade térmica presentes no aço e no titânio. Além disso, o custo de produção do sonotrodo e a sua durabilidade para cada tipo destes materiais podem influenciar no custo de toda a cadeia de produção da matéria-prima refinada. Por estes motivos, busca-se levantar a condição que proporcione o melhor refino a um custo inferior;
- Estudar a tixoconformabilidade do material previamente refinado via UST com análises microestrutural, morfológica e reológica, ou seja, estudar as influências de parâmetros do processo (no grau de refino da matéria-prima), no comportamento do material no reaquecimento antes da conformação e avaliar qual o comportamento da pasta na tixoconformação;
- Caracterizar o comportamento do material por meio da técnica de aquecimento *in situ* durante a transição sólido-líquido e observar qual mecanismo é mais efetivo para a globularização durante o reaquecimento, Ostwald *ripening* ou coalescência;
- Avaliar as propriedades mecânicas de amostras conformadas a quente no estado semissólido; e
- Comparar os resultados obtidos nesta tese com os resultados dos estudos anteriores quando foi utilizada a técnica de refino de grão por meio do uso de refinador químico e agitação eletromagnética simultaneamente.

De uma forma geral, busca-se contribuir para a inserção da liga de alumínio ISO 355 nos diversos ramos industriais, uma vez que os parâmetros de processo foram investigados cientificamente por meio da técnica e da tecnologia supracitadas. Com a junção destes objetivos, este estudo é pioneiro e contribui para a evolução da técnica de refino por ultrassom e da tecnologia de semissólidos para a liga de alumínio ISO 355.

Estruturalmente, este trabalho está dividido em capítulos. O histórico, a revisão da

literatura, os tópicos conceituais e o contexto teórico no qual essa pesquisa está inserida compõem o capítulo 2. No capítulo 3, todo o procedimento experimental realizado neste trabalho foi detalhado com a descrição dos materiais, equipamentos e metodologia empregados nos experimentos. Os resultados obtidos e as discussões para cada etapa ou objetivo desta tese compõem o capítulo 4. No quinto e último capítulo estão as conclusões baseadas nos resultados experimentais.

2 REVISÃO DA LITERATURA

A revisão da literatura será abordada de maneira sucinta e subdividida em tópicos sobre o alumínio e a liga de alumínio ISO 355, tipos de refinamentos – com foco no refino por ultrassom (UST) – e, finalmente, expor alguns conceitos da tecnologia de semissólidos, junto de estudos já realizados de tixotromabilidade utilizando como matéria-prima a liga ISO 355.

2.1 Alumínio

O alumínio é o metal mais abundante no planeta Terra. Quando puro, suas características são: baixa resistência mecânica, baixa densidade, não magnético, alta resistência à corrosão e elevadas ductilidade e maleabilidade. Por outro lado, quando recebe elementos de liga, apresenta melhora significativa das propriedades mecânicas, uma vez que o alumínio puro não apresenta tal comportamento mesmo após o tratamento térmico. Os elementos de liga mais conhecidos e mais utilizados são o cobre, o zinco, o manganês, o magnésio e o silício. As ligas compostas pelo sistema Al-Si representam 50% das ligas utilizadas na indústria, justificada pela sua elevada fluidez, pequena contração na solidificação, resistência à corrosão, excelente soldabilidade, boa relação resistência/peso etc. (ASM Handbook–Vol.2, 2004).

2.2 Ligas de Alumínio da Categoria 3XX.X

As ligas de alumínio são divididas em dois grupos: as ligas conformadas plasticamente e as ligas destinadas para fundição. Com foco nas ligas para fundição, as categorias são divididas em (ASM Handbook–Vol.15, 2004):

- 1XX.X, alumínio puro (99,00% ou superior);

- 2XX.X, ligas de alumínio-cobre;
- 3XX.X, alumínio-silício + cobre e/ou magnésio;
- 4XX.X, alumínio-silício;
- 5XX.X, alumínio-magnésio;
- 7XX.X, alumínio-zinco;
- 8XX.X, alumínio-estanho;
- 9XX.X, alumínio + outros elementos;
- 6XX.X, série sem uso.

As ligas pertencentes à categoria ou série 3XX.X são as ligas de maior utilização nos processos de fundição devido às suas excelentes propriedades físicas, destacando-se as ligas ISO 355, 356 e 357. Estas ligas pertencem às categorias Al-Si-Mg, Al-Si-Cu e Al-Si-Cu-Mg e são consideradas de baixo custo pelas indústrias (ASM Handbook–Vol.15).

2.3 Liga de Alumínio ISO 355 e suas Aplicações em Semissólidos

A década de 1990 evidenciou o início do desenvolvimento automotivo para produtos semissólidos a partir de ligas de alumínio (FAN, 2002). O que desencadeou esse desenvolvimento foi a crise do petróleo dos anos 1970 e, na década seguinte, anos 1980, a busca do setor automotivo pela utilização de peças produzidas a partir de materiais mais leves para a redução do peso dos veículos (COLE, 1995; MILLER, 2000 e SCHUBERT, 2001).

Esse desenvolvimento de produtos fabricados por meio da tecnologia de semissólidos fez da indústria automotiva o principal destino destes produtos, compondo os sistemas de suspensão, carcaças e discos de embreagem (EAA, 2018 e ABAL, 2018). Alguns países europeus se destacaram na aplicação desta tecnologia na produção de produtos para o setor automotivo; os Estados Unidos se destacaram na produção de peças para bicicletas e motos de neve e os países asiáticos na produção de componentes eletrônicos em ligas de magnésio (ATKINSON, 2005).

Ligas utilizadas comercialmente em semissólidos ou que possuem no mínimo algum estudo realizado são todas do sistema de ligas eutéticas como Fe-C, Al-Si e Mg-Al. As ligas

com maior destaque em reofundição ou tixoconformação são as ligas de alumínio A356, A357, A319, A319S, A355, A380 e A390, e as ligas de magnésio AZ91, AM-50 e AM-60 (NADCA, 2006 e ZOQUI, 2014). Dentre os exemplos citados, as ligas mais utilizadas em semissólidos são as ligas da categoria 3XX.X, especificamente as ligas A356 e A357, as quais correspondem a uma parcela de 95% do mercado (CHIARMETTA, 2000).

Pertencente a esta categoria, a liga ISO 355 é uma liga comercialmente processada em SSM e a que possui menor teor de silício quando comparada às demais ligas de alumínio da referida categoria. Isso garante ao produto produzido com esse material excelentes propriedades mecânicas provenientes da adição de magnésio e cobre em sua composição química (ZOQUI, 2014).

A liga em estudo é especificada conforme as normas ASTM B179-17, ISO 3522 e JIS H 5202, sendo que cada norma adota uma designação distinta. Por exemplo, liga 355.1 e 355.2 no caso da norma ASTM B179-17, liga 355.0 conforme a norma ISO 3522 e AC4D para a JIS H 5202. Neste trabalho foi adotada a designação da norma ISO por ser a mais usual no Brasil. Porém, com o intuito de facilitar a leitura do texto, de agora em diante, adotaremos apenas a designação liga de alumínio 355.

Assim, a composição química da liga 355 e suas variações estão listadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Composição química da liga 355 e suas variações de acordo com as especificações padrão ASTM B179-17, ISO 3522 e JIS H 5202 (% em peso).

		Si	Cu	Mg	Fe	Mn	Zn	Ti	Al
ASTM	355.1	4,5–5,5	1,0–1,5	0,45–0,6	<0,5	<0,5	<0,35	<0,25	bal.
	355.2	4,5–5,5	1,0–1,5	0,5–0,6	0,14–0,25	<0,05	<0,05	<0,2	bal.
ISO	355	4,5–5,5	1,0–1,5	0,35–0,65	<0,65	<0,55	<0,15	0,05–0,25	bal.
JIS	355	4,5–5,5	1,0–1,5	0,4–0,6	<0,6	<0,5	<0,3	<0,2	bal.

As propriedades mecânicas da liga de alumínio 355 nas condições como fundida (F) e após tratamento térmico (T4, T5 e T6) estão especificadas em função das normas ASTM B108/B108M–18 e ISO 3522:2007, como pode ser observado na Tabela 2.2.

A liga de alumínio 355 na condição tixoconformada possui como principais características: média resistência mecânica, excelente fluidez, boa usinabilidade após tratamento térmico e boa estanqueidade sob pressão. Usualmente, ela é empregada na

produção de peças complexas, tais como cabeçote de cilindros, corpo de válvulas, camisa d'água em blocos de motores, pistões para compressores de ar, união para mangueiras, acessórios para a indústria de máquinas, na construção civil etc. (ASM Handbook–Vol.15, 2004).

Estudos recentes com foco na tecnologia de semissólidos expuseram que a liga de alumínio 355 apresentou excelentes resultados termodinamicamente e nas etapas de caracterização dos processos de tixoconformação, tais como evolução microestrutural e comportamento reológico (ZOQUI, 2014; DE PAULA, 2014; DE PAULA, 2018 e BROLLO, 2018).

Tabela 2.2: Propriedades mecânicas básicas das ligas de alumínio 355 comumente utilizadas na condição como fundida e após tratamento térmico (MATWEB; ASM Handbook–Vol.15, 2004; ASTM B108/B108M–18 e ISO 3522:2007).

MATWEB	Propriedade	355-F	355-T5	355-T6
	Limite de Escoamento (MPa)	100 - 127	165 - 228	207 - 228
	Limite de Resistência à Tração (MPa)	156 - 172	186 - 317	276 - 303
	Alongamento (%)	1 - 3	2 - 7	3 - 12
	Dureza (HV)	75	85	101
ASM Handbook–Vol.15, 2004	Propriedade	355-F	355-T5	355-T6
	Limite de Escoamento (MPa)	83	159	172
	Limite de Resistência à Tração (MPa)	159	193	241
	Alongamento (%)	3	1,5	3
	Dureza (HV)	-	74	92
ASTM B108/B108M – 18	Propriedade	355-F	355-T5	355-T6
	Limite de Escoamento (MPa)	-	-	-
	Limite de Resistência à Tração (MPa)	-	185	290
	Alongamento (%)	-	-	-
	Dureza (HV)	-	86	123
ISO 3522:2007	Propriedade	355-F	355-(T4)	355-T6
	Limite de Escoamento (MPa)	-	140	210
	Limite de Resistência à Tração (MPa)	-	230	280
	Alongamento (%)	-	3	1
	Dureza (HV)	-	98	129

2.4 Refino de Grão

Antes de abordar o tema refino de grão, faz-se necessário salientar alguns conceitos, tais como a nucleação e os seus tipos, como a nucleação homogênea e a nucleação heterogênea.

A nucleação é definida como a formação de uma nova fase a partir de outra; essa nova fase deve estar separada do meio que a gerou através de contornos, ou seja, as partículas de sólido ficam circundadas pelo meio líquido. A nucleação homogênea é a geração do sólido no meio líquido sem o auxílio de nenhum estimulante energético externo. Já a nucleação heterogênea é a geração de sólido com o auxílio de estimulantes externos, tais como partículas sólidas em suspensão no líquido, paredes do molde, uma película de óxido na superfície do líquido e elementos ou compostos inseridos propositadamente no meio líquido (GARCIA, 2011).

Duas técnicas são consideradas tradicionais no controle do tamanho de grão ou, em outras palavras, no grau de refinamento de um determinado material. São elas: o resfriamento controlado com a aplicação de elevadas taxas de resfriamento no metal líquido (GARCIA, 2011) e a adição de agentes nucleantes, conhecidos também como elementos refinadores de grãos (GREER, 2003 apud MCCARTNEY, 1989).

Mas também, o tamanho e o tipo de microestrutura são diretamente influenciados por interferência mecânica durante a solidificação e essa interferência mecânica ocorre via vibração, agitação mecânica, agitação eletromagnética, agitação manual, vibrações sônicas ou ultrassônicas, borbulhamento de gás no metal líquido etc. (FAN, 2002 e ATKINSON, 2005).

As propriedades mecânicas de um material são diretamente influenciadas pela sua microestrutura, preferencialmente deseja-se que os materiais apresentem microestrutura equiaxial, uma vez que grãos equiaxiais garantem isotropia em relação às propriedades mecânicas do material. Desta forma, a microestrutura diz muito sobre as propriedades mecânicas, influenciando-a diretamente. Ou seja, quanto menor for o tamanho dos grãos de um determinado material, maior será a sua propriedade mecânica (GARCIA, 2011).

Mas além do tamanho de grão, o espaçamento interdendrítico, o formato e a quantidade de porosidade, as segregações e as fases existentes são fatores os quais definem as propriedades mecânicas. As propriedades mecânicas que podem ser mensuradas com a microestrutura são o limite de resistência à tração, o limite de escoamento, a ductilidade, o

limite de resistência à fadiga e a resistência à fluência (GARCIA, 2011).

Sendo assim, a Equação 2.1, conhecida como equação de Hall (HALL, 1951) – Petch (PETCH, 1953), possibilita correlacionar a tensão de escoamento do material (σ_y) com o tamanho médio de grão. Essa correlação se aplica para uma ampla variedade de ferros e aços, bem como para muitos metais não ferrosos e suas ligas (BHADESHIA, 2006).

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y \cdot d^{-1/2} \quad \text{(Equação 2.1)}$$

Onde:

σ_y = tensão de escoamento (MPa)

σ_0 = constante chamada de tensão de atrito que se opõe ao movimento das discordâncias (MPa)

k_y = constante que representa uma medida da extensão do empilhamento de discordâncias nas barreiras (MPa.m^{1/2})

d = diâmetro do grão (m^{-1/2})

Além dessa correlação anterior, a equação de Hall-Petch permite outros tipos de correlações, tais como: a dependência da tensão de escoamento em função da deformação plástica até a fratura dúctil; a variação da tensão de fratura frágil; e a dependência da resistência à fadiga, mas sempre em função do tamanho de grão (d) (ARMSTRONG, 1970).

Essa dependência da resistência à deformação plástica com o contorno de grão baseia-se no conceito de que o contorno de grão atua como barreira para o movimento dessas discordâncias (DIETER, 1981).

A constante σ_0 é denominada como a tensão de atrito necessária para mover as discordâncias livres ao longo dos planos de deslizamentos. Ela é fortemente dependente da temperatura, da deformação e da percentagem de elementos de liga ou das impurezas presentes (DIETER, 1981 e BHADESHIA, 2006).

A segunda constante, k_y , representa uma medida da extensão do empilhamento de discordâncias nas barreiras e indica a inclinação da reta obtida ao traçar σ_y contra $d^{-1/2}$. A constante k_y não é sensível à temperatura e, nos diversos tipos de metais cúbicos de corpo

centrado, esta constante sofre variação considerável (DIETER, 1981 e BHADESHIA, 2006).

O efeito do tamanho do grão na tensão de escoamento ocorre quando uma fonte de deslocamentos reage dentro de um cristal e, ao se mover, gera outros deslocamentos consecutivos até se acumularem no limite ou contorno de grão. Neste caso, esse acúmulo no limite do grão provoca a geração de tensão no grão adjacente. Após essa tensão atingir um valor de ponto crítico, uma nova fonte de tensão irá operar nesse grão adjacente, propagando-a de grão em grão (BHADESHIA, 2006).

Desta maneira, a distância que os deslocamentos têm para percorrer formando os patamares de contornos de grãos ou, em outras palavras, o número de deslocamentos envolvidos são todos determinados pelo tamanho do grão (BHADESHIA, 2006).

Ou seja, quanto menor o tamanho dos grãos ou mais refinada for a microestrutura do material, maior será a dificuldade de propagação da tensão resultante do processo de escoamento. Do contrário, quanto maior for o tamanho do grão, mais fácil será para propagar a tensão de escoamento. A explicação recai que para granulometrias grandes, os acúmulos conterão locais maiores e, conseqüentemente, maiores também serão as concentrações de tensões nos grãos vizinhos (BHADESHIA, 2006).

E, por fim, como já comentado na Introdução deste trabalho, toda a matéria-prima para aplicação em tixoconformação deve possuir a microestrutura a mais refinada possível, uma vez que existem interdependências entre as etapas de análise da tixoconformabilidade, pois ligas não refinadas e dendríticas causam valores elevados de viscosidade devido às fortes ligações tridimensionais existentes (SPENCER, 1972; FLEMINGS, 1976; FLEMINGS, 1991; FAN, 2002 e ATKINSON, 2005).

2.4.1 Refino de Grão via Agente Nucleante

Com ênfase nos agentes nucleantes para o refino de grão, sua definição consiste em uma substância adicionada intencionalmente ao metal líquido, com o intuito de incentivar ou iniciar a formação de sítios de nucleação. Dessa forma, caracteriza-se como uma nucleação heterogênea e, por conseqüência, permite ou facilita a formação de grãos equiaxiais. Esses agentes são universalmente utilizados em alumínio puro e nas suas ligas (GREER, 2003 apud

MCCARTNEY, 1989).

O refino de grão via adição de agentes ou elementos refinadores foi explicado através do refinador Al - 5,0%Ti - 1,0%B em peso, que contém os substratos de nucleação de Al_3Ti e TiB_2 em uma matriz de Al. Na temperatura peritética, o substrato Al_3Ti , considerado o mais efetivo e altamente estável no líquido, é envolto por uma fase líquida com composição praticamente pura em Al- α , desempenhando a função de formar núcleos que darão início à solidificação do material. Já os substratos de TiB_2 permanecem de maneira estável (GREER, 2003 apud SCHUMACHER, 1998).

Esses substratos de Al_3Ti são considerados o centro de nucleação heterogênea e a reação peritética possibilita detalhar como esses refinadores agem no metal líquido (GUZOWSKI, 1987).

A reação peritética é quando uma fase líquida reage com uma fase sólida (reagente) permitindo o surgimento de uma nova fase sólida. Esta deve ser diferente da fase sólida reagente. A Equação 2.2 descreve a reação peritética (SMITH, 2012) e a sua correlação com base no diagrama de fases Al-Ti, utilizando como referência o substrato $TiAl_3$ (CROSSLEY e MONDOLFO, 1951):



Portanto, quando os elementos refinadores de grãos são utilizados durante a solidificação, em um determinado momento, ocorrerá o aparecimento de líquido com composição peritética por rejeição de soluto.

Assim, quando uma liga é resfriada muito lentamente ou em condições de equilíbrio, toda a fase sólida α reage com todo o líquido ao atingir a temperatura peritética, dando origem a uma nova fase sólida chamada de β , conforme a Figura 2.1a. Mas se essa liga passar muito rapidamente pela temperatura peritética durante a solidificação, ocorrerá o encapsulamento da fase α (fenômeno fora do equilíbrio), conforme a Figura 2.1b, ou seja, a fase β criada pela reação peritética encapsula a fase primária α (SMITH, 2012). A nucleação heterogênea é considerada a mais eficiente delas (GARCIA, 2011).

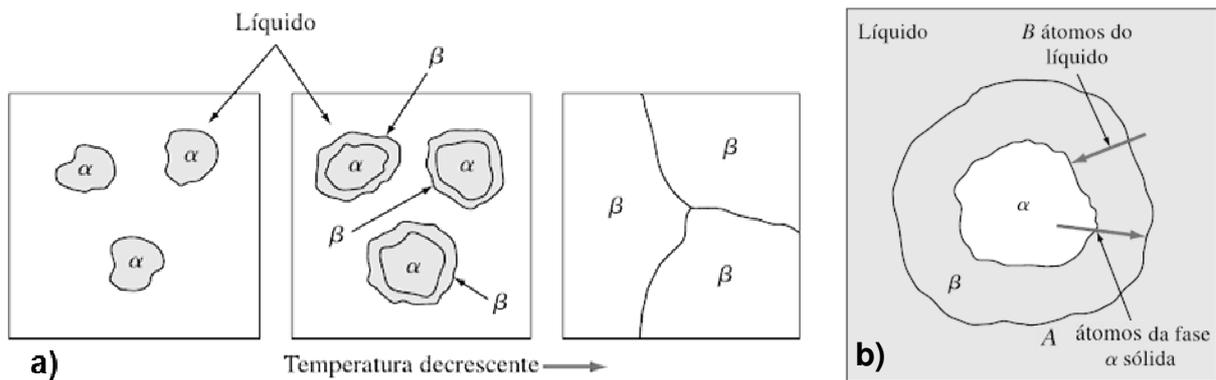


Figura 2.1: Esquema de progressão peritética: (a) durante o resfriamento lento (em equilíbrio) e (b) encapsulamento da fase α pela fase β de uma liga que durante a solidificação passou rapidamente pela temperatura peritética (fora de equilíbrio) (adaptado de SMITH, 2012).

Os agentes nucleantes têm a sua eficiência medida ou comparada por meio da correspondência entre a estrutura cristalina do intermetálico utilizado e do parâmetro de rede do seu núcleo sólido. Experimentalmente, determina-se a eficiência dos agentes nucleantes em relação a quanto esses agentes de fato conseguem refinar o material e não de quanto eles permitem baixar o super-resfriamento para iniciar a nucleação (CANTOR, 2003 e O'REILLY, 1995).

Sua utilização prática consiste em adicionar os agentes nucleantes de forma uniforme e distribuída no metal líquido, geralmente em pequenas quantidades com o intuito de não alterar significativamente a composição química original da liga (SIGWORTH, 2007 e GARCIA, 2011).

Os principais refinadores de grãos indicados para alumínio e suas ligas são Al-Ti, Al-Ti-B e Al-B (GREER, 2003 e ASM Handbook–Vol.15), sendo o refinador do tipo Al-Ti-B, com uma composição química típica Al - 5,0%Ti - 1,0%B em peso (designada como Al-5Ti-1B) o mais utilizado (ASM Handbook–Vol.15).

O desenvolvimento de novos refinadores de grãos para ligas do tipo Al-Si tem sido o tema de algumas pesquisas, como é o caso dos refinadores Nb-B (nióbio-boro). Esses refinadores são responsáveis por produzir os substratos de nucleação do tipo Al_3Nb e NbB_2 . Frente aos demais, eles apresentam como principal vantagem tornar o tamanho de grão inoculado menos sensível à taxa de resfriamento que é empregada para solidificar o material. Esse comportamento indica que os refinadores do tipo Nb-B podem ser aplicados com mais facilidade em diferentes processos de fundição, tais como fundição em areia, fundição de

molde permanente e fundição sob pressão (BOLZONI, 2015-a e BOLZONI, 2015-b).

Alguns benefícios justificam o real motivo de que essa técnica continua em uso no ramo metalúrgico. O principal deles é a redução tanto da quantidade de porosidade, quanto do tamanho dos poros nas ligas em fundição, pois os poros oriundos dos gases tendem a se localizar entre os ramos dendríticos e o eutético solidificado. Como os grãos estão com seu tamanho reduzido, esses espaços para a formação dos poros também ficam reduzidos, inibindo, assim, a sua formação (SIGWORTH, 2007).

2.4.2 Refino de Grão via Tratamento por Ultrassom

O refino de grão por meio da agitação mecânica ocorre por dois métodos. O primeiro pela fragmentação e ruptura dos ramos dendríticos ocasionado pela flutuação térmica no líquido. Já o segundo método ocorre pela agitação do metal líquido e, conseqüentemente, se dá o aumento do molhamento do metal na superfície do molde, facilitando, assim, a transferência de calor através da interface metal/molde (GARCIA, 2011).

Como o processamento de ligas no estado semissólido é extremamente dependente da microestrutura da matéria-prima, diferentes tecnologias têm sido utilizadas na produção de ligas metálicas refinadas, destacando-se o tratamento por ultrassom (FAN, 2002 e ATKINSON, 2005). A tecnologia de tratamento por ultrassom tem sido amplamente estudada por Eskin (1995; 1998; 2001 e 2016) principalmente com foco no refino de ligas de alumínio.

A técnica de refino de grão via tratamento por ultrassom tem sido utilizada desde os anos 1970 e permite que peças sejam produzidas a um custo menor e com processos de produção menos complexos quando comparados a outras técnicas. Além disso, com um tempo de tratamento consideravelmente pequeno, o tratamento por ultrassom permite a desgaseificação do metal fundido e pode ser facilmente adaptado às tecnologias comerciais existentes sem grandes alterações nos parâmetros tecnológicos básicos (ESKIN, 2001 e FAN, 2002).

A vista esquemática de como o tratamento por ultrassom gera energia mecânica pode ser observada na Figura 2.2. O sistema é basicamente composto por gerador eletroeletrônico, transdutor, transformador acústico e sonotrodo. O gerador do tipo eletroeletrônico produz

energia elétrica suficiente para que o transdutor converta essa energia elétrica em energia mecânica (vibrações mecânicas), na ordem de 17 a 20 kHz. Essas vibrações mecânicas são transmitidas do transdutor, no qual está acoplado o transformador acústico, para o metal líquido através do contato de uma ferramenta chamada de sonotrodo (SONITRON e KRAUTKRAMER, 1990).

Inúmeras explicações e teorias foram defendidas ao longo do tempo com o intuito de apresentar os mecanismos envolvidos durante o tratamento por ultrassom, bem como os seus benefícios. Desta maneira, a Figura 2.3 (formulação do autor) associa todas essas teorias.

A Figura 2.3 e as explicações a seguir resumem os princípios de funcionamento do tratamento por ultrassom, os respectivos mecanismos envolvidos durante esse tratamento com a finalidade de obter o nível de refino da microestrutura desejado, os mecanismos envolvidos para que ocorra a desgaseificação do metal líquido e, conseqüentemente, a homogeneização da microestrutura. É importante destacar que muitos destes mecanismos ocorrem concomitantemente durante o tratamento por UST.

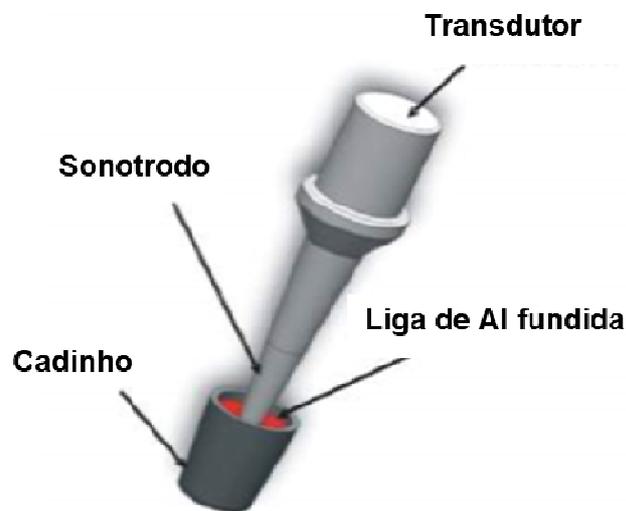


Figura 2.2: Vista esquemática do tratamento por ultrassom aplicado no cadinho contendo liga de alumínio fundida (adaptado de ZHANG, 2013).

O funcionamento do tratamento por ultrassom consiste essencialmente na aplicação de ondas acústicas na faixa de frequências de 17 a 20 kHz ao metal fundido, de modo a provocar cavitações e misturar o metal fundido (ZHANG, 2011). Ou seja, durante o processamento, o sonotrodo em contato com o metal líquido permite a transmissão de ondas ultrassônicas entre

as massas. Essa propagação de ondas ocasiona o fenômeno conhecido como cavitação (ESKIN, 1998; ABRAMOV, 1994 e ZHANG, 2013).

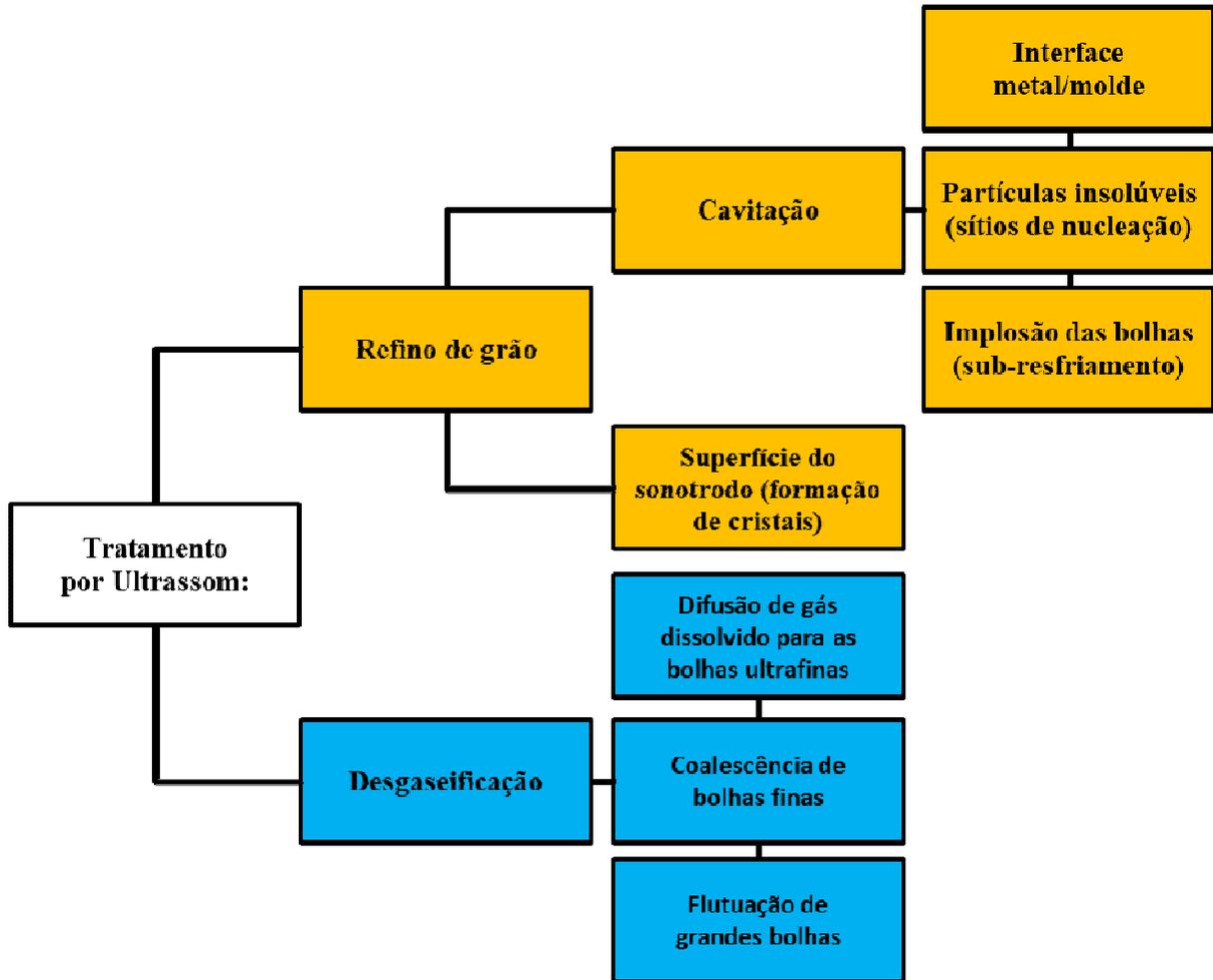


Figura 2.3: Resumo dos mecanismos envolvidos durante o UST para obtenção do refino de grão e da degaseificação (formulação do autor).

A Figura 2.4 apresenta as zonas típicas que são geradas durante o processamento via UST, conforme experimento realizado por Eskin e Tzanakis (2016). Neste experimento foram utilizados glicerina, um transdutor de 1 kW e sonotrodo de Ti a 20 kHz. Essas zonas são classificadas como: 1 sonotrodo, 2 zona de cavitação, 3 fluxo acústico e 4 fluxo de recirculação (ESKIN, 2016).

Durante essa cavitação, algumas regiões distantes do sonotrodo podem ocasionar o surgimento de gás, como o hidrogênio em ligas de alumínio. Essas bolhas continuam crescendo com pressão negativa e colapsam graças à alta transmissão acústica/ultrassônica

oriunda do sonotrodo. A implosão dessas bolhas resulta em aquecimento local e as altas pressões em relação ao curto período de tempo ocasionam jatos líquidos violentos (ESKIN, 1998; ABRAMOV, 1994 e ZHANG, 2013).

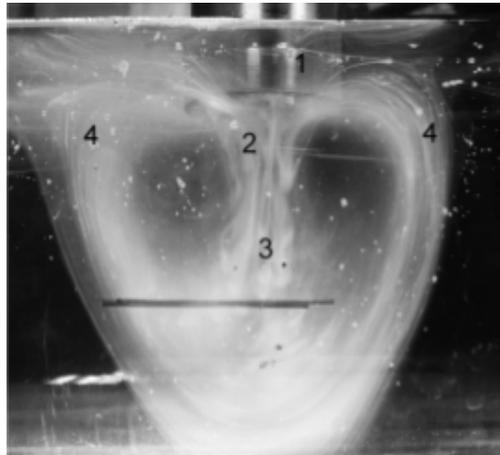


Figura 2.4: Ilustração das principais regiões do processamento ultrassônico na fase líquida: 1 sonotrodo, 2 zona de cavitação, 3 fluxo acústico e 4 fluxo de recirculação (ESKIN, 2016).

Estas alterações da temperatura na região das bolhas podem ser justificadas em função do rápido aumento do diâmetro dessas bolhas, o qual, aliado à evaporação do líquido contido internamente, reduzirá a sua temperatura, gerando, portanto, um sub-resfriamento na sua superfície (ABRAMOV, 1970).

Outra explicação seria que devido aos colapsos das bolhas, ocorre o aumento da pressão no meio líquido, a qual permite, assim, que o líquido ao redor das bolhas tenha o seu ponto de solidificação elevado, exigindo, portanto, uma espécie de sub-resfriamento menor para iniciar a nucleação (HUNT, 1966 e HEM, 1967). Em outras palavras, todos esses fenômenos ou mecanismos proporcionam a redução da temperatura dando, portanto, início à nucleação.

Assim como explicado anteriormente, quando o ultrassom é aplicado, ocorre um fluxo hidrodinâmico tanto no volume deste líquido quanto nas paredes do molde, permitindo que a homogeneidade se intensifique, influenciando desta maneira a distribuição da temperatura no líquido (ESKIN, 1998 e ZHANG, 2013). De um modo geral, a cavitação do metal fundido permite que as partículas insolúveis presentes na superfície, principalmente óxidos existentes durante a fusão, sejam transformadas em locais de solidificação (ESKIN, 1998 e ABRAMOV, 1994).

Alguns parâmetros do processo influenciam direta e significativamente a etapa de refino

da microestrutura. Os parâmetros que se destacam são: a temperatura inicial do sonotrodo; os tipos de fluxos ou cavitação em função da profundidade de submersão do sonotrodo e a posição do sonotrodo em relação ao centro do cadinho durante o tratamento por UST (ZHANG, 2013).

A temperatura inicial do sonotrodo durante os primeiros instantes do processamento por ultrassom ocasiona a formação de pequenos cristais em sua superfície e que serão dispersos no metal fundido quando o sonotrodo for vibrado, aumentando assim os sítios de nucleação, conforme mostrado na Figura 2.5 (ZHANG, 2013).

Essa influência da temperatura inicial do sonotrodo foi relatada nos testes realizados com ligas de Al 7XXX em duas composições diferentes, a saber: com e sem tratamento por ultrassom (10 s). Nestes testes, os valores menores para o tamanho de grão foram obtidos com o sonotrodo na temperatura ambiente, como pode ser observado na Figura 2.6. Além de proporcionar o melhor grau de refinamento da microestrutura, a menor temperatura do sonotrodo causa o aumento da formação de intermetálicos primários (ZHANG, 2013).

Os tipos de fluxos ou cavitação em função da profundidade de submersão do sonotrodo também influenciam significativamente o grau de refino do material tratado por ultrassom. Em outra pesquisa conduzida por Zhang (2013), conforme a Figura 2.7, encontram-se os resultados em função da altura da submersão do sonotrodo.

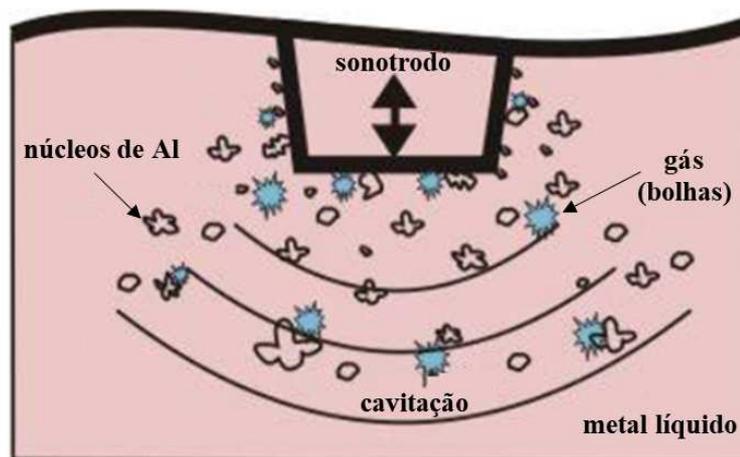


Figura 2.5: Esquema do deslocamento de cristais da superfície do sonotrodo para o metal líquido (adaptado de ZHANG, 2013).

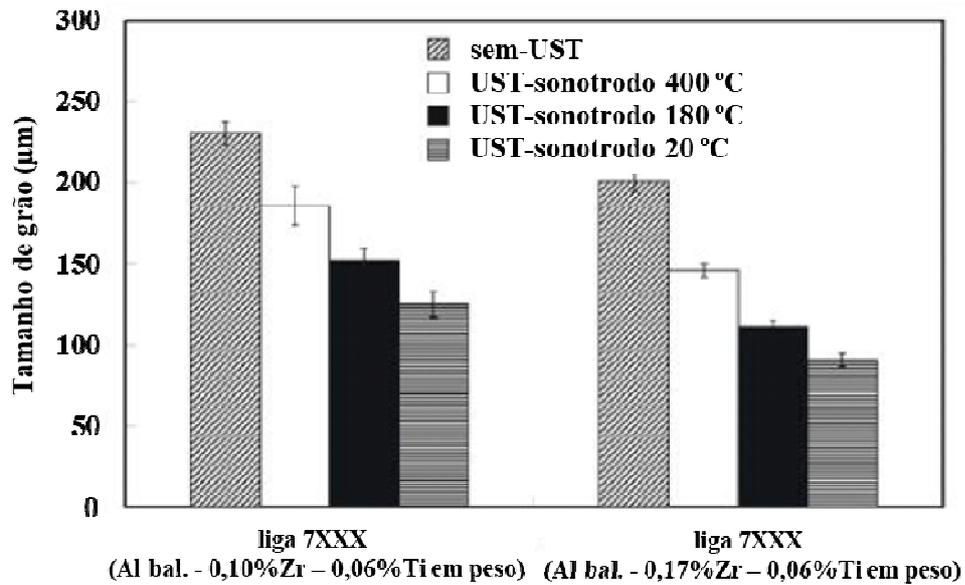


Figura 2.6: Tamanho de grão conforme diferentes temperaturas do sonotrodo para testes com e sem tratamento por ultrassom (adaptado de ZHANG, 2013).

Este experimento, o qual foi realizado com água ao invés de metal líquido (com o intuito de facilitar a visualização, pois a água reflete o mesmo comportamento do alumínio, porém com intensidade de vibração diferente), avaliou o fluxo ao redor do sonotrodo em função da profundidade de submersão. Constatou-se que os melhores resultados foram obtidos com o sonotrodo na profundidade de 3 mm, uma vez que apresenta a maior área ativa tratada (região diretamente abaixo do sonotrodo) e a de menor fluxo secundário (menos ativo) do que as posições de 10 mm e 20 mm de profundidade. Além disso, o fluxo secundário muito intenso e próximo da superfície tende a arrastar o filme de óxido para o metal (ZHANG, 2013).

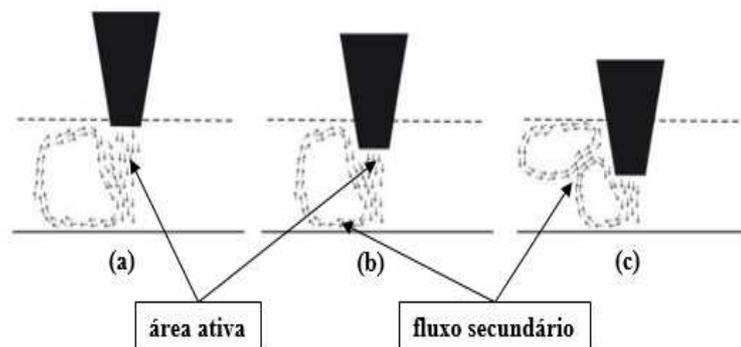


Figura 2.7: Diferentes tipos de fluxos ou cavitação em função da profundidade de submersão do sonotrodo: (a) 3 mm, (b) 10 mm e (c) 20 mm (adaptado de ZHANG, 2013).

Além da temperatura inicial e da altura da submersão do sonotrodo, o posicionamento do sonotrodo é outra configuração que influencia o processo via UST. Em mais uma experiência conduzida por Zhang (2013), quando o sonotrodo obedece a configuração da Figura 2.8, elimina-se praticamente o fluxo secundário e convectivo, a dispersão se torna mais violenta e prevalece praticamente apenas a região mais intensa (ativa) sob a ponta do sonotrodo.

A desgaseificação também é outro benefício encontrado no tratamento por ultrassom e tem extrema importância na etapa de fundição de ligas de alumínio, uma vez que o hidrogênio é altamente solúvel em alumínio e suas ligas, e essa solubilidade varia em função da temperatura, da raiz quadrada da pressão e do teor da liga de alumínio. Esse hidrogênio contido no alumínio líquido é oriundo principalmente da umidade na atmosfera, ou seja, disponível em forma de vapor d'água contida no ar atmosférico (ASM Handbook–Vol.15, 2004).

O alumínio em estado líquido permite que o hidrogênio, disponível em forma de vapor d'água contida no ar atmosférico, se dissolva em grandes proporções através da superfície líquida. O óxido existente durante o processo de fundição serve como barreira protetiva, mas perturbações da superfície podem quebrar essa barreira de óxido, resultando na dissolução do hidrogênio, o qual se torna outro meio de contaminação (ASM Handbook–Vol.15, 2004).

Desta forma, essa absorção de hidrogênio ocasiona o surgimento de porosidade nos produtos fundidos em ligas de alumínio. A formação de porosidade é atribuída a dois fatores, sendo eles a porosidade de contração existente entre os ramos interdendríticos; e a porosidade devido à evolução das bolhas de hidrogênio conforme ocorre a queda da solubilidade do hidrogênio durante a solidificação, também conhecida como poros gasosos (KUBO, 1985; SIGWORTH, 1992 e ANSON, 1999).

O tratamento por ultrassom auxilia justamente nessa desgaseificação do alumínio e pode ser explicada em três estágios que ocorrem ao mesmo tempo (ESKIN, 1995; SHUSEN, 2012; ESKIN, 1998; ABRAMOV, 1994 e ZHANG, 2013):

- difusão de gás dissolvido para as bolhas ultrafinas existentes no líquido;
- coalescência de bolhas finas como resultado de fluxo acústico, pressão de radiação, bem como forças de Bjerknes e Bernoulli;
- flutuação de grandes bolhas com a ajuda da ação das forças de Stokes e dos fluxos acústicos.

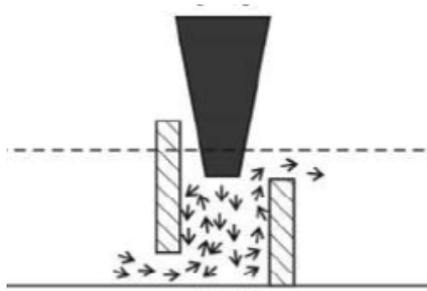


Figura 2.8: Posicionamento ideal do sonotrodo para resultados mais intensos (adaptado de ZHANG, 2013).

Carl Anton Bjerknes e seu filho Vilhelm Friman Koren Bjerknes foram os primeiros estudiosos a relatar o comportamento das forças de radiação acústica nas bolhas de gás, conhecidas como forças de Bjerknes (BJERKNES, 1906 e DOINIKOV, 2005). Essas forças são divididas em forças de Bjerknes primárias e secundárias. As forças primárias agem nas bolhas do tipo simples fazendo que ocorra a migração ou o acúmulo delas quando as ondas sonoras são permanentes. Já as forças secundárias são responsáveis pela interação bolha-bolha permitindo que ocorra ou não a atração entre si (DOINIKOV, 2005).

Bernoulli estuda a hidrodinâmica, ou seja, a relação entre a velocidade e a pressão de um fluido em específico, no qual três energias são presentes, a saber: energia relacionada à velocidade do fluido (cinética), energia em função da altitude do fluido (potencial gravitacional) e energia ligada à pressão do fluido (energia de fluxo) (WHITE, 2002). Neste caso, a cavitação permite que as bolhas entrem em colapso quando são arrastadas pelas correntes ativas ou secundárias no alumínio líquido.

O refino de ligas de alumínio via UST é promissor para a indústria aeroespacial, pois as composições químicas se mantêm inalteradas, o que não ocorre no refino de grão químico. E, como a cavitação é o principal mecanismo envolvido durante o tratamento por ultrassom, a microestrutura produzida utilizando essa técnica é livre de contaminação (HAGHAYEGHI, 2013).

2.5 Reofundição e Tixoconformação

Descoberta realizada nos anos 1970 no Massachusetts Institute of Technology (MIT), o

processamento de ligas metálicas no estado semissólido (SSM) nada mais é do que a conformação de componentes no estado pastoso, cujo processamento ocorre em duas rotas diferentes conhecidas como reofundição e tixoconformação. Na reofundição, o metal líquido é resfriado controlando-se a temperatura até a janela de conformação ideal no estado semissólido; em uma única etapa de processamento o produto é obtido. Na tixoconformação, a matéria-prima ideal (refinada) é aquecida até essa janela de conformação para posterior conformação e, portanto, em duas etapas de processamento (FLEMINGS, 1991).

Na reofundição, o controle da temperatura é realizado na transição do estado líquido para o estado sólido. Na tixoconformação, o controle é realizado na transição do estado sólido para o estado líquido. Durante o processamento em semissólidos, a fração líquida deve ser controlada e com valores diferentes de acordo com a rota desejada; para reofundição, por exemplo, a fração líquida é de aproximadamente 50-80%. Já a tecnologia de tixoconformação, subdividida conforme as técnicas de processamento descritas a seguir, apresenta diferentes frações líquidas, geralmente entre 30-60% (SPENCER, 1972; FLEMINGS, 1976 e FLEMINGS, 1991):

- tixoforjamento: o material aquecido é conformado no estado semissólido diretamente nas matrizes de forjamento, com a vantagem de menor desgaste das matrizes e menor quantidade de material utilizado;
- tixoinjeção: o metal é injetado dentro da matriz fechada e resfriada com a aplicação da pressão;
- tixoextrusão: o metal é extrudado e solidificado dentro da matriz, com a opção da utilização de *spray* resfriador sobre a peça.

Quando comparado ao processo de fundição convencional, o processo de produção de ligas metálicas por meio da tecnologia de semissólidos possui algumas vantagens. Dentre elas, pode-se citar maior eficiência energética; maior produtividade; menor retenção de ar e menor possibilidade do surgimento de porosidades, bolhas e óxidos; maior vida útil dos moldes devido ao menor choque térmico; e microestruturas finas e uniformes com propriedades melhoradas. Além disso, o que mais se destaca como vantagem é a possibilidade da produção de peças na condição *near-net-shape*, ou seja, a peça é conformada praticamente no formato final do produto. Desta maneira, é possível eliminar as etapas de usinagem, reduzir a perda de material e, conseqüentemente, reduzir o custo final de produção (ATKINSON, 2005).

Por outro lado, algumas desvantagens também são relatadas, como: maior qualificação

inicial e habilidade dos operadores; necessidade de maior controle e precisão da temperatura durante o processamento; obrigatoriedade de aquecimento uniforme a fim de evitar composição química do material não uniforme; e custo da matéria-prima devido ao número reduzido de fornecedores que produzam material com a estrutura devidamente refinada para utilização em semissólidos (ATKINSON, 2005).

2.6 Análise Termodinâmica, Morfológica e Reológica

Para uma determinada liga metálica ser considerada apta para o processamento em semissólidos, é necessário que sejam realizadas as análises termodinâmica, morfológica e reológica. Em cada uma delas, alguns parâmetros e características são considerados necessários e imprescindíveis a um determinado material, possibilitando, assim, a obtenção de resultados satisfatórios. Além disso, os comportamentos termodinâmicos, morfológicos e reológicos sofrem influência uns dos outros. Por exemplo: a evolução morfológica de uma liga específica influencia diretamente o seu comportamento reológico. Detalhes sobre cada análise serão abordados a seguir.

2.6.1 Análise Termodinâmica

O comportamento de um material em se manter pastoso durante a etapa de processamento é classificado como tixoconformabilidade. Alguns fatores ou características são considerados básicos e necessários para determinar se um material específico possui esse comportamento. Esses fatores são o intervalo de solidificação; a sensibilidade da fração líquida com a temperatura (dFl/dT) no interior da zona pastosa; a fração líquida formada pela fusão da fase eutética; a composição química do material (ATKINSON, 2000 e ZOQUI, 2008) e a taxa de aquecimento ou resfriamento a qual a liga é submetida até o estado semissólido (CRISTOFOLINI, 2009). O estudo envolvendo esses fatores é chamado de análise termodinâmica ou caracterização termodinâmica.

O intervalo de solidificação é a diferença entre a temperatura *liquidus* e a *solidus*. Este intervalo deve ser suficiente para que durante a etapa de processamento seja permitido o controle da relação fração líquida e sólida do material pastoso (estado semissólido). Para grandes valores deste intervalo, melhor a tixoconformabilidade do material, porém as chances de o material apresentar trincas de contração durante a solidificação também aumentam. É recomendado um intervalo de solidificação máximo de 130 °C (ATKINSON, 2000 e LIU, 2005).

De acordo com a literatura, a sensibilidade da fração líquida com a temperatura (dfl/dT) no interior da zona pastosa é a porcentagem ou fração do material que se torna líquida com a pequena variação da temperatura do material no estado semissólido. Desta maneira, é desejado que o material apresente baixa sensibilidade a essa variação de fração líquida/sólida, caso contrário, o controle do material durante o processamento semissólido se tornará difícil, pois com a pequena variação de temperatura ocorre o surgimento de grande quantidade de fração líquida. O valor máximo recomendável para a sensibilidade é de $0,03 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ a $fl = 0,5$ (fração líquida) (ATKINSON, 2000 e LIU, 2005).

Comportamento semelhante também é esperado do material em relação à fração líquida formada pela fusão da fase eutética (conhecida como joelho), ou seja, para o correto controle durante o processamento no estado semissólido, deseja-se pouca variação da fração líquida com a fusão da fase eutética e os valores ideais de fração líquida estão entre 0,3 a 0,6 na temperatura eutética (ATKINSON, 2000 e LIU, 2005).

A composição química do material merece atenção quanto ao tipo e ao teor dos elementos que o compõem, pois alguns elementos podem alterar a tixoconformabilidade em relação ao aumento do intervalo de solidificação, as frações de eutéticos, a temperatura eutética etc. (ZOQUI, 2008).

Outros pesquisadores chegaram também a estudar a influência da taxa de aquecimento ou resfriamento sobre o material até o estado semissólido, relatando o aumento da tixoconformabilidade em função do aumento do intervalo de solidificação e da faixa de trabalho no estado semissólido, isso quando altas taxas de aquecimento ou resfriamento são utilizadas (CRISTOFOLINI, 2009). A variação da taxa de aquecimento em ligas de alumínio também influencia diretamente a morfologia do material e, por consequência, a viscosidade aparente (PRONI, 2017).

Com a análise termodinâmica é necessário obter ainda alguns valores de referência para

o processamento do material, tais como as temperaturas *solidus*, *liquidus* e eutética, bem como a temperatura de trabalho e sua respectiva fração líquida.

A caracterização ou análise termodinâmica pode ser realizada por meio de algumas ferramentas ou técnicas conforme alguns autores relataram em experimentos realizados, cada uma com determinada vantagem e facilidade. Por exemplo: a simulação com o programa para cálculos termodinâmicos; como o Thermo-Calc® utilizando a base de dados TTAL5; a Análise Térmica Diferencial (DTA) e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) (LIU, 2005; CRISTOFOLINI, 2009; DE PAULA, 2014; ZOQUI, 2016; BROLLO, 2017 e DE PAULA, 2018). As análises de DTA e de DSC representam a cinética da reação sólido-líquido.

Com ênfase na liga de alumínio 355, as análises termodinâmicas já foram realizadas em trabalhos anteriores por meio de simulação com o programa para cálculos termodinâmicos Thermo-Calc® e de análises via DSC e DTA, conforme De Paula (2014 e 2018). Neles, a análise da tixoconformabilidade da liga 355 demonstrou atender a todos os critérios termodinâmicos exigidos na tecnologia de semissólidos e recomendados na literatura, tais como o intervalo de solidificação, a fração líquida formada pela fusão da fase eutética e a sensibilidade da fração líquida com a temperatura (dF_l/dT) no interior da zona pastosa (ATKINSON, 2000).

Uma avaliação interessante foi realizada por Da Silva (2008) durante a caracterização no estado bruto de solidificação conduzida para ligas de aço matriz mais carbonetos eutéticos. Nesse trabalho, mesclaram-se os dados do diagrama de fases (na condição de equilíbrio termodinâmico) com os dados do diagrama de solidificação (condição de Scheil), com o objetivo de que essa caracterização chegasse o mais próximo possível das condições experimentais para a liga em estudo.

Lembrando que o diagrama de equilíbrio, também chamado de diagrama de fases, apresenta uma situação na qual a liga tem tempo infinito para atingir as condições de equilíbrio, ou seja, para cada fase existente observa-se a total difusão dos elementos entre os estados líquido-sólido e sólido-sólido. Por outro lado, o diagrama de solidificação na condição de Scheil considera apenas a difusão total na fase líquida, na qual cada fase solidificada mantém a respectiva composição, desta forma a difusão no estado sólido não é considerada. Além disso, a partir do diagrama de equilíbrio obtém-se o diagrama de solidificação, o qual apresenta transformações muito mais complexas (DA SILVA, 2008 e GARCIA, 2011).

Seguindo este mesmo raciocínio, para a liga 355 foram apresentados os dois tipos de diagramas: o diagrama de fases (Figura 2.9) e o diagrama de solidificação (condição de Scheil – Figura 2.10).

A Figura 2.9 apresenta o diagrama de fases para o sistema alumínio-silício (na condição de equilíbrio termodinâmico) da liga de alumínio 355 gerado via simulação termodinâmica com o uso do programa Thermo-Calc®, o qual possibilita observar o teor esperado para os elementos ferro (Fe), cobre (Cu), manganês (Mn), magnésio (Mg) e titânio (Ti) normalmente encontrados nessas ligas (ZOQUI, 2014). A porcentagem de silício conforme as normas ASTM B179-17, ISO 3522 e JIS H 5202 é de 4,5 até 5,5% em peso (em destaque por duas linhas pretas pontilhadas na vertical).

Essa porcentagem de silício especificada garante a presença de pequenas partículas estáveis de Ti_4MnAl_3 , as quais caracterizam uma fase temporária e existente apenas em temperaturas mais elevadas, uma vez que, conforme a temperatura diminui, essa fase desaparece (lado esquerdo do diagrama identificada na cor amarela). Essas partículas de Ti_4MnAl_3 atuam como núcleos heterogêneos no metal fundido, ou seja, agem como um refinador de grãos (ZOQUI, 2014).

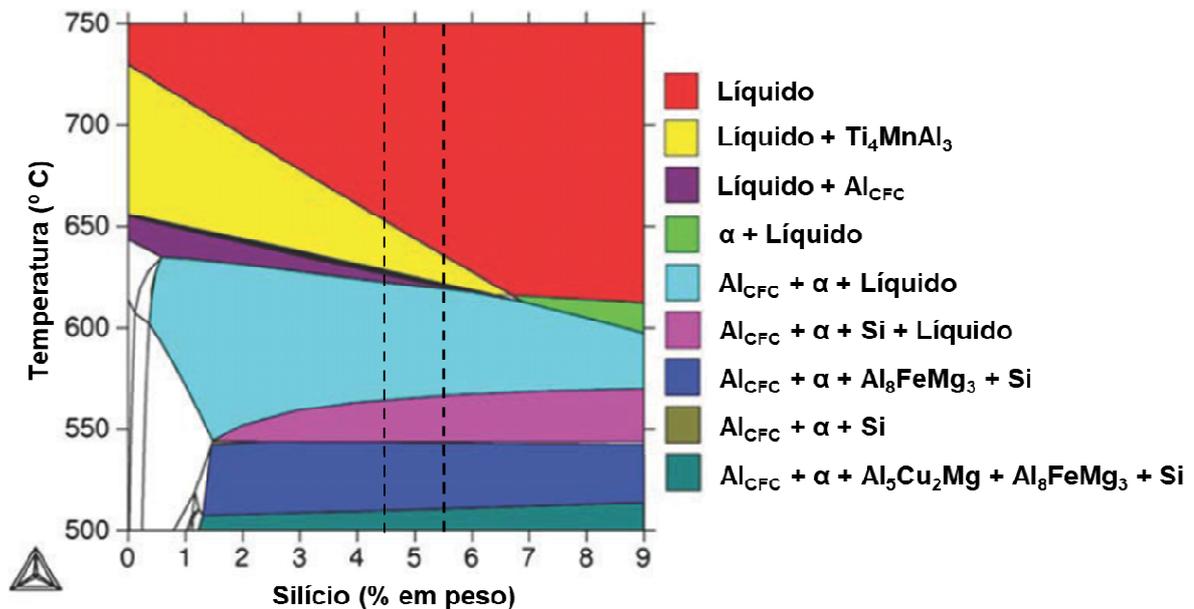


Figura 2.9: Diagrama de fases Al-Si para a liga 355 obtido via simulação termodinâmica com o uso do programa Thermo-Calc® destacando a porcentagem de silício especificada (linhas pretas pontilhadas na vertical) (adaptado de ZOQUI, 2014).

À medida que o material inicia a sua solidificação, o primeiro sólido formado é a fase de alumínio considerada quase pura e com estrutura cúbica de face centrada (Al_{CFC}), existindo simultaneamente com o líquido, conforme a área destacada na cor roxa do diagrama de fases. Com a continuação da solidificação, inicia-se a solidificação de Al_{CFC} quase puro, o qual segrega elementos terciários no líquido restante e, ao saturar, esse líquido dará início a formação da fase α , indicada pela cor azul-claro (ZOQUI, 2014).

Com a contínua queda da temperatura, uma estrutura eutética se forma com crescimento competitivo de Al_{CFC} e/ou α e Si. Essa estrutura foi originada graças à transformação eutética devida ao líquido rico em Si remanescente (identificada na cor rosa). Toda essa transformação tende a ocorrer em uma faixa de temperaturas de aproximadamente 540 °C até 560 °C. Em seguida, a próxima fase formada foi a mistura de Al_{CFC} , α supersaturada, Si eutético e pequenas quantidades de Al_8FeMg_3 . E, na sequência da diminuição da temperatura, surgiram os precipitados do tipo Al_5Cu_2Mg (ZOQUI, 2014).

Por outro lado, por meio da simulação termodinâmica usando o programa Thermo-Calc® sob a condição de Scheil os resultados foram a curva de fração líquida *versus* temperatura (*fl vs. T*), conforme a Figura 2.10. Essa simulação termodinâmica via programa Thermo-Calc® analisou a solidificação do material, ou seja, o seu comportamento da fase líquida (*fl* = 100%) até a fase sólida (*fl* = 0%). Portanto, na Figura 2.10, as letras no gráfico indicam a sequência das fases presentes em cada faixa de temperatura durante a solidificação (DE PAULA, 2018) e, por motivos didáticos, algumas fases desta sequência foram numeradas e repetidas no texto a seguir:

- a) 621,5 – 619,4 °C: $Liq_{.1} \Rightarrow Al_{CFC-1} + Liq_{.2}$
- b) 619,4 – 589,1 °C: $Al_{CFC-2} + \alpha_1 + Liq_{.3}$
- c) 589,1 – 565,7 °C: $\alpha_2 + AlFeSi_{\beta} + Liq_{.4}$
- d) 565,7 – 542,8 °C: $\alpha_3 + AlFeSi_{\beta} + Si + Liq_{.5}$ (eutético)
- e) 542,8 – 542,8 °C: $\alpha_4 + AlFeSi_{\beta} + Al_8FeMg_3Si_6 + Si + Liq_{.6}$
- f) 542,8 – 534,0 °C: $\alpha_5 + Al_8FeMg_3Si_6 + Si + Liq_{.7}$
- g) 534,0 – 515,8 °C: $\alpha_6 + Al_8FeMg_3Si_6 + Al_5Cu_2Mg_8Si_6 + Si + Liq_{.8}$
- h) 534,0 – 515,8 °C: $\alpha_7 + Al_8FeMg_3Si_6 + Al_5Cu_2Mg_8Si_6 + AlFeSi_{\beta} + Si + Liq_{.9}$
- i) 515,8 – 513,8 °C: $\alpha_8 + Al_5Cu_2Mg_8Si_6 + AlFeSi_{\beta} + Si + Liq_{.10}$
- j) 513,8 – 505,9 °C: $\alpha_9 + Al_5Cu_2Mg_8Si_6 + Al_7Cu_2Fe + Al_2Cu + Si + Liq_{.11}$

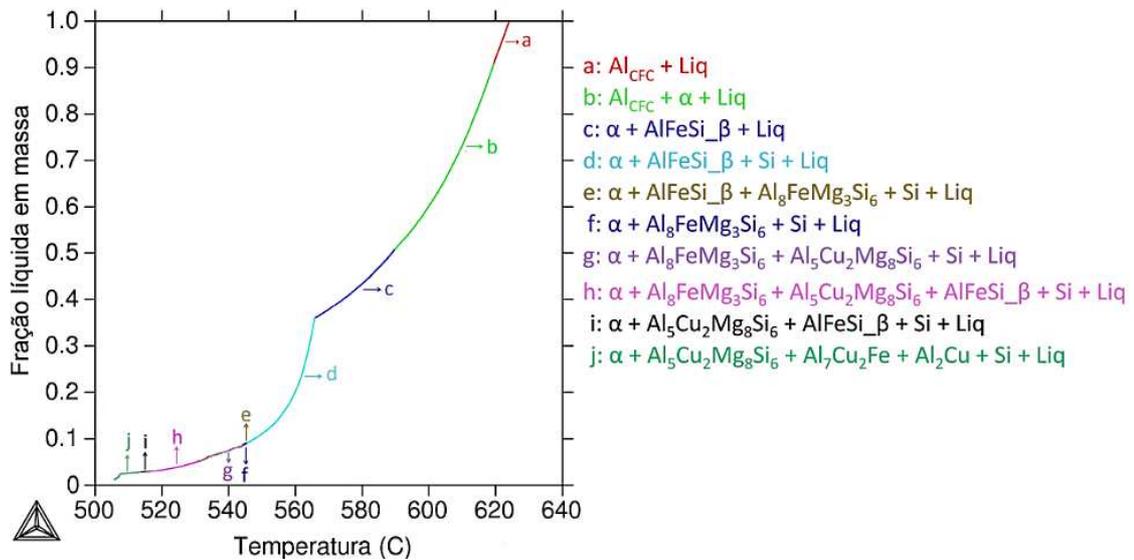


Figura 2.10: Curvas de fração líquida em massa *versus* temperatura (*fl* vs. *T*) obtidas por simulação numérica (condição de Scheil) para a liga de alumínio 355. As letras de “a” até “j” indicam transformações de fase durante a solidificação (DE PAULA, 2018).

De modo geral, a simulação termodinâmica com o uso do programa Thermo-Calc®, de acordo com a Figura 2.10, permitiu a identificação e diferenciação do Al_{CFC} puro da solução sólida α , que é formada principalmente por Al_{CFC} com Cu, Fe, Mg, Mn e Si, indistinguíveis durante a análise metalográfica. As temperaturas *liquidus* e *solidus* foram de 621,5 °C e 505,9 °C, respectivamente (DE PAULA, 2018).

Conforme a Figura 2.10, com o início da queda da temperatura e com a $T_{liquidus}$ na temperatura de 621,5 °C (Liq.1), a primeira fase solidificada é a fase primária rica em alumínio, considerada quase pura e com estrutura cúbica de face centrada (identificada pela letra “a”: $Al_{CFC-1} + Liq.2$). O líquido que compõe as fases foi identificado por números, como Liq.1, Liq.2, Liq.x, pois conforme a solidificação é iniciada, a composição do líquido é enriquecida para que ocorra a segregação.

Na próxima faixa de temperatura, identificada pela letra “b”, a fase Al_{CFC-2} por difusão possibilitou a formação de α_1 . Na sequência, são formados a fase β AlFeSi e o eutético principal rico em Si, justamente na região do joelho da curva, identificado pela junção das letras “c” e “d” (DE PAULA, 2018 e BROLLO, 2018).

Essa fase β AlFeSi é formada entre as fases Al_{CFC} (alumínio puro) e a transformação eutética rica em Si. Ela está estável até a formação da primeira fase terciária ($Al_8FeMg_3Si_6$ identificada pela letra “e”). Em seguida, a fase β AlFeSi se dissolve, permitindo a formação de

outros elementos terciários e se formando novamente, mas agora em baixas temperaturas ou baixas frações líquidas (identificada pela letra “i”) (DE PAULA, 2018 e BROLLO, 2018).

Por fim, foi identificada a formação de componentes terciários como o AlCuMgSi, onde a sua formação pode estar atrelada devido à transformação eutética. A sequência que essas partículas terciárias precipitam e a sua estequiometria são dadas em função da composição química da liga. Por exemplo: como a liga 355 possui em sua composição química de 0,4 até 0,6%Mg em peso, partículas terciárias ricas em Mg se formaram a temperaturas elevadas (DE PAULA, 2018 e BROLLO, 2018).

A liga 355 também foi caracterizada via DSC nas taxas de aquecimento de 5, 10, 15, 20 e 25 °C/min utilizando o método da diferenciação e o método de Flynn de integração de áreas parciais para a obtenção das curvas de fl versus T, como pode ser observado na Figura 2.11a.

Conforme a Figura 2.11a, observou-se que quanto mais alta foi a taxa de aquecimento utilizada, mais as transformações de fase foram retardadas e as curvas se moveram em direção às temperaturas mais altas, à direita no gráfico, ficando, desta maneira, mais distantes da curva obtida via simulação termodinâmica (condição de Scheil – Figura 2.10), destacada na cor preta entre as demais curvas nas Figuras 2.11a e b. Outra característica observada por De Paula (2018) na liga em questão foi a de que nas altas taxas de aquecimento o intervalo semissólido tornou-se maior e o joelho eutético tornou-se mais suave.

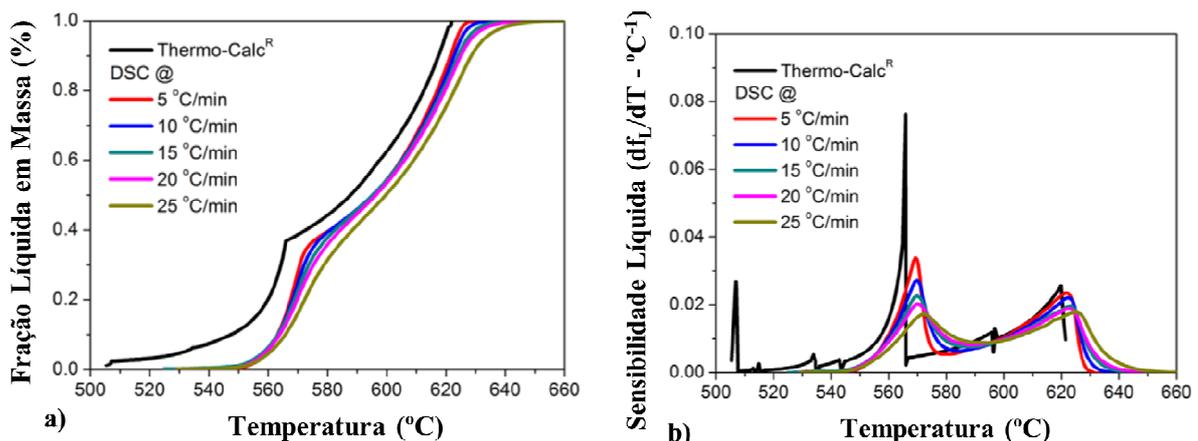


Figura 2.11: (a) Curvas de fração líquida (fl vs. T) e (b) as correspondentes curvas de sensibilidade ao líquido (dfl/dT vs. T) para a liga 355 nas taxas de aquecimento de 5, 10, 15, 20 e 25 °C/min via DSC e simulação via Thermo-Calc[®] (DE PAULA, 2018).

Por meio de curvas de sensibilidade vs. temperatura dos ciclos de aquecimento (DSC) e

da simulação (Thermo-Calc®) obtidas pelo método da diferenciação, foi possível identificar as temperaturas *solidus*, *liquidus*, de Joelho eutético, bem como os limites superior e inferior da janela de trabalho, conforme a Figura 2.11b. Os comportamentos de tais curvas foram idênticos às curvas da *fl* vs. T, ou seja, quando a taxa de aquecimento foi alta, a curva se tornou mais ampla e, conseqüentemente, a sensibilidade foi menor, enquanto que os picos tiveram altura menor e mais ampla (DE PAULA, 2018).

Considerando os critérios termodinâmicos supracitados, a temperatura de 595 °C foi escolhida para a avaliação do comportamento microestrutural e reológico da liga 355 durante o seu estado semissólido. Essa temperatura deve corresponder a uma fração líquida de 0,57 de acordo com o programa de simulação termodinâmica Thermo-Calc® ou aproximadamente 0,5 de acordo com o DSC, cada um com sensibilidades de fração líquida muito baixas (0,011 °C⁻¹ e aproximadamente 0,009 °C⁻¹, respectivamente). A sensibilidade que apresentou o maior valor (0,023 °C⁻¹) foi na condição da taxa de aquecimento de 5 °C/min, ainda assim abaixo do recomendado (DE PAULA, 2018).

As temperaturas utilizadas para as janelas de trabalho semissólidas, entre 568,0 e 624,6 °C ou, no pior cenário, 592,1 e 621,2 °C, garantiram ao material um comportamento satisfatório durante a tixotomização, ou seja, permitiram a obtenção de excelentes resultados microestruturais após testes de reaquecimento, além de excelentes resultados para a análise reológica por meio dos testes de compressão a quente (DE PAULA, 2018).

2.6.2 Análise Morfológica

A conformação de ligas metálicas no estado semissólido exige que a matéria-prima inicial seja refinada e, posteriormente, aquecida acima da temperatura *solidus* (até uma temperatura intermediária entre as temperaturas *solidus* e *liquidus*, conhecida como temperatura de trabalho) e mantida nesta temperatura por um determinado intervalo de tempo, permitindo que ocorra a modificação da morfologia da microestrutura para que a fase sólida fique globular. Essa modificação da microestrutura durante o tratamento térmico é motivada pela redução da energia superficial, uma vez que a globularização é um fenômeno energeticamente favorável (FAN, 2002).

Grãos são definidos como interconexões tridimensionais existentes entre partículas de fases primárias. Glóbulos são definidos como partículas de fases primárias levando em consideração apenas o seu plano em duas dimensões, desconsiderando as interconexões em três dimensões. Circularidade é o formato que o glóbulo apresenta na microestrutura; quando esse glóbulo dispõe de formato completamente globular consideramos seu valor máximo de 1; em caso de qualquer variação deste formato (glóbulo acicular), julgamos seu valor inferior a 1. No próximo capítulo serão explicados a maneira e os critérios que os grãos, os glóbulos e a circularidade são mensurados.

Durante o tratamento térmico dois mecanismos são responsáveis pela globularização e recristalização dos grãos, a saber: a coalescência e o Ostwald *ripening* (FLEMINGS, 1991; FAN, 2002 e KIRKWOOD, 2010).

A coalescência é conhecida como o engrossamento ou aglomeração de braços dendríticos secundários e próximos. Como resultado desta supressão de superfícies de separação, tem-se um único braço dendrítico com tamanho maior. Esse mecanismo de engrossamento por coalescência pode ser explicado conforme a Figura 2.12 (YOUNG, 1992; KIRKWOOD, 1994 e GENDA, 1987).

Young (1992), Kirkwood (1994) e Genda (1987) propuseram duas teorias sobre o mecanismo de coalescência, itens (a) e (b), respectivamente da Figura 2.12, porém o modelo proposto por Genda (1987) (b) foi o mais aceito por conter a explicação da formação de líquido retido, também conhecido como “*entrapped liquid*”, apresentado anteriormente por Flemings (1991).

No geral, a quantidade de líquido retido no interior dos glóbulos é considerada pequena (FLEMINGS, 1991). Porém, o processo em que o material foi obtido e o tipo de liga influenciam diretamente nesta quantidade, bem como na morfologia desse líquido retido. Ou seja, um material que apresenta microestrutura inicialmente dendrítica tende a apresentar maior quantidade de líquido retido no interior dos glóbulos após o reaquecimento. Por outro lado, um material com microestrutura inicialmente ultrarrefinada tende a apresentar baixa ou nenhuma quantidade de líquido retido (ZOQUI, 1995).

O segundo mecanismo de engrossamento é conhecido como Ostwald *ripening* e é responsável pela redução do número de ramos dendríticos e pelo aumento da distância entre eles. Isso se dá devido à consequência da dissolução de ramos menores e incorporação de soluto nos ramos maiores, além da difusão de soluto no metal líquido. Conforme a Figura

2.13, foi relatada a existência de três possibilidades que permitem a ocorrência simultânea entre si, conforme modelos de Kattamis e Flemings (1967) e por Kahlweit (1968) (MARSH, 1997).

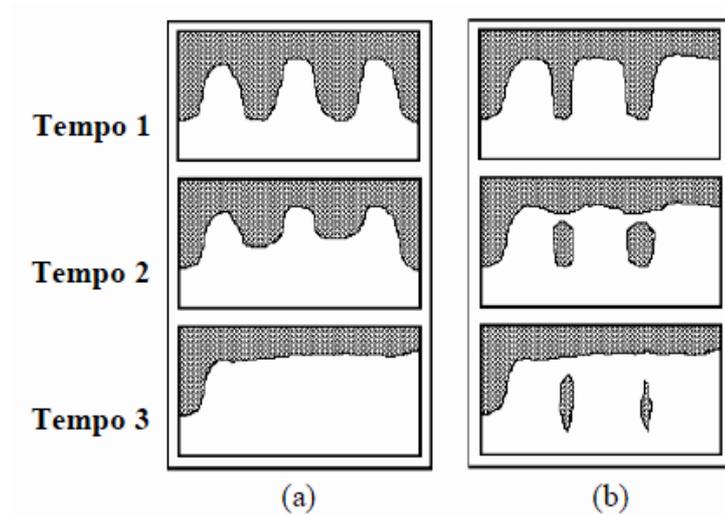


Figura 2.12: Mecanismo de engrossamento dendrítico por coalescência proposto por: (a) Young (1992) e Kirkwood (1994); e (b) Genda (1987).

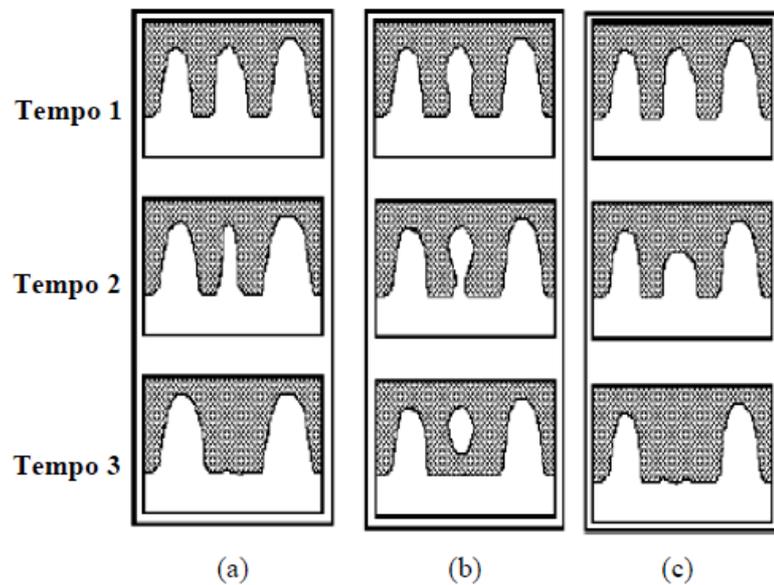


Figura 2.13: Mecanismos de engrossamento dendrítico conhecido como Ostwald *ripening* e relatado por: (a) e (b) Kattamis e Flemings (1967); e (c) Kahlweit (1968).

Como comentando anteriormente, deseja-se que a microestrutura do material a ser trabalhado no estado semissólido não seja dendrítica, mas a mais globular possível. Isso exige

que na etapa de produção da matéria-prima algumas técnicas sejam aplicadas para que a zona colunar seja suprimida. Flemings (1991) propôs um esquema de evolução da estrutura durante a solidificação sob forte agitação, na qual a estrutura passou de dendrítica para globular, conforme a Figura 2.14.

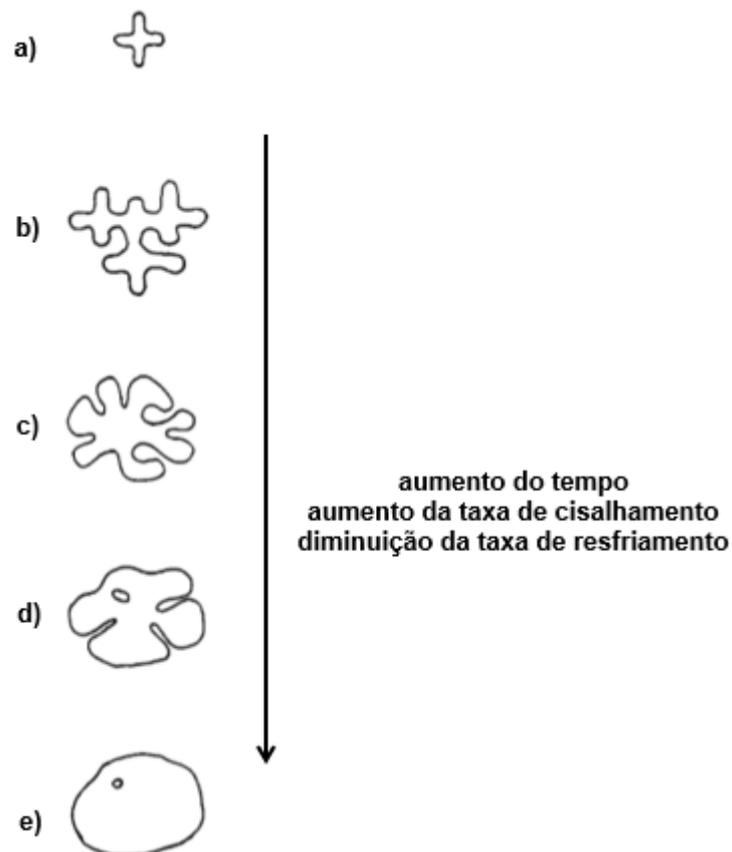


Figura 2.14: Ilustração esquemática da evolução da estrutura durante a solidificação com forte agitação: (a) fragmento dendrítico inicial; (b) crescimento da dendrita; (c) estrutura de roseta inicial; (d) estrutura de roseta amadurecida ou final e (e) estrutura globular (adaptado de FLEMINGS, 1991).

Neste esquema, conforme o material iniciou a solidificação sob forte agitação, novos grãos foram formados (Figura 2.14a) e com forte tendência em manter a estrutura dendrítica na continuação da solidificação (Figura 2.14b). Devido ao efeito do mecanismo de Ostwald *ripening*, de cisalhamento e da abrasão com outros grãos, a estrutura que antes era dendrítica tornou-se uma estrutura do tipo roseta (Figura 2.14c), uma vez que o material continuava sob o efeito da forte agitação somado ao efeito do tempo. Esse efeito do Ostwald *ripening*

continua eficaz quando taxas de resfriamentos adicionais ocorrem no metal (Figura 2.14d) (FLEMINGS, 1991).

Quando o resfriamento é lento e o cisalhamento aplicado no metal é alto, as partículas atingem o formato de esferas ou elipses contendo uma pequena quantidade de líquido aprisionado (Figura 2.14e). Ou seja, toda essa evolução ocorreu em função da elevação da taxa de cisalhamento, do aumento da quantidade de solidificação, e da diminuição da taxa de resfriamento (FLEMINGS, 1991).

Outro mecanismo de evolução microestrutural de dendrítica para globular relatado durante a produção de metal reofundido a partir do material na condição como fundida foi proposto por Zoqui (2001) e seu esquema está exposto na Figura 2.15.

Neste estudo, os mecanismos de Ostwald *ripening* e coalescência permitiram que o líquido formado em torno da fase α , ocasionado pela fusão do eutético, possibilitasse a transformação do sólido para o formato globular, reduzindo conseqüentemente as energias da superfície interna. Foram observadas também a presença de grupos individuais ou de pequenas dendritas formadas devido à fase eutética estar presente não apenas nos contornos dos grãos, mas também nos limites das dendritas. Como resultado, a estrutura se tornou globular e com a presença de líquido retido no seu interior, pois as dendríticas mantiveram a mesma orientação após se globularizarem, porém formando vários glóbulos dentro de um único grão (ZOQUI, 2001).

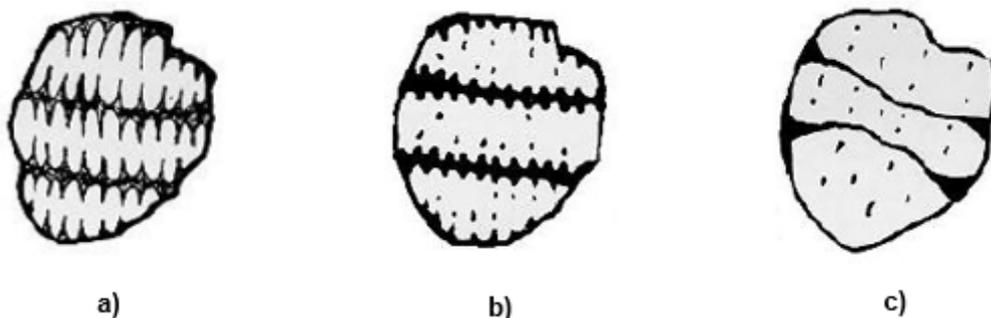


Figura 2.15: Esquema do mecanismo proposto de evolução da estrutura dendrítica para estrutura globular quando o reofundido é produzido a partir do material fundido (adaptado de ZOQUI, 2001).

Sendo assim, faz-se necessário na análise morfológica que a caracterização da microestrutura seja realizada conforme alguns procedimentos conhecidos, como tamanho

médio de grão (GS – *Grain size*), tamanho médio de glóbulo (GLS – *Globule size*), espaçamento dendrítico primário (λ_1) e secundário (λ_2), circularidade média (CSF – *Circularity shape fator*), relação tamanho de grão/tamanho de glóbulo, bem como porcentagem de porosidade. Alguns equipamentos ou técnicas permitiram a realização destes procedimentos, como: fotografia da microestrutura do material via microscópio óptico com e sem luz polarizada, método dos interceptos, *software* ImageJ e, em especial, técnica de aquecimento *in situ* utilizando um microscópio confocal de varredura a *laser*, detalhado no próximo capítulo.

2.6.3 Análise Reológica

Usualmente, o comportamento reológico é investigado por meio de testes de viscosidade e tensão máxima obtidas durante testes de conformação a quente.

Viscosidade é a resistência que um fluido apresenta ao seu escoamento e está diretamente ligada à Lei de Newton. Os fluidos newtonianos apresentam a tensão de cisalhamento proporcional à taxa de cisalhamento, tornando a viscosidade como uma constante de proporcionalidade. Como os fluidos não-newtonianos não apresentam essa relação, a viscosidade é chamada de aparente, tornando-a dependente da taxa de cisalhamento, pressão, temperatura e do tempo de processamento (ATKINSON, 2005).

Em outras palavras, o material em estado semissólido é considerado um material não-newtoniano e apresenta características reológicas distintas. Esse material em repouso apresenta comportamento pseudoplástico; por outro lado, em estado transiente, o comportamento apresentado é o tixotrópico. Ou seja, a pseudoplasticidade de um material é definida como a dependência da viscosidade em relação à taxa de cisalhamento aplicada. Desta forma, quanto maior a taxa de cisalhamento aplicada no material semissólido, menor será a sua viscosidade aparente. A tixotropia é definida como a dependência da viscosidade em função do tempo em que a taxa de cisalhamento foi aplicada (JOLY, 1976 e FAN, 2002).

Ainda sobre estas definições, Flemings (1991) salientou que os materiais no estado pastoso se comportam como um sólido durante baixas taxas de cisalhamento e se comportam como um fluido viscoso sob altas taxas de cisalhamento.

Diversos equipamentos (tipos de viscosímetros) foram utilizados ao longo do tempo para determinação do comportamento reológico das ligas no estado semissólido, demonstrando, de certa forma, uma evolução da análise reológica.

Inicialmente, foram utilizados viscosímetros do tipo Couette com dois cilindros concêntricos, mas com o inconveniente de não representar a conformação mecânica utilizada pelo parque industrial (SPENCER, 1972 e FLEMINGS, 1976).

Outros tipos de viscosímetros e métodos foram indicados e estudados como meio alternativo confiável, tais como viscosímetros capilares, testes de compressão entre placas paralelas, extrusão direta e indireta e indentação (KIRKWOOD, 2010).

O teste de compressão a quente entre placas paralelas foi, porém, o método adotado e aceito como referência para a caracterização reológica. Ele é, por sua vez, o que mais bem representa a conformação mecânica utilizada na indústria. Estudo completo e detalhado foi realizado abordando tal método (LAXMANAN e FLEMINGS, 1980).

Nos testes de compressão a quente, os dados de deslocamento e força são convertidos em deformação de engenharia *versus* tensão. Na Equação 2.3, com a utilização de uma amostra cilíndrica de altura inicial (H_0 – mm) e diâmetro inicial (D_0 – mm), obtêm-se a deformação de engenharia (e – %) para um determinado tempo em compressão e altura instantânea (H – mm).

A tensão (σ – MPa) em um determinado tempo (t – s) durante o ensaio será obtida conforme a Equação 2.4. As amostras durante o teste apresentam volume (V - mm³) constante e a área superficial entre as placas paralelas é maior do que a área da amostra após a etapa de deformação.

$$e = 1 - \left(\frac{H}{H_0} \right) \quad \text{(Equação 2.3)}$$

$$\sigma = \frac{FH_0}{V} (1 - e) = \frac{FH}{V} \quad \text{(Equação 2.4)}$$

A viscosidade (μ - Pa.s) e a taxa de cisalhamento média ($\dot{\gamma}$ - s⁻¹) em função do tempo, propostas por Laxmanan e Flemings (1980), são obtidas conforme as Equações 2.5 e 2.6, respectivamente, e considerando uma força aplicada (F – N).

$$\mu(\dot{\epsilon}) = \frac{-2\pi h^2 F(\dot{\epsilon})}{3V^2 (dh/d\dot{\epsilon})} \quad (\text{Equação 2.5})$$

$$\dot{\gamma} = - \left(\sqrt{\frac{V}{\pi}} \right) \left(\frac{(dh/d\dot{\epsilon})}{2H^{2.5}} \right) \quad (\text{Equação 2.6})$$

As equações apresentadas são ferramentas utilizadas para analisar o comportamento de materiais newtonianos, porém como o material semissólido não se comporta como um material newtoniano, o modelo de Ostwald-de-Waele ou *Power-Law* correlaciona a tensão-deformação com a viscosidade aparente, conforme a Equação 2.7 (LAXMANAN e FLEMINGS, 1980). Sendo (m) a constante de consistência ou proporcionalidade e (n) conhecida como *Power-Law Index*. Quanto menor o valor de n , maior é o comportamento pseudoplástico.

$$\mu = m\dot{\gamma}^{(n-1)} \quad (\text{Equação 2.7})$$

Pesquisas anteriores realizadas com a liga 355 (com refino químico e agitação eletromagnética) obtiveram resultados satisfatórios na determinação da análise reológica, quando conduzidos com base nos estudos de Laxmanan e Flemings (1980) (DE PAULA, 2014 e DE PAULA, 2018). Portanto, nesta tese, serão adotados os mesmos critérios na análise reológica da liga 355 com um novo tipo de refino de grão (com agitação mecânica – UST).

2.7 Técnicas de Refino e Análise da Tixoconformabilidade Realizadas na Liga 355

Conforme já comentado na Introdução, como os estudos realizados com a liga 355 ainda são considerados em números muito baixos e esta tese ser uma continuação do trabalho realizado pelo próprio autor durante o mestrado, é de extrema importância relatar como a liga de alumínio 355 se comportou após ser refinada (através de refino químico e agitação eletromagnética simultaneamente), durante o reaquecimento e, por fim, o comportamento reológico.

Desta forma, a Figura 2.16 mostra a microestrutura da matéria-prima da liga 355 quando

refinada através da adição de refinador de grãos do tipo Al - 5,0%Ti - 1,0%B em peso, em uma proporção de 4% em massa, combinado com a agitação eletromagnética durante o lingotamento estanque em um molde de cobre refrigerado. A Figura 2.16a, obtida via luz polarizada, apresentou uma estrutura de grãos refinados com o valor de tamanho médio de grãos de $136 \pm 28 \mu\text{m}$, enquanto a Figura 2.16b apresentou a micrografia P&B com a fase α cercada pelo eutético distribuído de maneira homogênea e que também evidenciou o refino de grãos, com tamanho da partícula de fase primária de $38 \pm 7 \mu\text{m}$, levando a uma relação de tamanho de grão/tamanho de glóbulo de $3,56 \pm 0,95$ (DE PAULA, 2018 e DE PAULA, 2014).

Essas imagens evidenciaram que, além da microestrutura da matéria-prima ter apresentado grau de refino satisfatório, os grãos apresentaram uma morfologia do tipo roseta, com circularidade média de $0,26 \pm 0,13$ (DE PAULA, 2018 e DE PAULA, 2014).

Após o reaquecimento, o material apresentou alteração na sua microestrutura e a morfologia que antes era do tipo de roseta tornou-se globular. Essa transformação foi justificada em função do Ostwald *ripening* que predomina ao iniciar o aquecimento, seguido de coalescência, que predomina durante o tempo de espera. No geral, em todas as condições de reaquecimento, o material apresentou microestruturas refinadas e globulares, como pode ser observado na Figura 2.17 (DE PAULA, 2014 e DE PAULA, 2018).

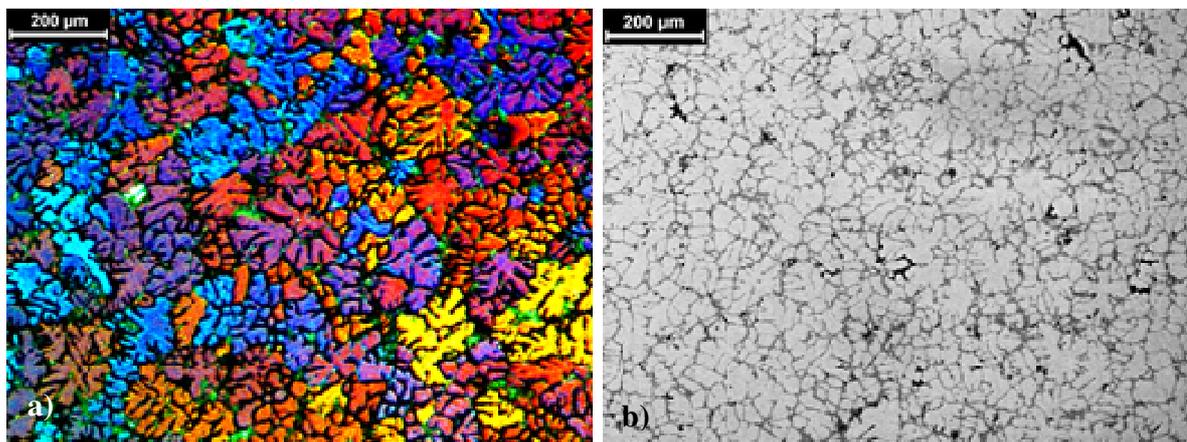


Figura 2.16: Microestrutura da liga 355 refinada através da adição de refinador de grãos e agitação eletromagnética: (a) com luz polarizada e (b) convencional P&B (DE PAULA, 2014 e DE PAULA, 2018).

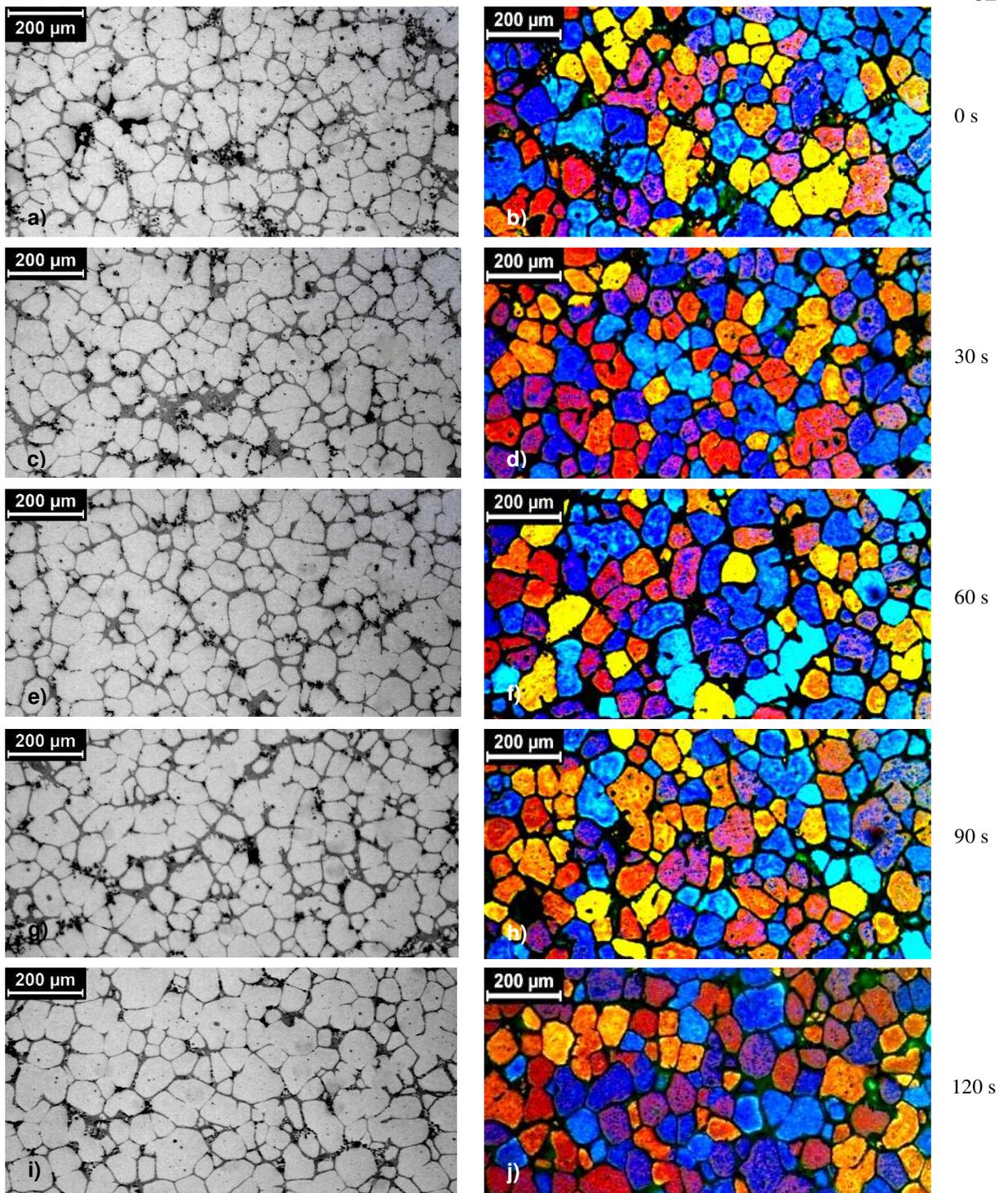


Figura 2.17: Metalografia convencional P&B e metalografia colorida com luz polarizada da liga 355 produzida via refino químico e agitação eletromagnética após reaquecimento a 595 °C e 100 °C/min para os tempos de espera de (a) e (b) 0 s, (c) e (d) 30 s, (e) e (f) 60 s, (g) e (h) 90 s, e (i) e (j) 120 s (DE PAULA, 2014 e DE PAULA, 2018).

As Figuras 2.17a, c, e e g evidenciaram que o material apresentou baixa sensibilidade em função do tempo de espera durante o tratamento térmico em relação ao formato e ao tamanho dos glóbulos, com exceção do tempo de 120 s (Figura 2.17i), que apresentou o maior espessamento e uma estrutura menos globular. Já as micrografias coloridas das Figuras 2.17d, f e h obtidas utilizando luz polarizada, permitiram observar que o material apresentou um alto grau de esferoidização sem um crescimento significativo de grãos entre os tempos de espera de 30 a 90 s. Enquanto que aos 120 s (Figura 2.17j), os grãos apresentaram um crescimento maior em relação às demais condições, bem como a condição 0 s (Figura 2.17b) não garantiu ao material uma microestrutura globular e refinada (DE PAULA, 2014 e DE PAULA, 2018).

A Tabela 2.3 apresenta os valores quantitativos da liga 355 produzida via refino químico e agitação eletromagnética após o reaquecimento. A liga 355 após o reaquecimento e fusão parcial obtidos no tratamento térmico garantiu uma estrutura mais homogênea ao material, pois permitiu a obtenção de grãos e de glóbulos menores, glóbulos mais arredondados, bem como menor relação de tamanho de grão/tamanho de glóbulo (DE PAULA, 2018).

A Figura 2.18 apresenta graficamente os dados da Tabela 2.3. Graças à composição química que a liga 355 possui, ela proporcionou estabilidade termodinâmica suficiente para formar uma microestrutura homogênea e sem flutuações significativas no tamanho e no seu formato. Ou seja, os valores dos desvios padrão evidenciaram que a liga 355 apresentou comportamento estável quanto aos tempos de espera e na temperatura de trabalho com a respectiva fração líquida de aproximadamente 0,55 (DE PAULA, 2014 e DE PAULA, 2018).

Tabela 2.3: Valores de tamanho médio de grão, de glóbulo primário, de circularidade e relação tamanho de grão/tamanho de glóbulo das amostras da liga 355 (produzida via refino químico e agitação eletromagnética) após o reaquecimento (adaptado de DE PAULA, 2018).

Condição		Tamanho médio de grão (μm)	Tamanho médio de glóbulo (μm)	Circularidade média	Tamanho de grão / tamanho de glóbulo
595 °C <i>f_s</i> = 0,45	0 s	122 ± 28	73 ± 12	0,55 ± 0,19	1,67 ± 0,48
	30 s	119 ± 33	74 ± 12	0,58 ± 0,19	1,61 ± 0,52
	60 s	112 ± 29	78 ± 14	0,59 ± 0,19	1,45 ± 0,45
	90 s	110 ± 20	77 ± 11	0,59 ± 0,18	1,44 ± 0,33
	120 s	119 ± 24	77 ± 13	0,62 ± 0,19	1,54 ± 0,41

Em relação ao comportamento reológico, os valores de viscosidade aparente máxima e

de tensão máxima em função dos tempos de espera estão listados na Tabela 2.4. Foram realizados um total de cinco condições durante o tratamento térmico anterior aos testes de compressão a quente. E as curvas obtidas durante esses testes de compressão a quente foram demonstradas graficamente na Figura 2.19 (DE PAULA, 2014 e DE PAULA, 2018).

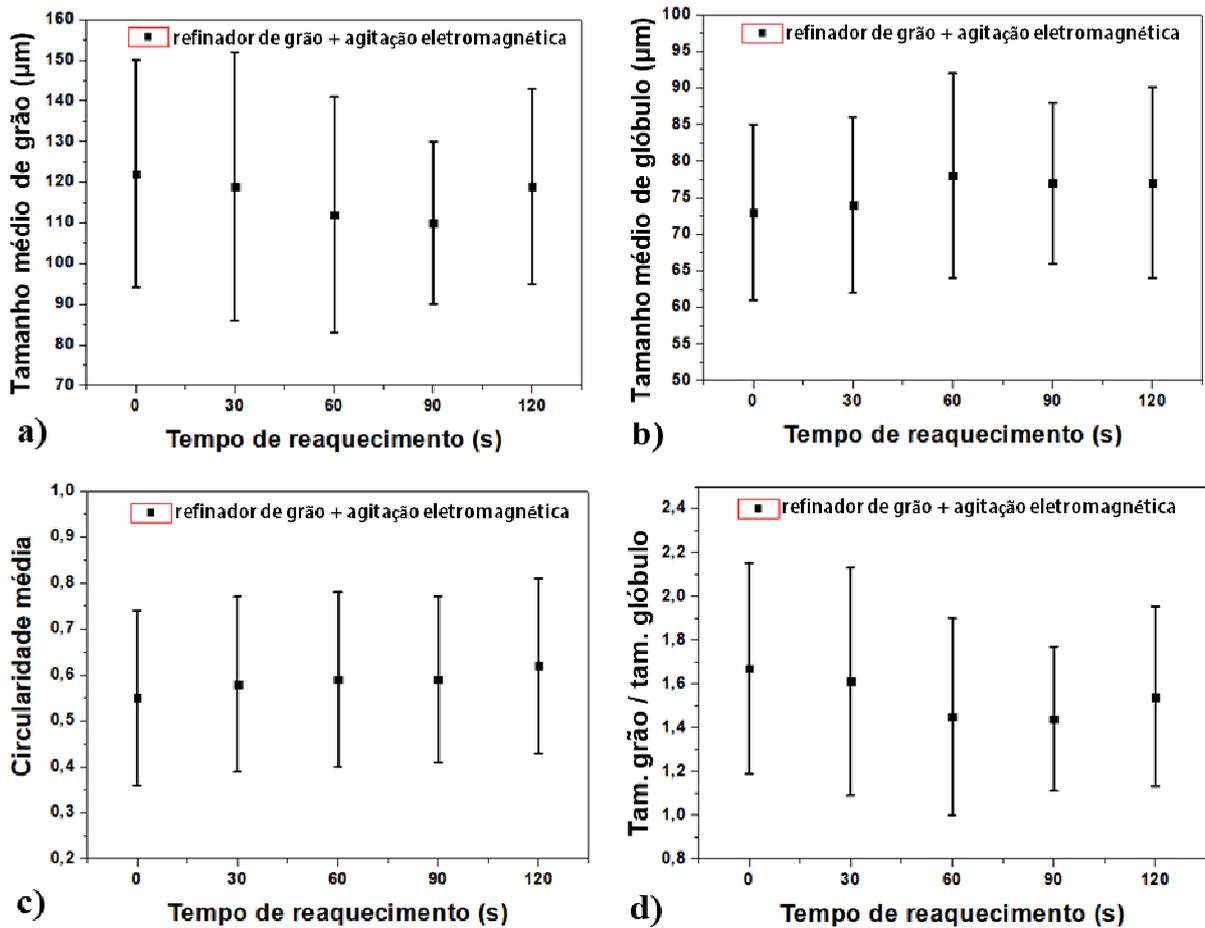


Figura 2.18: Evolução do (a) tamanho médio de grão, (b) tamanho médio de glóbulo, (c) circularidade média e (d) relação média do tamanho de grão/tamanho de glóbulo a 595 °C da liga 355 produzida via refino químico e agitação eletromagnética (adaptado de DE PAULA, 2018).

Esse comportamento reológico da liga 355 refinada química e mecanicamente apresentou baixa variação em função do tempo de espera, o que refletiu em curvas muito semelhantes. Os valores de tensão máxima variaram de aproximadamente 5 MPa até 6 MPa, ainda assim, considerados inferiores aos valores de conformação a frio deste tipo de liga. A condição de 0 s apresentou o maior valor de tensão devido às ligações entre os glóbulos

estarem mais fortes e desta maneira necessitaram de maior tensão para quebrá-las. E, entre os tempos de espera de 30 a 60 s, o material apresentou um comportamento homogêneo, conforme as curvas da Figura 2.19b (DE PAULA, 2014 e DE PAULA, 2018).

As curvas de viscosidade aparente da Figura 2.19a apresentaram um valor máximo de 1,1 MPa.s e à medida que a taxa de cisalhamento foi aumentando, a viscosidade aparente diminuiu rapidamente para 0,1 MPa.s. Tal comportamento foi justificado pelo Ostwald *ripening*, quando altas taxas de aquecimento são usadas no tratamento de reaquecimento (KIRKWOOD, 2010; FLEMINGS, 1991; LASHKARI, 2007; PAES, 2005; FERRANTE, 1999; PRONI, 2015 e LAXMANAN, 1980), bem como pela tendência do aumento da viscosidade aparente em função do aumento do tamanho médio de grãos (DE PAULA, 2018).

Tabela 2.4: Valores de viscosidade aparente máxima e tensão máxima da liga 355 produzida via refino químico e agitação eletromagnética (adaptado de DE PAULA, 2014).

Condição		Viscosidade aparente máxima (Pa.s)	Tensão máxima (MPa)
595 °C $f_s = 0,45$	0 s	1,00E+06	5,83
	30 s	1,10E+06	5,27
	60 s	1,16E+06	5,30
	90 s	1,17E+06	5,27
	120 s	1,15E+06	4,88

Por fim, os testes de compressão a quente produziram amostras que evidenciaram um comportamento de compressão linear e uma aparência mais uniforme, sem regiões com quebras ou trincas nas bordas, conforme estudos realizados por Kang (1999) e nos resultados obtidos com as amostras produzidas sob a condição de $f_s = 0,45$, taxa de aquecimento de 100 °C/min e temperatura de trabalho de 595 °C durante os experimentos realizados por De Paula (2014), Figuras “a” do Anexo A.

Por outro lado, de acordo com inúmeros experimentos realizados por De Paula (2014), quanto maior a fração sólida do material durante os testes de compressão a quente ($f_s = 0,6$ e 575 °C), maior também foi a dificuldade de deformação e a energia necessária na conformação, gerando amostras mais espessas (8,3 mm para $f_s = 0,6$ versus 6,5 mm para $f_s = 0,45$), com a presença de trincas e de quebras na região das bordas, conforme as Figuras “b”

do Anexo A.

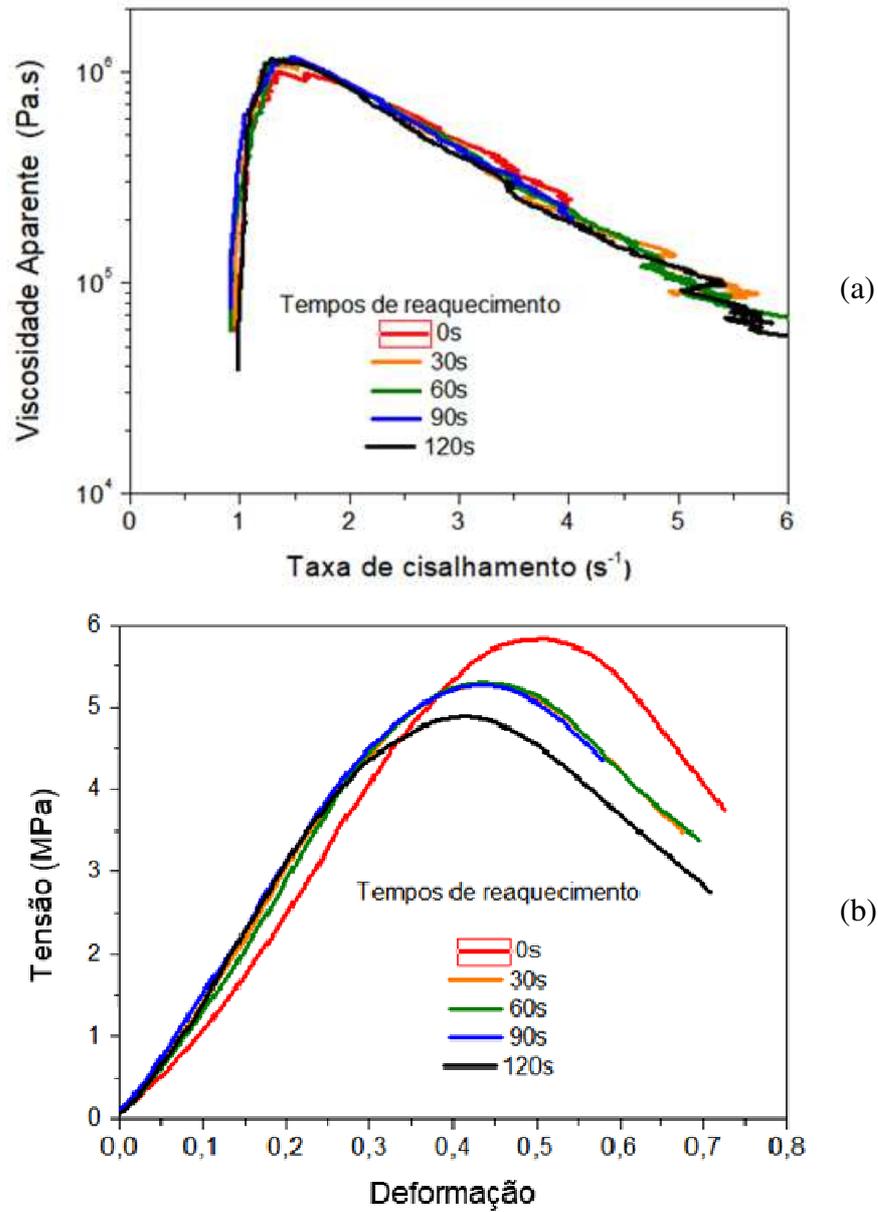


Figura 2.19: Caracterização reológica da liga 355 na condição previamente refinada via refino químico e agitação eletromagnética: (a) curvas de viscosidade aparente *versus* taxa de cisalhamento; e (b) curvas de tensão *versus* deformação obtidas durante os testes de conformação a quente a 595 °C (adaptado de DE PAULA, 2018).

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental consiste basicamente em detalhar todos os procedimentos práticos descrevendo os materiais, os equipamentos e as técnicas empregadas em cada etapa desta pesquisa. Conforme o fluxograma da Figura 3.1, as etapas que compõem a pesquisa permitiram alcançar os seguintes objetivos: I) estudar os parâmetros de processo durante o tratamento por ultrassom quanto à determinação do tempo e do tipo de sonotrodo necessários para alcançar o refino de grão ideal; e II) analisar o material previamente refinado com foco na utilização em tixoconformação, ambos utilizando a liga 355 como matéria-prima.

Na Figura 3.1 constam as etapas referentes ao refino de grão via UST e a análise da tixoconformabilidade da liga 355, detalhadas a seguir:

- 1ª etapa: caracterização da matéria-prima para verificação da composição química e posterior análise termodinâmica para obtenção das temperaturas de fusão e de vazamento do material, identificação da temperatura de trabalho e do intervalo de solidificação, bem como a fração sólida e a fração líquida;
- 2ª etapa: produção de lingotes com refino de grão via tratamento por ultrassom variando o tipo de sonotrodo e o tempo do tratamento, além da produção de lingotes somente refrigerados (sem UST) para comparação do efeito do refino. Em seguida, foi realizada a análise morfológica por meio da caracterização microestrutural com a quantificação do tamanho médio de grão, espaçamento dendrítico primário, secundário e porosidade. Testes de dureza foram realizados para comparação das propriedades mecânicas;
- 3ª etapa: determinação e escolha da melhor condição do material refinado após UST para continuidade da avaliação quanto à tixoconformabilidade;
- 4ª etapa: realização de ensaios de reaquecimentos para avaliação da evolução morfológica da liga, obedecendo às condições de fração sólida, tempos e taxa de reaquecimento estipulados. Realização da caracterização microestrutural e da comparação das propriedades mecânicas semelhantes à 2ª etapa. Estudo do comportamento no estado semissólido para determinação dos mecanismos existentes na globularização durante o reaquecimento por meio dos testes de observação *in situ*;

- 5ª etapa: realização de ensaios de compressão a quente para avaliação do comportamento reológico do material, obedecendo aos mesmos parâmetros do teste de reaquecimento. Caracterização da microestrutura e análise das propriedades mecânicas por meio de testes de dureza, tração e flexão.

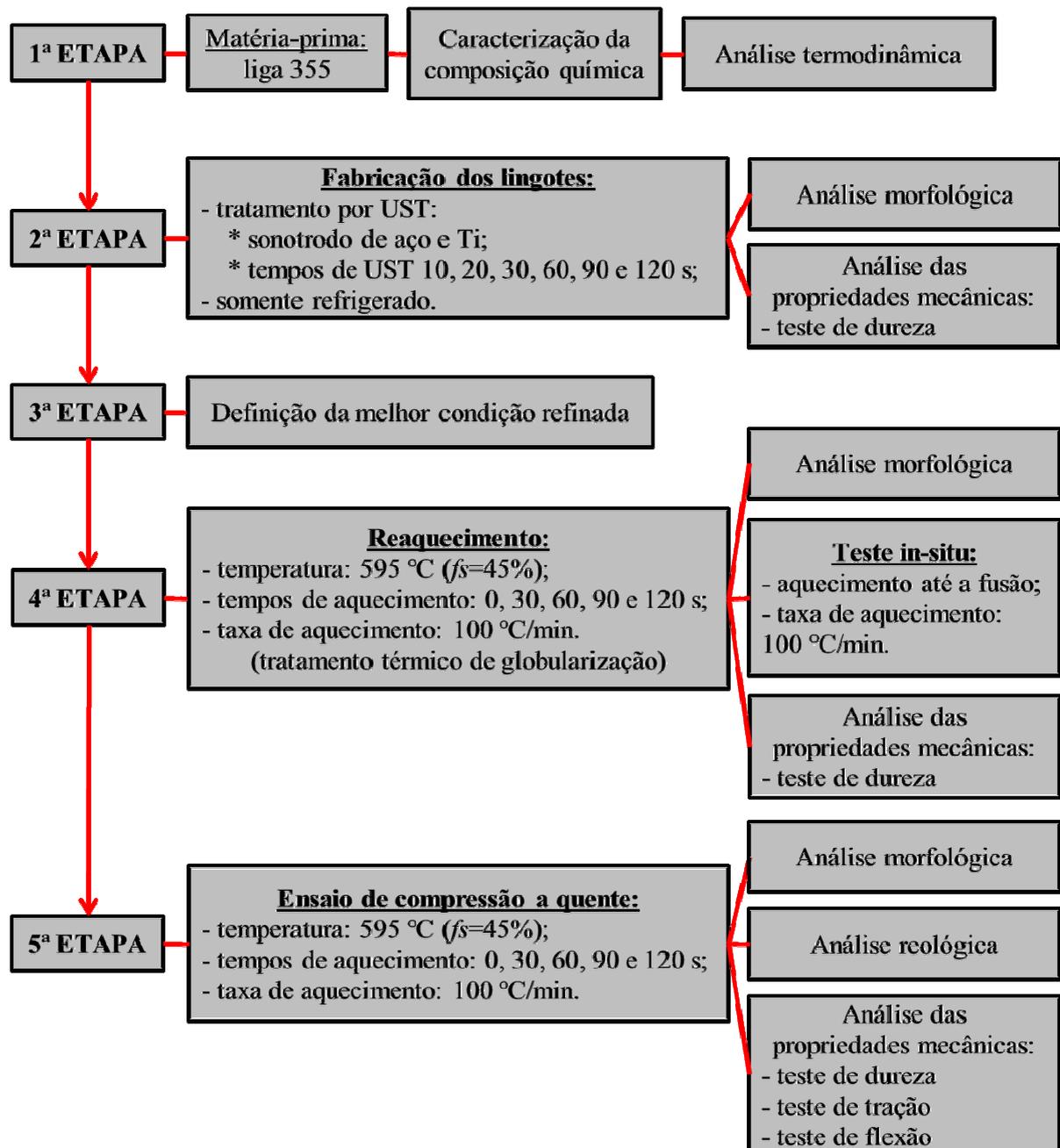


Figura 3.1: Fluxograma das etapas referentes ao refino de grão via UST e análise da tixotomabilidade da liga 355.

3.1 Caracterização da Composição Química

A caracterização da composição química da matéria-prima foi realizada previamente em relação aos demais testes, utilizando um espectrômetro de emissão óptica modelo Bill-Oes – ANACOM Científica e os testes foram conduzidos em uma atmosfera pura com argônio. Amostras obtidas das extremidades das barras como fornecidas foram lixadas com lixas d'água de granulometria 220, 320, 400 e 600 mesh. As análises químicas foram repetidas três vezes em cada amostra das barras.

3.2 Análise Termodinâmica

A análise termodinâmica da liga de alumínio 355 foi realizada em trabalhos anteriores utilizando ferramentas como a simulação com o programa para cálculos termodinâmicos Thermo-Calc® em conjunto com a base de dados TTAL5; a Análise Térmica Diferencial (DTA) e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

Utilizando o programa Thermo-Calc® foi possível obter o diagrama de fases para o sistema alumínio-silício (na condição de equilíbrio termodinâmico) e a curva teórica de fração líquida *versus* temperatura (*fl vs. T*) da liga sob a condição de Scheil. Enquanto que por meio de testes de DSC e de DTA foi possível obter a curva experimental da fração líquida *versus* temperatura. O método da diferenciação foi utilizado para a identificação das temperaturas de interesse aplicado nas curvas geradas nos testes de DSC, devidamente justificado por se tratar de um método eficaz e preciso (DE PAULA, 2014; DE PAULA, 2018 e BROLLO, 2018).

Utilizando como referência os estudos realizados por De Paula (2014 e 2018), as temperaturas de interesse e as fases existentes durante a solidificação foram mantidas também neste trabalho. Portanto, como referência aos dados obtidos via programa Thermo-Calc®, foram determinadas as temperaturas *liquidus* (621,5 °C) e de vazamento da liga para produção dos lingotes (670 °C), utilizando um superaquecimento de 50 °C acima da temperatura *liquidus*.

3.3 Fabricação dos Lingotes da Liga 355

Os lingotes foram produzidos pela fusão de 550 g da liga 355 em um cadinho de carbetto de silício (SiC) dentro de um forno resistivo. Os cadinhos utilizados possuíam em sua superfície interna QF180, cimento à base de fibra cerâmica sílico aluminiçosa e dimensional de 130 mm de altura x 108 mm de diâmetro externo na base x 75 mm de diâmetro interno. A temperatura de vazamento foi mantida a 670 °C, cerca de 50 °C acima da temperatura *liquidus* prevista pelo *software* de simulação termodinâmica Thermo-Calc®.

A otimização do processo foi realizada com a aplicação do UST com potência fornecida de 20 kHz e 2,8 kW (marca Sonitron) no metal líquido utilizando sonotrodos de aço e de titânio, além da variação do tempo de tratamento em 0, 10, 20, 30, 60, 90 e 120 s para cada tipo de sonotrodo. A transmissão de ondas ultrassônicas entre as massas foi realizada através do contato do sonotrodo com o metal líquido, após submersão do sonotrodo em 3 mm e de maneira centrada em relação ao cadinho, conforme a Figura 3.2.

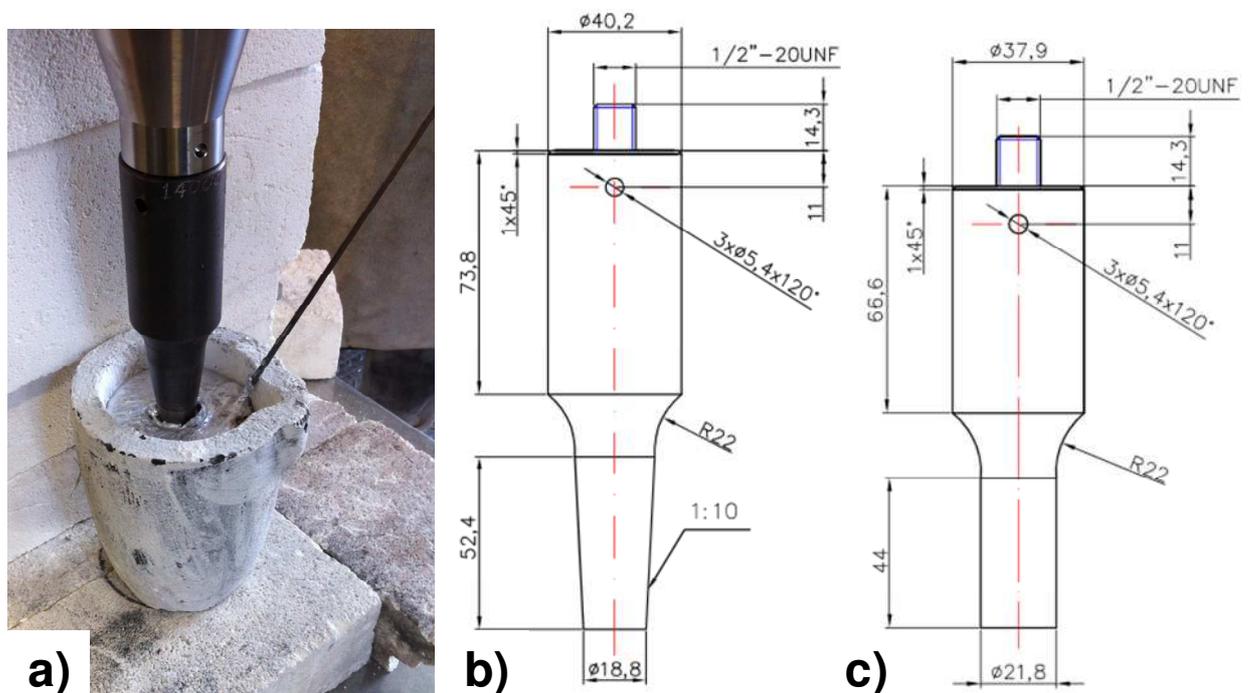


Figura 3.2: Experimentos para refino de grão via tratamentos por ultrassons: (a) esquema geral utilizando sonotrodos de (b) aço e (c) Ti.

O material fundido e tratado com ultrassom foi aquecido além da temperatura de vazamento (670 °C) para atingir a mesma temperatura final de vazamento para todas as condições de tratamento. Desta forma, os resultados em função da alteração do tempo de tratamento não seriam afetados pelas condições de fundição, permitindo também a comparação com as amostras não tratadas (apenas refrigeradas). Todas as temperaturas durante os experimentos foram medidas com um termopar tipo K.

Os lingotes possuíam dimensional de 30 mm de diâmetro x 260 mm de altura e foram produzidos em um sistema de lingotamento estanque, basicamente constituído por um molde de cobre arrefecido por água.

3.4 Caracterização Microestrutural

Usualmente, a caracterização microestrutural de pastas semissólidas é realizada com a análise de seções bidimensionais de micrografias ópticas, porém como relatado por Loué (1995), Niroumand (2000) e Limodin (2007), alguns materiais são compostos por uma estrutura tridimensional complexa. De certa maneira, esse procedimento pode ocasionar imprecisão na etapa de caracterização do material, pois se um grão dendrítico com muitas ramificações tiver sua seção cortada e analisada bidimensionalmente, essas ramificações dendríticas podem apresentar a falsa impressão da existência de vários grãos.

Para solucionar esse inconveniente e garantir maior precisão na caracterização microestrutural via análise bidimensional, algumas técnicas são utilizadas para garantir credibilidade ao processo, tais como a contabilização do tamanho médio de grão e de glóbulo, circularidade e relação tamanho de grão/tamanho de glóbulo. Conceitualmente, quando as partículas de fases primárias observadas levam em consideração as interconexões tridimensionais existentes, chamamos de grãos. Por outro lado, quando essas interconexões não existem ou são desconsideradas, chamamos de glóbulos.

O uso de imagens coloridas para a caracterização de grãos foi facilitado quanto à sua orientação cristalina, uma vez que grãos com a mesma cor ou tonalidades semelhantes possuem a mesma orientação cristalina, permitindo assim, a identificação de diferentes grãos. Desta maneira, a técnica de microscopia bidimensional continua sendo precisa e viável devido

à sua baixa complexidade.

A caracterização microestrutural foi realizada para cada uma das etapas que compõem os objetivos desta tese, possibilitando quantificar e avaliar a evolução do material desde o seu refino até a análise da tixoconformação.

Assim, a caracterização microestrutural foi realizada após os lingotamentos, na etapa de reaquecimento, e após o ensaio de compressão a quente. Desta forma, amostras dos lingotes foram cortadas no sentido longitudinal em aproximadamente 75 mm da base para cada condição com e sem tratamento por ultrassom. As amostras de reaquecimento, de compressão a quente e de tração, após a realização dos respectivos testes, tiveram a sua seção longitudinal cortada para a realização da avaliação microestrutural.

Inicialmente, essas amostras foram embutidas em resina termofixa de cura a quente, conhecida como baquelite, e lixadas na politriz conforme a sequência de lixas d'água: 100, 220, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1500, 2400 e 4000 mesh. Em seguida, elas foram polidas manualmente com soluções de alumina de 1,0 e 0,35 μm e, posteriormente, polidas automaticamente via vibração no equipamento VibroMet 2 da marca Buehler com solução de sílica coloidal de 0,04 μm .

A microestrutura das amostras foi caracterizada obtendo imagens por microscopia convencional (preto e branco) e com luz polarizada (colorida) com um microscópio óptico Leica DM ILM (Câmera MC 120HD e *software* LAS V4.3). Para a metalografia convencional em P&B, não foi necessário realizar ataque com ácido fluorídrico nas amostras, pois as microestruturas já se apresentavam nítidas. Para a metalografia colorida, foi realizado ataque eletrolítico com HBF_4 (ácido fluobórico) em solução de 2% sob agitação moderada e constante, conforme os parâmetros de 30 V; 0,3 A; e 180 s, obtidos por meio de testes realizados de acordo com as orientações iniciais especificadas em ASM Handbook–Vol.9 (2004).

De modo geral, as imagens P&B foram utilizadas para medir o valor médio do tamanho de glóbulos e, em conjunto com o *software* ImageJ versão 1.46r, foram utilizadas para medir a circularidade e a porosidade do material. Já as imagens coloridas foram utilizadas para obter o valor médio do tamanho de grão e do espaçamento dendrítico primário e secundário (λ_1 , λ_2).

Os valores médios para o tamanho de grão e de glóbulo foram obtidos por meio das contagens pelo Método dos Interceptos de *Heyn*, conforme a norma ASTM E112-13. A Figura 3.3 apresenta um exemplo de posicionamento das barras coloridas aplicadas na contagem de

glóbulos realizado com uma microestrutura P&B, fornecendo um total de quinze contagens por imagem. Para cada condição analisada, foram selecionadas 5 imagens, permitindo desta forma quarenta e cinco contagens para obtenção da média e do desvio padrão (DE PAULA, 2014). A mesma metodologia foi utilizada para a contagem de grãos, conforme a Figura 3.4a.

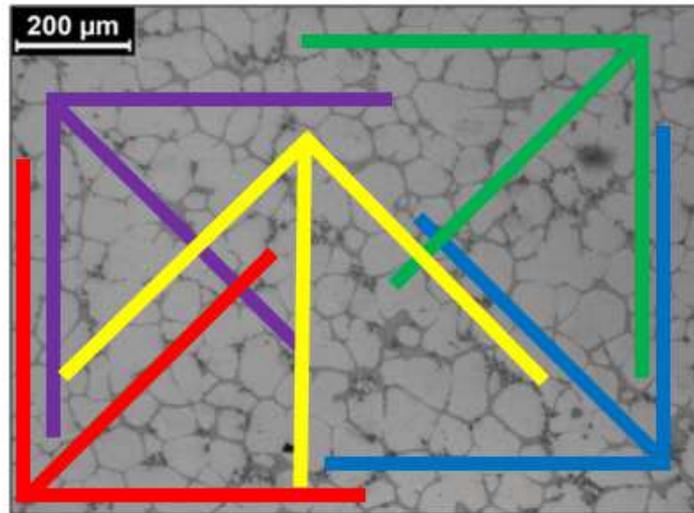


Figura 3.3: Exemplo de posicionamento das barras de contagem pelo Método dos Interceptos para a determinação do tamanho médio de glóbulos (DE PAULA, 2014).

A porosidade média dos lingotes foi medida por meio de imagens bidimensionais obtidas por metalografia convencional P&B. Nas amostras destes lingotes foram realizadas varreduras seccionadas ao longo de toda a superfície analisada e com o auxílio do *software* ImageJ foram calculadas as áreas dos poros.

Utilizando a mesma técnica, com fotografias P&B e uso do *software* ImageJ, a circularidade média foi calculada. A circularidade média é de extrema importância, pois permite avaliar o grau de globularização do material após o reaquecimento. Quando o grão apresenta o formato esférico, o seu valor é 1, nos demais formatos aciculares, apresentam valores intermediários entre 0 e 1.

Outro ponto avaliado durante a etapa de caracterização da microestrutura é a relação tamanho de grão/tamanho de glóbulo. Essa relação representa a interconexão dos glóbulos que estão contidos no esqueleto dendrítico. Quando essa relação apresenta valor maior do que 1, mais dendrítica é a estrutura do material, pois maior é a quantidade de glóbulos existente no interior dos grãos. Caso contrário, ou seja, quando a relação é próxima a 1, menor é a

quantidade de glóbulo e menor a interconexão. Essa relação demonstra o quanto essa estrutura poderá ou não afetar a viscosidade do material, uma vez que quanto menor for essa relação, melhor será o escoamento durante a conformação em estado semissólido.

O valor do espaçamento dendrítico primário (λ_1) foi calculado pelo método do triângulo, quantificado na seção perpendicular ao fluxo de calor, ou de crescimento, do braço principal da dendrita, calculando a média dos valores da distância entre três dendritas vizinhas. Já o espaçamento dendrítico secundário (λ_2) foi obtido pela média das distâncias entre os braços ou ramificações secundárias, na direção de crescimento de uma dendrita primária (ÇADIRLI, 2000 e GÜNDÜZ, 2002). As imagens coloridas foram utilizadas de modo que os grãos com a mesma orientação cristalina apresentassem coloração semelhante, facilitando assim a sua identificação e caracterização.

A Figura 3.4a ilustra como foram medidos os valores médios para o espaçamento dendrítico primário e o tamanho de grão. A Figura 3.4b ilustra a medição do espaçamento dendrítico secundário.

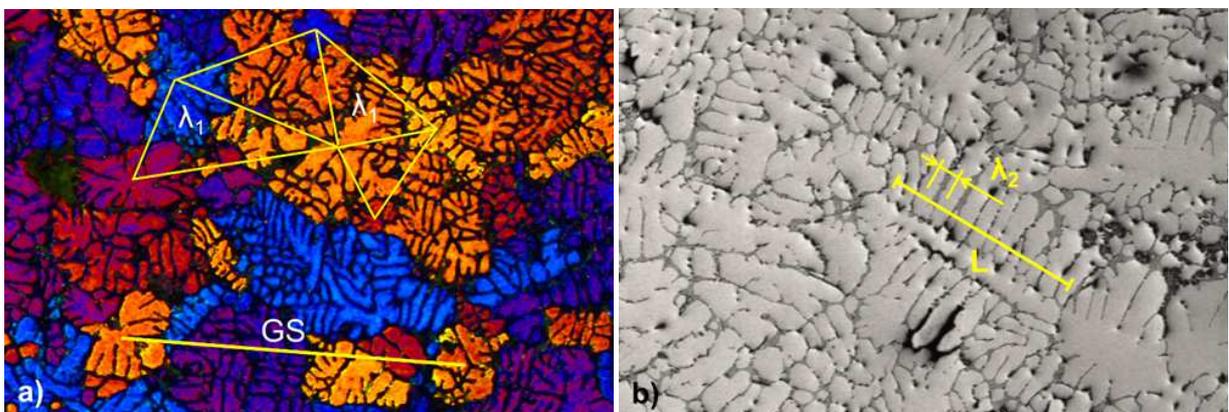


Figura 3.4: Exemplos do procedimento de medição para: (a) espaçamento dendrítico primário (λ_1 – método dos triângulos) e tamanho de grão (GS – método dos interceptos) e (b) espaçamento dendrítico secundário (λ_2) pelo método dos interceptos ($\lambda_2 = L/(n-1)$) (ÇADIRLI, 2000 e GÜNDÜZ, 2002).

Como explicado anteriormente e conforme a Equação 3.1, o espaçamento dendrítico secundário (λ_2) foi calculado pela média das distâncias entre os braços ou ramificações secundárias, por meio do método dos interceptos, sendo (L) o comprimento e (n) o número de braços secundários:

$$\lambda_2 = L / (n-1) \quad \text{(Equação 3.1)}$$

E, por fim, amostras representando algumas condições estratégicas foram analisadas novamente quanto à sua composição química, com o objetivo de verificar possíveis variações na composição química e analisar a homogeneidade da liga após o tratamento por ultrassom.

Essa análise da composição química foi realizada por Espectrometria de Raios-X por Energia Dispersiva (EDS – *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV – *Scanning Electron Microscopy*) utilizando um microscópio ZEISS – EVO MA15e para identificação dos elementos presentes na liga 355.

Mapas de distribuição química e elementos pontuais da matriz e dos constituintes foram realizados nas três condições: amostra sem tratamento por ultrassom, após 30 s de tratamento por ultrassom com sonotrodo de aço, e com sonotrodo de titânio.

3.5 Testes de Reaquecimento

Os tratamentos térmicos de globularização permitem analisar a estabilidade do material na faixa semissólida. O tratamento térmico é realizado por meio de testes de reaquecimento realizados em um forno de indução NORAX – Canadá Inc. (8 kHz e 20 kW), combinado a uma bobina com diâmetro interno de 15 cm e altura de 10 cm.

As amostras utilizadas nestes testes foram obtidas dos lingotes com refino de grão. E esse refino foi realizado via tratamento por ultrassom totalizando doze condições refinadas, ou seja, variação de dois tipos de sonotrodos (aço e titânio) e seis tempos de tratamento por ultrassom (10, 20, 30, 60, 90 e 120 s). Amostras com formato semicircular medindo 20 mm de altura e 15 mm de raio tiveram sua face curva (externa) furada em 3,5 mm de diâmetro e 5 mm de profundidade para a fixação do termopar.

Em seguida, amostras representando cada tipo de condição foram reaquecidas a uma taxa de aquecimento de 100 °C/min até a temperatura de 595 °C, correspondendo a uma fração líquida de aproximadamente 0,55. Nesta temperatura, o material em estado semissólido, foi mantido por 0, 30, 60, 90 e 120 s. Após esse tempo de tratamento, todas as amostras foram temperadas/refrigeradas com água para manter sua microestrutura semissólida

inalterada. É interessante salientar que, exclusivamente na condição de 0 s (sem tempo de espera), a amostra foi reauecida até a temperatura semissólida de 595 °C e ao atingi-la, a amostra foi imediatamente resfriada com água. No total foram avaliadas 60 condições refinadas via UST.

É muito comum a indústria metalúrgica adotar em seus processos a taxa de aquecimento de 100 °C/min, e como o intuito desta pesquisa foi o de se aproximar o máximo possível das condições industriais, o mesmo valor foi adotado para a taxa de aquecimento.

3.6 Caracterização Microestrutural via Observação *In situ*

A caracterização microestrutural via observação *in situ* visa entender o comportamento do material durante a transição sólido-líquido, além de observar qual o mecanismo foi mais efetivo sobre a globularização ocorrida durante o reauecimento. Foi explicado anteriormente que os dois principais mecanismos existentes são o Ostwald *ripening* e a coalescência.

Essa caracterização foi realizada por meio de aquecimento *in situ* utilizando um microscópio confocal de varredura a *laser* de alta temperatura (HT-CLSM), especificados como marca e modelo: microscópio Lasertec VL2000DX equipado com um forno infravermelho Yonekura SVF17SP.

O funcionamento deste equipamento consiste em aquecer a amostra que está contida em um cadinho de alumina, e este é levado até um porta amostra de platina alocado dentro da câmara de aquecimento do forno infravermelho. O aquecimento da amostra dentro do forno foi realizado em uma atmosfera inerte e preenchida com argônio, sendo necessário três ciclos de purga antes do início de cada teste. A temperatura foi medida com um termopar fixo no porta amostra e essa leitura da temperatura foi obtida na superfície inferior externa do cadinho; o aquecimento foi realizado diretamente na superfície superior da amostra (BENATI, 2016). A visão geral do equipamento pode ser observada na Figura 3.5.

Nos testes *in situ* foi mantida a taxa de aquecimento de 100 °C/min, a mesma utilizada nos demais testes desta tese, como o de reauecimento e o de compressão a quente. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até a fusão, conforme os seguintes parâmetros de operação:

- da temperatura ambiente até 100 °C: taxa de aquecimento de 50 °C/min;
- de 101 °C até 690 °C: taxa de aquecimento de 100 °C/min.

As amostras com 5 mm de diâmetro x 2,5 mm de altura foram obtidas por usinagem dos lingotes com microestrutura refinada via UST após 30 s de tratamento e utilizando sonotrodo de aço. A título de comparação, amostras da condição como fundida (sem tratamento por ultrassom e, portanto, sem refino de grãos) foram obtidas da parte central dos lingotes e avaliadas neste teste. Todas as amostras foram embutidas, lixadas e polidas obedecendo aos mesmos procedimentos metalográficos das demais amostras. Os resultados foram obtidos por meio de imagens instantâneas e vídeos gravados no momento do teste.



Figura 3.5: Imagem (a) do microscópio confocal de varredura a *laser* e um forno infravermelho (HT-LSCM) e (b) detalhe do reaquecimento de uma amostra.

Os testes *in situ* foram realizadas no *Joining and Welding Research Institute (JWRI)*, Universidade de Osaka – Japão.

3.7 Testes de Compressão a Quente

O comportamento reológico foi analisado através das viscosidades (viscosidade aparente *versus* taxa de cisalhamento) e tensões máximas (tensão *versus* deformação de engenharia) obtidas nos testes de conformação a quente conforme as equações de Kirkwood (2010) e Laxmanan (1980).

Amostras foram cortadas dos lingotes com tratamento por ultrassom no dimensional de 30 mm (D) x 30 mm (H) e um furo centralizado com 3,5 mm (D) x 25 mm (H) para posicionamento do termopar do tipo K. Essas amostras foram submetidas no mesmo forno de indução e com as mesmas condições de tratamento térmico e fusão parcial descritos anteriormente (tempos de 0, 30, 60, 90 e 120 s; taxa de aquecimento de 100 °C/min; e temperatura de 595 °C) para posterior conformação (tixoconformação) (DE PAULA, 2014 e DE PAULA, 2018).



Figura 3.6: Amostra cilíndrica durante teste de tixoconformação (compressão a quente), conforme imagem de De Paula (2014).

As amostras avaliadas neste teste foram nas condições refinadas via UST utilizando apenas o sonotrodo de aço com 30 s de tratamento (condição ideal), totalizando 5 condições analisadas. A Figura 3.6 exemplifica a amostra utilizada durante o teste de compressão a quente posicionada no centro da bobina de indução.

Estes testes foram realizados em uma prensa Kalatec com capacidade máxima de carga de 25 kN e duas placas circulares paralelas que comprimem os corpos de prova, movendo-se

um em relação ao outro. A prensa possibilita a redução máxima da altura de 85% e a taxa de compressão de 125 m/s. Compõem a prensa uma célula de carga com capacidade de 25 kN (4–20 mA; 2 mv V⁻¹; ± 0,10% FRO) e um sensor interno de deslocamento LVDT (faixa: 200 mm; repetitividade: 2,5 medições de linearidade; não-linearidade: ± 0,10% FRO) acoplado a um sistema de aquisição de dados com uma taxa de amostragem máxima de 5000 pontos por segundo (TORRES, 2013 e DE PAULA, 2018).

3.8 Análise das Propriedades Mecânicas

O teste de dureza Vickers é largamente aceito em trabalhos científicos, porque possibilita uma escala de dureza contínua para uma determinada carga escolhida a qual pode ser composta de materiais muito macios até materiais extremamente duros. A dureza consiste em uma resistência à deformação. Quando está relacionada com os metais, ela consiste em uma medida da resistência à deformação plástica ou permanente (DIETER, 1981).

A análise da dureza de materiais é muito utilizada como um parâmetro de avaliação e controle de processos de fabricação, o que permite correlacionar o valor de dureza com a resistência à tração, usinabilidade, tenacidade, ductilidade e também ao desgaste (ASTM E384-17).

No caso dos testes de tração uma força trativa crescente no sentido uniaxial é aplicada ao corpo de prova e o alongamento é obtido durante todo o teste. Os testes de tração também são considerados para o controle de especificações dos materiais, além de serem amplamente utilizados para obter informações básicas sobre a resistência e a ductilidade dos materiais (DIETER, 1981). Eles são muito utilizados pela indústria em geral quando se deseja comparar os materiais na etapa de desenvolvimento de ligas, no controle de qualidade e no projeto sob determinadas circunstâncias (ASTM E8/E8M-16a).

Os testes de flexão são considerados simples e avaliam a qualidade dos materiais medindo a sua capacidade de resistir a rachaduras ou trincas em sua superfície durante uma deformação contínua (ASTM E290-14).

Neste trabalho, as propriedades mecânicas foram analisadas por meio de três tipos de testes: dureza Vickers, tração e flexão em três pontos.

Os testes de dureza foram realizados nas amostras dos lingotes para todas as condições analisadas (com e sem refino de grão via UST); nas amostras dos testes de reaquecimento representando apenas as melhores condições e nas amostras tixoconformadas (testes de compressão a quente) para todas as condições analisadas neste teste.

Os valores de dureza Vickers foram obtidos por meio de testes realizados no equipamento Future Tech FV-800, sob carga de 1 Kgf aplicado por 10 s e de acordo com a norma ASTM E384-17. As amostras submetidas ao teste de dureza foram do tipo cilíndricas, com diâmetro de 30 mm (amostras refinadas e amostras reaquecidas). As amostras tixoconformadas para a realização de todos os testes de propriedades mecânicas foram obtidas na área destacada, conforme a Figura 3.7a, e a leitura da dureza foi realizada na seção transversal das amostras após o corte, com o intuito de garantir ou analisar a homogeneidade do teste em relação à altura da amostra tixoconformada.

Já os dois testes de tração e de flexão em três pontos foram realizados nas amostras refinadas via UST após 30 s utilizando sonotrodo de aço (considerada como condição ideal) e em função do tempo de tratamento térmico, totalizando 5 condições analisadas para cada um desses testes.

Os testes de tração foram realizados no equipamento servo-hidráulico para ensaios mecânicos conforme especificação: fabricante MTS, Modelo 810-FlexTest 40, com capacidade de 100 kN, célula de carga de 10 kN e *software* TestWorks 4 – MTS. Os corpos de prova para a realização do teste de tração foram do tipo chato e foram usinados a partir do material tixoconformado, no total de 2 réplicas por condição em função do tempo de reaquecimento. Os testes de tração foram realizados em conformidade com a norma ASTM E8/E8M-16a. A Figura 3.7b mostra o dimensional dos corpos de prova do teste em questão.

Já os testes de flexão foram avaliados no equipamento servo-hidráulico para ensaios mecânicos conforme especificação: fabricante MTS, Modelo 810-FlexTest 40, com capacidade de 100 kN e célula de carga de 10 kN. As condições dos testes foram através de três pontos de flexão, rolos com diâmetro de 2,5 mm, distância entre os suportes de 39 mm, velocidade do cutelo de 3 mm/min e equipamento programado para interromper o teste após a redução de 20% da força máxima aplicada, prática recomendada para materiais dúcteis, obedecendo à norma ASTM E290-14.

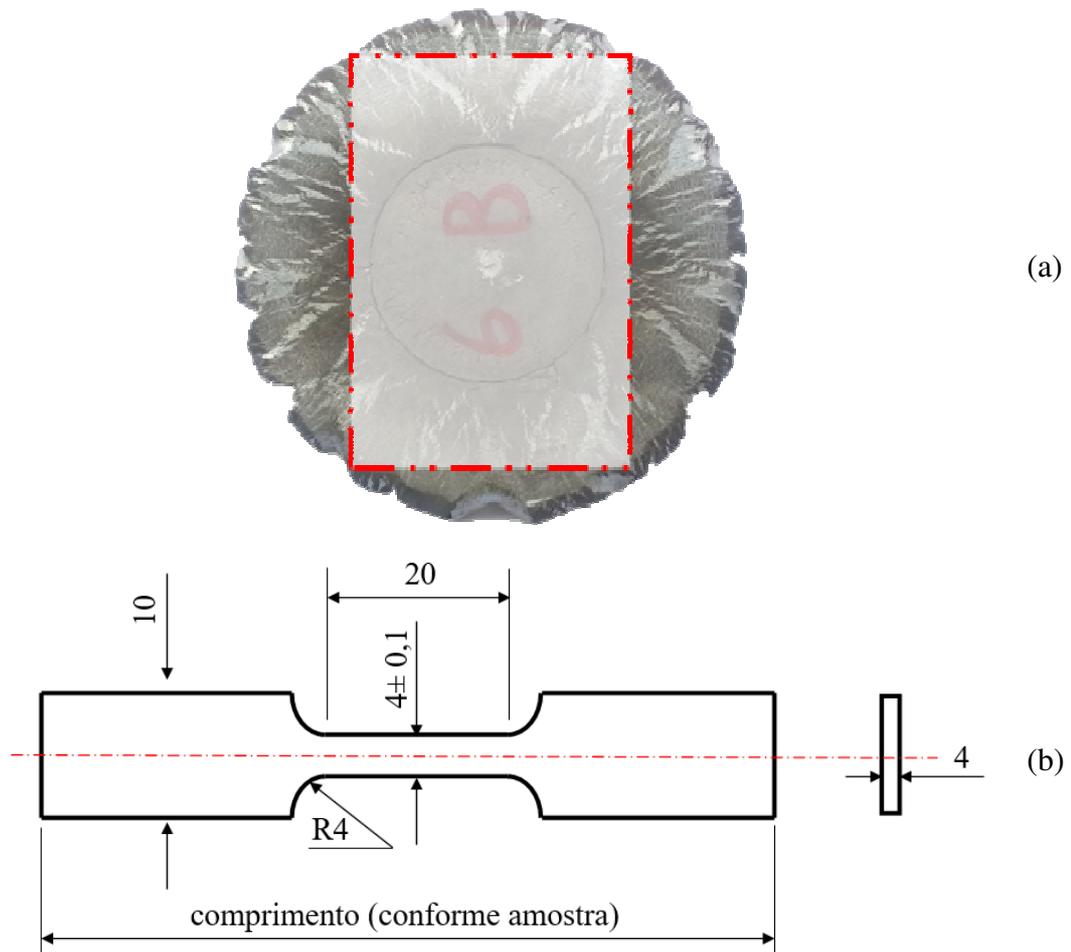


Figura 3.7: Amostra tixoconformada destacando (a) a região de extração das amostras para todos os testes de propriedades mecânicas e (b) dimensional do corpo de prova para o teste de tração conforme a norma ASTM E8/E8M-16a; medidas em milímetros.

As amostras do teste de flexão foram cortadas do material tixoconformado (amostras após os testes de compressão a quente), com formato retangular e dimensional de: comprimento mínimo 42 mm x largura $7 \pm 1,0$ mm x espessura $2 \pm 0,2$ mm. Foram analisadas 4 réplicas por condição, em função do tempo de reaquecimento, do material tixoconformado. Com a realização do teste de flexão obtêm-se curvas de carga (N) ou tensão (MPa) *versus* deslocamento (mm) ou deformação (%).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização da Composição Química

A Tabela 4.1 mostra o resultado obtido na análise da composição química da liga de alumínio 355, além de listar os valores especificados em função de normas bastante conhecidas pela indústria metalúrgica. Conforme as normas ASTM B179-17, ISO 3522 e JIS H 5202, os valores medidos para a liga 355 atendem as especificações para todos os elementos químicos principais. Foi observado um pequeno desvio residual de alguns elementos químicos em relação a algumas das normas, como é o caso do Mg e do Zn, mas nada que possa ocasionar alterações significativas no comportamento da liga.

A norma ASTM B179-17 apresenta duas especificações para a liga em estudo, sendo 355.1 e 355.2, e conforme os resultados da caracterização da composição química, a liga em estudo atende à especificação da liga 355.1.

Tabela 4.1: Composição química da liga 355 e suas variações de acordo com as especificações padrão ASTM B179-17, ISO 3522 e JIS H 5202 (% em peso).

		Si	Cu	Mg	Fe	Mn	Zn	Ti	Al
ASTM	355.1	4,5–5,5	1,0–1,5	0,45–0,6	<0,5	<0,5	<0,35	<0,25	bal.
	355.2	4,5–5,5	1,0–1,5	0,5–0,6	0,14–0,25	<0,05	<0,05	<0,2	bal.
ISO	355	4,5–5,5	1,0–1,5	0,35–0,65	<0,65	<0,55	<0,15	0,05–0,25	bal.
JIS	355	4,5–5,5	1,0–1,5	0,4–0,6	<0,6	<0,5	<0,3	<0,2	bal.
amostra		4,61	1,03	0,34	0,58	0,26	0,26	0,02	bal.

4.2 Análise Termodinâmica

Conforme explicado nos capítulos anteriores, os valores das temperaturas consideradas de interesse para esta pesquisa foram os mesmos adotados nos estudos anteriores para a

mesma liga 355, conforme De Paula (2014) e (2018). Como este trabalho é uma continuação da pesquisa desenvolvida durante o mestrado do autor, ele permite aumentar o nível de confiabilidade para comparações do comportamento termodinâmico que o material venha a adotar, uma vez que novos métodos foram aplicados para a identificação das temperaturas de interesse, como é o caso do método da diferenciação aplicado nas curvas de DSC.

Desta forma, os valores das temperaturas foram: *liquidus* 621,5 °C, *solidus* 505,9 °C e de vazamento da liga para produção dos lingotes 670 °C (superaquecimento de 50 °C acima da temperatura *liquidus*).

4.3 Caracterização Microestrutural da Matéria-Prima e dos Lingotes

Inicialmente, as amostras da matéria-prima foram caracterizadas microestruturalmente para avaliar e comparar a influência do UST sobre os valores médios de tamanho de grão, espaçamento dendrítico primário, espaçamento dendrítico secundário, porosidade e propriedades mecânicas em termos de dureza da liga de alumínio 355. Com base nestas informações, foi avaliada a eficácia do tratamento por ultrassom em doze condições diferentes de refino conforme o tipo de sonotrodo (aço e titânio) e o tempo de tratamento (10, 20, 30, 60, 90 e 120 s), sempre comparando-as em relação à liga sem tratamento (somente refrigerada).

A liga sem tratamento via UST foi utilizada como referência para analisar o efeito do refino de grão. Assim, sua microestrutura colorida obtida sob luz polarizada e a microestrutura em P&B obtida via micrografia convencional estão disponíveis na Figura 4.1.

A Figura 4.1a tornou possível identificar toda a extensão ou o limite de um determinado grão, pois a fase α possui a mesma cor ou tonalidade quando se trata de um único grão. Além disso, por meio das delimitações destacadas na cor preta, observou-se que o tamanho de grão e a estrutura morfológica da condição como fundida apresentaram uma microestrutura grosseira e dendrítica, com grãos grandes formados por pequenos braços (dendritos secundários) no interior do grão.

As áreas delimitadas por contornos na cor vermelha e pontilhada na Figura 4.1b confirmaram a presença de inúmeras dendritas grosseiras formadas pela fase α esperada, que foi circundada e permeada pela fase eutética. Essa distribuição da fase eutética na fronteira

dendrítica determina o tamanho da célula dendrítica (λ_1) e os pequenos braços secundários no grão (λ_2). E as setas identificadas pela letra P destacaram pequenos poros presentes entre os braços dendríticos, os quais são, possivelmente, poros de contração.

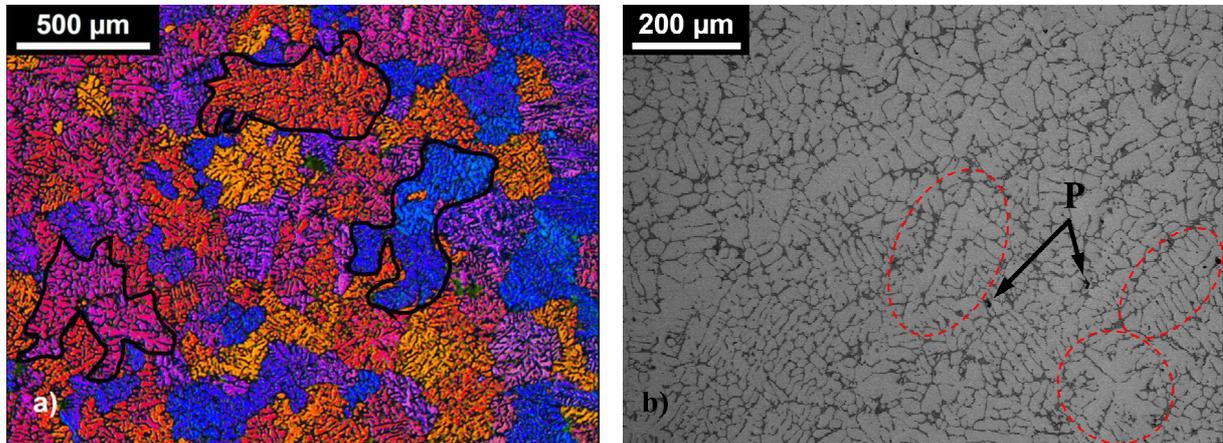


Figura 4.1: Microestrutura da liga 355 produzida por fundição convencional: (a) micrografia colorida com luz polarizada destacando os contornos de grãos e (b) micrografia convencional P&B identificando poros (P) e regiões dendríticas (círculos vermelhos).

A metalografia quantitativa da condição como fundida apresentou os valores médios de tamanho de grão de $250 \pm 50 \mu\text{m}$, espaçamento dendrítico primário e secundário de $192 \pm 49 \mu\text{m}$ e $18 \pm 4 \mu\text{m}$, respectivamente, e, por fim, porosidade de $0,4 \pm 0,25\%$, conforme a Tabela 4.2.

Embora as micrografias tenham apresentado algumas regiões grosseiras na condição como fundida, a liga 355 possui pequenas partículas estáveis de Ti_4MnAl_3 que compõem uma fase temporária e agem como um refinador natural, conforme o diagrama de equilíbrio da Figura 2.9 (ZOQUI, 2014). Do ponto de vista da composição química, foi obtido 0,02%Ti e 0,26%Mn em peso nas amostras, o que garante a possibilidade de que essas partículas de Ti_4MnAl_3 existiram na liga em estudo. Isso poderá garantir ao material a facilidade de obter um excelente grau de refino de grãos aliado ao tratamento via UST das etapas posteriores, como o que será relatado a seguir.

As matérias-primas (lingotes) foram analisadas em 12 condições distintas (2 tipos de sonotrodos e 6 tempos de tratamento via UST) e como já explicado nos capítulos anteriores, a matéria-prima para aplicação em tixoconformação deve apresentar grãos refinados devido às etapas seguintes serem dependentes da microestrutura inicial, facilitando desta forma, a

evolução microestrutural durante o reaquecimento e permitindo a obtenção de baixos valores de viscosidade aparente (SPENCER, 1972; FLEMINGS, 1976; FLEMINGS, 1991; FAN, 2002 e ATKINSON, 2005).

E, como abordado no Capítulo 2 e resumido na Figura 2.1, o principal mecanismo envolvido no refino de grão por meio do tratamento por ultrassom é a cavitação (ZHANG, 2011 e HAGHAYEGHI, 2013), que resulta em nucleação, crescimento e fragmentação dos dendritos durante o processo de solidificação. De fato, o UST produz muitos locais de alta pressão e baixa pressão dentro do metal fundido: pequenos núcleos se formam nos locais de alta pressão e podem sobreviver se a temperatura estiver baixa o suficiente, enquanto bolhas de gás se formam nos locais de baixa pressão e emergem na superfície do metal fundido, levando à desgaseificação (ESKIN, 1998; ABRAMOV, 1994; ZHANG, 2013; HUNT, 1966; HEM, 1967 e ABRAMOV, 1970).

Outro mecanismo que possibilita o refino do grão no UST é a formação de grãos na superfície do sonotrodo quando este está imerso no metal fundido (ZHANG, 2013). Embora a área de contato do sonotrodo ($277,6 \text{ mm}^2$ para o sonotrodo de aço e $373,3 \text{ mm}^2$ para o sonotrodo de Ti) seja pequena em comparação com a área superficial do metal fundido (aproximadamente 6360 mm^2), o contato entre o sonotrodo e o metal fundido foi provavelmente suficiente para produzir pequenos núcleos que se desprendem do sonotrodo e, se a temperatura for baixa o suficiente, sobrevivem no metal fundido, gerando novos grãos durante a solidificação (ESKIN, 1998; ATAMANENKO, 2010 e HAGHAYEGHI, 2013).

Assim, durante o tratamento via UST, tanto a cavitação quanto a nucleação ocorrem na superfície do sonotrodo e os núcleos resultantes são misturados em todo o metal fundido, onde se multiplicam e se tornam pequenos locais de solidificação (ESKIN, 1998; ATAMANENKO, 2010 e HAGHAYEGHI, 2013).

Em razão destas justificativas e com o objetivo de maximizar o efeito do UST com base em experimentos realizados por Zhang (2013), o equipamento de ultrassom utilizado nestes experimentos estava com o sonotrodo na temperatura ambiente, com a profundidade de submersão de 3 mm e o posicionamento do sonotrodo centralizado no cadinho.

As micrografias dos lingotes da liga 355 refinados via tratamento por ultrassom após 10, 20, 30, 60, 90 e 120 s com sonotrodos de aço e Ti estão disponíveis nas Figuras 4.2 e 4.3. Todas as doze condições apresentaram diminuição no tamanho de grão em relação à liga não tratada (F – como fundida) e os resultados de refinamentos de grão se tornaram mais efetivos para

os tempos de tratamento por ultrassom entre 30 e 60 s nos dois tipos de sonotrodos.

Entretanto, com a análise da metalografia, foi possível estabelecer se ambos os sonotrodos (aço e Ti) produziram refino de grão significativo. Essa quantificação realizada por meio de ferramentas ou técnicas confiáveis permitiram apresentar maior confiabilidade nesta etapa de caracterização, tais como o método dos Interceptos de *Heyn* (ASTM E112-13) na medição do tamanho de grão; os métodos dos triângulos e interceptos na medição do espaçamento dendrítico primário e secundário, respectivamente (ÇADIRLI, 2000 e GÜNDÜZ, 2002); e o cálculo da porosidade utilizando o *software* ImageJ. Os resultados da metalografia quantitativa para todas as condições testadas são mostrados na Tabela 4.2 e estão graficamente disponíveis na Figura 4.4.

Entre todas as condições refinadas, o maior tamanho médio de grão ($210 \pm 45 \mu\text{m}$) após o tratamento por ultrassom foi observado por 10 s de tratamento com o sonotrodo de Ti; isso representa uma redução de 16% no tamanho do grão em comparação com a liga fundida (F) ($250 \pm 50 \mu\text{m}$).

Nos períodos curtos de UST de 10 e 20 s, o sonotrodo de aço apresentou tendência em ser mais efetivo, enquanto que para os períodos de 30 e 60 s, a tendência em obter grãos ligeiramente menores foram alcançados com o sonotrodo de Ti. As micrografias, portanto, sugerem que a técnica de ultrassom foi mais eficaz para os tempos de tratamento de 20 a 60 s, com a tendência em produzir grãos menores que os outros tempos.

Em relação aos tempos de tratamento de 30 e 60 s, a redução no tamanho médio de grão foi de cerca de 35% com o sonotrodo de aço e de 40% com o sonotrodo de Ti. De modo geral, o sonotrodo de aço apresentou baixa variação do tamanho médio de grão em função do tempo de tratamento, enquanto que para o sonotrodo de Ti essa variação foi um pouco maior. Baixas variações foram consideradas mais vantajosas para o melhor controle do processo.

Comparando as imagens das metalografias das Figuras 4.2 e 4.3 com a condição como fundida da Figura 4.1, os resultados evidenciam a superioridade do refino de grão via UST em relação à condição como fundida, em especial na condição utilizando sonotrodo de aço para tempos curtos. Foi possível observar que o tamanho da célula dendrítica, ou λ_1 , foi menor do que no material sem tratamento (como fundido), enquanto λ_2 apresentou tendência de manter praticamente o mesmo valor.

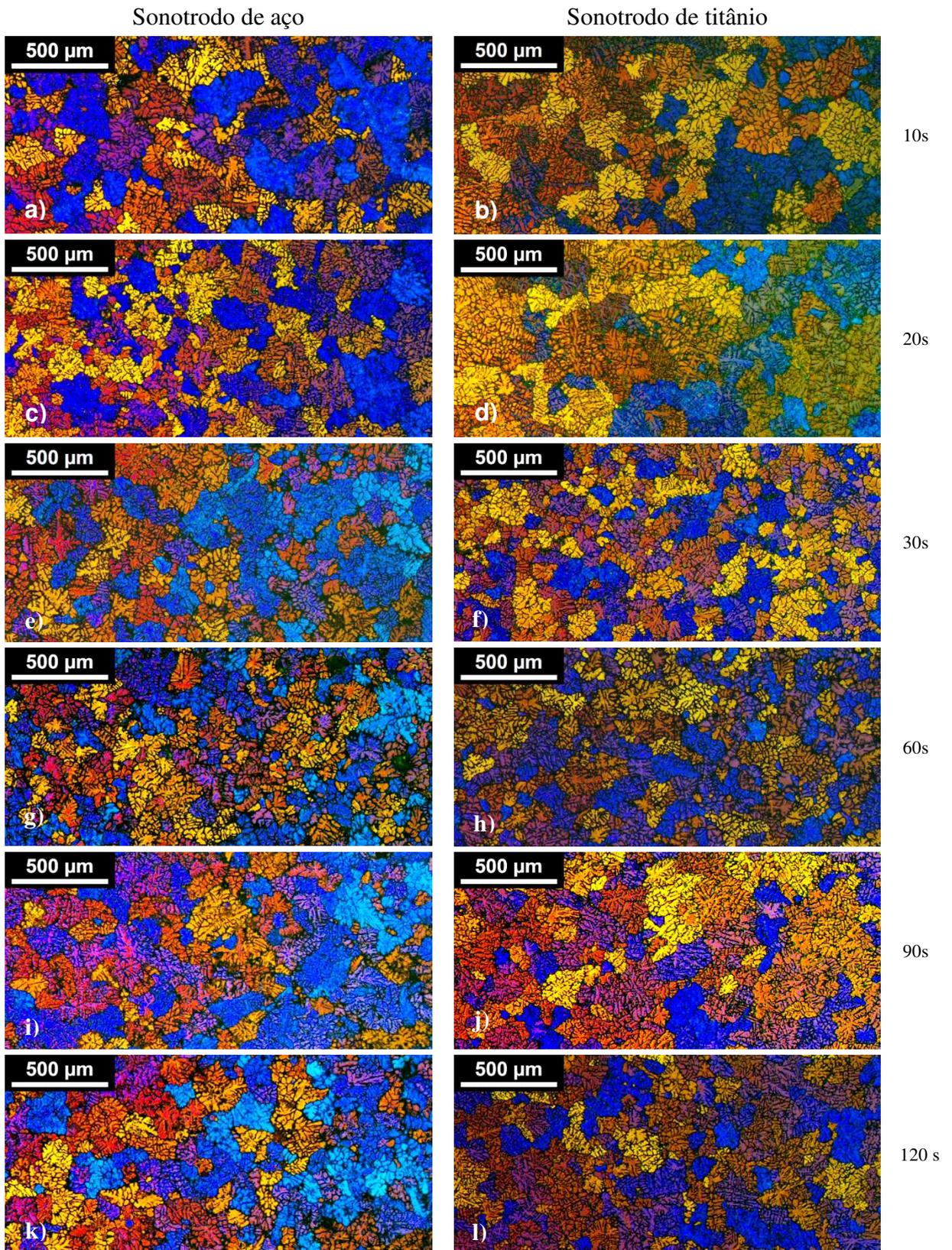


Figura 4.2: Micrografia óptica com luz polarizada mostrando a microestrutura da liga 355 após o tratamento por ultrassons com sonotrodos de aço e Ti durante (a, b) 10 s; (c, d) 20 s; (e, f) 30 s; (g, h) 60 s; (i, j) 90 s; e (k, l) 120 s.

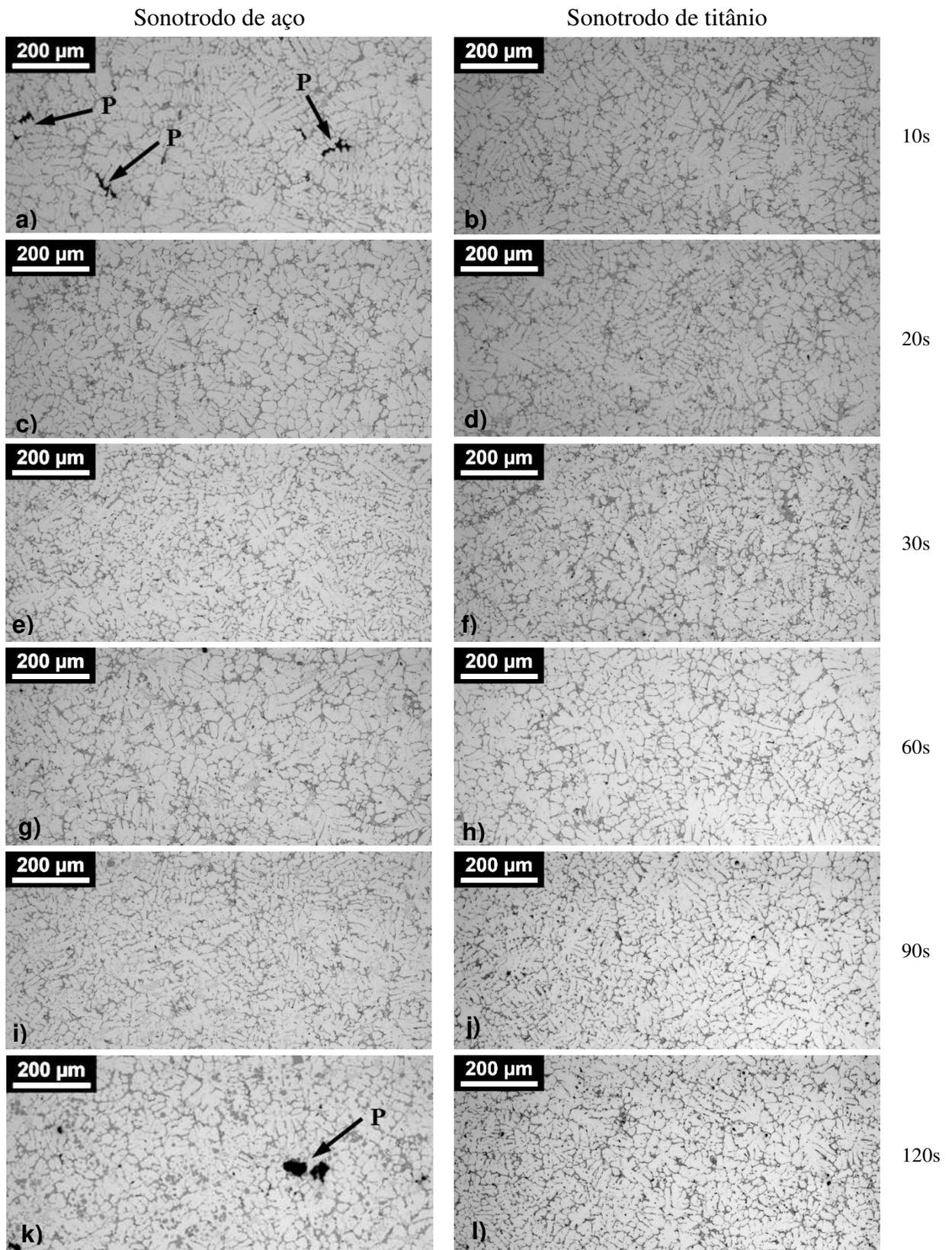


Figura 4.3: Micrografias convencionais P&B mostrando a microestrutura da liga 355 após o tratamento por ultrassons com sonotrodos de aço e Ti para (a, b) 10 s; (c, d) 20 s; (e, f) 30 s; (g, h) 60 s; (i, j) 90 s; e (k, l) 120 s e detalhes de porosidades (P).

Tabela 4.2. Valores médios do tamanho de grão (GS), espaçamento dendrítico primário (λ_1), espaçamento dendrítico secundário (λ_2) e porosidade (P) da liga 355 para todas as condições testadas.

Tempo UST	GS (μm)		λ_1 (μm)		λ_2 (μm)		P (%)	
	Aço	Ti	Aço	Ti	Aço	Ti	Aço	Ti
10 s	182 \pm 39	210 \pm 45	149 \pm 35	182 \pm 47	17 \pm 4	18 \pm 4	1,53 \pm 0,93	0,18 \pm 0,17
20 s	163 \pm 34	178 \pm 32	135 \pm 38	173 \pm 40	17 \pm 4	19 \pm 4	0,38 \pm 0,27	0,19 \pm 0,19
30 s	159 \pm 28	144 \pm 26	132 \pm 29	153 \pm 26	19 \pm 5	17 \pm 4	0,38 \pm 0,22	0,48 \pm 0,47
60 s	163 \pm 33	149 \pm 27	133 \pm 32	162 \pm 45	19 \pm 5	18 \pm 4	0,55 \pm 0,23	0,06 \pm 0,03
90 s	173 \pm 33	177 \pm 33	135 \pm 32	170 \pm 29	17 \pm 4	18 \pm 4	0,11 \pm 0,10	0,23 \pm 0,09
120 s	176 \pm 34	169 \pm 36	134 \pm 26	155 \pm 28	20 \pm 5	16 \pm 4	0,68 \pm 0,59	0,21 \pm 0,18
Sem UST	250 \pm 50		192 \pm 49		18 \pm 4		0,4 \pm 0,25	

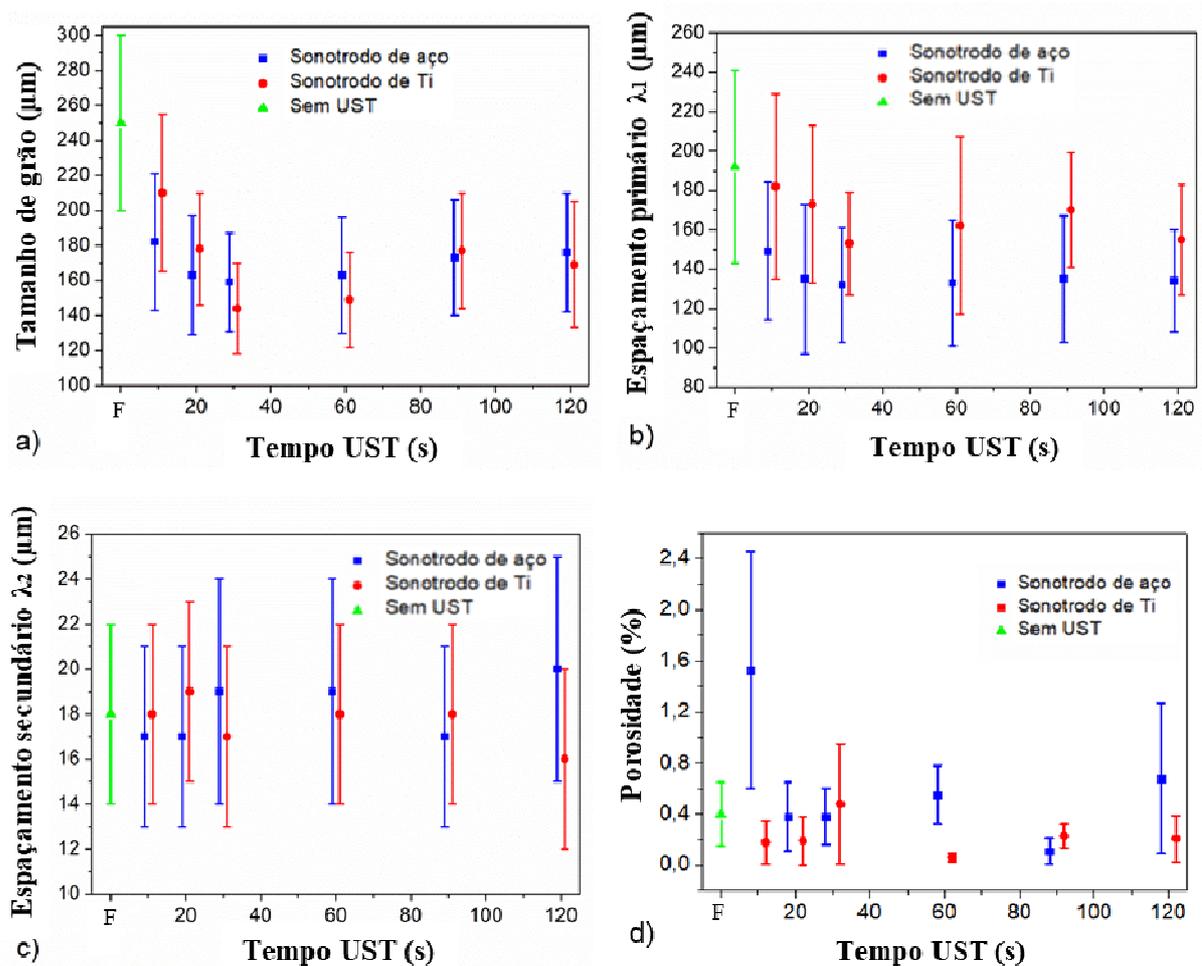


Figura 4.4: Resultados da metalografia quantitativa da liga 355 para todas as condições testadas: (a) tamanho de grão (GS), (b) espaçamento dendrítico primário (λ_1), (c) espaçamento dendrítico secundário (λ_2) e (d) porosidade (P).

Os valores de λ_2 mostrados na Tabela 4.2 (e graficamente na Figura 4.4c) foram semelhantes para todas as condições testadas. De fato, λ_2 depende da taxa de resfriamento durante a solidificação após o vazamento e não foi dependente do número de núcleos gerados durante o tratamento por ultrassom.

Assim, o sonotrodo de aço apresentou tendência em produzir tamanho médio de grão (GS) menor que o sonotrodo de Ti para tempos de tratamento de 10 e 20 s. Enquanto o sonotrodo de Ti evidenciou a tendência em produzir grãos menores, como mostrado na Figura 4.4a e 4.4b para o tempo de tratamento de 30 s (144 vs. 159 μm). Embora essa diferença do tamanho médio de grãos exista em função do tipo de sonotrodo, ela ainda foi menor que o desvio padrão de cada condição avaliada.

A frequência ultrassônica fornecida ao metal líquido é a mesma independentemente do tipo do sonotrodo, motivo pelo qual os sonotrodos de aço e de titânio possuem geometrias distintas (Figura 3.2). Porém, o fato de a geometria ser diferente justamente na região de contato com o metal líquido, outros fenômenos são desencadeados.

Por exemplo, no caso do sonotrodo de Ti, que apresenta a maior área de contato com o metal líquido (373,3 mm^2 para o sonotrodo de Ti *versus* 277,6 mm^2 para o sonotrodo de aço), tende a propiciar a maior região de propagação de cavitação (maior área ativa), uma vez que quanto maior a cavitação, maior também será a movimentação do metal contra a parede do cadinho; maior formação de grãos na superfície do sonotrodo quando imerso no metal fundido; e melhor efeito térmico oriundo da condutividade térmica elevada do titânio. Esses efeitos juntos provavelmente favoreceram a formação de um número elevado de nucleantes e, assim, melhor refinamento do material, como nos tempos de 30 s e 60 s com sonotrodo de Ti, conforme citado anteriormente.

Como o sonotrodo de aço possui também maior durabilidade e custo de fabricação muito inferior ao sonotrodo de titânio, o sonotrodo de aço pode ser considerado mais adequado para uso industrial aliado a tempos curtos de 30 s de tratamento via ultrassom, motivo pelo qual foi considerado como ideal para a etapa de refino da microestrutura da matéria-prima.

Os resultados da metalografia da matéria-prima refinada produzida via tratamento por ultrassom apresentaram valores ligeiramente maiores do que os valores da matéria-prima refinada por meio da adição de refinador de grãos do tipo Al - 5,0%Ti - 1,0%B em peso, em uma proporção de 4% em massa, combinado com a agitação eletromagnética (conforme

trabalho anterior de mestrado e também disponível no Capítulo 2). Lembrando que nesta tese foi adotado um número maior de técnicas de caracterização dos lingotes em relação ao trabalho anterior realizado durante a dissertação de mestrado, tais como o espaçamento dendrítico primário e o secundário, a dureza e a porosidade. Assim, as comparações que foram realizadas estão de acordo com o mesmo critério de caracterização adotado nos dois trabalhos.

Desta forma, para a matéria-prima refinada química e mecanicamente, os valores médios para o tamanho de grão foram de $136 \pm 28 \mu\text{m}$ e os grãos apresentaram uma morfologia do tipo roseta. Já na matéria-prima com refino via UST, o menor valor médio para o tamanho de grão foi de $144 \pm 26 \mu\text{m}$ e $159 \pm 28 \mu\text{m}$ após 30 s de tratamento com sonotrodo de Ti e aço, respectivamente.

Neste caso, se forem analisados apenas os números, o método de refino de grãos via tratamento por ultrassom pode dar a impressão de ter menor eficácia, porém é necessário lembrar que no estudo anterior foram aplicadas duas técnicas para obter a microestrutura da matéria-prima para esse valor de tamanho médio de grãos. Assim, é possível concluir que a técnica de refino de grãos via UST apresenta eficácia superior do que as técnicas de refino via adição de elemento refinador ou de agitação eletromagnética.

Essa diferença do tamanho médio de grãos foi menor que o desvio padrão de cada condição avaliada, tanto em função do tipo do sonotrodo utilizado quanto em função da técnica de refino empregada na produção da matéria-prima.

Tudo isso corrobora pela escolha do sonotrodo de aço e o tempo de 30 s via tratamento por ultrassom, como a técnica de refino da microestrutura para a produção da matéria-prima para tixoconformação. Nestas condições, foram obtidos os melhores (e menores) valores médios de tamanho de grão, espaçamento dendrítico primário e secundário, porcentagem de porosidade, dureza e custo de produção do sonotrodo.

Outra vantagem que o tratamento via UST possibilita quando aplicado aos metais líquidos, em especial ao alumínio, é o efeito da desgaseificação (ABRAMOV, 1994; ESKIN, 1995; ESKIN, 1998; ESKIN, 2001; FAN, 2002; SHUSEN, 2012; ZHANG, 2013 e SRIVASTAVA, 2017).

A porosidade foi incluída na tabela, uma vez que pode afetar adversamente as propriedades mecânicas finais. Para a liga em estudo, na condição após 10 s (Figura 4.3a) com sonotrodo de aço, a porosidade (identificada pela letra P) encontrada foi de 1,53%. Com um pequeno aumento do tempo de tratamento utilizando o mesmo tipo de sonotrodo, após 20 s,

por exemplo, a porosidade foi de apenas 0,38%.

Quanto ao tipo de porosidade encontrada nas microestruturas refinadas, em especial nas condições após 10 s e 120 s de tratamento por ultrassom com sonotrodo de aço, observaram-se dois tipos de porosidades. A porosidade da Figura 4.3a possivelmente foi originada durante a contração do alumínio, pois a sua localização foi integralmente entre os ramos interdendríticos da microestrutura. Enquanto que na Figura 4.3k, o tipo de porosidade foi originado devido à evolução das bolhas de hidrogênio durante a solidificação, também conhecido como poros gasosos (KUBO, 1985; SIGWORTH, 1992 e ANSON, 1999).

De modo geral, a matéria-prima utilizada tinha baixo teor de hidrogênio e pouca contaminação, como mostrado na Figura 4.4d através da quantificação da porosidade. Conforme explicado no capítulo anterior, o hidrogênio é extremamente solúvel no alumínio líquido e em suas ligas; ele pode, ainda, desencadear o surgimento de porosidades graças à evolução das bolhas de hidrogênio justamente quando essa solubilidade diminui durante a solidificação (poros gasosos) (ASM Handbook–Vol.15, 2004; KUBO, 1985; SIGWORTH, 1992 e ANSON, 1999). Por essas razões, a verificação da porosidade é um item de extrema importância no controle da qualidade de produtos fundidos em ligas de alumínio.

Utilizado como parâmetro para avaliação de materiais e controle de processos de fabricação, o teste de dureza Vickers (HV) ainda hoje é de extrema importância, permitindo correlacionar o valor da dureza com a resistência à tração, usinabilidade, resistência ao desgaste, tenacidade e ductilidade (ASTM E384-17). Sendo assim, os valores obtidos por meio da medição da dureza na seção transversal do lingote servem para todas as condições testadas e encontram-se no gráfico da Figura 4.5 e na Tabela 4.3.

No geral, a dureza das amostras variou pouco com o tempo de tratamento e o tipo de material do sonotrodo, embora em alguns casos valores ligeiramente mais altos tenham sido obtidos com o sonotrodo de aço.

Amostras tratadas com ultrassom por 30 s usando sonotrodo de aço apresentaram valores de dureza mais elevados do que qualquer uma das amostras tratadas com sonotrodo de Ti (exceto as tratadas por 120 s) ou a amostra na condição sem tratamento (como fundida). Isso pode ser explicado pelo refino da microestrutura mostrada nas Figuras 4.2 e 4.3, onde a média de tamanho de grão e λ_1 foram menores após o UST com sonotrodo de aço. Para o tempo de tratamento de 10 s utilizando sonotrodo de aço ou Ti, a dureza foi menor do que na liga fundida, destacando a ineficácia da UST quando aplicada por esse curto período de

tempo.

No estudo conduzido por Jin (2014), a matéria-prima A356 foi refinada via agitação eletromagnética e esse campo foi aplicado no material com as frações sólidas de 35, 45 e 55%. O valor de dureza medido variou em função da fração sólida, de 43 HV até 68 HV ao aumentar a fração sólida.

Tabela 4.3: Dureza Vickers da liga de alumínio 355 para todas as condições testadas.

Dureza Vickers (HV)		
Tempo-UST (s)	Sonotrodo de Aço	Sonotrodo de Ti
10	89 ± 5	91 ± 5
20	94 ± 5	86 ± 4
30	95 ± 5	89 ± 4
60	87 ± 4	93 ± 5
90	96 ± 5	92 ± 4
120	100 ± 6	96 ± 6
Sem UST (F)	94 ± 4	

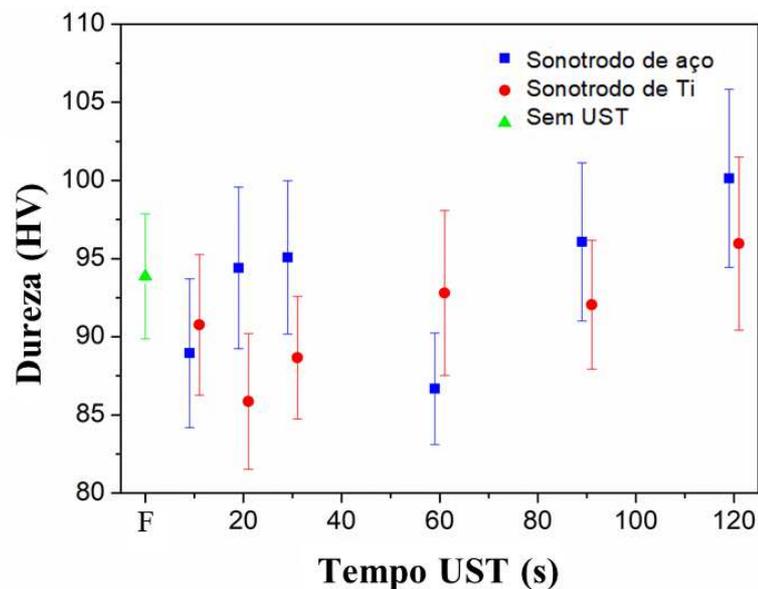


Figura 4.5: Valores médios para a dureza Vickers da liga 355 após o tratamento por ultrassom para todas as condições testadas e na condição sem tratamento.

Em todas as análises microestruturais, o desvio padrão foi geralmente similar,

confirmando a homogeneidade da liga 355 processada usando UST. Os resultados superiores obtidos com o sonotrodo de aço e o baixo custo deste material fazem deste o sonotrodo preferido para uso industrial. Quanto mais refinada é a microestrutura do material, ou menor é o tamanho dos grãos, melhores são as propriedades mecânicas que o material apresentará (GARCIA, 2011).

4.3.1 Concentração e Morfologia de Fases Intermetálicas

A identificação de fases intermetálicas da liga 355 para as condições em estudo é um dos objetivos deste trabalho. Com o auxílio das micrografias convencionais P&B em conjunto com as análises de MEV e EDS, foi possível observar as microestruturas para cada condição considerada ideal para o estudo deste material, tais como tempos curtos de tratamento de 30 s para cada tipo de sonotrodo e na condição sem tratamento, com o intuito de comparação.

Em complemento, esta seção tem o objetivo também de estudar se o desgaste do sonotrodo ocasionou a contaminação do material.

A Figura 4.6 detalha a microestrutura convencional P&B da liga 355 representando a microestrutura sem tratamento e a Figura 4.7 detalha regiões atípicas da microestrutura do material após 30, 90 e 120 s de tratamento com UST utilizando sonotrodos de aço e Ti.

As alterações de morfologia – como regiões atípicas compostas com intermetálicos em formato poliédrico e de escrita chinesa – afetariam o material na tixotomografia comprometendo as propriedades mecânicas do produto final. A escrita chinesa é a mais deletéria delas devido ao seu formato, o que possivelmente aumentaria as chances de iniciar a propagação da trinca.

Nas imagens destas figuras foram identificadas as morfologias dos constituintes, os quais também foram identificados nas análises seguintes. São eles:

- I: Al – matriz;
- II: Al-Si – eutético;
- III: Al-Si(FeMn) – intermetálico rico em Fe no formato poliédrico;
- IV: Al-Si(FeMn) – intermetálico rico em Fe no formato de escrita chinesa;
- V: Al-Fe-Si – intermetálico no formato acicular.

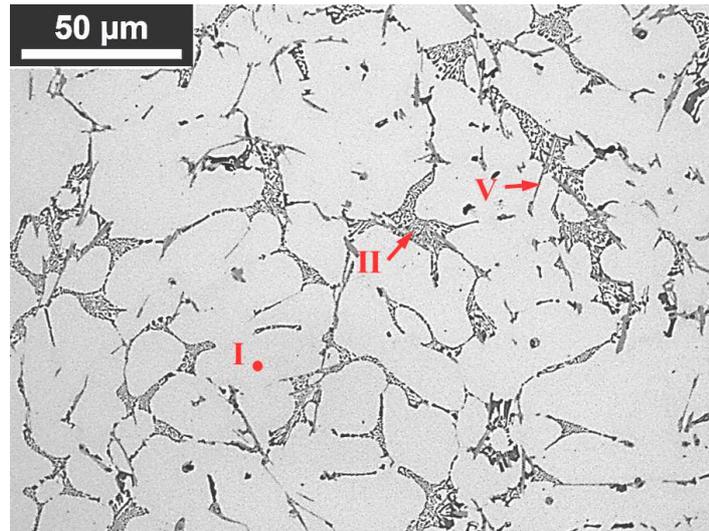


Figura 4.6: Micrografia convencional P&B mostrando alguns detalhes da microestrutura da liga 355 produzida por fundição convencional (sem tratamento por ultrassom).

Para analisar a influência do refino de grão via UST em relação à sua composição química e a identificação das fases intermetálicas presentes na liga 355, essa análise foi realizada por EDS através de mapas de distribuição química da matriz e seus constituintes presentes no material, além de análises de elementos pontuais, ambos identificados e referenciados de acordo com as imagens de MEV das Figuras 4.8j, 4.9j e 4.10j.

Portanto, as condições analisadas foram:

- sem tratamento por UST (Figura 4.8 e Tabela 4.4);
- após 30 s de tratamento por UST com sonotrodo de aço (Figura 4.9 e Tabela 4.5);
- após 30 s de tratamento por UST com sonotrodo de Ti (Figura 4.10 e Tabela 4.6).

A Figura 4.8 mostra a composição química da matriz e das fases eutética e intermetálica para a condição sem tratamento, como fundida. Os elementos Al, Si, Fe, Cu, Mn e Mg foram os responsáveis pelas maiores concentrações, resultado semelhante também foi obtido na análise da composição química do tipo pontual.

Especificamente na Figura 4.8a é possível constatar que a composição química da matriz foi praticamente composta por Al, enquanto na Figura 4.8b ficou evidente que a composição eutética foi composta por uma alta porcentagem do elemento Si. Foi observado também baixa porcentagem dos elementos Mg, Mn e Cu, como mostrado nas Figuras 4.8d-f.

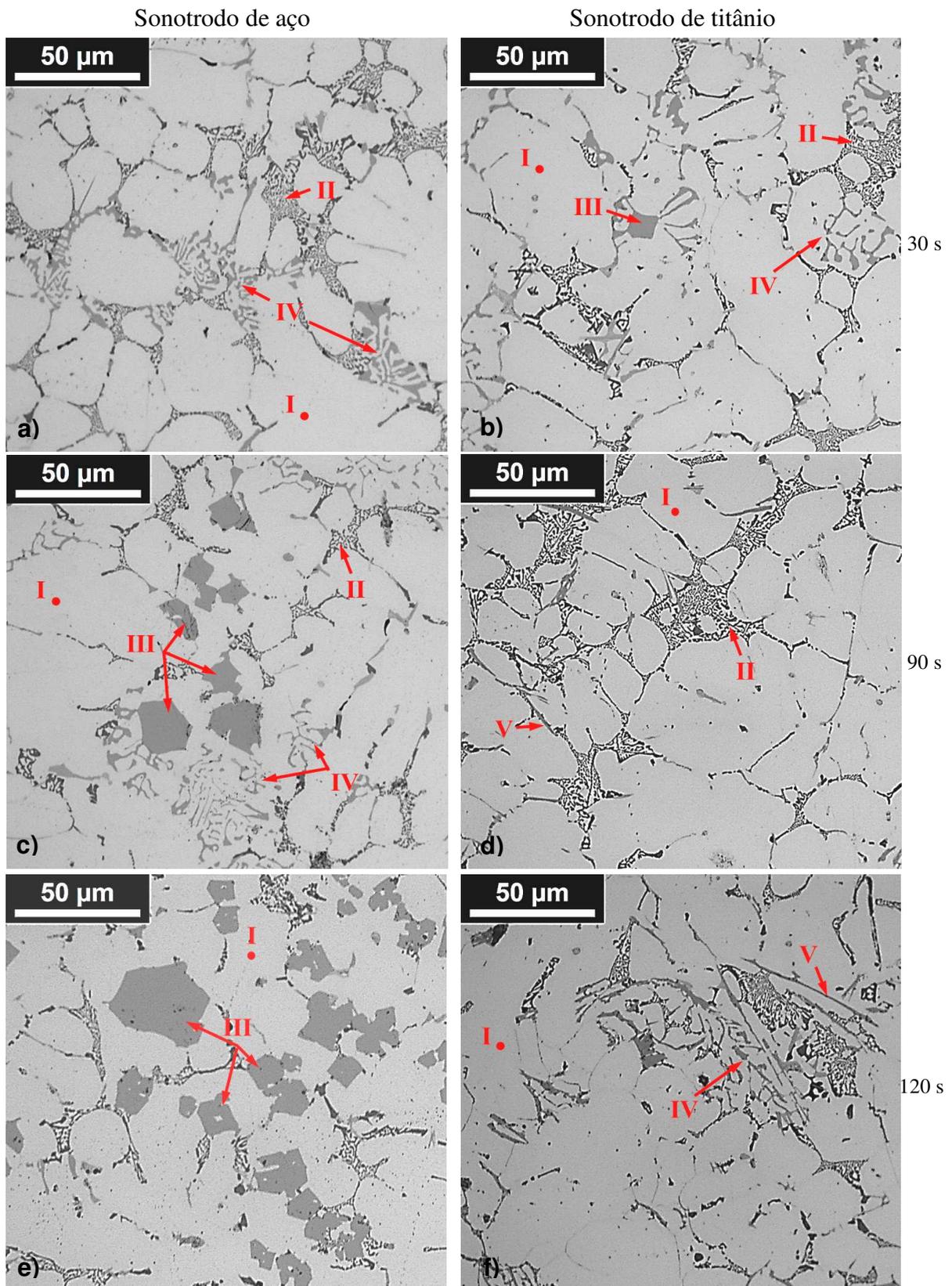


Figura 4.7: Micrografias convencionais P&B de regiões atípicas mostrando alguns detalhes da microestrutura da liga 355 após o tratamento por ultrassom com sonotrodos de aço e Ti durante (a, b) 30 s; (c, d) 90 s; e (e, f) 120 s.

Os intermetálicos da condição sem tratamento foram compostos de uma alta porcentagem de Fe e menor porcentagem de Mn, como mostrado nas Figuras 4.8c e 4.8e, respectivamente. Os elementos Ni, Zn e Cr se apresentaram distribuídos em pequena quantidade em todo o material, como mostrado nas Figuras 4.8g-i.

Como já mencionado, a Fig. 4.8j identifica e apresenta os pontos de análise da composição química do tipo pontual, com as respectivas fases e composições (% em peso e em % atômica) listadas na Tabela 4.4 na condição do material sem tratamento.

Esses resultados da análise pontual (Tabela 4.4) confrontados com os resultados da análise química por mapas (Figura 4.8) apresentaram valores satisfatórios. O ponto 3 apresentou valor de 98,7% de Al na matriz do material. Os outros pontos representaram os intermetálicos do material com valores de Si sempre acima de 14%, seguidos de Fe e Cu com valores elevados.

Os resultados da análise da composição química pontual permitiram o cálculo das fórmulas das fases intermetálicas pelo método da estequiometria, conforme a Tabela 4.4. As fases intermetálicas calculadas foram $Al_xSi_xFe_xCu_xMn$; $Al_6Fe_{0,2}Si$; Al_3Si e $Al_{10}Cu$, com a fase intermetálica $Al_xSi_xFe_xCu_xMn$ em duas porcentagens diferentes de elementos.

O resultado da análise química da condição após 30 s de tratamento ultrassônico com sonotrodo de aço estão nos mapas da Figura 4.9. Já os resultados da análise pontual estão de acordo com a Tabela 4.5. Com resultados semelhantes à condição produzida pela fundição convencional, os elementos com maiores concentrações para os dois tipos de análise química foram Al, Si, Fe, Cu, Mn e Mg.

A Figura 4.9a permite observar que a matriz foi composta basicamente por Al, idêntico ao ponto 1 da análise pontual (Tabela 4.5). O Si foi o principal constituinte da fase eutética, mas com a presença dos elementos Fe, Mg, Mn e Cu, este último em maior concentração, ambos mostrados nas Figuras 4.9b-f. Os intermetálicos apresentaram similaridade na composição química em relação à condição não tratada. As fórmulas calculadas dos intermetálicos foram: $Al_{22}Fe_3Si_3Mn$; $Al_{24}Si_3Cu_3Mg$; Al_xFe_xSi e Al_xSi .

A Figura 4.10 e os resultados da Tabela 4.6 demonstraram que as análises da composição química para a condição após 30 s de tratamento ultrassônico com sonotrodo de Ti apresentaram comportamento similar em relação à condição do material com sonotrodo de aço, mostrando matriz, constituintes eutéticos e intermetálicos com composição química similares, incluindo a existência de intermetálicos com o formato de escrita chinesa.

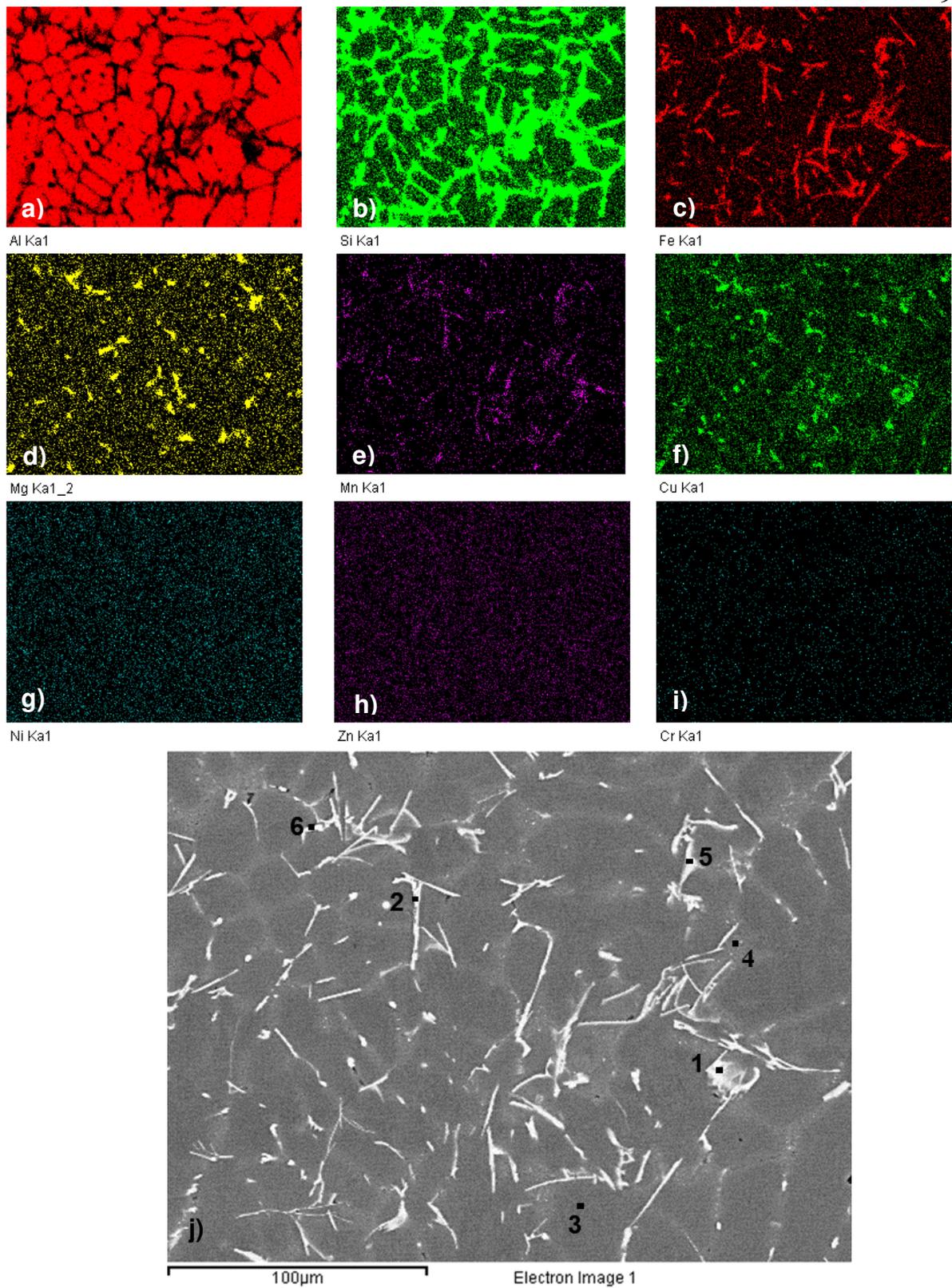


Figura 4.8: EDS da composição química presente na liga 355 por fundição convencional: (a) Al, (b) Si, (c) Fe, (d) Mg, (e) Mn, (f) Cu, (g) Ni, (h) Zn, (i) Cr e (j) imagem do MEV.

Tabela 4.4: Análise pontual por EDS da liga 355 produzida por fundição convencional, conforme numeração destacada em vermelho na Figura 4.8j (% em peso e em % atômica).

Ponto		Al	Si	Fe	Mg	Mn	Cu	Fórmula calculada	Fórmula sugerida
1	% peso	50,00	23,19	14,71	0,31	4,12	7,06	$Al_{25}Si_{11}Fe_4Cu_2Mn$	Al-Si(FeMnCu)
	% at.	59,00	26,29	8,39	0,41	2,39	3,54		
2	% peso	75,37	14,06	6,89	-	1,98	1,70	$Al_6Fe_{0,2}Si$	Al-Fe-Si
	% at.	80,27	14,38	3,55	-	1,04	0,77		
3	% peso	98,70	0,83	-	-	0,20	0,27	Al	Al
	% at.	98,99	0,80	-	-	0,10	0,11		
4	% peso	73,19	25,72	-	0,14	-	0,95	Al_3Si	Al-Si
	% at.	74,34	25,10	-	0,16	-	0,41		
5	% peso	57,07	20,76	12,50	0,62	3,70	5,05	$Al_{31}Si_{11}Fe_3CuMn$	Al-Si(FeMnCu)
	% at.	65,07	22,74	6,89	0,78	2,07	2,44		
6	% peso	76,92	1,81	-	0,99	-	19,16	$Al_{10}Cu$	Al-Cu
	% at.	87,52	1,98	-	1,25	-	9,26		

As fórmulas calculadas para esta condição foram listadas na Tabela 4.6 como: $Al_xFe_xSi_xMn$; $Al_{36}Cu_7SiMg$; $Al_{36}Fe_6Si_5CuMn$; Al_xFe_xSi e Al_xSi .

Alguns intermetálicos ou fases merecem uma explicação mais detalhada. O $Al_xFe_xSi_xMn$, por exemplo, sob as condições após 30 s tratamento por ultrassom com sonotrodo de aço e de Ti (pontos 2 da Figura 4.9j e pontos 1, 3, 9 e 10 da Figura 4.10j) são identificados na literatura como sendo $Al_{24}Si_2(FeMn)_6$ e $Al_{15}Si_2(FeMn)_3$ (IRIZALP, 2014; DINNIS, 2005 e JI, 2013).

Este intermetálico rico em Fe pode surgir no formato poliédrico ou no formato de escrita chinesa, geralmente presente dentro da matriz de Al (no interior do grão), sendo necessário frisar que o seu formato é definido em função da sequência de solidificação. Por exemplo: o intermetálico terá o formato poliédrico se a fase $Al_xFe_xSi_xMn$ se tornar primária antes do início da solidificação do Al; caso contrário, com o Al solidificando primeiro, ou seja, antes do que a fase $Al_xFe_xSi_xMn$, o formato intermetálico será a escrita chinesa (IRIZALP, 2014 e DINNIS, 2005).

Desta maneira, quanto ao formato poliédrico desses intermetálicos, tudo indica não se tratar de um silício eutético e sim de uma espécie de aglomeração de silício primário no meio líquido. E, embora a liga 355 seja uma liga hipoeutética, essa aglomeração de silício ocorreu devido à forte agitação no alumínio líquido ocasionada graças à cavitação oriunda do tratamento por ultrassom.

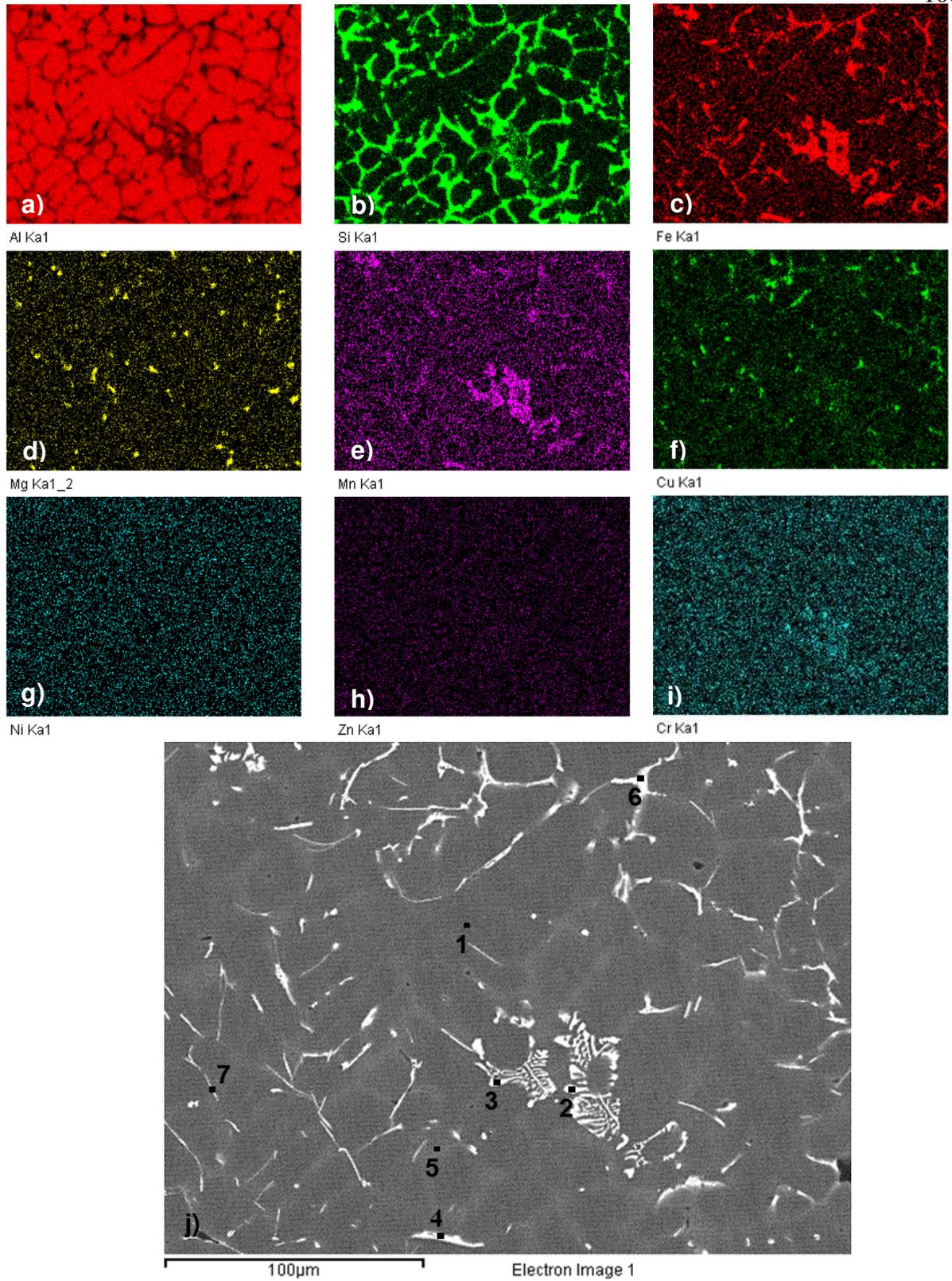


Figura 4.9: EDS da composição química presente na liga 355 após 30 s de tratamento por ultrassom utilizando sonotrodo de aço: (a) Al, (b) Si, (c) Fe, (d) Mg, (e) Mn, (f) Cu, (g) Ni, (h) Zn, (i) Cr e (j) imagem do MEV.

Tabela 4.5. Análise pontual por EDS da liga 355 na condição após 30 s de tratamento por ultrassom utilizando sonotrodo de aço, conforme numeração destacada em vermelho na Figura 4.9j (% em peso e em % atômica).

Ponto		Al	Si	Fe	Mg	Mn	Cu	Fórmula calculada	Fórmula sugerida
1	% peso	98,39	0,82	-	-	-	0,45	Al	Al
	% at.	99,01	0,79	-	-	-	0,19		
2	% peso	63,42	8,79	19,51	-	5,97	1,40	Al ₂₂ Fe ₃ Si ₃ Mn	AlSi(FeMn)
	% at.	74,77	9,96	11,11	-	3,46	0,70		
3	% peso	76,56	8,08	9,90	-	3,51	1,28	Al ₁₀ Fe _{0,6} Si	Al-Fe-Si
	% at.	83,79	8,50	5,23	-	1,89	0,59		
4	% peso	55,31	23,62	17,18	-	3,50	0,39	Al _{2,5} Fe _{0,4} Si	Al-Fe-Si
	% at.	62,72	25,73	9,41	-	1,95	0,19		
5	% peso	68,51	28,06	0,99	1,03	0,24	1,17	Al ₃ Si	Al-Si
	% at.	70,12	27,59	0,49	1,17	0,12	0,51		
6	% peso	66,39	7,61	3,45	2,50	0,62	18,91	Al ₂₄ Si ₃ Cu ₃ Mg	Al-Cu-Mg-Si
	% at.	76,77	8,45	1,93	3,21	0,35	9,28		
7	% peso	84,82	10,38	2,54	-	0,57	1,20	Al ₉ Si	AlSi
	% at.	87,62	10,30	1,27	-	0,29	0,53		

Em trabalhos anteriores alguns intermetálicos em formato de escrita chinesa e composição como Al_xSi_xFe_xCu_xMn foram relatados, enquanto neste trabalho o formato obtido foi o de placas, como mostrado nos pontos 1 e 5 da Figura 4.8j e no ponto 2 da Figura 4.10j (JI, 2013).

De acordo com as imagens de MEV das Figuras 4.9j e 4.10j, foi observada a presença de alguns intermetálicos com formato de escrita chinesa. Estes intermetálicos em formato de escrita chinesa também foram vistos nas micrografias convencionais P&B das Figuras 4.7a-f representando a microestrutura após 30, 90 e 120 s de tratamento por UST com sonotrodo de aço e Ti.

Exemplos da presença de intermetálicos com formato poliédrico foram observados em maior quantidade a partir das condições de 90 s de UST com sonotrodo de aço, de acordo com as Figuras 4.7c e 4.7e. É importante salientar que as imagens da Figura 4.7 detalham regiões atípicas da microestrutura e foram selecionadas com o intuito de localizar e identificar os intermetálicos e confrontá-los com a literatura.

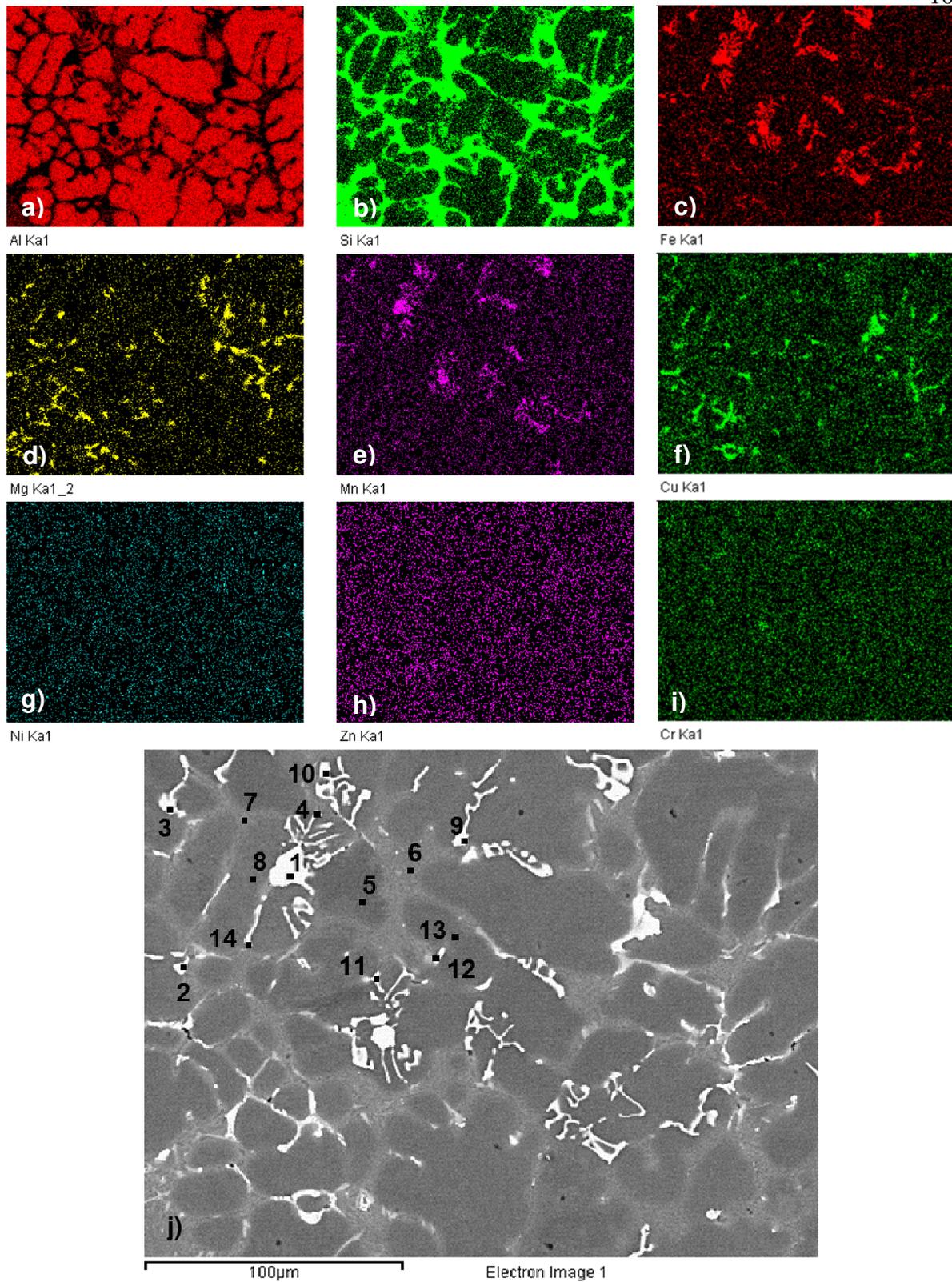


Figura 4.10: EDS da composição química presente na liga 355 após 30 s de tratamento por ultrassom utilizando sonotrodo de Ti: (a) Al, (b) Si, (c) Fe, (d) Mg, (e) Mn, (f) Cu, (g) Ni, (h) Zn, (i) Cr e (j) imagem do MEV.

Tabela 4.6. Análise pontual por EDS da liga 355 na condição após 30 s de tratamento por ultrassom utilizando sonotrodo de Ti, conforme numeração destacada em vermelho na Figura 4.10j (% em peso e em % atômica).

Ponto		Al	Si	Fe	Mg	Mn	Cu	Fórmula calculada	Fórmula sugerida
1	% peso	61,81	8,07	19,23	-	8,70	0,66	$Al_{14}Fe_2Si_2Mn$	Al-Si(FeMn)
	% at.	74,11	9,30	11,14	-	5,12	0,34		
2	% peso	61,43	8,93	20,13	0,92	3,45	5,14	$Al_{36}Fe_6Si_5CuMn$	Al-Si(FeMnCu)
	% at.	72,58	10,14	11,49	1,21	2,00	2,58		
3	% peso	62,55	8,72	19,34	-	6,71	1,78	$Al_{19}Fe_3Si_3Mn$	Al-Si(FeMn)
	% at.	74,18	9,93	11,08	-	3,91	0,90		
4	% peso	76,83	5,85	11,89	-	3,57	1,52	$Al_{14}FeSi$	Al-Fe-Si
	% at.	84,81	6,20	6,34	-	1,94	0,71		
5	% peso	98,29	1,12	-	-	-	0,59	Al	Al
	% at.	98,67	1,08	-	-	-	0,25		
6	% peso	77,61	20,87	-	0,18	0,20	1,15	Al_4Si	Al-Si
	% at.	78,84	20,37	-	0,20	0,10	0,50		
7	% peso	66,49	32,53	-	0,19	-	0,80	Al_2Si	Al-Si
	% at.	67,65	31,79	-	0,21	-	0,35		
8	% peso	98,48	0,79	-	-	-	0,73	Al	Al
	% at.	98,93	0,76	-	-	-	0,31		
9	% peso	65,79	8,05	17,20	-	6,26	2,01	$Al_{21}Fe_3Si_3Mn$	Al-Si(FeMn)
	% at.	76,71	9,02	9,69	-	3,58	1,00		
10	% peso	63,28	8,20	19,91	-	5,88	2,23	$Al_{22}Fe_3Si_3Mn$	Al-Si(FeMn)
	% at.	74,79	9,31	11,37	-	3,41	1,12		
11	% peso	70,26	8,06	14,49	0,85	2,96	3,38	Al_9FeSi	Al-Fe-Si
	% at.	79,09	8,72	7,88	1,06	1,64	1,62		
12	% peso	65,98	2,19	-	1,67	-	30,16	$Al_{36}Cu_7SiMg$	Al-Cu-Mg-Si
	% at.	79,74	2,54	-	2,24	-	15,48		
13	% peso	97,91	1,34	-	-	-	0,35	Al	Al
	% at.	98,55	1,30	-	-	-	0,15		
14	% peso	79,75	5,80	9,58	-	1,63	3,24	$Al_{14}Fe_{0,8}Si$	Al-Fe-Si
	% at.	86,57	6,05	5,02	-	0,87	1,49		

Outro intermetálico que requer atenção é o Al_xFeSi_x , o qual foi identificado na literatura como Al_5FeSi . Geralmente, ele está presente no formato de pequenas placas situadas nos limites de grãos, regiões preferenciais para o seu surgimento (IRIZALP, 2014). O intermetálico Al_xFeSi_x apresentou formato semelhante ao relatado e estava disponível nas três condições aqui estudadas: com e sem tratamento com UST (sonotrodo de aço e Ti) (IRIZALP, 2014).

As partículas de Al_xSi foram encontradas nas regiões livres de intermetálicos e entre os

limites dos grãos, caracterizadas por uma área esbranquiçada nas Figuras 4.8j, 4.9j e 4.10j nas três condições analisadas.

O intermetálico Al_xCu foi encontrado em formato de placa e apenas na condição sem tratamento com UST, o que evidenciou que a cavitação do tratamento por ultrassom gerado no metal líquido provocou a dissolução deste intermetálico. No entanto, o intermetálico $Al_xSi_xCu_xMg$ foi encontrado apenas nas condições após 30 s de tratamento por ultrassom com sonotrodo de aço e de Ti. Isso pode corroborar com a informação de que o intermetálico Al_xCu tenha gerado os intermetálicos $Al_xSi_xCu_xMg$, pois esses intermetálicos geralmente crescem próximos aos grupos de intermetálicos do tipo Al_2Cu (MOHAMED, 2009).

Foi possível relacionar alguns desses intermetálicos identificados via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com as fases nas faixas de temperaturas do diagrama de solidificação, sob a condição de Scheil (Figura 2.10) da liga 355, o qual apresenta inúmeras fases sendo muito mais complexas do que o diagrama de equilíbrio no mesmo intervalo de temperatura.

Identificou-se no diagrama de solidificação a fase Al_xFeSi_x e, como já relatado, estava disponível como um intermetálico em todas as condições aqui analisadas via MEV. Esses intermetálicos Al_xFeSi_x não influenciam apenas a microestrutura do material, mas também o material no estado semissólido, pois estão presentes em uma ampla faixa de temperaturas, de 589,1 °C até 542,8 °C, considerada muito próxima à temperatura de trabalho de 595 °C para a liga 355. Desta forma, sua quantidade, distribuição, morfologia e seu tamanho são importantes justamente por afetar a microestrutura final do material, bem como por influenciar diretamente o comportamento reológico do material (BROLLO, 2018).

E, na temperatura de 542,8 °C, os intermetálicos ou fases Al_xFeSi_x se dissolveram, possibilitando a formação de outros elementos terciários. Porém, eles se formaram novamente em baixas temperaturas ou baixas frações líquidas (DE PAULA, 2018 e BROLLO, 2018).

Conforme De Paula (2018) e Brollo (2018), componentes terciários como o $AlCuMgSi$ se formam devido à transformação eutética. Já o tipo de partículas precipitadas é definido em função da composição química da liga. Possivelmente, como foi medido nas amostras o valor de 0,26%Mn em peso, os intermetálicos ou componentes terciários $Al_xFe_xSi_xMn$ e $Al_xFe_xSi_xCu_xMn$ se formaram em função desta composição de maneira semelhante à formação dos componentes terciários ricos em Mg observados no diagrama de equilíbrio. Porém, os intermetálicos ou componentes terciários $Al_xFe_xSi_xMn$ e $Al_xFe_xSi_xCu_xMn$ não

foram observados nos diagramas de solidificação e de equilíbrio.

Finalmente, também foram identificados no diagrama de solidificação os intermetálicos Al_xCu e $Al_xSi_xCu_xMg$. Os intermetálicos Al_xCu estiveram disponíveis apenas na condição sem tratamento via UST e na faixa de temperatura de 513,8 °C até 505,9 °C. Os intermetálicos $Al_xSi_xCu_xMg$ estiveram disponíveis nas condições após 30 s de tratamento por ultrassom com sonotrodo de aço e de Ti, podendo ser observado na faixa de temperatura de 534 °C até 505,9 °C.

A identificação de todos esses intermetálicos permite confirmar que a liga em estudo condiz com as informações da literatura nas condições com e sem refino da microestrutura, além de a composição química do material 355 não ter sofrido contaminação por conta do desgaste dos materiais dos sonotrodos.

4.4 Caracterização Microestrutural do Reaquecimento

O principal objetivo desta seção consiste em estudar a evolução microestrutural alcançada após o reaquecimento da liga de alumínio 355 previamente refinada com tratamento por ultrassom em 12 condições diferentes. Essas condições refinadas foram produzidas com a variação do tempo de tratamento (10, 20, 30, 60, 90 e 120 s) e do tipo de sonotrodo (aço e titânio).

No reaquecimento, as amostras para cada tipo de condição refinada via UST foram reaquecidas a uma taxa de aquecimento de 100 °C/min até a temperatura de 595 °C, correspondendo a uma fração líquida de aproximadamente 0,55. Nesta temperatura, o material em estado semissólido foi mantido por 0, 30, 60, 90 e 120 s. Em seguida, essas amostras foram temperadas/refrigeradas em água para manter sua microestrutura semissólida congelada. Portanto, no total foram avaliadas 60 condições refinadas via UST.

Aquecida da temperatura ambiente até 595 °C (temperatura de trabalho semissólida), a amostra (0 s) foi imediatamente resfriada na água. Nas demais condições, as amostras ficaram nessa temperatura por 30, 60, 90 e 120 s.

Após a análise de todas as condições reaquecidas das amostras previamente refinadas via UST, uma condição específica será escolhida para a continuidade da análise de seu

comportamento aplicando-a em processamento de tixoconformação. A condição que tem sido vantajosa antes do reaquecimento foi a amostra refinada via UST após 30 s utilizando sonotrodo de aço. A escolha se justifica pelo tamanho médio de grão, espaçamento dendrítico primário e secundário, porcentagem de porosidade e de dureza, bem como o custo inferior de produção do sonotrodo de aço frente ao de titânio. Estudos anteriores realizados para ligas de alumínio hipereutéticas demonstraram que os tempos de 30 s de tratamento por UST foram os que apresentaram melhores resultados de refino da microestrutura (HAGHAYEGHI, 2017 e HAGHAYEGHI, 2018).

Embora a amostra com o sonotrodo de Ti tenha apresentado a tendência em produzir grãos ligeiramente menores na etapa de refino de grãos quando comparada com a amostra com sonotrodo de aço, essa diferença foi menor do que o desvio padrão de cada medição, como mostrado na Figura 4.4a para o tempo de tratamento de 30 s (144 μm vs. 159 μm) antes da etapa de reaquecimento.

O sonotrodo de aço para o tempo de 30 s apresentou tendência em produzir o menor valor para o espaçamento dendrítico primário e os valores de dureza mais elevados do que qualquer uma das amostras tratadas com sonotrodo de Ti (exceto as tratadas por 120 s) ou a amostra na condição sem tratamento (como fundida). Levando esses resultados em conta e somados ao valor do custo de produção do sonotrodo (sabe-se que o sonotrodo de aço possui valor significativamente inferior ao sonotrodo de Ti) e como os tempos de tratamento mais curtos são preferíveis aos mais longos, o sonotrodo de aço pode ser considerado mais adequado para uso industrial.

Porém, para uma decisão mais precisa e coerente, essas condições foram analisadas nos testes de reaquecimento com o intuito de estudar a evolução microestrutural. As imagens metalográficas das amostras reaquecidas que foram produzidas na condição refinada via UST após 30 s com sonotrodo de aço estão disponíveis neste capítulo, conforme a Figura 4.11. As imagens das metalografias das demais condições reaquecidas estão mostradas nos Anexos ao final desta tese (Anexo B-L).

De uma maneira geral, a análise qualitativa das metalografias evidenciou a eficácia do teste de reaquecimento para todas as condições previamente refinadas.

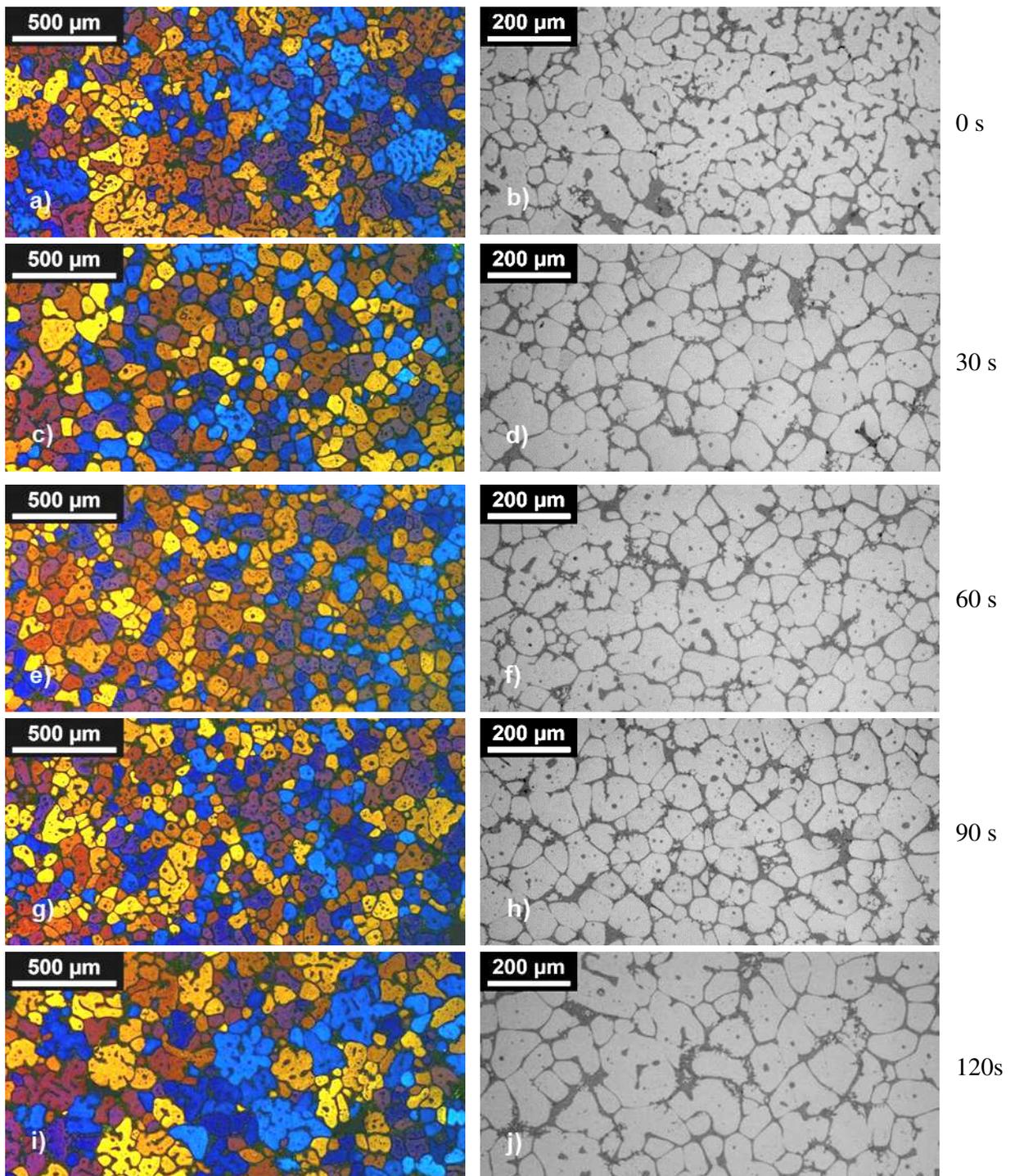


Figura 4.11: Metalografia colorida com luz polarizada e metalografia convencional P&B da liga 355 refinada via UST após 30 s com sonotrodo de aço após reaquecimento a 595 °C, a 100 °C/min após (a, b) 0 s, (c, d) 30 s, (e, f) 60 s, (g, h) 90 s e (i, j) 120 s de tempo de espera.

Conforme as imagens coloridas identificadas pelas letras a, c, e, g e i da Figura 4.11 e dos Anexos B-L, as metalografias após o reaquecimento obtiveram um novo refino de grão.

As microestruturas que antes apresentavam formatos de rosetas foram transformadas em globulares variando o seu tamanho em função do tempo de tratamento térmico, conforme as imagens P&B identificadas pelas letras b, d, f, h e j da Figura 4.11 e dos Anexos B-L.

Lembrando que uma microestrutura é caracterizada como microestrutura em formato de roseta quando seu formato é intermediário a uma estrutura dendrítica e outra globular.

Além da alteração do formato dos grãos, a alta fração líquida ($fl = 55\%$) facilitou o processo de difusão de soluto, dando origem ao engrossamento da região entre grãos, fenômeno observado em todas as condições reaquecidas, como pode ser observado nas imagens P&B da Figura 4.11 e dos Anexos B-L.

Essa transformação ou evolução foi justificada pela fragmentação e ruptura dos braços dendríticos; e pelo efeito dos mecanismos conhecidos como Ostwald *ripening* e coalescência. Enquanto a fragmentação e ruptura dos braços dendríticos age sob o efeito da cavitação – sendo o principal mecanismo envolvido no refino de grão obtido via tratamento por UST –, o Ostwald *ripening* é mais efetivo durante o reaquecimento e a coalescência age no tempo de espera durante o tratamento térmico (ESKIN, 1995; ESKIN, 1998; ABRAMOV, 1970; ABRAMOV 1994; GENDA, 1987; KATTAMIS e FLEMINGS, 1967; KAHLWEIT, 1968 e FLEMINGS, 1991). Em relação à análise quantitativa do tamanho de grão, o estudo foi realizado de quatro maneiras diferentes, sendo:

- I. Comparando a amostra sem tratamento (somente refrigerada e não refinada) em relação a todas as 60 amostras reaquecidas com tratamento via UST;
- II. Comparando as amostras previamente refinadas via UST em relação às amostras após o reaquecimento (dentro do limite de cada condição);
- III. Comparando as amostras reaquecidas (previamente refinadas) entre si em função do tipo de sonotrodo e do tempo de tratamento via UST;
- IV. Comparando as amostras reaquecidas (refinadas via UST) com as amostras reaquecidas no trabalho anterior de mestrado (refinadas via adição de refinador de grãos e agitação eletromagnética).

As Tabelas 4.7 e 4.8 listam os valores médios após o reaquecimento das amostras previamente refinadas via UST em função do tipo de sonotrodo e do tempo de tratamento. Na primeira estão os valores médios para tamanho de grão (GS) e tamanho de glóbulo (GLS). Na

segunda estão a circularidade (CSF) e a relação tamanho de grão/tamanho de glóbulo da liga 355 reauecida (Tabela 4.8).

Conforme o item I, as amostras previamente refinadas via UST com sonotrodo de aço e Ti, após reauecidas, foram comparadas com a amostra sem refino. Todas apresentaram tendência a ter grãos refinados e globulares, ou seja, independentemente do tipo do sonotrodo e do tempo, elas foram melhores do que as amostras sem refino.

Desta maneira, foi comprovada a influência e a necessidade de a microestrutura ser refinada previamente ao reauecimento, como os gráficos das Figuras 4.12 (amostras reauecidas fabricadas via UST com sonotrodo de aço) e 4.13 (amostras reauecidas fabricadas via UST com sonotrodo de Ti) deixaram evidente e em conformidade também aos valores listados nas Tabelas 4.7 e 4.8.

Mesmo a condição reauecida, que apresentou o maior valor médio de tamanho de grãos (pior caso), mostrou uma evolução microestrutural quando comparada com a condição como fundida (sem UST - $250 \pm 50 \mu\text{m}$). Essa evolução pode ser observada pela ocorrência do segundo refino da microestrutura, alcançando o valor final de $218 \pm 40 \mu\text{m}$ como foi o caso da amostra produzida via UST (sonotrodo de Ti após 10 s) quando submetida ao reauecimento por 120 s.

No item II, as amostras previamente refinadas via UST (antes do reauecimento) foram comparadas com as respectivas condições após o reauecimento, dentro do limite de cada condição. Por exemplo: uma determinada amostra previamente refinada via UST após 10 s com sonotrodo de aço foi comparada apenas quanto ao tamanho médio de grãos após o seu reauecimento em função dos cinco tempos de espera. Ou seja, foi feito o cruzamento dos dados da Tabela 4.2 *versus* a Tabela 4.7. Assim, como resultado, em sua maioria, as amostras sofreram um novo refino de grão.

Em apenas três condições não ocorreu a diminuição no valor médio do tamanho de grão após o reauecimento. Porém, observou-se a evolução do formato dos grãos de roseta para globular e essa diferença permaneceu dentro do valor do desvio padrão. Essas três condições de não refino de grão surgiram sempre a 120 s de tratamento térmico, sendo duas delas nas amostras produzidas nas condições a 10 s e 20 s de tratamento via UST com sonotrodo de Ti ($210 \pm 45 \mu\text{m}$ *vs.* $218 \pm 40 \mu\text{m}$ e $178 \pm 32 \mu\text{m}$ *vs.* $190 \pm 30 \mu\text{m}$, respectivamente) e uma na amostra produzida na condição com 120 s via UST com sonotrodo de aço ($176 \pm 34 \mu\text{m}$ *vs.* $180 \pm 37 \mu\text{m}$).

Em relação ao item III, as amostras reaquecidas foram comparadas entre si em função do tipo do sonotrodo e do tempo de tratamento via UST. As amostras produzidas na condição de 10 s, 20 s e 30 s de tratamento via UST com sonotrodo de aço apresentaram na maioria dos tempos de reaquecimento os menores valores para o tamanho médio de grão em relação às amostras produzidas utilizando sonotrodo de Ti. Esse comportamento se inverteu nas amostras produzidas a partir de 60 s de UST, as quais apresentaram valores maiores de tamanho de grão após o reaquecimento e quando as amostras foram fabricadas utilizando o sonotrodo de aço.

Ainda sobre as comparações do item III, em relação ao tempo de tratamento térmico, as amostras (independentemente da condição de refino) apresentaram tendência em produzir valores maiores de tamanhos de grãos nos tempos de espera de 0 s e de 120 s e valores menores (mais refinados) para os tempos de espera de 30, 60 e 90 s.

As prováveis justificativas para esse comportamento favorável ao sonotrodo de Ti apenas em longos períodos de tratamento (após 30 s) se devem à geometria do sonotrodo de Ti que apresenta a maior área de contato e, portanto, a maior região de propagação, além do melhor efeito térmico do titânio.

Conforme demonstrado na Figura 3.2 e explicado na seção 4.3 Caracterização Microestrutural da Matéria-Prima e dos Lingotes, os sonotrodos de aço e de Ti apresentam diferenças geométricas para garantir o mesmo efeito ultrassônico para o metal líquido, pois os materiais apresentam propagação também diferentes. Porém, como a área de contato do sonotrodo de Ti é maior do que o sonotrodo de aço (\varnothing 21,8 mm e área de 373,3 mm² no sonotrodo de Ti *versus* \varnothing 18,8 mm e área de 277,6 mm² no sonotrodo de aço), maior também será a formação de grãos em sua superfície quando imerso no metal fundido. Esses grãos, posteriormente, serão desprendidos da superfície do sonotrodo propiciando o início do surgimento de novos grãos (ZHANG, 2013; ESKIN, 1998; ATAMANENKO, 2010 e HAGHAYEGHI, 2013).

Além da área de contato ser maior para o sonotrodo fabricado em titânio, a sua condutividade térmica também é maior, o que gera mais nucleantes e melhor refinamento do material. Embora esse comportamento proporcione melhor grau de refino da microestrutura quando utilizado o sonotrodo de Ti – fato notado apenas em tempos longos após 30 s –, o mesmo comportamento não é válido nos tempos curtos de tratamento até 30 s, dando vantagem ao sonotrodo de aço, com melhores e menores valores de tamanho de grãos.

Tabela 4.7: Valores médios do tamanho de grão (GS) e tamanho de glóbulo (GLS) da liga 355 para todas as condições reaquecidas.

Tempo UST vs. sonotrodo			Tempos de tratamento térmico					
			0 s	30 s	60 s	90 s	120 s	
Tamanho médio de grão – (μm)	10 s	Ti	176±29	172±38	174±30	182±37	218±40	
		Aço	173±33	135±21	155±25	144±29	179±31	
	20 s	Ti	156±35	135±25	121±28	122±22	190±30	
		Aço	115±21	109±16	111±15	101±20	157±36	
	30 s	Ti	108±18	136±32	127±25	125±20	142±27	
		Aço	141±32	107±16	108±16	111±17	143±28	
	60 s	Ti	118±20	94±14	105±19	98±17	135±23	
		Aço	136±21	122±22	121±17	130±23	155±29	
	90 s	Ti	153±36	125±19	115±21	111±22	156±29	
		Aço	143±25	114±16	132±21	127±22	117±19	
	120 s	Ti	134±26	114±24	124±15	103±21	138±24	
		Aço	147±27	132±20	135±29	128±17	180±37	
	Tamanho médio de glóbulo primário (μm)	10 s	Ti	105±17	101±12	94±12	96±11	117±18
			Aço	96±15	78±9	97±13	84±8	109±19
20 s		Ti	92±10	74±8	87±9	75±8	102±11	
		Aço	69±8	68±8	68±9	70±8	96±17	
30 s		Ti	71±9	78±10	81±8	79±7	79±9	
		Aço	78±10	80±7	81±11	81±9	104±15	
60 s		Ti	77±9	68±8	79±8	72±5	91±9	
		Aço	76±9	81±10	80±10	75±9	89±13	
90 s		Ti	91±12	86±9	77±9	76±8	99±11	
		Aço	67±10	72±7	71±10	68±12	83±10	
120 s		Ti	77±9	86±11	74±7	68±6	86±11	
		Aço	72±10	78±9	80±11	78±9	92±13	

Tabela 4.8: Valores médios para a circularidade (CSF) e relação tamanho de grão/tamanho de glóbulo (GS/GLS) da liga 355 para todas as condições reaquecidas.

			Tempos de tratamento térmico					
Tempo UST vs. sonotrodo			0 s	30 s	60 s	90 s	120 s	
Circularidade média	10 s	Ti	0,45±0,21	0,51±0,20	0,52±0,21	0,49±0,18	0,48±0,20	
		Aço	0,45±0,21	0,56±0,19	0,55±0,20	0,61±0,19	0,50±0,22	
	20 s	Ti	0,55±0,20	0,57±0,19	0,57±0,18	0,59±0,19	0,51±0,21	
		Aço	0,60±0,19	0,65±0,19	0,64±0,19	0,59±0,21	0,50±0,19	
	30 s	Ti	0,59±0,20	0,58±0,19	0,54±0,19	0,59±0,19	0,55±0,20	
		Aço	0,47±0,21	0,59±0,19	0,61±0,19	0,64±0,20	0,53±0,20	
	60 s	Ti	0,53±0,20	0,60±0,19	0,62±0,19	0,63±0,19	0,59±0,20	
		Aço	0,50±0,21	0,58±0,19	0,57±0,19	0,60±0,20	0,56±0,19	
	90 s	Ti	0,49±0,21	0,56±0,20	0,62±0,22	0,64±0,21	0,55±0,20	
		Aço	0,53±0,22	0,54±0,18	0,53±0,21	0,56±0,20	0,56±0,19	
	120 s	Ti	0,56±0,21	0,59±0,19	0,59±0,21	0,62±0,19	0,56±0,19	
		Aço	0,44±0,21	0,48±0,19	0,49±0,20	0,53±0,20	0,45±0,20	
	GS/GLS	10 s	Ti	1,68±0,39	1,71±0,43	1,85±0,40	1,91±0,45	1,87±0,45
			Aço	1,80±0,44	1,73±0,34	1,60±0,33	1,71±0,38	1,65±0,41
		20 s	Ti	1,70±0,43	1,82±0,39	1,39±0,35	1,63±0,35	1,87±0,36
			Aço	1,67±0,36	1,61±0,31	1,64±0,32	1,44±0,33	1,64±0,47
30 s		Ti	1,53±0,31	1,75±0,47	1,57±0,34	1,58±0,29	1,81±0,41	
		Aço	1,81±0,48	1,32±0,23	1,34±0,28	1,37±0,26	1,38±0,33	
60 s		Ti	1,54±0,31	1,38±0,26	1,33±0,29	1,35±0,26	1,48±0,29	
		Aço	1,79±0,34	1,51±0,33	1,51±0,29	1,73±0,37	1,74±0,41	
90 s		Ti	1,68±0,46	1,47±0,27	1,48±0,32	1,47±0,34	1,59±0,35	
		Aço	2,13±0,49	1,58±0,27	1,85±0,40	1,87±0,46	1,42±0,28	
120 s		Ti	1,75±0,40	1,32±0,33	1,68±0,26	1,50±0,33	1,62±0,35	
		Aço	2,04±0,47	1,69±0,32	1,70±0,43	1,64±0,29	1,95±0,49	

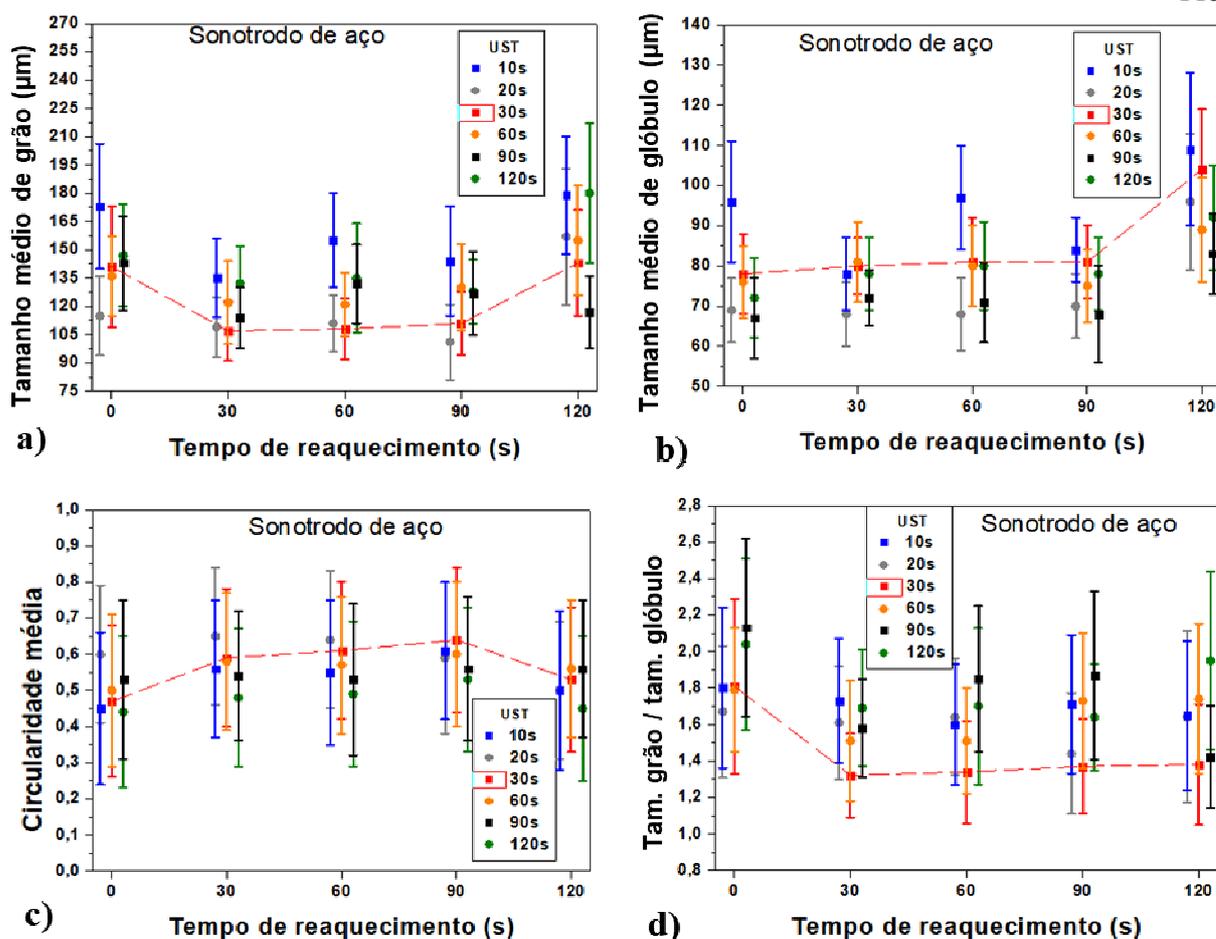


Figura 4.12: Resultados da metalografia quantitativa da liga 355 para todas as condições refinadas via UST com sonotrodo de aço após os testes de reaquecimento: (a) tamanho médio de grão, (b) tamanho médio de glóbulo, (c) circularidade média e (d) relação média do tamanho de grão/tamanho de glóbulo.

Desta maneira, comprova-se que a microestrutura refinada utilizando sonotrodo de aço e durante curtos períodos de tratamento via UST foi mais eficaz no resultado após o reaquecimento, assim como na etapa de refino de grão da matéria-prima (lingotes).

Tal comportamento, se justifica na necessidade que o material apresentou em ser tratado termicamente e mantido na temperatura semissólida pelo tempo mínimo de 30 s. Porém, por outro lado, tempos excessivos de permanência (120 s de tratamento térmico) demonstraram que o mecanismo de coalescência foi danoso à microestrutura, permitindo que os grãos crescessem excessivamente (FLEMINGS, 1991; FAN, 2002 e KIRKWOOD, 2010).

Porém, o que se destacou em relação ao tamanho médio de grão entre todas as amostras reaquecidas foi a condição produzida (previamente refinada) via UST após 30 s com

sonotrodo de aço. Estas amostras, que anteriormente já haviam apresentado tendência em gerar grãos menores e circulares durante um curto período de tempo via UST (etapa de refino de grão), repetiram também essa tendência de produzir grãos pequenos após o reaquecimento, como pode ser observado na Figura 4.12a com destaque para a linha vermelha pontilhada.

Por fim, no item IV, as comparações foram realizadas com os valores obtidos no reaquecimento das amostras produzidas via refino de grãos por ultrassom *versus* os valores obtidos das amostras produzidas via refino com adição de elemento refinador e agitação eletromagnética (estudo realizado durante o mestrado).

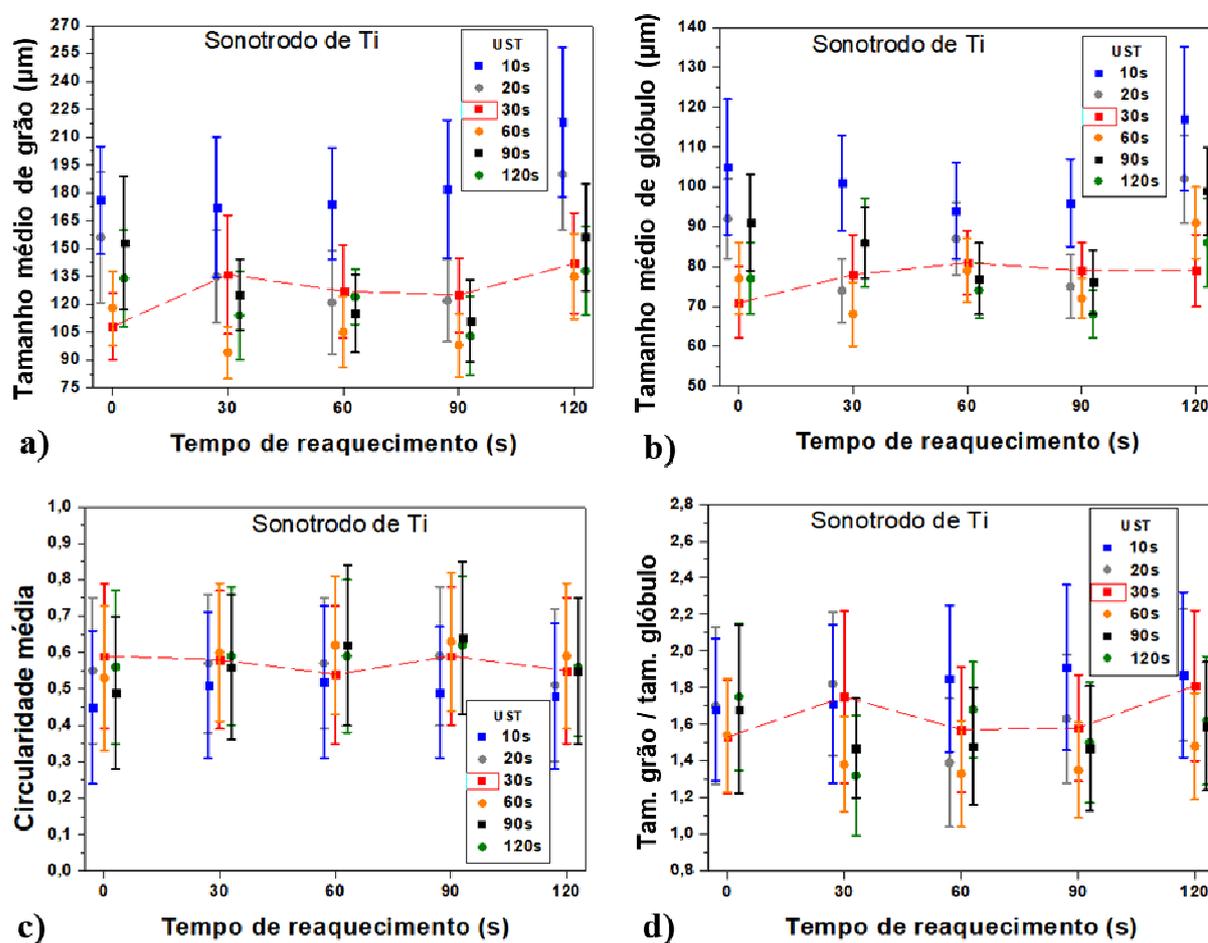


Figura 4.13: Resultados da metalografia quantitativa da liga 355 para todas as condições refinadas via UST com sonotrodo de Ti após os testes de reaquecimento: (a) tamanho médio de grão, (b) tamanho médio de glóbulo, (c) circularidade média e (d) relação média do tamanho de grão/tamanho de glóbulo.

Após o reaquecimento, as amostras produzidas via refino químico e agitação

eletromagnética apresentaram tamanho médio de grãos na faixa de $110 \pm 20 \mu\text{m}$ até $122 \pm 28 \mu\text{m}$ (Tabela 2.3) (DE PAULA, 2014 e DE PAULA, 2018). Enquanto que as amostras que apresentaram tendência em produzir tamanhos médios de grãos, praticamente idênticos a condição refinada química e mecanicamente, foram as amostras produzidas via refino por UST após 20 s e 30 s com sonotrodo de aço e na condição após 60 s com sonotrodo de Ti (Tabela 4.7). Portanto, os tipos de técnicas de processamento mostraram comportamento idêntico neste quesito.

Toda essa evolução microestrutural após a etapa de reaquecimento pode ser explicada com base no exemplo da Figura 4.14, de formulação do autor. Nela, foram utilizadas como condição de partida sempre as amostras previamente refinadas após 30 s com tratamento por ultrassom utilizando sonotrodo de aço. Essa condição pode também ser aplicada aos demais casos aqui analisados.

O exemplo da Figura 4.14, na situação A, compreende a situação em que a amostra (matéria-prima inicialmente produzida via refino por ultrassom) foi reaquecida até $595 \text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura de trabalho semissólida), com taxa de aquecimento de $100 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, porém sem tempos de espera (0 s), ou seja, ao atingir a temperatura de trabalho, a amostra foi imediatamente resfriada com água. Nessa situação, a microestrutura da matéria-prima, que já era refinada, com tamanho médio de grãos de $159 \pm 28 \mu\text{m}$, passou a apresentar após 0 s de reaquecimento grãos na ordem de $141 \pm 32 \mu\text{m}$.

Esse segundo refino da microestrutura, provavelmente, foi devido à fragmentação e ruptura dos braços dendríticos fortemente influenciados pela cavitação. Esta é ocasionada no tratamento por ultrassom aplicado no metal líquido durante a produção da matéria-prima, que após solidificada manteve a microestrutura com a característica de braços secundários mais finos. Assim, essas rupturas foram desencadeadas durante a etapa de reaquecimento e ou tratamento térmico.

Sob outra perspectiva, essa alteração da microestrutura (ou refino) oriunda da fragmentação (ruptura) dos ramos dendríticos primários e ramos dendríticos secundários, simultaneamente, afeta de forma drástica os valores de λ_1 e λ_2 . Portanto, quanto mais refinado for o material, menores os valores de λ_1 e λ_2 . Por outro lado, se uma determinada microestrutura durante o processo de refino tem ruptura maior nos ramos dendríticos secundários, estes darão início à formação de novos ramos dendríticos primários. Nessa situação, quando uma microestrutura solidificada é analisada, possivelmente, haverá a

diminuição apenas dos ramos dendríticos secundários (λ_2) e, por outro lado, a estabilização ou o aumento dos valores de λ_1 .

O mesmo mecanismo de fragmentação e ruptura dos braços dendríticos proveniente da cavitação também esteve presente na situação B. Porém, como nessa situação o tempo de espera foi maior (30 s) do que na situação A (0 s), o mecanismo de Ostwald *ripening* apresentou maior efetividade do que a fragmentação. Como resultado, obteve-se uma microestrutura mais refinada, ou seja, de $159 \pm 28 \mu\text{m}$ da matéria-prima, para $107 \pm 16 \mu\text{m}$ após 30 s de tratamento térmico.

Na situação C, embora os tempos de espera dos tratamentos térmicos tenham sido mais prolongados (de 60 até 90 s), os mecanismos envolvidos foram os mesmos presentes na condição de tempo de espera de 30 s, tais como: a fragmentação e o Ostwald *ripening*, este último com maior efetividade. As amostras reauecidas nos tempos de espera de 60 s e 90 s apresentaram microestrutura refinada final de $108 \pm 16 \mu\text{m}$ e $111 \pm 17 \mu\text{m}$, respectivamente.

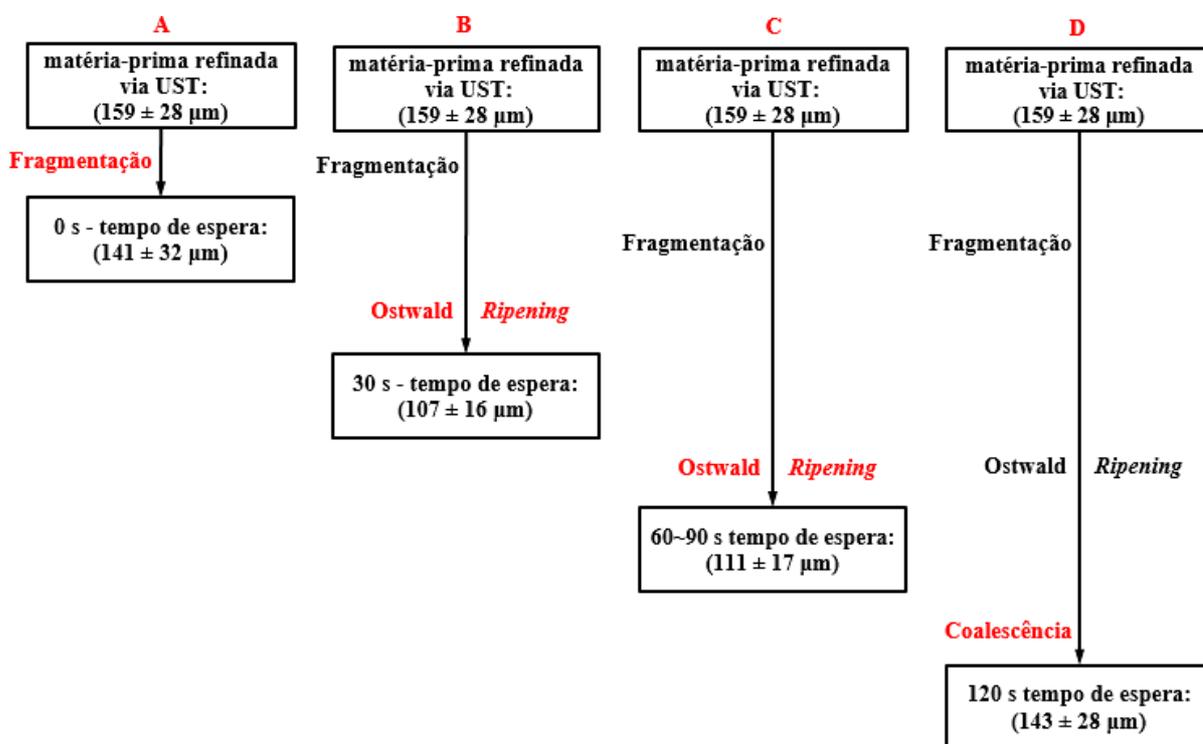


Figura 4.14: Exemplo dos mecanismos envolvidos no reaquecimento realizado a partir de amostras previamente refinadas após 30 s com tratamento por ultrassom utilizando sonotrodo de aço e submetidas a reaquecimento nos tempos de espera de 0 s (A), 30 s (B), 60 s e 90 s (C) e 120 s (D) (formulação do autor).

O Ostwald *ripening* prevê que partículas de pequenos tamanhos se dissolvam no líquido (KATTAMIS e FLEMINGS, 1967 e KAHLWEIT, 1968), o que pode ser observado no valor do desvio padrão dessas condições (de 30 s até 90 s), com diminuição, por exemplo, de aproximadamente 32 μm , antes do reaquecimento, para 16 μm . Esse comportamento inferior sobre o desvio padrão se deve à dissolução dos grãos de tamanhos pequenos que foram dissolvidos no líquido. Como consequência, a microestrutura se torna globular e homogênea, mantendo o tamanho médio de grão praticamente igual, uma vez que os grãos de tamanho extremamente pequenos foram completamente dissolvidos.

Na situação D, com as amostras reaquecidas até o tempo de espera de 120 s, um novo tipo de refino da microestrutura foi observado ($143 \pm 28 \mu\text{m}$), porém menos efetivo que as condições anteriores. Nesta situação, observou-se que os mecanismos envolvidos foram a fragmentação dos ramos dendríticos, o Ostwald *ripening* e, com maior efetividade, a coalescência, uma vez que tempos longos de tratamento a favorecem (YOUNG, 1992; KIRKWOOD, 1994; GENDA, 1987; FLEMINGS, 1991; FAN, 2002 e KIRKWOOD, 2010).

Com o crescimento de alguns grãos, embora mantendo o formato globular, o desvio padrão aumentou na mesma grandeza dos tempos de espera curtos. Como a coalescência age diretamente nos grãos de tamanho grande, formando aglomerações de grãos, a microestrutura sofreu uma pequena disparidade no seu desvio padrão, o que deixou o valor próximo de 28 μm novamente.

A análise quantitativa do tamanho médio dos glóbulos após o reaquecimento foi conduzida em função de duas maneiras:

- I. Comparando as amostras reaquecidas (previamente refinadas) entre si em função do tipo de sonotrodo e do tempo de tratamento via UST;
- II. Comparando as amostras reaquecidas que foram produzidas via tratamento por UST com as amostras reaquecidas no trabalho anterior de mestrado (refinadas via adição de refinador de grãos e agitação eletromagnética).

No item I, entre a maioria das condições reaquecidas, as amostras que foram produzidas com refino da microestrutura com 10 s, 20 s e 30 s de tratamento via UST e sonotrodo de aço apresentaram tendência em produzir os menores valores para o tamanho médio de glóbulos em relação às amostras que foram produzidas com sonotrodo de Ti. E as amostras produzidas

com 60 s, 90 s e 120 s via tratamento por UST apresentaram tendência em manter o valor de tamanho médio de glóbulos praticamente constante, independentemente do tipo do sonotrodo.

Assim como ocorreu em relação ao tamanho médio de grão, os tempos curtos (de até 30 s via UST) de refino do material utilizando sonotrodo de aço durante a etapa de fabricação das amostras se tornaram mais eficazes em relação ao tamanho dos glóbulos durante o reaquecimento, pois apresentaram tendência em produzir os menores valores.

Quanto ao tempo de tratamento térmico, as amostras tratadas termicamente durante 120 s apresentaram tendência em manter os maiores valores de tamanho de glóbulos na maioria das doze condições de refino da matéria-prima, comportamento justificado na forte intensidade do mecanismo de coalescência durante o tempo excessivo de tratamento térmico (KIM, 2008).

Porém, a condição que se destacou em relação ao tamanho médio de glóbulos, entre todas as 60 amostras reaquecidas, se deu com as amostras previamente fabricadas (refinadas) via UST após 20 s com sonotrodo de aço, como pode ser observado na Figura 4.12b.

E no item II, as amostras produzidas via refino químico e agitação eletromagnética (Tabela 2.3), após reaquecidas, apresentaram valores de tamanho médio de glóbulos de $73 \pm 12 \mu\text{m}$ até $78 \pm 14 \mu\text{m}$ (DE PAULA, 2014 e DE PAULA, 2018). Já as amostras reaquecidas que foram produzidas via refino por UST na condição de 20 s utilizando sonotrodo de aço apresentaram valores na faixa de $68 \pm 8 \mu\text{m}$ até $96 \pm 17 \mu\text{m}$.

Os outros valores da caracterização metalográfica para os valores de circularidade média e a relação tamanho de grão/tamanho de glóbulo serão abordados na sequência e seguiram os mesmos critérios ou itens discutidos para o tamanho de glóbulos.

Outro fator presente na caracterização microestrutural do material e considerado de extrema importância é a circularidade média, cujo objetivo é a avaliação do grau de globularização do material após o reaquecimento. Com valor igual a 1, o grão apresenta formato esférico; do contrário, com valores maiores do que 0 e menores do que 1, o grão apresenta formato acicular. Portanto, quanto maior o valor obtido nas microestruturas (desde que próximo a 1), melhor será a condição do material.

Comportamento semelhante ao relatado para o tamanho médio de grão e tamanho médio de glóbulo, a circularidade apresentou a tendência em produzir os maiores valores (ideais) e, portanto, próximos a 1, para as amostras que foram refinadas até 30 s de tratamento via UST com sonotrodo de aço, conforme as Figuras 4.12c e 4.13c. As amostras após o reaquecimento

que foram produzidas de 60 s em diante via UST tiveram a tendência em fornecer os maiores valores para a circularidade média quando utilizado o sonotrodo de Ti para a produção do material.

Já as amostras refinadas via UST utilizando sonotrodo de aço apresentaram tendência em fornecer os menores valores (e não ideais) para os tempos de 0 s e de 120 s de tratamento térmico, mostrando a necessidade que o material apresentou em ser tratado termicamente e mantido entre 30 s e 90 s de tempos de espera. Tempos de permanência menores que 30 s e maiores do que 90 s não demonstraram eficácia na evolução microestrutural ou esferoidização dos grãos e glóbulos, bem como indicaram que o material foi altamente estável no estado semissólido. As amostras produzidas via UST utilizando sonotrodo de Ti não demonstraram influência significativa nos valores de permanência durante os tempos de tratamento térmico.

Amostras obtidas em estudos anteriores, as quais foram produzidas via refino químico e agitação eletromagnética, apresentaram circularidade média de $0,55 \pm 0,19$ até $0,62 \pm 0,19$ (Tabela 2.3) (DE PAULA, 2014 e DE PAULA, 2018), enquanto que as amostras produzidas via ultrassom utilizando sonotrodo de aço com 20 s e 30 s apresentaram valores na faixa de $0,47 \pm 0,21$ até $0,65 \pm 0,19$.

O último critério utilizado para a caracterização microestrutural é a relação tamanho de grão/tamanho de glóbulo. Quando o valor desta relação é próximo a 1, menor a quantidade de glóbulo, menor a interconexão e menos dendrítica é a estrutura do material, pois um glóbulo tende a ser um grão caso a estrutura do material venha a apresentar um excelente grau de refino dos grãos.

A relação tamanho de grão/tamanho de glóbulo também apresentou a tendência em fornecer os menores valores para as amostras que foram produzidas e refinadas até 30 s de tratamento via UST com sonotrodo de aço quando comparadas às amostras fabricadas e refinadas utilizando sonotrodo de Ti. Assim, mais uma vez, a condição que se destacou se deu com as amostras produzidas e refinadas via UST após 30 s com sonotrodo de aço, como podem ser observadas nas Figuras 4.12d e 4.13d.

Quando comparadas com as amostras obtidas em estudos anteriores, as amostras produzidas via ultrassom que tiveram tendência em apresentar os melhores valores foram as refinadas após 30 s com sonotrodo de aço, com valores aproximados de 1,35. Já as amostras produzidas via refino químico e agitação eletromagnética apresentaram valores médios de relação tamanho de grão/tamanho de glóbulo de $1,44 \pm 0,33$ até $1,67 \pm 0,48$ em função do

tempo de espera durante o tratamento térmico (Tabela 2.3) (DE PAULA, 2014 e DE PAULA, 2018), o que evidenciou a vantagem que o refino da microestrutura via tratamento por ultrassom proporcionou às amostras após o reaquecimento também nesse quesito analisado.

Nesta etapa foi necessário escolher uma única condição para dar prosseguimento aos testes de tixoconformação. Geralmente, quanto mais refinada encontra-se a microestrutura da matéria-prima, mais refinada ela também será após o reaquecimento (SPENCER, 1972; FLEMINGS, 1976; FLEMINGS, 1991; FAN, 2002 e ATKINSON, 2005). Este trabalho comprovou que tal comportamento foi mantido.

Como já comentado anteriormente, a condição de refino de grão que se destacou foi a com sonotrodo de aço após 30 s de tratamento via UST. Após o reaquecimento, as amostras com melhores resultados foram também as amostras produzidas sob a mesma condição, ou seja, as amostras da condição refinada utilizando sonotrodo de aço após 30 s (Figura 4.12). A título de comparação, as imagens da Figura 4.15 destacam as amostras produzidas nas condições de 30 s via UST com sonotrodo de aço e de Ti frente aos valores médios obtidos na caracterização microestrutural após o reaquecimento.

Até aqui não há dúvidas quanto ao tempo ideal de tratamento de refino de grãos (tempos curtos de até 30 s via UST). Porém, uma constatação mais aprofundada e com foco quanto ao tipo de sonotrodo seria interessante e permitiria sanar possíveis dúvidas, pois estas duas condições apresentaram resultados muito próximos quando apenas refinadas. Da mesma forma, essas condições apresentaram resultados microestruturais muito próximos após as amostras serem submetidas ao reaquecimento. Além desta proximidade microestrutural, as amostras reaquecidas produzidas em tempos curtos (de 30 s) via UST com sonotrodo de aço e de Ti apresentaram destaque em relação às demais amostras.

Com o intuito de facilitar a visualização e apresentar maior precisão na escolha da condição ideal para a realização dos testes seguintes, as imagens da Figura 4.15 comparam apenas as amostras reaquecidas que foram fabricadas via refino por UST após 30 s, mas com a diferença apenas no tipo de sonotrodo (aço e Ti).

Como pode ser observado na Figura 4.15, nos tempos de permanência de tratamento térmico de 30 s até 90 s, os valores obtidos na caracterização microestrutural do reaquecimento apresentaram-se estáveis e evidenciaram a não dependência do tempo de espera. Os valores de desvio padrão também foram estáveis comprovando a homogeneidade da liga 355 e do processo de caracterização utilizado, assim como realizado em estudos

anteriores (DE PAULA, 2014 e DE PAULA, 2018).

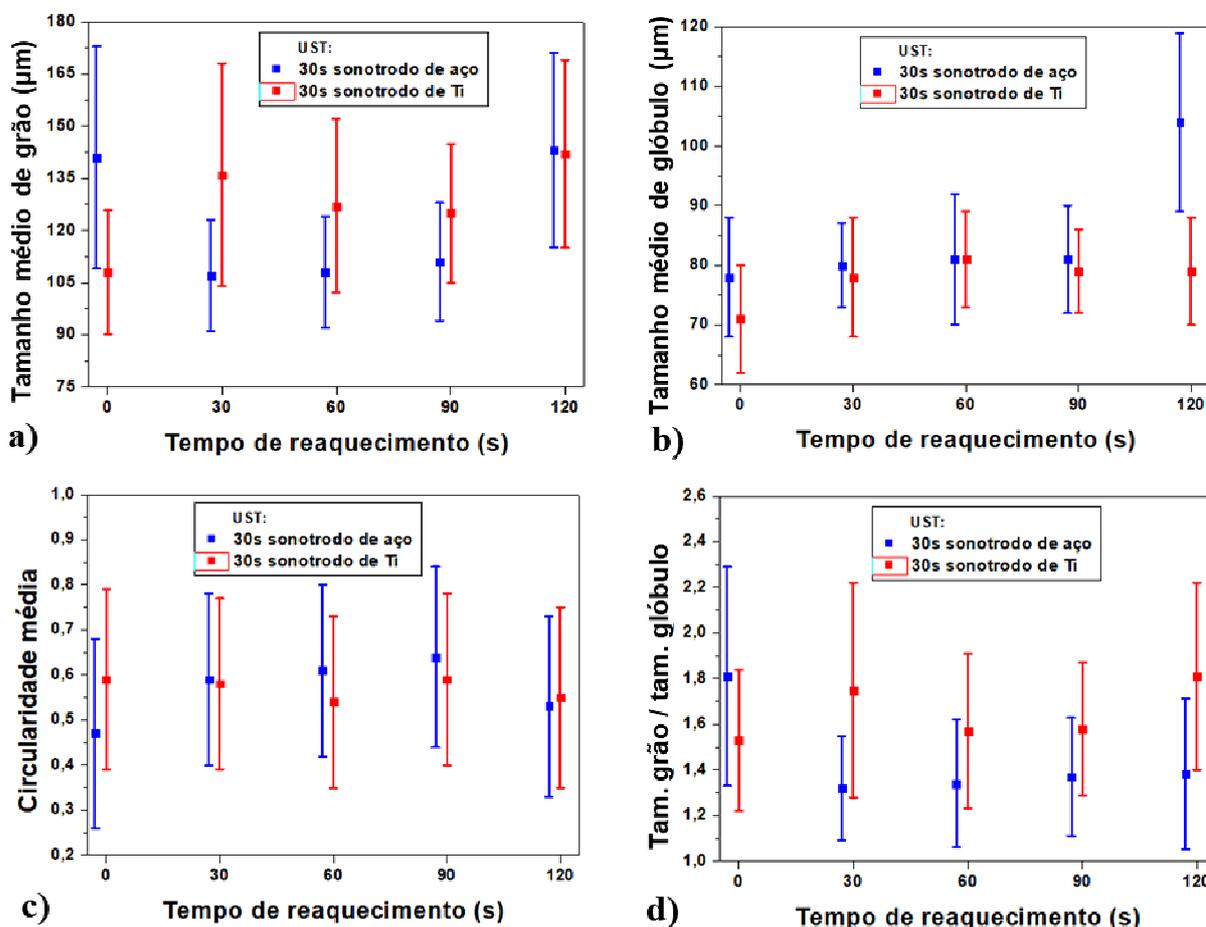


Figura 4.15: Comparativo dos resultados da metalografia quantitativa, após reaquecimento, da liga 355 refinada via UST, com foco nas condições após 30 s com sonotrodo de aço e de Ti: (a) tamanho médio de grão, (b) tamanho médio de glóbulo, (c) circularidade média e (d) relação média do tamanho de grão/tamanho de glóbulo.

Neste intervalo de tempo de permanência (de 30 s até 90 s), as amostras produzidas sob a condição refinada após 30 s via UST com sonotrodo de aço apresentaram valores ligeiramente menores para o tamanho de grão (Figura 4.15a) e para a relação tamanho de grão/tamanho de glóbulo (Figura 4.15d). Apresentaram também valores praticamente idênticos para o tamanho médio de glóbulo (Figura 4.15b) e circularidade média (Figura 4.15c), portanto, com tendência em ser considerada levemente mais vantajosa do que a condição produzida com sonotrodo de Ti.

As amostras produzidas com sonotrodo de aço durante 30 s (via UST) apresentaram

evolução microestrutural ligeiramente melhor do que as amostras produzidas via refino químico e agitação eletromagnética, garantindo também uma pequena vantagem para a técnica de tratamento por ultrassom.

Além disso, a amostra refinada via UST após 30 s utilizando sonotrodo de aço, quando tratada termicamente nos tempos de permanência de 30 até 90 s (Figura 4.11d, f e h), apresentou a fase eutética bem distribuída e sem interconexões entre os glóbulos, o que pode influenciar positivamente a análise reológica, apresentando como fator a baixa viscosidade aparente.

Com base nestes critérios, a escolha ideal foi mantida favorável à condição refinada após 30 s de tratamento via UST com sonotrodo de aço, pois tempos curtos de tratamentos ultrassônicos são preferenciais, além do baixo custo agregado na produção do sonotrodo de aço, justificando assim a sua escolha para prosseguimento dos testes finais de tixoconformação e propriedades mecânicas.

Os testes de dureza Vickers (HV) foram realizados para quantificar (estimar) as propriedades mecânicas das amostras reaquecidas em função do tempo de espera durante o reaquecimento (5 tempos) apenas da condição escolhida como ideal (refinada via UST após 30 s utilizando sonotrodo de aço). Os valores obtidos foram apresentados na Tabela 4.9 e os valores plotados graficamente na Figura 4.16 em função dos tempos de espera.

A dureza Vickers foi praticamente estável durante todo o processo de tratamento térmico (Figura 4.16), com exceção do tempo de espera de 120 s. Esse comportamento com baixa variação de dureza entre as condições testadas foi justificado pelo fato de não existir diferença significativa nos tamanhos dos grãos e dos glóbulos.

Tabela 4.9: Dureza Vickers da liga de alumínio 355 na condição escolhida como ideal (refinada via UST após 30 s utilizando sonotrodo de aço) testada após o reaquecimento.

Tempo de reaquecimento (s)	Dureza Vickers (HV)
0	92 ± 3
30	93 ± 6
60	94 ± 6
90	92 ± 6
120	86 ± 5

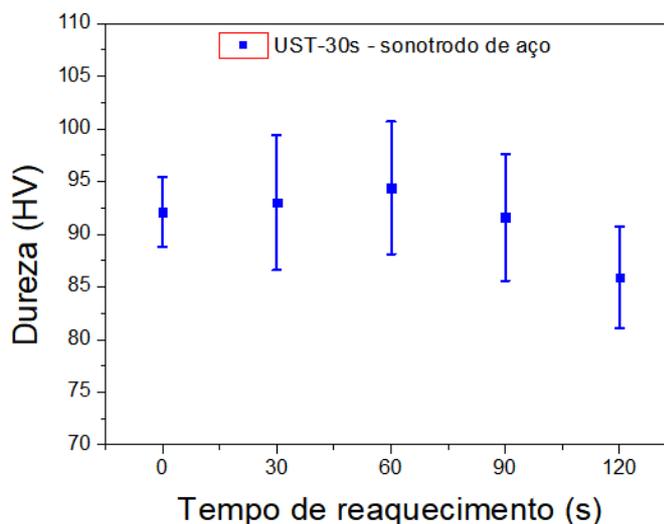


Figura 4.16: Dureza Vickers da liga de alumínio 355 na condição escolhida como ideal (refinada via UST após 30 s utilizando sonotrodo de aço) testada após o reaquecimento.

4.5 Caracterização Microestrutural via Observação *In situ*

A caracterização microestrutural via observação *in situ*, ou caracterização da transição sólido-líquido, foi realizada através de aquecimento *in situ* utilizando um microscópio confocal de varredura a *laser* de alta temperatura (HT-CLSM). Os testes *in situ* foram conduzidos com o material previamente refinado com 30 s via tratamento por ultrassom utilizando sonotrodo de aço, o qual representa a melhor condição, conforme escolha realizada na seção anterior. A título de comparação, os testes *in situ* também foram conduzidos com as amostras na condição como fundidas (sem refino da microestrutura).

O teste *in situ* é um teste confiável e considerado uma técnica muito utilizada em inúmeras pesquisas realizadas com diferentes materiais e sob diversas condições já analisadas, como: para aço com foco em regiões soldadas, para alumínio no estado semissólido para aplicação em tixotomografia (DU, 2015; HU, 2015 e KADOI, 2013).

Para o ensaio *in situ*, a determinação da fração líquida deve ser estimada em função da temperatura, pois há uma pequena diferença entre o valor medido pelo termopar na base do cadinho e a temperatura real na superfície da amostra (HU, 2015; BENATI, 2016 e BENATI, 2017).

Comparando a temperatura medida na amostra com a microestrutura refinada sob a condição ideal, lida no canto superior de cada micrografia, e a transformação obtida opticamente do teste *in situ*, estimou-se que a temperatura real na superfície da amostra foi de aproximadamente 50 °C acima da temperatura lida nas micrografias. Essa ordem de grandeza foi estimada através da fração líquida medida pelo teste de DSC, utilizando o método de diferenciação utilizado na caracterização termodinâmica, conforme estudos realizados anteriormente.

A Figura 4.17a-f apresenta a sequência das imagens instantâneas obtidas do vídeo gravado durante a caracterização *in situ* do estado sólido até o estado líquido (fusão). Essa sequência representa a amostra com a microestrutura refinada produzida com 30 s de UST utilizando sonotrodo de aço. A liga 355 refinada foi aquecida da temperatura ambiente até a temperatura de fusão utilizando a taxa de aquecimento de 100 °C/min, a mesma taxa de aquecimento utilizada nos testes anteriores de reaquecimento (tratamento térmico).

Na Figura 4.17a foi possível observar a microestrutura da amostra fundida à baixa temperatura: aquecida até cerca de 500 °C, na qual nenhuma mudança de microestrutura foi observada. Como esperado, a fusão iniciou na fase eutética presente nos limites da fase primária (Figura 4.17a – I e II), antes da globularização desta fase. O fenômeno ocorreu preferencialmente onde a fase eutética é mais espessa, assim como dentro da fase primária que ainda era sólida (Figura 4.17b – III).

Conforme a Figura 2.10, a fase eutética (ou joelho eutético) na temperatura aproximada de 560 °C encontra-se líquida. Porém, antes desta temperatura, observou-se a existência de outras fases com temperatura de fusão inferior, mas não foi possível identificar tais fases nas imagens das Figuras 4.17 e 4.18.

Observou-se que durante o aumento da temperatura, a fase eutética (Figura 4.17a e c – I) estava se transformando em líquido e os limites da fase primária passaram a apresentar formato esférico na área de fusão (DE PAULA, 2019).

Com a continuidade da fusão da fase eutética (Figura 4.17d – IV), foi possível observar que os grãos maiores, com fase eutética perto de regiões com AlFeSi (formatos de escritas chinesas – Figuras 4.17a e c – II), não se fundiram como em outras regiões, porque estas regiões são termodinamicamente mais estáveis. Geralmente, esses intermetálicos exigem uma temperatura mais elevada para iniciar a sua fusão (DE PAULA, 2019).

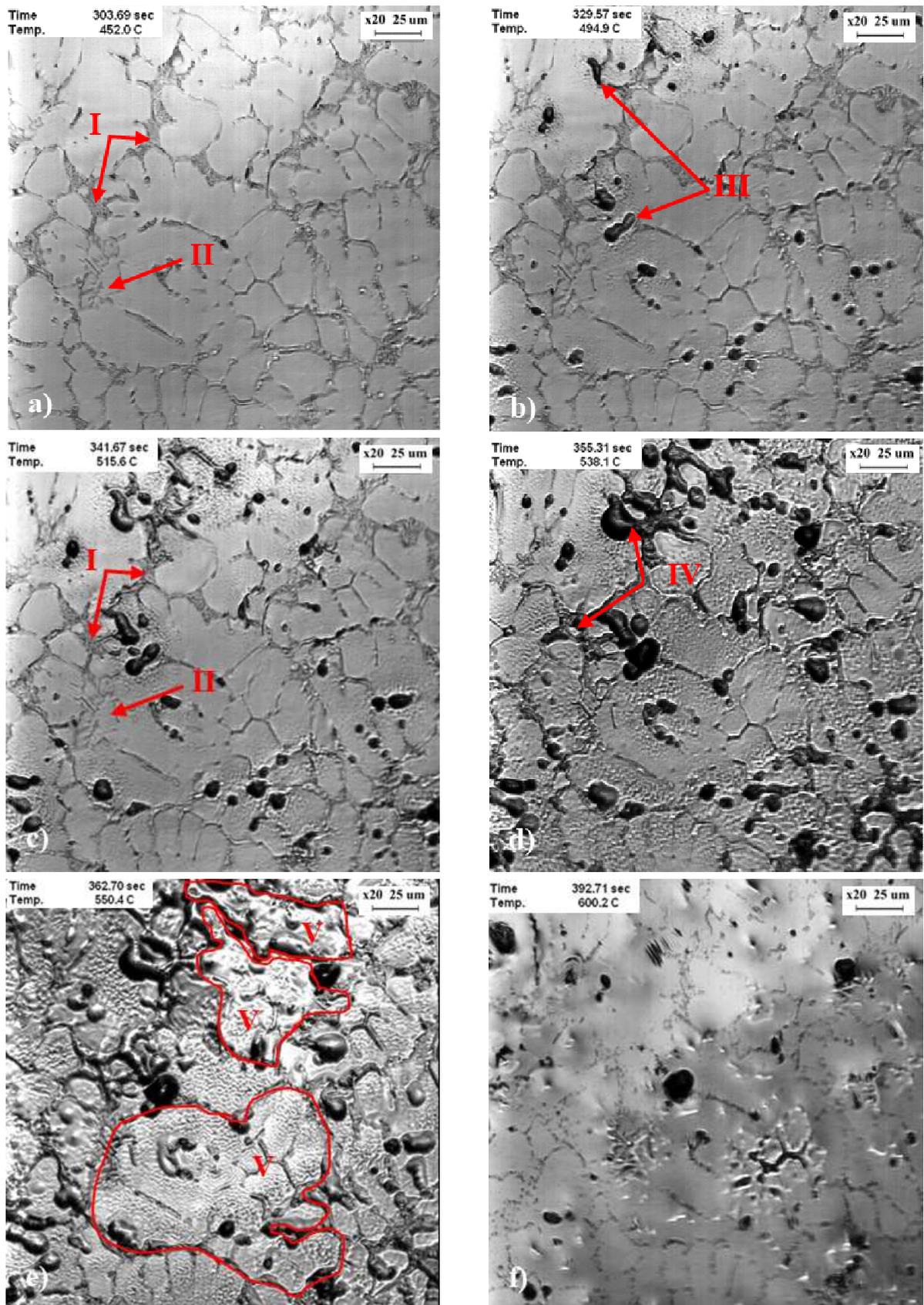


Figura 4.17: Sequência (a-f) de aquecimento *in situ* obtido pela técnica HT-CLSM para a transformação da liga 355 refinada via UST na condição ideal (DE PAULA, 2019).

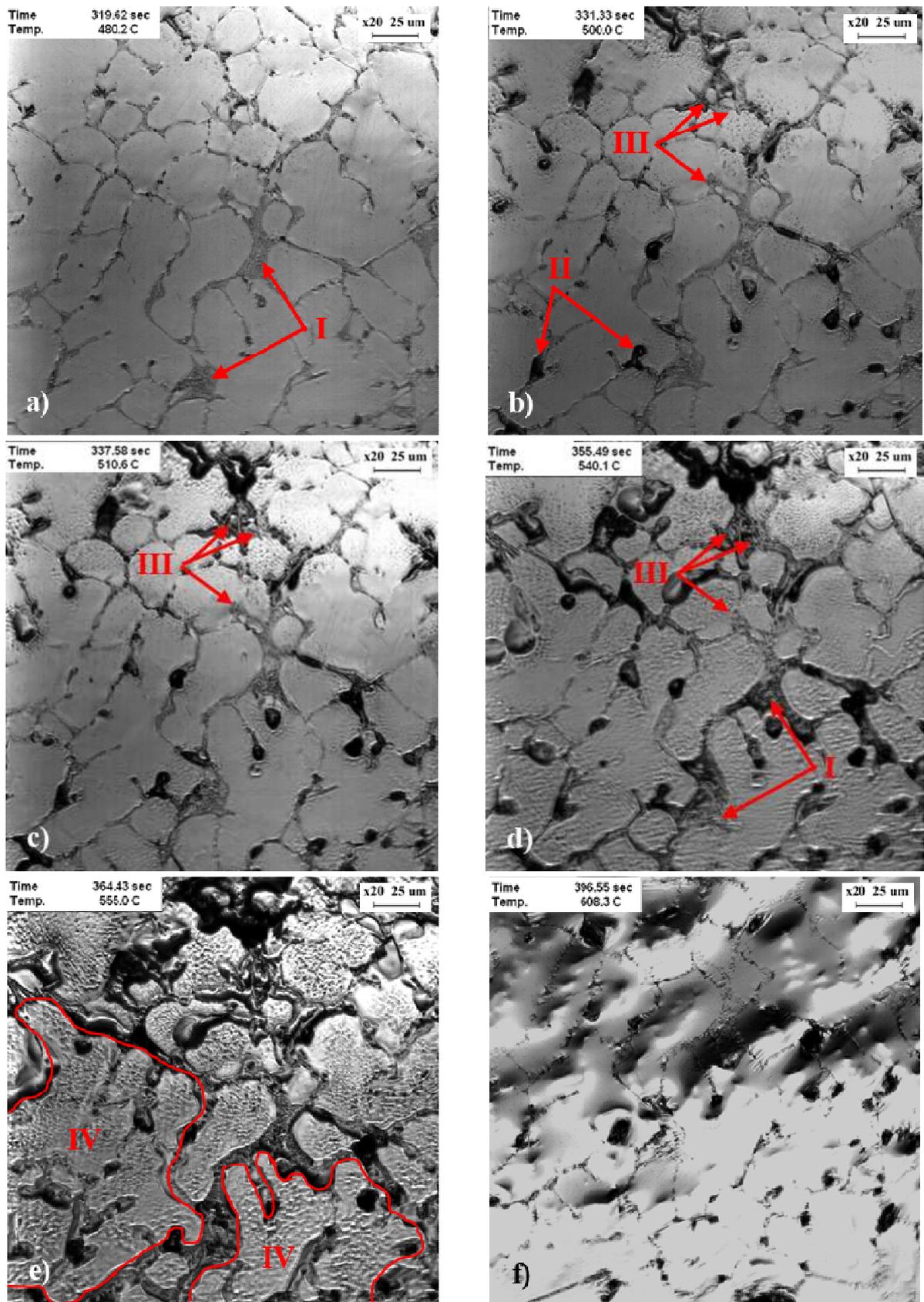


Figura 4.18: Sequência (a-f) de aquecimento *in situ* obtido pela técnica HT-CLSM para a transformação da liga 355 na condição como fundida (não refinada).

A presença de fases estáveis em altas temperaturas pode prejudicar o comportamento reológico, portanto estudos *in situ* da fusão controlada ajudariam a entender e a controlar o processamento de tixoconformação.

Na Figura 4.17d foi possível observar o efeito do mecanismo de Ostwald *ripening* sendo mais efetivo nos pequenos grãos que foram dissolvidos na fase eutética (Figura 4.17d – IV). A coalescência também foi observada antes da fusão completa, sendo mais visível em grãos de grande tamanho (Figura 4.17e – V). Finalmente, a liga quase totalmente líquida foi observada na Figura 4.17f (DE PAULA, 2019).

A Figura 4.18a-f apresenta a sequência das imagens instantâneas obtidas do vídeo gravado durante a caracterização *in situ* do estado sólido até o estado líquido (fusão). Elas representam a amostra na condição como fundida, sem refino da microestrutura. A sequência e os parâmetros de testes foram da mesma forma realizados com a amostra refinada com 30 s via UST utilizando sonotrodo de aço (Figura 4.17).

O material foi aquecido até cerca de 530 °C sem que alguma mudança na microestrutura fosse observada (Figura 4.18a – I). Por volta de 550 °C, a fusão se iniciou na fase eutética presente nos limites da fase primária, preferencialmente em regiões com fase eutética mais espessa e dentro da fase primária que ainda era sólida (Figura 4.18b – II).

Assim como relatada para a condição refinada, a fase eutética – que se tornou líquida em função do aumento da temperatura – adotou o formato esférico nas pequenas regiões que estavam em estado líquido (Figura 4.18a e d – I).

Com a continuidade do aumento da temperatura e, conseqüentemente, da fusão, o efeito do mecanismo de Ostwald *ripening* se fez presente através da dissolução dos grãos pequenos até a sua completa fusão na fase eutética, conforme pode ser observado pela sequência das imagens (Figura 4.18b, c e d – III).

O mecanismo de coalescência foi observado antes da fusão completa, agindo de maneira semelhante à condição refinada via UST, o qual foi mais efetivo em grãos de grande tamanho e permitindo que se aglomerassem até atingirem tamanhos ainda maiores (Figura 4.18e – IV). Na temperatura aproximada de 650 °C foi possível observar o material totalmente líquido (Figura 4.18f).

Especificamente nessa região da amostra, na condição como fundida, não foram observados fases ou intermetálicos do tipo AlFeSi com formatos de escritas chinesas, como relatado na amostra da condição refinada via UST. Nem mesmo foram observados

intermetálicos em formatos poligonais como observado nas micrografias ópticas de regiões atípicas.

Em relação ao refino da microestrutura, as duas condições analisadas via teste *in situ* apresentaram comportamentos praticamente idênticos, uma vez que se trata da mesma composição química. Possivelmente, uma microestrutura composta com o maior número de contornos de grãos ou mais refinada propicia ao material uma certa facilidade em atingir as temperaturas de início e término de fusão, pois maior será o número de fronteiras de eutéticos que circundam a fase primária rica em Al.

O material que possui este tipo de microestrutura é considerado menos estável em termos termodinâmicos, pois a fronteira do tipo eutética que delimita os grãos é composta por diversas fases. Conforme explicado anteriormente, essas fases apresentam temperaturas de fusão inferiores, como podem ser observadas nas Figuras 2.9 e 2.10.

Conforme o diagrama de fases (na condição de equilíbrio) da Figura 2.9, a característica da liga 355 em possuir pequenas partículas estáveis de Ti_4MnAl_3 , espécie de refinador natural de grãos, não permitiu que o material fosse excessivamente composto por grãos de tamanhos grandes, embora composto por uma microestrutura dendrítica, o que de certa forma passa despercebido nas imagens da Figura 4.18.

Possivelmente essa característica química da liga 355 também contribuiu para o material na condição sem refino ter apresentado um comportamento satisfatório no que diz respeito às temperaturas de início e término de fusão. Além disso, ter possibilitado a ação dos mecanismos envolvidos e conhecidos como Ostwald *ripening* e coalescência evidenciou um comportamento idêntico à condição refinada via UST.

De acordo com o diagrama na condição de Scheil (Figura 2.10), as fases $AlFeSi_\beta$ surgem na faixa de temperatura de 589,1 °C até 565,7 °C e permanecem até baixas temperaturas conforme a sequência de solidificação do material. Esse comportamento foi notado durante os testes *in situ* na amostra da condição refinada via UST, conforme as Figuras 4.17a-d. Até a temperatura aproximada de 565 °C (Figura 4.17c – II) foi possível identificar na microestrutura do material os intermetálicos $AlFeSi$ com formato de escrita chinesa, porém, em torno de 588 °C (Figura 4.17d), esse intermetálico com formato de escrita chinesa possivelmente havia se dissolvido, comportamento condizente com o diagrama de Scheil.

A avaliação *in situ* da microestrutura é uma ferramenta poderosa para analisar o fenômeno envolvido no processo de fusão e por meio da caracterização realizada para a liga

em estudo, evidenciou-se que algumas das fases sólidas presentes, como a AlFeSi, são mais difíceis de fundir, o que poderia prejudicar a viscosidade durante o processo de tixoconformação.

4.6 Caracterização do Comportamento Reológico

A caracterização do comportamento reológico foi realizada na liga 355 na condição previamente refinada via tratamento por UST após 30 s utilizando sonotrodo de aço (condição ideal). Dessa maneira, as microestruturas das amostras encontram-se refinadas; durante a etapa de reaquecimento, que antecede a etapa de conformação a quente, estas amostras tendem a sofrer um refino secundário da microestrutura e os grãos tendem a adotar o formato globular, conforme os resultados já obtidos na caracterização da microestrutura após o reaquecimento (vide seção 4.4).

Essa caracterização será realizada analisando as viscosidades (viscosidade aparente *versus* taxa de cisalhamento) e tensão máxima (tensão *versus* deformação de engenharia) obtidas nos testes de conformação a quente (KIRKWOOD, 2010 e LAXMANAN, 1980).

Os testes de compressão a quente foram realizados após o reaquecimento das amostras nas mesmas condições aplicadas nos testes de reaquecimento, em que foram avaliadas as evoluções microestruturais, como temperatura de trabalho de 595 °C (fração sólida $f_s = 45\%$), taxa de aquecimento de 100 °C/min e tempos de permanência (espera) de 0, 30, 60, 90 e 120 s. Amostras foram tixoconformadas a quente após cada tempo de permanência, totalizando 5 condições avaliadas.

Conforme indicado pela literatura, os materiais que possuem valores de viscosidade aparente entre 10^5 a 10^6 Pa.s apresentam comportamento similar ao do vidro fundido e demonstram alta conformabilidade (FLEMINGS, 1991). A liga 355, refinada através da adição de refinadores de grãos e agitação eletromagnética, possibilitou a obtenção de resultados satisfatórios quando submetida aos mesmos parâmetros de processo (100 °C/min, 595 °C, $f_s = 0,45$, tempos de espera de 0, 30, 60, 90 e 120 s), apresentando resultado para a viscosidade aparente na faixa de 10^6 Pa.s (DE PAULA, 2018 e DE PAULA, 2014).

Os valores de viscosidade aparente máxima e tensão máxima obtidos durante o teste de

compressão a quente foram listados na Tabela 4.10. As curvas de viscosidade aparente *versus* taxa de cisalhamento e as curvas de tensão *versus* deformação em função do tempo de espera durante o reaquecimento foram representadas graficamente nas Figuras 4.19a e b, respectivamente.

Conforme as curvas das Figuras 4.19a e b, o comportamento reológico da liga 355 refinada via UST (após 30 s utilizando sonotrodo de aço) sofreu variação em função do tempo de espera do tratamento térmico, como notado nas curvas, embora com formatos semelhantes. Os valores de viscosidade aparente máxima apresentaram números baixos e iguais nas condições com tempos de espera de 30, 60 e 90 s, de aproximadamente 0,5 MPa.s. Essa uniformidade no comportamento da viscosidade aparente em relação aos tempos de espera entre 30 s e 90 s pode ser justificada devido ao fato de o mecanismo de Ostwald *ripening* ter apresentado maior eficácia nestes tempos. Portanto, a microestrutura do material estava com elevado grau de uniformidade quando comparada às demais condições de tempo de espera.

Tabela 4.10: Valores de viscosidade aparente máxima e tensão máxima obtidos na caracterização reológica em função do tempo de reaquecimento da liga 355 na condição previamente refinada via UST após 30 s utilizando sonotrodo de aço.

Condição: UST após 30 s com sonotrodo de aço			
Tempo de reaquecimento		Viscosidade aparente máxima (Pa.s)	Tensão máxima (MPa)
595 °C ($f_s = 0,45$)	0 s	6,88E+05	5,0
	30 s	5,01E+05	2,9
	60 s	5,21E+05	3,1
	90 s	4,92E+05	3,0
	120 s	3,68E+05	2,2

O maior valor de viscosidade aparente encontrado foi na condição sem tempo de espera (0 s), com valor de 0,7 MPa.s, comportamento característico das fortes ligações existentes na microestrutura devido à não existência do tempo de espera durante o reaquecimento, refletindo desta maneira diretamente no valor da viscosidade do material. Isso pode ser observado com o maior valor na relação tamanho grão/tamanho de glóbulos na faixa de $1,81 \pm$

0,48 μm , enquanto nas demais condições com tempo de espera durante o reaquecimento, o maior valor encontrado foi de $1,38 \pm 0,33 \mu\text{m}$.

E como pode ser observado nas imagens metalográficas da condição sem tempo de espera, Figuras 4.11a e b, os grãos não apresentaram o formato globular como nas demais condições, o que pode ter contribuído para o valor da viscosidade aparente ter sido ligeiramente maior.

Esse comportamento referente às viscosidades pode ser justificado pelo mecanismo de Ostwald *ripening* que apresenta sua máxima efetividade na aplicação de altas taxas de aquecimento aplicadas durante o tratamento térmico, etapa esta existente anteriormente à tixoconformação das amostras (KIRKWOOD, 2010; FLEMINGS, 1991; LASHKARI, 2007; PAES, 2005; FERRANTE, 1999; PRONI, 2015 e LAXMANAN, 1980).

Os valores de tensão máxima também foram baixos, com variação de 2,2 até 3,1 MPa, exceto na condição sem tempo de espera (0 s), com o maior valor de tensão máxima de 5,0 MPa.

A Figura 4.19b mostra que nos tempos de espera entre 30 e 90 s, as curvas apresentaram comportamento similar em relação à tensão máxima, com as respectivas curvas na região intermediária. A condição sem tempo de espera (0 s) apresentou o maior valor de tensão devido às ligações existentes entre os grãos presentes na microestrutura, que possivelmente ainda estavam fortemente interconectados entre si, bem como não apresentavam o formato globular. Como consequência, exigiu maior tensão para ocasionar a quebra dessas ligações, comportamento também semelhante referente à viscosidade aparente máxima.

Os valores da viscosidade aparente e da tensão para todas as condições analisadas foram considerados baixos e, embora todas as microestruturas das amostras iniciais já se encontravam refinadas e tenham sofrido um segundo refino da microestrutura durante o reaquecimento, apenas as condições extremas de 0 s e 120 s sofreram comportamento distinto das demais condições (30 s até 90 s).

Enquanto as amostras sem tempo de espera possuem fortes ligações microestruturais (0 s), os tempos de espera longos (120 s) favoreceram o crescimento excessivo de glóbulos e dos grãos, tornando o material com uma fluidez elevada quando outro fator entrou em consideração, a saber: a presença da fase eutética excessiva na pasta viscosa servindo de lubrificante para o escoamento das partículas sólidas de fase primária. O aumento do tempo de espera e da temperatura causa o surgimento de um filme líquido de fase eutética; quando

partículas de diferentes dimensões se aglomeram (mecanismo de coalescência), grandes regiões circundadas por líquido surgem no material (JIANG, 2014).

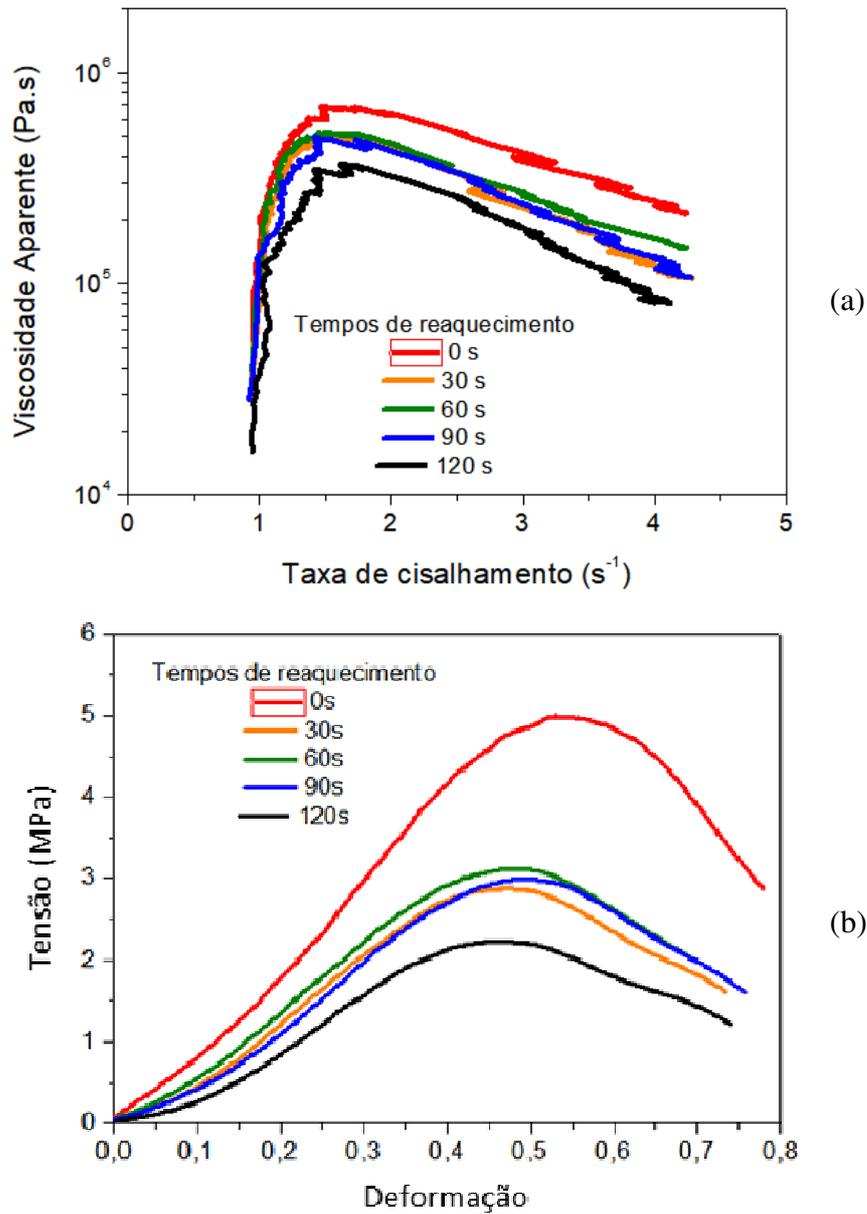


Figura 4.19: Caracterização reológica representativa da liga 355 na condição previamente refinada via UST após 30 s utilizando sonotrodo de aço: (a) curvas de viscosidade aparente *versus* taxa de cisalhamento; e (b) curvas de tensão *versus* deformação obtidas durante os testes de conformação a quente a 595 °C.

Outra justificativa em relação ao tempo de espera de 120 s ter fornecido valores de viscosidade aparente e tensão relativamente inferiores às demais condições foi que tempos

excessivos de reaquecimento possibilitaram que a coalescência se tornasse muito mais forte que os demais mecanismos de refino da microestrutura. Isso possibilitou também que os grãos maiores ocasionassem uma pior distribuição de sólido no líquido, formando, assim, regiões apenas com líquidos e outras apenas com sólidos globulares.

Tanto os valores de viscosidade aparente máxima quanto os valores de tensão máxima, obtidos nos testes em condições idênticas, foram bem abaixo dos valores encontrados em estudos anteriores com a mesma liga 355, embora fabricada por outro método de refino de grão, conforme a Tabela 2.4 e as curvas disponíveis na Figura 2.19 (DE PAULA, 2018 e DE PAULA, 2014).

As imagens das amostras tixoconformadas estão dispostas na Figura 4.20. O formato superficial das amostras, mais especificamente na região das bordas, evidenciou que a fração sólida adotada durante o processo de tixoconformação foi satisfatória, pois na região das bordas não foi observada a presença de trincas e o acabamento superficial foi homogêneo, exceto na condição 0 s.

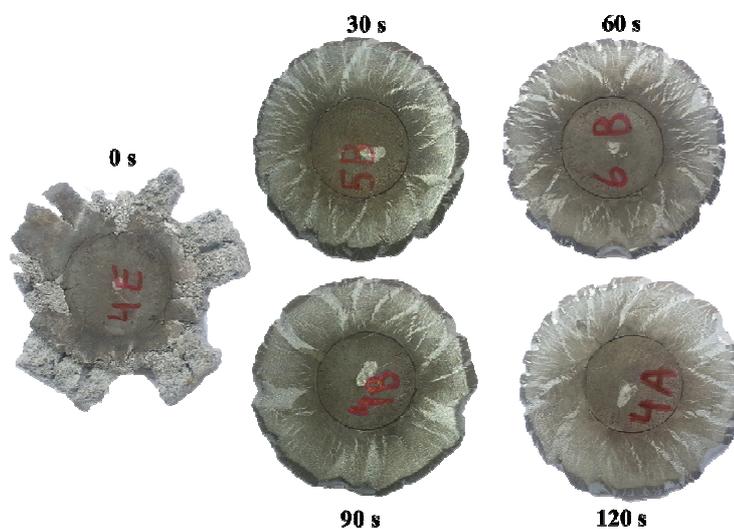


Figura 4.20: Amostras após testes de viscosidade (compressão a quente) da liga 355 (fabricada via UST) realizado com $f_s = 0,45$ (595 °C) e taxa de aquecimento de 100 °C/min, todas em função do tempo de tratamento térmico.

A diferença da borda da amostra tixoconformada na condição de 0 s pode ser explicada provavelmente devido ao baixo escoamento no momento de compressão, isso devido à sua microestrutura não ter apresentado grãos/glóbulos totalmente circulares, além de fortes

ligações existentes na microestrutura, como já comentado anteriormente e observado na Figura 4.11a e b. Nas outras condições, os tempos de espera quebraram essas ligações e permitiram melhores resultados de tensão, viscosidade e, portanto, permitiram a obtenção de amostras mais homogêneas.

De acordo com o estudo realizado por Kang (1999) referente ao comportamento macroscópico após compressão a quente (tixoconformados), as amostras da liga A356, fabricada com agitação eletromagnética, apresentaram formato das bordas e acabamento superficial diferentes em função de alguns aspectos. Entre eles, a fração sólida influenciou diretamente a borda das amostras e o acabamento superficial. Naquele trabalho, quanto maior a fração sólida do material, pior eram as bordas das amostras tixoconformadas, ocasionando amostras com trincas, deformações e bordas mal preenchidas, além das amostras com espessuras maiores.

Um resultado semelhante foi observado por De Paula (2014) (Anexo A) quando se analisava a tixoconformabilidade da liga 355, fabricada por adição de elementos refinados de grãos e agitação eletromagnética, em duas frações sólidas diferentes (60% e 45%). Somente as amostras tixoconformadas com fração sólida de 60% apresentaram bordas levemente trincadas, bem como espessuras maiores (8,3 mm e $f_s = 60\%$ vs. 6,5 mm e $f_s = 45\%$).

Para todo produto conformado faz-se necessário verificar a homogeneidade microestrutural final, com o intuito de assegurar que suas propriedades mecânicas também estejam compatíveis da forma mais homogênea possível. Com esse intuito, a Figura 4.21 apresenta a região de corte transversal de uma amostra tixoconformada, na condição intermediária de todos os testes de reaquecimento já estudados (60 s). Na mesma figura é possível verificar as regiões estratégicas para análise da homogeneidade, sendo (I) centro, (II) intermediária e (III) borda.

Nas imagens metalográficas da Figura 4.21 foi possível verificar que o material, no geral, apresentou homogeneidade microestrutural após a etapa de tixoconformação. Pode ser observado, ainda, que na região central, os grãos estão ligeiramente maiores e a região intermediária e da borda apresentaram regiões eutéticas mais espessas, o que pode ser justificado pelo escoamento durante a etapa de conformação, levando a uma leve segregação de líquido para a borda da amostra.

Além desse comportamento, não foi observado porosidade no material, o que nos levou a afirmar que o método de refino via ultrassom apresentou excelente poder de desgaseificação

do material, o qual foi mantido até a etapa final de conformação.

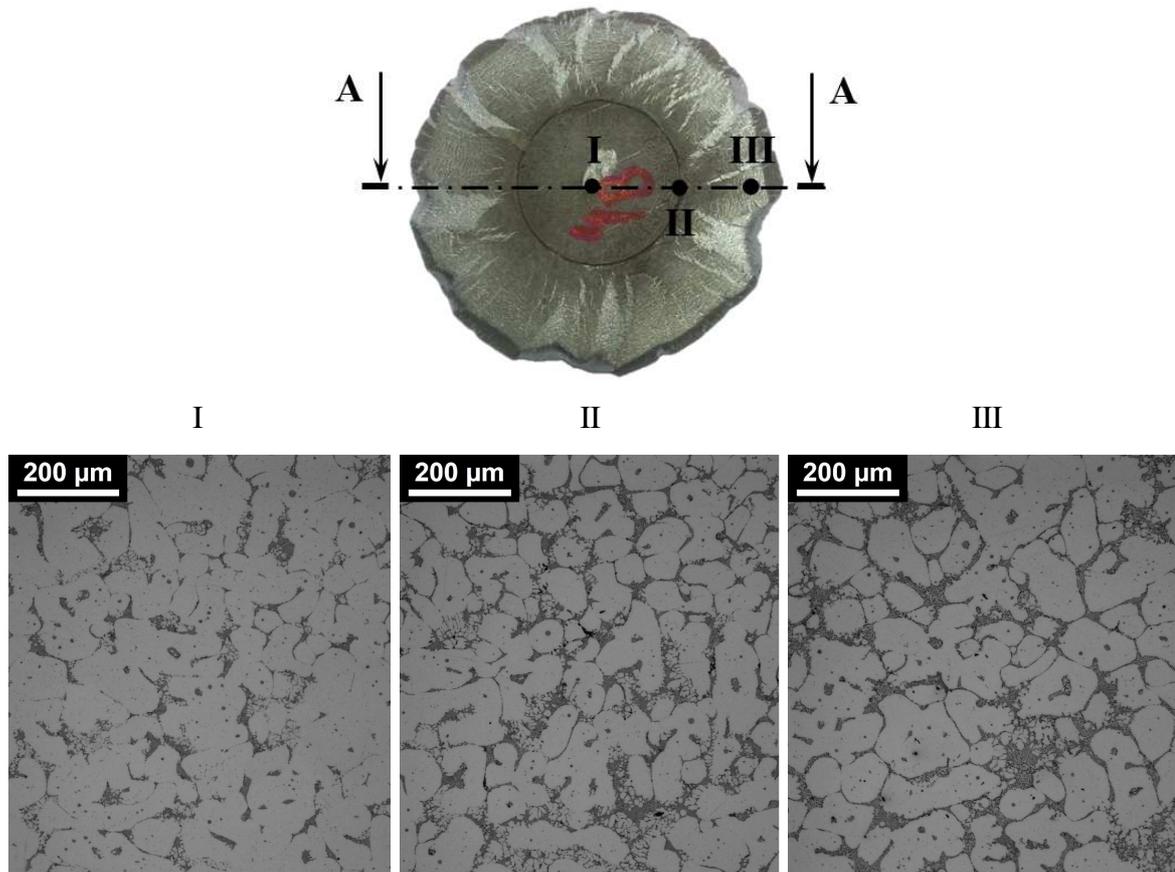


Figura 4.21: Amostra tixoconformada, com tempo de espera de 60 s (reaquecimento), apresentando a região de corte (AA) da seção transversal, para análise da homogeneidade microestrutural nas regiões estratégicas: (I) centro, (II) intermediária e (III) borda.

4.7 Análise das Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas foram analisadas com o auxílio de testes de dureza Vickers, tração e flexão em três pontos.

Os testes de dureza, tração e flexão em três pontos foram realizados nas amostras tixoconformadas fabricadas via UST após 30 s utilizando sonotrodo de aço (condição ideal) e em função do tempo de tratamento térmico, totalizando 5 condições analisadas para cada um desses testes. A Figura 4.20 mostra as imagens das amostras tixoconformadas em função do

tempo de tratamento térmico.

Os valores dos testes de dureza Vickers realizados nas amostras tixoconformadas em função do tempo de tratamento térmico foram expostos na Tabela 4.11 e na Figura 4.22. Foi observado que o tempo de tratamento térmico apresentou leve influência nas amostras tixoconformadas obtidas nos testes de compressão a quente quando avaliadas em relação à dureza. Apenas a condição sem tempo de espera (0 s) apresentou o menor valor, mas ainda assim dentro do desvio padrão. Nos tempos de espera de 30 até 120 s, o valor medido de dureza foi praticamente constante, mostrando que a microestrutura e a composição química da liga 355 apresentaram grande homogeneidade e estabilidade, comportamento que facilitaria o controle do processo em escala industrial.

Alguns autores analisaram a dureza nas amostras produzidas via tecnologia de semissólidos. Embora tenham utilizado outros tipos de ligas de alumínio, encontraram valores de dureza de 96,1 HV para a liga AA7075 (KILICLI, 2016) e de 75,7 HV para a liga Al - 5,0%Cu - 0,6%Mn - 1,2%Fe, % em peso (ZHANG, 2018).

Tabela 4.11: Resultados dos testes de dureza das amostras tixoconformadas com $f_s = 0,45$ (fabricadas via UST após 30 s com sonotrodo de aço) em função do tempo de tratamento térmico.

Tempo de reaquecimento (s)	Dureza Vickers (HV)
0	79 ± 6
30	85 ± 4
60	83 ± 3
90	82 ± 4
120	84 ± 5

Ensaio de tração foram realizados com o intuito de medir as propriedades mecânicas do material tixoconformado, tais como a tensão limite de escoamento, o limite de resistência à tração e a deformação no limite de resistência à tração. Os valores médios obtidos nos testes de tração através de 2 réplicas por condição, em função do tempo de tratamento térmico, estão dispostos conforme a Tabela 4.12. A Figura 4.23 é composta por curvas representativas para cada condição testada.

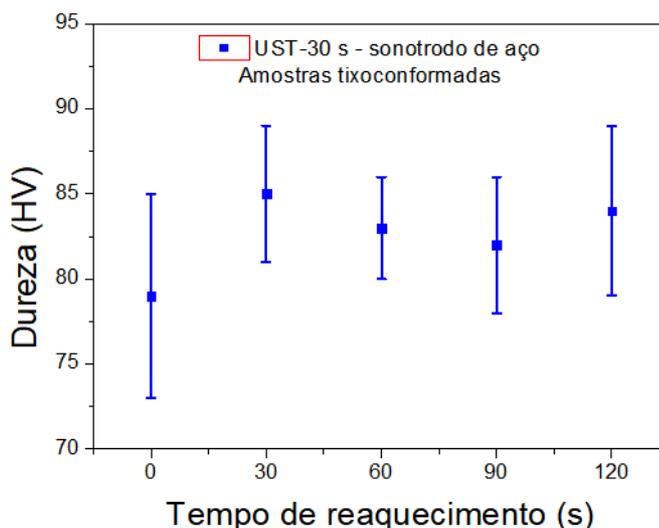


Figura 4.22: Testes de dureza Vickers da liga de alumínio 355 na condição ideal (fabricada via UST após 30 s utilizando sonotrodo de aço) em função do tempo de reaquecimento após tixoconformação.

Os valores obtidos nos testes de tração apresentaram comportamento similar entre os tempos de espera de 30 a 120 s durante o reaquecimento, em uma faixa de valores muito próxima nestas condições, com valores médios de tensão limite de escoamento variando de 89 ± 10 MPa até 107 ± 18 MPa, limite de resistência à tração média entre 206 ± 2 MPa até 212 ± 1 MPa e deformação no limite de resistência à tração média entre 13 ± 1 % até 17 ± 1 %.

O menor valor encontrado no teste de tração foi na condição sem tempo de espera, o que evidenciou mais uma vez a necessidade de o material 355 ser tratado termicamente pelo tempo mínimo de 30 s. Em todas as condições estudadas, as curvas apresentaram o limite de resistência à tração igual à tensão de ruptura (ou fratura) e, como era de se esperar, o comportamento das curvas se configura como o de materiais dúcteis, conforme a Figura 4.23 representativa para cada condição em estudo.

No geral, os resultados médios obtidos nos testes de tração atendem aos valores especificados nas normas listadas na Tabela 2.2 e citadas novamente na Tabela 4.13. Os valores médios de tensão limite de escoamento da liga 355 estudada são iguais aos valores das referências quando comparadas na condição como fundida (F). Em relação ao limite de resistência à tração médio e a dureza média, os valores alcançados para as amostras tixoconformadas são maiores do que as especificações para a condição como fundida (F) e até mesmo maiores do que as condições tratadas termicamente nas condições T4 e T5.

Tabela 4.12: Resultados dos valores médios obtidos nos testes de tração das amostras tixoconformadas com $f_s = 0,45$ (fabricadas via UST após 30 s com sonotrodo de aço) em função do tempo de tratamento térmico.

	Tempo de reaquecimento	Tensão limite de escoamento (MPa)	Limite de resistência à tração (MPa)	Deformação no limite de resistência (%)
Testes de tração	0 s	90 ± 7	191 ± 42	16 ± 11
	30 s	99 ± 1	212 ± 1	16 ± 2
	60 s	105 ± 8	210 ± 1	14 ± 1
	90 s	89 ± 10	206 ± 2	17 ± 1
	120 s	107 ± 18	209 ± 2	13 ± 1

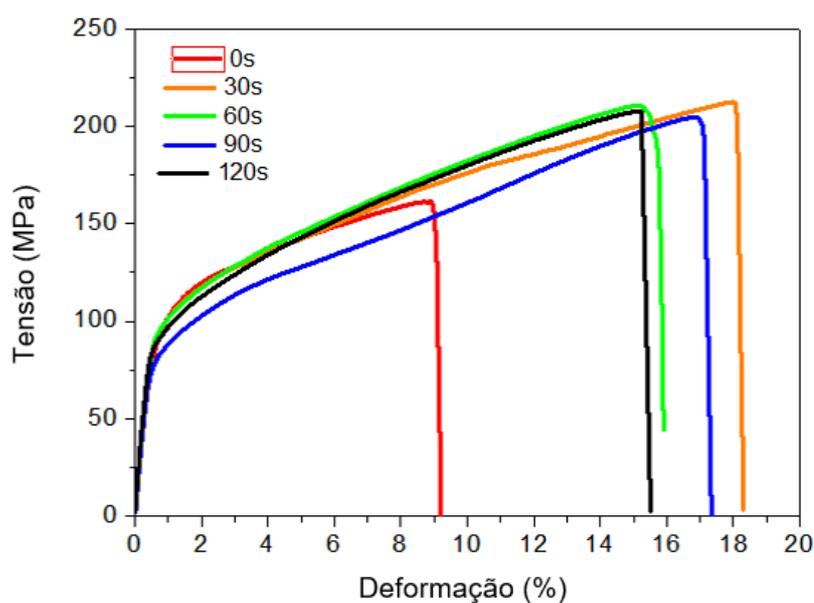


Figura 4.23: Resultados representativos dos testes de tração das amostras tixoconformadas com $f_s = 0,45$ em função do tempo de tratamento térmico.

Todas as amostras testadas durante a tração apresentaram valores médios superiores para a deformação no limite de resistência (ou alongamento) e, desta maneira, atendem a todas as variáveis especificadas nas normas citadas (MATWEB; ASM Handbook–Vol.15, 2004; ASTM B108/B108M–18 e ISO 3522:2007), como pode ser observado em **negrito** na Tabela 4.13 a seguir.

Tabela 4.13: Comparativo das propriedades mecânicas da liga 355 conforme especificação (como fundida (F) e após tratamento térmico) vs. os valores obtidos nas amostras tixoconformadas sob a condição ideal (após 30 s via UST com sonotrodo de aço).

MATWEB	Propriedade	355-F	355-T5	355-T6
	Limite de Escoamento (MPa)	100 - 127	165 - 228	207 - 228
	Limite de Resistência à Tração (MPa)	156 - 172	186 - 317	276 - 303
	Alongamento (%)	1 - 3	2 - 7	3 - 12
	Dureza (HV)	75	85	101
ASM Handbook – Vol.15, 2004	Propriedade	355-F	355-T5	355-T6
	Limite de Escoamento (MPa)	83	159	172
	Limite de Resistência à Tração (MPa)	159	193	241
	Alongamento (%)	3	1,5	3
	Dureza (HV)	-	74	92
ASTM B108/B108M – 18	Propriedade	355-F	355-T5	355-T6
	Limite de Escoamento (MPa)	-	-	-
	Limite de Resistência à Tração (MPa)	-	185	290
	Alongamento (%)	-	-	-
	Dureza (HV)	-	86	123
ISO 3522:2007	Propriedade	355-F	355-(T4)	355-T6
	Limite de Escoamento (MPa)	-	140	210
	Limite de Resistência à Tração (MPa)	-	230	280
	Alongamento (%)	-	3	1
	Dureza (HV)	-	98	129
Amostra refinada após 30 s via UST	Amostras tixoconformadas			
	Limite de Escoamento (MPa)	89 ± 10 ~ 107 ± 18		
	Limite de Resistência à Tração (MPa)	191 ± 42 ~ 212 ± 1		
	Alongamento (%)	13 ± 1 ~ 17 ± 1		
	Dureza (HV)	79 ± 6 ~ 85 ± 4		

Esse comportamento satisfatório obtido com o teste de tração é justificado em função da homogeneidade da microestrutura da matéria-prima, após o tratamento via UST, e pela evolução microestrutural, que proporcionou a obtenção de grãos globulares (tempo de espera de 30 s até 120 s) durante o posterior tratamento térmico ao qual o material foi submetido. Mesmo na condição de tratamento térmico sem tempo de espera (0 s), a microestrutura refinada, mas não completamente globular (em formato de roseta), também proporcionou resultado superior das propriedades mecânicas, principalmente em relação à deformação no limite de resistência.

Os valores obtidos neste trabalho nos testes de tração com a liga 355, tais como o limite

de resistência à tração e a deformação no limite de resistência à tração, foram maiores do que os valores encontrados nos testes de tração da liga A356 a partir de amostras tixoconformadas fabricadas via extrusão em canal angular (CAMPO, 2014; CAMPO, 2016 e KHALIFA, 2015). Isso se justifica provavelmente pela formação microestrutural inicial dos grãos refinados da matéria-prima a que ambos os tipos de processamento acarretaram.

Como já explicado anteriormente, a liga 355 foi pouco estudada quanto à sua aplicação na tecnologia de semissólidos e na utilização da técnica de tratamento por ultrassom. Por este motivo pouco foi localizado a título de comparação. Estudos anteriores relataram que os testes de tração e dureza foram os meios utilizados para mensurar as propriedades mecânicas de ligas de alumínio, às quais foi aplicada a tecnologia de semissólidos (PUGA, 2011; KHALIFA, 2015; KILICLI, 2016 e ZHANG, 2018). Embora as ligas estudadas nestes trabalhos sejam consideradas diferentes quimicamente em relação à liga 355, os testes utilizados para mensurar as propriedades mecânicas validam e justificam os resultados desta tese.

A título de comparação, nos estudos realizados por Puga (2011) foi observado que após a produção da liga de alumínio AISi9Cu3, tratada via ultrassom por 120 s, o limite de resistência à tração encontrado foi de 266, 296 e 332 MPa e deformação de 0,9, 1,6 e 2,9%, respectivamente.

Os valores médios obtidos nos testes de flexão em três pontos, a partir de 4 réplicas por condição das amostras tixoconformadas em função do tempo de tratamento térmico, estão listados na Tabela 4.14 e as curvas representativas para cada condição foram expostas graficamente na Figura 4.24. Neles, foram medidos os valores médios de tensão limite de escoamento, o limite de resistência à flexão e a deformação no limite de resistência à flexão.

O comportamento do material nos testes de flexão, como observado nas curvas referentes aos tempos de tratamento térmico, foi similar aos testes de tração, ou seja, baixa variação entre os tempos de espera de 30 s a 120 s. Além de destacar a condição de tempo de espera de 30 s, alcançando valores médios máximos de 203 ± 9 MPa para a tensão limite de escoamento, 343 ± 18 MPa para o limite de resistência à flexão e $3 \pm 0,3\%$ para a deformação no limite de resistência à flexão.

A condição sem tempo de espera também apresentou os menores valores médios em todas as grandezas medidas no teste de flexão quando comparados às demais condições. Esse comportamento em relação ao tempo de espera durante o reaquecimento apresentado nos

testes de flexão pode ser justificado na microestrutura analisada anteriormente durante o reaquecimento, refletindo a necessidade de aplicar o tratamento térmico por no mínimo 30 s (na condição ideal – refinada via UST após 30 s utilizando sonotrodo de aço).

Tabela 4.14: Resultados dos valores médios obtidos nos testes de flexão em três pontos das amostras tixoconformadas com $f_s = 0,45$ (fabricadas via UST após 30 s com sonotrodo de aço) em função do tempo de tratamento térmico.

	Tempo de reaquecimento	Tensão de escoamento (MPa)	Limite de resistência à flexão (MPa)	Deformação no limite de resistência (%)
Testes de flexão	0 s	179 ± 10	280 ± 13	2 ± 0,5
	30 s	203 ± 9	343 ± 18	3 ± 0,3
	60 s	183 ± 14	321 ± 25	3 ± 0,4
	90 s	191 ± 10	320 ± 6	3 ± 0,2
	120 s	194 ± 37	337 ± 41	3 ± 0,3

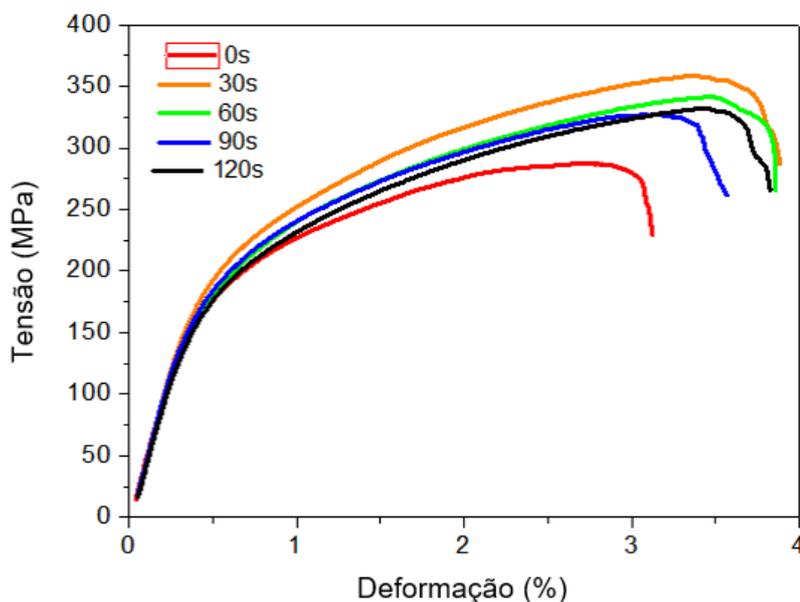


Figura 4.24: Resultados representativos dos testes de flexão em três pontos das amostras tixoconformadas com $f_s = 0,45$ em função do tempo de tratamento térmico.

Esses valores obtidos para a liga 355 foram praticamente iguais aos dos testes de flexão realizados para a liga A356 sob as mesmas condições de testes, mas com outro tipo de

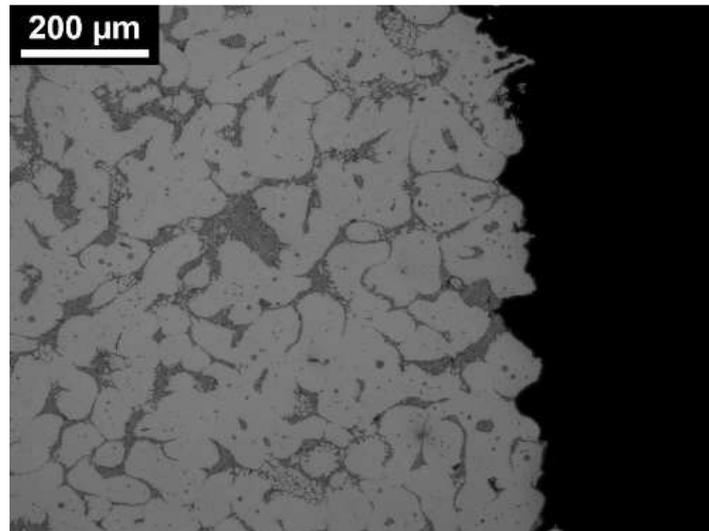
processamento do material (PRONI, 2015); eles também foram utilizados para analisar as propriedades mecânicas em aços tixoconformados (BENATI, 2016).

Quando comparados os resultados dos testes de tração com os testes de flexão, é natural que os resultados do teste de flexão sejam maiores, como o ocorrido com o material em estudo. A própria metodologia dos testes ocasiona essa diferença nos valores, bem como a diferença no dimensional das amostras. No teste de tração, o corpo de prova é submetido a uma força ou carga unidirecional, onde a força é concentrada em uma única área; já no teste de flexão, a força é distribuída em várias direções, bem como a tensão se propaga da superfície para o centro da amostra, dificultando, assim, o início da fratura (DIETER, 1981 e ASTM E290-14).

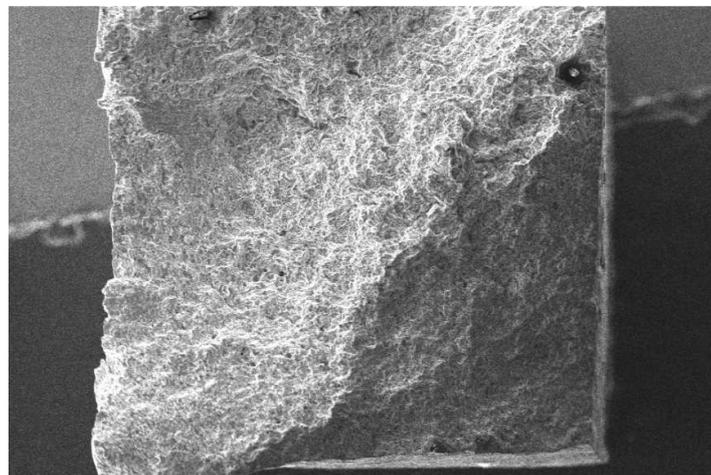
Os testes de propriedades mecânicas (dureza, tração e flexão) das amostras tixoconformadas evidenciaram que o tempo de espera durante o reaquecimento apresentou baixa influência nos valores medidos nas amostras tixoconformadas. Em razão desse comportamento, a condição intermediária do tempo de espera (60 s) foi escolhida para analisar a superfície de fratura durante o teste de tração, conforme a Figura 4.25.

A Figura 4.25a foi obtida via metalografia convencional P&B e mostra a região da propagação da fratura durante o teste de tração. A fratura se propagou principalmente através do eutético, mas existem indícios de que também ocorreu a propagação pela matriz rica em Al (região superior da Figura 4.25a), caracterizando uma fratura do tipo mista, ou seja, intergranular e transgranular.

A Figura 4.25b apresenta a superfície de fratura em baixa magnificação. Na Figura 4.25c, com o aumento da magnificação, observou-se a presença de alvéolos de deformação ou microcavidades esféricas (*dimples*), indicando regiões com maior ductilidade, bem como a presença de planos de clivagem, o que ocasionaria fraturas secundárias. Desta maneira, com o aspecto de uma superfície irregular, foi possível constatar a fratura mista.

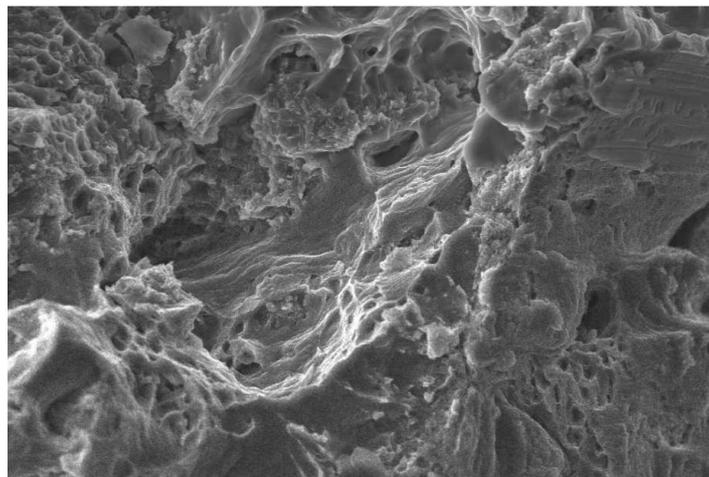


(a)



(b)

U3 Signal A = SE1 EHT = 20.00 kV 200 μm
Mag = 45 X WD = 14.0 mm



(c)

U3 Signal A = SE1 EHT = 20.00 kV 10 μm
Mag = 1.50 K X WD = 13.5 mm

Figura 4.25: Análise da superfície de fratura da amostra tixoconformada após teste de tração com tempo de espera de 60 s: (a) microestrutura no corte longitudinal, (b) e (c) superfícies de fratura (MEV).

5 CONCLUSÕES

As conclusões a seguir mostram o pioneirismo deste trabalho no estudo do refino de grãos da microestrutura da liga de alumínio 355 utilizando o tratamento por ultrassom para posterior utilização como matéria-prima em tixoonformação.

Os resultados da otimização do processo via UST evidenciaram que esta é uma técnica alternativa de refino de grão, que pode ser utilizada em peças fabricadas com a liga 355 e que o tempo ideal para tratamento foi de 30 s utilizando sonotrodos de aço e Ti. No entanto, como o sonotrodo de aço possui maior durabilidade, além de o aço possuir custo muito inferior ao Ti, recomendou-se a utilização de sonotrodos de aço. Tempos de tratamentos mais longos não produziram melhorias na microestrutura e o sonotrodo de aço produziu resultados homogêneos, mesmo com tempos de tratamento curtos.

Quando este tipo de sonotrodo foi usado no período de 30 s, estando submerso no metal líquido em 3 mm, na temperatura ambiente e centrado no cadinho, possibilitou-se que a liga 355 refinada fornecesse valores médios de tamanho de grão de $159 \pm 28 \mu\text{m}$, espaçamento dendrítico primário de $132 \pm 29 \mu\text{m}$, espaçamento dendrítico secundário de $19 \pm 5 \mu\text{m}$, dureza de $95 \pm 5 \text{HV}$ e baixa porosidade de $0,38 \pm 0,22\%$, atendendo aos objetivos de analisar a melhor qualidade microestrutural da matéria-prima e o menor custo operacional.

A evolução microestrutural durante a etapa de reaquecimento desse material previamente refinado na condição ideal garantiu um segundo refino da microestrutura, evolução justificada na fragmentação dos ramos dendríticos e nos mecanismos de Ostwald *ripening* e coalescência. Foi possível observar, em situações específicas, que esses mecanismos agiram em conjunto, mas com intensidades diferentes em função do tempo de espera durante o reaquecimento.

Inicialmente, quando o material refinado via UST foi submetido ao reaquecimento, mas sem tempo de espera (0 s), prevaleceu a fragmentação dos ramos dendríticos secundários como a principal responsável pela evolução microestrutural, pois os braços secundários afinados provenientes da etapa de refino via UST foram de fácil fusão durante o simples reaquecimento.

Para os tempos de espera de 30 s até 90 s, além do mecanismo de fragmentação, foi observada maior intensidade do mecanismo de Ostwald *ripening*, ou seja, esse mecanismo foi

mais efetivo nos grãos de dimensões pequenas, fundindo grande parte deles e permitindo, assim, que o desvio padrão destas condições atingisse valores inferiores aos das condições sem tempo de espera (0 s) ou de 120 s.

Por outro lado, foi observado que tempos de 120 s de tratamento térmico foram excessivos para a liga 355, destacando a intensidade do mecanismo de coalescência, de maior intensidade nos grãos de dimensões grandes, pois permitiu que os grãos apresentassem dimensões ainda maiores. Como consequência deste comportamento, o desvio padrão que antes era baixo, retornou para a mesma faixa de grandeza da condição sem tempo de espera (0 s).

Especificamente as condições de tempo de espera de 30 a 90 s apresentaram um maior grau de globularização sem o aumento do tamanho de grão, portanto, uma evolução microestrutural presente em todas as condições. Após o reaquecimento, o material alcançou os valores médios de tamanho de grão de $110 \pm 16 \mu\text{m}$, tamanho de glóbulo de $80 \pm 11 \mu\text{m}$, circularidade média de $0,61 \pm 0,19$, relação tamanho de grão/tamanho de glóbulo de $1,34 \pm 0,28$ e dureza de $94 \pm 6 \text{ HV}$.

Os testes *in situ* são considerados incomuns e pioneiros quanto à caracterização da transição sólido-líquido na liga de alumínio 355. Esses testes *in situ* realizados nas condições como fundida e refinada via UST possibilitaram observar que o mecanismo de Ostwald *ripening* foi mais efetivo na dissolução de grãos menores, os dissolvendo no eutético, enquanto que o mecanismo de coalescência foi mais efetivo nos grãos de dimensões maiores, formando grãos ainda maiores. As imagens do teste *in situ* evidenciaram também que alguns intermetálicos, como a AlFeSi em formato de escrita chinesa, são mais difíceis de fundir, além de a temperatura de dissolução desses intermetálicos estar condizente com o diagrama de fases na condição de Scheil.

No comportamento reológico, as curvas tensão *versus* deformação e viscosidade aparente *versus* taxa de cisalhamento também variaram pouco com o tempo de espera durante o reaquecimento. Os valores de viscosidade aparente máxima foram baixos, principalmente nas condições com tempos de espera de 30, 60 e 90 s, com viscosidade aparente iguais e de aproximadamente 0,5 MPa.s, além das respectivas curvas apresentarem comportamentos iguais. Comportamento semelhante foi observado na tensão máxima, com valor aproximado de 3 MPa.

Em relação às propriedades mecânicas das amostras tixoconformadas, os testes de

dureza, tração e flexão em três pontos revelaram que o tempo de espera do reaquecimento apresentou baixa influência nos valores medidos, porém demonstraram a necessidade que o material possui em ser tratado termicamente, pois, na condição sem tempos de espera, o material apresentou os valores mais baixos de propriedades mecânicas. A condição com tempo de espera de 30 s apresentou os maiores valores médios de propriedades mecânicas, tais como: dureza de 85 ± 4 HV; 99 ± 1 MPa de tensão limite de escoamento e 212 ± 1 MPa de limite de resistência à tração (teste de tração) e 203 ± 9 MPa de tensão limite de escoamento e 343 ± 18 MPa de limite de resistência à flexão (teste de flexão).

E, por fim, quando confrontados os valores obtidos na avaliação da tixoconformabilidade do material refinado via UST frente ao material refinado via adição de elemento refinador e agitação eletromagnética (realizados em estudos anteriores), observou-se que a matéria-prima produzida via tratamento por ultrassom foi muito mais eficiente, pois proporcionou uma evolução microestrutural maior e com grãos globulares durante o reaquecimento. Na análise reológica, o material refinado via UST apresentou valores inferiores de viscosidade aparente e tensão máxima perto de $0,5$ MPa.s e 3 MPa, respectivamente.

Referências

ABRAMOV, O.V.; TEUMIN, I.I. **The Physical Principles of Ultrasonic Technology**. Moscow, Nauka, 1970. p.427-514.

ABRAMOV, O.V. **Ultrasound in Liquid and Solid Metals**. Boca Raton, FL: CRC Press, 1994.

ARMSTRONG, R.W. The influence of polycrystal grain size on several mechanical properties of materials. **Metallurgical and Materials Transactions B**, Vol. 1(5), p.1169-1176, 1970. DOI: 10.1007/BF02900227

ASM Handbook. **Casting**, Vol. 15. ASM Int., 2004. ISBN: 978-0-87170-711-6

ASM Handbook. **Metallography and Microstructures**, Vol. 9. ASM Int., 2004. ISBN: 978-0-87170-706-2

ASM Handbook. **Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials**, Vol. 2. ASM Int., 2004. ISBN: 978-0-87170-378-1

ABAL - Associação Brasileira do Alumínio. Disponível em <www.abal.org.br>. Acesso em: 31 de Março de 2018.

ANSON, J.P.; GRUZLESKI, J.E. The quantitative discrimination between shrinkage and gas microporosity in cast aluminum alloys using spatial data analysis. **Materials Characterization**, Vol. 43(5), p.319-335, 1999. DOI: 10.1016/S1044-5803(99)00059-5

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard B108/B108M-18**, Standard Specification for Aluminum-Alloy Permanent Mold Castings, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018. DOI: 10.1520/B0108_B0108M-18

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard B179-17**, Standard Specification for Aluminum Alloys in Ingot and Molten Forms for Castings from All Casting Processes, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017. DOI: 10.1520/B0179-17

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard E112-13**, Standard Test Methods for Determining Average Grain Size, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013. 28p. DOI: 10.1520/E0112-13

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard E290-14**, Standard Test Methods for Bend Testing of Material for Ductility, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014. 28p. DOI: 10.1520/E0290-14

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard E384-17**, Standard Test Methods for Microindentation Hardness of Materials, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017. 30p. DOI: 10.1520/E384-17

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard E8/E8M-16a**, Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016. 30p. DOI: 10.1520/E0008_E0008M-16A

ATAMANENKO, T.V.; ESKIN, D.G.; ZHANG, L.; KATGERMAN, L. Criteria of grain refinement induced by Ultrasonic Melt Treatment of aluminum alloys containing Zr and Ti. **Metallurgical and Materials Transactions A**, Vol. 41A(8), Delft, The Netherlands, p.2056-2066, 2010. DOI: 10.1007/s11661-010-0232-4

ATKINSON, H. V.; KAPRANOS, P.; KIRKWOOD, D. H. Alloy development for thixoforming. **6th International Conference on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites**, Turin, Italy, 2000. p.443-450.

ATKINSON, H.V. Modelling the semisolid processing of metallic alloys, **Progress in Materials Science**, 50:3, p.341-412, 2005. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2004.04.003

BHADESHIA, H.K.D.H.; HONEYCOMBE, R.W.K. **Steels: Microstructure and Properties**. 3rd Edition. Butterworth-Heinemann, 2006. 360p. ISBN 9780080462929

BENATI, Davi Munhoz. **Efeito do Cromo na Tixoconformabilidade de Ferro Fundido Hipoeutético**. 2016. 124p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

BENATI, D.M.; ITO, K.; KOHAMA, K.; YAMAMOTO, H.; ZOQUI, E.J. Study on the microstructure and liquid phase formation in a semisolid gray cast iron. **Metallurgical and Materials Transactions B**, Vol. 48(5), p.2293–2303, 2017. DOI:10.1007/s11663-017-1018-5

BJERKNES, V.F.K. Fields of Force, **Columbia University Press**, Vol. 1, New York, 1906.

a - BOLZONI, L.; NOWAK, M.; BABU, N.H. Grain refining potency of Nb–B inoculation on Al–12Si–0.6Fe–0.5Mn alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, Vol. 623, p.79–82, 2015. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.10.069

b - BOLZONI, L.; NOWAK, M.; BABU, N.H. Grain refinement of Al–Si alloys by Nb–B inoculation. Part II: Application to commercial alloys. **Materials and Design**, Vol. 66, p.376–383, 2015. DOI: 10.1016/j.matdes.2014.08.067

BROLLO, G.L.; PRONI, C.T.W.; DE PAULA, L.C.; ZOQUI, E.J. An alternative method to identify critical temperatures for semisolid materials process applications using differentiation. **Thermochemica Acta**, Vol. 651, p.22–33, 2017. DOI: 10.1016/j.tca.2017.02.010

BROLLO, G.L.; PAULA, L.C.; PRONI, C.T.W.; ZOQUI, E.J. Analysis of the thermodynamic behavior of A355 and B319 alloys using the differentiation method. **Thermochemica Acta**, 659, p.121-135, 2018. DOI: 10.1016/j.tca.2017.11.011

CAMPO, KAIO NIITSU. **Uso da Extrusão em Canal Angular na Produção da Liga A356 para Tixoconformação**. 2014. 115p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

CAMPO, K.N.; ZOQUI, E.Z. Thixoforming of an ECAPed aluminum A356 alloy: microstructure evolution, rheological behavior, and mechanical properties. **Metallurgical and Materials Transactions A**, Vol. 47(4), p.1792–1802, 2016. DOI:10.1007/s11661-016-3339-4

CANTOR, B. Heterogeneous nucleation and adsorption. **Phil. Trans. R. Soc. Lond. A**, Vol. 361, p.409-417, 2003. DOI: 10.1098/rsta.2002.1137

CHIARMETTA, G. Why Thixo? In: **Proceedings of the 6th International Conference on the Semi-Solid Processing of Alloys and Composites**, Turin, Italy, 2000. p.15-21.

COLE, G.S.; SHERMAN, A.M. Lightweight materials for automotive applications. **Materials Characterization**, Vol. 35(1), p.3-9, 1995. DOI: 10.1016/1044-5803(95)00063-1

CRISTOFOLINI, Renato. **Estudo da potencialidade da aplicação do ferro fundido nodular ASTM A536 60-40-18 como matéria prima para processos de tixoconformação**. 2009. 181p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

CROSSLEY, F.A.; MONDOLFO, L.F. Mechanism of grain refinement in aluminum alloys. **JOM The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society (TMS)**, Vol. 3(12), p.1143-1148, 1951. DOI: 10.1007/BF033

ÇADIRLI, E.; GÜNDÜZ, M. The directional solidification of Pb-Sn alloys. **Journal of Materials Science**, Vol. 35(15), Turkey, p.3837-3848, 2000. DOI: 10.1023/A:1004829413966

DA SILVA, P.F.; FARINA, A.B.; JÚNIOR, M.B. Ligas “aço matriz + NBC” - caracterização no estado bruto de fundição. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, Vol. 4(3), p.43-49, 2008. DOI: 10.4322/tmm.00403008

DE PAULA, Leandro Cássio. **Análise da tixoconformabilidade da liga A355.0**. 2014. 77p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

DE PAULA, L.C.; BROLLO, G.L.; PRONI, C.T.W.; ZOQUI, E.J. Thixoformability analysis of 355 aluminum alloy. **Metallogr. Microstruct. Anal.**, 7:1, p.48-56, 2018. DOI: 10.1007/s13632-017-0411-4

DE PAULA, L.C; TOKITA, S.; KADOI, K.; INOUE, H. ZOQUI, E.J. Analysis of the 355 aluminium alloy microstructure for application in thixoforming. **Solid State Phenomena**, Vol. 285, p.277-282, 2019. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.285.277

DIETER, G.E. **Metalurgia Mecânica**. 2ª Edição. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1981. 653p.

DINNIS, C.M.; TAYLOR, J.A.; DAHLE, A.K. As-cast morphology of iron-intermetallics in Al-Si foundry alloys. **Scripta Materialia**, Vol. 53(8), p.955-958, 2005. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2005.06.028

DOINIKOV, A. A. **Bjerknes forces and translational bubble dynamics**, Minsk, Belarus, 2005. 49p. ISBN: 81-7736-284-4

DU, K.; ZHU, Q.; LI, D.; ZHANG, F. Study of formation mechanism of incipient melting in thixo-cast Al-Si-Cu-Mg alloys. **Materials Characterization**, Vol. 106, p.134-140, 2015. DOI: 10.1016/j.matchar.2015.05.035

ESKIN, G.I. Cavitation mechanism of ultrasonic melt degassing. **Ultrasonics Sonochemistry**, Vol. 2(2), p.S137-S141, 1995. DOI: 10.1016/1350-4177(95)00020-7

ESKIN, G.I. **Ultrasonic treatment of light alloy melts**. Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, The Netherlands, 1998, p.18–60, 135–85, 229–40.

ESKIN, G.I. Broad prospects for commercial application of the ultrasonic (cavitation) melt treatment of light alloys. **Ultrasonics Sonochemistry**, Vol. 8(3), p.319-325, 2001. DOI: 10.1016/s1350-4177(00)00074-2

ESKIN, D.G. Ultrasonic processing of molten and solidifying aluminium alloys: overview and outlook, **Materials Science and Technology**, p.636-645, 2016. DOI: 10.1080/02670836.2016.1162415

EAA - European Aluminium Association. Disponível em <www.european-aluminium.eu>. Acesso em: 01 de Abril de 2018.

FAN, Z. Semisolid Metal Processing. **International Materials Reviews**, vol. 47, No. 2, UK, p.49-85, 2002. DOI:10.1179/095066001225001076

FERRANTE, M.; DE FREITAS, E. Rheology and microstructural development of a Al–4 wt%Cu alloy in the semi-solid state. **Materials Science and Engineering A**, Vol. 271(1–2), p.172–180, 1999. DOI: 10.1016/S0921-5093(99)00226-9

FLEMINGS, M.C.; RIEK, R.G.; YOUNG, K.P. Rheocasting. **Materials Science and Engineering**, Vol. 25, p.103-117, 1976. DOI: 10.1016/0025-5416(76)90057-4

FLEMINGS, M.C. Behavior of metal alloys in the semisolid state. **Metallurgical Transactions A**, Vol. 22:5, p.957–981, 1991. DOI: 10.1007/BF02661090

GARCIA, A. **Solidificação: fundamentos e aplicações**. 2ª Edição. São Paulo: Editora da Unicamp, 2011. 400p. ISBN: 978-85-268-0782-2

GENDA, G.; YUYON, C.; GEING, A. Mechanism of coarsening of dendrite during solidification. In: **Proceedings of the Solidification Processing Conference**, Sheffield, England, 1987. p.416-419.

GREER, A.L. Grain refinement of alloys by inoculation of melts. **Phil. Trans. R. Soc. Lond. A**, Vol. 361, Cambridge, p.479-495, 2003. DOI: 10.1098/rsta.2002.1147

GÜNDÜZ, M.; ÇADIRLI, E. Directional solidification of aluminium–copper alloys. **Materials Science and Engineering A**, Vol. 327(2), Turkey, p.167–185, 2002. DOI: 10.1016/S0921-5093(01)01649-5

GUZOWSKI, M.M.; SIGWORTH, G.K.; SENTNER, D.A. The role of boron in the grain. **Metallurgical and Materials Transactions A**, Vol. 18(4), p.603–619, 1987. DOI: 10.1007/BF02649476

HAGHAYEGHI, R.; KAPRANOS, P. An investigation on physical and chemical refinement of aerospace aluminum alloys. **Materials Letters**, Vol. 95, p.121–124, 2013. DOI: 10.1016/j.matlet.2012.12.082

HAGHAYEGHI, R.; DE PAULA, L.C.; ZOQUI, E.J. Comparison of Si refinement efficiency of electromagnetic stirring and Ultrasonic Treatment for a hypereutectic Al-Si alloy. **Journal of Materials Engineering and Performance**, Vol. 26(4), p.1900–1907, 2017. DOI: 10.1007/s11665-017-2602-1

HAGHAYEGHI, R.; DE PAULA, L.C.; ZOQUI, E.J. An investigation on Si refinement mechanism of hypereutectic Al-Si via applying ultrasonic vibrations. **TMS: Light Metals 2018**, p.1075–1079. DOI: 10.1007/978-3-319-72284-9_140

HALL, E.O. The deformation and ageing of mild steel: III Discussion of results. **Proceedings of the Physical Society. Section B**, Vol. 64(9), p.747-753.

HEM, S.L. The effect of ultrasonic vibrations on crystallization processes. **Ultrasonics**, Vol. 5(4), p.202-207, 1967. DOI: 10.1016/0041-624X(67)90061-3

HU, X.G.; ZHU, Q.; LU, H.X.; ZHANG, F.; LI, D.Q.; MIDSON, S.P. Microstructural evolution and thixoformability of semi-solid aluminum 319s alloy during re-melting. **Journal of Alloys and Compounds**, Vol. 649, p.204-210, 2015. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.07.121

HUNT, J.D.; JACKSON, K.A. Nucleation of solid in an undercooled liquid by cavitation. **Journal of Applied Physics**, Vol. 37(1), p.254-257, 1966. DOI: 10.1063/1.1707821

IRIZALP, S.G.; SAKLAKOGLU, N. Effect of Fe-rich intermetallics on the microstructure and mechanical properties of thixoformed A380 aluminum alloy. **Engineering Science and Technology, an International Journal**, Vol. 17(2), p.58-62, 2014. DOI: 10.1016/j.jestch.2014.03.006

ISO - INTERNATIONAL STANDARD. **Standard ISO 3522:2007**, Aluminium and aluminium alloys - Castings - Chemical composition and mechanical properties, Geneva, Switzerland, 2007. 22p.

JL, S.; YANG, W.; GAO, F.; WATSON, D.; FAN, Z. Effect of iron on the microstructure and mechanical property of Al–Mg–Si–Mn and Al–Mg–Si diecast alloys. **Materials Science and Engineering: A**, Vol. 564, p.130-139, 2013. DOI: 10.1016/j.msea.2012.11.095

JIANG, J.; WANG, Y.; ATKINSON, H.V. Microstructural coarsening of 7005 aluminum alloy semisolid billets with high solid fraction. **Materials Characterization**, Vol. 90, p.52-61, 2014. DOI: 10.1016/j.matchar.2014.01.017

JIN, C.K.; JANG, C.H.; KANG, C.G. Effect of the process parameters on the formability, microstructure, and mechanical properties of thin plates fabricated by rheology forging process with electromagnetic stirring method. **Metallurgical and Materials Transactions B**, Vol. 45(1), p.193–211, 2014. DOI: 10.1007/s11663-013-0020-9

JIS - JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD / JAPANESE STANDARDS ASSOCIATION. **Standard JIS H 5202:2010**, Aluminium alloy castings (Foreign Standard), 2010. 32p.

JOLY, P.A.; MEHRABIAN, R. The rheology of a partially solid alloy. **Journal of Materials Science**, Vol. 11(8), p.1393-1418, 1976. DOI: 10.1007/BF00540873

KADOI, K.; FUJINAGA, A.; YAMAMOTO, M.; SHINOZAKI, K. The effect of welding conditions on solidification cracking susceptibility of type 310S stainless steel during laser welding using an in-situ observation technique. **Weld World**, Vol. 57, p.383–390, 2013. DOI: 10.1007/s40194-013-0023-9

KAHLWEIT, M. On the ageing of dendrites. **Scripta Metallurgica**, Vol. 2(5), p.251-254, 1968. DOI: 10.1016/0036-9748(68)90115-4

KANG, C.G.; CHOI, J.S.; KIM, K.H. The effect of strain rate on macroscopic behavior in the compression forming of semi-solid aluminum alloy. **Journal of Materials Processing Technology**, Vol. 88, p.159–168, 1999. DOI: 10.1016/S0924-0136(98)00383-5

KATTAMIS, T.Z.; COUGHLIN, J.C.; FLEMINGS, M.C. Influence of coarsening on dendritic arm spacing of Al-Cu alloys. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, Vol. 239, p.1504-1511, 1967.

KHALIFA, W.; EL-HADAD, S.; TSUNEKAWA, Y. Microstructure characteristics and tensile property of ultrasonic treated-thixocast A356 alloy. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, Vol. 25(10), p.3173-3180, 2015. DOI: 10.1016/S1003-6326(15)63949-8

KILICLI, V.; AKAR, N.; ERDOGAN, M.; KOCATEPE, K. Tensile fracture behavior of AA7075 alloy produced by thixocasting. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, Vol. 26(5), p.1222-1231, 2016. DOI: 10.1016/S1003-6326(16)64223-1

KIM, H.-S.; STONE, I.C.; CANTOR, B. Microstructural evolution in semi-solid AA7034, **Journal of Materials Science**, 43(4), p.1292–1304, 2008. DOI: 10.1007/s10853-007-2151-3

KIRKWOOD, D.H. Semisolid metal processing. **International Materials Reviews**, Vol. 39(5), p.173-189, 1994. DOI: 10.1179/imr.1994.39.5.173

KIRKWOOD, D.H.; SUÉRY, M.; KAPRANOS, P.; ATKINSON, H.V.; YOUNG, K.P. Semi-solid processing of alloys. **Springer Series in Materials Science**, Vol. 124, p.1-172, 2010. DOI: 10.1007/978-3-642-00706-4

KRAUTKRÄMER, J.; KRAUTKRÄMER, H. **Ultrasonic Testing of Materials**. 4^a Edition. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1990. 677p. ISBN 978-3-662-10680-8. DOI: 10.1007/978-3-662-10680-8

KUBO, K.; PEHLKE, R.D. Mathematical modeling of porosity formation in solidification. **Metallurgical Transactions B**, Vol. 16(2), p.359–366, 1985. DOI: 10.1007/BF02679728

LASHKARI, O.; GHOMASHCHI, R. The implication of rheology in semi-solid metal processes: An overview. **Journal of Materials Processing Technology**, Vol. 182(1–3), p.229–240, 2007. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2006.08.003

LAXMANAN, V.; FLEMINGS, M.C. Deformation of semi-solid Sn-15 Pct Pb Alloy. **Metallurgical Transactions A**, Vol. 11(12), p.1927-1937, 1980. DOI: 10.1007/BF02655112

LIMODIN; N.; SALVO, L.; SUERY, M.; DIMICHIEL, M. In situ investigation by X-ray tomography of the overall and local microstructural changes occurring during partial remelting of an Al–15.8 wt.% Cu alloy. **Acta Materialia**, Vol. 55(9), p.3177–3191, 2007. DOI: 10.1016/j.actamat.2007.01.027

LIU, D., ATKINSON, H.V.; JONES, H. Thermodynamic prediction thixoformability in alloys based on the Al–Si–Cu and Al–Si–Cu–Mg systems. **Acta Materialia**, Vol. 53(14), pp.3807-3819, 2005. DOI: 10.1016/j.actamat.2005.04.028

LOUÉ, W.R.; SUÉRY, M. Microstructural evolution during partial remelting of Al-Si7Mg alloys. **Materials Science and Engineering: A**, Vol. 203(1-2), p.1-13, 1995. DOI: 10.1016/0921-5093(95)09861-5

MARSH, S.P.; GLICKSMAN, M.E. Ostwald ripening in non-spherical morphologies. **Materials Science and Engineering A**, Vol. 238(1), p.140-147, 1997. DOI: 10.1016/S0921-5093(97)00440-1

MATWEB. Material Property Data. Disponível em <www.matweb.com>. Acesso em: 02 de Abril de 2018.

MCCARTNEY, D.G. Grain refining of aluminium and its alloys using inoculants. **International Materials Reviews**, Vol. 34(1), p.247-260, 1989. DOI: 10.1179/imr.1989.34.1.247

MILLER, W.S.; ZHUANG, L.; BOTTEMA, J.; WITTEBROOD, A.J.; DE SMET, P.; HASZLER, A.; VIEREGGE, A. Recent development in aluminium alloys for the automotive industry. **Materials Science and Engineering: A**, Vol. 280(1), p.37-49, 2000. DOI: 10.1016/S0921-5093(99)00653-X

MOHAMED, A.M.A.; SAMUEL, A.M.; SAMUEL, F.H.; DOTY, H.W. Influence of additives on the microstructure and tensile properties of near-eutectic Al-10.8%Si cast alloy. **Materials and Design**, Vol. 30(10), p.3943-3957, 2009. DOI: 10.1016/j.matdes.2009.05.042

NADCA. **Product Specification Standards for Die Castings Produced by Semi-Solid and Squeeze Casting Process**, 4th ed.; NADCA (North American Die Casting Association) Standards, Publication No. 403: Wheeling, IL, USA, 2006. 218p.

NIROUMAND, B.; XIA, K. 3D study of the structure of primary crystals in a rheocast Al – Cu alloy. **Materials Science and Engineering: A**, Vol. 283(1-2), p.70-75, 2000. DOI: doi.org/10.1016/S0921-5093(00)00619-5

O'REILLY, K.A.Q.; CANTOR, B. Solidification behaviour of Al particles embedded in a Zr Aluminide matrix. **Acta Metallurgica et Materialia**, Vol. 43 (2), p.405-417, 1995. DOI: 10.1016/0956-7151(94)00271-I

PAES, M.; ZOQUI, E.J. Semi-solid behavior of new Al–Si–Mg alloys for thixoforming. **Materials Science and Engineering A**, Vol. 406(1–2), p.63–73, 2005. DOI: 10.1016/j.msea.2005.07.018

PETCH, N.J. The cleavage strength of polycrystals. **The Journal of the Iron and Steel Institute**, Vol. 173(5), p.25–28, 1953.

PRONI, C.T.W.; ROBERT, M.H.; ZOQUI, E.J. Effect of casting procedures in the structure and flow behaviour of semisolid A356 alloy. **Archives of Materials Science and Engineering**, Vol. 73(2), p.82-93, 2015. DOI:

PRONI, C.T.W.; ZOQUI, E.J. The effect of heating rate on the microstructural breakdown required for thixoformability. **International Journal of Materials Research**, Vol. 108(3), pp.228-236, 2017. DOI: 10.3139/146.111472

PUGA, H.; COSTA, S.; BARBOSA, J.; RIBEIRO, S.; PROKIC, M. Influence of ultrasonic melt treatment on microstructure and mechanical properties of AlSi9Cu3 alloy. **Journal of Materials Processing Technology**, Vol. 211(11), p.1729–1735, 2011. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2011.05.012

SCHUBERT, E.; KLASSEN, M.; ZERNER, I.; WALZ, C.; SEPOLD, G. Light-weight structures produced by laser beam joining for future applications in automobile and aerospace industry. **Journal of Materials Processing Technology**, Vol. 115(1), p.2-8, 2001. DOI: 10.1016/S0924-0136(01)00756-7

SCHUMACHER, P.; GREER, A.L.; WORTH, J.; EVANS, P.V.; KEARNS, M.A.; FISHER, P.; GREEN, A.H. New studies of nucleation mechanisms in aluminium alloys: implications for grain refinement practice. **Materials Science and Technology**, Vol. 14(5), p.394-404, 1998. DOI: 10.1179/mst.1998.14.5.394

SHUSEN, W.; LONGFEI, L.; QIANQIAN, M.; YOUWU, M.; PING, A. Degassing effect of ultrasonic vibration in molten melt and semi-solid slurry of Al-Si alloys. **China Foundry**, Vol. 9(3), p.201-206, 2012.

SIGWORTH, G.K.; KUHN, T.A. Grain refinement of aluminum casting alloys. **International Journal of Metalcasting**, Vol. 1(1), p.31-40, 2007. DOI: 10.1007/BF03355416

SIGWORTH, G.K.; WANG, C. Mechanisms of porosity formation during solidification: A theoretical analysis. **Metallurgical Transactions B**, Vol. 24(2), p.349–364, 1993. DOI: 10.1007/BF02659138

SMITH, W.F.; HASHEMI, J. **Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais**. 5ª Edição. Porto Alegre: McGraw Hill, 2012. 734p. ISBN 8580551153, 9788580551150

SONITRON - Ultra Sônica Ltda. Manual de Instrução

SPENCER, D.B.; MEHRABIAN, R.; FLEMINGS, M.C. Rheological behaviour of Sn-15 Pct Pb in the crystallization range. **Metallurgical and Materials Transactions B**, Vol. 3(7), p.1925–1932, 1972. DOI: 10.1007/BF02642580

SRIVASTAVA, N.; CHAUDHARI, G.P.; QIAN, M. Grain refinement of binary Al-Si, Al-Cu and Al-Ni alloys by ultrasonication. **Journal of Materials Processing Technology**, Vol. 249, p.367-378, 2017. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2017.06.024

TORRES, Luis Vanderlei. **Tixoconformação de Novas Ligas Al-Si-Cu**. 2013. 201p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

WHITE, F. M. **Mecânica dos Fluidos**. 4ª Edição. Rio de Janeiro: McGraw Hill, 2002. 570p. ISBN 978-85-868-0424-3.

YOUNG, K. Semi-solid metal forming alloy and composites. In: **Proceedings of The Minerals, Metals and Materials Society Symposium on Nature and Properties of Semi-Solid Materials**, San Diego, USA, 1992. p.245-266.

ZHANG, L.; ESKIN, D.G.; KATGERMAN, L. Influence of ultrasonic melt treatment on the formation of primary intermetallics and related grain refinement in aluminum alloys. **Journal of Materials Science**, Vol. 46(15), p.5252–5259, 2011. DOI: 10.1007/s10853-011-5463-2

ZHANG, Liang. **Ultrasonic Processing of Aluminum Alloys**. 2013. 157p. Tese (Doutorado) - Department of Materials Science and Engineering, at Delft University of Technology, Netherlands.

ZHANG, W.; ZHAO, Y.; ZHANG, D.; LUO, Z.; YANG, C.; LI, Y. Effect of Si addition and applied pressure on microstructure and tensile properties of as-cast Al–5.0Cu–0.6Mn–1.2Fe alloys. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, Vol. 28(6), p.1061-1072, 2018. DOI: 10.1016/S1003-6326(18)64765-X

ZOQUI, Eugênio José. **Obtenção e Caracterização Mecânico Metalúrgica da Liga Al-4,5wt%Cu no Estado Reofundido**. 1995. 248p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

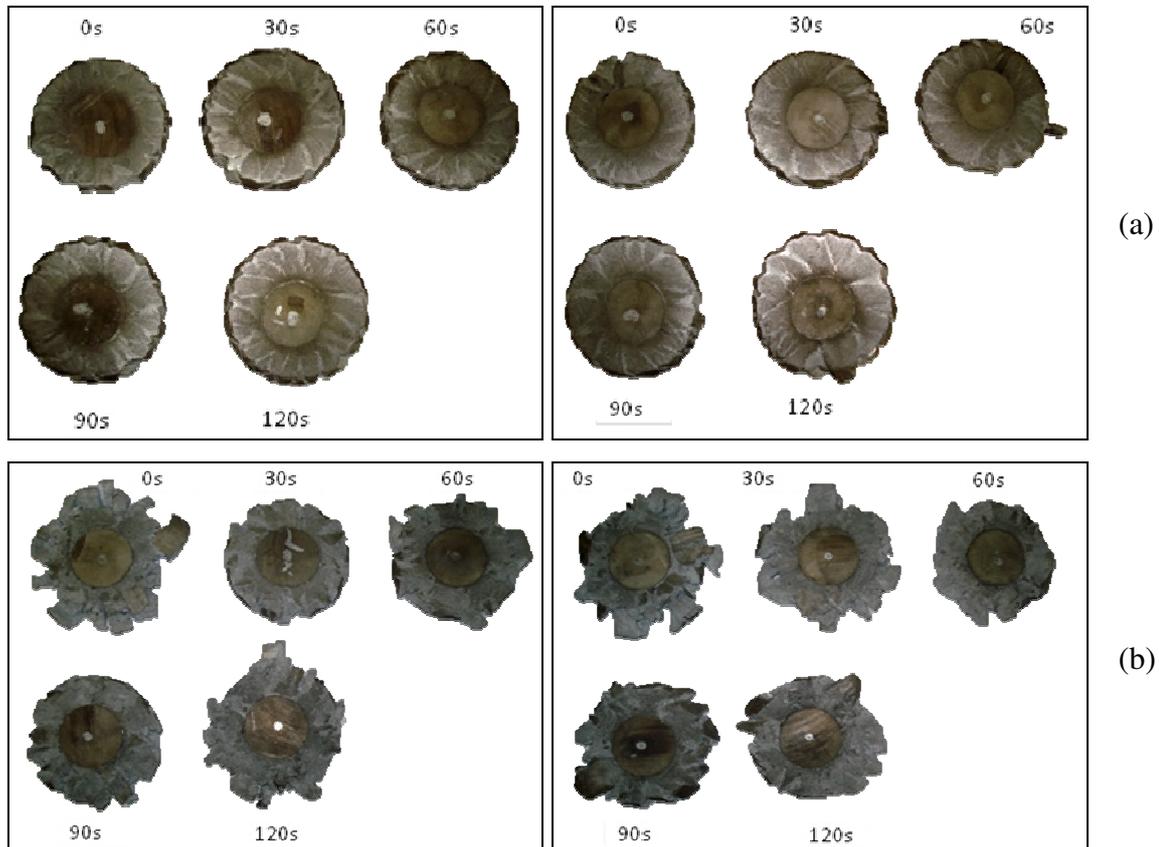
ZOQUI, E.J.; ROBERT, M.H. Contribution to the study of mechanisms involved in the formation of rheocast structure. **Journal of Materials Processing Technology**, Vol. 109(1-2), p.215-219, 2001. DOI: 10.1016/S0924-0136(00)00798-6

ZOQUI, E. J.; GRACCIOLLI, J.I.; LOURENÇATO, L.A. Thixo-formability of the AA6063 Alloy: Conventional production processes versus electromagnetic stirring. **Journal of Materials Processing Technology**, Vol. 198(1-3), p.155-161, 2008. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2007.06.089

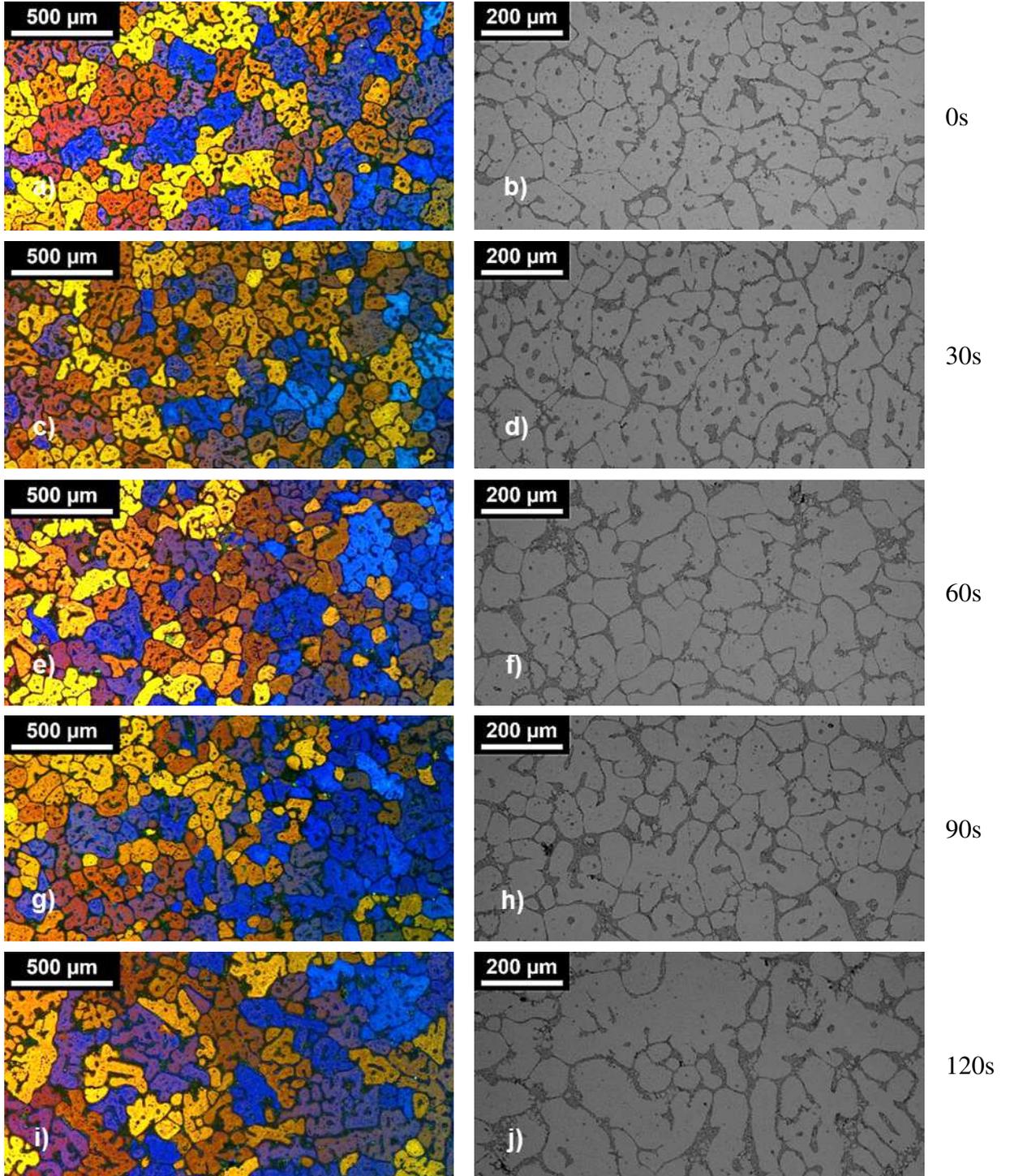
ZOQUI, E.J. Alloys for semisolid processing. In: J. McGeough (Ed.). **Comprehensive Materials Processing**, Vol. 5, Elsevier Ltd, 2014. p.163–190. DOI: 10.1016/B978-0-08-096532-1.00520-3

ZOQUI, E.J.; BENATI, D.M.; PRONI, C.T.W.; TORRES, L.V. Thermodynamic evaluation of the thixoformability of Al–Si alloys. **CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, Vol. 52, p.98-109, 2016. DOI: 10.1016/j.calphad.2015.12.006

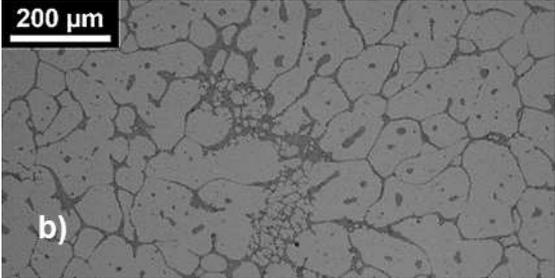
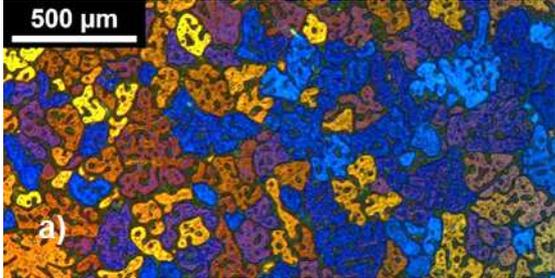
ANEXO A – Amostras após os testes de viscosidade na taxa de aquecimento de 100 °C/min: temperaturas de (a) 595 °C e (b) 575 °C (DE PAULA, 2014).



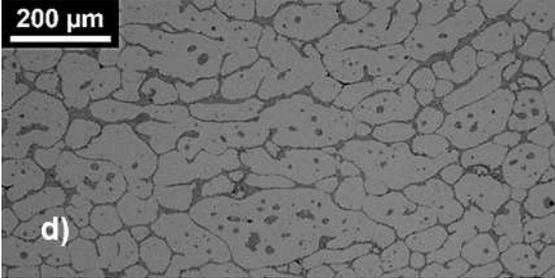
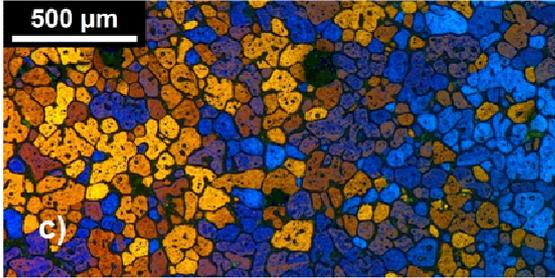
ANEXO B – Metalografia após o reaquecimento da liga 355 na condição refinada via UST (após 10 s com sonotrodo de Ti).



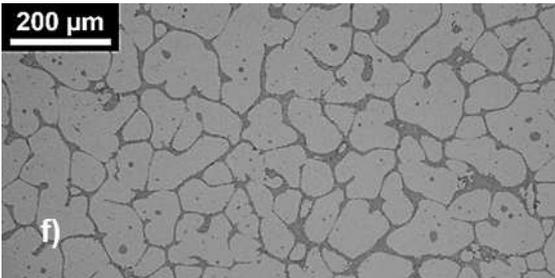
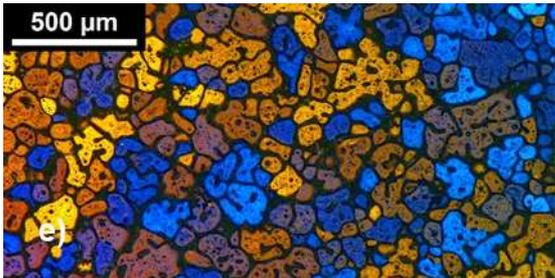
ANEXO C – Metalografia após o reaquecimento da liga 355 na condição refinada via UST (após 10 s com sonotrodo de aço).



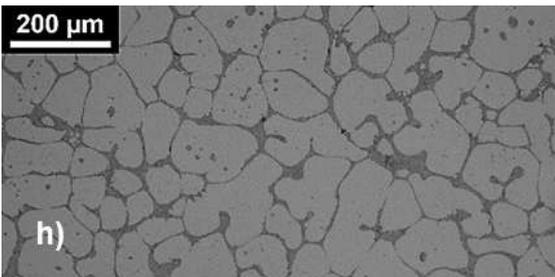
0s



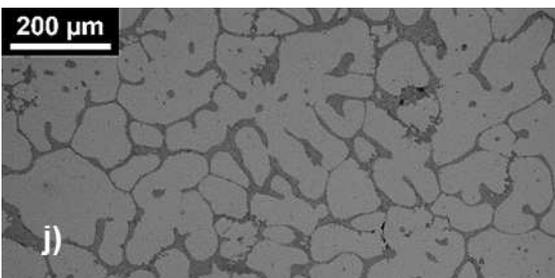
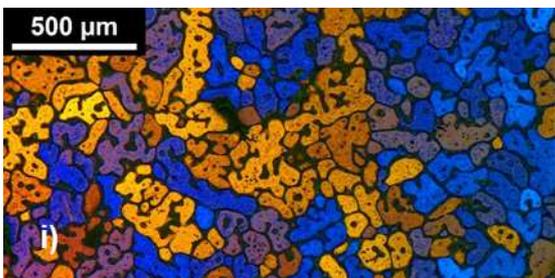
30s



60s

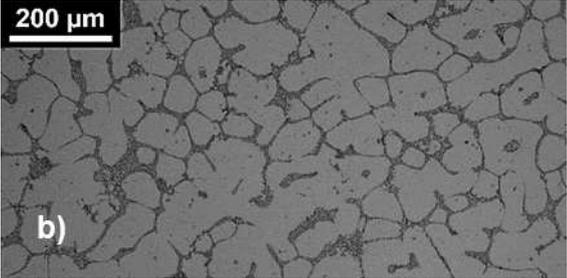
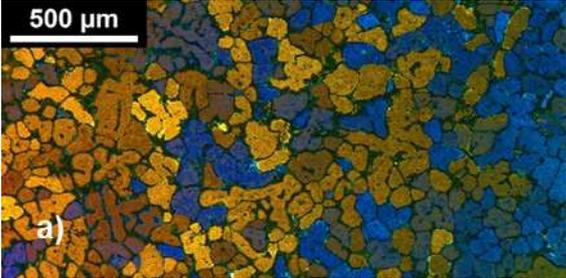


90s

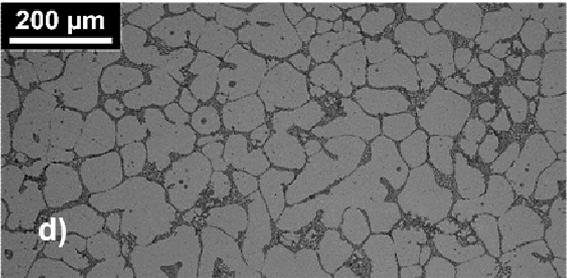
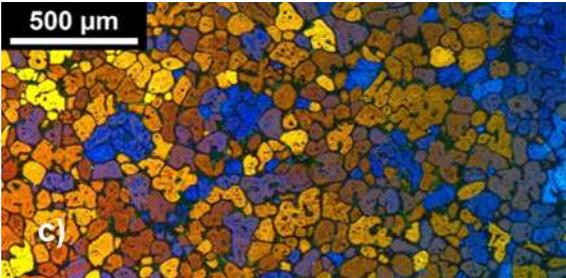


120s

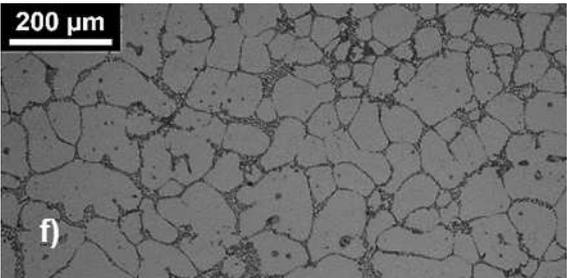
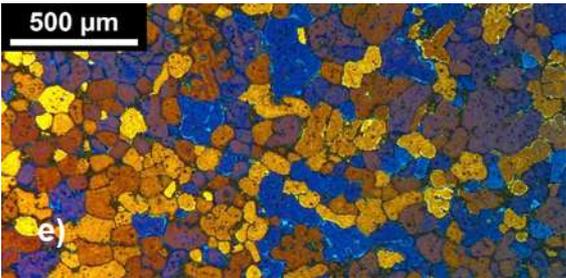
ANEXO D – Metalografia após o reaquecimento da liga 355 na condição refinada via UST (após 20 s com sonotrodo de Ti).



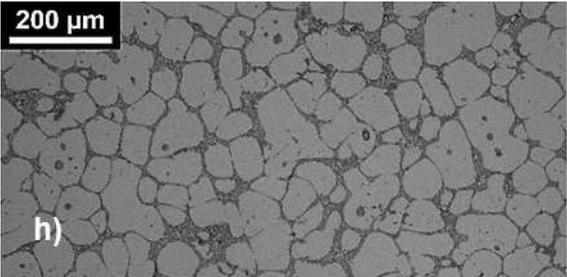
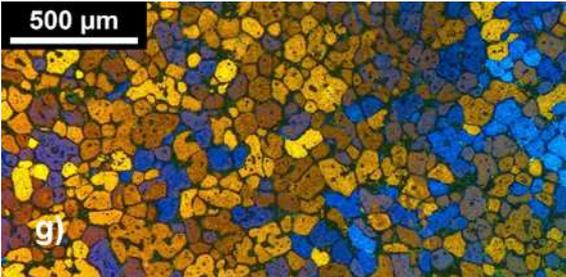
0s



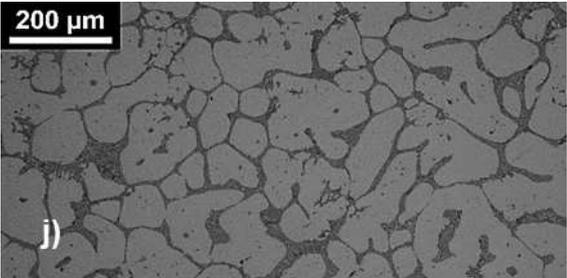
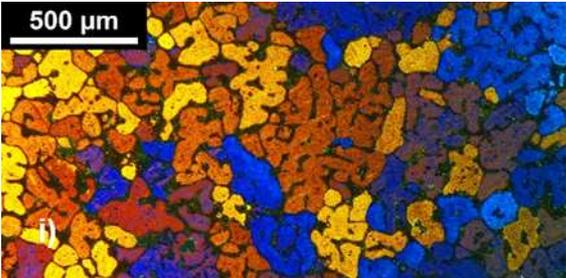
30s



60s

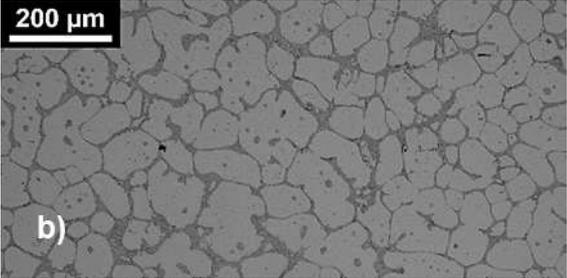


90s

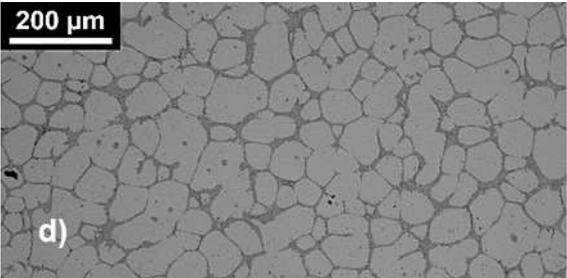
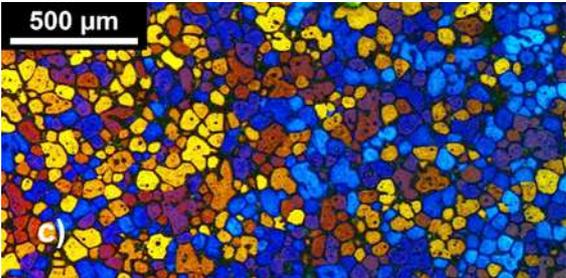


120s

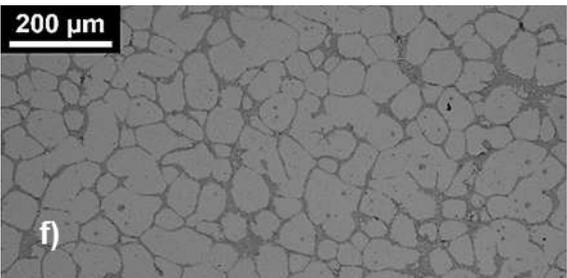
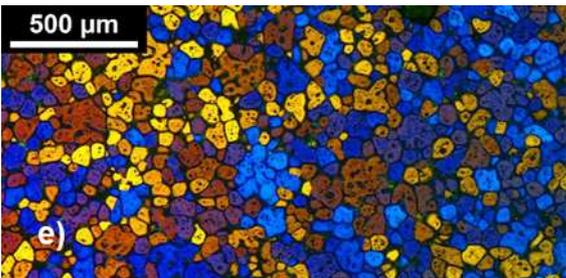
ANEXO E – Metalografia após o reaquecimento da liga 355 na condição refinada via UST (após 20 s com sonotrodo de aço).



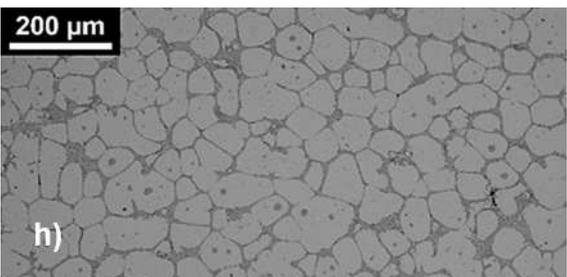
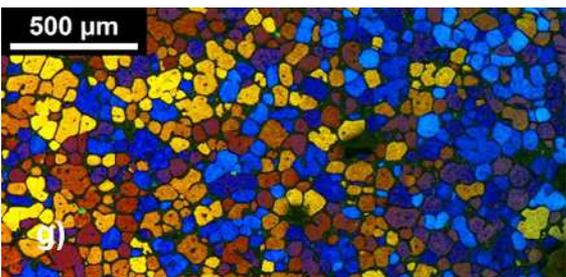
0s



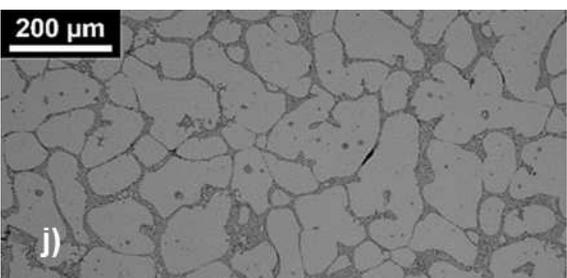
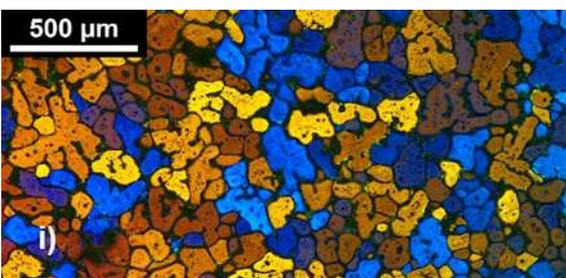
30s



60s

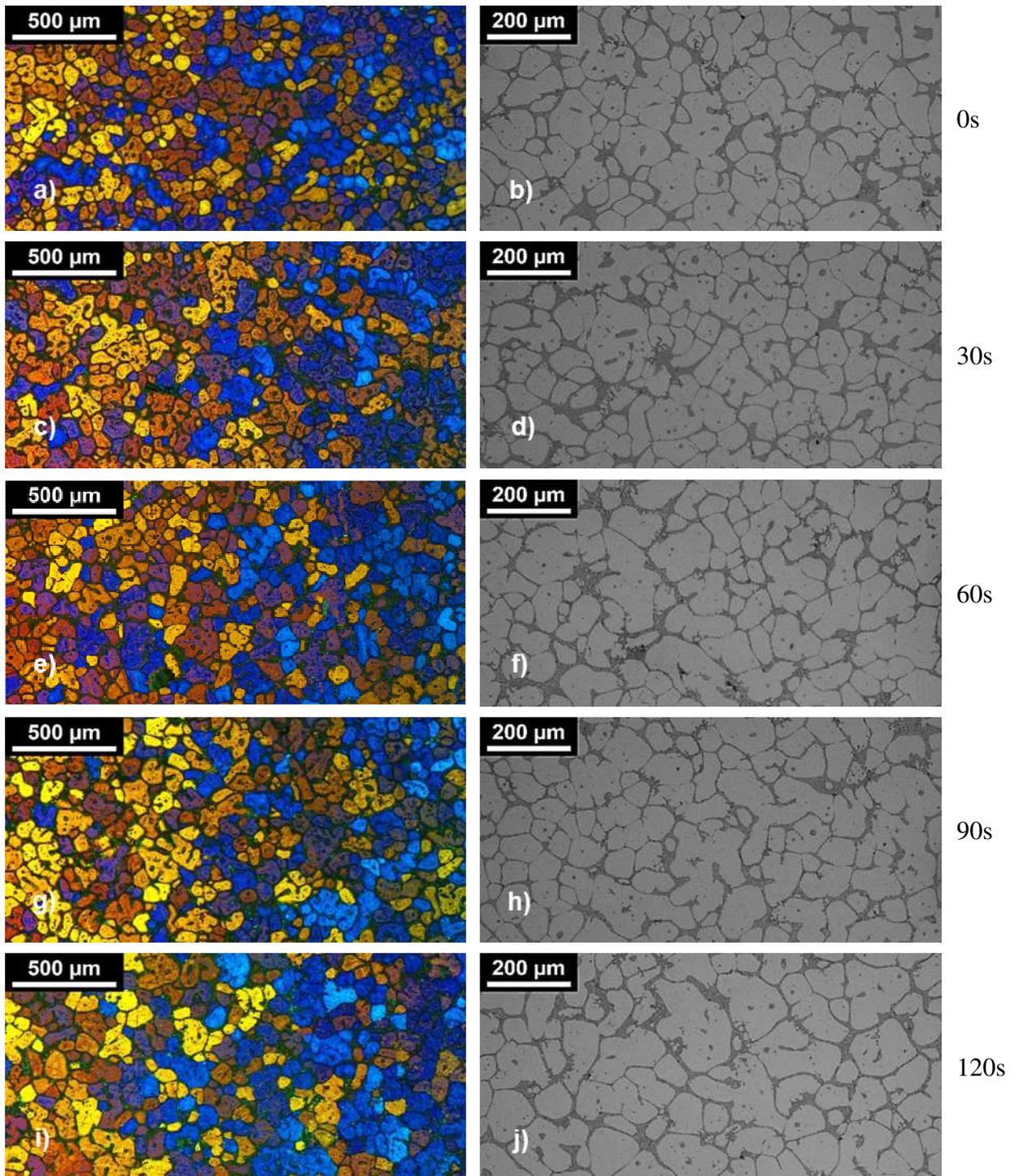


90s

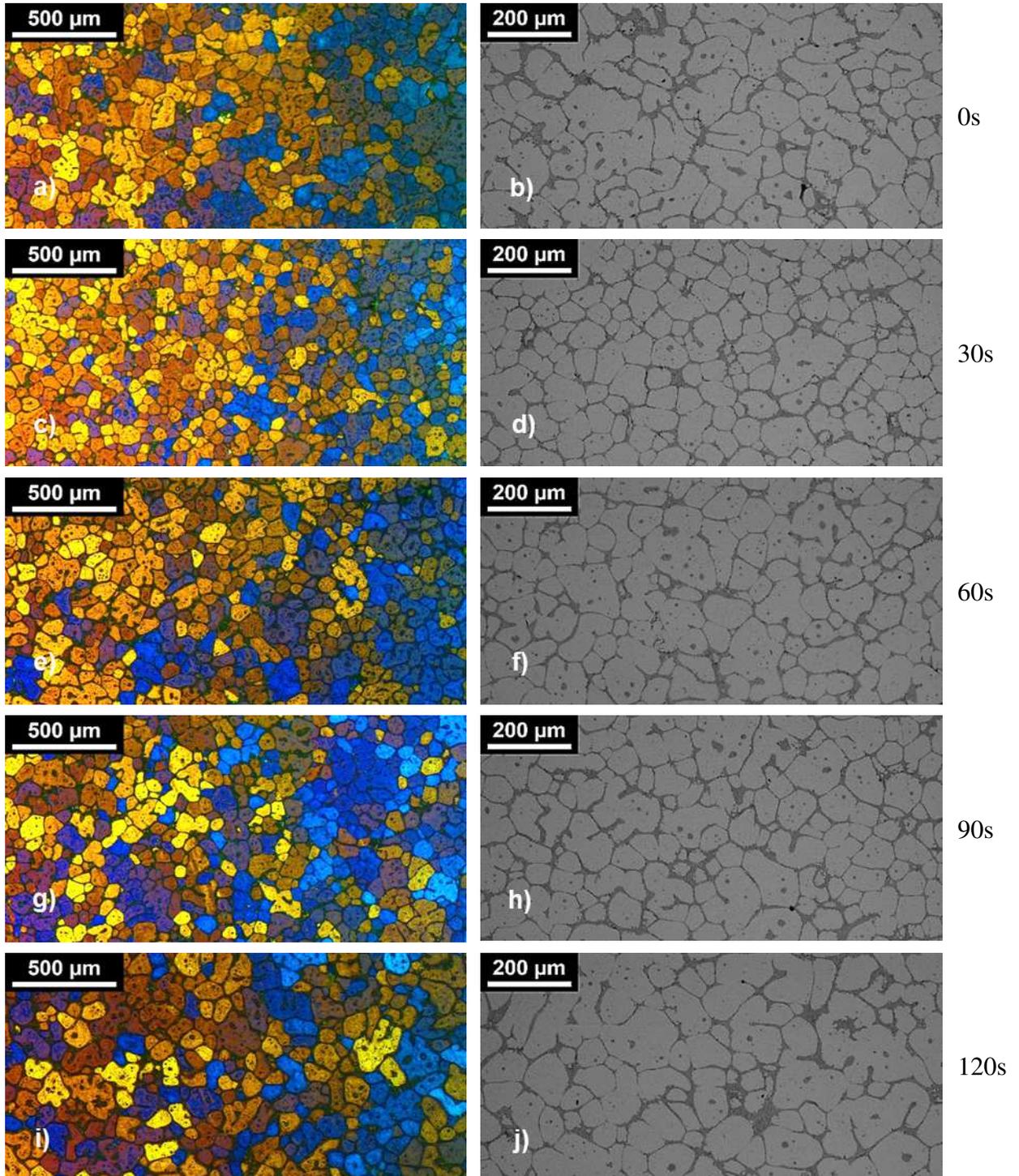


120s

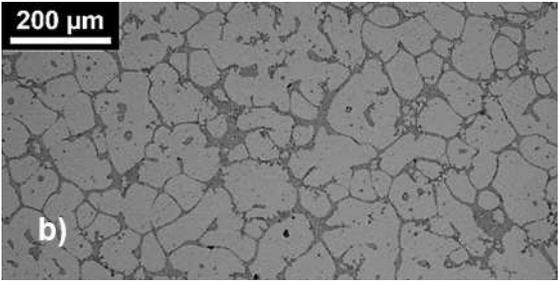
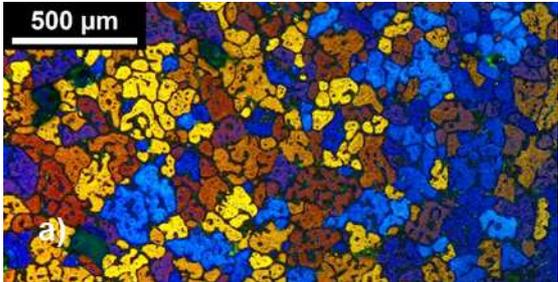
ANEXO F – Metalografia após o reaquecimento da liga 355 na condição refinada via UST (após 30 s com sonotrodo de Ti).



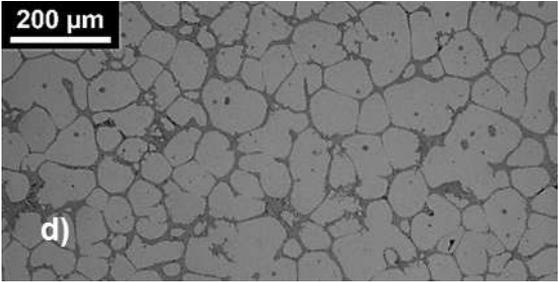
ANEXO G – Metalografia após o reaquecimento da liga 355 na condição refinada via UST (após 60 s com sonotrodo de Ti).



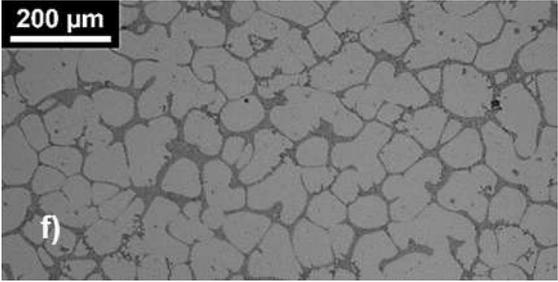
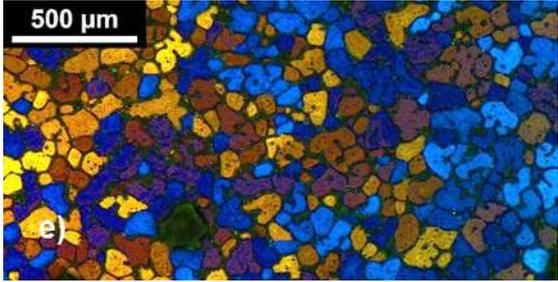
ANEXO H – Metalografia após o reaquecimento da liga 355 na condição refinada via UST (após 60 s com sonotrodo de aço).



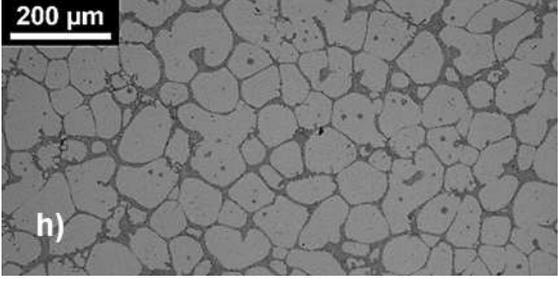
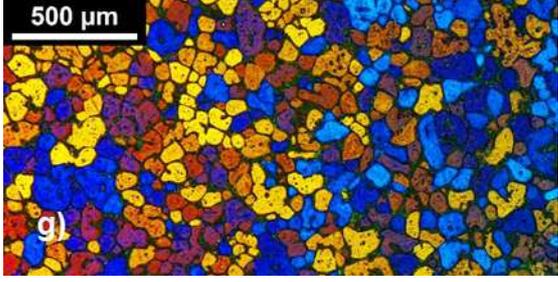
0s



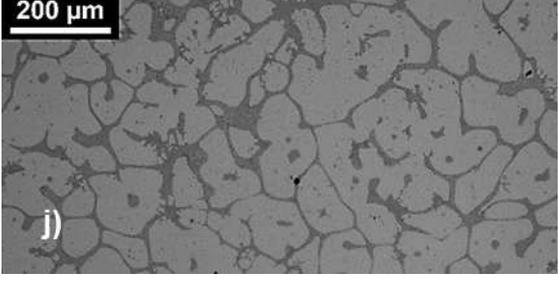
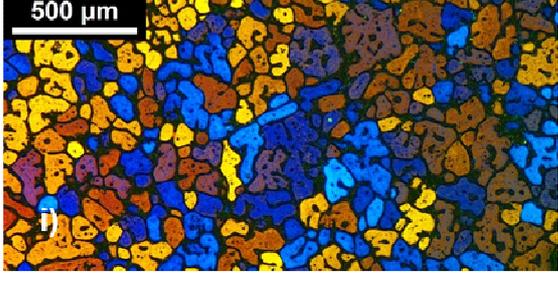
30s



60s

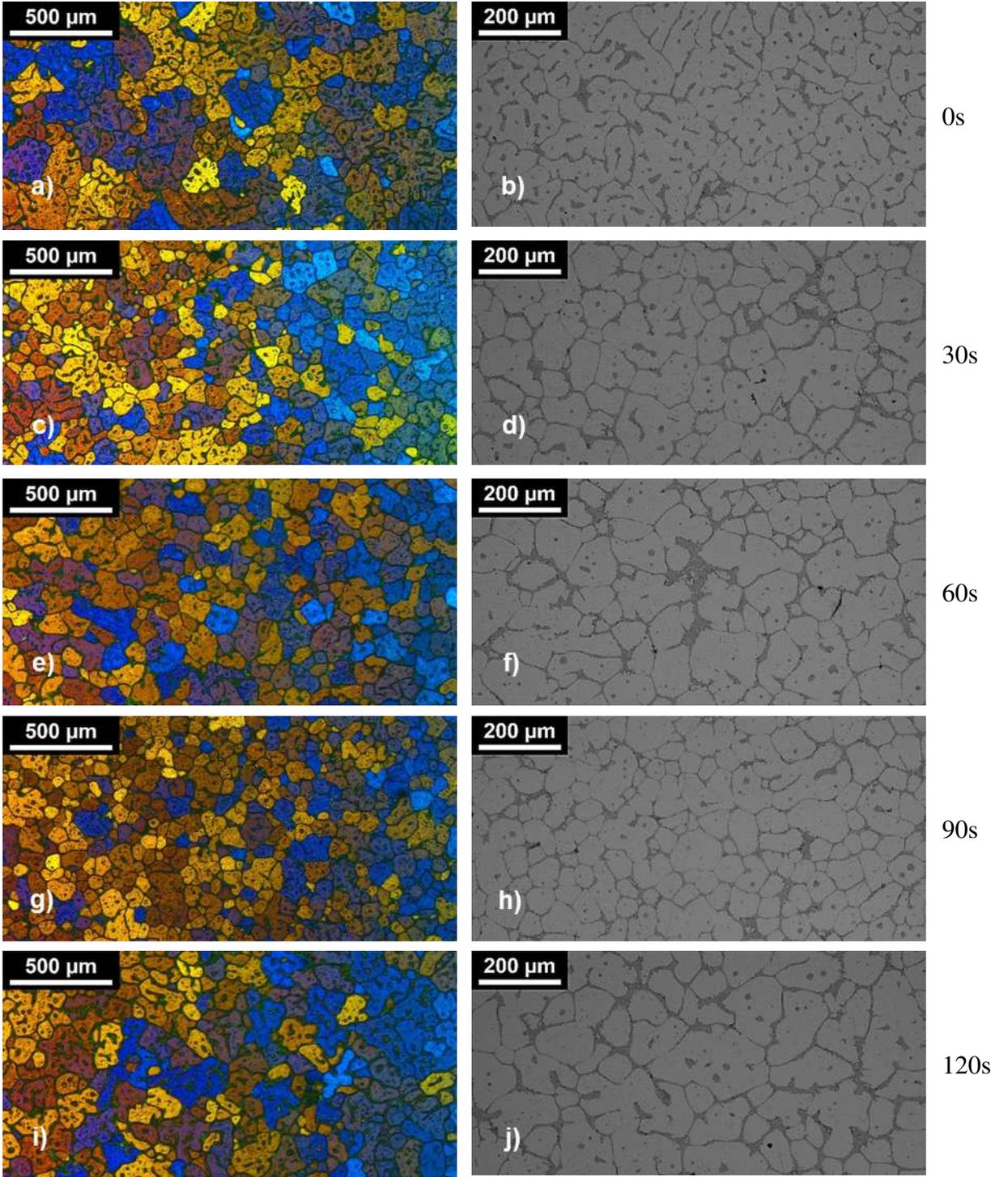


90s

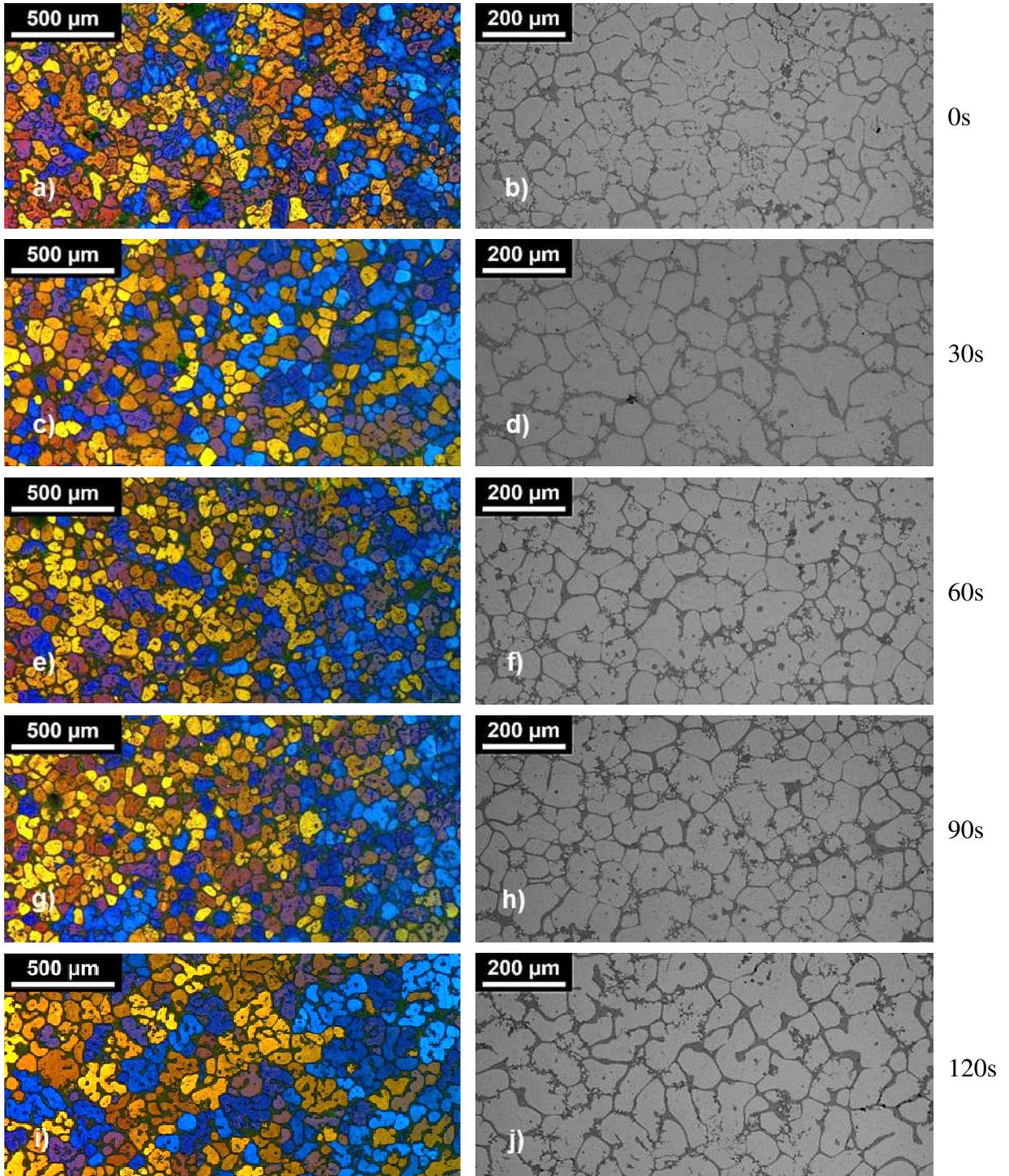


120s

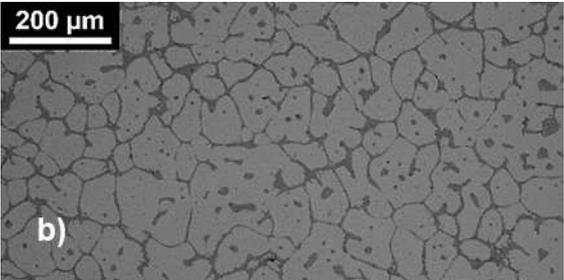
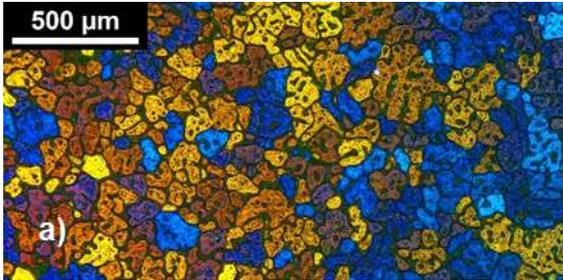
ANEXO I – Metalografia após o reaquecimento da liga 355 na condição refinada via UST (após 90 s com sonotrodo de Ti).



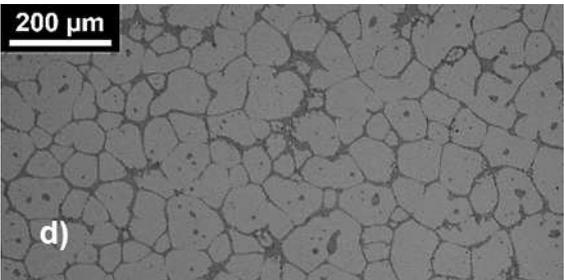
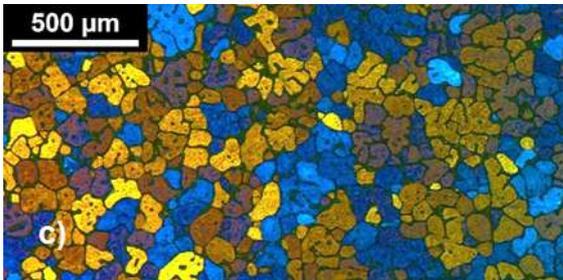
ANEXO J – Metalografia após o reaquecimento da liga 355 na condição refinada via UST (após 90 s com sonotrodo de aço).



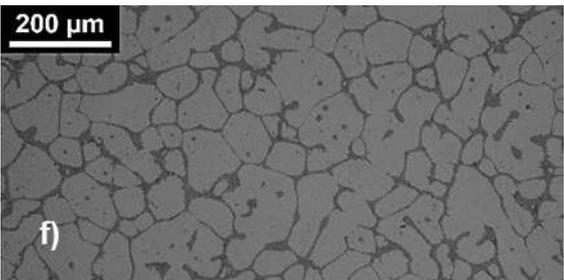
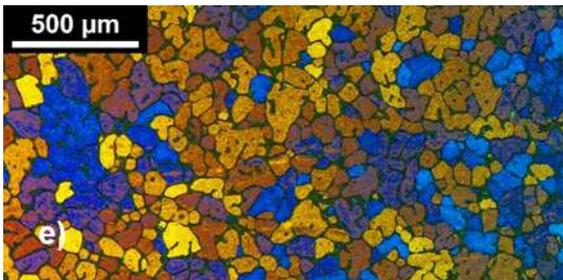
ANEXO K – Metalografia após o reaquecimento da liga 355 na condição refinada via UST (após 120 s com sonotrodo de Ti).



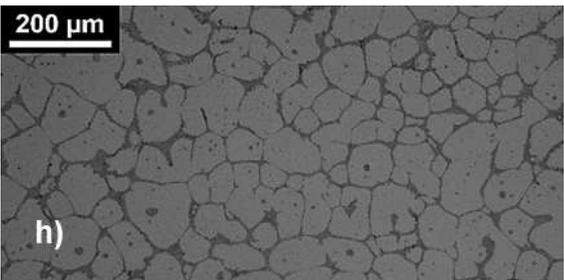
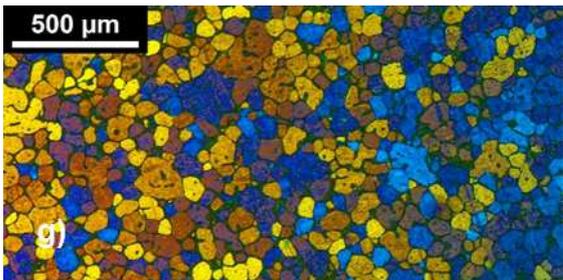
0s



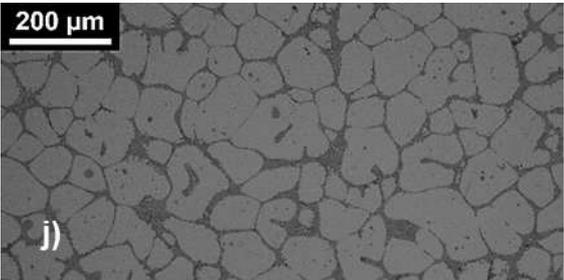
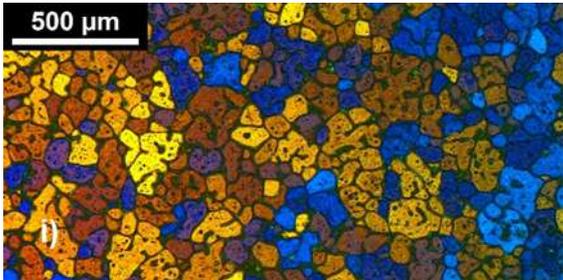
30s



60s

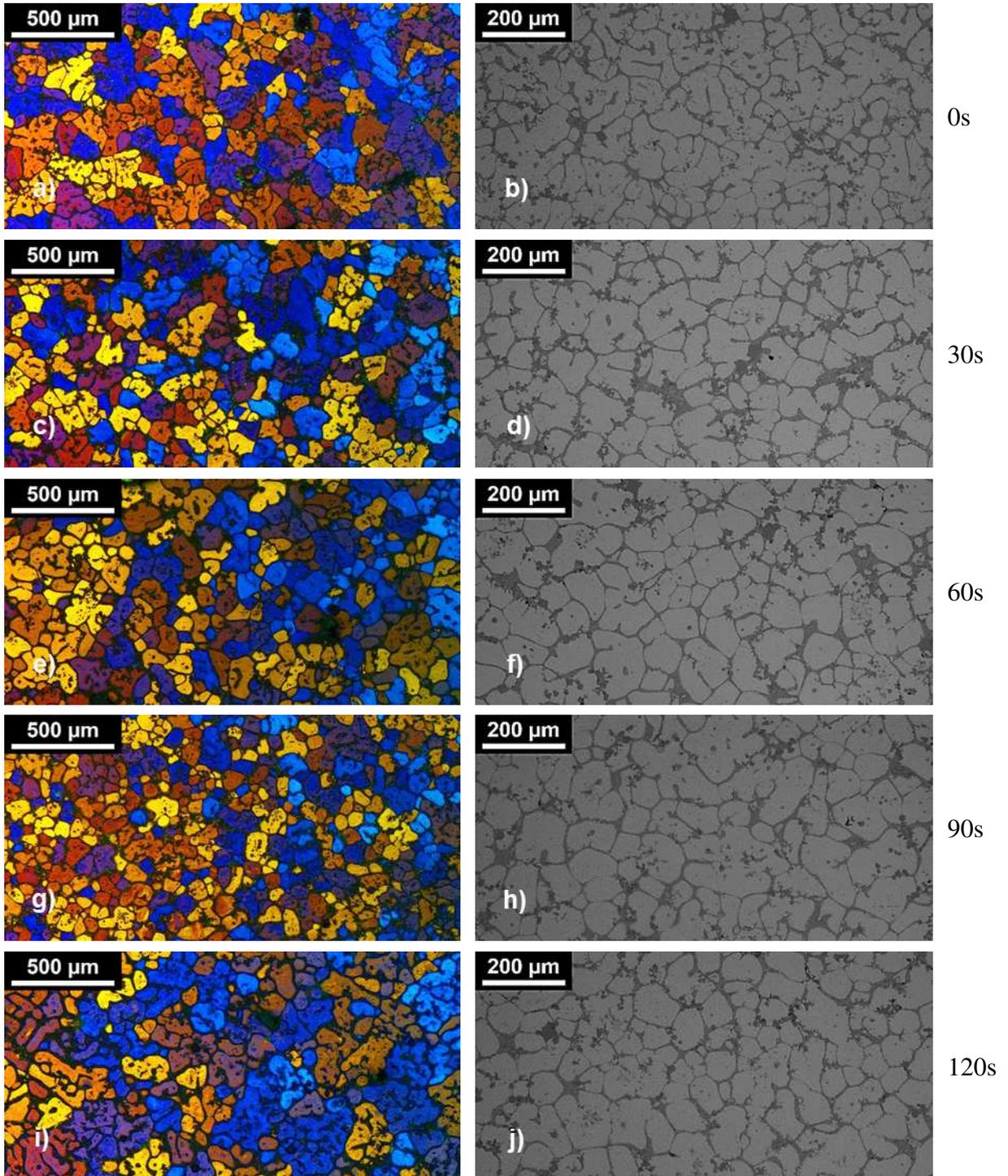


90s



120s

ANEXO L – Metalografia após o reaquecimento da liga 355 na condição refinada via UST (após 120 s com sonotrodo de aço).



ANEXO M – Artigos publicados pelo autor.

DE PAULA, L.C.; BROLLO, G.L.; PRONI, C.T.W.; ZOQUI, E.J. Thixoformability analysis of 355 aluminum alloy. **Metallogr. Microstruct. Anal.**, 7:1, p.48-56, 2018. DOI: 10.1007/s13632-017-0411-4

DE PAULA, L.C.; TOKITA, S.; KADOI, K.; INOUE, H. ZOQUI, E.J. Analysis of the 355 aluminium alloy microstructure for application in thixoforming. **Solid State Phenomena**, Vol. 285, p.277-282, 2019. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.285.277

BROLLO, G.L.; PRONI, C.T.W.; DE PAULA, L.C.; ZOQUI, E.J. An alternative method to identify critical temperatures for semisolid materials process applications using differentiation. **Thermochemica Acta**, Vol. 651, p.22–33, 2017. DOI: 10.1016/j.tca.2017.02.010

BROLLO, G.L.; PAULA, L.C.; PRONI, C.T.W.; ZOQUI, E.J. Analysis of the thermodynamic behavior of A355 and B319 alloys using the differentiation method. **Thermochemica Acta**, 659, p.121-135, 2018. DOI: 10.1016/j.tca.2017.11.011

HAGHAYEGHI, R.; DE PAULA, L.C.; ZOQUI, E.J. Comparison of Si refinement efficiency of electromagnetic stirring and Ultrasonic Treatment for a hypereutectic Al-Si alloy. **Journal of Materials Engineering and Performance**, Vol. 26(4), p.1900–1907, 2017. DOI: 10.1007/s11665-017-2602-1

HAGHAYEGHI, R.; DE PAULA, L.C.; ZOQUI, E.J. An investigation on Si refinement mechanism of hypereutectic Al-Si via applying ultrasonic vibrations. **TMS: Light Metals 2018**, p.1075–1079. DOI: 10.1007/978-3-319-72284-9_140