

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

proposição de um novo processo para a  
obtenção de pastas metálicas reofundidas

Maria Helena Robert

*autor*

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia Mecânica-UNICAMP, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Profº Livre Docente na Área de Processos Metalúrgicos de Fabricação.

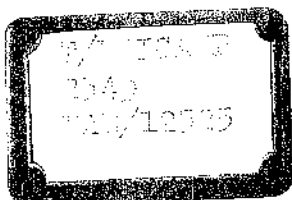
*LD*

- CAMPINAS -

1989

*data*

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL



## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer em primeiro lugar ao Dr. David Kirkwood o auxílio na elaboração do projeto deste trabalho, bem como nas proveitosas discussões que muito me auxiliaram no entendimento de fenômenos com os quais me deparei no desenvolvimento do trabalho.

Agradeço aos técnicos, de modo geral, do Departamento de Metalurgia da Universidade de Sheffield e em particular ao Sr. Dave Manwell pelo auxílio prestado.

Agradeço ao Aristides Magri a confecção dos desenhos e à Srta Cristina os serviços de datilografia.

Finalmente, mas não por último, agradeço aos amigos Paulo Brida, Chagath Mawella, Irma Estrada e Sue Downmann, que tornaram mais suportáveis os dias frios e cinzentos de Sheffield.

## RESUMO

Este trabalho tem como objetivo principal propor e viabilizar um novo processo para a obtenção de pastas metálicas reofundidas, que elimine inconvenientes e limitações de processos convencionais de reofundição, os quais requerem severa agitação do líquido em solidificação.

O novo processo baseia-se no tratamento térmico a temperaturas superiores a solidus, de estruturas dendríticas previamente deformadas a frio. É analisada a influência dos parâmetros grau de deformação, temperatura e tempo de tratamento nas características estruturais da pasta obtida. São analisados também os mecanismos envolvidos na evolução da estrutura dendrítica para globular.

Os resultados obtidos mostram que para alto grau de deformação prévia, pastas com glóbulos esféricos de pequenas e homogêneas dimensões, sem líquido retido em seu interior, são obtidas. O seu mecanismo de formação envolve recristalização e separação de grãos recristalizados por molhamento de seus contornos. Para o caso de reduzida deformação, a fase globular da pasta obtida apresenta morfologia mais irregular, de maiores dimensões e contendo, muitas vezes, líquido retido em seu interior. Tal estrutura é obtida através de mecanismos de engrossamento dendrítico.

Observou-se também que o aumento do tempo de tratamento leva ao aumento do diâmetro de glóbulos por mecanismos de aglomeração.

## ABSTRACT

The main purpose of this work is to present a new process for producing rheocast metal slurries, without inconveniences and limitations of conventional known processes, which require severe stirring of the liquid metal during its solidification.

The new procedure is based on heat treatment above solidus temperature, of previously deformed dendritic structures. It is analysed the influence of deformation amount, time and treatment temperature in the structural characteristics of the obtained slurry. Also the mechanisms involved in the dendrite-to-spheroidal particles transition are discussed.

Results show that slurries with small, homogeneous spheroidal particles with no entrapped liquid, are obtained when high deformation amount is utilized. The formation of such structure involves recrystallization and separation of recrystallized grains by grain boundary wetting.

When small amount of deformation is used, the solid particles present nearly globular morphology, bigger dimensions and, in many cases, entrapped liquid. Such structures are obtained through mechanisms of dendritic coarsening.

It is also observed excessive particles growth, probably by agglomeration, during holding time.



## ÍNDICE

	pg
INTRODUÇÃO .....	1
OBJETIVOS .....	3
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO À REOFUNDIÇÃO .....	5
1. HISTÓRICO .....	5
2. A UTILIZAÇÃO COMERCIAL .....	12
CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTOS DA REOFUNDIÇÃO-ASPECTOS TECNOLÓGICOS. ....	14
1. CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA REOFUNDIDA .....	14
1.1. Aspecto Morfológico .....	14
1.2. Aspecto Composicional .....	15
2. PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE PASTAS REOFUNDIDAS .....	16
2.1. Processo Envolvendo Turbulência no Vazamento ....	17
2.2. Processos Envolvendo Agitação Mecânica .....	17
a. Equipamentos tipo Viscosímetros .....	17
b. Equipamentos com Rotores .....	19
c. Equipamentos com Propulsores .....	20
2.3. Processo Envolvendo Agitação Eletromagnética ....	21
3. PROPRIEDADES DA PASTA REOFUNDIDA .....	23
4. APLICAÇÕES DA REOFUNDIÇÃO .....	25
CAPÍTULO 3 - FUNDAMENTOS DA REOFUNDIÇÃO-ASPECTOS CIENTÍFICOS.. ....	38
1. MECANISMOS DE FORMAÇÃO DA ESTRUTURA REOFUNDIDA .....	38
2. MECANISMOS DE CRESCIMENTO DA ESTRUTURA REOFUNDIDA ....	44
2.1. Fenômenos de Engrossamento de Dendritas .....	45
2.2 Crescimento de Estruturas Globulares .....	51
CAPÍTULO 4 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	55
1. PREPARO DA LIGA UTILIZADA .....	55
2. PREPARO DE CORPOS DE PROVA PARA TRATAMENTO TÉRMICO ...	57

	pg
3. DEFORMAÇÃO .....	58
4. TRATAMENTOS TÉRMICOS .....	58
5. ANÁLISE METALOGRAFICA .....	59
 CAPÍTULO 5 - RESULTADOS OBTIDOS .....	 66
1. RESULTADOS QUALITATIVOS .....	67
1.1. Efeito do Tempo de Tratamento .....	70
1.2. Efeito da Temperatura de Tratamento .....	72
1.3. Efeito do Grau de Deformação Prévia .....	73
2. RESULTADOS QUANTITATIVOS .....	85
2.1. Variação do Diâmetro Médio de Glóbulos da Fase Sólida, com os Parâmetros de Tratamento .....	88
a. Efeito do Tempo de Tratamento .....	88
b. Efeito da Temperatura de Tratamento .....	89
c. Efeito do Grau de Deformação Prévia .....	90
2.2. Variação da Distribuição do Valor do Diâmetro Mé dio de Glóbulos da Fase Sólida, com os Parâmetros de Tratamento .....	91
a. Efeito do Tempo de Tratamento.....	92
b. Efeito da Temperatura de Tratamento .....	93
c. Efeito do Grau de Deformação Prévia .....	94
 CAPÍTULO 6 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....	 105
1. COMENTÁRIOS GERAIS .....	105
2. DISCUSSÃO DOS PROVÁVEIS MECANISMOS DE FORMAÇÃO DA ES - TRUTURA REOFUNDIDA .....	111
2.1. Formação da Estrutura Reofundida em Material Sub- metido a Reduzida Deformação Prévia .....	112
2.2. Formação da Estrutura Reofundida em Material Sub- metido a Alta Deformação Prévia .....	116
2.3. Discussão dos Resultados Quantitativos :.....	118

	pg
CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES .....	136
1. CONCLUSÕES GERAIS .....	136
1.1. Sobre o Processo Proposto .....	136
1.2. Sobre a Qualidade da Pasta Reofundida Obtida .....	
2. CONCLUSÕES ESPECÍFICAS .....	
2.1. Efeito dos Parâmetros de Processamento, na Estru- tura da Pasta Reofundida Obtida .....	
2.2. Mecanismos Envolvidos na Formação e Crescimento da Estrutura da Pasta Reofundida .....	
3. SUGESTÕES PARA A CONTINUIDADE DO TRABALHO .....	
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	

## INTRODUÇÃO

Estando envolvida desde 1977 com pesquisas na área de solidificação de metais em geral e em particular, a partir de 1984, com o desenvolvimento de processos de fundição, a preocupação em manter olhos atentos a novas descobertas e desenvolvimentos na área levou ao primeiro contato com o tema reofundição de metais, já por volta de 1978-79.

Na época o assunto me pareceu extremamente interessante e promissor, ficando guardado na pasta "idéias", à espera de uma oportunidade para ser investigado. Tal oportunidade surgiu com a estada no Departamento de Metalurgia da Universidade de Sheffield, durante o ano de 1985. A partir de então o desenvolvimento de processos de reofundição, o entendimento da formação da estrutura pastosa e suas aplicações constituem a maior parte de meu trabalho como pesquisadora e orientadora de pesquisas.

A reofundição nada mais é do que a obtenção de pastas metálicas com características estruturais particulares, constituída de sólido globular em suspensão em líquido. Tais características particulares levam à propriedades de escoamento específicas; mais precisamente, tais pastas se comportam como fluidos não-Newtonianos tixotrópicos, até relativamente altas frações sólidas.

A denominação reofundição se origina, portanto, da reologia, ciência que trata do estudo do escoamento de fluidos.

As propriedades viscosas de pastas reofundidas as tornam potencialmente interessantes para inúmeras aplicações, a destacar a possibilidade de injeção e compressão a menores temperaturas e com menor turbulência no preenchimento de matrizes do que processos convencionais que utilizam o metal no estado totalmente líquido. Resultam daí produtos com melhor qualidade e matrizes com superior vida útil.

O material pode ainda ser facilmente manuseado no estado de repouso, quando apresenta alta viscosidade e, portanto, se comporta como sólido, se prestando a diferentes processamentos, como forjamento, extrusão, etc, com reduzida resistência à deformação à medida que tensões são aplicadas.

Existem ainda outras potenciais aplicações para pastas metálicas reofundidas, como a purificação de metais, e ainda sua utilização, já efetiva nos dias atuais, para a produção de materiais conjugados metal-não metal.

Apesar de se constituir em promissor processo para a fabricação, por fundição ou conformação de metais e ligas, a reofundição apresenta ainda limitada utilização; creditada, na maior parte dos casos, à falta de domínio na tecnologia envolvida na produção e uso das pastas.

Assim, os processos de obtenção de pastas reofundidas conhecidos até o momento envolvem agitação vigorosa do líquido em determinados estágios de sua solidificação, em reatores especialmente construídos para esse fim. Severo atrito de componentes do reator, elevadas temperaturas de processamento de líquidos e outras dificuldades operacionais limitam e muitas vezes impedem a produção de pastas reofundidas.

Além dos aspectos tecnológico e operacional, não há ainda conhecimento total sobre os fenômenos envolvidos na formação de tal estrutura de glóbulos, ao invés de dendrítica, nas pastas reofundidas; o que contribui ainda mais para a limitação da utilização de processos de reofundição, uma vez que não há como garantir o perfeito controle da estrutura e propriedades a serem obtidas na pasta.

Diante deste quadro, o trabalho agora apresentado procura trazer contribuições aos já interessados em reofundição e, se possível, ampliar este grupo.

## OBJETIVOS DESTE TRABALHO

De modo geral, o trabalho busca introduzir definitivamente o assunto reofundição como tema de pesquisas, se possível aplicadas, de estudiosos da solidificação de metais no Brasil. (Alguns trabalhos na área foram publicados por volta de 1982-83 por Arruda e Santos, os quais, infelizmente, não tiveram prosseguimento).

Diante das dificuldades e limitações para a produção e utilização de pastas reofundidas citadas no item anterior, este trabalho busca a viabilização de um processo de fabricação de pastas metálicas com características estruturais e propriedades típicas de reofundição, que apresente melhor e mais ampla operacionalidade e controle.

Objetiva-se viabilizar a produção de pastas metálicas reofundidas, por processo que não apresente os inconvenientes anteriormente citados, inerentes à necessidade de vigorosa agitação de metais a altas temperaturas.

O processo ora proposto é baseado no tratamento térmico de estruturas dendríticas, à temperaturas constantes e superiores à temperatura solidus, isto é, baseia-se na modificação de estruturas dendríticas quando mantidas isotermicamente em presença de líquido, após fusão de fases secundárias.

Estruturas dendríticas em diferentes condições originais (submetidas a diferentes graus de deformação a frio), são tratadas a diferentes temperaturas por diversos tempos.

É analisada neste trabalho a viabilidade de obtenção de pastas reofundidas pelo procedimento proposto, além da influência de parâmetros de tratamento na estrutura obtida, mais especificamente na esfericidade da fase primária sólida presente na pasta, nas suas dimensões, homogeneidade interna de glóbulos e distribuição de tamanhos da fase sólida.

São analisados também os fenômenos envolvidos na formação

da pasta reofundida, bem como os mecanismos que os regem. Procura-se, portanto, também contribuir para o entendimento de aspectos científicos da reofundição, aspectos cujo conhecimento é ainda bastante limitado.

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO À REOFUNDIÇÃO

#### 1. HISTÓRICO

O primeiro trabalho que sugere a possibilidade de utilização de metais parcialmente solidificados para a obtenção de fundidos surgiu de um grupo de cientistas do Massachusetts Institute of Technology (M.I.T. - USA), liderados por Flemings, no início da década de 70 (1).

Investigando mecanismos de formação de trincas a quente em fundidos, os autores chegam, indiretamente, à semente do que viria a se constituir um novo ramo de estudos e promissor desenvolvimento tecnológico: a reofundição de metais e ligas.

Acreditando existir uma temperatura crítica, dentro da zona líquido-solidus, para o aparecimento de trincas de contração durante a solidificação de um metal, Flemings investiga o comportamento de semi-sólidos de Al-Si e Al-Cu contendo diferentes teores de fração sólida, quanto à capacidade de deformação. Para tal estudo, submete o material a tensões de cisalhamento provocadas artificialmente. Seu principal objetivo é verificar em que estágio da solidificação e através de que mecanismos ocorre o rompimento do sólido ao não suportar deformações causadas por contrações de solidificação.

Seus resultados mostram que praticamente não há resistência à deformação quando a fração de sólido é reduzida, já que as dendritas existentes têm elevado grau de independência entre si e podem se acomodar sem resistir à deformação, e portanto, sem provocar ruptura. A partir de valores de fração sólida bem



determinados (em torno de 0,40) o material desenvolve súbita e elevada resistência à deformação, devido à presença, agora, de uma forte rede dendrítica. Neste estágio, há o aparecimento de trincas como resultado de progressiva separação de dendritas a fim de acomodar deformações.

O trabalho de Flemings traz duas importantes conclusões: uma direta, outra indireta.

A conclusão direta estabelece que trincas a quente em fundidos são formadas em estágios adiantados da solidificação, por deficiência de meios de acomodação da estrutura às tensões de contração e que, portanto, fundidos sem defeitos podem ser obtidos desde que providos tais meios.

A conclusão indireta refere-se à própria origem da reofundição: semi-sólidos contendo frações sólidas até da ordem de 0,50 em alguns casos, podem ser deformados com bastante facilidade sem oferecer significativa resistência à movimentação interna da estrutura, e, por extensão, ao escoamento.

Flemings sugere, então, a possibilidade do desenvolvimento de processos de fundição utilizando vazamentos de semi-sólidos, já que estes são facilmente deformáveis e podem produzir fundidos de boa qualidade, sem trincas de contração.

Entusiasmado com a potencialidade do interessante comportamento reológico de metais semi-sólidos, o grupo do M.I.T. prossegue pesquisas neste sentido. Nos anos seguintes vários trabalhos são por ele publicados apresentando estudos do comportamento de escoamento de metais e ligas parcialmente solidificados, em diferentes condições de temperatura (e, portanto, de fração sólida), e de tensões aplicadas. Similaridades com sistemas pastosos conhecidos são buscadas.

Já em 1972, Spencer e co-autores(2), submetendo ligas Sn15Pb em solidificação a tensões de cisalhamento, observam os mesmos efeitos verificados por Flemings e vão além, tentando re-

lacionar as características viscosas do metal pastoso com sua estrutura interna. Observam a presença de uma estrutura totalmente diferente da usual dendrítica: a agitação cisalhante aplicada ao sistema interfere de algum modo na sua solidificação, resultando numa pasta constituída de sólido globular em suspensão em líquido. Tal pasta apresenta comportamento viscoso característico de fluídos não Newtonianos (variação tensão x deformação não linear) e tixotrópicos (deformação dependente da tensão aplicada e tempo).

Spencer, embora ainda voltado ao aspecto da obtenção de fundidos livres de trincas de contração, salienta a potencialidade de utilização das pastas metálicas então obtidas e sugere seu uso para a fundição sob pressão e para o lingotamento contínuo.

Mehrabian (3), também em 1972, obtém peças fundidas por injeção de pastas, observando a alta qualidade das mesmas e apontando vantagens sobre os processos convencionais de injeção de líquidos: menor ciclo térmico e conseqüente maior vida útil de matrizes.

O autor, além disso, verifica a reversibilidade do processo, então já denominado "reofundição": sólidos obtidos a partir do resfriamento rápido de semi-sólidos podem, por reaquecimento, recobrar a condição pastosa e ser então processados. A este processo é dada a designação de "tixofundição": a fundição de reofundidos solidificados e reaquecidos.

Mehrabian utiliza reo e tixofundição ainda para ligas de médio ponto de fusão, como ligas à base de Al, mas já sugere sua aplicabilidade a outros metais, como ligas de Cu e mesmo ligas ferrosas.

O autor ainda se aventura por outros campos de aplicação de reofundidos: em 1974 publica trabalho (4) sugerindo a possibilidade de purificação de metais pela separação das fases

sólida e líquida de pastas reofundidas. Sugere ainda a utilização do metal semi-sólido para a fabricação de materiais conjugados metal-não metal. (5).

Em 1976, o grupo de Flemings publica dois trabalhos-síntese (6) (7) bastante completos sobre os conhecimentos sobre reofundição até então adquiridos.

Apresentam os bons resultados obtidos na produção de lingotes reofundidos de ligas de Al, Cu-Sn, aços inoxidáveis (304 e 316), aços ferramenta (M-2) e ainda super-ligas de Co (HS31).

É verificada a possibilidade de tixofundição desses lingotes, sendo injetadas as pastas em matrizes para a produção de peças na fundição sob pressão.

O grupo apresenta ainda o desenvolvimento de equipamento para a reofundição contínua.

As outras potenciais aplicações da reofundição, sugeridas por Mehrabian, são analisadas e confirmadas sua teórica viabilidade: na produção de materiais conjugados, cujos processos são então batizados de "compo-casting", na purificação de metais pela expulsão da fase líquida impura, processo agora denominado "reorefino". Outra possível aplicação da reofundição é também apresentada: na produção de forjados a partir de semi-sólidos com alta fração sólida. O processo é denominado "reoforjamento" ou, de maneira mais geral, "reo" ou "tixoconformação".

Nos mesmos trabalhos os autores ainda observam a microestrutura de reofundidos, registrando a presença de partículas sólidas tendendo a globular ao invés de uma estrutura tipicamente dendrítica. Observam, por último, a dependência das propriedades viscosas de pastas com o valor da fração sólida presente e as condições de agitação do líquido para sua obtenção.

A partir deste ponto há uma diversificação de grupos interessados em reofundição; o rápido desenvolvimento inicial,

voltado principalmente à investigação de suas potencialidades de utilização, dá agora lugar a pesquisas sobre mecanismos de formação de estruturas reofundidas, estudos sobre a influência de parâmetros de processamento nestes mecanismos e estudos sobre propriedades viscosas do semi-sólido.

Mehrabian, agora em Illinois, trabalha na obtenção de conjugados a base de Al (8) (9), na utilização de reofundidos para forjamento (10) e fundição sob pressão (11). Pesquisa ainda as relações entre morfologia de fases sólidas primárias do reofundido e o seu comportamento no escoamento (12) (13). Seus mais importantes trabalhos são publicados até 1978.

Outro grupo, paralelamente ao de Mehrabian, mas trabalhando para Pratt and Whitney, Co, USA, também publica, em 1976, artigos (14) (15) caracterizando fases em reofundidos de ligas ferrosas e super-ligas de Ni, e examinando suas propriedades.

Outro artigo (16) é publicado, ainda em 1976, por pesquisadores da Alusuisse, Suíça, relatando sua tentativa de produção de reofundidos por processos contínuos. São bem sucedidos ao adaptarem convenientemente um trocador de calor e um agitador a sistema de fundição convencional.

Em 1977, na 'International Conference on Solidification and Casting', ocorrida em Sheffield, Inglaterra, são apresentados trabalhos de outros grupos de pesquisa, como o de Doherty (17) (University of Sussex - Inglaterra), o de Kievits (18) (Delft University of Technology - Holanda), o de Kattamis (19) (University of Connecticut - USA).

Por esta época já são abordados, além dos aspectos de operacionalidade e aplicação da reofundição, também os aspectos fenomenológicos envolvidos na formação da estrutura globular da pasta reofundida.

Um dos colaboradores de Doherty, Vogel, se destaca neste aspecto, pesquisando mecanismos de solidificação sob agi-

tação. Apresenta importantes trabalhos (20) (21) já por volta de 1978-1979.

A partir de 1980, ocorre um aumento no número de publicações sobre reofundição, por pesquisadores de várias partes do mundo:

- no M.I.T., Laxmanan e Flemings (22) estudam o comportamento reológico de ligas Sn-15Pb sob compressão e chegam a uma relação empírica entre a viscosidade e a taxa de cisalhamento ou a fração sólida; os autores observam que as forças para a deformação do reofundido pastoso são várias ordens de grandeza menores que as requeridas para a deformação de estruturas dendríticas pastosas;

- no Brasil, Arruda e Prates (23) utilizam técnicas de reofundição para a obtenção de estruturas fundidas com reduzido tamanho de grão. Ainda Santos e Arruda (24) obtêm estruturas reofundidas de latão utilizando técnica de refino de Ohno, por meio do vazamento do líquido através de placa contendo múltiplos orifícios;

- na Inglaterra, pesquisadores de Sheffield e Sussex estudam, respectivamente, a fluxabilidade de pastas de Sn-Pb (25) e a estrutura e segregação em reofundidos de ligas de Al (26) (27), com o objetivo de entender o mecanismo de formação das partículas esféricas que constituem a fase primária desses produtos;

- no Japão, Miwa e Ichikawa (28) estudam a variação da estrutura e viscosidade de ligas Al-Si de composições hipo, hiper e eutética, quando solidificadas sob diferentes condições de agitação. Estudam, ainda, a viabilidade de produção de fundidos a partir de pastas reológicas vazadas em moldes de gesso e em casca (29) (30);

- no Egito, Assar, Mahallawy e Taha (31) (32) publicam em 1981 e 82 resultados de pesquisas sobre o comportamento reo-

lógico e sua dependência com a microestrutura de semi-sólidos de ligas Al-Cu;

- na Índia, Prasad e co-autores (33) (34) publicam em 1982 estudos sobre a formação da microestrutura e propriedades mecânicas de reofundidos, também utilizando ligas Al-Cu;

- na Holanda, van Dam e Mischgofsky (35) e ainda Apaydin (36) publicam seus resultados, também em 1982. Os primeiros observam o comportamento reológico, relacionando-o com a microestrutura, de reofundidos de um material orgânico transparente (neopentilálcool); enquanto Apaydin observa o efeito de agitação na formação de estruturas em ligas Al-Si de composição próxima do eutético;

- nos EUA, Flemings, continuando seu trabalho no M.I. T., publica, em 1981, um trabalho sobre modelamento na reofundição contínua (37); em 1982 e 84 os trabalhos de sua autoria analisam a modificação de estruturas dendríticas de ligas Sn-Pb, para globulares, quando submetidas a compressão a temperaturas acima da eutética (38) (39);

- na França (Grenoble), a partir de 1984, Suéry (40) (41) trabalha com ligas Sn-Pb, continuando na linha de Flemings, de estudo do comportamento da estrutura e sua conseqüente viscosidade, quando submetida a compressões a temperaturas superiores à liquidus. Como resultado principal é apresentada a possibilidade de utilização de reofundidos para processos de extrusão;

- Trabalhos publicados nos últimos 3 anos, indicam a continuação de estudos sobre a formação da estrutura de solidificação, na reofundição de ligas não ferrosas, por parte do grupo japonês liderado por Miwa (42) (43); estudos sobre propriedades de escoamento dessas ligas, por Assar, no Egito (44); estudo de fluxibilidade de ligas Pb-Sn, por Jones (45) e ainda o desenvolvimento de um novo processo de obtenção de pastas metálicas

reofundidas, por Robert e Kirkwood (46).

O ano de 88 traz alguma publicação tratando de propriedades mecânicas de ligas Cu-Al e Cu-Si reofundidas (47) e mostra a tendência da reofundição: sua aplicação para a produção de materiais conjugados (MMC - metal matrix composites) (48) (49).

## 2. A UTILIZAÇÃO COMERCIAL

Como visto no item anterior, o inicial "boom" da reofundição ocorreu entre os anos de 1974 a 1978; foi provocado pelo grupo de pesquisadores comandados por Flemings e caracterizado pelo grande número de trabalhos por ele publicado, relatando potencialidades tecnológicas e viabilizando a utilização de processos de reofundição e processos derivados.

Uma fase posterior foi caracterizada por um interesse mais científico, voltado do estudo da formação da estrutura pastosa e suas propriedades.

No entanto, apesar do sucesso inicial, a aplicação industrial de processos de reofundição não tem traduzido as expectativas e potencialidades previstas quando de sua primeira divulgação.

Acerca desse aspecto, pouca informação pode ser coletada. Marsh (50) publica um artigo, em 83, onde discute os prováveis impedimentos da utilização da reofundição, a qual chama de "ice-cream" entre processos de fundição.

O autor relata a existência de várias empresas envolvidas com o assunto reofundição: nos EUA, há uma Rheocast Corporation, detentora de patentes desenvolvidas pelo M.I.T. Fazem parte desta corporação empresas do porte da Dow Chemicals, ITT, Sun Oil Co. Na Inglaterra, o Fulmer Research Institute, ligado também a empresas do ramo metalúrgico, financia importantes pes-

quisas, a se destacar as de Vogel (20) (21), e reclama para si o desenvolvimento de processos de tixoforjamento.

Marsh cita ainda as reivindicações da Alcan International como autora do desenvolvimento de processos de reofundição contínua; da Wheeldon Process (Inglaterra), como pioneira na utilização da reofundição, para a qual alega ter solicitado patente já em 1964 (Flemings nega que o processo da Wheeldon, uma pequena empresa familiar, segundo Marsh, seja reofundição); e ainda da British Steel Corporation, a qual teria estado trabalhando no desenvolvimento do processo, embora nada tenha divulgado.

Parece portanto, existir sérios problemas com relação ao direito de comercialização da reofundição, embora várias empresas estejam habilitadas tecnologicamente para tal. Esta dificuldade na identificação do detentor da patente e as disputas envolvidas seriam os responsáveis pela não utilização comercial, ao menos abertamente, de processos de reofundição.

Não há dúvidas, no entanto, quanto às potencialidades dos processos desenvolvidos, o que tem ficado patente pelo incessante interesse científico e tecnológico no assunto: trabalhos continuam sendo divulgados por pesquisadores de diferentes partes do mundo, em particular do Japão.

Há notícia recente, publicada em julho de 88 (51) sobre o estabelecimento de duas companhias dedicadas a pesquisa e desenvolvimento de processos e materiais reofundidos, financiadas por importantes empresas japonesas. São elas: Rheo-Technology Ltd., incluindo empresas do porte da Kawasaki Steel Corp., Mitsubishi Metal Corp., e Campo Research Co, incluindo Nippon Steel Corp. and Mitsubishi Electric Corp.

Assim, é de se esperar que nos anos vindouros uma nova era para a reofundição seja estabelecida: a que se caracteriza por sua efetiva aplicação industrial.



## CAPÍTULO 2

### FUNDAMENTOS DA REOFUNDIÇÃO - ASPECTOS TECNOLÓGICOS

#### 1. CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA REOFUNDIDA

##### 1.1 Aspecto Morfológico

Desde os primeiros trabalhos, os estudiosos da reofundição de metais observam que as pastas metálicas obtidas por este processo apresentam uma estrutura bastante característica: a fase sólida, envolta por líquido, tem forma predominantemente globular ao invés de dendrítica, como previsto para uma solidificação convencional.

Observações metalográficas são feitas em reofundidos solidificados rapidamente a partir do estado pastoso, de modo que a fase líquida se apresenta, no sólido, com estrutura correspondente à sua composição e à taxa de resfriamento a que foi submetida.

Assim, o reofundido típico é constituído de uma estrutura dupla, denominada, nos primeiros trabalhos, de "dendrítica dupla", mas constituída, na verdade, por glóbulos da fase primária envoltos por uma ou mais fases dendríticas finas (ou eutéticos, ou outros). A quantidade relativa das fases globular e dendrítica depende da temperatura da qual a pasta foi resfriada, enquanto que as características da fase dendrítica dependem da velocidade desse resfriamento.

A Figura 2.1 mostra micrografias de ligas obtidas por solidificação convencional, apresentando estruturas tipicamente dendríticas, para comparação com estruturas reofundidas dos mesmos materiais.

O grau de esfericidade, o diâmetro médio e a sua variação, dos glóbulos da fase primária presentes numa pasta de determinada composição, dependem de parâmetros do processamento. Nas micrografias da Figura 2.1 pode-se notar alto grau de globularização da fase sólida, as quais estão envoltas em uma fina rede eutética. Algum eutético pode eventualmente estar presente no interior de partículas globulares, significando o aprisionamento de líquidos nesses locais durante o processamento da reofundição. Pode-se notar também, em alguns casos, a presença de contornos internos aos glóbulos da fase primária.

Estudos sobre prováveis mecanismos atuantes na formação e crescimento do sólido de uma pasta metálica tentam esclarecer estas particularidades observadas em reofundidos. O Capítulo 3 apresenta e discute tais mecanismos.

É conveniente salientar que um metal semi-sólido só possui propriedades tixotrópicas de escoamento e por isso é chamado reofundido, se o sólido presente apresentar morfologia globular pois a presença de dendritas fornece ao escoamento do fluido um comportamento irregular e não previsível, uma vez que estas poderiam interagir entre si formando um emaranhado de difícil escoamento.

## 1.2 Aspecto Composicional

Outro aspecto interessante e caracterizante da estrutura reofundida se refere aos índices de microsegregação presentes em sua estrutura: as partículas globulares da fase primária são praticamente homogêneas, não apresentando gradientes composicionais sensíveis, sendo o soluto concentrado na fase líquida.

A Figura 2.2 apresenta resultados de estudos de microsegregação em reofundidos, feitos por Lee e co-autores (27) em ligas Al-Zn-Mg.

Os perfis apresentados fornecem ao reofundido a possibilidade de ser utilizado na obtenção de metais puros, processo denominado reorefino. Por outro lado, facilita tratamentos de homogeneização, uma vez que o soluto é praticamente todo aprisionado em regiões de finas dendritas, onde as distâncias para a difusão são pequenas.

A principal decorrência, no entanto, dos perfis composicionais apresentados por reofundidos, é a possibilidade de se recuperar o estado pastoso após solidificação, o que pode ser feito pelo seu reaquecimento à temperatura de fusão da fase rica em soluto envolvendo os glóbulos primários. Isto significa, na prática, a possibilidade de armazenamento e posterior utilização de reofundidos em processos de tixo-conformação.

Assim, diz-se de uma estrutura tipicamente reofundida aquela que apresenta a fase sólida primária com morfologia globular (daí as propriedades tixotrópicas de escoamento) envolta, quando no estado sólido, por uma estrutura de solidificação rápida tradicional; além de apresentar reduzidos gradientes de composição nesta fase globular (daí a possibilidade de tixo-processamento).

## 2. PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE PASTAS REOFUNDIDAS

De uma maneira geral pode-se dizer que um reofundido é obtido pela interferência no fenômeno de solidificação de um líquido, com o objetivo de se modificar a estrutura a ser formada, de dendrítica para globular.

Desde os primeiros trabalhos de obtenção de pastas metálicas, tal interferência tem significado, quase que exclusivamente, a agitação vigorosa do líquido em determinados estágios de sua solidificação, em equipamentos especialmente desenvolvidos para este fim. Agitação mecânica ou eletromagnética pode

ser utilizada.

A exclusividade da agitação do líquido para a obtenção de pastas reofundidas somente é quebrada pela possibilidade de produção de pastas com estas características, pela promoção de vigorosa turbulência no vazamento; conforme verificado por Santos (24).

A seguir são apresentados, resumidamente, processos e equipamentos de reofundição desenvolvidos até o momento.

## 2.1 Processo Envolvendo Turbulência no Vazamento - Dispositivo de Múltiplos Orifícios

Utilizando dispositivo desenvolvido por Ohno (52) para o refino de estruturas de fundidos, Santos e Arruda (24) (53) obtêm estruturas reofundidas de Al e ligas Cu-Zn.

O dispositivo é constituído de uma placa metálica contendo orifícios por onde o metal líquido, a temperaturas próximas à de início de solidificação, é vazado para o interior da lingoteira onde é rapidamente solidificado. A Figura 2.3 ilustra o processo.

Uma séria limitação do processo é a dificuldade de controle de parâmetros que determinam a estrutura da pasta a ser obtida, como por exemplo temperatura (define a fração sólida) e tempo de processamento (define a esfericidade e dimensões da fase sólida).

## 2.2 Processos Envolvendo Agitação Mecânica

### a) Equipamentos tipo Viscosímetros

A primeira observação de que a imposição de correntes cisalhantes em líquidos em solidificação pode modificar a estru-

tura de dendrítica para globular, foi feita por Spencer (2) (54), ao estudar o comportamento viscoso de ligas Sn-Pb semi-sólidas.

O autor utiliza um viscosímetro de Couette adaptado para altas temperaturas.

A Figura 2.4 mostra um esquema do equipamento utilizado por Spencer e posteriormente por outros pesquisadores, (6) (12), para o estudo da reofundição. Consiste basicamente de um cadinho refrigerado contendo em seu interior um eixo cilíndrico concêntrico com seu próprio eixo, de modo que apenas um estreito espaço anelar pode ser ocupado pelo líquido. Este é vazado no viscosímetro e, à temperatura apropriada, é iniciada a rotação do cadinho enquanto o cilindro interno é mantido fixo. As forças de cisalhamento no líquido provocam a modificação da estrutura em solidificação.

Cadinho e cilindro devem ser revestidos internamente com materiais resistentes à abrasão (óxidos cerâmicos); nas suas paredes internas são usinados chanfros verticais para prevenir ausência de atrito. O espaço anelar entre cilindro e cadinho, a ser ocupado pela pasta, varia de 3 a 9mm (12). Segundo Flemings (6) o sistema com estas características garante a presença de cisalhamento uniforme no interior do líquido e conseqüentemente homogeneidade na estrutura pastosa obtida.

Velocidades de rotação de 0,04 a 1000 rpm foram utilizadas. Vogel (17) afirma que velocidades superiores a 1000 rpm podem ocasionar retenção de ar no material.

Prado (55) desenvolve uma variação do equipamento de Spencer, para a obtenção de reofundidos, utilizando um sistema cadinho/eixo com geometria cônica. Seu equipamento é mostrado na Figura 2.5; pode ser utilizado tanto para uma quantidade definida de pasta quanto para sua produção contínua.

Movimentos alternados são utilizados por Prado, ao invés de rotação, ao aplicar oscilação ao cadinho (velocidades de

160 oscilações/min. e amplitudes de  $180^{\circ}$ ).

#### b) Equipamentos com Rotores

A partir de equipamentos tipo viscosímetros foram desenvolvidos outros cuja agitação passa a ser promovida por um rotor centrado no interior do cadinho, mantido agora fixo. Procura-se, com isto, aumento a operacionalidade do equipamento.

O processo pode ser utilizado tanto na produção de quantidade estanques de pasta como se presta, com eficiência, à sua produção contínua. O rotor pode ou não ser retirado do cadinho para se proceder a descarga.

A Figura 2.6 mostra alguns equipamentos que utilizam rotor na agitação do líquido. A Figura 2.6 (a) mostra um equipamento para a obtenção de uma quantidade definida de pasta, desenvolvido por Lee (27), enquanto sistemas contínuos utilizados por Flemings (56), Ramati (13), Mehrabian (9), Kievits (18) são mostrados em 2.6 (b) e (c).

Estes equipamentos são chamados de sistemas com câmaras duplas, uma superior, contendo o metal a uma temperatura acima da liquidus, e outra inferior onde efetivamente se processa a reofundição. A câmara de reofundição pode ser cilíndrica, conforme desenvolvida pelo M.I.T. e amplamente utilizada por pesquisadores da área, ou pode ser Cônica, conforme preferência de Kievits (18).

Em todos os casos os rotores são revestidos com material resistente à abrasão e ocupam quase todo o volume interno do cadinho, deixando somente um espaço anelar, agora reduzido a 6mm, para a passagem do líquido/pasta. Rotações durante o processamento não ultrapassam 1000 rpm, à semelhança do ocorrido em equipamentos tipo viscosímetros, pela mesma razão citada anteriormente.

Tais equipamentos apresentam maior operacionalidade e eficiência na produção de pastas metálicas, tendo sido utilizados com sucesso na reofundição de metais ferrosos e outras ligas de alto ponto de fusão, como super ligas à base de Co, por Mehrabian (9).

Apesar de constituírem um avanço, no que diz respeito principalmente à facilidade de operação, com relação aos equipamentos tipo viscosímetros, os sistemas providos de dupla câmara e rotor apresentam uma séria limitação: o difícil controle da temperatura na câmara inferior, a qual, aliada à reduzida dimensão do espaço no qual o líquido é cisalhado, produz frequentes interrupções no processamento, por descontrole da fração sólida resultante.

Apesar dos inconvenientes operacionais, estes processos se constituem, sem dúvida, nos mais populares no ramo da reofundição.

### c) Equipamentos com Propulsores

Na literatura são apresentados bons resultados obtidos na produção de reofundidos, pela utilização de equipamentos de concepção bastante simples: o metal líquido contido num cadinho é agitado pela rotação de propulsores tipo pás nele imerso.

Estes equipamentos foram desenvolvidos para a produção de materiais conjugados metal reofundido/não metal, pois a pequena espessura da região anelar nos sistemas de reofundição até então utilizados impossibilitava a adição de partículas não metálicas à pasta. Os equipamentos, podem, no entanto, se prestar à obtenção de semi-sólidos sem adições.

Os propulsores, que podem ser constituídos de uma ou mais pás, são mergulhados até a porção inferior do banho, procedendo-se à agitação pelo tempo e à temperatura desejados. Velo-

idades de rotação de 100 a 1000 rpm são utilizadas.

Uma vez obtida a pasta, os propulsores podem ou não ser retirados para se proceder a descarga do reofundido, o qual pode, ainda, ser resfriado no próprio cadinho e utilizado posteriormente em processos de tixoconformação.

A Figura 2.7 mostra alguns equipamentos que se baseiam neste tipo de agitação, utilizados por diferentes pesquisadores. Pode-se notar a semelhança entre os equipamentos, sendo que somente Mehrabian (3) (5) introduz uma modificação no sistema, ao promover rotação simultânea do cadinho contendo o líquido. Seu equipamento é utilizado para a obtenção de pastas reofundidas contendo partículas de óxidos cerâmicos e carbonetos: o sistema duplo de agitação parece ser mais efetivo na promoção de dispersão destas partículas sólidas não metálicas no metal pastoso.

Todos os equipamentos que se utilizam da agitação por propulsores foram desenvolvidos em escala de laboratório e se prestam ao processamento de pequenas quantidades (em torno de 500g e no máximo 8000g - no caso do experimento de Banerji (57)), de ligas não ferrosas. Obviamente existe uma séria limitação no volume de metal a ser processado, dada pela necessidade de uma eficiente agitação do líquido, responsável pela produção de pastas de boa qualidade (entendendo-se aqui por boa qualidade a perfeita caracterização do reofundido como tal).

### 2.3 Processo Envolvendo Agitação Eletromagnética

Winter e colaboradores (59) apresentam, em 1980, um processo de reofundição no qual a agitação do líquido é promovida por um campo magnético envolvendo o metal em solidificação.

O sistema é mostrado na Figura 2.8, e pode ser utilizado tanto para a produção de volumes definidos de pasta quanto na produção contínua. O equipamento é constituído de, basicamen-



te, uma câmara superior, onde é mantido o metal líquido, e uma inferior, refrigerada, onde é vazado o líquido à temperatura desejada e onde se processa a solidificação.

A câmara inferior, fabricada em material não magnético (Cu, aço inoxidável), é envolvida por espiras que produzem campo magnético quando ligadas a motor bipolar, bi ou trifásico.

Correntes de fuga são geradas no interior do líquido em solidificação, provocando forte agitação e modificando a morfologia de crescimento do sólido. O campo magnético é mantido em toda a extensão da zona em solidificação, para a obtenção de pastas homogêneas no que diz respeito à sua estrutura interna.

A temperatura na câmara inferior deve ser controlada de maneira a se obter a fração sólida desejada na pasta quando de sua descarga.

Embora o processo proposto por Winter aparentemente se mostre mais facilmente operável, ele apresenta limitações sérias quanto ao volume de material a ser produzido, uma vez que agitação vigorosa suficiente para promover a formação de sólido globular só ocorre numa estreita camada de líquido próximo às paredes da câmara: há uma rápida queda nas correntes induzidas, da periferia para o centro da câmara.

Outro problema também surge com o aquecimento do metal por efeito Joule: calor adicional deve ser retirado do sistema.

Além dessas limitações, o alto custo do processo também restringe a sua utilização.

Como pode ser visto, uma série de diferentes equipamentos foram desenvolvidos, com vantagens e limitações de uns sobre os outros, para a produção de reofundidos. A sua utilização depende da sua operacionalidade e possibilidade de controle de parâmetros responsáveis pela formação da estrutura pastosa.

### 3. PROPRIEDADES DA PASTA REOFUNDIDA

Desde as primeiras experiências laboratoriais envolvendo semi-sólidos globulares, a principal característica que chamou a atenção de pesquisadores e que torna a reofundição um processo de grande potencialidade, é o seu comportamento reológico.

Joly (60) apresenta, em 1976, um estudo bastante extenso sobre a reologia de pastas de ligas Pb-Sn reofundidas, estabelecendo seu comportamento viscoso não-Newtoniano e tixotrópico.

Fluídos não-Newtonianos apresentam um comportamento no escoamento onde a relação tensão aplicada e conseqüente deformação não é linear, como ocorre com os Newtonianos, onde a viscosidade é constante para qualquer tensão e dada pela relação  $\tau/\dot{\gamma}$  ( $\tau$  é a tensão aplicada e  $\dot{\gamma}$  a decorrente taxa de deformação).

Em fluídos não-Newtonianos, o parâmetro comumente utilizado para definir seu comportamento viscoso é a viscosidade aparente, relação  $\tau/\dot{\gamma}$  para uma especificada condição. O comportamento de escoamento, representado pela viscosidade aparente, é, portanto, dependente da tensão aplicada.

Além disso, pastas reofundidas apresentam escoamento tixotrópico, isto significando que a viscosidade aparente, além de depender da tensão aplicada, depende também do tempo após aplicação desta tensão. Assim, para uma determinada tensão, a pasta apresenta uma definida viscosidade aparente; se a carga for repentinamente modificada, a resposta não é imediata, isto é, o novo valor de viscosidade aparente somente é atingido após um certo tempo. Por exemplo, a redução da carga leva à redução da viscosidade aparente através de uma histerese; a área dessa histerese define o grau de tixotropia do material.

Tal peculiar comportamento viscoso de pastas reofundi-

das pode ser relacionado com sua estrutura interna. Segundo modelos clássicos explicativos de fenômenos de tixotropia em fluidos, publicados em 59 por Moore(61), o grau de coesão da estrutura interna do fluido determina sua viscosidade aparente: para altas tensões aplicadas, estruturas internas fortemente coesas podem se tornar desorganizadas, apresentando como consequência, baixa viscosidade aparente.

De maneira oposta, reduzidas tensões não conseguem romper a coesão estrutural, resultando em altos valores de viscosidade aparente.

No caso de pastas metálicas reofundidas, o tipo provável de coesão estrutural presente é a interação entre as partículas sólidas globulares, que apresentam alta tendência à aglomeração, podendo coalescência facilmente ocorrer.

Este modelo explica resultados obtidos por Joly e outros autores (2) (22) (28) relacionando valores de viscosidade aparente e fração sólida presente na pasta, para diferentes tensões aplicadas, conforme gráfico da Figura 2.9 (a). Pode-se observar que a coesão entre partículas, responsável pelo alto valor de viscosidade aparente, pode ser rompida somente para uma determinada tensão aplicada, levando à significativa redução da viscosidade.

Joly (60) apresenta ainda exemplos de histereses obtidas com a retirada de carga de pastas de Pb-Sn. A Figura 2.9 (b) apresenta um de seus resultados. Para uma dada tensão aplicada, a pasta apresenta um valor determinado de viscosidade, dada pelo equilíbrio entre tendências de destruir (pela tensão aplicada) e se construir (pela coalescência) a coesão da estrutura interna; retirada a tensão, tempo é requerido para estabelecimento da nova situação de equilíbrio. Este tempo depende do tipo de coesão a ser refeita na estrutura da pasta; no caso da reofundição, da formação de aglomerados.

Desta breve apresentação das características reológicas de pastas reofundidas, pode-se depreender a importância da sua estrutura interna, para controle de suas propriedades de escoamento.

Pode-se ainda compreender a potencialidade de utilização de pastas metálicas com tais propriedades de escoamento: podem ser facilmente manuseadas como sólido (na verdade, pastas contendo cerca de 50% de material já solidificado, apresentam fluidez semelhante à de líquidos quando submetidas a baixas tensões), e ainda apresentam um perfil de escoamento não turbulento, conforme filmado por Flemings (6).

#### 4. APLICAÇÕES DA REOFUNDIÇÃO

Três prováveis aplicações de pastas reofundidas foram, já no início da década de 70, sugeridas: na injeção ou forjamento de metais não ferrosos e ferrosos, na produção de materiais conjugados e na purificação de metais. Denominações específicas para estes três grupos de processos foram sugeridas: reo ou tixofundição e reo ou tixoforjamento, "compo-casting" e reorefino.

O primeiro grupo de processos a ser desenvolvido foi a reo/tixofundição. Injeção de ligas não-ferrosas comumente empregadas neste processamento, como ligas de Al (Al-Si, Al-Mg), de Cu, Mg, Zn (Zamacs), Sn, Pb, pode ser feita com o metal no estado semi-sólido reofundido, com vantagens sobre a injeção de líquidos.

Algumas vantagens podem ser citadas: menor temperatura de processamento, e, portanto, maior produtividade e maior vida útil de matrizes; ausência de turbulência no preenchimento de matrizes e, portanto, minimização de oclusão de gases no fundido;

melhor acomodação da estrutura interna às tensões de contração na solidificação e, portanto, ausência de vazios e trincas de contração; entre outros.

A possibilidade de injeção de material semi-sólido, portanto, à temperaturas menores que as requeridas para a injeção de líquidos, abre um vasto campo de utilização da reofundição: peças de alta qualidade de metais de alto ponto de fusão podem agora ser produzidas por injeção, processo antes impensável de utilização para líquidos a altas temperaturas.

Aços inoxidáveis, aços-ferramenta e outros de alto teor de elementos de liga, além de super-ligas à base de Co e Ni têm sido testados para a reofundição com sucesso (14) (15).

Também a fundição por compressão de ligas não-ferrosas no estado reofundido pode ser processada com sucesso, segundo Miwa (29) e Ichikawa (30).

Uma tendência mais atual no campo da reofundição diz respeito a utilização de pastas na obtenção de materiais conjugados metal-não metal. Produtos de alta resistência mecânica e ao desgaste, por adição de SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, boretos, mica, carbono (grafite), vidro, na forma de particulados ou fibras, podem ser obtidos a partir da pasta reofundida: a alta viscosidade da pasta, quando em repouso, previne a aglomeração, flutuação e sedimentação de fibras ou partículas.

Os primeiros trabalhos neste campo datam já de 1972-73 (3) (5) (8), mas o assunto parece ter sido desativado por um certo período para ressurgir, na última década, com vários trabalhos publicados, por exemplo pelo grupo do M.I.T. (48) ou de Grenoble, liderado por Suéry (49).

Pastas reofundidas podem se prestar, ainda, segundo sugerido por Mehrabian (4), para o refino de metais, por meio de separação física das fases sólida e líquida. O autor sugere a filtração após decantação das partículas sólidas; ou por jateamento.

mento, com gases inertes, de um fluxo de pasta, o qual retiraria o líquido contendo alto teor do soluto; ou ainda por processos de compressão da mistura sólido/líquido para expulsão deste último.

O sólido resultante, constituído somente dos glóbulos da fase sólida da pasta reofundida, teria maior pureza que o metal original.

O reorefino não encontrou adeptos que o desenvolvessem, até o momento; mantendo, portanto, a utilização de pastas reofundidas exclusivamente para a produção de artigos por injeção ou compressão e para a fabricação de materiais conjugados.



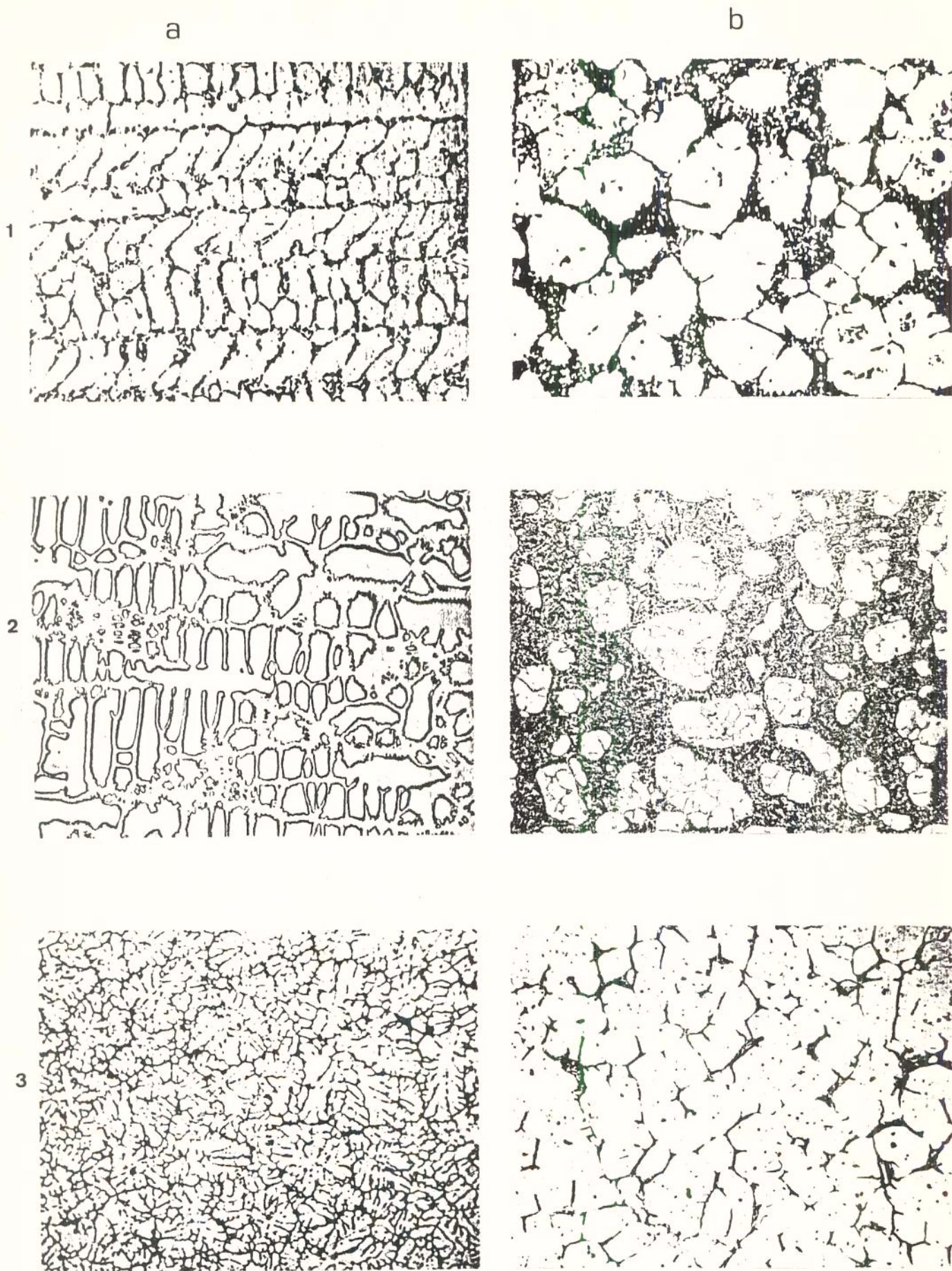


Figura 2.1 - Micrografias de ligas fundidas (a)convencionalmente;  
 (b) reofundidas.  
 (1) Sn - 15 Pb . 195x (13)  
 (2) Bronze 905 (Cu, Sn, Zn). 75x(11)  
 (3) Al 6061 (Si, Cu, Mg, Cr). 55x(10)



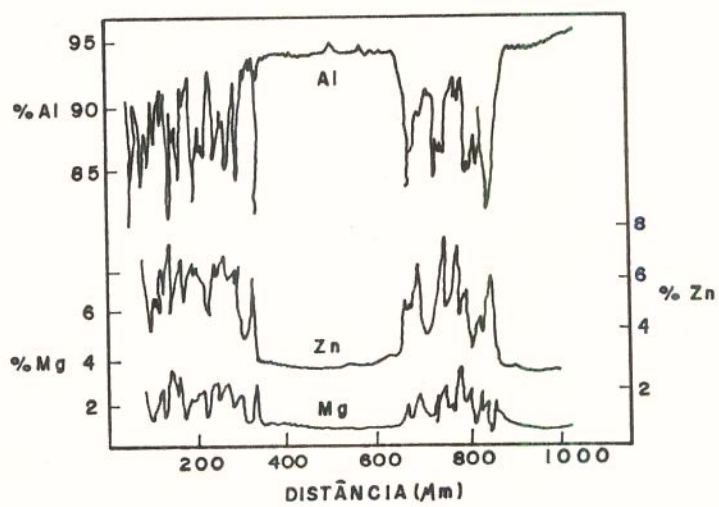
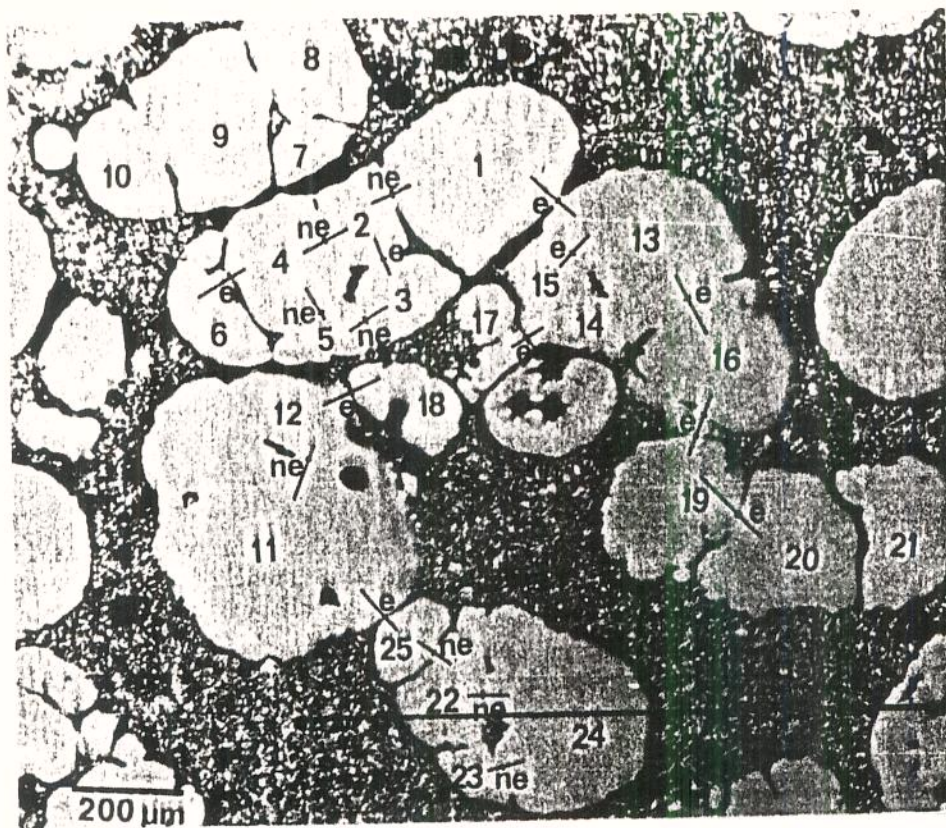


Figura 2.2 - Perfis de soluto em estrutura reofundida de Al-6Zn-3Mg (27).



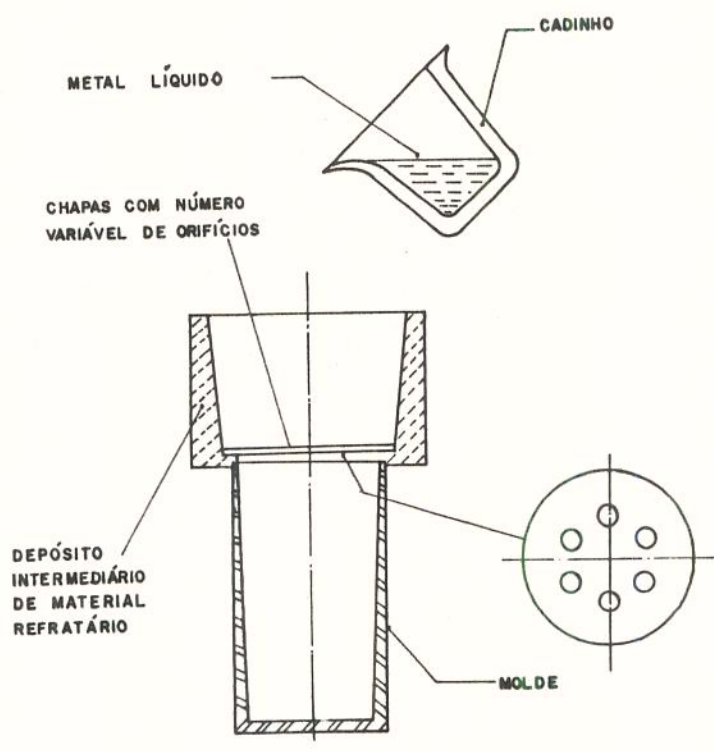


Figura 2.3 - Esquema de dispositivo de múltiplos orifícios para obtenção de refundidos, de acordo com Santos e Arruda. (24) (53).

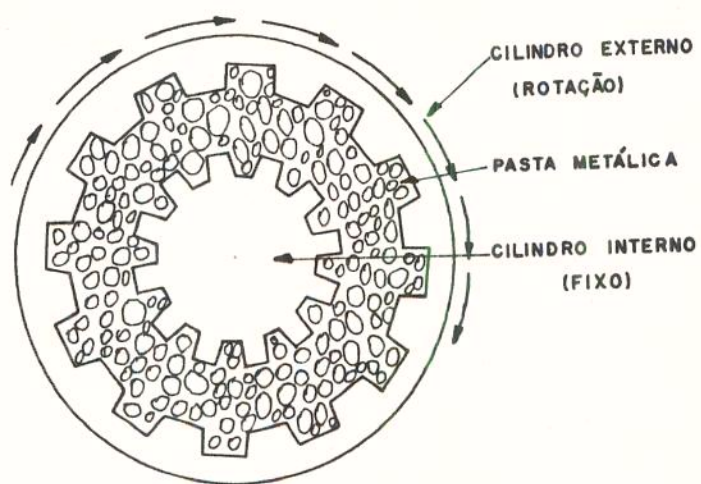
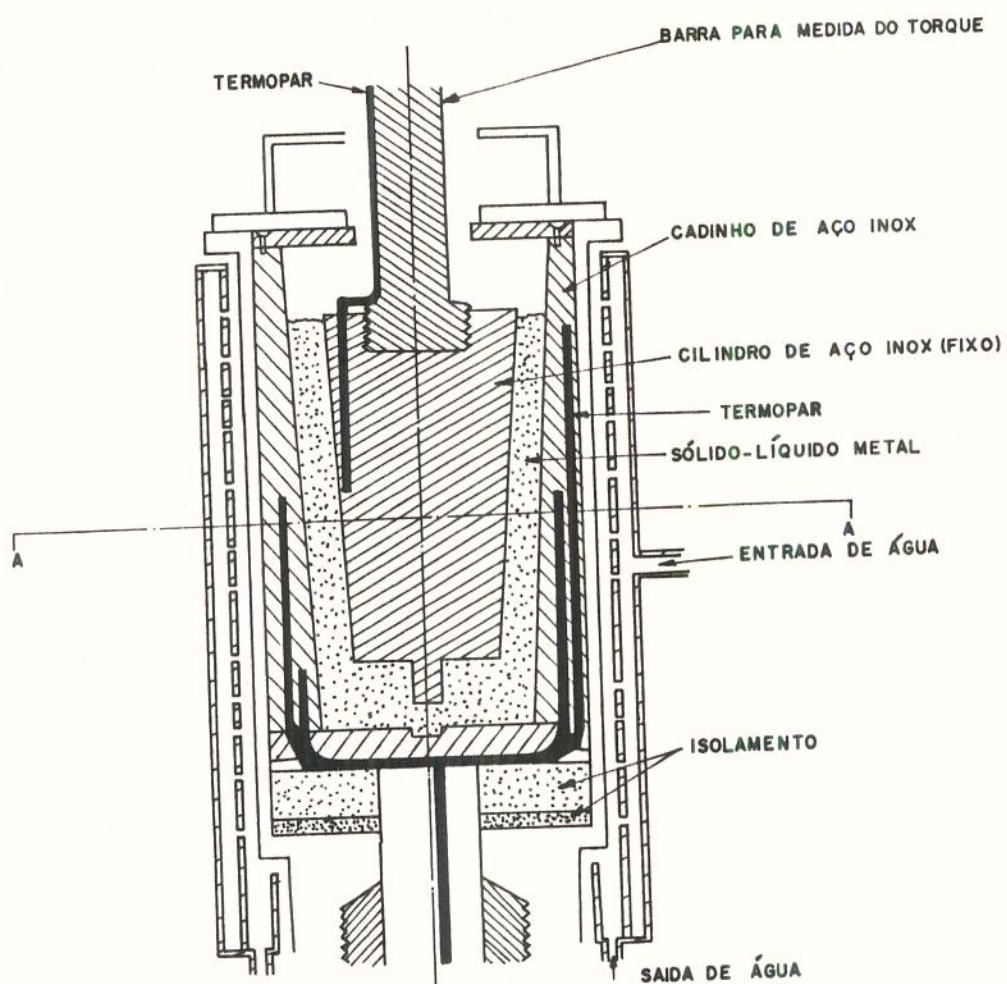


Figura 2.4 - Equipamento para re fundição tipo viscosímetro de Couette, adaptado por Spencer (2) (54).

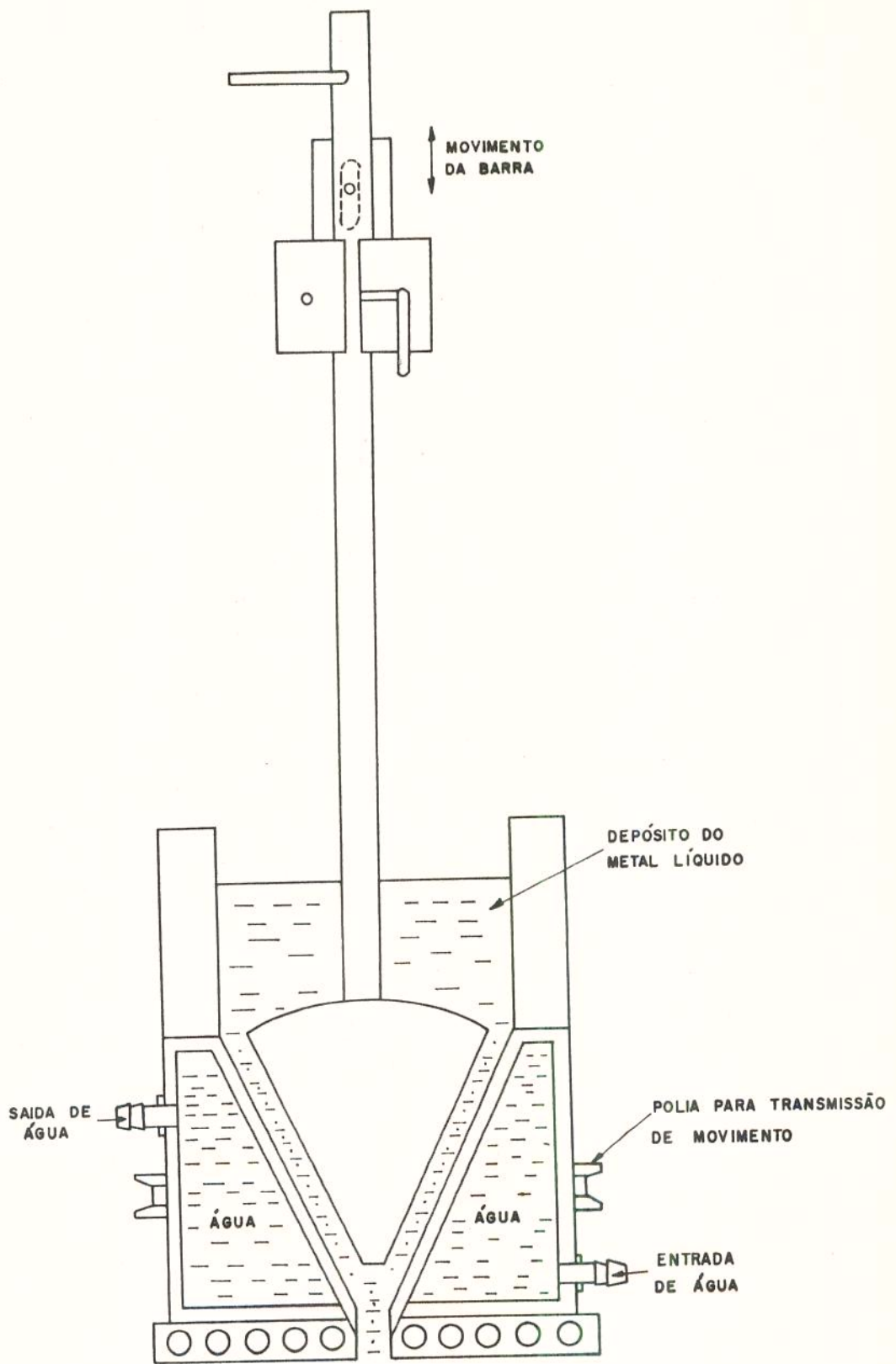


Figura 2.5 - Equipamento para re fundição - variação do viscosímetro de Couette, segundo Prado (55).

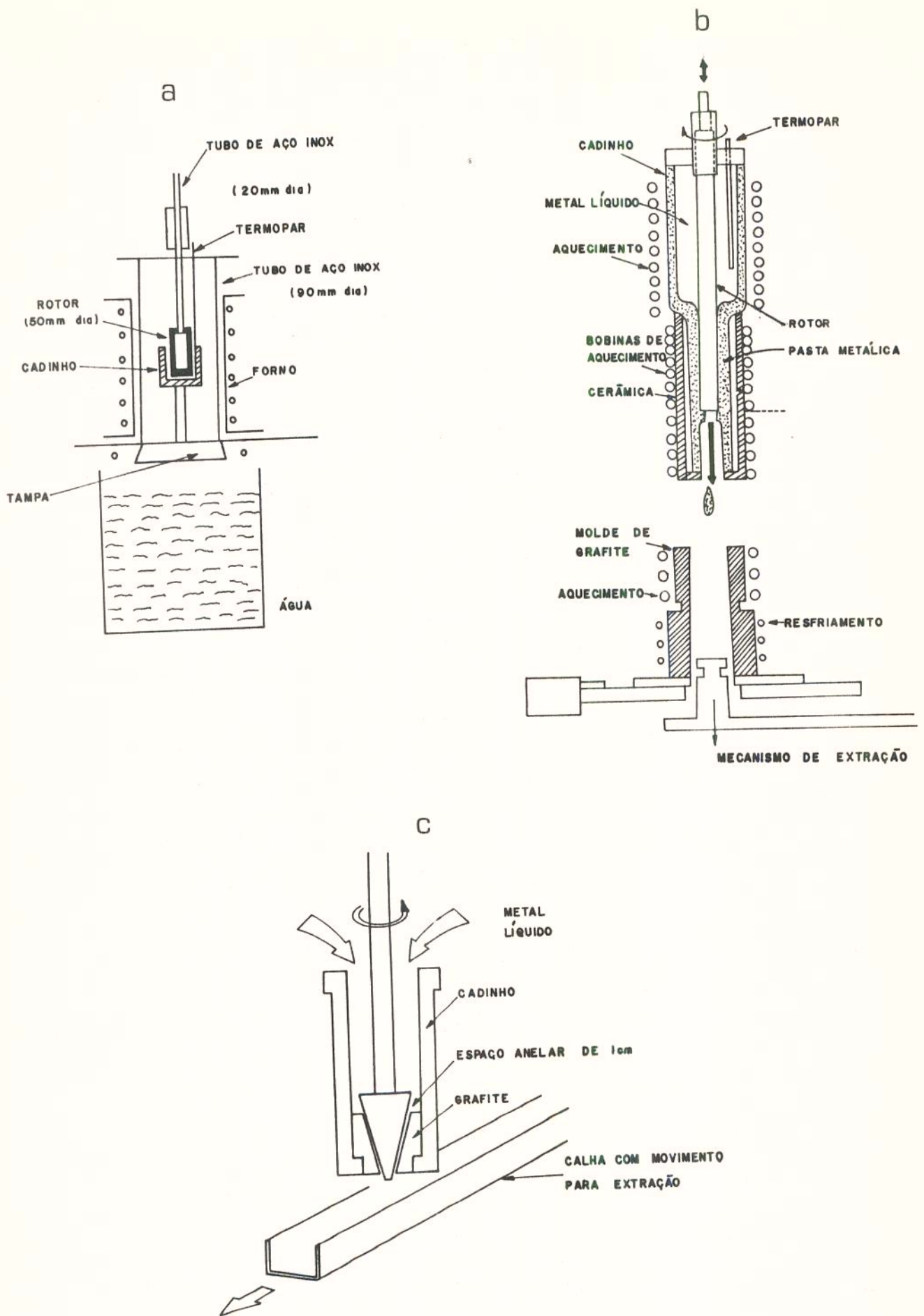


Figura 2.6 - Equipamentos para reofundição - Agitação por rotores.

(a) tipo estanque, utilizado por Lee (27)

(b) tipo cilíndrico contínuo, utilizado por Flemings (56), Ramati (13), Mehrabian (9) e outros

(c) tipo cônico contínuo, utilizado por Kievits (18)



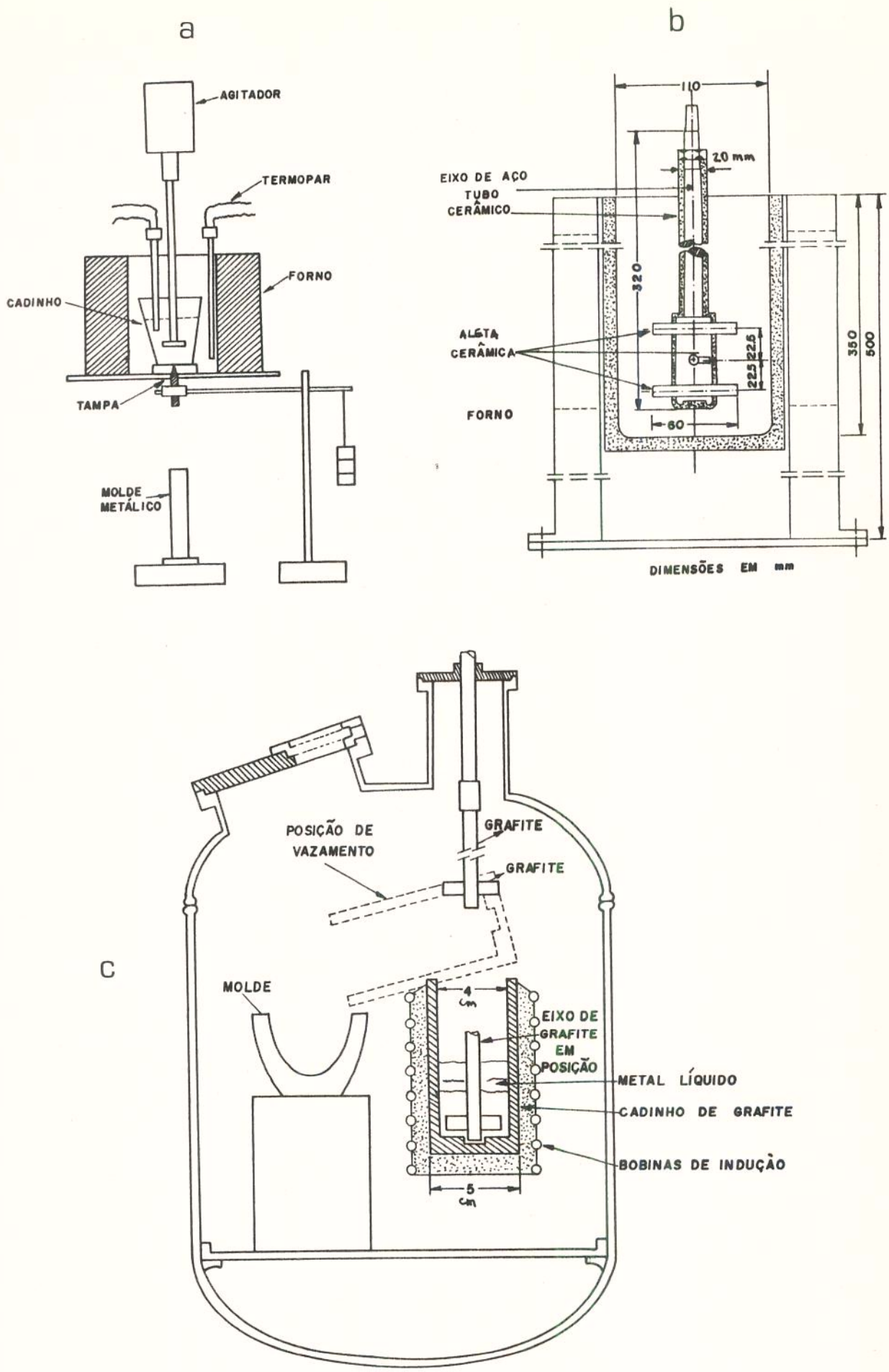


Figura 2.7 - Equipamentos para reofundição - Agitação por propulsores. Desenvolvidos por:

- (a) Prasad (33)
- (b) Assar (32)
- (c) Fascetta (58)

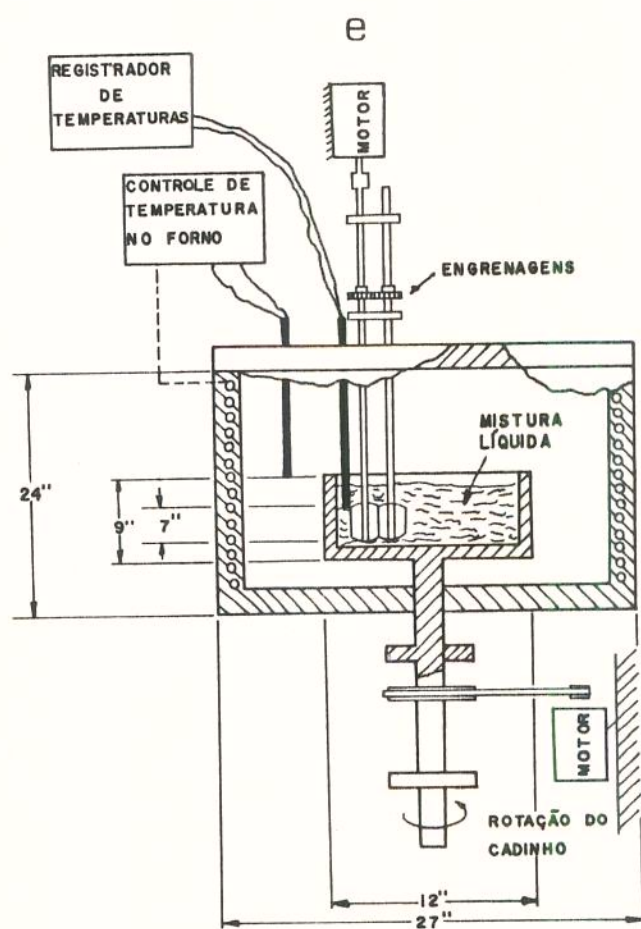
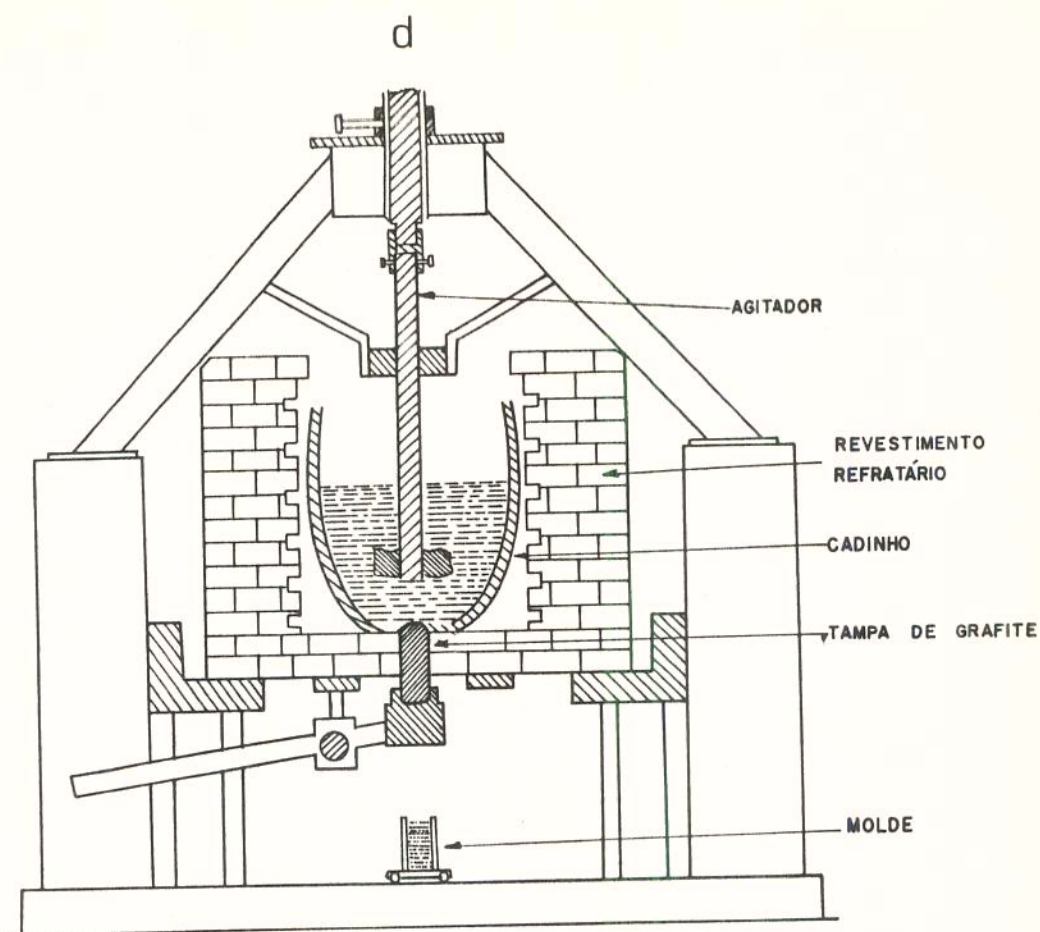


Figura 2.7 -

(d) Banerji (57)

(e) Mehrabian (3) (5)

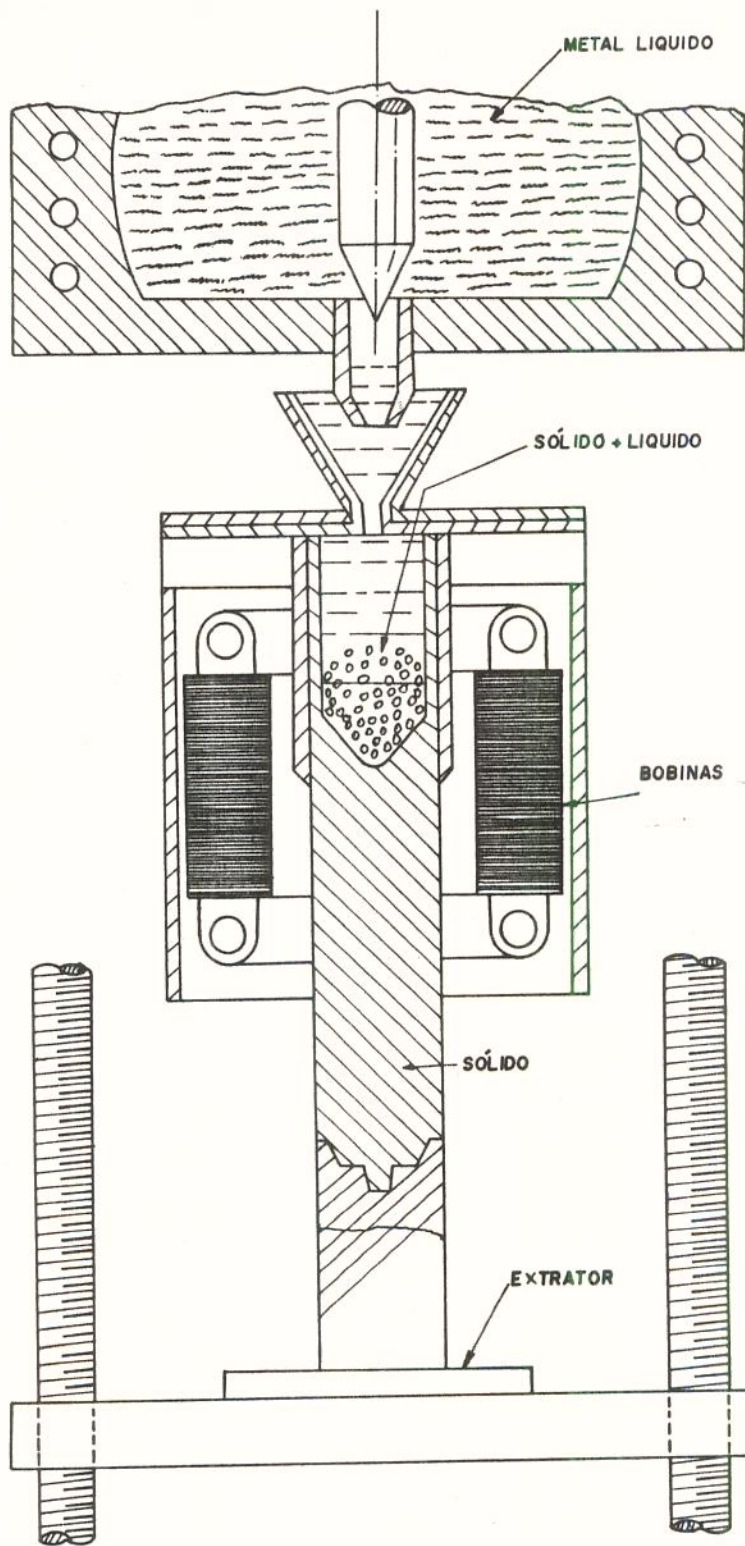


Figura 2.8 - Equipamento para reofundição - Agitação eletromagnética.

Segundo Winter (59)

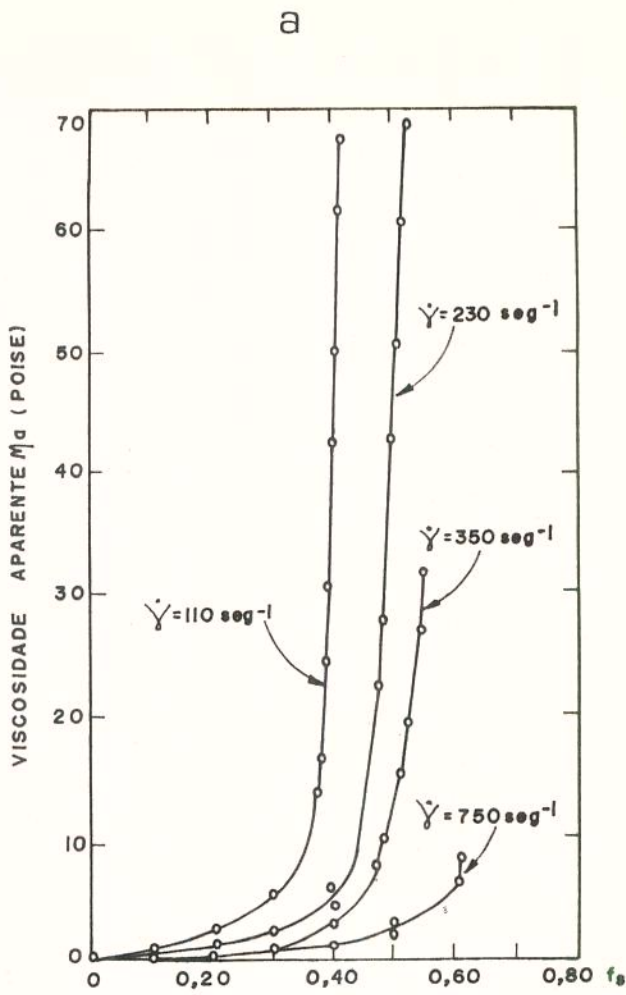


Figura 2.9 - Propriedades reológicas da liga Sn-15Pb reofundida, segundo Joly (60).

(a) viscosidade aparente em função de fração sólida na pasta e da tensão aplicada.

(b) histerese na relação  $\tau/\dot{\gamma}$  em função da fração sólida, quando retirada a carga.



### CAPÍTULO 3

#### FUNDAMENTOS DA REOFUNDIÇÃO - ASPECTOS CIENTÍFICOS

##### 1. MECANISMOS DE FORMAÇÃO DA ESTRUTURA REOFUNDIDA

Como visto no capítulo 2, a diferença fundamental entre uma estrutura solidificada convencionalmente e uma reofundida está na morfologia da fase primária: globular ao invés de dendrítica.

Como o processo de reofundição até agora utilizado envolve agitação do líquido em solidificação, em condições tais que vigorosas correntes cisalhantes são produzidas entre camadas de líquidos e, portanto, forte atrito deve ocorrer entre o líquido e o sólido em crescimento, coloca-se a questão: como tais correntes interferem no fenômeno da solidificação levando à formação de uma estrutura globular?

Vogel (20) e Vogel e Doherty (17), observando a solidificação de ligas Al-Cu, em condições de reofundição, notam uma grande quantidade de cristais em crescimento equiaxial simultâneo, resultando numa estrutura final globular. Os autores aventam duas hipóteses explicativas para tal alta quantidade de cristais primários no líquido: a) agitação promoveria, de maneira não conhecida, aumento da taxa de nucleação primária; b) fenômenos de multiplicação cristalina estariam sendo estimulados.

Num experimento simples observam que a quantidade de cristais presentes no sólido após 1 min. de solidificação, na presença ou não de agitação, é praticamente a mesma. Resta, portanto, a hipótese da multiplicação cristalina estimulada pela agitação imposta ao líquido.

A multiplicação de cristais a partir de refusão ou

rompimento de raízes de ramos dendríticos secundários é fenômeno amplamente estudado e conhecido através de trabalhos de Tiller (62) e Jackson (63). Os autores observam experimentalmente, além de deduzirem teoricamente, a possibilidade de ocorrência de fragmentação dendrítica e separação de braços rompidos, por ação de efeitos térmicos e mecânicos, na solidificação ocorrendo com ou sem agitação.

Na ausência de agitação, ramos dendríticos podem ser refundidos ou quebrados em suas raízes, afinadas por efeito de empescoamento, por sua vez provocado pela redução da velocidade de crescimento devido ao acúmulo de soluto nestes locais. Correntes de convecção naturais podem romper mecanicamente ou refundir estas raízes, liberando um novo cristal para o líquido.

A presença de agitação estimula a multiplicação cristalina, segundo os autores, por auxiliar a refusão de ramos afinados em suas raízes (dobramento pode ocorrer, com formação de discordâncias, cujo movimento produz aquecimento local; este calor gerado pode refundir a raiz, liberando o cristal); e por efeito mecânico de correntes provocadas no líquido.

À luz dos trabalhos de Tiller e Jackson e ainda analisando microestruturas obtidas por Spencer (2), nas quais se observa forte dobramento de dendritas, mas somente em alguns casos, seu rompimento, quando da agitação em processo de reofundição, Vogel propõe uma interessante explicação para a origem dos glóbulos de uma pasta reofundida.

#### MODELO 1 - Vogel (20) e Vogel e Doherty (17)

Segundo os autores, a solidificação em presença de agitação ocorre da seguinte maneira: os primeiros cristais formados, por nucleação heterogênea, rapidamente crescem no líqui-

do, inicialmente mantendo sua equiaxialidade e estabilidade. Esta situação pode ser modificada se a velocidade de agitação provocar correntes no líquido que interajam com o sólido já formado, isto é, se as forças viscosas promoverem um arraste maior que as forças inerciais no sólido. Neste caso ocorre dobramento de ramos dendríticos e não seu rompimento, contrariamente ao sugerido por Tiller e Jackson, uma vez que, segundo Vogel, o material apresenta alta ductilidade à alta temperatura em que se encontra.

Discordâncias extras requeridas para provocar tal dobramento podem colapsar constituindo um contorno de separação entre regiões de orientações cristalinas agora diferentes - o braço dobrado e o ramo principal da dendrita. Tal contorno, com um ângulo de variação de orientação cristalina igual ao ângulo de dobramento, se constitui, portanto, num novo contorno de grão, com energia dependente do ângulo.

Contornos de alta energia podem ser penetrados por líquido, se  $\gamma_{cg} > 2 \gamma_{s1}$  (onde  $\gamma_{cg}$  = energia do contorno;  $\gamma_{s1}$  = tensão superficial líquido/sólido), levando à separação do braço dendrítico, agora um novo cristal em crescimento independente no líquido.

Para Vogel ainda, se a agitação é reduzida a valores tais que a micro escala da turbulência é menor que a dimensão das partículas sólidas presentes, não há interação líquido/dendritas e, neste caso, multiplicação cristalina e conseqüente formação de estrutura globular, não ocorre.

A estrutura resultante nestes casos seria constituída de dendritas equiaxiais, tipo rosetas grosseiras.

Observações posteriores de Doherty (26) fortalecem a proposição de Vogel: estudando ligas Al-Zn-Mg o autor nota contornos internos às partículas globulares do reofundido. Análises de tais contornos revelam que estes podem ser de pequeno ou

alto ângulo. A maioria deles (cerca de 80%) é de pequeno ângulo e não tem associado a eles gradientes de soluto. Esta observação indica que nem todos os grãos recristalizados são separados e liberados para o líquido: somente os que apresentam a condição de  $\gamma_{cg} > 2 \gamma_{sl}$  são separados. Os grãos que permanecem juntos são os que recristalizaram com pequeno ângulo de dobramento e cujo contorno não foi, portanto, invadido por líquido.

Uma segunda explicação para a formação de estruturas globulares durante um processo de reofundição, é proposta por Kattamis.

#### MODELO 2 - Kattamis e Swartzbeck (64) e Kattamis (19)

Kattamis, tradicional estudioso de fenômenos envolvidos no crescimento de dendritas, denomina a estrutura de reofundidos de "estrutura dendrítica dupla", constituída de dendritas grosseiras globularizadas, formadas durante a solidificação primária em presença de agitação, envoltas numa rede de dendritas finas, resultado da solidificação rápida do líquido remanescente na pasta no momento de sua descarga do reator.

Segundo Kattamis, no 1º estágio da formação da estrutura, isto é, durante a solidificação em presença de agitação no reator, há formação de dendritas com morfologia de rosetas equiaxiais, as quais tendem a globularizar para redução da energia interna devida à superfícies existentes no sistema.

A agitação do líquido, para o autor, estimula o transporte de massa, acelerando fenômenos de engrossamento dos braços dendríticos, quer por mecanismos caracterizados como mecanismo de Ostwald ("ripening"), quer por mecanismos de coalescência.

Nestes processos há desaparecimento de braços secun-

dários, levando à rápida esferoidização da dendrita equiaxial, uma vez que o fenômeno acontece ainda em estrutura fina, desde os momentos iniciais da solidificação, quando as distâncias para difusão são ainda pequenas.

Para Kattamis, portanto, a formação de sólido globular na reofundição nada mais é do que o resultado da aceleração, devido à presença de agitação no líquido, de fenômeno natural de engrossamento de dendritas primárias.

Por volta de 1977, alguns anos após o 1º trabalho de Kattamis, Kievits e Prabhakar (18) apresentam trabalho onde sugerem que tanto nucleações sucessivas quanto fenômenos de engrossamento de dendritas no líquido em agitação são mecanismos responsáveis pela formação de estruturas reofundidas. No caso da predominância de nucleações sucessivas, uma estrutura dendrítica dupla, constituída de dendritas grosseiras, globularizadas, da fase primária e de dendritas finas provenientes do último líquido a solidificar, após descarga da pasta do reator, é o resultado final. Obtém este tipo de estrutura em ligas Al-Cu.

No caso de fenômenos de engrossamento predominando, somente ocorre nucleação inicial e transformação de dendritas primárias, da forma de rosetas para glóbulos. O resultado final é uma estrutura totalmente globular, sem dendritas finas em regiões inter-glóbulos; o último líquido a solidificar é simplesmente incorporado à fase sólida já formada. Obtém estruturas deste tipo em ligas Al-Mg.

A proposição de Kievits e Prabhakar concorda, portanto, com o mecanismo proposto por Kattamis.

Em trabalhos posteriores (1982) Van Dam e Michgofsky

(35) usam técnicas bastante sofisticadas, que incluem a utilização de sistemas orgânicos transparentes (base neopentylalcoól - NPA) e holografia, para a observação da formação da estrutura reofundida "in situ". Os autores notam a presença de vários fenômenos: o primeiro sólido a se formar tem crescimento dendrítico, na forma de rosetas equiaxiais que se tornam arredondadas com o tempo de agitação; o engrossamento ocorre principalmente por um mecanismo semelhante ao de Ostwald, levando à redução de tensões superficiais internas ao sistema; fragmentação de dendritas desde os primeiros estágios da solidificação também ocorre; uma segunda nucleação, independente da fragmentação dendrítica, também foi observada, pouco tempo após a primeira. Esta segunda nucleação dá origem a pequenas dendritas equiaxiais ou partículas esféricas; com o prosseguimento da agitação, todas as partículas sólidas tendem a esféricas.

Tais resultados mostram a possibilidade de ocorrência simultânea dos dois mecanismos básicos propostos por Vogel e Kattamis, além da nova observação da presença de uma segunda nucleação no líquido em agitação, não explicada pelos autores.

É importante salientar que Vogel descarta a aceleração de engrossamento dendrítico, por ação da agitação imposta ao líquido, como fenômeno responsável pela formação do sólido globular de pastas metálicas, enquanto Kattamis sequer cita a fragmentação dendrítica como mecanismo presente durante a reofundição, colocando toda a responsabilidade pela globularização no engrossamento natural de dendritas.

O engrossamento de dendritas levando à formação de estruturas globulares foi também observado por Suéry em trabalhos publicados em 84 (40) (41). Durante estudos de resistência à compressão de ligas Sn-Pb, à temperaturas superiores à  $T_{solidus}$ , observa a evolução da sua estrutura dendrítica para globular,

com o tempo de manutenção das dendritas em presença de líquido em seus contornos. Mecanismos de engrossamento do tipo de Oswald e coalescência são os responsáveis por tal evolução, motivadas pela redução das tensões superficiais no sistema, segundo o autor.

Assim, resumidamente, pode-se dizer que a formação da estrutura reofundida pode envolver as etapas:

- nucleação da fase primária e crescimento inicial na forma de dendritas equiaxiais;
- modificação gradual da estrutura dendrítica para globular, tendo como força matriz a redução de energias de superfícies internas ao sistema. Tal modificação ocorre por fragmentação dendrítica ou/e por fenômenos de engrossamento;
- possível segunda nucleação no líquido, durante estágio de agitação, levando a grande número de cristais em crescimento equiaxial simultâneo;
- solidificação do líquido remanescente, durante resfriamento rápido, após cessada agitação, por nova nucleação ou por simples incorporação à fase sólida já existente.

## 2. MECANISMOS DE CRESCIMENTO DA ESTRUTURA REOFUNDIDA

Na formação da estrutura globular dendrítica segundo Vogel, a estrutura dendrítica original passa rápida e diretamente a globular, sem estágios intermediários de globularização. O estágio posterior à recristalização/separação é o crescimento de glóbulos separados.

Segundo mecanismos propostos por Kattamis, no entanto, a transição deve ser mais gradual, havendo num primeiro estágio evolução e crescimento simultâneos, e somente após total esferoidização o crescimento seria semelhante ao da estrutura globular obtida por atuação do mecanismo proposto por Vogel.

Vejamos, em primeiro lugar, os mecanismos de evolução de estruturas dendríticas para, em seguida, analisar o crescimento de glóbulos em meio líquido.

## 2.1 Fenômenos de Engrossamento de Dendritas - "Coarsening"

A evolução de morfologias dendríticas, iniciada logo após os primeiros estágios do crescimento de um sólido e levando a um engrossamento de seus braços, é fenômeno natural, estudado nos últimos 20 anos por pesquisadores da área de solidificação de metais. Flemings e Kattamis são nomes conhecidamente ligados ao estudo de mecanismos de engrossamento de ramos dendríticos durante a solidificação ou durante a manutenção isotérmica das fases sólida/líquida, e a maioria dos modelos de mecanismos propostos para o fenômeno são de sua autoria.

Embora diferentes mecanismos de engrossamento dendrítico tenham sido propostos, a força matriz para sua ocorrência é, em qualquer caso, a redução de superfícies internas ao sistema, pelo aumento da relação volume sólido/área da interface sólido-líquido; e seu agente é a transferência preferencial de massa de superfícies sólidas curvas para planas, ou, de superfícies com reduzido raio de curvatura para outras com alto raio.

Há uma certa polêmica em torno da nomenclatura dos mecanismos de engrossamento de ramos dendríticos; será adotada neste trabalho a nomenclatura proposta por Mortensen em artigo bastante recente (65).



O autor divide os mecanismos em dois grupos: engrossamento segundo mecanismos de Ostwald ("ripening") e coalêscencia. A Figura 3.1 ilustra os mecanismos.

No primeiro grupo, (a) na Figura 3.1, estão os mecanismos que envolvem a dissolução de braços dendríticos menores, difusão de soluto no meio líquido e incorporação de soluto em braços dendríticos mais grosseiros. O resultado é a redução geral do número de braços e aumento do espaçamento entre eles.

No segundo grupo, (b) na Figura 3.1, estão os mecanismos que envolvem aglomeração de braços secundários devido à deposição preferencial de soluto em regiões de alta "curvatura negativa" ou côncavas, ou a aproximação de duas superfícies e seu contato. Ambos os casos envolvem a supressão de superfícies de separação, levando à coalescência de dois ou mais braços em um só de maior dimensão.

Segundo Mortensen (65) e Suéry (40), no início da solidificação, isto é, para baixas frações sólidas, prevalecem os mecanismos de Ostwald, enquanto que para altas frações sólidas predominam mecanismos de coalêscencia.

Mecanismos que envolvem difusão atômica, como engrossamento de dendritas em solidificação, engrossamento de precipitados em soluções sólidas e outros, podem ter sua cinética controlada pela velocidade de difusão no meio próximo (líquido no primeiro caso, matriz sólida no segundo), ou pela difusão na própria interface.

Todos os estudos, até o momento, sobre cinética de mecanismos de engrossamento dendrítico, apontam a taxa de difusão do soluto no meio líquido entre dois braços dendríticos vizinhos como o fenômeno controlador de sua taxa de evolução.

Kattamis foi o precursor e até os dias atuais um dos

principais estudiosos de mecanismos de engrossamento dendrítico durante a solidificação.

Em seus primeiros trabalhos, em co-autoria com Flemings (66) (67) propõe dois modelos para o engrossamento de braços dendríticos, esquematizados na Figura 3.1(a<sub>1</sub>) e (a<sub>2</sub>): observando variação de espaçamento entre braços dendríticos com o tempo de evolução da solidificação, os autores sugerem o afinamento dos braços mais finos ou a refusão de raízes de ramos dendríticos.

Kahlweit (68), em importante trabalho logo após os de Kattamis e Flemings, observa "in situ" a precipitação em sistema inorgânico transparente (NH<sub>4</sub>Cl em meio aquoso). Observa a evolução da estrutura segundo o modelo da Figura 3.1 (a<sub>3</sub>): braços de menor raio de curvatura dissolvem da ponta para a raiz, mantendo o raio constante, enquanto os mais grosseiros têm aumentada sua espessura.

Segundo o autor pontas de dendritas apresentam taxa de dissolução cerca de duas vezes maior do que superfícies planas; assim, soluto é retirado das superfícies curvas, aumentando a composição do líquido adjacente, levando ao transporte deste soluto e sua deposição na superfície vizinha plana. Para o autor o processo é controlado por difusão no espaçamento inter-dendrítico e sua cinética é dada por:

$$\frac{dl}{dt} = \frac{2D \gamma \bar{V}^2 C_s}{RT} \cdot \frac{1}{r^2} \quad \text{Eq. 3.1}$$

$\frac{dl}{dt}$  = variação do comprimento do braço dendrítico em dissolução  
dt

D: coeficiente de difusão do soluto no líquido

$\gamma$  = energia da interface sólido/líquido

$V$  = volume molar do cristal em dissolução

$C_s$  = solubilidade do soluto no líquido a  $T$

$R$  = constante dos gases

$r$  = raio do cristal em dissolução (ponta da dendrita)

A equação 3.1 é típica de fenômenos de engrossamento tipo mecanismo de Ostwald, com cinética controlada por difusão no meio de separação; concordando com estudos clássicos de Lifshitz e Slyozov (72) (73), isto é, o mecanismo de Ostwald controlado por difusão tem sua cinética dependente de  $r^3$ .

Kattamis e Reeves (69) utilizando o modelo de Kahlweit chegam a um resultado semelhante quanto à cinética do fenômeno de engrossamento:

$$\frac{dl_1}{dt} = - \frac{2 \gamma D T}{H C_L (1-K) m} \left( \frac{2}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \frac{1}{r_1}$$

Eq. 3.2

$$\frac{dr_2}{dt} = \frac{\gamma D T}{H C_L (1-K) m} \left( \frac{2r_2 - r_1}{r_2^2 (r_2 + \ell_2)} \right)$$

onde  $\frac{dl_1}{dt}$  = taxa de encolhimento do braço com maior curvatura (menor raio)

$\frac{dr_2}{dt}$  = taxa de engrossamento do braço com menor curvatura (maior raio)

$\gamma$  = tensão superficial sólido/líquido

$H$  = calor latente de fusão

$C_L$  = composição do líquido em equilíbrio numa interface plana a  $T$

$D$  = coeficiente difusividade do soluto no líquido

$K$  = coeficiente de partição

$m$  = inclinação da linha liquidus

$r_1$  = raio do braço mais fino (em dissolução)

$r_2$  = raio do braço grosseiro (em engrossamento)

$l_1$  = comprimento do braço em dissolução

$l_2$  = comprimento do braço em engrossamento

Também Suéry (40), conforme citado anteriormente, observa a evolução de estruturas dendríticas em presença de líquido. Suas observações se referem a engrossamento isotérmico, o qual ocorre, segundo o autor, em dois estágios distintos: no início há dissolução de braços com pequeno raio, com cinética de acordo com equação de Kattamis (69), seguido de um segundo estágio onde coalescência de braços vizinhos é o mecanismo dominante. O processo de globularização por engrossamento pode, segundo o autor, demorar de alguns minutos (para estruturas dendríticas finas) a várias semanas (para dendritas inicialmente grosseiras), e resultar em uma estrutura bastante irregular, com líquido retido nos glóbulos. Estruturas com estas características apresentam inferiores propriedades de escoamento.

Em trabalho de 1975, Young e Kirkwood (70) também chegam a conclusão que fenômenos de coalescência são os mecanismos de engrossamento dendrítico preponderantes para a solidificação já adiantada, isto é, quando altas frações de sólido estão presentes. Os autores propõem o modelo de coalescência esquematizado na Figura 3.1(b<sub>1</sub>).

Em trabalho bastante recente, de 1987, Genda (71) estabelece que o mecanismo apresentado na Figura 3.1b<sub>2</sub> é o responsável pelo engrossamento de ramos dendríticos observados em seus experimentos com ligas Al-Cu-Ce. O mecanismo consiste na aproximação das regiões centrais das paredes de braços dendríti-

cos vizinhos, sua junção, supressão da superfície de separação, progresso da coalescência para a ponta e a raiz da dendrita e ainda, a expulsão do líquido retido nas raízes.

Ainda um aspecto interessante do engrossamento de estruturas é apresentado por Marsh e Glicksman (74) em recente trabalho. Os autores olham o fenômeno à luz de efeitos de transferência de calor, no caso da ausência de soluto (metais puros): átomos de superfícies com alto raio apresentam menor potencial químico que átomos de superfícies com pequeno raio, isto é, superfícies fortemente curvas; sendo, portanto, mais estáveis, requerendo menor energia de ativação para sua estabilização como sólido. A sua solidificação libera calor latente para o sistema, o qual é transferido, por ação de gradientes, para o braço dendrítico vizinho, que sofre, em consequência, refusão.

O fenômeno e o efeito global são semelhantes aos fenômenos do tipo do mecanismo de Ostwald, levando ao engrossamento de estruturas com o tempo, pelo crescimento de partículas maiores em detrimento de menores.

O engrossamento de dendritas é, portanto, fenômeno natural tanto na solidificação de metais quanto na sua manutenção isotérmica a altas temperaturas.

Kattamis (19) é o primeiro, no entanto, a atribuir a possibilidade de globularização da estrutura dendrítica, ou melhor, a formação de estruturas reofundidas, à esse fenômeno, desde que acelerado pela presença de agitação no líquido.

Segundo o autor, a taxa de engrossamento dendrítico, dada por  $\frac{dSv}{dt}$ , onde  $Sv$  é a área da interface sólido/líquido por unidade de volume, aumenta de uma ordem de magnitude quando o

sistema é submetido a agitação. Como visto anteriormente, na Equação 3.2, a taxa de engrossamento dendrítico é proporcional ao coeficiente de difusividade do soluto no líquido (D); no caso da presença de agitação, tal valor deve ser substituído por um coeficiente de transporte de massa, que inclui um termo de convecção e que é responsável pelo aumento da taxa de engrossamento, segundo o autor.

A necessidade de agitação vigorosa sempre foi considerada a própria base da reofundição: fenômenos de engrossamento devem ser acelerados ou/e braços dendríticos devem ser suficientemente dobrados e separados de seus ramos principais para a promoção de glóbulos. A observação de tendência à globularização de dendritas mantidas isotérmicamente, feita por Suéry, embora não produzisse pastas com boas características de escoamento, pode trazer alguma luz ao progresso de processos de reofundição.

## 2.2 Crescimento de Estruturas Globulares

Pastas metálicas reofundidas, já constituídas de fase sólida globular envolta por líquido, têm suas características estruturais modificadas com o tempo de residência no reator, quer no resfriamento, quer quando mantidas isotérmicamente.

Vários autores observam que o aumento do tempo de residência leva, de uma maneira geral, ao aumento do diâmetro de glóbulos, quer por mecanismos de engrossamento do tipo de Ostwald, onde esferas maiores crescem às expensas de menores, num processo cuja cinética é controlada pela difusão do soluto na região líquida entre as esferas (processo dependente de  $t^{1/3}$ , conforme teoria de Lifshitz, Slyozov (72) (73); quer por mecanismos de aglomeração e coalescência de contornos de glóbulos.

Oblack (14) em 1976 e Suéry (40) em 1984 observam o aumento do diâmetro de glóbulos de uma pasta reofundida, reaquecida e mantida isotérmica e estaticamente à altas temperaturas, com o tempo. Ambos chegam a uma relação diâmetro x tempo indicativa de mecanismo de Ostwald controlado por difusão no líquido. Tempos da ordem de 100h são requeridos para triplicar o diâmetro médio de glóbulos.

Lee e co-autores (27) observam forte tendência à aglomeração, seguida de coalescência, de glóbulos que entram em contato em situação de reduzida variação de orientação cristalina, durante o processamento da pasta. Nestes casos contornos de baixo ângulo podem ser criados, isto é, contornos tais que  $\gamma_{cg} < 2 \gamma_{sl}$ , mantendo os glóbulos unidos.

Assar e co-autores (32) (75) analisando o efeito de parâmetros de processamento de pastas de Al-Cu e Bi-Sn, observam os mesmos efeitos obtidos por Lee: forte tendência a aglomeração e coalescência (comprovada pela presença de contornos com alto teor de soluto internamente aos glóbulos); aumentada com a redução da velocidade de agitação e da temperatura de vazamento.

Os autores, da mesma maneira que Mehrabian (13) (60) observam glóbulos mais uniformes e de menor diâmetro para processamento com taxas de resfriamento mais elevadas e maior velocidade de agitação.

Utilizando também ligas Al-10Cu, Prasad (34) obtém resultados diferentes dos obtidos por Assar. O autor observa que a influência de parâmetros de processamento como velocidade de

agitação e temperatura de descarga, dependem, no caso de ligas Al-Cu, do teor deste último elemento. Assim, Prasad observa coalescência e conseqüente aumento do diâmetro de glóbulos com a redução da velocidade de agitação e da temperatura de reofundido, para ligas com baixo teor de Cu (6%); enquanto tais parâmetros parecem não afetar a estrutura significativamente (somente uma certa tendência de aumento do diâmetro de glóbulos com o aumento da temperatura pode ser notada), para ligas Al-10Cu.

Prasad justifica seus resultados à luz de afirmativa de Mehrabian, segundo o qual há redução da taxa de crescimento em ligas Al-Cu, com o aumento do teor de Cu: no caso da reofundição, glóbulos aproximados podem originar um pescoço de ligação entre eles; tal pescoço, em ligas com baixo teor de Cu, é rapidamente engrossado e estabilizado, mantendo os glóbulos unidos; no caso de alto teor de Cu, no entanto, tal ligação permaneceria fraca e seria facilmente rompida, não promovendo coalescência.

Miwa (76) mais recentemente observa a influencia do teor de Cu na formação de estruturas reofundidas: o seu aumento provoca redução na tendência à aglomeração de glóbulos, concordando, portanto, com Prasad.

Como pode ser observado neste capítulo, a formação e desenvolvimento da estrutura reofundida pode envolver vários fenômenos simultâneos, não necessariamente excludentes e cujo tratamento, quer qualificativo, quer quantitativo, envolve inúmeros parâmetros.

Somada a este fator, a própria juventude da reofundição justifica as dificuldades encontradas no seu estudo e no perfeito entendimento de seus fenômenos.



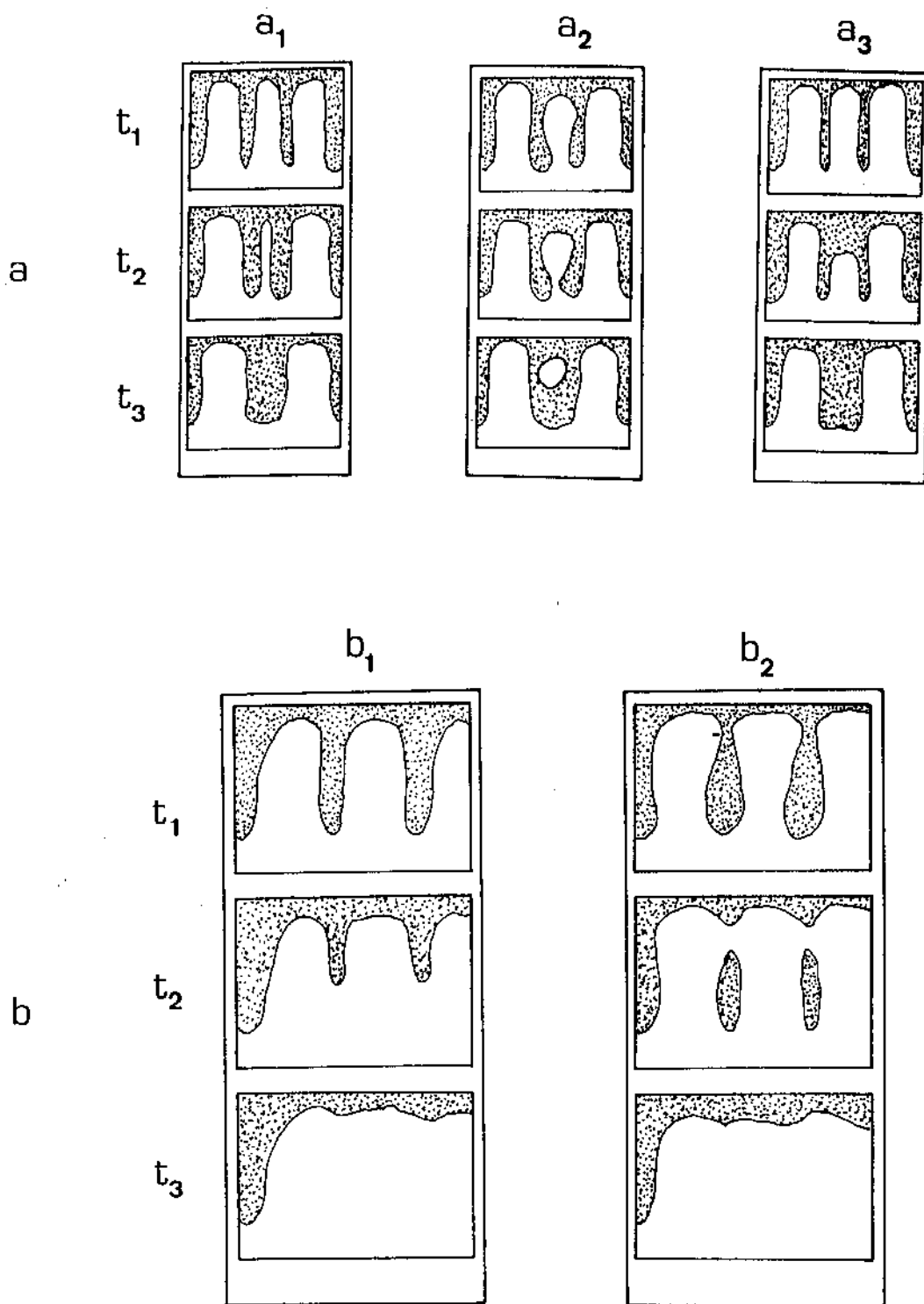


Figura 3.1 Mecanismos de engrossamento dendrítico

(a) Ostwald "ripening"

(a<sub>1</sub>) modelo de Kattamis e Flemings (66) (67)

(a<sub>3</sub>) modelo de Kahlweit (68)

(a<sub>2</sub>) modelo de Kattamis e Flemings (66) (67)

(b) coalescência

(b<sub>1</sub>) modelo de Kirkwood e Young (70)

(b<sub>2</sub>) modelo de Genda (71)

## CAPÍTULO 4

### PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental deste trabalho envolveu o tratamento térmico de estruturas dendríticas deformadas, em temperaturas superiores a  $T_{\text{solidus}}$ , e observação da microestrutura da pasta então obtida, pelo seu "congelamento" por resfriamento rápido em água.

Foi estudada a influência de parâmetros de processamento na estrutura obtida.

Parâmetros de processamento variados: grau de deformação imposto inicialmente à estrutura dendrítica, temperatura e tempo de tratamento térmico.

Parâmetros de estrutura analisados: morfologia de fases existentes, esfericidade, diâmetro médio e variação em torno do diâmetro médio de glóbulos da fase sólida primária e presença de líquido retido no interior desses glóbulos.

Foram feitos estudos qualitativos e quantitativos para análise e discussão de resultados.

### DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

#### 1. PREPARO DA LIGA UTILIZADA

Foi utilizada liga Al-6,5% em peso de Si, de frequente uso em fundições sob pressão. A liga foi preparada no próprio laboratório; sua análise química é apresentada na Tabela 4.1.

Curvas de resfriamento da liga indicaram uma temperatura solidus de  $567^{\circ}\text{C}$  e temperatura liquidus a  $611^{\circ}\text{C}$ , conforme

TABELA 4.1

Elemento	Quantidade	Precisão
	%	%
Cu	0,03	± 0,02
Pb	< 0,01'	-
Si	6,5	± 0,1
Mn	0,22	± 0,02
Ti	< 0,02	-
Sn	< 0,01	-
Zn	0,03	± 0,02
Ni	< 0,02	-
Fe	0,71	± 0,02
Cr	< 0,01	-
Mg	0,45	± 0,02
TOTAL IMPUREZAS: 1,51%		

## ANÁLISE QUÍMICA DA LIGA UTILIZADA

mostrado na Figura 4.1. A discrepância com valores previstos pelo diagrama de fase para a liga Al-6,5Si (77), apresentado na Figura 4.2, (577 - ~620°C) é atribuída a alta quantidade de impurezas na liga, em torno de 1,5%.

Microestruturalmente, a liga Al-6,5Si é constituída, em condições normais de solidificação, de fase primária  $\alpha$  (solução sólida de Al com um limite de 1,65%Si em solução) com eutético (fase  $\alpha$  e cristais de Si) em seus contornos.

A partir da liga produzida, foi obtido lingote de dimensões  $\phi$  80mm e 200mm de altura, fundido em coquilha. O metal foi vazado com baixo superaquecimento e agitado durante a solidificação, para a promoção de grãos equiaxiais e homogêneos quanto a forma e dimensões, por todo o volume do lingote; e para minimizar fenômenos de macro-segregação.

Diâmetros médios de grãos da ordem de 300 $\mu$ m foram deste modo obtidos.

## 2. PREPARO DE CORPOS DE PROVA PARA TRATAMENTO TÉRMICO

Corpos de prova foram obtidos do lingote refinado, tomando-se o cuidado de evitar regiões com acentuada macrosegregação e porosidade. O esquema da Figura 4.3 mostra a posição de corte e retirada dos corpos de prova a serem utilizados para tratamentos térmicos.

As dimensões dos corpos de prova foram tais que, após deformação, apresentavam seção quadrada de 10mm de aresta por 4mm de altura, de modo que a distribuição de temperaturas durante o tratamento térmico fosse a mesma em todas as amostras submetidas à mesma temperatura.

### 3. - DEFORMAÇÃO

As amostras foram deformadas por compressão a temperatura ambiente (redução de altura), em equipamento Instron de 50KN, com carga aplicada de 25KN. Baixa velocidade de aplicação de carga foi utilizada (2mm/min.) para evitar qualquer possibilidade de recristalização durante a deformação.

Após deformadas, as amostras foram imediatamente tratadas termicamente nas condições desejadas.

Foram utilizados os graus de deformação: 10, 20, 80, 120% de deformação real, por compressão na altura.

### 4. - TRATAMENTOS TÉRMICOS

Cada amostra foi tratada separadamente. Inicialmente foi embrulhada em papel Alumínio e mantida suspensa no interior da câmara do forno de tratamento pelo tempo necessário; em seguida foi mergulhada rapidamente em água, diretamente do forno, por meio da abertura de sua tampa inferior, sob a qual se encontrava o banho de resfriamento.

Foi utilizado forno elétrico de capacidade 5KW, com câmara tubular de dimensões 38mm de diâmetro e 35mm de comprimento, com tampas móveis em ambas as extremidades. O forno foi colocado em posição vertical de modo que a tampa inferior podia ser facilmente deslizada para o mergulho da amostra no banho de resfriamento.

A temperatura do forno foi controlada pelo monitoramento com dois termopares: um posicionado na sua parede, a 5mm da superfície interna da câmara, na altura da amostra, e outro no interior da câmara, próximo à posição da amostra. Oscilações menores que 0,5°C foram mantidas no interior da câmara, após 2 horas para estabilização. A estabilidade da temperatura no for-

no utilizado é mostrado na Figura 4.4 (a).

Foram utilizadas duas temperaturas de tratamento, 571°C e 604°C. correspondendo respectivamente a 0,7 e 0,4 de fração sólida, calculada de acordo com a equação de Scheil, utilizando-se valores de coeficiente de partição  $K = 0,12$  obtido de diagramas Al-Si da literatura (77) e temperatura líquidus igual a 611°C, obtida experimentalmente para a liga em questão.

Para a observação da evolução da temperatura no interior da amostra foram preparados corpos de prova, por fundição, com termopar de Pt/Pt-Rh, de 0,2mm de diâmetro, posicionado em sua região central. Curvas de aquecimento das amostras, para as duas temperaturas utilizadas, foram então obtidas.

A Figura 4.4(b) apresenta os resultados obtidos: para forno a 604°C são necessários aproximadamente 5min. para a amostra atingir a temperatura solidus e 10min. adicionais para atingir a temperatura de tratamento; para forno a 571°C são necessários 7min. para a amostra atingir a temperatura solidus e mais 2min. para a temperatura de tratamento, Diferentes tempos totais de tratamento, contados a partir de entrada da amostra no forno, foram utilizados: 5, 7, 10, 15, 20, 25, 30, 60 minutos.

## 5. ANÁLISE METALOGRÁFICA

Após tratamento as amostras foram seccionadas na metade da aresta e preparadas para análise metalográfica por polimento manual em lixas sucessivas e feltro de 0,25µm. Suas microestruturas foram observadas e fotografadas em microscópio ótico, após breve ataque com solução aquosa de HF (0,5%).

Algumas amostras específicas foram atacadas eletroliticamente, utilizando-se como eletrólito reagente de Barker modificado ( $\text{HBF}_4$  + ácido bórico + água) ou ácido perclórico, em diferentes condições de voltagem e tempo. Excesso de ataque foi

necessário em alguns casos para a revelação de contornos de baixo ângulo.

Metalografia quantitativa foi utilizada para medida de diâmetro médio de partículas globulares e distribuição de valores de diâmetros. Para tal foi utilizado analisador de tamanho de partículas TCZ3, da Zeiss. Foram contadas, para cada amostra, um número de partículas nunca inferior a 100.

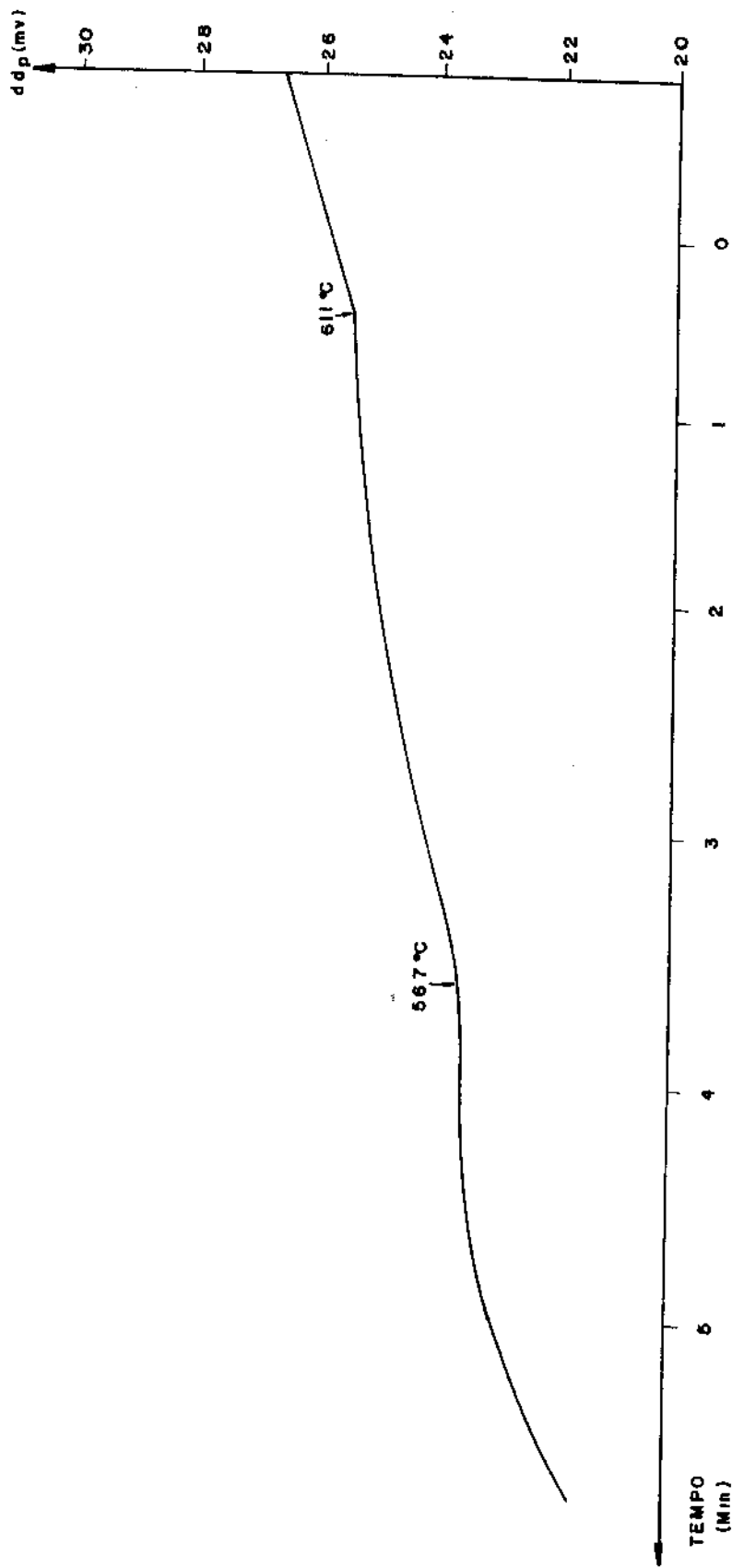


Figura 4.1 - Curva de solidificação da liga utilizada.



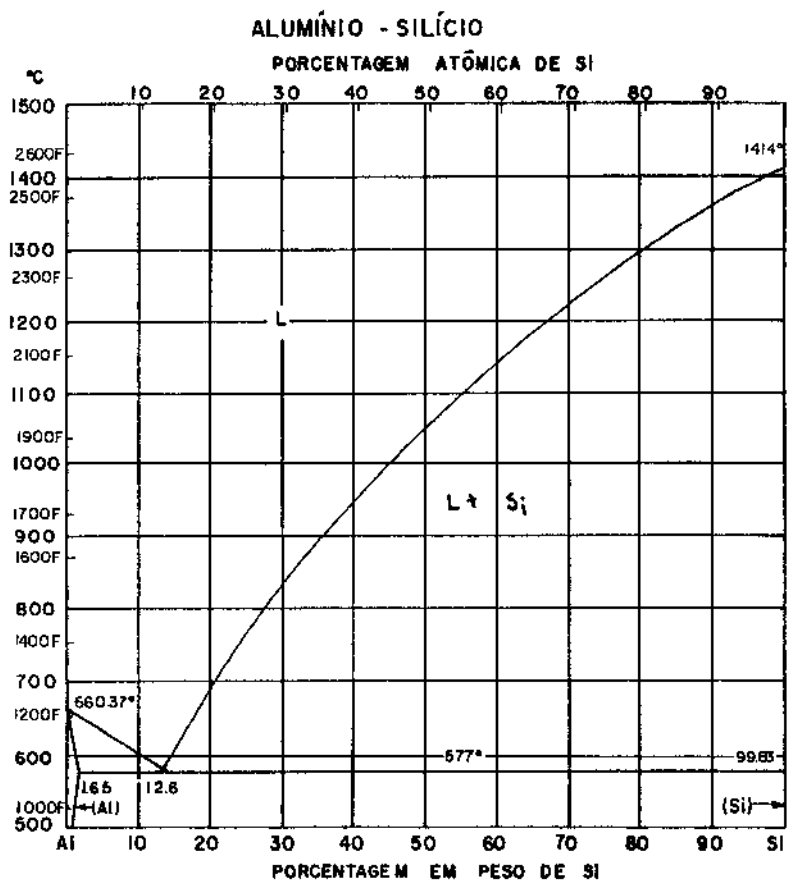


Figura 4.2 - Diagrama de fases para a liga Al-Si (77)

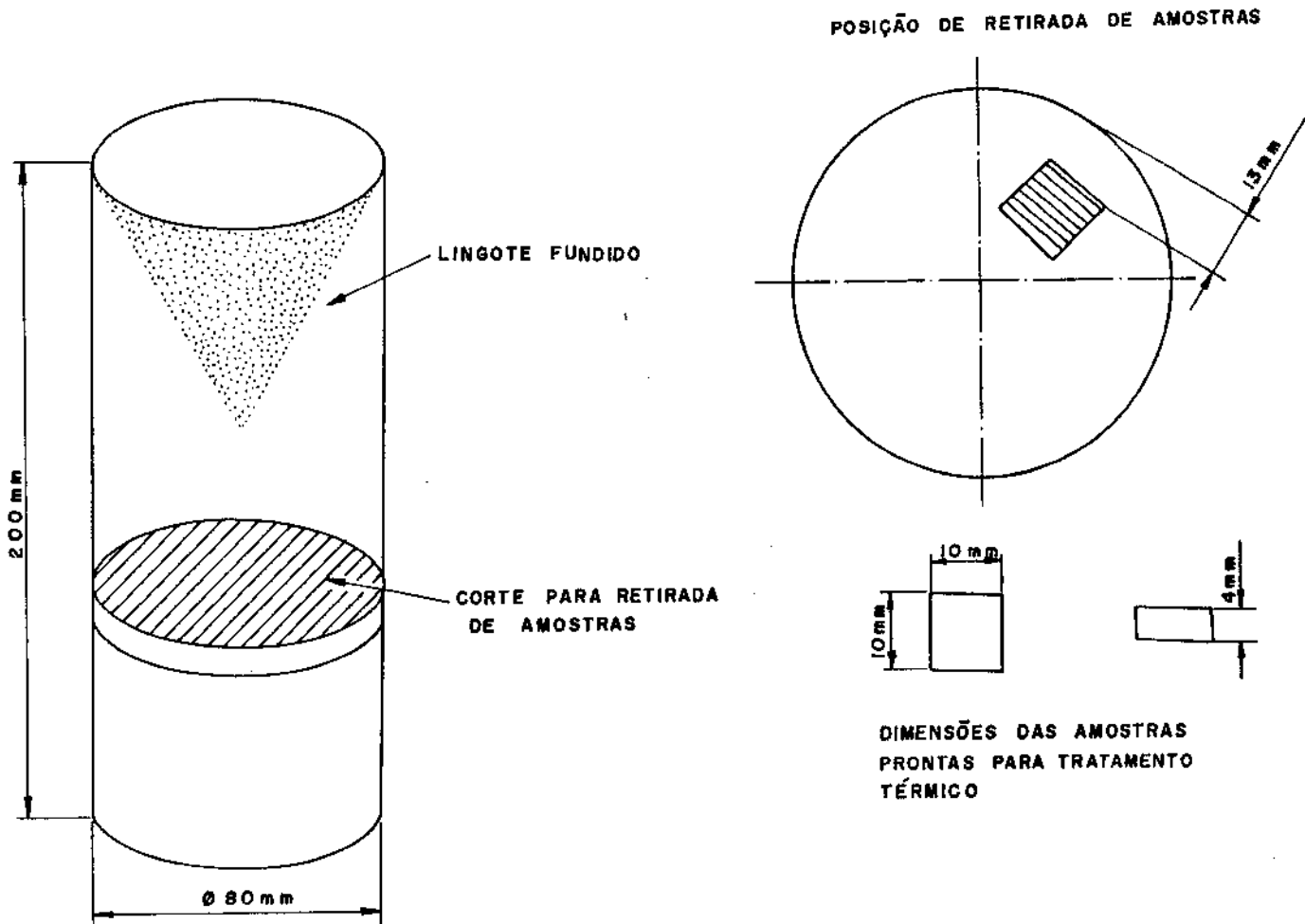


Figura 4.3 - Esquema mostrando a posição para a retirada de corpos de prova, do lingote obtido.

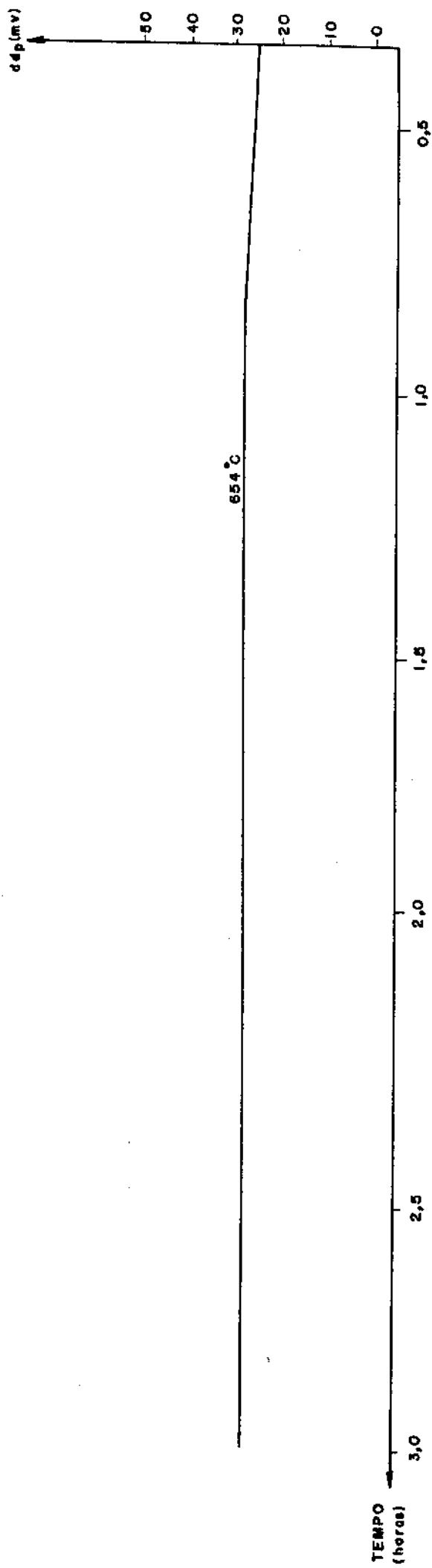


Figura 4.4 (a) - Curva Txt do forno utilizado.

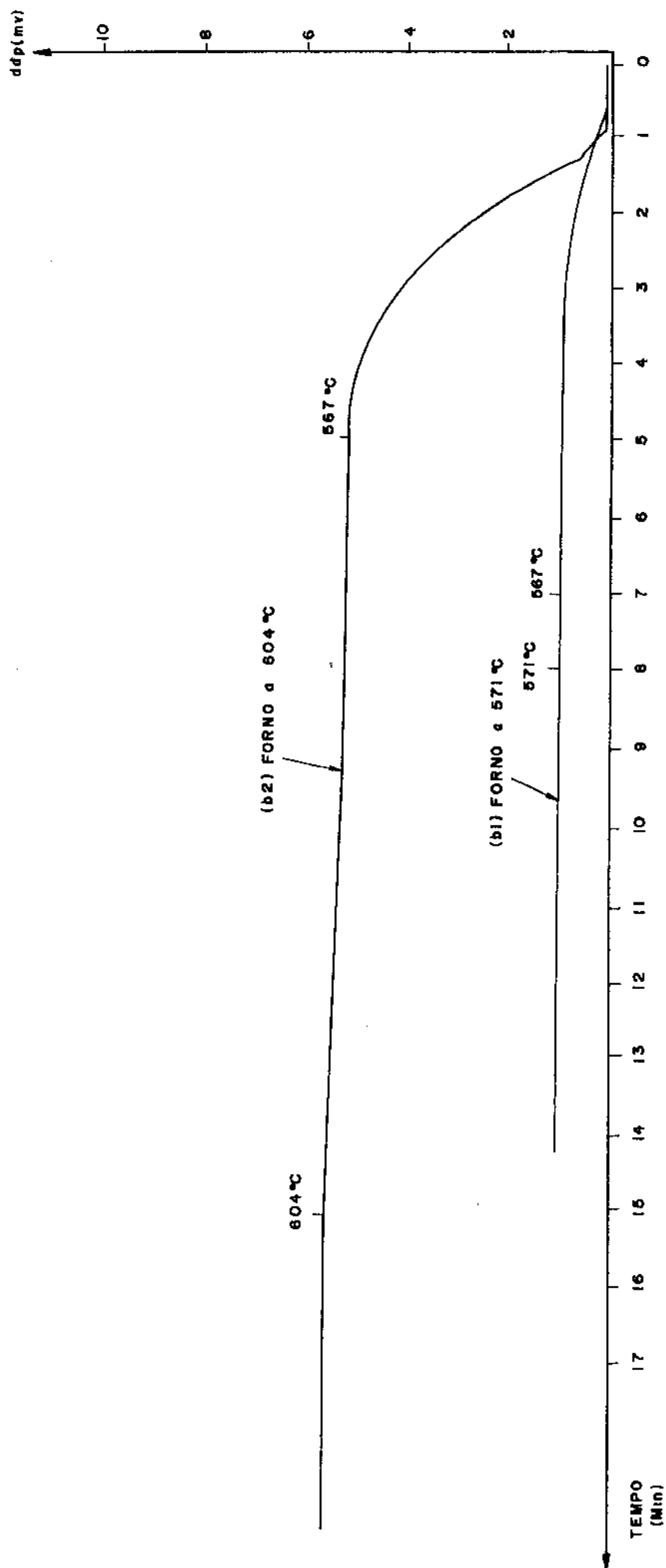


Figura 4.4 (b) - Curvas Txt das amostras, quando introduzidas no forno a:

- (b<sub>1</sub>) - 571°C
- (b<sub>2</sub>) - 604°C

## CAPÍTULO 5

### RESULTADOS OBTIDOS

Nos tratamentos térmicos, que são a base experimental deste trabalho, efetuados em amostras, podem ser caracterizados três distintos estágios: dois de aquecimento e um de manutenção da amostra à temperatura efetiva de tratamento, na qual o forno se encontra desde o início da operação. Nestes estágios a situação da estrutura interna da amostra é diferenciada principalmente pela quantidade de sólido e líquido que a constitui, a saber:

1. aquecimento da temperatura ambiente à temperatura solidus ( $T_e$ ) - esta etapa compreende o aquecimento de material 100% sólido;
2. aquecimento da temperatura solidus ( $T_e$ ) à temperatura de tratamento - esta etapa compreende a fusão de uma quantidade de sólido definida pela temperatura de tratamento;
3. manutenção à temperatura de tratamento - esta etapa compreende, portanto, a manutenção de mistura sólido + líquido, com fração relativa constante de cada fase, à temperatura de tratamento definida.

De acordo com as curvas de aquecimento das amostras quando submetidas às duas temperaturas de tratamento, apresentadas na Figura 4.3(b), pode-se estimar os tempos dispendidos nestes diferentes estágios. Os dados apresentados na Tabela 5.1 seguinte, possibilita a compreensão da real situação térmica no interior das amostras para os diferentes tempos e temperaturas de

tratamento utilizados.

Tabela 5.1 - TEMPOS DE AQUECIMENTO DAS AMOSTRAS

.x.x.	Temperatura de Tratamento (°C)	
	571	604
Tempos (min.)		
Tempo para amostra atingir temperatura solidus (Te)	7	5
Tempo para amostra atingir temperatura de tratamento	8	15
Tempo de existência de líquido na amostra antes de ser atingida temperatura de tratamento	1	10

Uma vez que este trabalho analisa a modificação de estruturas deformadas a frio, quando de seu tratamento térmico, tanto estágios de aquecimento quanto estágios de manutenção do sólido em presença de líquido (temperaturas de tratamento superiores a solidus, neste caso), têm importante papel, uma vez que os primeiros podem envolver fenômenos de recuperação e recristalização, enquanto os últimos podem envolver rearranjos nas características físico-químicas do sólido em contato com líquido.

Assim, neste trabalho será considerado tempo de tratamento o tempo total compreendido desde a introdução da amostra à temperatura ambiente, em forno à temperatura de tratamento pré-fixada, até sua descarga para o resfriamento rápido em água.

## 1. RESULTADOS QUALITATIVOS

A Tabela 5.2 apresenta de forma esquematizada todas as condições experimentais utilizadas e localiza no texto a apre-

sentação das micrografias resultantes obtidas.

Tabela 5.2 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS UTILIZADAS  
RESULTADOS QUALITATIVOS

Temperatura (°C)	Deformação (%)		Tempo (min.)	10	20	80	120
571	7	(-1)	(0)	-	-	-	Fig. 5.5 (a)
			(3)	-	-	-	Fig. 5.5 (b)
	15	[7]	(8)	Fig. 5.2 (a)	Fig. 5.3 (a)	Fig. 5.4 (a)	Fig. 5.5 (c)
			(23)	Fig. 5.2 (b)	Fig. 5.3 (b)	Fig. 5.4 (b)	-
	60	[52]	(53)	Fig. 5.2 (c)	Fig. 5.3 (c)	Fig. 5.4 (c)	-
604	5	[-10]	(0)	Fig. 5.6 (a)	Fig. 5.7 (a)	Fig. 5.8 (a)	Fig. 5.9 (a)
			(2)	Fig. 5.6 (b)	Fig. 5.7 (b)	Fig. 5.8 (b)	Fig. 5.9 (b)
	10	[-5]	(5)	Fig. 5.6 (c)	Fig. 5.7 (c)	Fig. 5.8 (c)	Fig. 5.9 (c)
			(10)	Fig. 5.6 (d)	Fig. 5.7 (d)	Fig. 5.8 (d)	Fig. 5.9 (d)
	30	[15]	(25)	Fig. 5.6 (e)	Fig. 5.7 (e)	Fig. 5.8 (e)	-
			60	[45]	(55)	Fig. 5.6 (f)	Fig. 5.7 (f)

Tempos: . total de tratamento - indicado pelo número na posição superior.

. de permanência da amostra a  $T > T_e$  - indicado entre parêntesis ( ).

. de permanência efetiva à temperatura de tratamento ( $T_t$ ) - indicado entre colchetes [ ].

Em seguida são apresentadas as micrografias mostrando a estrutura da pasta obtida em cada caso e analisadas as transformações ocorridas.

A Figura 5.1 mostra, para referência, as estruturas originais, sem tratamento térmico, da liga utilizada, após submetidas aos diferentes graus de deformação a frio. Observa-se típico alongamento de grãos e dendritas e alinhamento da fase eutética no sentido da deformação. Nota-se também a redução das dimensões dos cristais de Si, por, provavelmente, ruptura de suas partículas mais alongadas, por efeito da deformação imposta ao material.

As Figuras 5.2 a 5.5 mostram os resultados obtidos para estruturas tratadas a  $571^{\circ}\text{C}$  por tempos variando de 15 a 60 minutos, para material previamente submetido a 10, 20 e 80% de deformação, e por tempos de 7 a 15 minutos, para amostras previamente deformadas 120%.

Nas Figuras 5.6 a 5.9 são mostrados os resultados obtidos para estruturas submetidas previamente a 10, 20, 80 e 120% de deformação e tratadas a  $604^{\circ}\text{C}$ , por tempos variando de 5 a 60 minutos.

Como resultado geral pode-se observar a transformação da estrutura originalmente constituída de fase  $\alpha$  dendrítica, circundada por cristais eutéticos alongados de Si, para uma estrutura onde a fase  $\alpha$  apresenta morfologia globular. A fase eutética, de partículas inicialmente alongadas de Si, se apresenta, após tratamento, como fina rede de cristais com morfologia de blocos ou particulados, circundando os glóbulos da fase primária.

Esta estrutura, típica de refundidos, é o resultado, no caso de sua obtenção por tratamento térmico, dos fenômenos: fusão da fase eutética quando a temperatura eutética é atingida; modificação da estrutura dendrítica para globular, por mecanismos que serão discutidos no próximo capítulo; re-cristali-



zação do líquido quando do resfriamento rápido a partir da temperatura de tratamento. A alta taxa de resfriamento imposta à pasta reofundida é o fator responsável pela situação dos finos cristais de Si na estrutura final.

Em alguns casos (menor temperatura de tratamento, estruturas deformadas 10 e 20%-Figuras 5.2 e 5.3), podem ainda ser observadas partículas de Si originais, mesmo após 60 minutos de tratamento térmico. Também em alguns casos pode ser notada a presença de pequenas regiões de fase eutética fina, no interior dos glóbulos da fase  $\alpha$  como visto nas Figuras 5.2 (b) e (c). Este fato ocorre em amostras submetidas a pequenas deformações, 10 e 20%, independente da temperatura e tempo de tratamento.

Pela observação geral das microestruturas apresentadas, pode-se verificar que a transformação da estrutura dendrítica para globular e o resultado final obtido variam com os parâmetros analisados, quais sejam, grau de deformação imposto previamente ao material, temperatura e tempo de tratamento, de maneira bastante sensível.

Vejamos a influência de cada um destes parâmetros na estrutura final resultante.

### 1.1 Efeito do Tempo de Tratamento

Em todas as fotomicrografias apresentadas, os itens (a) a (f) mostram o efeito do crescente tempo de tratamento nas estruturas obtidas. Pode-se observar que a modificação da estrutura dendrítica para globular ocorre, de maneira geral, bastante rápido, em tempos significativamente reduzidos quando comparados com tempos convencionais de tratamentos térmicos, para solubilização ou alívio de tensões, por exemplo, ou outros, que requerem horas ou mesmo dias de tratamento.

Tempos da ordem de 5 minutos já são suficientes para a globularização total da estrutura, em alguns casos, como obser-

vado em material deformado 120% e tratado a  $604^{\circ}\text{C}$ , Figura 5.9(2). Segundo os resultados obtidos, o maior tempo requerido para a obtenção de pasta reofundida com estrutura totalmente globular foi da ordem de 30 minutos, em condições pouco favoráveis (baixa temperatura de tratamento, reduzido grau de deformação prévia), como apresentado na Figura 5.2(b). Ainda assim, tal valor de tempo requerido para a reofundição é perfeitamente praticável.

A determinação do tempo de tratamento depende, no entanto, como previsível, das condições térmicas e de deformação impostas ao material.

O aumento da temperatura acelera a velocidade de aquecimento do material, de modo que para o mesmo tempo de tratamento, este material fica submetido maior tempo a maiores temperaturas: assim, por exemplo, para tratamentos a  $571^{\circ}\text{C}$  são necessários cerca de 7 minutos para a amostra atingir esta temperatura, enquanto 5 minutos são necessários para aquecer a amostra a  $604^{\circ}\text{C}$ . Desse modo, o material, submetido a maiores temperaturas, tem aceleradas suas transformações estruturais, uma vez que mais líquido é formado e fenômenos de difusão são incentivados.

Assim, em geral, o aumento da temperatura de tratamento leva à redução do tempo necessário para a evolução da estrutura dendrítica para globular. Tempos da ordem de 5 minutos podem ser suficientes para a obtenção de reofundidos com estrutura totalmente globular por tratamento a  $604^{\circ}\text{C}$ , enquanto que 10 minutos foi o tempo mínimo requerido para obtenção de estrutura similar, por tratamento a  $571^{\circ}\text{C}$ , conforme Figuras 5.9(a) e 5.5(b).

Quanto a influência da prévia deformação no tempo de tratamento pode-se observar que material submetido a reduzidas deformações requerem maior tempo para globularização de sua estrutura dendrítica. Por exemplo, tempos da ordem de 30 minutos são necessários para obtenção de estruturas reofundidas, por tratamento a  $571^{\circ}\text{C}$ , de material deformado 10 e 20%, conforme Figuras 5.2(b) e 5.3(b); enquanto 10 minutos já são suficientes no caso de material inicialmente sub-

metido a 120% de deformação, conforme observado na Figura 5.5(b). O aumento da deformação leva a redução do tempo de tratamento à maior temperatura utilizada (604°C): tempos de 10 minutos para estruturas deformadas 10% e 5 minutos para estruturas deformadas 120% são requeridos para sua completa globularização, conforme observado nas Figuras 5.6(c) e 5.9(a).

Assim, a influência do tempo na formação da estrutura reofundida a partir de dendrítica depende da temperatura de tratamento e grau de deformação inicial do material: maior a temperatura e a deformação, menor o tempo de tratamento.

Em todos os casos, o aumento do tempo de tratamento acarreta o aumento da esfericidade da fase globular e de suas dimensões.

## 1.2 Efeito da Temperatura de Tratamento

Comparando-se Figuras 5.2 a 5.5 com Figuras 5.6 a 5.9 pode-se observar o efeito da temperatura de tratamento na transformação de estruturas dendríticas para globulares reofundidas.

O aumento da temperatura de tratamento, conforme comentado anteriormente, acelera a modificação da estrutura dendrítica, pouco ou severamente deformada, para estrutura globular: enquanto 30 minutos são requeridos para a obtenção da pasta reofundida a partir de material pouco deformado e na menor temperatura de tratamento, conforme observado na Figura 5.2(b), 10 minutos já são suficientes para a obtenção de estrutura similar a partir da mesma estrutura deformada, no entanto tratada a maior temperatura (Figura 5.6(c)).

Para altos graus de deformação, globularização perfeita pode ocorrer em 10 minutos, se a menor temperatura de tratamento for utilizada, conforme Figura 5.5(b); ou já para 5 minutos, se a temperatura de tratamento for elevada, conforme Fi-

gura 5.9(a); ambas as situações para o mesmo material submetido a 120% de deformação prévia.

Assim, o aumento da temperatura de tratamento acelera as transformações no sistema, aumentando a taxa de aquecimento inicial do material, a cinética de difusões e a quantidade relativa líquido/sólido presente no material durante o tratamento.

Deve ser lembrado que as temperaturas de tratamento devem ser definidas pela relação líquido/sólido desejável na pasta, para que esta apresente as propriedades de escoamento requeridas ao seu processamento.

### 1.3 Efeito do Grau de Deformação Prévia

A comparação das Figuras 5.2 a 5.5 e Figuras 5.6 a 5.9 entre si os efeitos do grau de deformação imposta previamente ao material dendrítico, na modificação de sua estrutura para globular, pelo tratamento térmico as duas diferentes temperaturas analisadas.

Pode-se observar que o aumento da deformação leva, claramente, à obtenção de estruturas mais perfeitamente globulares, isto é, glóbulos mais esféricos, menores e com maior homogeneidade de distribuição de tamanhos.

Para as maiores deformações (80 e 120%) estruturas reofundidas são obtidas com reduzidos tempos de tratamento, quaisquer das temperaturas utilizadas, conforme mostrado nas Figuras 5.4, 5.5 e 5.8, 5.9: para a menor temperatura, 10 minutos de tratamento já produzem estrutura perfeitamente esférica, de glóbulos de pequenas dimensões, com diâmetro médio da ordem de 40 $\mu$ m; enquanto que, à maior temperatura, 5 minutos de tratamento são suficientes para a total globularização da estrutura, com diâmetro médio de glóbulos da mesma grandeza.

Pode-se observar que estas dimensões de glóbulos obtidos no início do processo, isto é, logo após a sua formação,

são compatíveis com as dimensões de dendritas do material original (compare com Figura 5.1).

Pode-se observar também que para altos graus de deformação, a estrutura resultante apresenta glóbulos com ausência de fase eutética (líquido retido) em seu interior.

Para os menores graus de deformação impostos ao material, pode-se observar a transformação da estrutura dendrítica em globular através de estágios intermediários de morfologia: para reduzidos tempos de tratamento, a estrutura se apresenta com morfologia irregular, de maiores dimensões (cerca de  $60\mu\text{m}$ ) que os glóbulos obtidos para o caso da maior deformação prévia utilizada. Este tipo de estrutura pode ser observado claramente na Figura 5.6(b). Com aumento do tempo de tratamento esta estrutura tende a globular, com dimensões também compatíveis com as dimensões de dendritas originais.

Ainda pode ser observado que glóbulos formados a partir de estruturas pouco deformadas podem apresentar fase eutética retida em seu interior.

Assim, o grau de deformação imposto previamente ao material parece não só acelerar processos de modificação da estrutura de dendrítica para globular, como também interferir nos próprios mecanismos envolvidos em tal transição.

Em geral, o aumento da deformação produz estruturas mais perfeitamente globulares, com glóbulos de menores e mais homogêneas dimensões.

Pode-se observar, qualitativamente, que, como teoricamente previsível, a influência dos parâmetros tempo e temperatura de tratamento, bem como o grau de deformação inicial, são interdependentes, uma vez que fenômenos regidos por leis termodinâmicas e cinéticas estão envolvidos na transição da estrutura, de dendrítica para globular.

Assim, o aumento da temperatura e do grau de defor-

mação pode fornecer as condições termodinâmicas de ocorrência dos fenômenos; sua efetiva ocorrência em tempo praticável é, no entanto, dependente de fatores cinéticos.

Fica, portanto, clara a inter-relação dos parâmetros analisados quanto a sua influência na modificação da estrutura originalmente dendrítica, para a obtenção de pastas com características de reofundido.

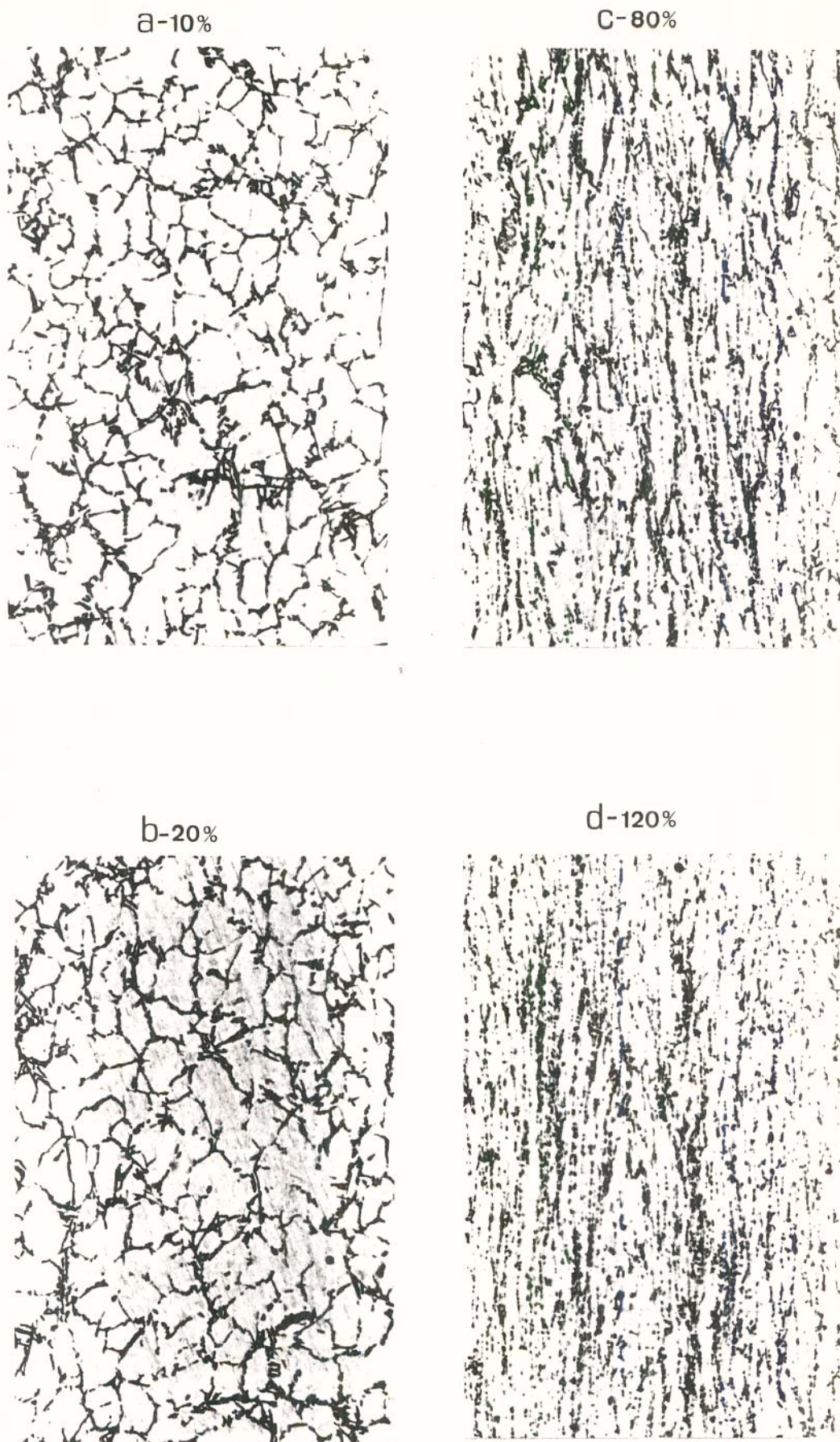
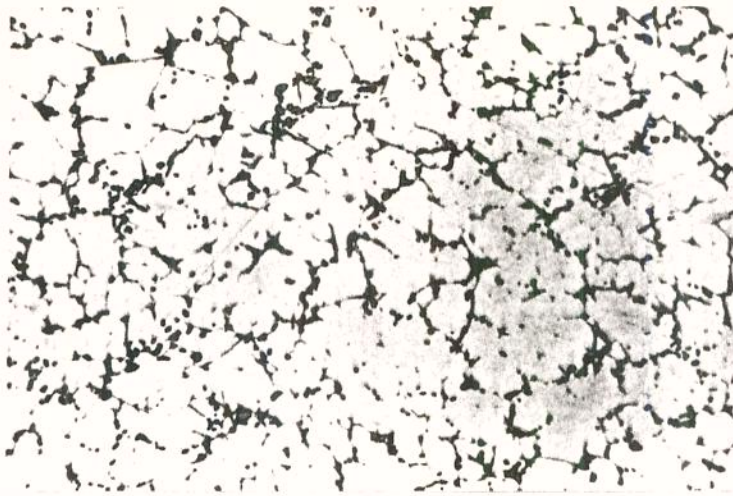


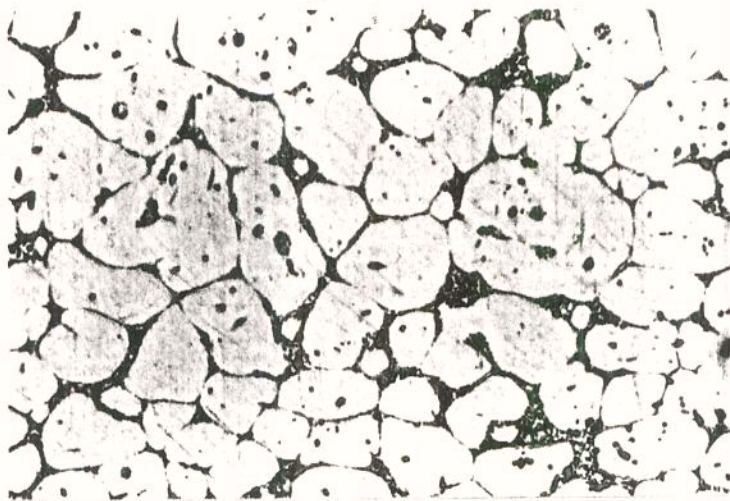
Figura 5.1 - Microestruturas originais da liga Al-6,5 Si utilizada, submetida aos graus de deformação indicados. Aumento 100 x.



a - 15 min



b - 30 min



c - 60 min

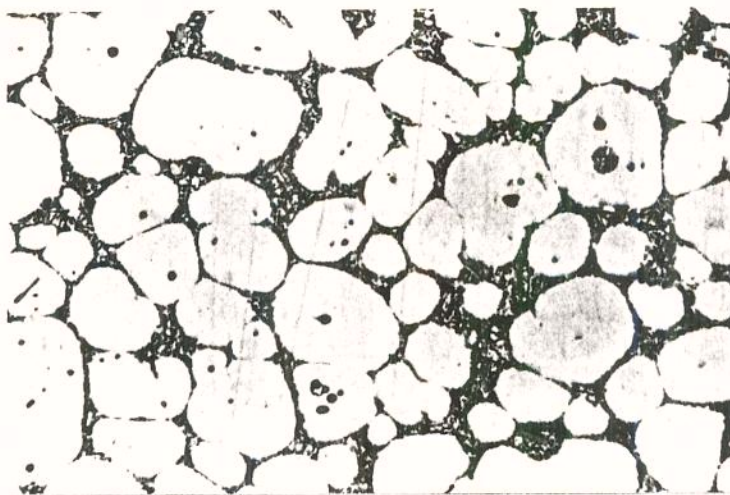


Figura 5.2 - Microestruturas obtidas após tratamento térmico.

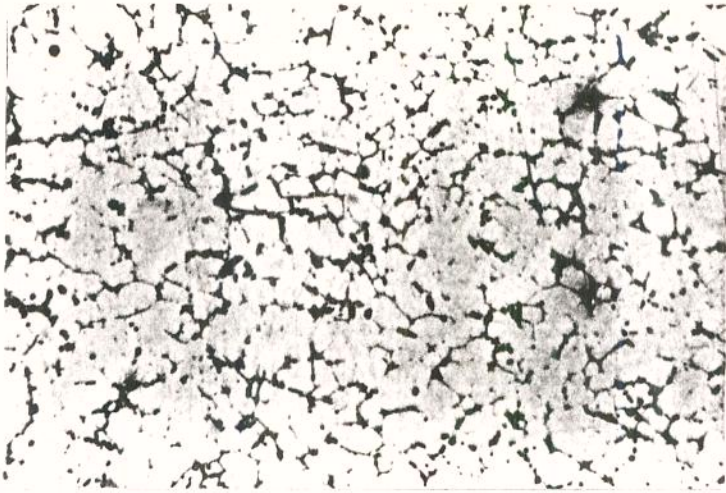
Deformação prévia: 10%

Temperatura de tratamento: 571°C

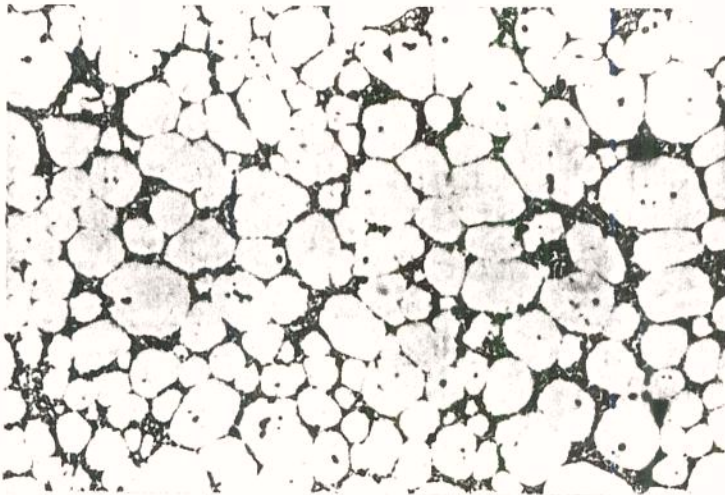
Tempos como indicados. Aumento 100 x.



a - 15 min



b - 30 min



c - 60 min

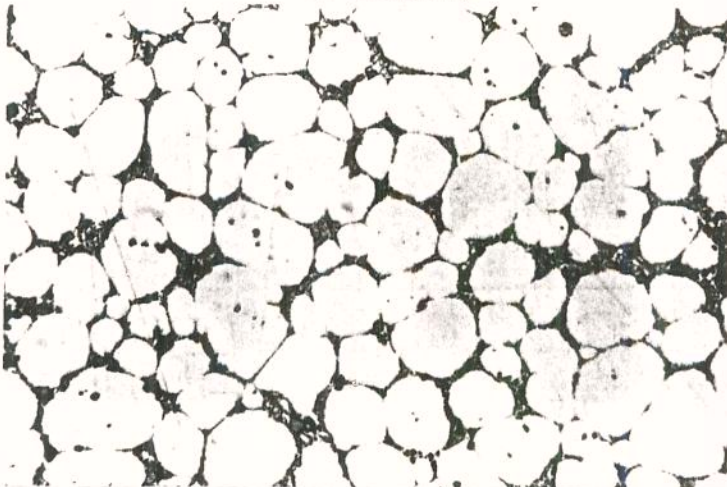
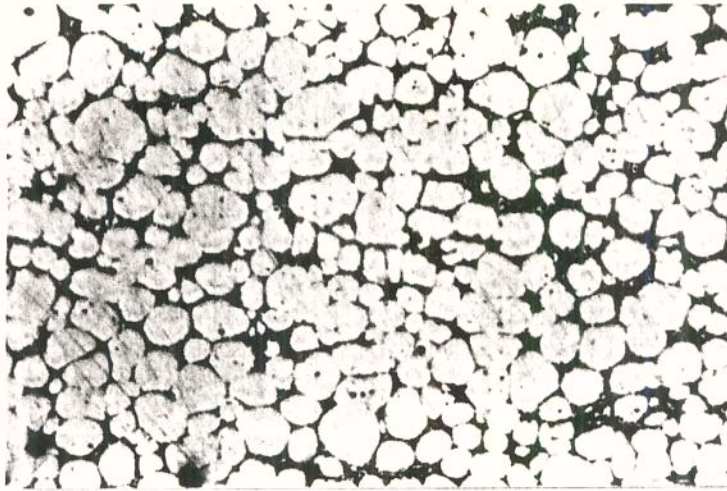
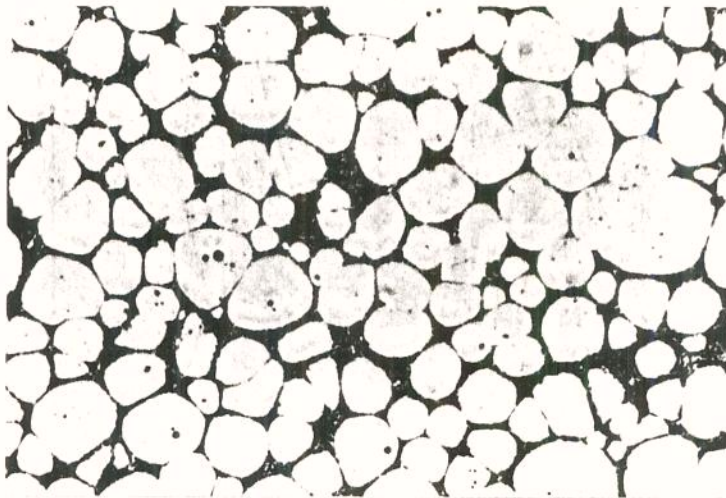


Figura 5.3 - Microestruturas obtidas após tratamento térmico.  
Deformação prévia: 20%  
Temperatura de tratamento: 571°C  
Tempos conforme indicados. Aumento 100 x.

a - 15 min



b - 30 min



c - 60 min

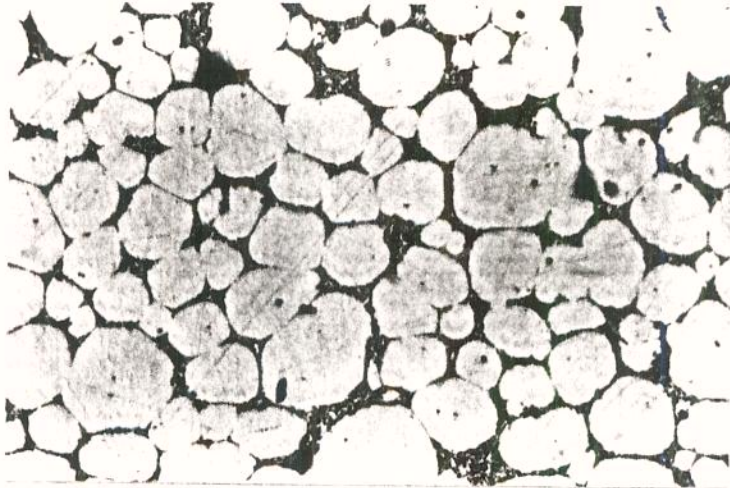


Figura 5.4 - Microestruturas obtidas após tratamento térmico.

Deformação prévia: 80%

Temperatura de tratamento: 571<sup>o</sup>C

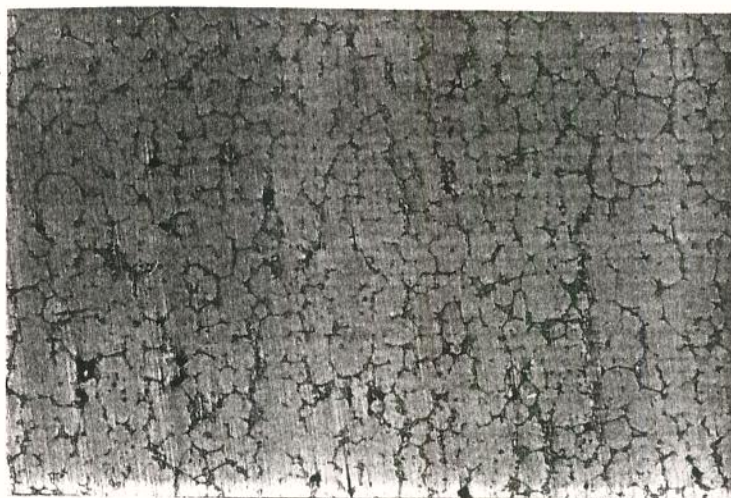
Tempos como indicados. Aumento 100 x.



a - 7 min



b - 10 min



c - 15 min

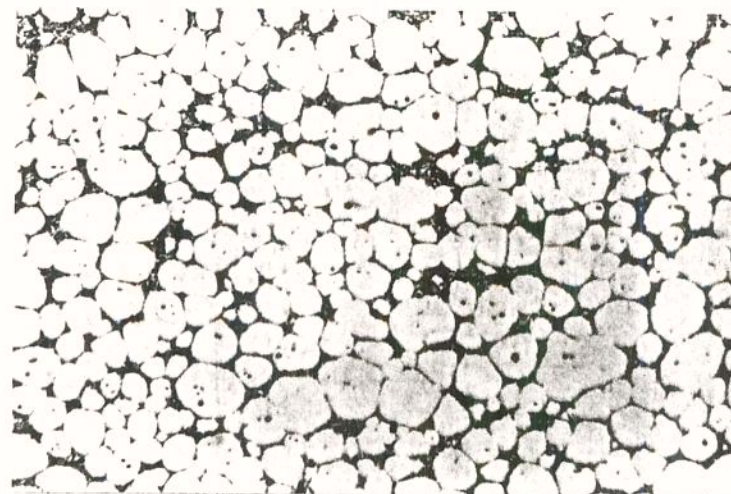


Figura 5.5 - Microestruturas obtidas após tratamento térmico.

Deformação prévia: 120%

Temperatura de tratamento: 571°C

Tempos como indicados. Aumento 100 x.



a - 5 min

d - 15 min

b - 7 min

e - 30 min

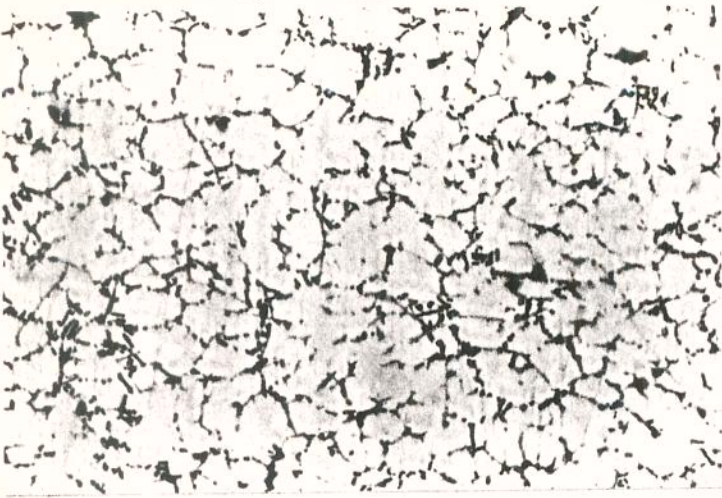
c - 10 min

f - 60 min

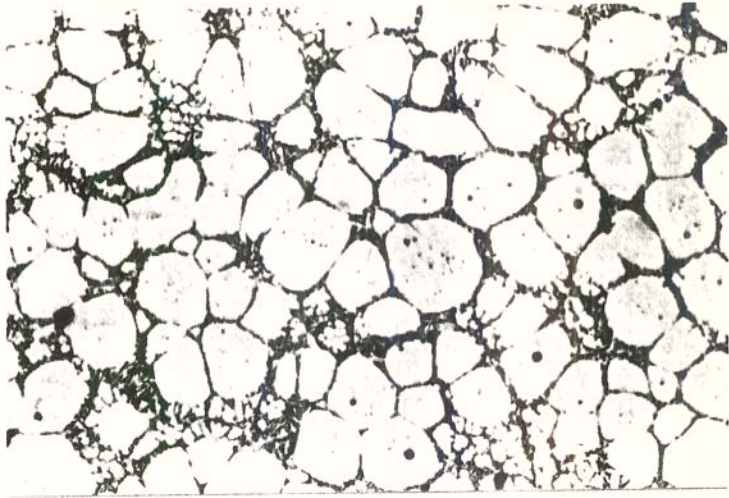
Figura 5.6 - Microestruturas obtidas após tratamento térmico.  
Deformação prévia: 10%  
Temperatura de tratamento: 604°C  
Tempos como indicados. Aumento 100 x.



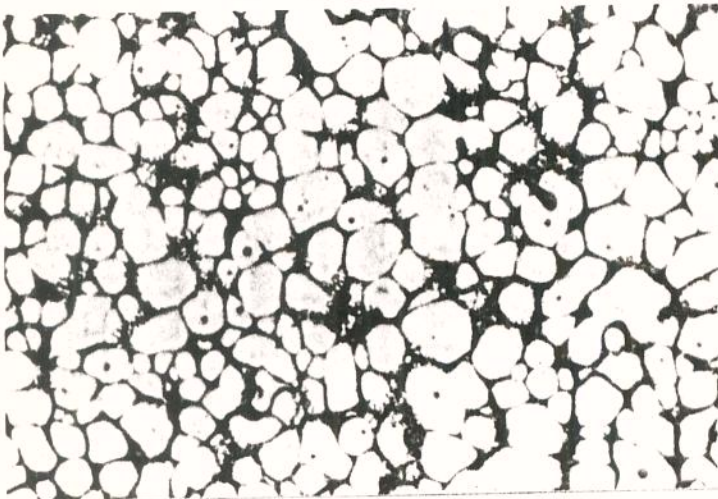
a - 5min



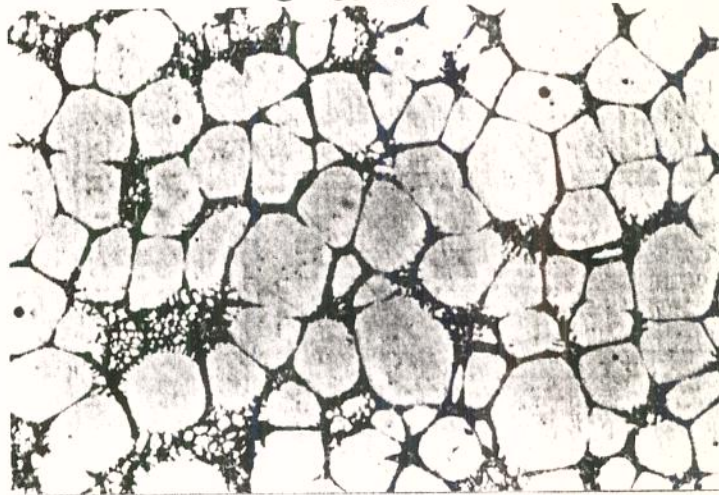
d - 15min



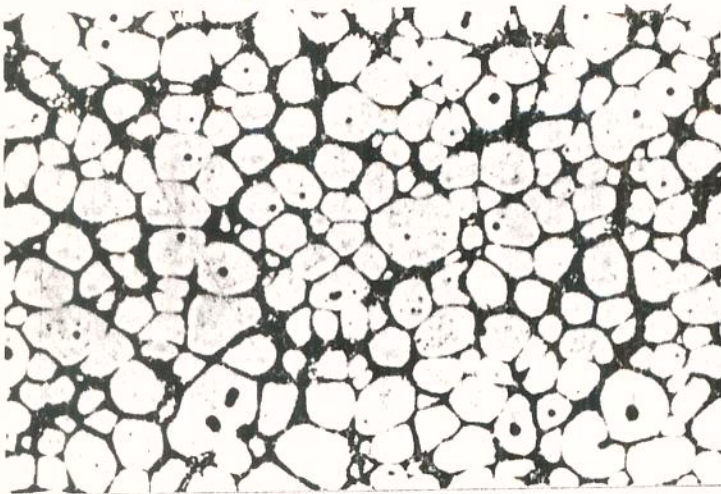
b - 7min



e - 30min



c - 10min



f - 60min

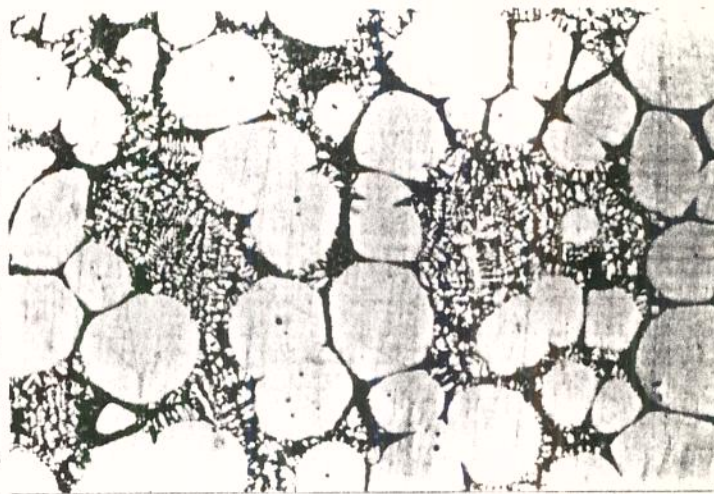


Figura 5.7 - Microestruturas obtidas após tratamento térmico.

Deformação prévia: 20%

Temperatura de tratamento: 604°C

Tempos como indicados. Aumento 100 x.



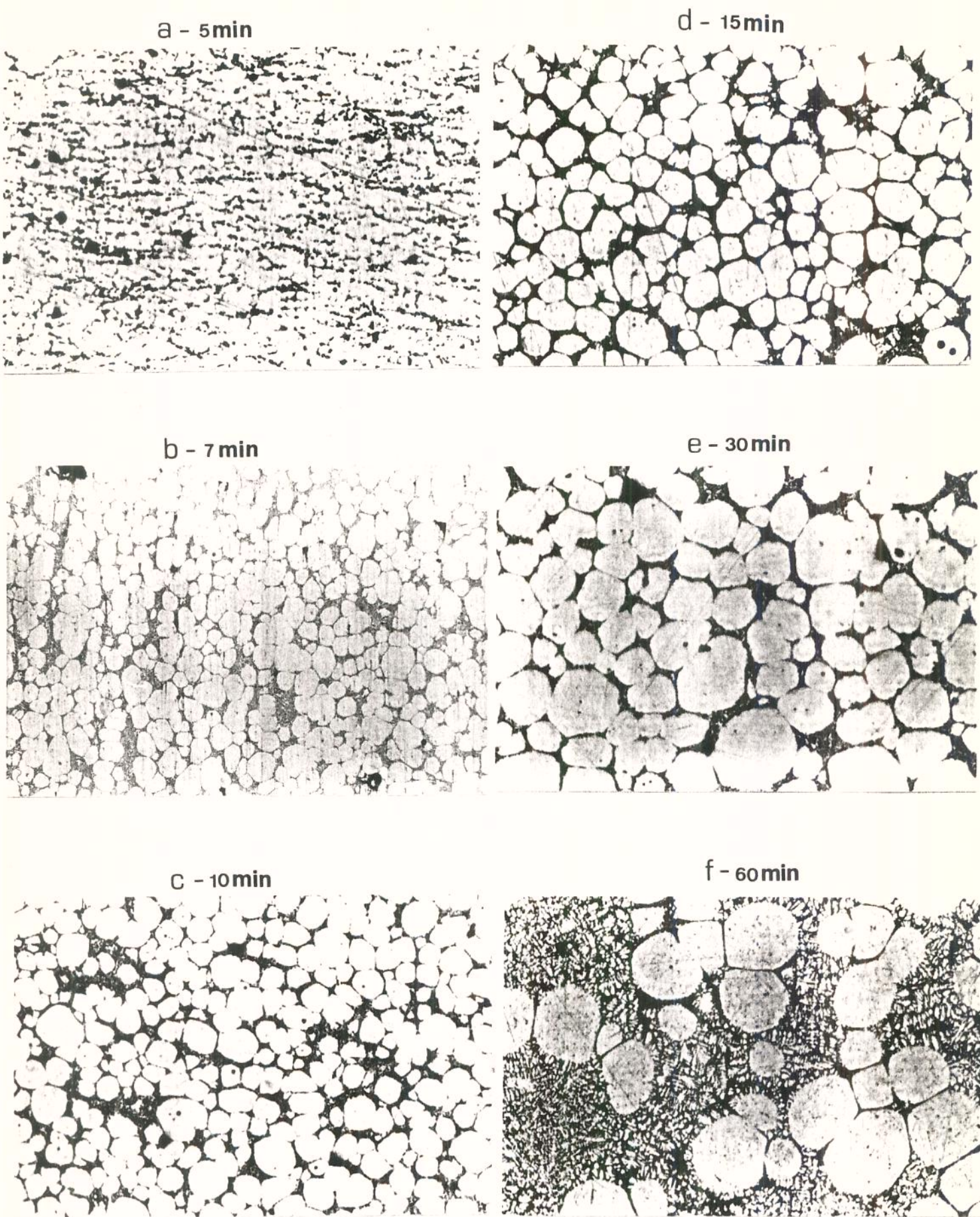


Figura 5.8 - Microestruturas obtidas após tratamento térmico.

Deformação prévia: 80%

Temperatura de tratamento: 604°C

Tempos como indicados: Aumento 100 x.



a - 5 min

c - 10 min

b - 7 min

d - 15 min

Figura 5.9 - Microestruturas obtidas após tratamento térmico.

Deformação prévia: 120%

Temperatura de tratamento: 604°C

Tempos como indicados. Aumento 100 x.

## 2. RESULTADOS QUANTITATIVOS

Os resultados gerais obtidos na quantificação da variação dos parâmetros diâmetro médio de partículas esféricas e distribuição de dimensões destas partículas, com os parâmetros de processamento, são mostrados nas tabelas e gráficos que se seguem.

A Tabela 5.3 apresenta os resultados obtidos para as amostras-padrão, sem qualquer tratamento térmico para promoção da esferoidização da estrutura. Neste caso o parâmetro medido foi a espessura média de braços dendríticos.

Tabela 5.3 - RESULTADOS QUANTITATIVOS - REFERÊNCIAS  
(AMOSTRAS SEM TRATAMENTO)

AMOSTRA	$\bar{\phi}_0$ ( $\mu\text{m}$ )	$\Delta \bar{\phi}_0$ ( $\mu\text{m}$ )
Estrutura dendrítica original	66	11
10% deformada	56	11
20% deformada	59	11
80% deformada	26	7
120% deformada	18	4

$\bar{\phi}_0$  = espessura média de braços dendríticos na situação original

$\Delta \bar{\phi}_0$  = variação em torno do valor médio.

As Tabelas 5.4 e 5.5 mostram os resultados de medidas de diâmetros de partículas sólidas esféricas presentes na pasta reofundida obtida por tratamento térmico de material deformado, em todas as condições estudadas. Os resultados obtidos são plotados nos gráficos que se seguem.



Tabela 5.4 - RESULTADOS QUANTITATIVOS OBTIDOS PARA TRATAMENTOS  
A 571°C.

AMOSTRA	$\bar{\phi}$ ( $\mu\text{m}$ )	$\frac{\bar{\phi}}{\bar{\phi}_0}$	$\Delta\bar{\phi}$ ( $\mu\text{m}$ )
10% DEF., 15 min.	58	1,03	10
10% DEF., 30 min.	84	1,50	17
10% DEF., 60 min.	102	1,82	30
20% DEF., 15 min.	40	0,68	10
20% DEF., 30 min.	55	0,93	17
20% DEF., 60 min.	82	1,40	31
80% DEF., 15 min.	40	1,54	11
80% DEF., 30 min.	66	2,54	20
80% DEF., 60 min.	86	3,31	20
120% DEF., 7 min.	14	0,78	4
120% DEF., 10 min.	40	2,22	8
120% DEF., 15 min.	53	2,94	10

$\bar{\phi}$  = diâmetro médio de glôbulos ou espessura média de ramos dendríticos

$\bar{\phi}_0$  = espessura média de ramos dendríticos na amostra sem tratamento térmico

$\Delta\bar{\phi}$  = variação em torno do diâmetro/espessura de ramos dendríticos médio medido

Tabela 5.5 - RESULTADOS QUANTITATIVOS OBTIDOS PARA TRATAMENTOS  
a 604°C.

AMOSTRA	$\bar{\phi}$ ( $\mu\text{m}$ )	$\frac{\bar{\phi}}{\phi_0}$	$\Delta\bar{\phi}$ ( $\mu\text{m}$ )
10% DEF., 5 min.	63	1,12	10
10% DEF., 7 min.	87	1,55	20
10% DEF., 10 min.	66	1,18	14
10% DEF., 15 min.	79	1,41	19
10% DEF., 30 min.	113	2,02	23
10% DEF., 60 min.	130	2,32	22
20% DEF., 5 min.	53	0,90	10
20% DEF., 7 min.	50	0,85	8
20% DEF., 10 min.	49	0,83	11
20% DEF., 15 min.	71	1,20	17
20% DEF., 30 min.	111	1,90	17
20% DEF., 60 min.	138	2,34	19
80% DEF., 5 min.	36	1,38	5
80% DEF., 7 min.	42	1,61	10
80% DEF., 10 min.	42	1,61	10
80% DEF., 15 min.	61	2,34	14
80% DEF., 30 min.	84	3,23	21
80% DEF., 60 min.	132	5,07	40
120% DEF., 5 min.	37	2,05	7
120% DEF., 7 min.	42	2,33	6
120% DEF., 10 min.	61	3,39	14
120% DEF., 15 min.	66	3,67	11

$\bar{\phi}$ ,  $\Delta\bar{\phi}$  e  $\frac{\bar{\phi}}{\phi_0}$  como indicado na Tabela 5.4

## 2.1 Variação do Diâmetro Médio de Glóbulos da Fase Sólida, com os Parâmetros de Tratamento

A Figura 5.10 apresenta a modificação da estrutura dendrítica para globular quantificada em termos de variação do parâmetro estrutural dimensão da fase sólida com o tempo de tratamento. Em outras palavras, apresenta a variação de espessura de braços dendríticos/diâmetro de glóbulos com o tempo de tratamento para as condições analisadas.

Dos gráficos pode-se observar de modo geral que, em todos os casos, o aumento do tempo de tratamento leva ao aumento do diâmetro médio de glóbulos da fase sólida presente na pasta. Após 60 minutos de tratamento diâmetros médios da ordem de  $100\mu\text{m}$  podem ser obtidos para a menor temperatura de tratamento, e de até  $140\mu\text{m}$  quando o material é submetido à maior temperatura de tratamento (Figuras 5.10(a) e (b), respectivamente).

Dos gráficos pode-se observar que também o grau de deformação imposto previamente ao material interfere sensivelmente nas dimensões dos glóbulos obtidos após tratamento: para um mesmo tempo de tratamento, o material inicialmente com maiores dimensões estruturais, resultam em material, após tratamento, com estrutura mais grosseira. Pode-se notar também que a mais alta deformação inicial, 120%, acarreta uma maior taxa de crescimento de glóbulos.

O efeito dos parâmetros analisados na variação do diâmetro de glóbulos pode ser melhor avaliado pela análise dos gráficos da Figura 5.11, onde são apresentados os mesmos dados da Figura 5.10, agora separados em gráficos individuais para cada grau de deformação inicial.

### a. Efeito do Tempo de Tratamento

Pela observação da Figura 5.11 pode-se observar que,

como dito anteriormente, o aumento do tempo de tratamento leva ao aumento do diâmetro de glóbulos presentes na pasta reofundida, para quaisquer condições iniciais do material e de temperatura. A não ser para situações em que o material foi previamente pouco deformado, e submetido à mais alta temperatura de tratamento, a variação do diâmetro médio de glóbulos, com o tempo de tratamento parece ser linear, com a inclinação da reta dependente da temperatura de tratamento e do grau de deformação inicial na estrutura.

Pode-se observar também, da mesma Figura 5.11, que mesmo para os menores tempos de tratamento analisados, as dimensões das formações morfológicas da estrutura são quase sempre superiores às dimensões da estrutura da qual se originou. Exceção observada somente para o material mais fortemente deformado (120%).

Uma análise comparativa dos gráficos (a), (b), e (c) da Figura 5.11 mostra semelhança do comportamento  $\bar{\phi} \times t$ , com dimensões de glóbulos finais obtidos após 60 minutos de tratamento, da ordem de 130  $\mu\text{m}$  para a maior temperatura e quaisquer graus de deformação, e, no caso da menor temperatura de tratamento, da ordem de 100  $\mu\text{m}$  para a menor deformação e de 80  $\mu\text{m}$  para deformações de 20 e 80%.

Para a maior deformação o efeito do tempo de tratamento é mais fortemente sentido: extrapolando-se as retas do gráfico (d), Figura 5.11, para o tempo de 60 minutos, obtém-se o valor aproximado de 240  $\mu\text{m}$  para o diâmetro de glóbulos finais obtidos após tratamento, se a linearidade da reta  $\bar{\phi} \times t$  for matida

#### b. Efeito da Temperatura de Tratamento

Dos gráficos da Figura 5.11 pode-se observar que o aumento da temperatura de tratamento acarreta o aumento do diâ-

metro médio de glóbulos da fase sólida da pasta reofundida, para quaisquer condições de deformação e tempos de tratamento. Enquanto diâmetros finais, da ordem de  $80\mu\text{m}$  são obtidos, para deformações de 20 e 80%, de  $100\mu\text{m}$  para a menor deformação e em torno de  $50\mu\text{m}$  para o caso máximo de 120% de deformação inicial, para a menor temperatura de tratamento, diâmetros respectivamente de  $140\mu\text{m}$ ,  $130\mu\text{m}$  e  $60\mu\text{m}$  são obtidos quando a temperatura é aumentada para  $604^{\circ}\text{C}$ .

Dos gráficos pode-se observar que a taxa de aumento do diâmetro médio de glóbulos (inclinação da reta  $\bar{\phi} \times t$ ) é maior para a maior temperatura de tratamento, levando à uma maior diferenciação nas dimensões de glóbulos com o tempo de tratamento de materiais submetidos à mesma deformação prévia mas tratados a temperaturas diferentes.

Ainda uma outra observação pode ser feita dos gráficos da Figura 5.11, com relação à influência da temperatura de tratamento: à menor temperatura de tratamento parece corresponder uma maior linearidade na relação  $\bar{\phi} \times t$ , sentida para quaisquer graus de deformação inicial.

### c. Efeito do Grau de Deformação Prévia

Pode-se observar dos gráficos das Figuras 5.10 e 5.11 a semelhança no comportamento da variação do diâmetro médio de glóbulos da fase sólida da pasta reofundida com o tempo de tratamento, de maneira praticamente independente do grau de deformação inicial imposto ao material.

A menos da situação mais severa, isto é, para 120% de deformação prévia, o tamanho de glóbulo final obtido, após 60 minutos de tratamento a uma determinada temperatura, tende a valores da mesma ordem de grandeza, para quaisquer situações de deformação inicial.

A influência do grau de deformação inicial pode ser observada quando é reduzido o tempo de tratamento: o tamanho médio de glóbulos obtidos diminui com o aumento do grau de deformação. Este efeito se torna mais sensível à medida que é reduzido o tempo de tratamento.

Pode-se observar ainda claramente que severa deformação inicial (120%) leva à uma rápida transformação da estrutura, estabilizando a linearidade da variação  $\bar{\phi} \times t$  já para reduzidos (7 minutos) tempos de tratamento.

Para reduzidos tempos de tratamento, menores diâmetros de glóbulos são obtidos para os maiores graus de deformação: como pode ser observado nas Figuras 5.11(c) e (d), glóbulos com dimensões de ordem de 40  $\mu\text{m}$  podem ser obtidos para tratamentos de apenas 7 minutos à maior temperatura analisada.

## 2.2 Variação da Distribuição do valor do Diâmetro Médio de Glóbulos da Fase Sólida, com os Parâmetros de Tratamento

Nas Figuras 5.12 a 5.20 são apresentadas as distribuições das dimensões de partículas globulares da fase sólida presente na pasta reofundida obtida por tratamento térmico nas diferentes condições estudadas.

Tais dados foram obtidos por análise metalográfica quantitativa dos resultados apresentados nas micrografias das Figuras 5.1 a 5.9. Para facilidade de análise a correspondência micrografia-distribuição de dimensão de glóbulos é anotada na legenda das Figuras.

A Figura 5.12 mostra a variação na distribuição de valores de espessura de ramos dendríticos presentes no material original e após deformado em diferentes graus (10, 20, 80 e 120% de redução numa dimensão linear). Em nenhum dos casos o material foi submetido a qualquer tratamento térmico.

Pode-se observar uma significativa variação de espessuras em todos os casos: valores da ordem de 20 a 120  $\mu\text{m}$  podem estar presentes numa mesma microestrutura (braços primários e secundários); a variação em torno do valor médio também é significativa (valores de frequência de partículas dentro de uma determinada faixa de 10  $\mu\text{m}$  de espessura, da ordem de no máximo 60% é observado), caracterizada pela razoável abertura das curvas Gaussianas da relação frequência x diâmetro.

Existe, portanto, uma significativa heterogeneidade microestrutural no que diz respeito à espessura de ramos dendríticos.

Esta heterogeneidade depende do grau de deformação imposto ao material.

Pode-se observar, comparando-se os gráficos a), b), c), d) e e) da Figura 5.12, que o maior grau de deformação imposto ao material leva à maior homogeneidade dimensional de sua microestrutura: uma maior frequência de valores de espessura de ramos dendríticos dentro de uma determinada faixa, no caso 10 a 20  $\mu\text{m}$ , é obtida. Estruturas pouco deformadas ou sem deformação apresentam uma maior variação na distribuição de valores de espessura de ramos dendríticos.

As Figuras 5.13 a 5.20 apresentam a distribuição de valores de diâmetros de glóbulos presentes no material após tratamento térmico às diferentes condições estudadas.

A distribuição de diâmetros de glóbulos, que quantifica a heterogeneidade da estrutura obtida na pasta metálica, varia com os parâmetros grau de deformação prévia, tempo e temperatura de tratamento, como segue.

#### a. Efeito do Tempo de Tratamento

É bastante sensível o efeito do tempo de tratamento

na distribuição de valores de diâmetros de glóbulos obtidos nas pastas reofundidas como pode ser observado nas sequências a), b), c)... das Figuras 5.13 a 5.20: o aumento do tempo estende a faixa de valores de diâmetros, isto é, aumenta a heterogeneidade da estrutura obtida; glóbulos de diferentes diâmetros, desde 20 até 240 $\mu\text{m}$  podem estar presentes, como observado na amostra previamente submetida a 10% de deformação e tratada 60 minutos a 571 $^{\circ}\text{C}$  (figura 5.13(c)).

O desvio em torno do valor de diâmetro médio é, portanto, aumentado com o aumento do tempo de tratamento. Um material contendo originalmente dimensões morfológicas (espessura de ramos dendríticos) variando de 40 a 100 $\mu\text{m}$ , por exemplo o caso de material submetido a 10% de deformação prévia, e com valor médio dessa espessura em torno de 66 $\mu\text{m}$ , apresenta, após 30 minutos de tratamento a 571 $^{\circ}\text{C}$ , glóbulos com diâmetros variando de 20 a 180 $\mu\text{m}$ , com valor médio de cerca de 84 $\mu\text{m}$  e, após 60 minutos, diâmetro médio de 102 $\mu\text{m}$  e variações de 20 a 240 $\mu\text{m}$ .

Este efeito é observado para quaisquer situações de deformação prévia e temperatura de tratamento. O efeito é já bastante sensível após um tratamento de 30 minutos à menor temperatura e de ainda menor tempo, digamos 15 minutos, no caso de tratamentos à maior temperatura utilizada.

#### b) Efeito da Temperatura de Tratamento

A observação e comparação dos gráficos das Figuras 5.13 a 5.16 com os das Figuras 5.17 a 5.20 respectivamente, mostram que o efeito da temperatura de tratamento não é tão evidente quanto o efeito do tempo: para uma mesma situação de grau de deformação prévia e tempo de tratamento, a situação da estrutura parece muito semelhante em amostras tratadas à temperaturas distintas.



Pode-se ser observada somente uma certa tendência à maior variação de distribuição de valores de diâmetros para amostras tratadas à maior temperatura. Esta tendência é mais fortemente observada para reduzidos tempos de tratamento.

Assim, por exemplo, material previamente submetido a 10% de deformação e tratado por 15 minutos a  $571^{\circ}\text{C}$  apresenta uma faixa de valores de diâmetros de glóbulos entre 20 e  $100\mu\text{m}$ , enquanto que se a temperatura de tratamento for aumentada para  $604^{\circ}\text{C}$  a faixa valores se amplia, a amostra apresentando agora glóbulos com diâmetros de 20 a  $140\mu\text{m}$ , conforme dados da Figura 5.13(a) e 5.17(d).

Para maior tempo de tratamento analisado não é notado efeito da temperatura de tratamento, para quaisquer situações de deformação prévia. Não é notada variação sensível da distribuição de valores de diâmetros de glóbulos nos materiais diferentemente deformados e tratados por 60 minutos às duas distintas temperaturas, como pode ser observado nos dados das Figuras 5.13 a 5.15(c) comparativamente aos das Figuras 5.17 a 5.19(f).

Assim, a temperatura de tratamento somente apresenta sensível efeito na distribuição de valores de diâmetros de glóbulos para reduzidos tempos de tratamento: o aumento da temperatura leva ao aumento da heterogeneidade da estrutura, isto é, glóbulos de diâmetros variando numa faixa de valores mais ampla estão presentes nestes casos.

### c. Efeito do Grau de Deformação Prévia

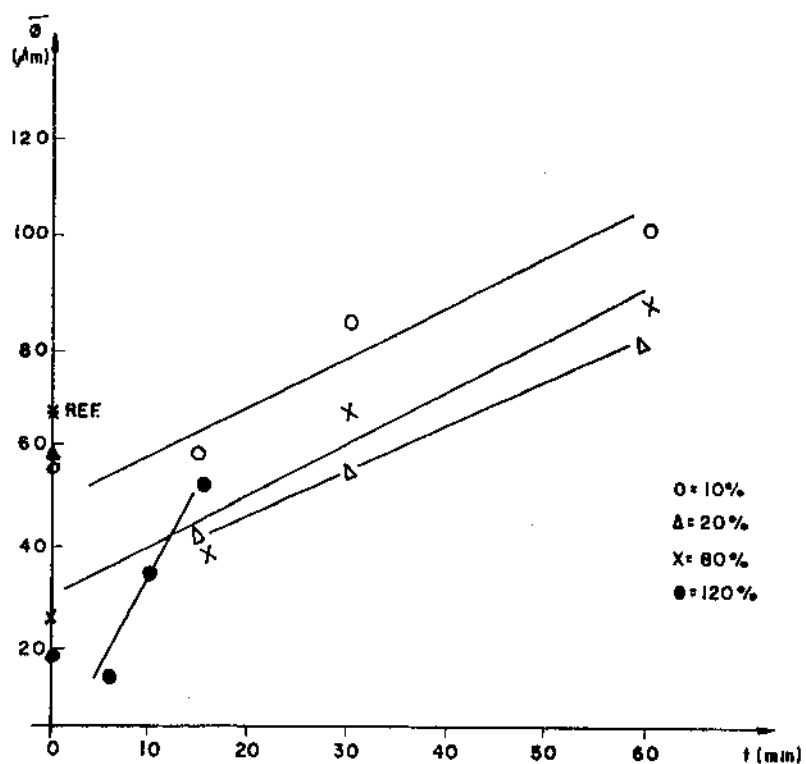
O efeito do grau de deformação imposto ao material na distribuição de dimensões de glóbulos finais obtidos após tratamento térmico numa determinada condição de tempo e temperatura pode ser caracterizado como não contundente.

A análise dos dados das Figuras 5.13, 14 e 15 (a) ou (b) ou (c), por exemplo, mostra que estruturas semelhantes, em termos de variação de dimensões de glóbulos presentes, são obtidas em material tratado a  $571^{\circ}\text{C}$  por 15, 30 ou 60 minutos, independentemente da deformação a que foi previamente submetido.

Apenas uma certa tendência à obtenção de uma faixa mais extensa de valores de diâmetros pode ser observada: por exemplo, comparando-se os gráficos das Figuras 5.13, 14 e 15(c) pode-se notar a obtenção de diâmetros variando entre 20 e  $180\mu\text{m}$  em amostras previamente deformadas a 80%, e entre 20 e  $240\mu\text{m}$  em amostras deformadas apenas 10%; ambas tratadas à mesma temperatura e pelo mesmo tempo.

Este efeito parece permanecer idêntico para ambas as temperaturas de tratamento e ser mais sensível com o aumento do tempo de manutenção à temperatura de tratamento.

a - 571°C



b - 604°C

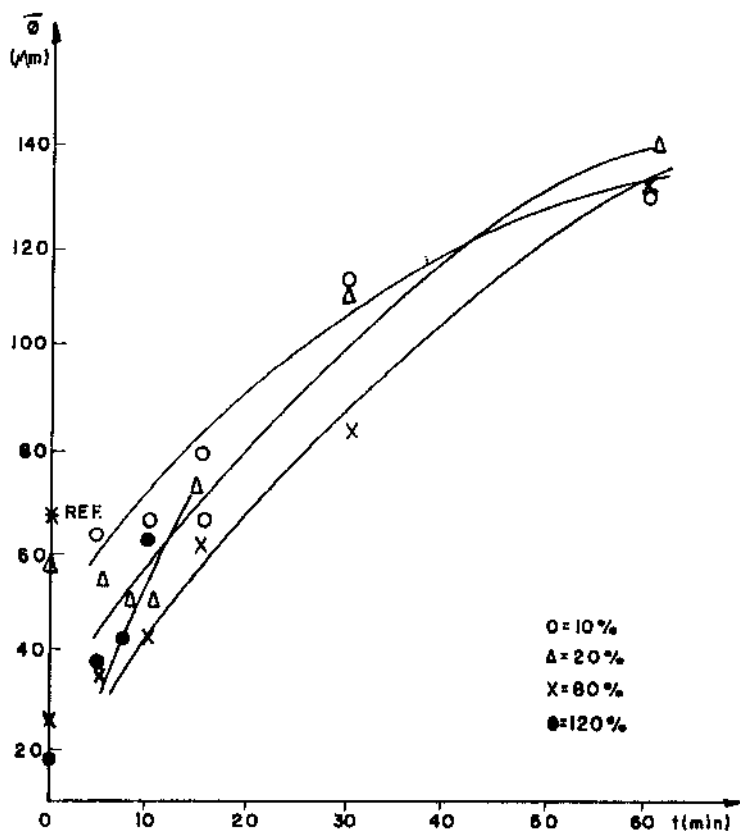


Figura 5.10 - Variação de diâmetro médio de partículas sólidas da pasta reofundida com o tempo de tratamento. Temperaturas de tratamento como indicados.

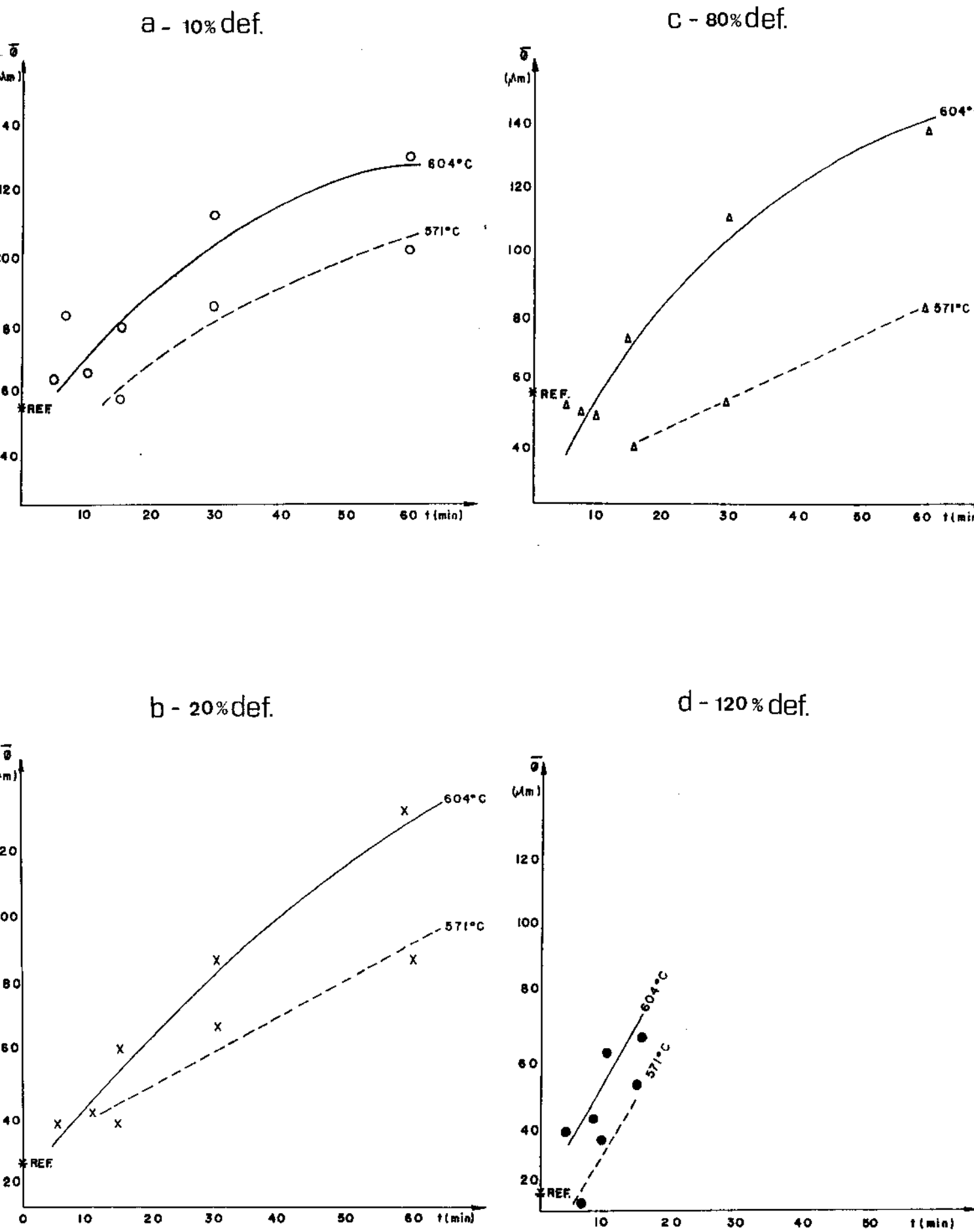
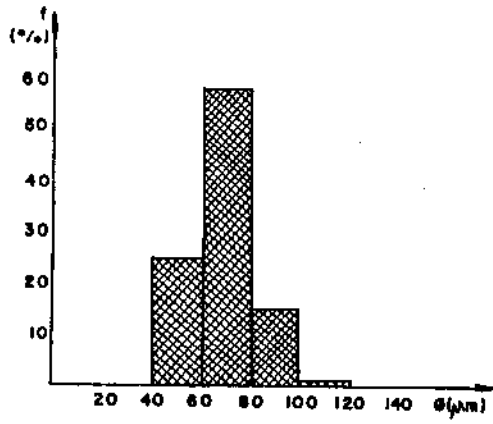
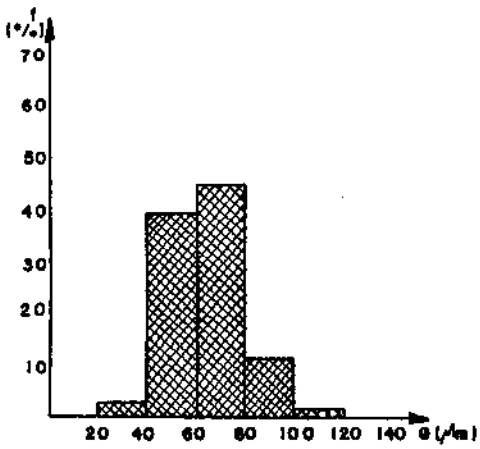


Figura 5.11 - Variação do diâmetro médio de partículas sólidas da pasta reofundida com o tempo de tratamento a 571°C e 604°C, para amostras submetidas previamente a diferentes graus de deformação.

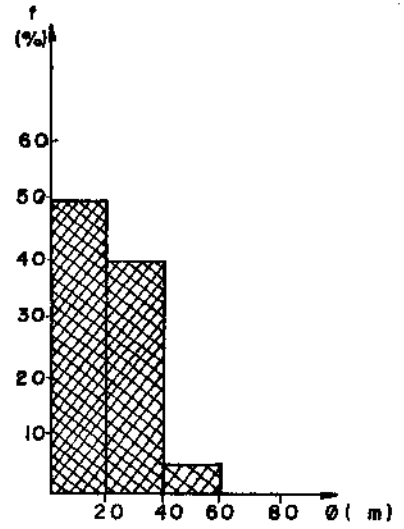
a - 0% def.



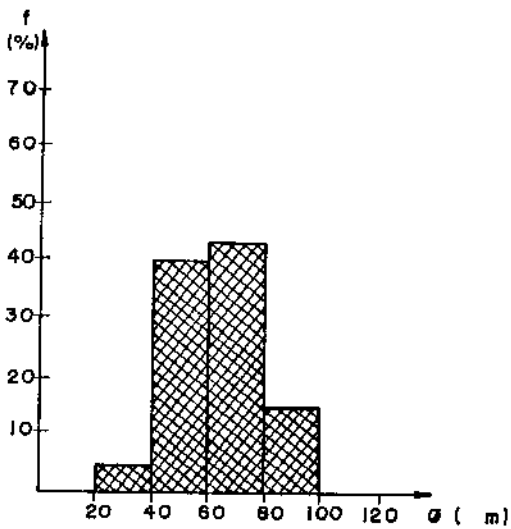
b - 10% def.



d - 80% def.



c - 20% def.



e - 120% def.

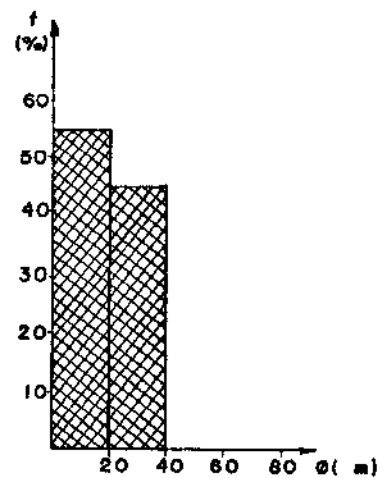
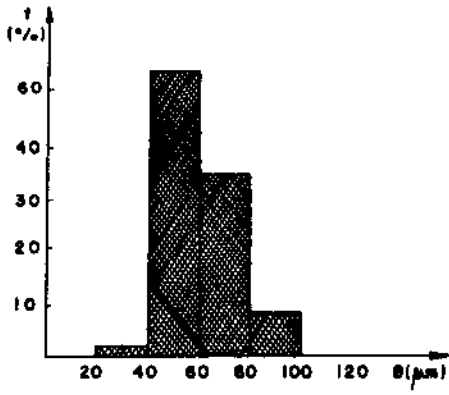


Figura 5.12 - Distribuição de valores de espessura de ramos dendríticos no material original, antes do tratamento térmico para reofundição.

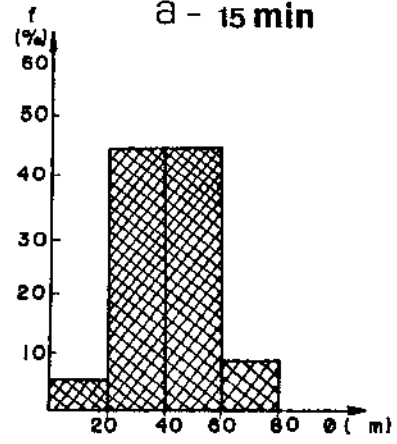
10% def.

a - 15min

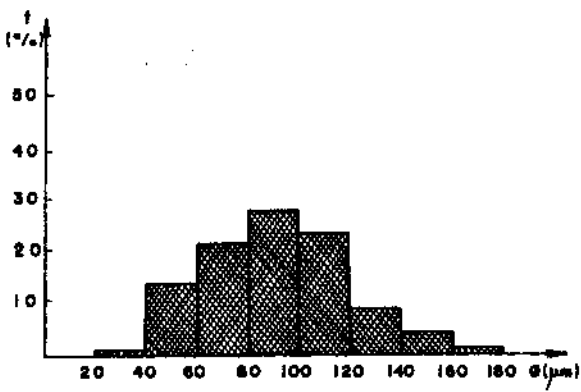


20% def.

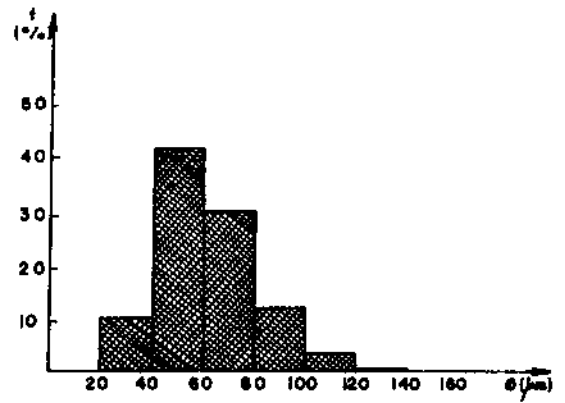
a - 15 min



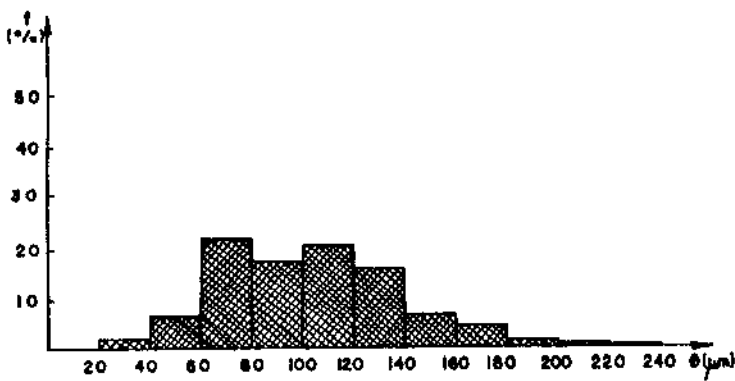
b - 30 min



b - 30 min



c - 60 min



c - 60 min

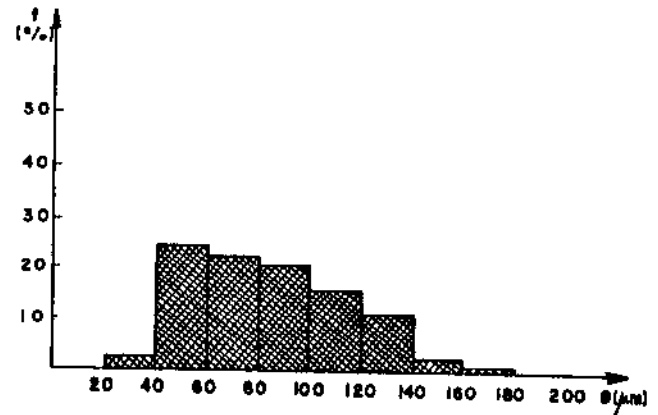


Figura 5.13

Figura 5.14

Figuras 5.13 e 5.14 - Distribuição de valores de diâmetros de partículas sólidas na pasta reofundida tratada a 571°C. Deformações prévias da amostra e tempos de tratamento como indicados.

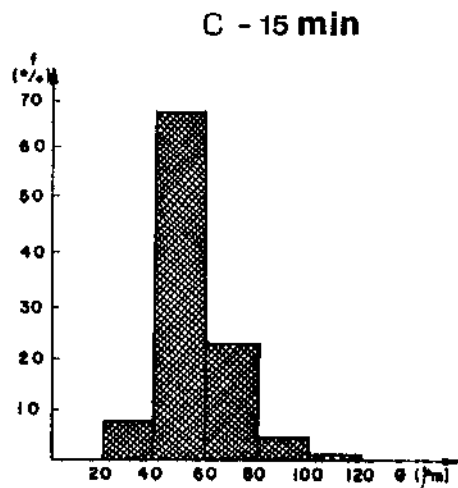
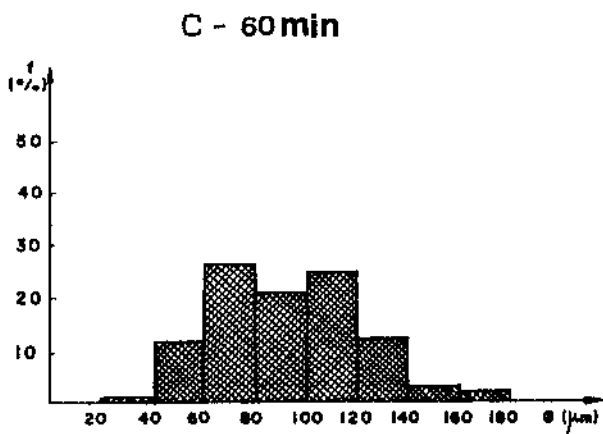
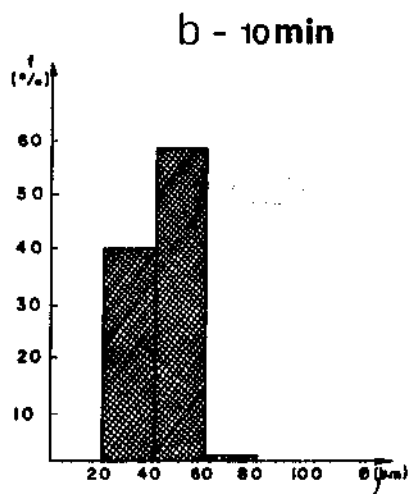
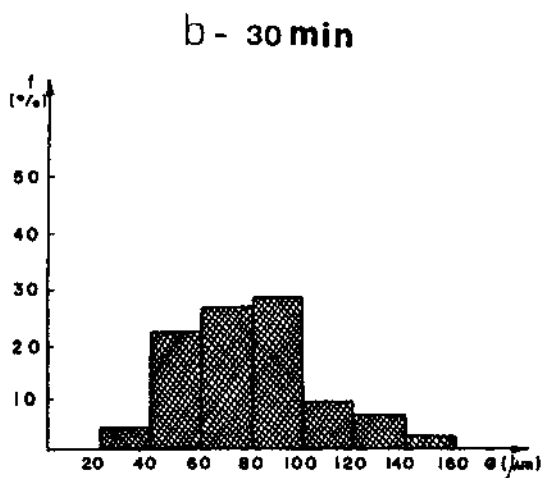
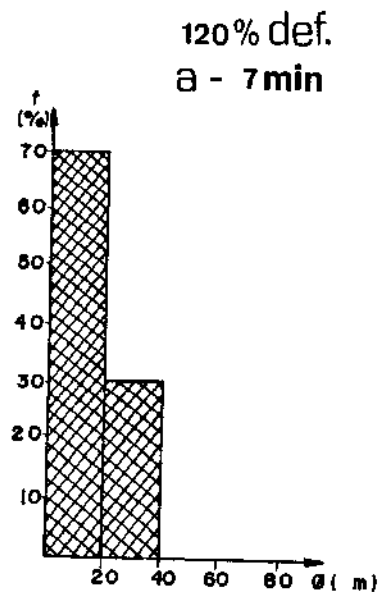
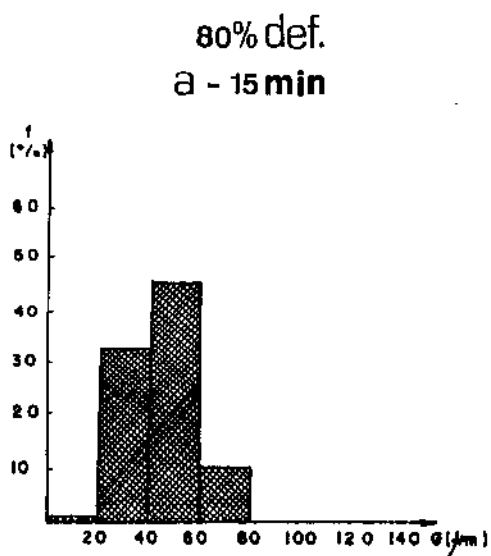


Figura 5.15

Figura 5.16

Figuras 5.15 e 5.16 - Distribuição de valores de diâmetros de partículas sólidas na pasta reofundida tratada a 571°C. Deformações prévias das amostras e tempos de tratamento como indicados.

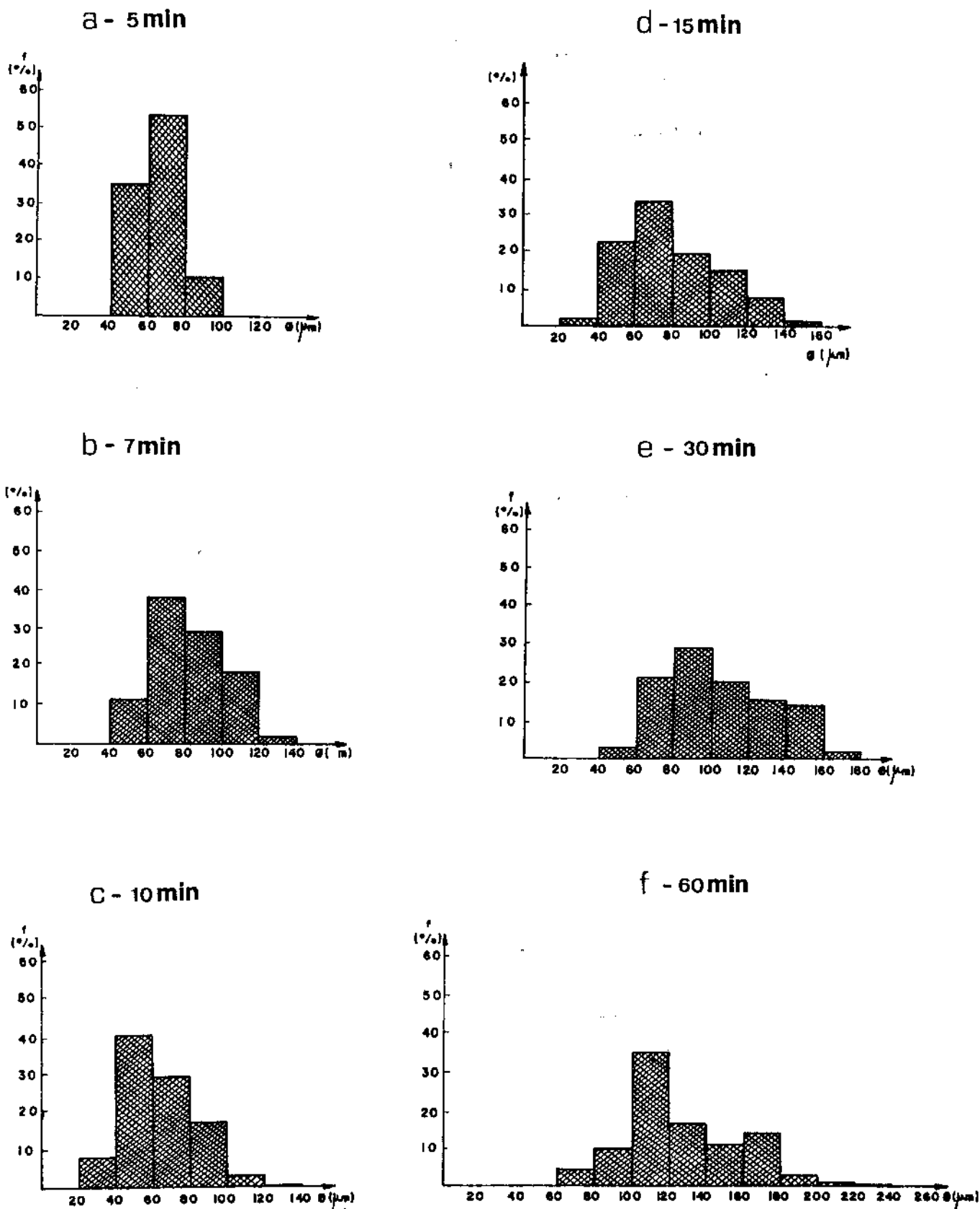


Figura 5.17 - Distribuição de valores de diâmetros de partículas sólidas na pasta reofundida tratada a  $604^{\circ}\text{C}$ . Deformação prévia do material: 10%. Tempos de tratamento como indicados.



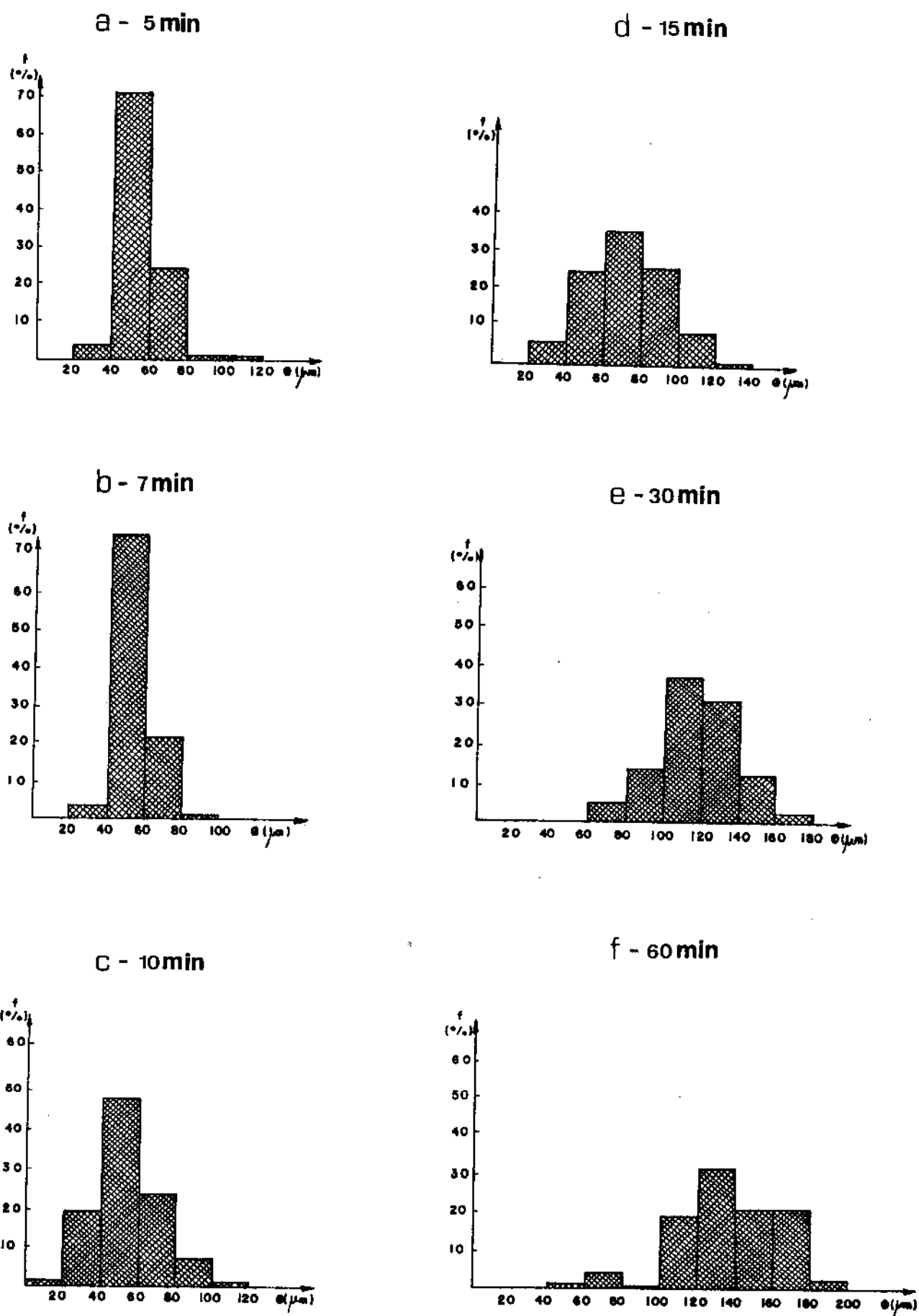
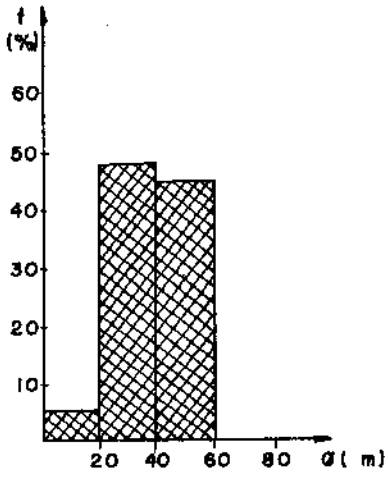
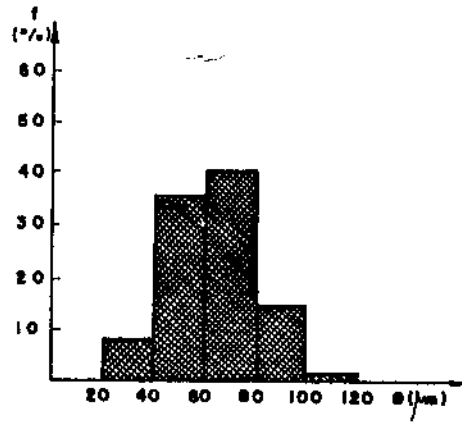


Figura 5.18 - Distribuição de valores de diâmetros de partículas sólidas na pasta reofundida tratada a  $604^{\circ}\text{C}$ . Deformação prévia do material: 20%. Tempos de tratamento como indicados.

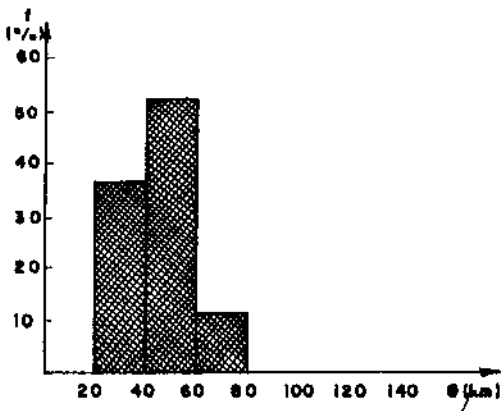
a - 5 min



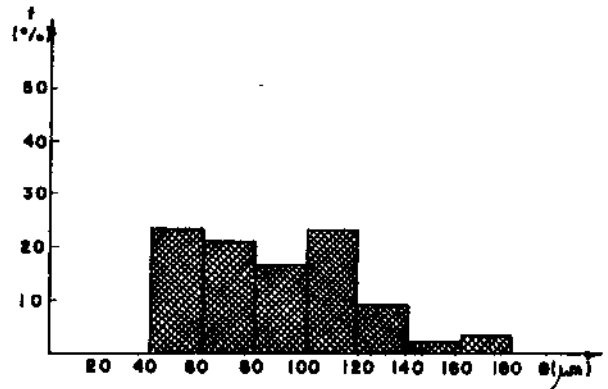
d - 15 min



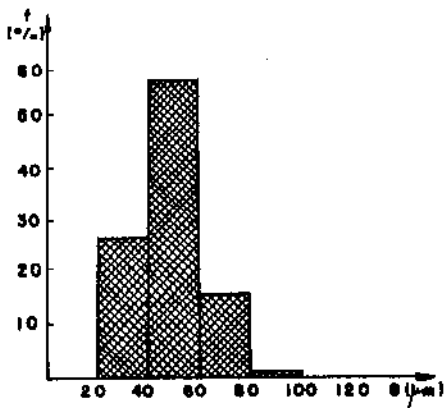
b - 7 min



e - 30 min



c - 10 min



f - 60 min

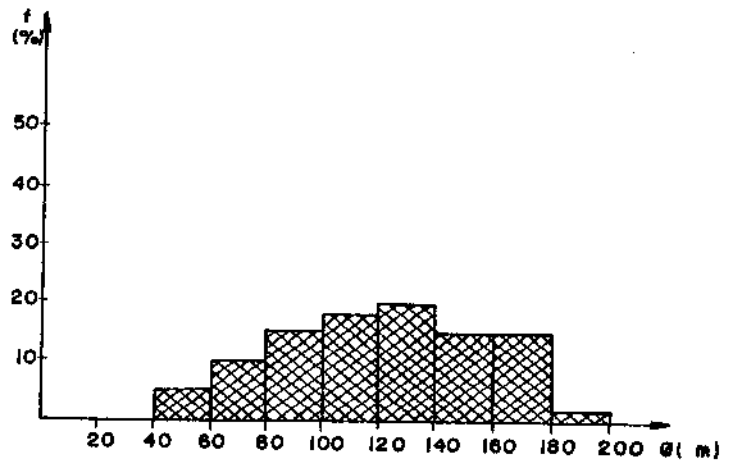


Figura 5.19 - Distribuição de valores de diâmetros de partículas sólidas na pasta reofundida tratada a 604°C. Deformação prévia do material: 80%. Tempos de tratamento como indicados.

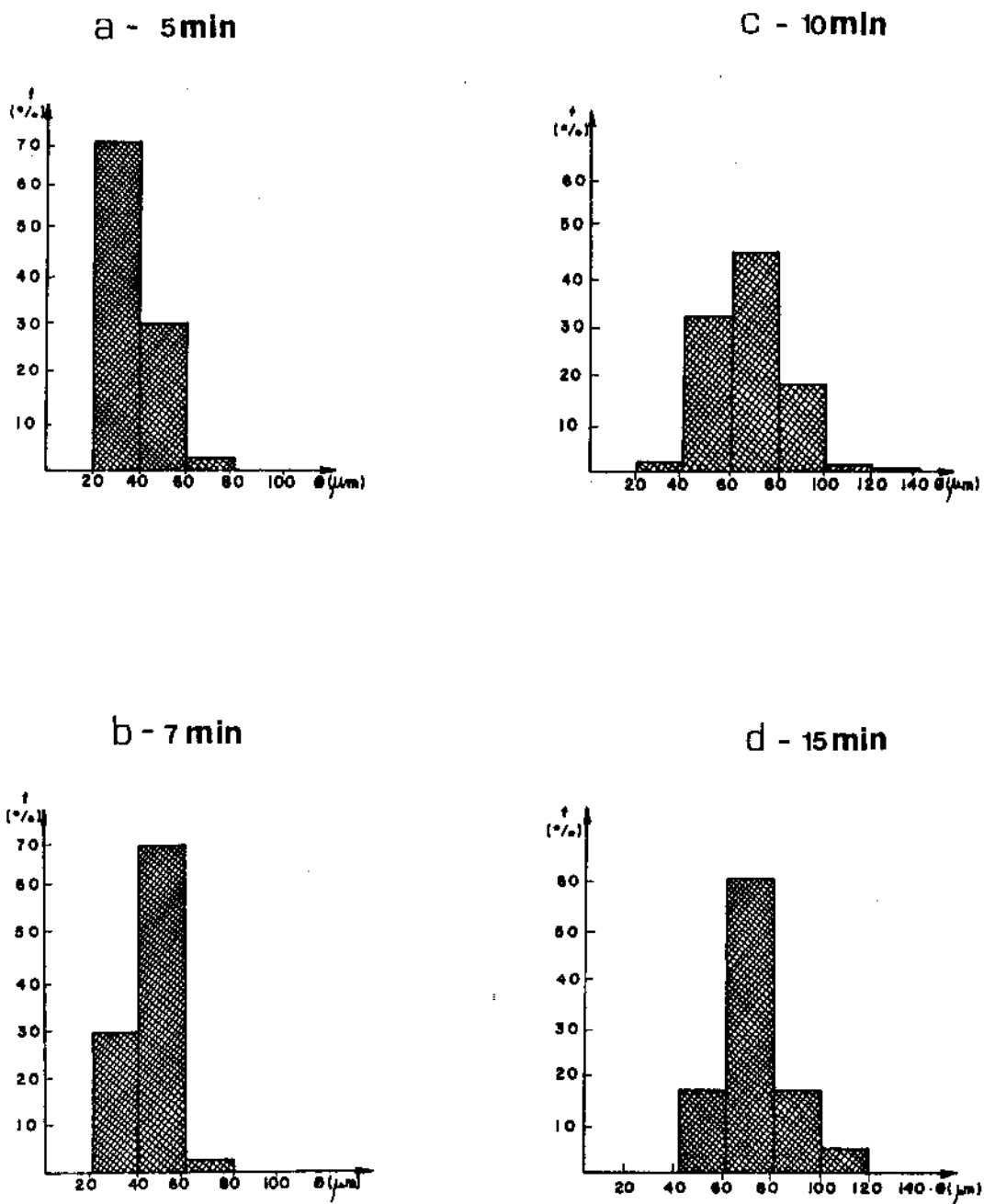


Figura 5.20 - Distribuição de valores de diâmetros de partículas sólidas na pasta reofundida tratada a 604°C. Deformação prévia do material: 120%. Tempos de tratamento como indicados.

## CAPÍTULO 6

### DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

#### 1. COMENTÁRIOS GERAIS

Os resultados gerais obtidos atestam a viabilidade de modificação de estruturas dendríticas para estruturas globulares por simples tratamento térmico a temperaturas superiores a temperatura solidus. Estruturas caracterizadas como tipicamente reofundidas foram obtidas para a liga Al-6,5 Si na maioria das condições testadas.

Quanto aos aspectos tecnológicos do novo procedimento de obtenção de estruturas reofundidas proposto, pode-se dizer que condições operacionais factíveis de utilização prática são suficientes para a completa globularização de estruturas dendríticas: assim, baixas deformações reais, da ordem de 10% e reduzidos tempos de tratamento, da ordem de 15 a 30 minutos, as temperaturas da ordem de 1 a 6% acima da temperatura solidus, são condições típicas para a obtenção de estruturas reofundidas de boa qualidade, para a liga utilizada. Entenda-se aqui o conceito de qualidade associada à apresentação de fase sólida primária com morfologia esférica, sem regiões de uma segunda fase aprisionada em seu interior, e circundada por uma distribuição morfológicamente fina da 2ª fase, característica de uma estrutura de solidificação rápida.

Estruturas nestas condições podem ser observadas nas micrografias apresentadas no capítulo anterior.

O novo procedimento proposto para a obtenção de estruturas reofundidas traz, com sua praticidade operacional, vantagens imediatas quando comparado com os processos convencio-

nais de produção de pastas reofundidas baseados em agitação vigorosa do líquido durante determinados estágios de sua solidificação. São eliminados problemas inerentes a estes últimos processos, conforme apresentados no capítulo 2 e que podem ser agora rapidamente citados: difícil operação, que requer controle rígido da temperatura e tempo de resistência do metal em solidificação num espaço anelar bastante limitado; e, principalmente, severo desgaste de componentes do reator, principalmente quando utilizado para ligas de ponto de fusão médio e alto. Devo lembrar que grande parte dos trabalhos relacionados com a produção de pastas reofundidas apresentados na literatura tratam de estudos utilizando ligas de Pb e Sn.

O processo agora viabilizado se mostra particularmente interessante para aplicação em metais de mais alto ponto de fusão, onde a exigência de performance dos materiais para a construção dos reatores é limitante e até mesmo impeditiva para a utilização da reofundição para estes metais.

Neste aspecto, experiências em atual desenvolvimento (78) (79) e que constituem a continuidade de seu trabalho, já mostram excelentes resultados para ligas de Cu: estruturas tipicamente reofundidas foram obtidas para a liga Cu-30 Zn, por tratamento térmico a temperaturas superiores à temperatura solidus. A Figura 6.1 apresenta alguns dos resultados obtidos.

Em outras experiências é testada a viabilidade de utilização do processo ora proposto, para a obtenção de reofundidos de ligas ferrosas. São analisados parâmetros de controle do processo e de qualidade das pastas obtidas.

Quanto ao aspecto da qualidade da pasta reofundida, isto é, das características de sua estrutura globular, obtida pelo novo processo (via tratamento térmico de estruturas dendríticas deformadas), pode-se dizer que os fenômenos físicos envolvidos são dependentes dos parâmetros: grau de deformação prévia, temperatura e tempo de tratamento. As contribuições des-

ses parâmetros na formação da estrutura reofundida são interdependentes, uma vez que requisitos termodinâmicos se fazem presentes em qualquer transformação físico/química, cujo desenvolvimento é, por sua vez, regido por fatores cinéticos.

Com relação à influência do grau de deformação imposto previamente ao material dendrítico, pode ser observado nos resultados apresentados no capítulo anterior que alto grau de deformação leva à obtenção de glóbulos mais perfeitamente esféricos e de menores dimensões, quando comparados aos obtidos em material levemente deformado, provavelmente devido ao aumento da taxa de recristalização (maior quantidade de contornos de baixo ângulo formados pelo empilhamento de discordâncias) e aumento da energia dos contornos formados. O primeiro fenômeno ocasiona uma maior quantidade de novos grãos recristalizados, enquanto o segundo implica numa maior facilidade de separação desses novos cristais, por entrada de líquido em seus contornos, e sua liberação para crescimento equiaxial em meio líquido.

O resultado global é a estrutura de pequenos glóbulos esféricos observada após tratamento do material submetido a 120% de deformação prévia.

À medida que o grau de deformação é reduzido, a estrutura reofundida parece ser o resultado de um processo evolutivo dendrítico-globular, processo este envolvendo a esferoidização das dendritas iniciais através de diferentes e distintos estágios: blocos de formas irregulares e grandes dimensões caracterizam a estrutura obtida para reduzidos tempos de tratamento, somente após certo tempo de manutenção isotérmica tais blocos se apresentam de forma globular característica de reofundidos. Fenômenos de engrossamento dendrítico parecem ser importantes nesta evolução.

O processo de esferoidização de dendritas é, portanto, fortemente dependente do tempo e ocorre mais claramente pa-

ra a situação de material deformado apenas 10%, para ambas as temperaturas de tratamento.

A obtenção de estruturas globulares neste caso requer maior tempo para sua efetivação do que o requerido para estruturas previamente fortemente deformadas, e o resultado obtido é caracterizado por glóbulos de grandes dimensões. Em vários casos se observa também a presença de líquido aprisionado no interior da fase primária globular.

Com relação à influência da temperatura de tratamento na estrutura obtida, pode ser notado dos resultados mostrados no capítulo anterior que a temperatura comanda somente a cinética dos mecanismos de formação e crescimento da estrutura globular reofundida, a natureza do mecanismo é definida pelo grau de deformação inicialmente imposto ao material.

Assim a forte dependência da cinética de evolução de estruturas dendríticas para globulares com relação à temperatura pode ser sentida quando se observa que tempos da ordem de 7 minutos são suficientes para a obtenção de pastas reofundidas da liga utilizada, para a mais alta temperatura de tratamento testada; enquanto que um material nas mesmas condições de deformação, requer o dobro do tempo para se constituir num reofundido, se a temperatura de tratamento for reduzida de 33°C.

A aceleração dos processos de evolução da estrutura dendrítica para globular com o aumento da temperatura pode ser facilmente observada nas curvas anteriormente apresentadas, de variação de tamanhos de partículas com o tempo de tratamento, para ambas as temperaturas analisadas (figura 5.10).

A temperatura de tratamento define também a própria constituição da pasta metálica, isto é, as frações sólida e líquida que a compõe. Estas frações podem ser previamente calculadas pelo uso da equação de Scheil, a qual determina a temperatura de tratamento necessária para a desejada relação sólido/líquido,

responsável, em grande parte, pelas propriedades viscosas da pasta reofundida obtida.

Deve-se levar em conta, porém, que situações de equilíbrio nem sempre são atingidas rapidamente e que, portanto, as frações sólida e líquida, bem como suas composições, são definidas não somente pela temperatura (condição termodinâmica), como também pelo tempo de tratamento (condições cinéticas).

Para a liga utilizada pode ser observada a presença de partículas de Si eutéticas originais em estruturas tratadas a  $571^{\circ}\text{C}$ , mesmo para tempos da ordem de 60 minutos, indicando que condições de equilíbrio não foram atingidas; tais partículas não são observadas em material tratado a  $604^{\circ}\text{C}$ , uma vez que situações mais próximas do equilíbrio podem ser atingidas mais rapidamente à maior temperatura utilizada, tendo em conta que os fenômenos envolvidos na transformação da estrutura são termicamente ativados e acelerados.

Assim, na produção de pastas reofundidas por tratamento térmico de estruturas dendríticas previamente deformadas, fatores cinéticos relacionados a fusão de uma determinada fase, dissolução e distribuição de soluto na fase líquida formada, taxas de difusão atômica devem ser levados em conta na determinação de condições de tratamento para a obtenção de pastas com boas propriedades de escoamento. Por exemplo, fases originais não dissolvidas ou fundidas podem constituir partículas grosseiras prejudiciais ao escoamento, e, principalmente, globularização não completada compromete as propriedades viscosas da pasta.

Com relação ao tempo de tratamento, pode-se dizer que em todo processo cuja velocidade de ocorrência apresenta valores observáveis na prática, o tempo tem papel primordial e pode definir a sua ocorrência efetiva ou não. Como observado nos resultados apresentados no capítulo anterior, a formação da estrutura reofundida passa por fenômenos de esferoidização



de estruturas dendríticas e crescimento de glóbulos formados e/ou recristalização, separação e crescimento de glóbulos. Pode-se notar que reduzidos tempos de tratamento são requeridos para a obtenção de estruturas perfeitamente globulares (máximos de 30 minutos a 571°C e de 10 minutos a 604°C, para a condição de menor deformação).

O aumento do tempo de tratamento além do necessário à globularização da estrutura original, leva ao crescimento dos glóbulos obtidos. Fenômenos diversos de engrossamento natural, por transferência de soluto, além de aglomeração seguida por coalescência podem comprometer a qualidade da estrutura reofundida obtida se lhes for permitida a ocorrência e desenvolvimento durante um significativo intervalo de tempo. Assim, glóbulos da fase sólida primária de dimensões da ordem de 130µm foram o resultado de manutenção prolongada da pasta à temperatura de tratamento, em alguns casos. Variações na distribuição de dimensões de glóbulos também são advindas do aumento do tempo de tratamento; conforme observado anteriormente, a distribuição se torna mais ampla com o aumento do tempo. Estas variações, que serão discutidas em item posterior, podem comprometer as qualidades reológicas do produto obtido: glóbulos de grandes dimensões e irregulares na forma, tendem a dificultar o escoamento, aumentando a viscosidade da pasta e podendo comprometer suas características tixotrópicas.

Como resultado geral, embora a influência de um determinado parâmetro analisado, na estrutura obtida, é, como dito anteriormente, fortemente dependente dos outros parâmetros, é possível observar que o grau de deformação previamente imposto ao material dendrítico é determinante da esfericidade e dimensão dos glóbulos finais obtidos. A deformação determina a na-

tureza dos mecanismos envolvidos na transformação de dendrita deformada para glóbulo.

O tempo parece importante para a esfericidade da estrutura final somente nos casos de reduzida deformação inicial, mas tem forte influência no diâmetro final dos glóbulos obtidos.

A temperatura de tratamento define a velocidade com que as transformações ocorrem, não interferindo no mecanismo pelo qual elas ocorrem.

## 2. DISCUSSÃO DOS PROVÁVEIS MECANISMOS DE FORMAÇÃO DA ESTRUTURA REOFUNDIDA

Diferentes ataques metalográficos foram utilizados para evidenciar possíveis mecanismos de evolução de estruturas dendríticas para globulares. Os resultados apresentados no capítulo anterior levam à suposição de dois diferentes tipos de mecanismos atuando para a transformação da estrutura, dependendo do grau de deformação previamente imposto ao material.

Nas Figuras 5.2 e 5.6 pode-se observar que a estrutura evolui de dendrítica deformada, com cristais grosseiros de Si localizados em contornos de dendritas e grãos, para uma estrutura formada por sólido primário globular circundado por finos cristais de Si eutéticos. Tal evolução parece se desenvolver através de estágios de separação de blocos irregulares, sua esferoidização e crescimento.

Por outro lado, nas Figuras 5.5 e 5.9 pode ser observado que quando alto grau de deformação é imposto previamente ao material, sua estrutura parece evoluir de deformada para globular diretamente, isto é, sem estágios intermediários. À separação segue o estágio de crescimento, com o tempo de manutenção, dos glóbulos livres no líquido.

Uma vez que o comportamento da estrutura parece ser diversa para cada caso, dependendo da quantidade de deformação prévia imposta ao material, é possível separar a discussão em duas partes: (a) para os casos de pequena deformação inicial; (b) para os casos de grande deformação inicial.

## 2.1 Formação da Estrutura Reofundida em Material Submetido a Reduzida Deformação Prévia

Os mecanismos de formação da estrutura globular provavelmente se iniciam durante o aquecimento do material, quando recristalização de novos grãos ocorre em contornos de grãos originais deformados. Não há evidência de recristalização em partículas de Si presentes na estrutura, (o que poderia ocorrer se constituíssem eficientes barreiras ao movimento de discordâncias), porque os cristais de Si da estrutura original são localizados em contornos de dendritas ou grãos, uma vez que são formados durante reação eutética. Confirmação dessa hipótese é a observação da situação do Si original remanescente (nos casos de tratamento a baixa temperatura) na estrutura reofundida obtida: tais cristais se localizam quase que exclusivamente em regiões inter-glóbulos. Cristais originais sobreviventes de Si podem ser observados no interior de glóbulos da estrutura reofundida, como resultado de fenômeno de esferoidização de dendritas ou de aglomeração de glóbulos, como será visto oportunamente.

A presença de novos contornos surgidos por recristalização na estrutura original deformada pode ser observada nas micrografias das Figuras 6.2 e 6.3, para o caso de material submetido a 10% de deformação prévia e tratado a  $604^{\circ}\text{C}$  por apenas 5 minutos.

Excesso de ataque eletrolítico revela tais contornos recristalizados.

As Figuras 6.2 e 6.3 mostram estruturas pouco alteradas com relação à estrutura original, apresentando Si eutético grosseiro, indicando que a cinética de sua dissolução ou cinética de fusão da fase eutética é incompatível com o tempo de tratamento à temperatura utilizada ( $604^{\circ}\text{C}$ ). Na verdade, de acordo com as curvas de aquecimento das amostras, mostradas na Figura 4.3(b), pode ser observado que após 5 minutos de introdução no forno de tratamento, a temperatura no interior do material atinge exatamente a temperatura solidus ( $576^{\circ}\text{C}$ ), isto é, somente após 5 minutos há o início da formação do líquido em regiões eutéticas. A partir desta temperatura, a taxa de fusão (desaparecimento de Si eutético) deve aumentar.

A presença de algum líquido em contornos originais já pode ser observada a 5 minutos de tratamento, conforme mostrado na micrografia da Figura 6.3(a), obtida com maior aumento.

A Figura 6.4 mostra que para 7 minutos de tratamento, o mesmo material já apresenta uma estrutura totalmente nova: blocos irregulares em geometria e dimensão, e partículas globulares podem ser observados, circundados por líquido (solidificado em fina rede eutética). Comparando-se a forma e dimensões de tais blocos com a morfologia da fase primária presente no material após 5 minutos de tratamento (Figura 6.2), pode-se facilmente deduzir que tais blocos irregulares são constituídos de um grupo de vários pequenos novos grãos recristalizados. Estes grupos seriam separados por formação de líquido em contornos originais, sede da fase de baixo ponto de fusão, a eutética. Raros cristais de Si originais podem ainda ser observados, que no entanto terão dissolvido totalmente em líquido após cerca de 15 minutos de tratamento a  $604^{\circ}\text{C}$ , conforme observado no capítulo anterior (Figuras 5.6 a 5.9).

Ataques metalográficos diversos não revelaram contornos recristalizados no interior dos blocos, conforme mostrado na Figura 6.4. A ausência de tais contornos pode ser explicada se assumido que, para reduzidos valores de deformação, recristalização pode ocorrer, durante aquecimento do material, pela formação de novos contornos com reduzido ângulo de variação de orientação cristalográfica entre grãos vizinhos isto é, contornos de reduzida energia. Neste caso, vários novos grãos originados de um particular grão ou dendrita deformada, coalesceriam, por difusão durante manutenção à alta temperatura, enquanto todo o bloco se separaria por formação de líquido em contornos originais.

O resultado destes fenômenos seria o observado nas micrografias de Figuras 6.4: em estágios mais avançados do tratamento a estrutura é constituída por blocos internamente homogêneos.

Estes blocos irregulares separados no líquido tendem a globularizar espontâneamente com o aumento do tempo de tratamento, para a redução de energias devidas à superfícies internas do sistema; conforme analisado por Kattamis (64)(19) no estudo de solificação dendrítica. A globularização de blocos e também seu crescimento, facilmente observados com o aumento do tempo de tratamento, podem ser consequência de fenômenos de coalescência ou de dissolução de blocos de pequenas dimensões em benefício de blocos de maiores dimensões ou raio de curvatura (mecanismo de Ostwald).

Aglomerção e coalescência de blocos da fase primária podem ser observadas em várias micrografias, como por exemplo as mostradas na Figura 6.5 e também muito claramente nas Figuras 6.6(c) e (d). Pode-se notar ainda a presença de contornos de separação entre blocos distintos em contato entre si, para reduzidos tempos de tratamento. O aumento do tempo leva

à coalescência de tais contornos, resultando num bloco maior, contendo muitas vezes regiões de retenção de líquido em seu interior.

Este fenômeno é aleatório e depende do contato entre blocos com orientações cristalográficas semelhantes.

Quanto ao engrossamento de partículas por mecanismos de Ostwald, sua atuação não pode ser observada via análise micrográfica; uma avaliação, no entanto, de sua ocorrência pode ser feita pela análise da distribuição de valores de diâmetros médios de partículas da fase primária. Tal análise será comentada em item posterior neste capítulo mas pode já ser dito que, se atuando, fenômenos de Ostwald não são mandatórios para formação e crescimento de estruturas globulares de reofundição.

Este mecanismo proposto para a formação de estruturas reofundidas a partir de material levemente deformado a frio, pode ser observado em estruturas tratadas à menor temperatura analisada, isto é, 571°C. Na sequência de micrografias da Figura 6.6 pode ser claramente observada a separação de blocos irregulares constituídos de um conjunto de pequenos grãos, originados por recristalização ou ainda podem ser ramos dendríticos secundários em estágio de coalescência; cujos contornos desaparecem com o aumento do tempo de tratamento.

A obtenção de estruturas globulares por tratamento térmico acima da temperatura solidus é o resultado, portanto, de naturais fenômenos de engrossamento dendrítico, cuja alta cinética possibilita sua utilização na prática. A ocorrência de prévia recristalização, isto é, durante aquecimento do material até ser atingida a temperatura solidus, não parece ter influência na transformação da estrutura em tratamento para reduzidas deformações prévias, uma vez que a baixa energia dos contornos de grãos formados não permite o seu molhamento e separação, levando a um reduzido e inútil tempo de vida dos grãos recristalizados.

A possibilidade de obtenção de estruturas globulares reofundidas a partir de tratamento térmico dentro da zona solidus-liquidus, de material não deformado, foi analisada em experimentos particulares. O resultado obtido é mostrado na Figura 6.7: uma estrutura semelhante à observada na Figura 6.4 é notada.

Este resultado, além de reforçar a validade das discussões anteriores a respeito dos mecanismos envolvidos na formação de estruturas globulares a partir de material dendrítico levemente deformado, vem ainda mostrar que a total ausência de deformação leva a resultados semelhantes, isto é, estruturas brutas de fundição podem facilmente ser transformadas em pastas reofundidas.

## 2.2 Formação da Estrutura Reofundida em Material Submetido a Alta Deformação Prévia

O mecanismo de transformação da estrutura dendrítica fortemente deformada, para a globular típica de reofundição, observada nas Figuras 5.5 e 5.9 do capítulo anterior, pode ser claramente deduzido da análise das micrografias da Figura 6.8.

Nesta Figura é mostrado o resultado obtido para amostras deformadas previamente a 120% e tratadas a 571°C por diferentes tempos. É possível observar a presença de uma rede de novos grãos recristalizados no interior da estrutura original deformada (é importante lembrar que 7 minutos é o tempo requerido para o aquecimento da amostra até a temperatura solidus, isto é, não há ainda, para este tempo, formação de líquido nos contornos originais). Após 10 minutos de tratamento, a estrutura já se apresenta totalmente globular. Não são observados blocos de formas irregulares como no caso anterior, quando reduzida deformação foi utilizada.

Comparando dimensões e morfologias dos grãos recristalizados presentes nos estágios iniciais da transformação (Figura 6.8a<sub>1</sub>) com dimensões e morfologias de estruturas obtidas logo após a separação de sólido  $\alpha$  para o líquido, pode-se concluir que, para altos graus de deformação impostos previamente ao material, a transformação dendrita-glóbulo provavelmente ocorre pela separação individual de grãos recristalizados.

Esta suposição é fortalecida pelo fato de que altos ângulos entre orientações cristalográficas de vizinhos grãos recristalizados são esperados, devido à alta deformação inicialmente imposta ao material dendrítico. Assim, contornos de alta energia seriam resultantes do processo de recristalização, os quais seriam facilmente molhados por líquido formado nos contornos originais ricos em Si, dando sequência a mecanismo semelhante ao sugerido por Vogel (20), conforme apresentado em capítulo precedente.

No caso da formação da estrutura globular ocorrer diretamente por separação de grãos recristalizados, o estágio de globularização (apresentado no item anterior) seria suprimido. A estrutura formada passaria diretamente ao estágio de crescimento dos glóbulos.

Este mecanismo proposto explica o pequeno diâmetro e perfeita esfericidade dos glóbulos obtidos já para reduzidos tempos de tratamento: a alta deformação leva à alta densidade de grãos recristalizados, ao elevado valor de energia de novos contornos e sua rápida separação para crescimento equiaxial em líquido.

Este mecanismo também explica a ausência de líquido aprisionado, apresentado no estado sólido da pasta como uma região de 2ª fase, no interior dos glóbulos da fase primária. A presença de líquido retido, observada nos casos de estruturas obtidas a partir de material pouco ou não deformado, como mos-



trada, por exemplo, nas micrografias das Figuras 6.6, é, portanto, o resultado somente do processo de globularização pelo qual a estrutura passou. Aglomeração e coalescência não parecem contribuir para o aprisionamento de líquido na fase globular, uma vez que estes fenômenos estão presentes durante a manutenção de material altamente deformado, à temperatura de tratamento, e a estrutura resultante não apresenta tais regiões líquidas.

Assim, a presença de líquido retido em glóbulos da fase primária é o resultado do processo de globularização dendrítica, processo responsável pela formação da estrutura reofundida a partir de material pouco ou não deformado.

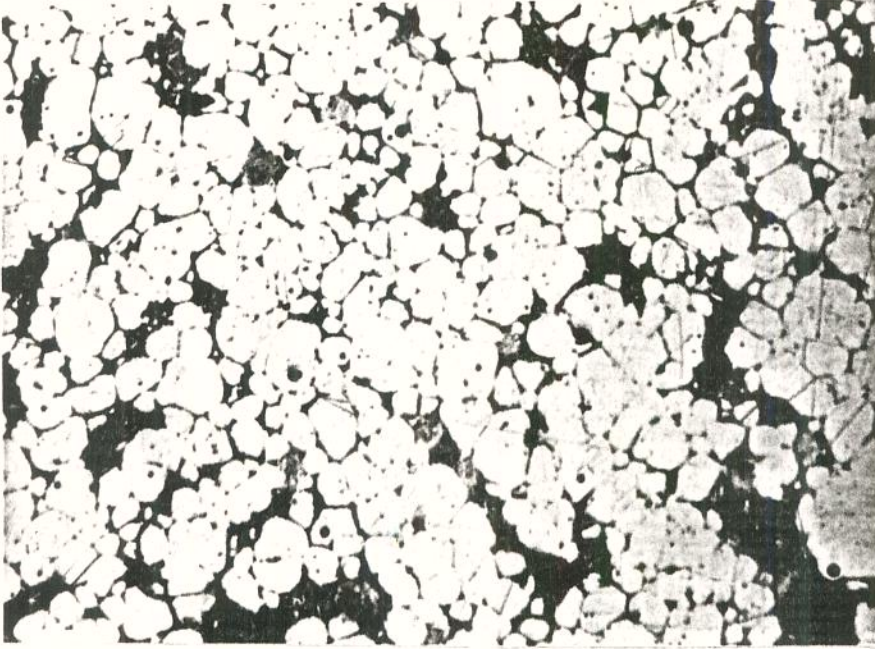
Independentemente dos mecanismos de formação, os resultados mais fortemente buscados, isto é, a obtenção de estrutura reofundida constituída de partículas perfeitamente globulares e de pequenas dimensões, são conseguidos quando material altamente deformado é utilizado e é evitado o seu excessivo crescimento.

Novamente pode-se dizer que a temperatura e o tempo de tratamento são importantes para a cinética dos fenômenos envolvidos mas não parecem interferir na espécie de mecanismo em desenvolvimento.

### 2.3 Discussão dos Resultados Quantitativos

Uma análise dos resultados quantitativos obtidos pela medida de variação de diâmetro médio e da distribuição de globulos com o tempo de tratamento, nas diferentes condições de deformação e temperatura testadas, pode levar ao entendimento dos mecanismos envolvidos no crescimento da fase sólida de pastas reofundidas mantidas em tratamento isotérmico.

a - 5 min



b - 30 min

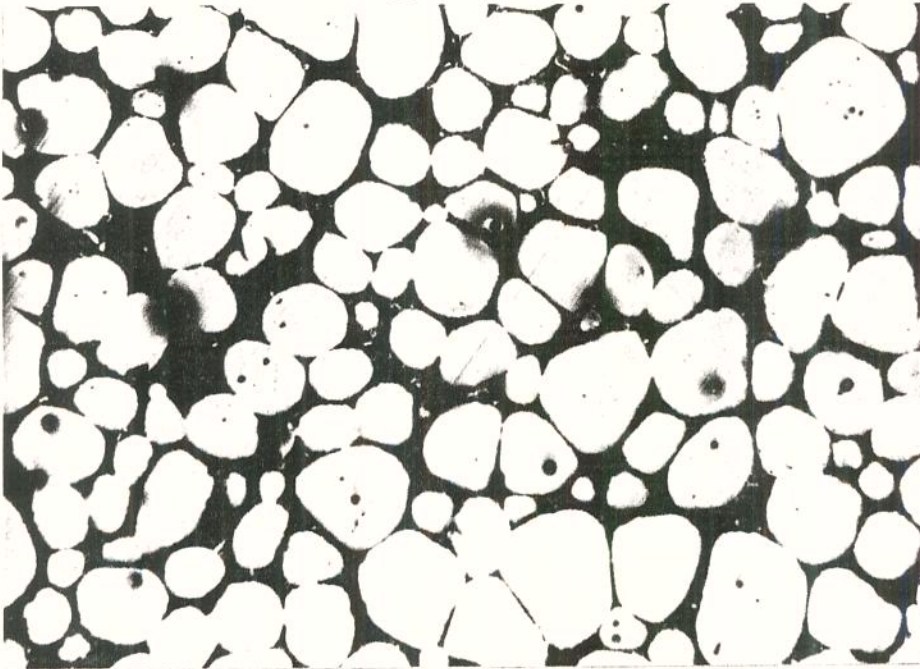


Figura 6.1 - Microestruturas refundidas de latão 70-30 obtido por tratamento térmico a 940°C, segundo Damasco (78) (79). Deformação prévia: 80%. Tempos de tratamento como indicados. Aumento 110 x.



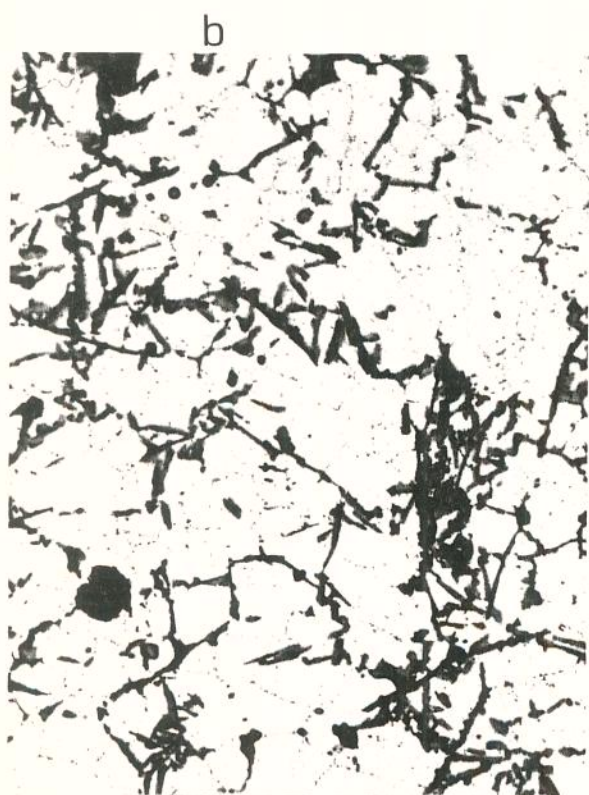
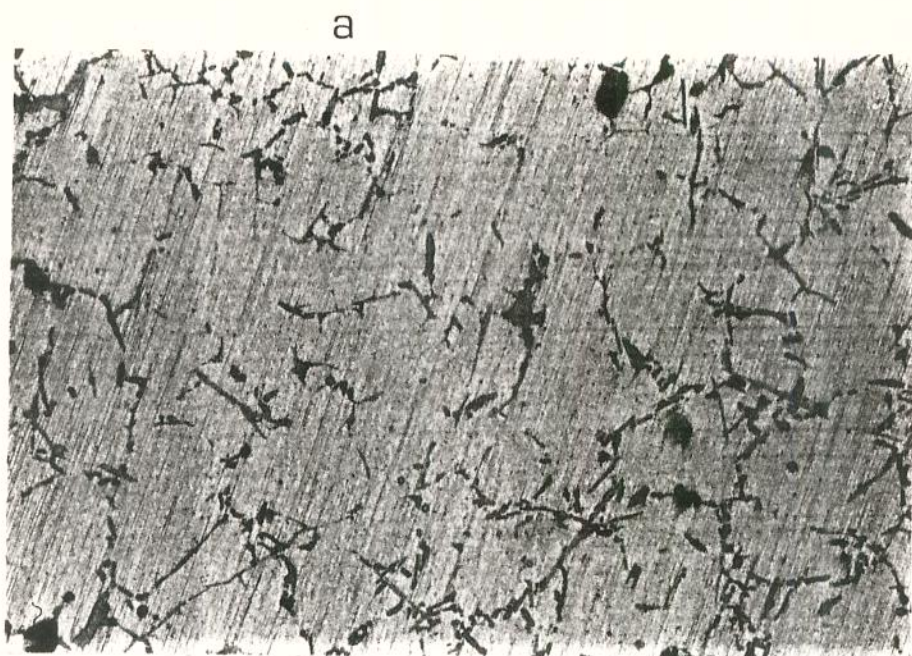


Figura 6.2 - Microestruturas obtidas após tratamento térmico a  $604^{\circ}\text{C}$  por 5 minutos. Deformação prévia 10%. Aumento 220 x.

(a) polimento mecânico; (b) polimento eletrolítico com  $\text{HBF}_4$ ; (c) polimento eletrolítico com  $\text{HClO}_4$ .



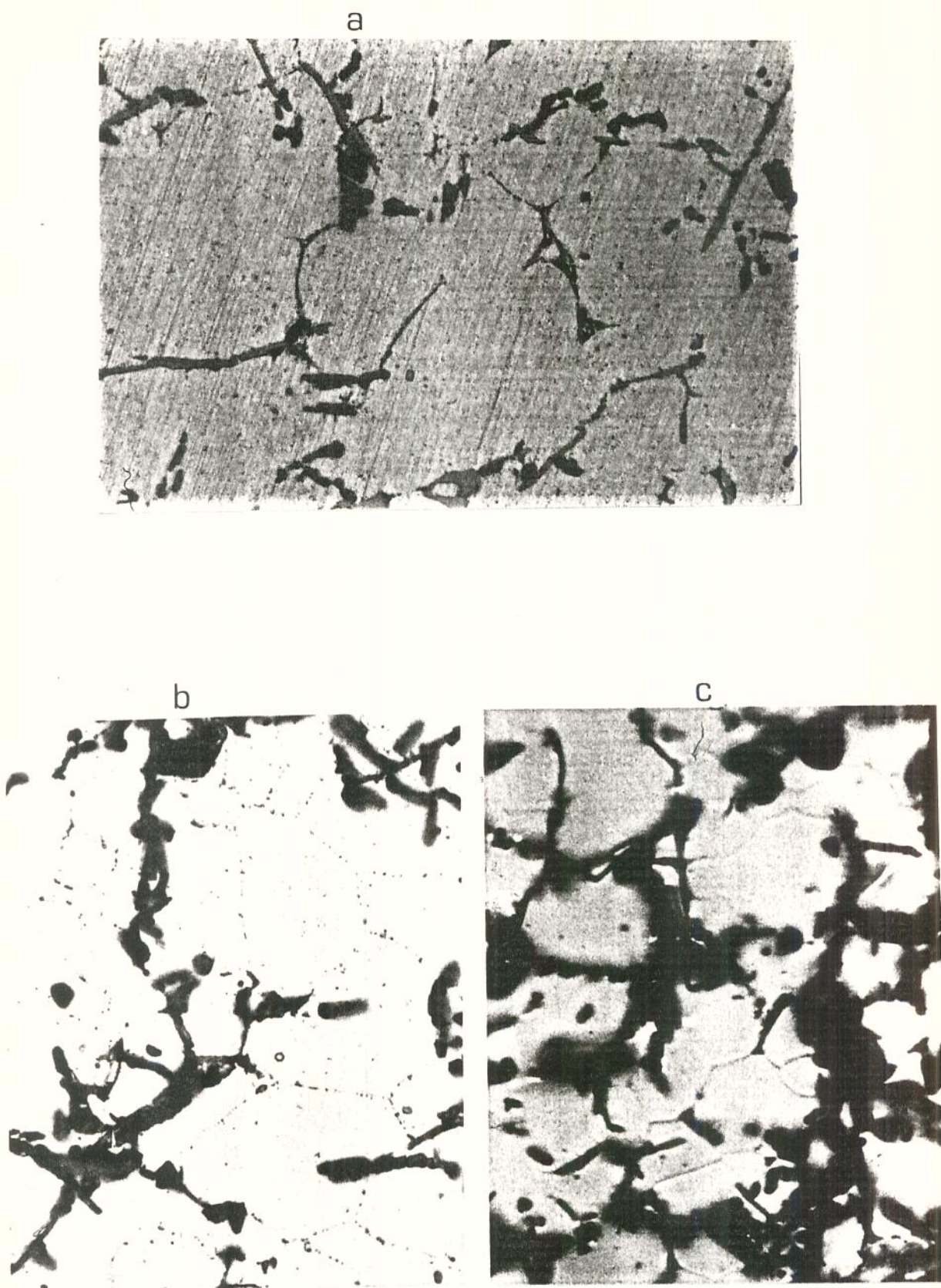


Figura 6.3 - Microestruturas obtidas após tratamento térmico a  $604^{\circ}\text{C}$  por 5 minutos. Deformação prévia 10%. Aumento 540 x.

(a) polimento mecânico; (b) polimento eletrolítico com  $\text{HBF}_4$ ; (c) polimento eletrolítico com  $\text{HClO}_4$ .



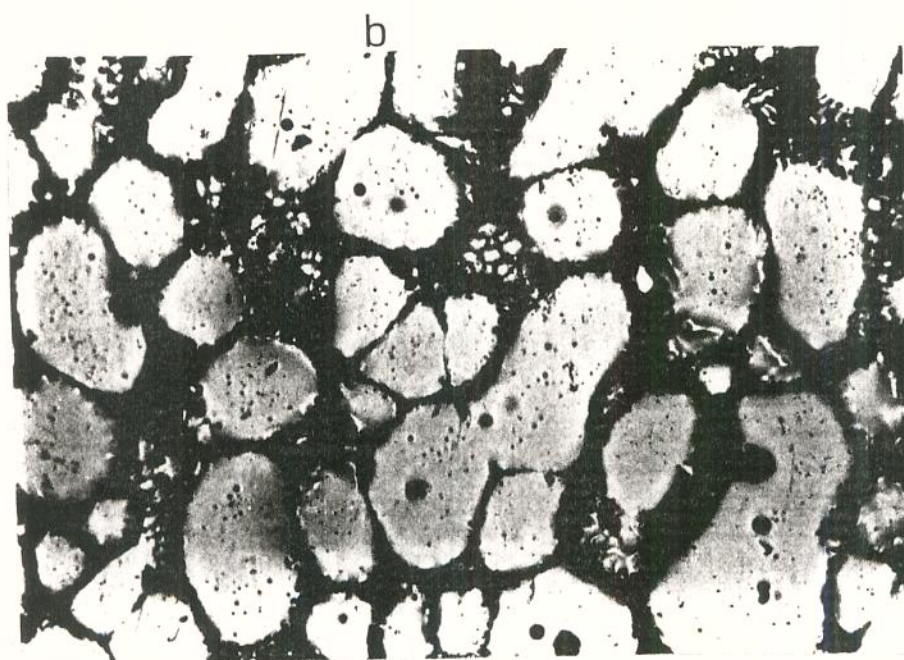
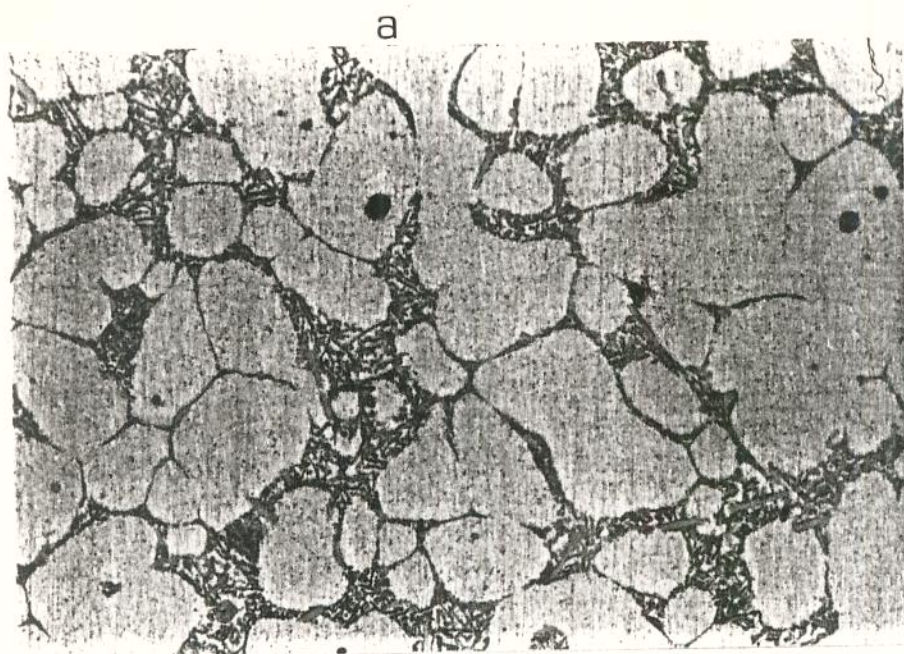


Figura 6.4 - Microestruturas obtidas após tratamento térmico a  $604^{\circ}\text{C}$  por 7 minutos. Deformação prévia 10%. Aumento 220 x.

(a) polimento mecânico; (b) polimento eletrolítico com  $\text{HClO}_4$ .



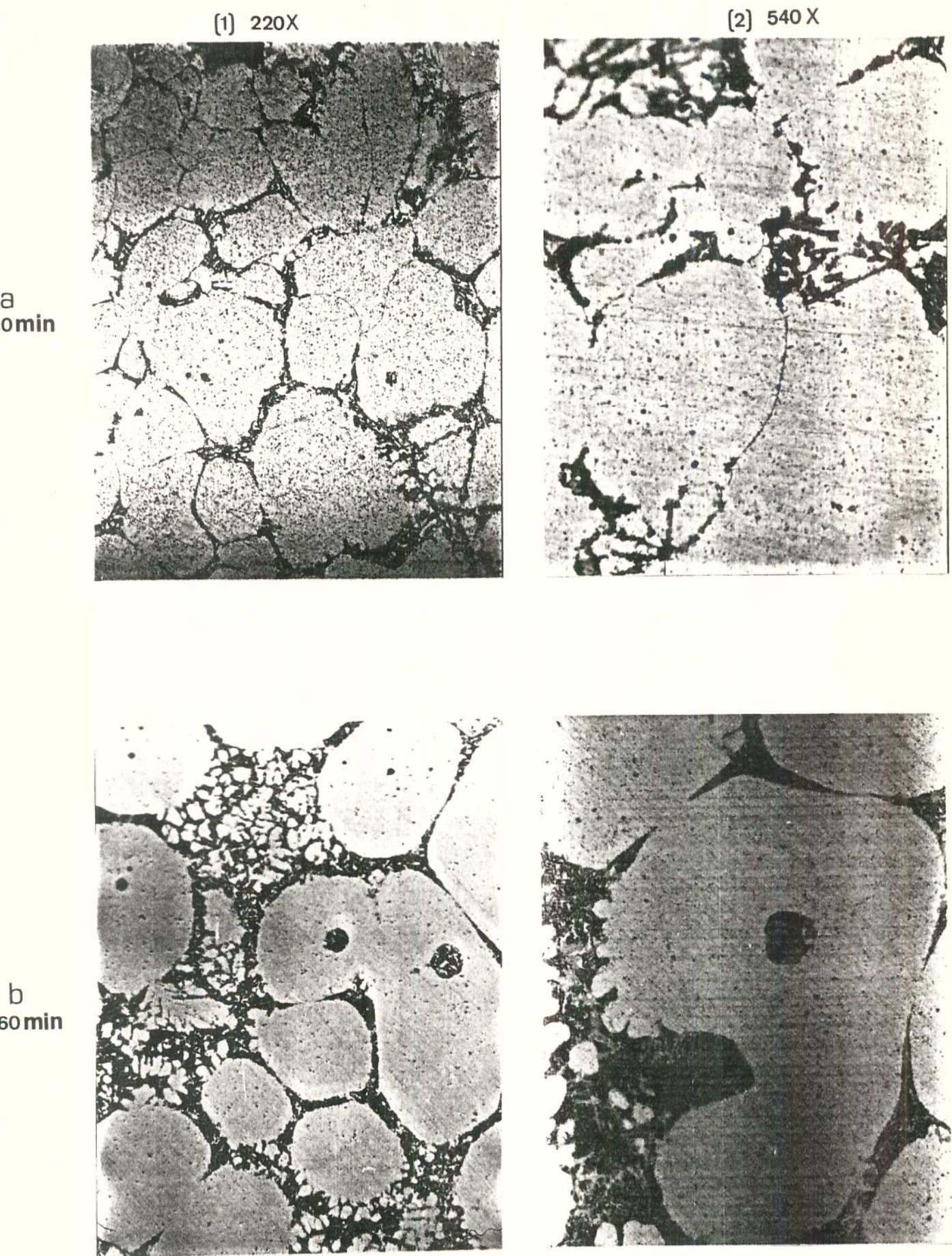
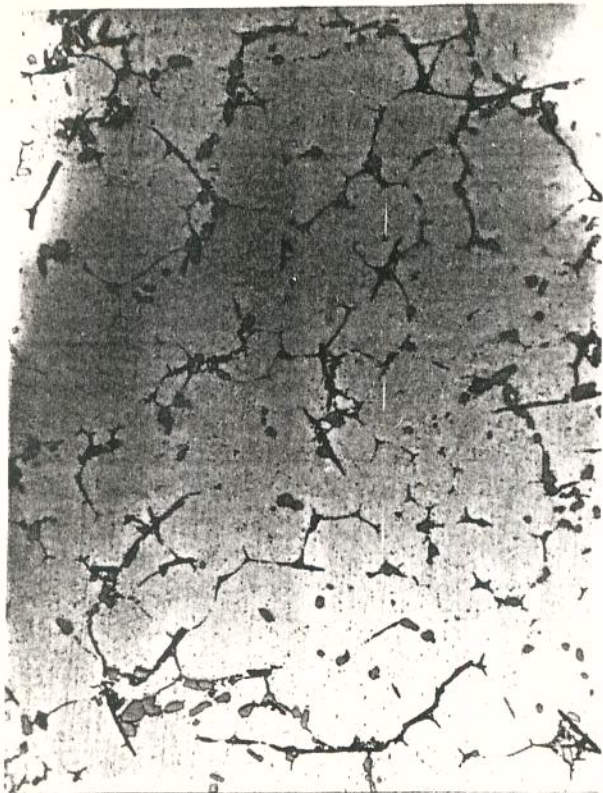


Figura 6.5 - Microestruturas obtidas após tratamento térmico a  $604^{\circ}\text{C}$ .

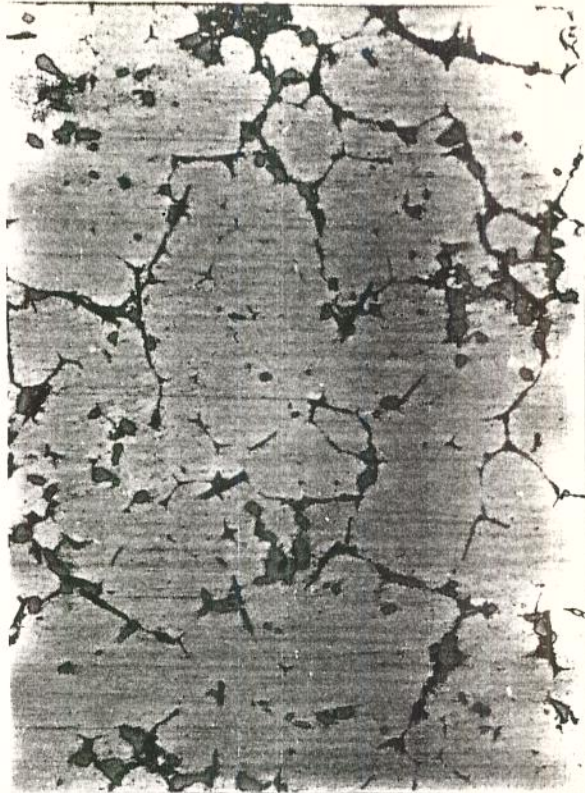
Deformação prévia: 10%. Tempos e aumentos conforme indicados. Polimento eletrolítico com  $\text{HBF}_4$ .



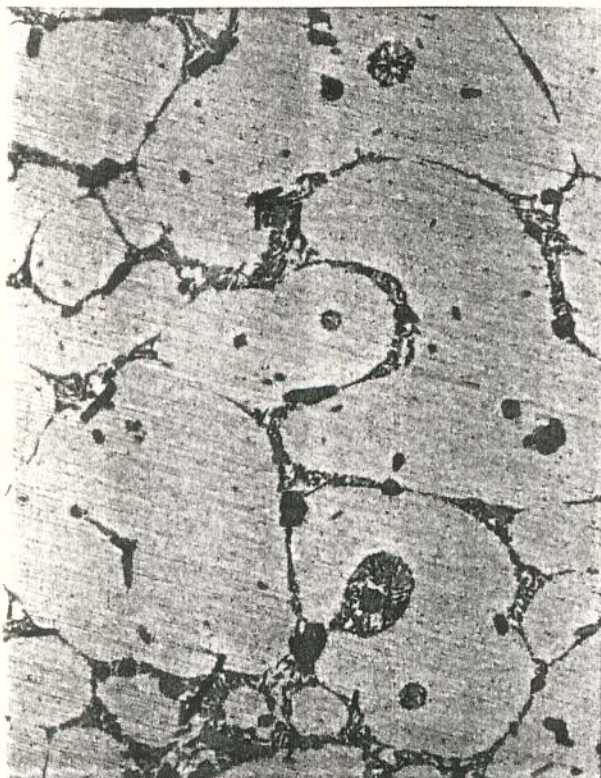
a - 15 min



c - 30 min



b - 25 min



d - 60 min



Figura 6.6 - Microestruturas obtidas após tratamento térmico a  $571^{\circ}\text{C}$ .

Deformação prévia: 10%. Tempos conforme indicados.

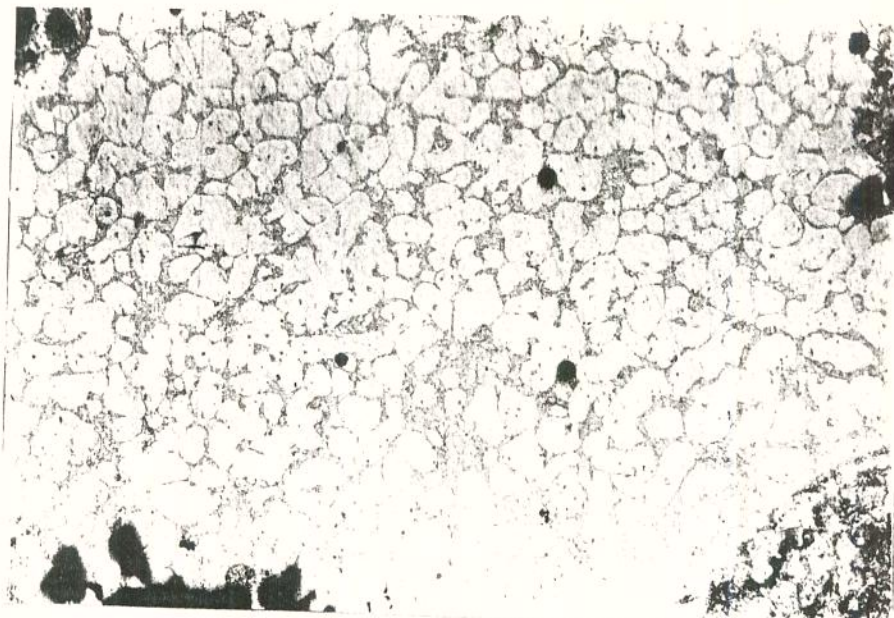
(a)(b) polimento eletrolítico com  $\text{HBF}_4$ .

(c)(d) polimento mecânico.

Aumento 220 x.



a - 55 X



b - 220 X

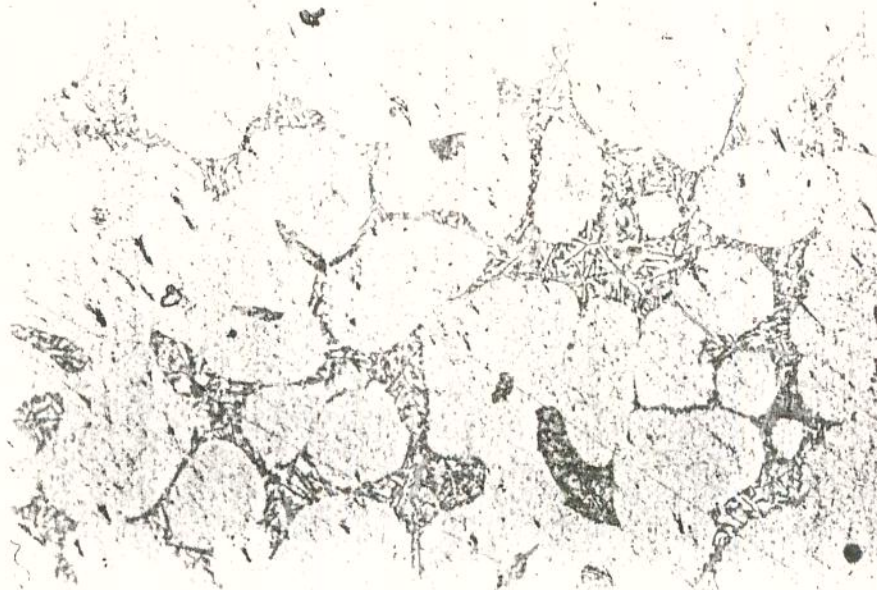
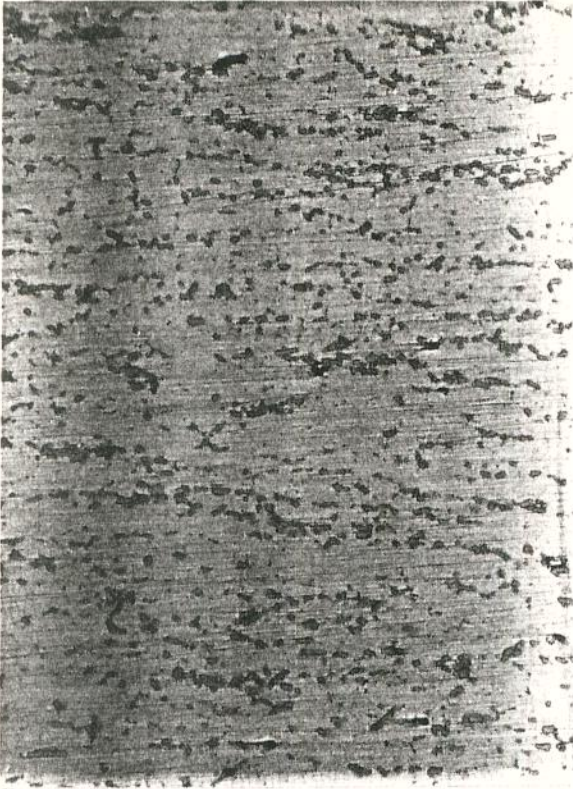


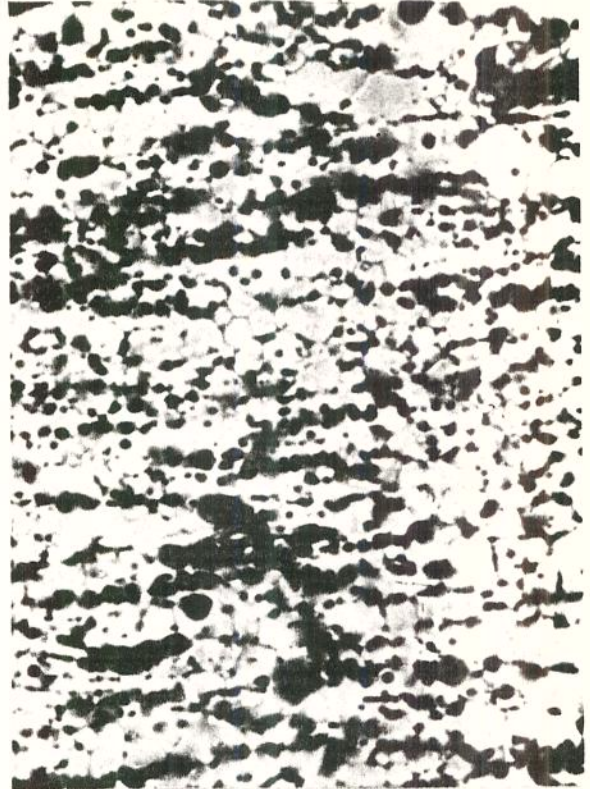
Figura 6.7 - Microestruturas obtidas por tratamento térmico a  $604^{\circ}\text{C}$  por 10 minutos, em amostras sem deformação prévia.  
Aumentos como indicados.



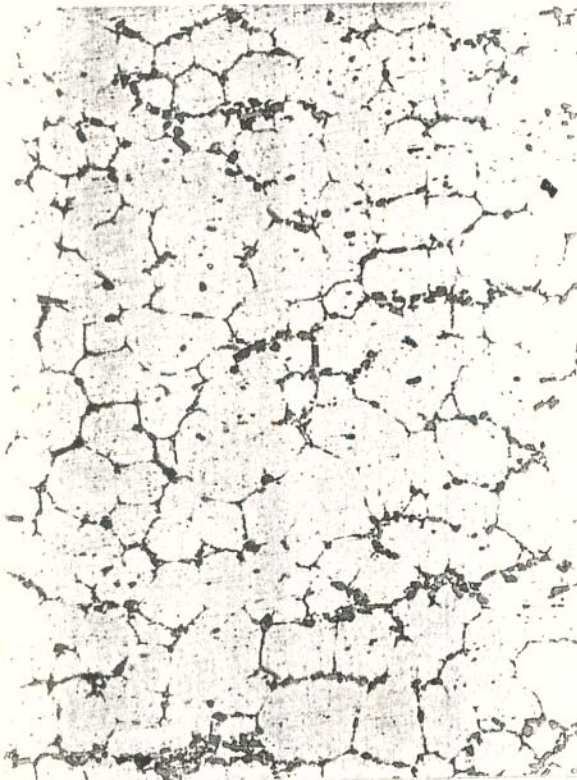
a - 7 min



a<sub>1</sub>



b - 10 min



c - 15 min

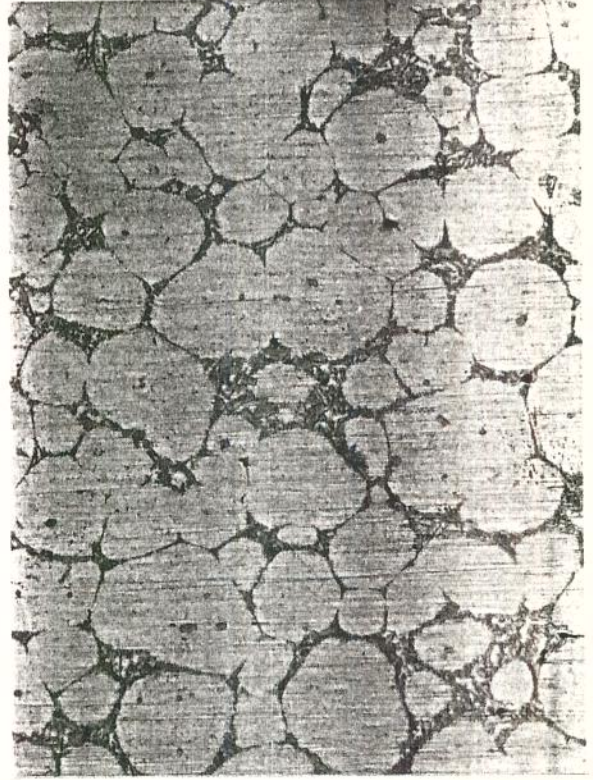


Figura 6.8 - Microestruturas obtidas após tratamento térmicos a  $571^{\circ}\text{C}$ .

Deformação prévia: 120%.

Tempos como indicados. Aumento 220 x.

(a) (b) (c) polimento mecânico.

(a<sub>1</sub>) polimento eletrolítico com  $\text{HClO}_4$

Da Figura 5.10 mostrada no capítulo anterior, a qual apresenta a variação do diâmetro médio de glóbulos com o tempo de tratamento, pode-se claramente notar para amostras tratadas a 604°C e menos claramente (apenas uma certa tendência, pelos dados disponíveis, pode ser adivinhada), que os diâmetros médios em todos os casos tendem a dimensões semelhantes com o aumento do tempo de tratamento para uma mesma temperatura. Este "tempo de convergência" é atingido mais rapidamente à maior temperatura de tratamento, uma vez que a cinética dos fenômenos envolvidos, como visto anteriormente, é acelerada. Para a menor temperatura de tratamento, tempos maiores que 60 minutos de manutenção provavelmente levarão a obtenção de glóbulos semelhantes em amostras previamente submetidas a diferentes graus de deformação.

O efeito da temperatura pode ser mais claramente observado na Figura 5.11: maior temperatura, maior coeficiente de inclinação da curva, isto é, mais aceleradas as trocas difusivas no sistema. A semelhança das curvas (variando apenas sua inclinação e considerando aprovável tendência de redução de inclinação para as curvas de 571°C, após 60 minutos de tratamento), indica a presença de mecanismos semelhantes de crescimento, para as duas temperaturas de tratamento.

Estes dados concordam com as observações feitas anteriormente a partir de análise das microestruturas obtidas.

A não linearidade da curva  $\bar{D} \times t$  significa que o crescimento da estrutura globular reofundida mantida em tratamento isotérmico ocorre mais rapidamente para o material submetido previamente à maior deformação do que o submetido à menor deformação, isto é, ocorre mais rapidamente em material com estrutura mais refinada.

Este fato é melhor observado nos gráficos da Figura 6.9, onde são plotados os valores normalizados dos diâmetros de glóbulos com o tempo de tratamento, para as diversas situações analisadas.

Pode ser notado que o material com menor valor de diâmetro médio inicial de glóbulos (originado da condição de maior deformação) tem velocidade de crescimento de sua estrutura significativamente maior que o material de maiores glóbulos iniciais (oriundos de condição de baixa ou nula deformação).

Este resultado pode ser entendido à luz de fenômenos de engrossamento de partículas tanto por mecanismos de Ostwald como por mecanismos de aglomeração e coalescência de glóbulos vizinhos. No primeiro caso, o mecanismo seria incentivado pela facilidade de crescimento devida aos pequenos raios de curvatura dos glóbulos de pequenas dimensões; no segundo caso, coalescência seria possibilitada pela reduzida variação de orientação cristalográfica de glóbulos vizinhos, uma vez que são oriundos de um mesmo ramo dendrítico altamente deformado e recristalizado.

A manutenção da natureza dos mecanismos envolvidos no crescimento de glóbulos, mesmo alterando a temperatura de tratamento, é deduzida dos gráficos mostrados na Figura 610. Os gráficos mostram a variação do diâmetro médio normalizado de partículas globulares do reofundido, com o tempo de tratamento para as duas temperaturas de tratamento; com gráficos separados de acordo com o grau de deformação inicial do material. O aproximado paralelismo das curvas indica a influência da temperatura apenas na cinética dos mecanismos e não em sua natureza.

Os resultados da análise do comportamento da variação do diâmetro de partículas com o tempo de tratamento não permitem separar a atuação de fenômenos de crescimento por mecanismo de Ostwald dos mecanismos de aglomeração e coalescência de glóbulos.

Segundo apresentado no Capítulo 3, fenômenos de engrossamento de partículas regidos por difusão de átomos no meio entre as partículas (grupo do qual faz parte o mecanismo de

Ostwald), têm sua cinética dependente de  $t^{1/3}$ ; enquanto que os regidos por reações em interfaces (grupo do qual faz parte mecanismos de coalescência de contornos), têm sua cinética dependente de  $t^{1/4}$ , segundo teoria proposta por Lifshitz e Slyozov (72) (73) em 1958 e aceita por vários autores ainda presentemente (40) (80).

Na tentativa de detetar qual dos mecanismos é predominante no caso de crescimento de glóbulos na pasta reofundida mantida isotermicamente, foram graficadas as relações  $(\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3) \times t$  e  $(\bar{r}^4 - \bar{r}_0^4) \times t$ . A Figura 6.11 apresenta os resultados obtidos, onde se pode observar que quaisquer das relações são lineares, isto é,

$$\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3 = K_1 t$$

e

$$\bar{r}^4 - \bar{r}_0^4 = K_2 t$$

Estes resultados indicam que o crescimento de glóbulos da fase sólida em pastas reofundidas, durante sua manutenção a alta temperatura, podem tanto ser consequência de fenômenos controlados por difusão de sólido em regiões interglóbulos como fenômenos controlados por reações em interfaces de glóbulos. Tais resultados não são, portanto, esclarecedores e trazem dúvida sobre a precisão das equações empíricas propostas por Lifshitz e Slyozov, uma vez que é improvável a presença exclusiva de um ou outro tipo de mecanismo e ainda mais, que ambas as relações  $(\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3)$  e  $(\bar{r}^4 - \bar{r}_0^4)$ , linearmente dependentes do tempo de tratamento, sejam satisfeitas simultaneamente.

Alguma luz a esta imprecisão na teoria de Lifshitz e Slyozov é trazida por Kang e Yoon (81). Estes autores, ao estudarem o crescimento de grãos globulares de Cobalto em meio líquido observam que a correção da previsão de Lifshitz e Slyozov depende da relação de volume entre sólido e líquido presen-



tes na pasta analisada. Para frações sólidas superiores a 0,5 segundo os autores, a interpretação dos mecanismos de crescimento baseada nas relações  $\bar{r} \times t$  de Slyozov pode ser falha, uma vez que a pequena distância entre partículas pode impingir o campo de soluto de uma partícula sobre outra, de modo que a barreira formada pode ser um impedimento à difusão de soluto, com atuação da natureza da atuação de um contorno.

Nesta situação os mecanismos de difusão e de reação em contornos são confundidos e as relações de Slyozov perdem precisão. Nossas condições são próximas ou ultrapassam este limite de  $f_s = 0,5$  sugerido por Kang, de modo que uma análise de mecanismos de crescimento baseada em Lifshitz, Slyozov, pode trazer conclusões falsas ou, como observado, pode não trazer nenhuma elucidação quanto aos fenômenos envolvidos no crescimento de glóbulos da pasta reofundida mantida isotérmicamente.

Melhores informações a esse respeito podem no entanto ser obtidas da análise da variação da distribuição de tamanhos de glóbulos com os parâmetros de tratamento.

A informação mais claramente obtida da observação dos gráficos de barras apresentados nas Figuras 5.12 a 5.20 do capítulo anterior, é a indicação de que, para todas as condições analisadas, a variação de valores de diâmetros de glóbulos de uma dada amostra aumenta com o aumento do tempo de tratamento. Isto significa dizer que no início do tratamento, as partículas sólidas presentes no líquido (individuais ou blocos contendo vários grãos recristalizados), apresentam semelhantes dimensões entre si, e que com o aumento do tempo de tratamento, tendem a se diferenciar com relação a suas dimensões. Os gráficos mostram uma distribuição de tamanhos de partículas muito restrita nos primeiros estágios do tratamento, e largas faixas de valores de diâmetros para elevados tempos de manutenção da amostra a alta temperatura. Esta tendência pode ser observada para todas as condições analisadas (diferentes temperaturas de tratamento e dife-

rentes condições iniciais de deformação no material).

Este comportamento pode ser interpretado da seguinte maneira:

- a) Como as partículas sólidas (grãos individuais ou blocos de grãos) são inicialmente aproximadamente todas de mesmas dimensões no interior de uma determinada amostra, isto significa que somente os contornos com determinada energia são penetrados por líquido, causando sua separação da estrutura original. Tal determinado valor seria atingido para blocos cada vez menores à medida que o grau de deformação inicial da estrutura é aumentado;
- b) Como a distribuição de valores de diâmetros de glóbulos torna-se mais ampla em torno do valor médio, à medida que é aumentado o tempo de tratamento, o crescimento de glóbulos é provavelmente mais fortemente influenciado por aglomeração e coalescência do que por mecanismo de Ostwald. Aglomeração e coalescência são fenômenos que dependem somente da probabilidade de contato entre partículas com relativa semelhança entre suas orientações cristalográficas. É, portanto, um fenômeno aleatório cuja consequência seria a promoção, após certo tempo de tratamento, de uma estrutura heterogênea com relação ao diâmetro médio de glóbulos, com, provavelmente, ampla faixa de valores de diâmetros.

Por outro lado, no entanto, não é possível descartar a ocorrência do mecanismo de Ostwald, mas pode ser dito que provavelmente tal mecanismo não é determinante do fenômeno de crescimento de glóbulos na pasta reofundida nas condições analisadas. No caso do mecanismo de Ostwald ser mandatário no fenômeno de crescimento, a tendência a ser observada seria a homogeneização da estrutura em termos de dimensões de partí-

culas, uma vez que as menores seriam dissolvidas em benefício das maiores. Após algum tempo, somente partículas de grandes dimensões e com semelhantes diâmetros seriam observadas;

- c) Os resultados obtidos com relação a variação de distribuição de diâmetros de glóbulos na pasta reofundida, com os parâmetros analisados, mostra ainda que os mecanismos envolvidos no seu crescimento devem ser os mesmos para quaisquer das temperaturas e deformações utilizadas. A temperatura somente interfere na cinética de crescimento, enquanto a deformação interfere no diâmetro inicial dos blocos (ou grãos individuais) em crescimento. Nos gráficos das Figuras 5.12 a 5.20 do capítulo anterior não é observada qualquer aceleração na evolução da heterogeneidade da estrutura reofundida, isto é, no aumento na dispersão de valores de diâmetros de glóbulos, com o aumento da deformação imposta inicialmente ao material. Este resultado uma vez mais acentua a predominância de mecanismos de aglomeração e coalescência no crescimento de glóbulos da pasta reofundida, uma vez que o mecanismo de Ostwald seria acelerado nos casos de pequenos raios de curvatura de glóbulos sólidos, devidos a altas deformações.

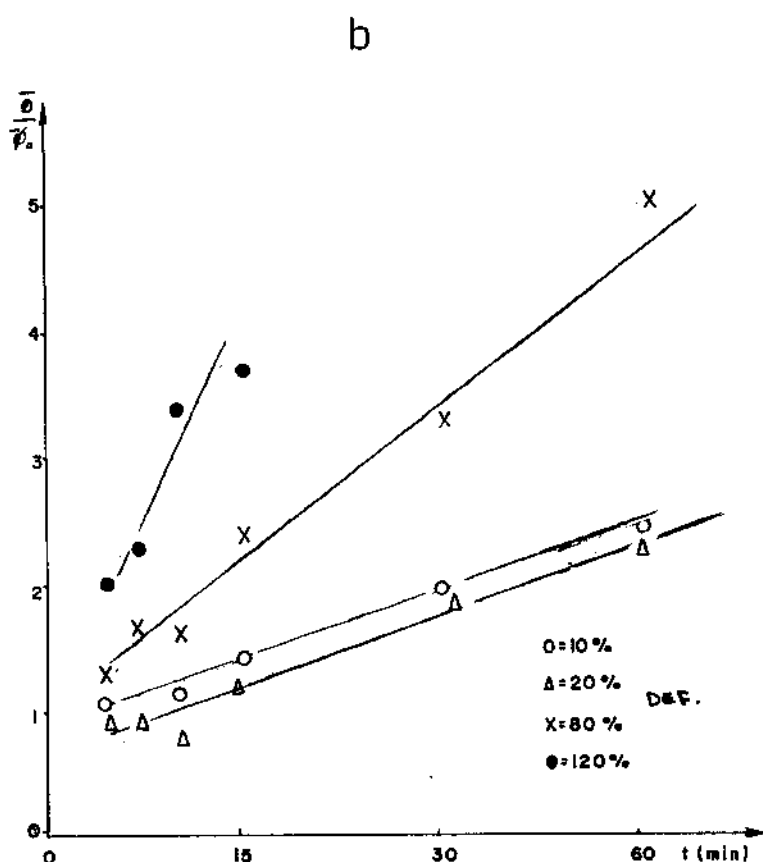
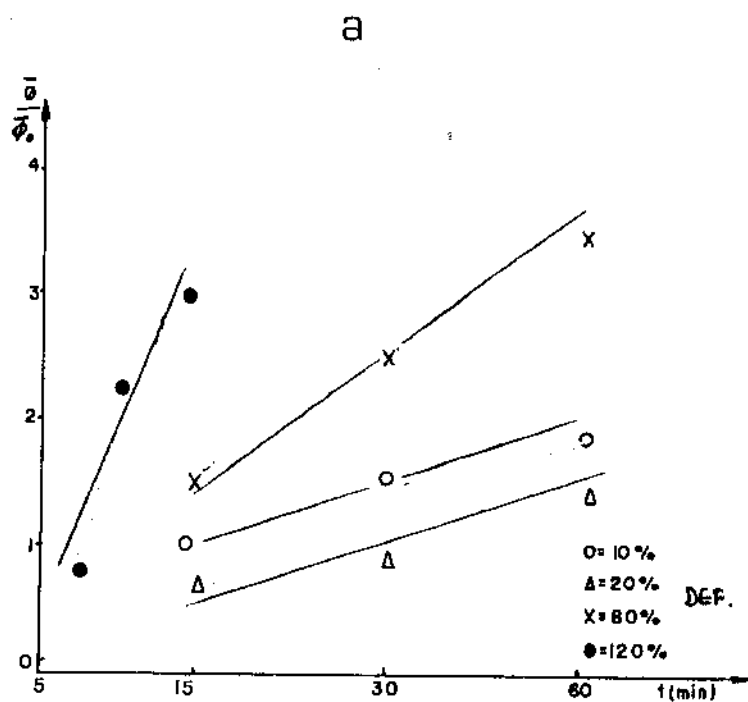


Figura 6.9 - Variação do diâmetro médio normalizado, de partículas sólidas da pasta reofundida, com o tempo de tratamento.

Temperaturas de tratamento: (a) 571°C; (b) 604°C.



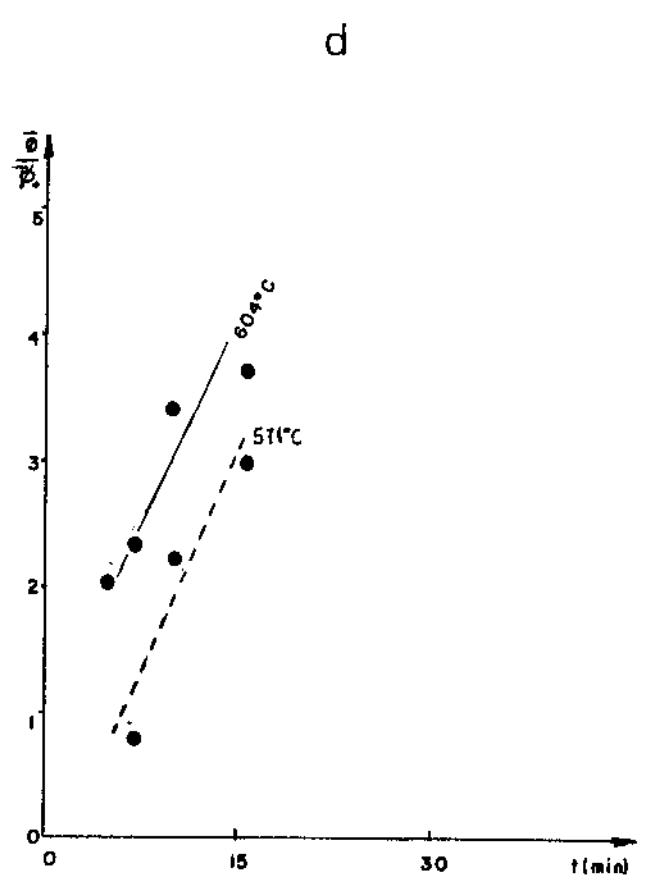
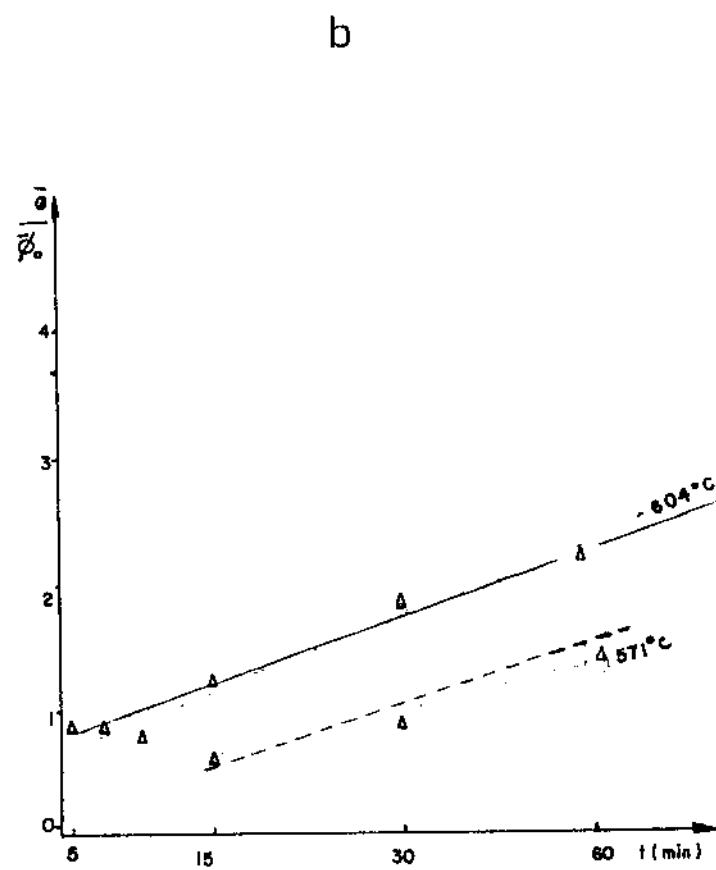
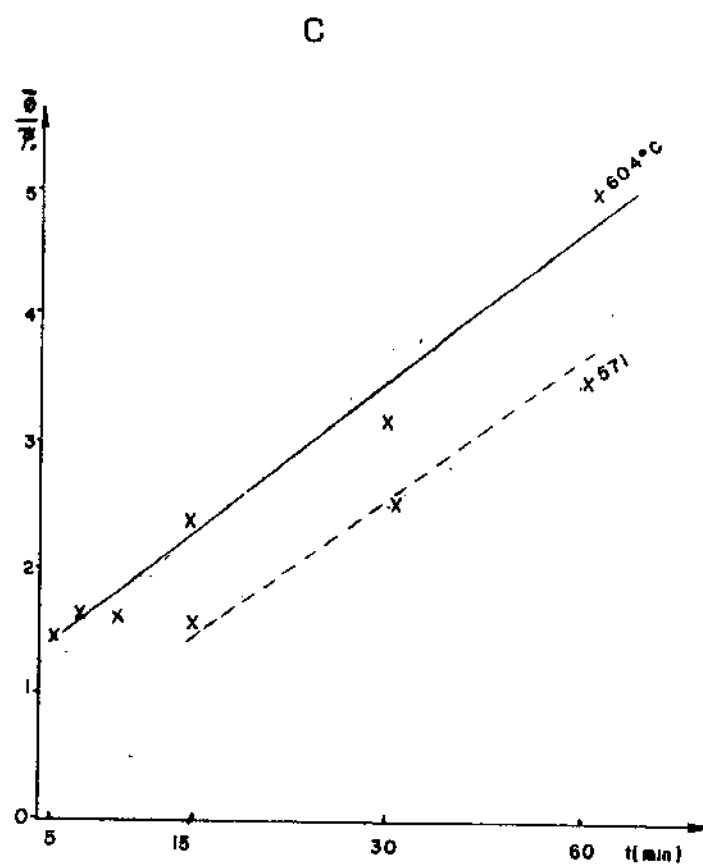
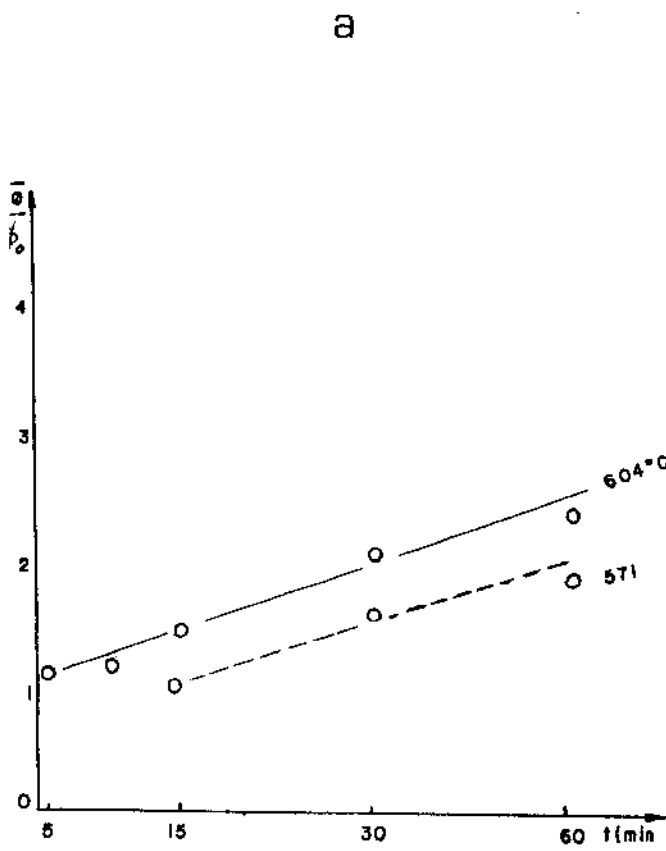


Figura 6.10 - Variação do diâmetro médio normalizado, de partículas sólidas de pasta reofundida, com o tempo de tratamento a  $571^{\circ}\text{C}$ , para amostras submetidas previamente a diferentes graus de deformação: (a) 10%; (b) 20%; (c) 80%; (d) 120%.

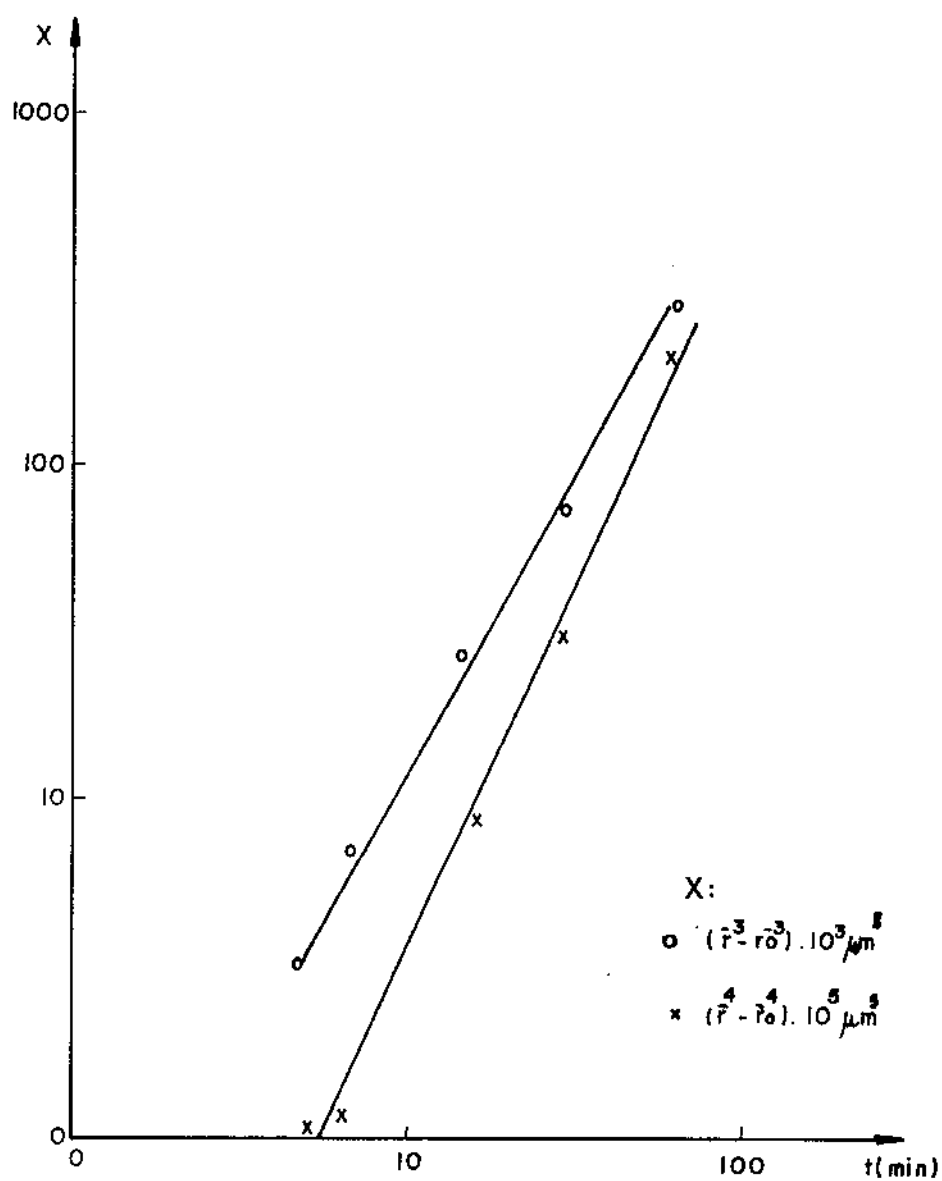


Figura 6.11 - Variação na alteração do diâmetro médio de partículas (diâmetro médio instantâneo) com o tempo de tratamento isotérmico a  $604^{\circ}\text{C}$ . Material submetido a 80% de deformação prévia.

## CAPÍTULO 7

### CONCLUSÕES

#### 1. CONCLUSÕES GERAIS

##### 1.1 Sobre o Processo Proposto

Os resultados obtidos neste trabalho mostram a viabilidade de obtenção de pastas metálicas reofundidas, através de simples tratamento térmico de estruturas brutas de fusão ou previamente submetidas à deformação.

Condições operacionais perfeitamente factíveis na prática são requeridas para a obtenção de reofundidos pelo processo proposto; seus parâmetros de controle, grau de deformação prévia no material, tempo e temperatura de tratamento, são facilmente manipulados.

O processo traz significativas vantagens sobre processos convencionais de reofundição, os quais envolvem severa agitação do líquido em solidificação em reatores especiais: não há necessidade de equipamentos sofisticados, de difícil construção (reatores com partes cerâmicas resistentes à ação abrasiva do metal e à sua alta temperatura) e operação (difícil controle de parâmetros de processamento); facilidade de operação e controle; e, principalmente, não apresenta restrições quanto à temperatura de operação.

Assim, o processo ora proposto abre a possibilidade da produção, em condições práticas extremamente simples, de pastas metálicas reofundidas de metais de alto ponto de fusão, o

que traz grandes perspectivas, por exemplo, para a fundição de peças e componentes de alta qualidade, por processos de injeção ou compressão, entre outros.

## 1.2 Sobre a Qualidade da Pasta Reofundida Obtida

A possibilidade de melhor controle de parâmetros operacionais no processo proposto, leva ao melhor controle de parâmetros estruturais da pasta metálica obtida: relação entre frações sólida e líquida presentes, diâmetro médio de glóbulos da fase sólida e sua homogeneidade, são mais facilmente controláveis, levando a uma melhor qualidade na pasta reofundida produzida.

Mais eficiente globularização da estrutura e, portanto, melhor esfericidade, menores diâmetros e maior homogeneidade na distribuição de dimensões de glóbulos da fase sólida, além de ausência de líquido retido em seu interior são obtidos em pastas produzidas via tratamento térmico, quando comparados com pastas obtidas por processos convencionais de reofundição envolvendo agitação do líquido em solidificação.

Em condições específicas (alta deformação inicial no material, reduzido tempo de tratamento), pastas reofundidas com excelentes características estruturais (glóbulos perfeitamente esféricos e isolados, com diâmetros médios da ordem de 50 $\mu$ m, com alta homogeneidade, da ordem de 60-70% dos glóbulos dentro de uma faixa restrita de variação de valor de diâmetros, livres de líquido retido), são obtidas.

## 2. CONCLUSÕES ESPECÍFICAS

### 2.1 Efeito dos Parâmetros de Processamento, na Estrutura da Pasta Reofundida Obtida

Pode-se observar que podem se obtidas pastas metálicas reofundidas por tratamento isotérmico a temperaturas superiores a solidus, de estruturas dendríticas deformadas ou mesmo brutas de fusão, sem qualquer deformação prévia. Pode-se observar também que a influência dos parâmetros grau de deformação, tempo e temperatura de tratamento, são interdependentes, uma vez que condições cinéticas e termodinâmicas regem os mecanismos envolvidos na formação da estrutura reofundida.

O grau de deformação previamente imposto ao material tem capital importância na morfologia e dimensões de glóbulos da fase sólida primária presente na pasta reofundida. O aumento do grau de deformação leva à redução do diâmetro médio de glóbulos, à maior homogeneidade na distribuição de seus valores, à morfologia mais regular e esférica e à redução da possibilidade de presença de líquido aprisionado em seu interior.

O tempo de tratamento influencia fortemente a morfologia e dimensões de glóbulos sólidos da pasta reofundida, uma vez que a velocidade dos mecanismos envolvidos na sua formação tem valores limitados. O aumento do tempo de tratamento leva à melhor esferoidização da estrutura, principalmente nos casos de tratamento de materiais pouco ou não previamente deformados, casos em que as transformações são fortemente dependentes de fenômenos de difusão de massa. O aumento do tempo de tratamento leva também ao aumento das dimensões dos glóbulos e da heterogeneidade da estrutura da pasta, aumentando a distribuição de

valores de diâmetros de glóbulos em torno do valor médio.

A temperatura de tratamento define a constituição da pasta metálica reofundida: determina a relação entre as quantidades de sólido e líquido presentes na pasta em condições de equilíbrio.

A temperatura de tratamento tem forte influência na cinética dos mecanismos envolvidos na transformação da estrutura dendrítica original para a globular típica de reofundidos: o aumento da temperatura leva à aceleração de tais transformações e, portanto, à possibilidade de redução de tempos de tratamento.

## 2.2 Mecanismos Envolvidos na Formação e Crescimento da Estrutura da Pasta Reofundida

Os resultados obtidos mostram claramente que a natureza dos fenômenos envolvidos na formação e crescimento da fase sólida globular de pastas reofundidas produzidas por tratamento térmico de material previamente deformado, depende essencialmente da severidade desta deformação.

No caso de ausência de deformação prévia, isto é, material processado a partir de sua estrutura bruta de fusão, a sua estrutura dendrítica evolui natural e espontaneamente para uma morfologia globular, quando mantida isotermicamente em presença de líquido por suficiente tempo.

A força matriz para tal evolução é a redução de energias de superfícies internas ao sistema; ela ocorre preferencialmente por fenômenos de coalescência. Crescimento de glóbulos com o tempo de manutenção à temperatura de tratamento ocorre

também preferencialmente por aglomeração seguida de coalescência de contornos de glóbulos em contato.

No caso do tratamento térmico de estruturas levemente deformadas, a sua transformação de dendritas para glóbulos ocorre de maneira semelhante ao caso de materiais sem qualquer deformação.

A evolução da estrutura dendrítica para globular, que acontece espontaneamente movida pela necessidade de redução de superfícies, ocorre através de estágios intermediários:

- a) formação de líquido em contornos dendríticos originais;
- b) separação de blocos irregulares constituídos de grupos de pequenos grãos recristalizados;
- c) globularização desses blocos isolados e circundados por líquido, e difusão interna com desaparecimento de contornos recristalizados;
- d) crescimento, por, provavelmente, fenômenos de aglomeração e coalescência, dos glóbulos formados.

O resultado obtido desta sequência de eventos é a formação de glóbulos de grandes dimensões, contendo líquido aprisionado em seu interior.

No caso do tratamento de material fortemente deformado, a transformação da estrutura dendrítica para globular ocorre diretamente, sem necessidade de estágios intermediários de esferoidização de blocos irregulares.

Neste caso, a recristalização da estrutura deformada ocorre com a formação de contornos de alta energia, os quais são penetrados por líquido. Tal molhamento é motivado pela necessidade de redução de energias internas ao sistema e leva à separação de grãos individuais ou conjuntos com pequeno número de grãos, para o líquido adjacente.

Crescimento desses grãos ou glóbulos pode ocorrer preferencialmente por fenômenos de aglomeração e coalescência.

O resultado obtido desta sequência de eventos é a formação de glóbulos bastante regulares quanto à morfologia, de pequenas dimensões e sem líquido aprisionado em seu interior.

### 3. SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DO TRABALHO

O desenvolvimento deste trabalho deu origem a um grupo, hoje composto por 6 pesquisadores, de estudos de processos e materiais para a reofundição.

Os temas de trabalho ora em desenvolvimento são:

- viabilização da aplicação do processo desenvolvido neste trabalho para outras ligas, como aços inoxidáveis, aços ferramentas, ligas Cu-Zn, ligas Al-Cu;
- estudo da influência da composição da liga, em especial o teor de eutético, nos mecanismos de formação da estrutura globular;
- análise do efeito do tamanho de grão e dimensões estruturais do material original, na morfologia e dimensões de glóbulos a serem obtidos na pasta reofundida, quando processada pelo método proposto;
- análise dos perfis de soluto presentes na pasta reofundida;
- projeto e construção de viscosímetro para medida de propriedade reológicas de pastas reofundidas;
- análise da influência de parâmetros de processamento e consequentes parâmetros estruturais da pasta



- reofundida, em suas características de escoamento;
- projeto e construção de um sistema de fundição por compressão para a produção de peças a partir de pastas reofundidas;
  - análise das características estruturais e consequentes propriedades mecânicas de fundidos obtidos a partir de pastas reofundidas;
  - viabilização da aplicação da reofundição, para processos de injeção, fundição sob compressão, produção de materiais conjugados e outros.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. METZ, S.A., FLEMINGS, M.C. - "A Fundamental study of hot tearing". AFS. Trans. vol. 78, 1970, p. 453-460.
2. SPENCER, D.B., MEHRABIAN, R., FLEMING, M.C. - "Rheological behavior of Sn - 15 Pct Pb in the crystallization range" - Metall. Trans. vol. 3, julho 72, p. 1925-1931.
3. MEHRABIAN, R., FLEMINGS, M.C. - "Die casting of partially solidified alloys". AFS. Trans. vol. 80, 1972, p. 173-182.
4. MEHRABIAN, R., GEIGER, D.R., FLEMINGS, M.C. - "Refining by partial solidification". Metall. Trans. vol. 5, Março 74, p. 785-787.
5. MEHRABIAN, R., RIEK, R.G.; FLEMINGS, M.C. - "Preparation and casting of metal - particulate non-metal composites" - Metall. Trans. vol. 5, Agosto 74, p. 1899-1905.
6. FLEMINGS, M.C., RIEK, R.G., YOUNG, K.P. - "Rheocasting processes". AFS. Int. Cast Metals Journal, vol. 1(3), 1976, p. 11-22.
7. FLEMINGS, M.C., RIEK, R.G., YOUNG, K.P. - "Rheocasting" - Mat. Science and Engineering, vol. 25, 1976, p. 103-117.
8. SATO, A., MEHRABIAN, R. - "Aluminum matrix composites: fabrication and properties" - Metall. Trans. B., vol. 7B, 1976, p. 443-451.
9. MEHRABIAN, R., et alii - "Casting of partially solid metals and metal - non metal composites" - SDCE Int. Die - casting Exposition and Congress, paper nº G-T 77-093, Winsconsin, USA, 1977.
10. RAMATI, S.D.E., et alii - "Forging of liquid and partially solid Sn-15%Pb and Aluminum alloys" - Metall. Trans. B., vol. 9B, Junho 78, p. 279-286.

11. BACKMAN, D.G., MEHRABIAN, R., FLEMINGS, M.C. - "Die thermal behavior in machine casting of partially solid high temperature alloys" - Metall. Trans. B, vol. 8B, Set 77, p. 471-477.
12. MEHRABIAN, R., JOLY, P.A. - "The rheology of a partially solid alloy". Journ. of Materials Science, vol. 11, 1976, p. 1393-1405.
13. RAMATI, S.D.E., ABBASCHIAN, G.J., MEHRABIAN, R. - "The structure of a partially solid alloy" - Metall. Trans. B., vol. 9B, Junho 78, p. 241-245.
14. OBLACK, J.M., RAND, W.H. - "Solid-liquid phase characterization of several rheocast high performance alloys" - Metall. Trans. B., vol. 7B, Dez. 76, p. 699-703.
15. OBLACK, J.M., RAND, W.H. - "Structure and properties of the rheocast ferrous alloys 440C" - Metall. Trans. B., vol. 7B, Dez. 76, p. 705-709.
16. FEURER, U., SCHRANER, U., ZOLLER, H. - "Continuous rheocasting" - Aluminium, vol. 52, 1976, p. 659-665.
17. VOGEL, A., DOHERTY, R.D., CANTOR, B. - "Stir - cast microstructure and slow crack growth" - Int. Conference in Solidification and casting - Sheffield, Inglaterra, 1977, p. 518-525.
18. KIEVITS, F.J., PRABHAKAR, K.V. - "Rheocasting (Stir-casting) of Aluminum alloys" - Int. Symposium in Quality Control of Engineering alloys and the role of Metal Science - Delft, Holanda, 1977, p. 203-213.
19. KATTAMIS, T.Z. - "Casting of Semi-solid metals" - idem, p. 189-201.
20. VOGEL, A. - "Turbulent flow and solidification: stir-cast microstructure" - Metal Science, Dez. 78, p. 576-578.

21. VOGEL, A. - "Solidification science helps develop new foundry technology" - Metals and Materials, Fev. 79, p. 30-32.
22. LAXMANAN, V., FLEMINGS, M.C. - "Deformation of semi-solid Sn-15Pb Alloy" - Metall. Trans. A. v. 11A, Dez. 80, p. 1927-1937.
23. ARRUDA, A.C., CAMPOS, M.P. - "Rheocasting techniques applied to grain refinement of aluminum alloys" - Conference in Solidification Technology in the Foundry and Casthouse - Warwick, Inglaterra, Set. 80, p. 143-146.
24. SANTOS, R.G., ARRUDA, A.C., GUATURA, J.A. - "Estudo da estrutura de uma liga Cu-Zn solidificada através de uma técnica de rheocasting" - Anais do 4º CBECIMAT, Dezembro, 1980, Sta. Catarina, p. 807-815.
25. PAI, B.C., JONES, H. - "Casting fluidity of partially solid Sn-Pb alloy slurries made by stirring within the freezing range" - Conference in Solidification Technology in the Foundry and Casthouse - Warwick, Inglaterra, Setembro 1980, p. 126-130.
26. APAYDIN, N., PRABHAKAR, K.V., DOHERTY, R.D. - "Segregation in Al alloys solidified under stirring" - Mat. Science and Engineering, v. 46, 1980, p. 145-151.
27. LEE, H.I. et alii - "Structure and segregation of stir-cast Al alloys" - Conference in Solidification Technology in the Foundry and Casthouse Warwick, Inglaterra, Setembro 1980, p. 119-125.
28. MIWA, K., ICHIKAWA, R. - "Apparent viscosity and structure in Al-Si Alloys partially solidified under stirring" - J. Japan Inst. Metals, v. 45, n. 8, 1981, p. 853-859.
29. MIWA, K. et alii - "Castability of partly semi-solid Al-6%Cu-0,1%Ti-B alloy in plaster mold" - IMONO, v. 57, N. 8, 1985, p. 528-533.

30. ICHIKAWA, R., SUZUKI, J. - "Castability of partly semi-solid Al Alloy into shell mold" - IMONO, v. 52, N. 8, 1980, p. 475-480.
31. ASSAR, A., MAHALLAWY, N., TAHA, M.A. - "Fluidity of stir-cast Al-10 Cu alloy" - Aluminium, v. 57, n. 12, 1981, p. 807-810.
32. ASSAR, A., MAHALLAWY, N. TAHA, M.A. - "Influence of processing variables on structure and porosity in stir-casting Al-Cu alloys" - Metals Technology, v. 9, Maio 1982, p. 165-170.
33. PRASAD, P.R. et alii - "Microstructure and mechanical properties of rheocast Al-10%Cu alloy" - Z. Metallkunde, v. 73, n. 7, 1982, p. 420.
34. PRASAD, P.R., et alii - "Microstructure of rheocast hypoeutectic Al-Cu alloys" - Z. Metallkunde, v. 73, n. 11, 1982, p. 714-716.
35. VAN DAM, J.C., MISCHGOFISKY, F.H. - "Rheology and stir-casting of (organic) alloys" - Rheologica Acta, v. 21, 1982, p. 445-448.
36. APAYDIN, N. - "Effect of stirring on the bulk solidification of hypoeutectic and eutectic Al-Si alloys" - J. Materials Science Letters, v. 1, 1982, p. 39-43.
37. MATSUMIYA, T., FLEMINGS, M.C. - "Modeling of continuous strip production by rheocasting" - Metall. Trans. B, v. 12B, Março 1981, p. 17-31.
38. SUERY, M., FLEMINGS, M.C. - "Effect of strain rate on deformation behavior of semi-solid dendritic alloys" - Metall. Trans. A, v. 13A, outubro 1982, p. 1809-1819.
39. PINSKY, D.A., CHARREYRON, P.O., FLEMINGS, M.C. - "Compression of semi-solid dendritic Sn-Pb alloys at low strain rates" - Metall. Trans. B, v. 15B, Março 1984, p. 173-179.

40. SECONDE, J.F., SUÉRY, M. - "Effect of solidification conditions on deformation behavior of semi-solid Sn-Pb alloys" - J. Materials Science, v. 19, 1984, p. 3995-4006.
41. TAHA, M.A., SUÉRY, M. - "Structural characteristics and extrusion behavior of Pb-Sn alloys in semi-solid state" - Metals Technology, v. 11, junho 1984, p. 226-230.
42. MIWA, K., KAKAMU, T., OHASHI, T. - "Eutectic structure of Al-11%Si alloys solidified under stirring" - Trans. of Japan Institute of Metals, v. 26, n.8, p. 549-556, Aug. 85.
43. MIWA, K., OHASHI, T. - "Microstructure of rheocast binary eutectic alloys" - Proceedings of Solidification Processing Conference, p. 369-372, Sheffield, U.K., 1987.
44. ASSAR, A.W. - "Casting and solidification of semi-solid alloys" - Tese de doutorado em Engenharia Mecânica, Faculty of Engineering, Ain Shams University, Egito, 1985.
45. PAI, B.C., JONES, H. - "Effect of variables on fluidity parameter of Sn-14.5wt%Pb" - idem p. 288-291.
46. ROBERT, M.H., KIRKWOOD, D.H. - "Alloy slurry formation by partial melting" - Proceedings of solidification Processing Conference, p. 373-376, Sheffield, U.K., 1987.
47. ICHIKAWA, K., ISHISUKA, S. - "Homogeneization of microstructure and improvement of mechanical properties in Cu-Al and Cu-Si binary alloys by rheocasting" - J. Japan Inst. Metals, v. 52(1), Jan. 88, p. 109-115.
48. MORTENSEN, A., CORNIE, J.A., FLEMINGS, M.C. - "Solidification processing of metal matrix composites" - Journ. of Metals, v. 40, n.2, Feb. 88, p. 12-19.
49. MILLIERE, C., SUÉRY, M. - "Fabrication and properties of metal matrix composites based on SiC fiber reinforced Al alloys" - Materials Science Technology, v.4(1), Jan.88, p.41-51.

50. MARSH, P. - "The die is cast in the metal making battle" - New Scientist, 14 Janeiro 1982, p. 72-74.
51. "The Stabilishment of New Material Research Companies" - Seção Steel & Metals - Basic Industries, revista Techno Japan, v. 21, n. 7, p. 76, julho 88.
52. OHNO, A. - "The solidification of metals" - Publ. por Chijin Skokan, Co. Ltd. Japão, 1976.
53. SANTOS, R.G., ARRUDA, A.C.F. - "Estrutura e propriedades de peças fundidas por "rheocasting" usando o processo de vazamento por múltiplos fluxos" - Anais do 35º Congresso Anual da ABM, 1980, v. 3, p. 359-374.
54. SPENCER, D.B. - Sc. D. Thesis: "Rheology of liquid-solid mixtures of Pb-Sn" - Dept. Mat. Sci. Eng., M.I.T., U.S.a., junho 1971.
55. PRADO, G.S. - "Desenvolvimento do processo de reofundição do Al comercialmente puro e da liga Al-4,5%Cu" - Tese de Mestrado, FEC/UNICAMP, 1983.
56. MEHRABIAN, R., FLEMINGS, M.C. - "Casting of Semi-Solid Aluminum alloys" - Proceedings of the 6th Int. Conference on Light Metals, Ledoen, Viena, 1975, p. 214-217.
57. BENERJI, A., SURAPPA, M.K., ROHATGI, P.K. - "Cast Aluminum alloys containing dispersions of zircon particles" - Metall. Trans. B, v. 14B, junho 1983, p. 273-280.
58. FARCETTA, E.F. et alii - "Die casting partially solidified high copper content alloys" - Die-casting Engineering, Setembro-Outubro 1973, p. 44-54.
59. WINTER, J., DANTZIG, J., TYLER, D. - U.K. Patent Application, number GB 2042 386A, 1980.



60. JOLY, P.A., MEHRABIAN, R. - "The rheology of a partially solid alloy" - Journ. of Materials Science, vol. 11, 1976, p. 1393-1418.
61. MOORE, F. - "Rheological properties of thixotropic fluids" - Trans. Brit. Ceram. Soc., vol. 58, 1959, p. 470-476.
62. TILLER, W.A., O'HARA, S. - "On the mechanisms of crystal multiplication during solidification in the presence of fluid motion - Part 2" - Proceedings of the solidification of Metals Conference, ISI P110 - Brighton, U.K., Dez. 67, p. 27-36.
63. JACKSON, K.A., HUNT, J.D., UHLMANN, D.R., SEWARD, T.P. - "On the origin of the equiaxed zone in castings" - Trans. of Metall. Society of AIME, vol. 236, Fev. 66, p. 149-157.
64. SWARTZBECK, G.W., KATTAMIS, T.Z. - "Solute redistribution in a duplex dendritic structure" - Journ. of Materials Science 9 1974, p. 635-643.
65. MORTENSEN, A. - "On the influence of coarsening on microsegregation" - Metall. Trans. A., Maio 88, p. 327-334.
66. KATTAMIS, T.Z., FLEMINGS, M.C. - "Dendrite Sstructure and Grain Size of undercooled melts" - Trans. Met. Soc. AIME, 236, 1966, p. 1523-1532.
67. KATTAMIS, T.Z., HOLMBERG, U.T., FLEMINGS, M.C. - "Influence of coarsening on dendrite arm spacing and grain size of Mg-Zn alloy, J. of Inst. Metals, 95, 1967, p. 343-349.
68. KAHLWEIT, M. - "On the ageing of dendrites" - Scripta Metallurgica, vol. 2, 1968, p. 251-254.
69. REEVES, J.J., KATTAMIS, T.Z. - "A model for isothermal dendritic coarsening" - Scripta Metallurgica, vol. 5, 1971, p. 223-229.

70. YOUNG, K.P., KIRKWOOD, D.H. - "The dendrite arm spacing of Al-Cu alloys solidified under steady state conditions" - Metall. Trans. 6 .A., 1975, p. 197-202.
71. GENDA, G., YUYON, C., GEING, A. - "Mechanism of coarsening of dendrite during solidification" - Proceedings of "Solidification Processing Conference", Sheffield, U.K., Sept. 87, p. 416-419.
72. LIFSHITZ, I.M., SLYOZOV, V.V. - "The kinetics of diffusive decomposition of supersaturated solid solutions" - J. Exptl. Theoret. Phys., 35, Agosto 58, p. 479-492.
73. LIFSHITZ, I.M., SLYOZOV; V.V. - "The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions" - J. Phys. Chem. Solids, vol. 19, N. 1/2, 1961, p. 35- 50.
74. MARSH, S.P., GLICKSMAN - "Dynamics of dendritic mushy zone" - Proceedings of "Solidification Processing Conference", Sheffield, U.K., Sept. 87, p. 204-206.
75. TAHA, M.A., ASSAR, A.M. et alii - "Relationship between structure and rheological parameters of Bi-17 Sn continuously rheocast slurry" - Pre-print - Proceedings of Solidification Processing Conference, Sheffield, U.K., Sept. 87, p. 431-434.
76. MIWA, K., OHASHI, T., ICHIKAWA, R. - "Agregation of primary solid particles in hypoeutectic Al-Cu alloys stirred under a partially solidified state" - J. Japan Inst. Metals, vol. 49, N. 7, 1985, p. 546-551.
77. MONDOLFO, L.F. - "Aluminum Alloys: Structure and Properties" - Butter Worths, London, 1976.
78. DAMASCO, A., ROBERT, M.H. - "Obtenção de pastas reofundidas de ligas de Al hipoeuteticas" - Aprewentado no Seminário Anual COFUN-ABEM, Joinville, SC, Agosto 89.

79. DAMASCO, A. - "Obtenção de estruturas reofundidas das ligas Al-7%Cu e Cu-30%Zn, por tratamento térmico acima da temperatura solidus" - Tese de mestrado em desenvolvimento DEF/FEM UNICAMP, 1989.
80. PONTIKAKOS, I., JONES, H. - "Coarsening of intermetallic particles in rapidly solidified Al-transition metal alloys" - Metal Science, vol. 16, Jan 82, p. 27-30.
81. KANG, C.H., YOON, D.N. - "Coarsening of Co grains dispersed in liquid Cu matrix" - Metall. Trans. A., vol. 12A, Jan 81, p. 65-69.