

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,

Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M)

INFLUÊNCIA DO SUPERAQUECIMENTO NA FORMAÇÃO DE
FASES DE UMA LIGA DE MAGNÉSIO CONTENDO ELEMENTO TERRAS
RARAS

SÉRGIO LUIZ TELLES BARTEX

Porto Alegre (RS)

2012

SÉRGIO LUIZ TELLES BARTEX

Engenheiro Mecânico

INFLUÊNCIA DO SUPERAQUECIMENTO NA FORMAÇÃO DE
FASES DE UMA LIGA DE MAGNÉSIO CONTENDO ELEMENTO TERRAS
RARAS

Trabalho realizado no Laboratório de Fundição, Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em engenharia.

Área de Concentração: Processos de Fabricação

Orientador: Jaime Alvares Spim Jr.

Porto Alegre (RS)

2012

SÉRGIO LUIZ TELLES BARTEX

INFLUÊNCIA DO SUPERAQUECIMENTO NA FORMAÇÃO DE
FASES DE UMA LIGA DE MAGNÉSIO CONTENDO ELEMENTO
TERRAS RARAS

Esse trabalho foi julgado adequado como dissertação de mestrado em engenharia, área de concentração de Processos de Fabricação e aprovado em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Jaime Alvares Spim Junior – Lafun/UFRGS

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Carlos Alexandre dos Santos - PUCRS

Prof. Dr. Mario Wolfart Júnior - IFRS

Prof. Dr. Vinicius Karlinski de Barcellos - IFRS

Porto Alegre, 20 de Julho de 2012.

Prof. Dr. Telmo Strokhacher

Coordenador do PPGEM

“Um homem precisa viajar. Por sua conta, não por meio de histórias, imagens, livros ou TV. Precisa viajar por si, com seus olhos e pés, para entender o que é seu. Para um dia plantar as suas próprias árvores e dar-lhes valor. Conhecer o frio para desfrutar o calor. E o oposto. Sentir a distância e o desabrigo para estar bem sob o próprio teto. Um homem precisa viajar para lugares que não conhece para quebrar essa arrogância que nos faz ver o mundo como o imaginamos, e não simplesmente como é ou pode ser. Que nos faz professores e doutores do que não vimos, quando deveríamos ser alunos, e simplesmente ir ver.”

Amir Klinki

AGRADECIMENTOS

À minha família que sempre me apoiou durante toda essa jornada.

Ao CNPq pela bolsa que permitiu o desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Jaime Alvares Spim Jr. pelo estímulo e orientação proporcionados.

Aos colegas do Laboratório de Fundição da UFRGS, pelas sugestões e observações valiosas.

Aos engenheiros, Vinicius, José Feltrim, e André GARCIA pelas sugestões técnicas.

À Escola de Engenharia pela colaboração à realização desse trabalho.

Ao Centro de microscopia Eletrônica da PUCRS, e a prof. Berenice, pelo apoio.

À empresa Sthill, pela colaboração e suporte técnico.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela infraestrutura e a qualidade de ensino.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
2	OBJETIVOS.....	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
	3.1 Histórico, Definição, Ocorrência e Aplicação.....	18
	3.2 Principais Características.....	19
	3.3 Consumo.....	20
	3.4 Nomenclatura utilizada.....	22
	3.5 Fundição.....	24
	3.5.1 Fundição em areia.....	24
	3.5.2 Fundição em die-casting.....	25
	3.6 Tratamento térmico.....	25
	3.6.1 Solubilização.....	26
	3.7 Principais elementos de liga.....	26
	3.8 Principais linhas de desenvolvimento.....	28
	3.9 Ligas de Magnésio contendo Alumínio.....	29
	3.9.1 Adição de Zinco (série AZ).....	29
	3.9.2 Adição de Manganês (série AM).....	30
	3.9.3 Adição de Silício (série AS).....	30
	3.9.4 Adição de Cálcio (série AX) e Estrôncio (série AJ).....	31
	3.9.5 Adição de RE-Cálcio (série AXRE).....	32
	3.9.6 Adição de RE-Ca na série AZ (série ZAXRE).....	32
	3.10 Ligas de Magnésio sem Alumínio.....	32
	3.10.1 Adição de Terras Raras (série RE).....	33
	3.10.2 Adição de Zn e Zr (sistema ZK).....	34
	3.11 Ligas trabalháveis mecanicamente.....	34
	3.12 Solidificação.....	35
	3.13 Microsegregação e Macrosegredação.....	37
	3.14 Formação Microestrutural.....	38
	3.15 Formação Macroestrutural.....	40
	3.15.1 Zona Coquilhada.....	40
	3.15.2 Zona Colunar.....	40

3.15.3	Zona Equiaxial.....	41
3.16	Análise térmica.....	42
3.17	Refino de grão pelo superaquecimento	42
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
4.1	Planejamento Experimental.....	46
4.2	Material utilizado.....	47
4.3	Sistema de fusão/solidificação unidirecional	48
4.4	Cadinho Existente.....	49
4.4.1	Modificações Propostas	49
4.5	Sistema de monitoramento de temperatura	50
4.6	Procedimento para fusão	51
4.7	Atmosfera de proteção.....	52
4.8	Sistema de resfriamento.....	52
4.9	Agitação mecânica.....	53
4.10	Corte e seleção das amostras	53
4.11	Microdureza.....	54
4.12	Metalografia.....	54
4.13	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	55
4.14	Processamento de dados	55
4.15	Medição do EDS.....	56
4.16	Determinação dos parâmetros térmicos (T, G _L , V _L , \dot{T}_L).....	57
4.16.1	Procedimento para a determinação da Taxa de Resfriamento (\dot{T}).....	58
4.16.2	Procedimento para a determinação da Velocidade da Isoterma Liquidus (V).....	58
4.16.3	Procedimento para a determinação do Gradiente Térmico (G).....	59
4.16.4	Procedimento para determinação das temperaturas de transformação	60
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5.1	Composição Química	61
5.2	Ensaio I - Resfriamento Lento.....	62
5.2.1	Análise dos Diagramas de Fase	62
5.2.2	Análise Térmica.....	63
5.2.3	Análise Macroestrutural	68
5.2.4	Análise Microestrutural	69

5.2.5	Microscopia Eletrônica.....	71
5.3	Comparação entre os experimentos com Resfriamento Rápido.....	79
5.3.1	Análise Térmica.....	79
5.3.2	Análise Macroestrutural	82
5.3.3	Análise Microestrutural	84
5.3.4	Microscopia Eletrônica.....	90
5.4	Otimização no sistema de solidificação.....	97
6	CONCLUSÕES.....	99
6.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	100
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101
7.1	Artigos Técnicos/Científicos	101
7.2	Livros utilizados:	104
7.3	Teses e Dissertações:	105
7.4	Consulta em sites e material eletrônico:	106

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Evolução do consumo de Magnésio (adaptado de KAINER, 2003, p. 18).	21
Figura 2 - Proporção da utilização de magnésio na indústria metalúrgica (Adaptado de FRANÇA, 2009).	22
Figura 3 - Principais linhas de desenvolvimento de ligas de Magnésio (adaptado de MORDIKE, 2001).	28
Figura 4 – (a) Perfil de distribuição de soluto; (b) diagrama de fases genérico mostrando a redução da temperatura liquidus em função da composição (adaptado de GARCIA, 2007).	36
Figura 5 - Estrutura dendrítica (adaptado de SPINELLI et al, 2012).	39
Figura 6 - Curva de resfriamento de um metal idealmente puro.	42
Figura 7 - Esquema do ciclo térmico no tratamento de superaquecimento (adaptado de PENG CAO et al, 2007).	43
Figura 8 – Fluxograma do procedimento experimental.	47
Figura 9 – (a) Sistema de solidificação unidirecional, mostrando as seguintes partes: 1) entrada de argônio; 2) saída de argônio; 3) atmosfera protetora; 4) metal líquido; 5) resistências; 6) entrada de água; 7) base refrigerada; 8) termopares;. (b) Posicionamento dos termopares nas respectivas regiões de interesse.	48
Figura 10 - Partes que compõem o cadinho.	50
Figura 11 - (a) Sistema de posicionamento dos termopares com o pente; (b) montagem do sistema junto ao forno; (c) lingote solidificado com os termopares dentro.	51
Figura 12 - Agitador mecânico	53
Figura 13 - Esquema ilustrativo do corte.	53
Figura 14 - Microdurômetro universal utilizado.	54
Figura 15 - Embutimento (a e b), lixas (c), ultra son (d), politriz (e) e ataque químico (f) e secagem (g).	55
Figura 16 - Tratamento de dados.	56
Figura 17 - Determinação do espaçamento dendrítico (adaptado de SPINELLI et al, 2012). .	57

Figura 18 - Gráfico Temperatura x tempo (a) e os valores da derivada de primeira ordem em cada ponto mostrando os picos (b).	58
Figura 19 – Ilustração de como foi obtida a velocidade da isoterma.	59
Figura 20 - Detalhe mostrando a determinação dos pontos de transformação e sua representação esquemática.....	60
Figura 21 – Diagrama de fase Mg-Al (adaptado de ASM, 1990c).....	62
Figura 22 - Resultado do experimento com resfriamento lento.	63
Figura 23 - Curva de resfriamento obtida no experimento I com a derivada.....	64
Figura 24 - Macroestrutura obtida no experimento I.....	68
Figura 25 - Micrografias da região a 15 mm da base: a, b e c aumento 200x, d aumento 1000x. Ataque Nital 3%.	69
Figura 26 – Valores de microdureza apresentados pelos diferentes precipitados - 200x (a); Identificações – 200x (b) e 1000x (c).	70
Figura 27 - (a) Foto da amostra realizada em MEV. (b) Resultado da microsonda.....	71
Figura 28 – Resultado da análise em MEV da matriz.	72
Figura 29 – Resultado da análise em MEV das estruturas aciculares.	72
Figura 30 – Análise em MEV mostrando a diferença entre os eutéticos fino (a) e grosso (b). 73	
Figura 31 – Microestruturas obtidas no sistema Mg-Al-Ca. Liga 2Al-3Ca (a); 5Al-3Ca (b) 8Al-3Ca (c) (adaptado de SUZUKI, 2005).....	74
Figura 32 – Comparação das estruturas obtidas no trabalho de SUZUKI et al (2005) (a) e (b); e a estrutura revelada no presente trabalho (c).	75
Figura 33 – Fase finamente dispersa ao longo da matriz (a - aumento 200x; b – aumento 1000x).....	76
Figura 34 – Resultado da análise obtido pela microsonda na fase dispersa pela matriz.....	77
Figura 35 – Estruturas facetadas dispersas pela matriz.	77
Figura 36 - Curvas de resfriamento obtidas utilizando o resfriamento rápido.	79
Figura 37 – Gráficos Posição x tempo para os experimentos com resfriamento rápido.	81
Figura 38 – Macroestrutura obtida no Experimento II.	82

Figura 39 – Macroestrutura obtida no Experimento III.....	83
Figura 40 – Macroestrutura obtida no Experimento IV.	83
Figura 41 – Microestruturas obtidas na região a 15 mm da base (experimento II – ΔT 780°C).	84
Figura 42 – Comparação das microestruturas obtidas ao longo do lingote II nas diferentes regiões.....	85
Figura 43 – Microestruturas obtidas na região a 15 mm da base (experimento III - ΔT 715°C).	86
Figura 44 – Microestruturas obtidas na região a 15 mm da base (experimento IV - ΔT 650°C).	86
Figura 45 – EDS x Taxa de resfriamento da isoterma liquidus.....	87
Figura 46 – Parâmetros térmicos em função da posição	89
Figura 47 – Análise em MEV: região a 15 mm da base (200x); aumento da região e estruturas selecionadas para posterior análise com a microsonda (1000x)	90
Figura 48 – Análise da estrutura de forma acicular.....	90
Figura 49 – Análise do composto de forma eutética.	90
Figura 50 – Análise do composto eutético contendo Mg-Al-Ca.(*) Valor de Mg suprimido..	91
Figura 51 – Análise do composto de forma facetada contendo Mg-Al-Ca. .(*) Valor de Mg suprimido.	91
Figura 52 – Comparação das estruturas ao longo do lingote no experimento II.	92
Figura 53 – Comparação das estruturas ao longo do lingote no experimento III.....	94
Figura 54 – Comparação das estruturas obtidas ao longo do lingote no experimento IV.....	95
Figura 55 – Comparação das microestruturas nos três experimentos nas cinco regiões.	96
Figura 56 – diferença de temperatura no sistema após a modificação do forno.	97
Figura 57 - Extração da base e do lingote.	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físicas do Magnésio (KAINER, 2003, p. 10; FIGUEIREDO, 2008)	20
Tabela 2 - Letras utilizadas para a representação dos principais elementos de liga no sistema de nomenclatura do magnésio (adaptado de KAINER, 2003).	23
Tabela 3 - Letras utilizadas na terceira parte para diferenciar ligas com mesmo teor de elemento de liga (Adaptado de ASM, 1990b).	23
Tabela 4 - Nomenclatura utilizada pela ASTM para os tratamentos térmicos nas ligas de Magnésio (adaptado de ASM a, 1990 p 2010).	26
Tabela 5 - Principais elementos de liga e seu efeito quando adicionado ao Magnésio (KAINER, 2003; BROOKS, 1982; FIGUEIREDO, 2008).	27
Tabela 6 - Propriedades de algumas ligas da série AZ obtidas por vazamento em areia. σ_e tensão de escoamento; σ_u tensão de ruptura; (adaptado de POLMEAR, 1989). .	30
Tabela 7 - Composição química das amostras (% em peso)	61
Tabela 8 - Temperaturas de transformação registradas pelos termopares no experimento I (°C).	65
Tabela 9 – Parâmetros térmicos do experimento I.	66
Tabela 10 – Medida de Espaçamento Dendrítico Secundário (EDS) do experimento I.	67
Tabela 11 – Parâmetros térmicos calculados dos experimentos com resfriamento rápido.	80
Tabela 12 – Medida de Espaçamento Dendrítico Secundário (EDS) para cada corrida.	87

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Descrição	Unidade
C_0	Composição Nominal da Liga	% em peso
EDS	Espaçamento Dendrítico Secundário	μm
G	Gradiente de Temperatura	K/m
k	Condutividade Térmica	W/mK
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura	
T	Temperatura	K
TCE	Transição Colunar/Equiaxial	m
T_f	Temperatura de Fusão Do Metal Base	K
T_l	Temperatura <i>Liquidus</i>	K
T_s	Temperatura <i>Solidus</i>	K
T_{sup}	Temperatura Superficial	K
\dot{T}	Taxa de Resfriamento	K/s
V	Velocidade de Solidificação	m/s
k	Coefficiente de Partição do Solute	adimensional
t_s	Tempo de Solidificação	s
ΔT	Superaquecimento	K
λ	Espaçamento Dendrítico	μm

RESUMO

O objetivo principal desse trabalho é estudar o processo de solidificação e da formação de fases de uma liga de magnésio contendo elemento Terras Raras (Mg-6Al-3La-1Ca), submetida a diferentes níveis de superaquecimento. Para isso, foi utilizado um sistema de solidificação unidirecional ascendente com atmosfera controlada. Termopares foram utilizados para monitorar a evolução térmica dos lingotes, que foram resfriados de forma lenta (convecção natural) e de forma rápida (convecção forçada com água refrigerando a base). Pôde-se, então, determinar as temperaturas de transformação da liga (temperaturas solidus e liquidus). Além disso, foram identificadas as formações da matriz α -Mg, dos compostos de forma acicular $Al_{11}La_3$, e dos eutéticos Mg_2Ca e $(Al,Mg)_2Ca$, além de uma fina estrutura dispersa pela matriz indicando ser provavelmente Al_2Ca . O superaquecimento mostrou forte influência na morfologia quando aliado ao resfriamento rápido. Para maiores valores de superaquecimento a formação de fases contendo Lantânio foi majorada e a formação de estruturas eutéticas contendo Cálcio foi retardada. Equações correlacionando parâmetros estruturais e térmicos foram geradas mostrando conformidade com a literatura.

Palavras-chave: Solidificação, ligas leves, análise térmica, microestrutura, magnésio.

ABSTRACT

This work aimed to study the solidification process and phase formation of a magnesium alloy containing rare earth elements (Mg-6Al-3La-1CA) subjected under different values of superheating. For this, it was used an unidirectional solidification system with a controlled atmosphere. Thermocouples were used to follow up the thermal evolution of the ingots, in both, slow cooling condition (using natural convection) and fast cooling condition (using water in the base to cooling the ingots). So it was then determined the transformation temperatures of the alloy (solidus and liquidus temperatures). Furthermore, it was identified the formations of α -Mg matrix, the compounds of $Al_{11}La_3$ (acicular form), and the eutectic Mg_2Ca and $(Al, Mg)_2Ca$, and a fine structure dispersed through the specimen indicating, probably, to be Al_2Ca . Superheating has showed strong influence on morphology when combined with rapid cooling. For larger values of superheating the formation of phases containing lanthanum was increased and the formation of eutectic structures containing calcium was delayed. Correlation between thermal parameters and microstructure were made and the results agreement with the literature.

Keywords: solidification, light alloys, thermal analysis, microstructure, magnesium.

1 INTRODUÇÃO

A recente demanda de nossa sociedade por reduções nas emissões de gases poluentes, principalmente dos derivados de petróleo, vem aumentando a pesquisa, o desenvolvimento e a utilização de materiais mais leves, ajudando assim a aumentar a eficiência energética, acarretando assim, um menor consumo de combustível.

Nesse contexto, materiais como os polímeros e as ligas leves como o Alumínio e o Magnésio vêm despertando grande interesse das indústrias e de pesquisadores em geral. No caso dos polímeros, diversos problemas relacionados com a matéria prima (que provém do petróleo) e a problemas relacionados à reciclabilidade tornam esse material impróprio para algumas aplicações. Já entre os metais leves, o Alumínio é amplamente utilizado na indústria, sendo o Magnésio foco de inúmeros estudos para o desenvolvimento e aplicações industriais. Esse metal apresenta cerca de dois terços da densidade do Alumínio e menos de um quarto da densidade do aço, sendo considerado o mais leve metal para aplicações estruturais, além de apresentar boas propriedades de usinabilidade e boa reciclabilidade (MORDIKE, 2001).

Já existem diversas aplicações industriais do Magnésio e de suas ligas. Entre elas podem-se citar as aplicações nas indústrias: aeroespacial, aeronáutica, automobilística, de aparelhos eletrônicos (notebooks e celulares) e também nas indústrias de máquinas portáteis e equipamentos esportivos.

Porém, o desenvolvimento e a aplicação dessas ligas no mercado passam por um estudo detalhado das propriedades mecânicas e metalúrgicas desse material com a finalidade de caracterizar e entender melhor os processos de fabricação e potencialidades dessas ligas para melhorar as ferramentas empregadas no processo.

Particularmente na indústria metalúrgica, essa busca por melhores ferramentas envolve o fenômeno da fusão-solidificação, relacionando uma série de variáveis que influenciam de forma definitiva a estrutura dos materiais e, conseqüentemente, suas propriedades mecânicas.

Assim, esse trabalho visa realizar o estudo sobre os principais parâmetros de solidificação da liga Mg-6Al-3La-1Ca assim como avaliar as fases formadas e avaliar os principais fatores de influência no processo, correlacionando as características do processo com as morfologias obtidas.

2 OBJETIVOS

Os principal objetivo desse trabalho é avaliar a influência do superaquecimento na formação de fases na liga em estudo. Além disso, são também objetivos específicos:

Fazer o estudo do processo de solidificação unidirecional da liga Mg-6Al-3La-1Ca;

Variar a taxa de extração de calor e avaliar a sua influência nos parâmetros térmicos assim como na morfologia e na formação de fases;

Obter experimentalmente as temperaturas de transformação (T_S e T_L);

Avaliar a influência do superaquecimento nos parâmetros do processo (parâmetros térmicos) e na formação de fases;

Identificar as fases e compostos formados;

Obter correlações entre os parâmetros térmicos e as microestruturas;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Histórico, Definição, Ocorrência e Aplicação

Magnésio, da expressão latina *magnésia alba* (magnésia branca), nome dado ao carbonato de magnésio $MgCO_3$. O nome magnésia, no entanto, parece ter tido origem na Grécia antiga; Magnésia era um distrito de Tessália, Grécia.

Em 1618 houve uma seca em Epsom Surrey, na Grã-Bretanha, e naquele verão, Henry Wicker, observando o comportamento do gado, descobriu um local de sua fazenda em que havia um buraco cheio d'água e que apesar da seca e escassez de água, o seu rebanho não bebia especificamente a “água” daquela fonte (PEIXOTO, 2000).

Alguns anos depois, em 1765, Nehemia Grew publicou um panfleto descrevendo alguns sais encontrados naquela água amarga e que esses sais tinham várias propriedades medicinais como a cura de ferimentos externos, além de ser útil em uso interno. Na época, cresceu de tal ordem a reputação da região que em pouco tempo Epsom já era o “*spa* da moda”. Das suas águas amargas isolou-se, então, o famoso sal de Epsom ($MgSO_4 \cdot 10H_2O$) nome utilizado na Inglaterra e conhecido no continente como Sal Anglicum. A magnésia Alba ($MgCO_3$), nome dado para diferenciá-la da magnésia nigra (que era o negro óxido de magnésio), começou a ser comercializada por volta de 1700. Porém, somente em 1755 que o inglês Joseph Black reconheceu o magnésio como um elemento químico diferenciando a magnésia Alba da nigra e mostrando que da primeira, formava-se um sulfato solúvel e da outra um sulfato pouco solúvel. Anos mais tarde, o magnésio foi separado pela primeira vez por Humphry Davy, em 1808, fazendo a eletrólise de um sal de magnésio (FIGUEIREDO, 2008).

O magnésio é um elemento químico de símbolo **Mg** de número atômico 12 (12 prótons e 12 elétrons) com massa atômica 24 u.m.a. É um metal alcalino-terroso, pertencente ao grupo (ou família) 2 (anteriormente chamada IIA), sólido nas condições ambientais. Quando solidificado, organiza-se na forma de uma estrutura cristalina hexagonal compacta. É o sexto elemento em abundância no planeta, constituindo cerca de 2,76% da crosta terrestre, e o terceiro mais abundante dissolvido na água de mar (KAINER, 2003, p. 9).

Esse elemento químico é encontrado na natureza principalmente em minerais rochosos como a Magnesita ($MgCO_3$), a dolomita ($MgCO_3CaCO_3$), e a Carnalita

($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$). Encontra-se também dissolvido na água do mar (onde pode chegar a concentrações de 1,1 kg por metro cúbico), em águas salinas subterrâneas e em leitos salinos (KAINER, 2003, p. 10).

Além disso o elemento magnésio pode ser facilmente encontrado em seres vivos na forma de sais. No corpo humano, esse elemento, tem a principal função de controlar e transmitir os impulsos nervosos e as contrações musculares. Podem ser citados alimentos ricos em magnésio como as castanhas, a soja, o leite, peixes em geral, verduras (principalmente folhas escuras), cereais, etc.

Já o metal pode ser obtido mediante o processo eletrolítico e o silicotérmico. Pelo primeiro, extrai-se o magnésio principalmente da água do mar, sendo também possível usar como matérias-primas a magnesita, a dolomita e as águas salinas naturais. Por eletrólise do cloreto do magnésio, obtém-se o cloro e o magnésio metálicos. O processo silicotérmico ou ferrosilícico emprega como matéria-prima a dolomita. O mineral ferrosilícico, liga de ferro e silício, é misturado à dolomita calcinada e prensado em pequenos tijolos, que são postos numa retorta de aço, submetidos ao vácuo e aquecidos a $1.200^\circ C$. Por esse processo, extrai-se o magnésio em forma de cristais, que se fundem (KAINER 2003, p. 10).

3.2 Principais Características

O Magnésio é um metal de cor cinza, com baixa densidade e relativamente baixo ponto de fusão, conforme mostra a Tabela 1. Esse metal apresenta estrutura cristalina hexagonal compacta, o que influi decisivamente no comportamento desse metal quando submetido a processos de deformação, além é claro de ser suscetível à transição dúctil-frágil.

Tabela 1 - Propriedades físicas do Magnésio (KAINER, 2003, p. 10; FIGUEIREDO, 2008)

Propriedade	Valor
Massa Atômica	24,31
Cor	Cinza prateado
Densidade (25°C)	1,74 g/cm ³
Densidade (650°C)	1,58 g/cm ³
Temperatura de fusão	650°C ± 5
Temperatura de ebulição	1107°C ± 10
Estrutura Cristalina	Hexagonal Compacta
Calor de fusão	370 KJ/kg ± 15
Contração (sol/liq)	4,20%
Condutividade Térmica (20°C)	155 W/m.K
Módulo de Elasticidade	45 Gpa
Condutividade Elétrica	38%

3.3 Consumo

Esse metal foi utilizado em escala industrial na Primeira Guerra Mundial, principalmente na fabricação de peças para automóveis e estruturas de baixo peso. Porém o grande pico na utilização desse metal foi durante a Segunda Guerra Mundial, principalmente na produção de peças para a aviação e extensivamente na indústria automobilística. A aplicação mais significativa foi o uso em peças da transmissão do VW Beetle (Fusca) com o intuito de redução de peso e conseqüente redução do consumo de combustível. Em 1944, o consumo desse metal alcançou 228 mil toneladas/ano, mas com o fim da guerra a procura foi caindo até alcançar a casa de 10 mil toneladas/ano. Atualmente, porém, com o interesse renovado pelo Magnésio, o consumo mundial alcançou a marca de 360 mil toneladas no ano de 2008 e o consumo vem crescendo, em média, cerca de 7,4 % ao ano. (MORDIKE, 2001; FRANÇA, 2009).

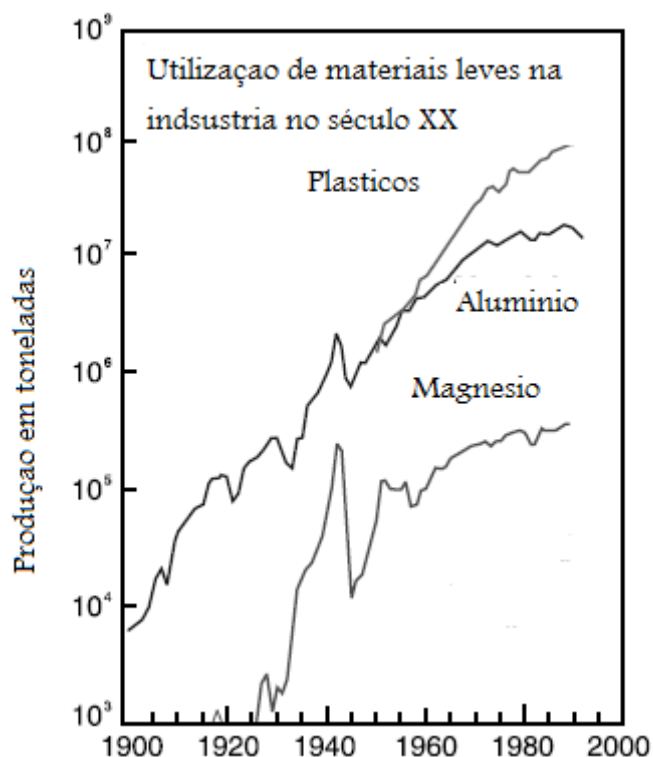


Figura 1 - Evolução do consumo de Magnésio (adaptado de KAINER, 2003, p. 18).

A indústria automobilística concentra hoje em torno de 80% do consumo de magnésio produzido no planeta, chegando hoje a uma média de 4,4 kg/automóvel produzido. Atualmente, mais de 60 peças que compõem um automóvel são fabricadas nesse material e se colocássemos todas elas em um único carro o peso poderia chegar a 160 kg/automóvel produzido. A demanda por essa liga vem crescendo com uma taxa média de 7,4% ao ano no mercado mundial e cerca de 11,6% no mercado brasileiro (FRANÇA, 2009).

Apesar dos avanços tecnológicos e da crescente utilização de ligas de magnésio como materiais estruturais, o maior uso desse metal na indústria metalúrgica está na utilização desse metal para a produção de ligas de alumínio, tendo o magnésio importante papel no aumento da resistência à corrosão nessas ligas. As principais utilizações do magnésio na indústria brasileira estão representadas no gráfico da figura 2.

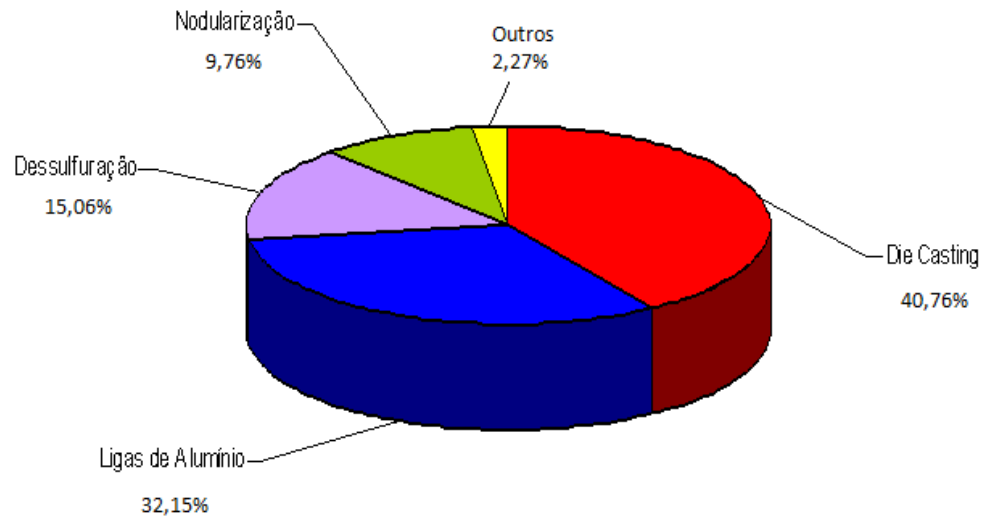


Figura 2 - Proporção da utilização de magnésio na indústria metalúrgica (Adaptado de FRANÇA, 2009).

3.4 Nomenclatura utilizada

A nomenclatura utilizada para as ligas de magnésio é padronizada e a mais aceita em todo mundo segue as orientações da ASTM. Nesse sistema o nome da liga é dividido em quatro partes: a primeira apresenta os principais elementos de ligas, que são representados por letras; a segunda parte apresenta números que indicam, proporcionalmente, as porcentagens em peso de cada elemento; a terceira parte indica (no caso de ligas com características iguais) a ordem seqüencial do número de registro na ASTM; porém, pode também, em alguns casos, indicar o grau de pureza; finalmente, a quarta parte indica o estado em que se encontra (recozido, trabalhado a frio, encruado, etc). A tabela 2 mostra as letras utilizadas para representar os principais elementos de liga (ASM, 1990a; KAINER, 2003).

Tabela 2 - Letras utilizadas para a representação dos principais elementos de liga no sistema de nomenclatura do magnésio (adaptado de KAINER, 2003).

Letra utilizada	Elemento representado	Letra utilizada	Elemento representado
A	Alumínio	M	Manganês
B	Bismuto	N	Níquel
C	Cobre	P	Chumbo
D	Cádmio	Q	Prata
E	Terras raras	R	Cromo
F	Ferro	S	Silício
H	Tório	T	Titânio
J	Estrôncio	W	Ytrio
K	Zircônio	Y	Antimônio
L	Lítio	Z	Zinco

A letra “E”, porém, não indica um elemento químico, mas sim uma mistura de elementos químicos do grupo dos Lantanídeos e dos Actinídeos. A essa mistura é dado o nome de “Metais Terras Raras” e é amplamente conhecido na literatura como “Misch Metals”. (ROKHLIN, 2003).

A Tabela 3 mostra as letras utilizadas na terceira parte e seu significado.

Tabela 3 - Letras utilizadas na terceira parte para diferenciar ligas com mesmo teor de elemento de liga (Adaptado de ASM, 1990b).

Letra	Significado
A	Primeira liga registrada na ASTM
B	Segunda liga registrada na ASTM
C	Terceira liga registrada na ASTM
D	Liga de alta pureza
E	Liga de alta resistência à corrosão
X1	Liga não registrada na ASTM

Assim, uma liga comercial, como, por exemplo, a AZ91D-F tem 9% de Alumínio (A), 1% de Zinco (Z), tem elevada pureza (letra “D”) e está no estado não tratado ou como fabricado. Para a norma DIN poder-se-ia utilizar a nomenclatura MgAl9Zn1.

3.5 Fundição

As ligas de magnésio apresentam em geral bom desempenho quando submetidas ao processo de fundição. Devido ao aumento da exigência em relação à qualidade e as dimensões finais, as ligas, normalmente, são solidificadas utilizando-se coquilhas ou ainda o processo de die casting, que dão um acabamento final melhor e mais próximo as dimensões finais da peça (near net shape) e ainda proporcionam elevadas taxas de resfriamento melhorando as propriedades mecânicas do produto fundido. Esses moldes e coquilhas, são produzidos normalmente em aço baixo carbono ou ainda aço inoxidável austenítico (YANG et al, 2008).

Porém, as ligas de magnésio também podem ser vazadas em moldes de areia necessitando porém alguns cuidados, que são descritos a seguir.

3.5.1 Fundição em areia

Para a fundição e o posterior vazamento do magnésio em areia alguns cuidados adicionais devem ser adotados. A umidade contida no molde de areia é um dos principais fatores a ser levado em consideração, uma vez que níveis elevados de umidade no molde podem produzir efeitos catastróficos como oxidação intercrystalina, cavidades no lingote, combustão do metal líquido e até culminando com a explosão do molde. As soluções adotadas para esses casos são as seguintes (SENAI, 1981):

- utilização de molde totalmente seco: solução teoricamente ideal, mas irrealizável na prática;
- redução ao máximo do nível de umidade (juntamente com inibidores): no máximo 6% em areia natural e 3% em areia sintética.
- utilização de areias com aglomerantes anidro-orgânico (sem água): muito utilizado com resinas, permitindo a boa resistência do molde associado a não utilização de água;
- areias contendo inibidores: produtos que adicionados à areia podem formar por sublimação do molde, uma atmosfera redutora ou passiva em relação ao metal. São muito utilizados para essa aplicação o enxofre, dietilbenzeno e dipropilenoglicol. O ácido bórico, os fluoretos de amônia e os fluoboratos alcalinos formam uma reação na superfície do metal gerando um sal estável.

3.5.2 Fundição em die-casting

Como já mencionado anteriormente, a fundição em areia foi um método bastante utilizado no passado, perdendo força e diminuindo a sua importância na indústria de fundição de magnésio. Porém, a fundição utilizando o processo die-casting (fundição sob pressão) foi adotada largamente na indústria. O processo consiste em injetar o metal fundido sob pressão em uma cavidade (molde) normalmente metálico, dando a ele a forma desejada através do processo de solidificação do metal. Os principais parâmetros de controle desse processo são a pressão de trabalho e a temperatura de injeção do fundido. Além disso influem nos resultados a taxa de extração de calor, os desmoldantes utilizados, além de outros. As principais ligas utilizadas no processo são as ligas da série AZ (Mg-Al-Zn) e AS (Mg-Al-Si). De forma geral, o processo proporciona melhores propriedades mecânicas as ligas, diminuindo defeitos como: falta de preenchimento, rechupes, poros, etc. Além disso as taxas de resfriamento mais elevadas aumentam a taxa de extração de calor diminuindo as microestruturas apresentadas no fundido, gerando melhores propriedades mecânicas (AMIRA e HUOT, 2012; KAINER, 2003; AGHION et al, 2007).

3.6 Tratamento térmico

As ligas de magnésio são tratadas termicamente tanto para aumentar as propriedades mecânicas como para alcançar algum pré-requisito necessário para algum processo posterior. O tipo de tratamento térmico depende da composição química da liga, do estado em que se encontra (fundido, laminado, forjado, etc) e das condições de serviço em que a peça será posteriormente submetida.

As designações utilizadas pela ASTM para os tratamentos são mostrados na tabela 4:

Tabela 4 - Nomenclatura utilizada pela ASTM para os tratamentos térmicos nas ligas de Magnésio (adaptado de ASM a, 1990 p 2010).

Designação	Significado
F	Como fabricado
O	Recozido, recristalizado (somente para trabalho a frio)
H	Endurecido por trabalho a frio (somente trabalho a frio)
W	
T2	Recozido (somente para produtos de fundição)
T3	Solubilização seguida de trabalho a frio
T4	Solubilização
T5	Envelhecimento artificial
T6	Solubilização seguida de envelhecimento artificial
T7	Solubilizado e estabilizado
T8	Solubilização seguida de trabalho a frio e envelhecimento artificial
T9	Solubilização seguida de envelhecimento artificial e trabalho a frio
T10	Envelhecimento artificial seguido de trabalho a frio

3.6.1 Solubilização

De forma geral as ligas de magnésio respondem bem a esse tipo de tratamento. A solubilização é utilizada, por exemplo, nas ligas do sistema AS para melhorar as propriedades mecânicas formadas pelo composto Mg_2Si , que é utilizado para aumentar as propriedades da liga em fluência (LIAO et al, 2005; YANG et al, 2010).

Outra aplicação que está sendo bastante pesquisada é o comportamento da fase β - $Mg_{17}Al_{12}$ formada durante a solidificação nas ligas da série AZ. Essa fase tem baixo ponto de fusão (423°C) e é a responsável pela baixa resistência à Fluência apresentada pelas ligas de magnésio (ANYANWU, 2004). Muitos trabalhos (CÁCERES, 2002; XU, 2009; WANG, 2006) tratam da modificação da precipitação da fase β - $Mg_{17}Al_{12}$ utilizando um tratamento de solubilização posterior ao processo de fusão. De forma geral, os resultados desse tratamento mostram uma redução dos níveis de dureza apresentados pela liga, assim como uma maior ductilidade. O alongamento, porém, não apresenta variações perceptíveis.

3.7 Principais elementos de liga

A adição de elementos de liga nos metais causa, de forma geral, o aumento das propriedades mecânicas devido à distorção que eles fazem na rede cristalina. Porém, cada

elemento químico tem um efeito diferente em termos quantitativos de melhora ou de degradação das propriedades físicas e químicas dos metais.

Tabela 5 - Principais elementos de liga e seu efeito quando adicionado ao Magnésio (KAINER, 2003; BROOKS, 1982; FIGUEIREDO, 2008).

Elemento	Descrição das propriedades
Al	É o principal elemento de liga utilizado. Aumenta a dureza e a resistência à tração. O Alumínio forma a fase β ($Al_{17}Mg_{12}$) que precipita no contorno de grão. A formação dessa fase, porém, é o principal causador da baixa resistência do Magnésio a elevadas temperaturas devido a seu baixo ponto de fusão ($413^{\circ}C$).
Be	Diminui a tendência a oxidação superficial nos processos de fusão. Tem baixa solubilidade (0,001%).
Ca	Diminui a oxidação da liga e ainda pode ajudar no processo de refino de grão.
Li	A adição de Lítio causa endurecimento por precipitação a temperatura ambiente. Ajuda a diminuir a densidade (ligas com Lítio são chamadas de "super leves"). Diminui as propriedades contra a corrosão.
Mn	O Manganês combina-se com o Ferro, ajudando a diminuir a corrosão em ligas de Magnésio com relativamente altos valores de Ferro. Ajuda no refino de grão e melhora a soldabilidade.
RE	De forma geral, a adição de elementos terras raras aumenta a resistência à elevadas temperaturas. Formam compostos de alta estabilidade térmica, como, por exemplo, a fase $Al_{11}RE_3$ (em ligas contendo Alumínio).
Si	Aumenta a fluidez do banho, porém, diminui a resistência à corrosão com a presença de Ferro.
Ag	Facilita o endurecimento por precipitação. Ajuda na resistência à elevadas temperaturas.
Th	Aumenta a resistência à fluência e a tração. Infelizmente, é radioativa e dificulta a aplicação.
Zn	É o segundo elemento mais utilizado. De forma geral, aumenta a resistência mecânica em temperatura ambiente. Porém, em ligas contendo Alumínio, reduz a ductilidade a quente. Ajuda a reduzir os efeitos deletérios do Ferro e Níquel, ajudando a melhorar a corrosão.
Zr	Potente refinador de grão do Magnésio. Atribui-se à similaridade do parâmetro de rede dele e do Magnésio (Zr $a = 0,323$ nm e $c = 0,514$ nm; Mg $a = 0,320$ nm e $c = 0,520$ nm). Assim, durante a solidificação, precipitados ricos em Zircônio podem funcionar como um local de nucleação heterôgenea.

Na tabela 5 estão resumidos os principais elementos químicos utilizados para obtenção de determinadas características nas ligas de magnésio.

3.8 Principais linhas de desenvolvimento

As ligas de Magnésio podem ser divididas em ligas para fundição (que tem boas propriedades para fundição, como boa fluidez) e ligas para trabalho mecânico (que tem boas propriedades para deformação, como elevado alongamento). Dentre as principais ligas comerciais de magnésio destacam-se as séries AZ (Mg-Al-Zn), AM (Mg-Al-Mn), AE (Mg-Al-RE), EZ (Mg-RE-Zn) e ZK (Mg-Zn-Zr) (YANG et al, 2008; MORDIKE, 2001).

As constantes pesquisas e desenvolvimento associadas ao Magnésio e suas ligas podem ser sumarizados, segundo MORDIKE (2001), conforme as linhas de pesquisa mostradas na Figura 3.

Essa figura mostra, de forma geral, as principais linhas de pesquisa desse metal e suas ligas, as principais potencialidades de cada família (como resistência à fluência ou elevada ductilidade) assim como os processos de fabricação mais utilizados em cada sistema.

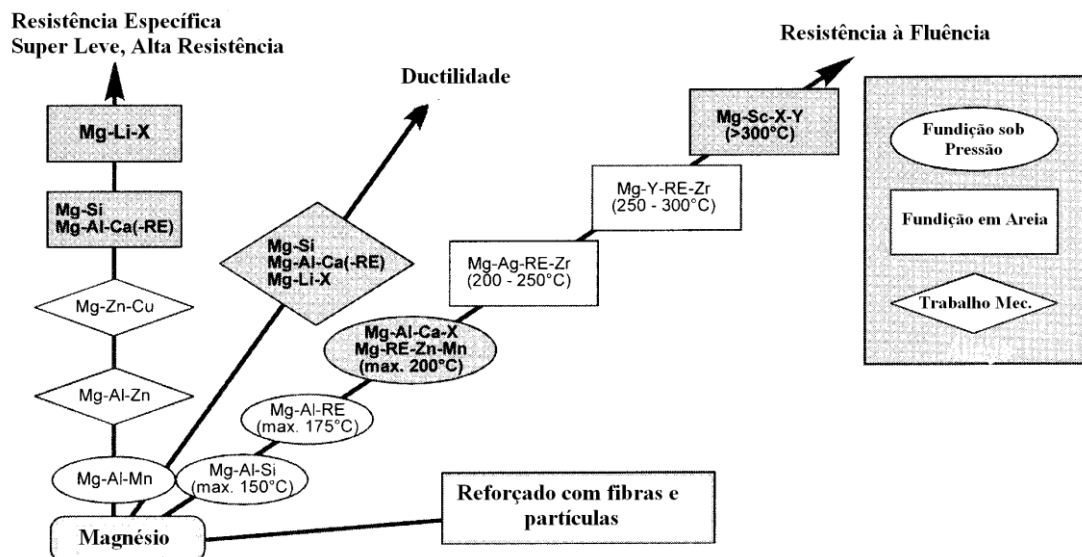


Figura 3 - Principais linhas de desenvolvimento de ligas de Magnésio (adaptado de MORDIKE, 2001).

3.9 Ligas de Magnésio contendo Alumínio

O Alumínio é o componente químico mais frequentemente utilizado como elemento de liga no Magnésio, variando a quantidade adicionada normalmente de 3 a 9 % em peso (KAINER, 2003). A adição desse elemento propicia a formação da fase β ($Mg_{17}Al_{12}$) que melhora a fundibilidade e a fluidez. As propriedades mecânicas em temperatura ambiente são também melhoradas pela precipitação dessa fase em solução sólida (FIGUEIREDO, 2008). Os valores de resistência a tração variam, normalmente, de 115 a 290 MPa para esse sistema nas principais ligas comerciais (POLMEAR, 1989). O aumento nas propriedades mecânicas em temperatura ambiente aumentam proporcionalmente com a adição de Al, como pode-se notar no sistema AZ, mostrado na Tabela 6.

Entretanto, a fase β , que tem baixo ponto de fusão (temperatura do eutético do sistema é de apenas 437°C), é a grande responsável pela baixa resistência dessa liga em temperaturas superiores a 125°C (ALAM et al, 2011; ANYANWU, 2004).

Assim, existe uma relação de compromisso entre a quantidade de alumínio utilizada na liga e a resistência em temperaturas elevadas ou ambiente, pois, quanto maior o conteúdo de alumínio utilizado, maior a resistência apresentada em temperatura ambiente; porém, para temperaturas elevadas a maior quantidade desse elemento aumenta a suscetibilidade de formação de defeitos diminuindo drasticamente as propriedades de resistência à fluência. Então, a utilização de alumínio na preparação de ligas de magnésio deve ser otimizado para conseguir obter as melhores propriedades de ambas as situações (temperatura ambiente e elevada temperatura).

A seguir são mostrados os principais sistemas formados pelo binário Mg-Al seguidos da adição de um ou mais elementos visando obter propriedades físicas, químicas ou mecânicas melhorando assim o desempenho e a aplicabilidade dessas ligas.

3.9.1 Adição de Zinco (série AZ)

A adição de zinco no magnésio gera uma das ligas mais conhecidas e utilizadas comercialmente. O zinco, juntamente com o alumínio, é um dos principais elementos adicionados ao magnésio. A adição desse elemento no sistema Mg-Al apresenta em geral aumento nas propriedades de resistência à tração. Porém, o aumento do conteúdo de zinco aumenta a suscetibilidade de causar trincas durante a solidificação (POLMEAR, 1989). Por esse motivo a utilização desse elemento varia normalmente de menos de 1 a no máximo 3%

nas ligas comerciais. As propriedades de algumas das ligas comerciais mais conhecidas são mostradas na tabela 6.

Tabela 6 - Propriedades de algumas ligas da série AZ obtidas por vazamento em areia. σ_e tensão de escoamento; σ_u tensão de ruptura; (adaptado de POLMEAR, 1989).

Liga	σ_e (Mpa)	σ_u (Mpa)	Alongamento(%)
AZ61	75	180	3
AZ81	80	140	4
AZ91	95	135	2

3.9.2 Adição de Manganês (série AM)

Visando aumentar as propriedades da liga quando submetida ao processo de deformação mecânica, o conteúdo de Al foi diminuído (pois elevados teores aumentam a resistência mecânica pela precipitação da fase β nos contornos de grão) e o Zinco abandonado. Testou-se, então, a adição de pequenas quantidades de manganês. Essa medida, aliada a redução da quantidade de alumínio aumentou consideravelmente as propriedades de deformação da liga, assim como sua resistência à corrosão, pois, o manganês tem elevada afinidade com o Ferro, que é altamente deletério para as propriedades de resistência à corrosão nas ligas de magnésio. Juntamente com as ligas da série AZ são muito utilizadas na indústria automobilística e apresentam comportamento mecânico parecido com as ligas dessa série (YANG et al, 2008, ZHONG et al, 2012).

As ligas comerciais mais utilizadas na indústria são AM20, AM50 e AM60. Essa série é normalmente utilizada em trabalhos mecânicos e a AM50, por exemplo, pode chegar a valores de 230 MPa quando submetidas ao processo de forjamento (POLMEAR, 1989).

3.9.3 Adição de Silício (série AS)

A adição de silício no sistema Mg-Al causa, em geral, um aumento no comportamento mecânico da liga a temperatura ambiente e causa uma relativa melhora no aumento da resistência à fluência em elevadas temperaturas, assim como melhora sua fluidez melhorando a fundibilidade (KAINER, 2003). As ligas comerciais mais conhecidas desse sistema são a AS21 e AS41. O efeito da adição de Si, com a respectiva redução da quantidade de Al, diminui a formação da fase β , e o sistema apresenta a formação da fase intermetálica Mg_2Si

que tem alto ponto de fusão (1085°C), o que explica o melhor desempenho em elevadas temperaturas quando comparado, por exemplo, com a AZ91 (KAINER,2003).

Entretanto, esse sistema é indicado para a utilização em processos que tenham alta taxa de extração de calor (como por exemplo o processo die casting), pois, durante o resfriamento, forma-se a fase conhecida como “escrita chinesa” e o resfriamento lento propicia o crescimento e engrossamento desse microconstituente, diminuindo consideravelmente as propriedades mecânicas da peça (SRINIVASAN et al. 2010).

Evangelista (EVANGELISTA et al, 2005) estudou o efeito da adição de Silício em uma liga AM50 e mostrou que a tensão de escoamento aumentou de 131 para 147 MPa, e a resistência a tração diminuiu de 246 para 229 MPa com o aumento da quantidade de Si. Porém a ductilidade reduziu drasticamente de 15% (AM50 + 0 % Si) para 6,7% (AM50 + 1,5 % Si). Nesse trabalho, o autor também mostrou que o aumento do Si causa uma diminuição na taxa de deformação da liga quando submetida a temperaturas de 225°C e 100 MPa.

3.9.4 Adição de Cálcio (série AX) e Estrôncio (série AJ)

O adição de Cálcio no sistema Mg-Al foi requisitado pela primeira vez em uma patente inglesa de 1960. A Volkswagen em 1970 requisitou a patente pela adição de 1% de Ca na liga AZ81. Por outro lado, a GM desenvolveu a série AXJ (Al-Ca-Sr). Essa série apresentou um aumento de 40% na resistência à tração (YANG et al. 2008).

O objetivo de ambos os trabalhos mencionados acima foram aumentar as propriedades mecânicas em altas temperaturas, porém com a adição de elementos mais baratos que as séries WE e QE. As principais ligas utilizadas comercialmente são as séries AJ51 e AJ52, com larga utilização na fabricação de blocos de transmissão em automóveis.

A adição de Cálcio gera um aumento na taxa de nucleação no banho (diminuindo o tamanho de grão e, conseqüentemente, aumentando as propriedades mecânicas) e forma a fase intermetálica Al_2Ca que ajuda a diminuir a formação da fase β (SHUANG-SHOU LI et al. 2007).

Pode-se também destacar que a adição de cálcio é recomendada no momento do vazamento da liga em canais abertos, pois esse elemento ajuda na proteção do banho conta a oxidação (SENAI, 1981).

A adição de Ca e Sr na liga AZ91 foi proposta por KINJI HIRAI (et al. 2007). Foi mostrado nesse trabalho que adições de Ca (1%) e Sr (0,5%) diminuíram o tamanho médio de grão de 58 para 19 μm e aumentaram o limite de resistência tração de 228 para 250 MPa.

3.9.5 Adição de RE-Cálcio (série AXRE)

Na tentativa de diminuir o custo de fabricação das ligas de Magnésio utilizadas em seus veículos, o grupo Nissan adicionou Ca (de 0,25 a 5,5%) ao sistema AE42, na tentativa de diminuir a utilização dos elementos RE, relativamente caros. A adição desses elementos gerou o sistema Mg-Al-RE-Ca e foi patenteado pelo aumento nas propriedades em elevadas temperaturas (YANG et al, 2008).

3.9.6 Adição de RE-Ca na série AZ (série ZAXRE)

Esse sistema foi desenvolvido pelo Grupo Nissan, visando diminuir o valor do material utilizado. A idéia foi substituir alguns elementos de liga considerados caros (caso dos elementos terras raras) por outros e que atendessem as exigências de resistência a elevadas temperaturas. A adição de Cálcio, diminuindo assim a quantidade adicionada de RE e consequentemente o custo de fabricação, foi realizada. Recentemente, FERRI et al (2010) estudou o sistema MG-4AL-3LA-1CA e obteve expressões matemáticas empíricas correlacionando as propriedades mecânicas da liga com parâmetros microestruturais, que por sua vez são influenciados pelos parâmetros do processo como, por exemplo, taxa de extração de calor (\dot{T}) e temperatura de vazamento (T_v). O sistema mostrou-se promissor e o desempenho mostrou-se adequado para a utilização em processo de *die casting*.

3.10 Ligas de Magnésio sem Alumínio

Em virtude da formação da fase β ($Al_{17}Mg_{12}$), que tem baixo ponto de fusão e é a responsável pela baixa resistência das ligas de magnésio quando submetidas a elevadas temperaturas (FIGUEIREDO, 2008; ANYANWU, 2004), tentou-se então suprimir a utilização do Alumínio, sendo ele substituído por outros elementos afim de evitar a formação dessa fase indesejada. Nesse desenvolvimento, surgiram então algumas ligas comerciais de Magnésio que têm se destacado no mercado, como é o caso da série ZK (Zn e Zr), e a série mais desenvolvida e conhecida contendo elementos terras raras (YANG et al, 2008).

A seguir, é feito um breve comentário sobre os principais elementos adicionados ao Magnésio sem a presença do Alumínio.

3.10.1 Adição de Terras Raras (série RE)

O desenvolvimento de ligas resistentes a elevadas temperaturas passa pela adição dos elementos Terras Raras (elementos da série dos Lantanídeos). Durante a Segunda Guerra Mundial foram desenvolvidas as primeiras ligas comerciais, principalmente para aplicações na aviação. Primeiramente, a adição desses elementos foi realizada na forma de uma mistura de terras raras, como o Cério, o Lantânio, o Praseodímio, o Gadolínio, etc. A essa mistura foi dado o nome de *misch metals* (ROKHLIN, 2003; YANG et al, 2008).

O termo “Terras Raras” é aplicado ao grupo de elementos químicos com número atômico de 57 a 71. De acordo com as regras sugeridas pela União Internacional de Química Pura e Aplicada, apenas mais dois outros elementos, pertencentes ao subgrupo IIIA da Tabela Periódica, podem ter essa designação de Terras Raras. São eles Ytrio e Scandio, pertencentes ao quarto e quinto períodos da Tabela Periódica, respectivamente. Os elementos Terras Raras são ainda divididos em dois subgrupos: os elementos pertencentes ao subgrupo do Cério e os elementos pertencentes ao subgrupo do Ytrio (ROKHLIN, 2003).

Pode-se destacar nesse contexto as séries QE (Ag-RE) e WE (Y-RE) que apresentam possibilidade de aplicações acima de 300°C. O problema dessas ligas é o alto valor dos elementos de liga, o que limita sua aplicação a situações especiais, como é o caso da indústria aeroespacial (KAINER, 2003).

Atualmente, a adição de elementos pertencentes ao grupo dos Terras Raras tem focado no estudo da influência individual de cada componente químico. Destacam-se nesse contexto adições de Ytrio, Neodímeo, Gadolínio e Lantânio.

Diversos autores (ANYANWU et al, 2004; ZHANG et al, 2007; FERRI et al, 2010) estudando a solidificação de ligas com elementos terras raras identificaram a formação da fase acicular $Al_{11}RE_3$. Durante a solidificação o alumínio e os elementos terras raras, que tem grande afinidade entre si, são segregados para os contornos de grão e formam assim os compostos de forma acicular cruzando os grãos como uma espécie de clipegem (“*pinning*”). Essencialmente, atribui-se a formação dessa fase a melhora no desempenho em elevadas temperaturas uma vez que essas agulhas formadas no contorno de grão impedem (ou dificultam) a movimentação de discordâncias, diminuindo assim os efeitos de fluência.

Porém, em recente trabalho publicado, ZHU et al (2010) mostrou-se que a escolha do elemento terra rara tem significativa influência no comportamento em elevadas temperaturas.

O melhor comportamento em fluência foi apresentado, respectivamente, pelos sistemas binários Mg-Nd, Mg-Ce e Mg-La. Segundo os autores, a adição de diversos elementos (terras raras - RE) causam o aumento da resistência à fluência, sendo, porém, esse aumento relativamente pequeno. Nesse trabalho, mostrou-se que o tamanho do elemento terra rara tem significativa influência no desempenho em elevada temperatura da liga, pois o nível desse elemento em solução sólida supersaturada parece ser a chave do processo de aumento da resistência em alta temperatura, sugerindo que a dificuldade com que esse elemento se move na matriz pode ser mais importante que o reforço no contorno de grão (ZHU et al, 2010).

3.10.2 Adição de Zn e Zr (sistema ZK)

É um dos sistemas com maior desempenho em relação à ductilidade, apresentando grande capacidade de deformação. A adição de Zn causa o aumento da resistência à tração da liga e o Zr, devido a sua similaridade com o Magnésio (tamanho do átomo), acaba ajudando na nucleação heterogênea, diminuindo o tamanho de grão e conseqüentemente aumentando as propriedades mecânicas. Os valores atingidos no ensaio de tração podem chegar a 210 MPa para o escoamento e 285 MPa para a resistência à tração, enquanto que a deformação pode passar de 6% (YANG et al, 2008).

3.11 Ligas trabalháveis mecanicamente

O desenvolvimento de ligas de Magnésio que possam ser trabalhadas mecanicamente (laminadas, extrudadas, forjadas) é hoje o grande destaque nas pesquisas com esse metal. Nesse sentido, LIU et al (2007) estudou a influência da adição de Estanho no Magnésio. Esse trabalho mostrou que a adição desse elemento aumenta a dureza da liga e as melhores propriedades de deformação foram obtidas com a adição de 5% de Sn.

3.12 Solidificação

De uma forma geral, a solidificação pode ser entendida como um processo de transformação de fase líquido/sólido onde as condições operacionais como temperatura de vazamento (T_v), condições de extração de calor metal/molde (h_i) e molde/ambiente (h_{amb}) juntamente com as características do metal puro ou liga metálica exercem influência em parâmetros térmicos como taxa de solidificação (\dot{T}), gradientes térmicos (G) e velocidade de deslocamento de isothermas características (FOLLE, 2004).

Já para MÜLLER (2002) a solidificação pode ser entendida como uma descrição científico-tecnológica da transformação de um material da fase líquida para a fase sólida e representa o estudo genérico dessa transformação em todo o campo de materiais, sendo porém, mais associado ao estudo dos metais e suas ligas, devido a importância que ela exerce sobre as estruturas e propriedades desses materiais e também pela escala pela qual são produzidos os metais na indústria.

O processo de solidificação tem início quando um material no estado líquido começa a ser resfriado, diminuindo a desordem associada ao sistema e criando estabilidade para o surgimento de uma rede organizada de átomos de curto alcance, que são chamados de *clusters* ou embriões. Devido à extração de calor, e consequente liberação de calor latente, esses clusters não tem estabilidade suficiente para manterem-se e acabam desintegrando-se. Porém, como há o resfriamento, novos clusters são criados, mantendo-se o processo instável por alguns instantes. Entretanto, após esse instante inicial, alguns desses embriões atingem um número mínimo de átomos e, conseqüentemente, um tamanho mínimo (chamado de raio crítico) que acaba dando a estabilidade suficiente para que não mais se desintegram. Assim, estão formados os primeiros embriões de sólido no líquido (MÜLLER, 2002).

Após esse processo inicial de formação dos primeiros embriões, seguida da redução da temperatura, cria-se estabilidade para cada vez mais átomos aderirem aos embriões. Nesse momento o crescimento do núcleo dá-se nas direções principais e seguindo a estrutura cristalina do sólido em formação. A esse processo dá-se o nome de crescimento (GARCIA, 2007).

Porém, durante o processo de solidificação de uma liga metálica, ocorre o fenômeno de segregação, causado pela diferença de solubilidade entre o sólido e o líquido. Então, a região de líquido logo a frente da fronteira sólido/líquido apresenta uma concentração de soluto maior que a zona já solidificada (para coeficiente de redistribuição menor que 1). Analisando o diagrama de fase genérico da figura 4 nota-se que a temperatura liquidus é

menor quanto maior for a concentração do soluto. A essa diferença de temperatura entre a região próxima da fronteira e o líquido mais distante dá-se o nome de superesfriamento constitucional (GARCIA, 2005).

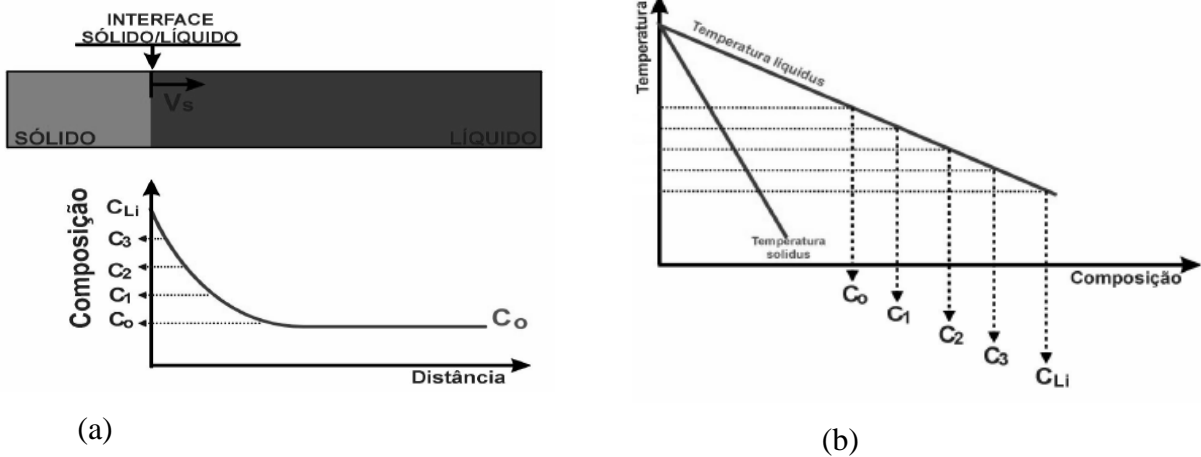


Figura 4 – (a) Perfil de distribuição de soluto; (b) diagrama de fases genérico mostrando a redução da temperatura liquidus em função da composição (adaptado de GARCIA, 2007).

Essa diferença de temperatura pode ser representada por um gradiente (conhecido na literatura como Gradiente Térmico - G). Diversos trabalhos (KURZ et al, 2001; XU et al, 2004; HUNT, 1984) mostram que esse gradiente tem influência direta na morfologia apresentada pela liga durante a solidificação.

Entretanto, esse parâmetro não é o único que está correlacionado diretamente a morfologia apresentada durante a solidificação. A velocidade da isoterma liquidus (V_L) e a taxa de resfriamento da isoterma liquidus (\dot{T}_L) são também parâmetros importantes. GARCIA (2005), mostrou que modelos de previsão da macro/microestrutura baseados unicamente no Gradiente (G_L) ou na Velocidade (V_L) não poderiam prever, por exemplo, a Transição Colunar Equiaxial (TCE). Esse autor, então, propôs um critério para a previsão da TCE baseado na Taxa Crítica (\dot{T}_L).

Em consequência dessas variáveis térmicas, o tamanho de grão e os espaçamentos interdendríticos sofrem alterações drásticas em sua forma e tamanho, modificando as propriedades mecânicas da peça resultante. Assim, tamanho de grão, espaçamento dendrítico, forma e distribuição de precipitados e porosidades e os segregados vão influir diretamente no comportamento mecânico da peça solidificada (SANTOS et al, 2000).

Assim, entender e controlar o comportamento das variáveis existentes no processo de fusão/solidificação é de extrema importância para a previsão e projeto do desempenho mecânico dos materiais metálicos (FERRI et al, 2010, AGHAVANI e NIROUMAND, 2011).

As estruturas dos lingotes revelam a história térmica a que eles foram submetidos desde o estado líquido até a temperatura de observação. Elas podem ser brutas de fusão, típicas dos metais puros, ou outras mais complexas, originadas de transformações de fase no estado sólido. Essas transformações mascaram os fenômenos de solidificação, sendo necessária a aplicação de reativos e técnicas metalográficas adequadas para se obter o resultado desejado (MÜLLER, 2002).

3.13 Microsegregação e Macrosegregação

Os materiais, de um modo geral, contêm em sua composição química elementos solutos ou impurezas que, ao longo da solidificação, são redistribuídos internamente a partir da superfície de resfriamento. A termodinâmica do processo impõe uma rejeição de soluto ou de solvente que dependerá da posição relativa da liga em seu respectivo diagrama de fases, e que terá como consequência um movimento de espécies associado à transferência de calor que acompanha a transformação líquido/sólido. A redistribuição de soluto ocorre a partir de uma fronteira de solidificação, que pode ser considerada macroscopicamente plana quando se tratar de ligas diluídas ou de um material com pequeno grau de impurezas, ou constituída por uma região confinada entre as isoterms solidus e liquidus, quando se tratar da solidificação de ligas mais concentradas. Em ambos os casos, a forma através da qual o soluto e/ou impurezas são distribuídos é fundamental para as propriedades finais da estrutura bruta de solidificação (GOULART, 2010).

A variação de composição química que ocorre dentro dos limites dos contornos de grão, ou seja, entre ramificações celulares ou dendríticas, é conhecida como microsegregação. Já a variação de composição química ao longo do lingote é chamada de macrosegregação e dependendo de fatores como a difusividade do soluto no solvente pode ser acentuada, acarretando grande diferença nas propriedades mecânicas da peça (GARCIA, 2007).

Peças que apresentam estruturas predominantemente dendríticas apresentam parâmetros estruturais denominados espaçamentos interdendríticos primários e secundários que, juntamente com produtos segregados, porosidade e contornos de grão, constituem-se em um arranjo estrutural responsável pelas características mecânicas resultantes (GARCIA, 2005; GOULART, 2010).

As condições térmicas afetam diretamente os espaçamentos dendríticos durante o processo de solidificação. Podem-se relacionar as taxas de resfriamento com os parâmetros como gradiente térmico e velocidade da isoterma liquidus, que por sua vez estão correlacionados com parâmetros operacionais do processo tais como temperatura de vazamento (T_v) e coeficientes de transferência de calor metal/molde (h) (GOULART, 2010).

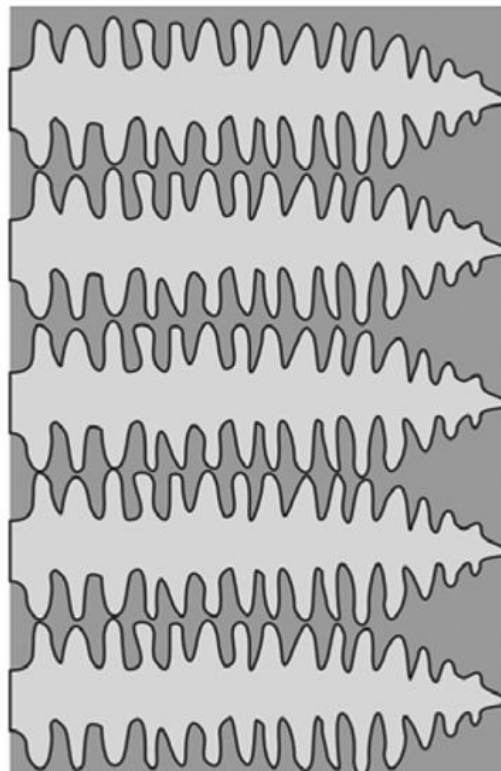
A literatura mostra (KURZ, 2001; GÄUMANN, 1997; MARTORANO e BISCOLOLA, 2009) que os espaçamentos dendríticos diminuem com o aumento da velocidade de solidificação e da taxa de resfriamento. Dessa forma, sistemas de solidificação que favoreçam essas condições contribuem para a obtenção de produtos de melhor resistência mecânica. É por esse motivo que pesquisadores procuram desenvolver modelos matemáticos que permitam prever a microestrutura. Como exemplo, espaçamentos intercelulares e interdendríticos menores apresentam uma distribuição mais uniforme da segregação entre as ramificações celulares ou dendríticas, enquanto espaçamentos maiores podem exigir tratamentos térmicos específicos mais demorados e muito bem elaborados para a homogeneização da composição química. Como é fato conhecido que o tempo exigido à homogeneização em tratamentos térmicos é reduzido com a diminuição desses parâmetros micro-estruturais, é preferível a adoção de sistemas de solidificação com condições de resfriamento mais eficazes, que permitem a obtenção de materiais com espaçamentos menores. Nesse sentido, é fundamental a determinação correta das condições que controlam o desenvolvimento desses espaçamentos durante a solidificação.

3.14 Formação Microestrutural

A microestrutura formada durante o processo está diretamente associada às modificações ocorridas na interface sólido/líquido, podendo apresentar-se de forma plana, celular ou dendrítica. Após o processo de nucleação e durante o processo de crescimento pode ocorrer a instabilidade da face plana provocada pela segregação de soluto ou solvente, com o aumento de seus teores à frente da interface durante o processo de solidificação. Esse fenômeno associado a condições térmicas favoráveis, tais como velocidade da isoterma liquidus (V_L) e o gradiente de temperaturas (G_L), é chamado de super resfriamento constitucional, e influi diretamente na forma da microestrutura final, sendo, portanto, de extrema importância (GARCIA, 2007).

A microestrutura mais característica de fundição é a forma de um arranjo policristalino de grãos. Por sua vez, no interior de cada grão existe uma rede de ramificações dendríticas caracterizada por baixas concentrações de soluto nas ramificações propriamente ditas, e ricas em soluto nos interstícios das ramificações (para ligas com coeficiente de redistribuição de soluto menor que a unidade) (GARCIA, 2005).

Após isso, a frente de solidificação começa a sofrer uma forte instabilidade em função da segregação de soluto para frente da interface sólido/líquido. Nesse momento aparecem pequenos braços ao longo da frente de solidificação que começam a desprender-se dela e andar mais rápido. Assim, a segregação começa a ocorrer não só para frente da interface, mas também para os lados desses pequenos braços. Então, os braços começam a crescer não só na direção da frente de solidificação, mas também na direção perpendicular, formando uma espécie de árvore, que em grego é chamada de dendron. A essa estrutura dá-se o nome de dendrita, como mostra a figura 5.



Dendritas

Figura 5 - Estrutura dendrítica (adaptado de SPINELLI et al, 2012).

3.15 Formação Macroestrutural

A análise e estudo das morfologias resultantes do processo de solidificação são de extrema importância seja para o entendimento e melhora do processo, seja para explicar e entender os fenômenos/defeitos ocorridos durante a etapa de produção (GARCIA, 2005).

A formação mais comum apresentada na fabricação de lingotes é a divisão dos grãos em duas ou três regiões, a saber: zona coquilhada, zona colunar e ainda zona equiaxial.

A forma estrutural mais complexa é composta pelas zonas equiaxial e colunar. Essa forma mista de solidificação ocorre quando os grãos equiaxiais encontram condições de nuclear e crescer no seio do líquido, à frente da fronteira colunar de crescimento, provocando a transição colunar-equiaxial, também conhecida como TCE (FIGUEIREDO, 2008).

3.15.1 Zona Coquilhada

No momento do vazamento as paredes do molde estão a baixas temperaturas se comparadas com o metal líquido. Assim, no primeiro contato desse metal com as paredes frias, há uma intensa troca de calor, que propicia a formação de uma fina camada de líquido superesfriado, resultando assim na criação de inúmeros sítios de nucleação, dando origem a diversos grãos cristalinos de orientação aleatória, chamada de zona coquilhada (MÜLLER, 2002).

O tamanho dessa camada de grãos dispersos depende de diversos fatores tais como propriedades termofísicas do material do molde, do coeficiente de transferência de calor metal-molde (h) e a temperatura de vazamento do metal líquido (GARCIA, 2005).

Porém, após essa grande quantidade de núcleos sólidos gerados e da grande disputa entre os diferentes sítios de nucleação, apenas os grãos que tenham uma orientação cristalográfica coincidente com a direção de extração de calor do metal-molde é que terão estabilidade necessária para crescer. Assim, essa zona é bloqueada pelo crescimento de grãos colunares e alongados que dão nome a próxima zona.

3.15.2 Zona Colunar

O calor latente de solidificação liberado, associado ao calor que flui do líquido aquecido em direção ao molde, remove o superesfriamento do metal líquido inicialmente

existente nas proximidades das paredes, diminuindo drasticamente a taxa de resfriamento. Como o líquido no centro do lingote está a temperaturas acima da temperatura de fusão, não poderá haver a formação de grãos nessa região nos instantes iniciais. Assim, os únicos grãos que poderão desenvolver-se são aqueles que estão crescendo a partir das paredes do molde em direção ao centro do lingote (FIGUEIREDO, 2008). Com a redução da troca de calor, o gradiente e velocidade da frente de solidificação são também reduzidos, e essa redução gera uma estabilidade para o crescimento de grãos colunares bastante alongados, motivo pelo qual essa zona é chamada de zona colunar (GARCIA, 2005).

Porém, quanto maior o crescimento da zona colunar, mais longe a frente de solidificação está do molde e conseqüentemente menor será a taxa de transferência de calor. Essa diminuição da taxa gera condições de instabilidade para o crescimento dos grãos colunares, pois altera os parâmetros térmicos como velocidade e gradiente de temperatura da frente de solidificação, desestabilizando a frente e dando origem outra zona chamada de equiaxial.

3.15.3 Zona Equiaxial

Com a diminuição da taxa de transferência de calor os parâmetros térmicos (velocidade e gradiente) são afetados. Há duas teorias que explicam o crescimento de grãos equiaxiais.

A primeira afirma que a extração de calor da peça é tal que em alguns pontos o resfriamento do líquido pode atingir temperaturas suficientemente baixas o que propicia a formação aleatória de sítios de nucleação, que podem, com a progressiva redução de temperatura, crescer e tornarem-se grãos estabelecidos e serem progressivamente adicionados as pontas dos grãos colunares e, dependendo das condições térmicas, podem ser adicionados as pontas desses grãos ou então bloquear o crescimento dos grãos colunares iniciando a zona equiaxial (GARCIA, 2007).

A segunda teoria afirma que o surgimento de grãos equiaxiais se dá pela convecção causada dentro do líquido que pode arrancar as pontas dos grãos colunares que estão em crescimento e esses pequenos pedaços sólidos vagando no líquido funcionam como pontos de nucleação heterogênea.

Em resumo, a macroestrutura de solidificação obtida em peças ou lingotes apresenta-se na forma de grãos equiaxiais, de grãos colunares ou em uma mistura dessas duas formas, dependendo basicamente da composição química da liga e das condições de solidificação.

Encontra-se nessa última forma (mistura de grãos colunares e equiaxiais) a já conhecida Transição Colunar Equiaxial (GARCIA, 2005).

3.16 Análise térmica

Consiste em um grupo de técnicas nas quais as propriedades físicas e químicas das substâncias são determinadas como função da temperatura. As curvas térmicas são o testemunho mais importante utilizado pela análise térmica para o estudo da solidificação e elas representam no espaço de temperatura e de tempo, a evolução das isócronas, geradas na seção transversal de um lingote ou peça.

O histórico de temperaturas têm grande relevância em peças metálicas devido a influência que esse parâmetro tem nas propriedades mecânicas da peça, motivo pelo qual essa técnica tem grande interesse na indústria metal/mecânica.

A figura 6 representa a curva idealizada da análise térmica de um metal idealmente puro, mostrando genericamente os pontos mais importantes de inflexão da curva.

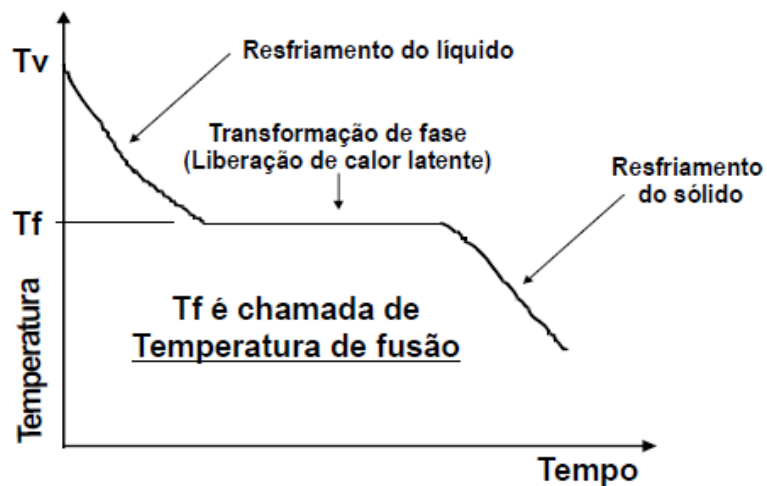


Figura 6 - Curva de resfriamento de um metal idealmente puro.

3.17 Refino de grão pelo superaquecimento

De forma geral, os metais têm uma forte relação entre a estrutura formada durante o processo de fabricação (seja ele fundição ou outros processos) com o desempenho mecânico apresentado em serviço. As características do metal dependem de uma série de fatores como

tamanho de grão, espaçamentos dendríticos, espaçamentos lamelares ou fibrosos, das heterogeneidades de composição química, das porosidades, etc (GARCIA, 2007).

Um dos parâmetros de controle e de extrema importância no processo de fundição é o tamanho de grão. Em geral, quanto menor o tamanho de grão, melhor serão as propriedades mecânicas apresentadas devido as barreiras impostas pelos contornos de grão e também pela diminuição da microsegregação (GARCIA, 2007).

Em sua grande maioria os metais e as ligas não reagem bem a um superaquecimento elevado do banho, pois elevadas temperaturas propiciam a maior solubilidade de gases no metal fundido, aumentando o nível de porosidades e a absorção de gases (EASTWOOD, 1946). Porém, as ligas de magnésio apresentam um comportamento diferenciado em relação a outras ligas e um superaquecimento elevado pode trazer benefícios em relação ao tamanho de grão (PENG CAO, 2007). Problemas como oxidação, que normalmente é verificado em outras ligas, é minimizada por todos os cuidados tomados na hora da fusão das ligas de magnésio, pois essa normalmente ocorre em atmosferas protetoras ou com a ajuda de alguma cobertura do banho. Já a absorção de gases pelo metal em superaquecimento é evitada pela utilização de gases inertes como o Argônio, ou ainda esse misturado com outros gases (como por exemplo o hexafluoretano – S_2F).

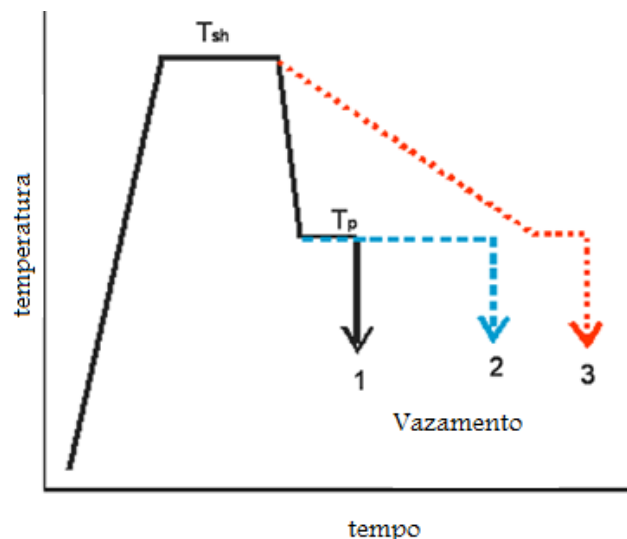


Figura 7 - Esquema do ciclo térmico no tratamento de superaquecimento (adaptado de PENG CAO et al, 2007).

O refinamento de grão pela exposição do banho a elevada temperatura é usualmente chamado de superaquecimento e foi originalmente descrito pela patente inglesa de 1931. Esse

método consiste simplesmente em aquecer o metal fundido acima da temperatura liquidus (cerca de 180 a 300°C acima) e mantê-lo por um determinado período de tempo nessa temperatura e então resfriá-lo rapidamente até a temperatura de vazamento (PENG CAO et al, 2007), conforme mostra a figura 7.

Nessa figura é representado o ciclo térmico utilizado nesse processo. Tsh representa a temperatura de superaquecimento. Nota-se que atingida essa temperatura é necessário a manutenção dela por um determinado tempo, só então é realizado o resfriamento. Em “1”, temos o rápido resfriamento até a temperatura de vazamento e logo em seguida o vazamento e solidificação do banho. Em “2” pode-se ver a manutenção por elevado período de tempo na temperatura de vazamento, o que diminui a efetividade do tratamento. Em “3” pode-se ver a redução lenta até a temperatura de vazamento, processo que não agrega bons resultados.

Porém, desde a sua proposição, em 1931, esse mecanismo ainda é um tanto obscuro e algumas teorias tentam explica-lo (POLMEAR, 1989; YANG et al, 2008; e PENG CAO, 2007) :

- A presença de alumínio na liga é essencial para ocorrer o processo de refino de grão pelo superaquecimento. A presença desse elemento é necessária uma vez que o carbono presente na liga, na forma de impurezas ou então proveniente do aço do cadinho utilizado para a fusão, acaba sendo inoculado pelo alumínio formando então partículas do tipo Al_4C_3 . Essas partículas difundem-se então no metal fundido e servem como pontos de nucleação heterogênea, ajudando a reduzir o tamanho de grão.
- O refino de grão pelo superaquecimento é fortemente reduzido pela presença de elementos como Fe e Mn. Normalmente ligas de Mg-Al contendo alta pureza são mais suscetíveis a esse tratamento do que ligas contendo Fe e Mn em teores normais.
- O grau de refinamento é inibido pela presença de elementos como Ti, Zr e Be, embora o Zr seja conhecido como um excelente nucleante para o magnésio.
- O sucesso desse tratamento passa pelo controle exato do tempo e da temperatura em que se deve manter o material. Pequenos períodos de tempo são necessários quando o superaquecimento é realizado em elevadas temperaturas (acima de 850°C). A temperatura de superaquecimento é fortemente influenciada pela composição química da liga e é proporcional ao conteúdo de alumínio.

- O resfriamento rápido da temperatura de superaquecimento até a temperatura de vazamento é importante fator a ser levado em consideração na hora de realizar o tratamento.

Nesse estudo, PENG CAO (2007) propôs que uma possível explicação para esse fenômeno que era a inoculação do carbono juntamente com o alumínio, formando as partículas Al_4C_3 que servem como agentes nucleantes. Já os elementos como Fe e Mn, em teores relativamente elevados, influem na efetividade dessas partículas como agentes nucleantes uma vez que esses elementos químicos acabam aderindo às partículas formadas (Al_4C_3) agindo como se fosse um envelope, dificultando o processo de nucleação heterogênea. Uma vez que a temperatura é elevada (a valores bem acima da temperatura de fusão) a solubilidade das partículas de ferro e manganês no banho aumenta e então esses elementos acabam dissolvendo-se no magnésio fundido “abrindo” o envelope e liberando os agentes nucleantes para agirem como centros de nucleação. Após a abertura do envelope a temperatura deve ser reduzida rapidamente para a temperatura de vazamento e o metal deve ser vazado, evitando que com a diminuição da temperatura e conseqüentemente da solubilidade esses elementos voltem a envelopar as partículas.

Porém esse método apresenta problemas em relação à oxidação do cadinho e a redução da vida útil do forno, além de demandar uma significativa quantidade de energia (POLMEAR, 1989).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização desse trabalho foi utilizada a metodologia descrita a seguir. Os materiais e os métodos utilizados em cada experimento são descritos ou citadas as fontes utilizadas para a sua elaboração.

4.1 Planejamento Experimental

São descritas abaixo as etapas utilizadas para a realização desse trabalho:

- Caracterização, obtenção e corte dos lingotes utilizados.
- Fusão e solidificação dos lingotes.
- Registro das curvas de resfriamento dos experimentos.
- Corte dos lingotes e extração de corpos de prova.
- Obtenção de macrografias.
- Obtenção de micrografias.
- Análise da microestrutura e medição de espaçamentos dendríticos (λ_2).
- Análise de estruturas precipitadas.
- Análise das curvas térmicas.
- Determinação das temperaturas liquidus (T_L) e solidus (T_S).
- Obtenção dos parâmetros térmicos como taxa de resfriamento, gradiente térmico e velocidade das isotermas.
- Determinação das correlações entre parâmetros térmicos e microestruturas.
- Realização de análises dos precipitados em MEV.
- Realização de ensaios de microdureza.

O fluxograma a seguir mostra os principais passos utilizados durante a elaboração desse trabalho e também a sequência de passos utilizados.

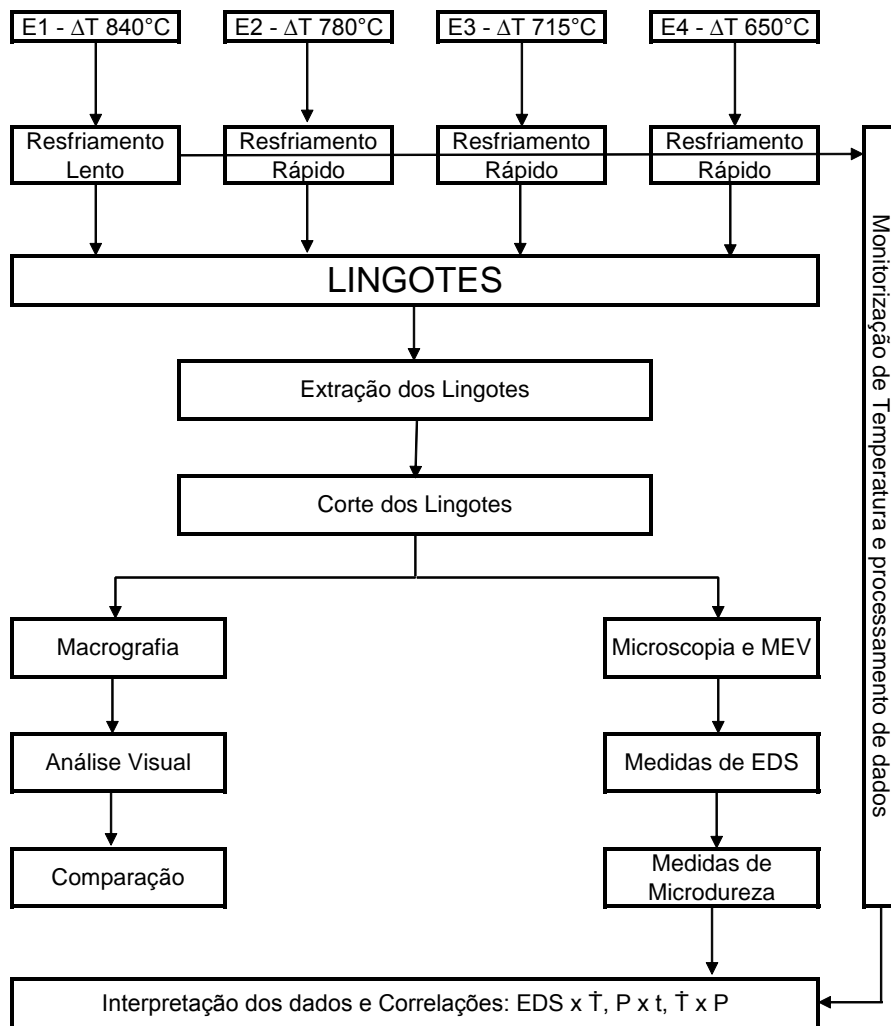


Figura 8 – Fluxograma do procedimento experimental.

4.2 Material utilizado

A carga utilizada para a realização das fusões foi retirada de lingotes comerciais de tarugos de magnésio. Foi utilizado um espectrômetro de emissão óptica para a análise das composições químicas dos lingotes produzidos por uma empresa brasileira especializada na produção de magnésio.

Tendo em mão esses lingotes a carga foi dimensionada de modo a preencher o mínimo de 105 mm de profundidade do cadinho/molde para estudos posteriores. Esses lingotes foram cortados em pedaços de aproximadamente 80 x 80 x 40 mm para serem colocados no forno. Para o corte foi utilizado uma serra manual e a carga aproximada utilizada em cada experimento foi de 2,5 kg por fusão.

4.3 Sistema de fusão/solidificação unidirecional

Para o processo de fusão e/ou solidificação do metal foi utilizado um sistema de solidificação unidirecional mostrado abaixo.

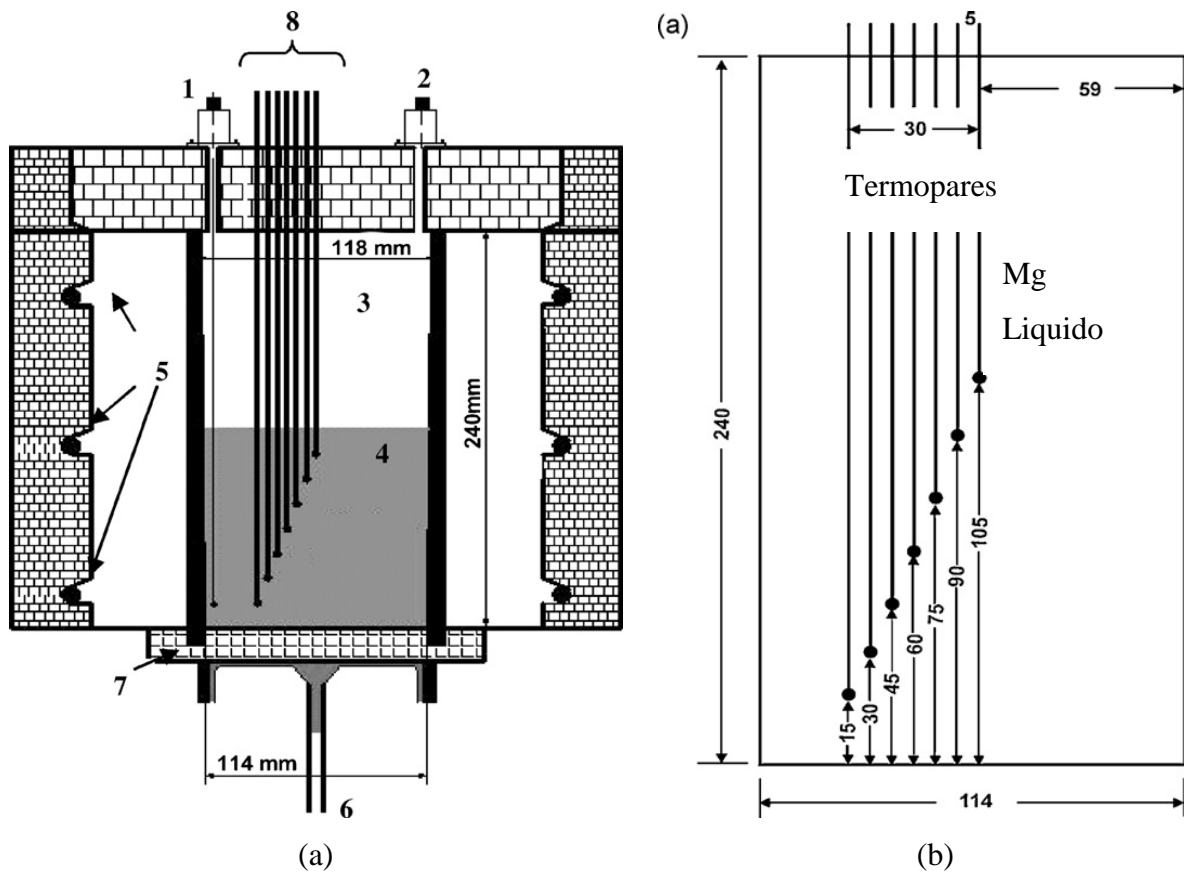


Figura 9 – (a) Sistema de solidificação unidirecional, mostrando as seguintes partes: 1) entrada de argônio; 2) saída de argônio; 3) atmosfera protetora; 4) metal líquido; 5) resistências; 6) entrada de água; 7) base refrigerada; 8) termopares;. (b) Posicionamento dos termopares nas respectivas regiões de interesse.

O sistema é composto por: um forno resistivo tipo poço com controle digital de temperatura; um cadinho (citado no item 4.4); um sistema de monitoramento de dados; um sistema de refrigeração.

4.4 Cadinho Existente

Esse sistema de fusão/solidificação já existia no laboratório (LAFUN/UFRGS) e foi utilizado em trabalhos anteriores (FERRI et al, 2010). Para a fusão do magnésio foi utilizado um cadinho confeccionado em aço inox AISI 410. Esse material foi escolhido para minimizar os efeitos da corrosão, uma vez que o magnésio é altamente reativo e ocorre a oxidação do ferro presente no aço carbono comum, diminuindo a vida útil do cadinho, pois ocorre a sua degradação devido à corrosão e também diminuindo as propriedades de resistência à corrosão da liga a ser produzida, uma vez que esse elemento, em valores acima de 0,005%, é altamente deletério as propriedades de resistência à corrosão do magnésio (KAINER, 2003).

O corpo do cadinho tem as dimensões de 250 mm de altura, 114 mm de diâmetro na base e 118 mm de diâmetro no topo (com uma conicidade de aproximadamente 1°) e uma espessura de 9 mm. Foi confeccionada uma base de 15 mm de espessura com um pequeno rebaixo para o encaixe do corpo na base, conforme a figura 9.

Porém a utilização desse sistema acarretava no agarre e o possível caldeamento do corpo do cadinho na base, pela fusão e posterior solidificação de magnésio no sulco existente na base, dificultando a extração do lingote e também a limpeza e a reinicialização do sistema para outras fusões.

4.4.1 Modificações Propostas

Então, foi proposta a modificação do projeto. Uma barra roscada foi soldada na aba superior e fez-se furos na base para a passagem das barras. Foram colocadas porcas de extração entre a aba superior e a base para facilitar a extração da base e após isso a extração do lingote. Além dessas porcas também foram utilizadas porcas embaixo da base para fazer o fechamento, melhorando a vedação e a segurança operacional do sistema.

A base do cadinho além da função de fechamento também tem a função de receber o jato de água em temperatura ambiente para propiciar o resfriamento unidirecional, motivo pelo qual deve ser bem vedado.

No trabalho anterior (FERRI et al, 2010) a base do cadinho ficava para fora do corpo do forno (para receber o resfriamento através do jato de água) e o gradiente térmico formado pela perda de calor pela base para o ambiente era consideravelmente alto (em torno de 70°C de diferença entre o centro do lingote e o termopar mais próximo a base), acarretando uma diferente situação inicial do banho. Para resolver esse problema foi proposta a colocação de

uma tampa forrada com lã de rocha para melhorar o isolamento térmico. Apenas instantes antes da ligar o jato de água o isolamento era retirado da base, possibilitando o resfriamento e diminuindo o gradiente de temperatura.

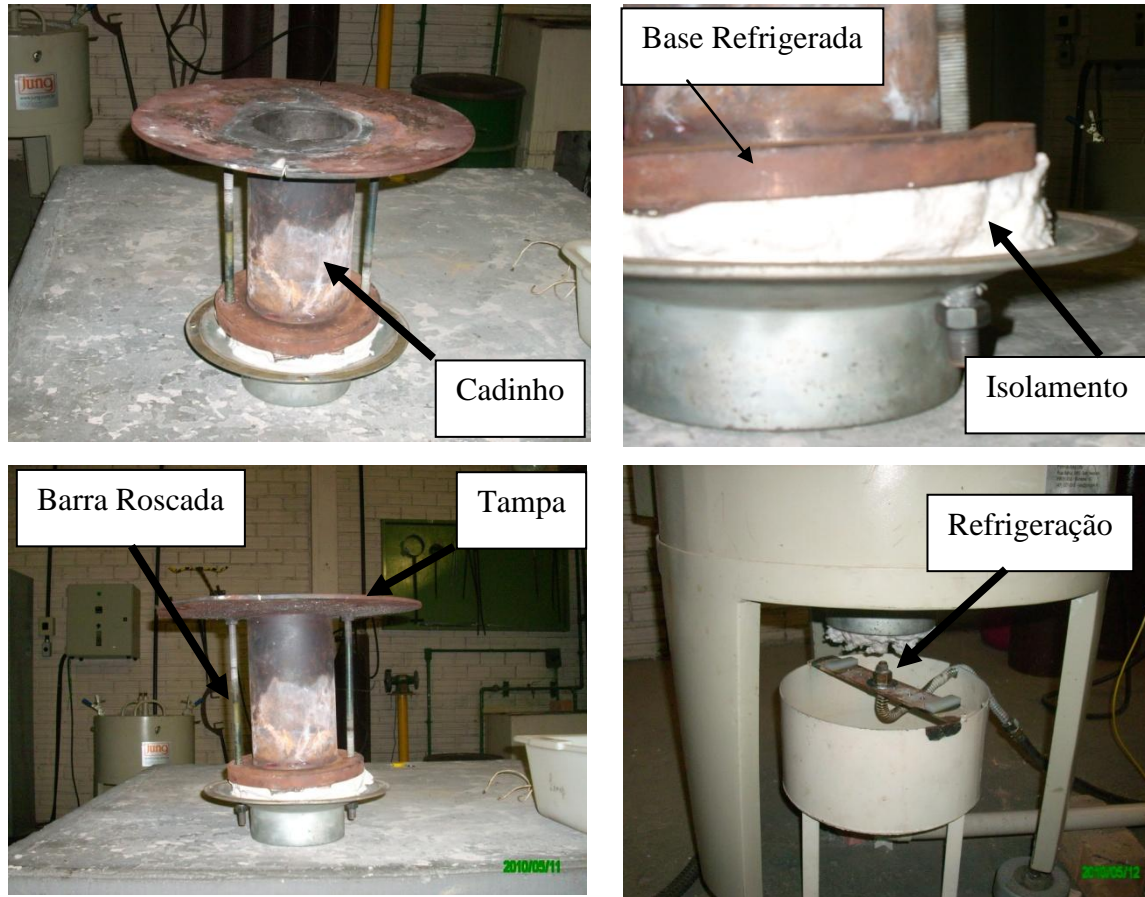


Figura 10 - Partes que compõem o cadinho.

4.5 Sistema de monitoramento de temperatura

Foram utilizados para todos os experimentos termopares tipo K com isolamento mineral, com bainha em aço inox 446 com 500 mm de comprimento e diâmetro de 1,5 mm, pote e rabicho de 3 m com cabo de compensação (FIGUEIREDO, 2008).

Para o monitoramento de temperatura foi utilizado um sistema de posicionamento dos termopares composto de duas chapas de aço com sulcos (chamado de pente) para o posicionamento dos termopares e também do agitador mecânico (ver figura 11). Primeiramente, os termopares são colocados em sua posição com o cadinho vazio e marcados. Após, o metal é colocado na forma de pequenas barras e os termopares são colocados no pente e então fixados na tampa do forno. Após um pré aquecimento do forno a tampa com os

termopares é colocada fazendo o fechamento dele. Os termopares encontram-se posicionados acima do nível do metal, mas já marcados com o posicionamento correto. Outro termopar é colocado no fundo do cadinho por outro orifício para realizar a leitura de temperatura. Quando o sistema atinge a temperatura de fusão (650°C) esses termopares são baixados até a marca, ficando assim posicionados de acordo com o planejado.

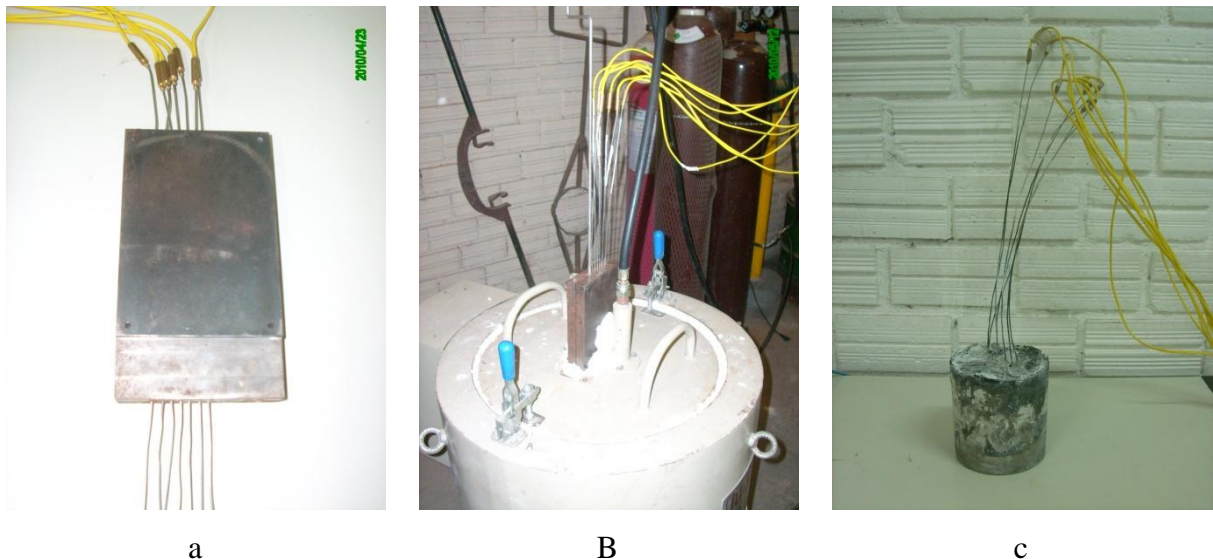


Figura 11 - (a) Sistema de posicionamento dos termopares com o pente; (b) montagem do sistema junto ao forno; (c) lingote solidificado com os termopares dentro.

4.6 Procedimento para fusão

Após colocada no forno, a carga foi aquecida por 30 minutos a temperatura de 200°C para a eliminação da umidade residual contida nos pedaços de magnésio e no forno. Após isso, foi fechado o forno e a temperatura foi aumentada gradativamente até 450°C , momento em que o fluxo de gás argônio foi ligado para criar uma atmosfera protetora e assim evitar a oxidação da liga. Em geral, o tempo utilizado foi de aproximadamente 30 minutos para desumidificação, 1 hora para atingir a temperatura liquidus, e cerca de 30 minutos para atingir a temperatura desejada para o vazamento.

Inicialmente, a temperatura foi monitorada com um termopar de imersão que foi colocado no meio dos pedaços de magnésio. Então, a temperatura foi aumentada gradativamente até 650°C momento em que os termopares posicionados no pente (ver

Figura 11) foram inseridos no banho para a monitoração dos eventos térmicos, sendo então retirado o termopar de imersão.

A partir daí, foi aumentada a temperatura até o ponto desejado e então o forno foi desligado, dando início ao resfriamento (rápido – com água, ou lento – com convecção natural) e ao monitoramento pelos sensores.

4.7 Atmosfera de proteção

Devido a grande reatividade do magnésio quando em contato com ar foi necessário tomar alguns cuidados para a execução dos experimentos de fundição da liga. Foi utilizado o gás argônio com pureza de 99,5% (pureza comercial), para criar uma atmosfera protetora em cima do banho.

A literatura (POLMEAR, 1989, ROKHLIN, 2003, YANG et al, 2008) recomenda a utilização de hexafluoreto de enxofre, gás carbônico, argônio ou a mistura desses gases. Um exemplo seria a mistura de argônio com 5% de hexafluoreto de enxofre. Porém, o hexafluoreto é um gás que agride a camada de ozônio e causa efeito estufa, motivo pelo qual, vem caindo em desuso (STRATTON e CHANG, 2000).

Por isso, optou-se pela utilização apenas do gás argônio durante a realização dos ensaios. Foi utilizado uma vazão inicial de 10 L/s no início da fusão e após o metal já estar fundido, a vazão é reduzida para 5 L/s e é mantido assim até o final do experimento.

4.8 Sistema de resfriamento

Para o resfriamento do lingote após a fusão foi utilizado um sistema de resfriamento a água que é o grande responsável pela solidificação unidirecional. O sistema é composto de uma série de mangueiras e conexões que permitem a água banhar o cadinho pela base e realizar o resfriamento.

O fundo do cadinho é protegido por uma manta isolante térmica para evitar a perda excessiva de calor, e é retirada momentos antes de ser ligado o resfriamento. Um pedestal posiciona o jato de forma que ele atinja perpendicularmente a base do cadinho proporcionando um melhor resfriamento.

4.9 Agitação mecânica

Logo após o metal atingir a temperatura de fusão (próximo a 650°C) foi necessário agitar o banho para conseguir uma homogeneização. Utilizou-se então um agitador mecânico, que é composto por uma haste de aço inox com uma espécie de pá na extremidade, que foi posicionado juntamente com os termopares no pente acima do banho. Após a fusão do metal o agitador é introduzido no banho e a agitação foi realizada manualmente. (FIGUEIREDO, 2008)



Figura 12 - Agitador mecânico

4.10 Corte e seleção das amostras

Os lingotes brutos de fusão foram seccionados conforme o esquema ilustrativo representado pela figura 13. O lingote foi cortado longitudinalmente duas vezes, sendo uma para extração de uma “bolacha” para a visualização macroestrutural e acompanhamento da morfologia apresentada e outra para realização de ensaios mecânicos e micrográficos.

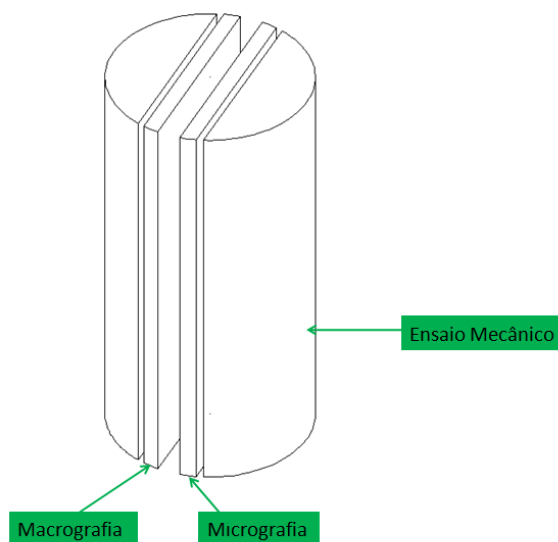


Figura 13 - Esquema ilustrativo do corte.

Essa outra “bolacha” foi posteriormente cortada em filetes de 15 mm, partindo da base, coincidindo com a posição dos termopares. Metade desses filetes foram utilizados para os ensaios metalográficos e a outra parte foi utilizada para os ensaios de dureza.

O restante do lingote (regiões da periferia) foi utilizado para a confecção de corpos de prova de tração e outros ensaios mecânicos, não abordados nesse trabalho.

4.11 Microdureza

O ensaio de microdureza foi realizado com o auxílio de um microdurômetro universal, conforme figura 14, pelo método Vickers (HV) com sistema de visualização óptico e aumento de 400x. Foram utilizados para todos os ensaios cargas de 25 gf, e o tempo de 10s.



Figura 14 - Microdurômetro universal utilizado.

Foram realizadas seis identificações em cada fase analisada para posteriormente ser realizada a média e desvio padrão a fim de expressar os resultados.

4.12 Metalografia

Após o corte das amostras os pedaços foram embutidos utilizando-se uma resina de cura frio, pois o embutimento a quente poderia causar alterações microestruturais nas peças alterando os resultados. Após o embutimento, as peças foram identificadas utilizando-se uma caneta vibratória. As amostras foram lixadas na sequência de lixas granulometria #100, #200, #300, #400, #600 e #1000.

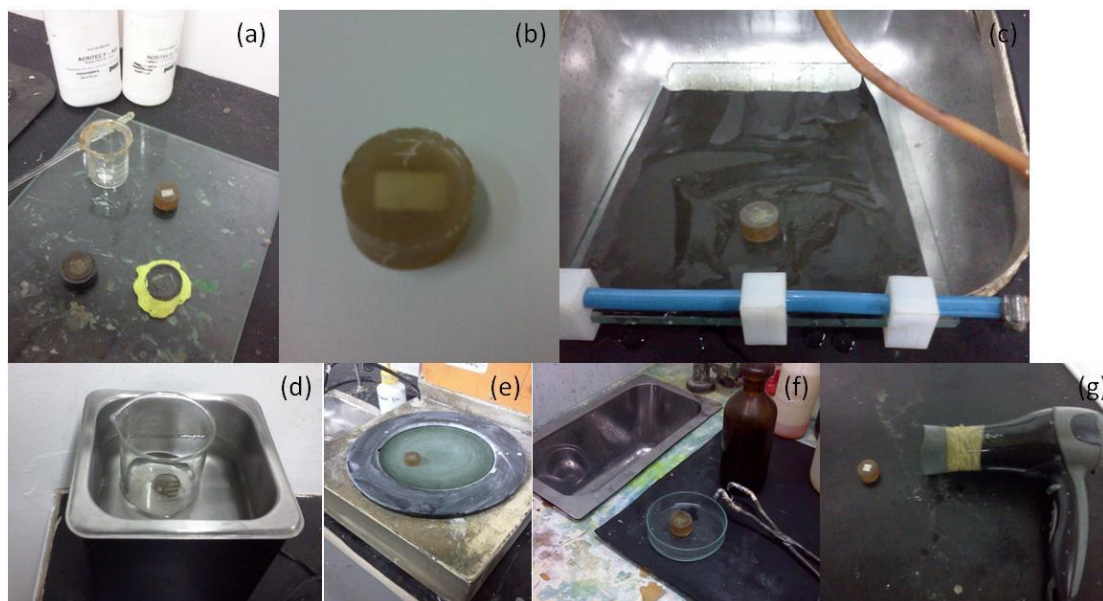


Figura 15 - Embutimento (a e b), lixas (c), ultra son (d), politriz (e) e ataque químico (f) e secagem (g).

Após a sequência de lixas as amostras foram limpas em um sistema de ultrassom e polidas em um pano de polimento utilizado-se como abrasivo alumina 1 μm . Após o polimento as amostras foram atacadas com nital 3% e depois da limpeza com água, utilizou-se um secador para retirar a umidade.

4.13 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foram retiradas amostras para a realização de análises em microscopia eletrônica para a identificação dos compostos formados. Os corpos de prova foram preparados de acordo com os procedimentos descritos no item 4.12. Foram visualizados sem ataque químico.

4.14 Processamento de dados

Os dados captados durante o processo de fusão/solidificação foram tratados utilizando-se um software de tratamento de dados. Nesse software foram feitos os gráficos e tratamentos estatísticos, além dos cálculos de derivadas e análise dos dados, como mostra a figura 16.

x = ?, y = ?

	A(X)	B(Y)	C1(Y)	C2(Y)	C3(Y)	C4(Y)	C5(Y)	C6(Y)	C7(Y)
1	0	1259,5589	100,26983	98,37594	82,84507	84,34167	100,43491	1259,4715	101,85432
2	0,1	1259,5589	100,30674	98,48662	82,8084	84,34167	100,47182	1259,4715	101,85432
3	0,2	1259,5589	100,38056	98,48662	82,88174	84,37837	100,43491	1259,4715	101,92818
4	0,3	1259,5589	100,34365	98,5604	82,84507	84,37837	100,50873	1259,4715	101,89125
5	0,4	1259,5589	100,34365	98,52351	82,91841	84,34167	100,43491	1259,4715	101,96512
6	0,5	1259,5589	100,38056	98,52351	82,84507	84,34167	100,47182	1259,4715	101,96512
7	0,6	1259,5589	100,41747	98,5604	82,8084	84,37837	100,47182	1259,4715	101,92818
8	0,7	1259,5589	100,34365	98,59729	82,95508	84,34167	100,58255	1259,4715	101,85432
9	0,8	1259,5589	100,41747	98,59729	82,91841	84,30496	100,47182	1259,4715	101,92818
10	0,9	1259,5589	100,41747	98,5604	82,91841	84,34167	100,43491	1259,4715	101,89125
11	1	1259,5589	100,41747	98,70798	82,88174	84,34167	100,43491	1259,4715	101,89125
12	1,1	1259,5589	100,41747	98,70798	82,88174	84,34167	100,43491	1259,4715	101,89125
13	1,2	1259,5589	100,45438	98,70798	82,91841	84,37837	100,43491	1259,4715	101,92818
14	1,3	1259,5589	100,45438	98,67108	82,91841	84,34167	100,50873	1259,4715	101,92818
15	1,4	1259,5589	100,49129	98,70798	82,88174	84,34167	100,47182	1259,4715	101,89125
16	1,5	1259,5589	100,45438	98,74487	82,95508	84,34167	100,50873	1259,4715	101,92818
17	1,6	1259,5589	100,5282	98,78177	82,91841	84,37837	100,47182	1259,4715	101,89125
18	1,7	1259,5589	100,56512	98,81867	82,95508	84,30496	100,54564	1259,4715	101,92818
19	1,8	1259,5589	100,56512	98,78177	82,84507	84,34167	100,54564	1259,4715	101,92818
20	1,9	1259,5589	100,5282	98,81867	82,99175	84,30496	100,50873	1259,4715	101,96512
21	2	1259,5589	100,56512	98,85557	82,95508	84,30496	100,43491	1259,4715	101,92818
22	2,1	1259,5589	100,56512	98,85557	82,91841	84,34167	100,54564	1259,4715	101,92818
23	2,2	1259,5589	100,60203	98,81867	82,91841	84,30496	100,43491	1259,4715	101,85432
24	2,3	1259,5589	100,63894	98,85557	82,91841	84,34167	100,50873	1259,4715	101,96512
25	2,4	1259,5589	100,63894	98,92936	82,95508	84,34167	100,47182	1259,4715	101,92818
26	2,5	1259,5589	100,63894	98,85557	82,99175	84,34167	100,47182	1259,4715	101,92818
27	2,6	1259,5589	100,67586	98,89247	82,99175	84,26827	100,43491	1259,4715	101,89125
28	2,7	1259,5589	100,67586	98,92936	82,91841	84,34167	100,50873	1259,4715	101,89125
29	2,8	1259,5589	100,7866	98,92936	82,99175	84,26827	100,50873	1259,4715	102,00205
30	2,9	1259,5589	100,74969	98,92936	82,91841	84,37837	100,43491	1259,4715	101,89125

Figura 16 - Tratamento de dados.

4.15 Medição do EDS

Para a determinação do espaçamento dendrítico secundário (EDS) mede-se a extensão existente entre o centro de uma determinada ramificação dendrítica qualquer até o centro de um outra ramificação, como mostra a figura 17. Para esse procedimento a amostra foi previamente preparada utilizando-se os procedimentos metalográficos descritos no item 4.12. Para a medição utilizou-se um microscópio óptico. A equação abaixo mostra a fórmula utilizada para a medição.

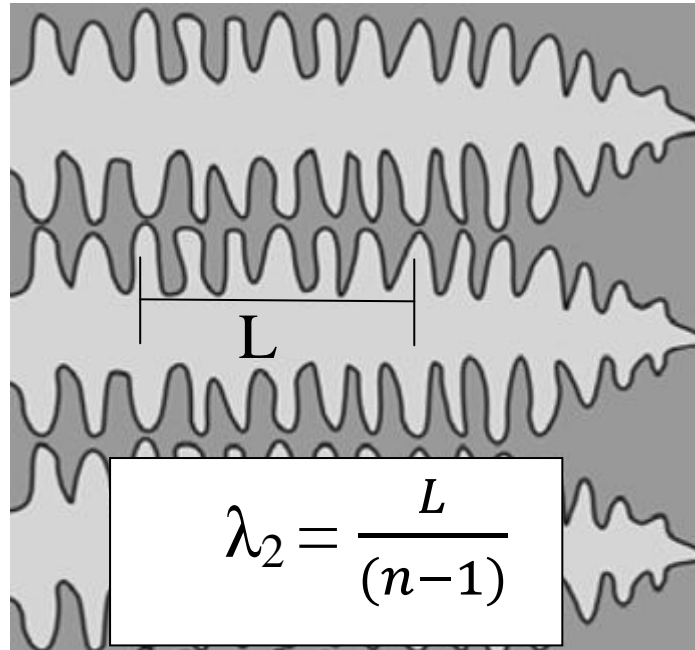


Figura 17 - Determinação do espaçamento dendrítico (adaptado de SPINELLI et al, 2012).

Na equação acima, λ_2 significa o espaçamento dendrítico secundário (EDS), L é o comprimento entre dois braços quaisquer e n é o número de braços entre os braços medidos.

Para aumentar a confiabilidade, foram realizadas pelo menos 20 medidas em cada região para a determinação do espaçamento.

4.16 Determinação dos parâmetros térmicos (T, G_L , V_L , \dot{T}_L)

Para a determinação dos parâmetros térmicos, primeiramente, foi construído um gráfico da temperatura registrada por cada termopar (T) versus tempo (t). Após, foi calculada a derivada de primeira ordem para cada termopar em cada uma das regiões. Com os picos registrados no gráfico da derivada, foi possível determinar na curva os pontos de inflexão e assim determinar as temperaturas (T) e tempos (t) em que ocorreram.

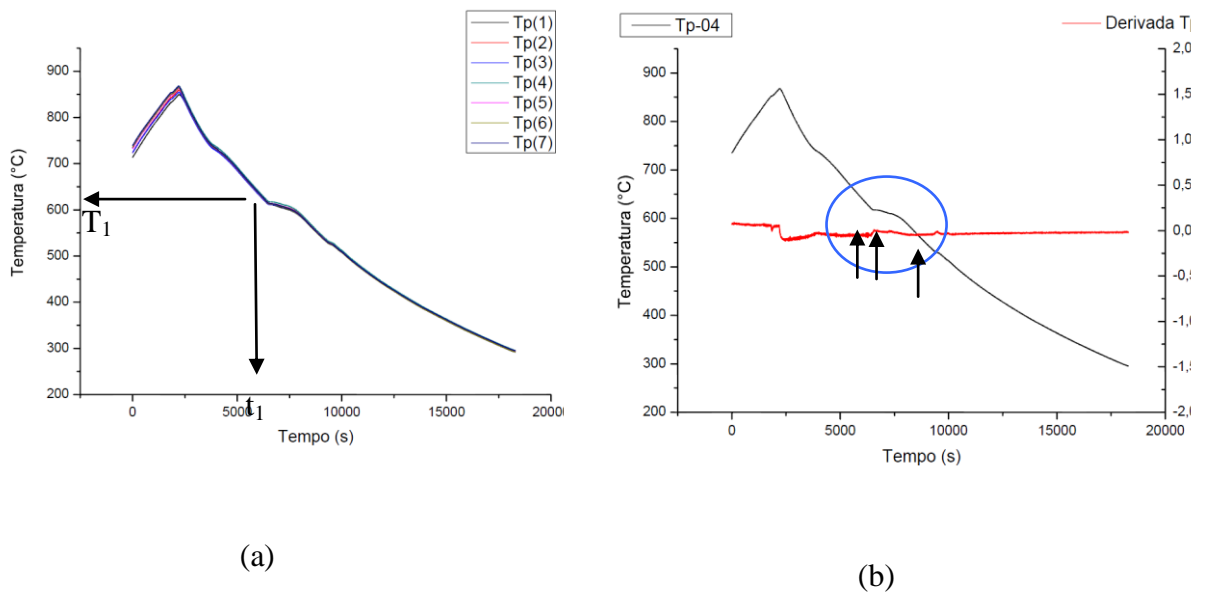


Figura 18 - Gráfico Temperatura x tempo (a) e os valores da derivada de primeira ordem em cada ponto mostrando os picos (b).

4.16.1 Procedimento para a determinação da Taxa de Resfriamento (\dot{T})

Para determinação da taxa de resfriamento, foram utilizados os resultados dos pares ordenados, Temperatura de transformação e tempo (T, t), obtidos a partir do procedimento experimental. Uma vez conhecida a temperatura em que ocorre cada transformação e o seu respectivo tempo, pode-se então calcular a taxa de resfriamento na região onde ocorreu a transformação de estado (pico da derivada), através do resultado da leitura direta do quociente das temperaturas, imediatamente antes e depois da T_L e dos tempos correspondentes, isto é $\dot{T} = \Delta T / \Delta t$. Foi utilizado um ΔT de 5°C antes e depois da temperatura de transformação.

4.16.2 Procedimento para a determinação da Velocidade da Isoterma Liquidus (V)

Uma vez conhecida a temperatura de transformação (obtida no experimento com resfriamento lento), foi traçado uma reta paralela a linha do tempo no gráfico Temperatura x tempo, considerando essa temperatura como constante. No instante em que essa linha constante tocou as curvas obtidas experimentalmente por cada termopar, foi considerado o

início da solidificação em cada posição e registrado o tempo em que ocorreu, como mostra a figura 19.

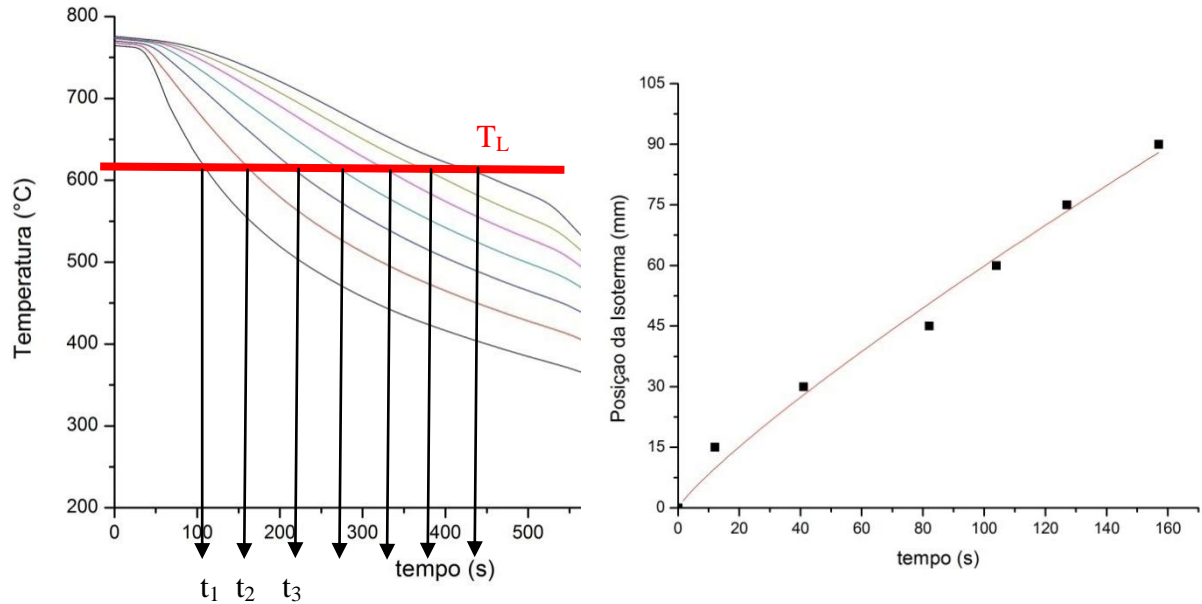


Figura 19 – Ilustração de como foi obtida a velocidade da isoterma.

Após, é então gerado um gráfico posição versus tempo ($P \times t$) correlacionando esses dois parâmetros. Com os pontos lançados no gráfico, pode-se fazer uma regressão linear (*fitting*) e então é gerada uma função do tipo $P = f(t)$. Como a derivada da posição em relação ao tempo é a velocidade, esse parâmetro é calculado através da derivada dessa função, ou seja, $V = P' = f'(t)$.

4.16.3 Procedimento para a determinação do Gradiente Térmico (G)

Para a determinação desse parâmetro, foi considerada a diferença de temperatura entre a região onde está ocorrendo a transformação (região onde se encontra a isoterma) e a região posterior monitorada por termopar, ou seja a frente da isoterma.

4.16.4 Procedimento para determinação das temperaturas de transformação

Para determinar as temperaturas onde ocorreram possíveis transformações de fases, foi gerado o gráfico da curva de resfriamento e da derivada de cada termopar e então determinado o pico na derivada e após a anotação da temperatura em que isso ocorreu, como mostra a figura 20.

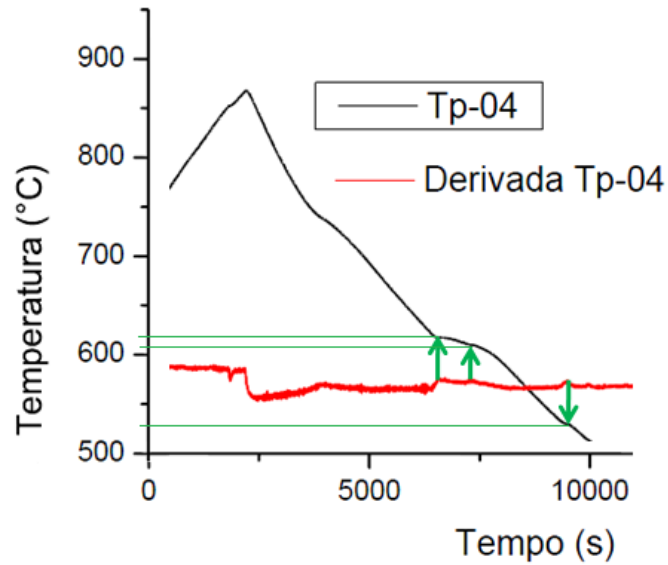


Figura 20 - Detalhe mostrando a determinação dos pontos de transformação e sua representação esquemática.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Composição Química

O resultado obtido no espectrômetro das análises da composição química do lingote utilizado para todas as fusões é mostrado na tabela 7.

Tabela 7 - Composição química das amostras (% em peso)

Al	Zn	Mn	Si	Fe	Cu	Ni	Ca	Ag
5,9000	0,0320	0,3030	0,0270	0,0058	0,0024	0,0012	0,9880	0,0008
Ce	La	Nd	Pr	Th	Zr	Pb	Sn	Mg
0,1140	2,7700	0,1000	0,0670	0,0300	0,0010	0,0050	0,0092	90,6000

O resultado da análise química mostra uma combinação de elementos podendo-se citar os principais como: Alumínio, Lantânio, Cálcio. Além desses existem traços de Manganês Zinco além de traços de uma mistura de elementos terras raras (*mish metals*) contendo Tório, Lantânio, Cério, Neodímeo e Praseodímeo em níveis razoáveis. O nível de elementos prejudiciais as propriedades de resistência a corrosão (Níquel, Ferro e Cobre) estão dentro do considerado ideal (ASM, 1990 c; WU e ZHANG, 2011).

A baixa concentração de elementos deletérios das propriedades de resistência a corrosão aliados a existência de elementos como o Manganês e o Cálcio devem garantir uma considerável resistência à corrosão (YANG et al, 2008).

Todos os lingotes utilizados nesse trabalho, para todas as corridas, vieram do mesmo lote. A tabela 7 apresenta a composição média dos lingotes, que não apresentaram grande dispersão entre si.

5.2 Ensaio I - Resfriamento Lento

5.2.1 Análise dos Diagramas de Fase

Por tratar-se de uma liga experimental, não foi encontrado na literatura dados referentes às temperaturas de transformação. Então, partiu-se para uma análise dos diagramas de fase.

Os dois elementos mais expressivos em termos percentuais são o magnésio e o alumínio. Portanto, partiu-se do diagrama de fases binário desses elementos, mostrado na figura 21.

Para a quantidade de alumínio indicada na análise (5,9% Al) a temperatura liquidus indicada pelo diagrama é em torno de 620°C. Vale ressaltar que essa temperatura é válida apenas para a condição de equilíbrio e apenas para a liga binária Mg-Al. O resfriamento extremamente lento tenta reproduzir essa condição e não são levados em conta fatores como segregação, redistribuição de soluto, etc. A inserção de outros elementos como La, Ca e outras impurezas presentes na liga vão aumentar ou diminuir essa temperatura.

Entretanto, essa temperatura é bastante válida como balizador para a determinação da real temperatura de transformação.

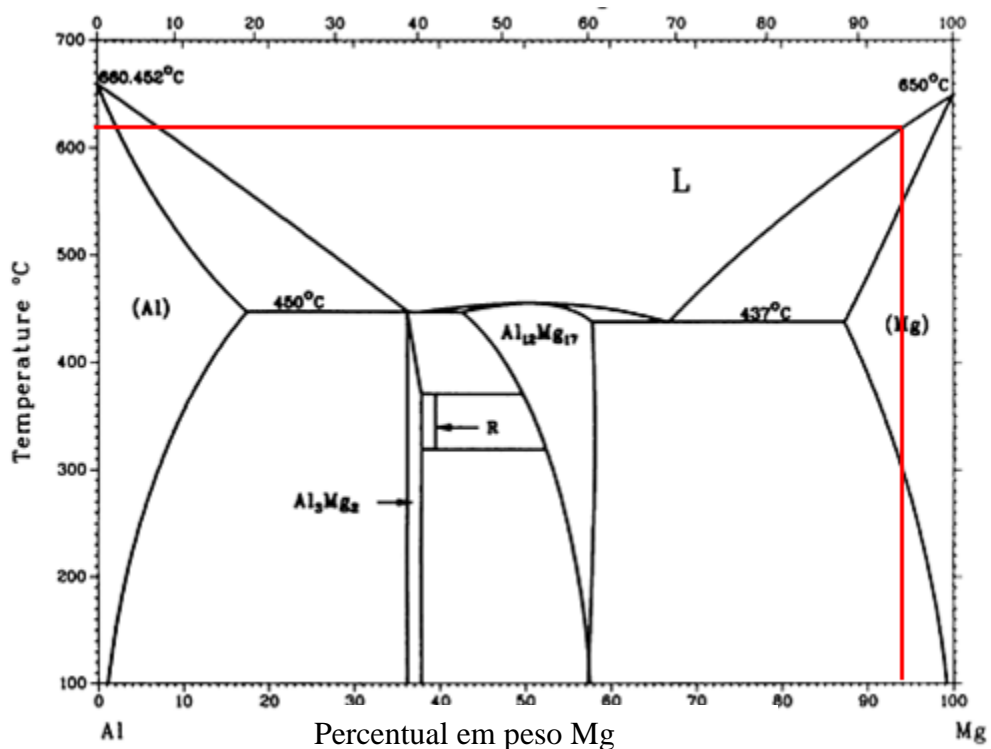


Figura 21 – Diagrama de fase Mg-Al (adaptado de ASM, 1990c).

Pode-se notar também, analisando o diagrama, que a temperatura solidus para a liga em questão gira em torno de 540°C

5.2.2 Análise Térmica

A figura 22 mostra a curva de Temperatura x tempo gerada durante o experimento I (resfriamento lento).

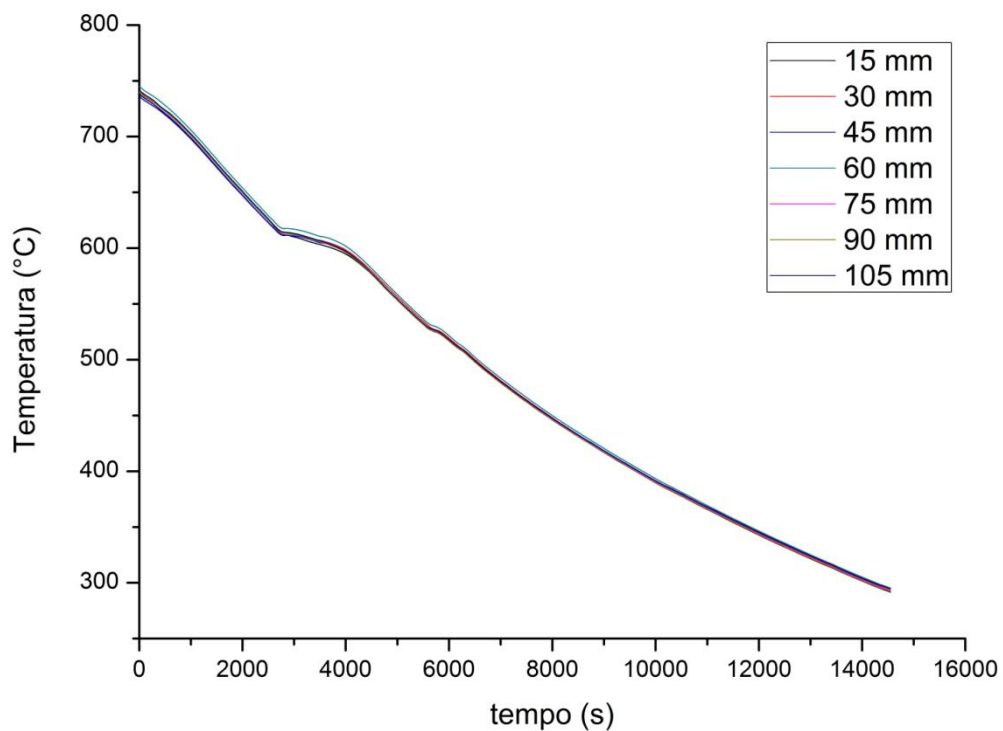


Figura 22 - Resultado do experimento com resfriamento lento.

A figura 22 mostra a curva de resfriamento obtida durante o experimento I com o resfriamento lento (convecção natural).

Devido ao resfriamento lento (dentro do forno), a primeira constatação que se pode verificar é o longo tempo de resfriamento (em torno de 5 horas). Outra constatação foi a taxa de extração de calor muito próxima em todas as regiões (curvas dos termopares muito próximas). Isso mostra uma boa homogeneidade na extração de calor ao longo do lingote.

Analisando a curva, nota-se, claramente, a mudança de inclinação da curva nas regiões próximas as seguintes temperaturas: 620°C e 520°C.

Trabalhando com uma ampliação maior nas regiões de interesse pode-se notar claramente a região de início da transformação. Para determinar a temperatura liquidus (T_L) foi utilizado o método citado no item 4.16.

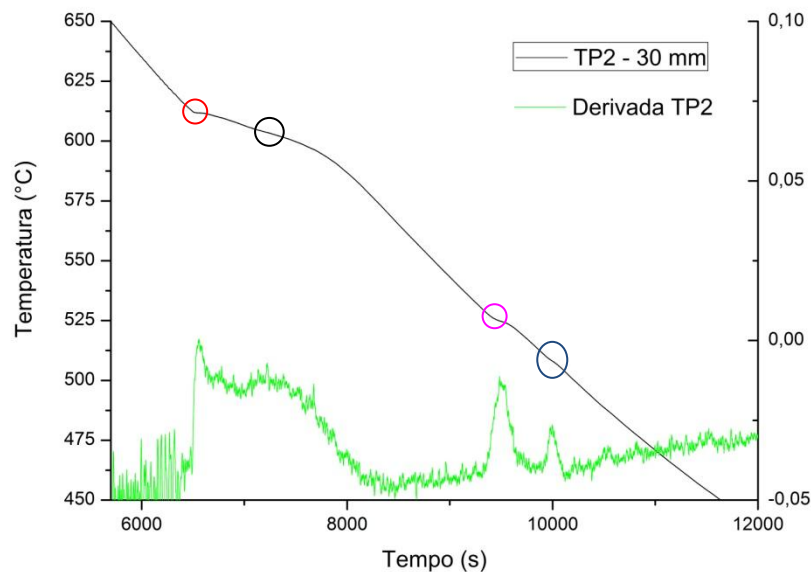


Figura 23 - Curva de resfriamento obtida no experimento I com a derivada.

Ao analisar o gráfico acima fica clara a existência de dois pontos de mudança de inclinação na curva. O primeiro é encontrado na região próxima de 615°C. Analisando a derivada da curva, nota-se um pico bastante grande, mostrando ser realmente uma liberação de calor latente e, conseqüentemente, associado à formação de alguma microestrutura. O segundo pico é bastante visível e ocorre próximo à região de 525°C. Também é acompanhado pela oscilação na curva da derivada. Porém, ao analisar com cuidado a curva de resfriamento, pode-se notar duas pequenas formações, uma ocorrendo próximo a 600°C, mostrando um pequeno pico (bastante suave) tanto na curva original como na derivada. O outro pico é bem visível na derivada, porém de difícil percepção na curva e ocorre por volta de 515°C. A curva acima é o resultado obtido pelo termopar localizado a 30 mm da base. Os outros termopares também captaram mudanças na inclinação da curva de resfriamento, sendo essas mudanças registradas na tabela 8.

Tabela 8 - Temperaturas de transformação registradas pelos termopares no experimento I (°C).

	TP1	TP2	TP3	TP4	TP5	TP6	TP7	Média	Desvio
P1	613,3	614,5	613,0	618,1	614,8	613,2	614,9	614,5	1,8
P2	602,0	605,0	604,0	609,0	606,0	608,0	606,0	605,7	2,4
P3	524,0	527,0	525,0	531,0	524,0	524,0	530,0	526,4	3,0
P4	512,0	512,0	514,0	514,0	512,0	510,0	513,0	512,4	1,4

A Tabela 8 mostra na linha de cima os termopares, sendo o TP1 o mais próximo à base (15 mm), o TP2 o segundo mais distante (30 mm) e assim sucessivamente. A coluna da esquerda mostra a seqüência de transformações ocorridas durante a solidificação. Já nas colunas da direita está a média entre os termopares e o desvio padrão apresentada por eles.

Todos os termopares mostraram um pico ocorrendo próximo a região de 614°C, indicado na linha 1 da tabela. Combinando esse pico com a análise do diagrama de fases analisado anteriormente, que indica uma T_L por volta de 620°C, pode-se constatar nessa temperatura o início da formação da matriz, composta, basicamente, por magnésio com átomos dos outros elementos dissolvidos em solução sólida. Diversos autores (AYMAN et al, 2011; FERRI et al, 2010; SUZUKI et al., 2005; ANYANWU, 2004) também apontam essa como sendo a temperatura de formação da matriz α -Mg.

A intensidade da mudança da inclinação da curva de resfriamento indica a liberação de grande quantidade de calor latente, típico do movimento de ordenação dos átomos formando a matriz. A liberação de calor é tão intensa que por alguns instantes a curva de resfriamento tem uma inclinação quase nula criando o chamado patamar (GARCIA, 2005).

Seguindo a curva, pode-se notar outra descontinuidade próximo a temperatura de 605°C, indicando, novamente, uma liberação de calor, sendo, provavelmente, a formação das agulhas formadas por alumínio-lantânio ($Al_{11}La_3$). AYMAN et al (2011) estudou um sistema com composição química semelhante e obteve um resultado para a precipitação das agulhas de 599°C.

Os termopares mais distantes da base (TP6 e TP7), porém, não apresentaram esse pico nessa faixa de temperatura, Isso se deve, provavelmente, ao fluxo de argônio utilizado para criar uma atmosfera protetora e que pode criar uma fonte de extração de calor, aumentando a taxa de extração dificultando a visualização desse fenômeno.

Logo após esses patamares, a curva de resfriamento apresenta uma taxa constante de extração de calor até a temperatura de cerca de 535°C, quando o termopar registra uma oscilação na curva, claramente indicado na derivada e também na curva original. Essa mudança na inclinação da curva deve-se ao início do processo de liberação de calor latente

estando relacionada com a solidificação do restante de líquido presente no sistema, sendo composto, provavelmente, pelo eutético alumínio-cálcio. O último pico na temperatura de 510°C mostra o fim do processo de solidificação estando o sistema completamente solidificado (AYMAN, 2011; SUZUKI et al., 2005).

SUZUKI (2005) estudou um sistema Mg-Al-Ca variando a composição desses elementos e constatou a formação do eutético nesse sistema na temperatura de 514°C. A identificação das fases formadas será abordado mais a frente.

Os parâmetros térmicos do experimento I foram então calculados. A tabela 9 mostra os resultados.

Tabela 9 – Parâmetros térmicos do experimento I.

Posição (mm)	\dot{T}_L (K/s)	\dot{T}_s (K/s)	GL(K/mm)
15	0,048	0,045	0,060
30	0,047	0,045	0,130
45	0,047	0,043	0,130
60	0,049	0,043	0,330
75	0,047	0,042	0,130
90	0,049	0,043	0,060
105	0,049	0,042	0,060

Pode-se notar nessa tabela que a taxa de resfriamento da isoterma é praticamente constante e muito próxima tanto na liquidus como na solidus. O gradiente de temperatura também foi bastante reduzido, sendo maior nas regiões centrais. Isso se deve a extração de calor gerada na parte de baixo do forno e no fluxo de argônio inserido na parte superior para criar a atmosfera controlada. Mesmo sendo essas duas fontes de extração de calor, bastante suaves, criaram uma condição de resfriamento e acabaram forçando a solidificação nas regiões de 15 mm e de 105 mm distantes da base, que foram as primeiras a solidificar. As regiões próximas ao centro do lingote (45, 60 e 75 mm) estando mais distantes dessas fontes de extração de calor, solidificaram por último, gerando assim um gradiente térmico maior.

Nesse trabalho a velocidade foi convencionalizada como o afastamento da frente de solidificação à base do lingote, sendo, portanto, esse ponto considerado como referencial. Entretanto, analisando o experimento I, nota-se que a solidificação ocorreu em duas frentes que partiram da parte superior do lingote e da parte inferior do lingote. Isso impede que seja criada uma única expressão do tipo $P = f(t)$, pois a frente de solidificação estava, ao mesmo tempo, afastando-se e aproximando-se da base do lingote, motivo pelo qual não foi calculada.

Também foi medido os espaçamentos dendríticos apresentados nas amostras com o resfriamento lento. Os resultados são apresentados na tabela 10.

Tabela 10 – Medida de Espaçamento Dendrítico Secundário (EDS) do experimento I.

Posição (mm)	15	30	45	60	75
Média (μm)	96,3	93,8	94,3	95,0	97,2
Desvio	19,1	8,8	21,1	17,7	28,7

Pode-se notar que os espaçamentos ao longo do lingote tiveram um tamanho parecido, o que está de acordo com a taxa de resfriamento que foi bastante homogêneo. Outro fato importante é que as estruturas ao medidas apresentaram uma dispersão bastante acentuada, fato esse que pode ser explicado pela formação aleatória das estruturas durante o resfriamento lento.

5.2.3 Análise Macroestrutural



Figura 24 - Macroestrutura obtida no experimento I.

A macrografia do experimento utilizando resfriamento lento é mostrada na figura 24.

Analisando a macroestrutura obtida, pode-se notar a predominância de grãos equiaxiais na amostra. Isso se deve a taxa de extração de calor que foi bem baixa.

Nota-se ainda a formação de grãos menores na parte de baixo e grãos maiores na parte superior do lingote, Isso se deve a convecção apresentada pelo fluxo de argônio utilizado para criar uma atmosfera protetora para o banho e que deve ter acarretado em uma leve, mas ainda assim, importante fonte de extração de calor.

A quantidade de defeitos foi bastante elevada nesse lingote resfriado lentamente, sendo mais acentuada na região central. Isso se deve, principalmente, a essa região ser, provavelmente, a última a ser solidificada, pois nas extremidades superior e inferior, mesmo com o isolamento acontece uma pequena extração de calor, fazendo com que essa região seja resfriada um pouco mais rápido. Assim, a porosidade elevada encontrada, principalmente, na região central pode estar associada à contração do material na transformação sólido/líquido.

5.2.4 Análise Microestrutural

As micrografias obtidas no experimento de resfriamento lento são mostradas a seguir.

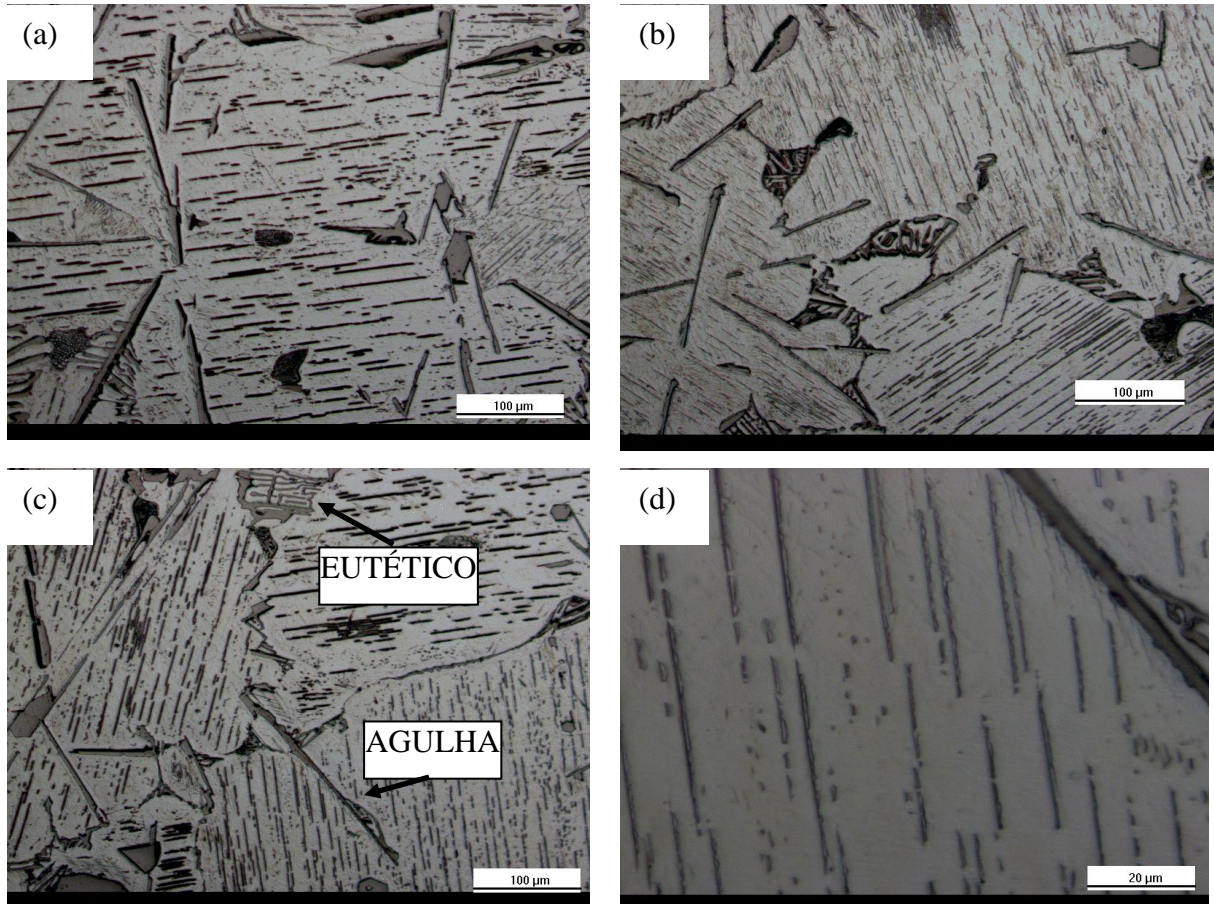


Figura 25 - Micrografias da região a 15 mm da base: a, b e c aumento 200x, d aumento 1000x. Ataque Nital 3%.

Nas fotos pode-se notar, a primeira vista, a precipitação de três fases distintas. A primeira é a matriz (clara) que é uma solução sólida de Magnésio com átomos dos outros elementos (lantânio, cálcio, etc) dissolvidos em estado sólido.

Pode-se notar, também, o composto acicular, formado por Alumínio-Lantânio (provavelmente o composto $Al_{11}La_3$).

Principalmente nos contornos de grão é possível notar a presença de um eutético grosseiro, que a primeira vista, pode ser $(Mg,Al)_2Ca$, e outro mais refinado associado a Mg_2Ca .

Além desses compostos claramente identificáveis, pode-se ainda notar nas primeiras fotos (a, b e c) uma série de elementos, bastante finos e dispersos ao longo do corpo de prova. Com o auxílio de um aumento maior, (foto d – aumento 1000x) pode-se perceber que esses

elementos dispersos pela matriz parecem outra fase finamente dispersa na matriz. É possível também notar que essa outra possível fase é bem menor que os compostos aciculares formados, sendo bem mais finos e de maior comprimento. Nas fotos b e c é possível notar que esses elementos dispersos pela matriz têm orientação bastante distinta, estando eles alinhados a direção principal de crescimento, sendo possível notar isso nos contornos de grão.

Nas fotos a, b e c é possível ainda notar a presença de alguns elementos de forma facetada dispersos pela amostra.

A figura 26 mostra o valor médio de dureza apresentado pelas diferentes estruturas citadas acima.

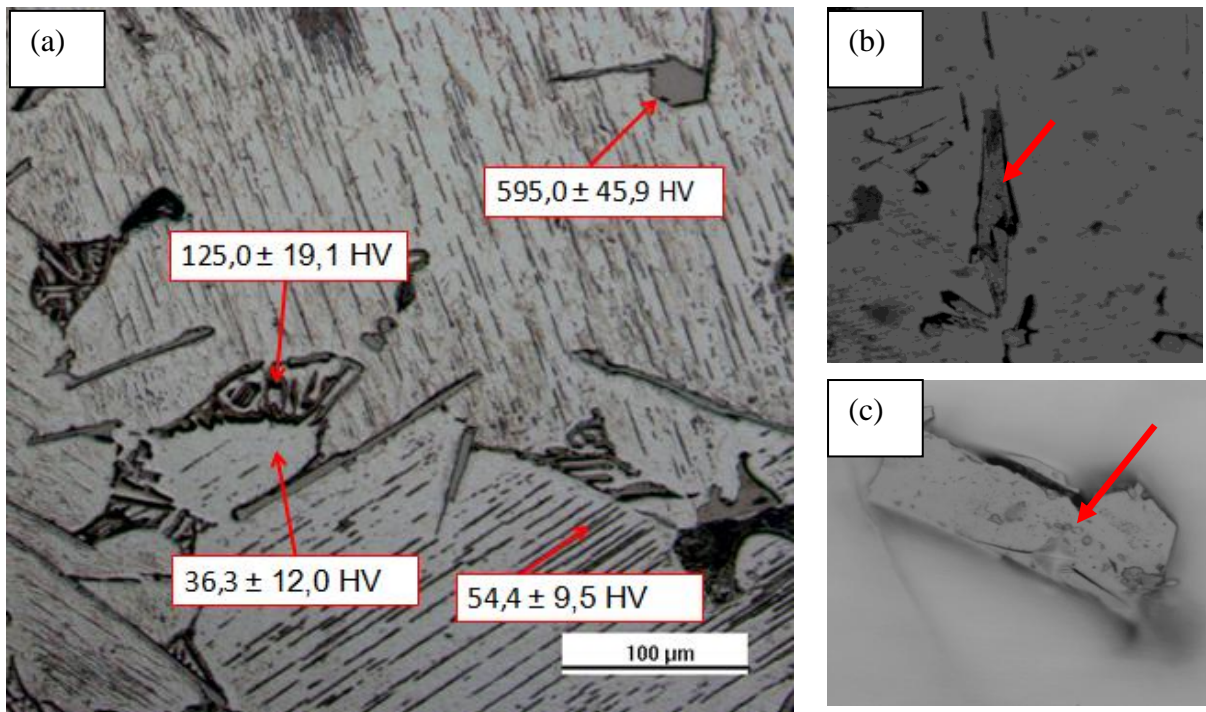


Figura 26 – Valores de microdureza apresentados pelos diferentes precipitados - 200x (a); Identificações – 200x (b) e 1000x (c).

Os valores acima são o resultado de pelo menos seis medidas em cada fase realizadas com um microdurômetro universal. Porém, no precipitado facetado só foi possível realizar duas medidas em função de seu pequeno tamanho em relação à indentação.

5.2.5 Microscopia Eletrônica

As amostras foram então submetidas a um exame em microscopia eletrônica de varredura (MEV). Além disso, foram realizados ensaios com o auxílio da microsonda a fim de determinar qualitativamente os compostos formados. São mostrados abaixo alguns resultados.

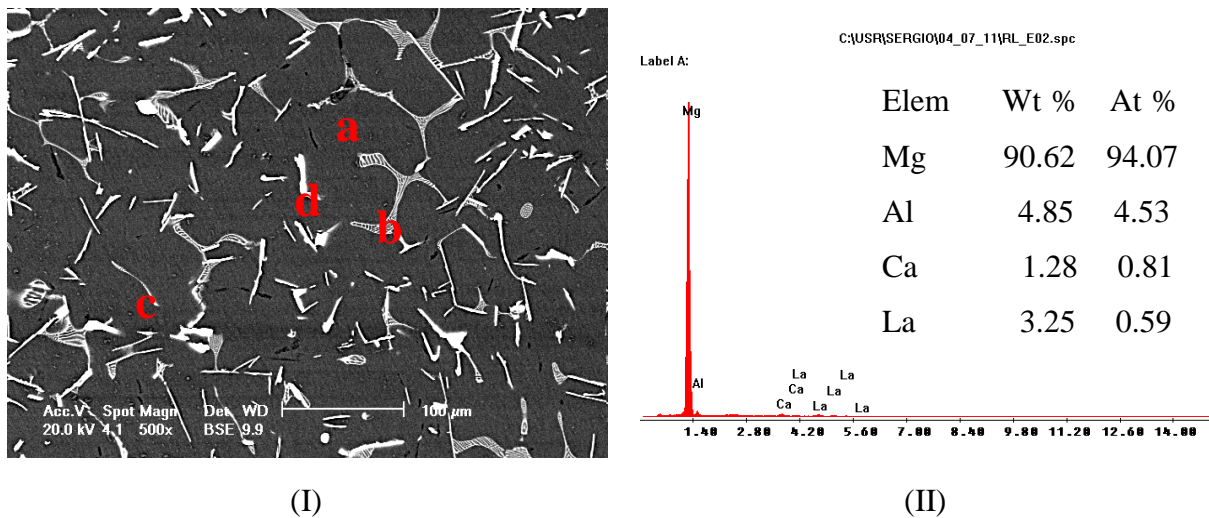


Figura 27 - (a) Foto da amostra realizada em MEV. (b) Resultado da microsonda

Na figura 27 se pode notar a formação das fases descritas anteriormente, porém com maior clareza na análise em MEV (I). Foi realizada uma análise de microsonda da matriz como um todo (aproximadamente do tamanho da figura acima) e foi captada a contagem dos elementos apresentados na figura 27 (II).

Ainda na figura 27 pode-se notar a matriz α -Mg (a) rodeada pelos precipitados de forma eutética (b), de forma acicular (c) e de forma facetada (d). Uma análise mais detalhada de cada fase descrita acima, utilizando-se a microsonda, foi realizada conforme descrito a seguir.

Foi realizada uma análise na matriz para identificar a composição química apresentada por ela. A figura 28 mostra o resultado.

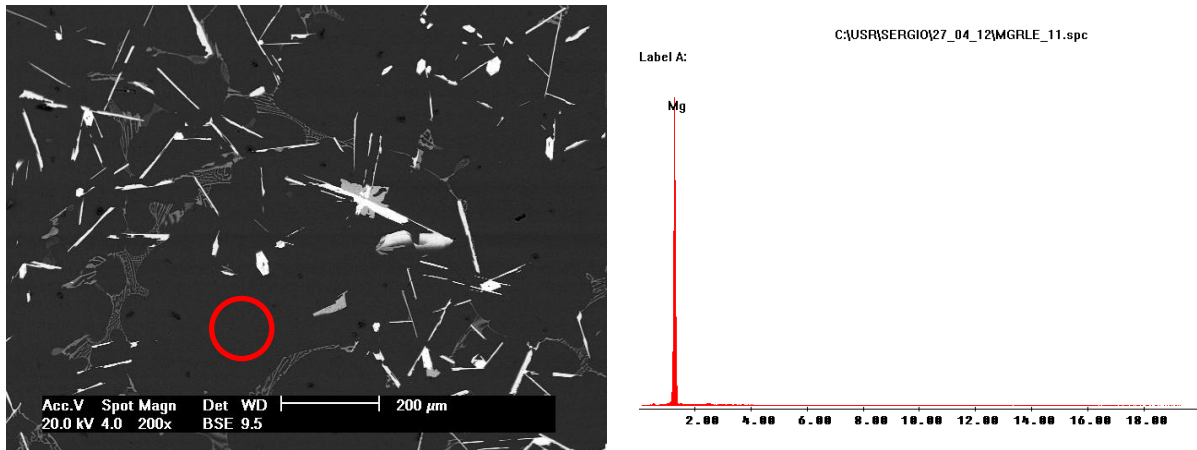


Figura 28 – Resultado da análise em MEV da matriz.

A análise realizada pelo aparelho (o círculo vermelho mostra a região analisada) confirma que a matriz (fase escura) é composta basicamente por átomos de magnésio. Na contagem realizada pelo aparelho, a matriz é 100% composta de magnésio, porém esse resultado é apenas qualitativo, podendo existir, em pequenas quantidades átomos dos outros elementos dissolvidos em solução sólida.

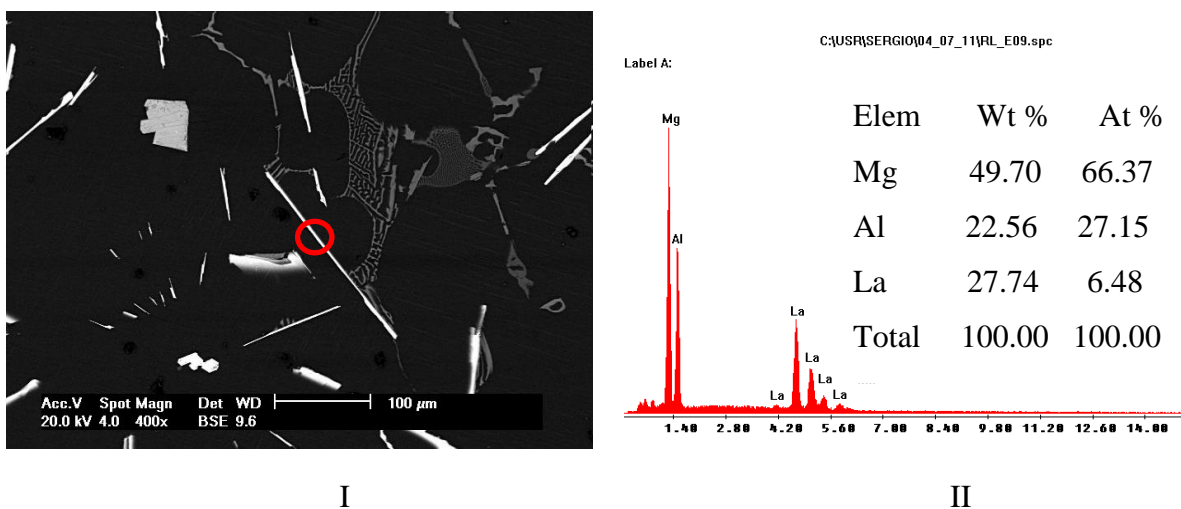


Figura 29 – Resultado da análise em MEV das estruturas aciculares.

Na figura 29 é mostrado a análise realizada pela microsonda no precipitado de forma acicular (I). A composição química apresentada mostra a presença de Mg-Al-La (II). Porém a faixa de magnésio não é exata em função da mínima resolução do equipamento que é de 1 micrômetro e as agulhas apresentam, na sua menor dimensão, valores menores, ocasionando

que a área analisada pelo equipamento é um pouco maior do que a estrutura a ser analisada, pegando assim um pouco da matriz, aumentando a contagem do valor de magnésio.

Ao se desconsiderar a quantidade de magnésio e levar em consideração apenas a proporção Al/La, essa proporção é de 55% La e 45% Al. Ao analisar essa composição química no diagrama de fases binário desses elementos, a estrutura formada será $\alpha\text{-Al}_{11}\text{La}_3$. A literatura (AYMAN, 2011; FERRI et al, 2010; SUZUKI et al., 2005; ANYANWU, 2004) reporta a formação dessa fase precipitando na forma acicular em sistemas com composição química semelhante.

A próxima figura mostra a formação de um eutético. Na realidade, parece haver dois tipos de estruturas eutéticas, uma mais grosseira e uma mais refinada.

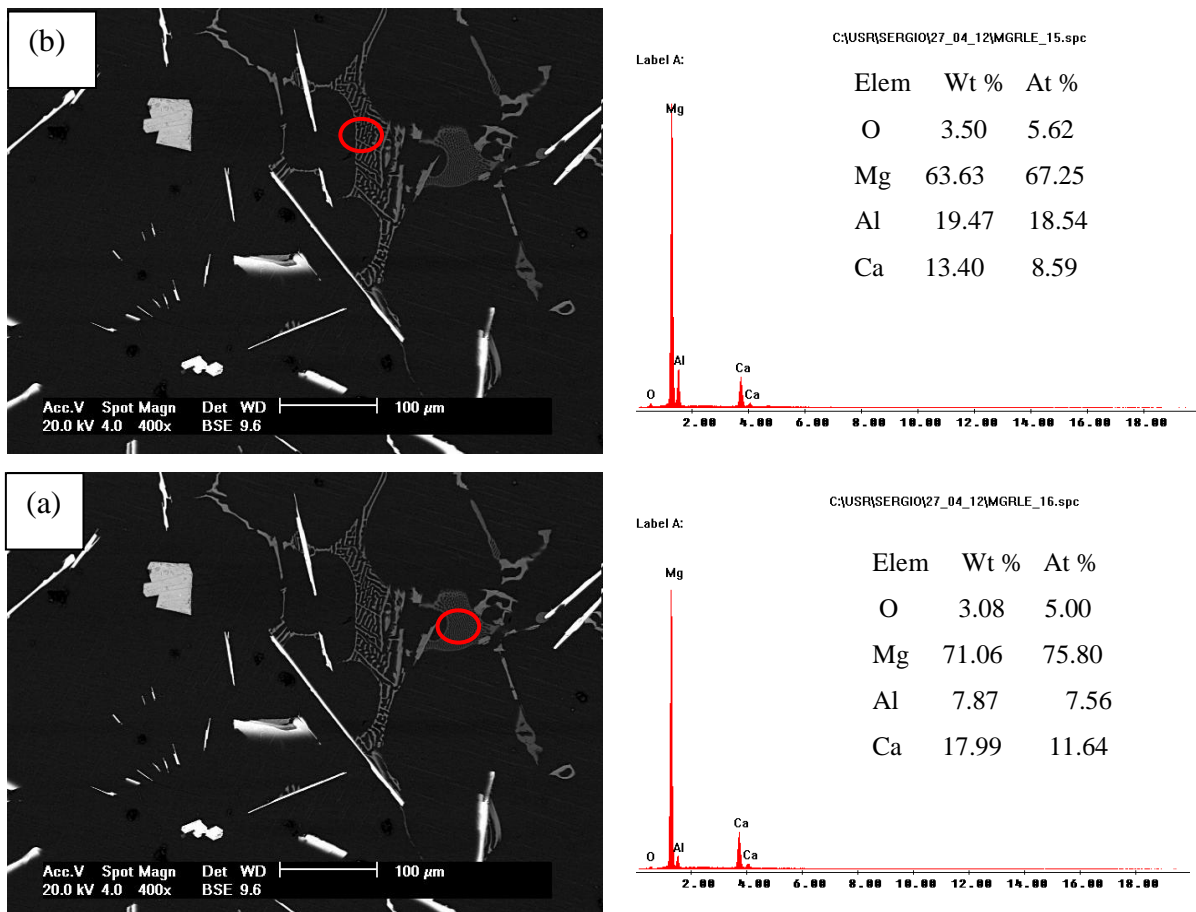


Figura 30 – Análise em MEV mostrando a diferença entre os eutéticos fino (a) e grosso (b).

As figuras acima mostram a análise comparativa realizadas nos dois eutéticos distintos.

Ambas as microestruturas apresentam os componentes Mg-Al-Ca, porém variam a composição química dos elementos. A aparição do elemento oxigênio deve-se,

provavelmente, a algum processo de oxidação ocorrido na amostra desde a preparação da amostra até a realização do ensaio.

A estrutura dos eutéticos parece ser composta por lamelas de Al-Ca dispersas em uma matriz de magnésio. A variação na leitura de magnésio deve-se provavelmente ao tamanho das lamelas que mais grossas ou mais finas aumentam a ou diminuem a incidência de leitura do equipamento.

A estrutura eutética mais refinada parece conter uma menor quantidade de alumínio em relação ao cálcio. Se for considerado apenas a quantidade de Al-Ca, a proporção fica na faixa de 70% Ca - 30%Al para a estrutura mais refinada. Já a estrutura eutética mais grosseira apresenta a proporção 40% Ca – 60%Al.

SUZUKI et al. (2005) estudou várias ligas ternárias do sistema Mg-Al-Ca. Basicamente o trabalho consistiu em fixar a quantidade de magnésio e variar a proporção Al-Ca, realizando diversas fusões e aplicando resfriamentos de forma lenta. Na proporção de 2Al-3Ca o autor identificou uma formação eutética fina, hexagonal e identificada por ele como sendo Mg_2Ca . Para a composição 5Al-3Ca, foram identificados dois tipos de eutéticos, um fino e um grosseiro. A estrutura de ambos é também hexagonal, porém, o mais refinado sendo identificado como Mg_2Ca e o mais grosseiro como $(Mg,Al)_2Ca$. Para a composição 8Al-3Ca as estruturas são as mesmas, apenas mudando a fração volumétrica, diminuindo o eutético mais refinado e aumentando o mais grosseiro. A figura 31 mostra a evolução das microestruturas apresentadas pelo autor.

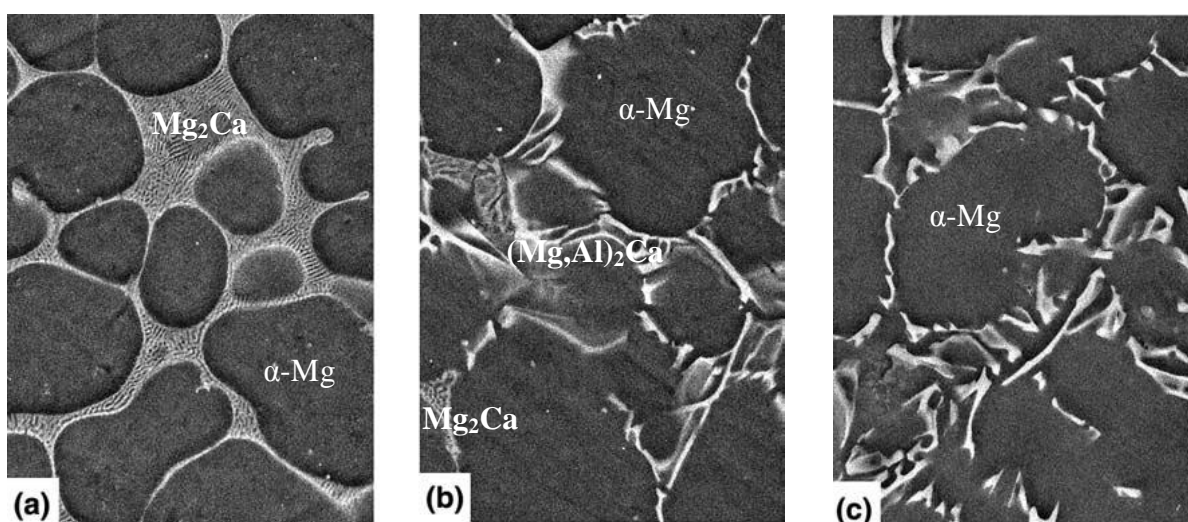


Figura 31 – Microestruturas obtidas no sistema Mg-Al-Ca. Liga 2Al-3Ca (a); 5Al-3Ca (b) 8Al-3Ca (c) (adaptado de SUZUKI, 2005).

A quantidade de alumínio livre no sistema parece ter uma grande influência na formação das estruturas de solidificação. Quanto mais alumínio livre se tem no sistema maior é a tendência de ele formar estruturas grosseiras combinadas com o Cálcio. Na figura 32 é mostrado a variação na quantidade de alumínio, sendo o valor do cálcio mantido fixo (SUZUKI et al., 2005).

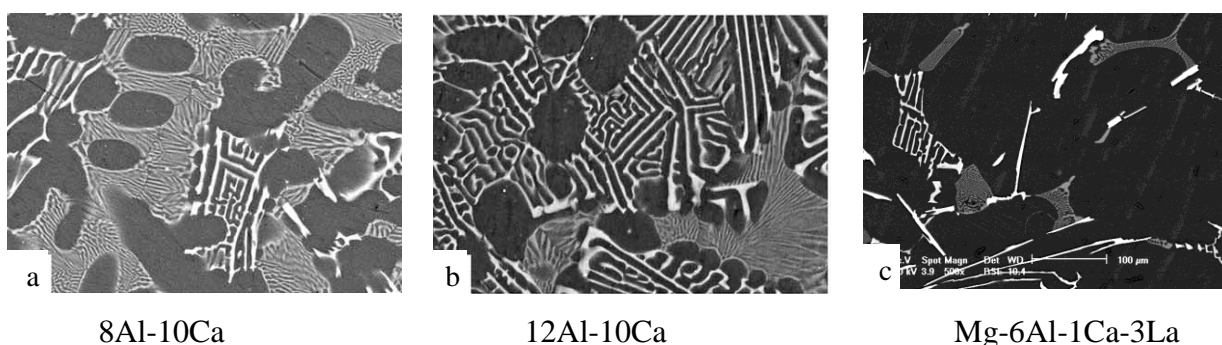


Figura 32 – Comparação das estruturas obtidas no trabalho de SUZUKI et al (2005) (a) e (b); e a estrutura revelada no presente trabalho (c).

A figura 32 (figuras “a” e “b”) mostra a diferença relatada pelos autores, mostrando que para um aumento da quantidade de alumínio há uma redução da fase eutética mais refinada e há um aumento da fase eutética mais grosseira (SUZUKI et al., 2005). Já a figura “c” mostra a microestrutura obtida nos ensaios com a liga Mg-6Al-3La-1Ca utilizando um resfriamento lento. É possível notar a formação do eutético grosseiro e o eutético mais refinado, mostrando bastante relação com as microestruturas obtidas pelos autores citados.

Embora a composição química da liga utilizada nesse trabalho não tenha a composição nominal utilizada pelos autores (8-12 Al e 10Ca) a microestrutura formada é bastante semelhante, sendo, é claro, diminuta a sua fração volumétrica.

As fases relacionadas a esses eutéticos são mais uma vez a Mg_2Ca formando o eutético fino e o mais grosseiro o $(Mg,Al)_2Ca$. Ambas as estruturas são amplamente citadas na literatura como C14 e C36, respectivamente.

Além disso, para a liga com composição Mg-5Al-3Ca esses autores (SUZUKI et al, 2005) encontraram a seguinte sequência de solidificação: formação da matriz α -Mg a 604°C, formação da fase C36 ($(Mg,Al)_2Ca$) a 530°C e finalmente a formação da fase C14 (Mg_2Ca) a temperatura de 513°C. Esses valores vêm de encontro com os ensaios realizados no presente trabalho com a liga Mg-6Al-3La-1Ca. As temperaturas obtidas foram de 614°C (matriz), e o final da soldificação ocorrendo dois picos, um a 530°C e outro próximo a 515°C, estando provavelmente ligados a formação do C36 e C14, respectivamente.

Com a ajuda do MEV e da microsonda, foi realizada uma inspeção para tentar caracterizar a fina estrutura dispersa pela matriz. A figura a seguir mostra uma micrografia em microscopia óptica e outra em MEV.

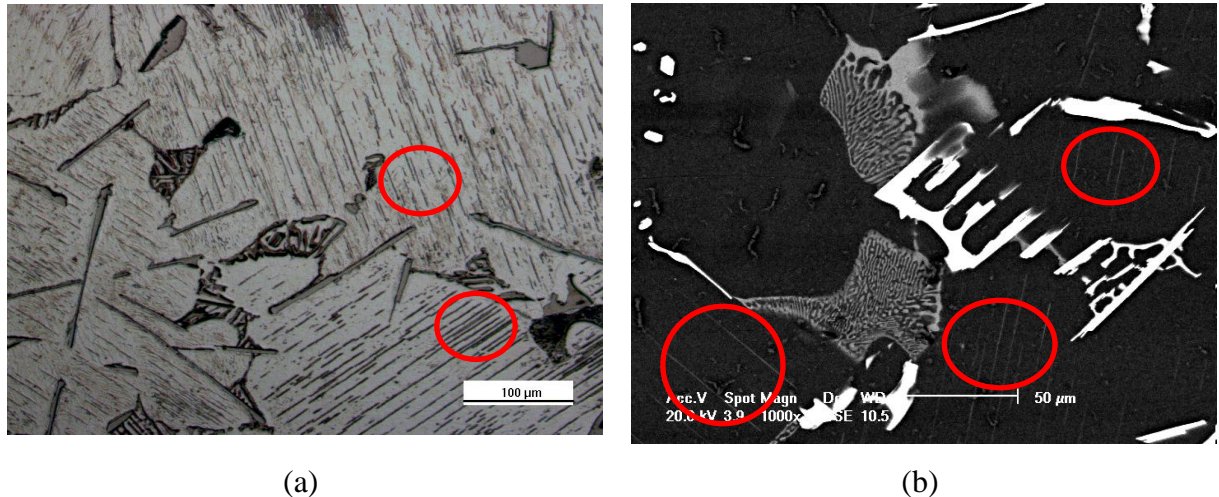


Figura 33 – Fase finamente dispersa ao longo da matriz (a - aumento 200x; b – aumento 1000x)

Essa estrutura aparece distribuída igualmente pela matriz ao longo de todo o lingote. Tem uma forma acicular, mas é bem mais fina que as agulhas descritas anteriormente de Al-La. Na figura 33 é possível notar uma orientação diferente dessa fase, parecendo estar relacionada com a orientação cristalográfica do grão a qual ela pertence (figura “a”).

A microsonda foi utilizada para tentar caracterizar essa microestrutura. A figura 34 mostra o resultado do MEV assim como a composição química encontrada na região próxima a ocorrência dela. Devido às dimensões extremamente reduzidas, a análise nesse composto utilizando a microsonda acabou analisando uma região maior que a de interesse, por motivos de resolução da sonda (já descrito anteriormente). Os resultados, porém, mostram um pico de Al e de Ca.

Embora esses valores sejam apenas qualitativos (a porção de material analisada é bem maior que o tamanho da estrutura em análise) pode-se afirmar que a estrutura em questão apresenta em sua composição alumínio e cálcio. A literatura (SUZUKI et al., 2005; YANG et al, 2008; FERRI et al, 2010) reporta a formação da fase Al_2Ca nesse tipo de sistema, porém não foi possível detectar a formação da fase na análise térmica.

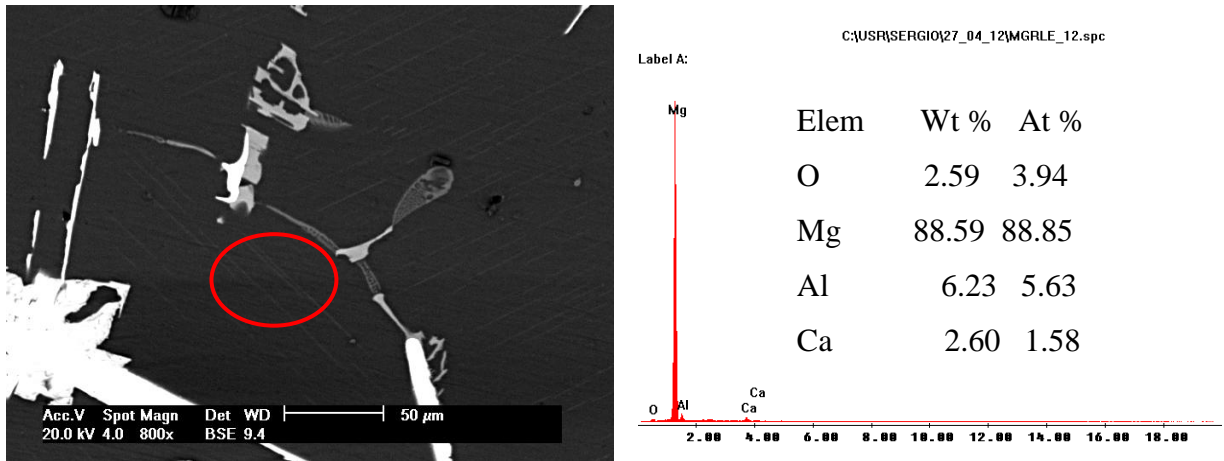


Figura 34 – Resultado da análise obtido pela microsonda na fase dispersa pela matriz.

Outra constatação importante observada na análise em MEV foi a repetida presença de traços de manganês combinados junto com lantânio e alumínio, formando (sempre na presença desses elementos) estruturas de morfologia facetada, como mostrado abaixo.

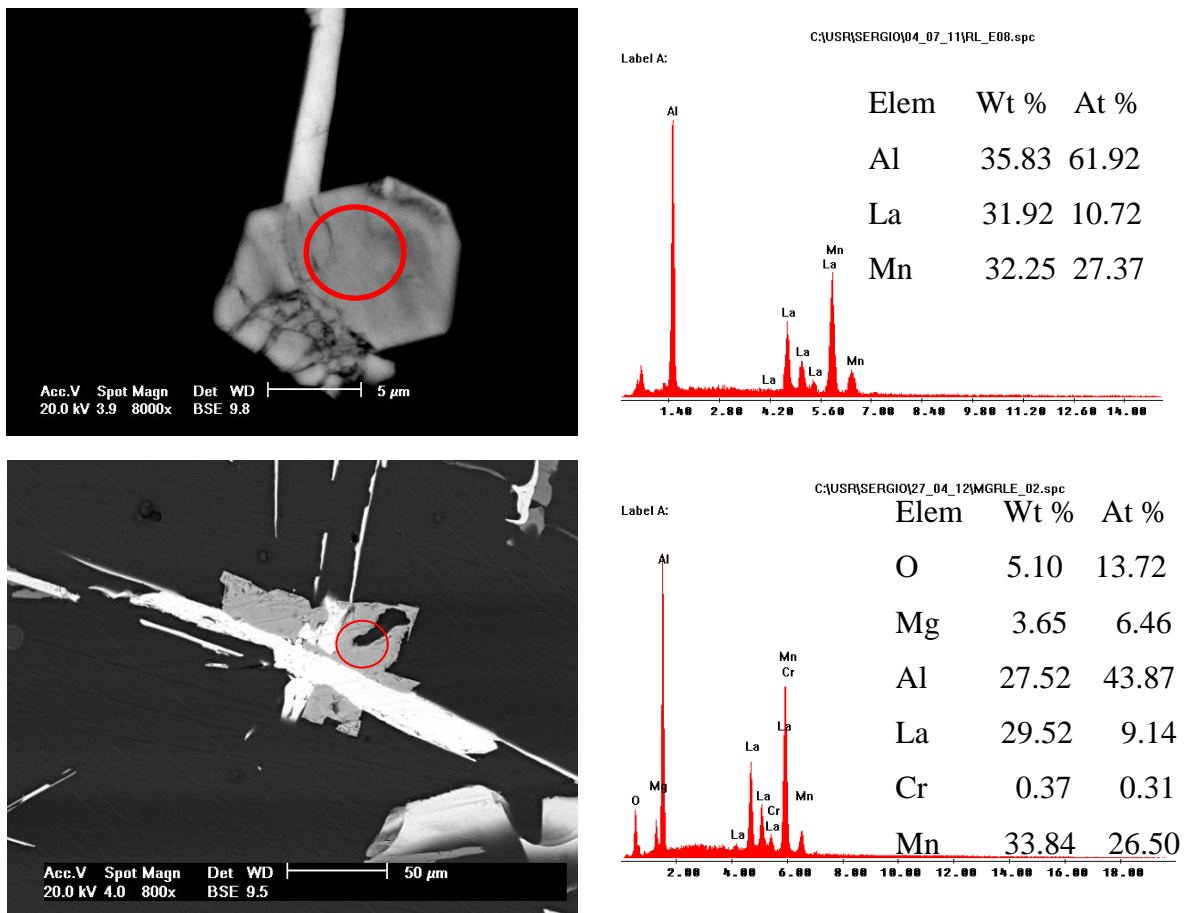


Figura 35 – Estruturas facetadas dispersas pela matriz.

Nessa figura é mostrado o resultado da composição química realizada pela microsonda. Não foram encontrados traços de manganês em outras análises realizadas com a sonda a não ser em estruturas facetadas dispersas pela matriz. Entretanto, a aparição desses facetados não é muito elevada, mas todos apresentaram variações nessa faixa.

5.3 Comparação entre os experimentos com Resfriamento Rápido

5.3.1 Análise Térmica

As curvas obtidas durante o ensaio de fusão/solidificação são mostradas nas figuras abaixo. A primeira diferença que se pode notar é a menor duração do experimento (cerca de 20 minutos), uma vez que eles foram realizados com resfriamento forçado, utilizando água como fluido refrigerante a uma vazão de 5 L/min.

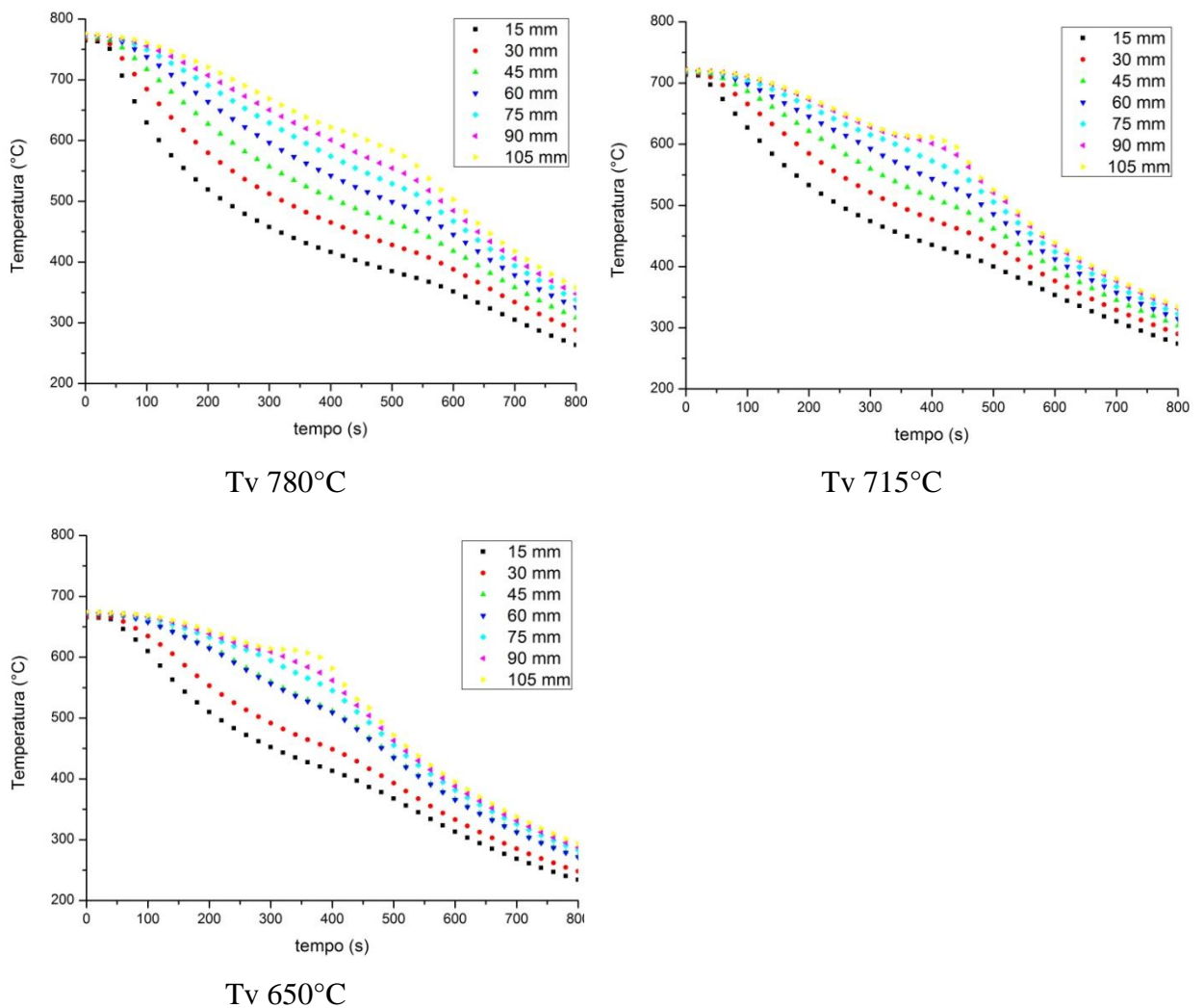


Figura 36 - Curvas de resfriamento obtidas utilizando o resfriamento rápido.

É possível notar a diferença nas curvas de resfriamento, especialmente pelo tempo em que as transformações ocorrem. Outra diferença que se pode notar comparando com o resfriamento lento são inflexões nas curvas de resfriamento bem menos pronunciadas nos pontos esperados para as temperaturas de transformação, devido ao resfriamento rápido.

O mesmo procedimento descrito no item 4.16 foi utilizado para calcular as temperaturas de transformação, calculando depois os parâmetros térmicos, que estão resumidos na tabela 11.

Tabela 11 – Parâmetros térmicos calculados dos experimentos com resfriamento rápido.

ΔT	POSIÇÃO (mm)	\dot{T}_L (K/s)	G_L (K/mm)	V_L (mm/s)
780°C	15	2,34	5,00	0,39
	30	1,77	3,73	0,34
	45	1,14	3,06	0,30
	60	0,84	2,53	0,28
	75	0,74	2,06	0,27
	90	0,66	1,46	0,26
	105	0,62	1,26	0,25
715°C	15	1,15	2,76	0,43
	30	0,80	2,73	0,37
	45	0,65	2,13	0,33
	60	0,54	1,66	0,32
	75	0,49	1,26	0,33
	90	0,45	0,80	0,33
	105	0,45	0,20	0,32
650°C	15	0,86	2,63	0,51
	30	0,64	1,47	0,46
	45	0,43	1,34	0,44
	60	0,44	1,26	0,43
	75	0,35	1,20	0,42
	90	0,35	0,34	0,41
	105	0,32	0,33	0,41

É possível notar na tabela 11 que a maior taxa de resfriamento foi obtida no experimento II (maior superaquecimento). Ao se comparar a taxa de resfriamento na zona de 15 mm dos três experimentos nota-se que a \dot{T}_L do experimento II é quase o dobro das taxas registradas nos outros experimentos, mostrando a efetividade da retirada de calor do sistema.

Nota-se, claramente, a tendência da redução da efetividade da extração de calor nos três experimentos, conforme afasta-se da base do sistema (que é refrigerada).

O gradiente térmico calculado no experimento II também foi o maior registrado entre todos os ensaios. A diferença registrada entre essa posição e as outras é praticamente duas vezes maior. Isso mostra que mesmo com a elevação da temperatura de vazamento (nos três casos em estudo), esse aparelho tem capacidade para retirar calor do sistema gerando taxas maiores e conseqüentemente maiores gradientes de temperatura nas zonas próximas à refrigeração.

Além desses parâmetros citados acima, também foram construídos gráficos da posição da isoterma liquidus versus o tempo, como mostrado na figura 37.

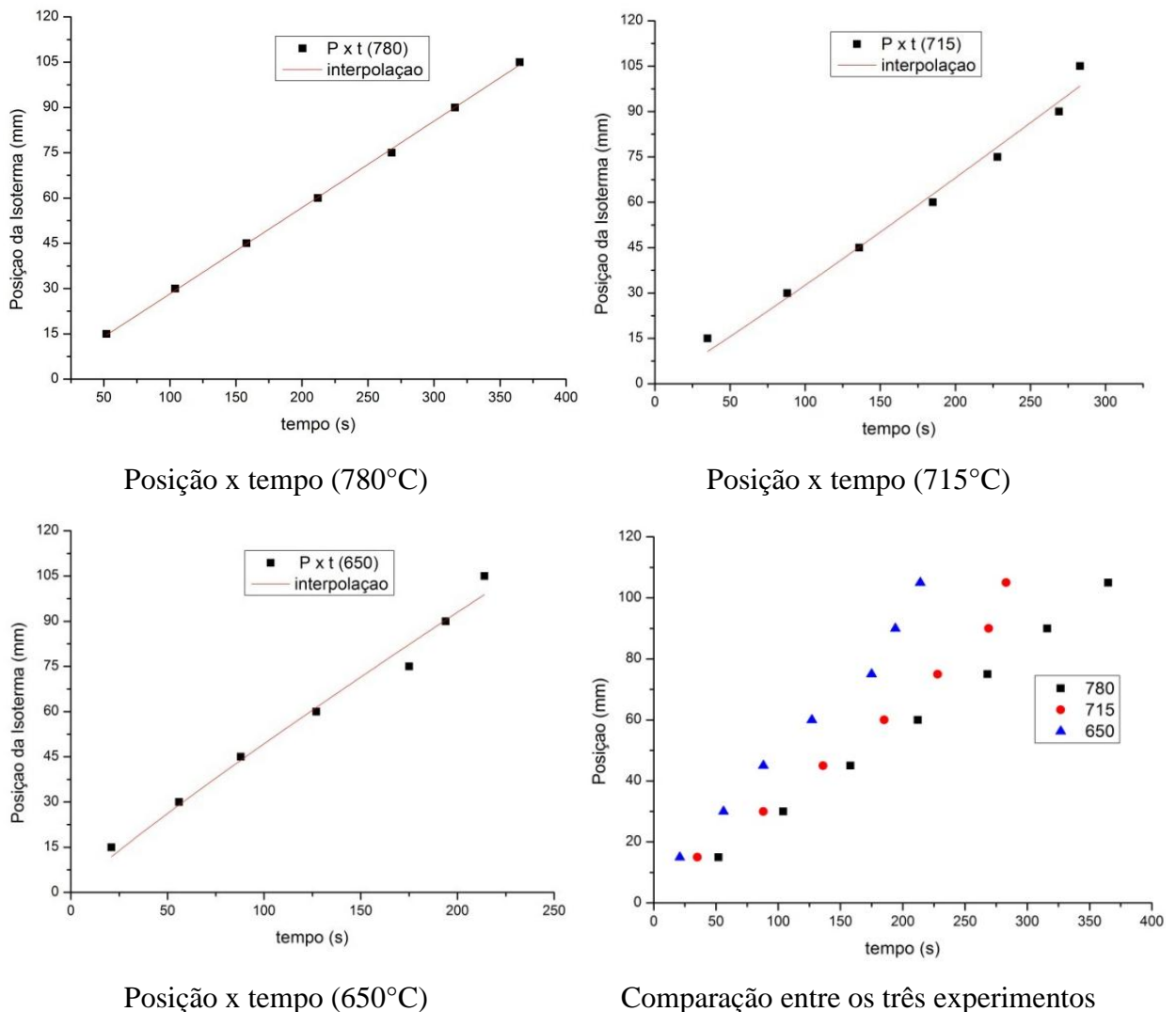


Figura 37 – Gráficos Posição x tempo para os experimentos com resfriamento rápido.

A seguir, são mostradas as equações empíricas descrevendo a posição da isoterma liquidus em função do tempo para cada experimento.

$$P = 0,273t^{1,007} \quad R^2 = 0,97 \quad (780^\circ\text{C})$$

$$P = 0,244t^{1,062} \quad R^2 = 0,98 \quad (715^\circ\text{C})$$

$$P = 0,732t^{0,914} \quad R^2 = 0,99 \quad (650^\circ\text{C})$$

5.3.2 Análise Macroestrutural

As macrografias obtidas após a solidificação dos lingotes podem ser observadas nas figuras abaixo.

Pode-se notar a formação de grãos bem refinados na parte inferior (do início da base até próximo de 10 mm) devido à alta taxa de extração de calor nessa região. Após, é possível notar a presença de grãos maiores e alongados, bastante grosseiros, parecendo-se com a região colunar (entre 10 mm e 100 mm). Próximo a região de 100 mm à partir da base, é possível notar a presença de poucos grãos equiaxiais, e logo após, a formação da escória.

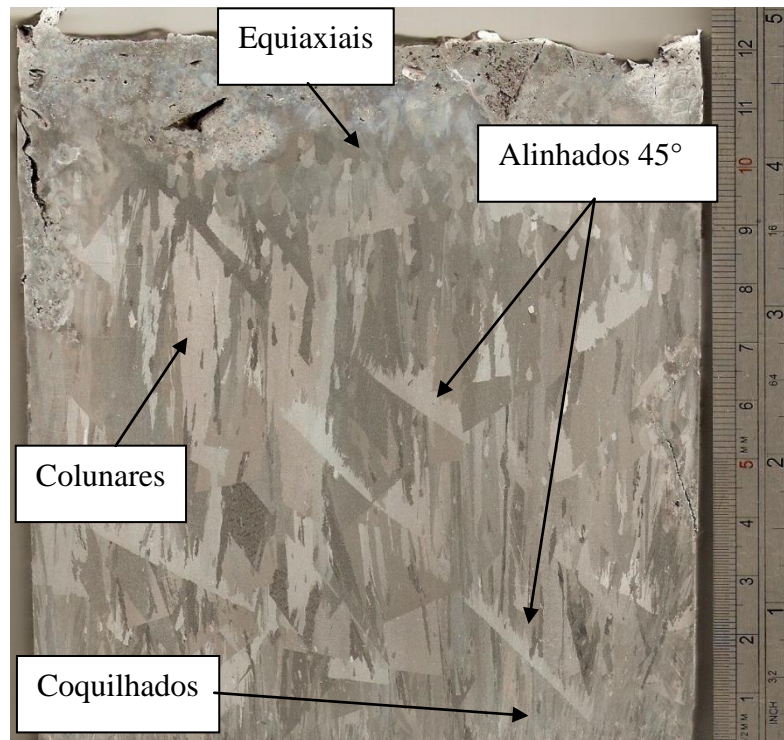


Figura 38 – Macroestrutura obtida no Experimento II.

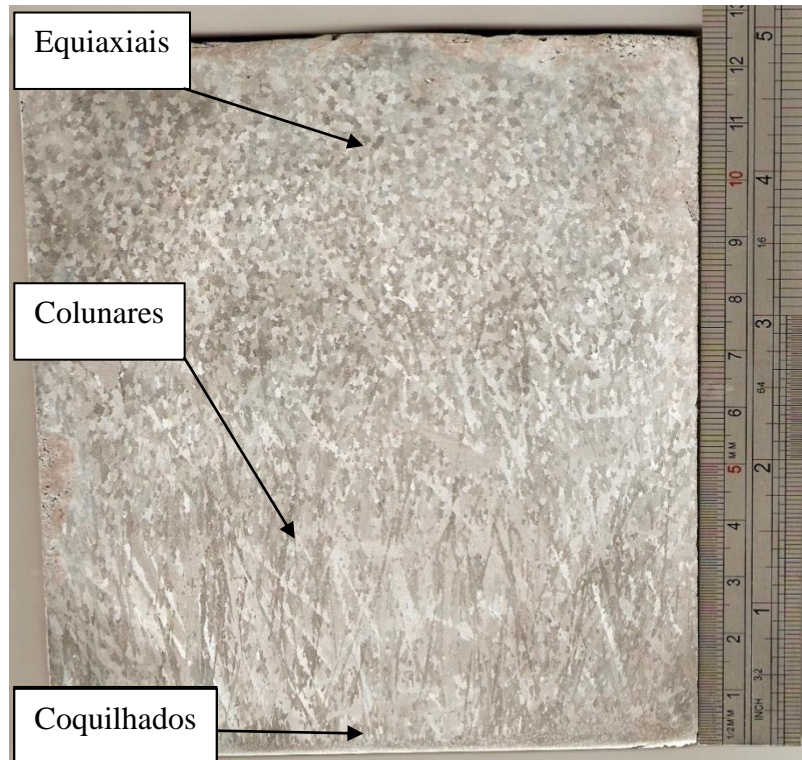


Figura 39 – Macroestrutura obtida no Experimento III.

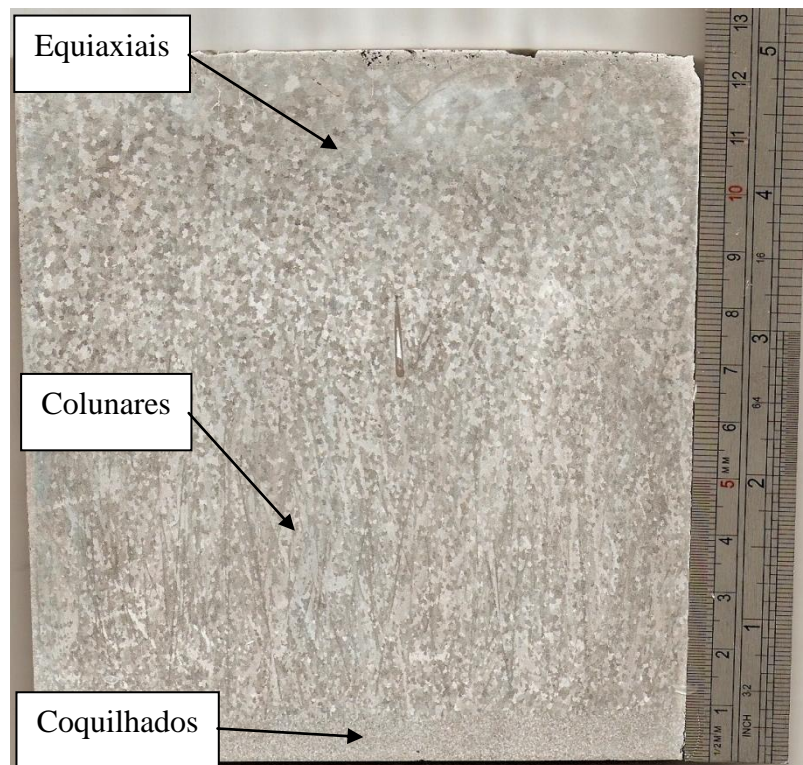


Figura 40 – Macroestrutura obtida no Experimento IV.

Outra diferença significativa foi a redução acentuada da porosidade se comparado ao lingote resfriado lentamente. Esse fato deve-se à solidificação unidirecional que acaba realizando o preenchimento total do molde (na parte inferior), não deixando rechupes. Entretanto, na parte superior (próximo à escória) é possível notar esse tipo de defeito, devido à contração do material.

Porém, a morfologia apresentada pela corrida II (780°C) mostrou na macrografia uma formação de grãos diferente, alinhados a 45° em relação à linha da taxa de extração de calor. Uma provável explicação para isso pode estar relacionada com o modo de corte, que de alguma forma para esse valor de superaquecimento, pode ter gerado uma fragilização em alguns grãos e durante o corte ou lixamento podem tender a arrancar mais material dessa região. Entretanto, um estudo mais detalhado é necessário para investigar o ocorrido e revelar a real causa e os efeitos desse ocorrido.

5.3.3 Análise Microestrutural

Na análise microestrutural é possível notar a formação da matriz α -Mg, rodeada por precipitados de forma acicular e lamelar, como mostrado na figura 41.

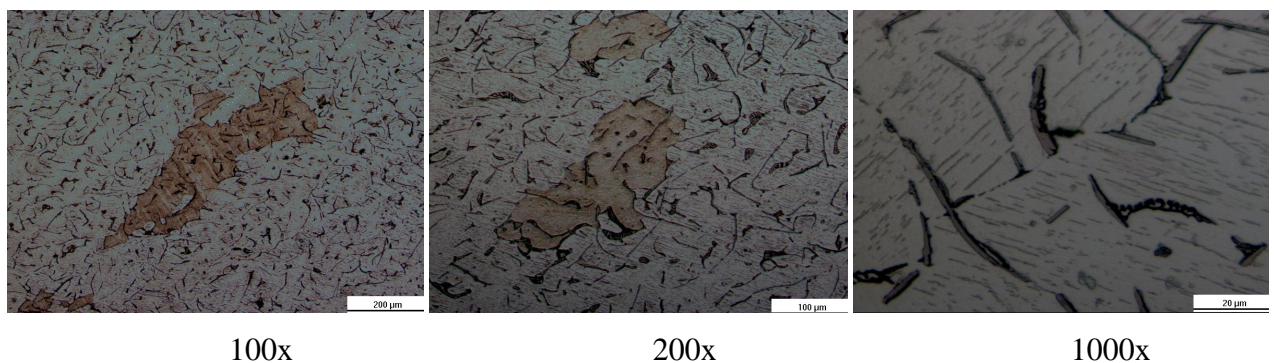


Figura 41 – Microestruturas obtidas na região a 15 mm da base (experimento II – ΔT 780°C).

Na figura 41 (aumento de 100 x) é possível notar a presença da unidirecionalidade do crescimento dos grãos, mostrando a tendência da formação dos segregados ao longo das linhas de crescimento causado pelo resfriamento forçado.

Além das estruturas facetadas e lamelares, é possível notar a presença da fase extremamente refinada dispersa ao longo da matriz (figura 41 “c”). É possível notar as diferentes orientações apresentadas por essa fase dispersa, definindo bem o contorno de grão.

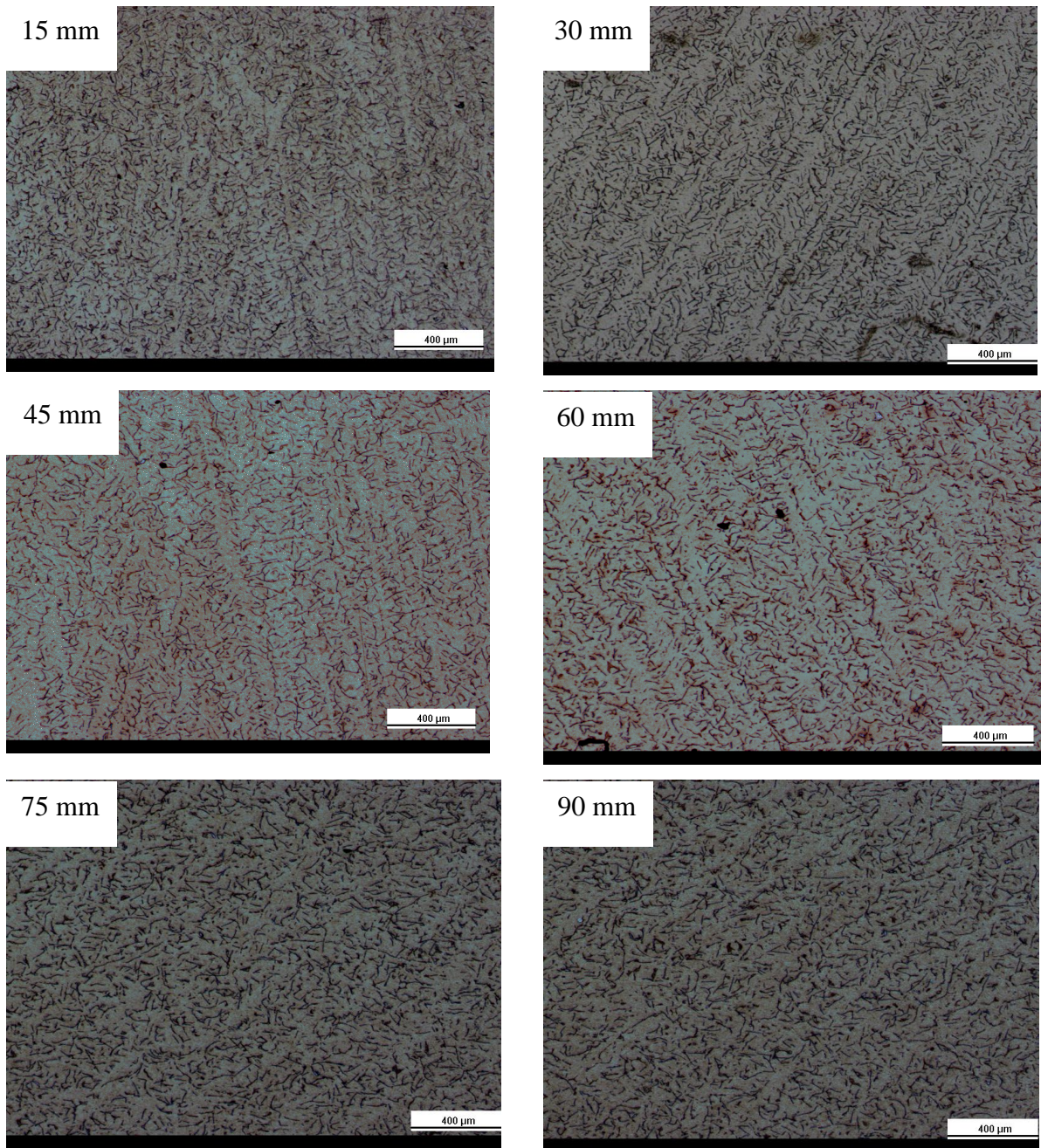


Figura 42 – Comparação das microestruturas obtidas ao longo do lingote II nas diferentes regiões.

A figura 42 mostra a comparação das microestruturas obtidas nas posições desde 15 mm da base até 90 mm. A região de 105 mm foi suprimida por estar muito próxima a região de escória.

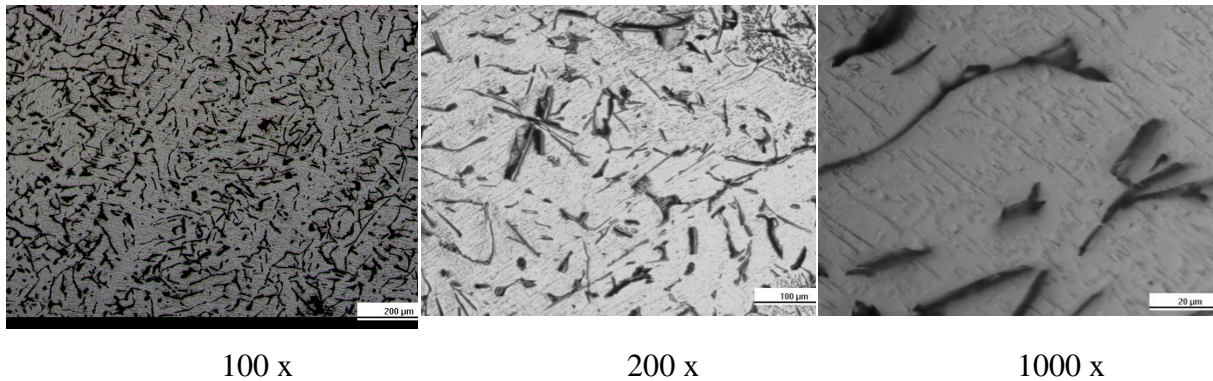


Figura 43 – Microestruturas obtidas na região a 15 mm da base (experimento III - ΔT 715°C).

A figura 43 mostra as microestruturas obtidas na corrida III (ΔT 715°C). Pode-se notar, novamente a formação dos compostos eutéticos e aciculares dispersos ao longo das linhas de crescimento principal causados pelo resfriamento unidirecional. No aumento de 1000x é possível notar, mais uma vez a fase fina composta por Mg-Al-Ca, finamente dispersa pela matriz. As estruturas se parecem muito às obtidas no experimento anterior.

Na figura 44 são mostradas as microestruturas obtidas na corrida IV. Mais uma vez é

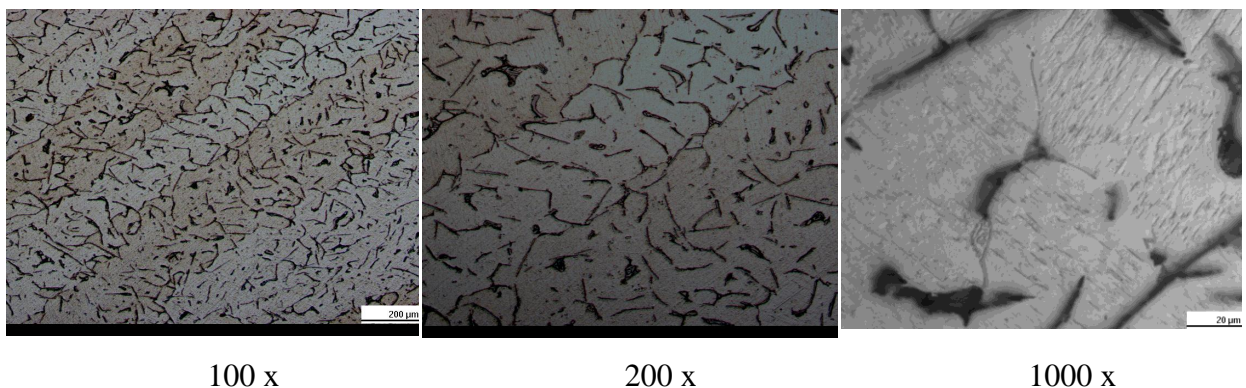


Figura 44 – Microestruturas obtidas na região a 15 mm da base (experimento IV - ΔT 650°C).

possível notar a formação dos compostos descritos acima. É possível notar também a presença da fase extremamente fina, mostrando mais uma vez sua orientação de acordo com o sentido de crescimento dos grãos.

Comparando-se a morfologia apresentada pelos lingotes na mesma região (15 mm, por exemplo) é possível notar o aumento do tamanho das estruturas formadas. Isso mostra uma relação direta entre a taxa de extração de calor e as estruturas formadas. A tabela 12 mostra as medições realizadas nas diferentes posições para todos os experimentos.

Tabela 12 – Medida de Espaçamento Dendrítico Secundário (EDS) para cada corrida.

POSICAO (mm)	ΔT 780	ΔT 715	ΔT 650
	λ_2 (μm)	λ_2 (μm)	λ_2 (μm)
15	$37,4 \pm 5,8$	$48,20 \pm 11,6$	$55,6 \pm 2,1$
30	$41,0 \pm 2,6$	$61,3 \pm 10,0$	$69,3 \pm 3,0$
45	$53,3 \pm 15,7$	$64,3 \pm 5,0$	$87,4 \pm 20,5$
60	$62,0 \pm 17,5$	$74,7 \pm 12,7$	$86,7 \pm 14,0$
75	$78,6 \pm 20,2$	$89,7 \pm 10,7$	$94,0 \pm 18,0$

A tabela 12 mostra a medida de EDS ao longo do lingote. Os menores valores de EDS foram obtidos no experimento II, que também mostrou o maior valor de taxa de resfriamento.

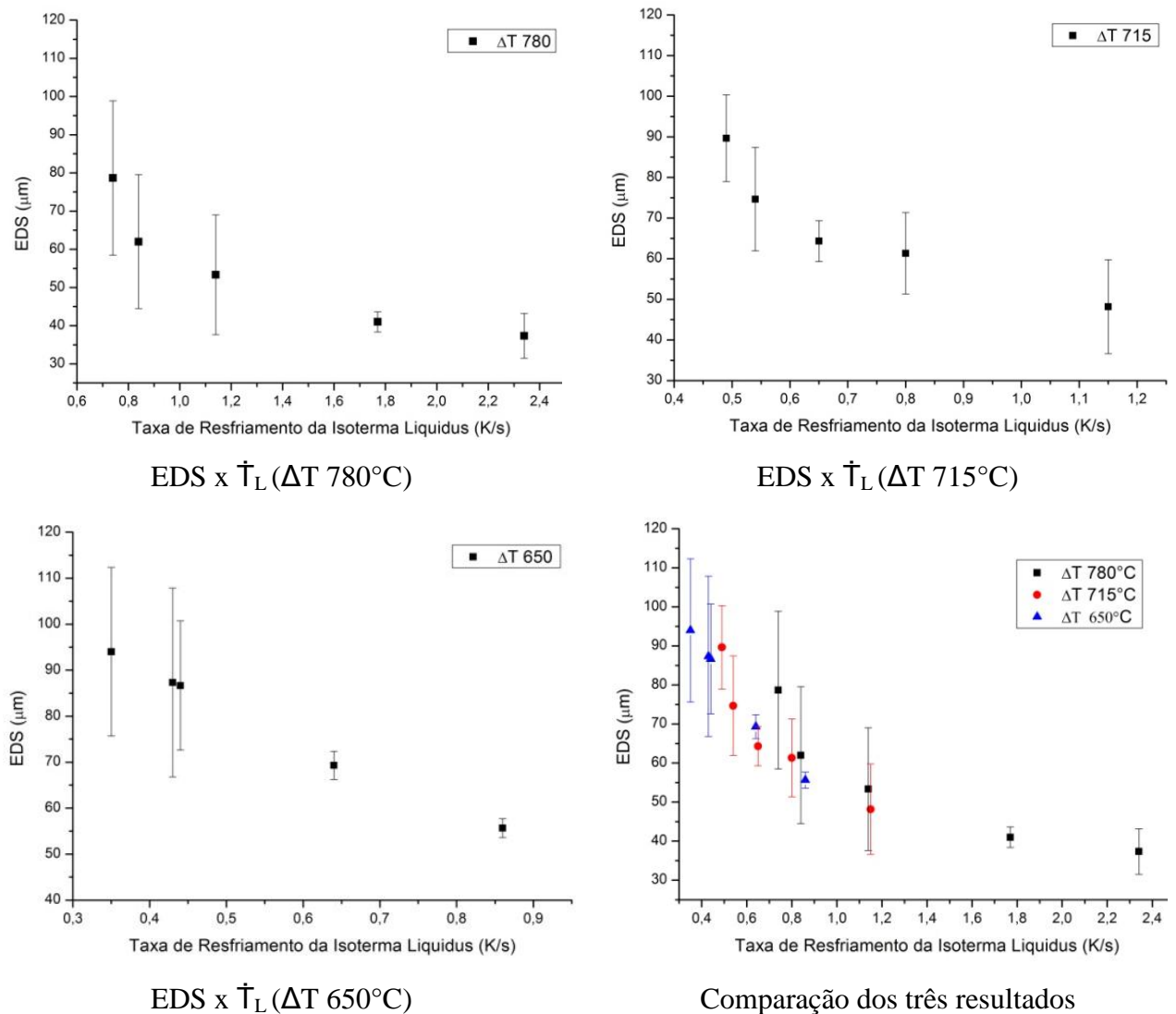


Figura 45 – EDS x Taxa de resfriamento da isoterma liquidus.

Com base nas informações da Tabela 11 e da Tabela 12 é possível traçar correlações entre as condições térmicas aplicadas no processo e as condições microestruturais apresentadas pelos lingotes, como mostra a figura 45. Nessa figura é possível notar a influência da taxa de resfriamento na formação das estruturas. Há, claramente, uma relação inversa entre a taxa de resfriamento da isoterma liquidus e o tamanho do espaçamento dendrítico secundário (EDS). Ou seja, quanto maior for a taxa de extração de calor, menor será o tamanho das microestruturas formadas.

Outra constatação importante é para os diversos experimentos propostos, determinados valores de taxa de resfriamento correspondem ao espaçamento dendrítico secundário, como por exemplo o valor da taxa de resfriamento em torno de 0,8 K/s gera um espaçamento médio na faixa de 60 μm .

Após, foram geradas equações empíricas correlacionando a taxa de resfriamento da isoterma liquidus e o espaçamento dendrítico secundário, como mostram as equações a seguir:

$\lambda_2 = 58,65 \dot{T}^{-0,60}$	$R^2 = 0,98$	(780°C)
$\lambda_2 = 48,84 \dot{T}^{-0,73}$	$R^2 = 0,89$	(715°C)
$\lambda_2 = 50,76 \dot{T}^{-0,66}$	$R^2 = 0,91$	(650°C)
$\lambda_2 = 53,52 \dot{T}^{-0,52}$	$R^2 = 0,95$	(correlação geral – todos pontos)

As três primeiras equações referem-se aos experimentos em separado. A última equação, correlaciona todos os pontos, gerando uma equação geral.

Além disso, os parâmetros térmicos têm uma correlação direta com a posição da frente de solidificação à base refrigerada.

Conforme a frente de solidificação se afasta da base, em geral os parâmetros térmicos têm seus valores reduzidos, tendendo a serem extremamente próximos em todos os experimentos para posições mais afastadas da base. Os gráficos da figura 45 mostram essa tendência.

Nessa figura é possível notar que o maior valor de superaquecimento gerou os maiores valores de taxa de resfriamento e de gradiente térmico. Porém, a velocidade da frente liquidus é influenciada de forma contrária, sendo a maior velocidade obtida no menor superaquecimento.

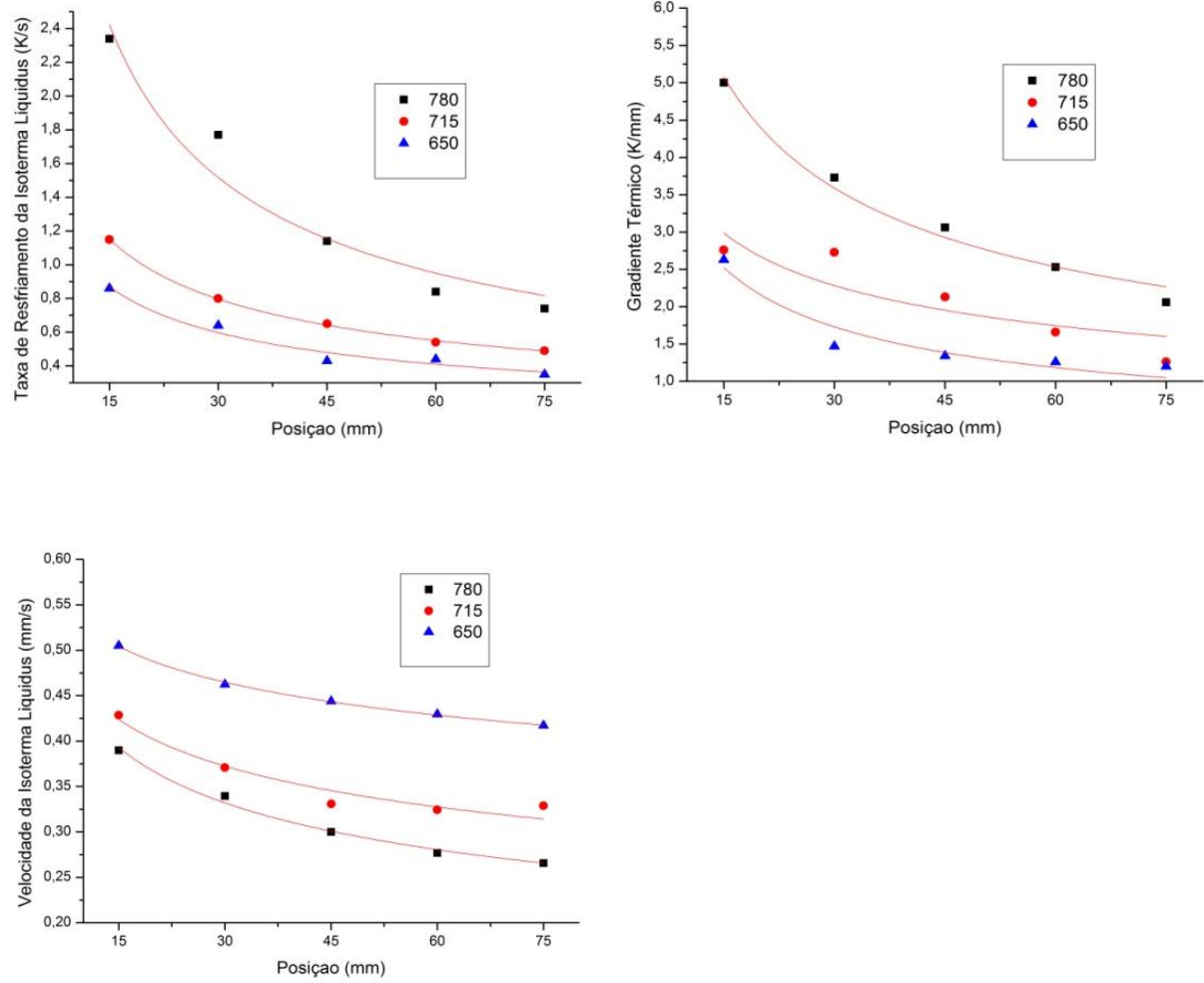


Figura 46 – Parâmetros térmicos em função da posição

5.3.4 Microscopia Eletrônica

As amostras foram então examinadas em MEV e foram realizadas análises com o auxílio da microsonda. Os resultados são mostrados abaixo.

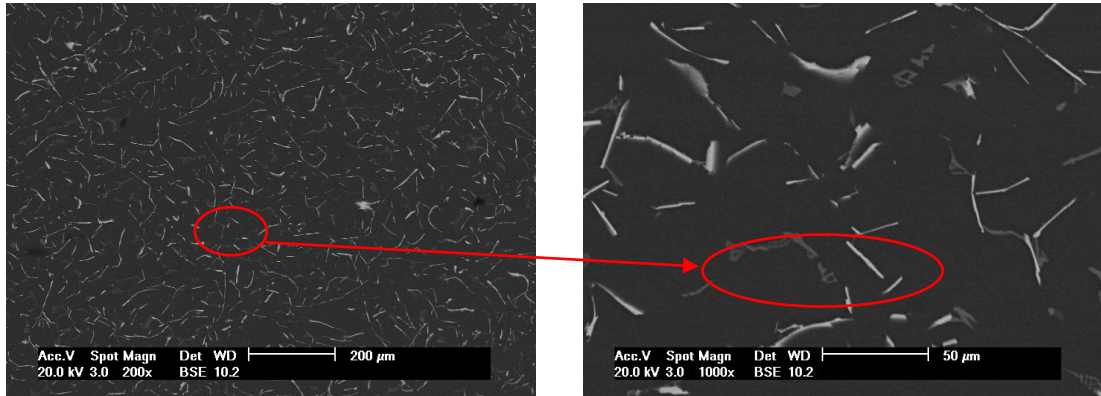


Figura 47 – Análise em MEV: região a 15 mm da base (200x); aumento da região e estruturas selecionadas para posterior análise com a microsonda (1000x)

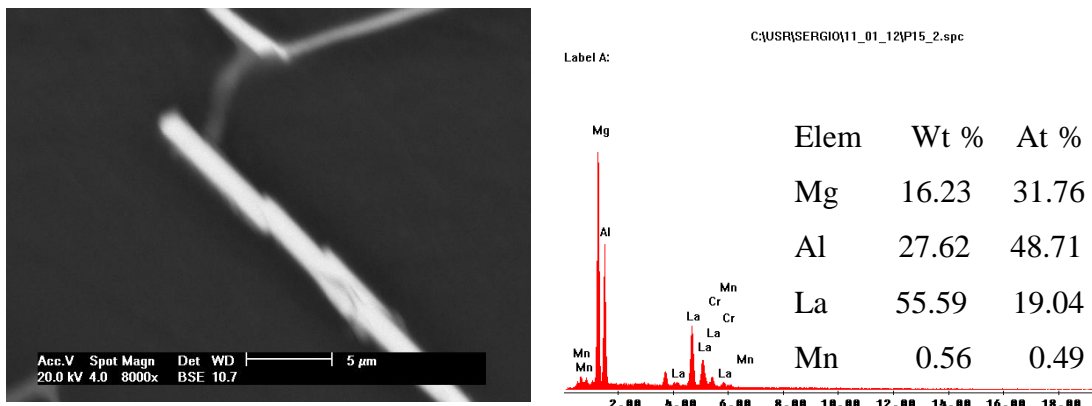


Figura 48 – Análise da estrutura de forma acicular.

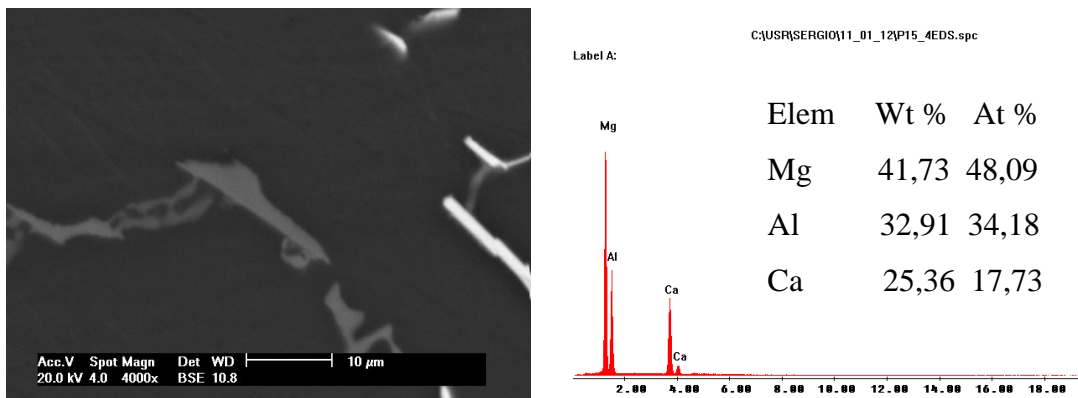


Figura 49 – Análise do composto de forma eutética.

Nas diversas estruturas examinadas, pode-se notar apenas a presença dos eutéticos lamelares e dos compostos de forma acicular. A figura 48 mostra, mais uma vez a presença de Manganês junto a estruturas que apresentam Lantânio, mostrando a afinidade desses elementos. A estrutura mostrada nessa figura é um pouco mais grossa que as outras agulhas encontradas dispersas ao longo da matriz, mostrando também a tendência desse elemento formar estruturas facetadas.

As figuras 50 e 51 mostram as outras estruturas examinadas e encontradas dispersas pela matriz. O composto formado por Mg-Al-Ca, mais uma vez apareceu sob a forma eutética fina e eutética grosseira; porém, essa última forma teve uma proporção muito menor e em muitos casos apareceu apenas como um precipitado facetado, como mostrado a seguir.

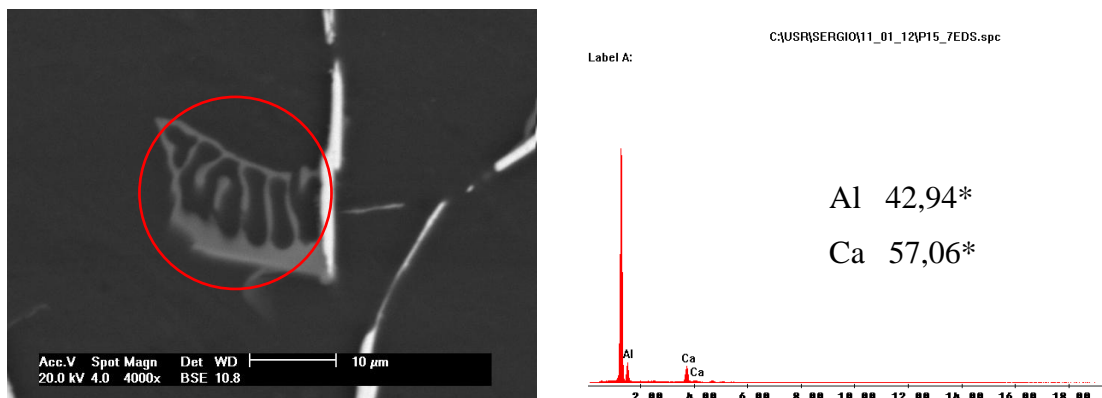


Figura 50 – Análise do composto eutético contendo Mg-Al-Ca. (*) Valor de Mg suprimido.

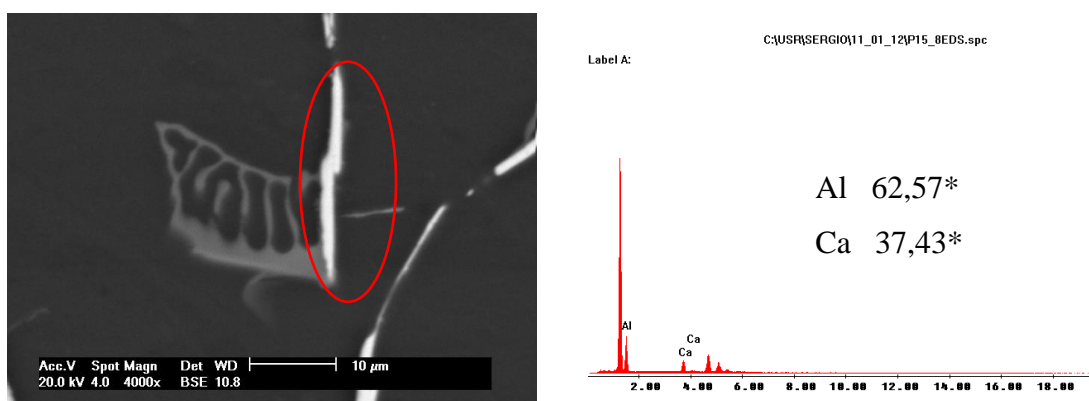


Figura 51 – Análise do composto de forma facetada contendo Mg-Al-Ca. (*) Valor de Mg suprimido.

As imagens a seguir mostram a evolução das microestruturas ao longo do lingote, mostrando a influência do resfriamento rápido na formação e na morfologia das estruturas em função da taxa de extração de calor causada pelo resfriamento forçado.

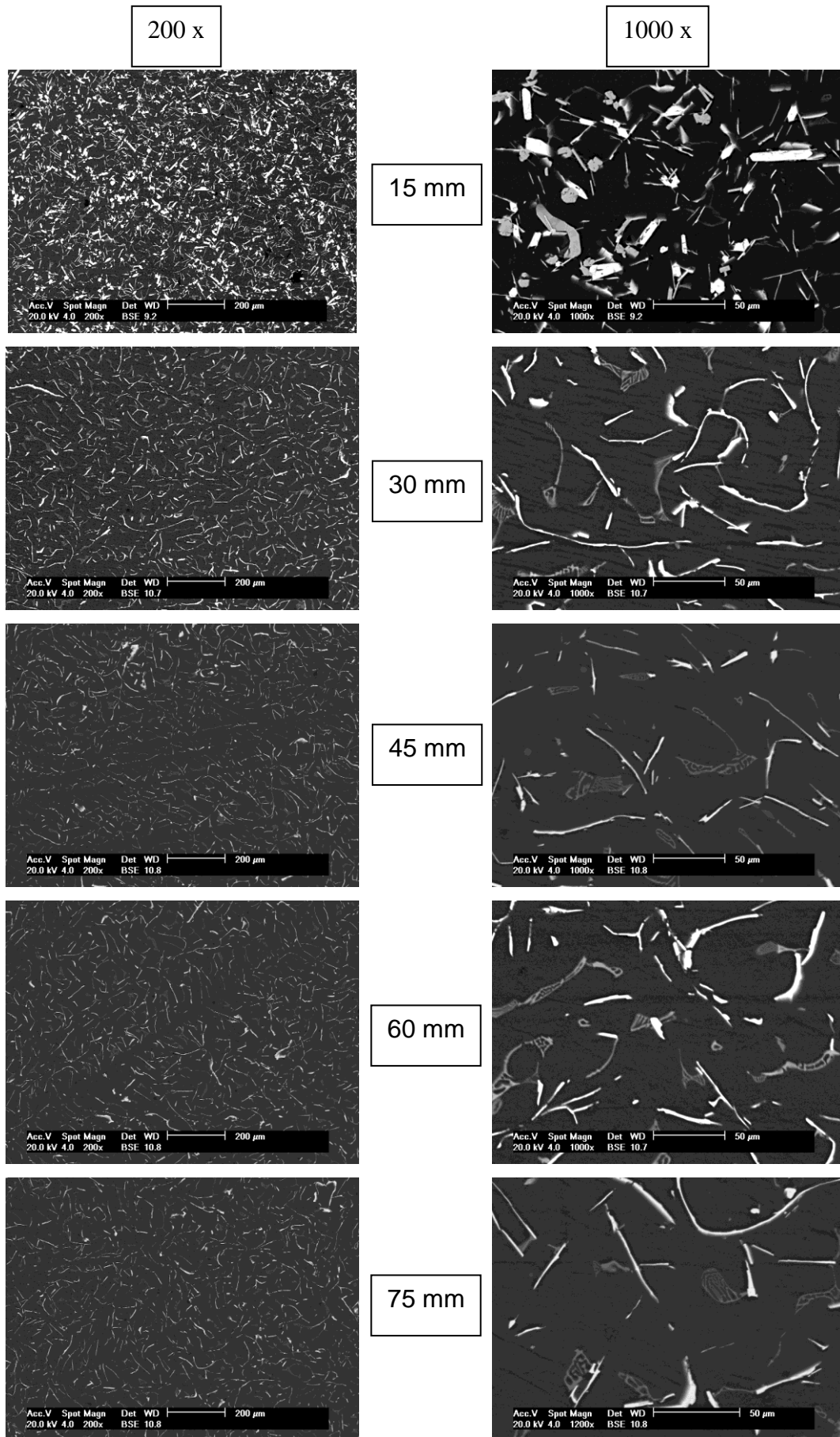


Figura 52 – Comparação das estruturas ao longo do lingote no experimento II.

A coluna da esquerda mostra os aumentos de 200x e a coluna da direita mostra um zoom da mesma região em aumentos de 1000x. As imagens de cima mostram a região mais próxima da base (15 mm), a segunda linha a região logo acima (30 mm) e assim sucessivamente até a posição de 75 mm. As outras regiões foram suprimidas porque sofreram influência da extração de calor pela parte de cima do forno causado pelo fluxo de argônio utilizado para criar a atmosfera de proteção.

Na figura 52 é possível ver a morfologia apresentada pelas amostras em cada posição. Pode-se notar a grande formação de compostos na região de 15 mm. Isso se deve ao maior resfriamento nessa região em comparação às outras posições e também aos outros experimentos. O rápido resfriamento na região gera uma espécie de congelamento das estruturas, não dando tempo para a difusão de elementos. É possível notar também, comparando com os outros experimentos, que nessa região há muito pouco da fase eutética, que deve ter sido arrastada pela frente de solidificação começando a precipitar apenas em outra região mais acima no lingote.

A figura 53 mostra a morfologia apresentada pelo experimento III (ΔT 715 °C). As amostras apresentam também uma grande densidade de estruturas formadas. Mais uma vez as estruturas encontradas mostraram a formação dos eutéticos formados por Mg-Al-Ca e os compostos aciculares formados por Mg-Al-La.

Diferentemente da figura 52, onde houve o resfriamento mais rápido, a figura 53 mostra a região de 15 mm com a presença dos eutéticos. A formação de estruturas facetadas é bastante grande, porém em menor quantidade se comparado ao experimento anterior.

Outro fato interessante é que a direcionalidade na formação das estruturas foi menor se comparado com a figura anterior. Porém, a formação de estruturas parece assumir uma distribuição mais homogênea ao longo do lingote, não sendo tão abundante na região mais próxima ao resfriamento (base refrigerada), porém com uma formação constante ao longo do lingote.

A figura 54 mostra a evolução das microestruturas ao longo do lingote (nas posições mencionadas acima) no experimento IV (ΔT 650°C). Mais uma vez pode-se notar a presença de uma forma acicular e uma forma eutética.

A morfologia apresentada é semelhante a do experimento III, ocorrendo a formação constante ao longo do lingote, sendo a formação na primeira zona (15 mm distante da base) mais abundante em formação de compostos se comparado às zonas superiores (mais afastadas da base).

A figura 55 mostra um comparativo das morfologias apresentadas pelos lingotes.

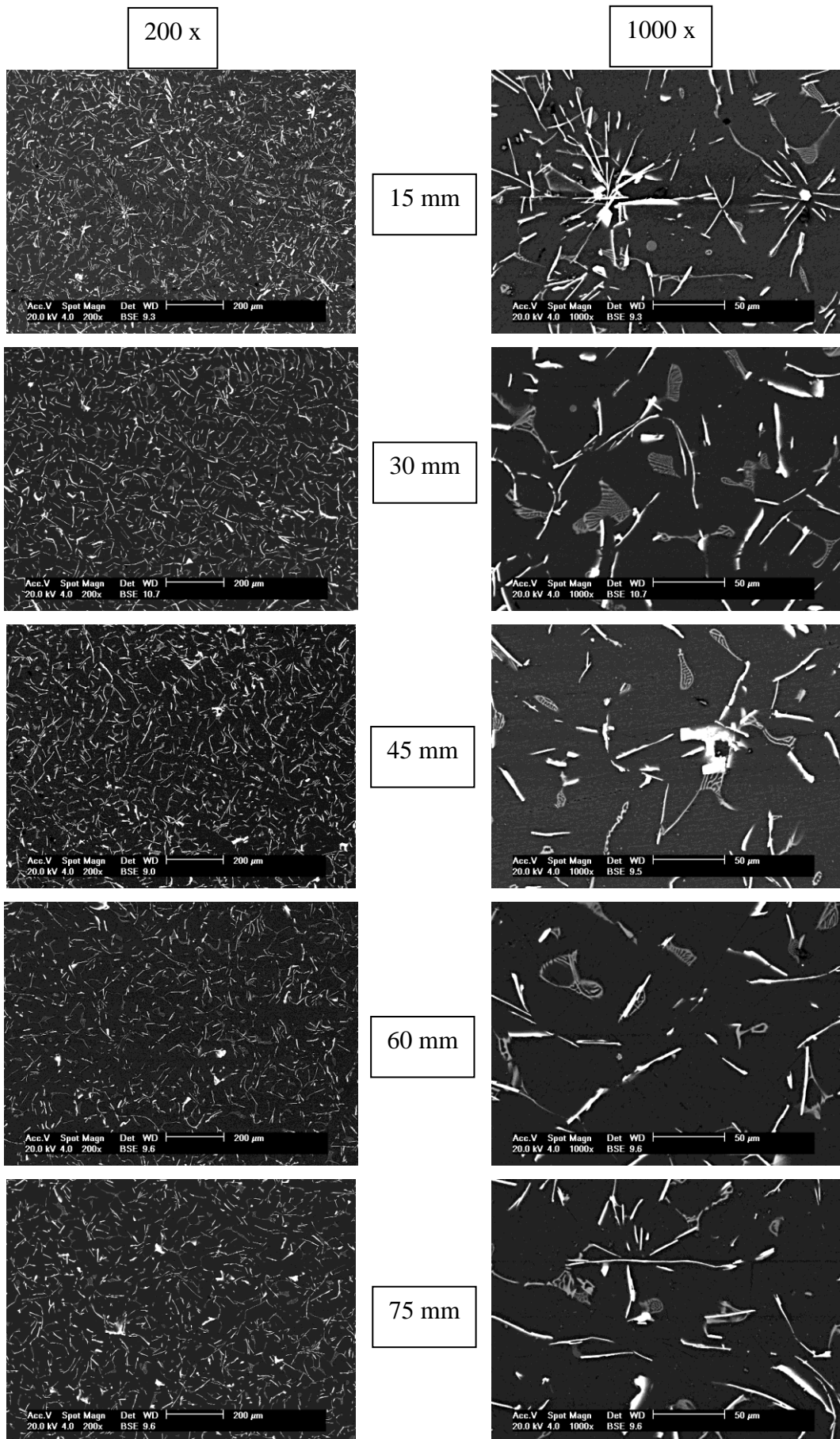


Figura 53 – Comparação das estruturas ao longo do lingote no experimento III.

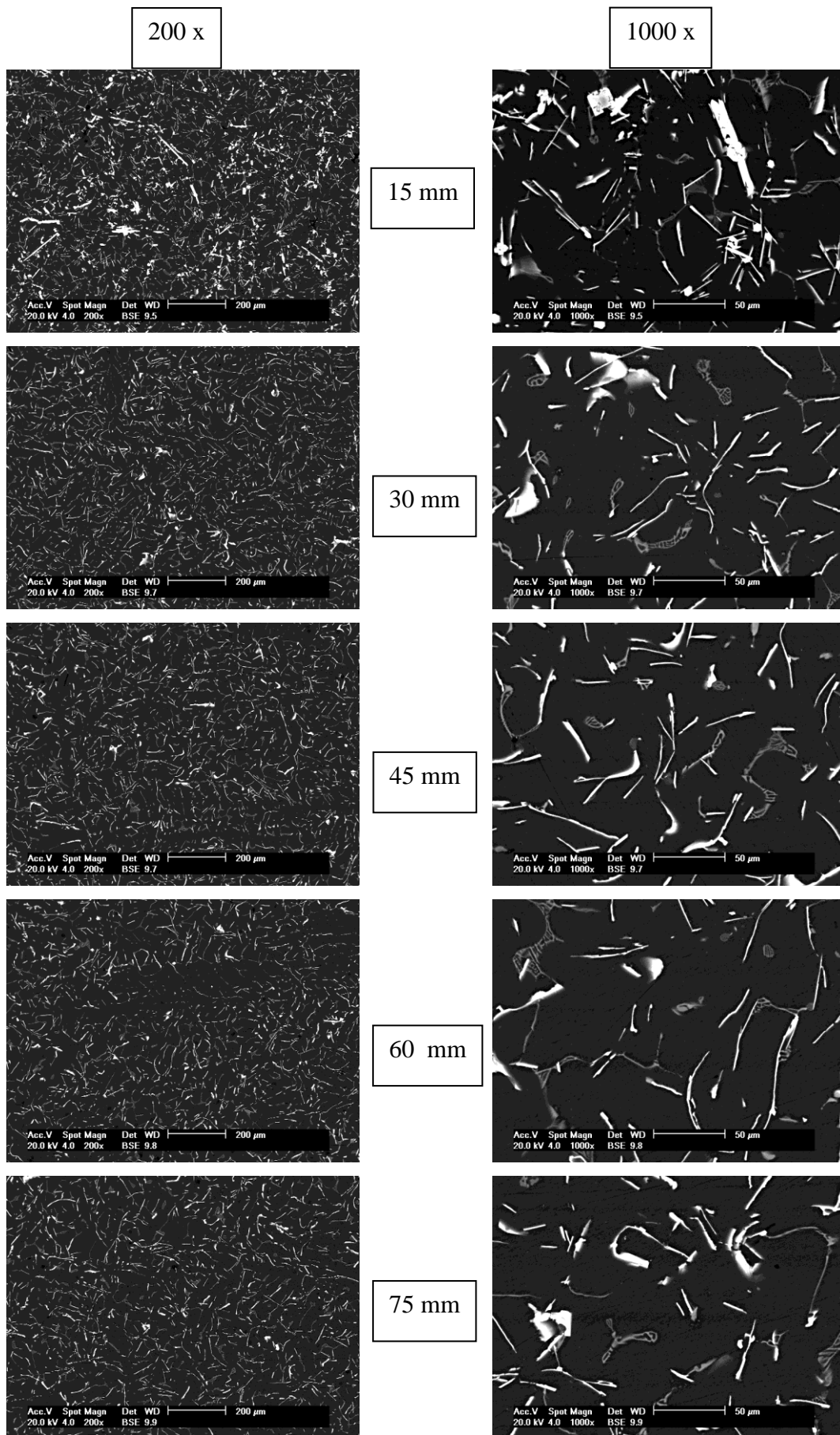


Figura 54 – Comparação das estruturas obtidas ao longo do lingote no experimento IV.

780

715

650

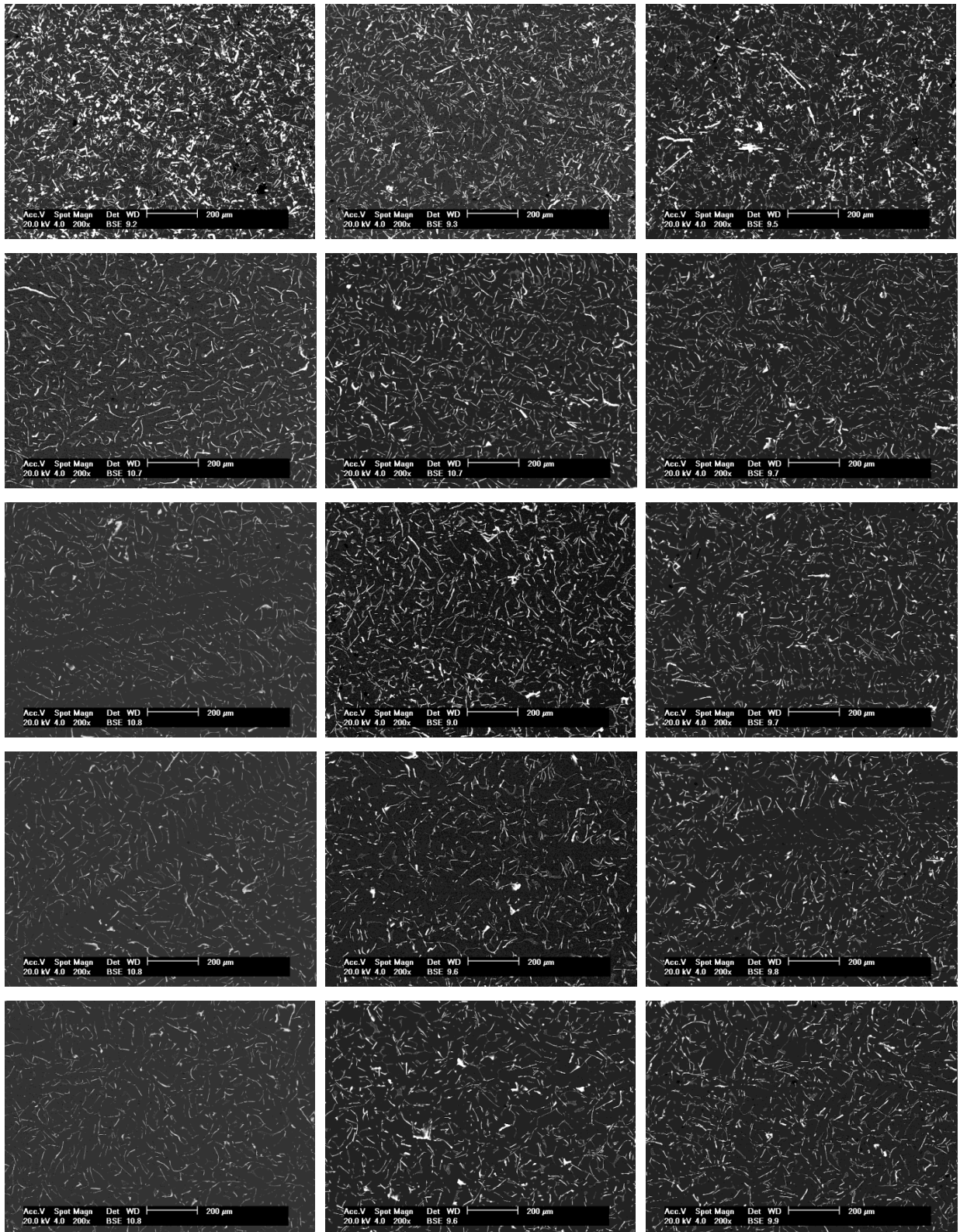


Figura 55 – Comparação das microestruturas nos três experimentos nas cinco regiões.

5.4 Otimização no sistema de solidificação

Uma das metas desse projeto foi a otimização dos parâmetros de trabalho do sistema de solidificação unidirecional. Analisando as curvas geradas em outros experimentos anteriores constatou-se a grande variação de temperatura ao longo do lingote. Essa diferença de temperatura deve ser a menor possível uma vez que nesse estudo é considerada uma temperatura homogênea ao longo do lingote. Assim, a primeira modificação proposta foi o aumento da camada de lã isolante utilizada na base do cadinho, melhorando o sistema de isolamento térmico. Esse procedimento reduziu o gradiente de temperatura existente entre o termopar 1 (a 15 mm da base) e os termopares 3 e 4 (45 e 60 mm da base, respectivamente) em mais de 30°C, diminuindo em cerca de 50% o gradiente registrado em outros experimentos, como mostrado na figura comparativa a seguir.

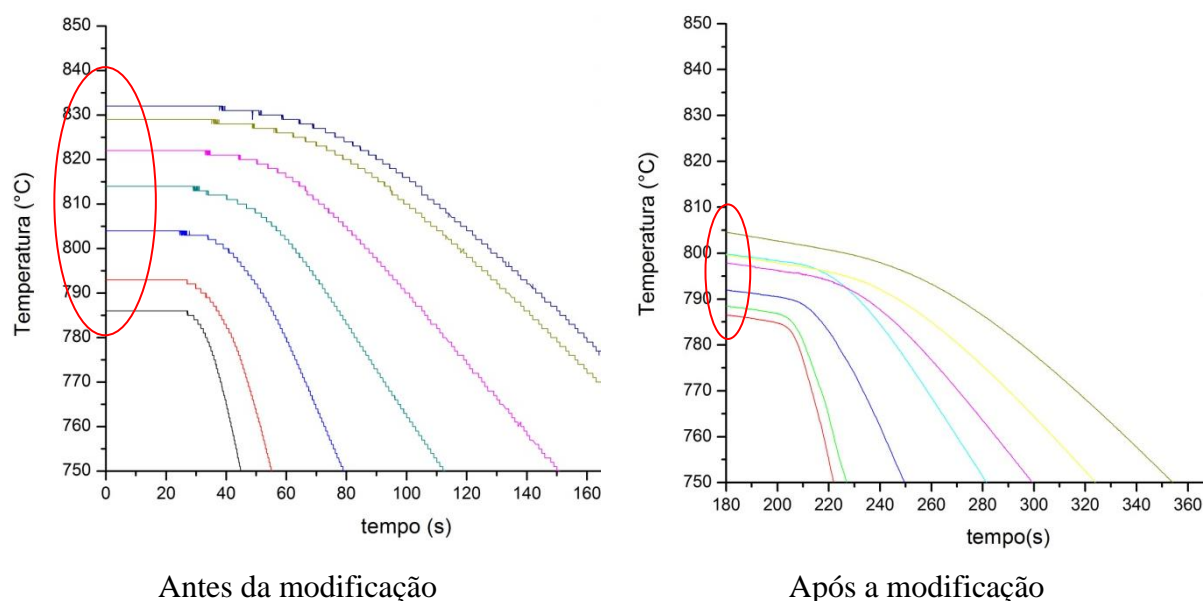


Figura 56 – diferença de temperatura no sistema após a modificação do forno.

Durante as fusões de teste o sistema mostrou-se eficaz, porém a extração da base para a posterior extração do lingote solidificado mostrou-se deficiente, pois ocorrera a solidificação de magnésio na folga existente entre a base e o corpo lateral do cadinho, dificultando a retirada das partes.

Então, foi proposta a inserção de barras laterais para realizar o guia da base, auxiliando na colocação, na vedação e na extração da base do cadinho, principalmente após os experimentos de solidificação. O sistema proposto (barras roscadas e porcas), apesar de

simples, mostrou-se eficaz, facilitando muito a extração tanto da base quanto do lingote solidificado no cadinho, como mostra a figura 57. Inicialmente, foram colocadas duas barras roscadas com uma porca antes da base (para extração) e uma porca depois da base (para vedação). Essa medida facilitou bastante a extração das partes. Procedeu-se primeiro a retirada das porcas de vedação e posteriormente a retirada das porcas de extração.



Figura 57 - Extração da base e do lingote.

O sistema de fixação da base com lateral utilizando-se duas barras roscadas foi depois incrementado, passando-se para quatro barras roscadas, aumentando a confiabilidade do sistema.

Outra medida adotada para melhorar a vedação do encaixe entre a base do cadinho e sua lateral foi a adoção de uma junta flexível que resistisse a temperatura. Além de resistir uma temperatura de mais de 850°C essa junta entra em contato direto com o metal líquido. Como se sabe o magnésio tem uma alta reatividade e por esse motivo, vários materiais comuns para isolamento não podem ser utilizados [ZENG et al, 2006]. Além disso, o material a ser utilizado deve ser capaz de moldar-se criando uma dificuldade a passagem de líquidos, melhorando a vedação. Utilizou-se então um anel de vedação composto de uma alma de aço e duas camadas depositadas de grafite. Esse material permitiu a conformação da junta às laterais da base, causando um encaixe estanque.

6 CONCLUSÕES

O estudo do processo de solidificação unidirecional da liga Mg-6Al-3La-1Ca foi realizado. Os diversos experimentos realizados assim como as análises nas amostras retiradas das diferentes corridas, permitem chegar às seguintes conclusões:

A variação da taxa de extração de calor nas diferentes corridas mostrou grande influência na morfologia e na formação de compostos. As amostras do experimento com resfriamento lento mostraram grande nível de defeitos, assim como maiores espaçamentos dendríticos. Os valores da taxa de resfriamento da isoterma liquidus foram bastante reduzidos se comparados aos resfriamentos rápidos, assim como os valores de gradiente e de velocidade. Já os experimentos com resfriamento rápido mostraram baixo nível de porosidade e a taxa de resfriamento foi proporcional ao nível de superaquecimento a que a amostra foi submetida.

Com o experimento utilizando resfriamento lento, foi possível determinar as temperaturas liquidus e solidus, que foram de $614,5 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1,8$ e $512,4 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1,4$, respectivamente. Outras duas temperaturas de transformação foram registradas em $605,7 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2,4$ e em $526,4 \text{ }^\circ\text{C} \pm 3,0$, estando, possivelmente, relacionados à formação da fase acicular $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ e da fase eutética grosseira $(\text{Al,Mg})_2\text{Ca}$, respectivamente.

Os valores crescentes de superaquecimentos geraram as maiores taxas de resfriamento nos lingotes e conseqüentemente os menores valores de espaçamento dendrítico. Nas microestruturas pode-se notar que nas partes mais próximas à base refrigerada foi diminuta a fração volumétrica dos eutéticos, sendo majoritária nessa região a formação de estruturas facetadas, entretanto, reaparecendo os eutéticos conforme o afastamento da base.

A identificação das fases e dos compostos formados foi realizada. Verificou-se a formação da matriz $\alpha\text{-Mg}$, a provável formação dos compostos aciculares $\text{Al}_{11}\text{La}_3$, e a formação dos compostos eutéticos Mg_2Ca e $(\text{Mg,Al})_2\text{Ca}$. A existência de traços de Manganês na liga acabou propiciando a formação de compostos de forma facetada contendo Al-La-Mn.

As correlações entre os parâmetros térmicos e as microestruturas foram obtidas e equações empíricas do tipo $\lambda = f(\dot{T})$, e $G, V, \dot{T} = f(\text{Posição})$ foram alcançadas. Os resultados mostraram coerência com as equações conhecidas na literatura.

6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Variar os materiais da base refrigerada causando diferentes taxas de resfriamento e avaliar sua influência nas propriedades mecânicas e metalúrgicas da liga;
- Variar a composição dos elementos químicos presentes na liga e avaliar sua influência nas propriedades da liga;
- Utilizar as correlações geradas nesse trabalho para gerar um programa numérico que calcule as microestruturas em função dos parâmetros do processo;
- Avaliar as características mecânicas da liga em elevadas temperaturas e determinar equações para fluência e para fadiga nessas condições;
- Realizar tratamentos térmicos nessa liga e avaliar o comportamento das fases apresentadas nesse trabalho em função das temperaturas de tratamento;
- Investigar detalhadamente a morfologia apresentada nos lingotes submetidos ao superaquecimento de 780°C e as possíveis causas da morfologia apresentada.
- Modificar o sistema experimental, possibilitando o preenchimento de uma peça de magnésio utilizando o sistema de alta pressão;
- Investigar o fenômeno da transição entre os grãos colunares e equiaxiais;
- Investigar o gradiente térmico na direção radial;

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7.1 Artigos Técnicos/Científicos

AGHAYANI, M.K, NIROUMAND, B., “Effects of ultrasonic treatment on microstructure and tensile strength of AZ91 magnesium alloy, *Journal of Alloys and Compounds* 509, p. 114–122, 2011.

AGHION, E., MOSCOVITCH, N., ARNON, A. “The correlation between wall thickness and properties of HPDC Magnesium alloys”, *Materials Science and Engineering A* 447, p. 341–346, 2007.

ALAM, M.E., HAN, S., NGUYEN, Q.B, HAMOUDA, A.M.S, GUPTA, M., “Development of new magnesium based alloys and their nanocomposites”, *Journal of Alloys and Compounds* 509, p. 8522– 8529, 2011.

AMIRA, S., HUOT, J., “Effect of cold rolling on hydrogen sorption properties of die-cast and as-cast magnesium alloys”, *Journal of Alloys and Compounds*, 520, p. 287– 294, 2012.

ANYANWU, I.A., GOKAN, Y., SUZUKI, A., KAMADO, S., KOJIMA, Y., TAKEDA, S., ISHIDA, T. “Effect of substituting cerium-rich mischmetal with lanthanum on high temperature properties of die-cast Mg–Zn–Al–Ca–RE alloys”, *Materials Science and Engineering A* 380, p. 93–99, 2004.

AYMAN, E., JUNKO, U., KATSUYOSHI, K. “Application of rapid solidification powder metallurgy to the fabrication of high-strength, high-ductility Mg-Al-Zn-Ca-La alloy through hot extrusion”, *Acta Materialia*, V. 59, p. 273-282, 2011.

CÁCERES, C.H, DAVIDSON, C.J., GRIFFITHS,J.R, NEWTON, C.L. Effects of solidification rate and ageing on the microstructure and mechanical properties of AZ91 alloy, *Materials Science and Engineering A*325, p. 344–355, 2002.

EVANGELISTA, E., S. SPIGARELLI, M. CABIBBO, C. SCALABRONI, O. LOHNE, P. ULSETH. “Analysis of the effect of Si content on the creep response of an Mg–5Al–Mn alloy”, *Materials Science and Engineering A* 410–411, p. 62–66, 2005.

FERRI , T. V., FIGUEIREDO, A. P., FERREIRA, C.R.F, Hormaza, C.W, Santos, C.A, SPIM, J.A., “Mechanical properties as a function of microstructure in the new Mg–Al–Ca–La alloy solidified under different conditions”, *Materials Science and Engineering A* 527, p. 4624–4632, 2010.

GARCIA, A. Influência das variáveis térmicas de solidificação na formação da macroestrutura e da microestrutura e correlação com propriedades decorrentes. *Projeções*, v. 23, p. 13-32, 2005

GÄUMANN, M., R. TRIVEDI, KURZ, T.V, “Nucleation ahead of the advancing interface in directional solidification”, *Materials Science and Engineering A* 226-228, p. 763-769, 1997.

HUNT, J.D., “Steady State Columnar And Equiaxed Growth Of Dendrites And Eutectic”, *Materials Science and Engineering*, V.65, pp. 75-83, 1984.

KANG, D.H., PARK, S., KIM, N.J. Development of creep resistant die cast Mg–Sn–Al–Si alloy. *Materials Science and Engineering A* 413–414, p. 555–560, 2005.

KINJI HIRAI, HIDETOSHI, S., TAKIGAWA, S., HIGASHI, K., “Effects of Ca and Sr addition on mechanical properties of a cast AZ91 magnesium alloy at room and elevated temperature”, *Materials Science and Engineering A*, V. 403, p. 276–280, 2007.

KURZ, W., BEZENÇON, C., GÄUMANN, M. Columnar to Equiaxed Transition in Solidification Processing. *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 2, p.185-191, 2001.

LIAO, L., XIUQINZ, Z., WANG, H. - Precipitation behavior and damping characteristic of Mg–Al–Si alloy, *Materials Letters* V. 59, p. 2702– 2705, 2005.

LIU, H., CHEN, Y., TANG, Y., WEI, S., NIU, G., “The microstructure, tensile properties, and creep behavior of as-cast Mg–(1–10)%Sn alloys, *Journal of Alloys and Compounds* 440, p. 122–126, 2007.

MAHAPATRA, R.B. & WEINBERG, F., “The Columnar To Equiaxed Transition in Tin-Lead Alloys”, v. 18B, p. 425-432, 1987.

MARTORANO, M.A., BISCUOLA, V.B. – “Predicting the columnar-to-equiaxed transition for a distribution of nucleation undercoolings” *Acta Materialia*, V. 57, p. 607–615, 2009.

MORDIKE, B.L.; EBERT, T. “Magnesium Properties — applications — potential”, *Materials Science and Engineering A* 302, p. 37–45, 2001.

PENG CAO, MA QIANB and DAVID H. StJOHN - Mechanism for grain refinement of magnesium alloys by superheating, *Scripta Materialia* v. 56, p. 633–636, 2007.

SANTOS, C.A., SPIM Jr., J.A.. & GARCIA, A., “Modeling of Solidification in Twin-Roll Strip Casting”, *Materials Processing Technology*, V.102, pp. 33-39, 2000.

SHUANG-SHOU LI, BIN TANG, DA-BEN ZENG.– “Effects and mechanism of Ca on refinement of AZ91D alloy”, *Journal of Alloys and Compounds*, V. 437, p. 317–321, 2007.

SPINELLI, J.E., CHEUNG, N., GOULART, P.R., QUARESMA, J.M.V., GARCIA, A., “Design of mechanical properties of Al-alloys chill castings based on the metal/mold interfacial heat transfer coefficient”, *International Journal of Thermal Sciences* 51, p 145-154, 2012.

SRINIVASAN, A., SWAMINATHAN, J., GUNJAN, M.K., PILLAI, U.T.S., PAI, B.C., “Effect of intermetallic phases on the creep behavior of AZ91 magnesium alloy”, *Materials Science and Engineering, A* 527, p. 1395–1403, 2010.

STRATTON, P.F., CHANG, E.K. PROTECTIVE ATMOSPHERES FOR THE HEAT TREATMENT OF MAGNESIUM ALLOYS. *Magnesium Technology*, The Minerals, Metals & Materials Society, 2000.

SUZUKI, A., SADDOCK, N.D., JONES, J.W., POLLOCK, T.M., “Solidification paths and eutectic intermetallic phases in Mg-Al-Ca ternary alloys”, *Acta Materialia* 53, p 2823-2834, 2005.

WANG, Y., LIU, G., FAN, Z. Microstructural evolution of rheo-diecast AZ91D Magnesium alloy during heat treatment. *Acta Materialia*, 54, p. 689–699, 2006.

WEI, L.Y., DUNLOP, L.Y. The solidification behaviour of Mg-Al-rare earth alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 232, p. 264-268, 1996.

WU, CHAO-VUN, ZHANG J., “State-of-art on corrosion and protection of magnesium alloys based on patent literatures”, *Trans Nonferrous Met. Soc. China* 21, 892-902, 2011.

XU, D.; GUO, J.; FU, H.; BI, W., “Influence of dendrite morphologies and solid-back diffusion on macrosegregation in directionally solidified blade-like casting”, *Materials Science and Engineering A*, V. 344, pp. 64-73, 2004.

XU, S.W., MATSUMOTO, N., KAMADO, S., HONMA, T., KOJIMA, Y. Effect of pre-aging treatment on microstructure and mechanical properties of hot compressed Mg–9Al–1Zn alloy. *Materials Science and Engineering A* 517, p. 354–360, 2009.

YANG, M.B., LIANG, X.F., LI, H., PAN, F., “ Effects of solution heat treatment on microstructure and mechanical properties of AZ61-0.7Si magnesium alloy”, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 20, p.416-420, 2010.

YANG, Z., LI, J.P., ZHANG, J.X., LORIMER, G.W., ROBSON, J. –“REVIEW ON RESEARCH AND DEVELOPMENT OF MAGNESIUM ALLOYS”, *Acta Metall. Sin.(Engl. Lett.)*, V.21, No.5, p. 313-328, 2008.

ZENG, R., HANG J., HUANG W., DIETZEL, W., KAINER, K.U., “Review of studies on corrosion of magnesium alloys”, *Trans. Nonferrous Met. SOC. China*, V.16, p. 763-771, 2006.

ZHANG, G., ZHANG, H., GAO, M., WEI, D., “Mechanism of Effects of Rare Earths on Microstructure and Properties at Elevated Temperatures of AZ91 Magnesium Alloy”, *JOURNAL OF RARE EARTHS* 25, p. 348 – 351, 2007.

ZHONG C., FAN LIU, YATING Wu, JINTINGJING Le, LEI LIU, MEIFENG He, JIACAI ZHU, WENBIN HU, “Protective diffusion coatings on magnesium alloys: A review of recent developments”, *Journal of Alloys and Compounds* 520, p. 11– 21, 2012.

ZHU, S.M., GIBSON, M.A., EASTON, M.A., NIE, J.F, “The relationship between microstructure and creep resistance in die-cast magnesium–rare earth alloys”, *Scripta Materialia* v. 63, p. 698–703, 2010.

7.2 Livros utilizados:

ASM Metal Handbook – Alloy Phase Diagram. Tenth Edition. V.3. Ohio, American Society for Metals, 1990a.

ASM Metal Handbook –. Heat Treating Tenth Edition. V.3. Ohio, American Society for Metals, 1990b.

ASM Metals Handbook - Properties and selection: non ferrous alloys and special-purpose materials. **ASM International**, Tenth Edition, V.2; Ohio, American Society for Metals, 1990c.

Brooks, C.R., “Heat treatment, Structure and Properties of Nonferrous Alloys, ASM International, V.2, p. 263, 1982.

Eastwood, La Verne Winfield, - Gas in lighth alloys. New York : John Wiley and Sons, p. 86 e 87, 1946.

Flood e Hunt. 1990. Metals Handbook, ASM, v16. p258-260.

Garcia, Amauri, Solidificação: fundamentos e aplicações, 2º Ed., Campinas, Sp, Editora da Unicamp, 2007.

Kainer, K.U., 2003, “**Magnesium Alloys and Technologies**” – 1º Ed - Institut für Werkstofforschung.

Müller, Arno. “Solidificação e análise térmica dos metais”. Porto Alegre, Editora da UFRGS, 2002. 278 p.

Polmear, I.J., 1989, “**Light Alloys – Metallurgy of light Metals**” – 2º Ed. – New York, NY.

Rokhlin, L.L, 2003, “Magnesium Alloys Containing Rare Earth Metals”, New York, NY.

SENAI, 1981, “METALURGIA DAS LIGAS DE MAGNÉSIO”, SENAI Belo Horizonte, Centro de Fundição de Itaúma, 89 p, 1981.

STRATTON, P.F., CHANG, E.K, “**Protective atmospheres for the heat treatment of magnesium alloys**”, Magnesium Technology Edited by H.L. Kaplan, J. Hryn, and B. Clow, The Minerals, Metals & Materials Society, 2000.

7.3 Teses e Dissertações:

FIGUEIREDO, Arlan Pacheco (2008). **Análise da solidificação de ligas de Magnésio para aplicação na fabricação de motores.** Programa de pós graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materias. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Dissertação de mestrado. 141 páginas.

FOLLE, Eduardo Felipe (2004) – **Análise do comportamento numérico da solidificação de liga de alumínio e cobre na previsão macroestrutural e mecânica.** Programa de pós graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materias. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Dissertação de mestrado. 175 páginas.

GOULART, Pedro Roberto (2010). Caracterização da microestrutura de solidificação de ligas Al-Fe e correlação com propriedades mecânicas / Pedro Roberto Goulart. -- Campinas, SP. Unicamp: [s.n.], 2010. 178 páginas.

7.4 Consulta em sites e material eletrônico:

FRANÇA, 2009 - www.abmbrasil.com.br/20090902www.abmbrasil.com.br/20090902_SemNaoferrosos_FernandoFranca.pps - Similares - Acessado em 20/04/2012 às 19:45 h.

PEIXOTO, 2000 – <http://www.qnesc.s bq.org.br/online/qnesc12/v12a11.pdf> Acessado em 04/06/2012 às 11:09