

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
(PPGEM)

**ANÁLISE DA SOLIDIFICAÇÃO DE LIGAS DE MAGNÉSIO PARA
APLICAÇÃO NA FABRICAÇÃO DE MOTORES**

ARLAN PACHECO FIGUEIREDO

Dissertação para a obtenção do título de

Mestre em Engenharia

Porto Alegre (RS)

2008

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
(PPGEM)

**ANÁLISE DA SOLIDIFICAÇÃO DE LIGAS DE MAGNÉSIO PARA
APLICAÇÃO NA FABRICAÇÃO DE MOTORES**

ARLAN PACHECO FIGUEIREDO

Engenheiro Metalúrgico

Trabalho realizado no Laboratório de Fundição, Departamento de Engenharia Metalúrgica da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM), como parte dos requisitos para a obtenção de título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Processos de Fabricação

Porto Alegre (RS)

2008

Esse trabalho foi julgado adequado como dissertação de Mestrado em Engenharia, área de concentração de Metalurgia da Transformação e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Jaime Alvares Spim Junior

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Alexandre da Silva Rocha (PPGEM)

Prof^a. Dra. Berenice Anina Dedavid (PUCRS)

Dr. Mario Wolfart Junior (Empresa Andreas Stihl Moto Serras)

Prof. Dr. Carlos Perez Bergmann

Coordenador do PPGEM

Dedico este trabalho aos meus pais **Mário José Barbosa Figueiredo**, à minha mãe **Lizete Pacheco** e ao grande amor da minha vida **Ângela Flach**.

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos a todos que colaboraram na elaboração deste trabalho.

Ao professor Dr. Jaime Alvares Spim Junior pela orientação, dedicação, esforço e confiança depositada.

Ao professor Dr. Carlos Alexandre dos Santos e ao Engenheiro Msc. Carlos Frick Ferreira pelas preciosas contribuições e conselhos.

Ao colega e amigo Engenheiro Thiago Vieira Ferri por suas valiosas observações, apoio e companhia durante a realização dos experimentos.

A todos os colegas, funcionários e bolsistas do Laboratório de Fundação da UFRGS, pelas proveitosas discussões. Em especial aos bolsistas Vinicius Paz e Juliano Todeschini pela ajuda na preparação das amostras.

Ao CNPq e à FAPERGS pela bolsa e pela verba destinada ao projeto que permitiram o desenvolvimento desse trabalho.

À Empresa Andreas Stihl Moto Serras pelo interesse e apoio à pesquisa.

Aos meus queridos irmãos e familiares pela paciência e incentivo aos estudos.

A toda família Flach, o meu agradecimento especial pelo carinho, afeto e estímulos.

À minha “*vidinha*” Ângela Flach, que tanto amo, pelo carinho, paciência, dedicação, companheirismo e confiança. Com todo o meu amor...

Ao povo brasileiro, pagador dos seus impostos, que viabiliza o financiamento em pesquisas e manutenção das universidades públicas, gratuitas e de qualidade.

“Quando existe avanço tecnológico sem avanço social,
surge quase automaticamente, um aumento da miséria humana.”

Michael Harrington

SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	XII
LISTA DE FIGURAS.....	XIV
LISTA DE TABELAS.....	XX
LISTA DE SÍMBOLOS.....	XXII
RESUMO.....	XXIII
ABSTRACT.....	XXIV
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
3.1 O Magnésio	6
3.2 Extração e obtenção de magnésio.....	7
3.2.1 Ocorrência natural	7
3.2.2 Processos de obtenção	7
3.3 Principais características.....	8
3.4 Propriedades físicas e químicas do magnésio.....	9
3.5 Propriedades Mecânicas	9
3.6 Comportamento à corrosão.....	11
3.7 Vantagens e Desvantagens do uso do magnésio	11
3.8 Utilização do magnésio	15
3.9 Ligas de magnésio	15
3.9.1 Principais elementos de liga	15
3.9.2 Classificação e nomenclatura das ligas	17
3.10 Desenvolvimento de ligas de magnésio resistentes a altas temperaturas	19
3.11 O sistema Mg-Si	20
3.12 O sistema Mg-Zn-Al.....	22
3.13 O sistema Mg-Al-Ca-Sr.....	22
3.14 O sistema Mg-RE (magnésio – terras raras).....	23
3.15 Solidificação	28

3.16	Macroestruturas de solidificação	29
3.17	Zona Coquilhada	30
3.18	Zona Colunar	30
3.19	Zona equiaxial	31
3.20	A transição colunar-equiaxial (TCE).....	33
3.21	Crítérios para Transição Colunar-Equiaxial	34
3.22	Informações sobre o projeto de pesquisa.....	41
4.	MATERIAL E MÉTODOS	44
4.1	Solidificação unidirecional vertical ascendente	44
4.2	Projeto do forno de solidificação Unidirecional.....	45
4.2.1	Confecção da base do cadinho e sistema de refrigeração;.....	45
4.2.2	Confecção do forno	47
4.2.3	Atmosfera de Proteção.....	49
4.2.4	Termopares e placa de aquisição de dados.....	50
4.3	Alterações de projeto	50
4.3.1	Alterações no cadinho	50
4.3.2	Alterações no sistema de refrigeração	51
4.4	Alterações no sistema na atmosfera de proteção	53
4.4.1	Agitador mecânico.....	53
4.5	Fluxograma experimental	56
4.6	Métodos utilizados para obtenção de \dot{T}_L , \dot{T}_S , G_L e V_L	59
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	63
5.1	Experimento 1 – Resfriamento lento	63
5.2	Análise da Macrografia	75
5.2.1	Formação da escória	75
5.3	Correlação entre variáveis de solidificação (V_L , G_L e \dot{T}_L) e tamanho de grão.....	77
5.4	Experimentos 2 e 3 - Solidificação unidirecional.....	83
5.4.1	Experimento 4. Solidificação unidirecional com baixo superaquecimento.	93
5.5	Experimento 5 – Solidificação Unidirecional liga AZ91	101
5.6	Correlação entre variáveis de solidificação (V_L , G_L e \dot{T}_L) e estrutura	109
6.	CONCLUSÕES	116
7.	TRABALHOS FUTUROS	118
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	119

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Utilização de ligas de magnésio no passado pela Volkswagen no Beetle (Fusca). Adaptado (ASA 2007)	13
Figura 3.2. Peças de automóveis em ligas de magnésio. Alojamento, caixa de comando e aro de direção. (Volkswagen AG).(K. U. Kainer, 2003).....	13
Figura 3.3. Peças automotivas projetadas em ligas de magnésio. Portas de carros lateral e traseira e armação de assentos. (R. Fink, 2003).	14
Figura 3.4. Outras aplicações das ligas de magnésio. (R. Fink, 2003).....	14
Figura 3.5. Produção de materiais de baixa densidade ao longo do século XX. (Adaptado - Mordike and Ebert, 2001).....	15
Figura 3.6. Proporção das aplicações metalúrgicas do magnésio em 1997. (Adaptado - Mordike and Ebert, 2001).....	15
Figura 3.7. Microestrutura típica de uma liga AZ91D utilizada em Fundição sob Pressão. Adaptado ((Song, Atrens et al. 1998)	20
Figura 3.8. Comparação da liga AS21 com AZ91 em relação a resistência a fluência na temperatura de 125°C, com carga constante de 30 e 40 MPa. (Adaptado Dargush et al. 1997).....	21
Figura 3.9. Curvas de fluência comparando as ligas ZAXE05613 e ZAXLa05613. As linhas tracejadas correspondem a curvas teóricas de ligas outras ligas de magnésio e da liga de alumínio ADC12. (Adaptado Anyanwu et al, 2004).....	26
Figura 3.10. Curvas de fluência para efeito de comparação entre as ligas ZAXE0613 e a liga ZAXLa0613. (adaptado: Anyanwu et al, 2004)	27
Figura 3.11. Modelo da microestrutura da liga ZAXLa05613: A ₁ representa compostos Al ₁₁ La ₃ que cristalizam cruzando os grãos, A ₂ representa compostos Al ₁₁ La ₃ que cristalizam ao longo dos grãos, A ₃ representa compostos Al ₁₁ La ₃ que cristalizam dentro dos grãos e B representa compostos de Al ₂ Ca. (Adaptado Anyanwu et al, 2004).....	27
Figura 3.12. Variação dos tipos de estruturas formadas durante processo de solidificação de um composto orgânico CBr ₄ : a) Celular, b) transição celular/dendrítica e c) dendrítica (Garcia, 2001).....	29
Figura 3.13. a) Representação esquemática das diferentes zonas macroestruturais. b) Macroestrutura de um lingote de alumínio de seção quadrada. (Garcia, 2001).....	30
Figura 3.14. Microscopia ótica do primeiro lingote fornecido. a) estrutura ramificada, b) detalhe das estruturas acicular e lamelar	42

Figura 3.15. Imagem BSE (elétrons retroespalhados) efetuada no primeiro lingote fornecido mostrando: a) estrutura ramificada com compostos aciculares, b) uma estrutura acicular e c) uma estrutura lamelar.	42
Figura 4.1. Dispositivo de solidificação vertical ascendente: 1) entrada de água; 2) chapa molde; 3) termopares; 4) computador; 5) registrador de temperaturas; 6) lingote; 7) lingoteira; 8) controle de temperatura; 9) resistências elétricas; 10) paredes de isolamento (adaptado Garcia, 2005).	44
Figura 4.2. Conjunto cadinho e base do sistema de resfriamento.	46
Figura 4.3 . Base com sistema de refrigeração. a) vista superior, b) vista inferior com tampa, c) esquema mostrando serpentina de cobre para circulação da água na parte inferior.	46
Figura 4.4. a) vista superior do forno mostrando detalhe da tampa. b) parte interna do forno mostrando resistências e isolamento com fibra cerâmica.	49
Figura 4.5. a) Formação de “carepas” no cadinho SAE1020, b) Chapa de aço inox 304 utilizada em volta do cadinho para proteger as resistências, c) Cadinho alternativo construído em aço inoxidável 420.	51
Figura 4.6. Sistema de resfriamento danificado devido à intensa oxidação durante a realização do experimento.	51
Figura 4.7. Sistema de resfriamento alternativo proposto após danificação do sistema por serpentina.	52
Figura 4.8. Sistema de resfriamento alternativo: água entrando em contato direto com a parte inferior da base.	52
Figura 4.9. Parte inferior do lingote após a realização do experimento. Os pontos marcados com “x” correspondem à parte da carga que não fundiu.	53
Figura 4.10. Dispositivo utilizado para agitação do banho.	54
Figura 4.11. Dispositivo em forma de escada para posicionamento dos termopares e agitador do banho	55
Figura 4.12. Esquema representativo da distribuição dos termopares no lingote (medidas em mm)	55
Figura 4.13. Fluxograma de planejamento adotado durante o trabalho.	57
Figura 4.14. Esquematização para obtenção de T_L e seu respectivo intervalo de tempo.	60
Figura 4.15. Esquematização do procedimento para obtenção da V_L	61
Figura 4.16. Esquematização para obtenção das taxas de resfriamento (\dot{T}_L e \dot{T}_S)	61
Figura 4.17. Esquema representativo para medição do espaçamento dendrítico secundário.	62
Figura 4.18. Ilustração do procedimento para medição do tamanho de grãos equiaxiais obtidos a partir da macrografia. (Distância da base – 15mm)	62

- Figura 5.1. Detalhe do diagrama de fases Mg-Al. A linha cheia em vermelho indica a composição Mg- 4% Al e as linhas tracejadas indicam T_L e T_S 63
- Figura 5.2. Curvas de resfriamento registrada pelos termopares posicionados dentro do cadinho durante solidificação da liga sob baixas taxas de resfriamento. 64
- Figura 5.3. Curva de resfriamento da liga ZAXLa05413 obtida em condições de resfriamento lento (posição – 75 mm da base). 65
- Figura 5.4. Curva de resfriamento da liga ZAXLa05413 obtida em condições de resfriamento lento (posição – 75 mm da base) 65
- Figura 5.5. Detalhe da transformação de fase na região pastosa indicada pela mudança na inclinação da curva de resfriamento entre T_L e T_S 66
- Figura 5.6. Diagrama de fase Mg-La. A linha vermelha tracejada indica a composição Mg-3%La. (ASM 1990)² 67
- Figura 5.7. Diagrama de fase Mg-Ca. A linha vermelha tracejada indica a composição Mg-1%Ca. (ASM 1990)² 67
- Figura 5.8. Diagrama de fase Al-La. (ASM 1990)² 68
- Figura 5.9. Imagens BSE dos compostos ricos em alumínio e lantânio formados durante solidificação da liga. a) precipitado de forma facetado e b) precipitado de forma acicular. 69
- Figura 5.10. Espectros obtidos das análises via EDS nos compostos ricos em Al-La. a) Espectro do precipitado facetado, b) Espectro do precipitado acicular..... 69
- Figura 5.11. Imagens BSE das estruturas lamelares encontradas na amostra. a) Lamelar grosseira (mais clara) e b) Lamelar fina (mais escura)..... 70
- Figura 5.12. Espectros obtidos nas análises via EDS a) Espectro referente ao composto lamelar grosseiro e b) Espectro referente ao composto lamelar fino. 71
- Figura 5.13. Imagem BSE da estrutura da liga obtida através de MEV. Os círculos indicam as regiões onde foram realizadas análises via EDS (no núcleo da matriz e próximo das regiões de segregação)..... 71
- Figura 5.14. Espectros obtidos nas análises via EDS a) núcleo da Matriz e b) próximo dos contornos. 72
- Figura 5.15. Metalografia da liga solidificada com baixas taxas de resfriamento na posição de 30 mm: a) fase acicular ($Al_{11}La_3$), b) precipitado facetado, c) fases lamelar grosseira, d) fase lamelar fina (Al_2Ca), e) matriz com magnésio e alumínio em solução sólida..... 72
- Figura 5.16. Diagrama de fase Al-Ca. (ASM 1990)². 74
- Figura 5.17. Diagrama de fase Mg-Al.(ASM 1990)². 74
- Figura 5.18. Macrografia da liga ZAXLa05413 obtida após resfriamento lento dentro do cadinho com o forno desligado..... 75

Figura 5.19. Gráfico da posição da interface em função do tempo.....	78
Figura 5.20. Posição da isoterma <i>liquidus</i> com o tempo.....	79
Figura 5.21. Velocidade da interface em função do tempo. Os pontos em vermelho registram o instante de passagem da frente nos termopares.....	80
Figura 5.22. Detalhe da macrografia perto da superfície mostrando a influência da escória formada como substrato para nucleação e crescimento de grãos.....	82
Figura 5.23. Gráfico correlacionando tamanho de grão com velocidade de avanço da interface <i>liquidus</i> . (Escala dos eixos em Log ₁₀)......	82
Figura 5.24. Curvas de resfriamento obtidas no experimento 2.....	83
Figura 5.25. Curva de resfriamento obtida no experimento 2 pelo termopar localizado a 30 mm da base mostrando T_L	84
Figura 5.26. Curva de resfriamento obtida no experimento 3 pelo termopar localizado a 60 mm da base mostrando T_L	84
Figura 5.27. Macrografia obtida no experimento 2.....	86
Figura 5.28. Macrografia obtida no experimento 3.....	86
Figura 5.29. Variação da posição da isoterma <i>liquidus</i> com o tempo. (Experimento 2).....	87
Figura 5.30. Variação da posição da frente de solidificação com o tempo. (Experimento 3)..	87
Figura 5.31. Gráfico da velocidade da interface <i>liquidus</i> com o tempo para o experimento 2. Os pontos em vermelho representam os instantes em que a isoterma <i>liquidus</i> alcança os termopares.	88
Figura 5.32. Gráfico da velocidade da interface <i>liquidus</i> com o tempo para o experimento 3. Os pontos em vermelho representam os instantes em que a isoterma <i>liquidus</i> alcança os termopares.	89
Figura 5.33. Comparação entre os dois experimentos. O avanço da isoterma <i>liquidus</i> obteve maiores velocidades no experimento 3.....	89
Figura 5.34. Comparação entre os gradientes no momento do início da TCE. (Experimentos 2 e 3).	91
Figura 5.35. Variação da taxa de resfriamento do líquido com a posição. Taxas semelhantes durante a transição.....	92
Figura 5.36. Curvas de resfriamento obtidas no experimento 4.....	93
Figura 5.37 . Curva de resfriamento obtida pelo termopar localizado a 15 mm da base.	94
Figura 5.38. Curva de resfriamento obtida pelo termopar localizado a 45 mm da base.	94
Figura 5.39. Macrografia obtida no experimento 4.....	95

Figura 5.40. Gráfico da posição da interface em função do tempo. (Experimento 4).....	96
Figura 5.41. Variação da velocidade da interface de solidificação em função do tempo. Os pontos em vermelho correspondem ao instante em que a frente alcança os termopares. (experimento 4).	97
Figura 5.42. Variação do gradiente em função da posição. (Experimento 4).	98
Figura 5.43. Variação da taxa de resfriamento do líquido em função da posição. (Experimento 4).....	98
Figura 5.44. Comparação das velocidades da isoterma <i>liquidus</i> entre os três experimentos. ...	99
Figura 5.45. Variação do gradiente a frente da isoterma <i>liquidus</i> com a posição para os três experimentos.....	99
Figura 5.46. Variação da taxa de resfriamento do líquido nos três experimentos. Valores semelhantes no momento da transição.	100
Figura 5.47. Curvas de resfriamento obtidas no experimento 5.....	101
Figura 5.48. Curva de resfriamento registrada pelo termopar situado a 45 mm da base.	102
Figura 5.49. Curva de resfriamento registrada pelo termopar situado a 90 mm da base.	102
Figura 5.50. Macrografia da liga AZ91 após experimento de solidificação unidirecional. ...	103
Figura 5.51. Posição da isoterma <i>liquidus</i> com o tempo no experimento 5 (Liga AZ91).....	104
Figura 5.52. Velocidade da isoterma <i>liquidus</i> em função do tempo.	104
Figura 5.53. Gradiente térmico em função da posição. (Experimento 5).....	105
Figura 5.54. Taxa de resfriamento do líquido em função da posição. (Experimento 5)	106
Figura 5.55. Comparação entre V_L obtidas em todos os experimentos.	107
Figura 5.56. Comparação entre G_L obtidas em todos os experimentos.....	107
Figura 5.57. Comparação entre \dot{T}_L obtidas em todos os experimentos.....	108
Figura 5.58. Metalografias retiradas de diferentes posições na amostra solidificada no experimento 2.	109
Figura 5.59. Metalografia da amostra solidificada no experimento 2 na posição de 75 mm. a) desenvolvimento da dendrita na região central da imagem e b) mesma imagem realçando dendrita e espaçamentos secundários.	110
Figura 5.60. Desenvolvimento de braços dendríticos da liga AZ91. Experimento 5, posição de 15mm.....	110

Figura 5.61. Correlação entre λ_2 e \dot{T}_L obtida no experimento 2. (Escala dos eixos em Log_{10}).	112
Figura 5.62. Correlação entre λ_2 e \dot{T}_L obtida no experimento 3. (Escala dos eixos em Log_{10}).	112
Figura 5.63. Correlação entre λ_2 e \dot{T}_L obtida no experimento 4. (Escala dos eixos em Log_{10}).	113
Figura 5.64. Correlação entre λ_2 e \dot{T}_L obtida no experimento 5. (Escala dos eixos em Log_{10}).	113
Figura 5.65. Diferenças observadas em λ_2 em função de \dot{T}_L nos experimentos com a liga ZAXLa05413.....	114
Figura 5.66. Influência de V_L em λ_2 nos experimentos realizados com a liga ZAXLa05413.	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Propriedades físicas e químicas do magnésio puro.	9
Tabela 3.2. Resumo das vantagens e desvantagens do uso de magnésio como material para aplicações estruturais. (Adaptado – K. U. Kainer 2003).....	12
Tabela 3.3. Principais elementos de liga para o magnésio e seus efeitos. Adaptado (Brooks 1982) (Diego Cunha Malagueta 2003).	16
Tabela 3.4. Primeira parte (elementos de liga):.....	17
Tabela 3.5. Terceira parte: Distinção de ligas com o mesmo teor de elementos de liga.....	18
Tabela 3.6. Quarta Parte: Condição do tratamento térmico ou mecânico	18
Tabela 3.7. Composição química da liga sugerida.	41
Tabela 3.8. Resultados de análises via EDS nas fases sinalizadas na Figura 3.15 encontradas no primeiro lingote fornecido pela RIMA (resultados qualitativos).	42
Tabela 4.1. Composição química para aço utilizado na confecção de cadinho para fusão de magnésio e ligas. Fonte (Street, 1986).	45
Tabela 4.2. Posição dos termopares a partir da base (profundidade), e a partir do centro do lingote (radial).	56
Tabela 4.3. Classificação dos experimentos realizados no trabalho.....	56
Tabela 4.4. Gradientes térmicos e superaquecimentos submetidos aos lingotes no processo de fusão.	58
Tabela 4.5. Resultados de leitura de T_L para verificação do erro.....	60
Tabela 5.1. Temperaturas de transformações registradas durante a solidificação.....	65
Tabela 5.2. Resultados de composição obtido via EDS para os compostos ricos em alumínio e lantânio. (Apenas para análise qualitativa).....	69
Tabela 5.3. Resultados de composição obtido via EDS para os compostos lamelares observados na Figura 5.11.....	70
Tabela 5.4. Resultado de composição obtido via EDS no núcleo da matriz e próximo dos contornos.	72
Tabela 5.5. Taxas de resfriamento registradas pelos termopares.	77
Tabela 5.6. Temperatura <i>líquidus</i> registrada pelos termopares e seus respectivos tempos em segundos.	78
Tabela 5.7. Valores para posição da interface e tempo após procedimento de extrapolação...	79

Tabela 5.8. Valores dos parâmetros de solidificação obtidos no processo de solidificação com resfriamento lento.	80
Tabela 5.9. Tamanho de grão médio obtido para cada posição.	81
Tabela 5.10. Dados de T_L obtidos das curvas de resfriamento nos experimentos 2 e 3.	85
Tabela 5.11. Valores das variáveis de solidificação obtidos nos experimentos 2 e 3.	90
Tabela 5.12. Valores obtidos das variáveis de solidificação no momento da TCE.	91
Tabela 5.13. Dados de T_L obtidos a partir das curvas de resfriamento para o experimento 4.	95
Tabela 5.14. Valores das variáveis de solidificação obtidos no experimento 4.	97
Tabela 5.15. Valores das variáveis de solidificação no momento da TCE obtida nos três experimentos.	100
Tabela 5.16. Dados de T_L obtidos a partir das curvas de resfriamento para o experimento 5.	102
Tabela 5.17. Valores das variáveis de solidificação obtidos no experimento 5.	104
Tabela 5.18. Valores das variáveis térmicas de solidificação na TCE (experimento 5).	105
Tabela 5.19. Resultados de λ_2 medidos para cada posição nos três experimentos.	111

LISTA DE SÍMBOLOS

- C_0 : composição da liga (% em peso)
- D - coeficiente de difusão no líquido (m^2/s)
- G_L – Gradiente de temperatura à frente da interface líquido (K/mm)
- k – coeficiente de partição
- m - inclinação da linha *liquidus* ($K / \% \text{ em peso}$)
- N_0 - densidade dos sítios de nucleação ($1/m^3$)
- P – posição da interface *liquidus / solidus*
- t – tempo (s)
- TCE – Transição colunar-equiaxial
- T_S – temperatura *solidus*
- T_L – temperatura *liquidus*
- \dot{T} - taxa de resfriamento
- \dot{T}_L - taxa de resfriamento do líquido
- \dot{T}_C - taxa de resfriamento crítica
- V_L – Velocidade de avanço da isoterma *liquidus*
- λ – espessura do grão colunar
- λ_2 – espaçamento dendrítico secundário
- ΔT_C - super-resfriamento na frente colunar (K)
- ΔT_N - super-resfriamento efetivo nos sítios de nucleação (K)
- Γ - coeficiente de Gibbs-Thomson (K m)

RESUMO

Magnésio e suas ligas têm adquirido importância cada vez mais significativa como material estrutural de peso leve despertando um singular interesse pela indústria uma vez que oferece a melhor relação peso/resistência entre os metais. Os campos mais conhecidos de sua aplicação consistem na construção de veículos, na aeronáutica, manipulação industrial (robôs, automatização) e tecnologia de comunicação. Em particular, a indústria automobilística tem crescentemente ampliado a utilização de ligas de magnésio na produção de peças que vão desde caixas de câmbio até aros de rodas. As principais razões para este desenvolvimento são: mudanças na legislação ambiental, as exigências de cliente, e objetivos corporativos que requerem veículos mais leves diminuindo o consumo de combustível. O uso do magnésio para aplicações estruturais em altas temperaturas é limitado devido a sua baixa resistência à fluência. Isso se deve ao enfraquecimento do contorno de grão a partir da precipitação descontínua da fase β -Mg₁₇Al₁₂ de baixo ponto de fusão. Dentre as ligas de magnésio desenvolvidas para resistência à fluência, as ligas do sistema Mg-Al-RE-Ca oferecem ótimo desempenho com resultados similares à liga de alumínio ADC12. Muitos trabalhos sobre o sistema de ligas Mg-Al-RE-Ca foram realizados visando compreender a relação entre microestruturas e propriedades mecânicas. Entretanto, poucos estudos relacionaram a influência das variáveis de solidificação na formação das microestruturas. O presente trabalho tem como objetivo realizar um estudo em uma liga Mg-4%Al-3%La-1%Ca analisando a influência das variáveis térmicas tais como taxas de resfriamento, velocidade da isoterma *liquidus* e gradientes de temperatura, na formação de estruturas, na transição colunar-equiaxial e espaçamento dendrítico durante o processo de solidificação. A previsão das distintas estruturas, tais como zona colunar e equiaxial é de grande interesse para avaliação e projeção das propriedades mecânicas dos fundidos. Dessa forma, a liga estudada foi submetida à solidificação unidirecional vertical ascendente e análise térmica. Foram realizadas análises metalográficas nos lingotes solidificados. Os resultados colaboram para uma melhor compreensão do fenômeno de solidificação da liga e serve como ferramenta no desenvolvimento de modelos de previsões de formação de micro e macroestruturas que influenciam diretamente nas propriedades mecânicas.

Palavras Chaves: Ligas de magnésio, transição colunar-equiaxial, solidificação, espaçamento de braços dendríticos, microestrutura, variáveis térmicas.

ABSTRACT

Due to their superior weight/resistance relation, magnesium and its alloys have been acquiring a great deal of importance in the modern industry, specially as lightweight structural materials in the fields of vehicle construction, aeronautics, industrial robotics, automation, and communication technologies. In particular, the automotive industry has been increasingly expanding the use of magnesium alloys in the production of auto-parts, ranging from gearbox housings to steering wheels. The main reasons for this developments are changes in environmental legislations, new customer requirements, and corporate policies regarding fuel consumption and weight/power relations. The use of magnesium alloys for structural applications at high temperatures is limited due to the precipitation of the discontinuous phase β -Mg₁₇Al₁₂, which in fact, weakens the grain boundary during service resulting in a low creep resistance. Among the magnesium alloys developed for creep resistance, the alloys of the system Al-Mg-RE-Ca offer optimum performance with results similar to the ADC12 aluminum alloy. Many studies on the Al-Mg-RE-Ca system alloys were aimed to understand the relationship between microstructure and mechanical properties. However, few studies undertake the influence of the solidification variables in the microstructure formation. This work aims to study the influence of some thermal variables such as temperature gradients, solidification and growth tip rate on the formation of microstructures, the columnar/equiaxial transition and dendrite arm spacing, during the solidification process of a Mg-4%Al-3%La-1%Ca alloy. The prediction of the different structures, such as the columnar and the equiaxial regions is of great interest for the assessment and projection of the mechanical properties of the casts. Therefore, the alloy studied in this work were submitted to thermal analysis during an unidirectional vertical ascending solidification, as well as optical and scanning electron microscopy characterization. The results contribute to a better understanding of the solidification phenomena of the magnesium alloys, as well as a tool in the development of numerical models for the prediction of structures which directly influence the mechanical properties of the parts.

Key words: Magnesium alloys, columnar-to-equiaxed transition, solidification, dendrite arm spacing, microstructure, thermal variables.

1. INTRODUÇÃO

As grandes indústrias de alta tecnologia confiam cada vez mais no potencial técnico e econômico de materiais inovadores, como estratégia para competição bem sucedida no mercado. Além disso, as perspectivas de novas políticas de leis ambientais e aumento da consciência ecológica pelos consumidores, exigem o uso mais econômico de fontes de energia primárias.

No início dos anos 70, durante a primeira crise do petróleo, o barril saltou de US\$ 2,80 para US\$ 12,00, e trouxe consigo a necessidade de construção de veículos mais econômicos. Isso foi possível diminuindo o peso dos automóveis com o objetivo final de melhorar a eficiência no consumo de combustível através da substituição de componentes produzidos com materiais ferrosos por ligas metálicas mais leves como o alumínio e magnésio e também pelo plástico, sem acarretar perdas de qualidade e segurança.

Além da constante crise energética, que está longe de ser resolvida em decorrência dos crescentes conflitos bélicos no Oriente Médio nas últimas décadas, e diante do aumento incessante da demanda mundial de energia (a Agência Internacional de Energia (AIE), projeta para 2030 um aumento de 50% enquanto as previsões dos especialistas mostram um declínio das reservas de petróleo a partir desse mesmo ano), grandes alterações climáticas foram observadas no mundo inteiro nos últimos anos aumentando a preocupação da comunidade científica quanto ao futuro do planeta. É consenso entre os especialistas que as mudanças climáticas se devem ao aquecimento global provocado pela emissão de altos índices de gases que provocam o efeito estufa na atmosfera tais como dióxido de carbono, metano, clorofluorcarbonetos- CFCs e outros gases. Em abril de 2007, especialistas em mudanças climáticas da ONU lançaram o relatório "Efeitos, adaptação e vulnerabilidade", onde advertem que o aumento da temperatura mundial levará à extinção de 30% das espécies, à queda da produção agrícola e à elevação de quatro a seis metros do nível do mar durante o próximo século (Notícias 2007).

Diante desse quadro hostil, isto é, de crise energética e de crise ambiental, ocorre concomitantemente o crescimento da consciência ecológica dos consumidores, que corrobora a necessidade de inovação tecnológica para desenvolvimento de novos materiais e novas fontes de energia de forma renovável, sustentável e sem agressões ao meio ambiente.

No que se refere ao desenvolvimento de novos materiais, entre 1978 e 1990 a crescente substituição de aço por plásticos reduziu o peso médio do automóvel de 1.588 Kg

para 1.316 Kg. Os plásticos atingiram quase 8% do peso total do veículo em 1992 (Diego Cunha Malagueta 2003), mas essa participação estabilizou-se até 1996, embora as previsões em 1990 admitissem dobrar esse valor nos próximos dez anos. Apesar do avanço, o uso do plástico é restrito em determinadas situações, pois diferentemente dos metais que possuem excelente reciclabilidade, os plásticos, além de não apresentarem essa característica, possuem baixa resistência mecânica, limitando sua utilização em algumas aplicações onde o esforço mecânico é exigido.

Quanto ao uso de alumínio, um estudo conduzido pela Knibb, Gormezano & Partners (KGP), em cooperação com a European Aluminium Association (EAA), mostra que a quantidade de alumínio utilizado nos carros europeus aumentou de 50 kg em 1990 para 132 kg em 2005 e a previsão é que cresça mais 25 kg até 2010. Na Europa, dois milhões de toneladas de componentes de alumínio foram usados nos carros que entraram em circulação em 2005 (EAA 2007).

O magnésio atualmente ocupa papel de destaque por suas características físicas, químicas e mecânicas. Com aproximadamente dois terços da densidade do alumínio e a melhor relação peso/resistência entre os metais, as ligas de magnésio vêm sendo cada vez mais utilizadas na indústria automobilística, substituindo não só componentes produzidos em aço mas também em alumínio para diminuir o peso dos veículos e facilitar a dirigibilidade. Em relação aos plásticos, o magnésio oferece melhores propriedades mecânicas e reciclabilidade.

No passado a força motriz que impulsionou o desenvolvimento do magnésio e suas ligas foi a necessidade do uso de materiais estruturais leves em aplicações militares. Em 1944, o consumo atingiu 228.000 toneladas, mas despencou após o fim da Segunda Guerra para 10.000 toneladas por ano. Em 1998, já com interesse renovado, a produção subiu para 360.000 toneladas por ano a um preço de US\$ 3,6 por quilo. A taxa de crescimento tem uma previsão de 7% ao ano (Mordike and Ebert 2001).

Atualmente a principal fonte de desenvolvimento do magnésio e suas ligas é a indústria automotiva. Embora alguns desenvolvimentos interessantes tenham sido percebidos na indústria aeroespacial e em outras aplicações, observam-se aplicações prósperas e bem sucedidas em componentes da indústria automotiva como aros de direção, peças da coluna de direção, instrumento de painéis, assentos, caixas de comando e sistemas de entrada de ar. Desenvolvimentos futuros incluirão peças maiores do chassi, blocos de motores, armação de portas e coberturas de tanques de combustíveis.

Apesar disso, grande parte das utilizações dos componentes automotivos envolvem esforços mecânicos em altas temperaturas e nesse particular o uso de ligas de magnésio é restrito. O principal elemento de liga das ligas de magnésio é o alumínio, que melhora as propriedades de fundição principalmente para o processo de fundição sob pressão (*die-casting*), amplamente utilizado pelas indústrias que objetivam alcançar alta produtividade e diminuição de custos.

O alumínio aumenta a resistência mecânica da liga através de endurecimento por solução-sólida e pela formação do composto intermetálico β -Mg₁₇Al₁₂ no contorno de grão durante o processo de solidificação. Contudo, em aplicações que envolvem temperaturas acima de 150°C, o composto β -Mg₁₇Al₁₂ de baixo ponto de fusão pode sofrer amolecimento e engrossamento devido ao aceleração do processo de difusão provocado pelo aumento da temperatura, resultando no enfraquecimento dos contornos de grão.

Para melhorar a resistência à fluência, uma série de ligas têm sido estudadas nos últimos anos utilizando elementos ligantes para formar compostos mais estáveis no contorno de grão e/ou evitar a formação da fase β -Mg₁₇Al₁₂.

O uso de cálcio e lantânio melhora a resistência à fluência em altas temperaturas. O cálcio atua como refinador de grão e forma o composto estável Al₂Ca nos contornos, enquanto o lantânio forma partículas estáveis aciculares Al₁₁La₃ seja no contorno, ou seja cruzando os grãos (causando o efeito de clip - prendendo uns aos outros), ou ainda dentro dos grãos sendo obstáculos muito efetivos para o movimento de discordâncias e deslizamento de grãos (Anyanwu, Gokan et al. 2004).

Muitas pesquisas objetivaram o estudo e caracterização da microestrutura dessas ligas correlacionando com propriedades mecânicas, mas poucos trabalhos visaram analisar a influência das variáveis térmicas na formação de micro e macroestruturas buscando uma melhor compreensão do processo de solidificação da liga.

Para o estudo proposto, foi elaborado um sistema experimental de solidificação unidirecional vertical ascendente. A liga de magnésio estudada foi ZAXLa05413 devido á sua aplicação em altas temperaturas.

No capítulo 3, a revisão bibliográfica mostra um breve histórico do magnésio desde sua descoberta, passando pelos métodos de obtenção, as propriedades químicas, físicas e mecânicas, aplicações na indústria, perspectivas futuras e um histórico do desenvolvimento de ligas para aplicações em altas temperaturas.

O capítulo 4 apresenta uma revisão sobre o fenômeno de solidificação, mostrando os tipos de estruturas formadas e seus efeitos nas propriedades dos fundidos. Traz ainda, um resumo de trabalhos obtidos da literatura especializada envolvendo critérios para previsão da transição colunar-equiaxial (TCE).

O capítulo 5 explica a concepção do sistema experimental desenvolvido no laboratório para realização de solidificação unidirecional vertical ascendente em ligas de magnésio e os procedimentos adotados para obtenção dos resultados.

O capítulo 6 apresenta os resultados obtidos para os experimentos realizados com a liga ZAXLa05413. O primeiro experimento foi realizado sem resfriamento unidirecional partir da base do sistema. Isso permitiu que a solidificação da liga ocorresse dentro do forno após processo de fusão, provocando a solidificação lenta com baixas taxas de resfriamento. O objetivo desse experimento foi a obtenção de temperaturas de transformação (temperatura *liquidus* e *solidus* e temperaturas de transformações de fases), além da observação da macro e microestrutura formada. Os microconstituintes formados no processo de solidificação foram observados e caracterizados em microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura.

Outros três experimentos foram realizados em condições de solidificação unidirecional vertical ascendente para estudo das estruturas formadas. Desses três experimentos, os dois primeiros foram realizados sob condições iniciais iguais de solidificação, mantendo gradientes de temperatura do banho e superaquecimento semelhantes. Os resultados de correlação das variáveis térmicas com tempo e posição foram semelhantes assim como a macro e micro estrutura formada. No quarto experimento, foi alterado o grau de superaquecimento do banho. Essa alteração promoveu diferenças na estrutura formada e nas variáveis térmicas, sobretudo na velocidade da isoterma *liquidus*.

Concluindo as análises pode-se formular uma expressão numérica que relaciona a taxa de resfriamento, a velocidade da interface sólido-líquido com o espaçamento dendrítico secundário. A expressão facilitará o desenvolvimento de modelos numéricos para simulação de produtos da liga por fundição.

2. OBJETIVOS

Os objetivos desse trabalho foram:

- Construção de um sistema experimental para solidificação unidirecional vertical ascendente de ligas de magnésio.
- Realizar análise térmica na liga ZAXLa05413 para obtenção de T_L e T_S e possíveis transformações de fases;
- Observação e análise em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das microestruturas formadas;
- Verificar a influência das variáveis térmicas de solidificação V_L , G_L e \dot{T}_L na formação de estruturas e na Transição Colunar-Equiaxial em ligas de magnésio ZAXLa05413 e AZ91;
- Verificar o critério de Transição Colunar-Equiaxial baseado em taxa de resfriamento crítico;
- Verificar a influência do grau de superaquecimento do líquido nas condições de solidificação da liga ZAXLa05413;
- Levantamento de expressões que correlacionam as variáveis térmicas de solidificação com parâmetros de estrutura.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O Magnésio

Em 1618, durante uma “seca em Epsom”, Surrey, na Grã-Bretanha, Henry Wicker descobriu um local de sua fazenda onde havia um buraco cheio d’água que seu gado não bebia; descobriu-se então que aquela “água amarga” tinha várias propriedades medicinais como a cura de ferimentos externos, além de ser útil em uso interno.

Em 1695, Nehemia Grew publicou um panfleto descrevendo sais encontrados em água de fontes minerais em Epsom. As propriedades medicinais deste sal atraíram alguma atenção e na Inglaterra foi denominado sal de Epsom $MgSO_4 \cdot 10H_2O$ e no continente chamado sal anglicum. A magnésia alba $MgCO_3$ (carbonato de magnésio) começou a ser comercializada em Roma por volta de 1700; o termo “magnésia Alba” era utilizado em contraste com “magnésia nigra”, o negro óxido de manganésio. O nome magnésia, no entanto, parece ter tido origem na Grécia antiga; Magnésia era um distrito de Tessália, Grécia. O inglês Joseph Black reconheceu o magnésio como um elemento químico em 1755, ao mostrar que da primeira se formava um sulfato solúvel, ao passo que da outra se formava um sulfato pouco solúvel.

Em 1808, Sir Humphry Davy, obteve o metal puro mediante a eletrólise de uma mistura de magnésia e HgO , fazendo circular vapores de potássio sobre magnésia quente, utilizando mercúrio como cátodo, extraiu o magnésio. Obteve o magnésio como amálgama e chamou-lhe “magnium”. Na época, os termos “magnésio” e “manganésio” eram usados indistintamente para denominar o manganésio, obtido a partir do mineral pirolusite (dióxido de manganésio) e o magnésio existente na magnésia alba. Para evitar confusões, o termo “magnésio” passou a ser utilizado para referenciar o elemento existente na magnésia alba; e “manganésio” para o elemento existente na pirolusite. O metal pôde ser isolado a partir de 1852, quando o alemão Robert Bunsen fabricou uma célula eletrolítica que permitia obtê-lo a partir do cloreto de magnésio (Herenguel 1976) (Peixoto 2000).

3.2 Extração e obtenção de magnésio

3.2.1 Ocorrência natural

O magnésio é encontrado na natureza geralmente na forma de sais, carbonatos, sulfetos, óxidos e cloretos (na água do mar). Os silicatos olivina, serpentina e talco não representam nenhum papel importante no refinamento do magnésio, embora eles representem a maioria das ocorrências naturais dos compostos de magnésio. Os mais importantes minerais são listados abaixo:

Magnesita: MgCO_3 (27% Mg)

Dolomita: $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ (13% Mg)

Carnalita: $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (8% Mg)

Brucita: $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Sólido nas condições ambientais, é o sexto elemento em abundância, constituindo cerca de 2,76% da crosta terrestre e o terceiro mais abundante dissolvido nas águas dos mares e oceanos, sendo o magnésio constituinte de 0,13% das mesmas. Calculado em metal, isso representa aproximadamente 1,1 kg por metro cúbico. Portanto, não há limitações quanto ao fornecimento de material bruto. Em estado puro, é o mais leve dos metais conhecidos (Rocha 1999).

3.2.2 Processos de obtenção

A obtenção do magnésio metálico se faz, mundialmente, através de duas grandes rotas: térmica e eletrolítica. Nos processos térmicos, o magnésio apresenta pureza de produto mais elevada por ser obtido na forma inicial de vapor. Estes processos utilizam como fontes alternativas a dolomita e a magnesita. Os processos eletrolíticos têm a vantagem de ser contínuos e apresentarem menores custos de produção e menor consumo de energia total. Utilizam como fonte cloreto de magnésio, que pode ser proveniente da cloração da magnesita, água do mar e salmouras concentradas como as águas-mães das salinas (FIERN 1998).

Para extração eletrolítica de magnésio são necessários aproximadamente 15.000 kWh por tonelada de metal, uma quantidade comparável com a energia necessária para a produção da mesma quantidade de alumínio (Street 1986). Nesse processo, o metal é obtido pela eletrólise do cloreto de magnésio (MgCl_2), método que já foi empregado por Robert Bunsen,

obtendo-o de salmouras e água de mar, sendo também possível usar como matérias-primas magnesita, dolomita e águas de salinas naturais. A extração do magnésio da água do mar responde pela maior parte de sua produção industrial com um rendimento em torno de 80%. O magnésio é precipitado como hidróxido - $Mg(OH)_2$ - pela adição de óxido de cálcio (CaO). Em seguida, o hidróxido é filtrado e tratado com ácido clorídrico, produzindo o cloreto de magnésio ($MgCl_2$). Este, depois de seco e misturado com outros sais (para diminuir seu ponto de fusão), é fundido e submetido a uma redução eletrolítica.

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.

O outro processo consiste na redução térmica do óxido de magnésio (MgO) por ferrosilício derivado das minas de carbonetos. Recentemente vem sendo estudada a possibilidade da produção de magnésio através da eletrólise do cloreto anidrido de magnésio ($MgCl_2$) derivado do minério (Schaefer 2007).

A produção global é de aproximadamente 436.000 ton (1997), sendo que 75% proveniente da eletrólise e 25% por redução térmica (K. U. Kainer 2003). Entre os maiores produtores mundiais encontra-se os EUA (30%), a Rússia (16%) e o Canadá (10%) (E-escola 2007). Devido à diversidade de aplicações deste metal a expectativa é que em 2010 a sua produção mundial seja de 1 milhão de toneladas por ano.

No Brasil, há jazidas de magnesita ($MgCO_3$) no Ceará (Orós e Cariús) e na Bahia (Brumados). Junto com o potássio, é encontrado em abundância na bacia salífera de Sergipe. Grandes reservas de dolomita existem no Paraná e em São Paulo (Schaefer 2007).

3.3 Principais características

O magnésio é um metal bastante resistente e leve, aproximadamente 30% mais leve do que o alumínio. Possui coloração prateada, perdendo seu brilho quando exposto ao ar. Quando pulverizado e exposto ao ar, se inflama produzindo uma chama branca intensa, rica em raios ultravioleta. O magnésio é um grande agente redutor e reage com vários ácidos, produzindo hidrogênio. Não é atacado por bases e só a quente desloca o hidrogênio da água. Reage rapidamente, com liberação de calor, em contato com o ar ou água, motivo pelo qual deve ser manipulado com precaução. O fogo produzido pelo magnésio, portanto, não deve ser contido através do uso de água.

3.4 Propriedades físicas e químicas do magnésio

O magnésio possui propriedades singulares que ainda precisam ser melhor estudadas e podem abrir caminhos para importantes mercados relacionados a aplicações estruturais. As ligas de magnésio apresentam uma excelente relação resistência/peso entre os metais e combinam boas propriedades físicas e químicas.

Algumas das propriedades físicas e químicas do magnésio são mostradas na Tabela 3.1 (Association 2007), (Elements 2007), (Elektron 2007).

Tabela 3.1. Propriedades físicas e químicas do magnésio puro.

<i>Propriedade</i>	<i>Valor</i>
Massa atômica	24,31
Cor	Cinza prateado
Densidade (temperatura ambiente)	1,74 g / cm ³
Densidade (temperatura de fusão)	1,58 g /cm ³
Temperatura de fusão	650 °C ± 5°C
Temperatura de ebulição	1107 °C ± 10°C
Estrutura cristalina	HCP
Calor de fusão	370 KJ / kg ±15
Coefficiente de expansão linear	26 . 10 ⁻⁶ K ⁻¹
Contração (sólido/líquido)	4,2%
Capacidade calorífica (20°C)	1,05 kJ . (kg K) ⁻¹
Condutividade térmica (20°C)	155 W . (K m) ⁻¹
Módulo de elasticidade	45 GPa
Elongação na fratura	1-12%
Condutividade elétrica (IACS)	38%
Pressão de vapor	360 Pa a 650°C

3.5 Propriedades Mecânicas

O magnésio é fornecido em várias composições incluindo metal com pureza comercial (99,8% mín.), ligas para fundição e para confecção de produtos trabalhados. Normalmente, composições diferentes são usadas para fundição em relação às ligas trabalhadas.

Substancialmente, o magnésio puro não encontra uso prático em projetos de engenharia e aplicações estruturais. O limite de escoamento do metal puro fundido é de aproximadamente 20 MPa, com tensão limite de resistência de 20 MPa, alongação de 6 % e dureza Brinell de 30 HB.

O magnésio ligado adequadamente fornece materiais com uma ampla faixa de propriedades mecânicas. As propriedades mecânicas das ligas de magnésio são determinadas de acordo com os procedimentos da ASTM.

O valor do módulo de elasticidade (E) do magnésio e suas ligas é de 45 GPa na temperatura ambiente, enquanto o módulo de cisalhamento (G) é de 16,5 GPa, com um coeficiente de Poisson de 0,35.

As ligas de magnésio possuem dureza suficiente para aplicações estruturais, exceto aquelas que envolvem abrasão severa. Embora haja uma grande variação de dureza entre as ligas de magnésio, a sua resistência à abrasão varia apenas de 15% a 20%.

Outra característica interessante nas ligas de magnésio é sua excelente capacidade de amortecimento, se comparada a outros metais. A capacidade de amortecimento pode ser uma propriedade interessante na seleção de materiais tanto para indústria aeronáutica, como para equipamentos eletrônicos, uma vez que a capacidade de alto amortecimento não somente reduz as vibrações causadas pela deformação plástica, como também reduz vibrações causadas pela deformação elástica, o que pode causar ruído.

A resistência à fadiga é outro importante fator que deve ser considerado para as ligas de magnésio. As curvas para as ligas de magnésio tendem a um nível de menor número de ciclos quando comparadas às ligas de alumínio. O mecanismo de iniciação das trincas de fadiga em ligas de magnésio é relacionado ao escorregamento na orientação preferencial dos grãos e à frequente existência de micro poros. No caso de magnésio puro, a orientação da trinca é fortemente influenciada pelo deslizamento no contorno de grão (fenômeno de fluência). Pequenos poros superficiais, rugosidade elevada e corrosão são fatores mais importantes para a redução da vida em fadiga do que composição química ou tratamento térmico. Essa grande diferença pode muito bem ser entendida em uma comparação entre produtos fundidos e usinados, uma vez que os produtos usinados possuem um acabamento superficial mais refinado e conseqüentemente, uma maior vida em fadiga. O trabalho a frio cria uma deformação plástica superficial que gera uma tensão compressiva residual que aumenta a vida em fadiga

Exceto em aplicações em temperaturas elevadas é que tem sido registrado caso de falha por fadiga em ligas de magnésio fundido. Em geral, essas falhas têm origem em projetos inadequados que geram concentradores de tensões.

Ligas fundidas de magnésio são fornecidas com limite de resistência à tração até 280 MPa e tensão limite de escoamento até 160 MPa aproximadamente, enquanto que ligas trabalhadas com limite de resistência à tração até 360 MPa e tensão limite de escoamento até 300 MPa. (Nonferrous 2007)

3.6 Comportamento à corrosão

O magnésio é um elemento altamente ativo (possui um forte caráter eletronegativo), sendo facilmente oxidado. Há também a formação de uma camada passivadora (MgO), para o caso de chapas quando em contato com o ar. Entretanto, o contato com meios aquosos desestabiliza esse filme gerando a formação de uma película de Mg(OH)₂ que não oferece proteção ao material.

A taxa de corrosão das ligas de magnésio tende a aumentar com o aumento da umidade no ambiente. Cloretos e sulfetos que se formam na superfície impedem a formação da camada protetora e permitem a corrosão por *pit*. O magnésio é rapidamente atacado por minerais ácidos exceto ácidos hidrofúorídricos.

Um grave problema que ocorre com o magnésio é sua alta susceptibilidade à corrosão galvânica, já que ele é o mais anódico de todos os materiais estruturais. Especialmente em ligas de magnésio, impurezas do tipo ferro, níquel e cobre são altamente indesejáveis diminuindo em muito a resistência à corrosão do produto. A susceptibilidade à corrosão da superfície das ligas convencionais tem sido diminuída significativamente com a introdução das ligas de alta-pureza (HP), onde há redução a níveis críticos de Fe, Ni e Cu, mas falta ainda a propriedade de passivação, ou seja, a habilidade de criar uma película protetora aderente na superfície (Brooks 1982).

3.7 Vantagens e Desvantagens do uso do magnésio

Conforme já mencionado, o magnésio é o mais leve dos metais utilizados como materiais estruturais. É esta propriedade que atrai os fabricantes para substituir materiais mais densos, não só aços, ferro fundido e ligas a base de cobre, mas também ligas de alumínio por ligas a base de magnésio.

Um resumo das vantagens e limitações de suas aplicações está descrito na Tabela 3.2.

Ligas de magnésio foram utilizadas extensivamente na Primeira e na Segunda Guerra Mundial, mas a partir daí foram usadas somente em alguns setores da indústria nuclear, metalúrgica e aeronáutica militar, com interesse diminuído (Mordike and Ebert 2001).

O crescimento do uso de magnésio na indústria automotiva se deve a soma de diversos fatores:

- Interesse por parte das montadoras pela diminuição do peso dos veículos para:
 - Melhorar a eficiência no consumo de combustível;
 - Diminuir índices de emissão de gases poluentes para satisfazer nova legislação, mais restrita, que limita a emissão dos mesmos, motivada pela crescente preocupação mundial com o aquecimento global;
 - Melhorar propriedades de condução dos veículos (dirigibilidade).
- Substituição de numerosos componentes de aço e alumínio por ligas de magnésio;
- Tendência em evitar o uso de plásticos, os quais são de difícil reciclagem.

Tabela 3.2. Resumo das vantagens e desvantagens do uso de magnésio como material para aplicações estruturais. (Adaptado – K. U. Kainer 2003).

Perfil característico das ligas de magnésio	
Vantagens (+)	Desvantagens (-)
- Menor densidade de todos materiais estruturais metálicos	- Poucas ligas otimizadas
- Alta resistência específica	- Apenas algumas ligas trabalhadas
- Boa fluidez e adequação para o processo die-casting	- Baixa ductilidade e dureza em temperaturas ambiente
- Fácil usinagem com alta velocidade de corte	- alta resistência mecânica e fluência limitada sob altas temperaturas
- Boa soldabilidade sob proteção de gases inertes	- Alta reatividade química
- Resistência à corrosão altamente melhorada utilizando magnésio de alta pureza	- Alta contração
- Prontamente disponível	- Conceitos de reciclagem disponíveis não compreensíveis
- Quando comparado com plásticos:	- Notáveis barreiras em relação à combustibilidade, comportamento à corrosão e manuseio
- Melhores propriedades mecânicas	- Número limitado de fornecedores, sem estabilidade e preços baixos
- Melhor condutividade térmica e elétrica	- Em algumas aplicações resistência à corrosão limitada
- reciclável	
- resistente ao envelhecimento	- Baixo módulo de elasticidade

O uso de magnésio em carros não é uma inovação recente. Já nos anos trinta, era comum o uso de magnésio fundido em peças de automóveis, sendo o exemplo mais famoso o VW-Beetle (o Fusca, Figura 3.1). Com o começo da produção do VW-Beetle em 1939, cada

vez mais foram somadas peças, como o cárter, roda dentada do eixo de comando, alojamento para a caixa de engrenagem, várias coberturas entre outras, até que o peso total de magnésio no automóvel atingiu 17 kg em 1962, o que significava uma redução de 50 kg em massa total, quando comparado ao aço. A produção do VW-Beetle utilizou quase 21.000 ton de ligas de magnésio em 1960 e o Grupo Volkswagen alcançou um consumo total de 42.000 ton de ligas de magnésio em 1972, quando começou a mudança dos motores resfriados a ar para motores refrigerados à água, reduzindo drasticamente a utilização das ligas de magnésio (K. U. Kainer 2003). As Figuras 3.2, 3.3 e 3,4 mostram exemplos de aplicações das ligas de magnésio na indústria.

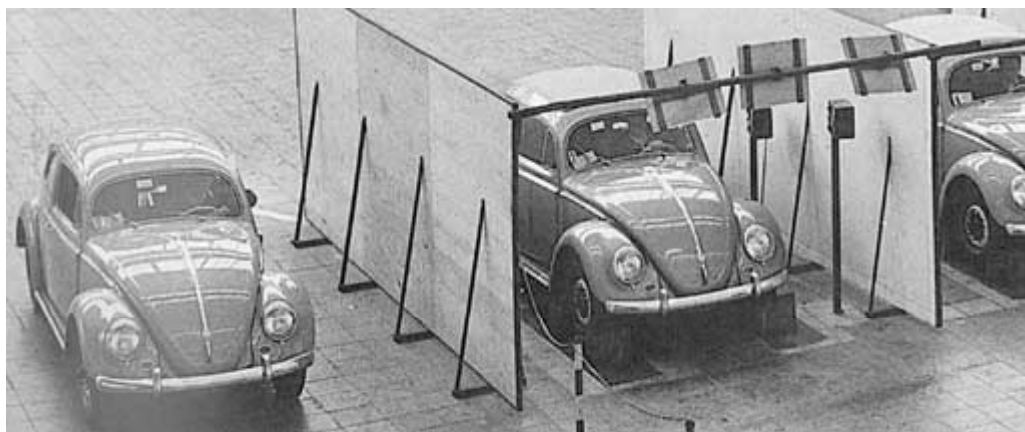


Figura 3.1. Utilização de ligas de magnésio no passado pela Volkswagen no Beetle (Fusca). Adaptado (ASA 2007)

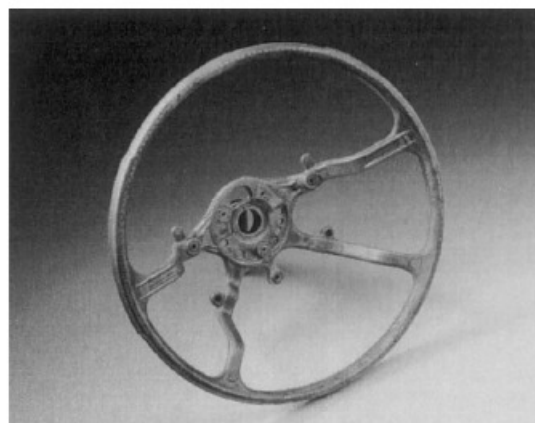
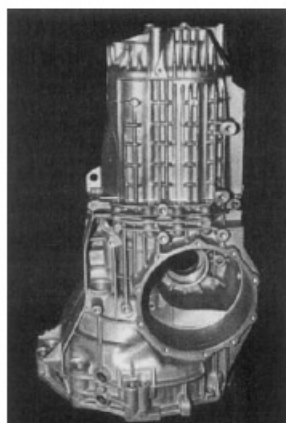


Figura 3.2. Peças de automóveis em ligas de magnésio. Alojamento, caixa de comando e aro de direção. (Volkswagen AG).(K. U. Kainer, 2003)



Figura 3.3. Peças automotivas projetadas em ligas de magnésio. Portas de carros lateral e traseira e armação de assentos. (R. Fink, 2003).



Figura 3.4. Outras aplicações das ligas de magnésio. (R. Fink, 2003)

A Figura 3.5 mostra desenvolvimento semelhante de outros materiais leves que competem com magnésio em algumas aplicações. Espera-se que o uso de magnésio cresça a uma taxa semelhante a de outros metais nesse século. Esse fato presume um investimento continuado em pesquisa e desenvolvimento.

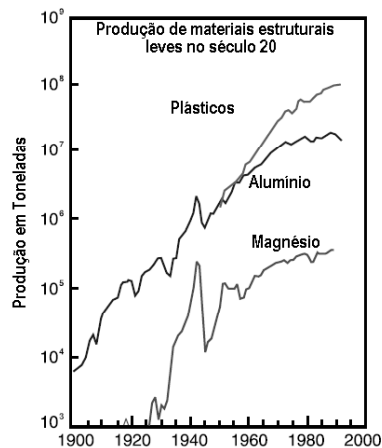


Figura 3.5. Produção de materiais de baixa densidade ao longo do século XX. (Adaptado - Mordike and Ebert, 2001)

3.8 Utilização do magnésio

Apesar dos avanços tecnológicos e da crescente utilização de ligas de magnésio como materiais estruturais, o maior uso do magnésio na indústria metalúrgica está na produção de ligas de alumínio, tendo esse um papel importante no aumento da resistência à corrosão dessas ligas. As principais utilizações do magnésio na indústria estão representadas no gráfico da Figura 3.6 abaixo:

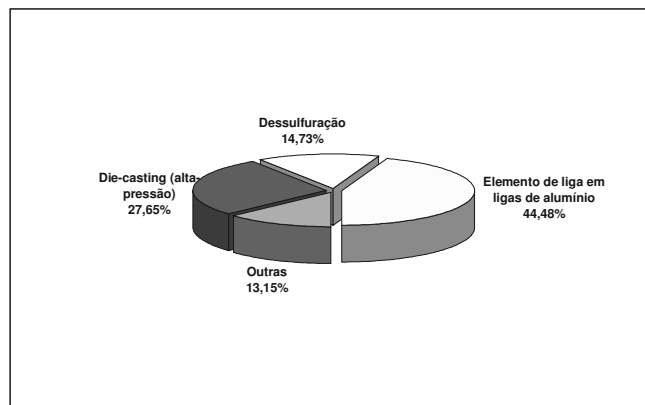


Figura 3.6. Proporção das aplicações metalúrgicas do magnésio em 1997. (Adaptado - Mordike and Ebert, 2001)

3.9 Ligas de magnésio

3.9.1 Principais elementos de liga

Com o advento das ligas de magnésio, um enorme esforço tem sido realizado para melhorar as propriedades do magnésio puro com adição de elementos de liga. O principal

mecanismo para melhorar as propriedades mecânicas é por endurecimento por precipitação ou endurecimento por solução-sólida. O magnésio forma fases intermetálicas com muitos elementos de liga e a estabilidade da fase aumenta com a eletronegatividade do outro elemento. A Tabela 3.3 apresenta os principais elementos de liga em magnésio e seus efeitos.

Tabela 3.3. Principais elementos de liga para o magnésio e seus efeitos. Adaptado (Brooks 1982) (Diego Cunha Malagueta 2003).

<i>Elemento de Liga</i>	<i>Efeitos</i>
Alumínio	Desde os anos 20 o alumínio se tornou o principal elemento de liga por aumentar significativamente o limite de resistência através da formação da fase $Mg_{17}Al_{12}$. O alumínio aumenta a fundibilidade principalmente em ligas para fundição sob pressão. Aumenta também a faixa de solidificação facilitando a fundição. Quando presente em teores maiores que 6% em peso, torna a liga tratável termicamente, porém ligas comerciais dificilmente ultrapassam 10% de alumínio.
Zinco	É o segundo elemento de liga mais importante para o magnésio. Usualmente utilizado em conjunto com o alumínio para aumentar a resistência à temperatura ambiente, entretanto, quando adicionado em teores acima de 1% em peso reduz a ductilidade a quente em ligas de magnésio contendo de 7 a 10% de alumínio. Em conjunto com zircônio e terras raras ou tório produz endurecimento por precipitação. O zinco auxilia na diminuição do efeito deletério do ferro e níquel sobre a resistência à corrosão.
Terras Raras	Terras raras aumentam a resistência à alta temperatura. Geram precipitados na região de contornos de grãos aumentando a resistência à fluência. Também diminuem a formação de trincas e porosidades em fundidos por diminuir a faixa de temperaturas de solidificação. As ligas de magnésio com terras raras têm sido amplamente estudadas nos últimos anos visando o melhoramento das propriedades mecânicas em solicitações a altas temperaturas como materiais estruturais na indústria automobilística e aeroespacial.
Silício	Aumenta a fluidez do banho aumentando a fundibilidade, porém, diminui a resistência à corrosão com ferro presente.
Prata	Facilita o tratamento de envelhecimento.
Tório	Aumenta a resistência à fluência em temperaturas até 370°C e melhora a soldabilidade de ligas contendo zinco.
Cálcio	É adicionado imediatamente antes do vazamento em fundidos para redução de oxidação da liga. Atua também como redutor da oxidação no tratamento térmico. Age ainda como refinador de grão.
Berílio	Apresenta pequena solubilidade porém, adições na ordem de 0,001% em peso, diminuem a tendência à oxidação superficial durante processos de fusão. Pode promover o crescimento de grão em ligas fundidas em areia
Manganês	Adições de manganês não afetam a resistência máxima porém, resultam um pequeno aumento na tensão de escoamento. A função principal é aumentar

	a resistência à corrosão em água do mar em ligas Mg-Al e Mg-Al-Zn por combinar-se com ferro e outros metais pesados.
Zircônio	O zircônio tem efeito de refinador de grão em ligas de magnésio. Acredita-se que a proximidade do parâmetro de rede do zircônio com magnésio permite que precipitados ricos em zircônio formados durante a solidificação, atuem como local de nucleação heterogênea para o magnésio.
Ítrio	Apresenta solubilidade de até 12,4% em peso com magnésio. É adicionado em conjunto com outras terras raras para aumentar a resistência à fluência em temperatura até 300°C.
Estanho	Quando utilizado em conjunto com alumínio, aumenta a ductilidade da liga e facilita o forjamento, pois diminui a tendência a trincas a quente

Ferro, cobre e níquel – diminuem drasticamente a resistência à corrosão. São tidos como impurezas na liga.

3.9.2 Classificação e nomenclatura das ligas

As ligas de magnésio são classificadas pela ASTM (American Society of Testing and Materials) seguindo uma designação própria, dividida em quatro partes. A primeira parte, composta de duas letras, indica os dois principais elementos de liga. A segunda parte, com dois números, indica o percentual desses dois elementos. Se existirem duas ligas com características iguais, a terceira parte designa um número seqüencial por ordem de patente. A quarta e última parte, indica o tratamento térmico ou mecânico empregado.

Já o sistema de numeração unificado (UNS) reserva as designações de M10001 até M19999 para as ligas de magnésio.

O sistema de classificação da ASTM possui as designações definidas conforme definido pelas Tabelas abaixo (ASM 1990)¹. A Tabela 3.4 mostra a primeira parte da classificação referente aos elementos de liga.

Tabela 3.4. Primeira parte (elementos de liga):

A: Alumínio	B: Bismuto	C: Cobre	D: Cádmi
E: Terras raras	F: Ferro	G: Magnésio	H: Tório
K: Zircônio	L: Lítio	M: Manganês	N: Níquel
P: Chumbo	Q: Prata	R: Cromo	S: Silício
T: Estanho	W: Ítrio	Y: Antimônio	Z: Zinco

A segunda parte indica a quantidade em percentual dos dois principais elementos de liga. A Tabela 3.5 se refere à terceira parte que distingue ligas com o mesmo teor de elementos de liga.

Tabela 3.5. Terceira parte: Distinção de ligas com o mesmo teor de elementos de liga.

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.

A Tabela 3.6 mostra a quarta parte da classificação que indica o tipo de tratamento térmico ou mecânico.

Tabela 3.6. Quarta Parte: Condição do tratamento térmico ou mecânico

F	Não tratado.
O	Recozido.
H10 e H11	Levemente encruado.
H23, H24 e H26	Encruado e parcialmente recozido.
T4	Tratamento térmico de solubilização.
T5	Envelhecido artificialmente.
T6	Tratamento térmico de solubilização e envelhecido artificialmente.
T8	Tratamento térmico de solubilização, trabalhado a frio e envelhecido artificialmente.

Exemplo:

Liga AZ91A-T6

AZ : significa que o alumínio e o zinco são os dois principais elementos de liga.

91 : indica os percentuais de alumínio (9%) e zinco (1%) presentes na liga.

A : indica que esta liga foi a primeira a ser registrada na ASTM com estas quantidades de alumínio e zinco.

T6 : indica que a liga sofreu tratamento térmico de solubilização e foi envelhecida artificialmente.

3.10 Desenvolvimento de ligas de magnésio resistentes a altas temperaturas

Historicamente, as ligas binárias de Mg-Al foram as primeiras a serem desenvolvidas.

O alumínio adicionado no magnésio melhora a fundibilidade, aumentando a fluidez e o intervalo de solidificação, melhora as propriedades de tração em temperatura ambiente através de endurecimento por solução sólida e precipitação do intermetálico $Mg_{17}Al_{12}$. Dentre as ligas desse sistema, destacam-se a AM60 e AM100 amplamente utilizadas na indústria automotiva.

A adição de zinco no sistema Mg-Al promove melhoria na resistência mecânica da liga em temperatura ambiente e também ajuda a superar o prejudicial efeito corrosivo das impurezas de ferro e níquel que podem estar presentes na liga (Wang, Wang et al. 2003). Atualmente, a liga AZ91 é a mais utilizada e responde por aproximadamente 90% de todo o fundido de magnésio produzido no mundo (Guangyin, Yangshan et al. 2000).

Embora ofereçam boas condições de propriedades mecânicas, exibindo tensões de escoamento na temperatura ambiente na ordem de 100 - 150 MPa, resistência à corrosão e excelentes propriedades de fundibilidade, essas ligas são todas propensas a excessivas deformações por fluência mesmo quando expostas a baixos níveis de carregamento em temperaturas acima de 100°C. Sua resistência à fluência é menor do que 20 MPa em temperaturas acima de 150°C (Gao, Zhu et al. 2005).

Nos últimos 30 anos diversos trabalhos foram publicados visando o desenvolvimento de ligas de magnésio para aplicações em altas temperaturas.

A interpretação predominante na literatura quanto ao motivo da baixa resistência à fluência para essas ligas sugere a precipitação descontínua nos contornos da fase β - $Mg_{17}Al_{12}$ de baixo ponto de fusão (437°C), podendo prontamente sofrer amolecimento e engrossamento devido ao aceleração do processo de difusão pelo aumento da temperatura, resultando no enfraquecimento dos contornos de grão (Jing, Yangshan et al.; Pettersen, Westengen et al. 1996; Dargush, Dunlop et al. 1997; Lu, Wang et al. 1999; Guangyin, Yangshan et al. 2001; Mordike 2002; Moreno, Nandy et al. 2003; Anyanwu, Gokan et al. 2004).

A Figura 3.7 mostra uma microestrutura típica de uma liga AZ91D utilizada em fundição sob pressão que consiste na fase β - $Mg_{17}Al_{12}$ (escura) distribuída ao longo dos contornos de grãos.

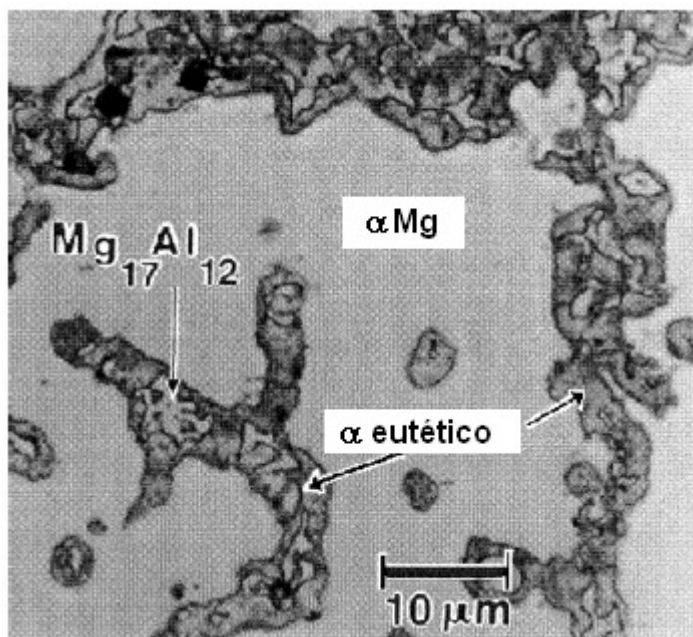


Figura 3.7. Microestrutura típica de uma liga AZ91D utilizada em Fundição sob Pressão. Adaptado ((Song, Atrens et al. 1998)

3.11 O sistema Mg-Si

Uma solução para melhorar as propriedades em altas temperaturas, é desenvolver ligas onde fases secundárias termicamente estáveis se formam entre os grãos e impedem o deslizamento de grão.

Estudos anteriores mostraram que a adição de silício em ligas do sistema Mg-Al-Zn pode produzir melhorias substanciais nas propriedades mecânicas. A adição de silício causa um aumento na fluidez do metal fundido. A formação do composto intermetálico Mg_2Si pela adição de silício exibe alto ponto de fusão ($1085^{\circ}C$), alta dureza ($460 HV_{0,3}$), baixa densidade ($1,9 g/cm^3$), alto módulo de elasticidade ($120 GPa$), e baixo coeficiente de expansão térmica ($7,5 \times 10^{-6} K^{-1}$). Essa fase intermetálica, muito estável e presente nos contornos, impede o deslizamento de grãos em altas temperaturas (Yuan, Liu et al. 2002; Guangyin, Manping et al. 2003; Evangelista, Gariboldi et al. 2004).

A liga AS41A foi desenvolvida pela Volkswagen, especialmente pela sua propriedade de resistência à fluência, para produção de seus cárter. Mais tarde, desenvolveu também a liga AS21, também amplamente utilizada (Street 1986).

Estudos comparativos foram realizados entre a liga com alto teor de alumínio (AZ91) e a liga AS21, com melhores resultados para a liga AS21 em ensaios de fluência com carregamentos constantes de 30 e 40 MPa em temperaturas entre 125°C e 175°C, conforme mostrado na Figura 3.8 (Dargush, Dunlop et al. 1997; Zhang 2005).

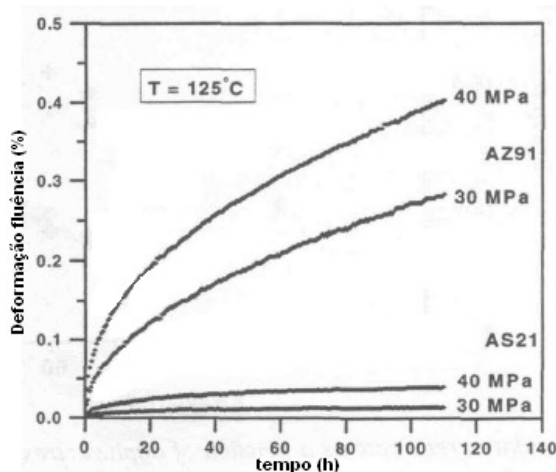


Figura 3.8. Comparação da liga AS21 com AZ91 em relação a resistência a fluência na temperatura de 125°C, com carga constante de 30 e 40 MPa. (Adaptado Dargush et al. 1997).

Apesar desses avanços e dos bons resultados de resistência à fluência, as ligas AS21 e AS42 mostram baixas propriedades de fundibilidade e insuficiente resistência à corrosão, de acordo com as novas exigências do mercado.

As ligas de magnésio contendo silício têm seu uso limitado ao processo de fundição sob pressão, o qual possui uma alta taxa de solidificação, uma vez que os compostos Mg_2Si são propensos a engrossamentos indesejáveis e à formação de partículas tipo “caracteres chineses”, sob condições de baixas taxas de resfriamento, que prejudicam as propriedades mecânicas (Yuan, Liu et al. 2002).

Evangelista (Evangelista, Gariboldi et al. 2004), realizou modificações na liga AS21 adicionando pequenas quantidades de terras raras e com tratamentos térmicos de envelhecimento, visando melhorar sua resistência à corrosão e à fluência em temperaturas de 150°C, mas as tensões aplicadas nesses casos ficaram em torno de 100 MPa.

Cálcio e antimônio têm-se mostrado eficientes refinadores de partículas do tipo “caracteres chineses” para essas ligas, promovendo melhorias efetivas nas propriedades de tração principalmente em aplicações de processos de fundição em molde permanente ou fundição em areia (Yuan, Liu et al. 2002).

3.12 O sistema Mg-Zn-Al

Outra solução para melhorar o desempenho em altas temperaturas é desenvolver novas ligas que não contenham quaisquer partículas β -Mg₁₇Al₁₂ na microestrutura. A adição de zinco na liga binária Mg-Al tem mostrado uma completa eliminação da fase β -Mg₁₇Al₁₂, e as ligas resultantes Mg-Zn-Al (ZA) possuem uma resistência à fluência melhorada (Zhang, Guo et al.).

No início dos anos 70 ocorreram os primeiros registros de ligas de magnésio desenvolvidas com alto teor de zinco e baixas quantidades de alumínio. Três ligas experimentais foram desenvolvidas pela NL Industries (ZA124; ZA102+0.3Ca e AZ88) (Zhang, Tremblay et al. 2004).

Resultados experimentais mostraram que a adição de pequena quantidade de cálcio nessas ligas melhora sua resistência à fluência, sendo que a liga ZA102+0.3Ca apresentou resultados melhores do que a liga ZA124 e similares à liga AS21. Pesquisas com ligas da série ZA, objetivando uma melhor compreensão do sistema ternário Mg-Zn-Al e também maior resistência da liga em altas temperaturas, registraram a formação de partículas τ (Mg₃₂(Al,Zn)₄₉), ϵ (MgZn) e ϕ (Mg₅Zn₂Al₂). Dessa forma, a resistência à fluência se deve à formação dessas partículas de segunda fase distribuídas no espaçamento interdendrítico e ao longo dos contornos de grão. Observações por microscopia ótica e por microscopia eletrônica de varredura revelaram que essas estruturas intermetálicas manifestam diferentes características cristalográficas, que variam de acordo com a relação entre as concentrações de zinco e alumínio (Zhang, Guo et al.; Bourgeois, Muddle et al. 2001; Zhang, Tremblay et al. 2004).

3.13 O sistema Mg-Al-Ca-Sr

A adição de metais alcalinos terrosos (Ca – Sr), tem sido registrada em diversos trabalhos e é considerada como alternativa para ligas de magnésio resistentes a altas temperaturas, devido à formação de compostos intermetálicos altamente estáveis.

Embora o sistema Mg-Ca-Zn tenha atingido bons resultados em testes de fluência, e a adição de zircônio e neodímio nessas ligas tenha desenvolvido endurecimento por precipitação, melhorando as propriedades mecânicas (Gao, Zhu et al. 2005), a ausência do alumínio limita seu uso aos processos de fundição com sistemas de baixa pressão, uma vez que a ausência desse deteriora sensivelmente as propriedades de fundibilidade da liga.

O cálcio é um material barato, com uma densidade menor até do que o magnésio ($1,55 \text{ g/cm}^3$), e oferece um efeito benéfico sobre a resistência à oxidação, fornecendo melhorias no manuseio da liga fundida (You, Park et al. 2000). Pesquisas anteriores mostraram que o efeito da adição de cálcio na microestrutura na liga AZ91 resulta em um refinamento da estrutura e na redução da fase $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ e forma o composto Al_2Ca . O limite de resistência à tração e alongação é reduzido em temperatura ambiente e o limite de resistência à tração na temperatura de 150°C aumenta com o acréscimo da quantidade de cálcio na liga (Qudong, Wenzhou et al. 2001).

Trabalhos recentes mostraram que as ligas do sistema Mg-Al-Ca e Mg-Al-Sr também ofereceram bons resultados em ensaios de fluência. Os trabalhos de Jing (Jing, Yangshan et al.; Jing, Yangshan et al. 2006), ajudaram a compreender esses sistemas avaliando a formação de microestruturas e propriedades mecânicas. Em seus experimentos os autores realizaram testes de fluência variando a concentração de alumínio entre 4 a 7%, e mantendo constante a concentração de cálcio e estrôncio em 1%, encontrando uma composição otimizada entre 5 a 6% de alumínio com propriedades mecânicas superiores em altas temperaturas, enquanto que altas concentrações de alumínio resultam em notável degradação das propriedades de fluência.

A influência do estrôncio e cálcio nesses sistemas também foi investigada, mantendo constante a concentração de alumínio em 4%, observando concentrações otimizadas entre 1 e 2% de estrôncio onde os efeitos benéficos são significativos em testes de fluência. Nesses sistemas não foi encontrada a fase $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ responsável pela diminuição da resistência das ligas de Mg-Al em altas temperaturas. A presença de dois tipos de intermetálicos (Al_4Sr e $\text{Al}_3\text{Mg}_{13}\text{Sr}$), entre os contornos de grãos fornece o efeito de “clipagem” (pinning) entre eles, dificultando o deslizamento. Não foi observada variação morfológica dessas fases após ensaios de fluência, o que indica que as mesmas são estáveis em altas temperaturas.

3.14 O sistema Mg-RE (magnésio – terras raras)

As primeiras aplicações de ligas de magnésio com metais terras raras surgiram no fim da Segunda Guerra Mundial devido à necessidade do desenvolvimento de ligas ultraleves para aplicações principalmente na indústria da aeronáutica e aeroespacial.

Inicialmente, metais terras raras eram usados como elementos de liga no magnésio na forma de *mishmetal*, onde o principal constituinte era o cério. Naquela época, acreditava-se que as propriedades das diferentes terras-raras eram todas iguais. Esse entendimento supunha

que o efeito de cério e *mishmetal* no magnésio eram praticamente os mesmos. Investigações posteriores mostrando efeitos de *mishmetal* e cério no magnésio revelaram que esse ponto de vista estava incorreto. Muitas ligas de magnésio com terras raras separadas foram então desenvolvidas e muitas outras são ainda objeto de estudos. Ligas de magnésio comerciais contêm principalmente *mishmetal* consistindo substancialmente de cério e lantânio (maioria das ligas desenvolvidas), neodímio e ítrio. As ligas contendo ítrio são as mais recentes desenvolvidas. No mundo ocidental, as ligas desenvolvidas ao longo do tempo e utilizadas na indústria estão descritas pelas normas ASTM. A maioria delas foram planejadas para fundidos. As ligas para fundição são caracterizadas por diferentes propriedades mecânicas e de fundibilidade. Há diferenças substanciais nos seus custos, de acordo com o tipo de metais terras raras na sua composição (Rokhlin 2003).

Dentre as ligas desenvolvidas, uma das mais recentes é a liga WE54A, cuja principal característica é a presença de ítrio como elemento de liga dominante. Sua principal vantagem é a alta resistência mecânica em temperaturas elevadas. Sugere-se a utilização da liga após tratamento de resfriamento brusco, a partir de 525°C por 8 horas, em água quente ou polímero seguido por envelhecimento a 250°C por 16 horas. Essa liga mostra boa soldabilidade, fundibilidade e resistência à corrosão, além de poder ser fundida sem dificuldades substanciais em seções finas. Outra liga desenvolvida para fundidos é a liga AE42 que apresenta retenção de propriedades de resistência em temperaturas moderadamente elevadas.(Rokhlin 2003).

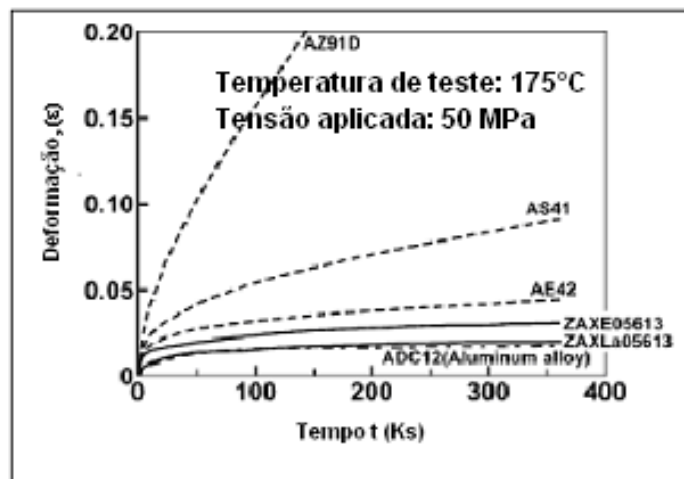
Pettersen (Pettersen, Westengen et al. 1996), estudou o sistema AE em ligas de magnésio e concluiu que a razão para o aumento da resistência à fluência dessa liga em relação às demais ligas de outros sistemas, se deve à formação de partículas $Al_{11}RE_3$ ramificadas, que se formam nos contornos de grãos produzindo o efeito “pinning” dos mesmos. Ele concluiu que essa fase é estável em temperaturas próximas de 150°C, uma vez que seu ponto de fusão é altamente elevado (acima de 1200°C), e que por conseqüência, a difusão seria menor em relação às demais fases nessa mesma faixa de temperatura. Em comparação ao sistema AS, cuja resistência à fluência se deve à formação de partículas Mg_2Si nos contornos, o sistema AE oferece melhores resultados devido à diferença entre a morfologia das fases, já que as partículas Mg_2Si não possuem a forma ramificada, e devido ao fato de que nenhum alumínio será ligado ao silício com a adição do mesmo, aumentando assim a precipitação da fase β - $Mg_{17}Al_{12}$. Para esse autor, quando a relação de RE/Al ficar acima de 1,4, todo alumínio se ligará com terras raras e novas fases poderão se formar, tanto

fases do sistema Al-RE, ricas em terras raras, quanto a fase $Mg_{12}RE$ poderão ser encontradas na liga. A precipitação de $Mg_{12}RE$ deve fortalecer a liga e o seu alto ponto de fusão (aproximadamente $600^{\circ}C$), torna-a mais estável do que a fase $\beta-Mg_{17}Al_{12}$ em temperaturas elevadas. Um possível problema pode ser o engrossamento das ramificações que podem diminuir a ductilidade da liga. Uma solução para isso seria reduzir a quantidade de alumínio para evitar a precipitação de $\beta-Mg_{17}Al_{12}$. Infelizmente, isso diminui a fundibilidade da liga. Outra opção para impedir a precipitação de $\beta-Mg_{17}Al_{12}$ sem diminuir a concentração de alumínio, seria remover toda a segregação de alumínio no fundido por tratamento de homogeneização antes do seu uso. Sem segregação haverá uma concentração homogênea de alumínio abaixo de 3% na liga, e a força motriz para a precipitação seria muito pequena.

Apesar das observações de Pettersen, trabalhos posteriores constataram ainda a diminuição da resistência à fluência das ligas AE acima de $150^{\circ}C$. Nessa temperatura, a decomposição da fase $Al_{11}RE_3$ para Al_2RE e dessa para $Mg_{17}Al_{12}$ tem sido registrada em inúmeros trabalhos (Moreno, Nandy et al. 2001; Powell, Rezhets et al. 2002; Moreno, Nandy et al. 2003; Anyanwu, Gokan et al. 2004; Xue, Sun et al. 2005; T. Rzychoń 2006).

O sistema Mg-Al-Zn-Ca-RE (onde terras raras são adicionadas na forma de *mishmetal*), foi estudado por Anyanwu (Anyanwu, Gokan et al. 2004), visando satisfazer duas grandes necessidades: desenvolver ligas resistentes à fluência em altas temperaturas e com excelentes propriedades de fundibilidade para fundição sob pressão. Observações detalhadas na microestrutura dessas ligas revelaram que além do composto Al_2Ca , dois outros tipos de compostos Al-RE também se cristalizam, o composto acicular $Al_{11}RE_3$ e partículas Al_2RE . Investigações posteriores sobre a concentração de terras raras em compostos Al-RE, revelaram que os compostos Al_2RE tem concentração de cério maior do que nos outros compostos, por outro lado, nos compostos aciculares $Al_{11}RE_3$ foi observada uma maior concentração de lantânio. Em vista disso, e também pelo fato de perceberem que os compostos aciculares se formavam cruzando os grãos, nos contornos e mesmo dentro de grãos sendo conseqüentemente obstáculos muito efetivos para o deslizamento de grãos e movimento de discordâncias, sugeriram a substituição em *mishmetal* rico em cério para lantânio. No seu trabalho foi realizado um estudo comparativo entre as ligas ZAXE0613 (onde terra raras é adicionado na forma de *mishmetal*), e ZAXLa0613 (somente lantânio como elemento terra rara). Comparando as estruturas, eles verificaram um aumento da cristalização de compostos aciculares na liga ZAXLa0613 em relação à liga ZAXE0613. Isso ocorre porque todos os átomos de lantânio são utilizados na formação do composto $Al_{11}La_3$, enquanto que na liga

ZAXE0613, boa parte dos átomos de *mishmetal* é utilizado na formação de partículas Al_2RE e também de $Al_{11}RE_3$. Uma vez que a concentração de cálcio nas duas ligas é a mesma, os melhores resultados em testes de fluência da liga com lantânio se devem à cristalização de uma grande quantidade de compostos aciculares para essa liga em relação à liga com *mishmetal* rico em cério. A Figura 3.9 mostra curvas de fluência das ligas estudadas comparando com outras ligas de magnésio e uma liga de alumínio ADC12, usualmente utilizada em caixas de transmissões automáticas, indicando que a liga ZAXLa0613 pode ser



usada para essas aplicações.

Figura 3.9. Curvas de fluência comparando as ligas ZAXE05613 e ZAXLa05613. As linhas tracejadas correspondem a curvas teóricas de ligas outras ligas de magnésio e da liga de alumínio ADC12. (Adaptado Anyanwu et al, 2004)

A Figura 3.10 mostra que uma melhoria mais substancial entre essas ligas é obtida em testes de fluência em condições ainda mais drásticas com temperatura em 200°C. A presença de cálcio forma o composto estável Al_2Ca que ajudam a estabilizar a microestrutura da liga. Numerosas discordâncias foram observadas por microscopia eletrônica de transmissão, em torno dos compostos aciculares $Al_{11}La_3$, mas não foi observada nenhuma indicação de decomposição mesmo depois de ensaios prolongados de fluência (1200h) sob severas condições de temperatura e carregamento (175°C e 50 MPa). Os compostos $Al_{11}RE_3$ são aparentemente mais estáveis termicamente do que $Al_{11}RE_3$, os quais contem diferentes átomos de terras raras tais como cério e neodímio que podem prontamente formar compostos Al_2RE sob severas condições de fluência. A Figura 3.11 mostra esquematicamente as razões pela qual a liga ZAXLa0613 é mais resistente à fluência do que a liga ZAXE0613.

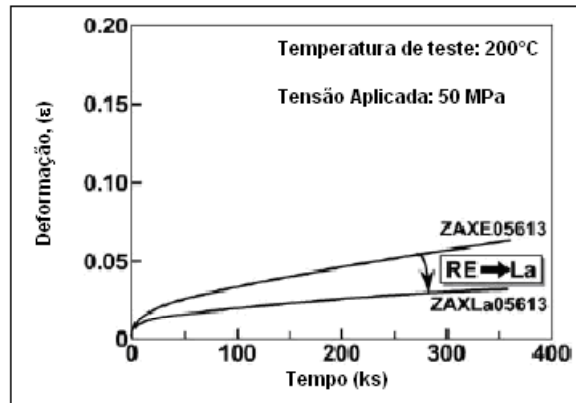


Figura 3.10. Curvas de fluência para efeito de comparação entre as ligas ZAXE0613 e a liga ZAXLa0613. (adaptado: Anyanwu et al, 2004)

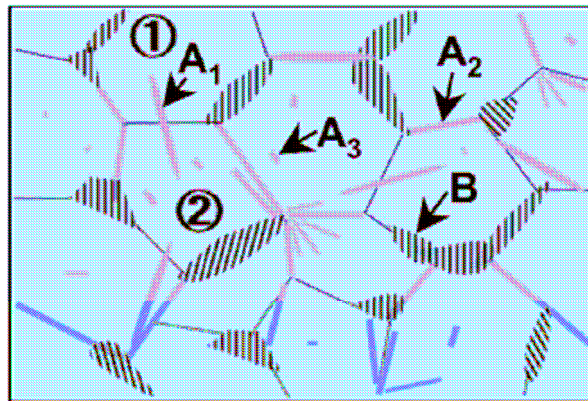


Figura 3.11. Modelo da microestrutura da liga ZAXLa05613: A₁ representa compostos Al₁₁La₃ que cristalizam cruzando os grãos, A₂ representa compostos Al₁₁La₃ que cristalizam ao longo dos grãos, A₃ representa compostos Al₁₁La₃ que cristalizam dentro dos grãos e B representa compostos de Al₂Ca. (Adaptado Anyanwu et al, 2004)

A adição de lantânio promoveu a formação de uma grande quantidade de compostos aciculares Al₁₁La₃ que cristalizam cruzando os grãos, nos contornos de grãos e dentro dos grãos. As partículas que cruzam os grãos promovem o efeito de “pinning” unindo dois grãos vizinhos e isso controla simultaneamente o deslizamento de grãos e impede o movimento de discordâncias nas vizinhanças do contorno de grão.

3.15 Solidificação

A compreensão dos fenômenos envolvidos durante o processo de solidificação das ligas metálicas adquire uma importância significativa uma vez que, com exceção dos artigos produzidos por técnicas de metalurgia do pó, todos os demais passam por esse processo.

Após fusão e solidificação, as ligas metálicas são geralmente utilizadas em uma das quatro condições:

- Bruto de fusão;
- tratado termicamente depois de fundido;
- trabalhado mecanicamente depois de fundido e
- trabalhado e tratado termicamente.

Em todos os casos, o processo de solidificação tem uma influência significativa sobre as propriedades mecânicas não somente no caso de peças de fundição que já apresentam necessariamente a estrutura de forma definitiva, mas também naqueles produtos que serão trabalhados mecanicamente. Mesmo que determinados defeitos desapareçam macroscopicamente com o processo de deformação ou tratamentos térmicos, geralmente a maioria deles é conduzida até o produto acabado (Quaresma 2000). As propriedades mecânicas de um componente fundido estão relacionadas com os tipos de microestruturas presentes, formadas durante o processo de solidificação e de fatores tais como o tamanho de grão, porosidades, tamanho, forma e distribuição das inclusões, heterogeneidades de composição química, presença de partículas de segunda fase, etc.

O tipo de microestrutura formada está diretamente ligado às modificações da interface sólido/líquido (S/L), que pode passar de interface plana para celulares e dendríticas. Após o processo de nucleação e durante o processo de crescimento, pode ocorrer a instabilidade da interface plana provocada pela segregação de soluto ou solvente, com aumento dos seus teores à frente da interface durante o processo de solidificação. Esse fenômeno de segregação de soluto ou solvente à frente da interface S/L, juntamente com condições térmicas favoráveis, conduzem ao fenômeno responsável pela instabilidade da interface planar, conhecido como super-resfriamento constitucional. Dessa forma, o super-resfriamento

constitucional, a velocidade da isoterma *liquidus* (V_L), o gradiente de temperaturas (G_L) no líquido e o teor de soluto são de extrema importância para as transições microestruturais que ocorrem a partir da interface de solidificação (Rocha 2003).

A Figura 3.12 mostra a variação dos tipos de estruturas durante a solidificação.

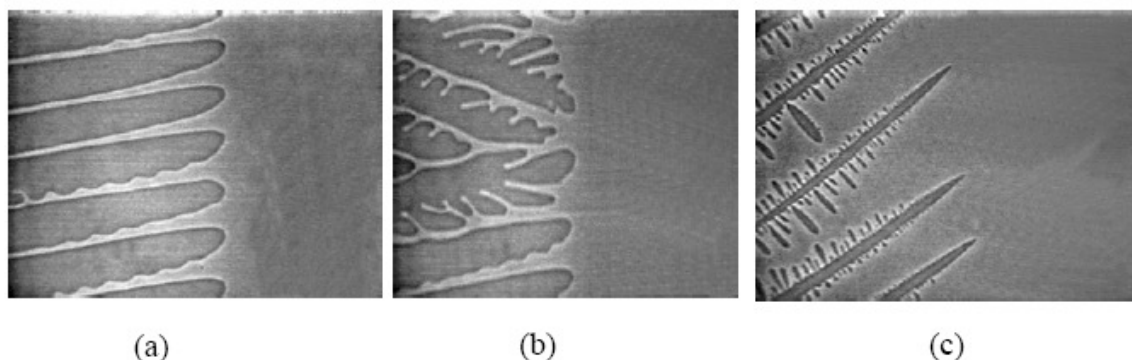


Figura 3.12. Variação dos tipos de estruturas formadas durante processo de solidificação de um composto orgânico CBr_4 : a) Celular, b) transição celular/dendrítica e c) dendrítica (Garcia, 2001)

3.16 Macroestruturas de solidificação

A macroestrutura de solidificação de peças fundidas ou lingotes pode apresentar-se na forma de grãos completamente colunares ou totalmente equiaxiais, dependendo da composição química da liga e das condições de solidificação. A forma estrutural mais complexa é composta pelas duas zonas (equiaxial + colunar). Esta 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 (TCE). A previsão dessa transição é de grande interesse na programação das propriedades mecânicas de produtos fundidos (Garcia 2005).

Na macroestrutura de lingotes, geralmente encontram-se essas diferentes estruturas distribuídas de forma bastante característica, sendo uma região periférica em contato direto com o molde, formada de grãos equiaxiais de granulometria reduzida, seguida de uma região intermediária de grãos alongados unidirecionalmente, conhecida por grãos colunares, e por fim uma região central de grãos equiaxiais de tamanho maior aos encontrados na periferia (Boeira 2002), conforme arranjo esquematizado da Figura 3.13.

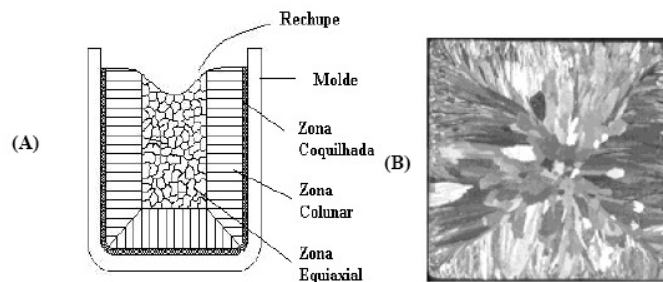


Figura 3.13. a) Representação esquemática das diferentes zonas macroestruturais. b) Macroestrutura de um lingote de alumínio de seção quadrada. (Garcia, 2001)

3.17 Zona Coquilhada

De modo geral, quando o metal líquido é vertido em um molde qualquer, a porção do metal líquido que primeiro entra em contato com as paredes frias da lingoteira é rapidamente super-resfriada. Isso ocorrerá tão mais rapidamente quanto maior a difusividade de calor do molde. Nessa fina camada de líquido super-resfriado ocorre uma alta frequência de nucleação dos grãos cristalinos com orientação aleatória. Essa camada de pequenos grãos finamente dispersos e localizada na superfície do lingote é denominada de zona coquilhada. O tamanho dessa zona depende de uma série de fatores, dentre os quais pode-se citar as propriedades termofísicas do material do molde, o coeficiente de transferência de calor metal/molde, e a temperatura de vazamento do metal líquido. Analisando-se ainda o mesmo vazamento e após o surgimento de uma primeira casca sólida, os únicos grãos que se desenvolverão serão aqueles que estarão crescendo a partir das paredes do molde e em direção ao líquido. Desses grãos, aqueles que tiverem direções de crescimento mais coincidentes com a direção de extração de calor, ou seja, perpendicularmente à parede do molde, crescerão de forma seletiva porque a direção preferencial de crescimento dendrítico é próxima dessa direção. Os grãos que não tiverem direções favoráveis de crescimento serão bloqueados e impedidos de continuarem a crescer, originando uma região denominada de zona colunar (Garcia 2001).

3.18 Zona Colunar

O calor latente de solidificação liberado, associado ao calor que flui do líquido aquecido em direção ao molde, remove o super-resfriamento 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 ocorrer a formação de grãos nessa região nesses instantes iniciais, conseqüentemente,

os únicos grãos que poderão se desenvolver são aqueles que estão crescendo a partir das paredes dos moldes e em direção ao líquido no centro do lingote.

Conforme a dendrita se desenvolve, ocorre um engrossamento do tronco solidificado da dendrita. A forte orientação dos grãos colunares, favorecida pelo gradiente térmico no líquido, induz a um crescimento acelerado também nos braços terciários ao longo da ramificação primária, de tal forma que eles podem se desenvolver na forma de primários (Boeira 2002).

O aumento da taxa de resfriamento ocasiona um aumento do comprimento e uma diminuição da espessura dos grãos colunares. Ares (Ares, Gueijman et al. 2002), correlaciona, através de modelagem semi-empírica do crescimento colunar, comprimento dos grãos colunares com posições das isoterma *solidus* e *liquidus* no momento da transição colunar equiaxial e a espessura da coluna com a taxa de resfriamento através das seguintes equações:

$$\lambda = a \cdot \dot{T}^{-b}$$

onde:

λ : espessura do grão colunar (m);

a e b : constantes determinadas experimentalmente;

\dot{T} : Taxa de resfriamento ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

$$L_{col} = X_{TCE}^L - C(X_{TCE}^L - X_{TCE}^S)$$

onde:

L_{col} : comprimento da zona colunar (m)

X_{TCE}^L : posição da isoterma *liquidus* no momento da transição colunar/equiaxial (m);

X_{TCE}^S : posição da isoterma *solidus* no momento da transição colunar/equiaxial (m);

C : Constante determinada experimentalmente

3.19 Zona equiaxial

O crescimento dos cristais colunares em direção ao centro do lingote continua enquanto o calor é progressivamente retirado por condução através do sólido e conduzido ao

molde. Por outro lado, o líquido na região central do lingote também pode tornar-se super-resfriado tanto por efeito térmico quanto constitucional, e se isso ocorrer, qualquer embrião de sólido que surgir pode crescer aleatoriamente, na forma de cristais conhecidos como equiaxiais. Dessa forma, o crescimento da zona colunar pode ser bloqueado pela formação de uma zona equiaxial central. Os núcleos geradores dos grãos equiaxiais têm várias origens, mas só podem crescer após o líquido atingir nas regiões centrais temperaturas abaixo da *liquidus*.

Um primeiro mecanismo refere-se à sobrevivência de cristais coquilhados e ramificações dendríticas que se rompem e que são trazidas pela ação convectiva até o centro dos lingotes.

Um segundo mecanismo localiza a origem dos cristais equiaxiais nas dendritas da zona colunar. O crescimento dendrítico é acompanhado de um gradiente de concentração de soluto, ou seja, para $k < 1$, a primeira porção de sólido formado tem menor concentração de soluto do que as que se sucedem, o que provoca uma menor concentração de soluto no centro da ramificação e que vai crescendo progressivamente. Essa heterogeneidade química pode levar à refusão de ramificações dendríticas laterais. As porções do cristal que têm concentrações de soluto mais elevadas, têm também temperatura *liquidus* mais baixas, o que pode facilitar a refusão localizada. A ramificação dendrítica principal cresce rejeitando o soluto ao seu redor, de tal forma que, quando as ramificações laterais surgem, elas crescem em contato com um líquido de elevada concentração de soluto e cujo grau de super-resfriamento é até superior àquele verificado no líquido situado na ponta da ramificação principal. As ramificações laterais são inicialmente muito finas e crescem muito rapidamente, e são também mais ricas em soluto do que a ramificação principal. Uma vez ultrapassada a camada de líquido enriquecido de soluto, a velocidade de crescimento dessas ramificações laterais diminui, e tem início o fenômeno de engrossamento desses braços dendríticos, que podem ficar ligados à ramificação principal por uma seção menos espessa e que tem concentração de soluto maior do que a ramificação principal. O calor latente liberado nessas regiões de junção das ramificações pode ser suficiente para aquecer o líquido acima da temperatura *liquidus* dessas seções mais finas, o que permite sua refusão e a separação da ramificação lateral do corpo da dendrita. Os cristais destacados dessa forma podem ser transportados por convecção e se constituírem em sementes geradoras da zona equiaxial.

Um terceiro possível mecanismo consiste na formação de cristais equiaxiais a partir de núcleos formados na superfície superior do lingote. O líquido em contato com o meio

ambiente perde calor por radiação e fica super-resfriado termicamente, permitindo a nucleação de pequenos cristais, que decantam caso tenham maior densidade do que o líquido. Esses cristais continuam a crescer à medida que o líquido continua o seu processo de resfriamento.

Alguns fatores podem favorecer a sobrevivência das ramificações dendríticas que foram destacadas do crescimento colunar e os cristais coquilhados arrastados pelas correntes de convecção e, conseqüente aumentar o tamanho da zona equiaxial, quais sejam:

Baixos superaquecimentos – valores elevados favorecem a refusão dos cristais e ramificações;

Ligas de grandes intervalos de solidificação – maiores intervalos de solidificação, ou qualquer outro fator que provoque um distanciamento entre as pontas e as raízes das dendritas, induzem a um maior comprimento dendrítico e ficam mais sujeitas às fragmentações.

Molde de difusividade de calor mais baixa – como por exemplo a areia, que quando comparada a moldes metálicos, induz a gradientes térmicos menores na zona pastosa, favorecendo o crescimento de dendritas mais longas.

Movimento convectivo intenso – a ação das correntes convectivas contribui na fragmentação das ramificações dendríticas (Garcia 2001).

3.20 A transição colunar-equiaxial (TCE)

Peças fundidas ou lingotes de materiais metálicos podem apresentar estruturas completamente colunares ou completamente equiaxiais, dependendo das condições químicas da liga e das condições de solidificação. Entretanto, o mais comum é a ocorrência de uma estrutura mista contendo grãos colunares e equiaxiais e a transição entre essas duas morfologias dá-se em uma faixa estreita (Siqueira Filho 2002)

Essa forma estrutural mista só acontece se for possível nuclear e crescer grãos equiaxiais à frente da interface colunar de crescimento, provocando uma transição entre os modos de crescimento.

A transição colunar-equiaxial (TCE), tem sido objeto de inúmeros estudos nas últimas décadas, uma vez que é de fundamental importância a compreensão das relações entre variáveis de solidificação e a estrutura resultante para o desenvolvimento de melhorias de processo para obtenção de peças de alta qualidade. A previsão das distintas estruturas, tais

como zona colunar e equiaxial é de grande interesse para a avaliação e projeção das propriedades mecânicas dos fundidos (Cante, Cruz et al. 2007).

No aspecto experimental, a técnica da solidificação unidirecional tem sido bastante utilizada em estudos de caracterização de aspectos da macroestrutura, da microestrutura e de análise da segregação de soluto.

3.21 Critérios para Transição Colunar-Equiaxial

A literatura mostra indicações de que a competição entre esses dois tipos de crescimento é fundamentalmente governada pelas condições do sistema metal/molde, tais como: composição da liga, densidade de núcleos no volume de metal líquido, difusividade de calor do material do molde, aquecimento do molde, coeficiente de transferência de calor da interface metal molde e convecção do metal líquido.

Os principais fatores que influenciam na transição colunar-equiaxial podem ser resumidos da seguinte forma:

- Superaquecimentos crescentes quando não impedem completamente a formação de zona equiaxial, podem retardar a transição colunar-equiaxial, aumentando dessa forma o comprimento relativo da zona colunar. O aquecimento do molde pode provocar efeito semelhante.
- A capacidade de resfriamento na interface metal molde, traduzida pelo coeficiente de transferência de calor h_i , influi retardando a transição para valores de h_i mais elevados.
- Taxas de resfriamento mais elevadas favorecem o aumento da zona colunar. Examinando-se dois processos bastante distintos, como por exemplo a fundição contínua de fitas metálicas em rolos refrigerados e a fundição em molde de areia, vê-se que o coeficiente de transferência de calor metal/molde, no primeiro processo, é bastante elevado, assim como G_L e V , o que indica a predominância de estrutura colunar, a menos que se disponha de um refinador de grãos de extrema eficiência. Já no caso de fundição de areia dá-se o reverso, com valores de gradiente e velocidade bastante baixos, indicando que a estrutura equiaxial pode prevalecer mesmo sem a ação de refinadores eficientes.
- O teor de soluto na composição química da liga atua no sentido de favorecer a transição à medida que é aumentado, até um limite em que impede completamente a

presença da zona colunar. Podem ocorrer exceções como o caso de teor de carbono no aço (Garcia 2001).

A quantificação dessa transição exige uma investigação mais aprofundada dos mecanismos físicos envolvidos.

Flood e Hunt (S.C. Flood 1988), apresentaram um modelo mais efetivo para a transição colunar-equiaxial baseado em expressões analíticas em relação a gradientes térmicos, velocidade de solidificação, composição química e parâmetros de nucleação.

Segundo esse modelo, se a distância média de crescimento da dendrita colunar fosse maior do que o diâmetro do grão equiaxial, haveria suficiente direcionalidade para determinar parcialmente o crescimento colunar. As expressões sínteses desse modelo são dadas por:

Estrutura completamente colunar:

$$G_L > 0,617(100N_o)^{1/3} \left[1 - \frac{(\Delta T_N)^3}{(\Delta T_C)^3} \right] \Delta T_C$$

Estrutura completamente equiaxial

$$G_L < 0,617(N_o)^{1/3} \left[1 - \frac{(\Delta T_N)^3}{(\Delta T_C)^3} \right] \Delta T_C$$

sendo:

G: gradiente de temperatura na interface (K/m)

N_o : densidade dos sítios de nucleação ($1/m^3$)

ΔT_C : super-resfriamento na frente colunar (K)

ΔT_N : super-resfriamento efetivo nos sítios de nucleação (K)

V: velocidade de crescimento da frente colunar (m/s)

C_o : composição da liga (% em peso)

Sendo ΔT_C dado por:

$$\Delta T_C = \left[-8\Gamma m \left(1 - k \right) \frac{C_o V}{D} \right]^{1/2}$$

Γ = coeficiente de Gibbs-Thomson (K m)

k = coeficiente de distribuição de soluto

D = coeficiente de difusão no líquido (m^2/s)

m = inclinação da linha *liquidus* (K / % em peso)

Siqueira Filho (Siqueira Filho 2002) na sua tese de doutorado faz um estudo sobre diversos trabalhos de pesquisa que objetivaram outros modelos de previsão da transição. Esses estudos são resumidos abaixo.

Fredriksson (H. Fredriksson 1986), propõem um critério para a transição colunar-equiaxial baseado na temperatura mínima do volume de líquido à frente da interface colunar. Consideram que os cristais livres são formados nesse líquido assim que esse atinge a temperatura *liquidus*. Inicialmente, esses cristais não têm grande influência sobre a temperatura do líquido por serem ainda muito pequenos, e não terem, como consequência, liberado uma parcela significativa de calor latente. A velocidade inicial de crescimento desses cristais também é baixa, mas à medida que o superesfriamento aumenta, devido à diminuição da temperatura do líquido, a velocidade de crescimento aumenta assim como a área total desses cristais. Como resultado, uma maior quantidade de calor latente é liberada, e a temperatura do líquido passa a aumentar novamente, e com esse aumento de temperatura a velocidade de crescimento dos cristais diminui. Nesse ponto, o volume de cristais livres que solidificam por unidade de tempo já é apreciável, mesmo com essa diminuição na velocidade de crescimento. Os autores consideram que a transição ocorre nesses instantes em que o líquido que vinha se resfriando passa a se aquecer novamente, quando o aumento da convecção provocado por esse aumento de temperatura, forçaria o transporte desses cristais para a frente de solidificação onde eles bloqueariam o crescimento colunar.

Suri (Suri 1991), estudaram as ligas Al-4,5%Cu variando superaquecimentos e taxas de resfriamento. Eles utilizaram coquilhas de cobre e aço inoxidável para induzir a solidificação unidirecional. A posição da transição colunar-equiaxial, quando existente, foi medida a partir da base do lingote. Os resultados obtidos indicam que a região colunar aumenta progressivamente com o aumento do superaquecimento de 50 para 100°C, sendo que para o aquecimento de 100°C, a estrutura é completamente colunar. O comprimento da zona colunar observado manteve-se constante ao longo da largura do lingote, sendo que para o caso da coquilha de aço inoxidável, o comprimento da zona colunar foi menor. Para cada posição da transição medida, os parâmetros térmicos são determinados por um modelo de simulação computacional de solidificação. Os valores correspondentes de G_L e V_L são usados para obter

o ponto da transição colunar/equiaxial que, segundo os autores deve ocorrer para $G_L < 0,74 \cdot V_L^{0,64}$.

Experimentos com solidificação unidirecional em ligas de Al-Si foram realizados por Gandin (Gandin 2000), em um molde cilíndrico constituído de paredes laterais e superior feitas com materiais cerâmicos com alta capacidade de isolamento térmica. A parte inferior do molde foi fechada com um disco fino de nitreto de alumínio, que possui alta condutividade térmica. O metal foi levado a manter contato com uma chapa de cobre refrigerada a água através do disco de nitreto de alumínio, e assim iniciando a solidificação unidirecional.

A partir dos resultados obtidos, ele constata que a velocidade na ponta da dendrita colunar primeiro aumenta, e depois diminui como resultado da interação do crescimento da interface com o fluxo de calor. Ele propõe que a posição correspondente à máxima velocidade da interface deve coincidir com a transição colunar equiaxial, o que se localizaria próximo de dois terços do comprimento do lingote.

Mahapatra (Mahapatra 1987), realizou experimentos de solidificação com ligas de Sn-Pb em moldes de cobre cilíndrico. Para evitar perdas de calor radial, o interior e exterior dos moldes foram recobertos com uma camada de *fiberfax* de 2 mm de espessura. O calor foi extraído pela superfície inferior do molde, através de uma chapa molde de aço inoxidável, colocado em contato com um bloco de cobre refrigerado a água. A taxa de resfriamento foi modificada variando a espessura da chapa de aço. Um modelo de transferência de calor unidimensional foi desenvolvido para o cálculo dos parâmetros térmicos da solidificação.

Valores de coeficiente foram obtidos pela interação entre as temperaturas medidas dos termopares nas posições de 20, 40, 60 e 80 mm, com 3°C de superaquecimento e os resultados simulados pelo modelo. O modelo de diferenças finitas com o correspondente coeficiente de transferência de calor na chapa é então usado para determinar V_L , G_L e \dot{T} em função do tempo e posição do lingote durante a solidificação. Verifica-se que G_L mantém-se elevado próximo à chapa molde, decrescendo progressivamente com a distância da fase resfriada, observando-se assim valores menores no topo do lingote. A velocidade da interface acopla-se aos resultados do gradiente, com altas velocidades na chapa molde e baixas velocidades na parte superior do metal. A TCE ocorreu próxima de um gradiente de temperatura crítico no metal de 0,101 K/mm para Sn-5%Pb, 0,108 K/mm para Sn-10%Pb e 0,126 para Sn-15%Pb.

Os resultados não permitem atribuir a transição à refusão dendrítica ou outros mecanismos nucleantes. Baseado nesses resultados, os autores propõem que a TCE deve ocorrer quando um gradiente de temperatura crítico é alcançado na ponta da dendrita. É importante notar que eles realizaram seus experimentos em condições de coeficientes de transferência de calor (h_i) na interface metal/molde muito baixos, da ordem de $100 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$, e assumindo constantes ao longo da solidificação.

Ziv (Ziv 1989), desenvolveu trabalhos experimentais com a liga Al-3%Cu, solidificada verticalmente, a partir do contato com o bloco de cobre refrigerado a água. Para reduzir a taxa de solidificação, discos de aço inoxidável de espessura de 0,95 mm foram colocados entre a lingoteira e o bloco de metal, reduzindo assim a transferência de calor. Medidas de temperatura foram realizadas durante a solidificação com quatro termopares posicionados a 20, 40, 60 e 80 mm da base do lingote. O material foi introduzido em um forno de resistência aquecido até a temperatura requerida e depois desligado. Em seguida água é inserida dentro do bloco de cobre. Foi observado que a TCE ocorreu bruscamente em um plano horizontal, quando o gradiente de temperatura G_L no metal à frente dos grãos colunares, caía para cerca de 0,6 K/mm.

Ares (Ares and Schvezov 2007),(Ares, Gueijman et al. 2005) realizou experimentos de solidificação unidirecional com ligas de Pb-Sn, Al-Zn e Zn-Al, com o metal sendo solidificado a partir da superfície inferior do forno. O calor foi extraído através de um sistema de resfriamento, que consiste de um disco de cobre juntamente com uma espiral de cobre, ambos refrigerados a água. A taxa de resfriamento foi ajustada variando o fluxo de água, e também pela adição de chapas de materiais entre a chapa e a lingoteira. Durante a solidificação a variação da temperatura em relação ao tempo foi registrada em diferentes posições a partir da base do lingote. Para o processamento dos dados, as leituras das temperaturas dos termopares foram feitas a cada 0,1 segundo. As posições relativas às frentes de solidificação *versus* tempo foram determinadas pelo início e fim da solidificação para cada termopar, através das correspondentes temperaturas *liquidus* e *solidus*.

As velocidades das isotermas são calculadas pela distância entre os termopares dividida pelo intervalo de tempo obtido para a passagem das isotermas *liquidus* ou *solidus* em posições consecutivas. Os gradientes de temperatura são calculados dividindo-se a diferença de temperatura entre dois termopares consecutivos pela distância de separação entre eles.

Os autores concluem que a velocidade na ponta da dendrita colunar aumenta gradualmente, e que a transição colunar-equiaxial ocorre ao longo de uma zona, e não de

forma abrupta, em uma região onde coexistem grãos colunares e equiaxiais, e quando o gradiente de temperatura no líquido decresce para valores em torno de -08°C a $1^{\circ}\text{C}/\text{mm}$, o comprimento da zona colunar aumenta com a taxa de resfriamento e a composição das ligas. Após a transição, os autores relatam um aumento da velocidade da frente *liquidus* muito mais rápido do que a velocidade da frente *solidus*. Verificam também que o tamanho dos cristais equiaxiais é sempre menor na zona de transição do que na zona equiaxial já consolidada. Em alguns casos super-resfriamento ou arraste térmico são observados além de gradientes negativos na região de transição. Eles sugerem que a transição é o resultado da competição entre o crescimento colunar e equiaxial em dois campos: no campo térmico e na velocidade, nas quais, fornecidas as condições na transição, os grãos equiaxiais são mais favorecidos ao crescimento. Dessa forma, eles propõem um critério de transição baseada na posição de velocidade máxima da isoterma *liquidus*. Entretanto, para Garcia *et al* (Garcia, 2005), a configuração utilizada não permite fisicamente que isso ocorra. Segundo Garcia, a única possibilidade que viabilizaria tal situação, teria que ser fundamentada obrigatoriamente em perdas laterais de calor significativas, o que configuraria uma condição tridimensional de fluxo de calor, no entanto, os autores calculam os parâmetros térmicos baseados em uma análise unidimensional de fluxo de calor, apoiada em medidas experimentais (as quais naturalmente refletiriam as perdas laterais de calor).

Siqueira Filho (Siqueira, Cheung et al. 2003), propõe um critério de transição envolvendo tanto a velocidade de crescimento quanto o gradiente térmico, através da taxa de resfriamento da isoterma *liquidus* (\dot{T}_L), onde o crescimento colunar prevaleceria ao longo do lingote para taxas de resfriamento maiores do que um valor crítico, que só dependeria do sistema binário. A análise dos resultados experimentais de solidificação unidirecional vertical ascendente com ligas hipoeutéticas dos sistemas Sn-Pb, evidencia que nenhum critério baseado isoladamente ou na velocidade da isoterma *liquidus* (V_L) ou no gradiente de temperaturas à frente desta isoterma (G_L) poderia justificar a ocorrência da transição colunar-equiaxial. Em seus experimentos, observaram que essa taxa crítica se manteve próxima de $0,014\text{K/s}$.

No caso da solidificação descendente para o mesmo sistema, observaram que V_L e G_L diferem razoavelmente de acordo com a composição da liga, enquanto as taxas de resfriamento na posição correspondente à transição colunar-equiaxial foram essencialmente as mesmas (em torno de $0,030\text{K/s}$). Nesse caso, a rejeição de soluto durante a solidificação, aumenta a densidade do líquido interdendrítico em relação ao volume global de líquido,

induzindo correntes convectivas provocadas por diferenças de densidade. Estas correntes se associam àquelas provocadas por diferenças de temperatura no líquido, típicas do arranjo físico da solidificação descendente. Essas correntes provocam a fragmentação de braços dendríticos, cujos fragmentos tornam-se núcleos formadores de grãos equiaxiais. O acúmulo destes grãos equiaxiais na frente de crescimento acaba por bloquear o crescimento colunar, antecipando a transição estrutural. Isso explica a ocorrência da TCE a taxas de resfriamento mais elevadas do que aquelas observadas na solidificação ascendente.

Portanto, o critério para TCE baseado numa taxa de resfriamento crítica, dependente apenas do sistema binário de liga, pode também ser aplicado para esse arranjo experimental, diferindo apenas pelo valor nominal da taxa crítica de resfriamento. Dessa forma, o final da zona colunar é abreviado, ocorrendo a uma taxa crítica de resfriamento cerca de duas vezes maior que a observada durante a solidificação unidirecional ascendente de ligas hipoeutéticas do sistema Sn-Pb ($\dot{T}_L = 0,030 \text{ K/s}$).

Os autores realizaram também estudos com ligas do sistema Al-Cu (Siqueira 2002) e verificaram também variações significativas nos valores de V_L e G_L nas posições onde ocorre a TCE, em razão das diferentes condições de solidificação impostas nos experimentos. Entretanto, as taxas de resfriamento são bastante próximas, a exemplo do observado para as ligas Sn-Pb. Nesse caso, a taxa crítica de resfriamento, acima da qual ocorre crescimento colunar, é de cerca de $0,2 \text{ K/s}$.

Para o sistema Al-Si os valores de V_L , G_L e \dot{T}_L variaram muito pouco com a composição química da liga na TCE. O valor médio da taxa de resfriamento crítico ficou próximo de $0,17 \text{ K/s}$, muito próximo do valor determinado para o sistema Al-Cu.

A posição da transição é muito semelhante em todos os casos. A explicação para esse comportamento se deve a uma compensação entre alguns fatores térmicos, pois ao mesmo tempo em que o coeficiente de transferência de calor metal/fluido e a difusividade térmica diminuem com o aumento do teor de soluto, a temperatura inicial de solidificação, isto é, a temperatura *liquidus* também diminui. Dessa forma, as variáveis térmicas de solidificação são muito próximas em todos os casos. Como a TCE depende destas variáveis, é de se esperar que a transição ocorra praticamente na mesma posição.

É importante observar que em nenhum dos trabalhos de pesquisa sobre TCE, citados até o momento, foram realizados com ligas de magnésio. Fato que ressalta a importância desse trabalho.

Informações sobre o projeto de pesquisa

Este trabalho faz parte de um projeto da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em parceria com a empresa Andreas Stihl Moto Serras e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS), objetivando substituir a liga de alumínio (GD AlSi₉Cu₃), utilizada atualmente na fabricação de motores de máquinas portáteis de jardinagem e silvicultura, por ligas de magnésio, e assim, reduzir o peso dos equipamentos. Em se tratando de máquinas portáteis, o ganho em peso é fator fundamental e dessa forma, a substituição de materiais mais densos por materiais menos densos, sem influenciar negativamente na funcionalidade, representa grande vantagem em manuseio, significando principalmente menor esforço e desgaste após o trabalho executado. Os cilindros de motores utilizados nessas máquinas operam em altas temperaturas e sob esforços cíclicos (fadiga).

A partir de estudos e resultados observados em pesquisas desenvolvidas com ligas de magnésio projetadas para oferecer melhor resistência em altas temperaturas, foi sugerida uma liga com composição química (ZAXLa05613), apresentada conforme a Tabela 3.7 abaixo, onde se pode ver também a composição da liga fornecida pela Empresa RIMA INDUSTRIAL S/A – MG. O primeiro lingote fornecido pela Rima apresentou composição química dentro dos percentuais sugeridos. Foram realizadas análises macro e microestruturais do primeiro lingote fornecido empregando microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura, bem como análises via Energy Dispersive Spectrometry (EDS) para determinação da composição química elementar dos precipitados observados. Os resultados concordam com os dados da literatura, conforme mostram as Figuras 3.14 e 3.15 e os resultados da Tabela 3.8.

Tabela 3.7. Composição química da liga sugerida.

Elemento	(%) especificado (ZAXLa05613)	(%) 1º lingote fornecido*	(%) 2º lote fornecido (bruto)**	(%) 2º lote fornecido. Sobre do forno**
Alumínio	5 - 6	5,31	4,15	4,13
Cálcio	0,8 – 1,0	1,17	1,13	1,06
Lantânio	3,2 – 3,9	3,32	3,00	3,11
Zinco	0,5 máx.	0,1	---	---
Magnésio	Balanço	---	---	---

* Resultados de análise química fornecida pela RIMA.

** Análise química realizada na UFSM via (ICP OES).

A partir das análises metalográficas foi solicitada a compra de um segundo lote da liga (de 1 tonelada), para testes e estudos. Nesse segundo lote, as análises químicas realizadas no Instituto de Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), revelaram uma diminuição no percentual de alumínio em relação ao primeiro lingote fornecido (Tabela 3.7).

O objetivo dessa análise química foi confirmar a composição fornecida e verificar a eficiência do processo observando uma eventual variação na composição da liga durante procedimento de fusão. Os resultados mostraram que as perdas no processo de fusão realizado na Empresa Andreas Stihl Moto Serras foram desprezíveis. Após decomposição das amostras, os três elementos foram medidos por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

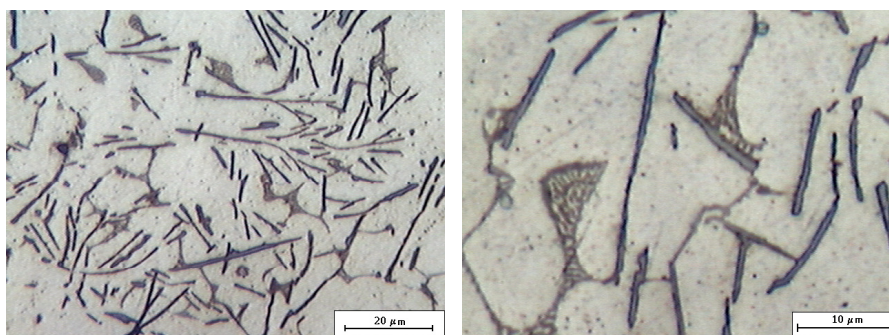


Figura 3.14. Microscopia ótica do primeiro lingote fornecido. a) estrutura ramificada, b) detalhe das estruturas acicular e lamelar

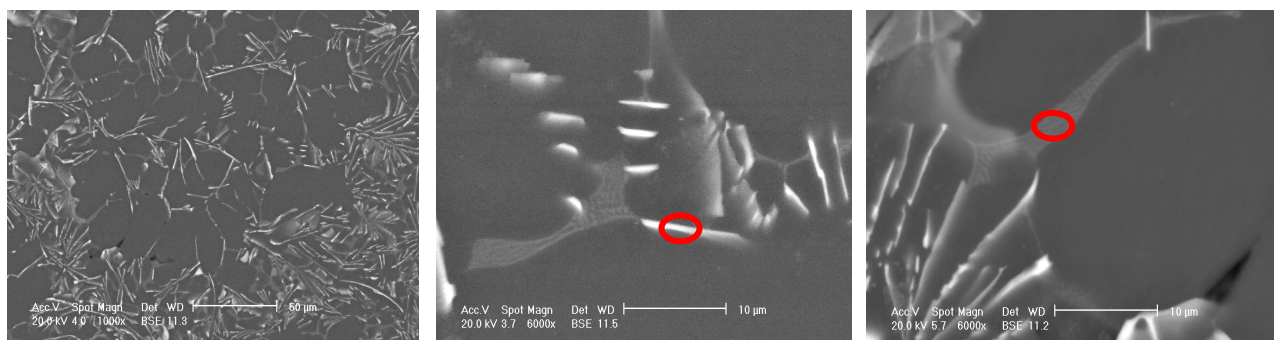


Figura 3.15. Imagem BSE (elétrons retroespalhados) efetuada no primeiro lingote fornecido mostrando: a) estrutura ramificada com compostos aciculares, b) uma estrutura acicular e c) uma estrutura lamelar.

Tabela 3.8. Resultados de análises via EDS nas fases sinalizadas na Figura 3.15 encontradas no primeiro lingote fornecido pela RIMA (resultados qualitativos).

Região	Mg (%)	Al (%)	Ca (%)	La (%)	Total (%)
Núcleo do grão	100	0	0	0	100
Estrutura Lamelar	71,95	16,09	11,95	0	100
Estrutura Acicular	71,81	12,48	0	15,71	100

Apesar da diferença de composição química observada no segundo lote, a Empresa Andreas Stihl Moto Serras decidiu continuar os estudos da liga fornecida (com 4% de alumínio - ZAXLa05413) e efetuar a compra de mais um lote de uma tonelada da liga ZAXLa05613 para estudos futuros e comparações.

Os cilindros iniciais produzidos pela Andreas Stihl Moto Serras com a liga ZAXLa05413, apresentaram uma série de defeitos de fundição tais como formação de inclusões e porosidades, que comprometeram sua avaliação no teste de fadiga padronizado pela empresa (Pulser test). Um alto grau de refinamento da estrutura também foi observado em análises metalográficas. Ficou evidente que, além de um rigoroso controle do processo de fusão e de parâmetros de processo de injeção, era fundamental uma melhor compreensão do processo de solidificação da liga e da influência de parâmetros tais como taxa de resfriamento do líquido (\dot{T}_L), taxa de resfriamento na zona pastosa (\dot{T}_S), gradiente térmico à frente da interface *liquidus* (G_L), velocidade da isoterma *liquidus* (V_L), superaquecimento (ΔT_v), na formação de micro e macro estruturas para posteriormente correlacioná-las com sua resistência mecânica.

Além do experimento com a liga ZAXLa05413, foi proposto também realização de solidificação unidirecional, com a liga AZ91 para efeitos de comparação uma vez que essa liga é mais utilizada em processos de fundição sob pressão das ligas de magnésio.

4. MATERIAL E MÉTODOS

Para elaboração desse trabalho de pesquisa foi necessário projetar um sistema experimental de solidificação unidirecional vertical ascendente para estudo das estruturas formadas, descrito no próximo item.

4.1 Solidificação unidirecional vertical ascendente

A Figura 4.1 mostra um esquema representativo do dispositivo de solidificação vertical ascendente utilizado nesse trabalho. O metal é fundido dentro do dispositivo e, quando a temperatura do metal líquido atinge um determinado valor, a solidificação se inicia pelo acionamento da água de refrigeração na parte inferior do molde. Nestas condições, a solidificação se processa na forma vertical e de baixo para cima. Uma série de termopares inseridos dentro do metal em diferentes posições a partir da base, permite o registro da evolução térmica durante todo o processo. Estes dados, armazenados na memória de um computador, são utilizados posteriormente para o levantamento das variáveis térmicas da solidificação como: coeficiente transitório de transferência de calor entre o metal e a água de refrigeração, velocidades das isotermas características (temperatura de fusão se metal puro, ou temperaturas *solidus* e *liquidus* se for o caso de uma liga), gradientes térmicos e taxas de resfriamento. Neste dispositivo a solidificação evolui em sentido contrário ao da ação da gravidade e, conseqüentemente, o peso próprio do lingote atua favorecendo o contato térmico com a base refrigerada (Garcia, 2005).

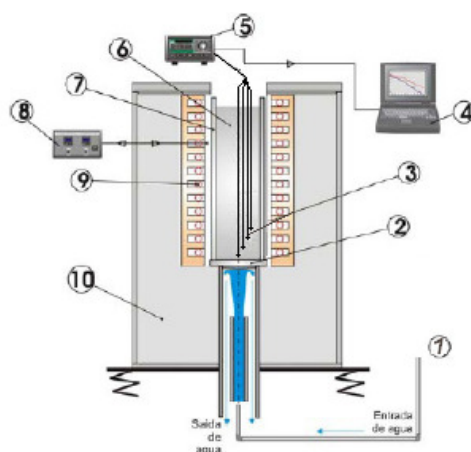


Figura 4.1. Dispositivo de solidificação vertical ascendente: 1) entrada de água; 2) chapa molde; 3) termopares; 4) computador; 5) registrador de temperaturas; 6) lingote; 7) lingoteira; 8) controle de temperatura; 9) resistências elétricas; 10) paredes de isolamento (adaptado Garcia, 2005).

4.2 Projeto do forno de solidificação Unidirecional

Para a elaboração do sistema experimental, alguns pré-requisitos foram levados em consideração, isto é:

- Diâmetro da amostra (lingote solidificado), adequado para obtenção de corpos de prova (tamanho *sub-size*) para realização de ensaios mecânicos com o intuito de correlacionar taxas de resfriamento com propriedades mecânicas;
- Dimensionamento do cadinho e do forno a partir do diâmetro do lingote.
- A tampa do forno com entrada para gases utilizados para obtenção de atmosfera protetora para evitar a combustão do metal líquido.
- Sistema de aquecimento do forno com potência o suficiente para fundir uma carga de 5 quilos de magnésio em aproximadamente uma hora para evitar custos maiores.

Além dessas considerações, foram realizadas também pesquisas e orçamentos para compra de placa de aquisição de dados; compra de termopares e tipos de gases utilizados para atmosferas protetoras em fusão de magnésio.

4.2.1 Confeção da base do cadinho e sistema de refrigeração;

Conforme consta na literatura, magnésio fundido reage violentamente com alguns refratários, devendo ser fundido em equipamentos de ferro ou aço. Portanto precauções especiais devem ser tomadas para evitar o enriquecimento do banho em ferro, já que a susceptibilidade à corrosão da superfície das ligas aumenta significativamente com o aumento de teores de ferro, cobre e níquel (K. U. Kainer, 2003). Uma composição química para confeção de cadinhos é indicada na literatura (Street, 1986) conforme mostrado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Composição química para aço utilizado na confeção de cadinho para fusão de magnésio e ligas. Fonte (Street, 1986).

Elemento	Percentual
Carbono	0,20 – 0,25%
Manganês	0,80 – 1,0%
Níquel	0,40% máximo
Cromo	0,25% máximo
Molibdênio	0,15% máximo

A partir dessas informações, o cadinho foi confeccionado em aço SAE 1020, sempre vinculando as dimensões do cadinho ao tamanho dos corpos de prova utilizados posteriormente em ensaios de tração.

O cadinho foi projetado para ser aberto nos dois lados, sendo que a abertura menor deveria estar na parte inferior, respeitando um ângulo de abertura para facilitar a extração da amostra. As dimensões finais do cadinho são:

- Altura – 250 mm;
- Diâmetro – 114 mm na base e 118 mm na parte superior;
- Paredes – 9 mm na base

O sistema de resfriamento foi acoplado na parte inferior do cadinho. A Figura 4.2 mostra o conjunto cadinho e sistema de refrigeração.



Figura 4.2. Conjunto cadinho e base do sistema de resfriamento.

O sistema de resfriamento do experimento foi projetado de forma a permitir em sua parte superior a fusão do metal e na parte inferior um sistema de resfriamento tipo serpentina de cobre com diâmetro 7 mm, por onde circula água fria em forma de espiral. O material para confecção da base refrigerada também foi aço SAE 1020. A Figura 4.3 mostra o sistema de resfriamento.



Figura 4.3 . Base com sistema de refrigeração. a) vista superior, b) vista inferior com tampa, c) esquema mostrando serpentina de cobre para circulação da água na parte inferior.

4.2.2 Confeção do forno

Para o cálculo da potência do forno foram utilizadas as propriedades físicas do magnésio puro. A quantidade de calor necessária para aquecer a carga é igual a:

$$Q = m \cdot c_p \cdot \Delta T$$

Onde:

- Massa de magnésio a ser aquecida → $m = 5 \text{ kg}$ (valor estimado)
- Calor específico do magnésio puro → $c_p = 0,243 \text{ kcal/kg}^\circ\text{C}$
- Temperatura → $\Delta T = 650^\circ\text{C}$

$$Q = 5 \text{ kg} \cdot 0,243 \frac{\text{kcal}}{\text{kg}^\circ\text{C}} \cdot 650^\circ\text{C}$$

$$Q = 789,75 \text{ kcal}$$

São necessários 789,75 kcal para elevar 5 kg de magnésio em 650°C.

O tempo de fusão desejado é de 30 minutos = 0,5 hora.

A potência é definida como a quantidade de energia a ser fornecida por tempo, então:

$$P = \frac{Q}{t}$$

Como $Q = 789,75 \text{ kcal}$ e $t = 0,5 \text{ h}$:

$$P = \frac{789,75 \text{ kcal}}{0,5 \text{ h}} = 1579,50 \frac{\text{kcal}}{\text{h}}$$

Convertendo-se as unidades para kW

$$1579,50 \frac{\text{kcal}}{\text{h}} \cong 1,83 \text{ kW}$$

Para aquecer 5 kg de magnésio em 650°C em 30 minutos são necessários 1,83 kW.

A potência total do forno deve levar em consideração outros fenômenos:

- O calor necessário para a mudança de fase;
- As perdas para o ambiente;
- O aquecimento da massa morta do forno (cadinho, isolamento...)

Dessa forma, foi aplicado sobre a potência calculada um coeficiente de 25% para suprir as demais demandas de calor, resultando em:

$$\text{Potência calculada} + 25\% = \text{Potência total}$$

$$1,83 \text{ kW} + 0,46 \text{ kW} = 2,29 \text{ kW}$$

Como o forno possui mais pontos de contato com o ambiente do que um forno câmara (fechado) uma porcentagem maior sobre o valor calculado foi aplicada, ou seja:

$$\text{Potência calculada} + 120\% \approx 4 \text{ kW (potência total)}$$

O forno foi construído na forma cilíndrica em chapas e perfis de aço laminados, garantindo uma estrutura rígida. Com abertura na extremidade inferior para acoplamento da base refrigerada. A entrada da lingoteira é feita pela parte superior, sendo apoiada pelas abas em um anel de ferro fundido, encaixando-se na entrada do forno.

Na tampa do forno foram projetados dois tubos para entrada de gás de atmosfera. Um rasgo na tampa também foi necessário para entrada de dispositivo tipo “pente” para fixação e posicionamento dos termopares para o registro da evolução da temperatura com o tempo.

O painel elétrico condiciona todos os controles, acionamentos, sinalizações e programador de tempo e temperatura.

Os elementos de resistência para o aquecimento são fabricados em metal de liga tipo Kanthal, espiralados, com uma carga de superfície adequada para uma longa vida útil. As resistências são suportadas em canaletas nas próprias paredes laterais. Seus terminais atravessam a parede e são conectados na parte externa.

O acionamento da força é realizado através de relé de estado sólido, que recebe o sinal do programador para ligar ou desligar os elementos de aquecimento, mantendo assim a temperatura desejada. Um termopar tipo K, colocado entre as resistências, faz a leitura de temperatura do forno. A Figura 4.4 mostra os detalhes do forno depois de pronto.

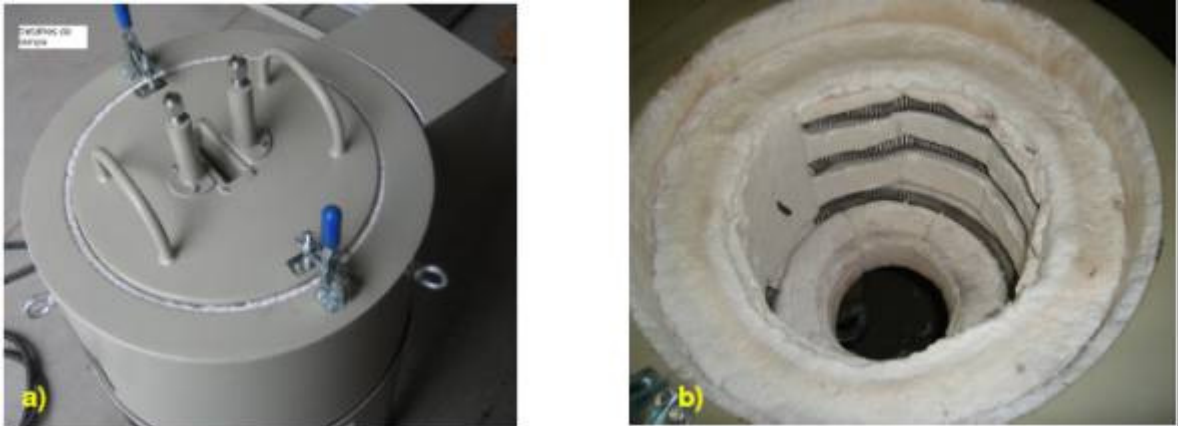
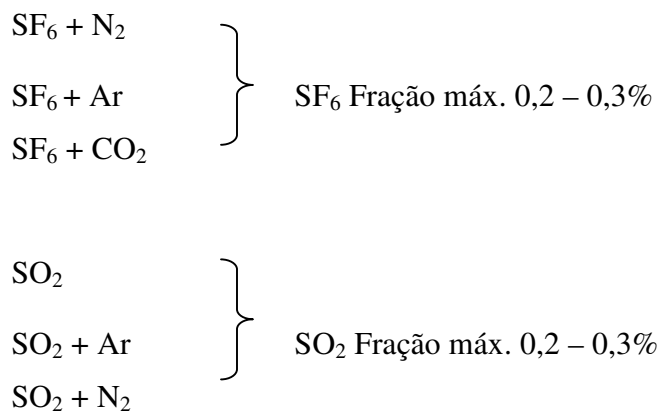


Figura 4.4. a) vista superior do forno mostrando detalhe da tampa. b) parte interna do forno mostrando resistências e isolamento com fibra cerâmica.

4.2.3 Atmosfera de Proteção

O processo de fusão de magnésio exige cuidado especial devido à sua alta reatividade com oxigênio. Diferentemente do alumínio, que forma uma camada de óxido na superfície impedindo a oxidação, o magnésio não possui essa propriedade de camada passivadora. Para evitar a oxidação catastrófica da liga é necessário que a fusão seja realizada em atmosfera inerte. Após pesquisa na literatura, observou-se que o gás mais utilizado na fusão de magnésio é uma mistura de hexafluoreto de enxofre com ar, gás carbônico ou nitrogênio, podendo utilizar também somente argônio.

Um exemplo de mistura de gases utilizada se encontra em Magnesium Alloys and Technologies (R. Fink 2003), conforme mostrado abaixo:



Após realizar uma pesquisa de mercado, optou-se pela utilização de um gás que corresponde a uma mistura de argônio com 5% de hexafluoreto de enxofre.

4.2.4 Termopares e placa de aquisição de dados

Foi realizada uma pesquisa de mercado para encontrar um fornecedor de termopares com bainha de aço inox ferrítico. O termopar mais comum no mercado é fornecido com bainha em aço inox 304 (austenítico), portanto rico em níquel, que poderia ser prejudicial ao experimento contaminando o banho uma vez que o magnésio líquido reage com níquel, além de poder diminuir a vida útil do termopar. O termopar utilizado no experimento é do tipo K de isolamento mineral. Possui bainha em aço inox 446 (ferrítico) com 500 mm de comprimento e diâmetro de 1,5 mm, pote e rabicho de 3 metros com cabo de compensação.

A placa de aquisição de dados utilizada no experimento é da marca *LYNX*, o sistema de aquisição de dados ADS2000 IP, condicionador de sinais AI2164-VB com saída para 8 canais (um canal de junta fria e sete canais para registro) e software *AqDados 7*.

A carga utilizada no ensaio é proveniente de lingotes de aproximadamente um metro de comprimento. Devido às dimensões do cadinho, e para facilitar o processo de fusão, houve a necessidade de preparar a carga com pequenos pedaços de magnésio em forma de cubos. Para esse fim, foi utilizada uma serra manual para cortes iniciais e os cortes menores realizados com disco de corte (*cut-off*).

4.3 Alterações de projeto

Após a realização de alguns ensaios, houve a necessidade de fazer alterações em alguns pontos do projeto inicial. Essas alterações são apresentadas abaixo.

4.3.1 Alterações no cadinho

A temperatura de trabalho durante o experimento conduziu o cadinho em aço SAE 1020 a um intenso processo de oxidação, levando à formação de “carepas” (Figura 4.5a). Foi verificado que o mesmo se deteriorava intensamente entre um experimento e outro. Esse produto de corrosão se desprendia do cadinho, diminuindo sensivelmente a vida útil das resistências do forno, além de contaminar o metal líquido. Em um primeiro momento foi colocado em volta do diâmetro externo do cadinho uma fina chapa de aço inoxidável SAE 304 para tentar diminuir a oxidação conforme mostra a Figura 4.5b.

Apesar dessa alteração, o problema continuou e o estado de deterioração do cadinho atingiu grau extremo. Para solucionar o problema, foi confeccionado um novo cadinho em aço inoxidável isento de níquel. O planejamento inicial era confeccioná-lo em aço inoxidável SAE 446, mas devido às enormes dificuldades para encontrar no mercado esse material que atendesse o formato do cadinho, foi necessário confeccioná-lo em aço inoxidável SAE 420.

A Figura 4.5c mostra o cadinho confeccionado em aço SAE 420.



Figura 4.5. a) Formação de “carepas” no cadinho SAE1020, b) Chapa de aço inox 304 utilizada em volta do cadinho para proteger as resistências, c) Cadinho alternativo construído em aço inoxidável 420.

4.3.2 Alterações no sistema de refrigeração

O sistema de refrigeração também apresentou intensa oxidação (Figura 4.6). Houve danificação na serpentina ocasionando intenso vazamento de água na parte inferior da base.

Uma proposta de melhoria foi realizada, conforme mostra o esquema da Figura 4.7, onde um sistema em espiral, confeccionado com chapas finas de aço, para promover o fluxo de água circulando na base. Uma chapa soldada na borda da base evitaria vazamentos e garantiria o fluxo permanente, embora isso dificultasse bastante a limpeza da mesma frente à possibilidade de oxidação intensa.



Figura 4.6. Sistema de resfriamento danificado devido à intensa oxidação durante a realização do experimento.



Figura 4.7. Sistema de resfriamento alternativo proposto após danificação do sistema por serpentina.

Foram realizados alguns testes iniciais e esse sistema mostrou um intenso vazamento de água a partir de trincas geradas pelo processo de soldagem nas bordas da base. Por motivos de segurança, esse sistema não foi adotado no experimento e outra alternativa foi proposta.

Trabalhos de pesquisa anteriores com solidificação unidirecional, mostram sistemas experimentais onde a água entra em contato direto na parte inferior da base. Dessa forma, foi realizado um ajuste no sistema de resfriamento onde um tubo cilindro de aço foi soldado abaixo da base, conforme mostra a Figura 4.8, para direcionar a água injetada diretamente na base para um sistema coletor. Foram realizados alguns testes e não foi verificado vazamento de água para dentro do forno, fato que poderia causar perigo durante o experimento. Quando em funcionamento esse sistema conseguiu ser mais efetivo quanto à extração de calor.



Figura 4.8. Sistema de resfriamento alternativo: água entrando em contato direto com a parte inferior da base.

4.4 Alterações no sistema na atmosfera de proteção

O gás utilizado inicialmente (uma mistura de gás argônio com 5% de hexafluoreto de enxofre - SF_6), ocasionou contaminação do banho e deterioração muito intensa do cadinho. Dados da literatura informam que, sob altas temperaturas e altas concentrações, o SF_6 reage com magnésio, ferro e vidro. Sob baixas concentrações de SF_6 em ar, (da ordem de 0,5%), as reações tomam um efeito desprezível e um fino filme de proteção impermeável de óxido de magnésio é formado, que é benéfico (Street, 1986).

Como a mistura utilizada exibe uma concentração de SF_6 muito acima da recomendada, foi proposta uma alteração que consiste em utilizar os dois gases em conjunto. Inicialmente a carga é pré-aquecida até $150^{\circ}C$ e mantida nessa temperatura por 15 minutos com forno aberto para total eliminação da umidade do sistema. Após esse prazo o forno é fechado, completamente isolado e o gás argônio é injetado para dentro do forno. Quando a temperatura no cadinho alcança $300^{\circ}C$ aproximadamente, o SF_6 é injetado por cerca de 5 minutos junto com argônio. O SF_6 é mais denso que argônio que por sua vez é mais denso que o ar. Esse procedimento forma uma “cortina” de gases de proteção por cima do cadinho impedindo a entrada de ar. Durante todo o processo é injetado gás argônio de forma a diluir a concentração inicial de 5% de SF_6 .

4.4.1 Agitador mecânico

Nos testes preliminares verificou-se que mesmo a base tendo atingido uma temperatura muito acima da temperatura de fusão ($790^{\circ}C$) e mantida por aproximadamente 1 hora, a carga não se fundia completamente conforme mostra a Figura 4.9.

A razão para esse fenômeno era a formação de uma fina película de óxido entre a base e os pedaços de lingote que constituem a carga e que impediam a completa fusão. A solução proposta foi criar um dispositivo para promover a agitação mecânica do banho.



Figura 4.9. Parte inferior do lingote após a realização do experimento. Os pontos marcados com “x” correspondem à parte da carga que não fundiu.

Nos primeiros testes a agitação foi realizada com uma barra de aço inoxidável inserida através do rasgo da tampa onde é colocado o dispositivo de fixação dos termopares. Quando o forno atingia a temperatura de 700°C o agitador, mostrado na Figura 4.10, era mergulhado no banho através do rasgo da tampa. Após o procedimento de agitação do banho, o mesmo era retirado, sendo então os termopares colocados no rasgo. Esse procedimento foi abandonado, por ocasionar intensa oxidação e queima da liga durante a colocação e retirada dos dispositivos, além de aumentar o erro de posicionamento dos termopares.



Figura 4.10. Dispositivo utilizado para agitação do banho.

Havendo a necessidade de melhorar o posicionamento dos termopares, para diminuir conseqüentemente o erro de posição, e de melhorar também o sistema de agitação mecânica, um novo dispositivo foi confeccionado para posicionar tanto os termopares quanto o agitador através do rasgo na tampa. O dispositivo em forma de “escada” posiciona os termopares na altura correta dentro do banho sem necessidade de prendê-los, uma vez que os furos-guia são apenas 0,5 mm maiores do que o diâmetro dos termopares. O dispositivo possui ainda um furo passante que posiciona o agitador no centro do cadinho. No início do processo tanto os termopares quanto o agitador se encontram acima do banho. Quando a o metal líquido atinge a temperatura adequada o agitador é mergulhado no banho e promove agitação do mesmo. Após esse procedimento, eleva-se o agitador até sua posição inicial acima do banho e mergulham-se os termopares que ficam em suas posições corretas para o início do registro. Espera-se ainda aproximadamente 30 minutos para o início do registro dos dados para ocorrer a completa estabilização e homogeneização do banho a fim de diminuir a influência dos movimentos convectivos. A Figura 4.11 mostra o dispositivo de posicionamento dos termopares e do agitador.

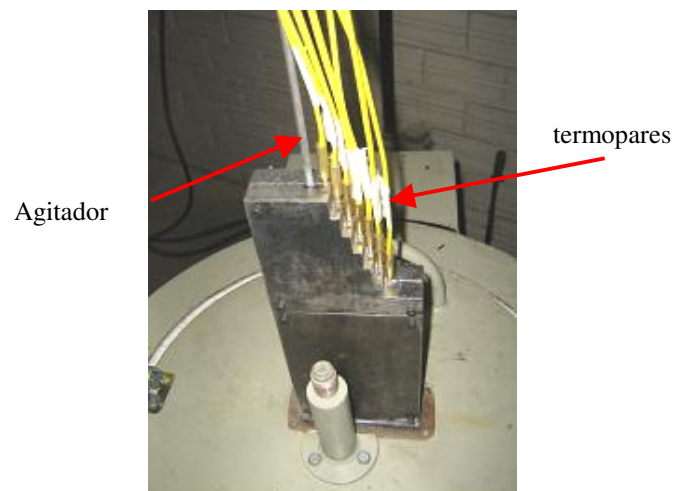


Figura 4.11. Dispositivo em forma de escada para posicionamento dos termopares e agitador do banho

Os termopares são posicionados conforme o esquema da Figura 4.12. A distância entre termopares em profundidade é de 15 mm. O termopar mais próximo da base refrigerada está distante 15 mm da mesma e a 30 mm do centro do lingote, e o mais distante se encontra a 105 mm do centro do lingote. A distância radial entre termopares é de 5 mm. A posição de cada termopar é indicada na Tabela 4.2.

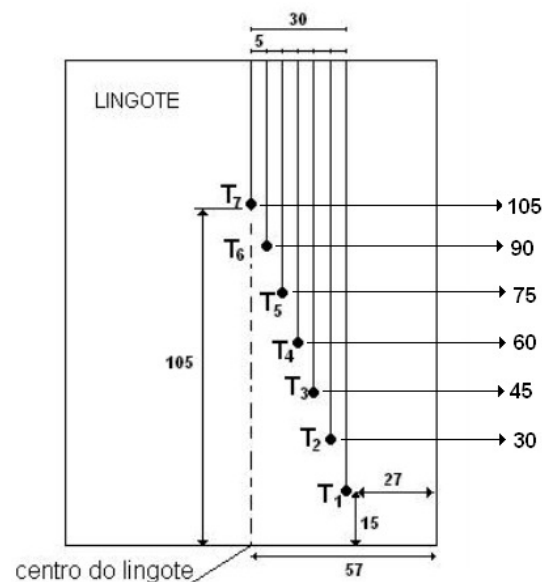


Figura 4.12. Esquema representativo da distribuição dos termopares no lingote (medidas em mm)

Tabela 4.2. Posição dos termopares a partir da base (profundidade), e a partir do centro do lingote (radial).

Termopar	Distância a partir da base	Distância a partir do centro do lingote
T ₁	15 mm	30 mm
T ₂	30 mm	25 mm
T ₃	45 mm	20 mm
T ₄	60 mm	15 mm
T ₅	75 mm	10 mm
T ₆	90 mm	5 mm
T ₇	105 mm	0

Após o procedimento completo de fusão da liga, inicia-se o registro das temperaturas pela placa de aquisição de dados, e é iniciado o resfriamento com água na base.

4.5 Fluxograma experimental

Um fluxograma de planejamento experimental foi adotado durante o trabalho de pesquisa conforme mostra o esquema da Figura 4.13.

Os experimentos foram numerados e planejados conforme mostra a Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Classificação dos experimentos realizados no trabalho.

Experimento	Liga utilizada	Condições	Superaquecimento
1	ZAXLa05413	Resfriamento lento	20% < ΔT < 25%
2	ZAXLa05413	Solidificação Unidirecional	25% < ΔT < 30%
3	ZAXLa05413	Solidificação Unidirecional	25% < ΔT < 30%
4	ZAXLa05413	Solidificação Unidirecional	10% < ΔT < 15%
5	AZ91	Solidificação Unidirecional	20% < ΔT < 25%

O primeiro experimento de solidificação e análise térmica foi realizado com o forno desligado e com cadinho mantido dentro do forno, com o objetivo de promover um resfriamento extremamente lento da liga para uma determinação precisa da temperatura *liquidus* e *solidus*, além de determinação de temperaturas de transformação de fases. Dessa forma, foi possível correlacionar os tipos de microestruturas formadas com baixas taxas de resfriamento.

Outros três experimentos foram realizados com resfriamento unidirecional a partir da base, promovendo a solidificação unidirecional, sendo os dois primeiros com alto valor de superaquecimento do banho e o outro realizado com baixo superaquecimento buscando

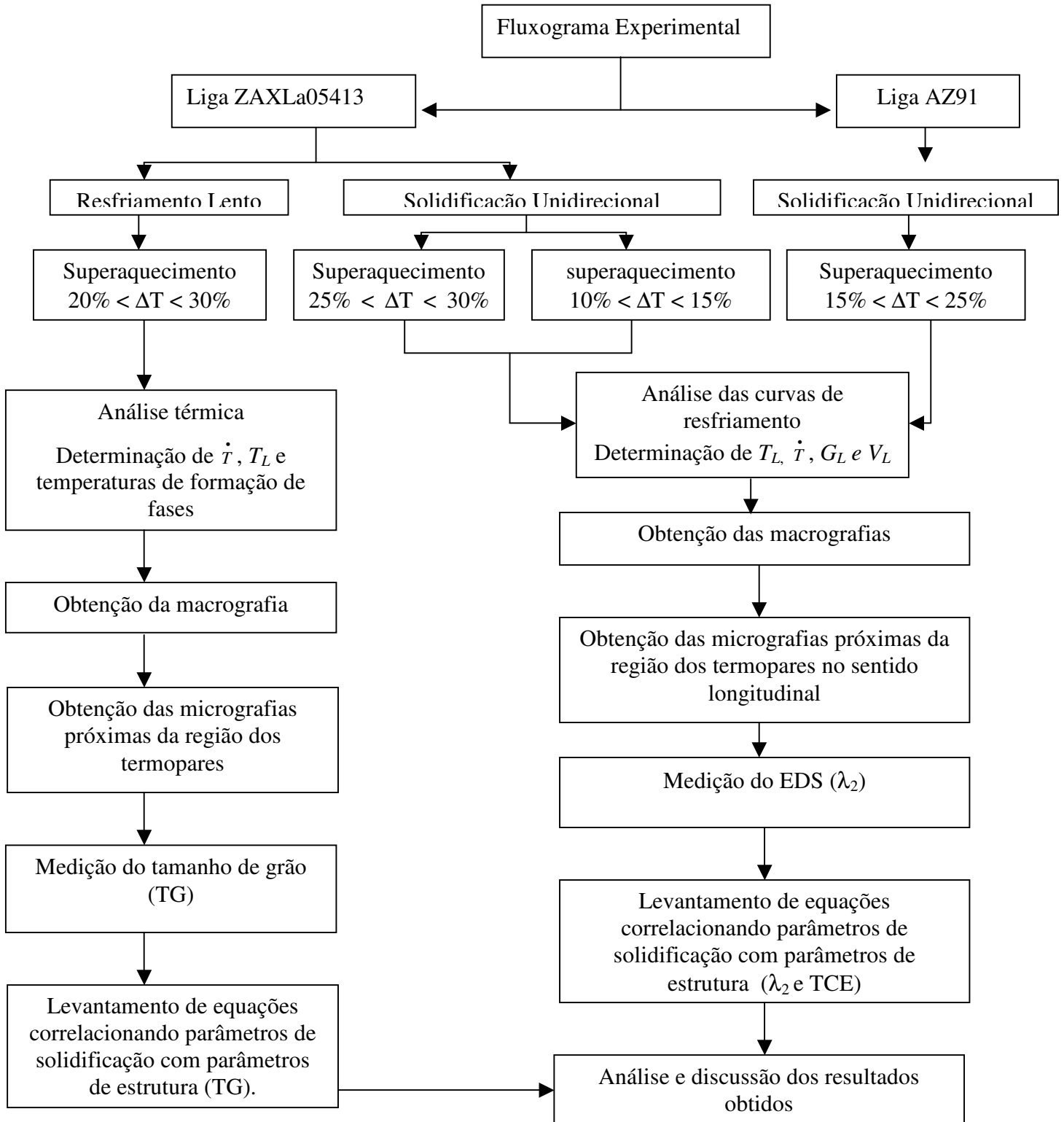


Figura 4.13. Fluxograma de planejamento adotado durante o trabalho.

verificar a influência desse parâmetro nas condições de resfriamento e nos parâmetros de solidificação, totalizando dessa forma cinco experimentos.

A temperatura *liquidus* da liga ZAXLa05413 foi determinada após o primeiro experimento com resfriamento lento por análise da curva de solidificação.

A Tabela 4.4 mostra os parâmetros de processo antes do início do resfriamento e a aquisição de dados para cada experimento. O valor do gradiente térmico mostrado na Tabela 5.6 é dado pela diferença entre o termopar localizado mais próximo da base e o termopar mais distante, dividido pela distância entre eles. Como existe um gradiente de temperatura no banho, o superaquecimento é calculado para o termopar mais próximo e para o mais distante, dividindo o superaquecimento pela T_L para obtenção do valor em termos de percentual de T_L .

No experimento 3 não foi utilizado o termopar na posição 7, sendo esse canal da placa de aquisição utilizado para verificar a variação da temperatura dentro da base. Um termopar foi posicionado a 3 mm da interface metal/molde com a intenção de usar esses dados para obtenção do coeficiente de transferência de calor newtoniano em trabalhos futuros.

Tabela 4.4. Gradientes térmicos e superaquecimentos submetidos aos lingotes no processo de fusão.

Experimento / Liga	Resfriamento	(T_1)	(T_7)	Gradiente Térmico ($^{\circ}\text{C}/\text{mm}$)	Superaquecimento (T_1)	Superaquecimento (T_7)
1) ZAXLa05413	Lento	760, $^{\circ}\text{C}$	807, $^{\circ}\text{C}$	0,53	23,2%	30,9%
2) ZAXLa05413	Rápido	786, $^{\circ}\text{C}$	832, $^{\circ}\text{C}$	0,51	27,4%	34,8%
3) ZAXLa05413	Rápido	789, $^{\circ}\text{C}$	823, $^{\circ}\text{C}^*$	0,45	27,9%	33,5%
4) ZAXLa05413	Rápido	690, $^{\circ}\text{C}$	732, $^{\circ}\text{C}$	0,41	11,8%	18,6%
5) AZ91	Rápido	691, $^{\circ}\text{C}$	743, $^{\circ}\text{C}$	0,47	15,5%	24,2%

* temperatura no termopar distante a 90 mm da base (T_6)

Após o experimento de solidificação unidirecional, os lingotes extraídos foram submetidos a análises metalográficas.

Para verificação da macroestrutura os mesmos foram cortados longitudinalmente na região central. Foi realizado um procedimento padrão para preparação de amostras, utilizando seqüência com lixas de granulometria #80, #120, #240, #400 e #600 e ataque com uma solução aquosa com 20% de ácido acético. O objetivo dessa análise é a verificação das estruturas nas zonas coquilhada, colunar e equiaxial e a faixa de transição colunar-equiaxial quando existente.

A outra metade da amostra solidificada foi submetida a cortes nas regiões próximas de cada termopar. As mesmas foram embutidas e preparadas para análises metalográficas em microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura nas seções transversal e longitudinal

com lixas de granulometria #100, #240, #400, #600, #1200 e #2400. Após essa seqüência as mesmas são polidas com alumina de 5 μm e 1 μm . Para as amostras da liga ZAXLa05413 não é necessário ataque, pois após o polimento já é possível definição das microestruturas em microscopia ótica, enquanto que para a liga AZ91 é necessário ataque em solução aquosa com 10% de ácido acético por 20 segundos.

As micrografias foram obtidas utilizando microscópio ótico acoplado em um software de captura de imagens.

Nas análises das microestruturas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), foram obtidas imagens por elétrons retroespalhados (BSE) e de análise de espectrometria de energia dispersiva por raios-X (EDS), para determinação das composições químicas elementares para cada constituinte observado .

Os dados de temperatura e tempo registrados pela placa foram analisados através do software *OriginPro 7.5* traçando as curvas de solidificação para cada termopar. A partir da análise dessas curvas, parâmetros de solidificação do experimento podem ser determinados de forma direta, tais como \dot{T}_L , \dot{T}_s , G_L e V_L .

4.6 Métodos utilizados para obtenção de \dot{T}_L , \dot{T}_s , G_L e V_L

O primeiro passo para a obtenção dos parâmetros de solidificação é determinar, em cada curva de resfriamento obtida dos experimentos, a temperatura de início de solidificação (T_L). Nesse trabalho é levado em conta a influência de \dot{T}_L na T_L , ou seja, a T_L obtida dos diagramas de fase consideram que o processo de solidificação é realizado em condições de equilíbrio, o que não acontece em um experimento de solidificação unidirecional devido às taxas de resfriamento envolvidas. Além disso, a liga ZAXLa05413 ainda está em processo de estudo. Trata-se de uma liga nova, com poucos trabalhos informando sobre temperatura de fusão e de formação de fases.

A verificação de T_L é observada pela mudança na inclinação das curvas de solidificação durante o resfriamento do líquido. São traçadas então duas retas, uma na região líquida e outra na região pastosa, e o ponto onde se cruzam é o ponto de mudança da inclinação determinando assim T_L . Esse procedimento está representado na Figura 4.14.

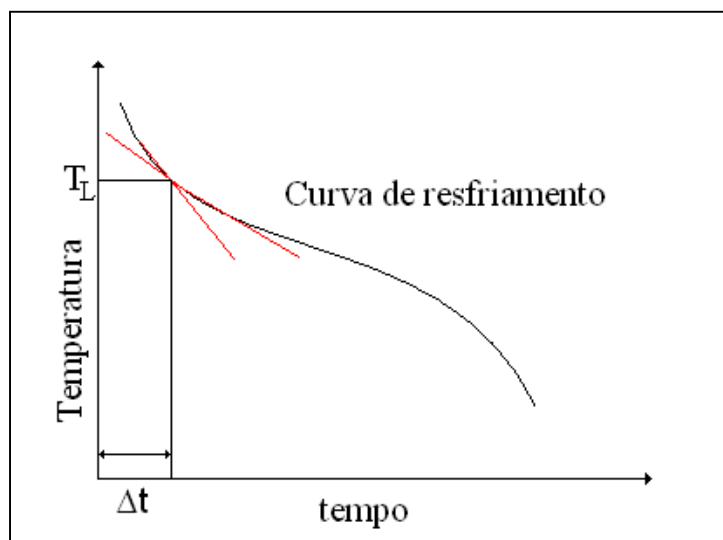


Figura 4.14. Esquemática para obtenção de T_L e seu respectivo intervalo de tempo.

A partir da obtenção de T_L , temos o intervalo de tempo para a passagem da interface *liquidus* para cada posição, e com esses dados é possível a obtenção da função da curva da posição da interface (P) em função do tempo ($P = a \cdot t^b$).

O erro de leitura da T_L obtida por esse método é calculado a partir do desvio padrão de uma média de cinco leituras realizadas em duas posições diferentes pra cada experimento conforme mostrado na Tabela 4.5. Os resultados mostram que o erro máximo de leitura foi de $\pm 2,5^\circ\text{C}$.

Tabela 4.5. Resultados de leitura de T_L para verificação do erro.

N° Experimento / Posição / Termopar (mm)	Leitura (temperatura °C)					Média	Desvio Padrão
	1	2	3	4	5		
1 / 30	615,83	614,5	613,98	615,69	614,78	614,96	0,79
1 / 60	621,72	618,99	618,16	617,76	620,1	619,35	1,60
2 / 15	621,74	620,16	623,87	619,33	619,45	620,91	1,91
2 / 45	604,2	603,74	607,72	606,35	604,2	605,24	1,72
3 / 30	614,25	611,94	615,95	613,12	611,85	613,42	1,72
3 / 75	611,39	610,57	607,5	610,31	609,76	609,91	1,47
4 / 60	608,3	606,21	605,64	604,15	609,13	606,69	2,02
4 / 90	611,58	612,15	612,06	615,46	610,65	612,38	1,82
5 / 30	605,26	603,76	602,89	605,86	601,94	603,94	1,63
5 / 105	606,58	607,38	602,33	601,95	602,82	604,21	2,56

A função derivada da curva posição da isoterma liquidus *versus* tempo, fornece a equação da velocidade da interface liquidus em função do tempo conforme mostrado na Figura 4.15.

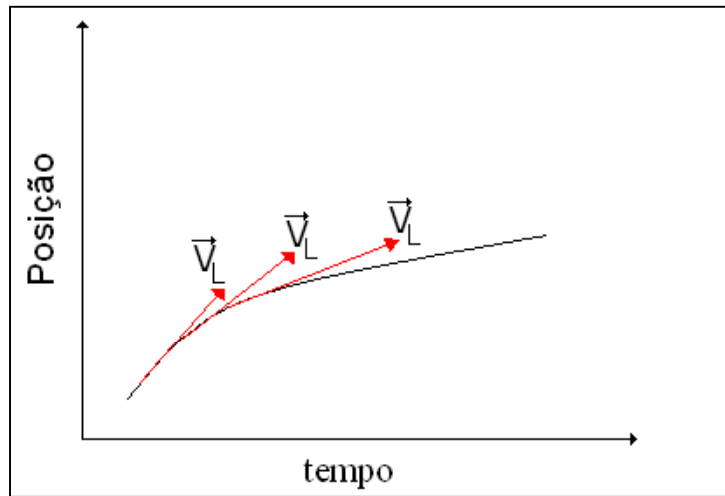


Figura 4.15. Esquemática do procedimento para obtenção da V_L

As obtenções das taxas de resfriamento no líquido e na região pastosa são determinadas pela inclinação das retas de resfriamento nessas regiões, conforme esquema representativo da Figura 4.16.

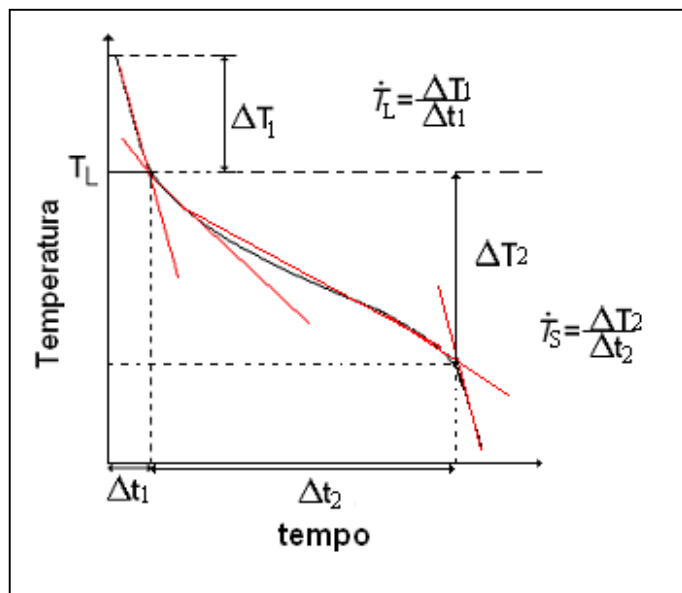


Figura 4.16. Esquemática para obtenção das taxas de resfriamento (\dot{T}_L e \dot{T}_S)

O gradiente teórico à frente da interface *liquidus* é calculado a partir desses dados fazendo:

$$G_L = \frac{\dot{T}_L}{V_L}$$

O espaçamento dendrítico secundário (λ_2) é obtido medindo a extensão entre o centro de um braço determinado, até o centro de outro braço alinhado ao primeiro, para cada estrutura dendrítica. O espaçamento expressa a razão entre essa dimensão e o número total de distâncias centro a centro percorridas. Isso é representado pela seguinte relação:

$$\lambda_2 = \frac{L}{n-1}$$

Onde L é a distância centro a centro e n é o número de braços. O esquema representativo da Figura 4.17 ilustra essa relação

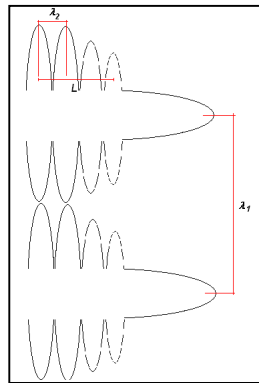


Figura 4.17. Esquema representativo para medição do espaçamento dendrítico secundário.

O tamanho de grão é verificado diretamente na macrografia revelada, medindo o grão em dois sentidos perpendiculares e fazendo a média aritmética. Para medição do espaçamento dendrítico secundário. O tamanho de grão foi medido a partir da macrografia com auxílio de software de análise de imagens *IMAGE TOOL*. O diâmetro do grão foi medido em diversas direções na altura de cada termopar. Os valores foram colocados em planilha eletrônica para cálculo da média e desvio padrão. A Figura 4.18 ilustra o procedimento.

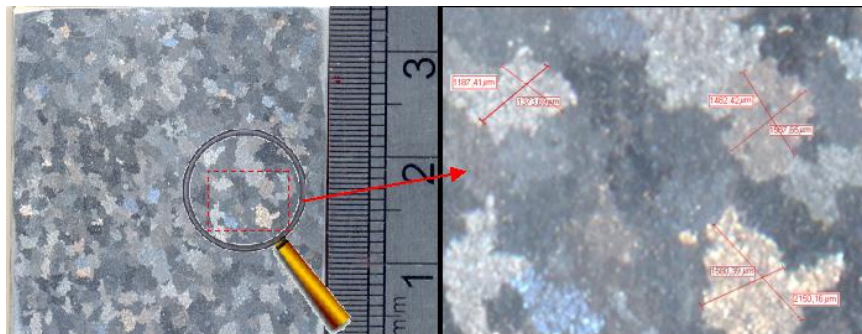


Figura 4.18. Ilustração do procedimento para medição do tamanho de grãos equiaxiais obtidos a partir da macrografia. (Distância da base – 15mm)

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Experimento 1 – Resfriamento lento

A literatura consultada não registra a temperatura de fusão da liga ZAXLa05413. Dessa forma, para uma aproximação inicial, utilizou-se o diagrama Mg-Al (Figura 5.1), onde se verifica que na composição de magnésio com 4% de alumínio (em peso), a T_L é aproximadamente 630°C e a T_S é próxima de 590°C, considerando um resfriamento lento e em condições de equilíbrio termodinâmico.

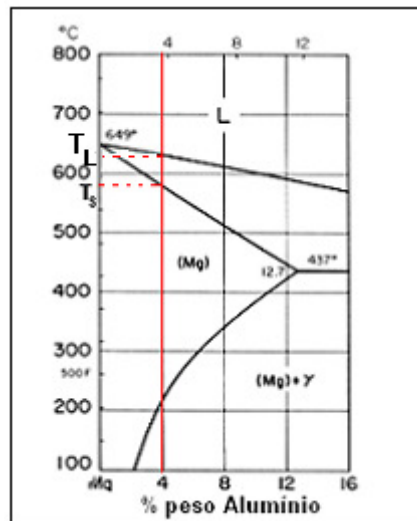


Figura 5.1. Detalhe do diagrama de fases Mg-Al. A linha cheia em vermelho indica a composição Mg- 4% Al e as linhas tracejadas indicam T_L e T_S .

A partir da análise do diagrama Mg-Al, a curva de solidificação sob resfriamento lento esperada para a liga ZAXLa05413 deve apresentar T_L e T_S próximo de 630°C e 590°C respectivamente.

A Figura 5.2 mostra as curvas de resfriamento registradas pelos termopares durante o processo de solidificação.

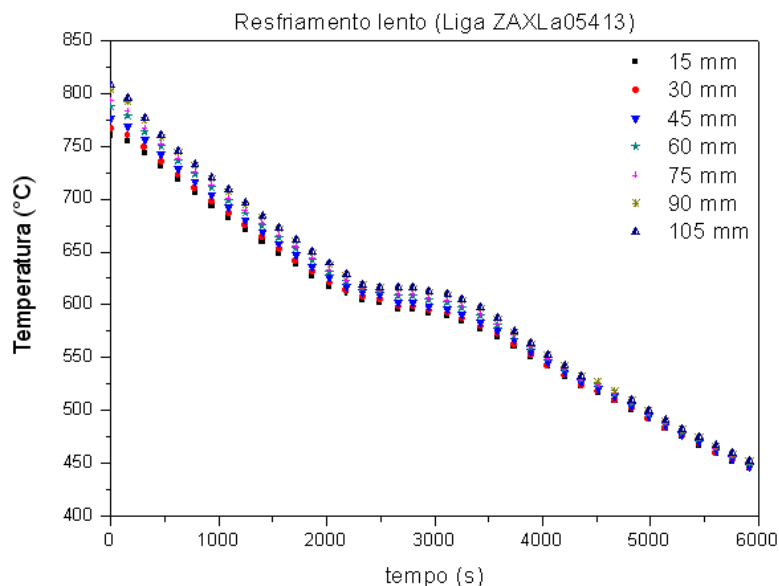


Figura 5.2. Curvas de resfriamento registrada pelos termopares posicionados dentro do cadinho durante solidificação da liga sob baixas taxas de resfriamento.

Nas Figuras 5.3 e 5.4 observam-se as curvas de resfriamento registradas pelos termopares localizados distantes a 75 e a 90 mm da base respectivamente. Onde se verifica o início e o fim da solidificação que se processa praticamente em uma faixa de temperatura, muito estreita próximo de 616°C a 586°C respectivamente correspondendo a T_L e T_S . Na Tabela 5.1, estão indicadas as temperaturas de transformações registradas pelos termopares em suas respectivas posições no molde.

Além da temperatura de início e fim da solidificação (T_L e T_S), pode-se verificar nitidamente duas outras transformações de fase. A primeira ocorre ainda na zona pastosa após o início da solidificação por volta de 608°C (detalhe na Figura 5.5), onde se percebe uma liberação de calor latente que resulta em um re-aquecimento modificando a inclinação na curva de resfriamento. Essa reação é registrada nos termopares mais distantes da base sendo imperceptível para termopares mais próximos.

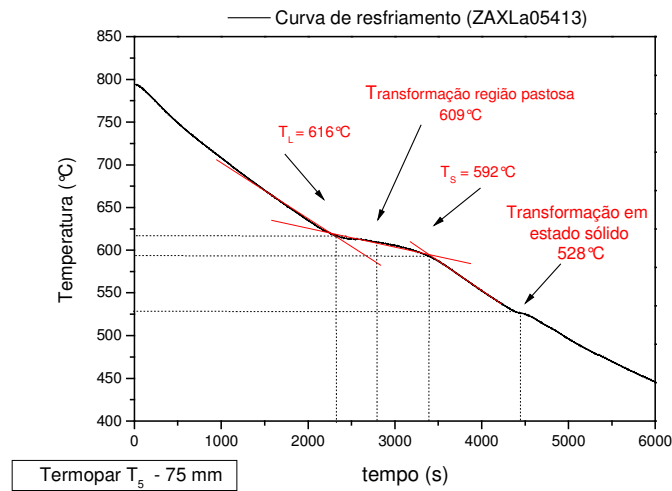


Figura 5.3. Curva de resfriamento da liga ZAXLa05413 obtida em condições de resfriamento lento (posição – 75 mm da base).

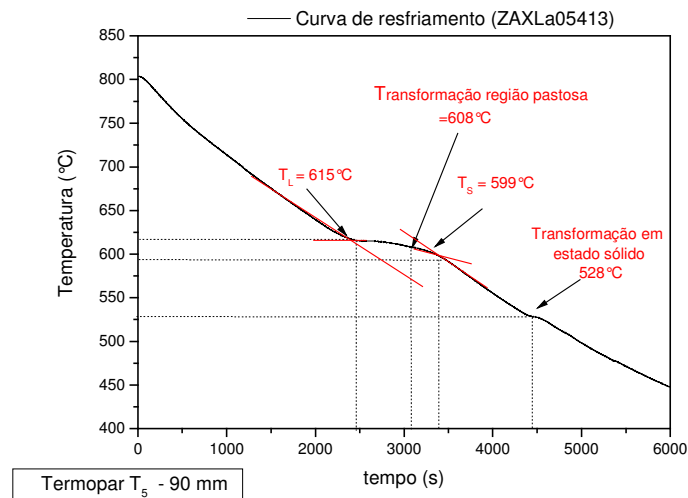


Figura 5.4. Curva de resfriamento da liga ZAXLa05413 obtida em condições de resfriamento lento (posição – 75 mm da base)

Tabela 5.1. Temperaturas de transformações registradas durante a solidificação.

<i>Posição</i>	T_L (°C)	T_S (°C)	<i>Transf. Região Pastosa</i> (°C)	<i>Transf. Estado sólido</i> (°C)
15	613	568	---	523
30	615	575	---	524
45	617	578	606	524
60	619	588	608	527
75	616	592	609	528
90	615	599	608	528
105	616	602	608	-----
Média	615,8	586	607,8	525,6

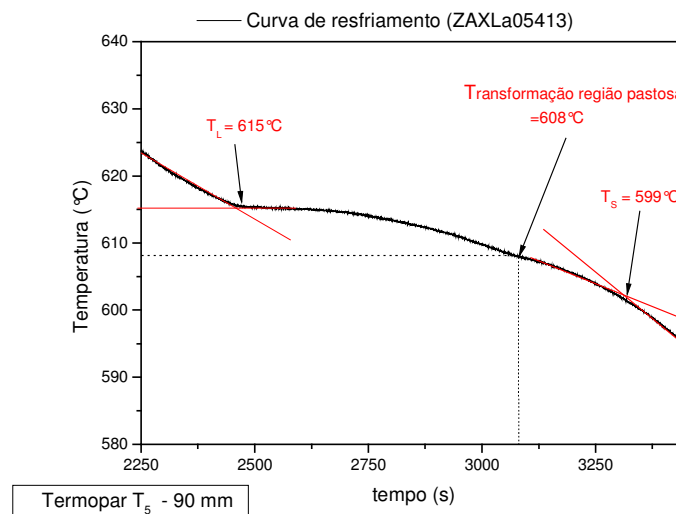


Figura 5.5. Detalhe da transformação de fase na região pastosa indicada pela mudança na inclinação da curva de resfriamento entre T_L e T_S .

A segunda reação ocorre após o final da solidificação, ou seja, em estado sólido, na faixa entre 520°C a 528°C .

A transformação registrada em 608°C , pode estar relacionada à formação de fase nos contornos de grão, ou nas regiões interdendríticas, uma vez que nessas regiões haverá uma maior concentração de alumínio, lantânio e cálcio devido ao fenômeno de segregação de soluto, já que por observação dos diagramas de fase Mg-La e Mg-Ca (Figuras 5.6 e 5.7), e pelo diagrama Mg-Al da Figura 5.1, se verifica que o coeficiente de partição (k), é menor do que a unidade, para todos os casos.

Por análises dos diagramas de fase e observações em MEV, a reação observada nas curvas de resfriamento na região pastosa pode estar provavelmente relacionada à formação dos compostos ricos em alumínio e lantânio, que são elementos de liga com maior percentual.

Embora o diagrama de equilíbrio Mg-La (Figura 5.6) revele a formação de um eutético na temperatura de 613°C ($\alpha\text{Mg} + \text{Mg}_{12}\text{La}$), que poderia também ser a causa da recalescência ou reaquecimento durante o processo de solidificação na zona pastosa, a afinidade eletrônica entre lantânio e alumínio é maior do que em relação a lantânio e magnésio, de modo que todo lantânio irá se combinar primeiramente com o alumínio no contorno de grão e mesmo dentro dos grãos, formando compostos aciculares, conforme indicado no trabalho de Anwanyu, a não ser que a quantidade de alumínio não seja suficiente. O diagrama de fase Al-La (Figura 5.8) mostra que a fase intermetálica $\beta\text{Al}_{11}\text{La}_3$ pode se formar a partir de 1240°C e mudar a estrutura cristalina para a fase $\alpha\text{Al}_{11}\text{La}_3$ em 640°C , tendo uma composição de Al-58,4%La.

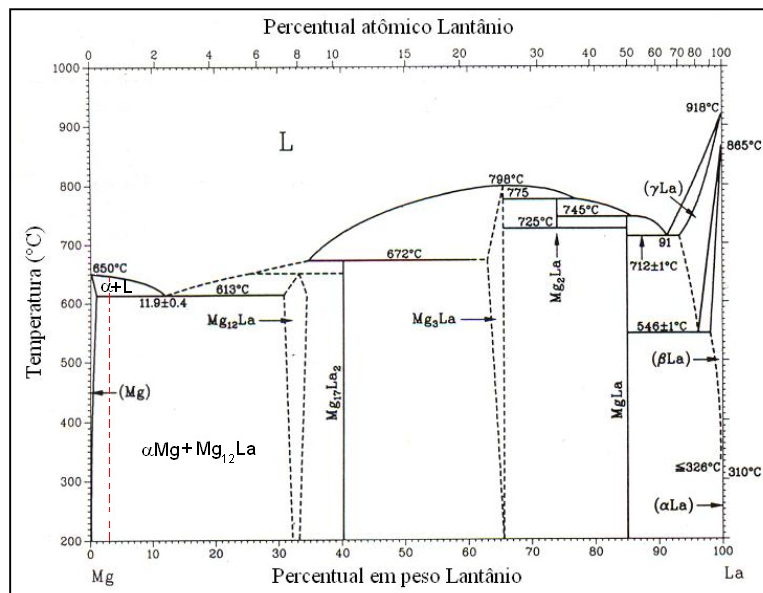


Figura 5.6. Diagrama de fase Mg-La. A linha vermelha tracejada indica a composição Mg-3%La. (ASM 1990)²

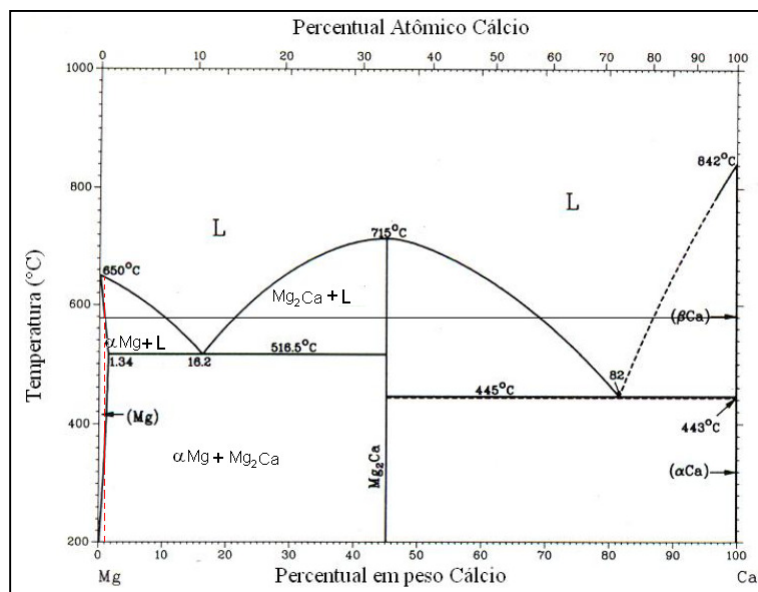


Figura 5.7. Diagrama de fase Mg-Ca. A linha vermelha tracejada indica a composição Mg-1%Ca. (ASM 1990)²

Observações em microscopia ótica e em MEV com análises em EDS, revelaram a presença de compostos ricos em alumínio e lantânio.

Nem sempre os compostos ricos em alumínio e lantânio aparecem sob a forma de precipitado acicular. Em determinadas regiões aparecem pequenos precipitados facetados. A Figura 5.9 mostra a diferença na forma entre esses compostos em imagens obtidas MEV (BSE) (os círculos em vermelho indicam as regiões onde foram realizadas análises de composição via EDS).

A Figura 5.10 mostra os espectros obtidos nas análises de EDS realizadas nos dois compostos, e a Tabela 5.2 mostra o resultado do percentual da composição química obtida. Importante observar que esses resultados de EDS são apenas qualitativos e não quantitativos, servindo apenas como um indicativo para um estudo mais aprofundado para confirmar e quantificar essas indicações.

Se desconsiderarmos o percentual de magnésio das análises em EDS dos precipitados ricos em Al-La acima citados, verifica-se que existe uma relação de 65% La com 35% Al para o precipitado facetado e de 50% La com 50% Al para os compostos aciculares. Embora esses resultados sejam apenas de natureza qualitativa, podem-se fazer duas suposições:

1. O precipitado facetado é o mesmo composto $Al_{11}La_3$ que não se dissolveu para formar o precipitado acicular,
2. Pode estar havendo a formação do composto Al_3La indicado no diagrama Al-La e que apresenta uma composição de Al-63%La.

Uma análise mais aprofundada para verificação do reticulado das estruturas se faz necessária para comprovar tais suposições.

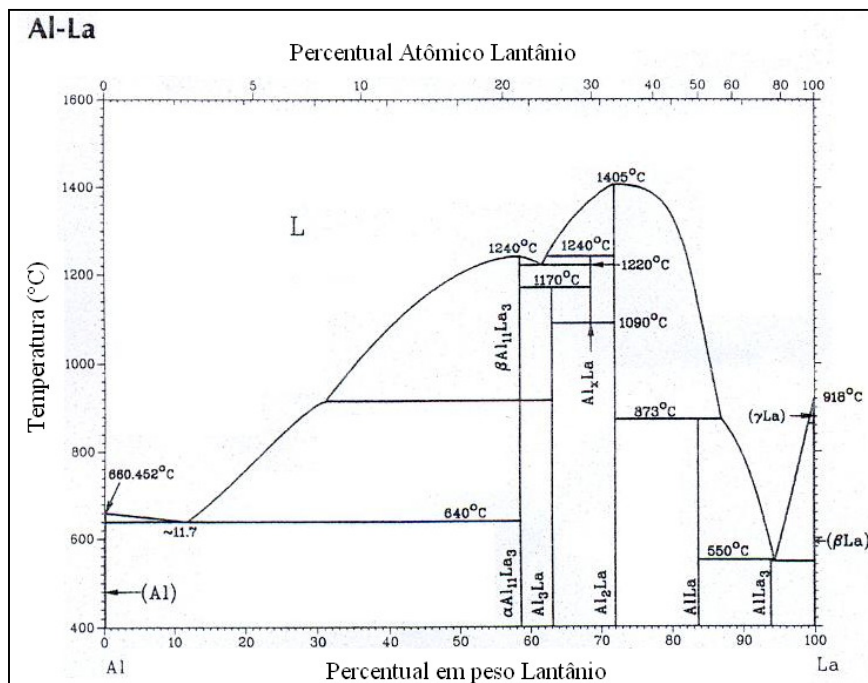


Figura 5.8. Diagrama de fase Al-La. (ASM 1990)²

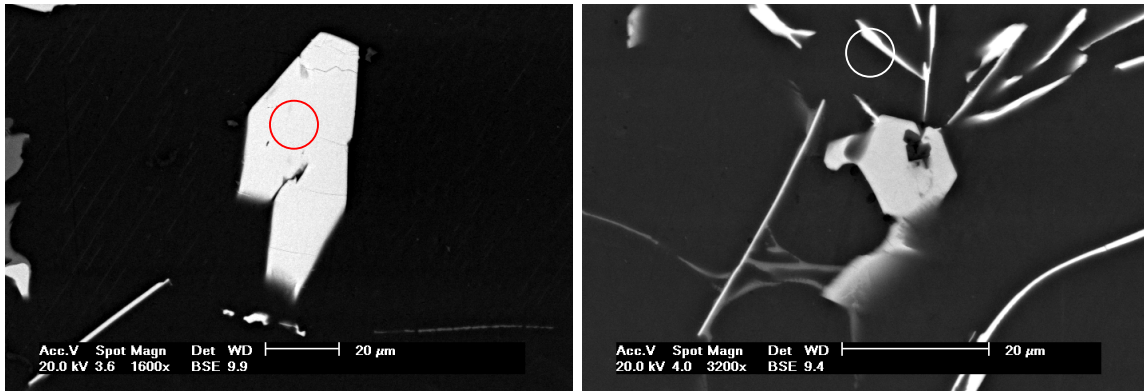


Figura 5.9. Imagens BSE dos compostos ricos em alumínio e lantânio formados durante solidificação da liga. a) precipitado de forma facetado e b) precipitado de forma acicular.

Tabela 5.2. Resultados de composição obtido via EDS para os compostos ricos em alumínio e lantânio. (Apenas para análise qualitativa).

EDS Precipitado facetado		EDS Precipitado acicular	
<i>Elemento</i>	Percentual	<i>Elemento</i>	Percentual
<i>Mg</i>	18,49%	<i>Mg</i>	4,03%
<i>Al</i>	30,06%	<i>Al</i>	48,53%
<i>La</i>	51,46%	<i>La</i>	47,45%
<i>Ca</i>	---	<i>Ca</i>	---

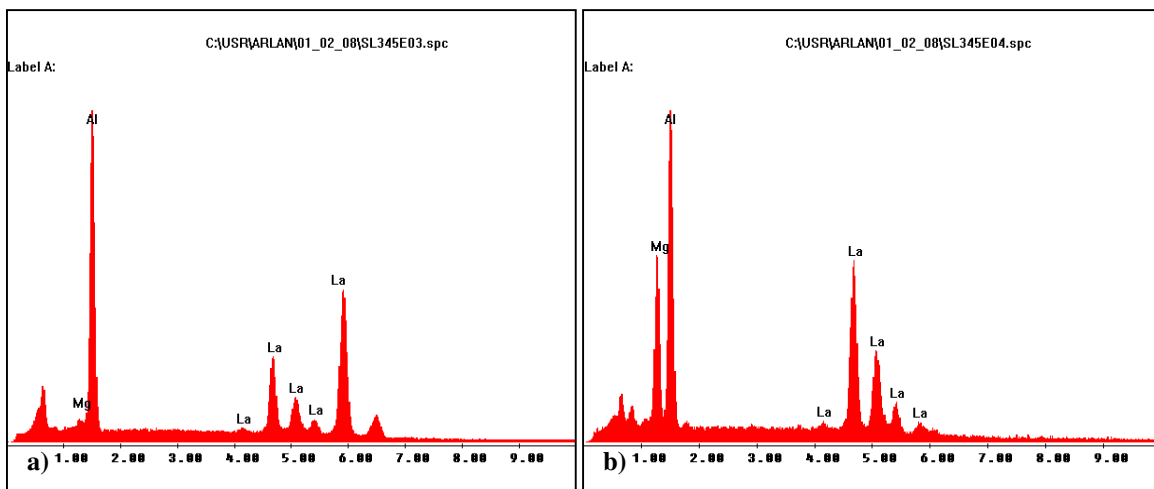


Figura 5.10. Espectros obtidos das análises via EDS nos compostos ricos em Al-La. a) Espectro do precipitado facetado, b) Espectro do precipitado acicular.

Foram observadas diferenças entre os compostos de forma lamelar, conforme está indicado na Figura 5.11 onde se verifica a presença de uma estrutura lamelar de espaçamento entre lamelas menores e mais escuras (lamelar fino) e outra com espaçamentos maiores e mais claras (lamelar grosseiro). O composto lamelar grosseiro indica a presença de lantânio, que por ser mais denso, acaba rebatendo maior quantidade de elétrons durante observação em

MEV, motivo pelo qual aparece mais claro. Os resultados de EDS (Tabela 5.3) realizado nas lamelas mais claras dos dois compostos (indicado pelos círculos na Figura 5.11), revelam a presença de lantânio no composto lamelar grosseiro e ausência do mesmo no composto lamelar mais fino. Esses resultados indicam que provavelmente a estrutura lamelar mais fina seja o composto $Al_2Ca + \beta Ca$, conforme indicado no diagrama Al-Ca da Figura 5.16.

A formação de um tipo de composto lamelar ou de outro, parece depender das condições de solidificação. Provavelmente nas regiões onde houve maior segregação de alumínio e cálcio, ocorreu a formação do composto lamelar Al_2Ca , enquanto que o outro composto lamelar grosseiro parece estar relacionado à presença de alumínio, cálcio e lantânio, que conduz o sistema à formação de uma estrutura que lembra os compostos aciculares de forma mais espaçada.

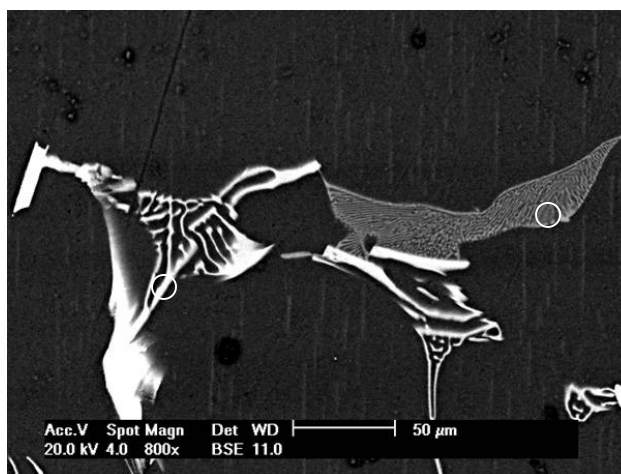


Figura 5.11. Imagens BSE das estruturas lamelares encontradas na amostra. a) Lamelar grosseira (mais clara) e b) Lamelar fina (mais escura).

Tabela 5.3. Resultados de composição obtido via EDS para os compostos lamelares observados na Figura 5.11.

EDS composto lamelar grosseiro		EDS composto lamelar fino	
<i>Elemento</i>	Percentual	<i>Elemento</i>	Percentual
<i>Mg</i>	16,56%	<i>Mg</i>	67,71%
<i>Al</i>	42,5%	<i>Al</i>	13,22%
<i>La</i>	9,15%	<i>La</i>	0,89%
<i>Ca</i>	32,04%	<i>Ca</i>	18,18%

A Figura 5.12 mostra os espectros obtidos das análises de EDS realizado nos compostos lamelares.

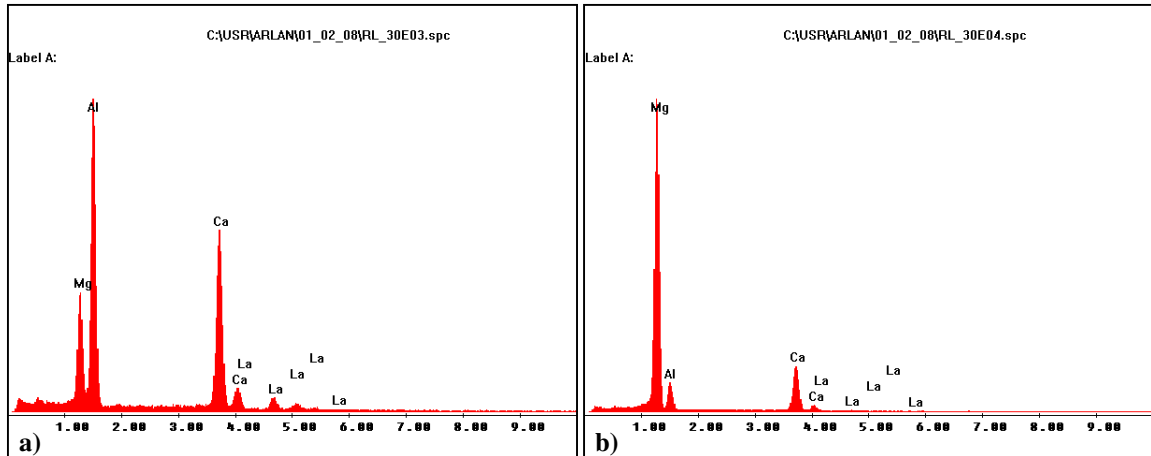


Figura 5.12. Espectros obtidos nas análises via EDS a) Espectro referente ao composto lamelar grosseiro e b) Espectro referente ao composto lamelar fino.

As análises de composição via EDS foram realizadas no núcleo da matriz e próximo das regiões de segregação e formação de compostos. Os resultados mostram magnésio puro no núcleo e quantidades maiores de alumínio, cálcio e lantânio próximo dos contornos, conforme mostrado na Figura 5.13. A Tabela 5.4 exibe os resultados dos percentuais obtidos e a Figura 5.14 mostra os espectros dessas análises.

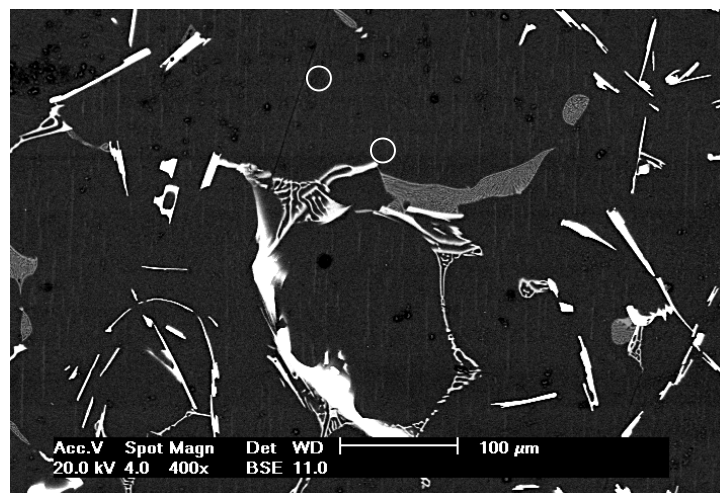


Figura 5.13. Imagem BSE da estrutura da liga obtida através de MEV. Os círculos indicam as regiões onde foram realizadas análises via EDS (no núcleo da matriz e próximo das regiões de segregação).

Tabela 5.4. Resultado de composição obtido via EDS no núcleo da matriz e próximo dos contornos.

EDS Núcleo		EDS próximo do contorno	
Elemento	Percentual	Elemento	Percentual
Mg	100%	Mg	89,51%
Al	---	Al	3,41%
La	---	La	4,95%
Ca	---	Ca	2,13%

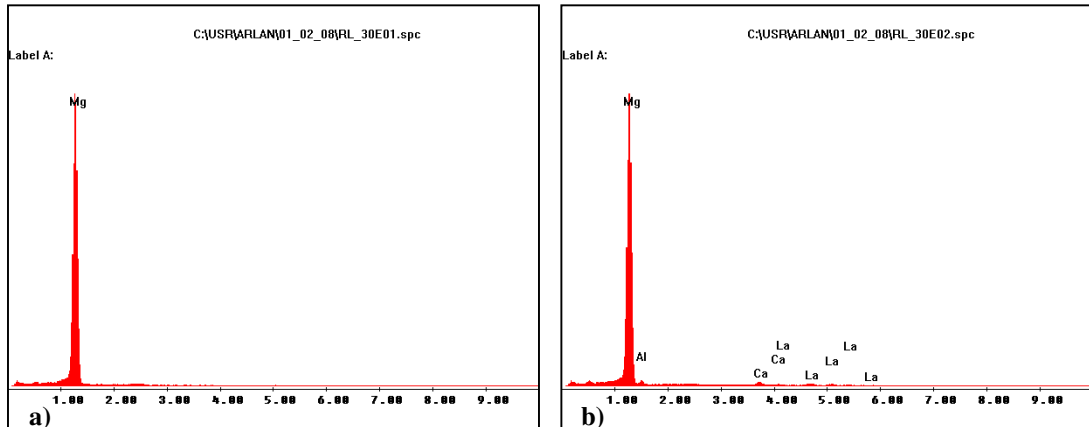


Figura 5.14. Espectros obtidos nas análises via EDS a) núcleo da Matriz e b) próximo dos contornos.

A Figura 5.15 mostra uma metalografia obtida a 30 mm da base onde podem ser observadas todas as fases presentes.

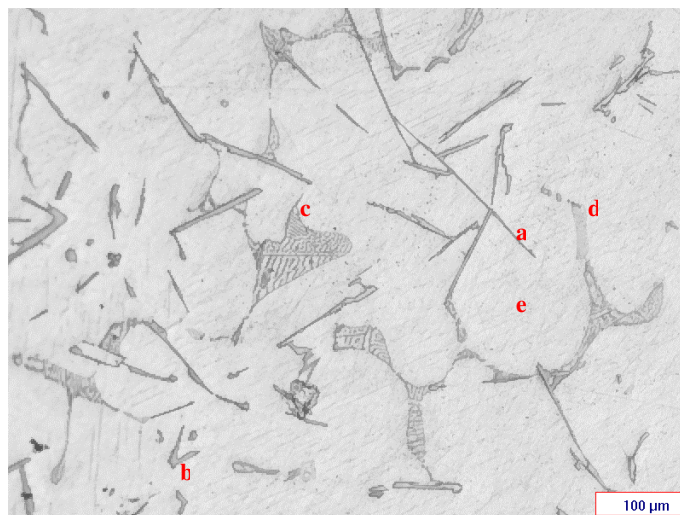


Figura 5.15. Metalografia da liga solidificada com baixas taxas de resfriamento na posição de 30 mm: a) fase acicular ($Al_{11}La_3$), b) precipitado facetado, c) fases lamelar grosseira, d) fase lamelar fina (Al_2Ca), e) matriz com magnésio e alumínio em solução sólida.

A transformação de fase que ocorre por volta de 525°C não poderia estar relacionada à formação dos compostos eutético $\text{Al}_2\text{Ca} + \beta\text{Ca}$, indicado no diagrama de fase da Figura 5.16, uma vez que essa reação ocorre quando a liga já se encontra em estado sólido, não havendo portanto líquido para a reação eutética. Dessa forma, o composto $\text{Al}_2\text{Ca} + \beta\text{Ca}$ deve formar-se ainda na região pastosa.

Através da análise dos diagramas de fases, verifica-se poucas possibilidades de ocorrência de transformações de fases em estado sólido envolvendo os elementos da liga. Assim sendo, é possível que essa transformação, indicada pelos termopares por volta de 525°C, esteja relacionada à mudança de βCa para αCa , conforme indicado no diagrama Mg-Ca da Figura 5.7, e Al-Ca da Figura 5.16.

Não foi verificada a presença da fase $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, indicada no diagrama Mg-Al (Figura 5.17), prejudicial às propriedades mecânicas em altas temperaturas, uma vez que todo o alumínio disponível foi usado para formação de compostos $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ e Al_2Ca nos contornos de grãos.

Analisando as curvas de resfriamento e diagramas de fase, esse seria o caminho de solidificação mais provável.

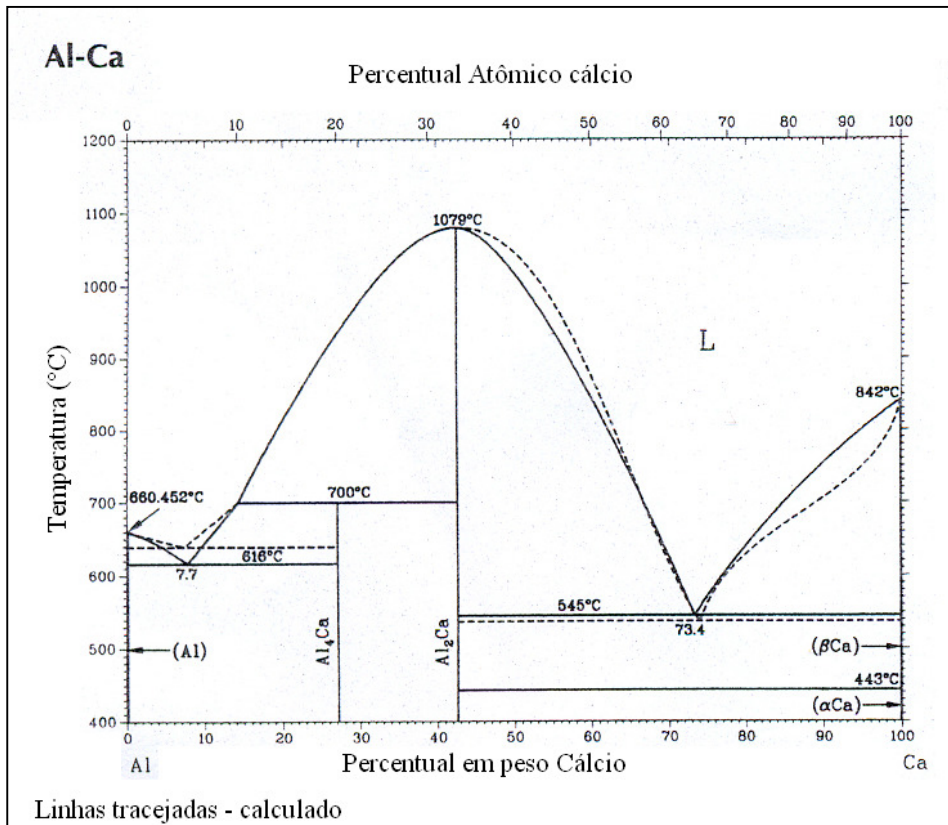


Figura 5.16. Diagrama de fase Al-Ca. (ASM 1990)².

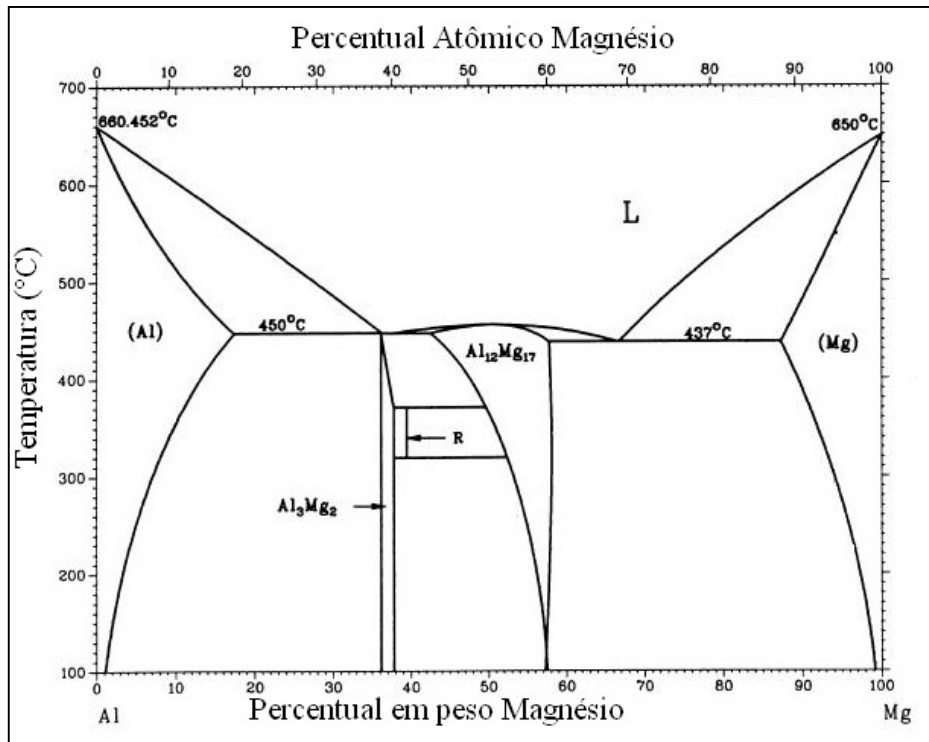


Figura 5.17. Diagrama de fase Mg-Al.(ASM 1990)².

5.2 Análise da Macrografia

A Figura 5.18 mostra a macrografia do lingote após a realização da solidificação com resfriamento lento, onde podem ser observados grãos equiaxiais ao longo de todo o comprimento da amostra. Próximo das paredes e da base do cadinho observa-se a presença de grãos mais refinados. Pode-se notar também que os grãos equiaxiais aumentam de tamanho à medida que se afastam da base. Grãos grosseiros (da ordem de 3 a 4 mm) são observados na altura entre 90 mm e 105 mm. O crescimento desses grãos se deve à formação de escória na superfície do metal líquido, inerente ao processo de fusão, e que devido ao “*lay-out*” do forno e condições de processamento, por medidas de segurança não pode ser removida.

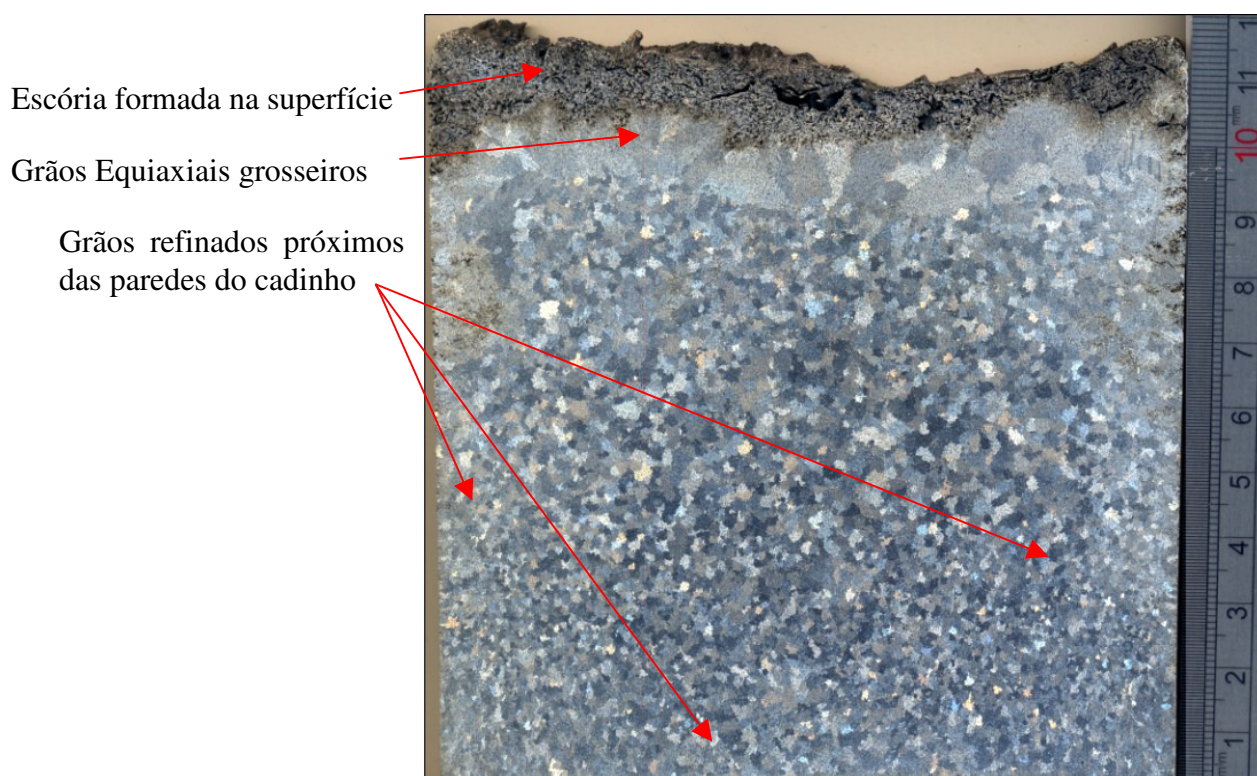


Figura 5.18. Macrografia da liga ZAXLa05413 obtida após resfriamento lento dentro do cadinho com o forno desligado

5.2.1 Formação da escória

Devido à alta reatividade do magnésio com o oxigênio, todo o processo de fusão é realizado dentro de um sistema completamente isolado e sob condições de atmosfera protetora, já que o magnésio não forma uma camada de óxido estável na superfície do banho como ocorre com fusão em ligas de alumínio. Não obstante, a utilização de SF₆ como gás de

proteção, forma uma fina camada de óxido na superfície do banho que é benéfico evitando a combustão da liga (Street, 1986). Durante o processo de fusão, foi mantida uma pressão positiva dentro do forno para evitar a entrada de ar pelos orifícios da tampa, por onde é colocado o dispositivo de fixação dos termopares e o agitador mecânico. Essa escória, além de um excelente substrato para nucleação de novos grãos, também funciona como uma “manta de isolamento térmico” impedindo o resfriamento do líquido pela atmosfera de proteção injetada na superfície do banho. Dessa forma, os grãos nucleados a partir da escória crescem sob baixíssimas taxas de resfriamento na região pastosa, conforme indicado nas curvas de solidificação registradas pelos termopares.

5.3 Correlação entre variáveis de solidificação (V_L , G_L e \dot{T}_L) e tamanho de grão

As curvas de resfriamento indicam que o líquido resfria a uma taxa média igual a $0,076^\circ\text{C/s}$ desde o início do resfriamento ($t = 0$), até o início de solidificação, onde sofre alteração. A média da taxa de resfriamento na região pastosa foi de $0,022 \text{ K/s}$.

A Tabela 5.5 mostra os valores obtidos para as taxas de resfriamento do líquido (\dot{T}_L), e para taxas de resfriamento na zona pastosa (\dot{T}_s).

Tabela 5.5. Taxas de resfriamento registradas pelos termopares.

Taxas de resfriamento (ZAXLa05413 – resfriamento lento)			
<i>Posição (mm)</i>	\dot{T}_L (K/s)	\dot{T}_s (K/s)	<i>TG médio (mm)</i>
15	0,074	0,028	1,310
30	0,075	0,027	1,490
45	0,077	0,026	1,754
60	0,078	0,024	2,143
75	0,076	0,021	2,559
90	0,076	0,016	--
105	0,074	0,015	--
Média	0,076	0,022	--

Conforme podemos observar nos dados da Tabela 5.5, a taxa de resfriamento no líquido é praticamente a mesma e varia muito pouco na região pastosa. A diferença entre a máxima taxa de resfriamento e a mínima é de $0,004 \text{ K/s}$ para \dot{T}_L , e de $0,013$ para \dot{T}_s . Portanto, a diferença no tamanho de grão entre 15 mm até 75 mm (já que o tamanho de grão entre 90 mm e 105 mm é atípico e sua formação se deve à escória na superfície do metal), não poderia ser explicada pela taxa de resfriamento do líquido, uma vez que a diferença entre as taxas nessas posições é desprezível.

Uma explicação possível para a diferença no tamanho de grão entre 15 mm até 75 mm, seria através da velocidade de avanço da isoterma *liquidus* (V_L), uma vez que a taxa e a velocidade estão correlacionadas pela expressão:

$$G_L = \frac{\dot{T}_L}{V_L}$$

Se verificarmos o intervalo de tempo para início da solidificação para cada termopar, verificamos que a frente de solidificação avança da base para superfície, conforme mostrado na Tabela 5.6.

Tabela 5.6. Temperatura *liquidus* registrada pelos termopares e seus respectivos tempos em segundos.

<i>Distância (mm)</i>	$T_L(^{\circ}C)$	<i>tempo (s)</i>
15	613	2103
30	615	2135
45	617	2169
60	619	2240
75	616	2327
90	615	2461
105	616	2479

O gráfico da Figura 5.19 mostra a posição da interface em função do tempo onde se pode verificar que a escória situada na superfície antecipa o início da solidificação na posição de 105 mm.

Sabe-se que a inclinação da reta tangente à curva $P(t)$ é a velocidade da interface, ou seja, a derivada da função, dessa forma se verifica que a velocidade da isoterma *liquidus* é maior no início e diminui gradativamente à medida que se aproxima da superfície.

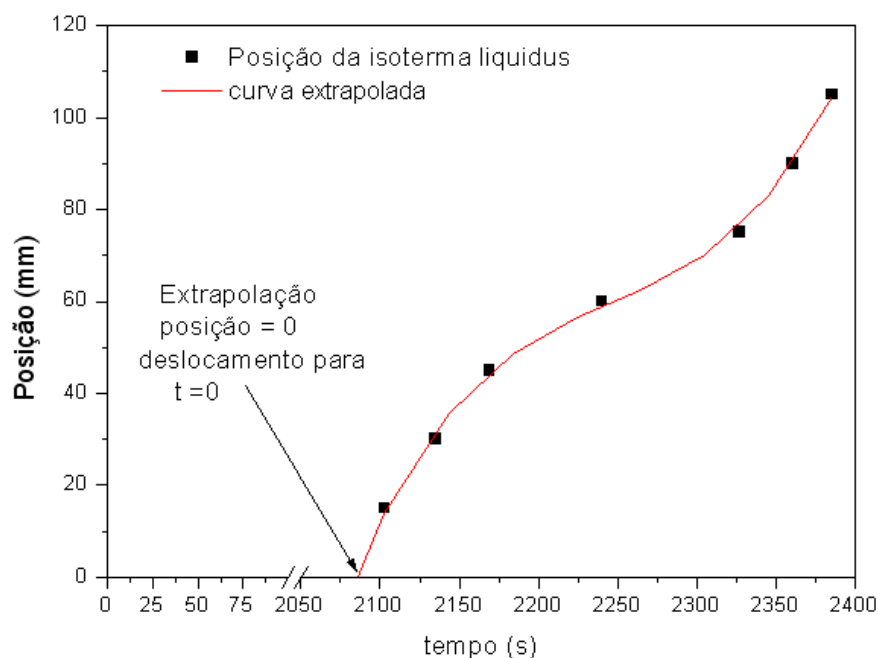


Figura 5.19. Gráfico da posição da interface em função do tempo.

Por extrapolação da curva obtida, o eixo das abscissas é deslocado, zerando o tempo no valor extrapolado e mantendo os respectivos intervalos de tempo. Dessa forma, é possível a obtenção de uma curva do tipo potencial da posição da isoterma *liquidus* em função do tempo. Os valores corrigidos após esse procedimento são mostrados na Tabela 5.7.

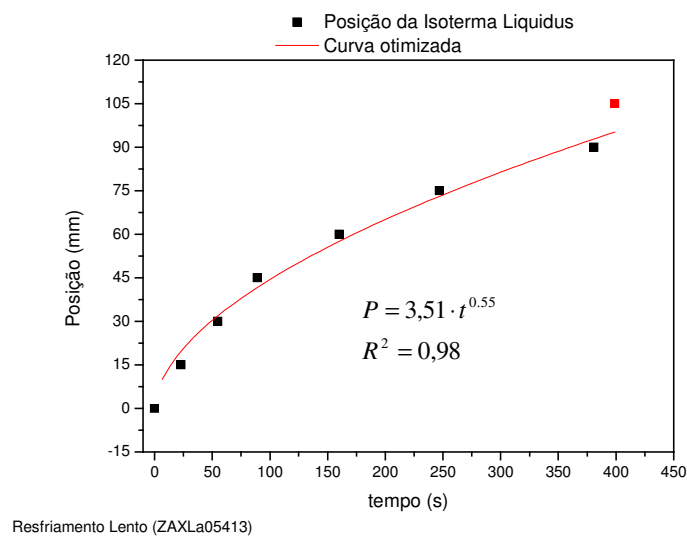
Tabela 5.7. Valores para posição da interface e tempo após procedimento de extrapolação.

<i>Posição da interface (mm)</i>	<i>tempo (s)</i>
0	0
15	23
30	55
45	89
60	160
75	247
90	381
105	399

A curva da posição da isoterma *liquidus* em função do tempo é mostrada no gráfico da Figura 5.20. O dado registrado pelo termopar localizado a 105 mm foi desconsiderado devido à influência da escoria. A equação que correlaciona essas grandezas é:

$$P = 3,51 \cdot t^{0,55}$$

$$R^2 = 0,98$$

Figura 5.20. Posição da isoterma *liquidus* com o tempo.

Já que o início da solidificação é antecipado na posição de 105 mm, esse ponto é desconsiderado.

A derivada da função acima fornece a equação da velocidade da isoterma com o tempo:

$$V_L = 1,93 \cdot t^{-0,45}$$

O gráfico da velocidade da isoterma é mostrado na Figura 5.21

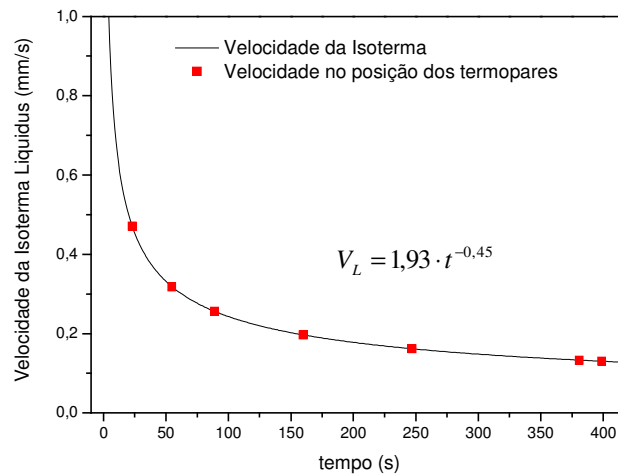


Figura 5.21. Velocidade da interface em função do tempo. Os pontos em vermelho registram o instante de passagem da frente nos termopares.

Dessa forma é obtido o valor empírico da velocidade da isoterma *liquidus* em cada posição e com esses resultados é calculado o gradiente na frente da interface de acordo com a expressão:

$$G_L = \frac{\dot{T}_L}{V_L}$$

Os dados obtidos para as variáveis de solidificação são mostrados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8. Valores dos parâmetros de solidificação obtidos no processo de solidificação com resfriamento lento.

Resfriamento Lento (ZAXLa05413)				
Posição (mm)	tempo (s)	\dot{T}_L (K/s)	V_L (mm/s)	G_L (K/mm)
15	23	0,074	0,47	0,16
30	55	0,075	0,32	0,24
45	89	0,077	0,26	0,30
60	160	0,078	0,20	0,40
75	247	0,076	0,16	0,47
90	381	0,076	0,13	0,57
105	399	0,074	0,13	0,57

Os dados da Tabela 5.8 indicam que a velocidade de avanço da isoterma é maior nas proximidades da base e diminui à medida que se afasta da mesma, enquanto que o gradiente à frente da interface é baixo próximo da interface e aumenta com a distância. Esses resultados estão de acordo com outros resultados da literatura, que afirmam que o crescimento equiaxial ocorre sob condições de baixos gradientes, embora as velocidades encontradas sejam altas. (Da mesma ordem dos experimentos com solidificação unidirecional, conforme explicado nos próximos capítulos). Essa variação da velocidade explicaria a diferença de tamanho de grão observada na macroestrutura.

Como o crescimento de grãos colunares não é favorecido devido às baixas taxas de resfriamento e baixos valores de gradiente térmico, a interface *liquidus* precisa avançar sob a forma de grãos equiaxiais. Para que a velocidade da interface seja maior nas regiões mais próximas da base, é necessária uma maior nucleação de grãos nessas regiões e essa alta taxa de nucleação é responsável pela estrutura mais refinada mostrada na macrografia da Figura 5.18. A Tabela 5.9 mostra os resultados obtidos dos diâmetros dos grãos. Os diâmetros nas posições de 90 a 105 mm foram desconsiderados devido à influência da escória.

A Figura 5.22 mostra um detalhe da macrografia retirada próximo da escória mostrando a influência da mesma na nucleação e crescimento de grãos.

Tabela 5.9. Tamanho de grão médio obtido para cada posição.

<i>Posição (mm)</i>	<i>Tamanho de grão médio (mm)</i>	<i>Mínimo (mm)</i>	<i>Máximo (mm)</i>	<i>Nº de medições</i>	<i>Desvio Padrão</i>
15	1,310	0,61	2,18	108	0,40
30	1,490	0,65	2,90	94	0,46
45	1,754	0,824	3,06	83	0,49
60	2,143	1,03	4,29	68	0,57
75	2,559	1,45	4,57	40	0,68



Figura 5.22. Detalhe da macrografia perto da superfície mostrando a influência da escória formada como substrato para nucleação e crescimento de grãos.

A Figura 5.23 mostra a influência da velocidade da isoterma *liquidus* em função do tamanho de grão obtido e seus valores de máximo e mínimo.

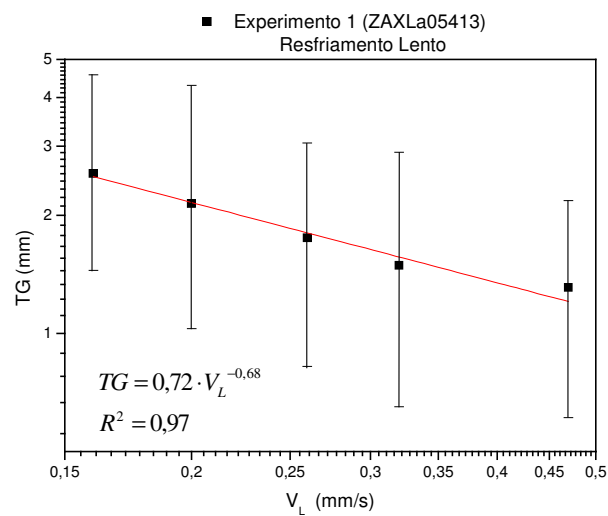


Figura 5.23. Gráfico correlacionando tamanho de grão com velocidade de avanço da interface *liquidus*. (Escala dos eixos em Log_{10}).

5.4 Experimentos 2 e 3 - Solidificação unidirecional

Nessa etapa os lingotes foram submetidos à solidificação unidirecional com resfriamento pela base a partir de injeção de água. Nesses dois experimentos os parâmetros iniciais de solidificação foram muito semelhantes, conforme dados da Tabela 4.4.

A Figura 5.24 mostra as curvas de resfriamento obtidas pelos termopares no experimento 2.

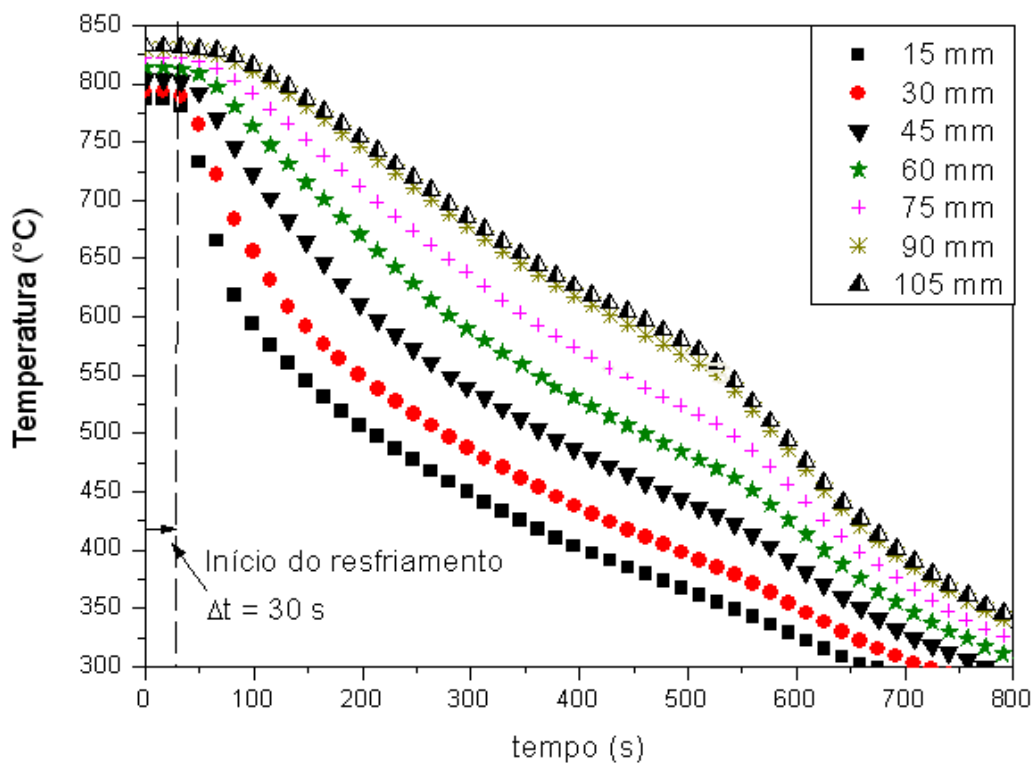


Figura 5.24. Curvas de resfriamento obtidas no experimento 2.

Para exemplificar a obtenção da T_L , as Figuras 5.25 e 5.26 mostram as curvas de resfriamento obtidas pelos termopares localizados a 15 mm e a 60 mm da base, nos experimentos 2 e 3, respectivamente.

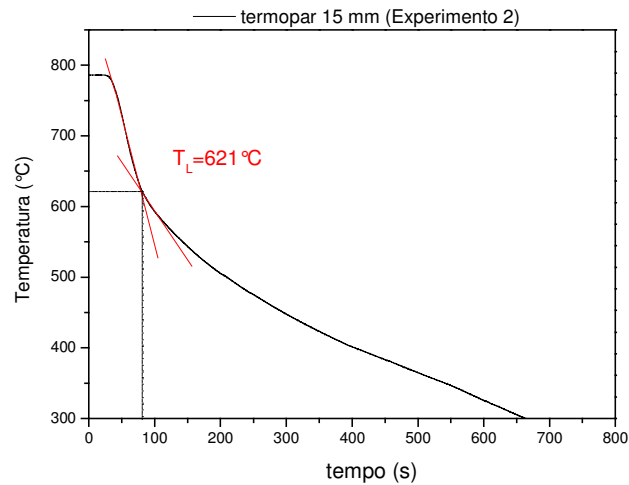


Figura 5.25. Curva de resfriamento obtida no experimento 2 pelo termopar localizado a 30 mm da base mostrando T_L .

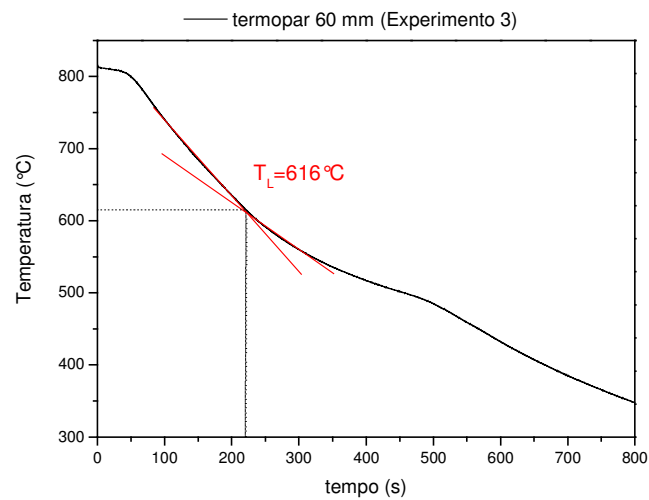


Figura 5.26. Curva de resfriamento obtida no experimento 3 pelo termopar localizado a 60 mm da base mostrando T_L .

A Tabela 5.10 mostra os dados de T_L obtidos para todos os termopares no experimento 2 e 3 e seus respectivos tempos já corrigidos (descontando o tempo inicial de 30 segundos de aquisição sem resfriamento).

Tabela 5.10. Dados de T_L obtidos das curvas de resfriamento nos experimentos 2 e 3.

<i>Experimento 2</i>		
<i>Posição (mm)</i>	<i>T_L (°C)</i>	<i>tempo (s)</i>
15	621	51
30	607	103
45	605	173
60	595	247
75	592	304
90	611	378
105	611	399

<i>Experimento 3</i>		
<i>Posição (mm)</i>	<i>T_L (°C)</i>	<i>tempo (s)</i>
15	616	44
30	613	83
45	610	136
60	616	189
75	610	265
90	611	314

As Figuras 5.27 e 5.28 mostram as macrografias obtidas dos experimentos 2 e 3, onde podem ser observados grãos colunares crescendo a partir da base em direção à superfície. A largura das colunas é menor na base e aumenta à medida que se afasta da mesma. No experimento 2, a TCE ocorre entre 65 mm e 80 mm e no experimento 3 a TCE ocorre entre 75 mm e 80 mm.

Como já foi abordado no capítulo anterior, a formação de escória na superfície do banho durante processo de fusão, acaba influenciando na dinâmica de solidificação, sobretudo na antecipação da transição colunar-equiaxial, uma vez que serve como substrato para intensa nucleação de novos grãos que impedem o avanço dos grãos colunares na frente de solidificação.

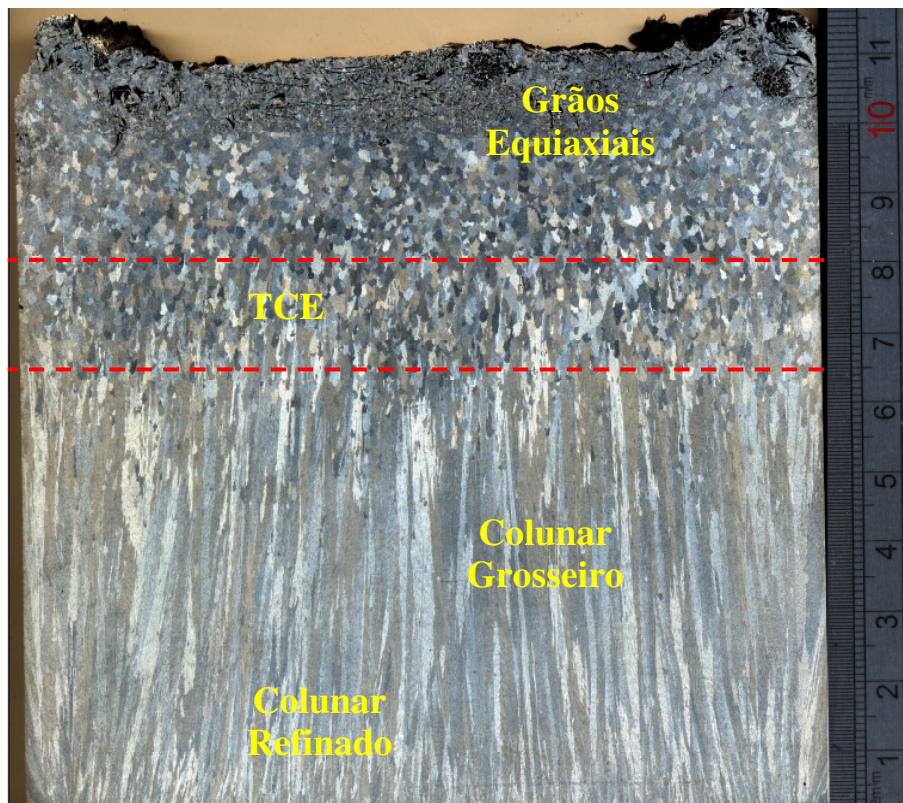


Figura 5.27. Macrografia obtida no experimento 2.

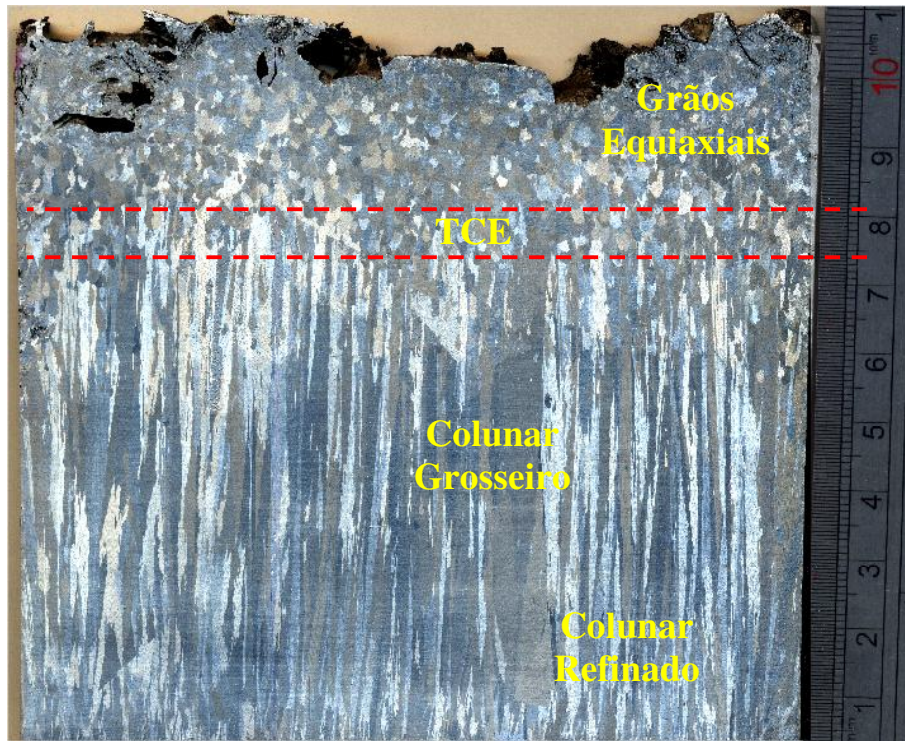


Figura 5.28. Macrografia obtida no experimento 3.

A partir desses dados, foi possível a determinação dos gráficos correlacionando posição da interface com o tempo, conforme mostrado nas Figuras 5.29 e 5.30 para os experimentos 2 e 3, respectivamente. Para a obtenção das equações foi necessário desconsiderar os resultados nas posições de 90 mm e 105 mm uma vez que eles poderiam estar sofrendo influência da escória formada.

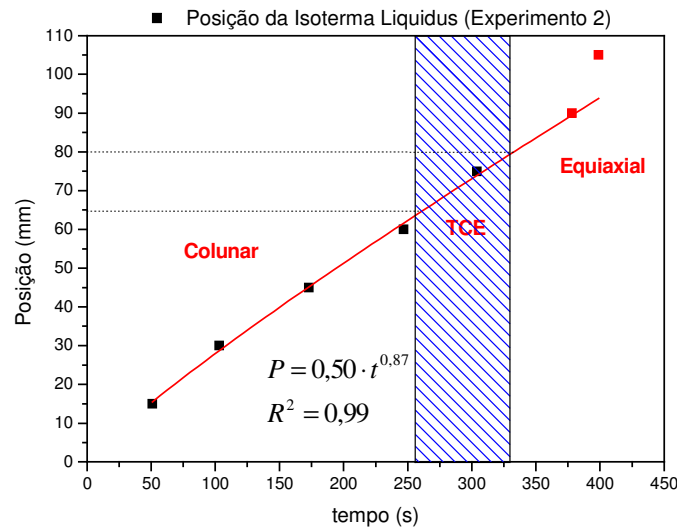


Figura 5.29. Variação da posição da isoterma *liquidus* com o tempo. (Experimento 2)

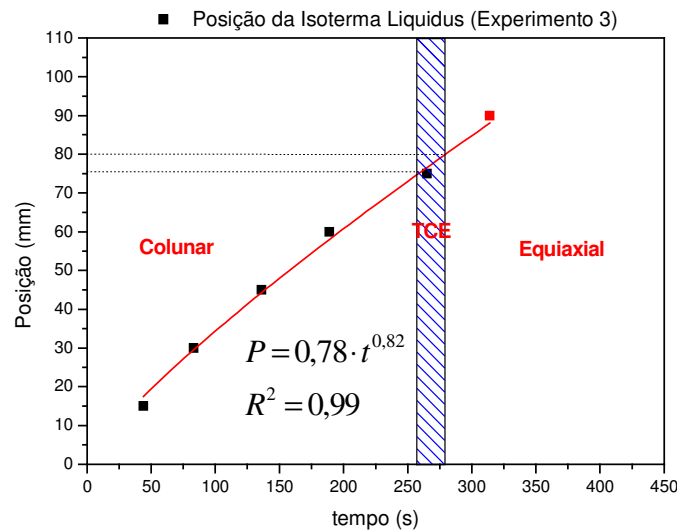


Figura 5.30. Variação da posição da frente de solidificação com o tempo. (Experimento 3).

Sendo as equações que correlacionam posição da isoterma com o tempo:

$$P = 0,50 \cdot t^{0,87} \quad \text{Experimento 2}$$
$$R^2 = 0,99$$

$$P = 0,78 \cdot t^{0,82} \quad \text{Experimento 3}$$
$$R^2 = 0,99$$

A partir da derivada dessas funções, são obtidas as equações que expressam a velocidade da interface *liquidus* com o tempo, obtendo-se a velocidade empírica da isoterma no instante em que a mesma alcança os termopares.

As expressões obtidas foram as seguintes:

$$V_L = 0,43 \cdot t^{-0,13} \quad \text{experimento 2}$$

$$V_L = 0,64 \cdot t^{-0,18} \quad \text{experimento 3}$$

As Figuras 5.31 e 5.32 mostram as curvas das equações obtidas. Para melhor efeito de comparação, a Figura 5.33 mostra as duas curvas no mesmo gráfico, onde se percebe que as velocidades da interface foram maiores para o experimento 3.

Os resultados mostram que os experimentos obtiveram velocidades semelhantes no momento da transição, sendo aproximadamente 0,20 mm/s para o experimento 2 e em torno de 0,23 mm/s para o experimento 3.

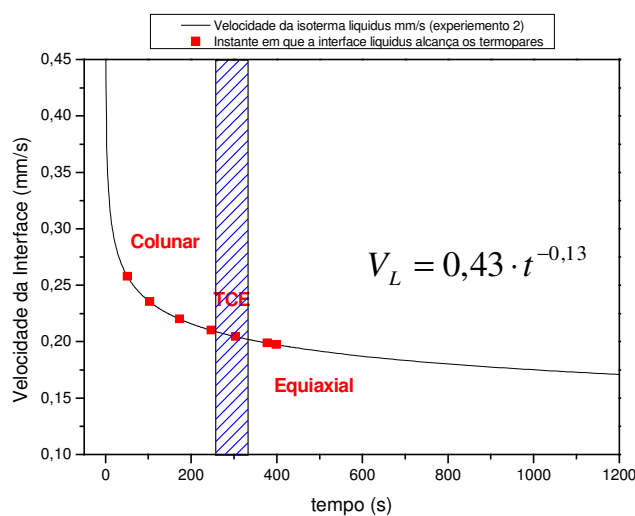


Figura 5.31. Gráfico da velocidade da interface *liquidus* com o tempo para o experimento 2. Os pontos em vermelho representam os instantes em que a isoterma *liquidus* alcança os termopares.

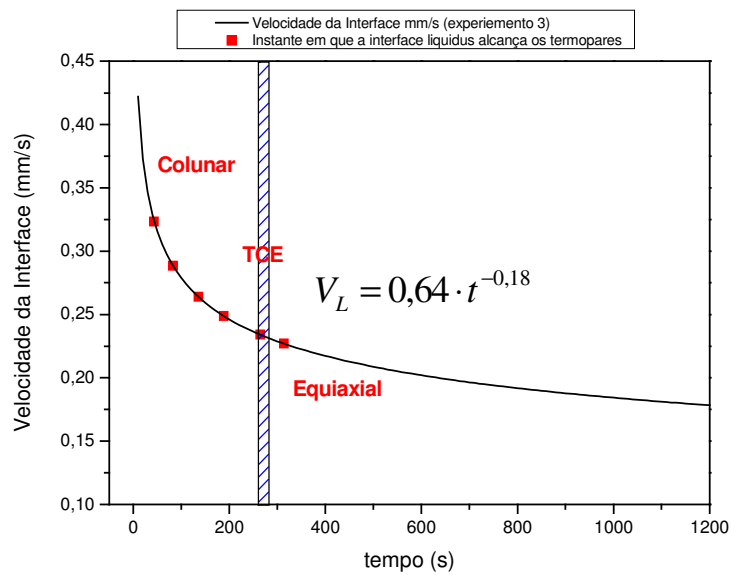


Figura 5.32. Gráfico da velocidade da interface *liquidus* com o tempo para o experimento 3. Os pontos em vermelho representam os instantes em que a isoterma *liquidus* alcança os termopares.

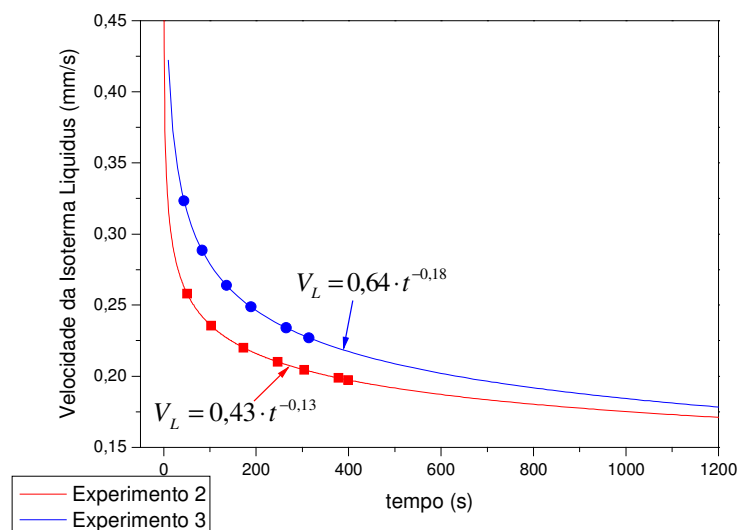


Figura 5.33. Comparação entre os dois experimentos. O avanço da isoterma *liquidus* obteve maiores velocidades no experimento 3.

Os valores das taxas de resfriamento do líquido em função da posição são mostrados na Tabela 5.11. Os gradientes foram calculados a partir da taxa de resfriamento do líquido e das velocidades obtidas empiricamente pelas equações acima.

Tabela 5.11. Valores das variáveis de solidificação obtidos nos experimentos 2 e 3.

<i>Experimento 2</i>			
<i>Posição (mm)</i>	\dot{T}_L (K/s)	V_L (mm/s)	G_L (K/mm)
15	3,54	0,26	13,72
30	1,85	0,24	7,85
45	1,21	0,22	5,52
60	0,90	0,21	4,30
75	0,75	0,20	3,67
90	0,65	0,20	3,29
105	0,63	0,20	3,21
<i>Experimento 3</i>			
<i>Posição (mm)</i>	\dot{T}_L (K/s)	V_L (mm/s)	G_L (K/mm)
15	4,07	0,32	12,613
30	2,26	0,29	7,839
45	1,48	0,26	5,627
60	1,09	0,25	4,389
75	0,84	0,23	3,617
90	0,74	0,23	3,254

Tal como no experimento com resfriamento lento com grãos equiaxiais, os resultados obtidos na Tabela 5.11 estão de acordo com a teoria que afirma que crescimento colunar se desenvolve sob altos valores de gradientes térmicos com altas velocidades da isoterma *liquidus*.

A Figura 5.34 mostra uma comparação entre os dois experimentos correlacionando gradientes com posição. No momento da transição, os gradientes térmicos também são semelhantes, aproximadamente 4,3 k/mm para o experimento 2 e de 3,8 K/mm no experimento 3.

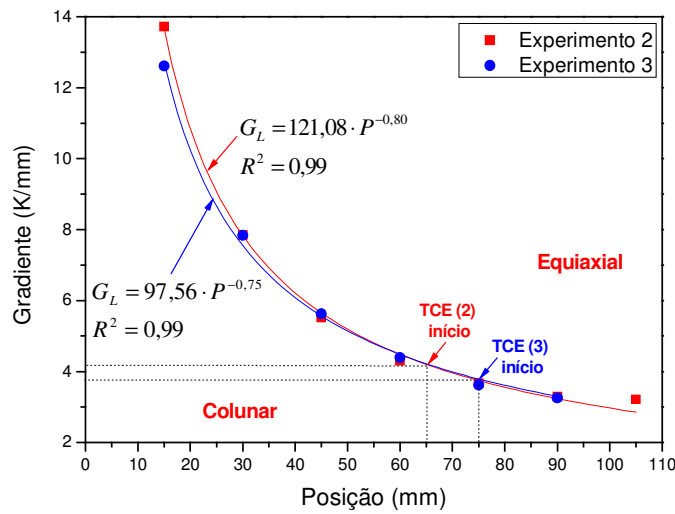


Figura 5.34. Comparação entre os gradientes no momento do início da TCE. (Experimentos 2 e 3).

Como os dois experimentos são realizados em condições muito semelhantes, os valores das variáveis térmicas no momento da transição são parecidos.

Segundo afirmam Garcia e Siqueira (Siqueira Filho 2002; Garcia 2005), o critério para melhor previsão da TCE seria em termos de taxas de resfriamento do líquido no momento da transição definida como taxa de resfriamento crítico (\dot{T}_c). Os dados do experimento estão de acordo com esse critério uma vez que a TCE ocorre em taxas muito semelhantes, sendo em torno de 0,87 K/s para o experimento 2 e 0,84 K/s para o experimento 3.

A Tabela 5.12 mostra os valores das variáveis de solidificação obtidos durante TCE nos dois experimentos.

Tabela 5.12. Valores obtidos das variáveis de solidificação no momento da TCE.

<i>Experimento</i>	V_L (mm/s)	G_L (K/mm)	\dot{T}_L (K/s)
2	0,20	4,3	0,87
3	0,23	3,6	0,84

A Figura 5.35 mostra a variação da taxa de resfriamento do líquido com a posição. As taxas são semelhantes no momento da transição.

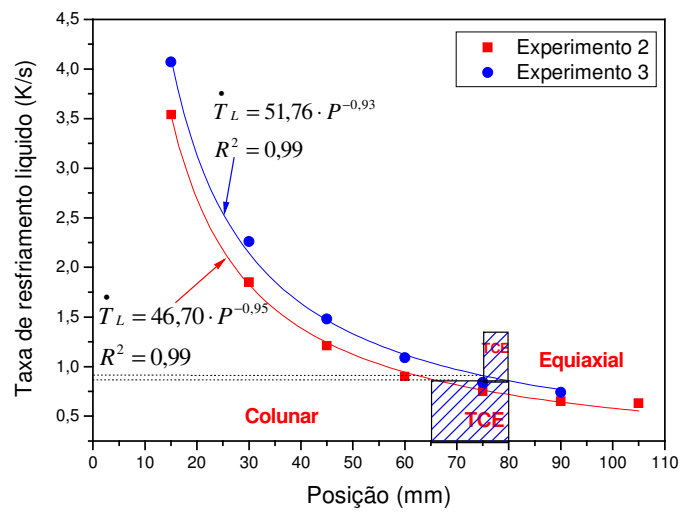


Figura 5.35. Variação da taxa de resfriamento do líquido com a posição. Taxas semelhantes durante a transição.

5.4.1 Experimento 4. Solidificação unidirecional com baixo superaquecimento.

Para validar o critério da transição baseada na taxa de resfriamento crítica, outro experimento foi realizado visando diferentes condições de resfriamento, objetivando a alteração na transição e comprovação da taxa de resfriamento crítica no momento da TCE.

O experimento 4 foi realizado sob as condições iniciais apresentadas na Tabela 4.4, ou seja, com baixo superaquecimento.

A Figura 5.36 mostra as curvas de resfriamento obtidas pelos registros dos termopares.

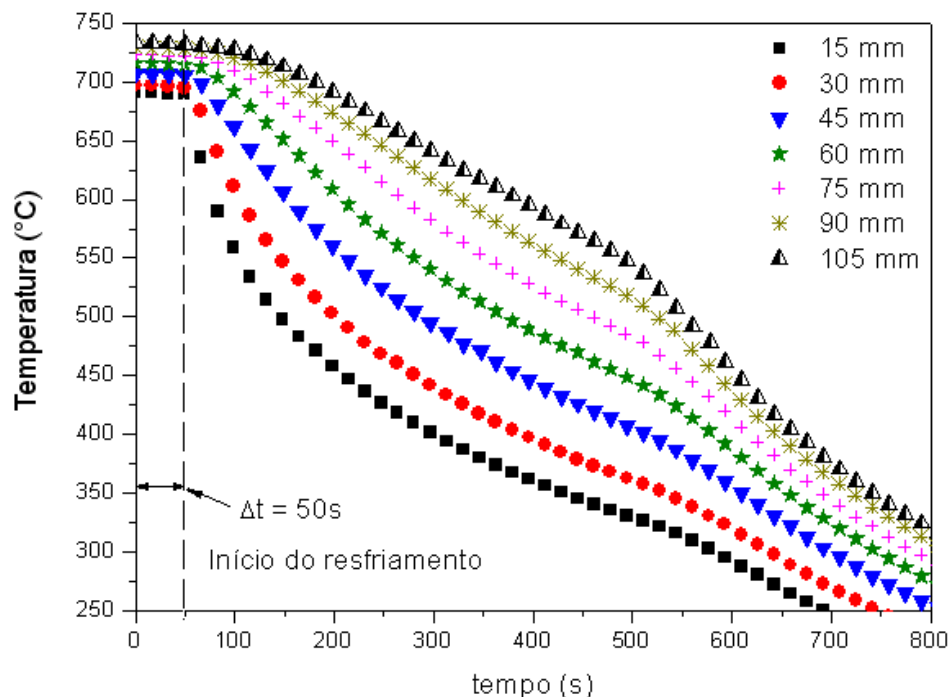


Figura 5.36. Curvas de resfriamento obtidas no experimento 4.

Para exemplo da obtenção de T_L , as Figuras 5.37 e 5.38 mostram as curvas de resfriamento para as posições de 15 e 45 mm.

Para a construção das curvas é necessário descontar dos tempos obtidos, os 50 segundos iniciais de registro, que é o intervalo de tempo entre o início de aquisição de dados e o início do resfriamento realmente efetivo a partir de injeção de água na base.

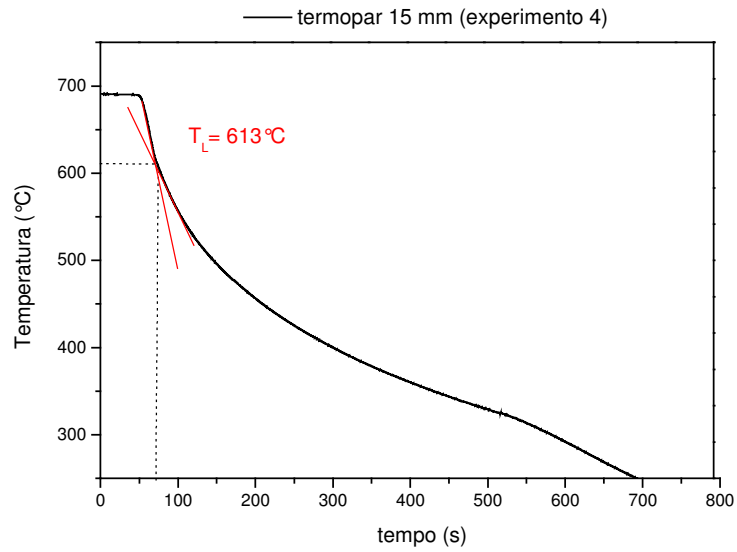


Figura 5.37 . Curva de resfriamento obtida pelo termopar localizado a 15 mm da base.

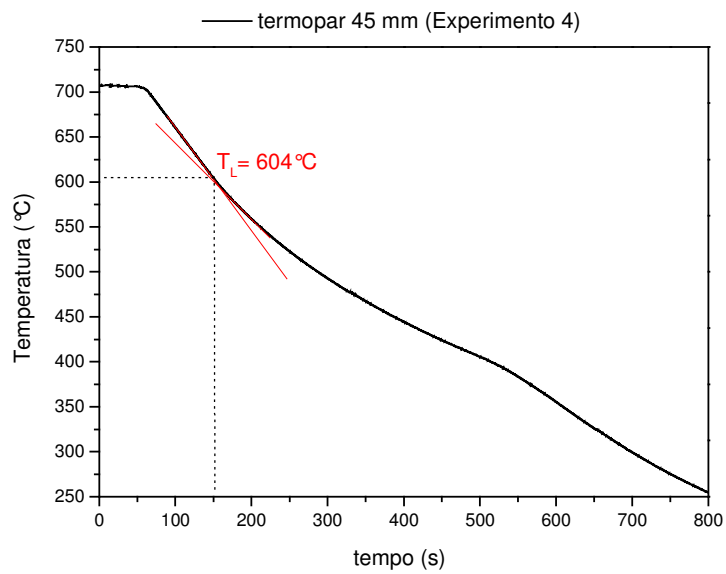


Figura 5.38. Curva de resfriamento obtida pelo termopar localizado a 45 mm da base.

A macroestrutura obtida nessas condições de processamento (mostrada na Figura 5.39), é diferente da macroestrutura observada nos experimentos 2 e 3. Os grãos colunares são menos grosseiros e se desenvolvem até uma altura próxima de 60 mm. A partir dessa altura até próximo de 75 mm se percebe a presença de grãos equiaxiais e em algumas regiões grãos mais compridos orientados na direção do fluxo de extração de calor, o que define a zona de transição, e acima de 75 mm observa-se uma massiva presença de grãos equiaxiais mais refinados do que os grãos apresentados nas macrografias dos experimentos 2 e 3.

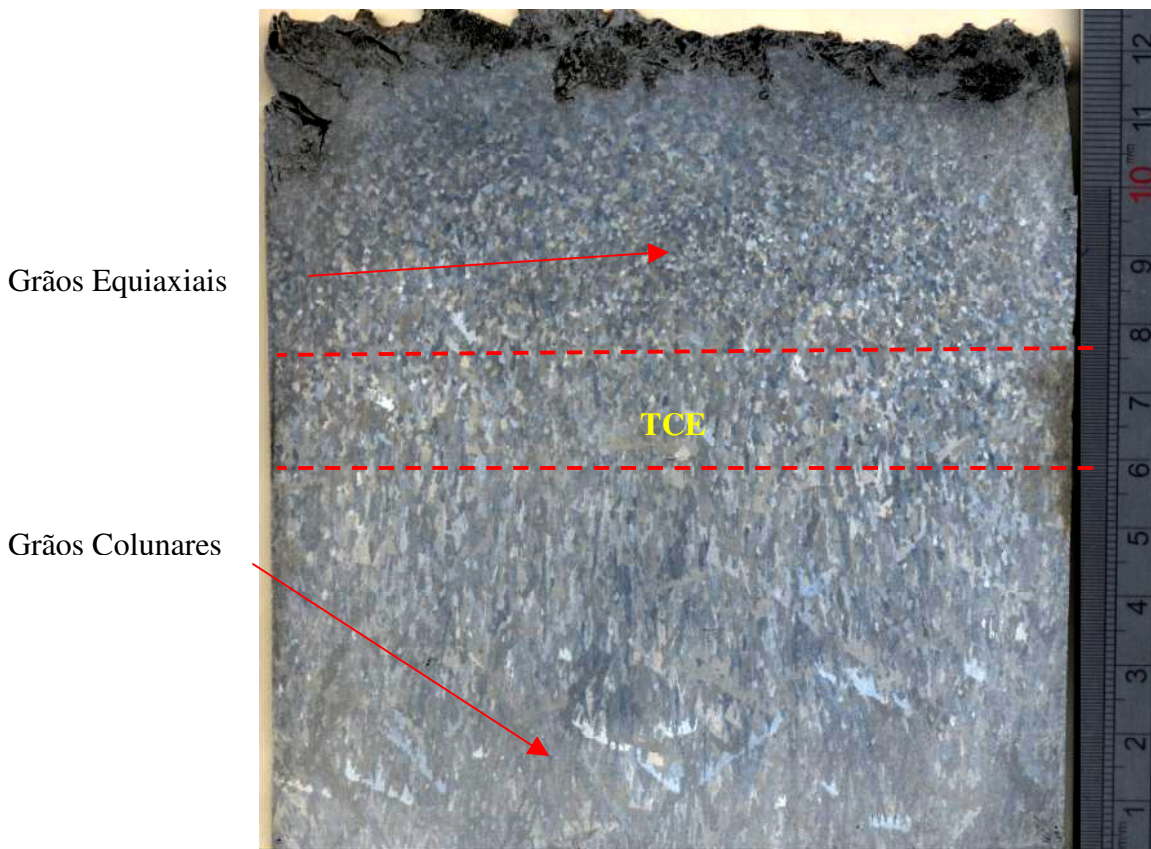


Figura 5.39. Macrografia obtida no experimento 4.

Os dados de T_L com seus respectivos tempos já corrigidos são apresentados na Tabela 5.13.

Tabela 5.13. Dados de T_L obtidos a partir das curvas de resfriamento para o experimento 4.

<i>Posição (mm)</i>	<i>T_L (°C)</i>	<i>tempo (s)</i>
<i>15</i>	613	22
<i>30</i>	608	51
<i>45</i>	604	100
<i>60</i>	606	150
<i>75</i>	602	216
<i>90</i>	612	255
<i>105</i>	611	309

A Figura 5.40 mostra o gráfico da posição da interface em função do tempo.

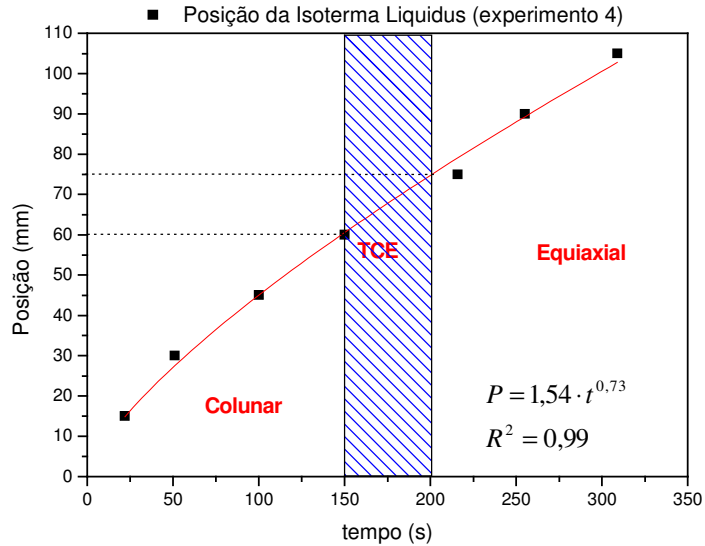


Figura 5.40. Gráfico da posição da interface em função do tempo. (Experimento 4).

Sendo a expressão que correlaciona a posição com tempo para o experimento 4:

$$P = 1,54 \cdot t^{0,73}$$
$$R^2 = 0,99$$

A derivada dessa função fornece a equação para a velocidade da interface:

$$V_L = 1,12 \cdot t^{-0,27}$$

A Figura 5.41 mostra o gráfico obtido a partir dessa expressão. Os pontos em vermelho correspondem ao instante em que a frente alcança os termopares.

Uma informação importante obtida desse gráfico é a alta velocidade da isoterma *liquidus* nos primeiros instantes. A frente alcança o termopar distante a 15 mm com uma velocidade de 0,48 mm/s, muito maior do que 0,26 mm/s e 0,32 mm/s obtidas nos experimentos 2 e 3.

No momento da transição, a isoterma *liquidus* atinge a velocidade de 0,28 mm/s, pouco acima das velocidades obtidas de 0,20mm/s e 0,23 mm/s para os experimentos 2 e 3, respectivamente. Essa alta velocidade de avanço da interface pode ser a causa principal da mudança na macroestrutura apresentada, uma vez que provoca uma maior instabilidade da mesma.

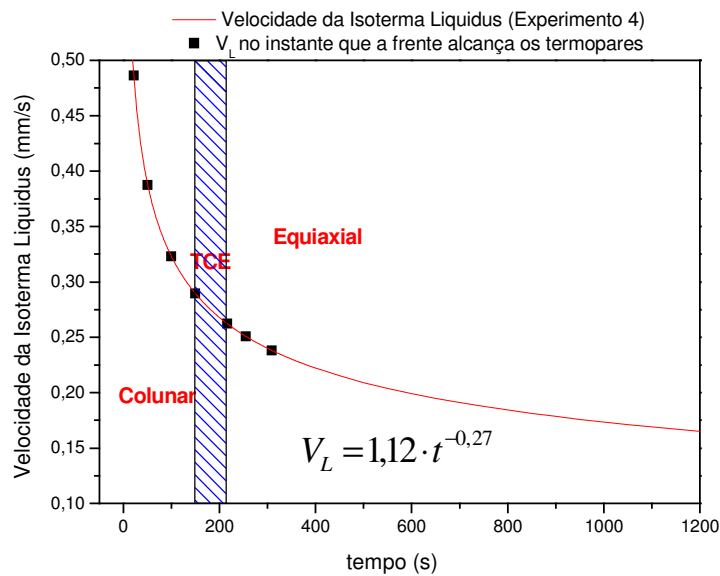


Figura 5.41. Variação da velocidade da interface de solidificação em função do tempo. Os pontos em vermelho correspondem ao instante em que a frente alcança os termopares. (experimento 4).

A Tabela 5.14 mostra as taxas de resfriamento do líquido e o gradiente térmico calculado a partir das taxas e da velocidade da isoterma.

O gradiente no momento da transição ficou próximo de 2,88 K/mm, abaixo dos valores registrados no experimento 2 e 3. Comparando os resultados obtidos da velocidade da isoterma *liquidus* e do gradiente térmico do experimento anterior (2 e 3), com os obtidos para o experimento 4, pode-se observar diferenças significativas no momento da transição.

No entanto, no momento da transição, a taxa de resfriamento do líquido é muito semelhante às taxas obtidas anteriormente (0,83 K/s), sustentando a teoria da taxa de resfriamento crítica sugerida por Garcia et al.

Tabela 5.14. Valores das variáveis de solidificação obtidos no experimento 4.

<i>Experimento 4</i>			
<i>Posição (mm)</i>	\dot{T}_L (K/s)	V_L (mm/s)	G_L (K/mm)
15	3,95	0,48	8,14
30	1,88	0,39	4,85
45	1,12	0,32	3,46
60	0,83	0,28	2,88
75	0,67	0,26	2,55
90	0,56	0,25	2,25
105	0,49	0,24	2,09

As Figuras 5.42 e 5.43 mostram a evolução do gradiente e da taxa de resfriamento em função da posição.

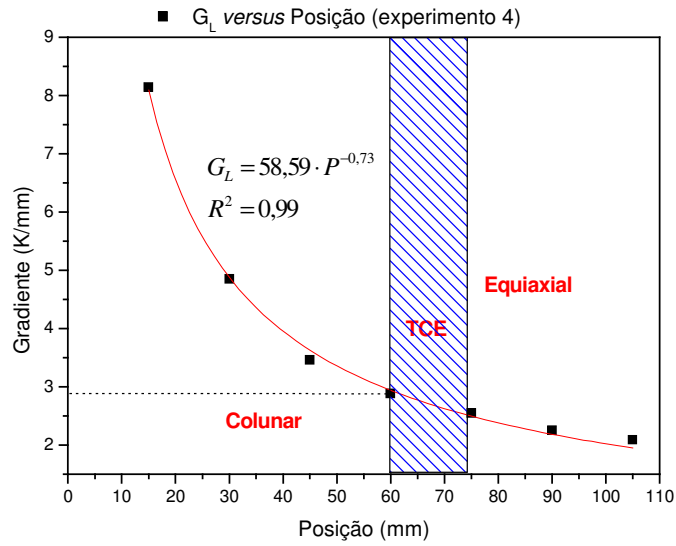


Figura 5.42. Variação do gradiente em função da posição. (Experimento 4).

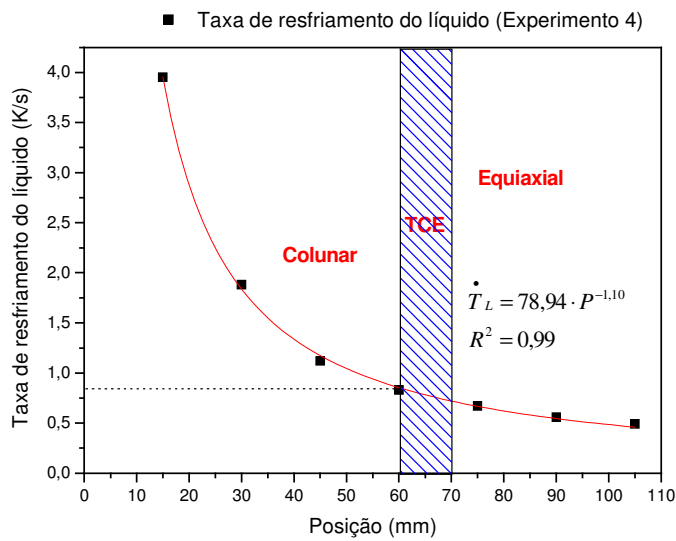


Figura 5.43. Variação da taxa de resfriamento do líquido em função da posição. (Experimento 4).

Para efeito de comparação entre os experimentos, o gráfico da Figura 5.44 mostra a variação da velocidade da isoterma com a posição para os três experimentos. Pode-se observar as diferenças no momento da TCE.

Do mesmo modo, o gráfico da Figura 5.45. mostra a variação dos gradientes à frente da isoterma *liquidus* com a posição para os três experimentos, onde se verifica uma diferença significativa entre os experimentos 2 e 3 em relação ao experimento 4.

Porém, a taxa de resfriamento do líquido no momento da transição foi a única variável que não sofreu alterações significativas conforme mostrado no gráfico da Figura 5.46.

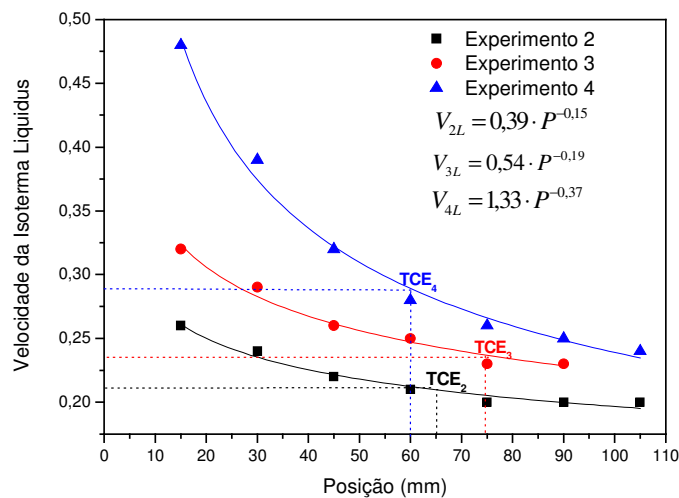


Figura 5.44. Comparação das velocidades da isoterma *liquidus* entre os três experimentos.

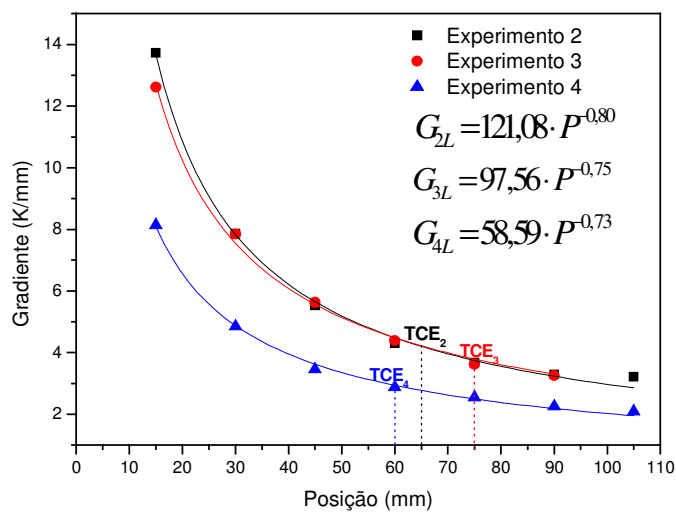


Figura 5.45. Variação do gradiente a frente da isoterma *liquidus* com a posição para os três experimentos.

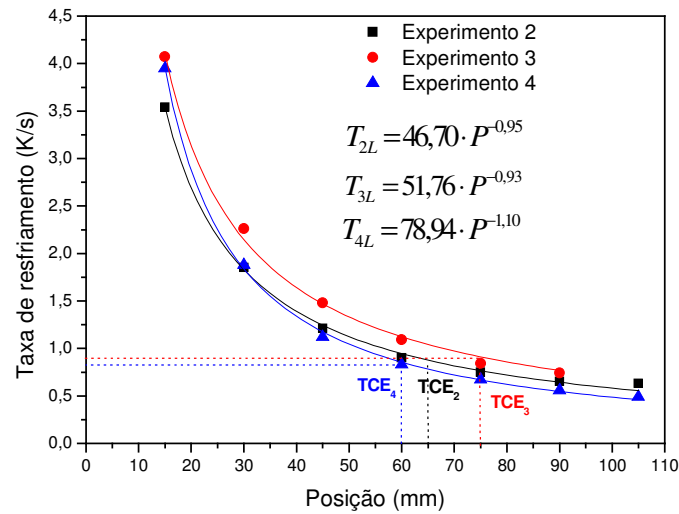


Figura 5.46. Variação da taxa de resfriamento do líquido nos três experimentos. Valores semelhantes no momento da transição.

A taxa de resfriamento crítica (\dot{T}_c), para a TCE da liga em estudo (ZAXLa05413) estaria numa faixa aproximada de:

$$0,83 \text{ K/s} < \dot{T}_c < 0,87 \text{ K/s}$$

A Tabela 5.15 resume para efeito de comparação os valores das variáveis térmicas de solidificação no momento da TCE para todos os experimentos.

Tabela 5.15. Valores das variáveis de solidificação no momento da TCE obtida nos três experimentos.

<i>Experimento</i>	V_L (mm/s)	G_L (K/mm)	\dot{T}_L (K/s)
2	0,20	4,3	0,87
3	0,23	3,6	0,84
4	0,28	2,88	0,83

5.5 Experimento 5 – Solidificação Unidirecional liga AZ91

Para efeito de comparação foi realizado um experimento de solidificação unidirecional vertical ascendente com a liga AZ91.

Os parâmetros iniciais de processo para esse processo já foram descritos na Tabela 4.4.

A Figura 5.47 mostra as curvas de resfriamento registradas pelos termopares no experimento.

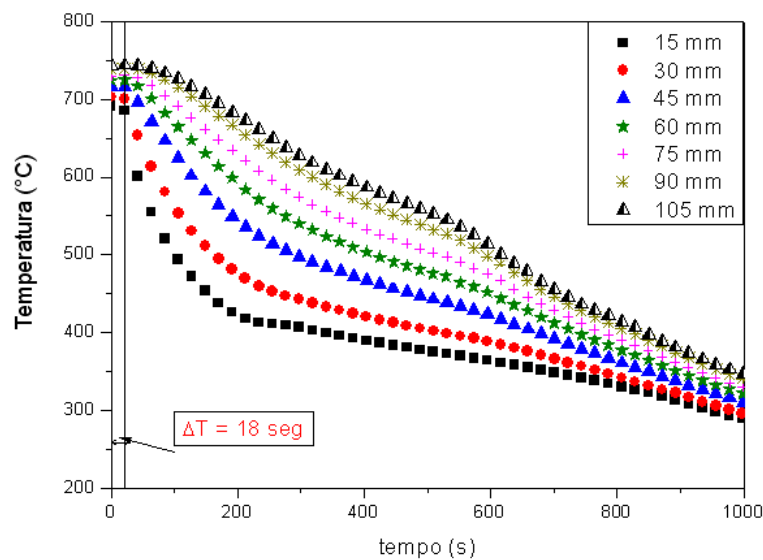


Figura 5.47. Curvas de resfriamento obtidas no experimento 5.

As Figuras 5.48 e 5.49 mostram as curvas de resfriamento registradas pelos termopares na posição de 45 mm e 90 mm com suas respectivas T_L .

A Tabela 5.16 mostra os valores de T_L obtidos das curvas de resfriamento para cada posição com seus respectivos tempos já corrigidos (descontando os 18 segundos iniciais de registro sem resfriamento).

A Figura 5.50 mostra a macrografia obtida da amostra solidificada. Verifica-se que houve crescimento de grãos colunares até a altura de 60 mm, onde ocorre a transição. Acima de 70 mm somente se verifica a presença de grãos equiaxiais.

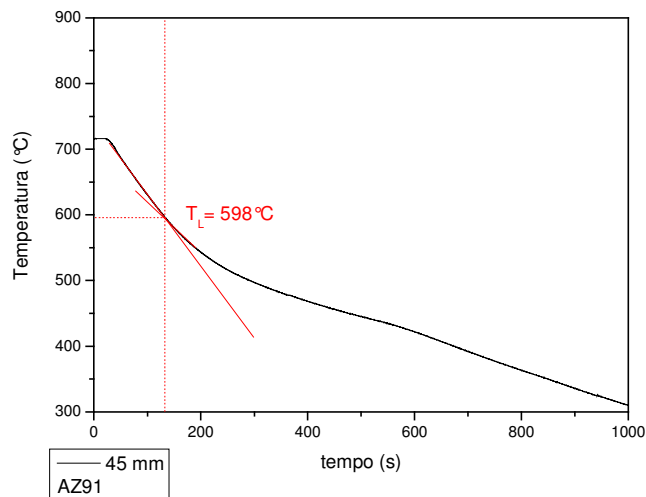


Figura 5.48. Curva de resfriamento registrada pelo termopar situado a 45 mm da base.

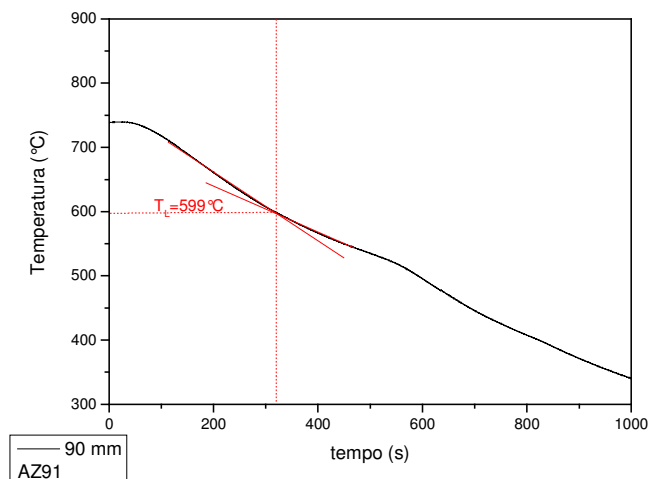


Figura 5.49. Curva de resfriamento registrada pelo termopar situado a 90 mm da base.

Tabela 5.16. Dados de T_L obtidos a partir das curvas de resfriamento para o experimento 5.

<i>Posição (mm)</i>	T_L (°C)	<i>tempo (s)</i>
15	605	22
30	604	51
45	598	112
60	588	187
75	601	227
90	599	302
105	604	333

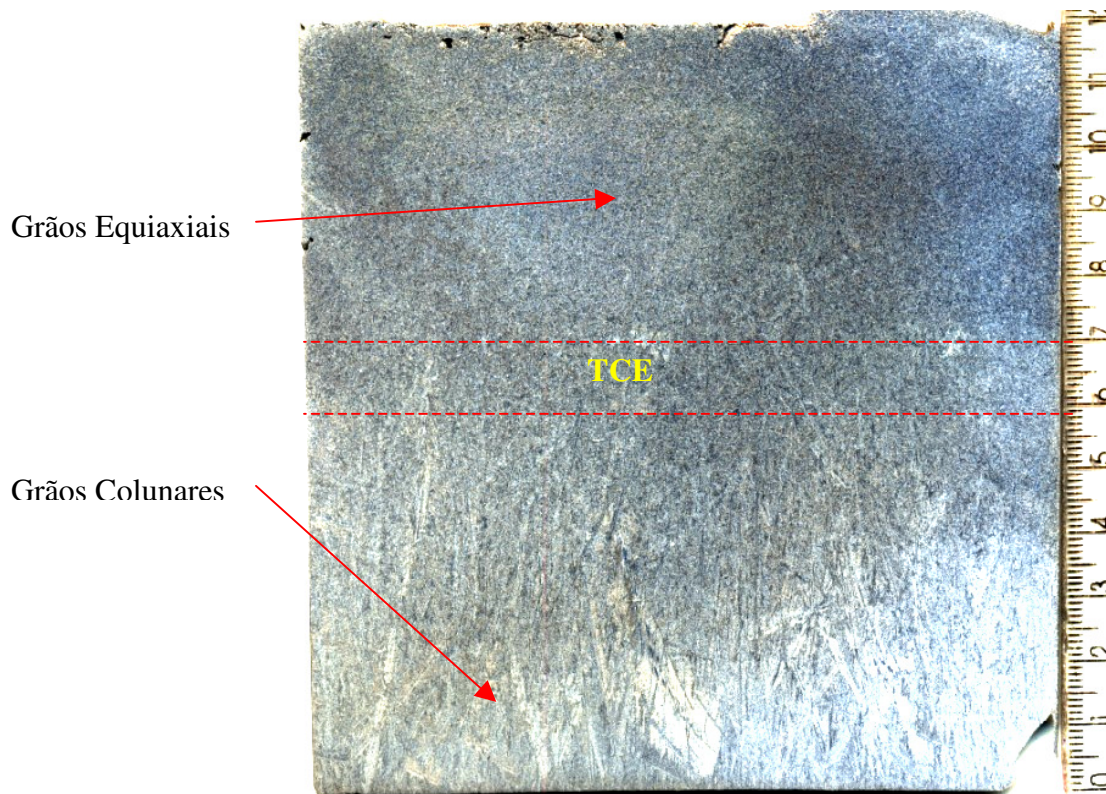


Figura 5.50. Macrografia da liga AZ91 após experimento de solidificação unidirecional.

A partir dos dados da Tabela 5.16 foi possível a construção do gráfico que correlaciona posição da isoterma *liquidus* com o tempo (Figura 5.51), e a partir dessa equação foi obtida a função que expressa a velocidade da isoterma em função do tempo (Figura 5.52). De posse dessa expressão, foi possível calcular a velocidade da isoterma no instante em que a isoterma *liquidus* alcançou os termopares. O gradiente térmico à frente da isoterma foi calculado a partir da velocidade da isoterma e das taxas de resfriamento do líquido obtido das curvas. Os dados das variáveis de solidificação são mostrados na Tabela 5.17.

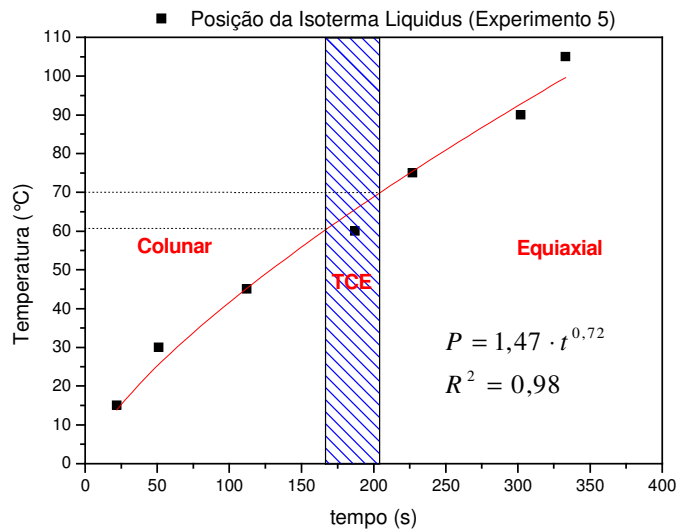


Figura 5.51. Posição da isoterma *liquidus* com o tempo no experimento 5 (Liga AZ91).

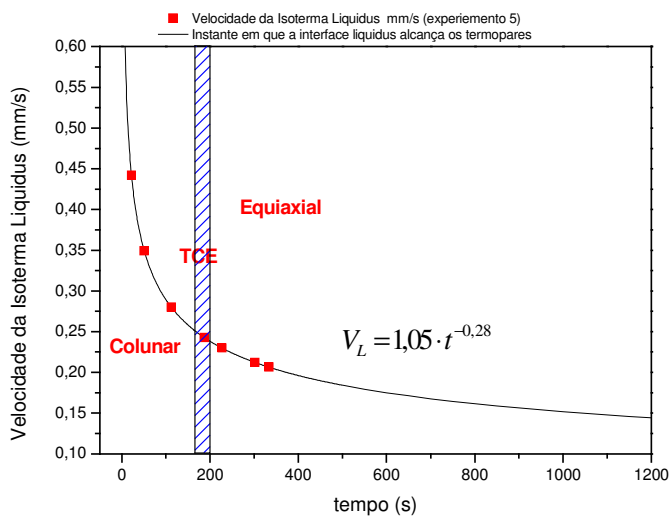


Figura 5.52. Velocidade da isoterma *liquidus* em função do tempo.

Tabela 5.17. Valores das variáveis de solidificação obtidos no experimento 5.

<i>Experimento 5</i>			
<i>Posição (mm)</i>	\dot{T}_L (K/s)	V_L (mm/s)	G_L (K/mm)
15	4,14	0,44	9,38
30	2,07	0,34	5,92
45	1,10	0,28	3,95
60	0,80	0,24	3,32
75	0,64	0,23	2,79
90	0,56	0,21	2,66
105	0,50	0,20	2,43

Da mesma forma como nos experimentos realizados anteriormente com a liga ZAXLa05413, o crescimento colunar ocorre com altas velocidades da isoterma *liquidus* e altos valores de gradiente térmico, enquanto que o crescimento equiaxial ocorre com baixos valores de velocidade e gradiente térmico.

No momento da transição as variáveis térmicas atingem os valores mostrados na Tabela 5.18.

Tabela 5.18. Valores das variáveis térmicas de solidificação na TCE (experimento 5).

<i>Experimento</i>	V_L (mm/s)	G_L (K/mm)	\dot{T}_L (K/s)
5	0,24	3,32	0,80

A taxa de resfriamento durante a TCE é da mesma ordem da taxa de resfriamento obtida na liga ZAXLa05413.

As Figuras 5.53 e 5.54 mostram o gráfico que correlaciona gradientes e taxas de resfriamento com a posição.

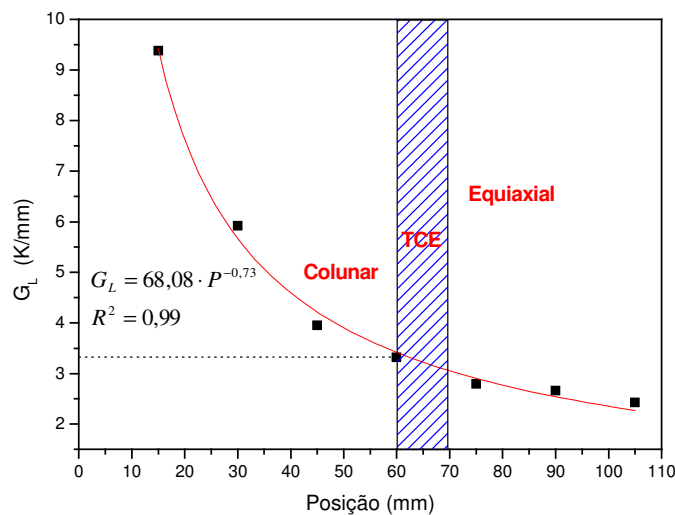


Figura 5.53. Gradiente térmico em função da posição. (Experimento 5)

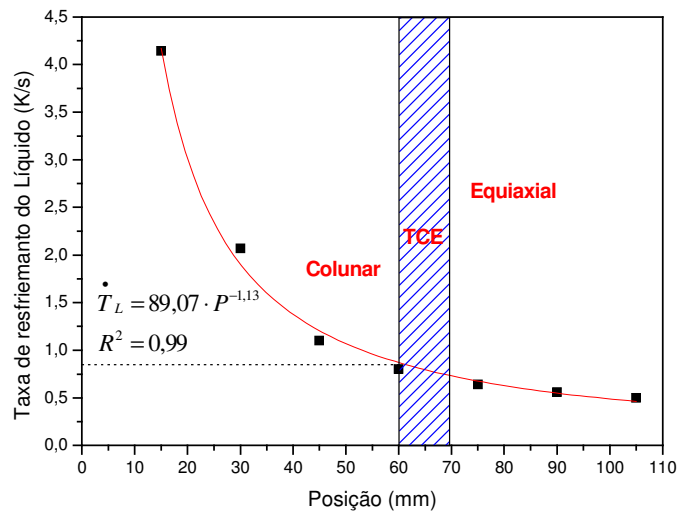


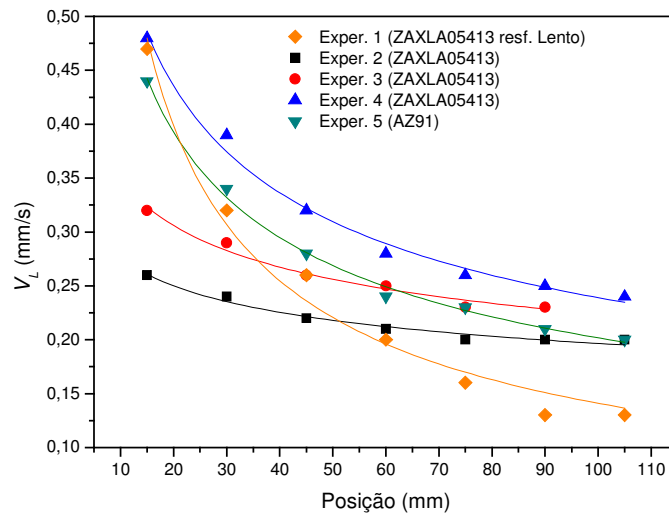
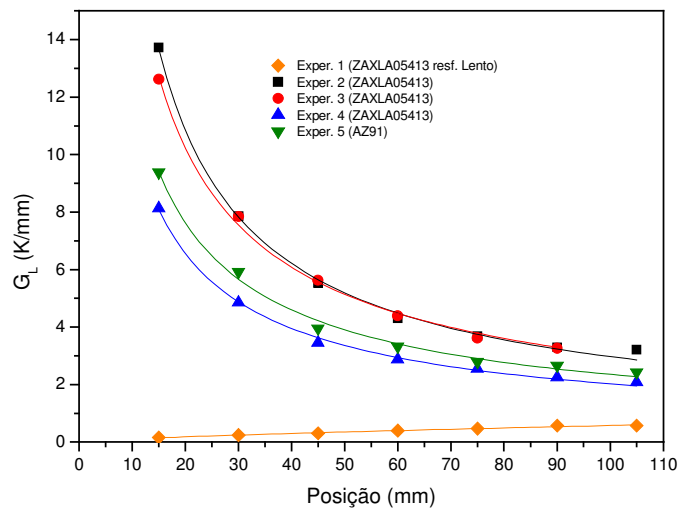
Figura 5.54. Taxa de resfriamento do líquido em função da posição. (Experimento 5)

Para efeito de comparação com a liga ZAXLa05413, a Figura 5.55 mostra os valores de V_L obtidos em todos os experimentos. Observa-se que nos experimentos 4 e 5, com baixo superaquecimento, os valores de V_L são maiores quando comparados com experimentos com superaquecimentos elevados (experimentos 2 e 3). Mesmo no experimento 1, sem resfriamento pela base mas com superaquecimento elevado, V_L no início é extremamente alta e diminui significativamente à medida que a isoterma se afasta da base.

Entretanto, o gráfico da Figura 5.56 mostra que nos experimentos com maiores superaquecimentos, os valores de G_L são maiores e nos experimentos com baixos superaquecimentos os valores de G_L são menores.

Os valores de G_L para o experimento 1 são extremamente baixos e aumentam de forma gradativa, porém não significativa, à medida que a isoterma se afasta da base.

Diante dessas observações, parece haver uma relação entre superaquecimento do líquido com V_L e G_L , nos experimentos com solidificação unidirecional, sendo que, quanto maior o grau de superaquecimento do líquido, maiores valores de gradiente e menores valores de velocidade são obtidos. E quanto menor o superaquecimento, menores valores de gradientes e maiores valores de velocidade.

Figura 5.55. Comparação entre V_L obtidas em todos os experimentos.Figura 5.56. Comparação entre G_L obtidas em todos os experimentos

Com exceção do experimento 1, as taxas de resfriamento do líquido variam com a posição de maneira muito semelhante nos experimentos com resfriamento unidirecional, conforme mostra o gráfico da Figura 5.57.

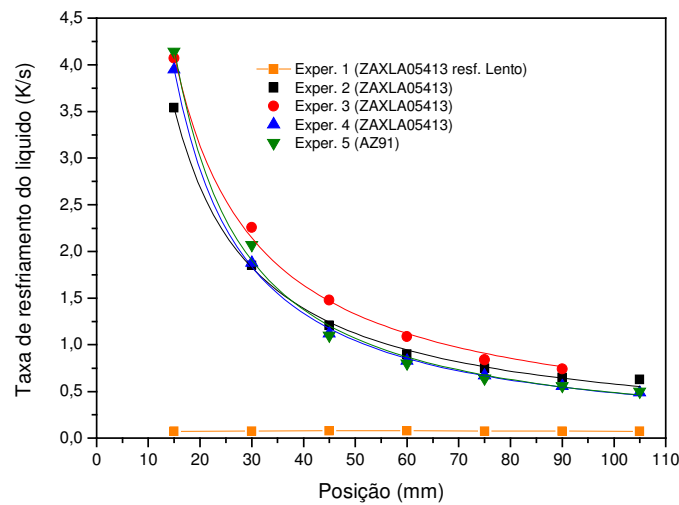


Figura 5.57. Comparação entre \dot{T}_L obtidas em todos os experimentos.

Esses resultados indicam que o superaquecimento influencia nos valores de V_L e G_L , mas não influencia nos valores de \dot{T}_L , nos experimentos com solidificação unidirecional, mesmo para o experimento 5 realizado com outra liga, no caso, AZ91.

Para essas duas ligas de magnésio em estudo, a taxa de resfriamento crítica para a TCE parece estar em torno de 0,80 K/s.

5.6 Correlação entre variáveis de solidificação (V_L , G_L e \dot{T}_L) e estrutura

A influência das variáveis térmicas V_L , G_L e \dot{T}_L , nos parâmetros de estrutura também foi objetivo desse trabalho.

Após a realização de solidificação unidirecional com resfriamento pela base, os lingotes foram submetidos a análises metalográficas nas regiões próximas dos termopares.

A Figura 5.58 mostra uma série de micrografias retiradas das diferentes posições da amostra do experimento 2, onde se percebe a orientação de crescimento das dendritas e a mudança no grau de refinamento.

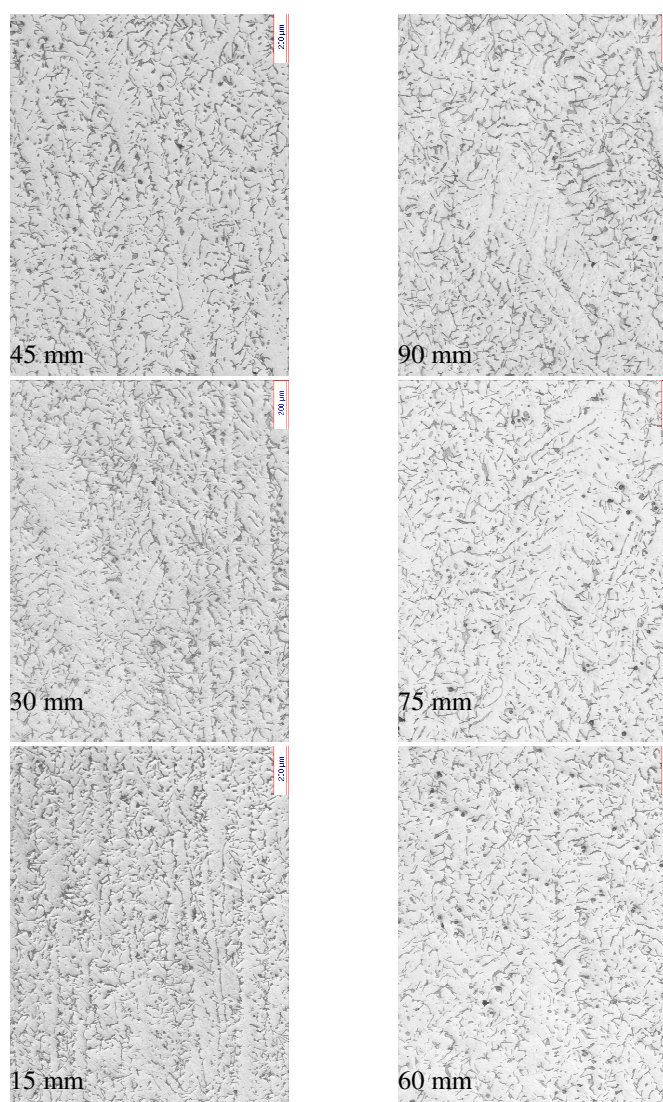


Figura 5.58. Metalografias retiradas de diferentes posições na amostra solidificada no experimento 2.

A Figura 5.59a, mostra uma metalografia onde se percebe na região central o desenvolvimento da dendrita e na Figura 5.59b, a mesma imagem realçando a dendrita e a medição entre centros de braços secundários.

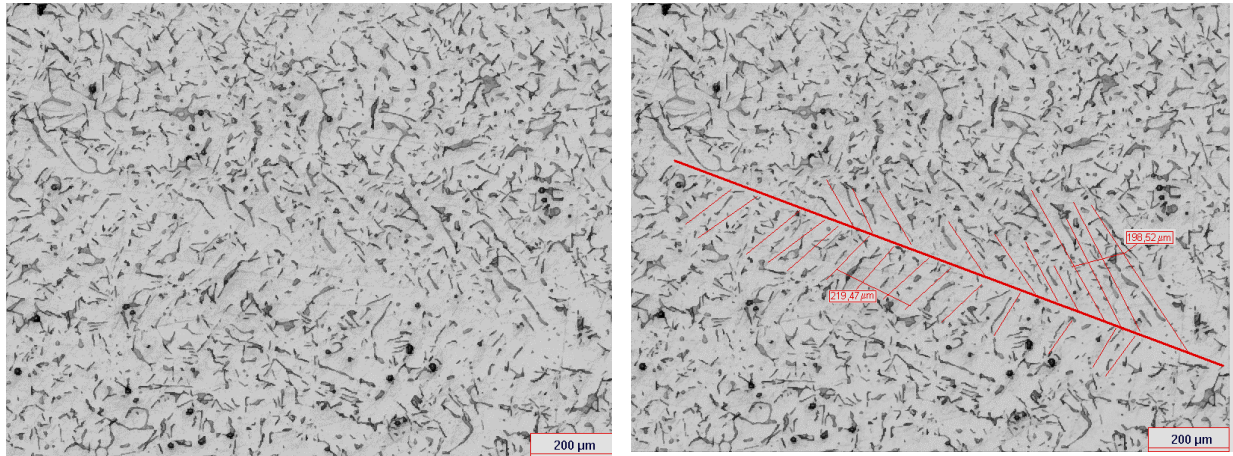


Figura 5.59. Metalografia da amostra solidificada no experimento 2 na posição de 75 mm. a) desenvolvimento da dendrita na região central da imagem e b) mesma imagem realçando dendrita e espaçamentos secundários.

A Figura 5.60 mostra o desenvolvimento de uma dendrita obtida no experimento 5 com a liga AZ91, na posição de 15 mm. A região escura interdendrítica é a fase β -Mg₁₇Al₁₂.

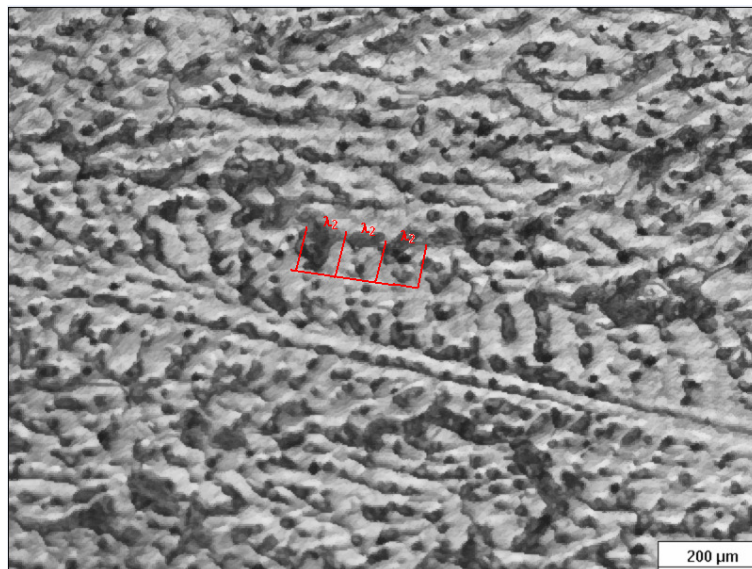


Figura 5.60. Desenvolvimento de braços dendríticos da liga AZ91. Experimento 5, posição de 15mm.

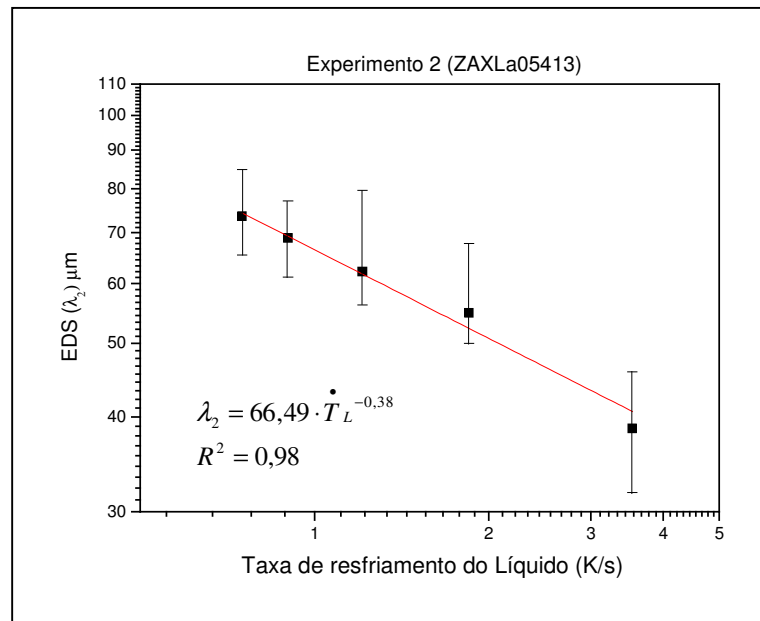
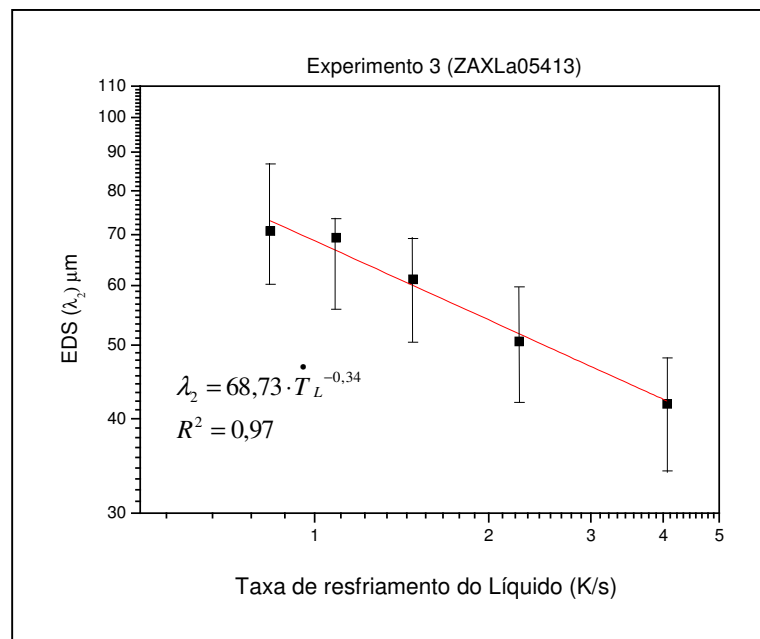
Não foram realizadas medições de espaçamento dendrítico secundário (λ_2), nas posições de 90 mm e 105 mm, uma vez que essas regiões ficam fora do crescimento colunar.

A Tabela 5.19 mostra os resultados para os espaçamentos dendríticos médios obtidos dos experimentos 2, 3, 4 e 5.

Esses resultados foram correlacionados com as taxas de resfriamento do líquido obtidas nos experimentos em cada posição. As Figuras 5.61, 5.62, 5.63 e 5.64 mostram as curvas obtidas com suas respectivas equações de correlação com valores de máximo e mínimo.

Tabela 5.19. Resultados de λ_2 medidos para cada posição nos três experimentos.

<i>Experimento 2</i>					
<i>Posição (mm)</i>	<i>λ_2 médio (μm)</i>	<i>Min.</i>	<i>Max.</i>	<i>Nº de medições</i>	<i>Desvio Padrão</i>
15	38,64	31,77	45,88	15	4,30
30	54,83	50,03	67,75	15	4,84
45	62,22	56,24	79,63	15	5,74
60	68,93	61,15	77,11	15	4,19
75	73,64	65,42	84,84	14	5,91
<i>Experimento 3</i>					
<i>Posição (mm)</i>	<i>λ_2 médio (μm)</i>	<i>Min.</i>	<i>Max.</i>	<i>Nº de medições</i>	<i>Desvio Padrão</i>
15	41,83	34,12	48,11	15	3,96
30	50,57	42,02	59,73	15	5,34
45	61,07	50,48	69,16	15	5,75
60	69,32	55,81	73,53	15	4,68
75	70,75	60,20	86,87	15	7,69
<i>Experimento 4</i>					
<i>Posição (mm)</i>	<i>λ_2 médio (μm)</i>	<i>Min.</i>	<i>Max.</i>	<i>Nº de medições</i>	<i>Desvio Padrão</i>
15	41,98	32,18	49,24	17	5,29
30	46,30	40,11	57,95	17	6,16
45	49,78	43,06	55,38	17	3,81
60	54,13	41,78	67,19	17	7,51
75	57,77	47,42	71,65	17	7,19
<i>Experimento 5</i>					
<i>Posição (mm)</i>	<i>λ_2 médio (μm)</i>	<i>Min.</i>	<i>Max.</i>	<i>Nº de medições</i>	<i>Desvio Padrão</i>
15	61,44	53,4	74,08	16	5,18
30	71,92	59,28	82,98	16	7,27
45	79,36	66,34	89,9	16	5,62
60	83,76	72,38	104,94	16	9,19
75	86,42	69,91	99,77	16	9,87

Figura 5.61. Correlação entre λ_2 e \dot{T}_L obtida no experimento 2. (Escala dos eixos em Log_{10}).Figura 5.62. Correlação entre λ_2 e \dot{T}_L obtida no experimento 3. (Escala dos eixos em Log_{10}).

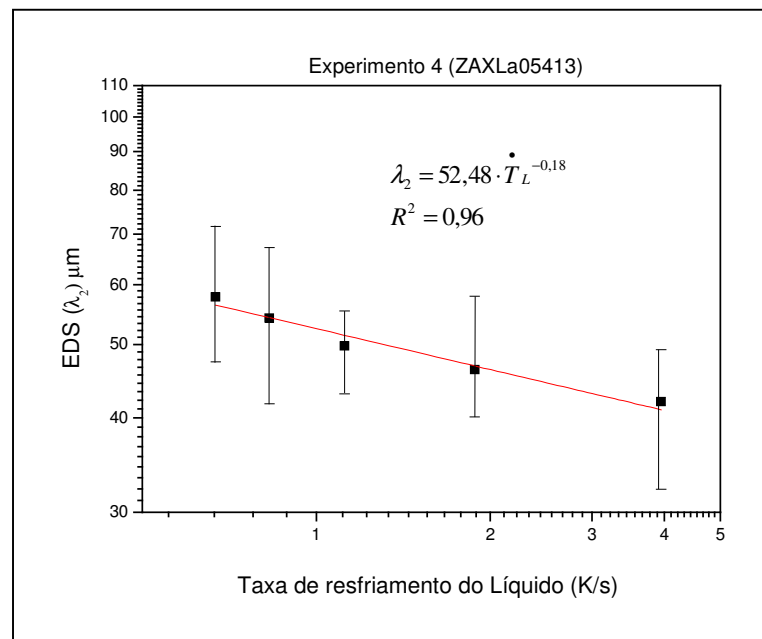


Figura 5.63. Correlação entre λ_2 e \dot{T}_L obtida no experimento 4. (Escala dos eixos em Log_{10}).

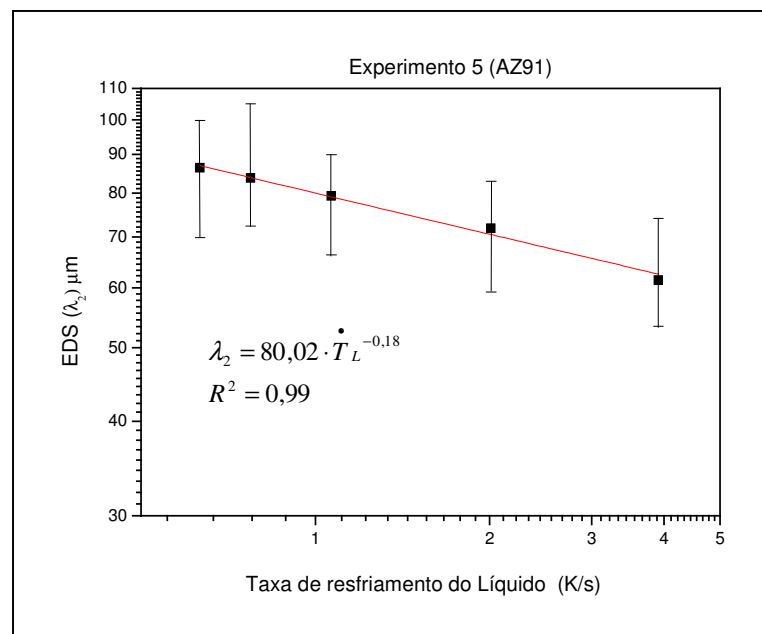


Figura 5.64. Correlação entre λ_2 e \dot{T}_L obtida no experimento 5. (Escala dos eixos em Log_{10}).

Analisando somente a variação do λ_2 nos três experimentos com a liga ZAXLa05413, são verificadas diferenças entre os dois primeiros experimentos (2 e 3), que foram realizados sob as mesmas condições, ou seja, com alto superaquecimento, quando comparados com o experimento 4 como menor grau de superaquecimento do líquido. Observa-se que para uma mesma \dot{T}_L são observados diferentes λ_2 principalmente nas posições mais distantes da base conforme mostra o gráfico da Figura 5.65. Importante lembrar novamente que a taxa de resfriamento nos três experimentos com a liga ZAXLa05413, se comportaram da mesma maneira com a posição (Figura 5.57), de forma que a causa da diferença nos espaçamentos dendríticos não poderia ser explicada por variação de taxas de resfriamento.

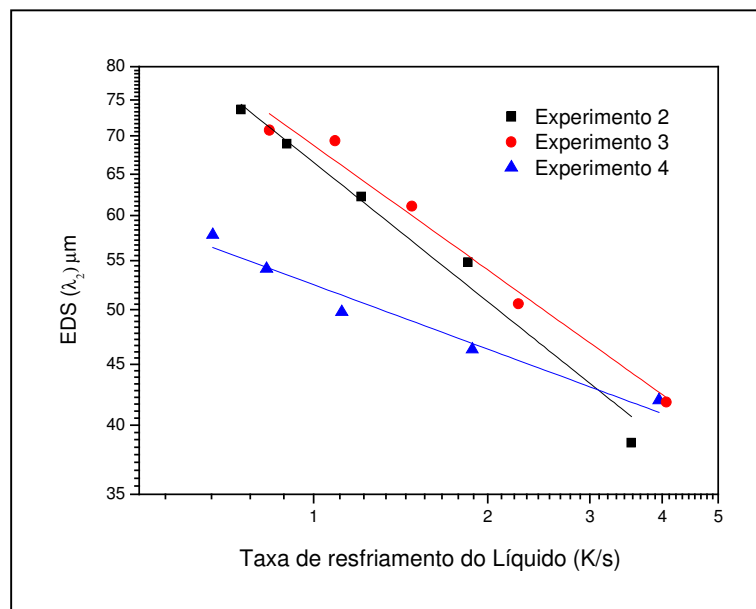


Figura 5.65. Diferenças observadas em λ_2 em função de \dot{T}_L nos experimentos com a liga ZAXLa05413.

O parâmetro que influencia de forma significativa na inclinação das curvas do gráfico acima é a velocidade da isoterma que é influenciada pelo grau de superaquecimento do banho e modifica as estruturas formadas. Os altos valores de V_L no experimento 4 acarretaram uma variação pequena nos espaçamentos dendríticos, enquanto que os baixos valores de V_L obtidas nos experimentos 2 e 3 ocasionaram maiores variações nos espaçamentos dendríticos conforme mostra o gráfico da Figura 5.66.

Dessa forma, parece haver uma maior influência da velocidade de avanço da isoterma *liquidus* nos espaçamentos dendríticos.

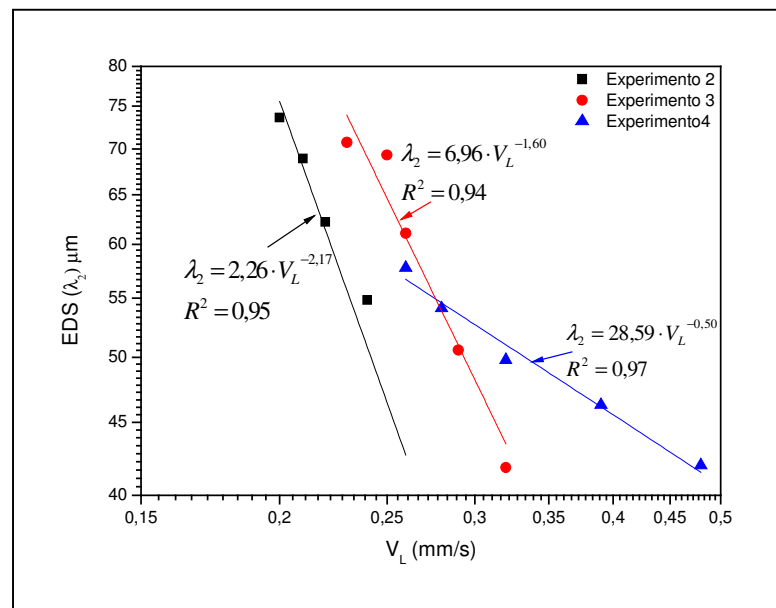


Figura 5.66. Influência de V_L em λ_2 nos experimentos realizados com a liga ZAXLa05413.

As maiores velocidades de avanço da isoterma no experimento 4 promoveram menor variação no espaçamento entre braços dendríticos secundários. Esse fato pode ser explicado pelo menor tempo obtido durante o processo de difusão e formação dos braços secundários. O avanço rápido da frente de solidificação promoveu um certo grau de uniformização dos braços durante o processo de solidificação gerando essa menor diferença.

Por outro lado os experimentos 2 e 3 com velocidades menores, permitiram maior tempo no processo de difusão e formação de braços dendríticos durante a solidificação. O avanço mais lento da frente de solidificação permitiu maiores diferenças entre o espaçamento dendrítico secundário.

Isso é verificado na variação da inclinação das retas nos gráficos da Figura 5.66. O gráfico sugere que quanto maior o grau de superaquecimento, menores velocidades de avanço da isoterma são obtidas e mais inclinada fica a curva do gráfico enquanto que menor grau de superaquecimento promove maior velocidade de avanço da isoterma e menos inclinada fica a curva do gráfico.

6. CONCLUSÕES

Os objetivos iniciais desse trabalho foram atingidos uma vez que os resultados obtidos permitiram que fossem extraídas as seguintes conclusões:

- O sistema experimental elaborado mostrou-se eficiente quanto à fusão de ligas de magnésio e formação de amostras solidificadas para estudo de macro e microestruturas.
- A análise térmica da liga mostrou que o início e o fim da solidificação, ou seja, T_L e T_S , ocorre próximo de 616°C e 586°C respectivamente.
- As curvas de resfriamento indicam transformação de fase ocorrendo na zona pastosa em torno de 608°C e outra ocorrendo no estado sólido próximo de 526°C .
- Foram observados compostos ricos em alumínio e lantânio na forma de precipitados facetados e aciculares, sugerindo que, ou o composto $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ não se dissolveu sob a forma acicular ou ocorre a formação de outro composto mais rico em lantânio (Al_3La).
- Há diferenças significativas na morfologia dos dois compostos lamelares observados na liga. No composto lamelar mais grosseiro há presença de quantidades de alumínio, lantânio e cálcio, enquanto que no composto lamelar mais fino somente ocorre a presença de alumínio e cálcio. A formação de um ou de outro composto lamelar vai depender das condições de segregação dos elementos de liga.
- A macrografia obtida do lingote solidificado sob condições de resfriamento lento, revela uma variação do tamanho de grão equiaxial ao longo da amostra. Uma explicação para as diferenças no tamanho de grão foi realizada em função da velocidade da isoterma *liquidus* que mostrou variação ao longo da posição e influenciou na formação da estrutura. A variação da taxa de resfriamento é desprezível.

-
- Foi verificado que um alto grau de superaquecimento do líquido promove maiores valores de G_L e menores valores de V_L , enquanto que superaquecimento menor promove menores valores de G_L e maiores valores de V_L .
 - V_L e G_L obtiveram valores diferentes na transição colunar-equiaxial entre os experimentos com baixo e alto superaquecimento enquanto que os valores da taxa de resfriamento do líquido foram muito semelhantes para os três experimentos.
 - O critério de transição colunar-equiaxial baseado na taxa de resfriamento crítico foi adotado sendo a faixa encontrada para a liga em estudo entre: $0,83 \text{ K/s} < \dot{T}_c < 0,87 \text{ K/s}$.
 - O experimento 5 com a liga AZ91 mostrou resultado de taxa de resfriamento semelhante na TCE, em torno de $0,8 \text{ K/s}$.
 - Foram levantadas expressões matemáticas correlacionando λ_2 em função de \dot{T}_L para os experimentos com solidificação unidirecional.
 - Ocorrem diferenças nos valores de espaçamentos dendríticos entre os experimentos com maior e menor superaquecimento. \dot{T}_L iguais apontam diferentes λ_2 , sobretudo nas posições mais distantes da base e com menores valores de \dot{T}_L .
 - Foi verificada uma influência de V_L em relação ao λ_2 . A correlação entre V_L e λ_2 é influenciada pelo grau de superaquecimento do banho. Quanto menor o superaquecimento do líquido maior V_L e menor λ_2 .

7. TRABALHOS FUTUROS

Trabalhos futuros visando maior compreensão do fenômeno de solidificação nas ligas de magnésio:

- Realização de experimentos de solidificação unidirecional da liga ZAXLa variando a composição dos elementos de liga e verificando a influência dos mesmos na formação de estruturas e propriedades mecânicas;
- Desenvolvimento de algoritmos para previsão de estruturas nas ligas ZAXLa05413 e AZ91 com base nas equações levantadas nesse trabalho;
- Alteração das condições de extração de calor no experimento de solidificação unidirecional variando material da base e meios de resfriamento para verificação da influência na formação de estruturas e TCE;
- Realização de solidificação unidirecional vertical descendente nas ligas estudadas para comparação com resultados obtidos;
- Desenvolvimento de algoritmo para obtenção dos coeficientes de transferência de calor entre metal/molde utilizado no experimento e influência dos mesmos na formação de estruturas;
- Desenvolver aparato experimental para realizar solidificação da liga sob altas pressões para simular condições de processo de fundição sob pressão, visando a verificação da influência dessa variável na formação de estruturas.
- Realizar estudo sobre segregação ao longo do lingote e verificar a influência desse fenômeno no processo de solidificação e na formação de estruturas.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Anyanwu, I. A., Y. Gokan, et al. (2004). "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 **380**: 93-99.
- Ares, A. E., S. F. Gueijman, et al. (2005). "Analysis of solidification parameters during solidification of lead and aluminum base alloys." Journal of Crystal Growth **275**(1-2): e319-e327.
- Ares, A. E., S. F. Gueijman, et al. (2002). "Semi-empirical modeling for columnar and equiaxed growth of alloys." Journal of Crystal Growth **241**(1-2): 235-240.
- Ares, A. E. and C. E. Schvezov (2007). "Influence of Solidification Thermal Parameters on the Columnar-to-Equiaxed Transition of Aluminum-Zinc and Zinc-Aluminum Alloys." Metallurgical and Materials Transactions A **38**(7): 1485-1499.
- ASM (1990). ASM Metals Handbook - Alloy Phase Diagrams. Ohio, American Society for Metals.
- ASM (1990). Metals Handbbok. Properties and selection: Nonferrous Alloys and Special-purpose Materials. Ohio, American Society for Metals.
- Bourgeois, L., B. C. Muddle, et al. (2001). "The crystal structure of the equilibrium [Phi] phase in Mg-Zn-Al casting alloys." Acta Materialia **49**(14): 2701-2711.
- Brooks, C. R. (1982). "Heat treatment, Structure and Properties of Non-ferrous Alloys."
- Cante, M. V., K. S. Cruz, et al. (2007). "Experimental analysis of the columnar-to-equiaxed transition in directionally solidified Al-Ni and Al-Sn alloys." Materials Letters **61**(11-12): 2135-2138.
- Dargush, M. S., G. L. Dunlop, et al. (1997). The Microstructure and Creep Behaviour of Die Cast Magnesium AZ91 and AS21 Alloys. Proceedings of the 19 th. International Die Casting Congress, North American Die Casting Association, Rosemont.
- Evangelista, E., E. Gariboldi, et al. (2004). "High-temperature behaviour of as die-cast and heat treated Mg-Al-Si AS21X magnesium alloy." Materials Science and Engineering A **387-389**: 41-45.
- Gandin, C. A. (2000). "From constrained to unconstrained growth during directional solidification." Acta Materialia **48**(10): 2483-2501.
- Gao, X., S. M. Zhu, et al. (2005). "Precipitation-hardened Mg-Ca-Zn alloys with superior creep resistance." Scripta Materialia **53**(12): 1321-1326.
- Garcia, A. (2001). Solidificação: Fundamentos e Aplicações. Campinas - SP, Editora da Unicamp.
- Garcia, A. (2005). Influência das variáveis térmicas de solidificação na formação da macroestrutura e da microestrutura e correlação com propriedades decorrentes. Revista Projeções. **Volume 23** p. 13-32.
- Guangyin, Y., L. Manping, et al. (2003). "Microstructure and mechanical properties of Mg-Zn-Si-based alloys." Materials Science and Engineering A **357**(1-2): 314-320.
- Guangyin, Y., S. Yangshan, et al. (2000). "Effects of Sb addition on the microstructure and mechanical properties of az91 magnesium alloy." Scripta Materialia **43**(11): 1009-1013.
- Guangyin, Y., S. Yangshan, et al. (2001). "Effects of bismuth and antimony additions on the microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium alloy." Materials Science and Engineering A **308**(1-2): 38-44.

- H. Fredriksson, A. O. (1986). "Mechanism of Transition from Columnar to Equiaxed Zone in Ingots." Materials Science and Technology **vol. 2**: 508-516.
- Herenguel, J. (1976). Metalurgia especial. Tomo I. El aluminio y sus aleaciones. El magnesio y sus aleaciones. Bilbao, URMO.
- Jing, B., S. Yangshan, et al. "Effect of Al contents on microstructures, tensile and creep properties of Mg-Al-Sr-Ca alloy." Journal of Alloys and Compounds **In Press**, **Corrected Proof**.
- Jing, B., S. Yangshan, et al. (2006). "Microstructure and tensile creep behavior of Mg-4Al based magnesium alloys with alkaline-earth elements Sr and Ca additions." Materials Science and Engineering: A **419**(1-2): 181-188.
- K. U. Kainer, F. v. B. (2003). Magnesium Alloys and technology. The Current State of Technology and Potential for further Development of Magnesium Applications Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KG aA,; 293.
- Lu, Y., Q. Wang, et al. (1999). "Effects of rare earths on the microstructure, properties and fracture behavior of Mg-Al alloys." Materials Science and Engineering A **278**(1-2): 66-76.
- Mahapatra, R. B. W., F (1987). "The columnar to equiaxed transition in lead-tin alloys." Metall. Trans. B **v. 18B**: p. 425-432.
- Mordike, B. L. (2002). "Creep-resistant magnesium alloys." Materials Science and Engineering A **324**(1-2): 103-112.
- Mordike, B. L. and T. Ebert (2001). "Magnesium: Properties -- applications -- potential." Materials Science and Engineering A **302**(1): 37-45.
- Moreno, I. P., T. K. Nandy, et al. (2001). "Microstructural characterization of a die-cast magnesium-rare earth alloy." Scripta Materialia **45**(12): 1423-1429.
- Moreno, I. P., T. K. Nandy, et al. (2003). "Microstructural stability and creep of rare-earth containing magnesium alloys." Scripta Materialia **48**(8): 1029-1034.
- Pettersen, G., H. Westengen, et al. (1996). "Microstructure of a pressure die cast magnesium--4wt.% aluminium alloy modified with rare earth additions." Materials Science and Engineering A **207**(1): 115-120.
- Powell, B. R., V. Rezhets, et al. (2002). "Microstructure and Creep Behavior in AE42 Magnesium Die-Casting Alloy." JOM **54**: 34-38.
- Quaresma, J. M. S., C. A. ; Garcia, A. (2000). Correlation between Unsteady-State Solidification Conditions, Dendrite Spacings, and Mechanical Properties of Al-Cu Alloys. Metallurgical and Materials Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science. Estados Unidos. **v. 31A**: p. 3167-3178.
- Qudong, W., C. Wenzhou, et al. (2001). "Effects of Ca addition on the microstructure and mechanical properties of AZ91magnesium alloy." Journal of Materials Science **36**: 3035-3040.
- Rocha, O. F. L. d. (2003). Análise Teórico-Experimental da Transição Celular/Dendrítica e da Evolução da Morfologia Dendrítica na Solidificação Unidirecional em Condições de Fluxo de Calor Transitório, Universidade Estadual de Campinas. **Tese de Doutorado**.
- Rokhlin, L. L. (2003). Magnesium Alloys Containing Rare Earth Metals - Structure and Properties. London, Taylor & Francis
- S.C. Flood, J. D. H. (1988). Metals Handbook, ASM INTERNATIONAL. **Volume 15**: 130-36.
- Siqueira, C. A., N. Cheung, et al. (2003). "The columnar to equiaxed transition during solidification of Sn-Pb alloys." Journal of Alloys and Compounds **351**(1-2): 126-134.
- Siqueira, C. A., Cheung N. ; Garcia, A; (2002). "Solidification Thermal Parameters Affecting the Columnar to Equiaxed Transition." Metall. Mater. Trans. A, **33A**: 2107-2118.
- Song, G., A. Atrens, et al. (1998). "Influence of microstructure on the corrosion of diecast AZ91D." Corrosion Science **41**(2): 249-273.

- Street, A. C. (1986). The Diecasting Book. Great Britain, Portcullis Press Limited.
- Suri, V. K. E.-K., N.; Berry, J. T. (1991). "Control of macrostructure in aluminum casting." AFS Trans. v. **99**: p. 187-191.
- T. Rzychoń, A. K. (2006). "Effect of rare earth elements on the microstructure of Mg-Al alloys." Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering **Volume 17** (Issue 1-2): 149-152.
- Wang, Y., Q. Wang, et al. (2003). "Effects of Zn and RE additions on the solidification behavior of Mg-9Al magnesium alloy." Materials Science and Engineering A **342**(1-2): 178-182.
- Xue, S., Y. S. Sun, et al. (2005). "Effects of calcium additions on microstructure and creep behaviour of AE42 alloy." Materials Science and Technology **21**: 847-854.
- You, B. S., W. W. Park, et al. (2000). "The effect of calcium additions on the oxidation behavior in magnesium alloys." Scripta Materialia **42**(11): 1089-1094.
- Yuan, G. Y., Z. L. Liu, et al. (2002). "Microstructure refinement of Mg-Al-Zn-Si alloys." Materials Letters **56**(1-2): 53-58.
- Zhang, J., Z. X. Guo, et al. "Effect of composition on the microstructure and mechanical properties of Mg-Zn-Al alloys." Materials Science and Engineering: A **In Press, Corrected Proof**.
- Zhang, P. (2005). "Creep behavior of the die-cast Mg-Al alloy AS21." Scripta Materialia **52**(4): 277-282.
- Zhang, Z., R. Tremblay, et al. (2004). "Microstructure and mechanical properties of ZA104 (0.3-0.6Ca) die-casting magnesium alloys." Materials Science and Engineering A **385**(1-2): 286-291.
- Ziv, I. W., F. (1989). "The columnar to equiaxed transition in Al 3 pct Cu" Metall. Trans. B v. **20b**: p. 731-734.

Pesquisa em Internet

- ASA, N. H. (2007). "1950: The metal is magnesium, the car is the Beetle." 02/11/2007, from [online] Disponível em <http://www.hydro.com/en/About-Hydro/Our-history/1946---1977/1950-The-metal-is-magnesium-the-car-is-the-Beetle/>
- Association, I. M. (2007). "Magnesium - Physical Properties." International Magnesium Association, Último acesso: 20/11/2007, from [online] Disponível em: <http://www.intlmag.org/physical.html>.
- Diego Cunha Malagueta, H. V. d. M. (2003). "O Desafio da Reciclagem de Plásticos Automotivos." Último acesso: 12/07/2007., from Disponível em < Diego Cunha Malagueta, H. V. d. M. (2003). "O Desafio da Reciclagem de Plásticos Automotivos." Último acesso: 12/07/2007., from Disponível em http://www.cetem.gov.br/publicacao/serie_anais_XI_jic_2003/07_Diego_Cunha_JIC_2003.pdf
- E-escola. (2007). "Química - Magnésio." Último acesso: 20/11/2007, from [online] Disponível em: <http://www.e-escola.pt/site/topico.asp?topico=411&ordem=3&canal=3>.
- EAA. (2007). "European Aluminium Association - Study proves increasing use of aluminium in new European cars, saving weight, reducing fuel consumption and cutting CO2 emissions." 4a. Ed. Retrieved Julho 2007, from [online] Disponível em

http://www.aluminiumcentrum.nl/aluminiumcentrum.nl/files/Doc/EAA/Aludrive2007_04_EN.pdf

Elektron, M. (2007). "Service & Innovation in Magnesium." Último acesso em 22/11/2007, from [online] Disponível em: <http://www.magnesium-elektron.com/about-magnesium.asp?ID=1>.

Elements, W. (2007). "Magnesium." Último acesso: 22/11/2007., from [online] Disponível em: <http://www.webelements.com/webelements/elements/text/Mg/index.html>.

FIERN. (1998). "PLANO DIRETOR DE IMPLANTAÇÃO DO PÓLO GÁS-SAL - SUMÁRIO EXECUTIVO." Último acesso: 19/11/2007, from [online] Disponível em: www.fiern.org.br/servicos/estudos/pologas_sumario1.htm

Nonferrous, K. t. M. (2007). "Magnesium and Magnesium Alloys." Último acesso: 21/11/2007., from [online] Disponível em: <http://www.key-to-nonferrous.com/default.aspx?ID=CheckArticle&NM=138>.

Notícias, U. (2007). "ONU alerta que aquecimento global pode extinguir 30% das espécies." Último acesso: 11/08/2007, from [online] Disponível em: <http://noticias.uol.com.br/ultnot/efe/2007/04/06/ult1809u11144.jhtm>.

Peixoto, E. M. A. (2000). "Elemento Químico - Magnésio." QUÍMICA NOVA NA ESCOLA, Último acesso: 25/11/2007, from [online] Disponível em <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc12/v12a11.pdf>.

Rocha, W. X. (1999). "GRUPO IIA - Metais Alcalino-Terrosos Berílio, Magnésio, Cálcio, Estrôncio, Bário, Rádio." Química 2000, Último acesso: 19/11/2007., from [online] Disponível em http://www.geocities.com/vienna/choir/9201/grupo_IIA.htm.

Schaefer, S. (2007). "Metais alcalinos terrosos – Magnésio." Tabela Periódica online, Último acesso: 20/11/2007., from [online]. Disponível em: http://www.tabela.oxigenio.com/metais_alcalinos_terrosos/elemento_quimico_magnesium.htm.

Teses e Dissertações

Boeira, A. P. (2002). Análise Numérica e Experimental da Solidificação das Ligas Al 3,5%Cu e AA356. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. **Dissertação de Mestrado**.

Siqueira Filho, C. A. d. (2002). Influência de Parâmetros Térmicos de Solidificação na Transição Colunar-Equiaxial. Faculdade de Engenharia Mecânica. Campinas - SP, Universidade Estadual de Campinas -UNICAMP. **Tese de Doutorado**.