

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,  
METALÚRGICA E MATERIAS – PPGE3M

*SÉRGIO LUIZ TELLES BARTEX*

INVESTIGAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO TEMPO E DA TEMPERATURA NO  
PROCESSAMENTO DA LIGA Mg-6Al-3La-1Ca SUBMETIDA AO PROCESSO DE  
REOFUNDIÇÃO

Porto Alegre, 2018.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,  
METALÚRGICA E MATERIAS – PPGE3M

*SÉRGIO LUIZ TELLES BARTEX*

INVESTIGAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO TEMPO E DA TEMPERATURA NO  
PROCESSAMENTO DA LIGA Mg-6Al-3La-1Ca SUBMETIDA AO PROCESSO DE  
REOFUNDIÇÃO

Orientador: Prof. Dr. Lírio Schaeffer

Co-orientador: Prof. Dr. Vinicius Karlinski de Barcellos

*Tese submetida ao Programa de Pós Graduação em  
Minas, Metalurgia e Materiais (PPGE3M) da Universidade  
Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), como requisito à  
obtenção do título de Doutor em Engenharia na área de  
Processos de Fabricação.*

Porto Alegre, 2018.

#### CIP - Catalogação na Publicação

Bartex, Sérgio Luiz Telles  
INVESTIGAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO TEMPO E DA  
TEMPERATURA NO PROCESSAMENTO DA LIGA Mg-6Al-3La-1Ca  
SUBMETIDA AO PROCESSO DE REOFUNDIÇÃO / Sérgio Luiz  
Telles Bartex. -- 2018.  
123 f.  
Orientador: Lirio Schaeffer.

Coorientador: Vinicius Karlinski de Barcellos.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio  
Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-  
Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de  
Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2018.

1. reofundição. 2. solidificação. 3. ligas de  
magnésio. 4. terras raras. 5. análise térmica. I.  
Schaeffer, Lirio, orient. II. de Barcellos,  
Vinicius Karlinski, coorient. III. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os  
dados fornecidos pelo(a) autor(a).

**Sérgio Luiz Telles Bartex**

**INVESTIGAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO TEMPO E DA TEMPERATURA NO  
PROCESSAMENTO DA LIGA Mg-6Al-3La-1Ca SUBMETIDA AO PROCESSO DE  
REOFUNDIÇÃO**

**Esta Tese foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais (PPGE3M) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.**

---

**Prof. Dr. Lírio Schaeffer (Orientador)**

---

**Prof. Dr. Vinicius Karlinski de Barcellos (Co-Orientador)**

**Aprovado em: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_**

**BANCA EXAMINADORA**

---

**Prof. Dr. Carlos Alexandre dos Santos (PUCRS)**

---

**Prof. Dr. Mário Wolfgart Jr. (IFC- Luzerna)**

---

**Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Eleani Maria da Costa (PUCRS)**

Dedico esse trabalho às mulheres da minha vida:

Minha Mãe, Carmem;

Minha esposa, Gisele;

E à minha filha, Gabrielle.

## **Agradecimentos**

Agradeço aos meus pais e a minha família que sempre estiveram ao meu lado.

Agradeço aos colegas de Laboratório Régis e Feltrin pelas observações e contribuições.

Agradeço aos alunos e colegas de Laboratório Alvíssimo, Igor, Matheus, Willian, Leonardo, entre outros, pela ajuda no desenvolvimento desse trabalho.

Agradeço aos meus Orientadores Lirio Schaeffer e Vinícius Karlinski pela oportunidade oferecida.

Agradeço aos colegas do DEMEC pelo apoio para desenvolvimento dessa tese.

Agradeço aos Professores Sérgio Möller e Adriane Petry pelo apoio durante a parte experimental desse trabalho.

À sociedade brasileira que paga seus impostos e oportuniza ensino público e de qualidade.

“Só se pode alcançar um grande êxito quando nos mantemos fiéis a nós mesmos.”

[Friedrich Nietzsche](#)

## RESUMO

A possibilidade de obtenção de peças *near-net-shape* faz com que o magnésio tenha destaque na indústria, que vem buscando redução de peso e aumento de eficiência. Porém a anisotropia microestrutural, causada pelo processo de fundição, e a baixa resistência mecânica em temperaturas elevadas é um problema para a utilização em larga escala. Assim, o objetivo principal desse trabalho é estudar a influência do tempo de agitação e da temperatura de agitação na fabricação de lingotes de magnésio pelo método de Reofundição. Para isso, lingotes com a composição química nominal de Mg-6Al-3La-1Ca foram fundidos em forno resistivo com atmosfera inerte e agitados mecanicamente no estado semissólido por meio de um agitador mecânico. Variou-se o tempo de agitação de 1 até 10 minutos e a temperatura de 585°C a 605°C, obtendo-se frações sólidas entre 29% até 57%. Dos lingotes reofundidos obtidos foram extraídos corpos de prova que foram submetidos a ensaios mecânicos de tração e de dureza e também foram realizadas análises em microscopia óptica e eletrônica para identificar a evolução morfológica dos lingotes agitados mecanicamente. Também foram realizados ensaios de difração de raios X para identificar as fases encontradas. Os resultados mostraram que houve a formação de glóbulos na matriz do material e que houve a precipitação das fases  $\alpha$ -Mg,  $Al_{11}La_3$ ,  $(Mg,Al)_2Ca$  e  $Mg_2Ca$ . O melhor nível de globularização foi atingido para o tempo de agitação de 2 minutos. A melhor resistência mecânica foi atingida para a temperatura de agitação de 605°C. Nessa temperatura, a resistência à tração apresentou incremento de 75% e a deformabilidade atingiu um aumento de 83% em comparação a um lingote sem agitação. A agitação na temperatura de 605°C influenciou a formação da fase  $Al_{11}La_3$  fazendo-a precipitar na região interglobular. Para agitação abaixo de 605°C a fase  $Al_{11}La_3$  precipitou tanto no centro quanto na fronteira dos glóbulos.

**Palavras-chave:** Reofundido, solidificação, magnésio, terras raras, semissólido.

## ABSTRACT

The industry's demand for weight reduction due to environmental restrictions and the research for more efficient products have made the demand for magnesium alloys to increase in recent decades. The research for light materials, with good creep resistance and easy manufacturing has increased in recent years. Thus, the main objective of this work is to study the influence of both time and processing temperature on magnesium by the Rheocasting method. For this purpose, commercial ingots of Mg-6Al-3La-1Ca were melted in a resistive furnace with an inert atmosphere and it was agitated through a mechanical stirrer inserted in the bath when they were in the semisolid state. It was used 1 to 10 minutes stirring time and the temperatures changed from 585°C to 605°C. Specimens were extracted from the cast ingots obtained and subjected to both mechanical tensile and hardness tests. In order to study morphological evolution in magnesium alloy images have been performed in optical and electron microscopy. X-ray diffraction were also performed to identify the microcompounds. The results allowed to conclude that there was a great amount of globularization of the structures and there was a precipitation of globular  $\alpha$ -Mg,  $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ ,  $(\text{Mg},\text{Al})_2\text{Ca}$  and  $\text{Mg}_2\text{Ca}$  phases. Acicular structures  $\text{Al}_{11}\text{La}_3$  changed their solidification route: to temperatures above 605°C they have precipitated at globules boundary; however, to temperatures below 605°C they have precipitated both at globules center and boundary. The manganese presence led to a precipitation of a faceted microcompounds formed by Al-La-Mn. The tensile strength results increased 75% and a deformability increased 83% when compared to non-stirred ingot solidified at same condition at 605°C. The stirring time variation has confirmed the theory about dendrite's break followed by Ostwald Ripening phenomenon due to globularization of structures and subsequent thickening.

Keywords: Rheocasting, solidification, magnesium, rare earth, semi-solid.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|   |    |
|---|----|
| Figura 1 – Descrição do planejamento experimental utilizado nesse trabalho.....   | 23 |
| Figura 2- Evolução das dendritas de uma liga Mg-Gd em tempo real em função da taxa de extração de calor: (a) 0,033 K/s; (b) 0,10 K/s; (c) 0,25 K/s.....   | 27 |
| Figura 3 – Esquema ilustrativo do mecanismo de cavitação. ....  | 30 |
| Figura 4 – Modelo esquemático de cisalhamento das estruturas dendríticas com o arrancamento dos braços das extremidades seguindo a sequência: (a) cisalhamento das dendritas; (b) dobramento devido aos esforços; (c) início da fratura; (d) arrancamento das extremidades. As letras L e S representam, respectivamente, Líquido e Sólido..... | 31 |
| Figura 5 – Micrografia de uma liga de alumínio A356 mostrando um glóbulo de sólido primário rodeado por líquido eutético (formação dendrítica). ....  | 32 |
| Figura 6 – Micrografia da liga Al-Si:(a) formação dendrítica da liga solidificada em condições próximas ao equilíbrio sem agitação; (b) estrutura globular rodeada por estruturas dendríticas após breve agitação e rápido resfriamento.....  | 33 |
| Figura 7 – Microestrutura da liga Mg-6Zn-1Y processada em estado semissólido e resfriada: (a) em água; (b) ao ar. Detalhe dos eutéticos formados no canto superior direito de cada foto. ....   | 34 |
| Figura 8 – Micrografia de uma liga Mg-Nd-Zn-Zr submetida ao processo de reofundição por agitação eletromagnética apresentando os três tipos de morfologia: dendrítica, roseta e globular (esférico). ....   | 35 |
| Figura 9 – Modelo esquemático apresentado para explicar a formação das morfologias encontradas em uma liga Mg-Nd-Zn-Zr.....   | 38 |
| Figura 10– Modelo de formação das partículas explicando a diferença entre os dois modelos: (a) elevadas frações sólidas – modelo de Coalescência; (b) baixas frações sólidas – modelo de Ostwald Ripening . ....  | 39 |
| Figura 11 – Metalografia mostrando líquido aprisionado no meio dos glóbulos de sólido primário em uma liga Mg-Nd-Zn. A região acinzentada fora dos glóbulos também é formada pelo líquido eutético.....   | 40 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 12 – Indicativo esquemático da nomenclatura conforme a recomendação da ASTM B275-05.....  | 41 |
| Figura 13 – Análise térmica realizada na liga Mg-6Al-3La-1Ca mostrando os principais pontos de transformação durante a solidificação.....  | 44 |
| Figura 14 - Influência do tempo de agitação e do tempo de residência na viscosidade aparente de uma liga de magnésio AZ91. Sem pré-agitação (a); Com pré agitação (b). .....   | 46 |
| Figura 15 – Diagrama esquemático mostrando o ciclo de resfriamento no processo de obtenção de refundidos. ( $T_L$ , $T_P$ e $T_S$ representam, respectivamente, Temperaturas: <i>liquidus</i> , de processamento e <i>solidus</i> ). .....   | 49 |
| Figura 16 – Micrografias e a distribuição estatística do tamanho das partículas sólidas em função das taxas de resfriamento na zona I: (a) 1,56 °C/min.; (b) 2,82 °C/min.; (c) 8,04 °C/min.....  | 50 |
| Figura 17 – Morfologias apresentada pelos lingotes de magnésio aquecidos a 600 °C submetidos a resfriamento rápido: (a) sem agitação; (b) com agitação por vibração ultrassônica. ....   | 52 |
| Figura 18 - Planejamento experimental utilizado nas etapas M1 e M2. As temperaturas T1, T2, T3 e T4 são as temperaturas de processamento.....  | 55 |
| Figura 19 – Aparato experimental utilizado para obtenção das estruturas reologicamente alteradas. Diâmetro do cadinho ( $D_c$ ) igual a 118 mm. Altura do lingote (H) igual a 50mm. ....   | 57 |
| Figura 20 – Procedimento de resfriamento do refundido. As seguintes etapas são representadas: (1) Sistema dentro do forno logo após o processo de agitação – ferramenta já recolhida. (2) Retirada do sistema cadinho-tampa-agitador. (3) Imersão do sistema cadinho-tampa-agitador em um recipiente com água a 25 °C para resfriamento..... | 58 |
| Figura 21 – Ciclo térmico aplicado nas corridas de reofundição. As siglas significam: TV – Temperatura de Vazamento; TL – Temperatura <i>Liquidus</i> ; TS – Temperatura <i>Solidus</i> ; TP – Temperatura de processamento; Ta – Temperatura Ambiente; t - tempo. ....  | 59 |
| Figura 22 – Fotos do sistema experimental: (a) detalhe do sistema de agitação; (b) Vista geral do sistema para retirada do cadinho do forno e imersão em um recipiente com água para o resfriamento.....   | 60 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 23 – Posição da ferramenta de agitação durante o experimento em função das etapas de aquecimento, processamento e resfriamento. ....  | 61 |
| Figura 24 – Detalhes do sistema de agitação mecânico: (a) desenho esquemático da primeira pá utilizada e suas dimensões; (b) desenho esquemático da segunda pá (modificada) utilizada e suas dimensões (mm). ....  | 62 |
| Figura 25 – Aparato experimental para retirada de amostras da pasta reologicamente alterada e rápido resfriamento. ....  | 63 |
| Figura 26 – Tacômetro digital (a); Alicata amperímetro (b). ....   | 65 |
| Figura 27 – Desenho esquemático do posicionamento dos termopares durante os experimentos. ....   | 66 |
| Figura 28 – Desenho esquemático do lingote e a utilização das seções para análise: (a) Desenho 2D mostrando a vista superior e frontal do lingote, assim como a dimensão dos corpos de prova (dimensões em milímetros). (b) Representação esquemática dos cortes em 3D, mostrando a localização espacial. ....   | 67 |
| Figura 29 – Detalhes dos corpos de prova para ensaio de tração: (a) Dimensões dos corpos de prova utilizados nos experimentos, conforme ASTM B557 (dimensões em milímetros). (b) Marcação do comprimento útil do corpo de prova. ....  | 69 |
| Figura 30 – Exemplo de um resultado de difratometria que foi utilizado nesse trabalho para identificar as fases presentes por comparação. ....   | 71 |
| Figura 31 – Análise térmica dos lingotes processados nos experimentos. Os gráficos (a e b) mostram o resultado da análise em condições próximas do equilíbrio (BARTEX, 2012). Os outros gráficos mostram os resultados das corridas com temperatura de agitação de 585°C (c) e 595°C (d) 605°C (e) e a curva de calorimetria diferencial – DSC (f). .... | 73 |
| Figura 32 – Lingotes obtidos pelo processo de agitação mecânica do banho em estado semissólido. ....   | 76 |
| Figura 33– Corte dos lingotes e análise macrográfica. (a) Agitador antigo; 605 °C; (b) Agitador novo; 605 °C; (c) Agitador novo; 595 °C; (d) Agitador novo; 585 °C. ....   | 77 |
| Figura 34 – Imagens ópticas ilustrando a análise realizada nos defeitos apresentados nos lingotes. Régua milimetrada posicionada na parte inferior mostrando o tamanho dos defeitos. ....  | 78 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 35 – Comparação da macroestrutura apresentada pelos lingotes, ambos agitados a 605 °C com a ferramenta de diferentes diâmetros: (a) 50 mm; (b) 110 mm. Ataque Nital 10% sem aumento.....  | 79 |
| Figura 36 – Macrografia do lingote agitado a 605 °C mostrando a formação da zona coquilhada: (a) Foto original atacada com Nital 10%; (b) Representação esquemática detalhando a zona coquilhada.....  | 80 |
| Figura 37 – Comparação da macrografia de todos os lingotes: (a) 605 °C; (b) 595 °C; (c) 585 °C. Todos agitados por 10 minutos. Ataque Nital 10%, sem aumento.....  | 81 |
| Figura 38 – Micrografias de lingote reofundido utilizando o sistema de resfriamento unidirecional. (a) Região junto à interface metal/molde mostrando zonas globularizadas; (b) Região do centro não globularizada. ....   | 83 |
| Figura 39 – Comparação micrográfica entre as amostras do material sem agitação e com agitação a 605°C utilizando novo sistema de resfriamento: (a) sem agitação; (b) região próxima à parede do molde (agitado/periferia); (c) região central do lingote (agitado). Todas amostras com aumento de 100 x e ataque Nital 3%..... | 83 |
| Figura 40 – Micrografias: (I) óptica e (II) MEV da amostra a 605°C mostrando a as fases formadas: (a) matriz $\alpha$ -Mg; (b) fase acicular $Al_{11}La_3$ ; (c) Eutético grosseiro $(Mg,Al)_2Ca$ ; (d) Eutético refinado $Mg_2Ca$ .....   | 84 |
| Figura 41 – MEV da amostra processada a 605°C mostrando a matriz $\alpha$ -Mg (fase escura) e os precipitados (fases claras). (a) Matriz globularizada. (b) Detalhe da região interglobular. ....  | 85 |
| Figura 42 – Mapa da distribuição dos elementos químicos na matriz para a amostra processada a 605°C.....   | 86 |
| Figura 43 – Mapa de distribuição de todos os elementos químicos ao longo da matriz para a amostra processada a 605°C. ....   | 87 |
| Figura 44 – Mapa da distribuição dos elementos químicos da amostra agitada a 605°C. Indicação do microconstituente de forma facetada na matriz. ....   | 88 |
| Figura 45 – EDS para investigação do microconstituente eutético e do acicular (análise semiquantitativa). ....   | 89 |
| Figura 46 – Análise de EDS nas estruturas aciculares e poligonal contendo lantânio.  | 90 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 47 – Micrografias do experimento E1 (605 °C e $f_s = 29\%$ ) apresentando glóbulos de $\alpha$ -Mg rodeados pelo líquido eutético remanescente. (a) região junto à interface metal/molde. (b) região central - seta indicando a presença das agulhas na região interglobular. .... | 91  |
| Figura 48 - Esquema ilustrativo do processo de formação da fase acicular no contorno dos glóbulos – Temperatura de processamento igual a 605°C.....   | 92  |
| Figura 49 - Micrografias do experimento E2 (595 °C e $f_s = 46\%$ ) apresentando glóbulos de $\alpha$ -Mg rodeados pelo líquido eutético remanescente. (a) região junto a interface metal/molde (b) detalhe da região. ....   | 93  |
| Figura 50 - Micrografias do experimento E3 (585 °C e $f_s = 57\%$ ) apresentando glóbulos de $\alpha$ -Mg rodeados pelo líquido remanescente. (a) região junto à interface metal/molde (b) detalhe da região. ....  | 94  |
| Figura 51 - Esquema ilustrativo do processo de formação da fase acicular no centro e no contorno dos glóbulos – Temperatura de processamento menor que 605°C. ....  | 95  |
| Figura 52 - Micrografia do lingote não agitado (como fabricado): (a) região da periferia; (b) detalhe da região. Aumento 100x.....  | 96  |
| Figura 53 – Micrografias de todos os experimentos para comparação. (a) 605 °C; (b) 595 °C; (c) 585 °C; (d) lingote sem agitação (como fabricado). Aumento de 100x. ....   | 97  |
| Figura 54 – Micrografias realizadas nas amostras obtidas na Metodologia M2 analisando a evolução das microestruturas em função do tempo de agitação.....  | 98  |
| Figura 55 – Comparação das estruturas agitadas a 605 °C nas Metodologias M1 e M2. ....  | 99  |
| Figura 56 – Resultado do ensaio de tração para os corpos de prova retirados do lingote sem agitação com resfriamento rápido. ....   | 104 |
| Figura 57 – Resultado do ensaio de tração para os corpos de prova reofundidos agitados a 605 °C ( $f_s = 0,29$ ).....   | 104 |
| Figura 58 – Resultado do ensaio de tração para os corpos de prova reofundidos agitados a 595 °C ( $f_s = 0,46$ ).....   | 105 |
| Figura 59 - Resultado do ensaio de tração para os corpos de prova reofundidos agitados a 585 °C ( $f_s = 0,57$ ).....   | 106 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 60– Comparação das curvas tensão deformação de cada experimento.....   | 107 |
| Figura 61 – Comparação das médias da tensão de escoamento ( $\sigma_e$ ) da tensão máxima ( $\sigma_u$ ) e da deformação admitida pelos corpos de prova.....  | 107 |
| Figura 62 – Imagens de MEV mostrando a região da fratura para as condições com agitação (reofundida) e sem agitação: (a) e (b): Experimento 2: $f_s = 0,29$ temperatura de agitação de $605^\circ\text{C}$ . (c) e (d): Experimento 4: $f_s = 0,57$ temperatura de agitação de $585^\circ\text{C}$ . (e) Experimento 3: $f_s = 0,46$ temperatura de agitação de $595^\circ\text{C}$ . (f) Experimento 5: sem agitação, resfriamento rápido..... | 109 |
| Figura 63 – Gráfico da potência requerida pelo motor para a agitação em função da temperatura de agitação.....  | 110 |
| Figura 64 – relação do fator de forma e do tamanho dos glóbulos com a temperatura.....  | 111 |
| Figura 65 – Difratoograma de Raios X mostrando as fases identificadas por comparação com a literatura.....  | 112 |

## LISTA DE TABELAS

|  |     |
|--|-----|
| Tabela 1– Nomenclatura padrão das ligas de magnésio conforme a ASTM B275-05.   | 42  |
| Tabela 2 - Nomenclatura utilizada pela ASTM B275-05 para o pós processamento das ligas de Magnésio. ....   | 42  |
| Tabela 3 - Composição química dos lingotes utilizados nesse trabalho (% em peso)..   | 54  |
| Tabela 4 – Valores dos dados experimentais utilizadas nesse trabalho. E4 repete o ciclo térmico de E1, porém sem agitação. ....  | 56  |
| Tabela 5 – Dados utilizados para cálculo e resultados da fração sólida em função da temperatura. ....  | 74  |
| Tabela 6 – Resultado do ensaio de dureza nos corpos de prova.....  | 100 |
| Tabela 7 – Resultados de microdureza apresentados pelas amostras produzidas na metodologia M1 (todas com o tempo de agitação de 10 minutos, variando a temperatura de agitação).....   | 101 |
| Tabela 8 – Resultados de dureza apresentados pelas amostras produzidas na metodologia M2 (todas com temperatura de agitação de 605 °C, variando o tempo de agitação).....              | 101 |
| Tabela 9 – Valores de Tensão de Escoamento ( $\sigma_e$ ) Limite de resistência a Tração ( $\sigma_u$ ) e de deformação ( $\epsilon_f$ ) para todos os corpos de prova ensaiados. .... | 103 |

## **LISTA DE SIGLAS**

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

Al - Alumínio

ASTM - American Society for Testing and Materials (órgão dos Estados Unidos responsável por testes em materiais e normalização).

Ca – Cálcio

CP – Corpo de Prova

CQ – Composição Química

DRX – Difração de Raios X

EDS – Espaçamento dendrítico secundário

EM – Ensaio Mecânico

HV – Medida de dureza em Vickers

La – Lantânio

M1 – Metodologia 1

M2 – Metodologia 2

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

Mg – Magnésio

Mn - Manganês

TG – Tamanho de Grão

## LISTA DE SÍMBOLOS

- $A$  – área do corpo de prova de tração [ $\text{mm}^2$ ]
- $d$  - representa o tamanho médio dos grãos da amostra analisada para relação de Hall-Petch [ $\mu\text{m}$ ].
- $F$  – Força aplicada no ensaio uniaxial de tração [N]
- $f_s$  – Fração sólida [adimensional]
- $k$  – Coeficiente de partição [adimensional]
- $k_y$  - Constante que representa o coeficiente de encruamento do material [ $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ]
- $l_f$  – Comprimento final do corpo de prova [mm]
- $l_0$  – Comprimento inicial do corpo de prova [mm]
- $\dot{T}$  - Taxa de resfriamento aplicada ao lingote [ $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ ].
- $T$  – Temperatura [ $^{\circ}\text{C}$ ].
- $t$  – tempo [s].
- $T_a$  – Temperatura ambiente [ $^{\circ}\text{C}$ ].
- $T_f$  – Temperatura de fusão [ $^{\circ}\text{C}$ ].
- $T_L$  – Temperatura *liquidus* [ $^{\circ}\text{C}$ ].
- $T_P$  – Temperatura de Processamento [ $^{\circ}\text{C}$ ].
- $T_S$  – Temperatura *solidus* [ $^{\circ}\text{C}$ ].
- $T_V$  – Temperatura vazamento [ $^{\circ}\text{C}$ ].
- $\alpha$  – Representa a fase primária formada pelo magnésio com átomos de outros elementos dissolvidos em solução sólida.
- $\beta$  - Representa a fase formada pelo magnésio com o alumínio ( $\text{Al}_{17}\text{Mg}_{12}$ ).
- $\Delta T$  – Superaquecimento, diferença entre temperatura *liquidus* e temperatura de vazamento [ $^{\circ}\text{C}$ ].
- $\varepsilon_f$  – Elongamento específico (deformação convencional de engenharia no ponto de fratura) [%].
- $\rho$  – Massa específica do magnésio [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ].
- $\theta$  – Ângulo de cisalhamento aplicado a um braço dendrítico [ $^{\circ}$ ].
- $\sigma_0$  - constante que representa a tensão inicial em que haverá o deslocamento das discordâncias [MPa].
- $\sigma_e$  – Tensão de escoamento no ensaio de tração uniaxial [MPa].
- $\sigma_u$  – Tensão de máxima no ensaio de tração uniaxial [MPa].
- $\sigma_y$  – Representa uma tensão genérica (de escoamento ou de ruptura) na equação de Hall-Petch [MPa].

## Sumário

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 1     | INTRODUÇÃO.....   | 21 |
| 1.1   | CONSIDERAÇÕES GERAIS .....  | 21 |
| 1.2   | JUSTIFICATIVA .....   | 22 |
| 1.3   | ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO .....   | 23 |
| 2     | OBJETIVOS.....  | 24 |
| 3     | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....   | 25 |
| 3.1   | HISTÓRICO DO PROCESSAMENTO EM ESTADO SEMISSÓLIDO .....                                | 25 |
| 3.2   | SOLIDIFICAÇÃO DE LIGAS METÁLICAS .....  | 26 |
| 3.3   | MECANISMOS DE FORMAÇÃO DAS ESTRUTURAS GLOBULARES .....                                | 29 |
| 3.3.1 | Modelo de cavitação.....  | 29 |
| 3.3.2 | Modelo do cisalhamento das dendritas.....   | 30 |
| 3.3.3 | Modelo de <i>Ostwald Ripening</i> .....   | 35 |
| 3.3.4 | Modelo de coalescência.....   | 38 |
| 3.4   | CONSIDERAÇÕES SOBRE LIGAS DE MAGNÉSIO.....  | 41 |
| 3.4.1 | Considerações gerais .....  | 41 |
| 3.4.2 | Considerações sobre a liga Mg-Al-La-Ca .....  | 43 |
| 3.5   | INFLUÊNCIA DOS PRINCIPAIS PARÂMETROS DE PROCESSO .....                                | 44 |
| 3.5.1 | Tempo de Agitação no Processamento do Reofundido .....                                | 44 |
| 3.5.2 | Velocidade de agitação.....   | 47 |
| 3.5.3 | Temperatura de processamento e fração sólida .....                                    | 48 |
| 3.5.4 | Taxa de resfriamento .....  | 49 |
| 3.5.5 | Forma de agitação.....  | 53 |
| 4     | MATERIAIS E MÉTODOS.....  | 54 |
| 4.1   | DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL DO PROJETO DE PESQUISA .....                                   | 54 |
| 4.2   | METODOLOGIA M1 .....  | 57 |
| 4.2.1 | Descrição do aparato experimental.....  | 57 |
| 4.2.2 | Procedimento de Fusão.....  | 59 |
| 4.2.3 | Procedimento de Agitação do Semissólido .....   | 60 |
| 4.3   | METODOLOGIA M2 .....  | 63 |
| 4.3.1 | Obtenção da liga reofundida.....  | 63 |
| 4.3.2 | Aparato experimental para retirada de amostras da pasta reologicamente alterada ..... | 63 |
| 4.4   | INSTRUMENTAÇÃO DO EXPERIMENTO.....  | 64 |
| 4.4.1 | Medição de potência e de torque .....   | 64 |
| 4.4.2 | Medição de Temperaturas.....  | 66 |
| 4.4.3 | Região de análises dos lingotes .....   | 67 |
| 4.4.4 | Procedimento Metalográfico .....  | 67 |
| 4.4.5 | Medição do tamanho dos glóbulos e do fator de forma.....                              | 68 |
| 4.4.6 | Ensaio de Dureza .....  | 68 |
| 4.4.7 | Ensaio de Microdureza .....   | 69 |

|        |  |     |
|--------|--|-----|
| 4.4.8  | Ensaio de Tração .....   | 69  |
| 4.4.9  | Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de microsonda (EDS) ..... | 70  |
| 4.4.10 | Análises para difração de raios X.....   | 71  |
| 5      | RESULTADOS E DISCUSSÕES.....   | 72  |
| 5.1    | ANÁLISE TÉRMICA .....  | 72  |
| 5.2    | CÁLCULO DA FRAÇÃO SÓLIDA .....   | 74  |
| 5.3    | ESTUDO MACROGRÁFICO.....   | 75  |
| 5.3.1  | Análise visual dos lingotes .....  | 75  |
| 5.3.2  | Análise de defeitos.....   | 77  |
| 5.3.3  | Investigação macrográfica com ataque químico .....                               | 78  |
| 5.4    | ANÁLISE MICROGRÁFICA – METODOLOGIA M1 .....                                      | 82  |
| 5.4.1  | Análise Micrográfica inicial e modificação no sistema de resfriamento .....      | 82  |
| 5.4.2  | Identificação dos microconstituintes .....                                       | 84  |
| 5.4.3  | Micrografias do Experimento E1 (605 °C e fs = 0,29).....                         | 91  |
| 5.4.4  | Micrografias do Experimento E2 (595 °C e fs = 0,46).....                         | 93  |
| 5.4.5  | Micrografias do Experimento E3 (585 °C e fs = 0,57).....                         | 94  |
| 5.4.6  | Micrografias do Experimento E4 (sem agitação – como fabricado).....              | 96  |
| 5.4.7  | Comparação das metalografias de todos os experimentos.....                       | 96  |
| 5.5    | ANÁLISE MICROGRÁFICA – METODOLOGIA M2 .....                                      | 98  |
| 5.6    | ENSAIOS MECÂNICOS .....  | 100 |
| 5.6.1  | Ensaio de dureza.....  | 100 |
| 5.6.2  | Ensaio de microdureza.....   | 101 |
| 5.6.3  | Ensaio de tração .....   | 102 |
| 5.7    | ANÁLISE FRACTOGRÁFICA .....  | 108 |
| 5.8    | MEDIÇÃO DE POTÊNCIA NECESSÁRIA PARA A AGITAÇÃO .....                             | 110 |
| 5.9    | RELAÇÃO DO FATOR DE FORMA E DO DIÂMETRO DOS GLÓBULOS COM A TEMPERATURA .....     | 111 |
| 5.10   | RESULTADO DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....  | 112 |
| 6      | CONCLUSÕES.....  | 114 |
| 6.1    | CONCLUSÕES DO TRABALHO DE PESQUISA.....  | 114 |
| 6.2    | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....   | 115 |
|        | REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS.....   | 117 |

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

A indústria mundial vem buscando, nas últimas décadas, a adequação necessária às demandas da população sobre a necessidade de produtos mais sustentáveis e com maior eficiência. Assim, ela tem buscado a redução de peso nos produtos e também a análise da eficiência do ciclo de vida dos insumos empregados.

Nesse sentido, o magnésio aparece como uma das boas alternativas para a substituição de materiais considerados mais tradicionais como o aço e o alumínio. Características como baixo peso, boa precisão dimensional e a possibilidade de processamento em larga escala explicam o aumento da demanda dessa liga no mercado mundial nos últimos anos (MEKONEN et al., 2012).

Nas principais indústrias de transformação como a aeronáutica, a automobilística e a de equipamentos portáteis como celulares e notebooks, a grande aplicabilidade desse insumo é, em geral, em produtos semiacabados (*near-net-shape*). Assim, busca-se desenvolver produtos de maior qualidade e confiabilidade (LI, XIONG e GUO, 2016; LIU, WANG e FAN, 2008; GUAN et al., 2011).

A liga de magnésio mais tradicional e difundida no mercado de transformação é a família AZ, contendo alumínio e zinco em sua composição. Ligas com baixo teor de alumínio são indicadas para processos de conformação mecânica, como as ligas AZ21 e AZ31. Já para a obtenção de peças diretamente pelo processo de fundição, utilizam-se normalmente as séries com teor maior de alumínio como a AZ91 (YANG et al., 2008).

A AZ91 apresenta boa resistência mecânica a frio, um bom nível de fluidez e resistência à corrosão. Entretanto sua aplicabilidade em processos que exigem maior resistência mecânica, tanto a frio como a quente, é restrita devido a valores baixos de resistência a tração e a deformação (FERRI et al., 2010).

Tendo em vista esse fato, diversos autores vêm estudando a adição de outros elementos químicos nas já tradicionais famílias AZ. A aplicação de elementos terras raras nas ligas de magnésio tende, de forma geral, a ser uma forma efetiva de aumentar a dureza e a

resistência mecânica não só em temperatura ambiente, como também em temperaturas elevadas (FANG et al., 2016; ZHU et al., 2010; CHEN et al., 2016b).

Apesar da adição de elementos terras raras propiciar a formação de intermetálicos de alta dureza ao longo da matriz reforçando-a, esses intermetálicos tendem a formar-se de forma grosseira e irregular, tornando as propriedades mecânicas insatisfatórias (FERRI et al., 2010).

## 1.2 JUSTIFICATIVA

Com o objetivo de resolver esse problema, estudos têm indicado a adoção de uma deformação plástica para quebrar esses compostos intermetálicos (CHO et al., 2013). Porém, a deformação em ligas de magnésio não é uma tarefa simples, uma vez que o magnésio apresenta estrutura cristalina hexagonal compacta o que dificulta a deformação.

Outra forma proposta é modificação da estrutura básica de solidificação da matriz, que normalmente apresenta-se de forma dendrítica, através do processamento em estado semissólido (FANG et al., 2016). Requer-se para isso que a liga apresente uma ampla faixa de solidificação para melhor controle da fração de sólido (FELTRIN, 2004; GARCIA, 2007).

Para a família de ligas de magnésio AZ, vários trabalhos (WANG et al., 2008; YANG et al., 2010; XING et al., 2010; GUAN et al., 2011; GUO et al., 2012; ZHANG et al., 2012; TAO et al., 2013; ZHANG et al., 2015a) vêm sendo realizados no sentido de obter-se uma pasta reologicamente alterada pela aplicação de agitação durante o estado semissólido, também denominado reofundição.

Entretanto, poucos trabalhos versam sobre a obtenção das estruturas globulares e suas implicações na morfologia e nas características mecânicas em ligas de magnésio contendo elementos terras raras.

Bartex (2012) investigou a influência das taxas de resfriamento nas estruturas formadas em uma liga Mg-6Al-3La-1Ca. Mostrou-se nesse trabalho que houve a formação do eutético  $(Mg,Al)_2Ca$ , e das estruturas de forma acicular  $Al_{11}La_3$ . Também foi mostrado que em condições próximas ao equilíbrio essa liga apresenta uma ampla faixa de solidificação iniciando-se próximo à  $610^{\circ}C$  e terminando próximo à  $515^{\circ}C$ , sendo adequado para o processamento em estado semissólido.

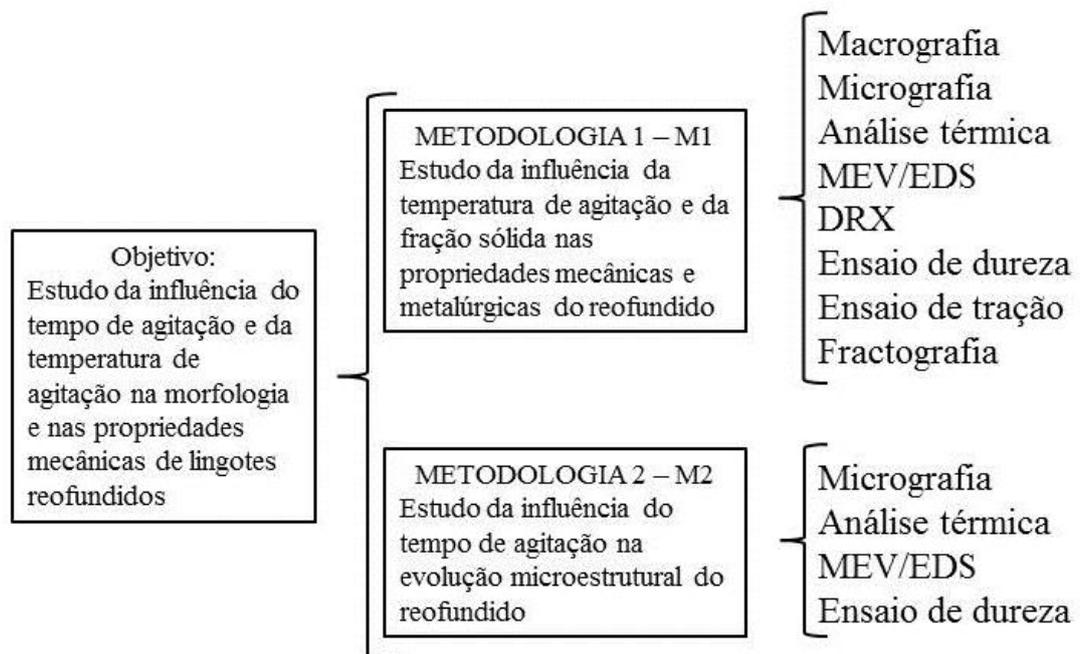
Assim, esse trabalho visa investigar a influência do tempo de agitação e da temperatura de agitação nas características de formação das microestruturas e sua implicação nas propriedades mecânicas da liga Mg-6Al-3La-1Ca quando submetida ao processamento em estado semissólido.

Além disso, o trabalho visa compreender e explicar melhor o processo de formação das estruturas globulares, quais os mecanismos estão envolvidos e qual a sua influência tanto na morfologia quanto nas propriedades mecânicas da liga em estudo.

### 1.3 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

A Figura 1 descreve de modo simplificado os experimentos realizados nesse estudo para estudar a influência do tempo de agitação e da temperatura de agitação na obtenção de lingotes reofundidos.

Figura 1 – Descrição do planejamento experimental utilizado nesse trabalho.



Fonte: Próprio autor.

Para isso, foram propostas duas metodologias conforme ilustrado na Figura 1: a primeira consiste em estudar a influência da temperatura de agitação e, conseqüentemente, da fração sólida na formação do reofundido. Já a segunda, consiste em estudar a influência do tempo de agitação na morfologia do metal reofundido.

## 2 OBJETIVOS

Os objetivos principais desse trabalho são realizar o processamento e o estudo da influência do tempo de agitação e da temperatura de agitação no processamento em estado semissólido da liga Mg-6Al-3La-1Ca. Pode-se ainda listar os seguintes objetivos específicos:

- Montar um aparato experimental para o processamento e obtenção dos reofundidos;
- Avaliar a influência do tempo de agitação sobre a morfologia da liga estudada;
- Avaliar a influência da temperatura de agitação, e conseqüentemente da fração sólida, na morfologia e nas propriedades finais do lingote reofundido;
- Avaliar a influência da morfologia nas propriedades mecânicas dos lingotes produzidos;

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 HISTÓRICO DO PROCESSAMENTO EM ESTADO SEMISSÓLIDO

Em 1971, David Spencer, durante suas pesquisas com o sistema binário Sn-15%Pb, decidiu avaliar as condições reológicas dessa liga. Ao variar as temperaturas e aplicar diferentes taxas de resfriamento, verificou-se que, ao contrário das esperadas trincas, o material apresentava um comportamento de escoamento como de uma pasta de baixa viscosidade e as estruturas não eram mais dendríticas apresentando-se na forma esferoidal. Nascia o processamento em estado semissólido (FELTRIN, 2004; FLEMINGS, RIEK e YOUNG, 1976).

Desde 1971 várias técnicas não só de obtenção de estruturas reofundidas como também de controle no processo de solidificação e também de pós processamentos e avanços nessa área têm sido relatadas na literatura (FLEMINGS e SHIOHARA, 1983; CHARREYRON e FLEMINGS, 1985; MOON, CORNIE e FLEMINGS, 1991).

A maioria desses trabalhos, no entanto, versaram sobre outras ligas metálicas como Sn-Pb (FLEMINGS, RIEK e YOUNG, 1976), Al-Si (MOON, CORNIE e FLEMINGS, 1991), Al-Cu (KATTAMIS e PICCONI, 1991) e outras combinações.

Devido à crise do petróleo, nas décadas de 1970 e 1980, a indústria automobilística começou a demandar, cada vez mais, produtos de baixo peso a fim de diminuir o consumo de combustíveis dos automóveis. Como consequência, durante a década de 80, o desenvolvimento da indústria focou, basicamente, em ligas de alumínio. Agora, com as novas demandas para redução das emissões gasosas e os estabelecimento de uma legislação para o controle de poluentes, novamente, é demandado pela indústria um salto no desenvolvimento de tecnologias para a redução de peso. Nesse contexto surgiram as pesquisas focadas em ligas de magnésio (FAN, 2001; KAINER, 2003; KIUCHI e KOPPI, 2002).

Assim, os primeiros trabalhos publicados sobre o processamento em estado semissólido focado em ligas de magnésio e o seu desenvolvimento datam da virada do século, início dos anos 2000 (KAINER, 2003; YIM e SHIM, 2003).

### 3.2 SOLIDIFICAÇÃO DE LIGAS METÁLICAS

A solidificação de ligas metálicas é um assunto de grande interesse para a indústria de transformação. A estrutura formada imediatamente após a solidificação afeta não só as propriedades das peças produzidas por fundição como também aqueles produtos que receberão um pós-processamento como laminação, trefilação ou forjamento (GARCIA, 2007).

As características mecânicas desses produtos estão diretamente ligados ao tamanho de grão, aos espaçamentos dendríticos, à precipitação de intermetálicos entre outros. Já esses parâmetros microestruturais estão diretamente ligados às taxas de resfriamento e ao processamento realizado durante o estágio de solidificação.

Quanto maiores as taxas de resfriamento mais refinada será a morfologia apresentada pelo lingote. Por sua vez, quanto mais refinadas as estruturas formadas melhores as propriedades mecânicas apresentadas pelo produto final, como mostrado pela equação de Hall-Petch (1), em que  $\sigma_y$  (MPa) representa a resistência ao escoamento de um material:

$$\sigma_y = \sigma_0 + \frac{k_y}{\sqrt{d}} \quad (1)$$

Na equação 1,  $\sigma_0$  (MPa) é uma constante que representa a tensão inicial em que haverá o deslocamento das discordâncias,  $k_y$  (MPa.m<sup>1/2</sup>) representa o coeficiente de encruamento do material e  $d$  (m) representa o tamanho médio dos grãos da amostra analisada.

O início da solidificação é caracterizado pelo surgimento das primeiras estruturas sólidas como sumarizado por Garcia (2007):

O processo de solidificação inicia-se quando um material no estado líquido começa a ser resfriado, diminuindo a desordem associada ao sistema e criando estabilidade para o surgimento de uma rede organizada de átomos de curto alcance, que são chamados de clusters ou embriões. Devido à extração de calor, e consequente liberação de calor latente, esses embriões não tem estabilidade suficiente para manterem-se e acabam desintegrando-se. Porém, como há o resfriamento, novos embriões são criados, mantendo-se o processo instável por alguns instantes. Entretanto, após esse estado inicial, alguns desses embriões atingem um número mínimo de átomos e,

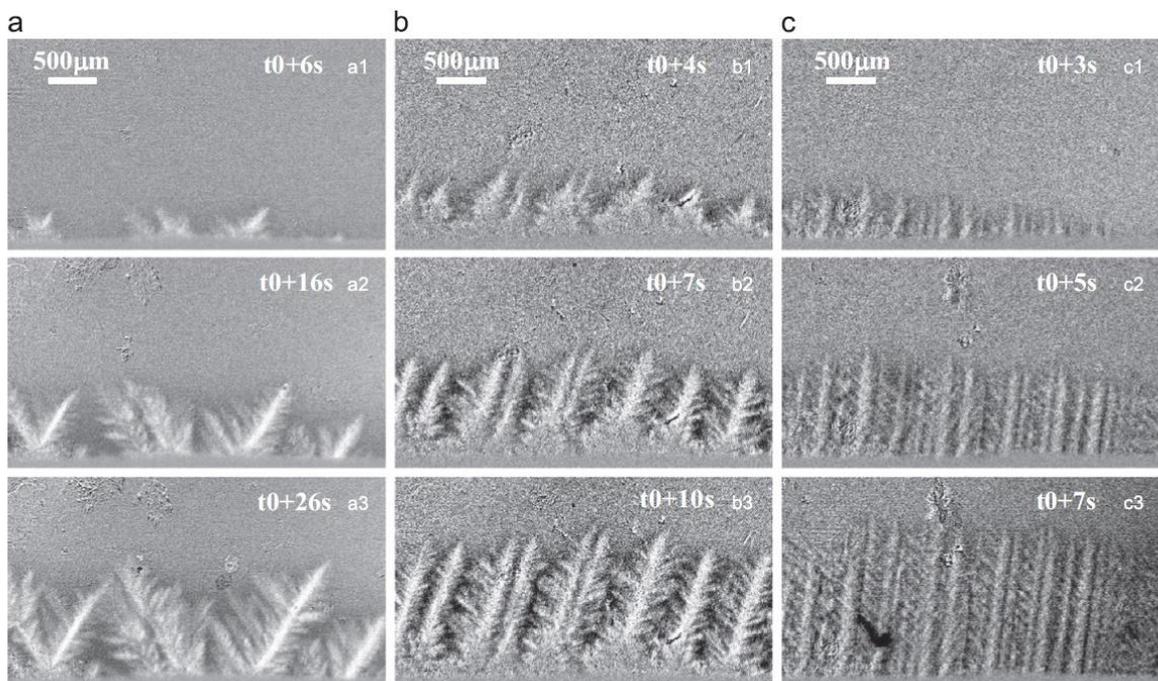
consequentemente, um tamanho mínimo (atingindo o chamado raio crítico) que acaba dando a estabilidade suficiente para que não mais se desintegram. Assim, estão formados os primeiros núcleos de sólido no líquido.

A partir do surgimento dos núcleos começa o processo de crescimento dos cristais com a agregação de mais átomos ao sólido e desprendimento de energia. Dependendo da taxa de extração de calor esse crescimento pode assumir a forma plana, celular ou dendrítica (STEINMETZ et al, 2018).

Porém, como existe diferença de solubilidade entre o sólido e o líquido dá-se início ao processo de segregação de soluto. Essas instabilidades geram perturbações na interface líquido sólido de forma a dar início às protuberâncias, também conhecidas na literatura como dendritas (BISCUOLA e MARTORANO, 2008).

Uma vez estáveis, e dando continuidade ao processo de extração de calor do molde, essas dendritas começam a agregar cada vez mais átomos e crescer em tamanho e em proporção no líquido (diminuindo a fração líquida e aumentando a sólida) até a solidificação completa (JELTSOV et al, 2018). Na Figura 2, pode-se ver a evolução das dendritas.

Figura 2- Evolução das dendritas de uma liga Mg-Gd em tempo real em função da taxa de extração de calor: (a) 0,033 K/s; (b) 0,10 K/s; (c) 0,25 K/s.



Fonte: WANG et al., 2016

Pode-se notar nessa figura a evolução, em tempo real, do crescimento das dendritas em uma liga Mg-Gd. As imagens foram feitas com o auxílio de um raio-X síncrono. As taxas de extração de calor influem diretamente na velocidade do deslocamento da frente dendrítica e no tamanho das estruturas formadas.

Também se pode notar que coexistem estruturas sólidas e líquidas nessa faixa de temperaturas (região conhecida como zona pastosa). Ou seja, existe uma estrutura sólida (com o formato parecido com um esqueleto) de dendritas rodeada por um líquido enriquecido de outros elementos químicos (YIM e SHIM, 2003).

Nesse processo ocorre uma constante mudança de composição química devido à diferença de solubilidade entre a fase sólida e a fase líquida. Assim, ocorre a difusão de elementos químicos do sólido para o líquido (no caso do coeficiente de partição –  $k$  – ser menor que a unidade), causando o fenômeno também conhecido como segregação de soluto no líquido (GARCIA, 2007).

Durante a coexistência das fases sólidas e líquidas a equação de Scheil pode ser utilizada para determinar a fração sólida presente no material levando em consideração as temperaturas de transformação e propriedades termofísicas do material, como demonstrado na equação 2:

$$f_s = 1 - \left( \frac{T_f - T}{T_f - T_l} \right)^{\left( \frac{1}{k-1} \right)} \quad (2)$$

Onde  $f_s$  representa a fração sólida ( $0 < f_s < 1$ ),  $T_l$  representa a temperatura *liquidus* (°C),  $T_f$  representa a temperatura de fusão do Mg puro (°C),  $T$  representa a temperatura do banho dentro da região pastosa (°C) e  $k$  representa o coeficiente de partição (adimensional).

Com essa equação pode-se prever a quantidade de sólido presente na temperatura planejada de trabalho e é amplamente utilizada na literatura (CHARREIRON e FLEMINGS, 1985; FAN, 2001; CHEN, CHEN e LIAO, 2008; GUO et al., 2012; ESMAILI et al., 2014; CHEN et al., 2016b).

Essa equação permite quantificar a quantidade de fração sólida formada para o caso de mistura completa no líquido e ausência de difusão no sólido (GARCIA, 2007).

### 3.3 MECANISMOS DE FORMAÇÃO DAS ESTRUTURAS GLOBULARES

A formação das estruturas globulares é influenciada por diversos processos individuais e ainda é um assunto em ampla pesquisa. Para entender, entretanto, a sua formação e desenvolvimento são propostos alguns mecanismos de formação dessas estruturas, como será mostrado a seguir.

#### 3.3.1 Modelo de cavitação

Esse modelo sugere que a nucleação das estruturas sólidas, que depois formarão o sólido primário, são influenciadas por microbolhas surgidas no seio do líquido devido às rarefações causadas por um agitador agindo no líquido. Vejamos o processo de cavitação para auxiliar no entendimento desse modelo.

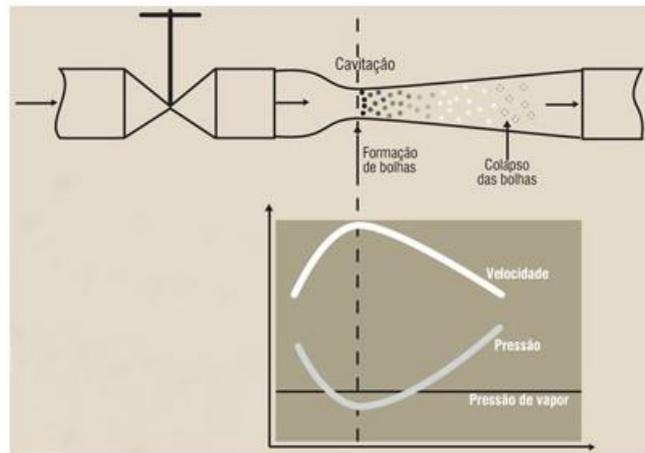
A cavitação é um fenômeno que ocorre muito em bombas e máquinas de fluxo em geral quando estão bombeando algum líquido. Durante o bombeamento do fluido, devido à rotação do rotor e o desenho da voluta, surge uma depressão de um lado da bomba (lado de baixa pressão) succionando o fluido para o interior da voluta. Após passar pelo corpo da bomba o líquido ganha energia potencial fornecida pelo rotor, aumentando sua pressão, e é descarregado no lado de alta pressão (HENN, 2012).

Quando o fluido está na área de sucção a pressão local pode baixar muito atingindo a chamada pressão parcial de vapor, fazendo com que parte do líquido mude de fase transformando-se em vapor. Esse fenômeno acontece apenas localmente, fazendo com que apareçam pequenas bolhas de gás no interior do líquido (MACINTYRE, 1989).

Entretanto, quando esse líquido passa pelo rotor, onde é aumentada a pressão devido à cedência de energia do rotor para o líquido e a pressão local atinge um valor maior do que a pressão parcial de vapor, fazendo com que as bolhas colapsem e voltem à condição de líquido. No entanto, esse processo costuma ser danoso nas bombas, pois a liberação de energia é bastante grande e pode reduzir a vida útil nas máquinas de fluxo (ÇENGEL e CIMBALA, 2015). Esse processo é mostrado na Figura 3.

Se durante o processo de solidificação de um material metálico um agitador (normalmente no processo de agitação por ultrassom) é ligado, aplica-se no líquido uma tensão positiva (compressão) causada pelo campo eletromagnético. Essa tensão se distribui uniformemente no fluido devido ao princípio de Stevin. Assim todo o líquido estará comprimido. Quando, porém, inverte-se o sentido da aplicação de pressão as tensões causadas serão negativas (tração) causando a rarefação, localmente, do fluido (HENN, 2012).

Figura 3 – Esquema ilustrativo do mecanismo de cavitação.



Fonte: PACHECO, 2010.

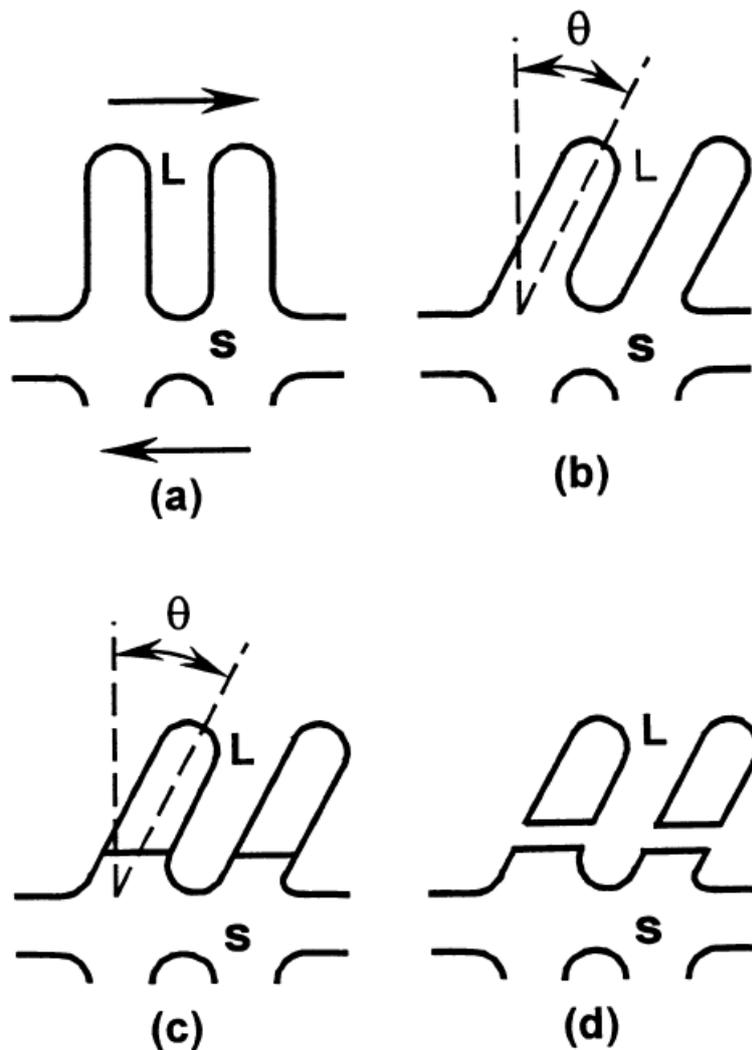
Nesse processo de rarefação surge dentro do líquido regiões de baixa pressão podendo atingir localmente a pressão parcial de vapor. Quando, porém, muda-se o sentido de aplicação de tensão ocorre a compressão do líquido causando a implosão das bolhas de gás formadas no seio do líquido. Como esse processo não é em equilíbrio ocorre a formação de microbolhas aumentando a nucleação no metal líquido, sendo este o mecanismo responsável pela precipitação dos glóbulos na matriz metálica (WANG et al., 2000; ZHANG et al., 2012; WANG et al., 2015; FANG et al., 2016).

### 3.3.2 Modelo do cisalhamento das dendritas

Se durante o processo de resfriamento da liga, ainda no início da formação das estruturas, é promovida uma agitação que promove a quebra dessa organização dendrítica, pequenas quantidades já solidificadas são arrancadas do sólido e lançadas novamente no líquido, como pode ser visto na Figura 4.

Devido a esse esforço de cisalhamento, causado pela agitação, essas novas estruturas são separadas e lançadas ao líquido tomando a forma esferoidal. Como esses sólidos já atingiram o raio crítico, são estáveis e como o processo ocorre em temperatura constante ou com a redução da temperatura (devido ao resfriamento) continuarão na forma sólida mesmo estando rodeados pelo líquido.

Figura 4 – Modelo esquemático de cisalhamento das estruturas dendríticas com o arrancamento dos braços das extremidades seguindo a sequência: (a) cisalhamento das dendritas; (b) dobramento devido aos esforços; (c) início da fratura; (d) arrancamento das extremidades. As letras L e S representam, respectivamente, Líquido e Sólido.

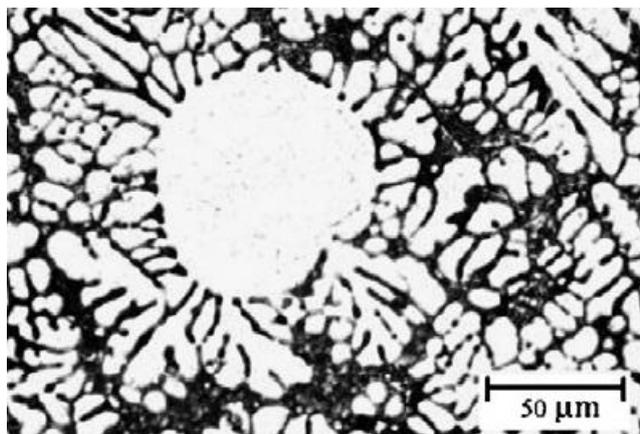


Devido ainda a agitação acontece um processo convectivo no fluido movimentando esses sólidos arrancados do braço dendrítico para o interior do líquido. Esse sólido, também conhecido na literatura como grãos primários (*primary grains*), toma a forma esferoidal devido, basicamente a (MARTIN, KUMAR e BROWN, 1994):

- As tensões de cisalhamento causadas no líquido pela agitação;
- Fluxo de soluto, devido a diferença de solubilidade entre o sólido e o líquido, na fronteira do glóbulo;
- E também porque a forma esferoidal apresenta a menor energia livre no sistema.

A partir desse sólido, que foi jogado no líquido remanescente e assumiu a forma esferoidizada, novas estruturas dendríticas podem nuclear e crescer desde que não haja mais agitação no banho. Daí são formadas as estruturas globulares típicas dos processos no estado semissólido (CANYOOK et al., 2012). A Figura 5 mostra esse processo de nucleação a partir do novo sólido.

Figura 5 – Micrografia de uma liga de alumínio A356 mostrando um glóbulo de sólido primário rodeado por líquido eutético (formação dendrítica).



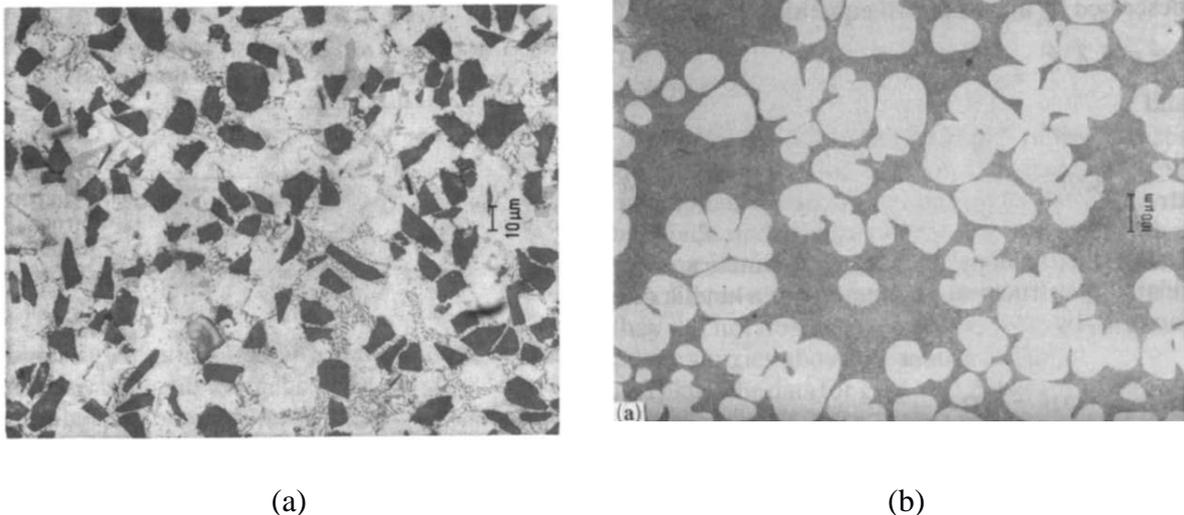
Fonte: CANYOOK et al., 2012

Pode-se notar que o glóbulo (branco) formado basicamente pelo metal base e alguns átomos dissolvidos em estado sólido é rodeado por uma estrutura dendrítica formada pelo líquido eutético remanescente que utilizou o sólido primário como ponto de nucleação e a partir dele começou a crescer.

Yim e Shin (2005) investigaram a segregação causada pelo processo de formação dos glóbulos em uma liga AZ91D e relataram que há um aumento da quantidade de alumínio segregado comparando-se o centro do glóbulo com as bordas formadas pelo líquido eutético.

Já o efeito da agitação contínua na formação de sólidos globulares pode ser visto na Figura 6. Nessa imagem (a) é mostrado uma micrografia de uma liga de Al-Si solidificada normalmente em condições próximas a do equilíbrio e sem agitação. Já na imagem (b) é mostrado o efeito da agitação, criando uma estrutura globular e que ficou rodeada por um líquido eutético, resfriada rapidamente (MOON, CORNIE e FLEMINGS, 1991).

Figura 6 – Micrografia da liga Al-Si:(a) formação dendrítica da liga solidificada em condições próximas ao equilíbrio sem agitação; (b) estrutura globular rodeada por estruturas dendríticas após breve agitação e rápido resfriamento.



Fonte: MOON, CORNIE e FLEMINGS, 1991

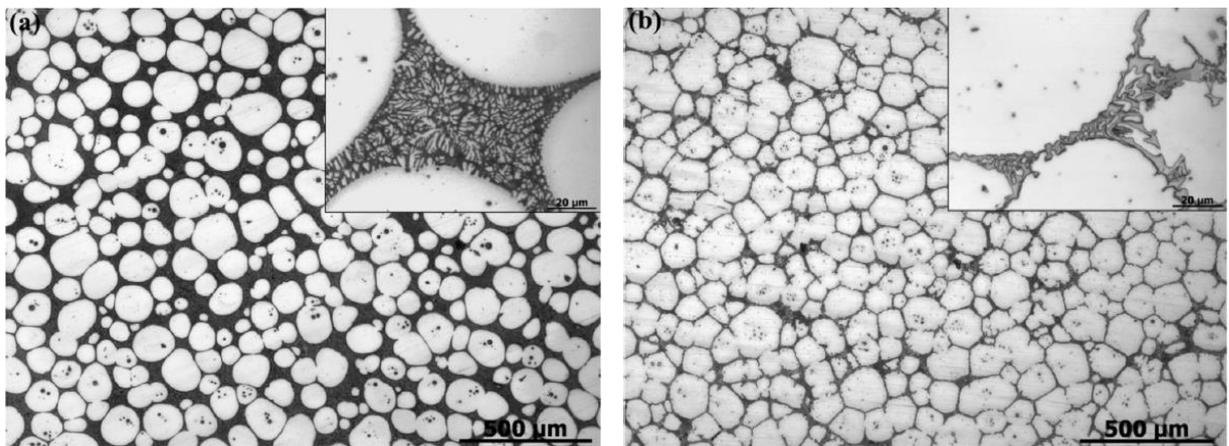
Essa sequência de agitação da estrutura em solidificação seguida de rápido resfriamento é fundamental para sucesso do processo, pois, mantém-se a disposição dos glóbulos formados pelo processo de agitação os quais irão influenciar diretamente as características morfológicas e, conseqüentemente, as propriedades mecânicas, mesmo em temperatura ambiente.

Entretanto, se a agitação foi iniciada e dá-se tempo para a difusão dessas estruturas é possível notar não só a formação de uma morfologia globular, mas também da aparição de

dendritas e, dependendo das condições de processamento, uma estrutura intermediária entre elas, também conhecida na literatura como rosetas (WAN e SAHM, 1990).

Yao e Zhang (2016), após a agitação da pasta reológica, realizaram o resfriamento de uma liga Mg-6Zn-1Y diretamente em água e ao ar, ambos as condições controladas de 20 °C. Pode-se notar, além da maior globularização da estrutura quando resfriada em água, o grande refinamento do líquido eutético remanescente. Já a morfologia do lingote resfriado ao ar tendeu ao formato mais irregular e até mesmo à aparição de rosetas, como mostrado na Figura 7.

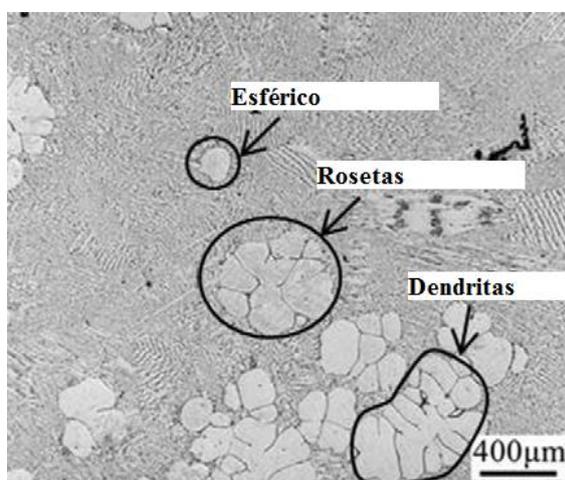
Figura 7 – Microestrutura da liga Mg-6Zn-1Y processada em estado semissólido e resfriada: (a) em água; (b) ao ar. Detalhe dos eutéticos formados no canto superior direito de cada foto.



Fonte: YAO e ZHANG, 2016

Chen et al. (2016b) realizaram o estudo das condições de processamento variando a tensão, a frequência e o tempo de agitação utilizando um agitador eletromagnético em uma liga Mg-Nd-Zn-Zr. A Figura 8 mostra a aparição das três estruturas mencionadas em uma mesma metalografia.

Figura 8 – Micrografia de uma liga Mg-Nd-Zn-Zr submetida ao processo de reofundição por agitação eletromagnética apresentando os três tipos de morfologia: dendrítica, roseta e globular (esférico).



Fonte: CHEN et al, 2016b

Na Figura 8 pode-se ver o aparecimento de dendritas, rosetas e glóbulos esféricos na mesma micrografia e esse fenômeno foi relatado pelos autores para o tempo de agitação de 120 segundos, 350 Volts e 20 Hertz (CHEN et al, 2016b).

Porém, o aparecimento das rosetas também é justificado na literatura (WANG et al, 2015; YIM e SHIN, 2005; CANYOOK et al, 2012; GUAN et al, 2012) pela movimentação das dendritas primárias e posterior modificação estrutural.

Essa teoria concorda plenamente com o início da formação apresentado até agora: cisalhamento das extremidades das dendritas e movimento convectivo para dentro do líquido. No entanto, depois o movimento de fragmentação das estruturas sólidas é pautado por dois fenômenos distintos: *Ostwald Ripening* e Coalescência. Ambos os mecanismos serão detalhados a seguir.

### 3.3.3 Modelo de *Ostwald Ripening*

Em termos gerais, dá-se o nome de *Ostwald Ripening* ao fenômeno onde ocorre o crescimento de uma gota, imersa dentro de um líquido ou uma emulsão, à custa de uma gotícula menor. Ou seja, imagine um balde de água e que na superfície é pingado pequenas gotas de óleo. Devido à imiscibilidade entre ambos no primeiro momento as gotas

apresentam-se separadas. Entretanto, após alguns instantes, e devido às tensões de cisalhamento no líquido, as gotas de óleo tendem a juntarem-se aumentando sua área superficial e diminuindo a quantidade das gotas. Ainda assim as fases não se misturam devido à imiscibilidade.

Esse fenômeno processa-se a fim de reduzir a instabilidade termodinâmica que os glóbulos apresentam e liberar a energia livre residual. Primeiro tendendo à forma globular ou esférica, e depois pelo crescimento da área superficial. Assim, a gota tenta reduzir sua energia pelo aumento da sua superfície livre (WAN e SAHM, 1990a; TAYLOR, 2003).

O processo de *Ostwald Ripening* foi sumarizado por Kabalnov e Shchukin (1992) da seguinte forma:

Ostwald Ripening é um processo de crescimento gradual das partículas maiores à custa das menores pelo meio da difusão molecular ocasionada pela diferença de composição química e também da diferença de energia existente entre as partículas (KABALNOV e SHCHUKIN, 1992).

Também se pode destacar a definição dada por Taylor (1998) da seguinte forma:

Em termos simples, a reprecipitação de Ostwald é o crescimento de uma gotícula dispersa em uma emulsão à custa de uma menor como resultado da diferença de potencial químico do material dentro das gotículas. Esse potencial surge da diferença no raio de curvatura das gotas. Alternativamente, pode-se entender o processo puramente em termos da redução de energia livre do sistema através da destruição da área interfacial. Em geral, o efeito é o aumento do raio médio da gotícula ao mesmo tempo em que as gotículas menores se dissolvem e depositam seu material sobre as gotículas maiores (TAYLOR, 1998).

A teoria de *Ostwald Ripening* foi proposta para explicar fenômenos ocorridos em emulsões. Emulsão pode ser definida como uma dispersão coloidal que ocorre entre dois líquidos que não se misturam. O sistema óleo e água é um exemplo clássico de uma emulsão instável. Pode-se, entretanto, citar o leite e a maionese como emulsões estáveis. O leite apresenta gordura dispersa em água e, a olho nú, parece uma única solução. Já a maionese é também uma mistura água e óleo, porém existem colóides protetores e agentes emulsificantes ou tensoativos que estabilizam a mistura (TAYLOR, 1995).

Também vale ressaltar a definição dada por Oliveira et al. (2004):

Quando dois líquidos imiscíveis são misturados, mantendo-se agitação constante, as duas fases tendem, inicialmente, a formar gotículas dispersas de um dos líquidos no interior do outro. Quando a agitação cessa, as gotículas tendem a coalescer e os líquidos separam-se novamente (OLIVEIRA et al., 2004).

Com essas definições apresentadas, pode-se modelar a pasta reológica, formada por uma mistura de partículas sólidas e líquidas, como uma emulsão onde se apresentam duas fases imiscíveis: uma representada pelos glóbulos do sólido primário e outra representada pelo líquido eutético remanescente (KIM e VOORHEES, 2018).

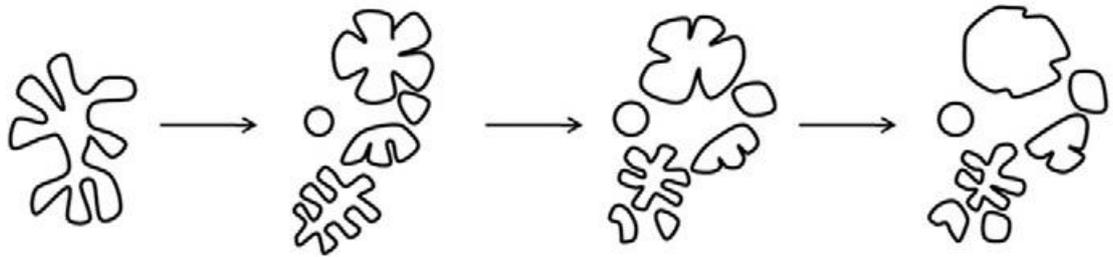
Devido à quebra das pontas das dendritas e o seu posterior transporte para o interior do líquido pelas correntes convectivas desenvolvidas pela agitação, é causada a dispersão de grande quantidade de partículas imersas em um líquido eutético.

A contínua agitação da pasta reológica acaba gerando um processo de esfacelamento desses sólidos o que teoricamente geraria uma condição excelente para a redução do tamanho dos glóbulos e a consequente globularização completa, levando seu fator de forma para valores próximos de 1 (um). Entretanto, devido ao fenômeno de *Ostwald Ripening* os glóbulos sólidos começam a aumentar sua área superficial a fim de reduzir a energia livre do sistema. O que se pode notar na prática é que um tempo elevado de processamento tende ao engrossamento das estruturas globulares, conforme apontado na literatura (CHEN, CHEN e LIAO, 2008; CANYOOK et al., 2010; CANYOOK et al., 2012; MENG et al., 2015).

Chen et al. (2016b) realizando testes sobre a influência dos parâmetros de processamento em uma liga Mg-Nd-Zn-Zr submetida a agitação em estado semissólido usando um agitador eletromagnético utilizou o mecanismo de Ostwald para explicar o surgimento das morfologias encontradas: dendritas, rosetas e glóbulos, como mostrado na Figura 8. Já o esquema proposto para explicar esse fenômeno é mostrado na Figura 9.

Pode-se notar na Figura 9 que o processo de fragmentação começa da esquerda para a direita (conforme as setas). Primeiro ocorre a fragmentação da dendrita em pedaços menores e a posterior agitação acarretaria no engrossamento das estruturas (CHEN et al., 2016b).

Figura 9 – Modelo esquemático apresentado para explicar a formação das morfologias encontradas em uma liga Mg-Nd-Zn-Zr.



Fonte: Chen et al., 2016b

Por outro lado, Chen, Chen e Liao (2008) utilizaram as informações do modelo de Ostwald e o correlacionaram com a reologia apresentada pelos lingotes. Como será apresentado na Figura 14 a reologia da liga apresenta dois comportamentos distintos: para baixas frações de sólido a viscosidade diminui em função do tempo de residência. Já para valores maiores de frações de sólido a viscosidade tende a aumentar com o passar do tempo.

O que ocorre nesse sistema é que para baixas frações sólidas a contínua agitação tende a aumentar o cisalhamento e a conseqüente redução do tamanho das partículas. Já para altos valores de fração sólida a contínua agitação tende a auxiliar o processo de *Ostwald Ripening*, dando mobilidade aos glóbulos e promovendo o aumento da área superficial dos maiores à custa dos menores.

### 3.3.4 Modelo de coalescência

A definição de coalescência no dicionário pode ser dada como a união, a fusão ou a aderência do que estava separado. É um processo através do qual os elementos dispersos se unem formando assim um todo maior. Mais uma vez esse processo ocorre na tentativa de diminuir a energia total do sistema.

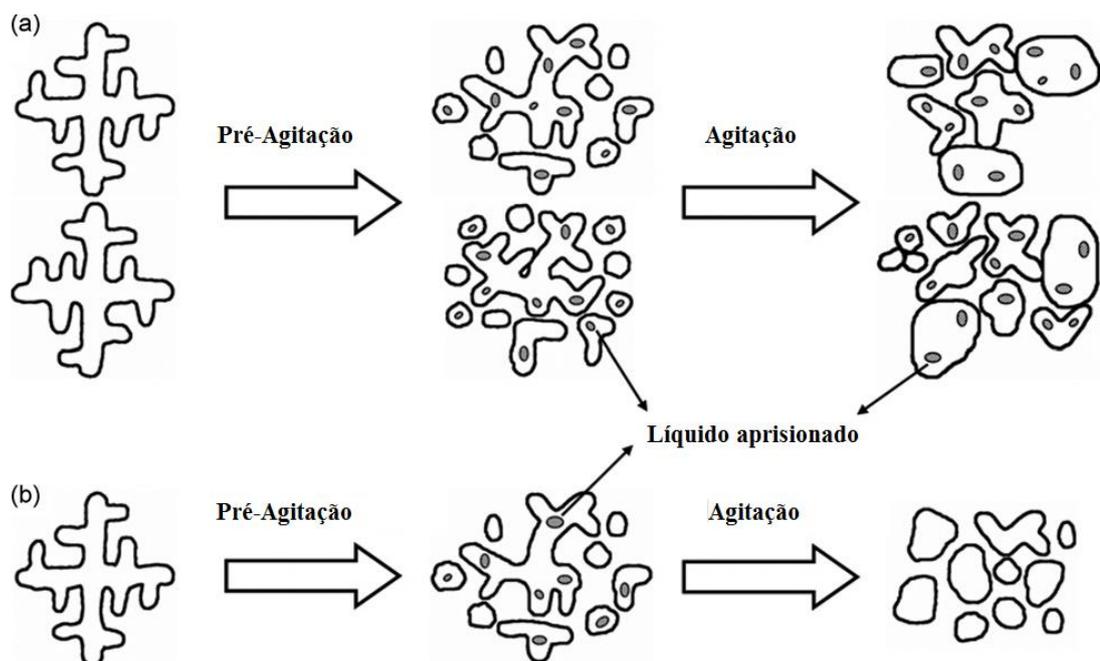
Quando coexistem na pasta metálica sólido e líquido e esses são influenciados por uma agitação, ocorre a mobilidade e movimentação dessas estruturas devido às correntes convectivas.

Fang e Fan (2002) relataram que o fenômeno de aprisionamento do líquido entre as estruturas sólidas é afetado, basicamente, por dois mecanismos: Ostwald e a Coalescência. Eles tiveram efeitos opostos sobre a evolução do líquido aprisionado. Durante a processo de *Ostwald ripening*, pequenas partículas com líquido aprisionado irão engrossar e soltar esse líquido eutético aumentando assim o tamanho do sólido primário (estruturas globulares). Por outro lado, durante a coalescência das partículas, o líquido aprisionado iria permanecer dentro delas. Eles também concluíram que, para frações sólidas altas, a coalescência das partículas seria o principal mecanismo para o engrossamento estrutural, enquanto que para frações de sólidos baixas, a reprecipitação de Ostwald seria o mecanismo dominante.

Chen, Chen e Liao (2008) realizando estudos com uma liga AZ91 também relataram esse fenômeno. As medidas experimentais na reologia da liga indicaram um comportamento diferente, dependendo da fração sólida utilizada, como mostrado na Figura 14. Para explicação desse fenômeno, eles propuseram o modelo mostrado na Figura 10.

Analisando-se a Figura 10 e a Figura 14 pode-se inferir que o processo de Ostwald é predominante em baixos valores de fração sólida enquanto o modelo de coalescência parece ser predominante para elevados valores de fração sólida.

Figura 10– Modelo de formação das partículas explicando a diferença entre os dois modelos: (a) elevadas frações sólidas – modelo de Coalescência; (b) baixas frações sólidas – modelo de Ostwald Ripening .



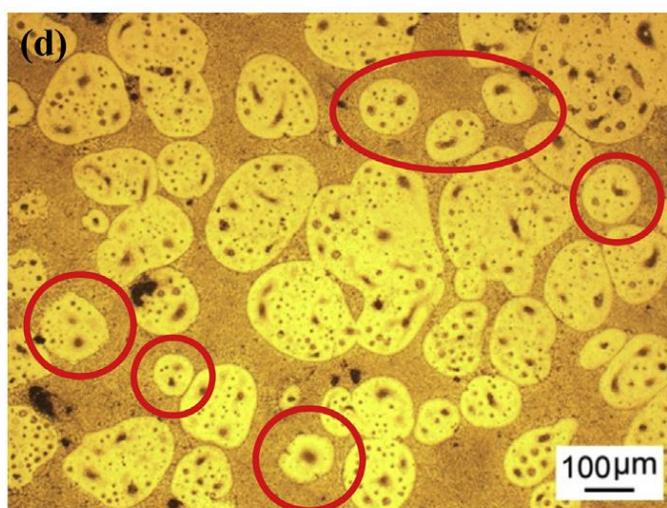
Fonte: adaptado de CHEN, CHEN e LIAO, 2008.

Na Figura 10 pode-se ver que a agitação inicial causa a quebra da dendrita e, devido ao cisalhamento, o aprisionamento de líquido eutético nos sólidos primários. Na parte (a) o mecanismo é dominado pela coalescência e é ilustrado para altas frações de sólido. Já na parte (b) o mecanismo predominante é o de Ostwald e ilustra a ocorrência em baixas frações de sólido (CHEN, CHEN e LIAO, 2008).

Corroborando com essa hipótese, Chen et al. (2016a) estudaram a liga Mg-Nd-Zn e após o processamento reológico da pasta metálica obtiveram micrografias apontando a evolução do mecanismo de coalescência com o aprisionamento de líquido eutético dentro dos glóbulos formados pelo sólido primário, como mostrado na Figura 11.

É possível notar nessa figura que o líquido eutético ficou aprisionado no interior dos glóbulos mostrando que o processo de coalescência é mais predominante que o processo de Ostwald para essa condição reológica da liga.

Figura 11 – Metalografia mostrando líquido aprisionado no meio dos glóbulos de sólido primário em uma liga Mg-Nd-Zn. A região acinzentada fora dos glóbulos também é formada pelo líquido eutético.



Fonte: CHEN et al., 2016a.

Entretanto, esse processo de formação das estruturas globulares é dinâmico e depende de fatores como a quantidade de soluto, da taxa de resfriamento, velocidade de agitação e tempo de processamento. A seguir, serão revistos os principais meios de influência no processamento em estado semissólido.

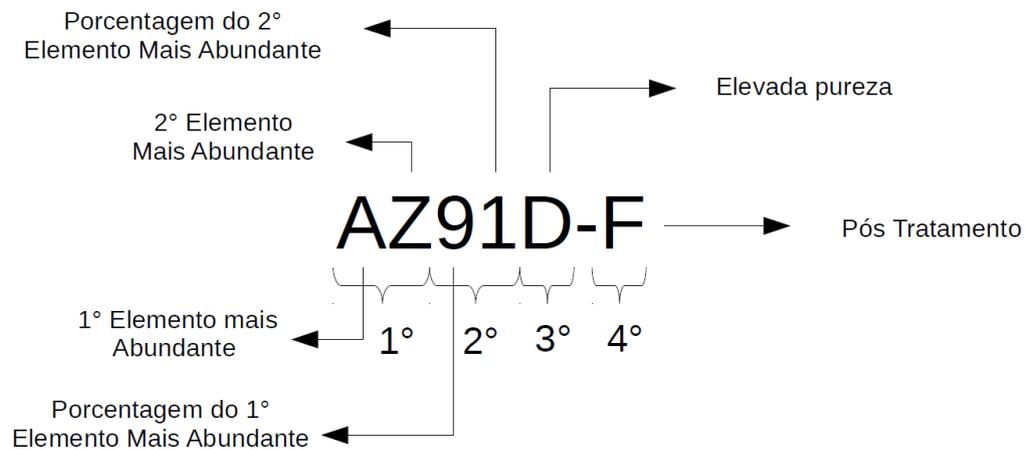
### 3.4 CONSIDERAÇÕES SOBRE LIGAS DE MAGNÉSIO

#### 3.4.1 Considerações gerais

O magnésio é um metal alcalino terroso pertencente ao grupo (ou à família) 2 da tabela periódica. Apresenta estrutura cristalina hexagonal compacta e é o sexto elemento mais abundante no planeta. É encontrado na natureza em minerais rochosos como a Magnesita e a Dolomita e também dissolvido na água do mar. O metal puro apresenta uma massa específica de  $1740 \text{ kg/m}^3$  e a sua temperatura de fusão é de  $650 \text{ °C} \pm 5 \text{ °C}$  (KAINER, 2003; BARTEX, 2012).

A nomenclatura para as ligas de magnésio mais aceita em todo mundo segue as recomendações da ASTM B275-05. Nesse sistema a nomenclatura é dividida em quatro partes, como mostrado na Figura 12.

Figura 12 – Indicativo esquemático da nomenclatura conforme a recomendação da ASTM B275-05.



Fonte: próprio autor

Nessa figura as 4 partes estão indicadas e representam respectivamente da primeira para a quarta parte: os elementos químicos presentes, a quantidade desses elementos, a representação de pureza da ASTM e o estado em que se encontra a liga (como fabricada, recozida, envelhecida, etc).

A Tabela 1 apresenta as letras utilizadas para simbolizar os principais elementos químicos presentes em ligas de magnésio.

Tabela 1– Nomenclatura padrão das ligas de magnésio conforme a ASTM B275-05.

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

Fonte: BARTEX, 2012.

Cabe ressaltar, porém, que na tabela 1 o elemento “E” não indica um elemento, mas sim uma mistura de elementos químicos pertencente ao grupo dos Lantanídeos e dos Actinídeos. A essa mistura dá-se o nome de “Metais Terras Raras” e é amplamente conhecida na literatura como “Misch Metals” (ASTM B275-05;ROKHLIM, 2003; BARTEX, 2012).

Para o caso da última letra da nomenclatura sugerida pela ASTM, utilizam-se as letras designadas na Tabela 2, que correlaciona desde o caso bruto de fusão (como fabricado) até processos como o trabalho a frio ou tratamentos térmicos.

Tabela 2 - Nomenclatura utilizada pela ASTM B275-05 para o pós processamento das ligas de Magnésio.

| Designação | Significado                       | Designação | Significado                                      |
|------------|-----------------------------------|------------|--|
| F          | Como fabricado                    | T5         | Envelhecimento artificial                        |
| O          | Recozido, recristalizado          | T6         | Solubilização + envelhecimento artificial        |
| H          | Endurecido por trabalho a frio    | T7         | Solubilizado e estabilizado                      |
| T2         | Recozido (para produtos fundidos) | T8         | Solubilização + trabalho a frio + envelhecimento |
| T3         | Solubilização + trabalho a frio   | T9         | Solubilização + envelhecimento+trabalho a frio   |
| T4         | Solubilização                     | T10        | Envelhecimento artificial + trabalho a frio      |

Fonte: Adaptado de ROKHLIM, 2003.

### 3.4.2 Considerações sobre a liga Mg-Al-La-Ca

Para a realização do processamento em estado semissólido o conhecimento dos parâmetros físicos da liga é fundamental. Dados como temperatura *solidus* e *liquidus* são de fundamental importância para controle do processo uma vez que a quantidade de sólido existente exerce grande influência nas propriedades reológicas da pasta reofundida (CANYOOK et al., 2010).

Outro parâmetro importante é a faixa de solidificação, uma vez que faixas muito estreitas (diferenças entre temperaturas sólido e líquido muito próximas), dificultam o controle e obtenção das estruturas reofundidas (FELTRIN, 2004).

A partir da família de magnésio AZ (sistema magnésio-alumínio-zinco) diversos trabalhos propõem a adição de elementos de liga para modificação das precipitações de forma a melhorar o desempenho das propriedades mecânicas (CHEN et al., 2016a; CHEN et al., 2016c; FANG et al., 2016a).

Yang et al. (2008), realizaram uma grande revisão bibliográfica sobre as ligas de magnésio e o seu desenvolvimento. Nesse sentido, diversos tipos de adição são propostos para melhorar as propriedades do magnésio. Cita-se nesse trabalho com grande destaque a adição de terras raras para aumentar as propriedades mecânicas da liga.

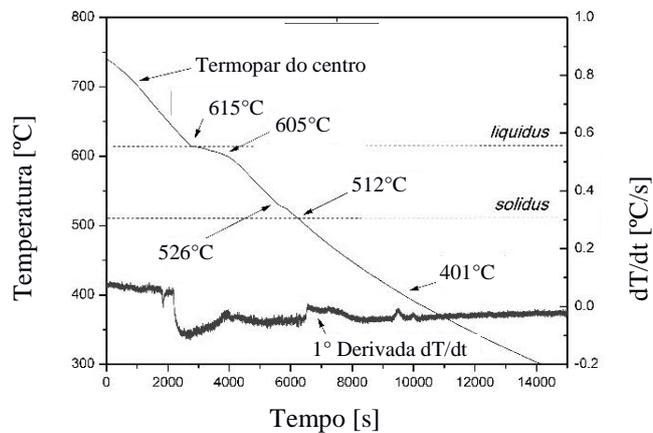
Suzuki et al., (2005) e Ayman, Junko e Atsuyoshi (2011) propuseram a adição de Cálcio e Lantânio ao sistema AZ91 para obtenção de fundidos de alta qualidade, melhorando a processabilidade do magnésio e, principalmente, a resistência em elevadas temperaturas.

Os trabalhos realizados por Figueiredo (2008) e Ferri (2008) versaram sobre o estudo da adição de lantânio, que combinado ao alumínio forma precipitados aciculares, em ligas de magnésio. Esse precipitado, de alta dureza, funciona como uma espécie de grampo, precipitando-se entre os contornos de grão e criando uma espécie de clípagem na estrutura deixando-a mais resistente, seja em temperatura ambiente, seja em elevadas temperaturas.

Bartex (2012) e Garcia (2012) realizaram o estudo da liga Mg-6Al-3La-1Ca. Durante a análise térmica realizada em experimentos com resfriamento lento (próximo ao equilíbrio) a liga em estudo apresentou uma ampla faixa de solidificação. Os autores realizaram a análise térmica dessa liga, apontando os principais pontos de transformação termodinâmica, conforme mostrado na Figura 13.

Para condições próximas ao equilíbrio térmico a temperatura *liquidus* (início da solidificação) registrada foi próxima a 615 °C e a temperatura *solidus* (final de solidificação) ocorreu próxima a 512 °C. Ainda foi relatada a ocorrência de dois patamares de temperatura próximos a 600°C e a 526°C, estando provavelmente relacionados à formação, respectivamente, das fases  $Al_{11}La_3$  e  $(Mg,Al)_2Ca$ . Por fim a temperatura de 512°C está relacionada à formação do eutético refinado de  $Mg_2Ca$  e o fim da solidificação. A temperatura de 401°C registrada refere-se a uma transformação de fase em estado sólido relacionada a Mg-Al-Ca (BARTEX et al, 2019).

Figura 13 – Análise térmica realizada na liga Mg-6Al-3La-1Ca mostrando os principais pontos de transformação durante a solidificação.



Fonte: adaptado de BARTEX et al, 2019.

Esses valores mostram que além da liga exibir uma ampla faixa de solidificação, o que permite um controle seguro da fração sólida com maior efetividade, ainda se pode, através do controle da solidificação, gerar uma mudança na morfologia apresentada e conseqüentemente alterações no comportamento mecânico dos lingotes produzidos.

### 3.5 INFLUÊNCIA DOS PRINCIPAIS PARÂMETROS DE PROCESSO

#### 3.5.1 Tempo de Agitação no Processamento do Refundido

O tempo de agitação na obtenção de refundidos tem grande influência na morfologia e, conseqüentemente, nas propriedades mecânicas apresentadas pelos lingotes. O tempo varia bastante com o método de aplicação da agitação na pasta refundida.

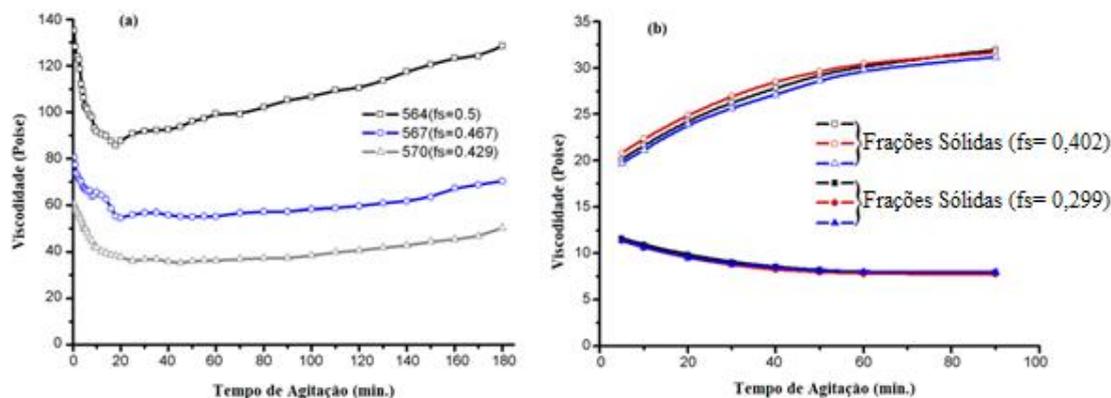
De forma geral, os processos podem ser classificados pela aplicação da agitação em um tempo curto, na faixa que inicia desde poucos segundos (YANG, et al., 2010) até 1 (um) ou 2 (dois) minutos (CHEN, et al., 2016b). De outra forma pode-se utilizar tempos de processamento maiores, como, por exemplo, com faixas da ordem de 5 (cinco) a 60 (sessenta) minutos (YIM e SHIN, 2005; CHEN et al., 2008).

Os tempos curtos de processamento são utilizados, normalmente, em processos com agitação eletromagnética (CHEN, et al., 2016), rotação do cadinho (YANG et al., 2010) ou por ultrassom (FANG et al., 2016). Mas também, outros processos como o *Twin Roll* (JU e HU, 2016), borbulhamento de gás (CANYOOK et al., 2010) e vazamento sobre placa (XING et al., 2010), também foram propostos com tempos reduzidos de trabalho. Entretanto, o grau de globularização apresentado por esses lingotes é baixo e muitas vezes esses autores reportam o aparecimento de morfologias intermediárias entre dendritas e glóbulos esferoidizados, que também são conhecidos na literatura como rosetas (WANG et al., 2015).

Contudo, os tempos longos de agitação, normalmente utilizados em processos como agitação mecânica (YIM e SHIM, 2005), parecem também não ser uma forma efetiva de processamento das ligas metálicas no estado semissólido. Apesar de longos tempos de agitação causar um aumento no número total de glóbulos na matriz, quando comparados com os baixos tempos de agitação, os glóbulos tendem a apresentarem-se de forma grosseira e há o relato do crescimento do tamanho de grão causando, conseqüentemente, a redução das propriedades mecânicas do lingote produzido (CHEN et al., 2016a; YIM e SHIN, 2005).

Assim, parece haver um tempo otimizado para a aplicação da agitação mecânica na pasta reofundida. Chen, Chen e Liao (2008) realizaram o estudo da reologia de uma liga AZ91 processada em estado semissólido. A viscosidade aparente da liga diminui severamente nos primeiros minutos de agitação em um tempo curto de processamento. Porém, entre quinze (15) e vinte (20) minutos a viscosidade aparente começa a aumentar como mostrado na Figura 14a.

Figura 14 - Influência do tempo de agitação e do tempo de residência na viscosidade aparente de uma liga de magnésio AZ91. Sem pré-agitação (a); Com pré agitação (b).



Fonte: Adaptado de CHEN, CHEN e LIAO, 2008

Já na Figura 14b é possível notar a influência da fração sólida na viscosidade, mostrando que para pequenas frações sólidas a viscosidade diminui de forma assintótica com o passar do tempo, parecendo estabilizar-se em certo valor. Já para frações sólidas maiores o comportamento também é assintótico, porém com o aumento da viscosidade em função do tempo.

Parece haver dois mecanismos distintos agindo na viscosidade: o processo de *Ostwald ripening* e o engrossamento das partículas (*coalescence particle*). A redução inicial da viscosidade dá-se pela fragmentação das estruturas dendríticas. Já o aumento na viscosidade aparente deve-se ao engrossamento dessas partículas, uma vez que foi dado tempo e energia suficiente para a difusão nos glóbulos. Assim, conseqüentemente, há o crescimento das partículas sólidas pela agregação de mais átomos a estrutura primária de um cluster estável causando o aumento na viscosidade (CHEN et al., 2016a; LIANG e MIAN, 2015).

Assim, o tempo de processamento recomendado para a agitação mecânica do banho em estado semissólido é entre dez (10) e quinze (15) minutos. Diversos autores também recomendam esse tempo de processamento como sendo o otimizado (JIANG et al., 2013; CHEN et al., 2016a; LIANG e MIAN, 2015).

Entretanto, na literatura consultada não foi encontrado nenhum trabalho sobre reofundição com a liga em estudo. E como citado acima, o tempo de agitação ótimo varia em função da fração sólida e da composição da liga. Assim, decidiu-se realizar testes (M2) para determinar a influência do tempo de agitação na morfologia do reofundido.

### 3.5.2 Velocidade de agitação

A velocidade de agitação da pasta reofundida é um dos parâmetros pouco explorados na literatura. Porém, Moon, Cornie e Flemings (1991) relataram que nos primeiros estágios da solidificação a viscosidade aparente diminui rapidamente e parece estar relacionada com: a velocidade de agitação a quantidade de segunda fase dispersa na matriz, e a morfologia do reofundido.

Yim e Shin (2005) investigaram a influência da velocidade nas características morfológicas de uma liga AZ91. Variando a rotação de 100 a 400 rpm eles relataram que a esfericidade (fator de forma) dos glóbulos aumenta proporcionalmente com o aumento da rotação. Entretanto, a variação do fator de forma foi pequena aumentando de 0,65 para 0,7.

Apesar do contínuo aumento da agitação causar uma melhora na morfologia do glóbulo, reporta-se que esse aumento causa a modificação no regime do escoamento, passando de laminar para turbulento e isso tende a aumentar a quantidade de defeitos na matriz, como porosidades, por exemplo (YIM e SHIN, 2003).

A influência da turbulência nas propriedades reológicas e de propriedades mecânicas do reofundido foi sumarizada por Fan (2001):

- O fluxo turbulento é crucial para a formação das partículas globulares durante a solidificação, pois promove a convecção forçada;
- A convecção forçada promove o aparecimento de partículas mais finas dispersas na matriz;
- A convecção forçada acelera o crescimento dos cristais, causando o refinamento;
- O fluxo turbulento influencia muito mais a morfologia das partículas do que fluxos laminares;

Ji, Roberts e Fan (2006) avaliaram a influência da velocidade de rotação em uma liga AZ91. As velocidades avaliadas foram de 10 e 99 rpm. De forma geral, a velocidade menor propiciou um tamanho de grão menor quando comparado com a velocidade mais elevada.

Entretanto, essa pesquisa bibliográfica não identificou trabalhos que versem sobre a avaliação da influência de rotações mais elevadas nas propriedades dos lingotes refundidos, como por exemplo, velocidades em torno de 1000 rpm.

### **3.5.3 Temperatura de processamento e fração sólida**

A temperatura de processamento das pastas refundidas está diretamente relacionada com a proporção entre as frações sólida e líquida presentes na liga, também conhecida como zona pastosa do metal. Essa zona depende, basicamente, dos elementos químicos adicionados e da conseqüente formação de estruturas através do processo termodinâmico aplicado.

O processamento em estado semissólido pode ter a agitação da liga iniciada desde baixos níveis da fração sólida (bem no início da formação das primeiras estruturas sólidas) até faixas com fração sólida relativamente elevadas (até 70% de fração sólida) (CANYOOK et al., 2012; YIM; SHIN, 2005).

Entretanto, o processamento em estado semissólido tende a trabalhar, normalmente, com frações de sólido variando entre 10 e 50 %. Frações de sólido maiores tendem a aumentar a energia gasta para agitar a pasta refundida. Por essa razão, é relatado o aumento da energia requerida no processo, além de causar maior desgaste da ferramenta, dos moldes e das matrizes (YIM; SHIN, 2005).

Yim e Shin (2005) estudaram a influência da fração sólida em uma liga AZ91 variando-a desde 25 a 50% (temperaturas entre 575 e 590°C). A influência da temperatura no fator de forma dos glóbulos teve a tendência de manter-se constante. Porém, pode-se notar que quanto maior a temperatura de processamento menor foi o grau de globularização das estruturas. Embora haja uma tendência de aumento no fator de forma, a variação apresentada pelos autores é menor do que 5 (cinco) por cento.

Além disso, o aumento da fração sólida na pasta refundida tem uma pequena contribuição no fator de forma das estruturas globulares, trazendo uma pequena contribuição no grau de esferoidização das estruturas formadas (WANG et al., 2015).

Diversos autores (ZHANG et al., 2012; WANG et al., 2008; FAN, 2005) estudaram o comportamento das estruturas formadas no processo de refundição. As temperaturas de processamento variaram desde logo abaixo da linha liquidus (pequenas frações de sólido – temperaturas em torno de 600 °C) até cerca de 40% de fração sólida (temperaturas na faixa de

560 °C). De forma geral, foi reportado que a diminuição da temperatura de processamento (aumento da fração sólida) tende a aumentar o valor do fator de forma até um determinado valor (em torno de 70 por cento).

Porém, depois desse valor, a gradual diminuição da temperatura parece não causar grande efeito nesse fator, parecendo haver uma temperatura, e conseqüentemente uma fração sólida, de processamento otimizada, que varia de 10 a 50 % da fração sólida. Além disso, o aumento da fração sólida tende a aumentar a energia para a agitação da liga, necessitando de forças mais vigorosas para a agitação, o que pode aumentar os custos com moldes, matrizes, equipamento para agitação sem um efetivo aumento nas propriedades mecânicas da liga processada.

#### 3.5.4 Taxa de resfriamento

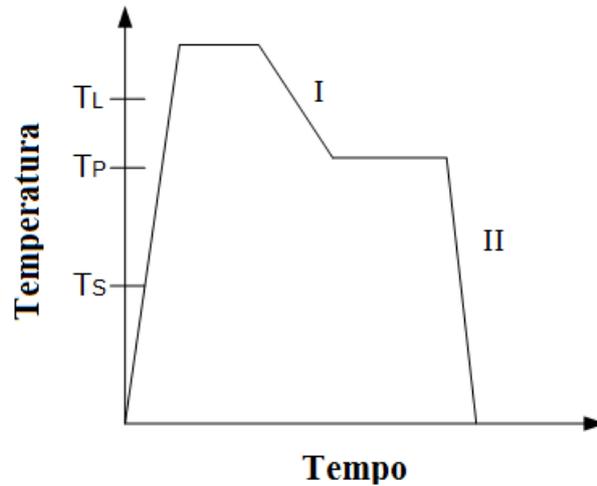
A aplicação do processo de reofundição tende a realizar uma alteração na morfologia das estruturas típicas de solidificação, modificando-as de dendríticas para globulares. Essa alteração ocorre pelo distanciamento da condição de equilíbrio termodinâmico. Uma vez alterada a estrutura de dendrítica para globular deve-se proceder ao resfriamento o mais rápido possível para que haja a preservação das estruturas formadas.

Como mostrado anteriormente uma vez alterada a estrutura para globular se for dado tempo e energia suficiente os glóbulos irão, através dos mecanismos de difusão e de coalescência, começar a crescer e o movimento de soluto irá tornar-se o motor do processo dessa segregação e, conseqüentemente, na formação das estruturas dendríticas (GARCIA, 2007).

Entretanto, a literatura (ZHANG et al., 2012; FANG et al., 2016; CHEN et al., 2008; WANG et al., 2015) apresenta duas taxas distintas de resfriamento aplicadas em diferentes etapas do processo: a primeira taxa é medida na redução da temperatura de vazamento da liga (normalmente uma temperatura acima da temperatura liquidus também chamada de temperatura de superaquecimento) até a temperatura de processamento (agitação). Já a segunda é a taxa de resfriamento aplicada desde a temperatura de processamento até a temperatura ambiente, que normalmente tem o objetivo de congelar as estruturas formadas. A

Figura 15 mostra uma representação esquemática desse processo.

Figura 15 – Diagrama esquemático mostrando o ciclo de resfriamento no processo de obtenção de reofundidos. ( $T_L$ ,  $T_P$  e  $T_S$  representam, respectivamente, Temperaturas: *liquidus*, de processamento e *solidus*).



Fonte: Próprio autor.

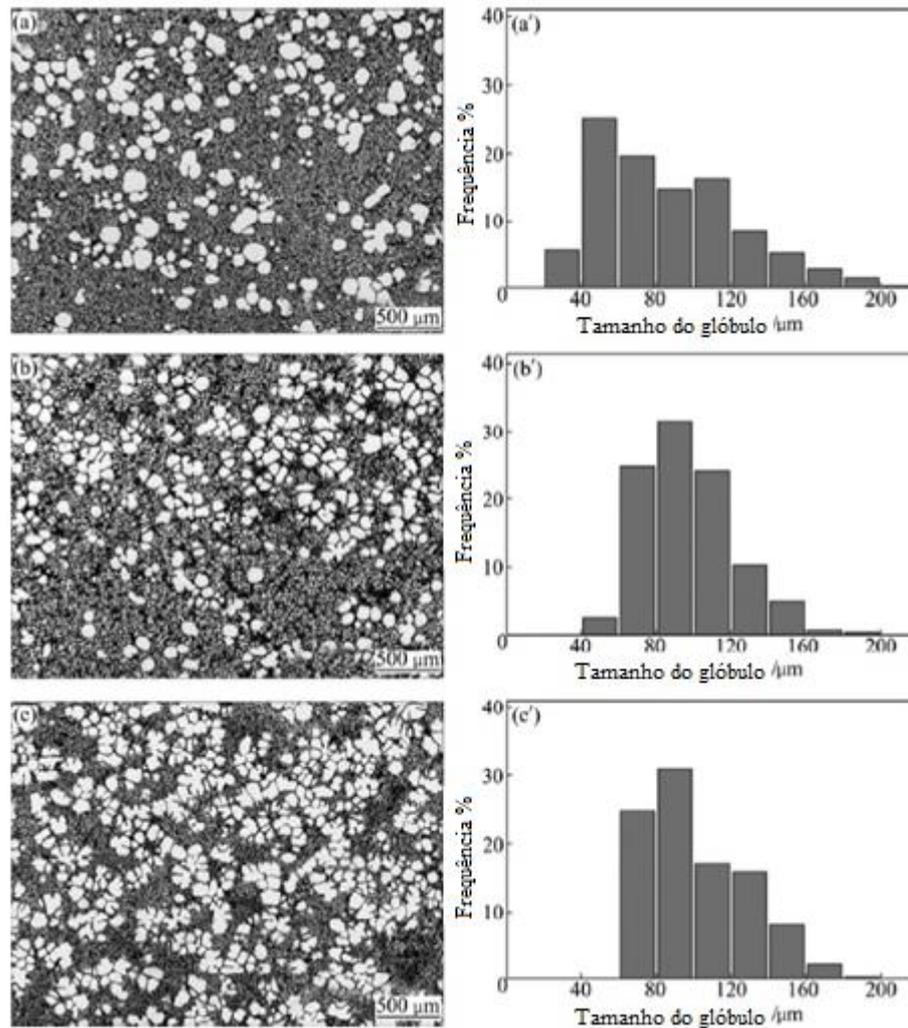
A

Figura 15 mostra de forma esquemática o ciclo térmico utilizado normalmente em um processo de reofundição. Primeiro a amostra passa da temperatura ambiente (eixo das ordenadas) para uma temperatura acima da temperatura *liquidus*. O lingote é mantido nessa temperatura por um determinado tempo. Depois é aplicada a primeira taxa de resfriamento, indicada na figura 14 pelo número I. Depois, o banho é retido de forma isotérmica em uma temperatura na zona pastosa, compreendida entre as temperaturas *solidus* e *liquidus* (representadas na

Figura 15, respectivamente, por  $T_s$  e  $T_L$ ). Apenas depois de determinado tempo é que se aplica a segunda taxa de resfriamento, indicado na figura pelo número II.

Zhang et al. (2012) realizaram um estudo da influência da taxa de resfriamento em uma liga AZ91D (no primeiro estágio) e encontraram um valor ótimo para as taxas de resfriamento a serem aplicadas nessa liga, conforme Figura 16.

Figura 16 – Micrografias e a distribuição estatística do tamanho das partículas sólidas em função das taxas de resfriamento na zona I: (a) 1,56 °C/min.; (b) 2,82 °C/min.; (c) 8,04 °C/min.



Fonte: ZHANG, et al., 2012

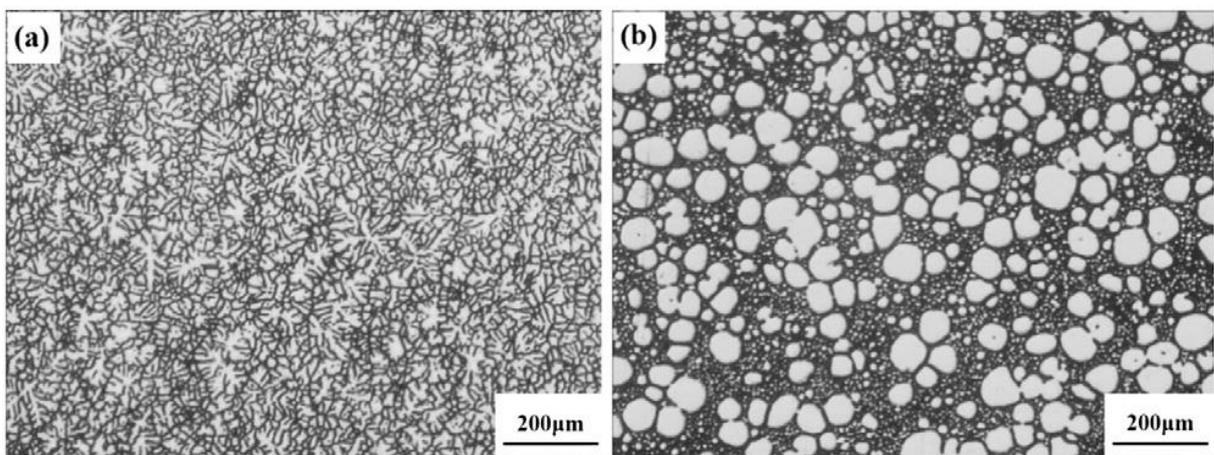
Nesse trabalho, após elevar a temperatura do banho a 680 °C e fundí-lo completamente o magnésio foi vazado em um outro cadinho para o processo de agitação ultrassônica a temperatura de 580 °C. A taxa de resfriamento nessa etapa do processo variou desde 1 até 8 °C/minuto.

Pode-se notar na Figura 16 que durante a transição da temperatura de vazamento para a temperatura de processamento, pequenas taxas de resfriamento (da ordem de 1,5 °C/min.) causam o aparecimento de glóbulos mais grosseiros dispersos pela matriz. Conforme a taxa de resfriamento aumenta, diminui um pouco a incidência dos grãos grosseiros e tende-se a formar estruturas mais uniformes dispersas pela matriz. Finalmente, o altas taxas de resfriamento tende a manter o tamanho dos grãos, porém o formato das estruturas tende a migrar de globulares para tipo roseta. Dessa forma, parece haver uma faixa ótima de processamento entre 2 a 3 °C/minuto (ZHANG et al., 2012).

Por outro lado as taxas de resfriamento elevadas, aplicadas após a agitação da pasta reofundida (fase II da

Figura 15) tendem a reduzir o tamanho das partículas e melhorar as propriedades mecânicas. A Figura 17 mostra a diferença apresentada por uma amostra sem agitação Figura 17(a) e com agitação Figura 17 (b).

Figura 17 – Morfologias apresentadas pelos lingotes de magnésio aquecidos a 600 °C submetidos a resfriamento rápido: (a) sem agitação; (b) com agitação por vibração ultrassônica.



Fonte: FANG et al., 2016

Na Figura 17, ambas amostras são de uma liga Mg-RE-Zn-Y que foram fundidas em forno resistivo e após resfriadas a 600 °C. A Figura 17 (a) não recebeu agitação e a Figura 17 (b) recebeu agitação pela introdução de um eletrodo de vibração ultrassônica. Em ambos os casos foi retirada uma pequena quantidade, com a ajuda de um tubo de sílica introduzido na pasta reofundida, que após foi imediatamente resfriada em água. Devido a pequena massa contida no tubo o resfriamento foi quase instantâneo. Pode-se notar na Figura 17 (a) a disposição dos elementos de forma dendrítica, extremamente refinada, cercada por um líquido eutético. Já a Figura 17 (b) mostra o aparecimento de glóbulos esferoidizados cercados pelo líquido eutético.

Assim, as taxas de resfriamento para a obtenção de estruturas globulares são fundamentais para o sucesso em um processo de obtenção de estruturas reofundidas e detém grande influência na morfologia apresentada pelos lingotes. Dessa forma é um parâmetro que

deve ser controlado com bastante cuidado a fim de obter as melhores condições reológicas da liga.

### 3.5.5 Forma de agitação

Existem várias formas de agitação da pasta reofundida. As mais tradicionais são a agitação mecânica e a agitação eletromagnética. Porém, diversas variantes desses processos são propostos na literatura como por exemplo: Agitação por rotação (GUO et al., 2012), vibração ultrassônica (ZHANG et al., 2012), borbulhamento de gás (CANYOOK, 2012), placa refrigerada (CANYOOK et al., 2010), *Twin Roll* (JU e HU, 2006), entre outros.

Entretanto, os processos mais utilizados, agitação mecânica e eletromagnética, apresentam algumas diferenças entre si que devem ser consideradas.

Na agitação mecânica os tempos de agitação geralmente variam de dez a quinze minutos de agitação com o objetivo de reduzir a viscosidade da liga. É possível atingir grandes níveis de globularização e as frações sólidas geralmente variam desde 10 a 50 %. Exatamente essa é uma das vantagens desse método, pois pode trabalhar ligas com grande percentual de sólido presente. Como desvantagem, pode citar a grande turbulência gerada e a inclusão de óxidos e adição de gases no corpo do lingote a ser solidificado (CHEN et al., 2016a; PODAR e SAHOO, 2012; BIROL, 2013).

Na agitação eletromagnética utiliza-se um campo eletromagnético para alterar o modo de solidificação. A vantagem está na modificação da estrutura a ser solidificada sem a introdução dos defeitos citados na agitação mecânica. Porém, como desvantagem pode-se citar a faixa de fração sólida que é baixa (varia de zero a 10%) e o nível de globularização que normalmente é pequeno e apresenta como estrutura característica a formação das rosetas que é uma estrutura intermediária entre glóbulos e dendritas (CHEN et al 2016b; WANG et al., 2015; WANG et al., 2000).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo são descritos os materiais utilizados e as metodologias aplicadas nesse trabalho. Os experimentos foram separados em duas etapas: a primeira consiste no estudo e na obtenção de lingotes reofundidos e a determinação da influência da temperatura e da fração sólida nesse processamento. A segunda etapa consiste em estudar a evolução microestrutural das amostras submetidas à reofundição variando o tempo de agitação do lingote. A Tabela 3 mostra a composição química da liga utilizada.

Tabela 3 - Composição química dos lingotes utilizados nesse trabalho (% em peso).

| Elemento | Mg     | Al    | Zn    | Mn    | Si    | Fe    | Cu    | Ni    | Ca    | Ce    | La    | Nd    | Pr    |
|----------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| %        | 90,600 | 5,900 | 0,030 | 0,300 | 0,020 | 0,005 | 0,002 | 0,001 | 0,988 | 0,114 | 2,770 | 0,100 | 0,060 |

Fonte: Próprio autor.

### 4.1 DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL DO PROJETO DE PESQUISA

A metodologia 1 (M1) estudou a influência da temperatura e da fração sólida nas propriedades da pasta reofundida. O tempo nesse experimento foi fixado em 10 minutos de agitação (YIM e SHIM, 2005). Após a obtenção do lingote procedeu-se aos ensaios descritos na

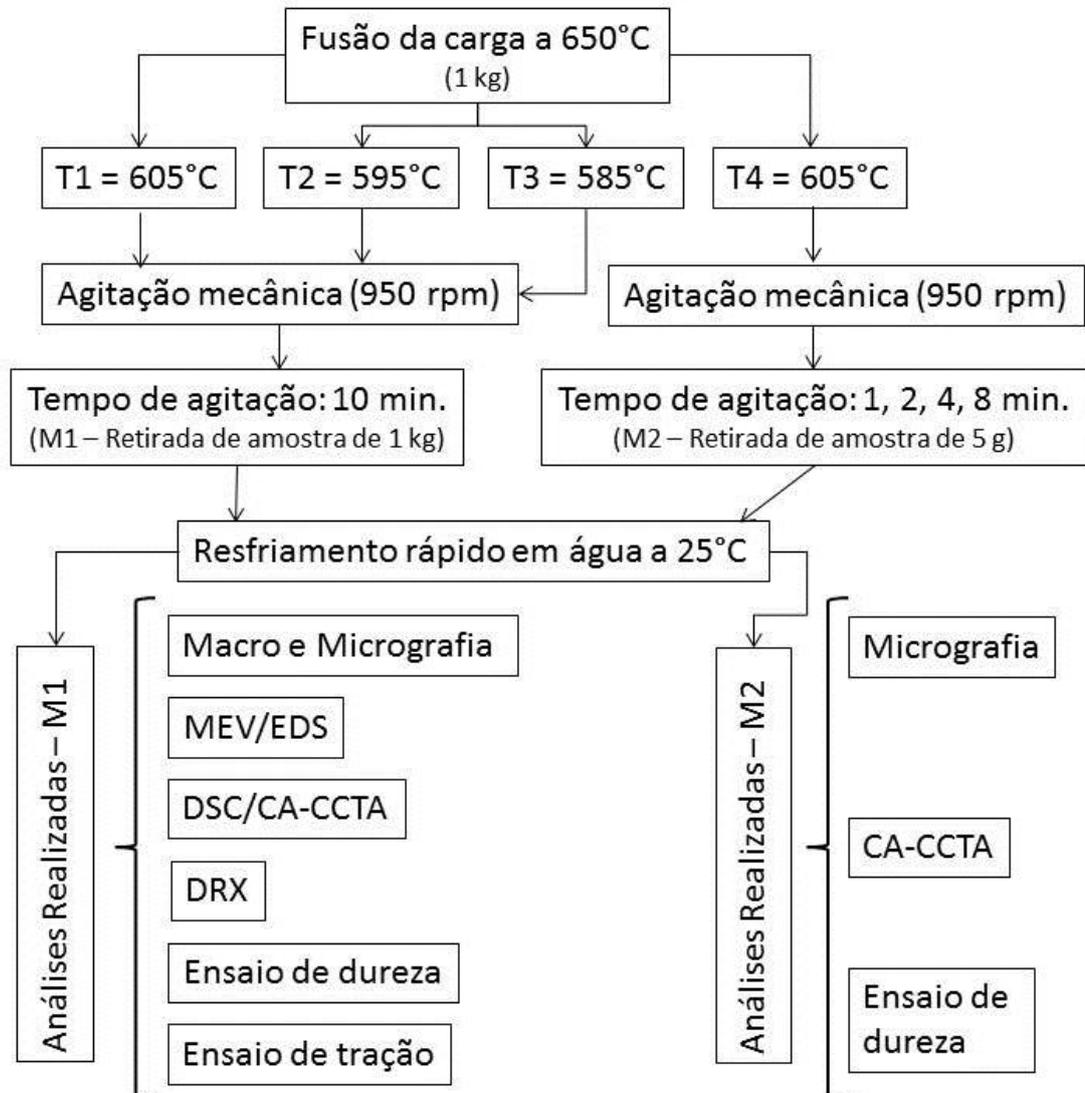
Figura 18. O detalhamento das temperaturas e procedimentos experimentais será detalhado na Tabela 4.

Já a metodologia 2 (M2) estudou a influência do tempo de agitação, mantendo a temperatura de agitação constante. Todos os outros parâmetros são mantidos iguais. Nesse experimento, após um tempo determinado de agitação (1, 2, 4 e 8 minutos) uma amostra da pasta reofundida é retirada com um aparato experimental (detalhado na seção 4.3) e resfriada rapidamente em água, resfriando instantaneamente a estrutura a fim de estudar o efeito da agitação em sua morfologia. Os detalhes dos parâmetros utilizados são detalhados também na Tabela 4.

Na

Figura 18, são mostrados os passos e o planejamento experimental utilizados nas etapas nas metodologias M1 e M2.

Figura 18 - Planejamento experimental utilizado nas etapas M1 e M2. As temperaturas T1, T2, T3 e T4 são as temperaturas de processamento.



Fonte: Próprio autor.

As temperaturas de processamento (T1 a T3) foram determinadas como sendo 10, 20 e 30°C abaixo da temperatura *liquidus* (615°C). Para a T4 foi repetido o experimento 1 (T = 605°C), porém o tempo de agitação foi alterado. Os valores dos dados experimentais utilizados em cada experimento são descritos na Tabela 4.

Tabela 4 – Valores dos dados experimentais utilizadas nesse trabalho. E4 repete o ciclo térmico de E1, porém sem agitação.

|    |    | <b>Temperatura de Fusão (°C)</b> | <b>Tempo de Agitação (min.)</b> | <b>Rotação (rpm)</b> | <b>Temperatura de Processamento (°C)</b> | <b>Fração Sólida (%)</b> | <b>Quantidade Extraída (g)</b> |
|----|----|----------------------------------|---------------------------------|----------------------|--|--------------------------|--------------------------------|
| M1 | E1 | 650                              | 10                              | 950                  | 605                                      | 29                       | 1000                           |
|    | E2 | 650                              | 10                              | 950                  | 595                                      | 46                       | 1000                           |
|    | E3 | 650                              | 10                              | 950                  | 585                                      | 57                       | 1000                           |
|    | E4 | 650                              | -                               | -                    | 605                                      | 29                       | 1000                           |
| M2 | E5 | 650                              | 1                               | 950                  | 605                                      | 29                       | 5                              |
|    | E6 | 650                              | 2                               | 950                  | 605                                      | 29                       | 5                              |
|    | E7 | 650                              | 4                               | 950                  | 605                                      | 29                       | 5                              |
|    | E8 | 650                              | 8                               | 950                  | 605                                      | 29                       | 5                              |

Fonte: Próprio autor.

Na metodologia 1, com exceção das temperaturas de agitação (605, 595 e 585°C) todos os outros parâmetros foram constantes. Após o procedimento de fusão, descrita no item 4.2.2, o cadinho foi retirado do forno e imerso imediatamente em água, extraíndo um lingote de 1 kg.

A fim de comparar os lingotes submetidos à agitação com um lingote sem agitação foi realizado o experimento E4. Para isso foi realizado o mesmo ciclo térmico do E1, porém no E4 não houve agitação. A condição de resfriamento de ambos foi igual. Do lingote processado na condição E4 foram retiradas amostras para a realização de ensaios mecânicos e de avaliação micrográfica.

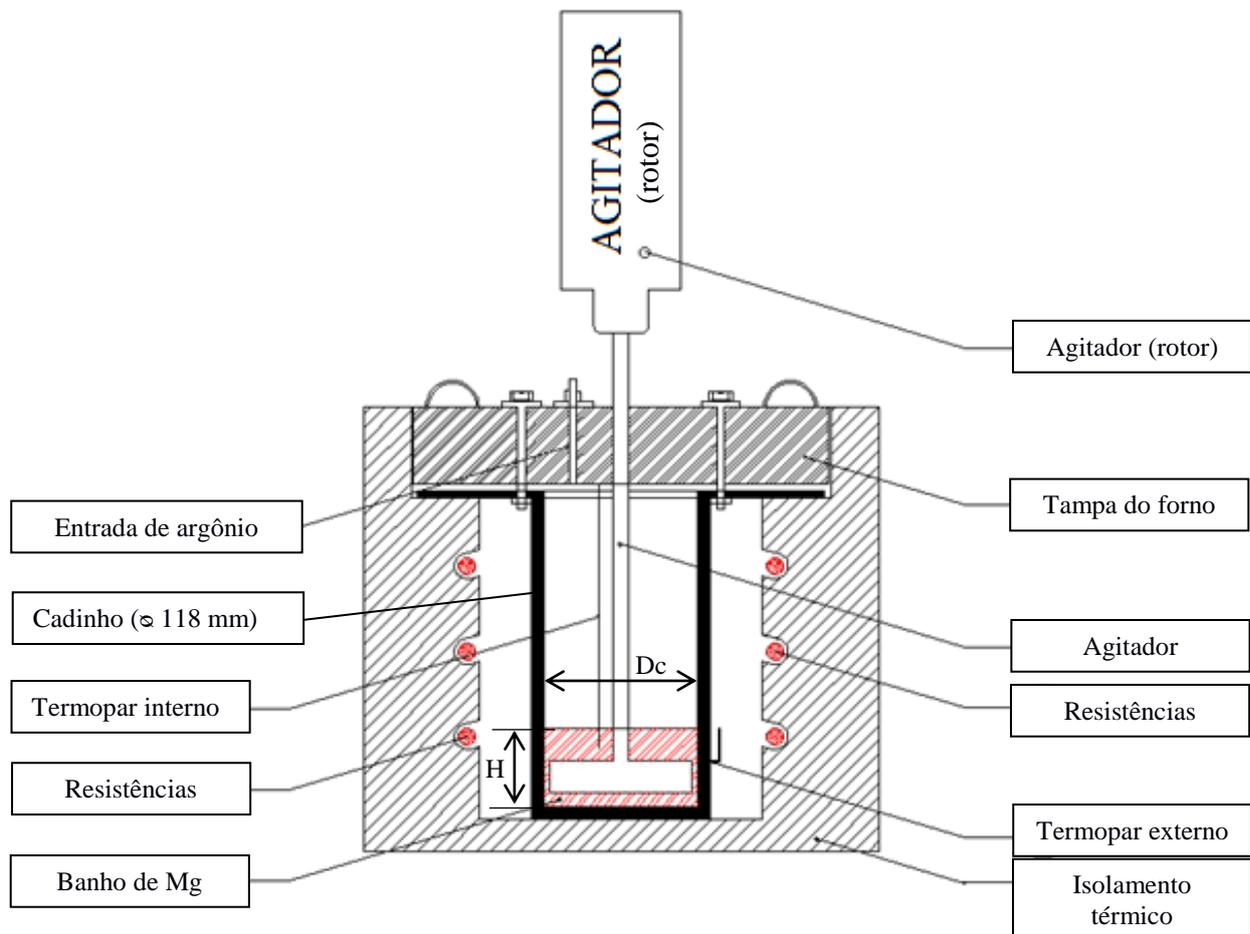
Já na metodologia 2, todos os parâmetros foram mantidos constantes, com exceção do tempo de agitação que variou desde 1 minuto até 8 minutos, conforme Tabela 4. O procedimento de fusão foi igual ao descrito em 4.2.2, porém a quantidade de 1 kg da liga de magnésio foi agitada pelos tempos descritos na Tabela 4 e após cada tempo de agitação foi retirada uma amostra contendo apenas 5 g de magnésio em estado semissólido que foi imediatamente imerso em água mantendo as estruturas formadas a cada ciclo de agitação. A seção 4.3 detalha o procedimento experimental utilizado para retirar as amostras de magnésio.

## 4.2 METODOLOGIA M1

### 4.2.1 Descrição do aparato experimental

Para a realização desse trabalho os lingotes de magnésio com a composição química descrita na Tabela 3 -6% Al-3% La-1% Ca foram seccionados em pedaços menores e colocados no forno, como mostrado na Figura 19.

Figura 19 – Aparato experimental utilizado para obtenção das estruturas reologicamente alteradas. Diâmetro do cadinho ( $D_c$ ) igual a 118 mm. Altura do lingote (H) igual a 50mm.



Fonte: Próprio autor.

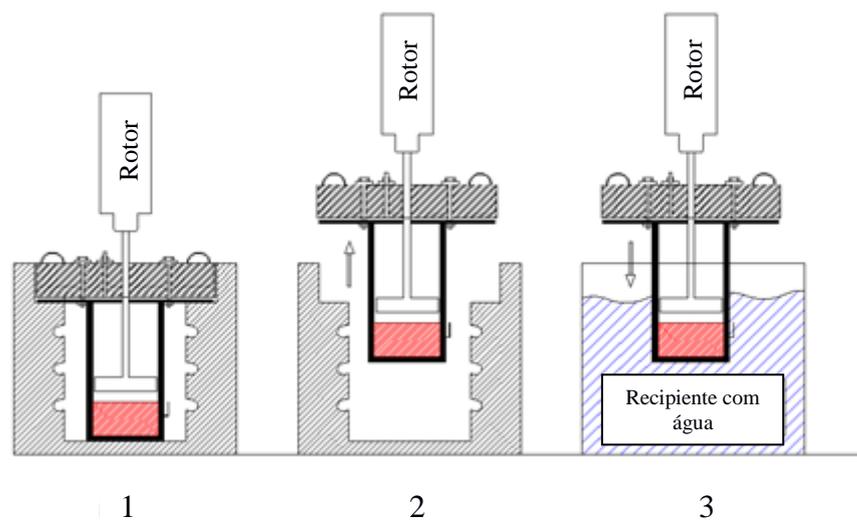
Na Figura 19, pode-se ver o sistema de fusão utilizado nesse trabalho. O sistema consiste de um forno resistivo onde um cadinho de aço inoxidável SAE 420 de dimensões 240 mm x 118 mm (altura e diâmetro) é inserido em seu interior.

Uma tampa de material refratário é colocada sobre o forno e por essa tampa, através de um orifício, é introduzido argônio para gerar uma atmosfera inerte e evitar a oxidação catastrófica do banho. O sistema de agitação é acoplado na tampa do forno e realiza a movimentação em estado semissólido causando a quebra das estruturas dendríticas recém-formadas do banho.

Termopares tipo k acompanharam a evolução térmica do banho e as informações foram registradas por um conversor analógico digital da National Instruments, como descrito no item 4.4.2.

Após o processamento (ciclo térmico de fusão, manutenção na temperatura isotérmica de processamento e agitação) o sistema cadinho e tampa foi retirado do interior do forno e imerso imediatamente em água na temperatura ambiente com a finalidade de manter as estruturas recém-formadas. A Figura 20 ilustra esse processo.

Figura 20 – Procedimento de resfriamento do reofundido. As seguintes etapas são representadas: (1) Sistema dentro do forno logo após o processo de agitação – ferramenta já recolhida. (2) Retirada do sistema cadinho-tampa-agitador. (3) Imersão do sistema cadinho-tampa-agitador em um recipiente com água a 25 °C para resfriamento.



Fonte: Próprio autor.

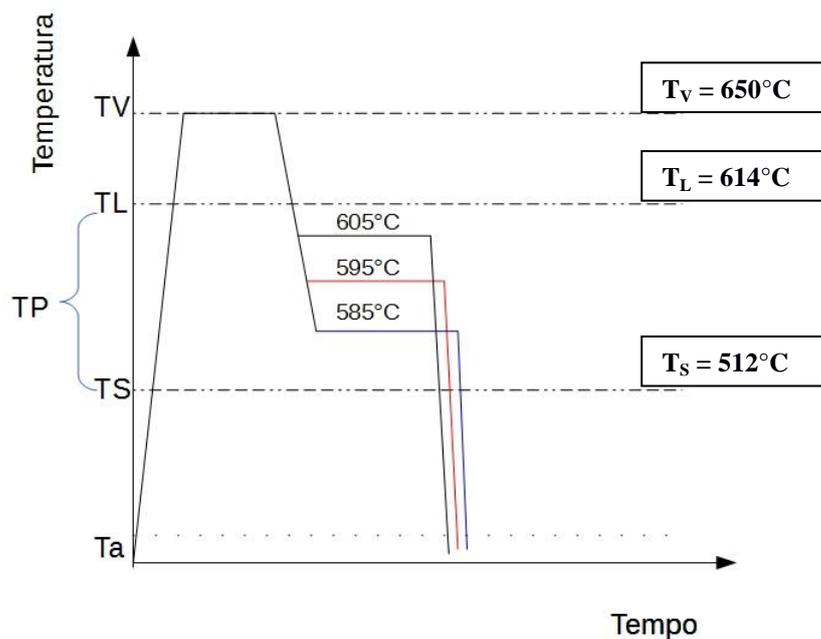
#### 4.2.2 Procedimento de Fusão

Os lingotes com a composição química apresentada na Tabela 3 foram seccionados em pedaços menores (150 mm x 10 mm x 40 mm) e colocados no forno de fusão. Cada corrida foi realizada com 1 kg de carga da liga de magnésio.

A Figura 21 mostra o ciclo térmico aplicado para o processamento em estado semissólido. Após a carga ser colocada no cadinho, a tampa foi fechada e o forno ligado. A temperatura foi elevada a uma taxa de 5°C por minuto, partindo da temperatura ambiente ( $T_a = 25^\circ\text{C}$ ) até a obtenção da completa fusão da carga (para todos os experimentos foi utilizado o patamar de  $650^\circ\text{C}$ , considerado como Temperatura de Vazamento - TV).

Entretanto, após a temperatura atingir  $450^\circ\text{C}$  a corrente de argônio foi ligada, fornecendo uma vazão de 5 litros por minuto, para criar uma atmosfera protetora e evitar a oxidação catastrófica do banho.

Figura 21 – Ciclo térmico aplicado nas corridas de reofundição. As siglas significam: TV – Temperatura de Vazamento; TL – Temperatura *Liquidus*; TS – Temperatura *Solidus*; TP – Temperatura de processamento;  $T_a$  – Temperatura Ambiente; t - tempo.



Fonte: Próprio autor.

Após atingir o patamar de 650°C, a liga permaneceu nessa temperatura por cinco minutos e foi realizada uma agitação prévia da carga, por um minuto, para a homogeneização completa do banho. Passados os cinco minutos a temperatura do forno foi reduzida a uma taxa de 10°C por minuto até a temperatura de processamento como mostrado, esquematicamente, na Figura 21.

Para a M1 uma vez atingida a temperatura de processamento (TP) iniciou-se a agitação mecânica e durante essa etapa as amostras foram mantidas nessa temperatura de forma isotérmica por 10 minutos, com agitação constante. Já para a M2 houve a variação dos tempos de agitação, conforme Tabela 4.

#### 4.2.3 Procedimento de Agitação do Semissólido

Após a carga atingir a temperatura de processamento, a agitação mecânica foi iniciada. Utilizou-se para isso uma furadeira de bancada, que foi adaptada para esse fim, e que é mostrada na Figura 22. Além disso, pode ser visto o sistema utilizado para retirada do cadinho do forno e imersão em um recipiente com água para o resfriamento.

Figura 22 – Fotos do sistema experimental: (a) detalhe do sistema de agitação; (b) Vista geral do sistema para retirada do cadinho do forno e imersão em um recipiente com água para o resfriamento.



(a)

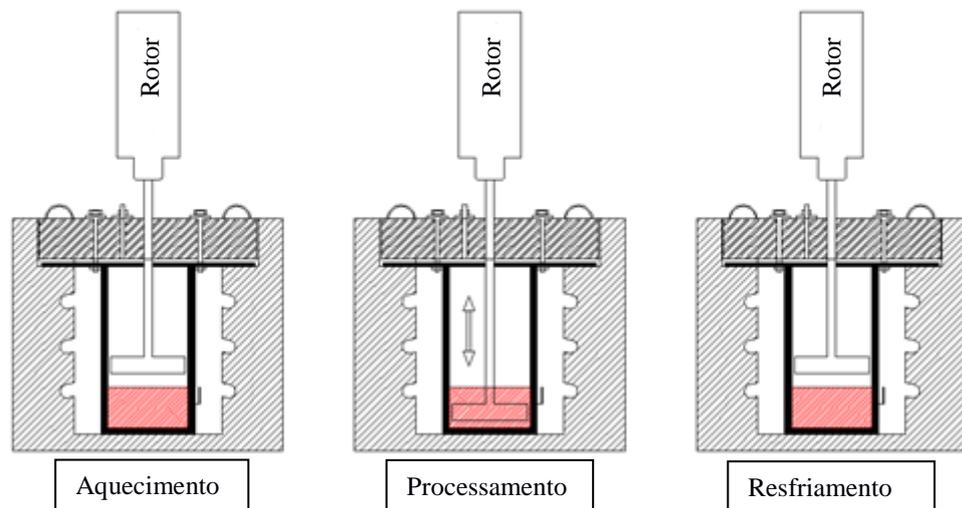


(b)

Fonte: Próprio autor.

O agitador utilizado tem um motor de  $\frac{3}{4}$  de cv de potência (aproximadamente 565 W), 220 V monofásico. A rotação nominal do motor é de 950 rpm (99,5 rad/s). Como o equipamento dispõe de um fuso para a subida e descida da ferramenta, o agitador é posicionado dentro do cadinho, porém acima da liga fundida e é introduzido no banho apenas na hora determinada para fazer a agitação. Cabe ressaltar que com a colocação da ferramenta dentro do forno ela atinge a temperatura do banho, praticamente não interferindo na nucleação da liga. O sistema de agitação é introduzido no banho e após o tempo determinado é levantado e fica fora do contato com o banho durante a solidificação, conforme mostrado na Figura 23.

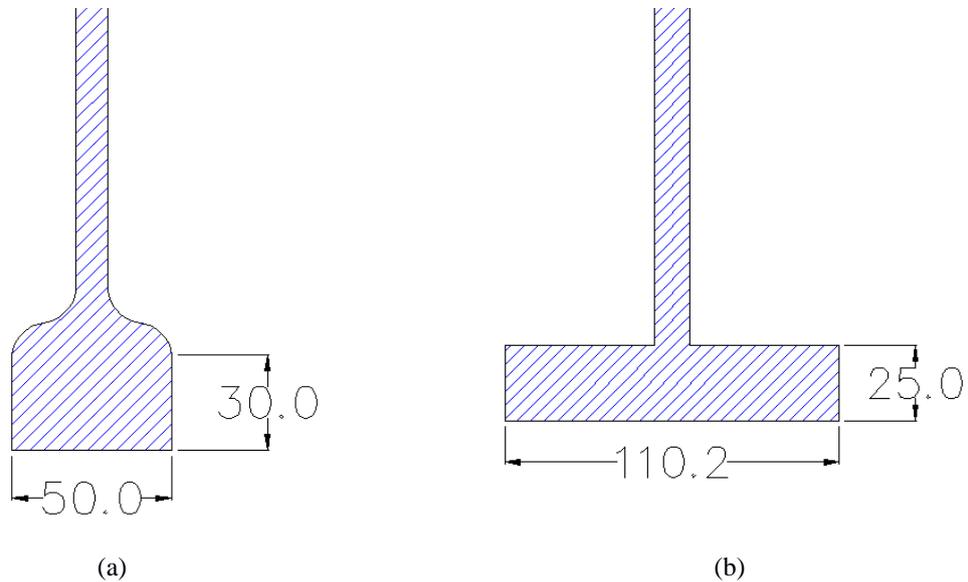
Figura 23 – Posição da ferramenta de agitação durante o experimento em função das etapas de aquecimento, processamento e resfriamento.



Fonte: Próprio autor.

Já a ferramenta de agitação utilizada é mostrada na Figura 24.

Figura 24 – Detalhes do sistema de agitação mecânica: (a) desenho esquemático da primeira pá utilizada e suas dimensões; (b) desenho esquemático da segunda pá (modificada) utilizada e suas dimensões (mm).



Fonte: Próprio autor.

As ferramentas mostradas na Figura 24 são fabricadas em aço SAE 1010, pois elevados teores de carbono podem ter uma reação química com o banho fundido de magnésio (FIGUEIREDO, 2008).

A primeira ferramenta (Figura 24a), apesar de ser efetiva na globularização, mostrou-se ineficaz na homogeneidade do lingote produzido uma vez que para altos valores de fração sólida essas estruturas eram centrifugadas em direção à parede do cadinho ficando apenas o líquido remanescente no centro do cadinho. Isso gerou, além de um nível de globularização irregular, também uma segregação de elementos ao longo do lingote. Por isso foi construída outra ferramenta como apresentado na Figura 24b.

### 4.3 METODOLOGIA M2

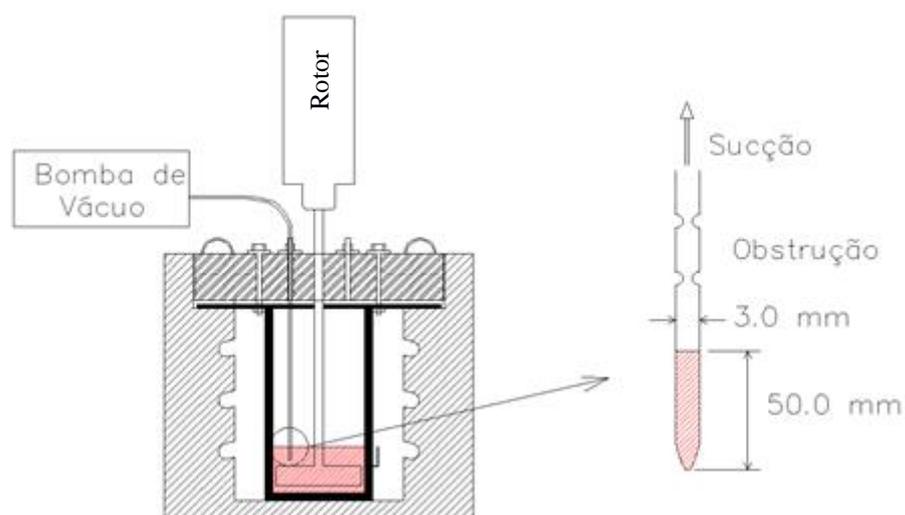
#### 4.3.1 Obtenção da liga reofundida

Para a realização da segunda parte do experimento (M2), após a realização dos passos descritos na seção 4.2.2 e 4.2.3 foram retiradas amostras de material reologicamente alterado diretamente do forno com a utilização do aparato experimental mostrado na Figura 25. Foram retiradas amostras de aproximadamente 5 g em cada experimento. A temperatura de agitação foi de 605 °C com variação nos tempos de agitação, como mostrados na Tabela 4.

#### 4.3.2 Aparato experimental para retirada de amostras da pasta reologicamente alterada

A Figura 25 mostra o aparato experimental utilizado para retirada de amostras reologicamente alteradas (adaptado de FANG et al, 2016).

Figura 25 – Aparato experimental para retirada de amostras da pasta reologicamente alterada e rápido resfriamento.



Fonte: Próprio autor.

Foi utilizado um tubo metálico de diâmetro nominal 1/8 (3,17 mm) feito de aço carbono SAE 1010. O comprimento do tubo metálico foi de 400 mm e foram deformadas três partes do tubo: a ponta e duas obstruções intermediárias. A obstrução da ponta é para fazer com que o magnésio coletado não escorra saindo do tubo na hora da retirada da amostra. As outras duas obstruções foram feitas para bloquear a passagem do magnésio, caso seja aplicada uma pressão negativa (manométrica) demasiadamente grande, protegendo assim a bomba de vácuo do contato direto com o magnésio.

O tubo metálico foi mantido dentro do forno, mas acima do magnésio semissólido para estabilização da temperatura de tal forma que a sua interferência nos fenômenos de solidificação fosse a menor possível.

Após a estabilização térmica e após o tempo de agitação pré-determinado esse tubo foi inserido no magnésio em estado semissólido e com o auxílio de uma bomba de vácuo foi retirada uma amostra de magnésio de 5 g.

Essa amostra, ainda em estado semissólido e presa no tubo pela pressão negativa causada pela bomba de vácuo, foi imediatamente retirada do forno e imersa em um recipiente com água a temperatura ambiente, causando a rápida solidificação não dando tempo para o rearranjo da estrutura, conforme detalhe experimental mostrado na Figura 25.

#### 4.4 INSTRUMENTAÇÃO DO EXPERIMENTO

Para medir os fenômenos físicos realizados nos experimentos foi utilizada a instrumentação descrita a seguir.

##### 4.4.1 Medição de potência e de torque

Para a medição da potência e do torque dispendidos pelo agitador mecânico ao lingote foram utilizados: um medidor de corrente do tipo alicate amperímetro e um tacômetro que serão descritos a seguir.

A potência foi determinada através do produto tensão (considerada constante e igual a 220 V) versus a corrente elétrica medida. Já o torque foi medido de forma indireta através do quociente da potência (determinada experimentalmente) pela velocidade angular (rotação).

A Figura 26 mostra o tacômetro e o alicate amperímetro utilizados nos experimentos.

Figura 26 – Tacômetro digital (a); Alicate amperímetro (b).



Fonte: Próprio autor.

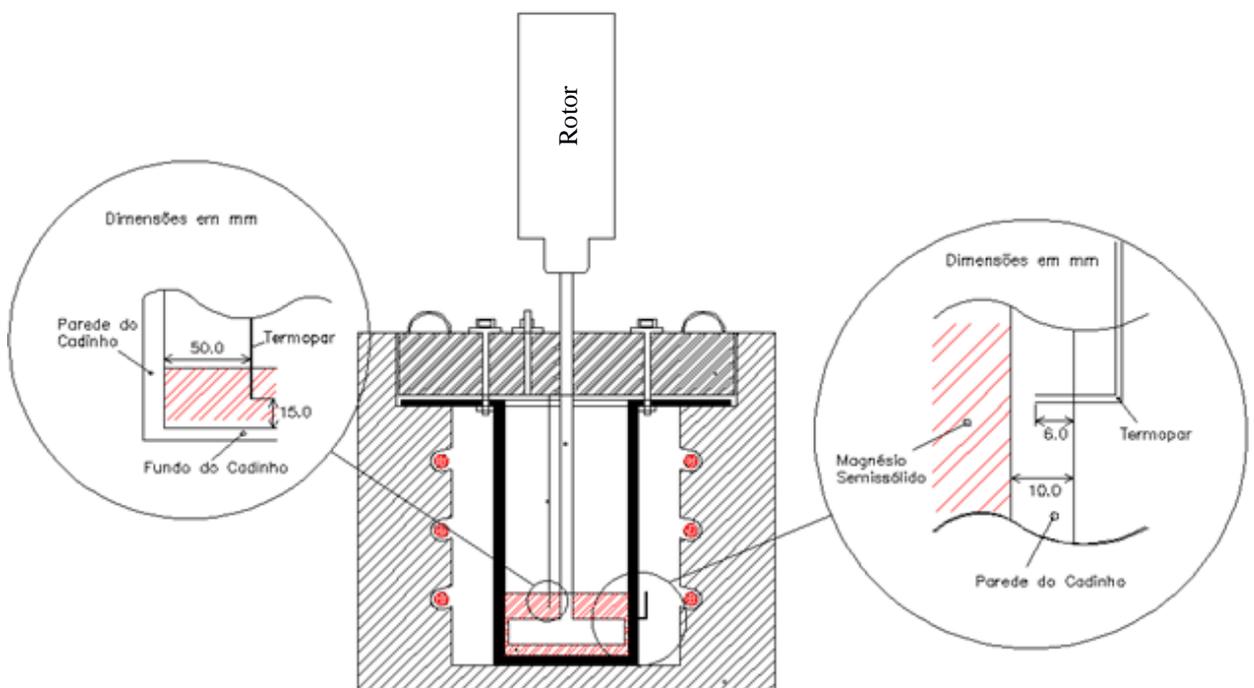
O tacômetro utilizado é digital de 5 dígitos, com faixa de operação de 2,5 a 99.999 rpm (rotações por minuto). A resolução do equipamento é de 0,1 rpm até 999 rpm e a faixa de erro está em  $\pm 0,05\%$  do valor lido (para a faixa utilizada, aproximadamente 0,47 rpm de erro para mais ou para menos).

Já o medidor de corrente foi utilizado um alicate amperímetro digital de 3 ½ dígitos, resolução de 100 mA, faixa de operação de 20 A a 1000 A leitura direta em Ampere, com precisão de leitura de  $\pm 3\%$  do valor lido.

#### 4.4.2 Medição de Temperaturas

Para medição de temperaturas foram utilizados termopares tipo K com bainha de aço inoxidável e rabicho de 2 m. Para cada corrida foram utilizados dois termopares posicionados nas seguintes regiões: Externa (na parede do cadinho) e Interna (no centro do cadinho), como mostrado na Figura 27.

Figura 27 – Desenho esquemático do posicionamento dos termopares durante os experimentos.



Fonte: Próprio autor.

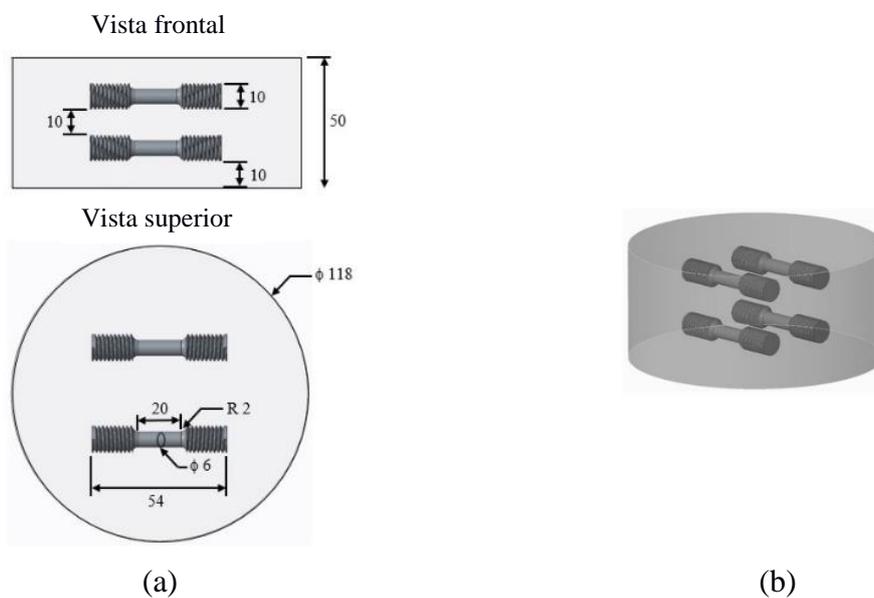
Para aquisição das temperaturas foi utilizado o software LabView e hardware da National Instruments, com 30 canais a uma taxa de aquisição de 10 Hz para todos os experimentos.

Para aferição do sistema foi realizada uma corrida teste em que se fundiu alumínio comercialmente puro (99,95% de pureza) e que se tem uma boa estimativa de que a temperatura de transformação líquido-sólido dessa liga seja em 660 °C. Foram utilizados dois termopares tipo K e o resultado das medições foi de 558 °C e 559 °C para os dois termopares, indicando elevada acurácia do sistema (menos de 0,3 % de erro de leitura).

#### 4.4.3 Região de análises dos lingotes

Após a obtenção dos lingotes reologicamente alterados partiu-se para a análise e estudo das propriedades mecânicas e metalúrgicas da liga. A Figura 28 mostra a seção de corte dos lingotes.

Figura 28 – Desenho esquemático do lingote e a utilização das seções para análise: (a) Desenho 2D mostrando a vista superior e frontal do lingote, assim como a dimensão dos corpos de prova (dimensões em milímetros). (b) Representação esquemática dos cortes em 3D, mostrando a localização espacial.



Fonte: adaptado de BARTEX et al, 2019.

A Figura 28 descreve de forma esquemática as regiões de extração das amostras retiradas do lingote e onde foram feitas as análises ou processamento posteriores. A análise fractográfica foi realizada na região da fratura do corpo de prova. Já a análise metalográfica foi realizada na cabeça dos corpos de prova.

#### 4.4.4 Procedimento Metalográfico

Para a realização das metalografias as amostras já cortadas foram embutidas em resina para cura a frio com tempo de cura de 45 minutos. Após procedeu-se à sequência de lixas utilizando as granas: # 100, #200, #400, #600, #1200 e #2400.

As amostras depois de passarem pela sequência de lixas foram polidas em feltro metalográfico e foi utilizado pasta de diamante 1 µm como abrasivo e como diluente foi utilizado água deionizada.

Após procedeu-se ao ataque químico e foi utilizado como reagente Nital 3% com uma duração de ataque de 3 segundos para cada corpo de prova. E, finalmente, para a finalização do ataque uma limpeza da amostra em água corrente foi realizada. Daí as amostras foram limpas com álcool etílico 95% e secas com um soprador térmico para evitar oxidação ou manchas de secagem.

As seções preparadas pelo procedimento metalográfico foram visualizadas e analisadas em microscópio óptico marca OLYMPUS com capacidade de aumento de até 1000 vezes.

#### **4.4.5 Medição do tamanho dos glóbulos e do fator de forma**

Para medição do tamanho médio dos glóbulos foi utilizado o programa Image J onde se mediu as diagonais do glóbulo. Utilizou-se o tamanho da escala na foto como parâmetro de calibração. Foram realizadas medições em 20 imagens referente a cada condição experimental e os valores da média e do desvio padrão expressados em gráficos.

Já o fator de forma –  $f$  (também conhecido como de globularização) foi calculado de acordo com a equação proposta por Hong et al. (2014):

$$f = \frac{4\pi A}{P^2} \quad (3)$$

onde  $A$  é a área do glóbulo ( $\mu\text{m}^2$ ), e  $P$  é o perímetro do glóbulo ( $\mu\text{m}$ ). Para o cálculo da área e do perímetro também foi utilizado o programa Image J.

#### **4.4.6 Ensaio de Dureza**

Para o ensaio de dureza foi seguida a recomendação estabelecida pela norma ASTM E 92 -2017. O ensaio de dureza Vickers foi realizado em um Durômetro Universal analógico,

com resolução de 0,5 HV com a carga de 30 kg e o tempo de 15 segundos. As superfícies foram lixadas de acordo com o item 4.4.4. Seis medidas em cada amostra foram realizadas a fim de extrair a média e desvio padrão dos valores de dureza dos corpos de prova.

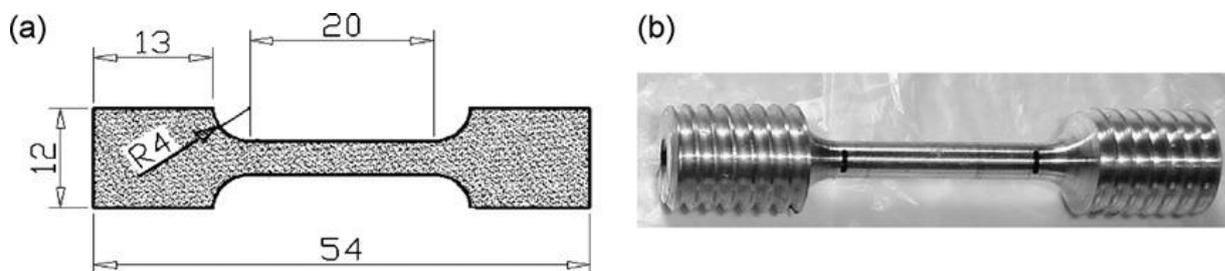
#### 4.4.7 Ensaio de Microdureza

Para o ensaio de microdureza foi utilizada a norma ABNT NBR NM ISO 6507-1:2008. Para isso foi utilizada uma carga de 100 g utilizando o método Vickers. Foi utilizado um microdurômetro universal marca MITUTOYO, com ampliação de 400 vezes. A preparação das amostras foi realizada de acordo com a descrição do item 4.4.4.

#### 4.4.8 Ensaio de Tração

Para o ensaio de tração foram seguidos às recomendações da norma americana ASTM B557. Os corpos de prova foram retirados das seções dos lingotes como mostrados na Figura 28. As dimensões dos corpos de prova são mostrados na Figura 29.

Figura 29 – Detalhes dos corpos de prova para ensaio de tração: (a) Dimensões dos corpos de prova utilizados nos experimentos, conforme ASTM B557 (dimensões em milímetros). (b) Marcação do comprimento útil do corpo de prova.



Fonte: FERRI et al, 2010.

Foram extraídos quatro corpos de prova de cada lingote das regiões mostrada na Figura 28. Os ensaios foram realizados em uma máquina universal de tração Emic. A

deformação do corpo de prova foi medida através da variação entre o comprimento útil inicial e o comprimento útil final (após a ruptura). Já os dados de força foram medidos através da célula de carga com capacidade para duas (2) toneladas.

O ensaio foi realizado na velocidade de cinco milímetros por minuto. Foram utilizados os dados de força (kgf) *versus* deslocamento (mm) fornecido pela máquina. Daí, gerou-se os gráficos de Tensão (MPa) por deformação (%). Para isso, dividiu-se o valor da força pela área inicial de cada corpo de prova (medido com paquímetro). Para a deformação, mediu-se o valor do comprimento inicial ( $l_0$ ) e depois se mediu o comprimento final do corpo de prova ( $l_f$ ). Após, calculou-se o alongamento específico através da equação 3.

$$\varepsilon_f = \frac{(l_f - l_0)}{l_0} \quad (3)$$

Os dados então foram compilados para cada corrida e calculou-se a tensão de escoamento através da curva de engenharia, onde se traçou uma reta paralela a parte elástica da curva e deslocou-se 0,2 % para a direita (no sentido da deformação) do gráfico (ASTM E8-69). No local de interceptação dessa nova reta com a curva tensão deformação foi definido o valor de tensão de escoamento.

Já para a tensão máxima foi utilizado o método gráfico procurando o maior valor de tensão apresentado pelo corpo de prova. Já a deformação foi medida fazendo-se a diferença entre a tensão máxima e o início da deformação elástica descontando o escorregamento.

#### **4.4.9 Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de microssonda (EDS)**

Os lingotes de magnésio foram seccionados conforme a Figura 28 e deles foram retiradas pequenas amostras de dimensões 15 mm x 10 mm x 10 mm para análise em microscopia eletrônica de varredura. As amostras foram preparadas de acordo com o procedimento metalográfico apresentado em 4.4.4, porém a sequência de lixamento foi até a granulometria 1200 e as amostras não foram atacadas.

#### 4.4.10 Análises para difração de raios X

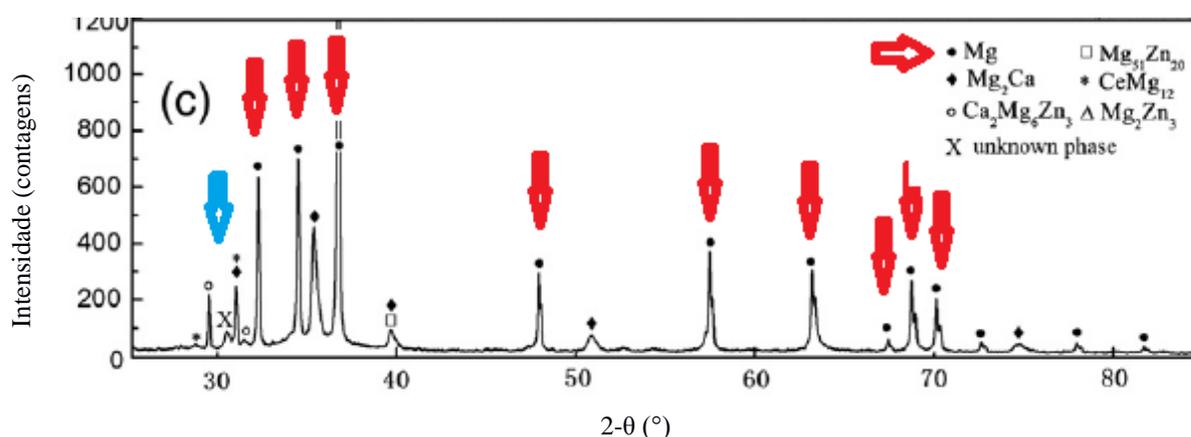
Para o ensaio de Raio-X as amostras foram preparadas como descrito em 4.4.9 e foi utilizado um Difratorômetro de Raios X, marca Phillips, modelo X'Pert MDP (tubo de Raios X com radiação Cu  $K\alpha$ ) para a realização das análises.

Os resultados foram então compilados pelo programa X'Pert HighScore que gerou os gráficos de intensidade versus o ângulo 2Theta. Porém o banco de dados do programa não obteve êxito na identificação das fases reveladas.

Para a identificação partiu-se então para a comparação com dados da literatura para a verificação das fases apontadas segundo a análise térmica e dados prévios da literatura (AYMAN et al, 2011; HONG, YUANSHENG e RU, 2014; ZHOU et al, 2012).

Para isso foi analisado o ângulo em que os raios X são detectados pelo aparelho devido à difração na estrutura do material para cada fase e comparados com o resultado do ensaio realizado nesse trabalho, como mostrado na Figura 30.

Figura 30 – Exemplo de um resultado de difratometria que foi utilizado nesse trabalho para identificar as fases presentes por comparação.



Fonte: Adaptado de ZHOU et al, 2012.

Na Figura 30 é mostrado um resultado apontado pela literatura e que serviu de parâmetro para a identificação das fases presentes. Inclusive pode-se notar que os autores publicaram o trabalho com uma fase encontrada, porém sem a identificação (*unknown phase* – X) provavelmente por não estar no banco de dados do equipamento.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse capítulo serão apresentados os resultados dos experimentos e será realizada uma comparação com dados da literatura. A inter-relação entre os diferentes ensaios e a discussão dos dados também são reportados nesse capítulo.

### 5.1 ANÁLISE TÉRMICA

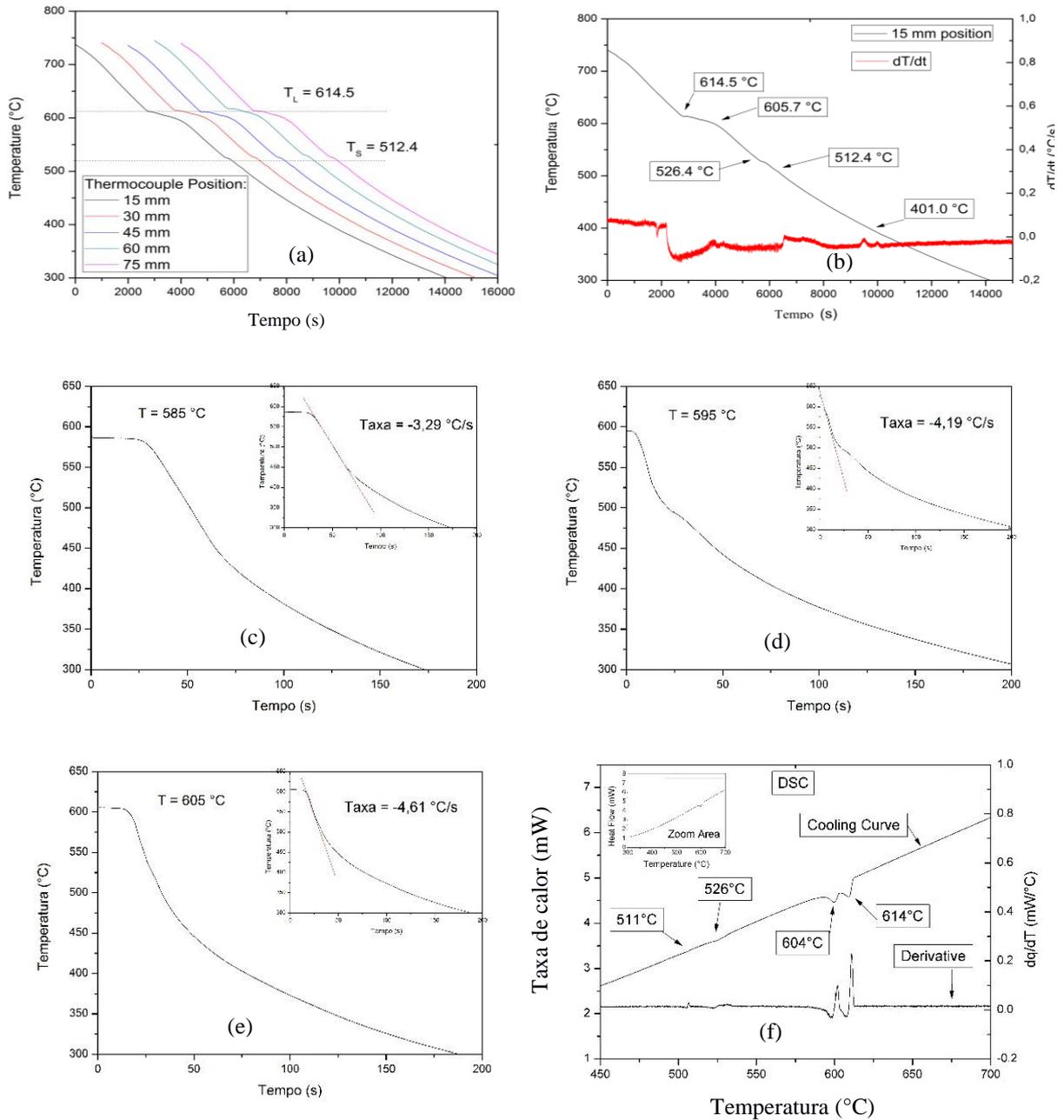
Na Figura 31 são mostrados os gráficos da análise térmica aplicada aos lingotes. Na Figura 31(a) é mostrada a curva de resfriamento de todo o processo em uma condição próxima ao equilíbrio, com uma taxa de resfriamento médio de  $0,5^{\circ}\text{C/s}$ . Na Figura 31(b) pode-se ver em detalhe a curva de resfriamento de uma posição a 15 mm da interface metal molde mostrando apenas as zonas de interesse (temperaturas de transformação) mostrando os picos pronunciados pelas derivadas.

É possível observar a temperatura *liquidus* e *solidus* a  $614,5$  e  $512,4$   $^{\circ}\text{C}$  respectivamente. Além disso, a sequência de solidificação pode ser resumida como: a formação da matriz  $\alpha\text{-Mg}$  ( $614,5$   $^{\circ}\text{C}$ ), a formação das agulhas de lantânio ( $605,7$   $^{\circ}\text{C}$ ), a formação do eutético grosseiro ( $526,4$   $^{\circ}\text{C}$ ) e o eutético refinado ( $512,4^{\circ}\text{C}$ ). Esse resultado é corroborado pelo ensaio de calorimetria diferencial (DSC) que mostra, claramente, os picos de formação a  $614^{\circ}\text{C}$  e  $512^{\circ}\text{C}$  (*liquidus* e *solidus*) e uma formação a  $539^{\circ}\text{C}$ , provavelmente, relacionada à formação do eutético  $(\text{Mg,Al})_2\text{Ca}$ . Esses resultados estão de acordo com a literatura (SUZUKI et al, 2005; AYMAN et al, 2011; ZHANG et al, 2016).

Na Figura 31(c), (d) e (e) é possível observar as curvas de resfriamento dos experimentos agitados a  $585^{\circ}\text{C}$ ,  $595^{\circ}\text{C}$  e  $605^{\circ}\text{C}$ , respectivamente.

A maior taxa de resfriamento obtida foi para a temperatura de agitação de  $605^{\circ}\text{C}$ , sendo que a taxa de resfriamento calculada nesse caso foi de  $-4,61^{\circ}\text{C/s}$ , seguida  $-4,19^{\circ}\text{C/s}$  ( $595^{\circ}\text{C}$ ) e  $-3,29^{\circ}\text{C/s}$  ( $585^{\circ}\text{C}$ ). A taxa foi calculada entre o início do resfriamento até atingir a temperatura de  $500^{\circ}\text{C}$ .

Figura 31 – Análise térmica dos lingotes processados nos experimentos. Os gráficos (a e b) mostram o resultado da análise em condições próximas do equilíbrio (BARTEX, 2012). Os outros gráficos mostram os resultados das corridas com temperatura de agitação de 585°C (c) e 595°C (d) 605°C (e) e a curva de calorimetria diferencial – DSC (f).



Fonte: Próprio autor.

## 5.2 CÁLCULO DA FRAÇÃO SÓLIDA

O cálculo da fração sólida em função da temperatura foi realizado utilizando a equação de Scheil (Equação 2) mostrada no item 3.2. A Tabela 5 mostra os valores utilizados para o cálculo (valores das constantes) assim como os valores de fração sólida em função da temperatura.

Tabela 5 – Dados utilizados para cálculo e resultados da fração sólida em função da temperatura.

| Valores das constantes |       | T (de cada experimento) | f <sub>s</sub> |
|------------------------|-------|-------------------------|----------------|
| (dados de entrada)     |       |                         |                |
| T <sub>f</sub>         | 650°C | 585°C                   | 0,57           |
| T <sub>L</sub>         | 615°C | 595°C                   | 0,46           |
| K                      | 0,27  | 605°C                   | 0,29           |

Fonte: Próprio autor.

Os resultados da Tabela 5 mostram que os valores de fração sólida mudam drasticamente com uma pequena variação na temperatura, pois a equação tem um comportamento exponencial. As temperaturas de trabalho basearam-se nos resultados propostos por Yim e Shin (2003).

O valor de K (coeficiente de partição) foi calculado a partir de um diagrama de fases Mg-Al (elementos majoritários na liga) através do método descrito por Garcia (2007). Para isso considerou-se a liga com 6% de alumínio e na condição próxima a de equilíbrio.

### 5.3 ESTUDO MACROGRÁFICO

#### 5.3.1 Análise visual dos lingotes

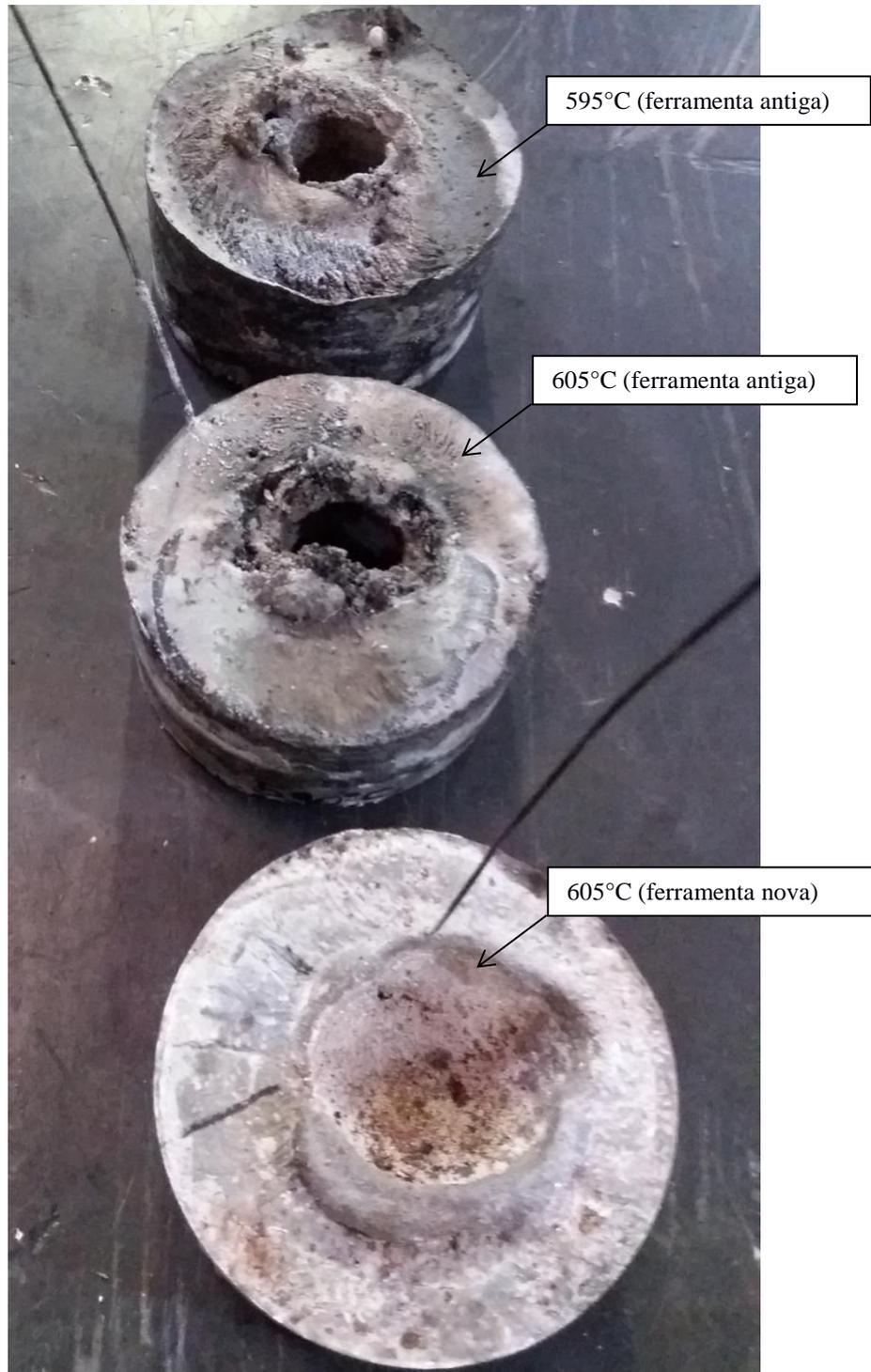
Uma vez preparados os lingotes pelo método de agitação mecânica em estado semisólido partiu-se para a investigação macrográfica a fim de investigar a influência do resfriamento na formação estrutural da peça. Foram, entretanto realizadas alterações para acelerar a extração de calor e garantir a efetividade do grau de globularização dos lingotes. Esse procedimento é mostrado no item 5.4, pois a análise micrográfica dos lingotes é que subsidiou a tomada de decisão.

A Figura 32 mostra a apresentação dos primeiros lingotes obtidos sendo apresentados na seguinte ordem de cima para baixo: lingotes agitados a 595°C (ferramenta antiga), 605°C (ferramenta antiga) e 605°C (ferramenta nova). Podem-se notar ainda os termopares que foram colocados no centro do lingote e solidificaram junto ao banho para acompanhar a evolução térmica.

Pode-se notar na Figura 32 que se obtiveram lingotes com baixo índice de defeitos externos (superficiais). Entretanto, na parte superior é possível notar uma cavidade na superfície dos lingotes. Essa cavidade foi atribuída à subida da ferramenta de agitação antes do resfriamento. Como o banho já estava em uma condição de semissólido (zona pastosa) a fração sólida era elevada, para alguns lingotes, e a fluidez do banho era pequena e não houve tempo suficiente para a pasta reologicamente alterada retornar ao lugar e fechar a cavidade gerada após a retirada da ferramenta de agitação. Além disso, logo após foi realizado o resfriamento rápido em água gerando assim o defeito na superfície.

Após, procedeu-se o corte longitudinal nos lingotes a fim de avaliar o aspecto macroográfico dessas amostras. Apesar desse defeito na superfície superior do lingote, de forma geral, o corte deles mostrou uma boa qualidade superficial interna nas amostras analisadas, sem a presença de grandes níveis de porosidade ou rechupes, como mostrado na Figura 33.

Figura 32 – Lingotes obtidos pelo processo de agitação mecânica do banho em estado semissólido.

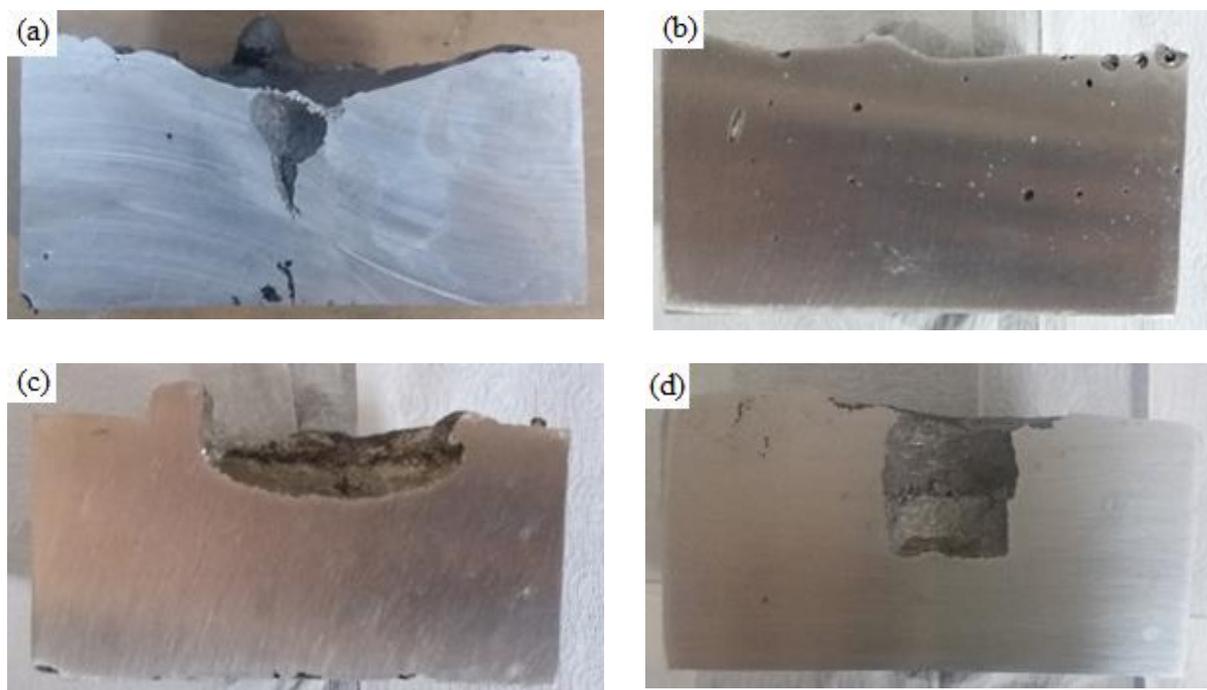


Fonte: Próprio autor.

### 5.3.2 Análise de defeitos

A Figura 33 mostra a análise visual realizada para a detecção de defeitos nos lingotes submetidos ao processo de refundição.

Figura 33– Corte dos lingotes e análise macrográfica. (a) Agitador antigo; 605 °C; (b) Agitador novo; 605 °C; (c) Agitador novo; 595 °C; (d) Agitador novo; 585 °C.



Fonte: Próprio autor.

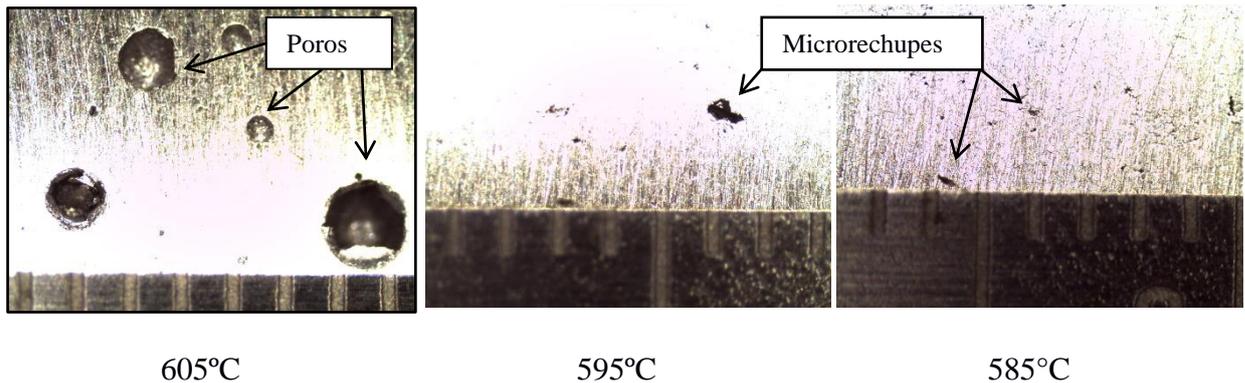
Pode-se notar na Figura 33 que os lingotes agitados a 605 °C (aqueles que apresentam menor fração sólida) tendem a apresentar um maior nível de macroporosidades quando comparado com as outras macrografias. Isso se deve à facilidade de penetração dos gases devido ao maior teor de líquido.

Também é possível notar que quanto maior a fração sólida mais evidente é o tamanho da cavidade superior devido à inserção e posterior retirada da ferramenta. Quanto maior a fração sólida, mais difícil de fechar essa cavidade devido ao alto teor de sólido.

A análise com o auxílio de uma lupa mostrou que cerca de 70% dos poros tem um tamanho médio menor do que um milímetro de diâmetro. Entretanto, foram encontrados vazios com tamanho de até três milímetros de diâmetro.

A Figura 34 mostra a análise realizada nos defeitos com o auxílio de uma lupa para identificação do tipo de defeito apresentado.

Figura 34 – Imagens ópticas ilustrando a análise realizada nos defeitos apresentados nos lingotes. Régua milimetrada posicionada na parte inferior mostrando o tamanho dos defeitos.



Fonte: Próprio autor.

Analisando os lingotes pode-se notar que a agitação a 605°C produz uma série de defeitos com cantos bastante lisos e de formato arredondado. Essa característica é típica de defeitos causados por porosidade devido à presença de gases dissolvidos no metal líquido e que ficam aprisionados devido ao resfriamento rápido.

Já os lingotes agitados com maior fração sólida apresentam uma superfície de melhor qualidade na análise visual, não apresentando grandes poros e sim microrechupes de fácil identificação devido a sua forma irregular, conforme mostrado na Figura 34.

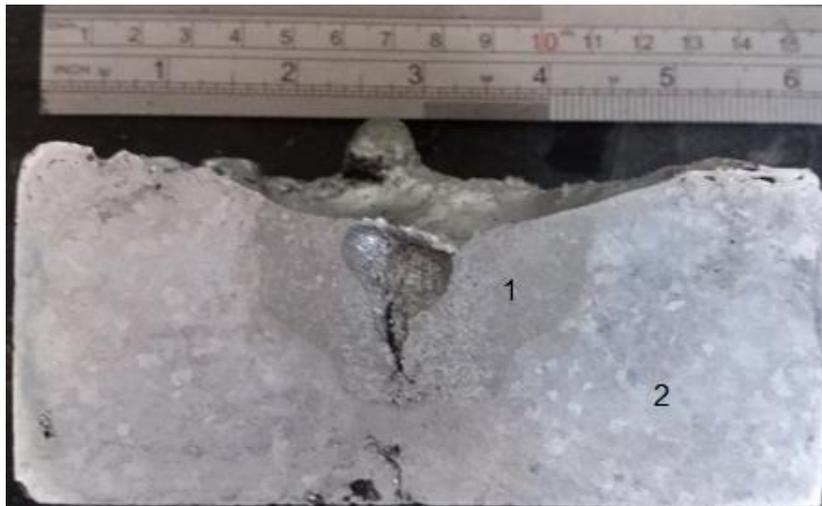
### 5.3.3 Investigação macrográfica com ataque químico

Após, procedeu-se a investigação macrográfica com o auxílio de um ataque químico para revelar a macroestrutura de solidificação. A Figura 35 mostra a comparação entre a utilização das duas ferramentas utilizadas nesse trabalho para agitação mecânica: ferramenta de diâmetro nominal de 50 mm e ferramenta de diâmetro nominal 110 mm.

Na Figura 35 ambos os lingotes foram fundidos a 650 °C, resfriados a 605 °C (dentro da zona pastosa,  $f_s = 29\%$ ), e depois agitados por 10 minutos. A Figura 35 (a) mostra o

resultado para ferramenta com diâmetro de 50 mm e a Figura 35 (b) mostra para o diâmetro de 110 mm.

Figura 35 – Comparação da macroestrutura apresentada pelos lingotes, ambos agitados a 605 °C com a ferramenta de diferentes diâmetros: (a) 50 mm; (b) 110 mm. Ataque Nital 10% sem aumento.



(a)



(b)

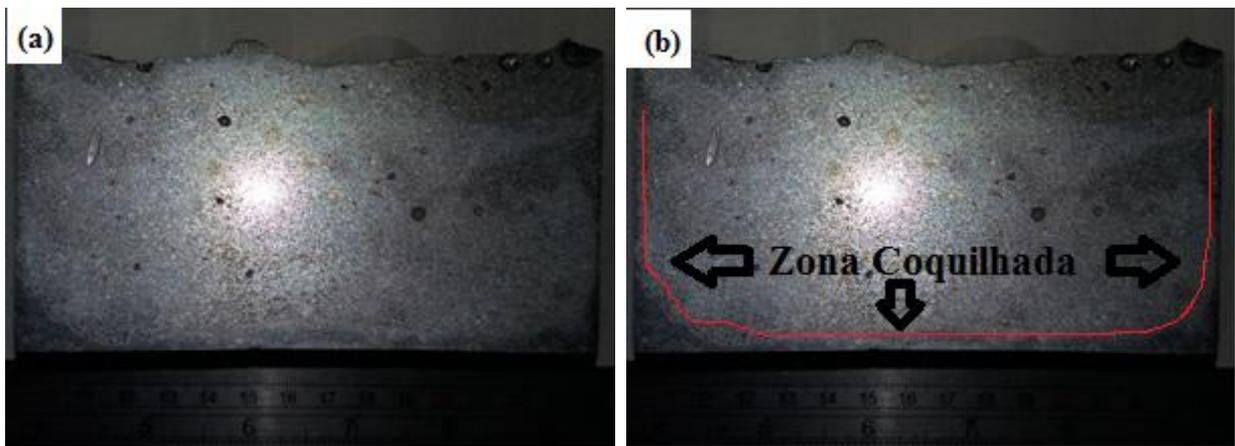
Fonte: Próprio autor.

Na Figura 35 (a) nota-se que com o início da agitação as estruturas sólidas foram quebradas e centrifugadas para a periferia do lingote (região 2), restando no centro do corpo de prova o líquido de composição eutética que foi continuamente agitado (região 1). Na região 2, pode-se ver uma estrutura predominantemente equiaxial e de coloração mais clara. Já na região 1 (central) pode-se notar uma coloração mais escura.

Essa segregação entre sólido e líquido causou uma macrosegregação no lingote. Para corrigir isso, a ferramenta de agitação foi alterada de 50 mm de diâmetro para 110 mm, como indicado na Figura 24.

O resultado dessa alteração pode ser visto na Figura 35 (b), onde o lingote apresenta uma grande homogeneidade quando comparado com a Figura 35 (a). A folga de apenas 4 milímetros entre a ferramenta de agitação e a lateral do cadinho promoveu uma agitação total, em ambos, sólido e líquido propiciando uma boa homogeneidade do lingote. A seguir na Figura 36, mostra-se o detalhe da macrografia do lingote agitado a 605 °C.

Figura 36 – Macrografia do lingote agitado a 605 °C mostrando a formação da zona coquilhada: (a) Foto original atacada com Nital 10%; (b) Representação esquemática detalhando a zona coquilhada.

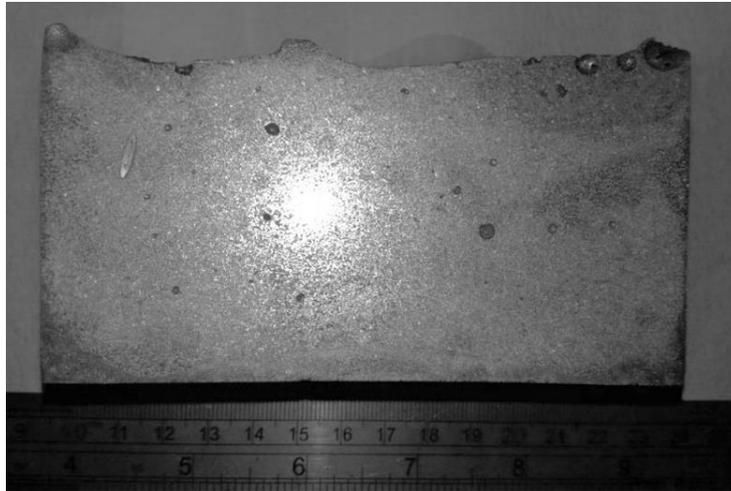


Fonte: Próprio autor.

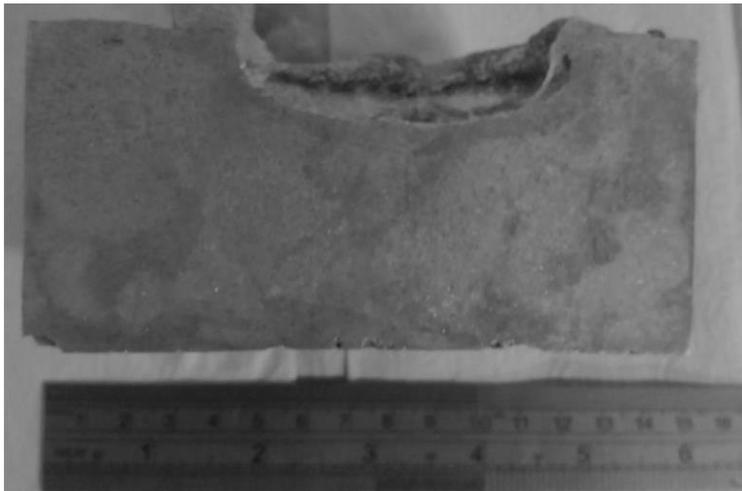
Na Figura 36 (a) é possível notar a formação da zona coquilhada que é formada pela alta taxa de nucleação que ocorre na zona junto ao molde metálico (coquilha) devido à alta taxa de extração de calor e por isso cria muitos grãos refinados que se diferenciam do restante do lingote. A Figura 36 (b) auxilia o leitor na identificação da zona coquilhada.

Já na Figura 37 é mostrada a comparação entre todos os lingotes agitados com a nova ferramenta (diâmetro de 110 mm).

Figura 37 – Comparação da macrografia de todos os lingotes: (a) 605 °C; (b) 595 °C; (c) 585 °C. Todos agitados por 10 minutos. Ataque Nital 10%, sem aumento.



(a)



(b)



(c)

Fonte: Próprio autor.

Pode-se notar na Figura 37 que os lingotes apresentam uma matriz homogênea e a formação, em sua grande maioria, de grãos equiaxiais. Contudo, quanto maior a fração sólida mais difícil de identificar a formação da zona coquilhada. Esse fato deve-se à formação, em nível já adiantado, dos núcleos sólidos, pois existe grande quantidade de sólido já formado e o efeito de nucleação junto à fronteira metal/molde acaba sendo suprimido.

#### 5.4 ANÁLISE MICROGRÁFICA – METODOLOGIA M1

Nesse capítulo serão mostradas as micrografias dos lingotes produzidos, bem como a análise e discussão desses resultados.

##### 5.4.1 Análise Micrográfica inicial e modificação no sistema de resfriamento

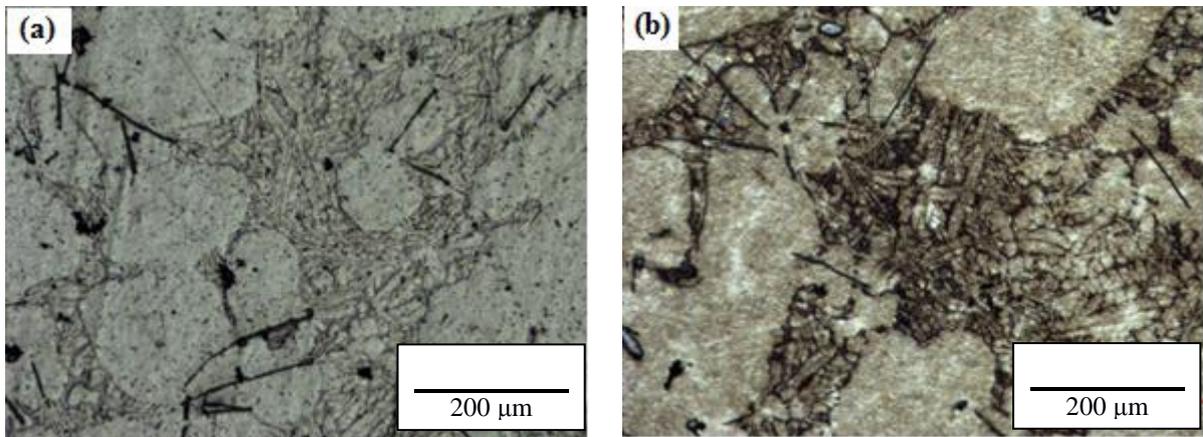
Foram realizadas, preliminarmente, fusões utilizando o sistema unidirecional proposto por Bartex (2012) e Garcia (2012). Porém, o sistema unidirecional proposto por esses autores não obteve uma globularização homogênea ao longo do lingote quando submetido à reofundição.

No sistema unidirecional, proposto por estes autores, a extração de calor ocorre unicamente pela base do cadinho, permanecendo as paredes na condição isotérmica. Há assim a formação de uma camada solidificada que avança unidirecionalmente em sentido oposto à extração de calor (sentido vertical ascendente).

Após a agitação mecânica houve a formação dos glóbulos na pasta reofundida de forma homogênea, ou seja, ao longo de todo o banho. Porém, durante o procedimento metalográfico notou-se a formação de uma camada globularizada próxima à interface metal/molde; porém, não houve globularização no centro do lingote.

Esse fato deve-se à baixa taxa de extração de calor que não foi eficaz em solidificar rapidamente a estrutura em geral propiciando, através de mecanismos de crescimento e difusão, o retorno dos glóbulos à formação dendrítica nas regiões mais afastadas da interface metal/molde como mostrado na Figura 38.

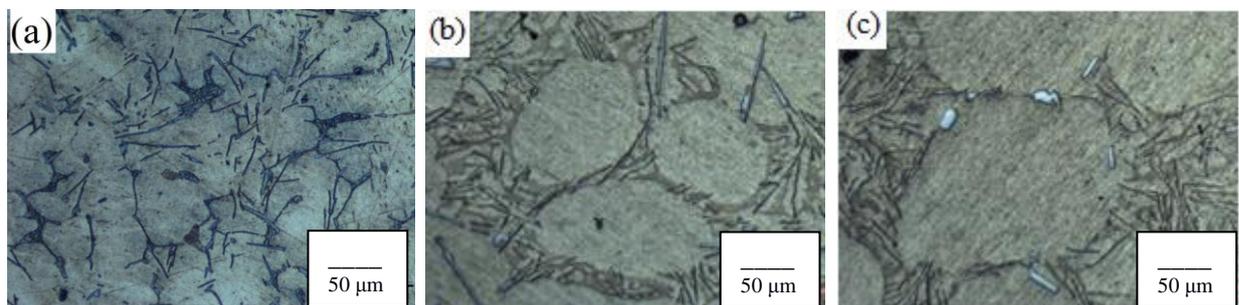
Figura 38 – Micrografias de lingote refundido utilizando o sistema de resfriamento unidirecional. (a) Região junto à interface metal/molde mostrando zonas globularizadas; (b) Região do centro não globularizada.



Fonte: Próprio autor.

Então, propôs-se a utilização de um sistema de resfriamento com a imersão do cadinho em água, conforme mostrado na Figura 20. Com isso, aumentou-se a extração de calor do lingote e propiciou uma formação globular ao longo de todo o corpo de prova confeccionado, como mostra a Figura 39.

Figura 39 – Comparação micrográfica entre as amostras do material sem agitação e com agitação a 605°C utilizando novo sistema de resfriamento: (a) sem agitação; (b) região próxima à parede do molde (agitado/periferia); (c) região central do lingote (agitado). Todas amostras com aumento de 100 x e ataque Nital 3%.



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 39 é realizada a comparação de uma amostra retirada do lingote comercial (a) (sem agitação – como fabricado) e a amostra que foi agitada a 605 °C (b e c). Nota-se que

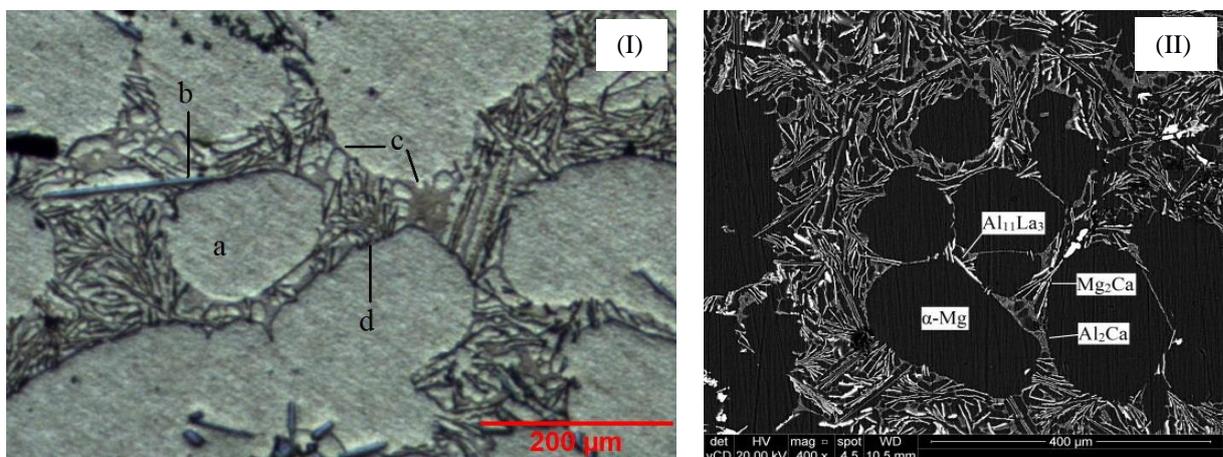
a Figura 39 (a) apresenta os microconstituintes de forma bastante grosseira e irregular quando comparados à amostra agitada.

Já a Figura 39 (b e c) mostra a homogeneidade das micrografias em todo o lingote mostrando uma globularização em todas as regiões. Comparando a Figura 38 (a e b) com a Figura 39 (b e c) pode-se notar a diferença na globularização. Dessa forma pode-se comprovar que a mudança no sistema de solidificação unidirecional (Figura 20) foi eficaz.

#### 5.4.2 Identificação dos microconstituintes

Como era esperado ocorreu a precipitação da fase  $\alpha$ -Mg como sólido primário rico em magnésio com átomos de outros elementos em solução sólida. Seguindo a sequência de solidificação houve a precipitação da fase acicular rica em alumínio-lantânio ( $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ ), seguido pela solidificação do eutético grosseiro  $(\text{Mg},\text{Al})_2\text{Ca}$  e pelo eutético refinado  $\text{Mg}_2\text{Ca}$ . Essa sequência de solidificação foi proposta por Bartex (2019) e é a rota mais provável nessa situação. A literatura também aponta esse como o caminho mais provável (AYMAN, 2011; SUZUKI, 2005; ZHANG, 2010). A Figura 40 mostra as fases descritas na análise microestrutural utilizando microscopia óptica.

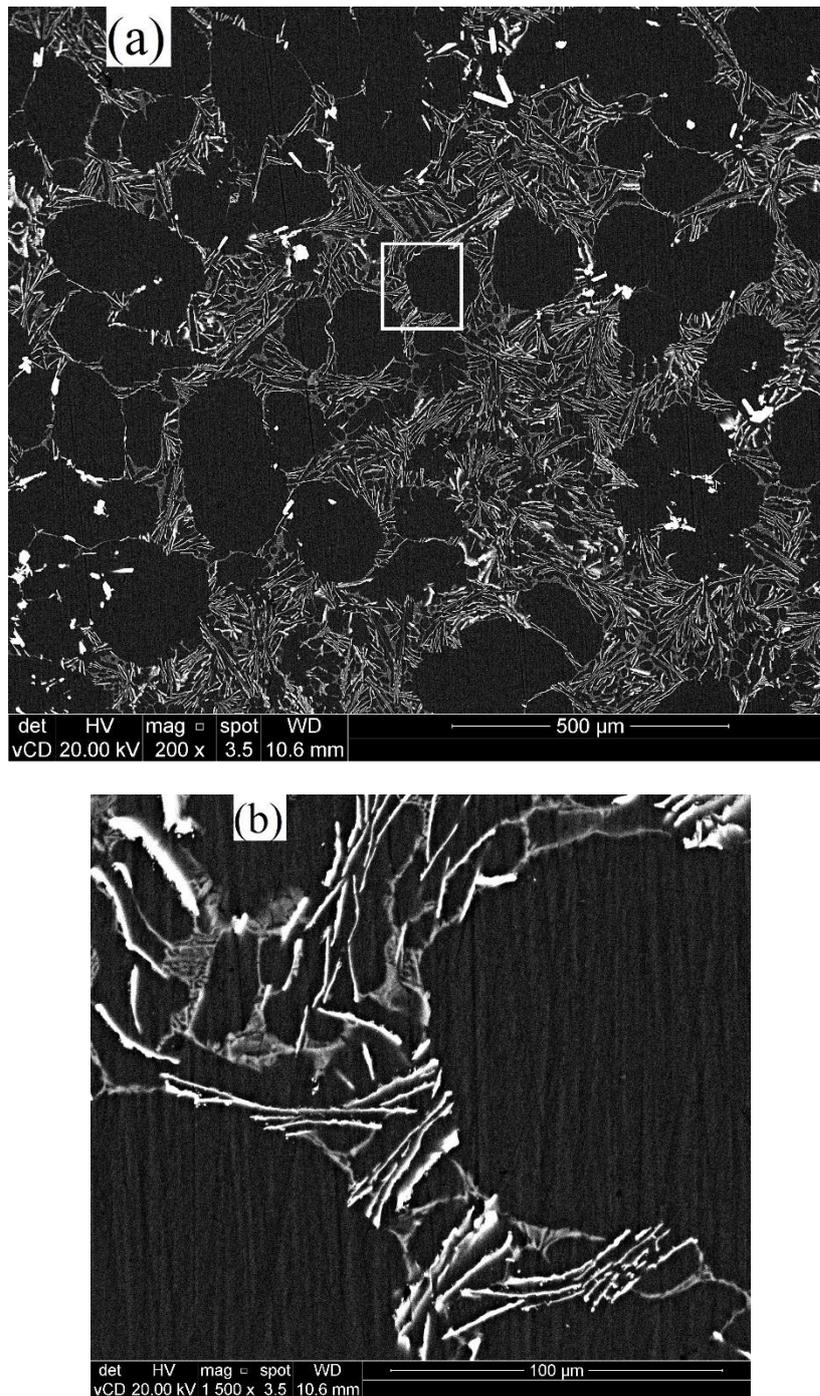
Figura 40 – Micrografias: (I) óptica e (II) MEV da amostra a 605°C mostrando as fases formadas: (a) matriz  $\alpha$ -Mg; (b) fase acicular  $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ ; (c) Eutético grosseiro  $(\text{Mg},\text{Al})_2\text{Ca}$ ; (d) Eutético refinado  $\text{Mg}_2\text{Ca}$ .



Fonte: Próprio autor.

Já a Figura 41 mostra a microscopia utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

Figura 41 – MEV da amostra processada a 605°C mostrando a matriz  $\alpha$ -Mg (fase escura) e os precipitados (fases claras). (a) Matriz globularizada. (b) Detalhe da região interglobular.

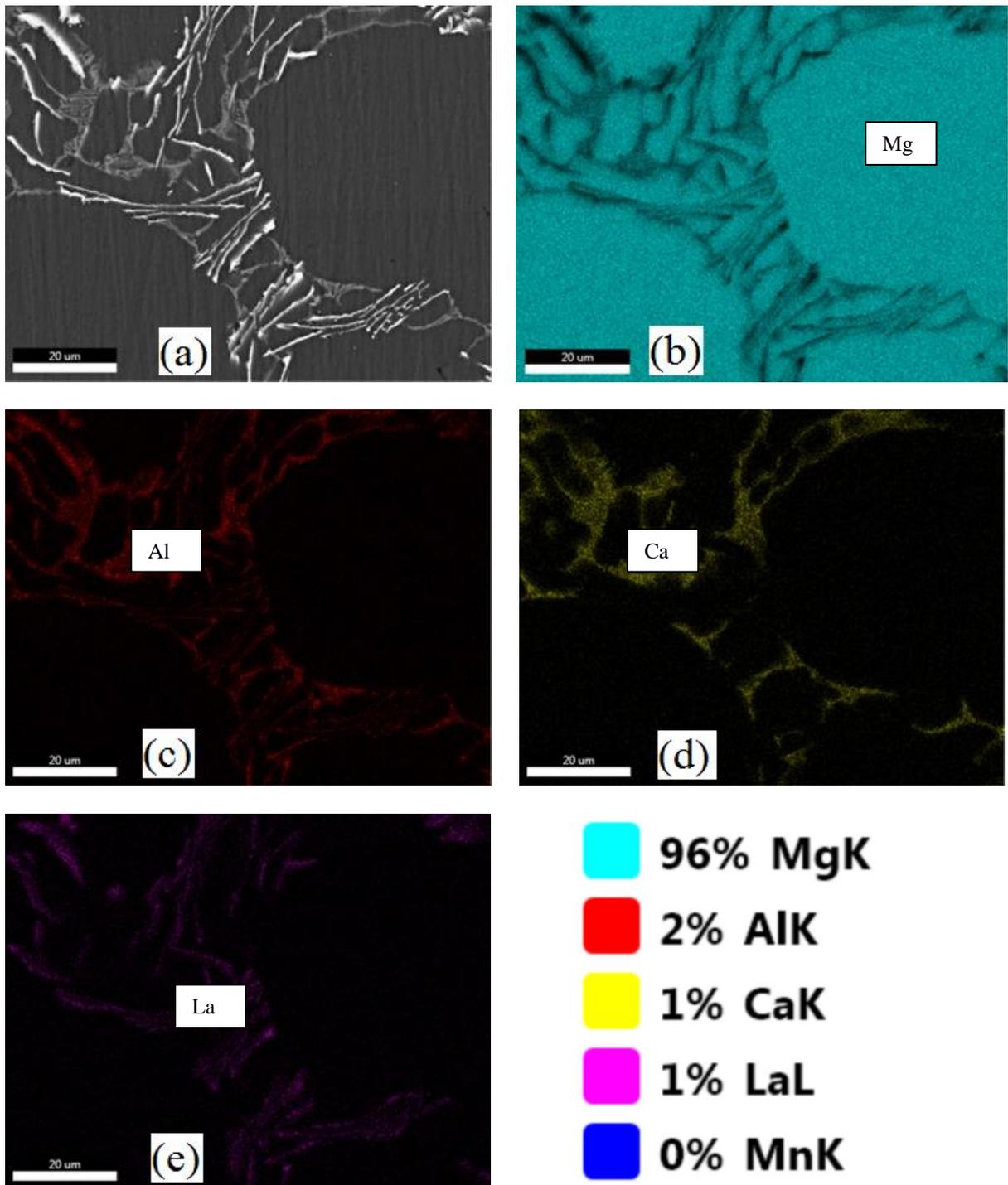


Fonte: Próprio autor.

Pode-se notar na Figura 41 a presença da matriz  $\alpha$ -Mg e nos contornos dos glóbulos a presença dos precipitados descritos na Figura 40 de forma bastante refinada.

A Figura 42 mostra a distribuição dos elementos químicos ao longo da matriz.

Figura 42 – Mapa da distribuição dos elementos químicos na matriz para a amostra processada a 605°C.

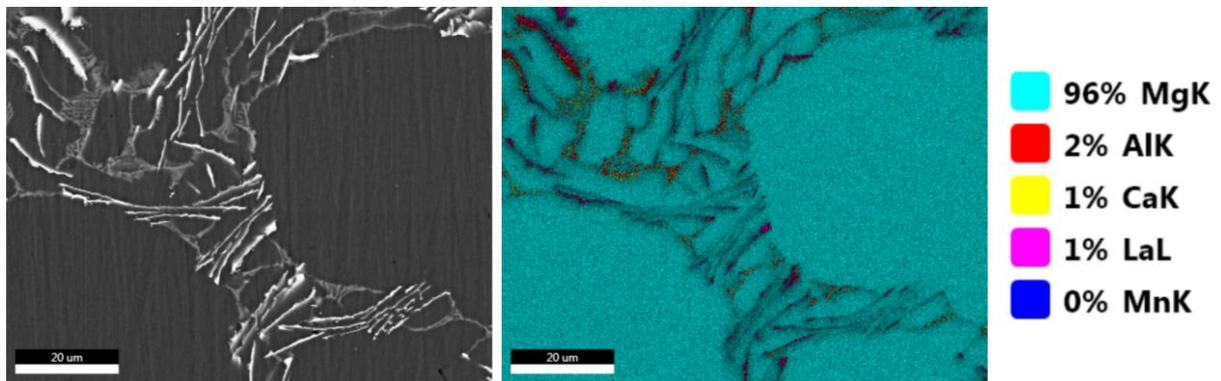


Fonte: Próprio autor.

A Figura 42 mostra a distribuição dos elementos químicos ao longo da matriz. A Figura 42 (a) mostra a região analisada. Na Figura 42 (b) é possível notar a presença do elemento principal, magnésio. Já nas Figura 42 (c), (d) e (e) mostram a distribuição dos elementos alumínio (Al), cálcio (Ca) e lantânio (La), respectivamente de acordo com a escala de cores.

Na Figura 43 é mostrado o mapa com a distribuição de todos os elementos dispersos pela matriz e a comparação com a amostra micrográfica realizada em MEV.

Figura 43 – Mapa de distribuição de todos os elementos químicos ao longo da matriz para a amostra processada a 605°C.



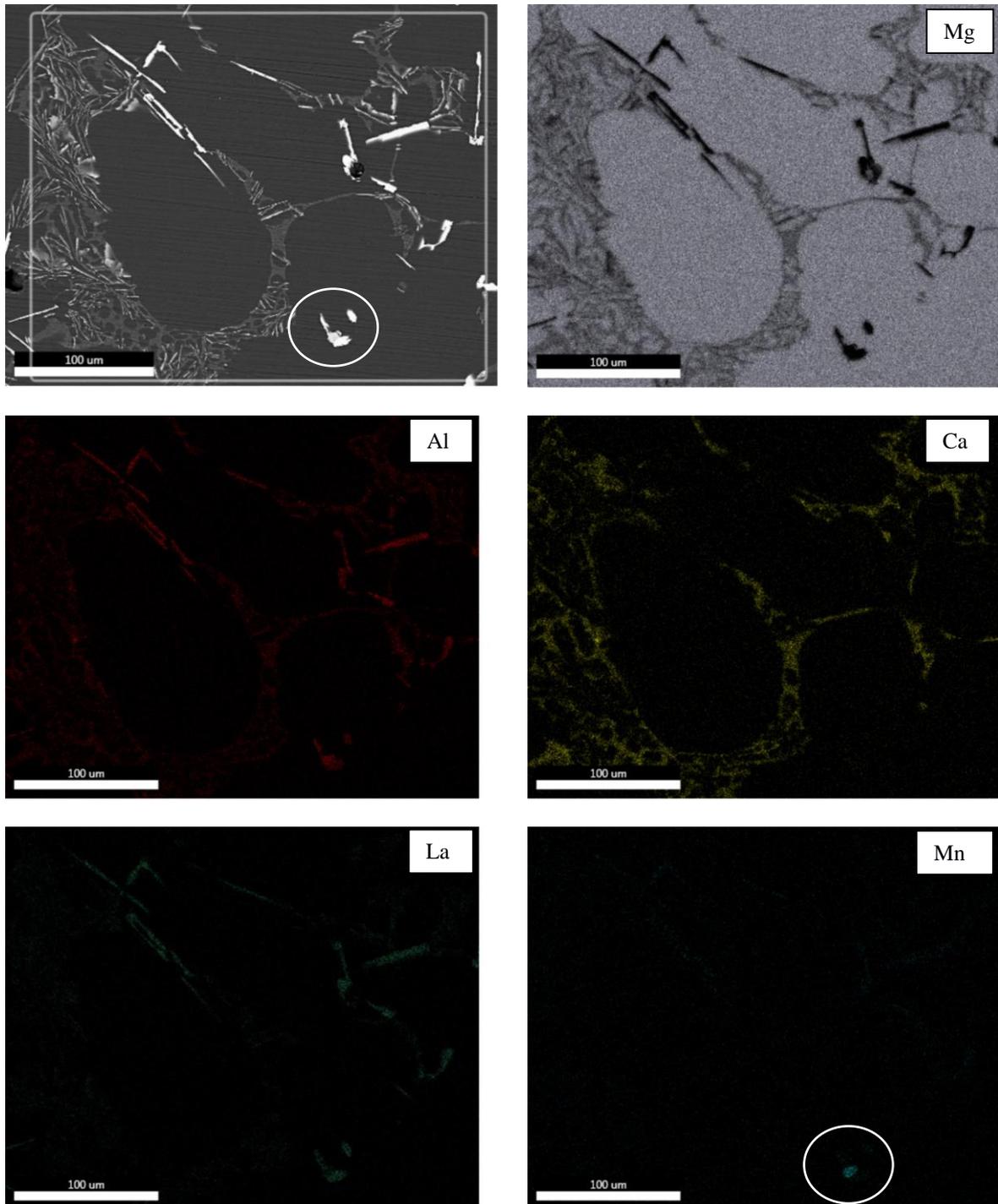
Fonte: Próprio autor.

Foram filtrados nesse mapa apenas os elementos com maior percentual em peso na liga. Assim, foram considerados apenas os seguintes elementos na análise: Mg, Al, La, Ca, Mn. Na análise mostrada nas Figura 42 e Figura 43 não foi detectada a presença de manganês (Mn) distribuído ao longo da matriz e nem nos microconstituintes.

Entretanto, a Figura 44 mostra a presença desse elemento em conjunto com lantânio formando um precipitado de forma poligonal.

Com a ajuda do mapa da Figura 44 é possível notar que há a formação de um microconstituente de forma facetada na matriz com a combinação de lantânio e manganês. Bartex (2012) já havia identificado que a combinação de lantânio com manganês propicia a formação de uma fase de forma facetada. Naquele trabalho o elemento Mn-La apresentou alta dureza atingindo durezas superiores a 500 Vickers.

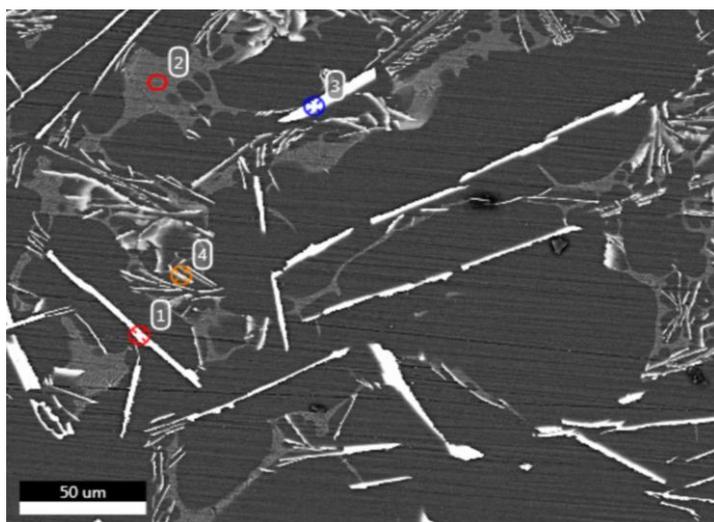
Figura 44 – Mapa da distribuição dos elementos químicos da amostra agitada a 605°C. Indicação do microconstituente de forma facetada na matriz.



Fonte: Próprio autor.

A fim de confirmar a presença desses elementos nos microconstituintes foram realizadas análises de EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) também conhecidas como microsonda, mostrados na Figura 45 e na Figura 46.

Figura 45 – EDS para investigação do microconstituente eutético e do acicular (análise semiquantitativa).



|           | <b>EDS 1</b>       | <b>EDS 2</b> | <b>EDS 3</b> | <b>EDS 4</b> |
|-----------|--------------------|--------------|--------------|--------------|
|           | <b>(% em peso)</b> |              |              |              |
| <b>Mg</b> | 7,10               | 72,52        | 7,39         | 73,74        |
| <b>Al</b> | 33,16              | 15,49        | 36,59        | 16,04        |
| <b>Ca</b> | -                  | 11,99        | -            | 2,37         |
| <b>La</b> | 59,73              | -            | 54,64        | 7,85         |
| <b>Mn</b> | -                  | -            | 1,38         | -            |

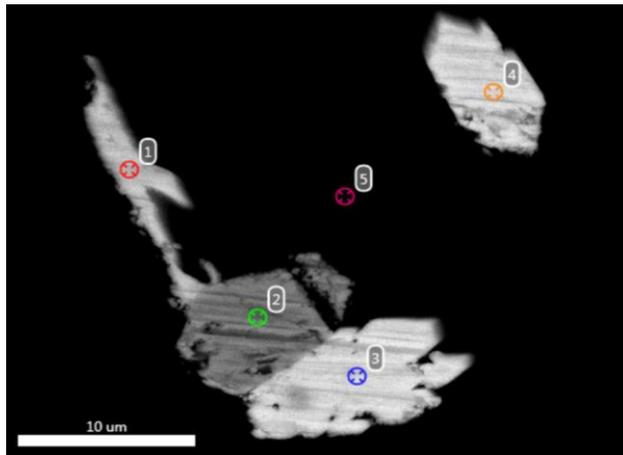
Fonte: Próprio autor.

A Figura 45 mostra as análises realizadas em microsonda (EDS). Comparando a EDS 1 com a EDS 3 pode-se notar a presença, majoritariamente, de lantânio e alumínio. Porém, a EDS 3 apresenta a presença de manganês e com isso a forma da estrutura tende a ser mais facetada quando comparada com a estrutura formada apenas por lantânio e alumínio que tende a apresentar-se de forma mais acicular, ou seja, fina e alongada como se fosse uma agulha. Ambas apresentam ainda a presença de magnésio que, provavelmente, está relacionada à matriz e devido ao tamanho reduzido das estruturas somado ao volume de interação do feixe de elétrons com a amostra que acaba sendo retro espalhado e incide na contagem.

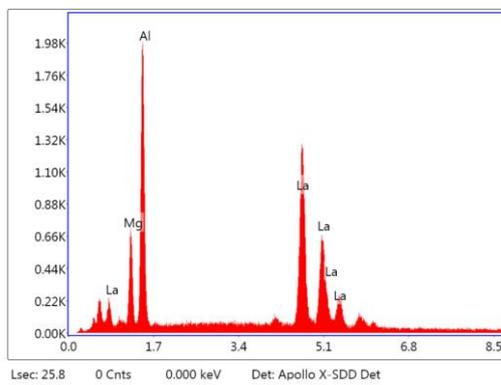
As EDS 2 e 4 mostram, possivelmente, a presença do eutético refinado  $Mg_2Ca$  e do eutético grosseiro  $(Mg,Al)_2Ca$ . A presença de lantânio deve-se a proximidade de outros precipitados aciculares e à interação do feixe de elétrons com outros elementos.

A fim de investigar a influência do manganês escolheu-se uma região bem específica com a presença do microconstituente acicular e facetado. Os resultados são mostrados na Figura 46.

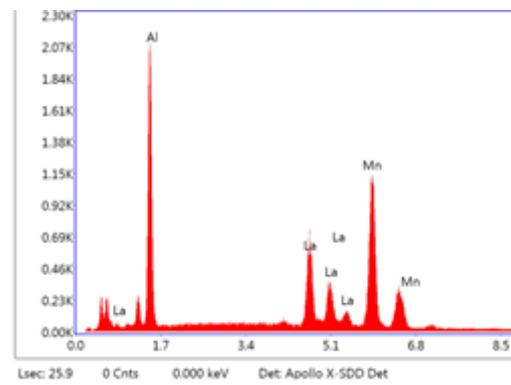
Figura 46 – Análise de EDS nas estruturas aciculares e poligonal contendo lantânio.



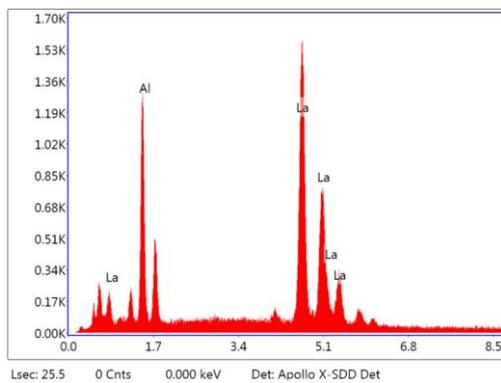
|           | EDS 1       | EDS 2 | EDS 3 | EDS 4 |
|-----------|-------------|-------|-------|-------|
|           | (% em peso) |       |       |       |
| <b>Mg</b> | 12,44       | -     | -     | -     |
| <b>Al</b> | 36,01       | 35,52 | 28,89 | 26,97 |
| <b>La</b> | 51,55       | 31,52 | 71,11 | 73,03 |
| <b>Mn</b> | -           | 32,96 | -     | -     |



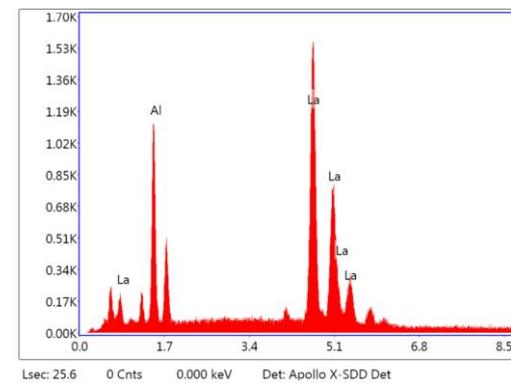
1



2



3



4

Fonte: Próprio autor.

Pode-se notar na Figura 46 que a presença do manganês quando combinado com alumínio e lantânio propicia a precipitação de microconstituintes em formato poligonal ao invés da formação de agulhas. Devido a quantidade presente na liga (apenas 0,3%) a presença de manganês deve-se a duas possíveis situações: inclusão exógena ou como nucleante.

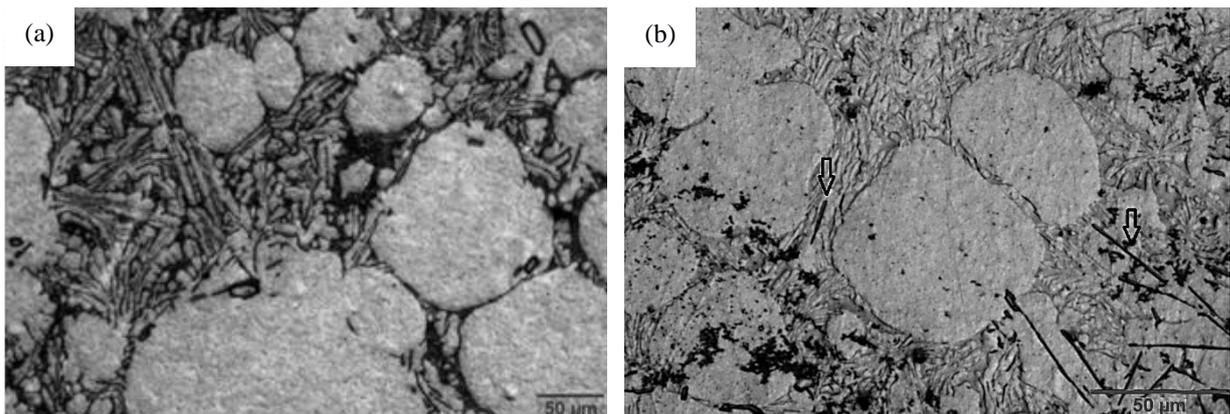
No caso de uma inclusão exógena pode ser algum resquício de material proveniente da lingoteira ou dos refratários do forno e sua presença deve-se a contaminação o que não é tão provável, pois a quantidade de 0,3 % ainda é considerável.

No caso de inclusão como nucleante pode ser utilizado para aumentar a taxa de nucleação no material diminuindo tamanho de grão. Nas análises térmicas realizadas nesse trabalho não foi detectada a formação de outro particulado. Devido à sua forma e a sua dureza, pode-se deduzir que se trata de um microconstituente com ponto de fusão relativamente alto e pode ter sido utilizado para modificar alguma propriedade na solidificação (BARTEX, 2012; MEDINA et al, 2017). Entretanto, realizou-se uma pesquisa sobre a utilização de manganês como nucleante em ligas de magnésio e não se obteve nenhum resultado. Assim, mais estudos devem ser realizados sobre esse assunto.

#### 5.4.3 Micrografias do Experimento E1 (605 °C e $f_s = 0,29$ )

As micrografias do experimento E1 (605 °C) são apresentadas na Figura 47.

Figura 47 – Micrografias do experimento E1 (605 °C e  $f_s = 29\%$ ) apresentando glóbulos de  $\alpha$ -Mg rodeados pelo líquido eutético remanescente. (a) região junto à interface metal/molde. (b) região central - seta indicando a presença das agulhas na região interglobular.



Fonte: Próprio autor.

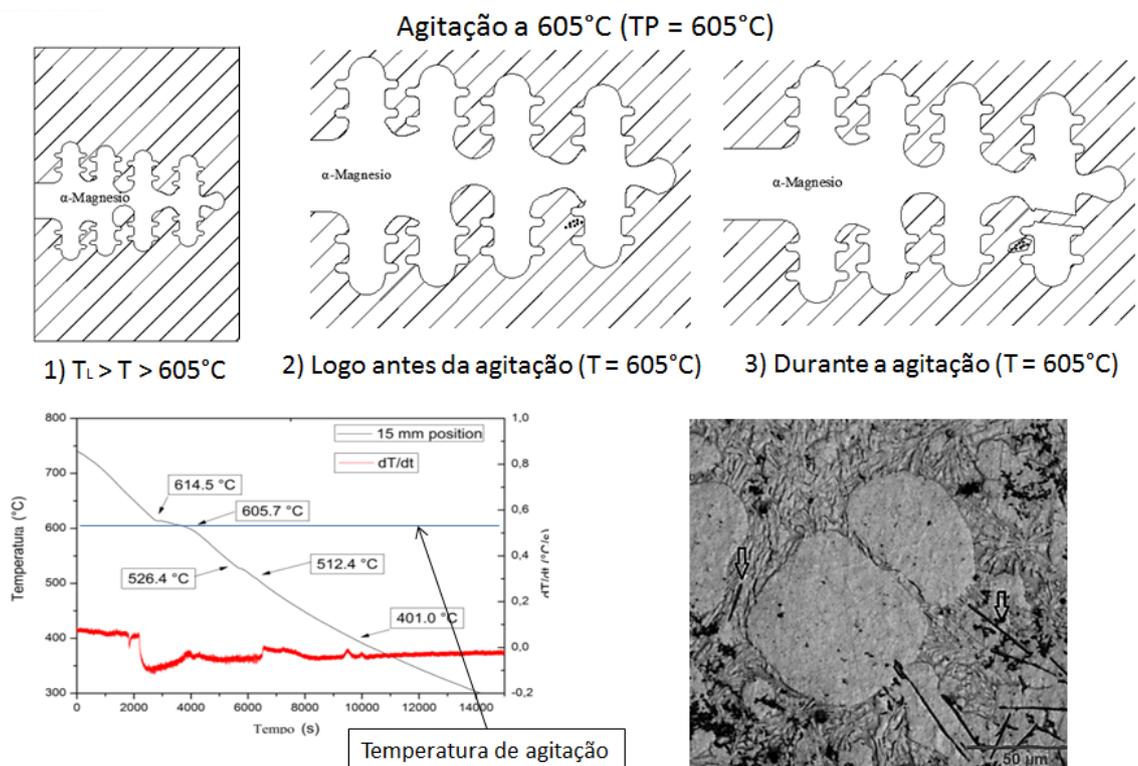
As micrografias do experimento 1 apresentaram, de forma geral, a presença de glóbulos bastante arredondados. Outra característica que chama a atenção foi a precipitação

das agulhas de lantânio ( $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ ) ao lado dos glóbulos de  $\alpha$ -Mg como indicado pelas setas na Figura 47 b.

Essa precipitação da fase acicular ( $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ ) ao lado da matriz  $\alpha$ -Mg deve-se ao fato de a agitação ser realizada em uma temperatura muito próxima da formação dos glóbulos. Bartex (2019) identificou a formação da matriz em  $614^\circ\text{C}$  e a nucleação começa a formar um sólido primário ( $\alpha$ -Mg) que vai segregando soluto para a periferia do núcleo. Com a redução da temperatura e enriquecimento do soluto atinge-se a estabilidade para a formação da fase acicular ( $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ ) que ocorre em  $605^\circ\text{C}$ .

Porém, a agitação mecânica ocorre exatamente na temperatura de  $605^\circ\text{C}$ , momento esse em que já existem algumas dendritas de  $\alpha$ -Mg, e a fase acicular ( $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ ) está começando a precipitar. Nesse momento a solidificação das agulhas é interrompida pela agitação mecânica que quebra as dendritas e suprime a formação da fase acicular. Então, a formação dessa fase ( $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ ) se dá apenas após a agitação, durante o processo de resfriamento rápido, e assim fica dispersa ao lado dos glóbulos de  $\alpha$ -Mg, como mostrado na ilustração da Figura 48.

Figura 48 - Esquema ilustrativo do processo de formação da fase acicular no contorno dos glóbulos – Temperatura de processamento igual a  $605^\circ\text{C}$ .



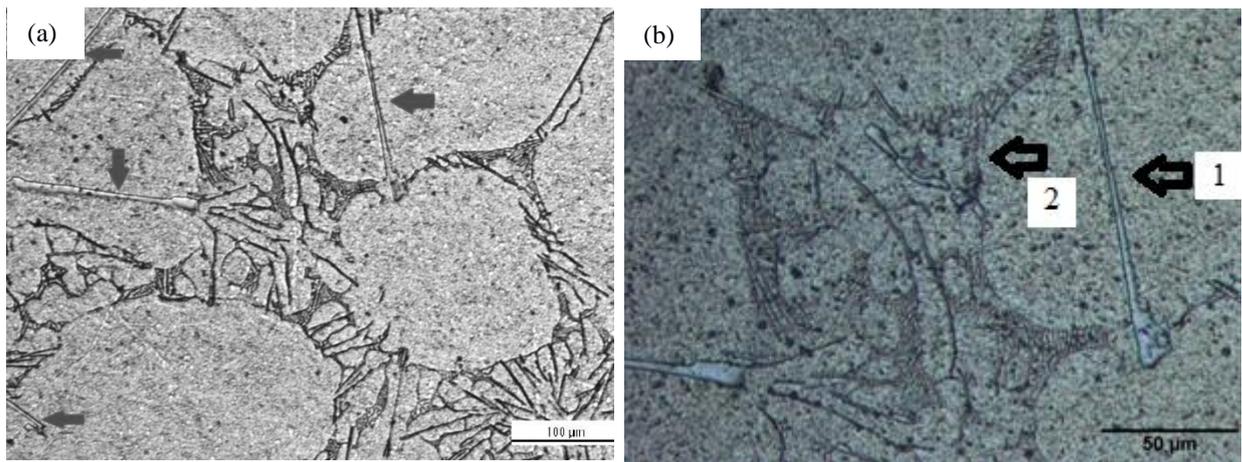
Fonte: Próprio autor.

Na Figura 48 está representada de forma esquemática a formação dos glóbulos e da fase acicular. Em 1, pode-se ver a formação de uma dendrita primária de  $\alpha$ -Mg rodeada por líquido. Em 2, pode-se ver o crescimento da dendrita e uma zona no líquido enriquecida por soluto. Em 3, inicia-se a agitação mecânica e a consequente quebra das dendritas e a mistura do líquido remanescente. Após o resfriamento há a formação do glóbulo com o líquido remanescente na região interglobular.

#### 5.4.4 Micrografias do Experimento E2 (595 °C e $f_s = 0,46$ )

As micrografias do experimento E2 (595 °C) são apresentadas na Figura 49.

Figura 49 - Micrografias do experimento E2 (595 °C e  $f_s = 46\%$ ) apresentando glóbulos de  $\alpha$ -Mg rodeados pelo líquido eutético remanescente. (a) região junto a interface metal/molde (b) detalhe da região.



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 49 é apresentado a micrografia do experimento 2. Pode-se notar na Figura 49 que as agulhas de lantânio ( $Al_{11}La_3$ ) estão presentes tanto nas bordas dos glóbulos de  $\alpha$ -Mg quanto no interior desses glóbulos, diferentemente do apresentado na Figura 47.

Essa diferença deve-se à formação da fase acicular ( $Al_{11}La_3$ ) na temperatura de 605 °C. Como a agitação é realizada a 595 °C já estão formadas as dendritas de  $\alpha$ -Mg e as agulhas de lantânio ( $Al_{11}La_3$ ). Quando é iniciada a agitação essas estruturas já estão formadas e embora a agitação mecânica cause um cisalhamento quebrando as estruturas em pedaços menores, é possível notar a presença de agulhas de lantânio no interior dos glóbulos, como mostrado na Figura 49 (b).

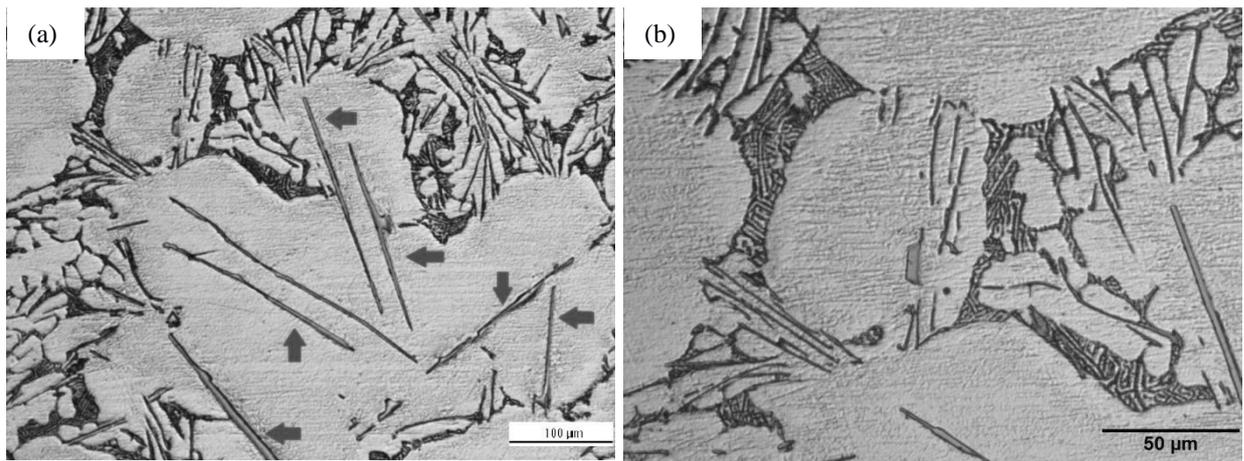
Na Figura 49 (b) é possível notar a presença de uma agulha de lantânio (indicado pelo número 1) cortando um glóbulo de  $\alpha$ -Mg (número 2 indica a fronteira do glóbulo com o líquido remanescente).

Além disso, pode-se notar também que nas metalografias do experimento E2 (595 °C) os glóbulos apresentam-se de forma menos circular do que o experimento E1, e esse fato decorre diretamente pelo aumento da fração sólida presente na liga.

#### 5.4.5 Micrografias do Experimento E3 (585 °C e $f_s = 0,57$ )

As micrografias do experimento E3 (585 °C) são apresentadas na Figura 50.

Figura 50 - Micrografias do experimento E3 (585 °C e  $f_s = 57\%$ ) apresentando glóbulos de  $\alpha$ -Mg rodeados pelo líquido remanescente. (a) região junto à interface metal/molde (b) detalhe da região.



Fonte: Próprio autor.

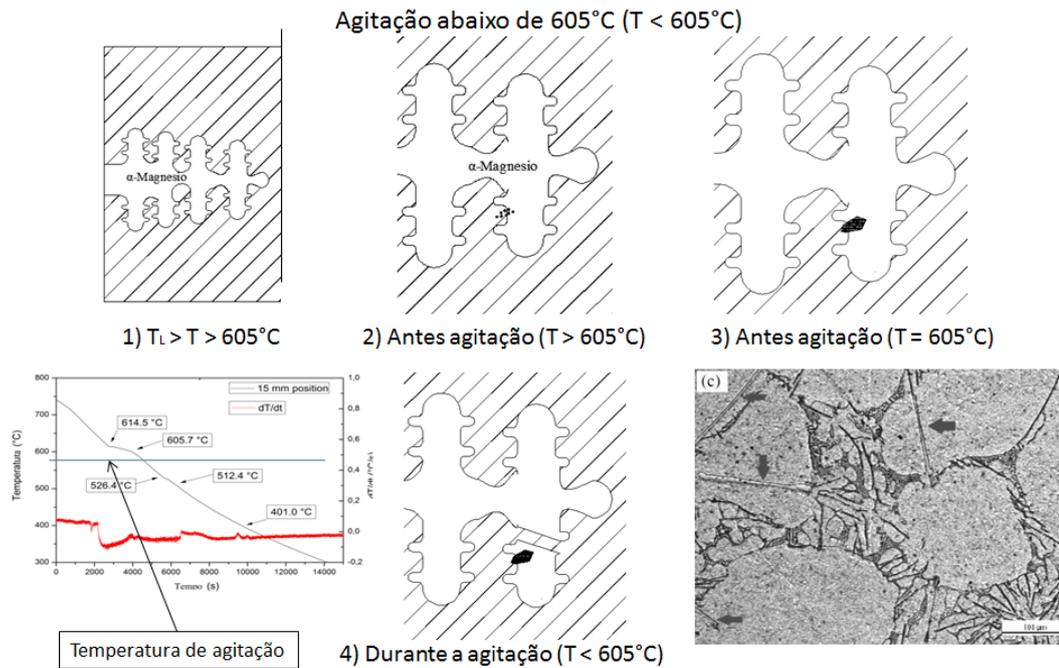
Na Figura 50 é apresentada a micrografia do experimento E3. Pode-se notar na Figura 50 que as agulhas de lantânio ( $Al_{11}La_3$ ) estão presentes tanto nas bordas quanto no centro dos glóbulos. As agulhas, porém, apresentam-se de forma mais grosseira quando comparadas com os experimentos E2 (595 °C) e, principalmente, com o experimento E1 (605 °C).

A precipitação das agulhas no contorno dos glóbulos e também no centro deles deve-se ao que foi discutido no item 5.4.4. Já o tamanho mais grosseiro da fase acicular deve-se à temperatura mais baixa, e conseqüentemente à fração sólida mais elevada, que faz com que as agulhas tenham formado-se completamente.

Também a forma dos glóbulos foi mais irregular obtendo-se glóbulos descaracterizados ou deformados e isso também se deve à fração sólida mais elevada o que

impede ou dificulta o seccionamento das estruturas primárias. Na Figura 51 apresenta-se uma ilustração da formação de estruturas.

Figura 51 - Esquema ilustrativo do processo de formação da fase acicular no centro e no contorno dos glóbulos – Temperatura de processamento menor que 605°C.



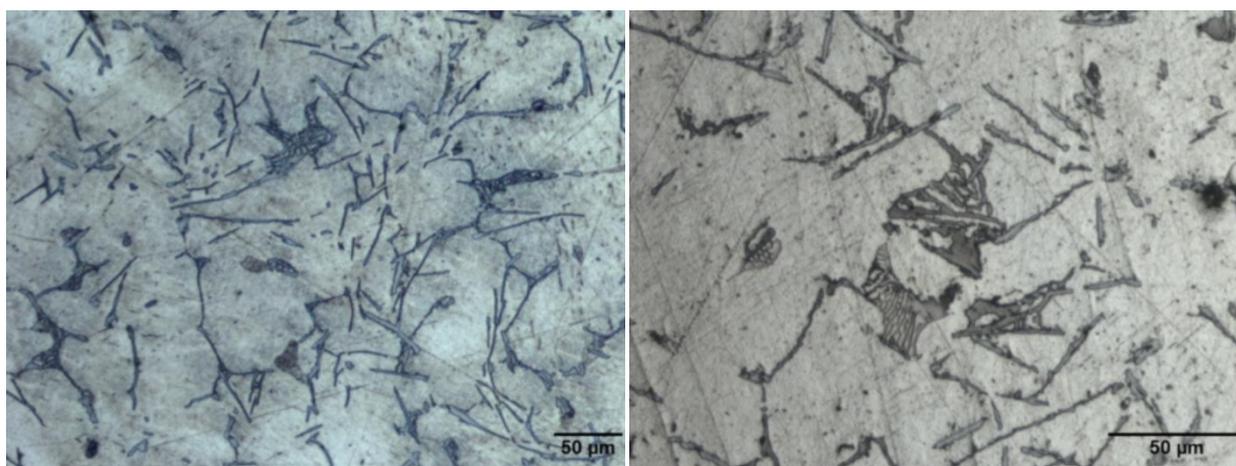
Fonte: Próprio autor.

Na Figura 51 está representada, de forma esquemática, a formação dos glóbulos e da fase acicular para condição de agitação abaixo de 605°C. Em 1, pode-se ver a formação de uma dendrita primária de  $\alpha\text{-Mg}$  rodeada por líquido. Em 2, pode-se ver o crescimento dessa dendrita e uma zona no líquido enriquecida por soluto. Em 3, atinge-se a temperatura de formação da fase acicular (605°C) e ocorre a precipitação das agulhas de lantânio na matriz. Em 4, inicia-se a agitação, com a consequente quebras das estruturas sólidas, em uma temperatura abaixo de 605°C (a 595°C| ou a 585°C). Resultado final: glóbulos de  $\alpha\text{-Mg}$  e agulhas de  $\text{Al}_{11}\text{La}_3$  precipitadas tanto na região interglobular como na região intraglobular e após o resfriamento há a formação das demais fases descritas em 5.4.2.

#### 5.4.6 Micrografias do Experimento E4 (sem agitação – como fabricado)

Apenas para comparação são apresentadas na Figura 52 o resultado das micrografias de uma amostra retirada de um lingote comercial (sem agitação).

Figura 52 - Micrografia do lingote não agitado (como fabricado): (a) região da periferia; (b) detalhe da região. Aumento 100x.



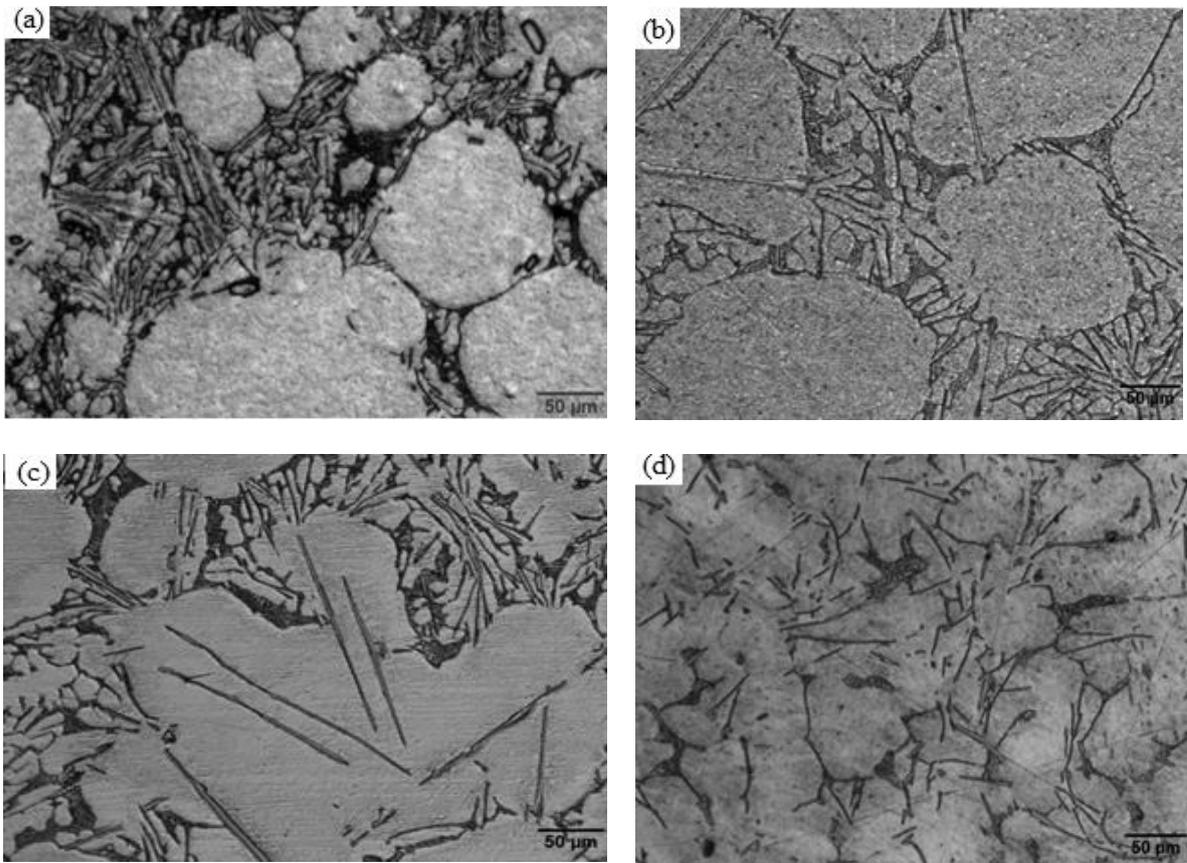
Fonte: Próprio autor.

Na Figura 52 encontra-se uma estrutura bruta de fusão típica com eutéticos grosseiros e microconstituintes dispersos na matriz. A identificação dos microconstituintes segue a mesma lógica apresentada na Figura 40 e está de acordo com a literatura (FIGUEIREDO, 2009, FERRY, 2009; BARTEX, 2019; GARCIA, 2012).

#### 5.4.7 Comparação das metalografias de todos os experimentos

Apenas para facilitar a comparação pelo leitor são mostradas na Figura 53 as micrografias de todos os experimentos.

Figura 53 – Micrografias de todos os experimentos para comparação. (a) 605 °C; (b) 595 °C; (c) 585 °C; (d) lingote sem agitação (como fabricado). Aumento de 100x.



Fonte: Próprio autor.

Como já comentado nos itens 5.4.3 a 5.4.6, pode-se notar que devido à proximidade da temperatura de agitação com a temperatura de formação da fase acicular ( $Al_{11}La_3$ ) essa fase não é encontrada no centro dos glóbulos para o lingote agitado a 605 °C (Figura 53 a). Também se pode notar nessa Figura 53 (a) que os glóbulos apresentam-se de forma mais arredondada apresentando o maior nível de globularização.

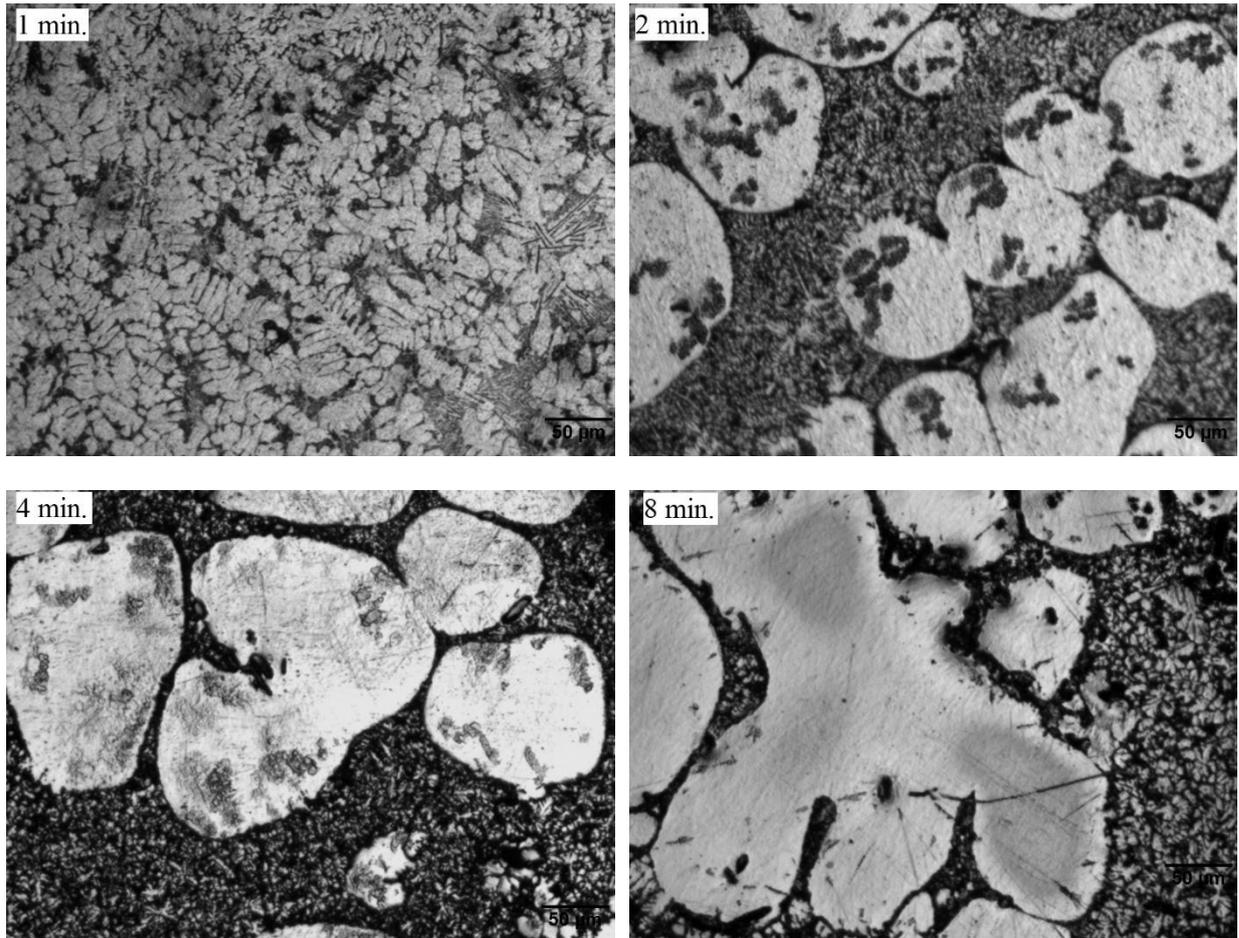
Entretanto, quanto maior a fração sólida (menor temperatura) mais irregular serão os glóbulos (menor fator de globularização) e maior é a incidência da fase acicular presente no meio da matriz, incluindo no meio dos glóbulos (Figura 53 b e c).

Por fim, é mostrada na Figura 53 (d) a metalografia da liga retirada não agitada (na mesma condição de resfriamento) apenas para a comparação com as micrografias dos lingotes submetidos à agitação (Figura 53 a, b e c).

## 5.5 ANÁLISE MICROGRÁFICA – METODOLOGIA M2

A seguir na Figura 54 é apresentada a evolução microestrutural das amostras obtidas pela Metodologia M2.

Figura 54 – Micrografias realizadas nas amostras obtidas na Metodologia M2 analisando a evolução das microestruturas em função do tempo de agitação.



Fonte: Próprio autor.

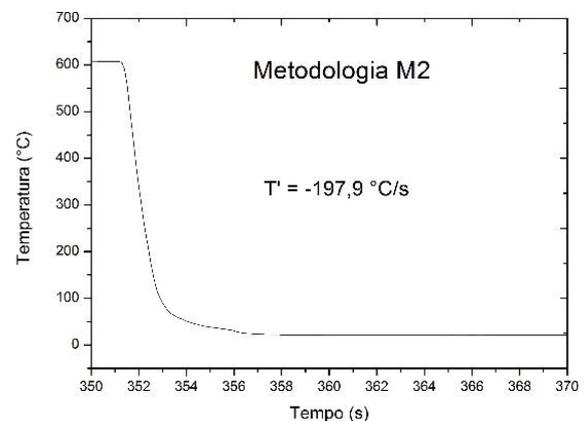
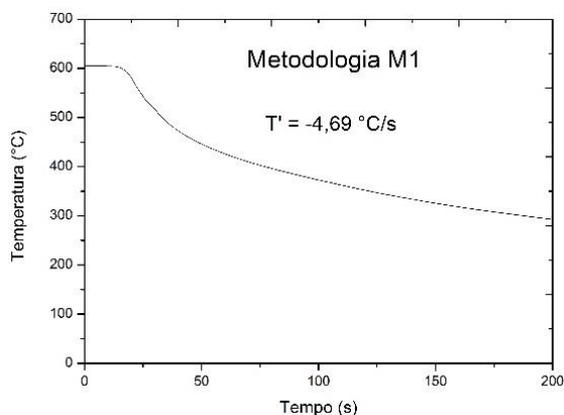
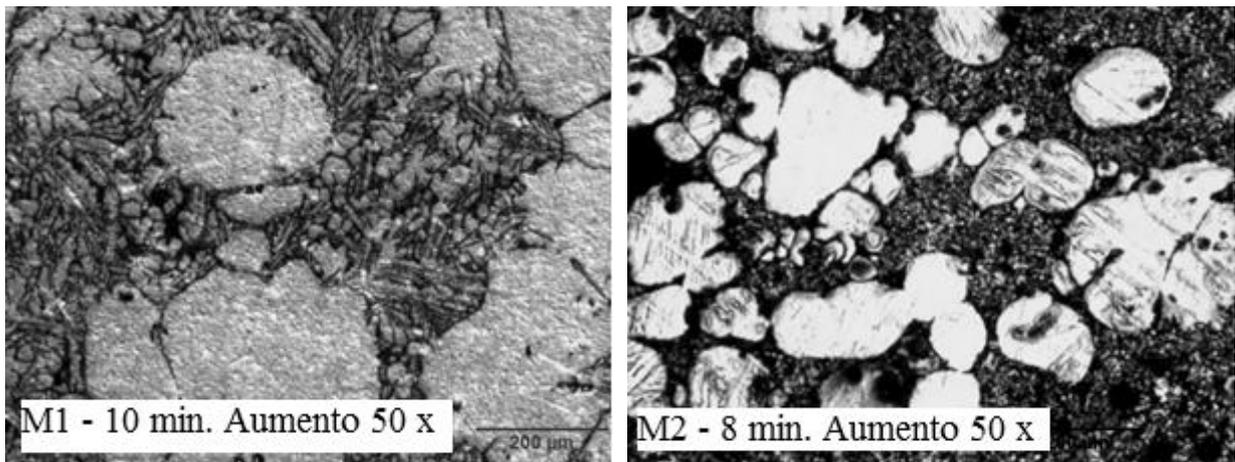
A Figura 54 mostra a evolução do lingote agitado a 605 °C em função do tempo de agitação. Pode-se notar que os glóbulos primários formados por  $\alpha$ -Mg tendem a crescer com o tempo de agitação. Isso ocorre devido ao processo de *Ostwald Ripening* que faz com que os glóbulos maiores a fim de aumentar sua área superficial, e conseqüentemente reduzirem a sua energia, comecem a incorporar glóbulos menores. Além disso, devido à baixa fração sólida durante a agitação o modelo de *Ostwald Ripening* representa melhor o fenômeno ocorrido com a liga no presente trabalho. Assim, pode-se dizer que a liga estudada sofre o processo de

cisalhamento das dendritas devido à agitação e depois o fenômeno de *Ostwald Ripening* durante o crescimento dos glóbulos (FAN, 2001; CHEN, CHEN e LIAO, 2008; FANG 2016).

Além disso, é possível também notar a presença de pequenas partículas aprisionadas no interior dos glóbulos, principalmente na Figura 54 (b, c e d). Essas partículas fazem parte do processo chamado de *Entraped Liquid* (líquido aprisionado – tradução nossa) (FANG e FAN, 2002; CHEN, CHEN e LIAO, 2008; CHEN et al., 2016a). Esse fenômeno faz parte do processo de quebra e engrossamento das estruturas conforme descrito no item 3.3.

Quando se compara as micrografias da amostra submetida à Metodologia 1 (agitada a 605 °C por 10 minutos com a retirada de 1 kg de magnésio) com à Metodologia 2 (agitada a 605 °C por 8 minutos com a retirada de 5 g de magnésio) pode-se notar que o líquido eutético remanescente ficou bem mais refinado na amostra M2 quando comparado com as metalografias da amostra M1, mostradas na seção 5.4. Apenas para comparação é mostrada uma imagem de cada condição na Figura 55.

Figura 55 – Comparação das estruturas agitadas a 605 °C nas Metodologias M1 e M2.



Fonte: Próprio autor.

Como mostrado na Figura 55 a taxa de resfriamento na Metodologia M2 foi muito maior quando comparado com a M1. Devido a esse fato o refinamento das estruturas é evidente, pois estão presentes os mesmos microconstituintes descritos em 5.4.2, porém de forma muito refinada.

Entretanto, pode-se notar também que a fase primária ( $\alpha$ -Mg) apresenta proporção semelhante em ambas as micrografias, pois a fração sólida para as duas condições é a mesma (mesma temperatura de agitação) e, portanto, a proporção de fase primária formada é próxima para as duas condições.

Porém, devido à diferença na taxa de extração de calor aplicada em cada amostra a nucleação das fases contidas no líquido eutético remanescente é mais intenso e por isso os microconstituintes são mais refinados como mostrado na Figura 55.

## 5.6 ENSAIOS MECÂNICOS

### 5.6.1 Ensaio de dureza

As amostras da Metodologia M1 foram submetidas ao ensaio de dureza pelo método de dureza Vickers e o resultado é mostrado na Tabela 6.

Tabela 6 – Resultado do ensaio de dureza nos corpos de prova.

|                             | Temperaturas de Agitação |        |        |
|-----------------------------|--------------------------|--------|--------|
|                             | 605 °C                   | 595 °C | 585 °C |
| Dureza (HV 30/15)           | 79 ± 8                   | 67 ± 2 | 57 ± 9 |
| Taxa de Resfriamento (°C/s) | 4,61                     | 4,19   | 3,29   |

Fonte: Próprio autor.

Como esperado a dureza apresenta um comportamento totalmente dependente da taxa de resfriamento e será maior para resfriamentos mais rápidos devido ao refino causado à microestrutura. Além disso, os valores encontrados estão de acordo com os dados encontrados na literatura (FERRI, 2009; GARCIA, 2012; BARTEX, 2012).

### 5.6.2 Ensaio de microdureza

As amostras da Metodologia M1 foram submetidas também ao ensaio de microdureza utilizando a escala Vickers (HV). A Tabela 7 mostra os resultados.

Tabela 7 – Resultados de microdureza apresentados pelas amostras produzidas na metodologia M1 (todas com o tempo de agitação de 10 minutos, variando a temperatura de agitação).

|                             | Temperaturas de agitação |        |         |
|-----------------------------|--------------------------|--------|---------|
|                             | 605°C                    | 595°C  | 585°C   |
| Fase primária (HV)          | 63 ± 6                   | 51 ± 1 | 48 ± 10 |
| Fase secundária (HV)        | 85 ± 23                  | 69 ± 6 | 62 ± 4  |
| Taxa de resfriamento (°C/s) | 4,61                     | 4,19   | 3,29    |

Fonte: Próprio autor.

Os dados na Tabela 7 dizem respeito à fase primária ( $\alpha$ -Mg) e a fase secundária às demais fases precipitadas ao longo na região interglobular. Esse resultado pode ser comparado com as amostras preparadas na metodologia M2.

Assim, pode-se notar na Tabela 7 que há uma relação direta tanto da fase primária quanto das fases secundárias com a taxa de resfriamento. Pode-se notar que houve ligeiro aumento da dureza para a maior taxa de resfriamento. Entretanto, esses dados são apenas qualitativos e devido aos desvios padrões elevados, pode-se dizer que os resultados parecem convergir para 55 HV para a fase primária e 70 HV para a fase secundária. Já a Tabela 8 mostra os valores obtidos na M2.

Tabela 8 – Resultados de dureza apresentados pelas amostras produzidas na metodologia M2 (todas com temperatura de agitação de 605 °C, variando o tempo de agitação).

|                             | Tempo de agitação |        |        |        |
|-----------------------------|-------------------|--------|--------|--------|
|                             | 1 min.            | 2 min. | 4 min. | 8 min. |
| Fase primária (HV)          | 75 ± 2            | 66 ± 2 | 69 ± 3 | 65 ± 4 |
| Fase secundária (HV)        | 79 ± 1            | 91 ± 6 | 92 ± 4 | 91 ± 5 |
| Taxa de resfriamento (°C/s) | 197,9             | 196,7  | 198,3  | 195,4  |

Fonte: Adaptado de Zimpel, 2017.

Comparando a Tabela 7 e a Tabela 8 pode-se notar que apesar da taxa de resfriamento ser muito maior a dureza é aumentada em apenas algumas unidades, mantendo-se, entretanto a relação proporcional entre elas. O aumento na microdureza da fase primária do M1 para M2 deve-se à restrição de difusão causada pela rápida taxa de resfriamento e alteração na composição química com zonas de concentração de soluto ao longo do material.

Por fim, pode-se dizer que devido ao refinamento apresentado pelas estruturas, causado por uma taxa de resfriamento mais elevada, há o aumento de dureza do material. Pode-se também afirmar que a dureza não se altera significativamente para os diferentes tempos de agitação dos glóbulos, com a exceção do tempo de agitação de 1 minuto onde ainda não houve a formação completa de glóbulos e não houve tempo para a difusão dos elementos químicos na matriz.

### **5.6.3 Ensaios de tração**

Os corpos de prova foram submetidos ao ensaio de tração conforme descrito no item 4.4.8. A Tabela 9 apresenta o resultado da tensão de escoamento ( $\sigma_e$ ), do limite de resistência à tração ( $\sigma_u$ ) e da deformação para a fratura ( $\epsilon_f$ ) para cada corpo de prova ensaiado e os dados de média e desvio padrão são calculados para todos os corpos de prova ensaiados. Utilizou-se o limite de resistência à tração, pois como se trata de material frágil os valores serão muito próximos ao limite de ruptura.

As curvas tensão deformação são apresentadas da Figura 56 à Figura 59 mostrando também uma amostra metalográfica extraída da cabeça de um corpo de prova utilizado no ensaio.

Utilizou-se esse procedimento para extrair uma metalografia mais representativa da amostra ensaiada e correlacionar às propriedades resistência x microestrutura. Também ajudou a manter a superfície de fratura intacta para a realização de ensaios de fractografia.

São apresentadas as curvas para cada condição e depois são realizadas comparações entre os resultados.

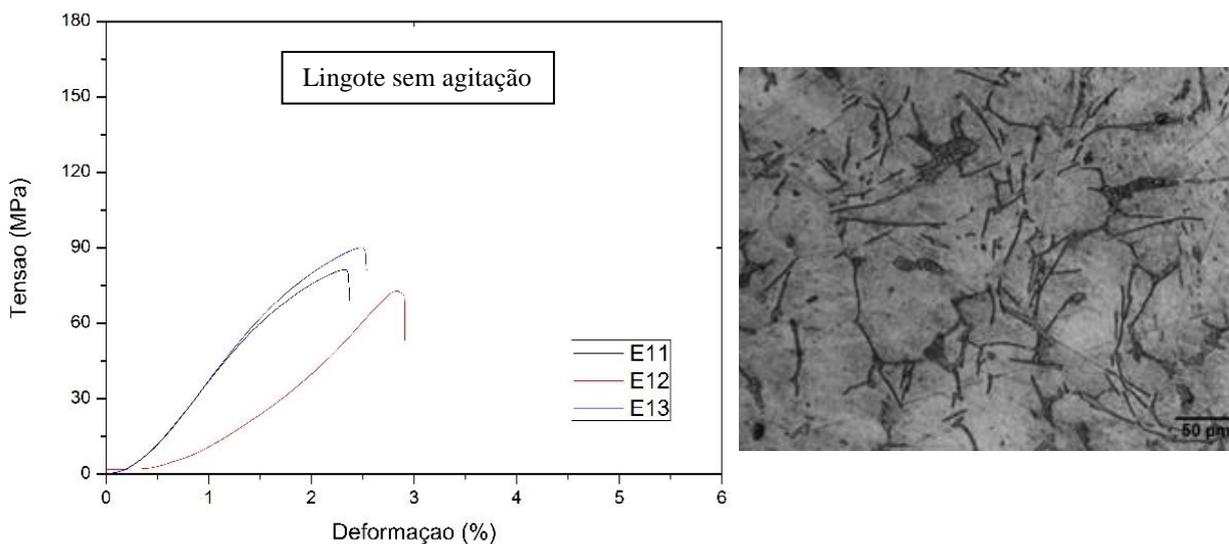
Tabela 9 – Valores de Tensão de Escoamento ( $\sigma_e$ ) Limite de resistência a Tração ( $\sigma_u$ ) e de deformação ( $\epsilon_f$ ) para todos os corpos de prova ensaiados.

| <b>605 °C e <math>f_s = 29\%</math></b> |                                    |                                    |                                    |
|---|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| <b>CP</b>                               | <b><math>\sigma_e</math> (MPa)</b> | <b><math>\sigma_u</math> (MPa)</b> | <b><math>\epsilon_f</math> (%)</b> |
| 1                                       | 113                                | 163                                | 5                                  |
| 2                                       | 127                                | 144                                | 4                                  |
| 3                                       | 115                                | 121                                | 3                                  |
| <b>Média</b>                            | <b>118,8</b>                       | <b>143,0</b>                       | <b>4,2</b>                         |
| <b>Desvio Padrão</b>                    | <b>7,81</b>                        | <b>20,7</b>                        | <b>0,9</b>                         |
| <b>595 °C e <math>f_s = 46\%</math></b> |                                    |                                    |                                    |
| <b>CP</b>                               | <b><math>\sigma_e</math> (MPa)</b> | <b><math>\sigma_u</math> (MPa)</b> | <b><math>\epsilon_f</math> (%)</b> |
| 1                                       | 113                                | 126                                | 4                                  |
| 2                                       | 108                                | 116                                | 3                                  |
| 3                                       | 85                                 | 86                                 | 3                                  |
| <b>Média</b>                            | <b>102,5</b>                       | <b>109,6</b>                       | <b>3,3</b>                         |
| <b>Desvio Padrão</b>                    | <b>14,9</b>                        | <b>21,0</b>                        | <b>0,4</b>                         |
| <b>585 °C e <math>f_s = 57\%</math></b> |                                    |                                    |                                    |
| <b>CP</b>                               | <b><math>\sigma_e</math> (MPa)</b> | <b><math>\sigma_u</math> (MPa)</b> | <b><math>\epsilon_f</math> (%)</b> |
| 1                                       | 74                                 | 76                                 | 2                                  |
| 2                                       | 61                                 | 63                                 | 1                                  |
| 3                                       | 60                                 | 63                                 | 1                                  |
| <b>Média</b>                            | <b>64,8</b>                        | <b>67,2</b>                        | <b>1,6</b>                         |
| <b>Desvio Padrão</b>                    | <b>7,6</b>                         | <b>7,2</b>                         | <b>0,5</b>                         |
| <b>Lingote sem agitação</b>             |                                    |                                    |                                    |
| <b>CP</b>                               | <b><math>\sigma_e</math> (MPa)</b> | <b><math>\sigma_u</math> (MPa)</b> | <b><math>\epsilon_f</math> (%)</b> |
| 1                                       | 75                                 | 81                                 | 2                                  |
| 2                                       | 86                                 | 89                                 | 2                                  |
| 3                                       | 64                                 | 73                                 | 2                                  |
| <b>Média</b>                            | <b>75,6</b>                        | <b>81,2</b>                        | <b>2,0</b>                         |
| <b>Desvio Padrão</b>                    | <b>11,0</b>                        | <b>8,3</b>                         | <b>0,1</b>                         |

Fonte: Próprio autor.

Na Figura 56 são apresentadas as curvas do ensaio de tração das amostras retiradas diretamente do lingote não agitado, mas com a mesma condição de resfriamento.

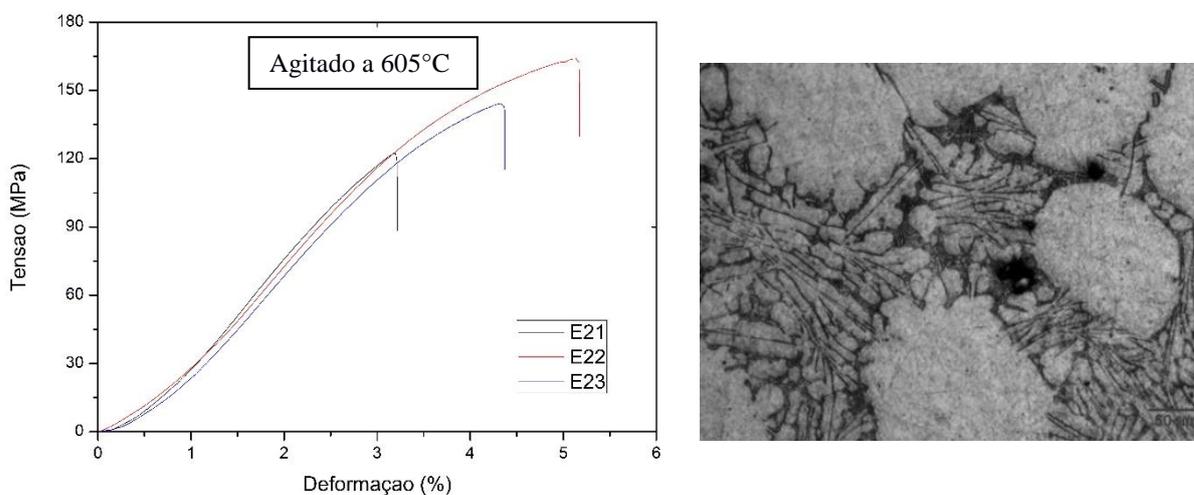
Figura 56 – Resultado do ensaio de tração para os corpos de prova retirados do lingote sem agitação com resfriamento rápido.



Fonte: Próprio autor.

Pode-se notar nessa figura que os valores de tensão e de deformação são típicos de valores encontrados na literatura para lingotes brutos de fusão dessa liga (FIGUEIREDO, 2009; GARCIA, 2012, BARTEX, 2019). A metalografia mostra a estrutura dendrítica, característica do processo de fundição, com a presença dos constituintes de forma bastante grosseira. Na Figura 57 são apresentadas as curvas do ensaio de tração das amostras retiradas do lingote reofundido agitado a 605 °C (fração sólida de 0,29).

Figura 57 – Resultado do ensaio de tração para os corpos de prova reofundidos agitados a 605 °C ( $f_s = 0,29$ ).



Fonte: Próprio autor.

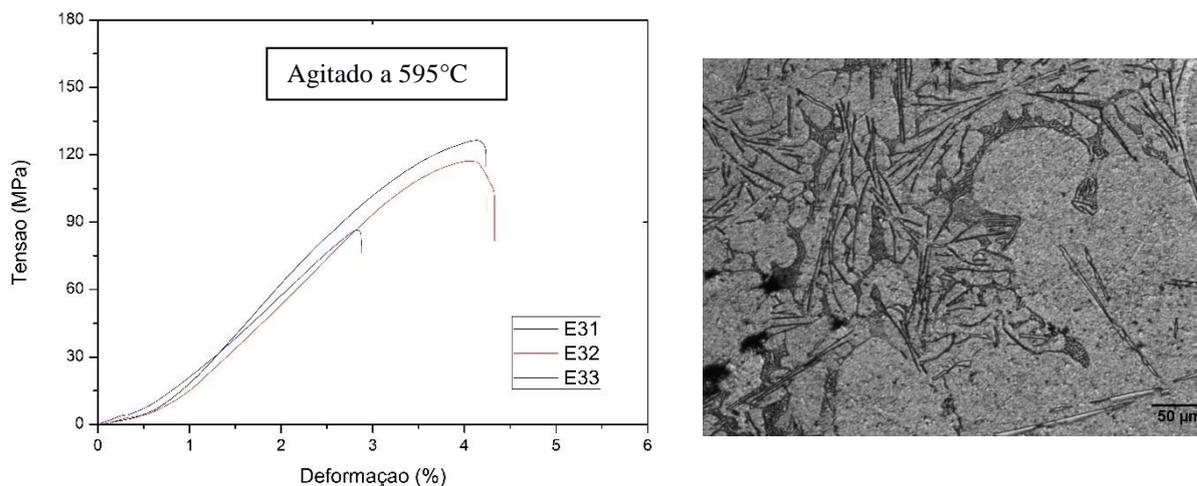
Nota-se, na Figura 57, quando comparada à Figura 56, que os valores médios de tensão, tanto de escoamento quanto de ruptura, e de deformação são muito mais elevados para uma amostra submetida à reofundição.

Os valores de tensão são mais elevados devido ao refinamento da estrutura causado pela quebra das dendritas. Já a maior deformabilidade, que apresenta valores médios quase 100% maiores quando comparados aos resultados obtidos nas amostras do lingote comercial, deve-se a estrutura globular e a não presença da fase acicular no meio dos glóbulos, como mostrado na Figura 57.

O maior nível de porosidade na amostra agitada a 605°C parece não ter afetado o resultado mecânico diretamente. Entretanto, um dos corpos de prova da amostra a 605°C teve uma porosidade elevada bem no meio da área útil. O poro de aproximadamente 3 mm cupou quase metade da área útil do corpo de prova. Esse valor, porém, foi descartado, devido ao defeito e ao baixo valor suportado (em torno de 45 Mpa), que foi muito menor que as outras amostras ensaiadas.

Na Figura 58 são apresentadas as curvas do ensaio de tração das amostras retiradas do lingote reofundido agitado a 595 °C (fração sólida de 0,46).

Figura 58 – Resultado do ensaio de tração para os corpos de prova reofundidos agitados a 595 °C ( $f_s = 0,46$ ).



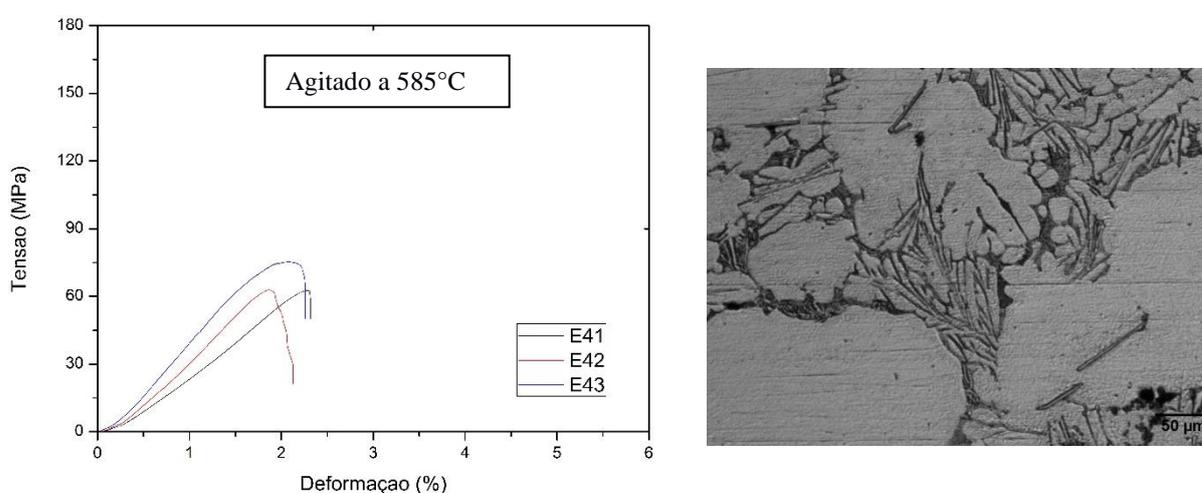
Fonte: Próprio autor.

Nota-se na Figura 58 (agitada a 595 °C), quando comparada à Figura 57, que os valores de tensão, tanto de escoamento quanto a máxima, são menores quando comparados à amostra que foi agitada a 605 °C. Esse comportamento deve-se a taxa de resfriamento que foi

um pouco menor para a amostra agitada a 595 °C. Além disso, a deformabilidade média foi menor e a explicação deve-se não só à formação das agulhas de lantânio no interior dos glóbulos como também a uma morfologia mais grosseira das fases na região interglobular.

Na Figura 59 são apresentadas as curvas do ensaio de tração das amostras retiradas do lingote refundido agitado a 585 °C (fração sólida de 0,57).

Figura 59 - Resultado do ensaio de tração para os corpos de prova refundidos agitados a 585 °C ( $f_s = 0,57$ ).



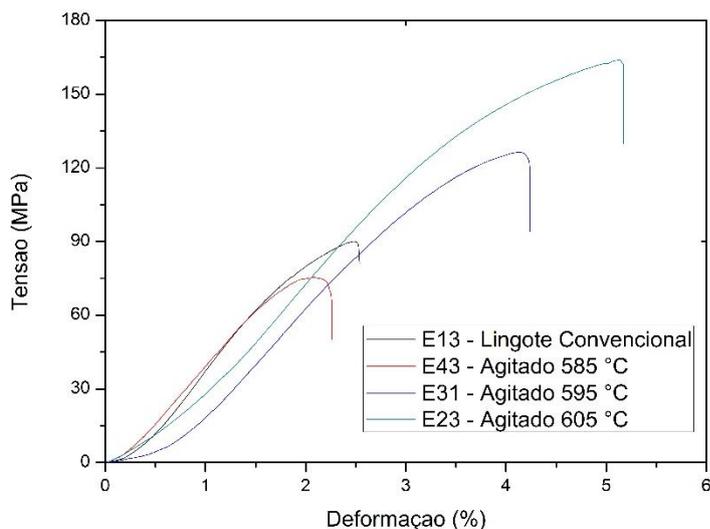
Fonte: Próprio autor.

A Figura 59 apresenta valores menores tanto de tensão quanto de deformação quando comparados aos valores obtidos na agitação a 605 °C. Esse resultado também se deve a menor taxa de resfriamento e a formação das agulhas de lantânio no meio dos glóbulos o que dificulta a deformação, além é claro dos precipitados apresentarem-se de forma mais grosseira.

Apenas para efeito de comparação foi ainda criado o gráfico da Figura 60 em que mostra apenas uma curva representativa de cada experimento. A escolha da curva de cada experimento levou em consideração o maior limite de resistência à tração em cada lote.

Assim, construiu-se o gráfico da Figura 60 onde são apresentadas uma curva de cada condição apenas para uma comparação visual para melhor entendimento do leitor.

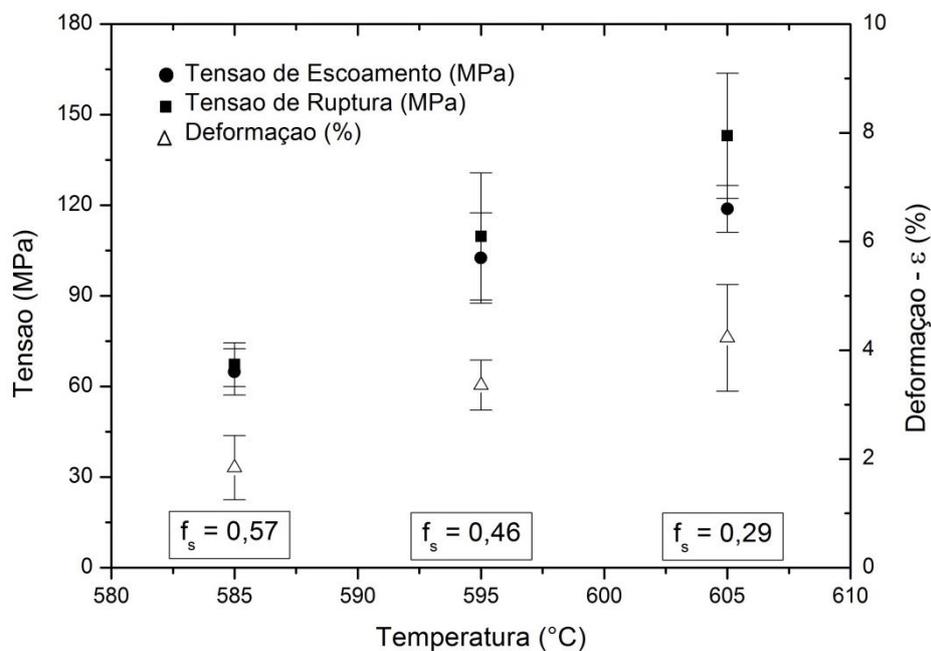
Figura 60– Comparação das curvas tensão deformação de cada experimento.



Fonte: Próprio autor.

Com base nas informações contidas desde a Figura 56 até a Figura 60 pode-se afirmar que o melhor desempenho mecânico foi obtido na amostra submetida à reofundição com a fração sólida de 0,29 (605 °C), seguido da fração sólida de 0,46 (595 °C) e posteriormente pela fração sólida de 0,57 (585 °C), como mostrado na Figura 61.

Figura 61 – Comparação das médias da tensão de escoamento ( $\sigma_e$ ) da tensão máxima ( $\sigma_u$ ) e da deformação admitida pelos corpos de prova.



Fonte: Próprio autor.

Comparando-se a condição de fração sólida de 0,29 (605 °C) com a condição dos corpos de prova extraídos diretamente do lingote sem agitação (como recebido) da Figura 56 pode-se notar que houve um aumento de 84% da deformabilidade do corpo de prova submetido à reofundição na temperatura de 605 °C.

A tensão de máxima também sofreu um acréscimo de 74% seguido de um aumento de 57% na tensão de escoamento para a amostra agitada a 605 °C quando comparada ao lingote sem agitação (como recebido).

Entretanto, esses resultados de aumento das propriedades provêm de dois fenômenos distintos: o aumento na resistência mecânica está ligado diretamente à maior taxa de resfriamento aplicado nas amostras e conseqüentemente ao refinamento das estruturas. Já o aumento na ductilidade está ligado diretamente à precipitação das agulhas de lantânio fora dos glóbulos (para a amostra a 605 °C) o que possibilitou valores de até 4,5 % de deformabilidade. Dados do tamanho dos glóbulos e do fator de forma são discutidos no item 5.9.

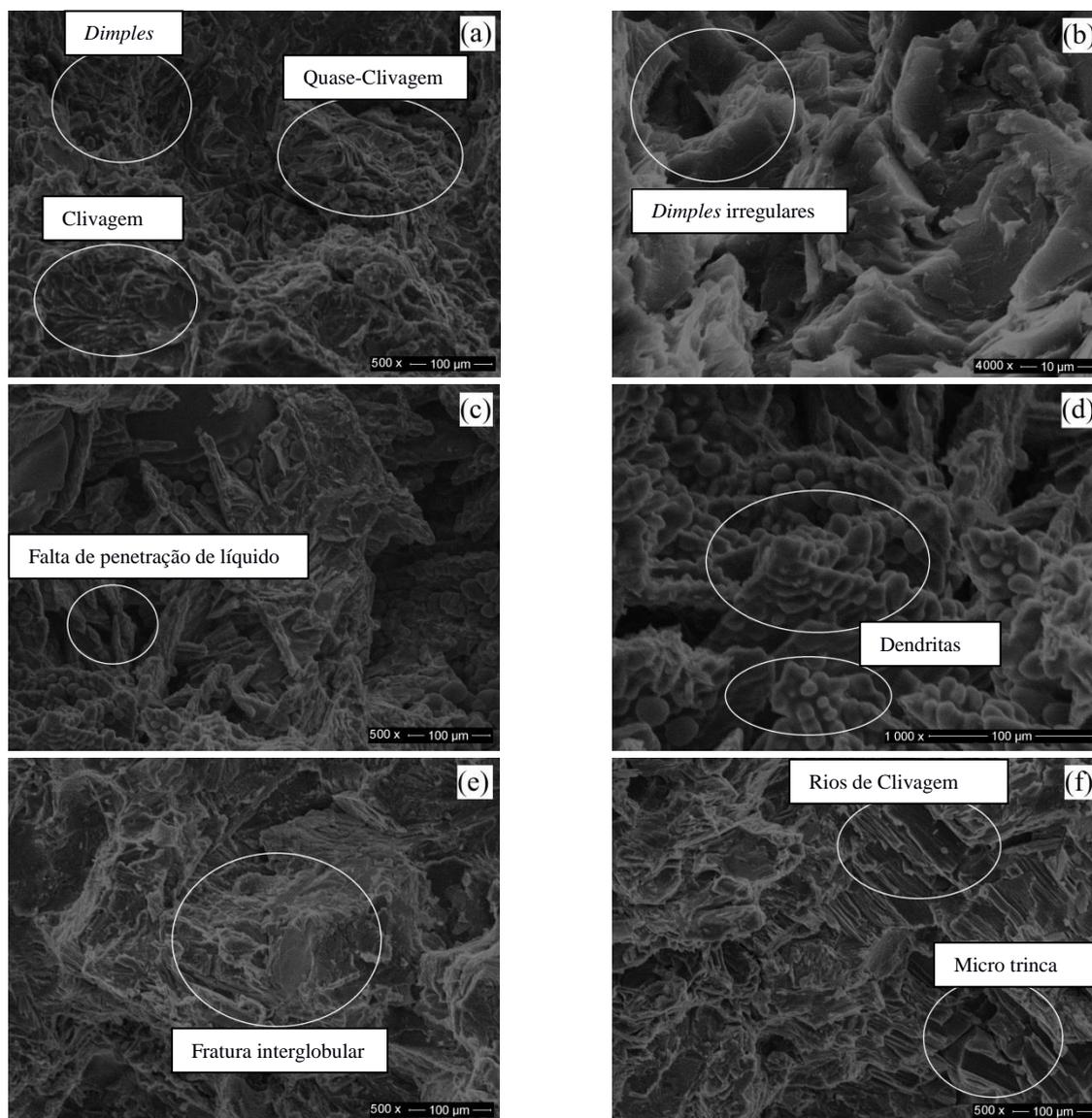
## 5.7 ANÁLISE FRACTOGRÁFICA

Na Figura 62 são mostradas as imagens obtidas por MEV nas superfícies de fratura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de tração.

Na Figura 62 (a) e (b) são apresentadas imagens da amostra agitada a 605°C ( $f_s=0,29$ ) em duas ampliações diferentes. Pode-se notar na Figura 62 (a) a presença de *dimples*, superfícies de clivagem e quase-clivagem típicos de fraturas mistas (comportamento dual entre dúctil e frágil). Na Figura 62 a presença de *dimples* irregulares comprova esse comportamento.

Por outro lado, na Figura 62 (c) e (d) apresenta-se imagens da amostra agitada a 585°C ( $f_s=0,57$ ) em duas ampliações diferentes. Devido ao elevado teor de sólido há a falta de preenchimento de metal líquido, além da presença de dendritas mostrando não haver homogeneidade ao longo da matriz.

Figura 62 – Imagens de MEV mostrando a região da fratura para as condições com agitação (reofundida) e sem agitação: (a) e (b): Experimento 2:  $fs = 0,29$  temperatura de agitação de  $605^{\circ}\text{C}$ . (c) e (d): Experimento 4:  $fs = 0,57$  temperatura de agitação de  $585^{\circ}\text{C}$ . (e) Experimento 3:  $fs = 0,46$  temperatura de agitação de  $595^{\circ}\text{C}$ . (f) Experimento 5: sem agitação, resfriamento rápido.



Fonte: Adaptado de BARTEX, 2019.

A Figura 62 (e) apresenta a imagem da amostra agitada a  $595^{\circ}\text{C}$  ( $fs=0,46$ ) que mostra a ocorrência da fratura preferencialmente no contorno dos glóbulos devido à pequena quantidade de superfícies de clivagem e de *dimples*.

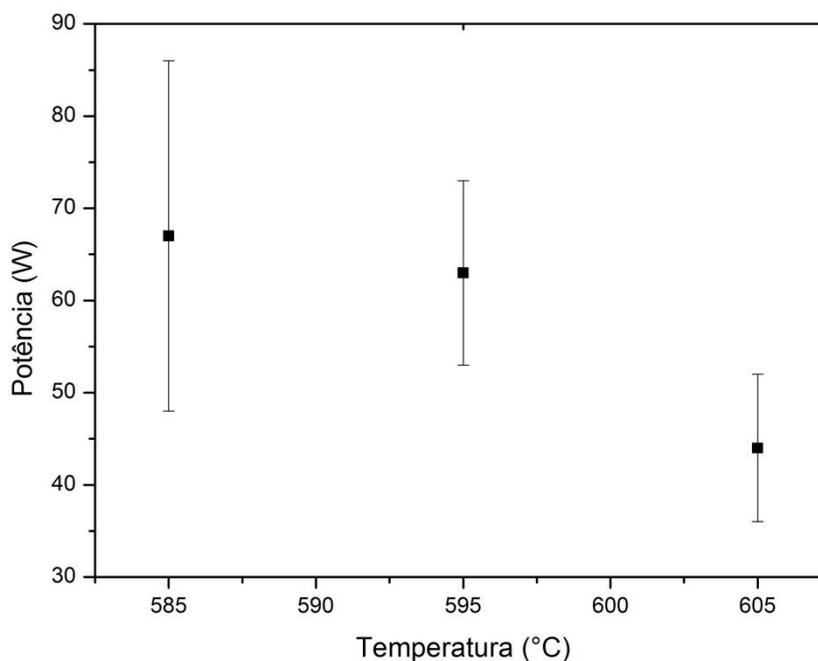
Por fim, a Figura 62 (f) apresenta a imagem da amostra não agitada. Nela pode-se notar um modo de fratura completamente frágil devido à presença de planos de clivagem, rios

de clivagem (*river pattern*) e micro trincas, comprovando que houve menos deformação quando comparado às amostras da Figura 62 (a) até (e).

## 5.8 MEDIÇÃO DE POTÊNCIA NECESSÁRIA PARA A AGITAÇÃO

Outra constatação que se pode fazer foi o aumento da potência necessária para realizar a agitação das frações sólidas. O aparecimento de estruturas mais grosseiras devido ao maior nível de fração sólida apresentada pelo lingote no momento da agitação, de acordo com a redução da temperatura de agitação, impõem maior resistência à quebra das estruturas. Esse resultado é corroborado pelas medições realizadas na potência requerida pelo motor do agitador mecânico quando exposto às diferentes temperaturas de processamento, como mostrado na Figura 63.

Figura 63 – Gráfico da potência requerida pelo motor para a agitação em função da temperatura de agitação.



Fonte: Próprio autor.

Cabe ressaltar ainda que foi tentado mais uma temperatura de agitação (575 °C), mas a fração sólida foi muito grande e com cinco minutos de agitação o agitador parou motivo pelo qual essa condição não foi explorada nesse trabalho.

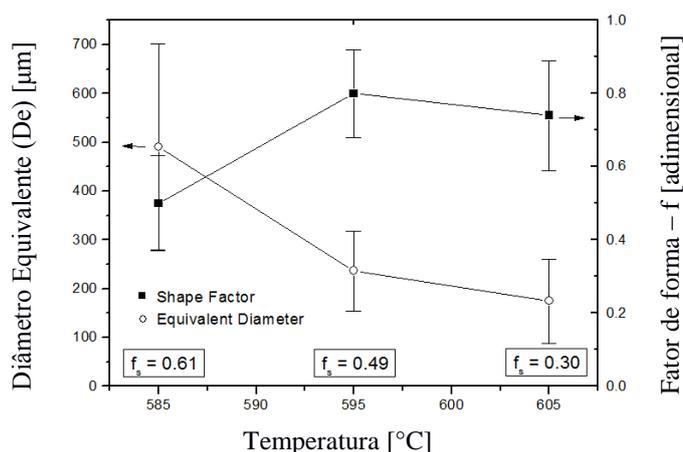
Na Figura 63 pode-se notar que com o aumento da temperatura de processamento (redução da fração sólida) diminui a potência consumida. Em todos os casos a rotação permaneceu fixa em 950 rpm.

Outro dado a ser ressaltado é que esse resultado é apenas de ordem qualitativo, pois o multímetro utilizado para medir a corrente elétrica tinha uma resolução muito baixa e por isso os desvios podem ser elevados. Caso se queira dados mais confiáveis deve-se utilizar um multímetro com capacidade para ler correntes elétricas menores que 0,1 ampér (A).

## 5.9 RELAÇÃO DO FATOR DE FORMA E DO DIÂMETRO DOS GLÓBULOS COM A TEMPERATURA

O resultado da medição do fator de forma e do diâmetro médio dos glóbulos em função da temperatura pode ser visto na Figura 64.

Figura 64 – relação do fator de forma e do tamanho dos glóbulos com a temperatura.



Fonte: Próprio autor.

Pode-se notar na Figura 64 que quanto maior a temperatura mais refinado será o tamanho do glóbulo. Isso ocorre porque com o aumento da temperatura a fração sólida será

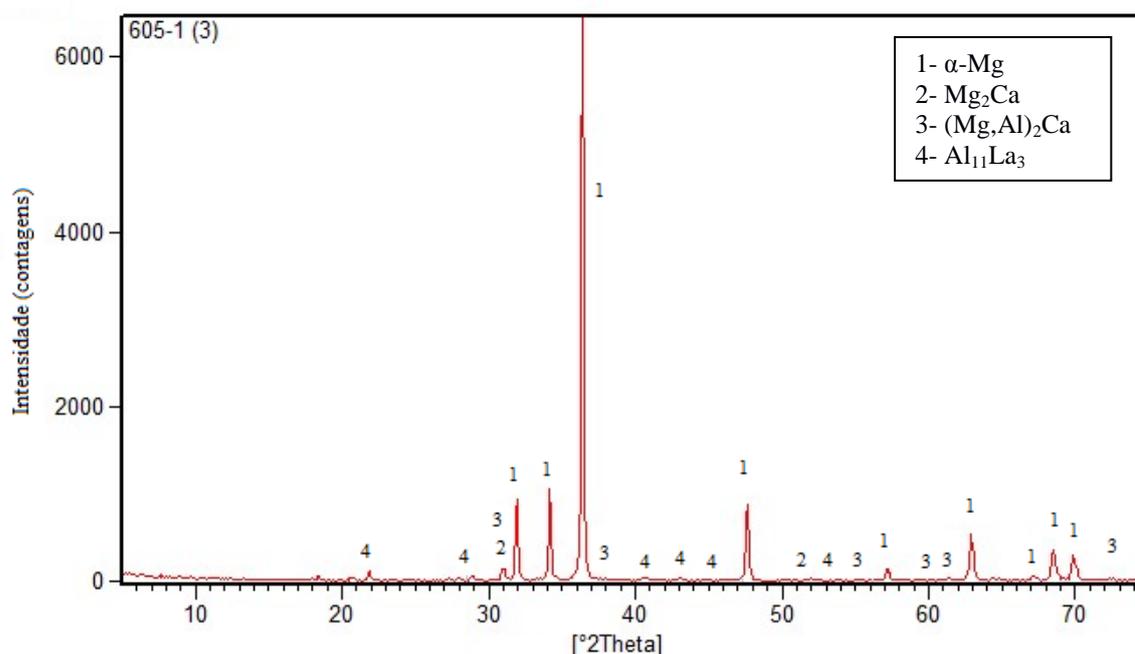
menor e o engrossamento do braço dendrítico também será menor o que torna o glóbulo mais refinado.

Por outro lado, pode-se notar também na Figura 64 que há a tendência do aumento do fator de forma com o aumento da temperatura de agitação pois quanto maior for a quantidade de líquido mais eficazes serão as tensões de cisalhamento. Esse resultado está de acordo com a literatura (YIM e SHIM, 2003; FANG et al., 2016; HONG et al. 2014).

## 5.10 RESULTADO DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X

O resultado da difração de Raios X realizado na amostra agitada a 605°C é mostrado na Figura 65.

Figura 65 – Difratoograma de Raios X mostrando as fases identificadas por comparação com a literatura.



Fonte: Próprio autor.

O resultado da difração de Raios X mostra o ângulo de difração da incidência das possíveis fases presentes no trabalho. Esse resultado, entretanto, é apenas qualitativo uma vez que o banco de dados utilizado não reconheceu as fases formadas na liga em estudo. Também a intensidade dos picos foi pequena, dificultando a identificação. Isso pode estar relacionado à

realização do ensaio, que foi realizado em amostra metálica sólida. Recomenda-se então realizar novamente com a amostra em pó. Portanto, são necessárias maiores investigações futuras.

Porém, comparando-se os resultados de análise térmica (item 5.1), os resultados de micrografias ópticas, de MEV e de EDS (item 5.4.2), os resultados de difração de Raios X e os dados da literatura (HONG et al., 2014; AYMAN et al., 2011; MINGBO et al. 2008; ZHANG et al., 2010) pode-se afirmar que a sequência de solidificação apresentada em 5.1 e em 5.4.2. é a mais provável.

## 6 CONCLUSÕES

Nesse capítulo são apresentadas as conclusões obtidas nesse trabalho, assim como sugestões para trabalhos teóricos ou práticos posteriores a fim de auxiliar na continuidade da pesquisa.

### 6.1 CONCLUSÕES DO TRABALHO DE PESQUISA

A obtenção de estruturas reofundidas e o estudo da influência do tempo, da temperatura e da fração sólida na formação dos microconstituintes na liga Mg-6Al-3La-1Ca foram realizados. De acordo com os resultados obtidos, pode-se chegar às seguintes conclusões:

O aparato experimental desenvolvido foi eficiente, produzindo estruturas reofundidas de magnésio com estrutura globular. As modificações propostas no modo de resfriamento do cadinho alteraram a taxa de extração de calor e permitiu que se alcançasse uma maior homogeneidade na dispersão dos glóbulos ao longo da matriz.

O tempo de agitação tem forte influência na morfologia da liga. Foram testados os tempos de agitação de 1, 2, 4 e 8 minutos e os resultados mostraram que 1 minuto de agitação causa pouca modificação na morfologia. A partir de 2 minutos de agitação começam as estruturas a organizarem-se de forma globular. Com o passar do tempo de agitação essas estruturas começam o processo de crescimento dos glóbulos. Pode-se então concluir que na liga utilizada no presente estudo acontece o processo de quebra das dendritas por cisalhamento e o posterior crescimento pelo processo de *Ostwald Rippening*.

A temperatura de agitação e, conseqüentemente, a fração sólida, mostraram forte influência no processo. Na temperatura de processamento de 605 °C pode-se notar que a fase acicular ( $Al_{11}La_3$ ) tem a sua formação alterada, pois a precipitação dessa fase é interrompida pela agitação mecânica. Esse fato faz com que a fase acicular precipite-se fora dos glóbulos, junto ao líquido interglobular. Isso influencia diretamente a capacidade de deformação da liga aumentando-a. Para agitação abaixo de 605°C a precipitação da fase acicular acontece no centro e na fronteira do glóbulo.

De forma geral a melhor resistência mecânica foi obtida para temperatura de agitação mais alta. Os resultados dos ensaios de tração mostraram que para a temperatura de agitação de 605 °C os valores da tensão de escoamento, de ruptura e a deformação para fratura foram, respectivamente, 57, 76 e 81% maiores quando comparados com o lingote sem agitação. Para a temperatura de 595 °C as tensões de escoamento e de ruptura ficaram, ambos, em torno de 35% maiores e a deformação cerca de 43% maior quando comparados com o lingote sem agitação. Já para o lingote agitado a 585 °C, todos os parâmetros foram piores que o material sem agitação (cerca de 15 a 20 % menores), ou seja, não há benefícios em agitar o material nessa temperatura.

Por fim, o processamento em estado semissólido da liga Mg-6Al-3La-1Ca mostrou-se eficaz. Pode-se afirmar que a melhor temperatura de processamento, daquelas estudadas nesse trabalho, é em 605°C, pois fornece as melhores faixas de resistência mecânica. O processo de reofundição pode aumentar a resistência e a ductilidade da liga estudada mostrando-se um processo com ampla aplicabilidade industrial.

## 6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Realização dos testes de conformação mecânica nos corpos de prova produzidos pelo processo de reofundição;

Avaliar da influência da deformação nas propriedades mecânicas da liga;

Realizar os ensaios mecânicos a fim de avaliar as propriedades apresentadas pelos corpos de prova produzidos por conformação mecânica;

Realização de tratamentos térmicos para avaliar a influência na exposição à temperatura.

Realização de testes de tração em temperaturas elevadas para avaliar a resistência à fluência.

Mudar a forma de agitação da liga introduzindo outros métodos alternativos como vibração mecânica, borbulhamento de gás entre outros.

Otimizar o processo para redução do nível de porosidades no lingote.

Realizar um estudo aprofundado por difração de Raios X, possibilitando o reconhecimento das estruturas cristalinas das fases mencionadas, auxiliando no processo de caracterização delas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASTM B117-17. **American Society for Testing Materials**. Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus. 2017.

ASTM B275-05. **American Society for Testing Materials**. Standard Practice for Codification of Certain Nonferrous Metals and Alloys, Cast and Wrought, 2005.

ASTM B557-15. **American Society for Testing Materials**. Standard Test Methods for Tension Testing Wrought and Cast Aluminum- and Magnesium-Alloy Products 2015.

ASTM E 92-17. **American Society for Testing Materials**. Standard Test Methods for Vickers Hardness and Knoop Hardness of Metallic Materials, 2017.

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

BISCUOLA, V. MARTORANO, M. Mechanical Blocking Mechanism for the Columnar to Equiaxed Transition. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 39, p. 2885-2895, 2008.

BARTEX, et al. Effect of solid fraction on microstructures and mechanical properties of a Mg-Al-La-Ca alloy processed by rheocasting. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 776, p. 297-305, 2019.

BARTEX, S.L.T. **Influência do superaquecimento na formação de fases de uma liga de magnésio contendo elemento terras raras**. 2012. 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

BOHLEN, et al. Calcium and zirconium as texture modifiers during rolling and annealing of magnesium–zinc alloys. **Materials Characterization**, v. 101, p. 144–152, 2015.

CANYOOK, R. et al. Characterization of the microstructure evolution of a semi-solid metal slurry during the early stages. **Acta Materialia**, v. 60, n. 8, p. 3501–3510, 2012.

CANYOOK, R. et al. Evolution of microstructure in semi-solid slurries of rheocast aluminum alloy. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 20, n. 9, p. 1649–1655, 2010.

ÇENGEL, Y. CIMBALA, J. Mecânica dos fluidos. 3 ed. Editora AMGH. 2015.

CHARREYRON, P. O. FLEMINGS, P. Rheology of semisolid dendrites Sn-Pb alloys at low strain rates application to forming process. **Materials Science and Engineering A**, v. 27, n. 11, p. 781–791, 1985.

- CHEN, H. CHEN, J. LIAO, J. The influence of shearing conditions on the rheology of semi-solid magnesium alloy. *Materials Science and Engineering A*, v. 487, p. 114–119, 2008.
- CHEN, Q. et al. Microstructure evolution of SiCp/ZM6 (Mg-Nd-Zn) magnesium matrix composite in the semi-solid state. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 656, p. 67–76, 2016a.
- CHEN, W. et al. Enhanced ductility in high-strength fine-grained magnesium and magnesium alloy sheets processed via multi-pass rolling with lowered temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 665, p. 13–20, 2016.
- CHEN, Y. et al. Preparation of Mg–Nd–Zn–(Zr) alloys semisolid slurry by electromagnetic stirring. *Materials & Design*, v. 95, p. 398–409, 2016b.
- CHEN, Y. et al. Preparation of Mg–Nd–Zn–(Zr) alloys semisolid slurry by electromagnetic stirring. *JMADE*, v. 95, p. 398–409, 2016c.
- CHO, J. et al. Bending behavior, and evolution of texture and microstructure during differential speed warm rolling of AZ31B magnesium alloys. *Acta Materialia*, v. 59, p. 5638–5651, 2011.
- CHO, J. et al. Texture and microstructure evolution during the symmetric and asymmetric rolling of AZ31B magnesium alloys. *Materials Science & Engineering A*, v. 566, p. 40–46, 2013.
- ESMAILY, M. et al. Microstructural characterization of the Mg–Al alloy AM50 produced by a newly developed rheo-casting process. *Materials Characterization*, v. 95, p. 50–64, 2014.
- FAN, Z. Development of the rheo-diecasting process for magnesium alloys. *Materials Science and Engineering A*, 413–414, p. 72–78, 2005.
- FAN, Z. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Second edition, p. 8432–8437, 2001.
- FANG, X. et al. Microstructure and mechanical properties of a novel Mg–RE–Zn–Y alloy fabricated by rheo-squeeze casting. *JMADE*, v. 94, p. 353–359, 2016.
- FANG, X. FAN, Z. Microstructure of Zn–Pb immiscible alloys obtained by a rheomixing process. *Materials Science and Technology*, v. 21. p. 366–372, 2005.
- FELTRIN, J.V. **Obtenção e caracterização de estruturas reofundidas e tixofundidas da liga de alumínio AA7075**. 2004. 156 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.
- FERRI, T. V. et al. Mechanical properties as a function of microstructure in the new Mg–Al–Ca–La alloy solidified under different conditions. *Materials Science and Engineering A*, v. 527, n. 18–19, p. 4624–4632, 2010.
- FERRI, T.V. **Caracterização mecânica da liga de magnésio zaxLa05413 para aplicação no processo de injeção sob pressão**. 2008. 157 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) -

Programa de pós graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materias, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

FIGUEIREDO, A.P. **Análise da solidificação de ligas de Magnésio para aplicação na fabricação de motores**. 2008. 141 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de pós graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materias, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

FLEMINGS, M.C. RIEK, R.G. YOUNG, K.P. Rheocasting. **Materials Science and Engineering A**, v. 25, p. 103-117, 1976.

FLEMINGS, M.C. SHIOHARA, Y. Solidification of Undercooled Metals. **Materials Science and Engineering A**, v. 65, p. 157-170, 1984.

GARCIA, A. **Solidificação: Fundamentos e aplicações**. 2º ed. Campinas, SP. Editora da Unicamp. 2007.

GARCIA, A.G. **Estudo da influência do superaquecimento nas propriedades mecânicas de uma liga de magnésio contendo terras raras**. 2012. 134 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de pós graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materias, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

GUAN, R. G. et al. Semisolid die forging process, microstructures and properties of AZ31 magnesium alloy mobile telephone shells. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v. 18, n. 6, p. 665–670, 2011.

GUO, H. et al. Refining microstructure of AZ91 magnesium alloy by introducing limited angular oscillation during initial stage of solidification. **Materials Science & Engineering A**, v. 532, p. 221–229, 2012.

HENN, E.A.L. Máquinas de fluido. 2ª ed, Porto Alegre: UFSM, 2012.

HONG et al. Morphological evolution of semi-solid Mg<sub>2</sub>Si/AM60 magnesium matrix composite produced by ultrasonic vibration process. **Journal of Materials Processing Technology**. v.214, p. 612-619, 2014.

JEKTSOV, M. et al. Pre-test analysis of an LBE solidification experiment in TALL-3D, **Nuclear Engineering and Design**. 339, p. 21–38, 2018.

JI, S. ROBERTS, K. FAN, Z. Isothermal coarsening of fine and spherical particles in semisolid slurry of Mg–9Al–1Zn alloy under low shear. **Scripta Materialia**, v. 55, p. 971–974, 2006.

JIANG, J. et al. Microstructure and mechanical properties of AZ61 magnesium alloy parts achieved by thixo-extruding semisolid billets prepared by new SIMA. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 23, n. 3, p. 576–585, 2013.

JU, D. HU, X. Effect of casting parameters and deformation on microstructure evolution of Twin-roll casting magnesium alloy AZ31. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 16, p. 874–877, 2006.

KABALNOVI, A. SHCHUKIN, E. Ostwald ripening theory: applications to fluorocarbon emulsion stability. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 38, p.69-97, 1992.

KAINER, K.U. Magnesium Alloys and Technologies – 1<sup>o</sup> Ed. - Institut für Werkstofforschung, 2003.

KATTAMIS, T.Z. PICCONI, T.J. Rheology of semisolid Al-4,5%Cu-1,5%Mg alloy. **Materials Science & Engineering A**, v. 131, p. 265–272, 1991.

KIM, W. et al. A strategy for creating ultrafine-grained microstructure in magnesium alloy sheets. **Materials Letters**, v. 64, p. 647–649, 2010.

KIM, W. et al. Effect of speed-ratio on microstructure, and mechanical properties of Mg–3Al–1Zn alloy, in differential speed rolling. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 8510– 8517, 2011.

KIM, W. LEE, Y. Enhanced superplasticity of 1 wt.%Ca-AZ80 Mg alloy with ultrafine grains. **Materials Letters**, v. 64, p. 1759–1762, 2010.

KIM, K. VOORHEES, P. Ostwald ripening of spheroidal particles in multicomponent alloys. *Acta Materialia* 152, p. 327-337, 2018.

KIUCHI, M. KOPP, R. Mushy / Semi-Solid Metal Forming Technology - Present and Future. **Manufacturing Technology**. v. 51, p. 653-670, 2002.

LI, X. XIONG, S. M. GUO, Z. *Journal of Materials Processing Technology*. v. 231, p. 1–7, 2016.

LIANG, L. MIAN, Z. Theoretical research on rheological behavior of semisolid slurry of magnesium alloy AZ91D. **Computational Materials Science**, v. 102, p. 202–207, 2015.

LIU, G. WANG, Y.; FAN, Z. A physical approach to the direct recycling of Mg-alloy scrap by the rheo-diecasting process. v. 472, p. 251–257, 2008.

LUO, J. et al. Effects of Gd concentration on microstructure, texture and tensile properties of Mg–Zn–Gd alloys subjected to large strain hot rolling. **Materials Science & Engineering A**, v. 614, p. 88–95, 2014.

MACINTYRE, A.J. Máquinas motrizes hidráulicas. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1983.

MACKENZIE, L. PEKGULERYUZ, M. The influences of alloying additions and processing parameters on the rolling microstructures and textures of magnesium alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 480, p. 189–197, 2008.

MEKONEN, M. N. et al. Mechanical characterization and constitutive modeling of Mg alloy sheets. **Materials Science & Engineering A**, v. 540, p. 174–186, 2012.

MENG, Y. et al. Cold formability of AZ31 wrought magnesium alloy undergoing semisolid spheroidization treatment. **Materials Science & Engineering A**, v. 624, p. 148–156, 2015.

MOON, H.; CORNIE, J. A.; FIEMINGS, M. C. Rheological behavior of SiC particulate-(Al-6.5wt.%Si) composite slurries at temperatures above the liquidus and within the liquid + solid region of the matrix. v. 144, p. 253–265, 1991.

MARTIN, C.L. KUMAR, P. BROWN, S. Constitutive modeling and characterization of the flow behavior of semi-solid metal alloy slurries: Structural evolution under shear deformation. **Acta metall, mater.** v. 42, No. 11, p. 3603-3614.

OLIVEIRA, et al. Microemulsões: estrutura e aplicações como sistema de liberação de fármacos. **Química Nova**, v.27, nº1, p.131-138, 2004.

PACHECO, C.R.F, Válvulas – cavitação: um fenômeno que também afeta as válvulas. (2010) Química.com.br, Disponível em: <https://www.quimica.com.br/valvulas-cavitacao-um-fenomeno-que-tambem-afeta-as-valvulas/2/> , acessado em 14/12/2018.

PEKGULERYUZ, M. et al. Study on edge cracking and texture evolution during 150 °C rolling of magnesium alloys: The effects of axial ratio and grain size. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 510, p. 15– 25, 2012.

ROKHLIM, L. Magnesium Alloys Containing Rare Earth Metals. 2° Ed. New York, NY, 2003.

STEINMETZ, P. et al. Post-solidification effects in directionally solidified ternary eutectic Al - Ag<sub>2</sub>Al - Al<sub>2</sub>Cu , Journal of Crystal Growth (2018), doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.12.001>

SU et al. Characteristics of magnesium AZ31 alloys subjected to high speed rolling. **Materials Science&EngineeringA**, v. 636, p. 582–592, 2015.

SUZUKI, A. et al. Solidification paths and eutectic intermetallic phases in Mg-Al-Ca ternary alloys”, **Acta Materialia**, v. 53, p. 2823-2834, 2005.

TANSKI, T. et al. Study of selected properties of magnesium alloy AZ91 after heat treatment and forming. **Journal of Materials Processing Technology**. v. 158, p. 466–471, 2004.

TAO, J. et al. Application of cyclic upsetting-extrusion to semi-solid processing of AZ91D magnesium alloy. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 23, n. 4, p. 909–915, 2013.

TAYLOR, P. Ostwald ripening in emulsions: estimation of solution thermodynamics of the disperse phase. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.106, p. 261-285, 2003.

TAYLOR, P. Ostwald ripening in emulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.75, p. 107-163, 1998.

TAYLOR, P. Ostwald ripening in emulsions. **Colloids and SurfacesA: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.99, p. 175-185, 1995.

WAN, G. SAHM, P. Ostwald ripening in the isothermal rheocasting process. **Acta Metallurgica Material**, v.38, nº6, p. 967-972, 1990.

WANG, L. et al. Improvement in rollability of AZ91 magnesium alloy by carbon addition. **Materials Science and Engineering A**, v. 528, p. 943–949, 2011.

WANG, Y. et al. Optimization of processing parameters for rheo-casting AZ91D magnesium alloy. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 18, n. September, p. s91–s95, 2008.

WANG, S., et al. **Caracterização estrutural de ligas refundidas: comparação entre os métodos manuais e computacionais**. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 14., 2000, São Pedro - SP. **Anais**. São Paulo. p. 29601-29610.

WANG, C. et al. Preparation of an Mg–Gd–Zn alloy semisolid slurry by low frequency electro-magnetic stirring. **JMADE**, v. 84, p. 53–63, 2015.

XING, B. et al. Commercial AM60 alloy for semisolid processing: Effects of continuous rheoconversion process on microstructure. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 20, n. SUPPL. 3, p. s723–s728, 2010.

YAO, D. ZHANG, Y. The nano-eutectic in the microstructure of semisolid Mg–6Zn–1Y alloy. **Materials Letters**, v. 166, p. 201–205, 2016.

YANG, L. et al. Rheo-diecasting of AZ91D magnesium alloy by taper barrel rheomoulding process. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 20, n. 6, p. 966–972, 2010.

YANG, Z. et al. Review on Research and Development of Magnesium Alloys. **Acta Metallurgica Sinica (English Letters)**, v. 21, n. 5, p. 313–328, 2008.

YIM, C. D.; SHIN, K. S. Changes in microstructure and hardness of rheocast AZ91HP magnesium alloy with stirring conditions. v. 395, p. 226–232, 2005.

YIM, C. D.; SHIN, K. S. Semi-Solid Processing of Magnesium Alloys. **Materials Transactions**, v. 44, n° 4, pp. 558-561, 2003.

ZARANDI, F. et al. Effect of Al and Mn additions on rolling and deformation behavior of AZ series magnesium alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 496, p. 159–168, 2008.

ZHANG, J. et al. Microstructures and mechanical properties of heat-resistant high-pressure die cast Mg-4Al-xLa-0.3Mn (x=1,2,4,6) alloys. **Materials Science Engineering A**, v. 527, p. 2527-2537, 2010.

ZHANG, L. et al. Effect of cooling condition on microstructure of semi-solid AZ91 slurry produced via ultrasonic vibration process. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 22, n. 10, p. 2357–2363, 2012.

ZHANG, H. et al. Improved mechanical properties of AZ31 magnesium alloy plates by pre-rolling followed by warm compression. **Materials Science & Engineering A**, v. 618, p. 540–545, 2014.

ZHANG, L. et al. Microstructure and mechanical properties of thin ZK61 magnesium alloy sheets by extrusion and multi-pass rolling with lowered temperature. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 237, p. 65–74, 2016.

ZHANG, Y. et al. Effects of processing parameters on microstructure of semi-solid slurry of AZ91D magnesium alloy prepared by gas bubbling. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 25, n. 7, p. 2181–2187, 2015a.

ZHANG, Y. et al. Microstructure and mechanical properties of rheo-squeeze casting AZ91-Ca magnesium alloy prepared by gas bubbling process. **JOURNAL OF MATERIALS&DESIGN**, v. 67, p. 1–8, 2015b.

ZHAO, Z. et al. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 485, p. 627–636, 2009.

ZHU, S. M. et al. The relationship between microstructure and creep resistance in die-cast magnesium-rare earth alloys. **Scripta Materialia**, v. 63, n. 7, p. 698–703, 2010.