

DESENVOLVIMENTO DE LIGAS DE MAGNÉSIO PARA APLICAÇÃO EM MOTORES DE MÁQUINAS PORTÁTEIS¹

*Cristiano de Abreu Soares²
Carlos Raimundo Frick Ferreira³
Carlos Alexandre dos Santos⁴
Berenice Anina Dedavid⁵
Jaime Alvares Spim⁶*

Resumo

Este trabalho tem como objetivo verificar a formação de fases Al-La e Al-Ca pela adição de lantânio e cálcio às ligas de magnésio e a redução proporcional da quantidade das fases eutética (magnésio supersaturado em alumínio) e beta ($Mg_{17}Al_{12}$). Quando comparadas com a liga AZ91HP, a redução da fase eutética pode levar ao aumento da resistência à fluência nas ligas de magnésio fundida sob pressão, em temperaturas acima de 120°C. Para isto, desenvolveu-se uma liga específica de magnésio-alumínio-lantânio-cálcio, com composição Mg-6Al-4La-2Ca, obtida da solidificação em coquilha. Após solidificação, foi realizada a análise química por espectrometria de emissão ótica. A caracterização microestrutural foi realizada com as técnicas de microscopia ótica e de microscopia eletrônica de varredura com microsonda. A análise química mostrou que a composição da liga está dentro da faixa especificada, apresentando um pequeno aumento no teor de cálcio. Análises por microscopia ótica mostraram a existência de três fases distintas: uma matriz dendrítica com segregados interdendríticos e agulhas no contorno de grão. Nas análises por microscopia eletrônica com microsonda, foram identificadas as fases Al-La e Al-Ca, distribuídas nos contornos de grãos e a ausência do eutético Mg_{SSS} entre as dendritas, quando comparado com a AZ91HP.

Palavras-chave: Liga de magnésio; Resistência à fluência; Microestrutura.

DEVELOPMENT OF MAGNESIUM ALLOY TO BE APPLIED IN MOTOR AND PORTABLE MACHINES

Abstract

The goal of this work was the development of a magnesium alloy with high creep resistance. First of all, the studies focused on the verification of the formation of Al-La and Al-Ca phases with the increase of lanthanum and calcium in magnesium alloy and the decrease of eutectic and beta ($Mg_{17}Al_{12}$) phase amount. AZ91HP alloy was used as a comparative pattern and it was observed that the decrease of phases can increase the creep resistance in the die-casting magnesium alloys above 120°C. It was developed a specific magnesium-aluminum-lanthanum-calcium alloy with composition Mg-6Al-4La-2Ca, which was obtained through a metal chill mold. After solidification, a chemical analysis through optical emission spectrometry was made. The micro structural characterization was made by using optical microscopy and scanning electronic microscopy with EDS techniques. The chemical analysis has shown that the alloy's composition is in the specific range presenting a small increase on the calcium content. Optical microscopy analysis has shown the existence of three different phases: dendritic matrix with interdendritic segregated and acicular in grain boundary. The electronic microscopy scanning with EDS analysis identified the Al-La and Al-Ca phases distributed in grain boundaries and the eutectic Mg_{SSS} absence among the dendrites when compared to the AZ91HP.

Key words: Magnesium alloys; Creep resistance; Microstructure.

¹ Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

² Mestrando LAFUN / PPGEM / UFRGS – ca.soares@bol.com.br

³ Doutorando Pesquisador LAFUN / PPGEM / UFRGS – frick@ufrgs.br

⁴ Prof. Adjunto NUCLEMAT/DEMM/FENG/PUCRS – carlos.santos@pucrs.br

⁵ Profa. Titular NUCLEMAT/DEMM/PGETEMA/FENG/PUCRS – berenice@pucrs.br

⁶ Prof. Adjunto LAFUN / PPGEM / UFRGS – spim@ct.ufrgs.br

INTRODUÇÃO

O magnésio e suas ligas têm sido empregados numa grande variedade de aplicações estruturais devido a sua combinação favorável de resistência à tração (160 a 365 MPa), módulo de elasticidade (45 GPa) e baixa densidade (1,74 g/cm³, 2/3 da densidade do alumínio e 1/4 da densidade do aço e ferros fundidos). Um exemplo de aplicação seria a redução do peso de um bloco de motor que, em ferro fundido pesa em torno de 60 kg, em alumínio pesa em torno de 22,5 kg e em magnésio pesa apenas 15 kg. O magnésio apresenta valores relativamente bons de condutividade elétrica (38,6% IACS) e condutividade térmica (154,5W/m.K), além de alta capacidade de absorver vibrações elásticas. Outra importante característica do magnésio e suas ligas é que ele não reage com as matrizes de fundição como as ligas de Al. Normalmente, a matriz utilizada para fundição em ligas de magnésio resiste de duas a três vezes mais que em ligas de alumínio.⁽¹⁾

As características mecânicas do magnésio puro são superiores as do alumínio puro, mas insuficientes para construir um material com resistência adequada, e desse modo faz-se necessária à combinação com outros elementos. O principal elemento de liga adicionado ao magnésio é o próprio alumínio. Este elemento aumenta a resistência mecânica à temperatura ambiente, a ductilidade e a fluidez do magnésio e assim forma uma liga de boa aplicabilidade para fundição sob pressão. Estas ligas possuem um baixo valor numérico do calor latente, o que faz com que a velocidade de solidificação destas ligas seja alta, e dessa forma obtêm-se elevadas taxas de produção com ótimas características mecânicas.⁽¹⁾

A liga de magnésio mais utilizada nos processos de fundição sob pressão é a AZ91 que contém 9% de alumínio e 1% de zinco.⁽¹⁻⁵⁾ Ela representa cerca de 90% dos fundidos de magnésio, pois combina excelente fluidez com resistência mecânica em temperatura ambiente. Por outro lado, sua aplicação em temperaturas a partir de 120°C, como em motores a explosão, é limitada pela degradação da sua resistência mecânica. Isto ocorre devido à existência dos microconstituintes: eutético Mg e Mg₁₇Al₁₂, no contorno de grão, ou seja, em temperaturas altas ocorre o amolecimento dos constituintes do contorno de grão e a perda da resistência à fluência dada a presença do alumínio na constituição da liga.^(3,5,6)

Na década de 70, a Wolksvagem desenvolveu a liga AS41, com menor teor de alumínio (4%) e com 1% de silício. Como resultado foi obtido uma liga com melhor resistência à fluência, mas com menos fluidez. A melhor resistência à fluência deve-se à formação de Mg₂Si que é um constituinte de alto ponto de fusão no contorno de grão e pela diminuição no volume de eutético pela redução do alumínio.^(3,7) No entanto, o problema da fluência ainda ocorre já que a adição de silício não suprimiu a formação do eutético no contorno de grão. A redução do teor de alumínio foi também responsável pela diminuição da fluidez da liga.⁽¹⁾

Uma maneira mais eficiente de resolver o problema de fluência das ligas de magnésio é adicionar elementos de terras raras, como nas ligas AE42 (4% de alumínio e 2% de terras raras).^(1,6) O alumínio é altamente reativo com terras raras e prontamente formam a fase Al₄RE de alto ponto de fusão no contorno de grão; além disso, a adição de elementos de terras raras diminui a quantidade de alumínio disponível para formar o eutético Mg (solução sólida supersaturada em alumínio) e Mg₁₇Al₁₂, melhorando, assim, a resistência à fluência. No entanto, a partir de 175°C, a fase Al₄RE se decompõe e parte do alumínio volta a estar disponível para formar o não desejado intermetálico Mg₁₇Al₁₂.⁽⁸⁾ Esta instabilidade a partir de 175°C ocorre pela adição de terras raras na forma de "mischmetal", que é uma mistura de cério,

lantânio, neodímio e praseodímio.⁽⁹⁾ Apesar disso a liga AE42 ainda é a mais resistente à fluência dentre as ligas citadas anteriormente, porém com baixa fluidez. Os elementos de terras raras são também capazes de aumentar a fluidez da liga, assim como o alumínio, porém, somente a partir de 3%.^(10,11)

Algumas pesquisas têm mostrado que a adição de apenas lantânio ao invés do “mischmetal” às ligas de magnésio que contêm alumínio, melhora a resistência à fluência, por não apresentar a instabilidade da fase Al_4RE e por formar a fase $Al_{11}La_3$, termicamente estável. Esta última fase dificulta o escorregamento entre dois grãos adjacentes.⁽⁹⁾

O Emprego do cálcio a estas ligas forma, nos contornos de grãos, a fase Al_2Ca , também termicamente estável, contribuindo na melhora da resistência à fluência.⁽⁹⁾

O objetivo deste trabalho é verificar a formação de fases Al-La e Al-Ca e a redução da quantidade das fases Mg supersaturado em alumínio e $Mg_{17}Al_{12}$ numa nova liga de magnésio contendo 6% de alumínio, 1% de cálcio e 3 % de lantânio, quando comparadas com a liga AZ91HP. A redução das fases Mg supersaturado em alumínio e $Mg_{17}Al_{12}$ pode levar ao aumento da resistência à fluência em temperaturas acima de 120°C nas ligas de magnésio fundido sob pressão e as adições de cálcio, assim como de lantânio podem reduzir o teor de alumínio disponível na liga, evitando a formação indesejada das fases citadas anteriormente.

Este trabalho faz parte de um projeto de interação Universidade-Empresa para substituir a liga de alumínio, utilizada atualmente na fabricação de motores de máquinas portáteis de jardinagem e silvicultura, por ligas de magnésio, e assim, reduzir o peso dos equipamentos. Cabe salientar, que dentre as ligas de magnésio indicadas para aplicações em temperaturas acima de 120°C, não se conhece ainda uma que combine boa resistência à fluência com boa fluidez, daí a importância de se abordar o desenvolvimento de uma nova liga, que atenda a esta necessidade.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foi realizado um levantamento bibliográfico a respeito de ligas de magnésio e o efeito dos elementos de liga com o objetivo de definir a mais adequada para a produção de cilindros de motores a combustível por fundição sob pressão.

Desenvolveu-se uma liga específica de magnésio-alumínio-lantânio-cálcio, com composição Mg-6Al-4La-1Ca junto à empresa Rima Industrial S/A. As amostras foram obtidas por fundição em coquilha por gravidade. Após a solidificação, foi realizada análise química por espectrometria de emissão ótica, para aferição dos elementos químicos.

Para análise das microestruturas, as amostras foram cortadas, lixadas, polidas e atacadas, seguindo a norma ASTM E 407.⁽¹²⁾ Posteriormente, foram observadas em microscópio óptico. Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de energia dispersiva (EDS) foi realizada. Neste caso, não houve a necessidade de ataque químico. As amostras foram apenas lixadas e polidas.

RESULTADOS

Composição química

A Tabela 1 apresenta os dados de composição química da liga especificada, com a faixa de valores definida e os valores nominais, segundo a Empresa RIMA INDUSTRIAL S/A – MG.

Tabela 1. Comparação entre a composição química especificada com a enviada pelo fornecedor (% em peso).

(% em peso)	Zn	Al	Ca	La	Mn	Fe	Cu	Si	Ni
Especificado	0,5 máx.	5,0 - 6,0	0,8 -1,0	3,2 -3,9	*	*	*	*	*
Medido	0,1	5,31	1,17	3,32	0,15	0,0047	0,0063	0,0222	0,0015

* sem especificação

Nota-se que todos os elementos estão de acordo, exceto o cálcio que está um pouco acima da faixa especificada.

Análise por Microscopia óptica

As Figuras 1 e 2 mostram a microestrutura da liga Mg-6Al-4La-1Ca obtidas por fundição em coquilha, com 100 e 1000 vezes de aumento, respectivamente. Esta análise permitiu identificar a existência de três fases distintas: uma matriz dendrítica com segregados interdendríticos e agulhas no contorno de grão. A Figura 3 é uma micrografia da liga AZ91 injetada em fundição sob pressão. As fases identificadas são dendritas de magnésio com alumínio em solução sólida (Mg_{ss}), eutético em solução sólida supersaturado em alumínio (Mg_{SSS}) e o intermetálico $Mg_{17}Al_{12}$.

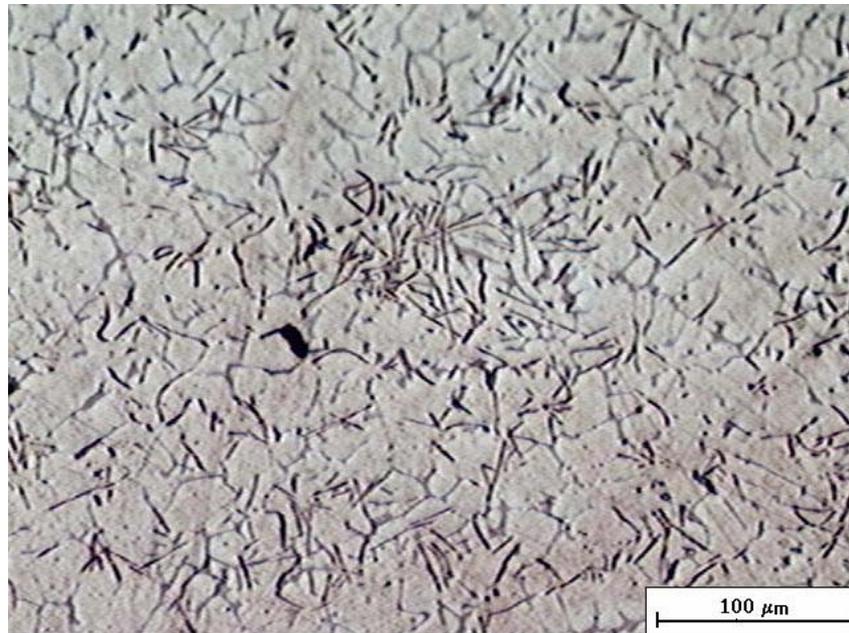


Figura 1. Micrografia de uma amostra da liga Mg-6Al-4La-1Ca. 100x.

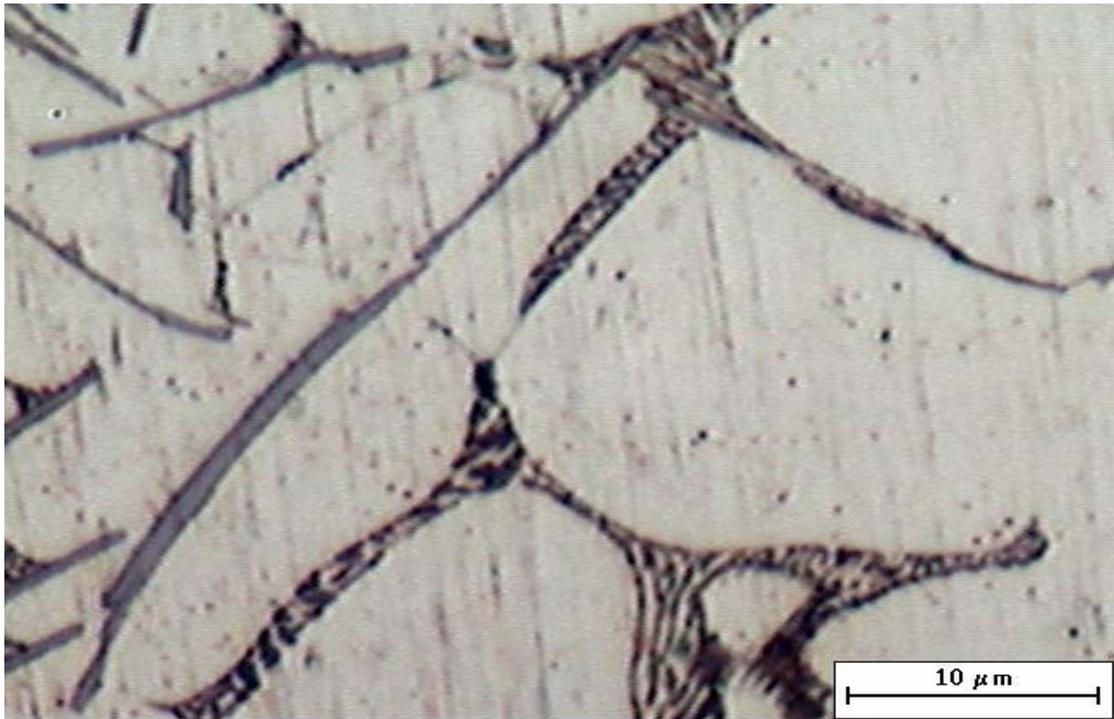


Figura 2. Micrografia de uma amostra da liga Mg-6Al-4La-1Ca. 1000x.

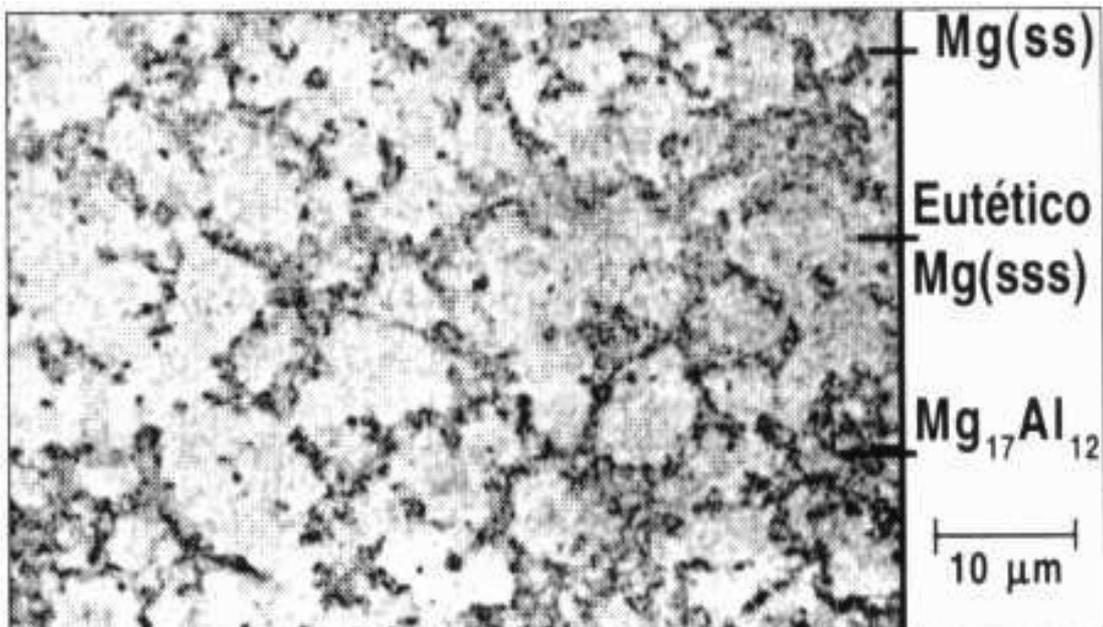


Figura 3. Micrografia da liga AZ91. 1000x. ⁽²⁾

Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura:

A Figura 4 mostra a microestrutura da liga Mg-6Al-4La-1Ca. Notam-se três fases com colorações distintas: agulhas com tonalidades brancas, segregados interdendríticos cinza claro e uma matriz dendrítica, com coloração cinza escuro.

A Figura 5 mostra a mesma microestrutura em maior aumento. É possível confirmar a existência de três fases distintas: matriz dendrítica com fase acicular, cruzando os grãos e ao longo dos mesmos, e segregados interdendríticos. A matriz A refere-se ao núcleo da dendrita e a matriz B à região próxima ao contorno de grão.

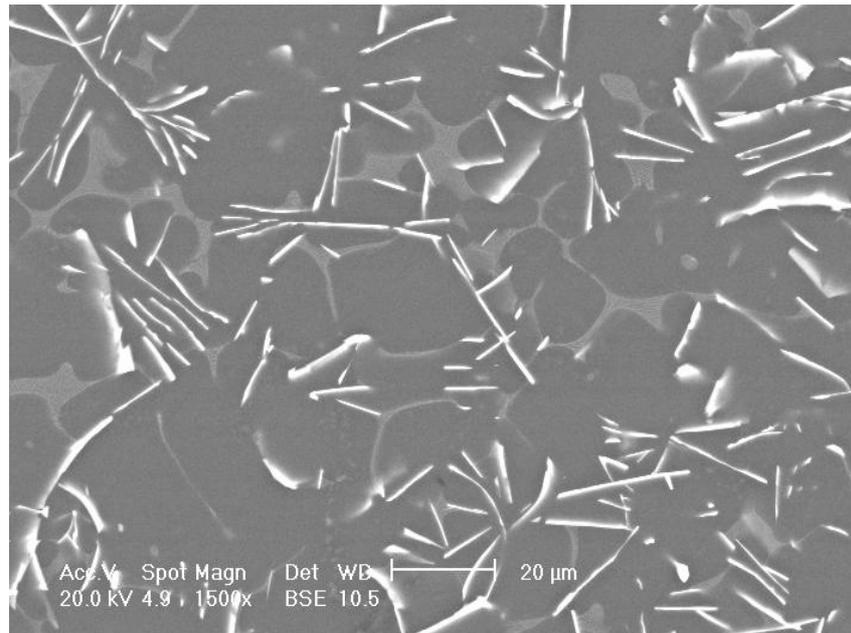


Figura 4. Microestrutura da liga Mg-6Al-4La-1Ca. 1500X.

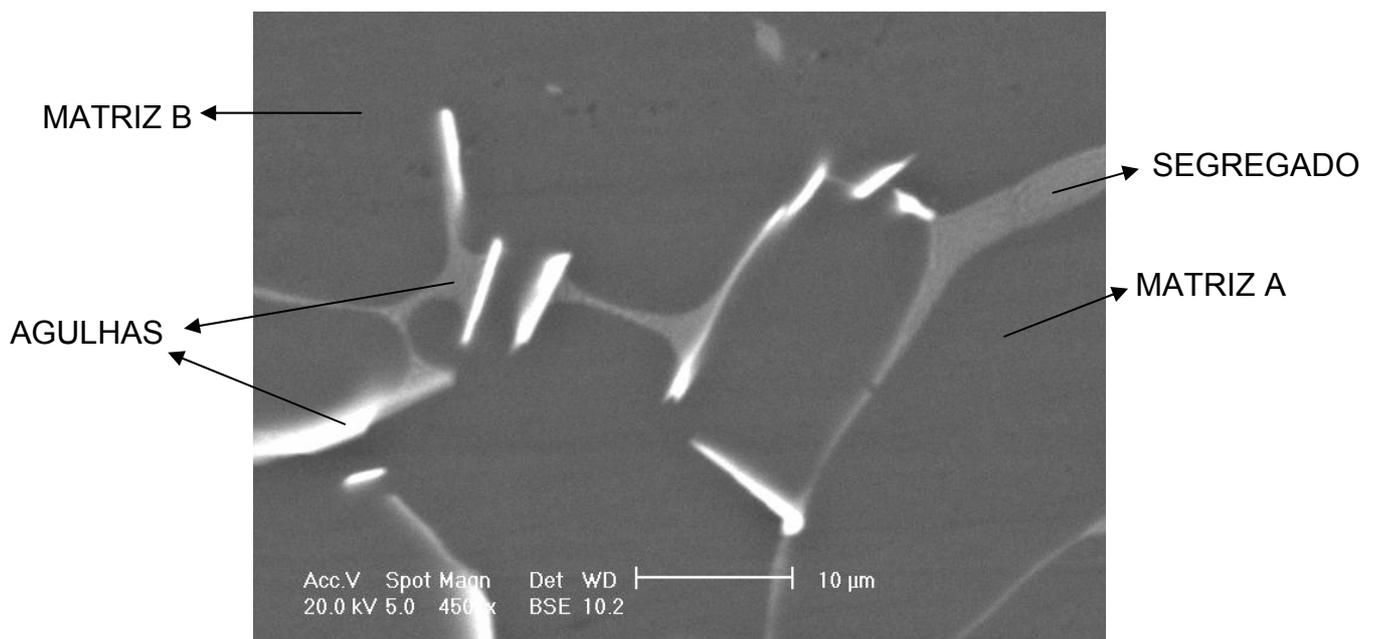


Figura 5. Microestrutura da liga Mg-6Al-4La-1Ca identificando as fases existentes. 4500X.

A Figura 6 mostra em detalhe o segregado. Nota-se que sua aparência possui formação lamelar.

As Figuras 7, 8 e 9 são os espectros da microsonda EDS das regiões matriz A, segregado e agulha, respectivamente. As composições químicas são apresentadas na Tabela 2.

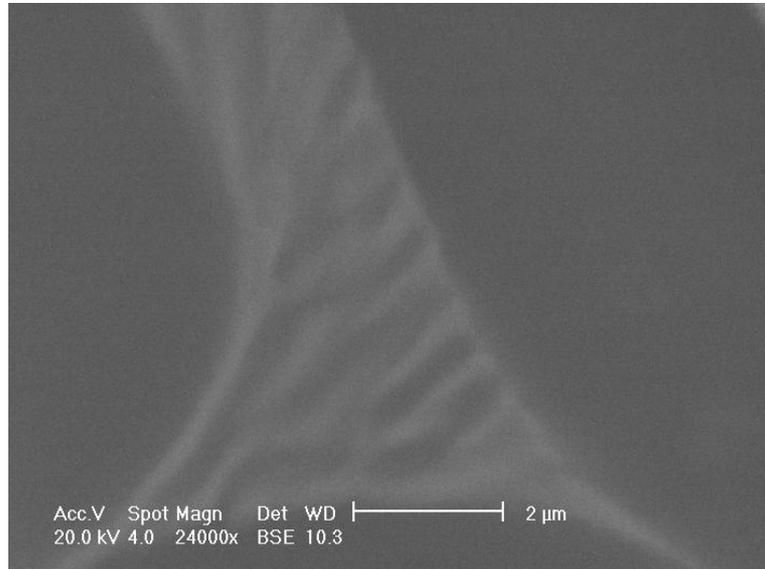


Figura 6. Microestrutura da liga Mg-6Al-4La-1Ca mostrando o segregado em detalhe. 24000X.

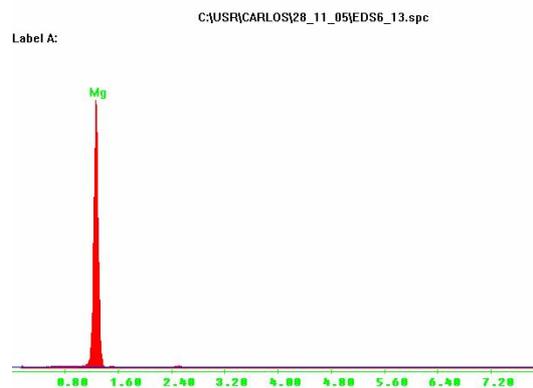


Figura 7. Espectro de EDS da Matriz A (região central da dendrita), identificando apenas Mg.

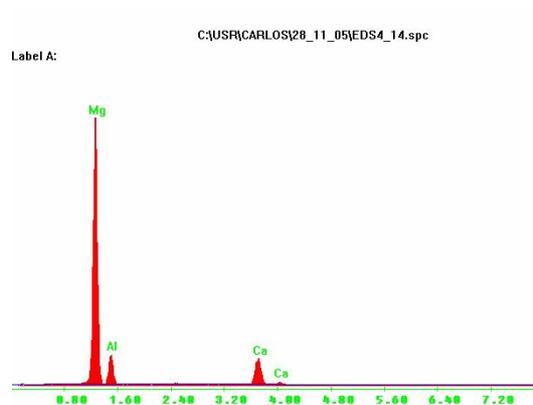


Figura 8. Espectro de EDS do segregado, identificando Mg, Al e Ca.

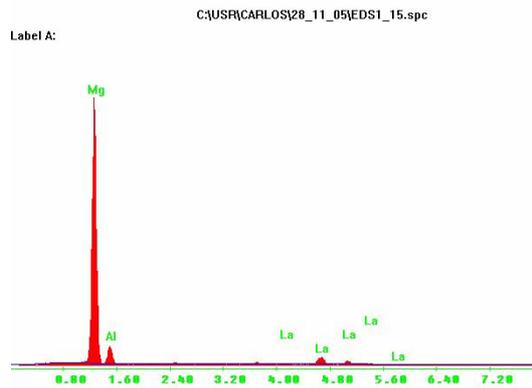


Figura 9. Espectro de EDS das agulhas, identificando Mg, Al e La.

Tabela 2. Composição química via EDS de quatro regiões diferentes (% peso).

	Mg	Al	Ca	La	Total
Matriz A	100	0	0	0	100
Matriz B	94,43	4,08	0,51	0,98	100
Segregado	71,95	16,09	11,95	0	99,99
Agulhas	71,81	12,48	0	15,71	100

DISCUSSÃO

A composição química da liga proposta está de acordo com o que foi solicitado à empresa Rima Industrial S/A, exceto pelo teor de cálcio, que ficou um pouco acima do determinado. Segundo a empresa, este problema ocorreu devido à estreita faixa de cálcio especificada, já que ele é altamente reativo e, em altas temperaturas, rapidamente é oxidado e, conseqüentemente, retirado do banho. Um importante aspecto a ser lembrado é que como há uma perda no teor de cálcio no forno de espera devido à oxidação, comparando lingote e produto injetado, é preferível ter o seu teor um pouco elevado no lingote. Portanto, esta composição pode ser adequada para os lingotes, mas pode não ser ideal para a peça final.

Ao mesmo tempo em que o alumínio é responsável pela formação de fases que diminuem a resistência à fluência, quando ligado ao cálcio, ele também é responsável por aumentar a resistência à tração das ligas de magnésio na temperatura ambiente, quando em solução sólida com a matriz. Como o cálcio liga-se ao alumínio para formar a fase Al_2Ca , o seu excesso pode representar uma diminuição no teor de alumínio em solução sólida. Este problema pode acarretar numa falha prematura das peças fabricadas com esta composição, devido ao enfraquecimento da matriz, já que o alumínio que seria usado para fortalecer a matriz pode estar sendo utilizado na formação da fase Al_2Ca . Isto pode explicar a inexistência de alumínio em solução sólida no centro da dendrita (matriz A) e o baixo teor de alumínio próximo ao contorno de grão (matriz B), mostrados na Tabela 2.

A diferença entre composições químicas da matriz se deve ao fenômeno da microsegregação. Uma dendrita apresenta enriquecimento de soluto no contorno de grão sempre que seu coeficiente de partição (k) for menor que 1, como é o caso desta liga.⁽¹³⁾ Por este motivo, o alumínio (soluto) pode estar em maior quantidade na periferia da dendrita do que no núcleo.

Comparando a micrografia da liga Mg-6Al-4La-1Ca (Figura 2) com a micrografia da AZ91 (Figura 3) nota-se que os grãos da AZ91 são mais refinados. Isto ocorre devido as maiores taxas de resfriamento experimentadas no processo de fundição sob pressão. Analisando a Figura 2 percebe-se a existência de três fases distintas: uma matriz dendrítica com segregados lamelares interdendríticos e agulhas no contorno de grão. A microscopia eletrônica confirma a existência das fases identificadas na microscopia ótica. Analisando as composições químicas indicadas na tabela 2, nota-se que as agulhas localizadas, na sua maioria, no contorno de grão são formadas por Mg-Al-La e os segregados interdendríticos são formados por Mg-Al-Ca. Inicialmente, estes resultados parecem não estar de acordo com os obtidos por Awnium que não encontra fases ternárias Mg-Al-La e Mg-Al-Ca. No entanto, devido à forma de detecção da técnica, o magnésio nestas análises pode ser proveniente da matriz. Não foram encontradas as fases existentes na liga AZ91: eutético (Mg_{SSS}) e o intermetálico $Mg_{17}Al_{12}$. Isto pode sugerir que a liga desenvolvida apresenta uma melhor resistência à fluência.

Antes de sugerir que a liga Mg-6Al-4La-1Ca fosse testada pela empresa e utilizada na sua linha de produção, era importante avaliar se havia nesta liga a formação de fases Al-La e Al-Ca, que melhoram a resistência à fluência, e se havia a redução de fases Mg_{SSS} e $Mg_{17}Al_{12}$, prejudiciais a esta propriedade. Analisar as demais propriedades mecânicas não foi objetivo deste trabalho, uma vez que só seria possível quando obtidas por iguais processos de fabricação. Como este estudo comprova a formação das fases Al-Ca e Al-La por fundição em coquilha, então a liga está apta a ser testada em escala industrial por fundição sob pressão.

CONCLUSÕES

O percentual de cálcio acima do especificado pode diminuir a resistência mecânica da liga por enfraquecer a matriz usando o alumínio em solução sólida para formar Al_2Ca .

Foram identificadas três fases distintas: uma matriz dendrítica (sem alumínio ou com muito pouco alumínio em solução sólida), segregados lamelares interdendríticos de Al-Ca e agulhas no contorno de grão de Al-La.

Não foram encontradas as fases prejudiciais à resistência à fluência: magnésio supersaturado em alumínio e $Mg_{17}Al_{12}$.

REFERÊNCIAS

- 1 American Society for Metals: Selection and applications of Magnesium and Magnesium Alloys In: **Metals Handbbok**, 10^o Ed. Metals park, Ohio, Vol. 2: Properties and selection: Nonferrous Alloys and Special-purpose Materials, p.1424-1589, 1990.
- 2 SAKKINEN, D. J. Physical metallurgy of magnesium die cast alloys. **SAE Technical Papers 940779**, SAE, Detroit, MI, p.71-82, 1994.
- 3 VOEGEL, M., KRAFT, O., ARTZ, E. Creep behavior of magnesium die-cast alloy ZA85. **Scripta Materialia**, v. 48, p. 985-990, 2003.
- 4 ZHANG, P. Creep behavior of the die-cast Mg-Alalloy AS21. **Scripta Materialia**, v. 52, p.277-282, 2005.
- 5 GUTMAN, E.M., UNIGOVSKI, Y., LEVKOVICH, M., KOREN, Z., AGHION, E., DANGUR, M. Influence of technological parameters of permanent mold casting and die casting on creep and strength of Mg alloy AZ91D. **Materials Science and Engineering**, A234-236, p.880-883, 1997.
- 6 GUANGYIN, Y., YANGSHAN, S., WENJIANG, D. Effect of bismuth and antimony additions on the microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium alloy. **Materials Science and Engineering**, A308, p.38-44, 2001.
- 7 MORENO, I.P., NANDY, T.K, JONES, J.W, ALLISON, J.E, POLLOCK, T.M. Microstructural stability and creep of rare-earth containing magnesium alloys. . **Scripta Materialia**, v. 48, p.1029-1034, 2003.
- 8 BRONFIN, B., KATSIR, M., AGHION, E. Preparation and solidification features of AS21 magnesium alloy. **Materials Science and Engineering**, A302, p.46-50, 2001.
- 9 MORENO, I.P., NANDY, T.K, JONES, J.W, ALLISON, J.E, POLLOCK, T.M. Microstructural characterization of a die-cast magnesium-rare earth alloy. **Scripta Materialia**, v. 45, p.1423-1429, 2001.
- 10 ANYANWU, I., GOKAN, Y., SUZUKI, A., KAMADO, S., KOJIMA, Y., TAKEDA, S., ISHIDA, T. Effect of substituting cerium-rich nischmetal with lanthanum on high temperature properties of die-cast Mg-Zn-Al-Ca-Re alloys. **Materials Science and Engineering**, A380, p.93-99, 2004.
- 11 WANG, Y., WANG, Q., MA, C., DING, W., ZHU, Y. Effects of Zn and RE additions on the solidification behavior of Mg-9Al magnesium alloy. **Materials Science and Engineering**, A342, p.178-182, 2003.
- 12 ASTM. Standard test methods for microetching metals and alloys: E 407, p.516-533, 1989
- 13 GARCIA, A. **Solidificação: Fundamentos e Aplicações**. Campinas: Editora da unicamp, 2001.