



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA

JOSÉ AMILTON CARDOSO DE OLIVEIRA FILHO

**ANÁLISE E DETERMINAÇÃO DA MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES
MECÂNICAS DO MAGNÉSIO PURO E SUA LIGA EZ33 SUBMETIDOS AO
PROCESSAMENTO POR ECAP**

FORTALEZA

2020

JOSÉ AMILTON CARDOSO DE OLIVEIRA FILHO

ANÁLISE E DETERMINAÇÃO DA MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES
MECÂNICAS DO MAGNÉSIO PURO E SUA LIGA EZ33 SUBMETIDOS AO
PROCESSAMENTO POR ECAP

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Engenharia Metalúrgica do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do grau de bacharel em Engenharia Metalúrgica.

Orientador: Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu

Coorientador: Prof. Dr. João Rodrigues Barros Neto

FORTALEZA

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- O47a Oliveira Filho, José Amilton Cardoso de.
Análise e determinação da microestrutura e propriedades mecânicas do magnésio puro e sua liga EZ33 submetidos ao processamento por ECAP / José Amilton Cardoso de Oliveira Filho. – 2020.
64 f. : il. color.
- Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia Metalúrgica, Fortaleza, 2020.
Orientação: Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu.
Coorientação: Prof. Dr. João Rodrigues Barros Neto.
1. Magnésio puro . 2. Equal Channel Angular Pressing . 3. Liga EZ33 . 4. Dureza . 5. Caracterização microestrutural. I. Título.

CDD 669

JOSÉ AMILTON CARDOSO DE OLIVEIRA FILHO

ANÁLISE E DETERMINAÇÃO DA MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES
MECÂNICAS DO MAGNÉSIO PURO E SUA LIGA EZ33 SUBMETIDOS AO
PROCESSAMENTO POR ECAP

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Curso de Graduação em Engenharia Metalúr-
gica do Centro de Tecnologia da Universidade
Federal do Ceará, como requisito parcial à
obtenção do grau de bacharel em Engenharia
Metalúrgica.

Aprovada em:

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de
Abreu (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. João Rodrigues Barros Neto (Coorientador)
Universidade Federal do Piauí (UFPI)

Prof. Dr. Luís Flávio Gaspar Herculano
Universidade Federal do Ceará (UFC)

AGRADECIMENTOS

À minha família, que sempre me apoiou em minhas decisões, e, em especial, à minha mãe, Sardvia, que acompanhou diretamente as minhas conquistas ao longo da minha graduação e me fez acreditar.

À minha namorada, Isabelle de Fátima, pessoa incrível que sempre me revigora e incentiva nas maiores dificuldades, me apoiando neste *Trabalho de Conclusão de Curso* e demais projetos pessoais.

Aos meus amigos da UFC, Pedro Paulo, João Vítor Pinto, Andrey Anastácio, Francisco Bruno Gömes, Ítalo Maciel, Lucas Coelho, Carlos Viana, que apoiaram e amenizaram as dificuldades encontradas na universidade como um todo.

Ao bolsista do LACAM Breno Rabelo pela grande ajuda e amizade durante as práticas das pesquisas durante a graduação.

Ao doutorando da UFC e professor da UFPI, João Rodrigues de Barros Neto, pela presteza e humildade ao longo da minha graduação.

Ao professor do mestrado superior Hamilton Ferreira Gomes de Abreu, pela oportunidade de ser seu orientando tanto na bolsa de iniciação científica PIBIC quanto no presente *TCC* no Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM).

Ao professor do mestrado superior Marcelo José Gomes da Silva, pela oportunidade de participar de seus laboratórios Laboratório de Ensaaios Mecânicos (LEM) e LACAM, bem como demais projetos ao longo da graduação e participar como seu bolsista PIBIC durante parte do período de iniciação científica.

Ao professor doutor e engenheiro técnico responsável pelo LACAM, Luís Flávio Gaspar Herculano, pela alegria, humildade, atenção e carinho pelos bolsistas do laboratório.

À CAPES e CNPq pelos 2 (dois) anos de bolsa de iniciação científica, que proporcionaram vasto aprendizado e oportunidade de pesquisa.

“Agradeço a todas as dificuldades que enfrentei,
não fosse por elas, eu não sairia do lugar.”

(Chico Xavier)

RESUMO

A partir da *International Conference on Magnesium Alloys and their Applications*, de 1998, realizada em Wolfsburg, despertou-se o interesse em ligas de magnésio por parte das indústrias inovativas, sendo exploradas exponencialmente por apresentarem melhores propriedades mecânicas com baixa densidade, em comparação aos demais metais, tornando-o amplamente qualificado para componentes estruturais tanto nas indústrias automobilística e aeroespacial quanto na biomedicina. O presente *Trabalho de conclusão de curso* visa analisar o aprimoramento das propriedades mecânicas do magnésio puro e sua liga EZ33A através da técnica de *Equal Channel Angular Pressing* (ECAP), com o objetivo principal de, posteriormente, ser utilizado como material estrutural, dada sua vasta aplicabilidade e excelente resistência mecânica. O processo de ECAP foi realizado utilizando uma matriz de canal interno de 120° tendo como parâmetros de processo a rota Bc (90° no sentido anti-horário a cada passe) com as seguintes condições: 4 passes a 300°C, 4 passes a 250°C e condição M (1 passe a 300°C, 1 passe a 275°C, 1 passe a 250°C e 1 passe a 225°C) a uma velocidade de prensagem constante de 5 mm/min. Em seguida, foram realizadas as análises de microestrutura, tamanho de grão e dureza, tanto nas amostras processadas quanto na como recebida. A liga demonstrou resultados promissores, apresentando valores maiores em suas propriedades mecânicas em relação à como recebida, principalmente na condição M, com aumento de cerca de 15% em sua dureza. A microestrutura revelou a diminuição de cerca de 57 vezes no tamanho de grão. Para o Mg puro, houve melhor performance em sua dureza, com aumento de cerca de 32%, e redução no tamanho de grão de cerca de 37 vezes. Por conseguinte, as ligas de magnésio processadas por ECAP são otimizadas de maneira eficaz em suas propriedades mecânicas e microestruturais, contribuindo para suas aplicações de maior qualidade para a indústria.

Palavras-chave: Magnésio Puro. ECAP. Liga EZ33. Dureza. Caracterização Microestrutural.

ABSTRACT

Since the *International Conference on Magnesium Alloys and their Applications*, 1998 made in Wolfsburg, the innovative industry's interest in magnesium alloys has been sparked, being exponentially explored for having better mechanical properties with low density in comparison with other metals, making them widely qualified for structural components on automobilists, aerospace, biomedicine industries, and so on. The present monograph pursues to improve the mechanical properties of the pure magnesium and its alloy EZ33A through the ECAP technique, crucially aiming for, posteriorly, being used as a structural material, due to its wide applicability and excellent mechanical resistance. The ECAP process have been made using a die with process parameters such as internal channel of 120° and utilizing the Bc route (90° anticlockwise each pass) with the following extrusion sequence conditions: 4 passes at 300°C, 4 passes at 250°C and condition M (1 pass at 300°C, 1 pass at 275°C, 1 pass at 250°C and 1 pass at 225°C), with a pressing speed of 5 mm/min. Then, the following analysis was made: microstructure, grain size and hardness. The alloy showed promising results, presenting higher values in its mechanical properties, mainly on M condition, increasing approximately 15% in hardness. The microstructure revealed the diminishing of about 57 times on grain size. The pure Mg showed better enhancement in hardness, increasing about 32%, but less increasing in grain size, reducing approximately 37 times its size. Hence, the magnesium alloys processed by ECAP are considerably optimized in their mechanical and microstructural properties, contributing to higher quality applications.

Keywords: Pure Magnesium. ECAP. EZ33. Hardness. Microstructural Characterization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Microscopia Eletrônica de Transmissão apresentando a morfologia dos grãos da liga EZ33, com pequenos precipitados da fase T, Mg ₁₂ RE, envoltos dos pequenos grãos α -Mg da matriz.	20
Figura 2 – Matriz ECAP em vista lateral.	27
Figura 3 – Exemplo de Matriz ECAP de angulação ϕ de 90° em vista lateral	27
Figura 4 – Condições limites estabelecidas para equação geral caso (a) $\psi = 0$, (b) $\psi = \pi - \phi$ e (c) um valor qualquer entre $\psi = 0$ e $\psi = \pi - \phi$	29
Figura 5 – Esquema dos quatro tipos mais utilizados de rotas de processamento eficazes no ECAP.	30
Figura 6 – Representação do primeiro ciclo de planos de deslizamento resultantes das deformações plásticas nos CP's a partir dos quatro tipos mais utilizados de rotas de processamento por ECAP.	31
Figura 7 – Representação do padrão de cisalhamento nos eixos X, Y e Z, ao longo de 5 passes através das rotas (a) A, (b) B _A , (c) B _C e (d) C para uma matriz de ângulo interno $\phi = 120^\circ$	32
Figura 8 – Representação da estrutura do indentador para o ensaio de dureza Brinell com os parâmetros da equação 3.6.	34
Figura 9 – Método de iluminação Köhler convencional em transmissão, sendo a) o caminho ótico da imagem e b) o caminho óptico da iluminação (RMS).	36
Figura 10 – Etapas na a) configuração do sistema termodinâmico e b) configuração de um diagrama de fases binário, utilizando o software Thermo-Calc Academic 2020b.	42
Figura 11 – Microestrutura padrão da liga análoga à EZ33 Como fundida (CF) (a) atacada em solução de Nital 1% e ácido pícrico sem luz polarizada e (b) com luz polarizada através de Microscópio Óptico Olympus. Magnificação de ambas as amostras de 50x.	44
Figura 12 – Micrografia da microestrutura padrão do Como Recebida (CR) de Mg puro com magnificação de 50x, com tamanho de grão de cerca de 434,8 μm	45
Figura 13 – Micrografias das amostras de Mg puro submetidas às condições, mantendo demais parâmetros constantes, (a) 300°C, (b) 250°C e (c) condição M; e seus respectivos resultados de tamanho de grão pontuais. Magnificação de 100x.	46

Figura 14 – Micrografias das amostras da liga de Mg análoga à EZ33 submetidas às condições, mantendo demais parâmetros constantes, (a) 300°C, (b) 250°C e (c) condição M; e seus respectivos resultados de tamanho de grão pontuais. Magnificação de 500x.	47
Figura 15 – Mapeamento por EDS realizado através de um MEV na região dos contornos de grão da liga análoga à EZ33 (magnificação de aproximadamente 15000x).	48
Figura 16 – Micrografia realizada em um MEV para a microanálise elementar através de EDS na região (magnificação de 8000x).	49
Figura 17 – Gráfico da distância pela composição química resultante da microanálise elementar de 100 (cem) pontos equidistantes de extensão de 12 μ m a partir da linha representada na figura 16 para os elementos Mg, Zn e Ce.	49
Figura 18 – Gráfico da distância pela composição química resultante da microanálise elementar de 100 (cem) pontos equidistantes de extensão de 12 μ m a partir da linha representada na figura 16 para os elementos La, Nd e Pr.	49
Figura 19 – Gráfico de probabilidade assumindo a técnica de Anderson-Darling e gráfico de intervalo considerando o desvio padrão e média da amostragem para o elemento Mg.	50
Figura 20 – Gráfico de probabilidade assumindo a técnica de Anderson-Darling e gráfico de intervalo considerando o desvio padrão e média da amostragem para o elemento Zn.	51
Figura 21 – Histograma do EDS de cada elemento presente na liga análoga à EZ33 como fundida ao longo dos 12 μ m de análise.	52
Figura 22 – Diagrama de fases construído utilizando o Software Thermo-Calc a partir do padrão de transformação de fases de Mg e Zn no equilíbrio.	54
Figura 23 – Diagrama de fases construído utilizando o Software Thermo-Calc a partir do padrão de transformação de fases de Mg e Ce no equilíbrio.	55
Figura 24 – Gráfico de intervalos com Intervalo de Confiança (IC) de 95% do tamanho de grão, seguindo norma ASTM 112-10, para a liga análoga à EZ33 e para o Mg puro, em função das condições de processamento por ECAP.	56
Figura 25 – Gráfico de intervalos com IC de 95% dos resultados de dureza Brinell (HBS) da liga de Mg estudada e do Mg puro em função das condições de processamento por ECAP.	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Sistemas de deslizamento das estruturas cristalinas Cúbica de Face Centrada (CFC), Cúbica de Corpo Centrado (CCC) e Hexagonal Compacta (HC) e exemplos de metais com tais características.	18
Tabela 2 – Comparativo entre propriedades de magnésio puro (UNS M19980) e aço carbono estrutural ASTM A36 / SAE 1020.	18
Tabela 3 – Tabela de valores do grau de carga utilizado na dureza Brinell.	35
Tabela 4 – Composição química, quantificada pelo equipamento EDX-720, do Mg puro e liga EZ33 fornecidos pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). .	39
Tabela 5 – Parâmetros do teste de dureza Brinell realizado no presente TCC para o Mg puro e para a liga EZ33.	43
Tabela 6 – Tabela de resultados de composição química (wt.%) por EDS em uma liga CF análoga à EZ33, apresentando parâmetros de estatística básica de mínimo, máximo, média e desvio padrão.	53
Tabela 7 – Tabela de resultados de análise de tamanho de grão considerando, pelo menos, 6 micrografias por condição de ECAP.	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ARBL	Alta Resistência Baixa Liga
CCC	Cúbica de Corpo Centrado
CF	Como fundida
CFC	Cúbica de Face Centrada
CP	Corpo de prova
CR	Como Recebida
DPS	Deformação Plástica Severa
ECAE	<i>Equal Channel Angular Extrusion</i>
ECAP	<i>Equal Channel Angular Pressing</i>
EDE	Energia de Defeito de Empilhamento
HC	Hexagonal Compacta
HPT	<i>High Pressure Torsion</i>
IC	Intervalo de Confiança
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
PSN	Particle Stimulated Nucleation
SPD	<i>Severe Plastic Deformation</i>
TCC	<i>Trabalho de Conclusão de Curso</i>
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
UTS	Ultimate Tensile Strength
YS	Yield Strength ou Limite de Escoamento

LISTA DE SÍMBOLOS

α -Fe	Fase alfa do ferro ou fase ferrítica
α -Mg	Fase alfa do magnésio
γ	Deformação cisalhante
ϕ	Ângulo principal do canal interno da matriz
ψ	Ângulo do arco externo da interceção entre os canais da matriz
Ag	Prata
Al	Alumínio
Au	Ouro
Be	Berílio
Ce	Cério
Cu	Cobre
K	Potássio
La	Lantânio
Mg	Magnésio
Mo	Molibdênio
Nd	Neodímio
Ni	Níquel
Pr	Praseodímio
Sb	Antimônio
Sn	Estanho
Ti	Titânio
W	Tungstênio
Zn	Zinco
Zr	Zircônio

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1	Magnésio Puro	17
3.2	Liga de magnésio EZ33	18
3.2.1	<i>Cério (Ce)</i>	21
3.2.2	<i>Zinco (Zn)</i>	21
3.2.3	<i>Neodímio (Nd)</i>	22
3.2.4	<i>Lantânio (La)</i>	22
3.2.5	<i>Praseodímio (Pr)</i>	22
3.3	Recristalização e recuperação	23
3.3.1	<i>Nucleação Estimulada por Partícula - PSN</i>	24
3.4	Processamento por Equal Channel Angular Pressing (ECAP)	25
3.4.1	<i>Parâmetros fundamentais do ECAP</i>	28
3.4.1.1	<i>Deformação imposta</i>	28
3.4.1.2	<i>Rotas de processamento</i>	29
3.4.1.3	<i>Padrão de cisalhamento</i>	31
3.4.1.4	<i>Influência da temperatura de processo</i>	32
3.4.1.5	<i>Influência da velocidade de prensagem</i>	33
3.5	Teste de Dureza	33
3.6	Microscopia	35
3.6.1	<i>Microscopia Óptica - MO</i>	35
3.6.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV</i>	37
3.6.2.1	<i>Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy - EDS</i>	38
4	MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1	Magnésio puro e liga de magnésio EZ33	39
4.2	Corte por serra fita e lixamento	39
4.3	Equal Channel Angular Pressing (ECAP)	39
4.4	Microscopia	40
4.4.1	<i>Preparação Metalográfica</i>	40

4.5	Software Thermo-Calc	42
4.6	Tamanho de grão	42
4.7	Dureza	43
5	RESULTADOS	44
5.1	Análise Microestrutural	44
5.1.1	<i>Microscopia Óptica</i>	44
5.1.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura - EDS</i>	47
5.1.3	<i>Diagrama de fases - Thermo-Calc</i>	53
5.1.4	<i>Tamanho de grão</i>	55
5.2	Dureza	57
6	CONCLUSÕES	60
7	TRABALHOS FUTUROS	61
	REFERÊNCIAS	62

1 INTRODUÇÃO

Ao longo das décadas, a indústria constantemente busca otimizar seus resultados, fornecendo produtos de melhor performance ao passo que as novas tecnologias são exploradas, dando enfoque à área de materiais, com a criação de novas ligas. A partir da *International Conference on Magnesium Alloys and their Applications*, de 1998, realizada em Wolfsburg, despertou-se o interesse em ligas de magnésio por parte das indústrias inovativas, resultando na alta demanda de pesquisas na área, com o intuito de desenvolver o melhor perfil de propriedades para a escolha dessas ligas (KAINER, 2000).

As ligas de magnésio são materiais promissores que visam conferir melhores propriedades específicas em função do magnésio puro. São utilizadas principalmente nas indústrias aeroespacial e automobilística como materiais estruturais (TEKUMALLA, 2015), bem como na biomedicina, como estentes coronários (FEYERABEND, 2010). Recentes pesquisas utilizam as ligas de magnésio, principalmente com adição de terras raras, na busca de armazenamento de energia limpa para o setor automobilístico (ZHU, 2014), como combustível de hidrogênio, devido à grande absorção por hidretos nos interstícios da matriz de Mg (LIANG, 1998).

Com o objetivo de aprimorar as propriedades dos materiais, técnicas de *Severe Plastic Deformation* (SPD) foram desenvolvidas, sendo a técnica mais severa e mais difundida dentre as pesquisas o *Equal Channel Angular Extrusion* (ECAE) ou ECAP, devido ao comportamento mecânico resultante dessas deformações plásticas na maioria dos materiais provocar aumento considerável de suas propriedades, tais como: resistência mecânica à tração, ductilidade e tenacidade. No ECAP, há excelente refinamento de grão da microestrutura (LIU, 2009).

Diferentemente das ligas de alumínio, as ligas de magnésio utilizam majoritariamente de redução de tamanho de grão para otimizar suas propriedades (LIU, 2009), não via endurecimento por precipitação de grãos, apesar de ambos serem também utilizados nas ligas com teor de zinco (BARBOSA, 2014).

A adição de terras raras à liga promovem aumento da resistência à corrosão, devido ao denominado "scavenger effect", que, de maneira geral, evita que sejam formados compostos intermetálicos deletérios a partir de elementos residuais tais como Fe e Cu. (LIU, 2009) Além disso, a adição desses elementos provoca aumento da deformabilidade da liga, sendo excelente na adição em ligas de magnésio para suas aplicações na indústria.

2 OBJETIVOS

O presente *Trabalho de Conclusão de Curso* (TCC) tem como objetivo principal analisar e comparar as propriedades mecânicas à microestrutura do magnésio puro e sua liga de magnésio EZ33 submetidos à técnica de Deformação Plástica Severa (DPS) denominada ECAP ou ECAE.

Dessa forma, visa-se:

1. Determinar melhores parâmetros de processamento para refinamento de grão em ambos os materiais.
2. Determinar a influência dos parâmetros de processamento por ECAP na microestrutura e dureza do Mg puro e liga análoga à EZ33.
3. Analisar o efeito do tamanho de grão da microestrutura em relação à dureza das amostras.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Magnésio Puro

O magnésio é o metal que confere maior razão resistência específica/densidade dentre os demais puros presentes no mundo, com densidade de cerca de $1,74 \text{ g/cm}^3$, mais baixa que a do alumínio, $2,73 \text{ g/cm}^3$ (BARBOSA, 2014), conferindo elevada rigidez em dimensões consideráveis, tendo alta aplicabilidade em estruturas no setor industrial, aeroespacial e automobilístico, que buscam por materiais cada vez mais leves aplicáveis a sistemas mecânicos, otimizando a performance destes.

Os desafios encontrados do magnésio dizem respeito à sua baixa formabilidade (ductilidade), menor resistência ao escoamento em relação a demais materiais (ligas de titânio, alumínio, aço Alta Resistência Baixa Liga (ARBL) e etc), e à aleatoriedade da textura cristalográfica do magnésio e suas ligas.

Sua baixa ductilidade e menor resistência ao escoamento ocorrem devido à estrutura cristalina HC do magnésio, além de outros fatores físicos e químicos, pois fornece apenas 3 (três) sistemas de deslizamento para 1 (um) plano $\{0001\}$, com direções do conjunto $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, diferentemente, por exemplo, da fase ferrítica ($\text{Fe-}\alpha$), de estrutura CCC, mais presente nos aços carbono hipoeutetoides (sendo muito dúcteis a uma composição inferior a $0,77 \text{ wt\% C}$), com grande quantidade de sistemas de deslizamento (permutações das famílias de planos de planos $\{110\}$, $\{112\}$ e $\{123\}$, juntamente com o conjunto de direções cristalográficas $\langle \bar{1}11 \rangle$) (CALLISTER, 2012).

Como pode ser visto na tabela 1 (página posterior), o número de sistemas de deslizamento para a estrutura CCC é bastante superior à HC, demonstrando a concordância entre sua estrutura cristalina e seu comportamento mecânico de maior fragilidade e menor ductilidade em relação a um aço predominantemente ferrítico, de forma exemplificada na tabela 2.

As propriedades do magnésio comercialmente puro CR, se comparadas a um aço estrutural comum, por exemplo, o ASTM A36, também conhecido como aço carbono SAE 1020, onde há predominância da fase ferrítica ($\alpha\text{-Fe}$), notaremos que seu alongamento (taxa de deformação) e tensão limite de resistência (Ultimate Tensile Strength (UTS)) são inferiores, e módulo de elasticidade (E) superior em altas temperaturas, como mostra a tabela 2, cujas informações foram extraídas de datasheets comerciais.

Comparativamente, segundo a tabela 2, nota-se que, para um módulo de elasticidade

Tabela 1 – Sistemas de deslizamento das estruturas cristalinas CFC, CCC e HC e exemplos de metais com tais características.

Metais	Plano de deslizamento	Direção de deslizamento	Número de sistemas de deslizamento
Cúbico de Face Centrada (CFC)			
Cu, Al, Ni, Ag, Au	{111}	$\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$	12
Cúbico de Corpo Centrado (CCC)			
α -Fe, W, Mo	{110}	$\langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle$	12
α -Fe, W	{211}	$\langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle$	12
α -Fe, K	{123} ou {321}	$\langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle$	24
Hexagonal Compacto (HC)			
Cd, Zn, Mg, Ti, Be	{0001}	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	3
Ti, Mg, Zr	{10 $\bar{1}$ 0}	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	3
Ti, Mg	{10 $\bar{1}$ 1}	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	6

Fonte: Callister, W.D., 2012.

Tabela 2 – Comparativo entre propriedades de magnésio puro (UNS M19980) e aço carbono estrutural ASTM A36 / SAE 1020.

	Magnésio Puro UNS M19980	Aço Carbono ASTM A36 / SAE 1020
Densidade (g/cm^3)	1,74	7,85
Módulo de Elasticidade (GPa)	45	207
Alongamento (%)	6,2	30
Tensão de Escoamento (MPa)	120	250
Limite de Resistência à Tração (MPa)	169	400
Dureza Brinell (HB)	30	120

Fonte: Elaborado pelo autor.

aproximadamente 5 vezes inferior, o magnésio puro apresenta apenas 2 vezes menor tensão limite de resistência e de escoamento, o que demonstra seu alto valor de resistência mecânica proporcionalmente, considerando suas aplicações estruturais.

3.2 Liga de magnésio EZ33

A liga de magnésio estudada apresenta composição semelhante à liga ASTM B80 EZ33, exceto o zircônio, ainda não sendo, portanto, catalogada, apesar de apresentar resultados promissores no refino de grão e, assim, melhores propriedades mecânicas pós-ECAP.

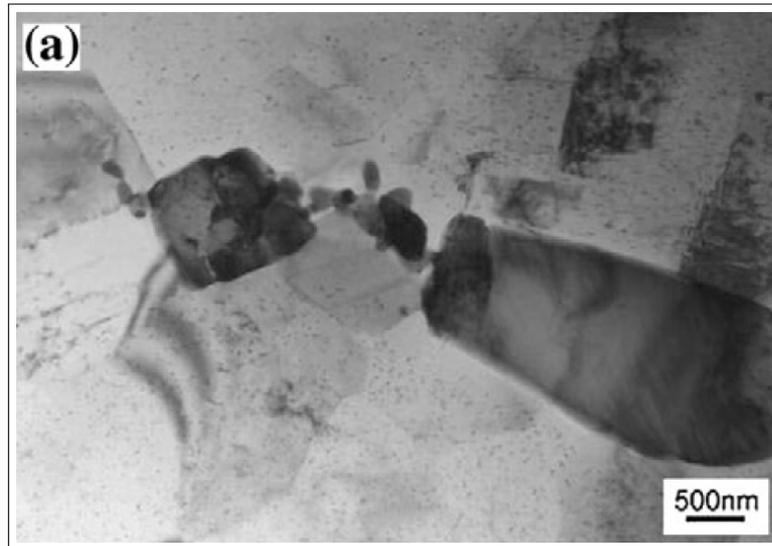
A adição de elementos de liga a uma matriz qualquer, quando há formação de ligações químicas e de compostos intermetálicos, provoca a realocação dos átomos, rearranjando os

elementos nos interstícios da estrutura cristalina do elemento principal. Os elementos adicionados às ligas de magnésio têm diversos objetivos, tais como: induzir endurecimento por solução sólida, melhorar a resistência à fluência, promover endurecimento por precipitação ou melhorar a fundibilidade (BARBOSA, 2014). Além disso, em diversas pesquisas, a adição de terras raras tem mostrado eficiência em ligas de Mg na melhoria da performance da resistência à tração, formabilidade (ductilidade) em baixas temperaturas e alta estabilidade térmica, devido à formação dos compostos intermetálicos de Mg-RE ("Mg-terras raras"), que se distribuem nos contornos de grão da matriz de Mg, bloqueando o movimento dos seus grãos. Assim, tais partículas devem estar em quantidades toleráveis para manter tais propriedades favoráveis, sendo comprovado que à medida em que o número atômico das terras raras utilizadas aumenta, menor a estabilidade das fases e mais frágil é o material mecanicamente (ZENG, 2012).

Em ligas de magnésio contendo Zn e terras raras, a *T-phase* é a fase mais presente na microestrutura, podendo ampliar-se a diversas proporções de composição, sendo comumente composta pelas partículas $Mg_{12}RE$, Mg_7Zn_3RE e suas combinações (DING, 2010). Em pesquisas acerca dessa fase, foram observados partículas de $Mg_{12}RE$ durante a fase eutética durante a solidificação, o que implica que as partículas MgRE atuam como nucleantes da fase eutética, resultando em maior número de fases eutéticas descontínuas, ou seja, que ocorrem abaixo da temperatura crítica. E, a adição de terras raras à liga de Mg provocou refino considerável dos grãos, precipitação de compostos $Mg_{12}RE$ e MgRE, e aumento do número de fases eutéticas $MgZn$ e $MgZn_2$, resultando no aumento resistência à tração e tensão de escoamento do material em altas temperaturas (JUN, 2005).

Análises microestruturais via Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) comprovaram a presença da fase T morfologicamente identificada como partículas pequenas nos contornos dos grãos da matriz de Mg (fase α -Mg) (figura 1), sendo essa fase de estrutura ortorrômbica centrada no parâmetro de rede *c*, variando sua composição dependendo da liga e sendo precursora principal do aumento da plasticidade e resistência à tração do material (RYSPAEV, 2008).

Figura 1 – Microscopia Eletrônica de Transmissão apresentando a morfologia dos grãos da liga EZ33, com pequenos precipitados da fase T, $Mg_{12}RE$, envoltos dos pequenos grãos α -Mg da matriz.



Fonte: Emley EF. Principles of Magnesium Technology. Oxford. (1966)

Sendo o magnésio o solvente da solução e os elementos de liga os solutos, após ser fundido e solidificado em tempo e técnica específicos, teoricamente, o Mg apresenta a estrutura cristalina HC, podendo sofrer tanto aumento da densidade na célula unitária quanto mudança dos parâmetros de rede, dado à presença em maior quantidade de átomos intersticiais e substitucionais ligados a ele. Em diversos estudos, foi demonstrado que a série de elementos lantanídeos são potencialmente compostos de átomos substitucionais, no caso, o La, Nd, Pr e Ce, estes presentes na liga estudada, e que compostos binários Mg-Nd e Mg-Zn podem variar tanto em tamanho de sequência de precipitação quanto na cristalografia das fases precipitadas (CHOUDHURI, 2019). Sabe-se que a estrutura cristalina de certos precipitados formados na EZ33 é tetragonal e, em algumas fases, ortorrômbica, o que acarreta em mudanças em suas propriedades. Como resultado, físico-quimicamente, ocorrem transformações das fases, possibilitando, teoricamente, a previsão e determinação das fases e compostos intermetálicos, resultante da interação dos elementos de liga com a matriz de Mg no estado de equilíbrio (PORTER, 2004).

Analisando os elementos da liga através de sistemas binários e ternários, é possível notar as propriedades das fases e intermetálicos formados na microestrutura do material de forma pontual, bem como técnicas possíveis de melhoria na liga estudada, como será explicado a seguir (REZENDE, 2007).

A interação entre certos elementos de liga e o magnésio podem provocar resultados positivos em suas propriedades mecânicas; e a heterogeneidade da liga de magnésio

estudada, análoga à EZ33, poderá aprimorar tais resultados, tendo como elementos presentes, os apresentados a seguir. (TEKUMALLA, 2015).

3.2.1 Cério (Ce)

No caso do Ce, há formação insignificante de solução sólida em sua matriz a temperatura ambiente (baixa solubilidade), além de ser um soluto de formação eutética (α -Mg + $Mg_{12}Ce$) (ZHANG, 2014), cujo fenômeno resultante denomina-se percolação intergranular eutética, gerando maior ductilidade à liga. Pesquisas anteriores (ZHANG, 2014), mostram que a adição de cério contribui para a dispersão do efeito endurecedor da liga, o que provoca maior homogeneidade na matriz devido à formação eutética, além de provocar aumento da resistência à fluência, além de estudos (MISHRA, 2008) indicarem o aumento da ductilidade da liga após extrusão em altas temperaturas (em torno de 400°C) dado à adição desse elemento, que, no caso da liga estudada, há aproximadamente 1,45 wt.% Ce. Além disso, em maiores teores, cerca de 1,0 wt.% Ce, há aumento significativo da ductilidade após tratamento térmico de recozimento (BASU, 2014), assim como redução significativa do tamanho do grão na microestrutura (LUO, 2010). Em ligas investigadas ZEK 100 (contendo zinco e terras raras, predominantemente Ce), foram reportadas mudanças nas propriedades tanto trativas quanto compressivas do material. Devido à presença de partículas de Ce (intermetálicos $Mg_{12}Ce$) distribuídas na matriz, há diminuição do tamanho de grão e, conseqüentemente, aumento da tensão de escoamento (STULIKOVA, 2010).

3.2.2 Zinco (Zn)

Foram analisados sistemas ternários de Ce e Zn e constatou-se que a adição de zinco à liga proporcionou aumento significativo na resistência à tração variando pouco sua ductilidade, e ainda, não reagindo ao Ce (LUO, 2011). Durante a formação da fase $Mg_{12}Ce$, há pequenas partículas de Zn e Mg que provocam aumento da estabilidade térmica da liga (STULIKOVA, 2010). Em pesquisas anteriores utilizando de extrusão indireta, demonstrou-se que a adição de Zn ao Mg também provoca melhoria significativa na tensão de escoamento e no alongamento da liga, este foi otimizado dado ao abrandamento dos deslizamentos prismático e piramidal característicos do Zn (GARCIA, 2010). Em certas pesquisas, mostra-se a possibilidade de haver outras partículas no diagrama de equilíbrio, tais como a fase $MgZn_2$, também conhecida como a fase de Laves, sendo aplicada no armazenamento por hidretos, na supercondutividade dos materiais e materiais estruturais de alta temperatura; e o intermetálico binário Mg_2Zn_{11}

(COMMENDA, 2010).

Em estudos acerca do Zn presente em diagramas ternários das ligas Mg-Zn-RE, foi demonstrado que para o Mg_3Nd , não está atuante como um diagrama ternário independente, formando uma relação de apenas diagrama binário com alta solubilidade para o Zn (HUANG, 2016).

3.2.3 *Neodímio (Nd)*

O Nd apresenta a maior solubilidade em estado sólido no Mg e maior temperatura eutética ($552^\circ C$) e apresenta boa resposta ao endurecimento por envelhecimento. A fase formada Mg_3Nd apresenta resistência mecânica e dureza elevadas (CHIA, 2009). Segundo Ryspaev et.al (RYSPEV, 2008), em ligas EZ33, pode haver surgimento da fase Mg_3Nd , partículas arredondadas que podem ser maiores (entre 0,2 e 0,5 μm de diâmetro), situadas nos contornos de grão, e menores (entre 50 e 100 nm de diâmetro), localizadas no interior dos grãos.

Outra característica dessa fase é a sua alta resistência mecânica à deformação cisalhante e plástica e sua facilidade em precipitar por endurecimento na forma de placas. Além disso, se ligados ao elemento Zn, formam compostos ternários Mg-Nd-Zn, aumentando significativamente sua resistência à fluência, tornando-os mais sensíveis à resposta térmica de envelhecimento artificial em relação aos compostos Mg-Ce-Zn (NIE, 2012).

3.2.4 *Lantânio (La)*

O La apresenta alta temperatura eutética (cerca de $612^\circ C$) dada à sua baixa solubilidade no magnésio. Devido à formação maior de intermetálicos de $Mg_{12}La$ de estrutura lamelar, à medida que o La aumenta em porcentagem em peso, há aumento da resistência mecânica, apesar da redução de ductilidade, e, ainda, um excelente propulsor do refino de grão e modificação da textura das ligas de magnésio (CHIA, 2009). O La pode apresentar dificuldade em endurecer por envelhecimento.

3.2.5 *Praseodímio (Pr)*

O Pr, ligado a outros elementos de liga terras raras como o La e o Ce, pode vir a conferir resultados positivos na tensão limite de resistência e no alongamento, se produzida em temperaturas de fundição favoráveis (experimentalmente encontrada em torno de $200^\circ C$, acima

de 250°C, há dispersão dos compostos intermetálicos) (YONG, 2011).

Segundo Sheggaf *et al.* (2017), a influência do Pr na liga de Mg semelhante à estudada é evidente a partir de cerca de 0,5 wt.% Pr, provocando aumento no UTS e Yield Strength ou Limite de escoamento (YS), isso se deve à diminuição do tamanho de grão e ao aumento da fração volumétrica de compostos intermetálicos Mg₁₂Zn(Ce,Pr) e fase Mg-Zn-Pr nos contornos de grão da liga, e, além disso, entretanto, reduz levemente seu alongamento, efeito de maior quantidade de planos de clivagem na microestrutura (SHEGAF, 2017).

3.3 Recristalização e recuperação

Na natureza, um dos efeitos que mais influenciam os materiais é a sua temperatura e o modo como ela é aplicada. Dois dos fenômenos térmicos resultantes dessa influência são a recuperação e a recristalização, ambos presentes em mudanças nas propriedades de um material.

A recuperação é o fenômeno térmico de restauração parcial da microestrutura de um material, que provoca alterações nas propriedades. Microestruturalmente, ocorre majoritariamente a exclusão de interstícios e lacunas e migração de defeitos puntiformes para contornos de grão e discordâncias, rearranjando estas (SICILIANO, 2005).

A cinética de recuperação pode ser quantificada através de medidas indiretas, dada equação geral 3.1 a seguir:

$$\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_0} = k.t \quad (3.1)$$

Apesar de ser um fenômeno também presente durante o processamento por ECAP, apresenta menor probabilidade de serem geradas em processos de SPD, pois ainda ocorrem em micro-regiões onde há menor deformação das ligas.

A recristalização pode ser definida como uma mudança na microestrutura através do recozimento de materiais deformados plasticamente com o intuito de eliminar praticamente todos os deslocamentos por deformação através da migração de contornos de grão de alto ângulo. Tal fenômeno divide-se em recristalização dinâmica e estática.

A recristalização dinâmica caracteriza-se por ser uma alteração da microestrutura, no que diz respeito à morfologia do grão (tamanho, geometria, etc) quando o material está sob um campo de tensões e de altas temperaturas. Segundo Padilha (SICILIANO, 2005), tal fenômeno está relacionado à Energia de Defeito de Empilhamento (EDE), dado o tipo de material. Quanto

menor a EDE, maior o potencial termodinâmico, portanto, maior probabilidade da recristalização dinâmica ocorrer.

Outro fator que impulsiona a recristalização dinâmica é a alta frequência de defeitos decorrentes da deformação a quente, já que a deformação plástica, por gerar energia mecânica no sistema, possibilita maior susceptibilidade do material a ocorrerem alterações microestruturais afins, tais como alongamento e/ou refino dos grãos.

Após a recristalização dinâmica, pode vir a ocorrer a estática, que resulta da energia termomecânica armazenada do processo anterior, onde inicia-se a nucleação e crescimento de novos grãos isentos de deformação. Tal fenômeno é deletério, visto que o objetivo principal seria reduzir o tamanho de grão dos materiais. Consequências diretas da recristalização estática são a redução das propriedades mecânicas de resistência à tração e dureza de um material, que por sua vez, provocam alteração na microestrutura (proporção de fases e/ou demais compostos intermetálicos), como no caso de uma liga de Ni e Ti que, dependendo do tratamento térmico, pode vir recuperar os grãos, além de formar fases R e martensita, que reduzem significativamente a dureza e tensão de escoamento da liga (SADRNEZHAAD, 2007).

3.3.1 Nucleação Estimulada por Partícula - PSN

Segundo Humphreys e Hatherly (2012), a Particle Stimulated Nucleation (PSN) é um fenômeno recorrente na recristalização de ligas contendo duas fases com tamanho de grão superior a 1 μm . Tal mecanismo avança preferencialmente em grãos maiores, formando múltiplas nucleações neles, sendo essas regiões bem definidas capazes de serem controladas através tanto da adição de elementos de liga quanto de processos de conformação mecânica. Na PSN, a recristalização se origina através da pré-existência de subgrãos dentro de zonas de deformação, mas não necessariamente ocorre na superfície da partícula. As nucleações acontecem por rápida migração de subcontornos de grão, estagnando à medida que as zonas de deformação são consumidas. Como demonstrado na pesquisa, não há evidências de diferença da PSN com a nucleação da recristalização em materiais contendo somente uma fase, o que sugere que seu efeito tem o mesmo resultado. Na prática, tal fenômeno pode ocorrer nos precipitados existentes de uma liga, provocando um maior refino de seus grãos (HUMPHREYS, 2004).

Em diversas pesquisas, nota-se que a PSN contribui positivamente para as propriedades mecânicas em certas ligas, como no caso de ligas de Al, onde há otimização da resistência à tração via reorientação de grãos, gerando diferente textura cristalográfica (ENGLER, 1997).

Pesquisas realizadas posteriormente puderam afirmar a influência direta da PSN em ligas de Mg, atuando importante papel na mudança de textura em sistemas contendo grãos grosseiros (acima de $1\mu\text{m}$), mesmo sabendo da influência da adição de elementos de liga terras raras para a reorientação de grãos preferencialmente, evidenciando que a textura em grãos que formam PSN aparecem aleatorizados no sistema, apesar desse mecanismo, em ligas de Mg, competir com os novos grãos que se formam em outros sítios de nucleação de intensa rotação de estrutura (regiões de manto de grão) (ROBSON, 2009).

Em demais pesquisas analisando a influência da PSN em ligas de magnésio, há associação desse mecanismo no desenvolvimento de grãos mais finos em comparação com a nucleação de contornos de grão (SALADARI-RABORI, 2017). Há indícios, também, de que a formação de grãos agrupados são mais eficientes no refino de grão através de PSN, pois atuam como um único grão com múltiplas partículas, o que possivelmente gera maior refino de grão na microestrutura (WANG, 2011).

3.4 Processamento por *Equal Channel Angular Pressing* (ECAP)

O processo de extrusão-conformação via ECAP foi desenvolvido entre os anos de 1970 e 1980 através de Segal e seus colaboradores no instituto em Minsk, na antiga União Soviética. O objetivo básico até aquele momento era desenvolver um processo de conformação de metais onde fosse possível aplicar altas taxas de deformação em tarugos de metal por cisalhamento. Entretanto, apesar do objetivo ter sido alcançado com sucesso, o procedimento fora recebido com baixa notoriedade entre a comunidade científica, até ganhar influência a partir da década de 1990 ao demonstrarem o potencial do ECAP em produzir grãos ultrafinos e submicrométricos, resultando em materiais de propriedades otimizadas (VALIEV, 2006).

Um dos processos mais usuais de deformação plástica severa (SPD) denomina-se ECAP, também conhecido como ECAE, visa aplicar alta deformação plástica no material processado com o intuito de conformá-lo mecanicamente e, como consequência, otimizar suas propriedades através da redução de tamanho de grão, podendo ser realizado a uma temperatura e velocidade específicos, podendo ser definido como uma técnica de conformação de alta deformação imposta no interior de um material sólido sem mudanças significantes na dimensão deste, resultando no refinamento considerável dos grãos presentes na microestrutura da amostra.

Há uma série de artigos acerca do processo fundamental de conformação dos materiais por ECAP, cujo sistema é ilustrado na Figura 3. O canal interno é composto por um ângulo

abrupto ϕ , e um ângulo adicional ψ , que representa o arco externo de curvatura onde os canais se interceptam. A amostra, na forma de tarugo, é processada dentro da matriz e pressionada através de uma punção, com tensões cisalhantes aplicadas no material ao passar pelo plano cisalhante da matriz, que pode variar seu impacto na amostra de acordo com o ângulo dos canais internos. Como exposto na figura 3, há 3 (três) planos ortogonais definidos, X (plano transversal, perpendicular à direção de aplicação de tensão), Y (plano paralelo à face lateral de saída da matriz) e Z (plano longitudinal à face superior de saída da matriz).

O que distingue o ECAP das demais técnicas de conformação mecânica convencional é a sua retenção sólida resultante das tensões cisalhantes na área transversal da amostra, permanecendo esta sem mudanças estruturais durante o processo, gerando, assim, possibilidade de repetibilidade maior, absorvendo maior deformação plástica no Corpo de prova (CP). A utilização de prensagens repetitivas criam oportunidades de gerar diferentes sistemas de deslizamento em cada passe, consecutivamente, em, simplesmente, rotacionar as amostras, possibilitando diferentes formas de processá-las (como será apresentado na seção 3.4.1.2).

Em pesquisas recentes, em ligas contendo Zn e terras raras (ZE41), foi observado o refino considerável dos grãos à medida que o número de passes aumenta, resultando em uma distribuição bimodal de grãos ultrafinos (com tamanhos abaixo de $1\mu\text{m}$) e grãos de tamanho acima de $20\mu\text{m}$ (XU, 2016) (FAN, 2006). Em análises utilizando a equação geral de Hall-Petch para a contribuição do refino de grão no aumento da resistência mecânica, constata-se que, a grosso modo, que 90% do aumento resultante ocorreu devido ao refino de grão (DING, 2010).

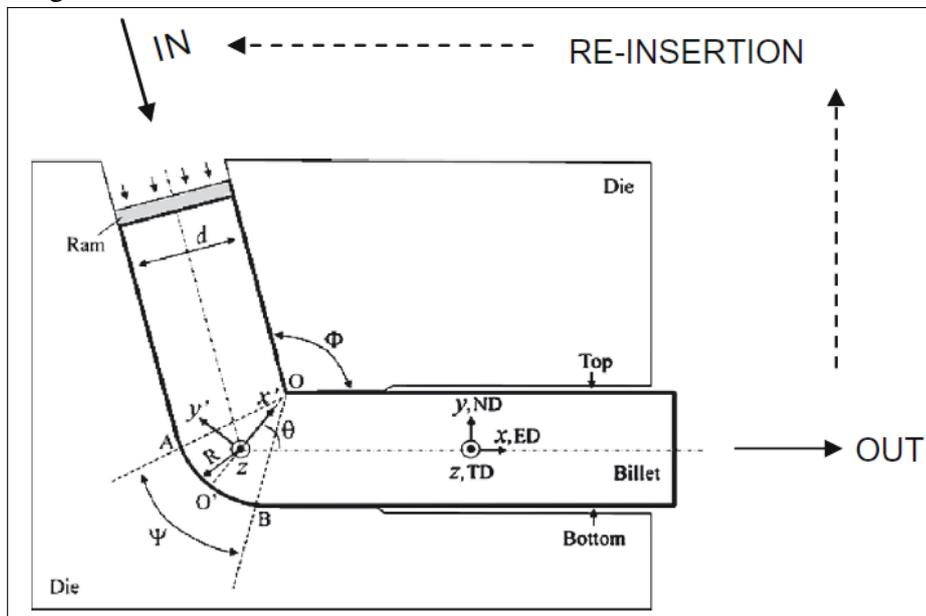
A distribuição bimodal citada, como mostram pesquisas recentes, são precursoras no aprimoramento da ductilidade e dureza ao mesmo tempo, nas ligas onde esse fenômeno ocorre, devido à redistribuição e reestruturação das fases presentes nessas ligas (BRYLA, 2018).

O efeito do processamento por ECAP pode ser observado também na melhoria das propriedades mecânicas, havendo, para essa mesma liga, aumento de cerca de 50% na resistência à tração após cerca de 2 (dois) passes e alongação de 20% em comparação aos 8% da CF após cerca de 6 (seis) passes (DING, 2010). Tal melhoria pode ocorrer também devido à redução do tamanho dos precipitados nos contornos de grão, sendo estes ricos em Zn, La e Ce.

Em pesquisas utilizando ligas de Mg contendo Mn e Al (AM30), a técnica de ECAP também promoveu refino significativo dos grãos, promovendo melhoria em sua dureza devido à uniformidade de grãos resultantes do processamento. Em certas ligas de Mg, também, há menor influência da relação de Hall-Petch para a resistência mecânica, pelo fato da influência da

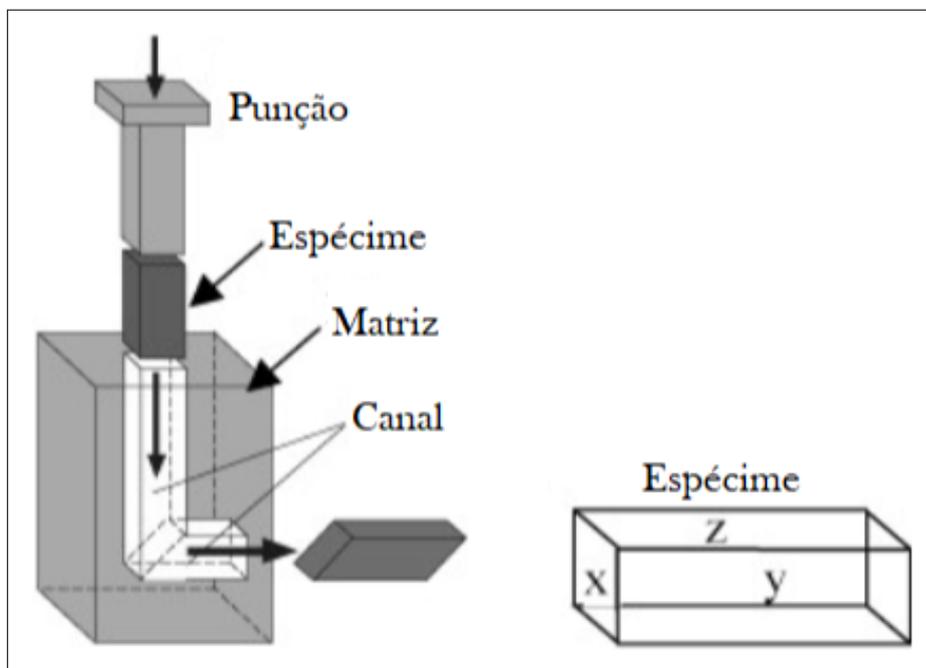
atenuação da textura ser maior que o refino dos grãos (JAHADI, 2014).

Figura 2 – Matriz ECAP em vista lateral.



Fonte: I.J. Beyerlein, L.S. Tóth / Progress in Materials Science 54 (2009).

Figura 3 – Exemplo de Matriz ECAP de angulação ϕ de 90° em vista lateral



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.4.1 Parâmetros fundamentais do ECAP

Como fatores importantes que definem especificamente os resultados de processamento da técnica de ECAP nas propriedades dos materiais, podem ser citados a deformação imposta em cada passe, os sistemas de deslizamento operando durante a prensagem e os padrões de cisalhamento presentes nos corpos de prova processados (VALIEV, 2006). Além disso, a temperatura e velocidade de prensagem contribuem significativamente na otimização dessas propriedades.

3.4.1.1 Deformação imposta

Como explanado anteriormente (Seção 3.4), ao aplicar tensões cisalhantes durante a técnica, uma deformação abrupta é imposta na amostra. A intensidade de deformação pode ser estimada utilizando uma abordagem analítica baseada em configurações geométricas da matriz (Figura 3), onde ϕ é o ângulo do canal interno e ψ representa o ângulo associado ao arco de curvatura onde os dois canais se interceptam (VALIEV, 2006). Como é possível observar na figura 4, há três possíveis condições de relação angular decorrente da aplicação de tensões, que dependem tanto da geometria da matriz quanto do espécime, quando $\psi = 0$ (Figura 4.a), $\psi = \pi - \phi$ (Figura 4.b) e um valor intermediário de ambas (Figura 4.c), fazendo com que o espécime se deforme da geometria $abcd$ para $a'b'c'd'$. Com isso, podemos deduzir suas deformações de cisalhamento algebricamente, sendo, para a situação onde $\psi = 0$ é dada por:

$$\gamma = 2 \cdot \cot\left(\frac{\Phi}{2}\right) \quad (3.2)$$

Assim, para $\psi = (\pi - \phi)$, temos:

$$\gamma = \psi \quad (3.3)$$

O resultado para uma equação geral dá-se que:

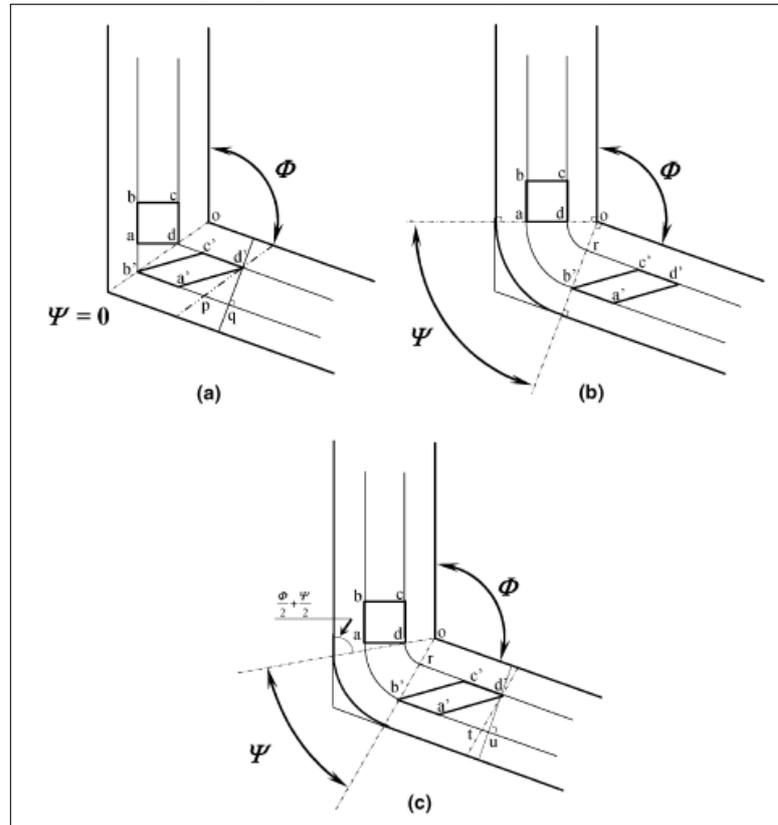
$$\gamma = 2 \cdot \cot\left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2}\right) + \psi \cdot \operatorname{cosec}\left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2}\right) \quad (3.4)$$

Assim, a equação geral (equação 3.4) reduz-se à Eq. 3.3 ou à Eq. 3.2 dependendo do ângulo. Portanto, para uma quantidade N de passes, temos que:

$$\varepsilon_N = \frac{N}{\sqrt{3}} \left[2 \cdot \cot\left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2}\right) + \psi \cdot \operatorname{cosec}\left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2}\right) \right] \quad (3.5)$$

A Eq. 3.5 é uma estimativa baseada em evidências experimentais, da relação física entre os canais da matriz associada ao arco externo desta, definindo uma aproximação consistente da deformação gerada da tensão cisalhante do sistema.

Figura 4 – Condições limites estabelecidas para equação geral caso (a) $\psi = 0$, (b) $\psi = \pi - \phi$ e (c) um valor qualquer entre $\psi = 0$ e $\psi = \pi - \phi$.



Fonte: R.Z. Valiev, T.G. Langdon / Progress in Materials Science 51 (2006).

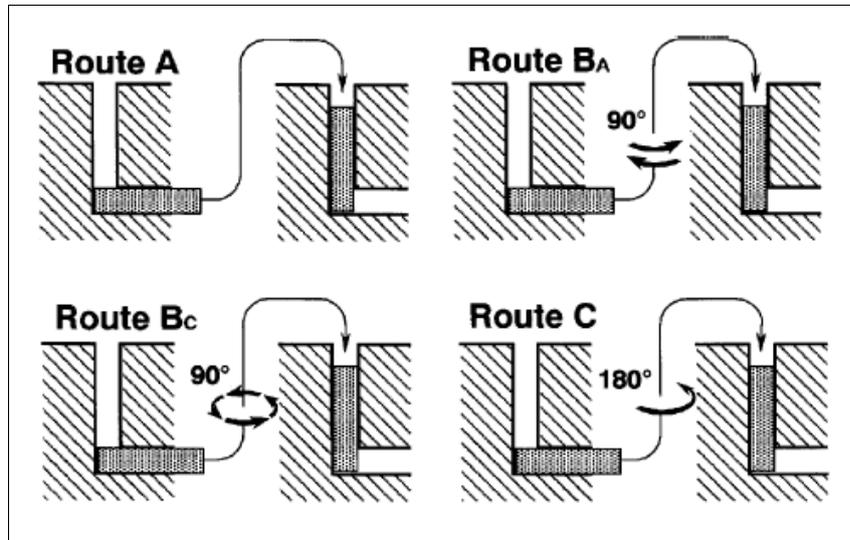
3.4.1.2 Rotas de processamento

Dentre as diversas técnicas conhecidas de rotas para a conformação por ECAP, há 4 (quatro) tipos mais conhecidos e efetivos dentro da comunidade científica, representados na figura 5. Na rota A, a amostra não sofre rotação alguma entre os passes, na rota B_A, a amostra é rotacionada 90° e em direções alternadas entre passes, já na rota B_C, o CP sofre, a cada passe, rotação de 90°, no sentido horário ou anti-horário (definindo um dos dois como constante), e, a rota C, cujo espécime sofre rotação de 180° entre passes. A critério de estudos, podem ser realizadas combinações entre os padrões de rotas apresentados nessa seção.

As rotas são essenciais para a definição da textura do material em estudo, por exemplo, as rotas B_A e B_C, a partir do segundo passe, aleatorizam sua textura, perdendo sua simetria

monoclínica, devido à aplicação de tensões em eixos não simétricos para a textura, tornando-os difíceis de caracterizar (BEYERLEIN, 2009), entretanto, melhoram suas propriedades mecânicas (LIU, 2009).

Figura 5 – Esquema dos quatro tipos mais utilizados de rotas de processamento eficazes no ECAP.

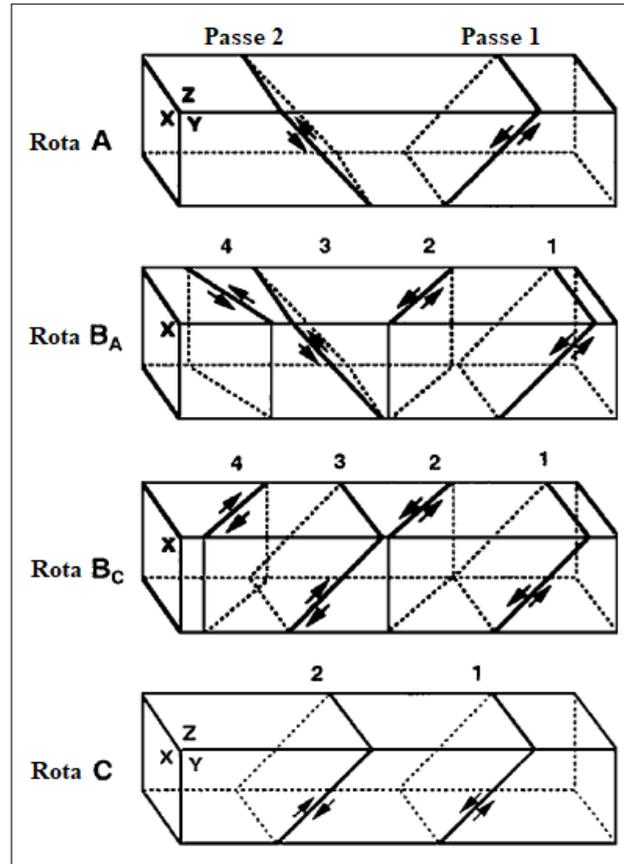


Fonte: R.Z. Valiev, T.G. Langdon / Progress in Materials Science 51 (2006).

Os planos de deslizamento resultantes dos passes, como mostra a figura 6, podem provocar mudanças nas propriedades dos materiais estudados, dependendo do padrão de processamento, como visto na seção anterior (seção 3.4.1.1).

Note que as rotas A e B_A não apresentam deformação plástica redundante por passe, ou seja, em cada etapa a aplicação de tensão não se repete no mesmo plano de deslizamento para um único ciclo. Já para as rotas C e B_C, há aplicação de deformação redundante. Exemplificando, na rota B_C, há redundância na aplicação de tensão devido ao plano de deslizamento gerado no primeiro passe ser cancelado pelo plano do terceiro passe, o mesmo ocorrendo entre os planos 2 e 4, respectivamente. As distorções macroscópicas aplicadas a um elemento cúbico são maiores ao passo em que são gerados planos de deslizamento distintos no máximo de possibilidades de aplicações de tensões decorrentes da conformação por ECAP. Assim, a ordem crescente de distorções macroscópicas é: rota C, B_C, A e B_A, respectivamente.

Figura 6 – Representação do primeiro ciclo de planos de deslizamento resultantes das deformações plásticas nos CP's a partir dos quatro tipos mais utilizados de rotas de processamento por ECAP.



Fonte: R.Z. Valiev, T.G. Langdon / Progress in Materials Science 51 (2006).

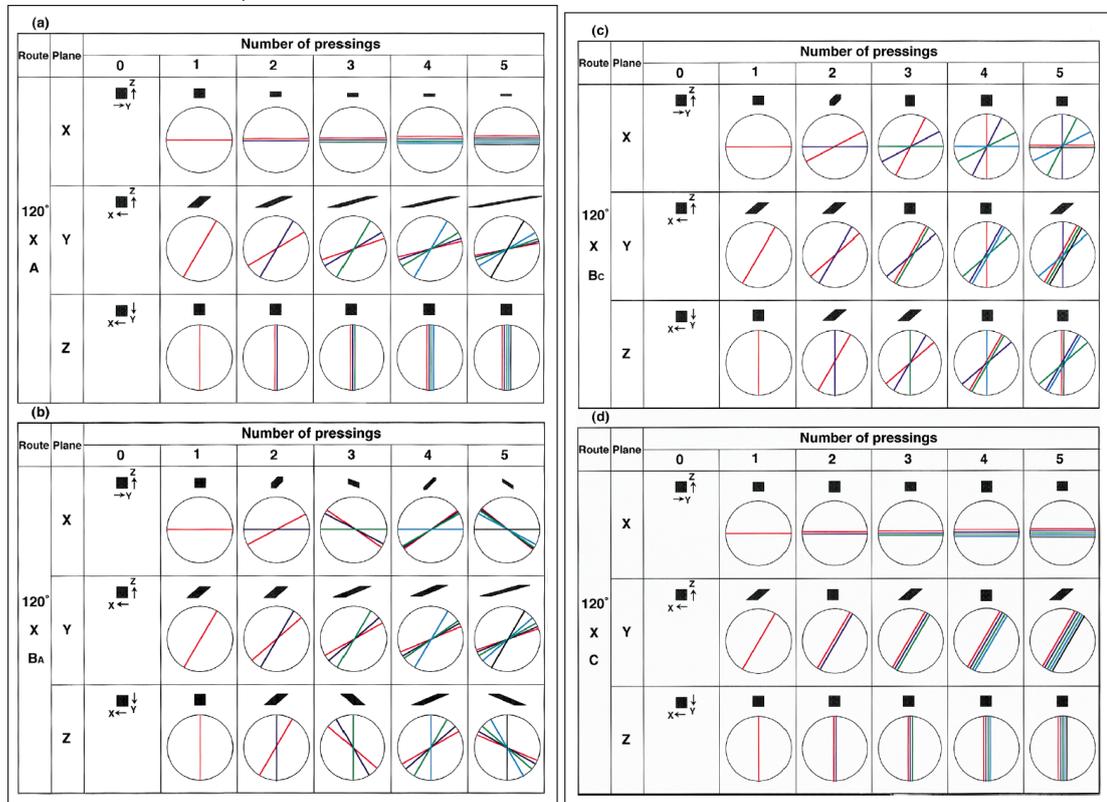
3.4.1.3 Padrão de cisalhamento

Outro ponto crucial na análise da performance do processamento por ECAP é considerar os padrões de cisalhamento que se desenvolvem em cada plano ortogonal para cada rota de processamento. A figura 7 apresenta os planos X, Y e Z de deslizamento em vista superior, representados pelas linhas de acordo com o número de passes e rota, sendo as linhas de cor vermelha, roxa, verde e azul respectivamente, do primeiro ao quarto passes.

Ao longo do número de passes, o cisalhamento aplicado à amostra gera novos planos de deslizamento, podendo ser na mesma direção ou direções distintas. Em comparação, a rota C apresenta novos planos de deslizamento na mesma direção de aplicação ao longo dos passes, (dada à sua rota de processamento, descrita na seção 3.4.1.2), aumentando, assim, a intensidade de deformação plástica apenas nas direções onde houve influência do ECAP. Na rota B_A , em exemplo antagônico, nota-se que há maior mudança de direção dos planos de deslizamento a cada passe realizado, gerando maior possibilidade de homogeneidade de aplicação de tensões

cisalhantes, criando, assim, um padrão de cisalhamento.

Figura 7 – Representação do padrão de cisalhamento nos eixos X, Y e Z, ao longo de 5 passes através das rotas (a) A, (b) B_A , (c) B_C e (d) C para uma matriz de ângulo interno $\phi = 120^\circ$.



Fonte: M. Furukawa et al. / Materials Science and Engineering A332 (2002) 97–109.

3.4.1.4 Influência da temperatura de processo

A temperatura é um dos parâmetros físicos que pode provocar a alteração do comportamento elastoplástico de um material, principalmente ao se tratar dos processos de conformação mecânica por ECAP, que dependem de tal comportamento para gerarem resultados. Por ser um parâmetro empírico, podemos aferir, experimentalmente, a tendência do estado dos materiais ao serem submetidos a certas temperaturas de deformação, como fora realizado anteriormente por W.H.Huang (et. al), ao utilizar cobre como análise. Demais estudos com outros materiais, tais como ligas de alumínio (CHEN, 2003) e ligas de magnésio (WANG, 2016) foram realizados.

A faixa de temperatura de deformação, cujo valor depende do tipo de material, é capaz de intensificar ou atenuar os fenômenos de recuperação e posterior recristalização dinâmica e estática do material, explicados na seção anterior (Seção 3.3).

3.4.1.5 *Influência da velocidade de prensagem*

A velocidade de prensagem por ECAP é um dos parâmetros fundamentais de processo que possibilita otimizar as propriedades através do intervalo de tempo em que o material se submete a esforços trativos e compressivos.

Segundo Garcia M. (2010), o comportamento entre o tamanho de grão recristalizado e a extrusão da liga relaciona-se ao parâmetro Zener-Hollomon (Z), variável importante que define a relação da temperatura de deformação e a taxa de deformação de um material. A partir do Z, pode ser previsto o tamanho de grão resultante, em função de sua temperatura, deformação e taxa de deformação. Sendo assim, a velocidade de extrusão atua como papel importante no efeito das propriedades de uma liga, pois possibilita ativar ou não zonas favoráveis a maclas de deformação e/ou compostos intermetálicos, o que dependerá da composição da liga e das condições impostas na matriz da mesma (GARCIA, 2010).

Em estudos semelhantes, pôde-se constatar que, para ligas de magnésio contendo Zn e terras raras, a velocidade de extrusão provoca mudanças consideráveis na microestrutura, que, à medida que a velocidade aumenta, sua estrutura recristaliza quase totalmente, tornando-se mais homogênea, impedindo que haja qualquer alteração em sua textura, entretanto, devido à ativação parcial das maclas de deformação, resulta-se o aumento da resistência à tração, apesar da leve fragilização dado às maclas, gerando redução da ductilidade (DOBRON, 2012), bem como o mesmo efeito pode ser observado a partir da formação de intermetálicos $Mg_{12}Ce$ e $Mg_{12}La$ (CHIA, 2009).

3.5 **Teste de Dureza**

A dureza é uma propriedade mecânica que nos permite identificar outras resistências dos materiais. O teste de dureza consiste em aplicar uma força na superfície plana de um material contra um suporte conhecido, a fim de estabelecer sua resistência mecânica. Por ser uma tensão, a dureza é a aplicação de uma força sob uma área superficial conhecida, que varia com a geometria do indentador e à norma.

O teste de dureza utilizado foi o Brinell, estabelecido pela norma ASTM E10-2007a (ASTM..., 2008). O ensaio consiste em aplicar um indentador de geometria esférica sob a superfície do material (figura 8), formando uma calota esférica neste, sendo, dessa forma,

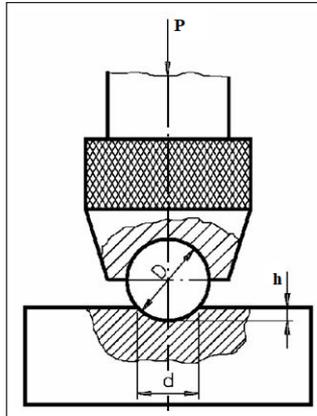
possível comparar sua resistência quantitativamente através da equação 3.6 a seguir.

$$HB = \frac{2.P}{\pi.D.(D - \sqrt{D^2 - d^2})} \quad (3.6)$$

Onde:

- P é a carga utilizada (em KgF);
- D é o diâmetro da esfera do indentedor (em mm);
- d é a impressão resultante do indentedor no material (média da impressão a um ângulo qualquer e a 90° do mesmo).

Figura 8 – Representação da estrutura do indentedor para o ensaio de dureza Brinell com os parâmetros da equação 3.6.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Além disso, tendo em vista que o comportamento mecânico na superfície de um material sólido pode variar dada a sua composição, a partir da tabela 3 abaixo, a norma estabelece o padrão de dureza Brinell em função do grau de carga (equação 3.7), que indica tanto a força que deverá ser aplicada em um determinado tipo de material (P) para um dado diâmetro de esfera (D) quanto o diâmetro da esfera para uma determinada força.

$$Graudecarga = \frac{P}{D^2} \quad (3.7)$$

Com isso, há possibilidade de determinar a força aplicada e diâmetro da esfera ideais. Por exemplo, sabendo que os materiais utilizados para o teste serão o magnésio puro e a liga de magnésio EZ33, sendo os graus de carga iguais a 5 e 10, em ordem, e considerando o diâmetro da esfera equivalente a 2,5 mm, temos que a carga do equipamento a ser utilizada nos testes deverão ser 31,25 e 62,5 KgF, como apresentado na seção 4.7.

A esfera do indentedor pode ser de 2 composições: aço inoxidável, para os testes em geral (dureza HB < 350), utilizando a nomenclatura HB ou HBS para designá-lo; ou carboneto de tungstênio, para amostras de dureza mais elevada (HB < 650), usando a nomenclatura HBW.

Tabela 3 – Tabela de valores do grau de carga utilizado na dureza Brinell.

Grau de carga	Tipos de materiais	Exemplos
15	Para carga de 3000KgF	Titânio e ligas e ARBL
10	Metais ferrosos dúcteis e maioria dos não ferrosos	Ferros fundidos, ligas de alumínio, ligas de magnésio, Zn, etc
5	Metais não ferrosos moles	Metais puros Al, Mg, Cu e Zn
2,5	Metais moles	Ligas de Sn, Pb,Sb, Be, Li

Fonte: ASTM E10:2007a.

A impressão deverá ser realizada, no mínimo, 5 (cinco) vezes, descartando-se, sempre, as 2 (duas) primeiras indentações. Cada indentação pode ser validada somente se compreender entre 24% e 60% do diâmetro da esfera (D).

Quanto à confiabilidade da amostragem e valores de ensaio, para materiais mais moles, há menor susceptibilidade de erro no teste devido ao maior estado plástico do CP e menor fragilidade, assim, a impressão resultante do ensaio tende a ser mais próxima da real (SOUZA, 1984).

3.6 Microscopia

3.6.1 Microscopia Óptica - MO

O objetivo da microscopia óptica é a obtenção de imagens ampliadas de um objeto, que nos permitam distinguir detalhes não revelados a olho nu (MANNHEIMER, 2002). Tal técnica envolve tanto conceitos de ótica geométrica quanto de ótica ondulatória. Assim, primordialmente, a imagem microscópica é composta por três parâmetros fundamentais: a resolução, o aumento e o contraste.

1. **Resolução:** é a capacidade de distinguir e segregar de forma individual os detalhes de uma imagem, onde o limite de resolução (δ) é a menor distância entre dois pontos possíveis de serem identificados. Assim, para aumentos superiores a tal limite, não haverá maior riqueza de detalhes na estrutura.
2. **Aumento:** classifica-se como a relação entre o tamanho da imagem e a do objeto analisado, possibilitando otimizar a detecção de uma região de análise consideravelmente, tendo como fator limitante o limite de resolução.
3. **Contraste:** capacidade de diferenciar traços característicos do objeto sobre o plano de fundo. Tal fenômeno ocorre devido à interação da radiação utilizada na formação da imagem com a amostra analisada, absorvendo ou refletindo energia

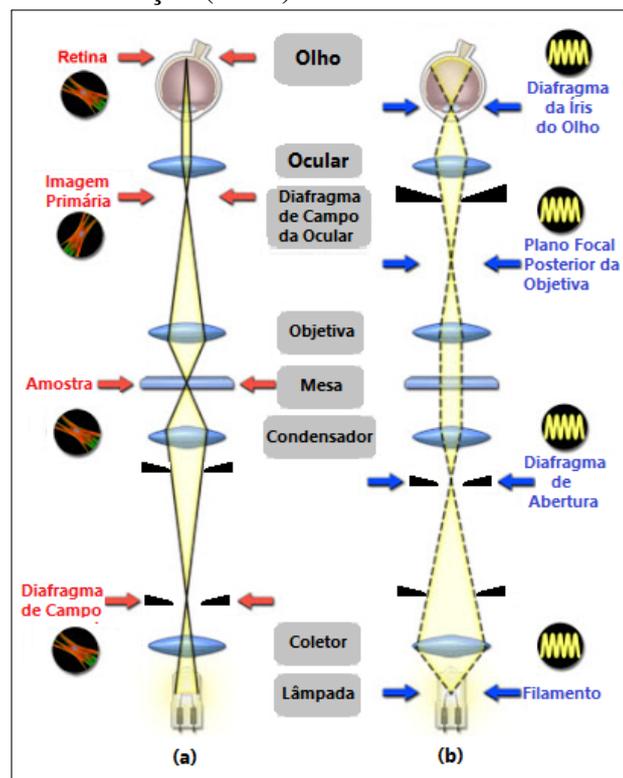
ao longo da superfície do objeto.

Atualmente, o microscópio óptico é dotado de uma sequência de componentes que o definem: o sistema mecânico, o sistema de iluminação e o sistema de magnificação, e, adicionalmente, o sistema de documentação (através de softwares com o auxílio de um computador).

Sistema mecânico: sistema rígido que deverá aliar a estabilidade, rigidez, ergonomia e flexibilidade de operação. A estrutura vertical, mais utilizada apresenta vantagem de determinar o ponto da amostra analisada.

Sistema de iluminação: possibilita controle de intensidade de maneira uniforme ao longo da estrutura. O método moderno de focalização da imagem denomina-se Köhler, com o auxílio de uma sequência de condensadores, lentes, diafragmas, etc, como mostra a figura 9 abaixo, proporcionando otimizar a qualidade da microestrutura.

Figura 9 – Método de iluminação Köhler convencional em transmissão, sendo a) o caminho óptico da imagem e b) o caminho óptico da iluminação (RMS).



Fonte: Elaborado pelo autor (adaptado de Mannheimer, 2002).

Sistema de magnificação: é o componente final por onde o feixe de luz atravessa para gerar a imagem e o sistema determinante da qualidade do aumento de um instrumento óptico. Apresenta uma sequência de objetivas que otimizam a recepção da informação final com

uma certa precisão.

3.6.2 *Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV*

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica de formação de imagem extremamente utilizada nas pesquisas, pois alia alta magnificação em comparação ao MO (da ordem de 10 a 150000x), e qualidade com mínimo de preparação em comparação ao Microscópio Eletrônico de Transmissão. Utiliza-se de uma onda eletromagnética reemitida com o intuito de realização de análises e/ou formação de imagem (MANNHEIMER, 2002).

Há 2 (duas) fontes de elétrons como forma de emissão dessas ondas eletromagnéticas, utilizadas de 3 (três) formas distintas: emissão de campo, emissão termiônica e emissão Schottky.

1. **Emissão termiônica:** caracterizada através de um filamento de tungstênio (W), ocorre quando é fornecido energia térmica suficiente a ele, fazendo com que os elétrons possam ultrapassar a barreira de energia do material (MALISKA,).
2. **Emissão de campo:** utiliza um filamento de W através da emissão de elétrons por uma fonte muito menor e mais intensa, tendo como resultado muito maior brilho (que está em função da corrente e da área) e coerência (padrão de emissão).
3. **Emissão Schottky:** o filamento é de W monocristalino com ZrO em ultra-alto vácuo, sendo um método intermediário às técnicas, pois a energia necessária para ultrapassar a barreira é gerada através de um campo elétrico e de fornecimento de energia térmica no material.

Assim, o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) apresenta como principais características:

1. Formação de imagem em aspecto tridimensional, de fácil identificação.
2. Com instalação de acessórios, possibilidade de microanálise de elementos (através de EDS, por exemplo).
3. Obtenção de imagens de superfícies polidas ou rugosas, com grande profundidade de campo e alta resolução.
4. Aquisição de sinal digital, possibilitando processamento dos sinais, e manipulação e processamento de imagens.

3.6.2.1 *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy - EDS*

O Espectrômetro de Dispersão de Energia (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy - EDS) é um acessório do MEV extremamente difundido pela ciência.

Os detectores seguem o princípio físico dos fótons na detecção dos raios-x, permitindo analisar o comprimento de onda de maneira simultânea, permitindo sua precisão em microanálise elementar auxiliada pela microscopia realizada pelo MEV, assim, possibilitando o mapeamento químico da amostra de maneira precisa e pontual, gerando um resultado qualitativo de composição química efetivo da ordem de μm .

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Magnésio puro e liga de magnésio EZ33

Ambos os materiais, Mg puro e liga de Mg estudados, foram recebidos CF e fornecidos pela UFSCar. O magnésio puro apresenta pureza de aproximadamente 99,80% e equivale à classificação, definida pela ASTM B951, UNS M19980.

A liga de Mg EZ33 estudada apresenta quantitativamente a composição a seguir (Tabela 4), não havendo presença de Zr em sua composição química. O teste para ambos foi realizado utilizando um Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por Energia dispersiva.

Ambos os materiais foram fornecidos pela UFSCar em forma de tarugos para a posterior preparação metalográfica.

Tabela 4 – Composição química, quantificada pelo equipamento EDX-720, do Mg puro e liga EZ33 fornecidos pela UFSCar.

Liga	Composição Química (% wt.)											
	Mg	Zn	Ce	Nd	La	Pr	Si	Fe	Al	Mn	Cu	Ni
Liga EZ33	92,60	3,602	1,450	1,044	0,873	0,407	-	-	-	-	-	-
Magnésio Puro	99,83	0,005	-	-	-	-	0,125	0,018	0,011	0,006	0,001	0,001

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2 Corte por serra fita e lixamento

As matérias-primas foram serradas em cubos utilizando uma serra fita automática, sendo estes reduzidos através de uma serra fita manual, e, removendo o excesso de material com uma lixadeira, dividindo as amostras em formato de prismas quadrangulares de dimensões aproximadamente 10,0 x 10,0 x 55,0 mm³.

4.3 Equal Channel Angular Pressing (ECAP)

O sistema pelo qual foram realizados os processamentos é composto por um controlador de temperatura, modelo Rex C-100, ligado a condutores de aço inoxidável cilíndricos que irão se encaixar na matriz na qual serão realizados os testes.

A matriz de processamento por ECAP, fornecida pela UFSCar, é composta por um canal interno com angulação e dimensões específicos, conforme parâmetros abaixo. A matriz é acoplada a uma máquina universal de compressão EMIC e, então, é parametrizada a velocidade de compressão, que é a velocidade de prensagem da punção.

Os parâmetros constantes para o método são:

1. Sequência de passes estabelecida na Rota Bc, rotacionando 90° no sentido anti-horário a cada passe.
2. Ângulo do canal interno (ϕ) equivalente a 120°.
3. Velocidade de prensagem de 5 mm/min.
4. Canal quadrangular da matriz de d equivalente a 11x11 mm².

As condições estabelecidas para cada amostra separadamente para a extrusão do Mg puro e liga de Mg são:

1. 4 (quatro) passes a 300°C.
2. 4 (quatro) passes a 250°C.
3. Condição M - 1 passe a 300°C, 1 passe a 275°C, 1 passe a 250°C e 1 passe a 225°C.

Em cada condição (incluindo a como recebida), foram utilizadas 2 (duas) amostras para a realização das análises, dividindo-se em:

1. 1 (uma) amostra para análises de microscopia óptica;
2. 1 (uma) amostra para ensaios de dureza.

Dadas as condições extremas a que o material é submetido, e para otimizar a SPD, foi adicionada graxa de bissulfeto de molibdênio (MoS₂) na superfície do CP, a fim de evitar a fratura deste. Durante os ensaios, no aquecimento da matriz via controladores de temperatura, era necessário aguardar aproximadamente 10 (dez) minutos para que a temperatura estivesse totalmente estabilizada após alcançar o valor parametrizado. Após os 4 (quatro) passes totais por amostra, estas foram direcionadas para os ensaios, que serão apresentados nas seções posteriores. Para todos os ensaios via ECAP, a condição para a utilização das amostras nos testes deveria ser que estas não apresentem trincas e/ou fraturas.

4.4 Microscopia

4.4.1 Preparação Metalográfica

Em 1 (um) CP de cada condição, foi realizado um corte transversal para que fosse possível analisar a microestrutura na direção de extrusão.

Para o Mg puro, foi realizada a seguinte preparação metalográfica:

1. Lixamento com lixas de carvão de silício de granulometrias 600 mesh até 2500

mesh.

2. Polimento mecânico com pasta de alumina de granulometria $1\ \mu\text{m}$, e, para aumentar a viscosidade, sabonete líquido, utilizado até revelar a microestrutura superficialmente.
3. O polimento eletrolítico foi realizado utilizando cátodo de aço inox SAE 304 imerso em solução composta de 40% de ácido fosfórico (H_3PO_4) e 60% de álcool etílico absoluto (99,5%). A fonte utilizada foi setada a tensão constante de 10V e tempo de imersão de cerca de 2 minutos.
4. No ataque químico, foi utilizada uma solução de 5g de ácido pícrico, 5mL de ácido acético, 1mL de ácido nítrico e 100mL de água destilada.

E, para a liga de Mg, foi realizada a seguinte preparação metalográfica:

1. Lixamento utilizando lixas de carbetto de silício de granulometrias 220 mesh até 2500 mesh.
2. Polimento mecânico com o intuito de revelar a microestrutura superficialmente, utilizando pasta de diamante de granulometrias $1\ \mu\text{m}$ e $1/4\ \mu\text{m}$, respectivamente, com o auxílio de lubrificante azul para gerar maior viscosidade e evitar oxidação da liga.
3. O polimento eletrolítico foi realizado utilizando cátodo de aço inox SAE 304 imerso em solução composta de 40% de ácido fosfórico (H_3PO_4) e 60% de álcool etílico absoluto (99,5%). A fonte utilizada foi setada a tensão constante de 10V e tempo de imersão de cerca de 2 minutos.
4. Para o ataque químico, foi utilizada uma solução de 5g de ácido pícrico, 5mL de ácido acético, 1mL de ácido nítrico e 100mL de água destilada. Para limpar a superfície da amostra, foi aplicada uma solução de nital 0,5%, sendo possível revelar mais facilmente a microestrutura e gerar maior contraste nos contornos de grão.

As análises de microestrutura das amostras foram realizadas com um microscópio óptico Carl Zeiss, modelo AxioCam ICc 5 com câmera digital acoplada e o software AxioVs40x64 V 4.9.1.0. E, para a realização de micrografias via técnica luz polarizada, foi utilizado o microscópio óptico Olympus, para aquisição das imagens de microscopia óptica.

As mesmas amostras foram utilizadas na obtenção de micrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura e resultados de EDS, sendo utilizado o equipamento MEV Philips XL30,

e Quanta 450 FEG-FEI com software AZtecWave. Durante os ensaios, foram utilizados apenas os resultados que não constam composição química de O wt.% na microestrutura.

4.5 Software Thermo-Calc

Foi utilizado o software Thermo-Calc versão acadêmica 2020b para a simulação termodinâmica do diagrama de fases binário utilizando apenas as interações disponíveis, no caso, Mg-Zn e Mg-Ce, configurados isoladamente.

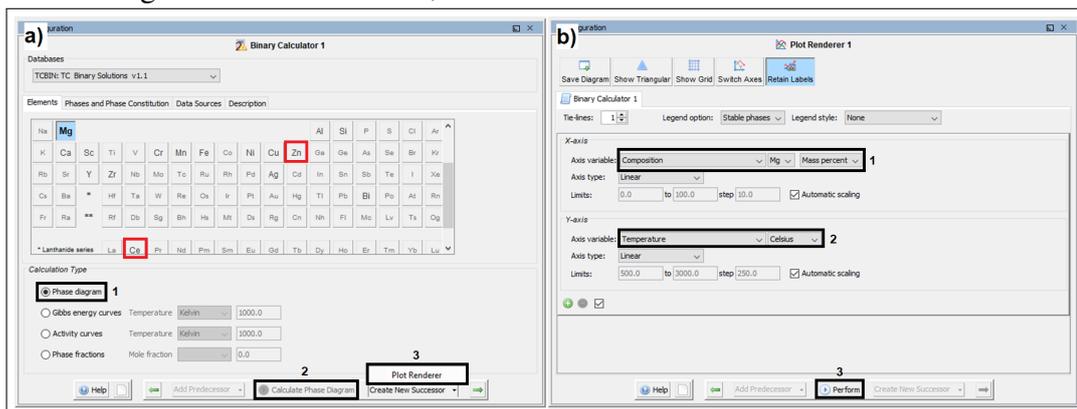
Nas etapas de configuração do sistema termodinâmico, como mostra a figura posterior 10.a, temos que:

1. Seleção do diagrama de fases.
2. Algoritmo de cálculo do diagrama.
3. Renderizador de gráfico.

Nas etapas de configuração de um diagrama de fases binário, temos que, conforme figura posterior 10.b:

1. Ajuste de parâmetros: eixo X como elemento Mg em porcentagem em massa.
2. Temperatura em °C.
3. Realizar simulação.

Figura 10 – Etapas na a) configuração do sistema termodinâmico e b) configuração de um diagrama de fases binário, utilizando o software Thermo-Calc Academic 2020b.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.6 Tamanho de grão

A partir da norma (ASTM..., 2010), puderam ser analisadas as microestruturas para determinar o tamanho de grão médio destas, utilizando o procedimento de três círculos

de Abrams, sendo considerada uma técnica atestada através da ferramenta estatística de Qui-quadrado, dando valores bem próximos à normalidade (equações 4.1 e 4.2 a seguir).

$$N_L = \frac{(N_1 + N_2 + N_3) \cdot M}{L} \quad (4.1)$$

$$L_3 = \frac{1}{N_L} \times 1000 \quad (4.2)$$

Sendo N_L o número de interseções dentro da região analisada, N_1 a N_3 o número de interseções por círculo, M a magnificação, L o comprimento linear da região de análise em mm e L_3 o tamanho de grão em μm .

4.7 Dureza

Seguindo a norma ASTM que prevê o ensaio de dureza Brinell (ASTM. . . , 2008), foram realizados os testes utilizando um durômetro Insize e esfera de aço, com os parâmetros descritos na tabela 5 abaixo.

Tabela 5 – Parâmetros do teste de dureza Brinell realizado no presente TCC para o Mg puro e para a liga EZ33.

	Magnésio Puro UNS M19980	Liga EZ33
Fator de carga	5	10
Diâmetro da esfera (mm)	2,5	2,5
Carga (KgF)	31,25	62,5
Tempo de indentação (s)	30 a 60	30 a 60

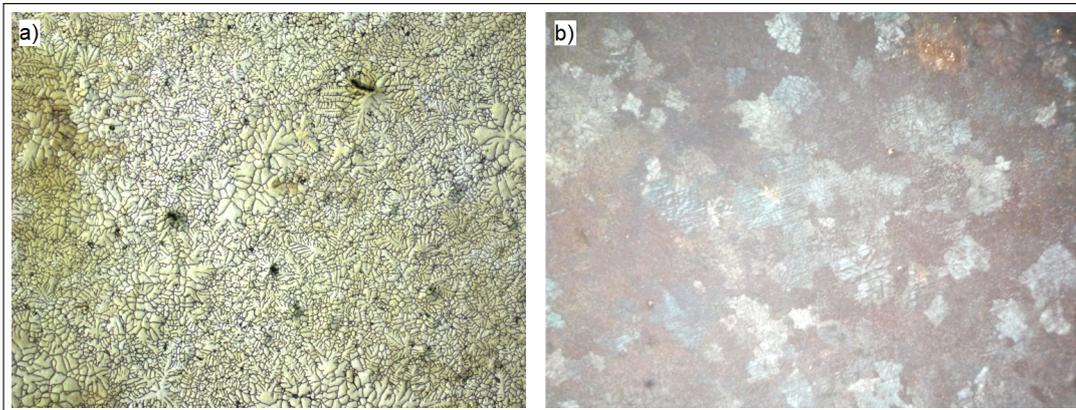
5 RESULTADOS

5.1 Análise Microestrutural

5.1.1 Microscopia Óptica

O Mg puro e a liga análoga à EZ33 apresentaram boa representatividade e influência da temperatura no refino de grão qualitativamente, como mostram as figuras 13 e 14, que são micrografias das condições de cada material, em comparação às figuras 11.b e 12, microestrutura das amostras CF da liga e CR do Mg puro, respectivamente. A geometria dos grãos sofre influência do ECAP, e, à medida que a temperatura diminui, tal efeito se torna cada vez mais notório, o que é possível observar na maior presença de maclas de deformação provenientes da SPD e grãos alongados (colunares) na microestrutura de ambos os materiais.

Figura 11 – Microestrutura padrão da liga análoga à EZ33 CF (a) atacada em solução de Nital 1% e ácido pícrico sem luz polarizada e (b) com luz polarizada através de Microscópio Óptico Olympus. Magnificação de ambas as amostras de 50x.



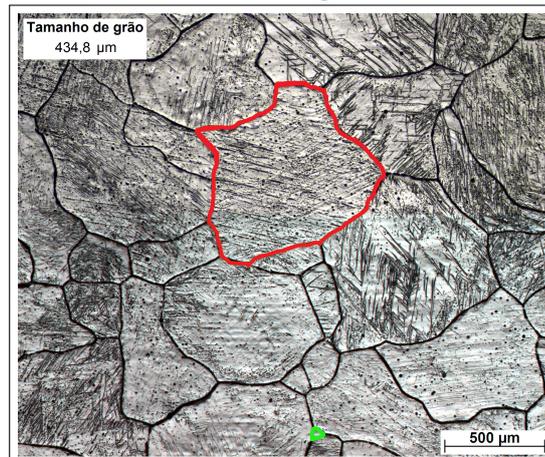
Fonte: Elaborado pelo autor.

Como pode-se observar na figura 11.a, a morfologia do CF da liga é composta, principalmente, por uma solução sólida de matriz Mg (fase α -Mg), de estrutura HC (P63/mmc), com compostos intermetálicos $Mg_{12}RE$ (fase T), de estrutura cristalina tetragonal (I4/mmm), nos contornos e internamente nos grãos α , formando uma estrutura dendrítica e ramificada ao longo da microestrutura da liga análoga à EZ33, mas que não necessariamente delimita os contornos dos grãos, aparentando apresentar visualmente tamanhos de grão inferiores, efeito conhecido como *wetting*.

Foi utilizada a técnica de luz polarizada (figura 11.b) com o microscópio óptico Olympus devido aos precipitados estarem tanto dentro dos grãos quanto nos contornos, fenômeno

denominado *wetting phase transition*, no qual a fase intermetálica encontra-se em transição em relação à matriz, daí o fato de, visualmente, a microestrutura apenas aparentar apresentar grãos finos, mas na verdade apresentar grãos grosseiros possíveis de serem analisados somente via luz polarizada (STRAUMAL, 2019). Segundo Straumal, afirma-se que há cerca de 75% da matriz da liga CF completamente envolta por esse fenômeno. Tal efeito não ocorre nas mesmas ligas processadas por ECAP porque, pressupondo a pesquisa de Straumal observado-se a liga, o fenômeno de *wetting* reduz significativamente para apenas 12% da matriz através do recozimento a $530 \pm 0,5^\circ\text{C}$; sendo que na presente pesquisa, a recristalização dinâmica provoca a formação de novos grãos na microestrutura através da transferência de energia mecânica e térmica que favorecem a redistribuição de certas fases, como o Mg_{12}RE , e de grãos $\alpha\text{-Mg}$. Além disso, nessas ligas de Mg CF's, os grãos equiaxiais são mais grosseiros devido à formação de fases que reduzem as nucleações heterogêneas (XU, 2016).

Figura 12 – Micrografia da microestrutura padrão do CR de Mg puro com magnificação de 50x, com tamanho de grão de cerca de 434,8 μm .



Fonte: Elaborado pelo autor.

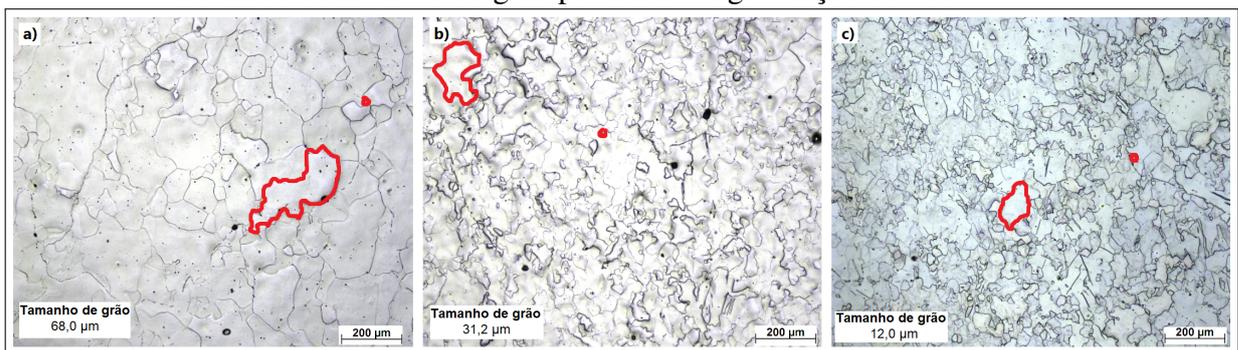
Para o CR do Mg puro, representado na figura 12, podemos morfologicamente visualizar tanto grãos equiaxiais grosseiros quanto grãos finos, ambos contendo, essencialmente, matriz de $\alpha\text{-Mg}$, e, teoricamente, cerca de 0,2% de impurezas ao longo do material, não sendo possíveis de se observar na prática. As regiões tracejadas de vermelho representam a disparidade de tamanho de grão presente naturalmente em amostras de magnésio puro, caracterizada como distribuição bimodal de grãos, ou seja, apresentando alta frequência tanto de grãos grosseiros quanto de grãos finos na microestrutura do material, resultando em uma média, para tal micrografia, de cerca de 434,8 μm de tamanho de grão.

Nota-se, também, a partir dessa micrografia, que nos grãos equiaxiais grossos, há a

presença de maclas de deformação decorrentes do lixamento do material, por este ser de baixa dureza e ductilidade, há maior tendência de surgirem tensões cisalhantes nos grãos a partir de esforços mecânicos na superfície do material, gerando maclas de deformação, o que, nesse caso, poderia gerar uma microestrutura apenas aparente, ou seja, não condizente com o seu substrato, diferentemente do cisalhamento resultante de um processamento por ECAP, no qual infere-se, teoricamente e tecnicamente, que há maclas de deformação tanto superfície quanto no substrato, como mostram as micrografias 13, do Mg puro, e 14, da liga.

Note que a distribuição bimodal torna-se cada vez menos divergente ao passo que as condições de ECAP tornam-se mais severas, como pode ser demonstrado visualmente nas regiões vermelhas das micrografias, apresentando comparativamente o tamanho máximo e mínimo dos grãos nas micrografias 13 e 14.

Figura 13 – Micrografias das amostras de Mg puro submetidas às condições, mantendo demais parâmetros constantes, (a) 300°C, (b) 250°C e (c) condição M; e seus respectivos resultados de tamanho de grão pontuais. Magnificação de 100x.



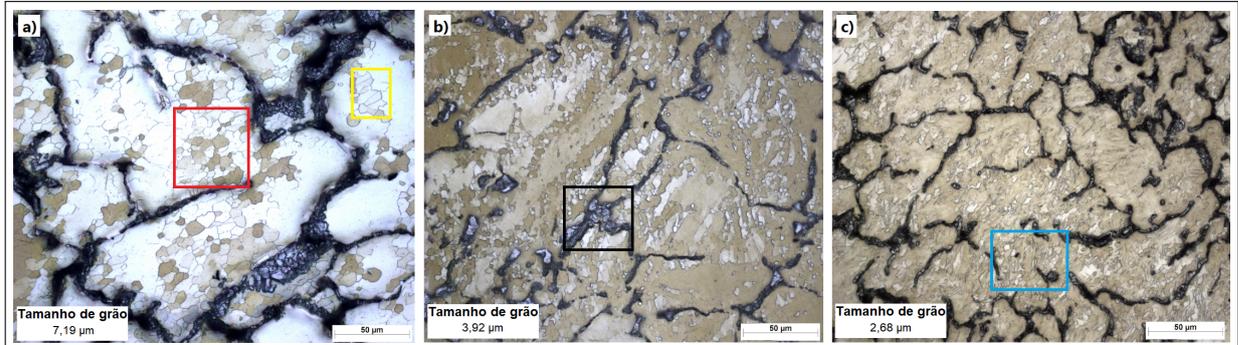
Fonte: Elaborado pelo autor.

Na figura 13, vê-se que o Mg puro se compacta significativamente após SPD, tendo a morfologia de grãos na microestrutura mais refinada à medida em que a temperatura das condições impostas são inferiores, alcançando tamanhos de grão bem menores e mais alongados em relação ao CR (figura 12).

No CF da liga, assim como nas demais condições por ECAP, como é possível analisar nas micrografias da figura 14, há grãos equiaxiais (região em vermelho) e colunares (região em amarelo) cercados por uma rede interdendrítica semi-contínua ao longo dos contornos e interior dos grãos composta majoritariamente por fases $Mg_{12}(Ce,Pr,La)$ e Mg_3Nd (BRYLA, 2020), bem como Mg_7Zn_3RE (como exemplo, nota-se a região em preto). Esses precipitados que se encontram nos contornos dos grãos maiores permitem que grãos menores na matriz de Mg se formem, resultando em um tamanho de grão bem inferior em comparação ao Mg puro,

conforme figura 24 posterior.

Figura 14 – Micrografias das amostras da liga de Mg análoga à EZ33 submetidas às condições, mantendo demais parâmetros constantes, (a) 300°C, (b) 250°C e (c) condição M; e seus respectivos resultados de tamanho de grão pontuais. Magnificação de 500x.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Além disso, morfologicamente, podemos perceber na condição M (figura 14.c) a presença de maclas de deformação através de geometrias agulhadas e facetadas (região em azul), geralmente concentradas localmente, podendo ser precursoras do aumento da resistência mecânica. Além disso, em pesquisas acerca da liga, há a possibilidade de serem encontradas fases $MgZn_2$, também conhecidas como fases de Laves, localizadas nos contornos dessas maclas, porém, não podem ser evidenciadas através de microscopia óptica devido ao seu tamanho ser da ordem de unidades de nm (ROSALIE, 2010).

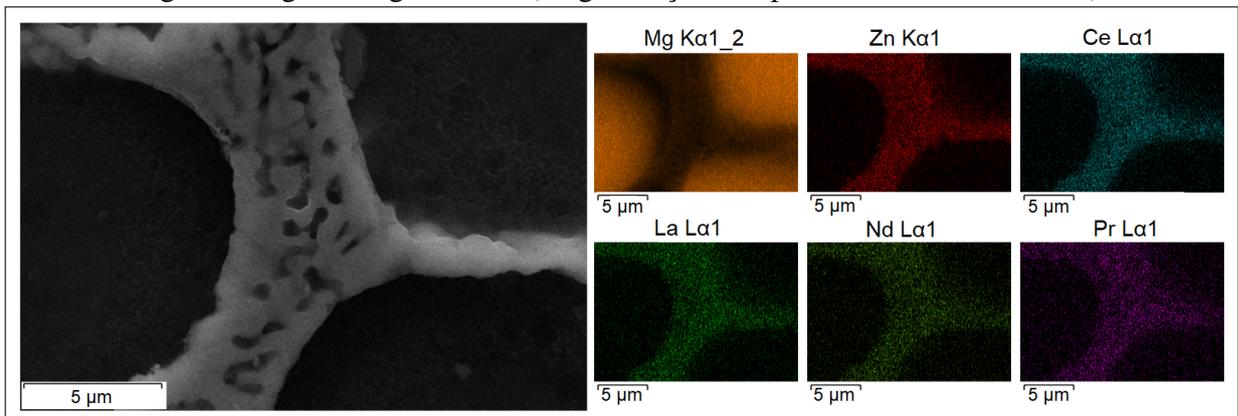
Ainda, nas microestruturas, à medida que a temperatura de processamento diminui, o tamanho de grão também diminui, isso porque, com menor temperatura no sistema, há maior influência da energia mecânica no sistema para a reestruturação dos grãos e redistribuição dos precipitados provocando recristalização dinâmica, e menor influência da recristalização estática na matriz, tanto da liga quanto do Mg puro, o que torna a temperatura um fator decisivo às mudanças da microestrutura das ligas de magnésio.

5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura - EDS

A partir dos resultados encontrados durante a microscopia óptica, é possível identificar, de maneira geral, os compostos intermetálicos presentes na liga de Mg. Entretanto, para obter resultados complementares, foram realizadas micrografias via MEV e EDS na microestrutura da amostra como CF da liga análoga à EZ33, com o intuito de afirmar de modo mais assertivo a composição química dos precipitados presentes nos contornos de grão e sua matriz, através da microanálise dos elementos presentes, como mostram os resultados.

Foram realizadas 2 (duas) técnicas de análise por EDS, qualitativamente, a partir do mapeamento dos elementos apresentadas dentro do espectro visível ao olho humano (figura 15), e a partir da micrografia representada pela figura 16, realizando 100 (cem) análises de composição química pontuais ao longo da linha de $12\ \mu\text{m}$ de extensão representada na figura, iniciando nos precipitados presentes nos contornos de grão e concluindo o teste nos grãos α -Mg, representados graficamente a partir dos resultados 17 e 18.

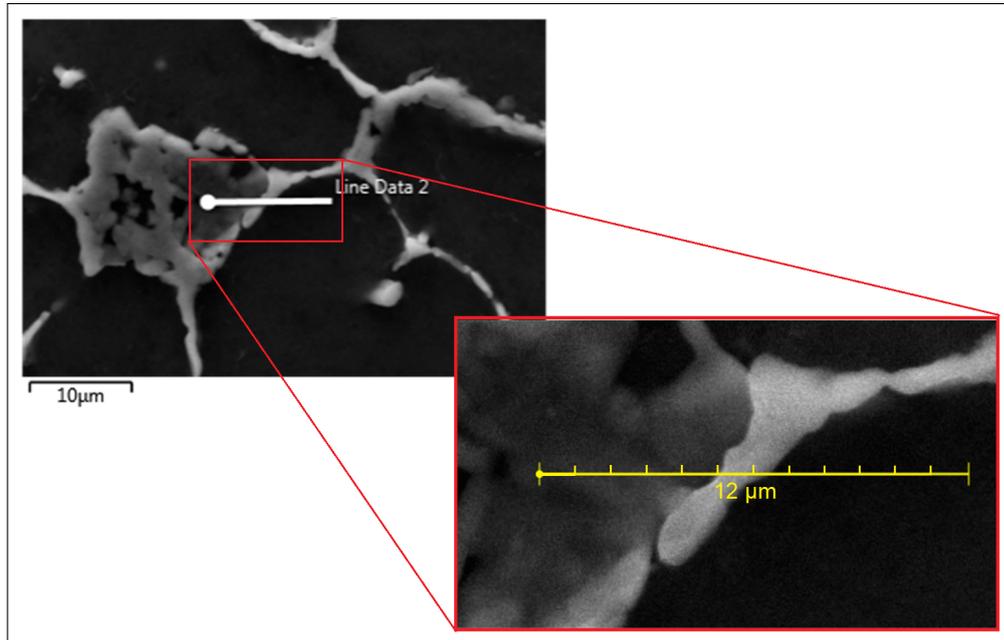
Figura 15 – Mapeamento por EDS realizado através de um MEV na região dos contornos de grão da liga análoga à EZ33 (magnificação de aproximadamente 15000x).



Fonte: Elaborado pelo autor.

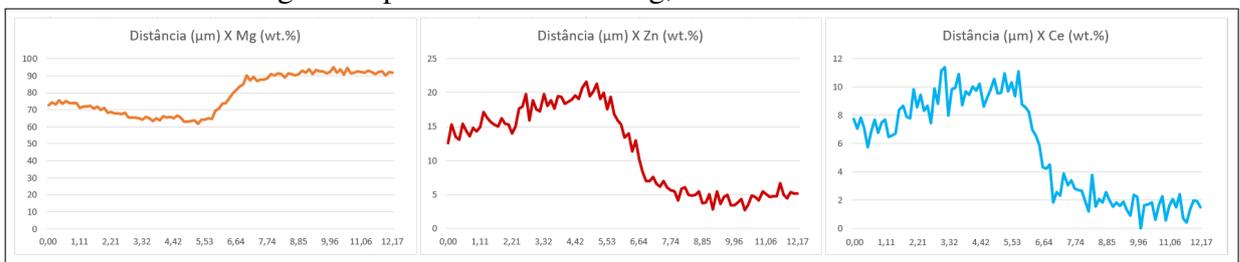
O mapeamento por EDS (figura 15) na região foi realizado na amostra CF da liga EZ33 com o intuito de identificar visualmente os elementos presentes na liga análoga à EZ33, permitindo aferir as regiões onde há maior ou menor presença de compostos intermetálicos geograficamente na estrutura do material. A partir dela, pode-se deduzir que a concentração de Mg nos contornos é menor, e dos demais elementos, muito maior, e, nos grãos, ocorre o oposto.

Figura 16 – Micrografia realizada em um MEV para a microanálise elemental através de EDS na região (magnificação de 8000x).



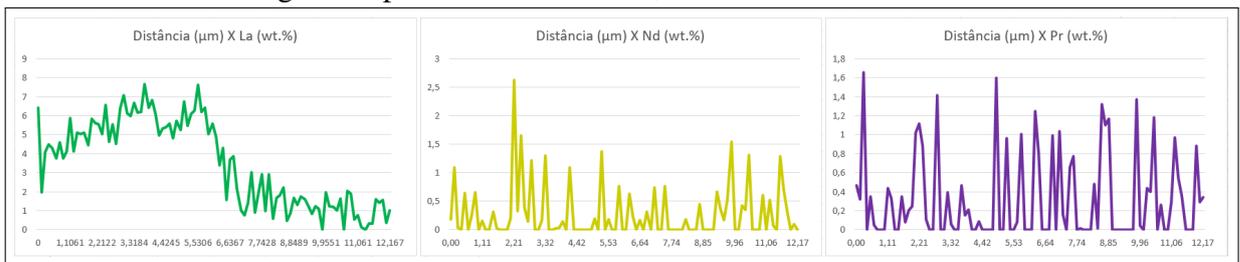
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 17 – Gráfico da distância pela composição química resultante da microanálise elemental de 100 (cem) pontos equidistantes de extensão de 12 μm a partir da linha representada na figura 16 para os elementos Mg, Zn e Ce.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 18 – Gráfico da distância pela composição química resultante da microanálise elemental de 100 (cem) pontos equidistantes de extensão de 12 μm a partir da linha representada na figura 16 para os elementos La, Nd e Pr.



Fonte: Elaborado pelo autor.

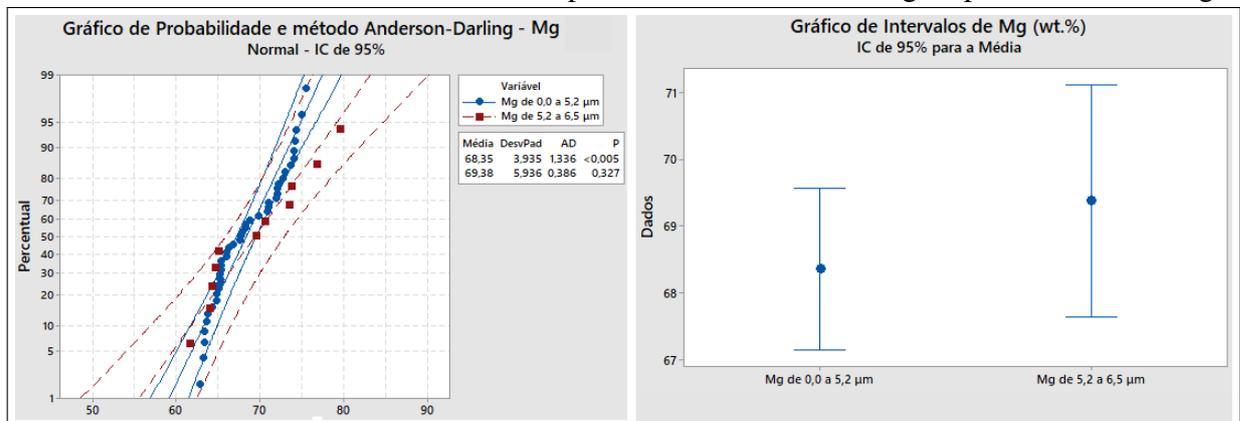
De acordo com o gráfico, nota-se que à medida que a análise ultrapassa o contorno

de grão, a composição química dos elementos Mg, Zn, Ce e La estabiliza, enquanto que os elementos Pr e Nd mantêm-se constantes. Entre 0 e aproximadamente 5 μm , a composição química de Mg reduz e dos demais elementos aumenta, exceto o Nd e Pr, que se mantêm variando indistintamente, à medida em que se aproxima do contorno de grão.

A partir de aproximadamente 5,2 a 6,5 μm da linha, a concentração de Mg atinge o mínimo, 62 wt.%, enquanto que os elementos Zn, Ce e La atingem valores próximos do máximo encontrado. Nessa interseção, deduz-se que podem haver diversas combinações de precipitados, sendo as mais prováveis, de $\text{Mg}_{12}(\text{Ce},\text{Pr},\text{La})$ e Mg_3Nd com partículas de Zn na matriz e $\text{Mg}_{12}\text{Zn}(\text{Ce},\text{Pr})$ e fases Mg-Zn-Pr, Mg-Zn-Ce e Mg-Nd-Zn.

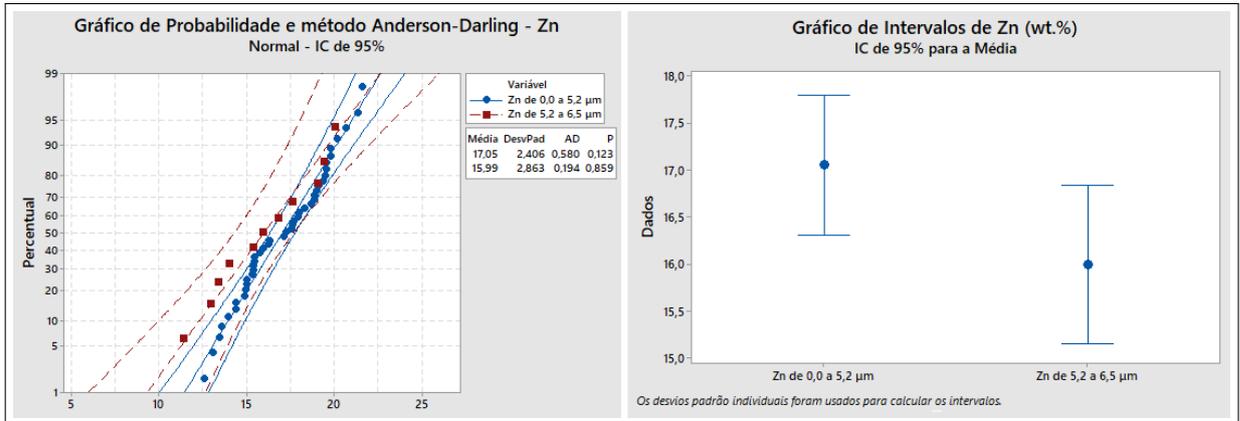
Na prática, de 0 a 6,5 μm não há variação considerável na composição química dos elementos, o que sugere que são os mesmos tipos de precipitados e fases, como é possível inferir a partir dos resultados encontrados nos gráficos 19 e 20 a seguir, considerando os 2 elementos mais abundantes da microestrutura: Mg e Zn, respectivamente.

Figura 19 – Gráfico de probabilidade assumindo a técnica de Anderson-Darling e gráfico de intervalo considerando o desvio padrão e média da amostragem para o elemento Mg.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 20 – Gráfico de probabilidade assumindo a técnica de Anderson-Darling e gráfico de intervalo considerando o desvio padrão e média da amostragem para o elemento Zn.



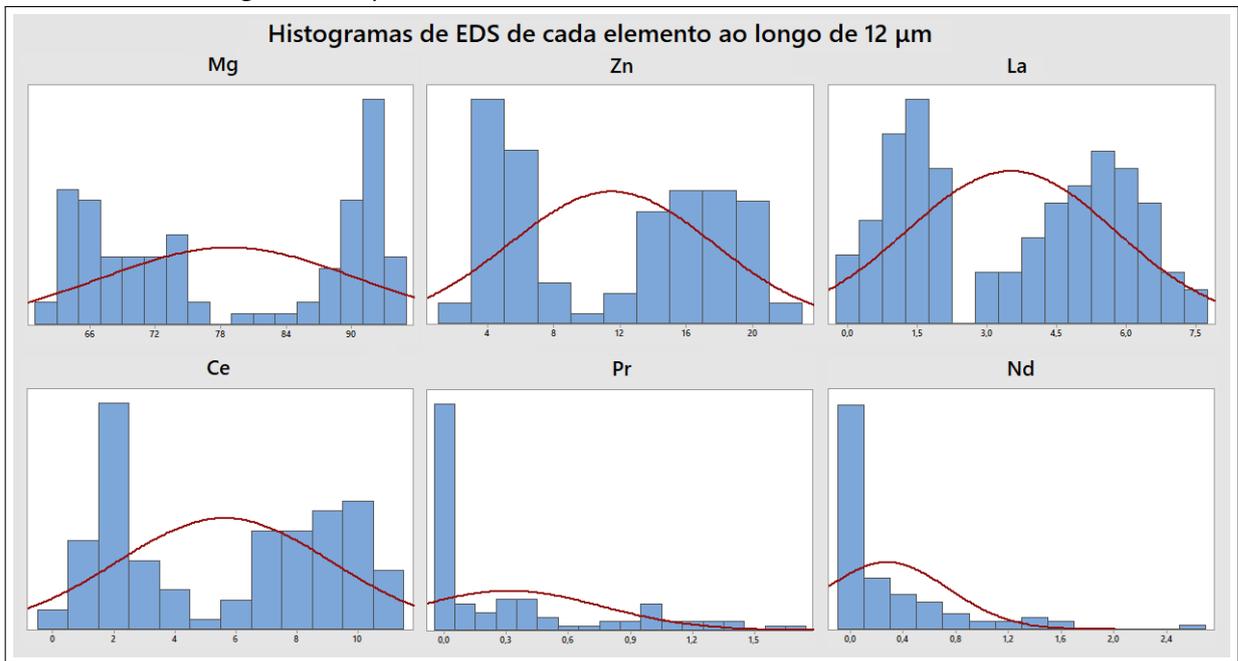
Fonte: Elaborado pelo autor.

Os gráficos de probabilidade, através do método de Anderson-Darling, e de intervalos (figuras 19 e 20) sugerem que ambas as regiões (de 0 a $5,2\mu\text{m}$ e de $5,2$ a $6,5\mu\text{m}$) seguem uma distribuição normal e podem fazer parte do mesmo nicho, por apresentarem valores estimados dentro dos limites de tolerância especificados e apresentarem médias e desvios padrões semelhantes.

De aproximadamente $6,5$ a $12\mu\text{m}$, analisando a composição química, nota-se que a matriz da liga análoga à EZ33 é composta por uma ou mais fases contendo terras raras e Zn, tendo como elemento principal Mg, tendo como mais prováveis: α -Mg contendo partículas de Zn, MgZn e combinações envolvendo os elementos Nd e Pr.

Considerando toda a extensão de análise, o resultado de histogramas acerca das análises de EDS demonstra a possibilidade de dualidade de perfis ao longo da microestrutura da liga apresentando uma distribuição bimodal de composição química, como é possível ser visto na figura 21.

Figura 21 – Histograma do EDS de cada elemento presente na liga análoga à EZ33 como fundida ao longo dos 12 μm de análise.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A seguir, a tabela de composição química (tabela 6) mostra o desvio padrão tolerável de composição ao longo das regiões de contornos de grão e precipitados (0 a 6,5 μm), bem como nos grãos (6,5 a 12 μm), considerando as interações das fases e a quantidade de combinações entre o Mg, Zn e terras raras, tendo como Nd e Pr mantendo-se estáveis mesmo com a transição precipitado-grão, o que sugere a presença de fases contendo esses elementos em toda a microestrutura de forma heterogênea, mantendo-se, assim sua estimativa, como apresentado no gráfico 21, que, apesar da moda estar em 0 wt.%, há, em média, uma composição entre 0,299 e 0,328 wt.% para o Pr, e 0,252 e 0,296 wt.% para o Nd, como mostra a tabela 6.

Tabela 6 – Tabela de resultados de composição química (wt.%) por EDS em uma liga CF análoga à EZ33, apresentando parâmetros de estatística básica de mínimo, máximo, média e desvio padrão.

Composição Química (wt.%)						
	Mg	Zn	La	Ce	Pr	Nd
Contornos de grão e precipitados (0 a 6,5 μm)						
Mínimo	61,62	11,40	1,580	5,720	0,000	0
Máximo	79,59	21,61	7,670	11,40	1,660	2,630
Média (\bar{x})	68,56	16,83	5,350	8,662	0,299	0,296
Desvio Padrão (σ)	4,370	2,513	1,207	1,452	0,459	0,528
Grãos (6,5 a 12 μm)						
Mínimo	81,55	2,770	0	0	0	0
Máximo	94,92	10,24	3,880	4,510	1,370	1,550
Média (\bar{x})	90,78	5,205	1,372	2,063	0,328	0,252
Desvio Padrão (σ)	2,675	1,431	0,910	1,007	0,443	0,389

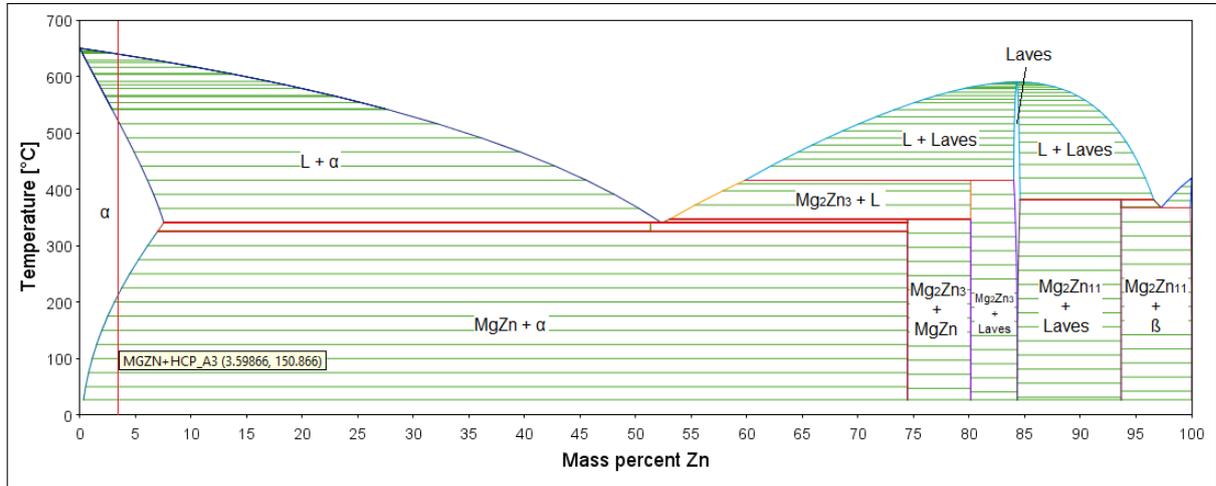
5.1.3 Diagrama de fases - Thermo-Calc

Com base em análises de software que consideram condições de temperatura e tempo ideais e reações físico-químicas no equilíbrio, foram criados diagramas de fases binários para a combinação Mg-Zn e Mg-Ce.

Para o Zn, a partir do gráfico, na figura 22 a seguir, prevê-se teoricamente que há presença mais comum do composto intermetálico MgZn em matriz de fase α -Mg, dada composição da liga estudada (representada por uma linha vertical avermelhada), o que, a partir das micrografias mostradas na figura 14, propõe que há compostos intermetálicos tanto nos contornos de grão quanto em seu interior, pequenas partículas de Zn que provocam aumento da resistência à tração e que podem provocar melhoria na estabilidade térmica do material.

Nota-se, ainda na figura, a heterogeneidade em um sistema fora do ideal, a possível presença de precipitados de composições variadas, dado à grande quantidade de elementos na liga estudada. Para o Zn, podem haver fases de composição superior a 85 wt.% Zn, sendo elas MgZn₂, Mg₂Zn₁₁, Mg₂Zn₃, geralmente situados nos contornos dos grãos da matriz de fase α -Mg, como apresentado na subseção anterior (subseção 5.1.1). Isso pode ter sido intensificado devido às condições impostas pelo ECAP na liga de Mg estudada.

Figura 22 – Diagrama de fases construído utilizando o Software Thermo-Calc a partir do padrão de transformação de fases de Mg e Zn no equilíbrio.



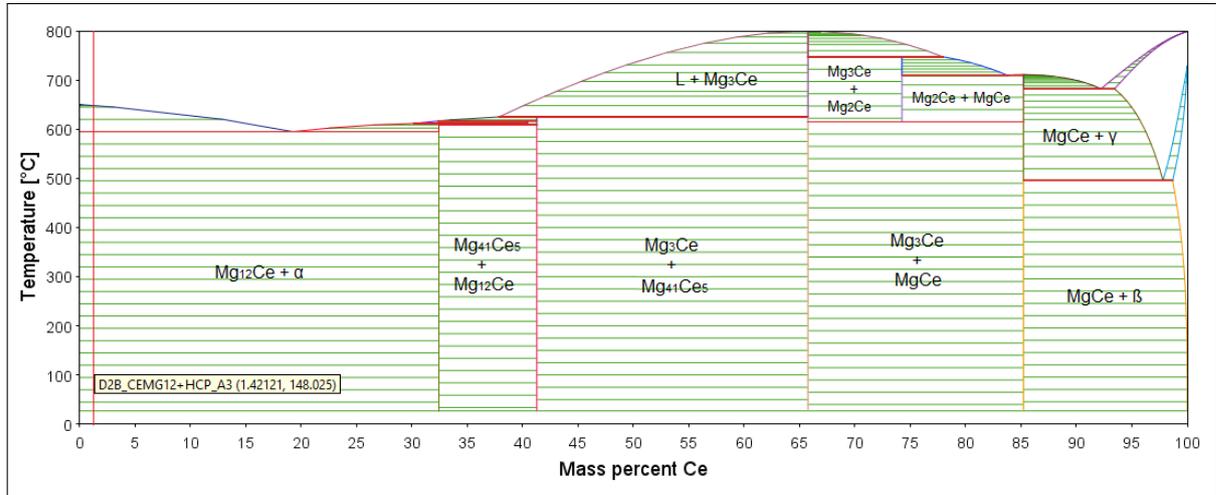
Fonte: Elaborado pelo autor.

Como citado anteriormente (seção 3.2), a fase mais comum presente na microestrutura da liga de Mg estudada é a fase T, composta por $Mg_{12}RE$. Para o Ce, tal fase é representada pelo composto intermetálico $Mg_{12}Ce$, como mostra a figura 23 do diagrama de fases binário para o Mg e Ce no equilíbrio, sendo a linha avermelhada vertical representada pela composição de cério na liga estudada.

Nos contornos de grão, como é demonstrado em diversas pesquisas anteriores, há precipitados resultantes das interações da matriz de Mg com os elementos de liga presentes, nos quais o percentual mássico destes irá depender quantitativamente das condições térmicas e mecânicas em que o material se submeteu.

Para os elementos de liga estudados, em uma situação fora do equilíbrio, dadas condições estabelecidas durante o processamento por ECAP, o material foi submetido a temperaturas moderadas (entre 225°C a 300°C) e deformação plástica severa em tempo considerável, ocasionando, assim, a recristalização dinâmica através de mecanismos de PSN. Dessa forma, há a probabilidade de haver regiões de fases mais ou menos ricas dos elementos em questão, possibilitando, dessa forma, na microestrutura, apresentar, no caso do Ce, tanto as fases $Mg_{12}Ce$ e α (de maior probabilidade de surgirem em maior concentração) quanto as demais fases, apesar de em chances menores, são elas: Mg_3Ce , $MgCe$, $Mg_{41}Ce_5$ e fase β (Ce-CCC), as demais fases tem chances baixas de estarem retidas na matriz da liga devido à sua presença em altíssimas temperaturas para um metal não-ferroso.

Figura 23 – Diagrama de fases construído utilizando o Software Thermo-Calc a partir do padrão de transformação de fases de Mg e Ce no equilíbrio.



Fonte: Elaborado pelo autor.

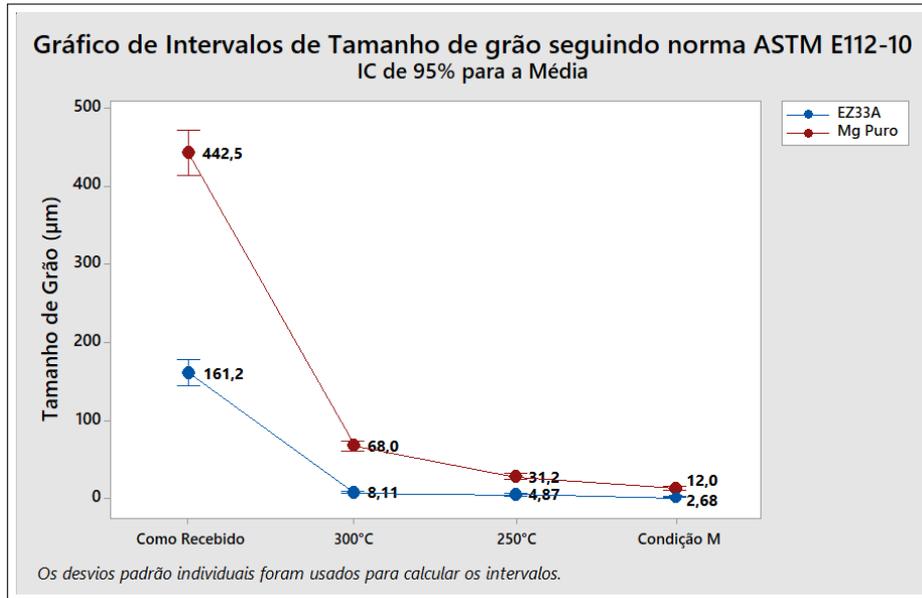
5.1.4 Tamanho de grão

O tamanho de grão, como mostra o gráfico da página posterior (figura 24), através do processamento por ECAP, sofreu refinamento expressivo tanto para o Mg puro, com redução de cerca de 37 vezes o tamanho em relação ao CR, quanto a liga, diminuindo cerca de 57 vezes do tamanho em comparação ao CF, o que demonstra a influência quantitativa da temperatura no refino do grão.

É possível notar também que, apesar da redução significativa do tamanho do grão, o padrão de tamanhos de grão na microestrutura continua seguindo uma distribuição bimodal em sua morfologia, podendo ser vista tanto qualitativamente através das figuras 13 e 14, quanto através do desvio padrão da média de tamanho de grão resultante das análises das micrografias, como mostra a tabela 7. Quanto maior o valor do desvio padrão, maior a disparidade da distribuição, ou seja, maiores valores de grãos grossos e menores valores de grãos finos em função da média podem ser encontrados.

A tabela 7, na página seguinte, indica o valor da média mínima, caracterizada pela média dos valores mínimos em distribuição modal de tamanho de grão (grãos finos) para cada condição, e média máxima, caracterizada pelo tamanho de grão de grãos grosseiros em média, pertencentes à microestrutura do Mg puro e sua liga, dadas as condições de processamento. Ainda, é possível notar que, à medida que o ECAP é mais efetivo no refino do grão, o desvio padrão reduz significativamente, o que leva a aferir que a distribuição bimodal se atenua, ou seja, a morfologia dos grãos quantitativamente passa a ser mais homogênea.

Figura 24 – Gráfico de intervalos com IC de 95% do tamanho de grão, seguindo norma ASTM 112-10, para a liga análoga à EZ33 e para o Mg puro, em função das condições de processamento por ECAP.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 7 – Tabela de resultados de análise de tamanho de grão considerando, pelo menos, 6 micrografias por condição de ECAP.

	Média mín. (µm)	Média máx. (µm)	Média (µm)	Desvio Padrão
Magnésio Puro UNS M19980				
CR	413,9	471,2	442,54	30,51
300°C	58,91	79,48	67,99	7,484
250°C	18,54	36,21	28,81	4,942
Condição M	8,982	15,05	12,01	4,239
Liga de Mg análoga à EZ33				
CF	144,9	177,6	161,2	15,54
300°C	6,417	9,795	8,106	2,361
250°C	2,879	6,868	4,874	1,606
Condição M	2,350	3,013	2,681	0,267

Fonte: Elaborado pelo autor.

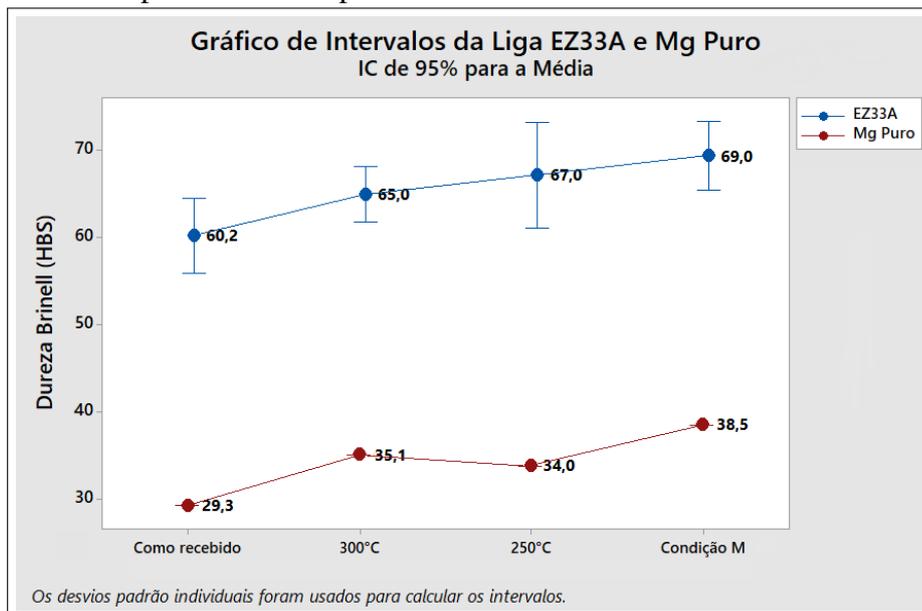
Uma das causas para a redução significativa do tamanho de grão da liga em relação ao Mg puro é a presença de intermetálicos de Pr ligados ao Ce e Zn, $Mg_{12}Zn(Pr,Ce)$, que favorecem a formação de grãos menores ao longo da matriz de Mg em relação ao CR do Mg puro, refinando o grão cerca de 3 a 4 vezes, além, também, do processamento por ECAP dos CP's, que provocam redução notória dos grãos, em comparação com a própria liga, dado o gráfico 24. Além disso, para ambos, a influência da recristalização dinâmica através do mecanismo de PSN pode ser evidenciada, pois, à medida que há maior suscetibilidade para formação de novas zonas

de deformação, nessas mesmas regiões, é possível notar a presença de aglomerados de grãos finos próximos de grãos grosseiros (como mostram as figuras 13.c e 14.c), podendo presumir que é o resultado do consumo dessas zonas, gerando recristalização dinâmica e nucleações múltiplas. No caso da liga estudada, além da influência da PSN, há também a adição de terras raras, que impulsionam significativamente o refino dos grãos em sua microestrutura, como demonstrado anteriormente (subseção 5.1.1).

5.2 Dureza

Através dos ensaios de dureza, como mostra o gráfico na página seguinte (figura 25), para a liga estudada, houve aumento gradativo de cerca de 15% dessa propriedade, em comparação à CF, à medida que a temperatura de processamento por ECAP diminui.

Figura 25 – Gráfico de intervalos com IC de 95% dos resultados de dureza Brinell (HBS) da liga de Mg estudada e do Mg puro em função das condições de processamento por ECAP.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Ainda, tal resultado ocorre devido à presença de compostos intermetálicos dos elementos de liga terras raras e o Mg, que aprimoram sua dureza através de uma matriz heterogênea com fase $Mg_{12}Ce$ e partículas pequenas de Zn entre os compostos, bem como a presença das fases $Mg_{12}La$ e Mg_3Nd , que também potencializam tal efeito. Sua atenuação pode vir a ocorrer devido à temperatura de processamento superior a $250^{\circ}C$ na maioria das condições selecionadas de ECAP, na qual possibilita a dispersão dos intermetálicos de terras raras, como, por exem-

plo, o Pr ligado ao La e Ce, assim, reduzindo o efeito de aumento de sua dureza, bem como propriedades mecânicas em geral, como mostram as pesquisas.

Para o Mg puro, a dureza aumentou cerca de 30% em relação ao CR, e aumenta à medida em que a temperatura de processamento diminui. Além disso, o refino de grão influencia mais sensivelmente na dureza dele em relação à liga, que, apesar de ter havido refino de grão maior, não houve aumento proporcional na dureza em relação ao Mg puro.

Como discutido anteriormente (subseções 5.1.1 e 5.1.4), a influência da recristalização através do mecanismo de PSN é notória na microestrutura da liga EZ33, entretanto, mecanicamente, há maior gradiente positivo na dureza para o Mg puro do que a liga estudada. Pode-se, dessa forma, inferir que, com base em artigos anteriores (ROBSON, 2009), há tendência redução dos grãos em ligas de Mg à medida em que a PSN ocorre, o que pode implicar na atenuação da intensidade de orientação preferencial desses grãos que otimizam as propriedades mecânicas da liga, reduzindo, assim, seus efeitos benéficos mecanicamente, tendo como parâmetro fundamental de análise a dureza, que está intrínseca à sua resistência mecânica à tração.

Outra hipótese, também, seria que, a partir dos resultados de dureza, a recristalização estática ocorreu tanto a partir da temperatura quanto da SPD, pois na maioria dos casos de processamento por ECAP de ligas de Mg afins, a microestrutura resultante é de grãos ultrafinos (abaixo de $1\mu\text{m}$ de tamanho de grão), no qual, no caso da presente pesquisa, fora otimizado a tamanho mínimo de, aproximadamente, $2,7\mu\text{m}$, o que leva à possibilidade de ter ocorrido exposição a uma energia termomecânica por um período maior durante a técnica de ECAP suficiente para o leve crescimento dos grãos, ainda que consideravelmente refinados.

Ainda, a possibilidade para o não aumento significativo da dureza como influência direta do refino do grão pode ser devido ao fenômeno de wetting resultante das múltiplas fases das terras raras e Zn adicionados à matriz de $\alpha\text{-Mg}$, compostas principalmente da fase Mg_{12}RE nos contornos dos grãos, onde ficam os demais precipitados, fazendo com que a dureza aumente, porém, não somente em função do tamanho dos grãos presentes na matriz, o que é evidenciado por Straumal (2019) acerca desse assunto, em que cerca de 15% dessas fases em transição podem ainda estar presentes na microestrutura da liga, o que pode refletir na menor dureza, dado atenuação dos grãos α durante essa fase em compostos de Mg_{12}RE .

E, por fim, há a hipótese de que o efeito de atenuação da distribuição bimodal (explorado anteriormente, subseção 3.4) pode ter reduzido o aumento da dureza e ductilidade na liga

de Mg, que deveria ser considerável, como são mostrados os valores através do processamento por *High Pressure Torsion* (HPT), uma técnica de SPD mais severa que o ECAP, através da pesquisa de Bryla et al. (2018), com valores de dureza de cerca de 90 HV em comparação a cerca de 70 HV encontrados na presente pesquisa para a condição M.

6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, conclui-se que:

1. O processamento por ECAP no Mg puro e na liga de Mg análoga ao EZ33 provocou redução considerável no tamanho de grão de sua microestrutura, demonstrando que o refino de grão implica em melhor dureza do Mg e suas ligas. No processamento, quanto menor a temperatura ao longo do ECAP, mais refinado o grão e melhores suas durezas.
2. Para a liga, em certas temperaturas, há possibilidade de menor taxa de aumento da dureza do material devido à dispersão de intermetálicos provocados em temperaturas superiores a 250°C.
3. Os precipitados formados a partir da adição de terras raras na liga promovem refino considerável dos grãos da matriz de Mg, bem como melhoria da resistência mecânica, podendo ser possível notar através da dureza da liga.
4. A microestrutura segue uma distribuição bimodal de composição química através da análise de EDS.
5. Na microestrutura, a distribuição bimodal de tamanho de grão tende a reduzir ao passo que as condições de ECAP tornam-se mais severas, podendo reduzir o efeito de otimização da dureza da liga.
6. A condição de ECAP que mais reduziu o tamanho de grão e possibilitou melhor dureza foi a condição M, dada menor temperatura de processo, o que implica, possivelmente, no efeito de melhor resistência mecânica tanto para o Mg puro quanto para a liga.
7. O efeito alongado dos grãos tanto do Mg puro quanto da liga sugere que há intensificação da orientação dos grãos a uma direção específica, levantando hipóteses acerca da formação ou não de uma orientação preferencial (textura cristalográfica) em certos planos dessas ligas.

7 TRABALHOS FUTUROS

Com o intuito de dar continuidade às pesquisas envolvendo a otimização do magnésio e suas ligas, os seguintes pontos poderão ser levantados futuramente, tais como:

1. Definir uma técnica de endurecimento por precipitação da liga EZ33 que possa substituir a precipitação de Zn para as terras raras, possível de ser realizada a vácuo, e testadas por ECAP em técnicas que reduzem a recristalização estática.
2. Saber o comportamento dos grãos refinados da liga EZ33 através de EBSD e textura, analisando tanto seu efeito anisotrópico, quanto uma forma de orientá-los para intensificar as propriedades desejadas.
3. Com o objetivo de refinar ao máximo os grãos presentes na liga, adicionar zircônio à liga por fundição e analisar suas propriedades.
4. Criação de novas condições de processamento por ECAP com temperaturas inferiores às utilizadas no presente TCC.
5. Buscar técnicas de tratamento térmico eficazes ao refino do grão da liga sem que haja total perda do efeito do processamento por ECAP ou do próprio tratamento.

REFERÊNCIAS

- ASTM E10-08. **Standard Test Method for Brinell Hardness of Metallic Materials**. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Estados Unidos, 2008.
- ASTM E112-10. **Standard Test Methods for Determining Average Grain Size**. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Estados Unidos, 2010.
- BARBOSA, C. **Metais não ferrosos e suas ligas: Microestrutura, Propriedades e Aplicações**. 1. ed. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais, 2014. ISBN 978-85-7650-395-8.
- BASU, I. et al. Triggering rare earth texture modification in magnesium alloys by addition of zinc and zirconium. **Acta Materialia**, Elsevier, v. 67, p. 116–133, 2014. ISSN 1359-6454/\$36.00.
- BEYERLEIN, I. J. Texture evolution in equal-channel angular extrusion. **Progress in Materials Science**, Elsevier, n. 54, p. 427–510, 2009. ISSN 0079-6425.
- BRYLA, K. et al. Effect of high-pressure torsion on grain refinement, strength enhancement and uniform ductility of EZ magnesium alloy. **Materials Letters**, Elsevier, v. 212, p. 323–326, 2018. ISSN 0167-577X.
- BRYLA, K. Microstructure and mechanical characterisation of ECAP-ed ZE41A alloy. **Materials Science and Engineering A**, Elsevier, v. 772, n. 20, p. 1–23, 2020. ISSN 0921-5093.
- CALLISTER, W. **Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro, Brasil: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda., 2012. ISBN 987-85-216-2124-9.
- CHEN, Y. et al. the effect of extrusion temperature on the development of deformation microstructures in 5052 aluminium alloy processed by Equal Channel Angular Extrusion. **Acta Materialia**, Pergamon, v. 51, p. 2005–2015, 2003.
- CHIA, T. et al. The effect of alloy composition on the microstructure and tensile properties of binary mg-rare earth alloys. **Intermetallics**, Elsevier, v. 17, p. 481–490, 2009. ISSN 0966-9795/\$.
- CHOUDHURI, D. et al. Density functional theory-based investigations of solute kinetics and precipitate formation in binary magnesium-rare earth alloys: A review. **Computacional Materials Science**, Elsevier, v. 159, p. 235–256, 2019. ISSN 0927-0256.
- COMMENDA, C. et al. microstructural characterization and quantification of Zn–Al–Mg surface coatings. **Materials Characterization**, Elsevier, v. 61, p. 943–951, 2010. ISSN 1044-5803/\$.
- DING, R. Effect of ECAP on microstructure and mechanical properties of ZE41 magnesium alloy. **Materials Science and Engineering A**, Elsevier, n. 527, p. 3777–3784, 2010. ISSN 0921-5093/\$.
- DOBROŃ, I. et al. On the effect of the extrusion speed on microstructure and plastic deformation of ZE10 and ZEK100 magnesium alloys - an acoustic emission study. **Acta Physica Polonica A**, Proceedings of the 12th International Symposium on Physics of Materials, v. 122, n. 3, p. 593–596, 2012.
- ENGLER, O. et al. Influence of particle stimulated nucleation part II. **Scripta Materialia**, Pergamon, v. 37, n. 11, p. 1675–1683, 1997. ISSN 1359-6462/97\$17.00.

- FAN, G. et al. plastic deformation and fracture of ultrafine-grained al–mg alloys with a bimodal grain size distribution. **Acta Materialia**, Elsevier, v. 54, p. 1759–1766, 2006. ISSN 359-6454/\$30.00.
- FEYERABEND, F. et al. evaluation of short-term effects of rare earth and other elements used in magnesium alloys on primary cells and cell lines. **Acta Biomaterialia**, Elsevier, v. 6, n. 5, p. 1834–1842, 2010.
- GARCIA, M. **Influence of alloying elements on the microstructure and mechanical properties of extruded Mg-Zn based alloys**. Tese (Doutorado) — Technischen Universität Berlin, Berlin, 7 2010.
- HUANG, G. et al. The phase relations studies of Mg-Zn-RE at 553K coupling with diffusion triple technique and first principle calculations. **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, Springer, v. 37, n. 6, p. 680–692, 2016. ISSN 1547-7037.
- HUMPHREYS, F. **Recrystallization and Related Annealing Phenomena**. 2. ed. Oxford, UK: Elsevier Science Ltd., 2004. 261–268 p. ISBN 0-08-041884-8.
- JAHADI, R. ECAP effect on the microstructure and mechanical properties of AM30 magnesium alloy. **Materials Science and Engineering A**, Elsevier, n. 593, p. 178–184, 2014. ISSN 0921-5093/\$.
- JUN, J. et al. effects of rare earth elements on microstructure and high temperature mechanical properties of ZC63 alloy. **Journal of Materials Science**, Springer, v. 40, p. 2659–2661, 2005. ISSN 0022-2461.
- KAINER, K. **Magnesium Alloys and their Applications**. 1. ed. Alemanha: Wiley-VCH, 2000. ISBN 3-527-30282-4.
- LIANG, G. et al. mechanical alloying and hydrogen absorption properties of the mg–ni system. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 267, p. 302–306, 1998.
- LIU, W. et al. influence of rare earth element Ce and La addition on corrosion behavior of AZ91 magnesium alloy. **Materials and Corrosion**, Wiley Online Library, v. 60, n. 10, p. 795–803, 2009.
- LUO, A. et al. Microstructure and Mechanical Properties of Extruded Magnesium-Aluminum-Cerium Alloy Tubes. **Metallurgical and Materials Transactions A**, Springer, v. 41, p. 2662–2674, 2010.
- LUO, A. et al. High-ductility magnesium–zinc–cerium extrusion alloys. **Scripta Materialia**, Elsevier, v. 64, p. 410–413, 2011. ISSN 1359-6462/\$.
- MALISKA, A. M. **Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise**. Brasil: Laboratório de Materiais (LABMAT) e Laboratório de Caracterização Microstrutural e Análise de Imagens (LCMAI) - UFSC.
- MANNHEIMER, W. **Microscopia dos Materiais**. 1. ed. Rio de Janeiro, Brasil: E-papers Serviços Editoriais, 2002. ISBN 85-87922-54-8.
- MISHRA, K. et al. Influence of cerium on the texture and ductility of magnesium extrusions. **Scripta Materialia**, Elsevier, n. 59, p. 562–565, 2008. ISSN 1359-6462/\$.

- NIE, J. et al. Precipitation and hardening in Magnesium Alloys. **Metallurgy and Materials Transactions A**, Springer, v. 43A, n. 11, p. 3891–3939, 2012.
- PORTER, D. **Phase Transformations in Metals and Alloys**. 2. ed. Florida, USA: CRC Press Taylor & Francis Group, 2004. ISBN 0-7487-5741-4.
- REZENDE, G. **Transformações de fase em materiais metálicos**. 1. ed. Brasil: UNICAMP, 2007. ISBN 978-8526807143.
- ROBSON, J. et al. Particle effects on recrystallization in magnesium–manganese alloys: Particle-stimulated nucleation. **Acta Materialia**, Elsevier, v. 57, p. 2739–2747, 2009. ISSN 1359-6454/\$36.00.
- ROSALIE, J. et al. Structural relationships among monoclinic and hexagonal phases and transition structures in Mg-Zn-Y alloys. **Philosophical Magazine**, Cornell University, v. 90, n. 24, p. 3355–3374, 2010.
- RYSPEEV, T. et al. microstructure of superplastic qe22 and EZ33 magnesium alloys. **Materials Letters**, Elsevier, v. 62, p. 4041–4043, 2008. ISSN 0167-577X/\$.
- SADRNEZHAAD, S. et al. Optimum temperature for recovery and recrystallization of 52Ni48Ti shape memory alloy. **Materials & Design**, Elsevier, v. 28, p. 1945–1948, 2007. ISSN 0261-3069/\$.
- SALADARI-RABORI, A. et al. Microstructure and superior mechanical properties of a multi-axially forged WE magnesium alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 693, p. 406–413, 2017. ISSN 0925-8388.
- SHEGAF, Z. et al. Solidification, microstructure, and mechanical properties of the as-cast ZRE1 magnesium alloy with different praseodymium contents. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, Springer, v. 24, n. 11, p. 1306–1320, 2017.
- SICILIANO, A. P. . **Encruamento, Recristalização, Crescimento de grão e Textura**. 3. ed. Brasil: ABM Livros, 2005. 122–167 p. ISBN 85-86778-80-X.
- SOUZA, S. **Ensaios Mecânicos de Materiais Metálicos**. 5. ed. Brasil: Editora Edgard Blücher Ltda., 1984.
- STRAUMAL, A. et al. Grain boundary wetting and material performance in an industrial EZ33A Mg cast alloy. **Archives of Metallurgy and Materials**, Institute of Metallurgy and Materials Science of Polish Academy of Sciences, v. 64, n. 3, p. 869–873, 2019. ISSN 1733-3490.
- STULIKOVA, I. et al. Mechanical properties and phase composition of potentialbiodegradable mg–zn–mn–base alloys with addition of rareearth elements. **Materials Characterization**, Elsevier, v. 61, p. 952–958, 2010. ISSN 1044-5803/\$.
- TEKUMALLA, S. et al. Mechanical Properties of Magnesium-Rare Earth Alloy Systems: A Review. **Metals**, MDPI, n. 5, p. 1–39, 2015. ISSN 2075-4701.
- VALIEV, R. Z. Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement. **Progress in Materials Science**, Elsevier, n. 51, p. 881–981, 2006. ISSN 0079-6425.
- WANG, L. et al. effects of texture and grain size on mechanical properties of AZ80 magnesium alloys at lower temperatures. **Materials and Design**, Elsevier, v. 89, p. 1–8, 2016.

WANG, S. et al. Precipitates effect on microstructure of as-deformed and as-annealed AZ41 magnesium alloys by adding Mn and Ca. **Mater Science**, Springer, v. 46, p. 3060–3065, 2011.

XU, Y. et al. effect of mischmetal on mechanical properties and microstructure of die-cast magnesium alloy az91d. **Journal of Rare Earths**, Elsevier, v. 34, n. 7, p. 742–746, 2016. ISSN 10.1016/S1002-0721(16)60086-8.

YONG, Y. et al. Effect of lanthanum-praseodymium-cerium mischmetal on mechanical properties and microstructure of mg-al alloys. **Materials Science**, Springer, v. 26, n. 1, p. 102–104, 2011.

ZENG, M. et al. elastic and electronic properties of tI26-type Mg12RE (RE = Ce, Pr and Nd) phases. **Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering**, IOP Publishing, v. 20, p. 1–14, 2012. ISSN 0965-0393.

ZHANG, B. et al. Strengthening by the Percolating Intergranular Eutectic in an HPDC Mg–Ce alloy. **Materials Science & Engineering A**, Elsevier, n. 599, p. 204–204, 2014. ISSN 0921-5093/\$.

ZHU, S. et al. On the unexpected formation of rare earth hydrides in magnesium–rare earth casting alloys. **Scripta Materialia**, Elsevier, v. 77, p. 21–24, 2014.