



Universidade de Brasília - UnB  
Faculdade de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Ciências Mecânicas

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E  
MECÂNICA DE LIGAS AL-ZN-CU SOLIDIFICADAS  
UNIDIRECIONALMENTE

Autora: Rayssa de Sousa Victor  
Orientador: Jorge Luiz de Almeida Ferreira  
Coorientador: Daniel Monteiro Rosa

BRASÍLIA/DF: 08/2019

Universidade de Brasília - UnB  
Faculdade de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Ciências Mecânicas

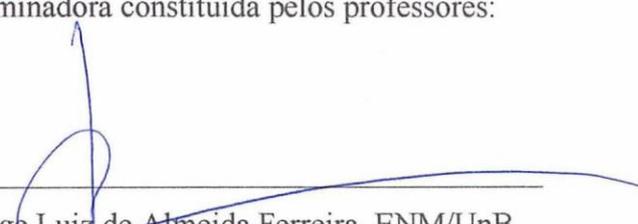


**Rayssa de Sousa Victor**

Caracterização microestrutural e mecânica de ligas Al-Zn-Cu solidificadas  
unidirecionalmente

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE  
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS DA FACULDADE DE  
TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA, COMO PARTE DOS  
REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS  
MECÂNICAS.

Aprovado pela Comissão Examinadora constituída pelos professores:



---

Prof. Dr. Jorge Luiz de Almeida Ferreira, ENM/UnB  
Orientador



---

Prof. Dr. Daniel Monteiro Rosa, ENM/UnB  
Coorientador



---

Prof. Dr. Alysson Martins Almeida Silva, ENM/UnB  
Examinador externo



---

Prof. Dr. Emmanuel Pacheco Rocha Lima, FGA/UnB  
Examinador externo

**BRASÍLIA, 06 DE AGOSTO DE 2019.**

#### FICHA CATALOGRÁFICA

RAYSSA DE SOUSA VICTOR

Caracterização microestrutural e mecânica de ligas Al-Zn-Cu solidificadas unidirecionalmente

2019, 136p., 201x297 mm

(ENM/FT/UnB, Mestre, Ciências Mecânicas, 2019). Dissertação de Mestrado - Universidade de Brasília, Faculdade de Tecnologia - Programa de Pós-Graduação em Ciências Mecânicas.

1. Solidificação Unidirecional Ascendente
2. Ligas de Al-Zn-Cu
3. Microestrutura
4. Espaçamento Dendrítico
5. Ligas de Alumínio

#### REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

VICTOR, R. de S (2019). Caracterização microestrutural e mecânica de ligas Al-Zn-Cu solidificadas unidirecionalmente. Dissertação de Mestrado em Ciências Mecânicas, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, DF.

#### CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Rayssa de Sousa Victor

TÍTULO: Caracterização microestrutural e mecânica de ligas Al-Zn-Cu solidificadas unidirecionalmente.

GRAU: Mestre

ANO: 2019

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem a autorização por escrito do autor.



Rayssa de Sousa Victor

*“A verdadeira viagem de descobrimento não consiste em procurar novas paisagens, mas em ter novos olhos”.*

*Marcel Proust*

## AGRADECIMENTOS

À Deus, primeiramente, pela força que me foi dada para que, mesmo distante fisicamente dos meus familiares e amigos, conseguisse completar mais essa etapa da minha vida com êxito.

Aos meus pais, Martha e Marcondes, por serem as maiores bênçãos da minha vida, sempre me incentivando a fazer o meu melhor que posso e pela compreensão nesses dois anos de ausência dedicados a esse trabalho.

Aos meus irmãos, André e Tiago, por estarem sempre presentes e torcerem por mim a cada momento.

Às minhas avós Inácia e Francisca, que estão na glória do Senhor Jesus, mas permanecem eternamente em meu coração.

Ao meu melhor amigo e namorado Atylla Santos, pelo incentivo e companheirismo no decorrer desse trabalho.

Aos professores Jorge Luiz de Almeida Ferreira e Daniel Monteiro Rosa, pelas colaborações e orientação para elaboração deste trabalho.

Ao professor Alysson Martins, por sempre estar disposto a ajudar perante os problemas que apareceram ao decorrer deste trabalho, contribuindo para que o mesmo fosse desenvolvido.

As minhas amigas e amigos, em especial Déborah Gomes, que mesmo de longe me deram forças para eu conseguisse perseverar e concluir mais esse projeto na minha vida.

Ao engenheiro e mestre Maycol Coutinho, pela amizade e dicas valiosas que ajudaram bastante no desenvolvimento do trabalho.

Aos alunos de mestrado e/ou doutorado, em especial Tiago Primo, Stefânia Knebel, Diego Carvalho, Michaela Fialho e Bernardo Leite, que tornaram-se amigos e dividiram comigo alegrias e tristezas ao longo desse trabalho.

Aos técnicos-servidores, em especial Cláudio Pereira, Artur Rocha e Marcos, que colaboraram bastante para o desenvolvimento deste trabalho.

À CAPES, DPG e Alcoa – Alumínio pelo auxílio financeiro e de materiais durante a realização desse trabalho.

Enfim, agradeço a todos os professores da Universidade de Brasília que tive a oportunidade de conhecer e que ajudaram na minha formação, e a todos que de alguma forma contribuíram para meu desenvolvimento acadêmico e profissional.

## RESUMO

As ligas de alumínio são muito utilizadas em componentes estruturais e a adição de elementos de liga contribui para a melhoria de suas propriedades. O zinco é utilizado para aumentar a resistência mecânica dessas ligas, sendo o sistema Al-Zn empregado quando o fator resistência/peso for bastante importante, como na aviação. Os poucos estudos encontrados na literatura realizados com ligas ternárias à base de Al contendo Zn e adições de Cu indicaram que a incorporação de Cu a esse sistema promove um aumento na dureza, módulo de elasticidade e resistência à corrosão sob condições de estresse e temperatura. De acordo com o resultado dessas investigações, as melhores propriedades mecânicas foram obtidas para as ligas Al-40%Zn-1~5%Cu (denominadas monotetóides), o que indica que o sistema Al-40%Zn pode ser tomado como base para preparar e investigar essas ligas ternárias, fazendo-se, portanto, necessário, o estudo da influência das condições de solidificação e o conhecimento do efeito da adição de diferentes teores de Cu nas propriedades apresentadas pelo material. Dessa forma, o objetivo deste trabalho consiste no estudo da solidificação unidirecional vertical ascendente da liga Al-Zn-Cu com composição nominal Al-40%Zn-2,0%Cu e Al-40%Zn-3,0%Cu (% em peso) correlacionando as variáveis térmicas com os parâmetros macro e microestruturais e propriedades mecânicas. As ligas foram solidificadas unidirecionalmente em regime transiente de transferência de calor e a macroestrutura obtida é caracterizada por grãos equiaxiais. A microestrutura é caracterizada como dendrítica ao longo de todas as alturas analisadas, e, conforme o esperado, observa-se uma diminuição dos valores obtidos experimentalmente para  $V_L$ ,  $\dot{T}$  e  $G_L$  com o avanço da isoterma *liquidus*. Verificou-se ainda, sob as condições de solidificação transitória examinadas neste trabalho, que os espaçamentos dendríticos ( $\lambda_1$  e  $\lambda_3$ ) diminuem com o aumento da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* e da taxa de resfriamento. Além disso, o ensaio de DRX corroborou com os resultados apresentados pelo MEV, mostrando uma maior quantidade de fases associadas ao Cu para a liga Al-40%Zn-3%Cu atuando como reforço a matriz, o que, associado as maiores taxas de resfriamento e velocidade *liquidus* observadas para essa liga, pode justificar os maiores valores de módulo de elasticidade e microdureza encontrados para a mesma.

**Palavras-chave:** Solidificação Unidirecional Ascendente, Ligas Al-Zn-Cu, Microestrutura, Espaçamento dendrítico, Ligas de Alumínio.

## ABSTRACT

Aluminum alloys are very used in structural components and the addition of alloying elements contributes to the improvement of their properties. Zinc is used to increase the mechanical strength of these alloys, and the Al-Zn system is used when the strength weight factor is quite important, as in aviation. The few studies found in the literature with Al based ternary alloys containing Zn and Cu additions indicated that the addition of copper to this system promotes an increase in hardness, young's modulus and corrosion resistance under stress and temperature conditions. According to the results of these investigations, the best mechanical properties were obtained for Al-40%Zn-1~5%Cu alloys (monotetoid alloys), indicating that the Al-40% Zn system can be taken as the basis for preparing and to investigate these ternary alloys, making it necessary to know the effect of Cu addition and the study of the influence of the solidification conditions on the properties presented by the material.. Thus, the aim of this work is to study the ascending vertical solidification of Al-Zn-Cu alloy with nominal composition of Al-40% Zn-2.0% Cu and Al-40% Zn-3.0% Cu (% by weight), correlating the thermal variables with the macro and microstructural parameters, and verifying the influence of the copper content on the properties of the alloys. The alloys were unidirectionally solidified in a transient heat transfer regime and the macrostructure obtained is characterized by equiaxial grains. The microstructure is characterized as dendritic throughout all the analyzed heights, and, as expected, it's observed a decrease of the values obtained experimentally for VL,  $\dot{T}$  and GL with the liquidus isotherm advance. It was also verified, under the conditions of transient solidification examined in this work, that the dendritic spacings ( $\lambda_1$  and  $\lambda_3$ ) decrease with the increase of the displacement velocity of the liquidus isotherm and the cooling rate. In addition, the XRD assay corroborated the results presented by the SEM, showing a higher amount of phases associated with Cu for the Al-40%Zn-3%Cu alloy acting as matrix reinforcement, which, associated with the higher cooling and liquid velocity observed for this alloy, may justify the highest values of young's modulus and microhardness found for this alloy.

**Keywords:** Ascending unidirectional solidification, Al-Zn-Cu alloys, microstructure, dendritic spacing, aluminum alloys.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama de fase do sistema alumínio-zinco (adaptado de MONDAL; DAS; RAPJPUT, 2005).....	29
Figura 2 – Diagrama ternário Al-Cu-Zn para temperatura de 250 °C (CARDENAS, 2014). .....	31
Figura 3 - Diversos processos para confecção de produtos metálicos (GARCIA, 2005). .....	34
Figura 4 - Variação da energia livre com a temperatura para um elemento puro (Própria, 2019).....	37
Figura 5 – Formação de uma calota esférica de sólido sobre um substrato plano na nucleação heterogênea (GARCIA, 2011).....	38
Figura 6 - Casos típicos de curvas de resfriamento: a) elemento puro com super-resfriamento nítido; b) mesma situação anterior sem retomo ao ponto de fusão e c) sólido amorfo (GARCIA, 2011).....	40
Figura 7 - Representações esquemáticas da atuação dos fatores de influência na formação das estruturas de solidificação (ROSA, 2007).....	40
Figura 8 - Esquema de desenvolvimento de uma interface celular (DANTAS, 2014). .	41
Figura 9 - Gradientes de temperatura possíveis de encontrar em um metal fundido a) normal e b) invertido (D’OLIVEIRA, 2009).....	42
Figura 10 - Representação dos tipos de crescimento, com ênfase no crescimento dendrítico (D’OLIVEIRA, 2009). ....	43
Figura 11 - Representação esquemática de um dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente (adaptado de GARCIA, 2005). ....	45
Figura 12 - Representação esquemática de um dispositivo de solidificação vertical descendente (adaptada de ROSA, 2007). ....	46
Figura 13 - Dispositivo de solidificação unidirecional horizontal (GARCIA, 2005). ...	46
Figura 14 - Técnicas experimentais de solidificação unidirecional: (a) vertical ascendente; (b) vertical descendente e c) horizontal (BRITO, 2012). ....	47
Figura 15 - Variação final da composição de um lingote colunar após segregação normal (DANTAS, 2014). ....	49
Figura 16 - Segregação por gravidade devido a diferença de massa específica das dendritas e do líquido (DANTAS, 2014). ....	49

Figura 17 - Variação final da composição de um lingote colunar após segregação inversa (DANTAS, 2014). .....	50
Figura 18 - Perfil de temperatura indicando o tempo de passagem da isoterma <i>liquidus</i> (FILHO, 2013). .....	52
Figura 19 - Deslocamento da posição da isoterma <i>liquidus</i> em função do tempo (FILHO, 2013). .....	52
Figura 20 - Representação esquemática da obtenção do gráfico das velocidades em função do tempo e em função da posição (FILHO, 2013). .....	53
Figura 21 - Esquema representativo para determinação das variáveis térmicas $V_L$ e $\dot{T}$ (DANTAS, 2014). .....	55
Figura 22 – Formas de transferência de calor que atuam no sistema metal/molde (GARCIA, 2011). .....	57
Figura 23 - Modos de transferência de calor atuantes em um sistema de solidificação vertical ascendente refrigerado a água (ROSA, 2007). .....	58
Figura 24 - Representação esquemática do crescimento de grãos na região coquilhada e do surgimento de grãos colunares a partir de grãos coquilhados com orientação favorável (GARCIA, 2011). .....	60
Figura 25 - Esquema representando diferentes regiões macroestruturais geralmente obtidas em seções longitudinais de lingotes fundidos (MATESO, 2006). .....	60
Figura 26 - Sequência da solidificação de solução de cloreto de amônia e água em lingoteira de alumínio (Shewmon, 1969). .....	62
Figura 27 - Desprendimento de ramificações dendríticas secundárias (GARCIA, 2011). .....	63
Figura 28 - Influência da taxa de resfriamento sobre a microestrutura de solidificação (GARCIA, 2011). .....	66
Figura 29 - Forno tipo mufla e cadinho com alumina QF-180 (Própria, 2019). .....	68
Figura 30 - Processo para aferir a TL (Própria, 2019). .....	69
Figura 31 - Desenho esquemático do dispositivo de solidificação unidirecional 1- Entrada de água; 2- Saída de água; 3- Câmara de refrigeração; 4- Chapa/molde; 5- Lingote (COUTINHO, 2018). .....	70
Figura 32 - Lingoteira montada e pronta para realizar um ensaio (Própria, 2019). .....	71
Figura 33 - Esquema de posicionamento dos termopares no interior da lingoteira (adaptada de GOMES, 2013). .....	71
Figura 34 - Vazamento do metal líquido dentro da lingoteira (Própria, 2019). .....	72

Figura 35 - Esquema ilustrativo da sequência dos cortes necessários para as análises macro e microestrutural. ....	74
Figura 36 - Representação esquemática das superfícies que utilizadas para quantificação dos espaçamentos dendríticos (adaptado de DANTAS (2014)). ....	75
Figura 37 - Esquema Representativo da Técnica utilizada para quantificar os espaçamentos dendríticos primários ( $\lambda_1$ ) (GÜNDÜZ e ÇADIRLI, 2002). ....	76
Figura 38 - Micrografia apresentando a estrutura dendrítica e o método da medição dos espaçamentos terciários ( $\lambda_3$ ) (DIAS FILHO et al., 2015). ....	76
Figura 39 - Esquema representativo das ramificações interdendríticas primárias ( $\lambda_1$ ), secundárias ( $\lambda_2$ ) e terciárias ( $\lambda_3$ ) (ROSA; SPINELLI; GARCIA, 2006). ....	77
Figura 40 - Microscópio confocal a laser (Própria, 2019). ....	77
Figura 41 - Microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM – 7100F (Própria, 2019). ....	78
Figura 42 - Equipamento utilizado para realizar o ensaio de difração de raios-x (Própria, 2019). ....	79
Figura 43 - Espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva EDX-XDF 720. ....	80
Figura 44 - Equipamento DSC SDT Q600 series utilizado para realização do ensaio de calorimetria exploratória diferencial (Própria, 2019). ....	81
Figura 45 - Microdurômetro DuraScan 20 utilizado para aferir a microdureza das ligas produzidas (Própria, 2019). ....	82
Figura 46 - Exemplo de uma indentação realizada em uma dendrita (Própria, 2019). ...	83
Figura 47 - Equipamento utilizado para realização da técnica de excitação por impulso (Própria, 2019). ....	84
Figura 48 - Esquema dos CP's utilizados para ensaio Sonelastic (Dimensões em mm) (COUTINHO, 2018). ....	84
Figura 49 - Curva de resfriamento correspondente aos termopares posicionados no interior da lingoteira durante o processo de solidificação unidirecional para a liga Al-40%Zn-2%Cu. ....	86
Figura 50 - Curva de resfriamento correspondente aos termopares posicionados no interior da lingoteira durante o processo de solidificação unidirecional para a liga Al-40%Zn-2%Cu. ....	86
Figura 51 - Passagem da isoterma <i>liquidus</i> em função do tempo por posições estratégicas do lingote, para as ligas Al-40%Zn-2%Cu e Al-40%Zn-3%Cu solidificadas unidirecionalmente e suas leis experimentais. ....	87

Figura 52 - Comparação das velocidades das isoterms <i>liquidus</i> em função da posição para as ligas em estudo. ....	88
Figura 53 - Taxa de resfriamento experimental em função da posição da isoterma <i>liquidus</i> , para as ligas Al-40%Zn-2%Cu e Al-40%Zn-3%Cu solidificadas no dispositivo unidirecional vertical ascendente.....	89
Figura 54 - Comparação dos gradientes térmicos em função da posição para as ligas em estudo.....	90
Figura 55 - Macroestrutura da seção longitudinal da liga Al-40%Zn-2%Cu solidificada de forma unidirecional vertical ascendente. ....	92
Figura 56 - Macroestruturas da seção longitudinal da liga Al-40%Zn-3%Cu solidificada de forma unidirecional vertical ascendente. ....	93
Figura 57- Microestrutura transversal ao fluxo de calor $\lambda_1$ e $\lambda_3$ para as ligas Al-40%Zn-2%Cu e Al-40%Zn-3%Cu.....	94
Figura 58 - Espaçamento dendrítico primário $\lambda_1$ em função da posição relativa a chapa-molde e leis experimentais para as duas ligas em estudo. ....	95
Figura 59 - Espaçamento dendrítico terciário $\lambda_3$ em função da posição relativa a chapa-molde e leis experimentais para as duas ligas em estudo. ....	95
Figura 60 – Correlação entre os valores do espaçamento dendrítico primário ( $\lambda_1$ ) e as taxas de resfriamento. ....	97
Figura 61 - Correlação entre os valores do espaçamento dendrítico terciário ( $\lambda_3$ ) e as taxas de resfriamento. ....	97
Figura 62 - Correlação entre os valores do espaçamento dendrítico primário ( $\lambda_1$ ) e as velocidades de avanço isoterma <i>liquidus</i> .....	98
Figura 63 - Correlação entre os valores do espaçamento dendrítico terciário ( $\lambda_3$ ) e as velocidades de avanço isoterma <i>liquidus</i> .....	98
Figura 64 - Imagens com ampliação de 1000x da liga Al-40%Zn-2%Cu correspondentes à posição 2,92mm. ....	100
Figura 65- Imagens com ampliação de 1000x da liga Al-40%Zn-2%Cu correspondentes à posição 24,33mm. ....	100
Figura 66 - Imagens com ampliação de 1000x da liga Al-40%Zn-3%Cu correspondentes a posição 2,63mm. ....	101
Figura 67 - Imagens com ampliação de 1000x da liga Al-40%Zn-3%Cu correspondentes à posição 24,57mm. ....	101

Figura 68 - Análise da composição química da fase $\alpha$ correspondente à posição 2,92mm da liga Al-40%Zn-2%Cu, utilizando o recurso EDS do MEV com ampliação 1000x.	102
Figura 69 - Análise da composição química da fase $\alpha$ correspondente à posição 6,57mm da liga Al-40%Zn-2%Cu, utilizando o recurso EDS do MEV com ampliação 1000x.	102
Figura 70 - Análise da composição química da fase $\alpha$ correspondente à posição 13,64mm da liga Al-40%Zn-2%Cu, utilizando o recurso EDS do MEV com ampliação 1000x.	103
Figura 71 - Análise da composição química da fase $\alpha$ correspondente à posição 2,63mm da liga Al-40%Zn-3%Cu, utilizando o recurso EDS do MEV com ampliação 1000x.	103
Figura 72 - Análise da composição química da fase $\alpha$ correspondente à posição 7,3mm da liga Al-40%Zn-3%Cu, utilizando o recurso EDS do MEV com ampliação 1000x.	104
Figura 73 - Análise da composição química da fase $\alpha$ correspondente à posição 24,57mm da liga Al-40%Zn-3%Cu, utilizando o recurso EDS do MEV com ampliação 1000x.	104
Figura 74 - Análise da composição química da região lamelar ( $\alpha+\eta$ ) correspondente à posição 2,92mm da liga Al-40%Zn-2%Cu, utilizando o recurso EDS do MEV com ampliação 1000x.....	105
Figura 75 - Análise da composição química da região lamelar ( $\alpha+\eta$ ) correspondente à posição 6,57mm da liga Al-40%Zn-2%Cu, utilizando o recurso EDS do MEV com ampliação 1000x.....	106
Figura 76 - Análise da composição química da fase lamelar ( $\alpha+\eta$ ) correspondente à posição 10,91mm da liga Al-40%Zn-2%Cu, utilizando o recurso EDS do MEV com ampliação 1000x.....	106
Figura 77 - Análise da composição química da fase lamelar ( $\alpha+\eta$ ) correspondente à posição 2,63mm da liga Al-40%Zn-3%Cu, utilizando o recurso EDS do MEV com ampliação 1000x.....	107
Figura 78 - Análise da composição química da fase lamelar ( $\alpha+\eta$ ) correspondente à posição 11,63mm da liga Al-40%Zn-3%Cu, utilizando o recurso EDS do MEV com ampliação 1000x.....	107
Figura 79 - Análise da composição química da fase lamelar ( $\alpha+\eta$ ) correspondente à posição 24,57mm da liga Al-40%Zn-3%Cu, utilizando o recurso EDS do MEV com ampliação 1000x.....	108
Figura 80 - Análise da composição química da fase $\epsilon$ ( $\text{CuZn}_5$ ) em três pontos correspondentes à posição 6,57mm da liga Al-40%Zn-2%Cu, utilizando o recurso EDS do MEV com ampliação 1000x.....	109

Figura 81 - Análise da composição química da fase $\theta$ ( $\text{CuAl}_2$ ) correspondente à posição 2,63mm da liga Al-40%Zn-3%Cu, utilizando o recurso EDS do MEV com ampliação 2000x. ....	110
Figura 82 - Análise da composição química da fase $\theta$ ( $\text{CuAl}_2$ ) correspondente à posição 7,3mm da liga Al-40%Zn-3%Cu, utilizando o recurso EDS do MEV com ampliação 1000x. ....	110
Figura 83 - Análise da composição química da fase $\theta$ ( $\text{CuAl}_2$ ) correspondente à posição 11,63mm da liga Al-40%Zn-3%Cu, utilizando o recurso EDS do MEV com ampliação 1000x. ....	111
Figura 84 - Análise da composição química da fase $\theta$ ( $\text{CuAl}_2$ ) correspondente à posição 14,26mm da liga Al-40%Zn-3%Cu, utilizando o recurso EDS do MEV com ampliação 1000x. ....	111
Figura 85 - Análise da composição química da fase $\theta$ ( $\text{CuAl}_2$ ) correspondente à posição 24,57mm da liga Al-40%Zn-3%Cu, utilizando o recurso EDS do MEV com ampliação 1000x. ....	112
Figura 86 - Análise da composição química da fase $\tau'$ ( $\text{Al}_4\text{Cu}_3\text{Zn}$ ) correspondente à posição 2,63mm da liga Al-40%Zn-3%Cu, utilizando o recurso EDS do MEV com ampliação 1000x. ....	112
Figura 87 - Análise da composição química da fase $\tau'$ ( $\text{Al}_4\text{Cu}_3\text{Zn}$ ) correspondente à posição 11,63mm da liga Al-40%Zn-3%Cu, utilizando o recurso EDS do MEV com ampliação 1000x. ....	113
Figura 88 - Análise da composição química da fase $\tau'$ ( $\text{Al}_4\text{Cu}_3\text{Zn}$ ) correspondente à posição 24,57mm da liga Al-40%Zn-3%Cu, utilizando o recurso EDS do MEV com ampliação 1000x. ....	113
Figura 89 - Difratomogramas de raios-X obtidos para a liga Al-40%Zn-2%Cu, solidificada de forma unidirecional vertical ascendente. ....	114
Figura 90 - Difratomogramas de raios-X obtidos para a liga Al-40%Zn-3%Cu, solidificada de forma unidirecional vertical ascendente. ....	115
Figura 91 - Perfis experimentais da macrossegregação ao longo dos lingotes de Al-40%Zn-2%Cu. ....	116
Figura 92 - Perfis experimentais da macrossegregação ao longo dos lingotes de Al-40%Zn-3%Cu. ....	117
Figura 93 - Curvas de DSC obtidas para as ligas: a) Al-40%Zn-2%Cu e b) Al-40%Zn-3%Cu, solidificadas de forma unidirecional vertical ascendente. ....	118

Figura 94 - Evolução dos valores da microdureza aferidos na região interdendrítica em função do espaçamento dendrítico $\lambda_1$ . .....	119
Figura 95 - Evolução dos valores da microdureza aferidos nas dendritas em função do espaçamento dendrítico $\lambda_1$ . .....	120

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tabela - Composição química das ligas obtidas via Espectroscopia de fluorescência de raios-x (FRX).....	66
Tabela 2- Composição química dos elementos utilizados para confecção das ligas, obtidas via Espectroscopia de fluorescência de raios-x (FRX).....	67
Tabela 3 - Fator de amortecimento e módulo de elasticidade dinâmico em relação a posição dos termopares.....	121

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Velocidade da isoterma liquidus.....	53
Equação 2 – Taxa de resfriamento .....	54
Equação 3 – Taxa de resfriamento como o produto da velocidade de solidificação com o gradiente local.....	55
Equação 4 - Gradiente térmico à frente da interface sólido/líquido.....	55
Equação 5 – Condições de fluxo de calor.....	58

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$\lambda_1$	Espaçamentos dendríticos interdendrítico primários
$\lambda_3$	Espaçamentos dendríticos interdendrítico terciários
$C_s$	Concentração de soluto na fase sólida
$C_L$	Concentração de soluto no líquido
$C_0$	Concentração inicial da liga
$\bar{C}_s$	Composição média em determinado ponto
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EDS	Energy dispersive spectroscopy
$G_L$	Gradiente térmico à frente da interface sólido-líquido
$h_i$	Coefficiente de transferência de calor metal/molde
HV	Vickers hardness (dureza Vickers)
IACS	International Annealed Copper Standard
$k$	Coefficiente de partição ou distribuição de soluto
$k_0$	Coefficiente de partição ou distribuição de soluto no equilíbrio
$L$	Seção longitudinal de uma estrutura dendrítica
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscopia ótica
$n$	Número de braços dendríticos
$R^2$	Coefficiente de determinação
S/L	Sólido/líquido
SRC	Super-resfriamento constitucional
$t$	Tempo de passagem da isoterma <i>liquidus</i> para cada termopar
$\dot{T}$	Taxa de resfriamento
$T$	Temperatura
$T_f$	Temperatura de fusão
$T_L$	Temperatura da isoterma <i>liquidus</i>
$T_S$	Temperatura <i>solidus</i>
$\Delta T$	Super-resfriamento
$\Delta T_v$	Superaquecimento
TCE	Transição Colunar-Equiaxial
$V_L$	Velocidade de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i>

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	20
2	OBJETIVOS.....	23
2.1	Objetivo Geral.....	23
2.2	Objetivos Específicos .....	24
3	REVISÃO DA LITERATURA.....	24
3.1	Considerações sobre os elementos.....	24
3.1.1	Considerações sobre o alumínio .....	24
3.1.2	Considerações sobre o zinco .....	26
3.1.3	Considerações sobre o cobre.....	27
3.2	O ternário Al-Zn-Cu .....	28
3.3	Solidificação de ligas metálicas .....	32
3.3.1	Nucleação homogênea e heterogênea .....	35
3.3.2	Superaquecimento e super-resfriamento constitucional .....	39
3.3.3	Dispositivos de solidificação unidirecional .....	43
3.3.4	Redistribuição de soluto.....	47
3.3.5	Variáveis térmicas de solidificação .....	50
3.3.6	Transferência de calor na solidificação.....	56
3.3.7	Estruturas de solidificação .....	59
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	66
4.1	Seleção da Liga .....	66
4.2	Obtenção da Liga .....	67
4.3	Preparação da lingoteira.....	69
4.4	Caracterização Macro e Microestrutural.....	73
4.4.1	Procedimento Metalográfico para caracterização macro e microestrutural.....	74
4.4.2	Procedimento Metalográfico para Caracterização Microestrutural em MEV .	78

4.5	Difração de Raios-X (DRX) .....	79
4.6	Técnica de fluorescência de raios-X (FRX).....	79
4.7	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	80
4.8	Ensaio de microdureza Vickers .....	81
4.9	Determinação do módulo de elasticidade dinâmico e fator de amortecimento	83
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	85
5.1	Determinação das variáveis térmicas de solidificação.....	85
5.2	Caracterização macroestrutural.....	90
5.3	Caracterização microestrutural .....	93
5.4	Caracterização microestrutural por MEV .....	99
5.4.1	Análise por espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDS).....	101
5.5	Ensaio de difração de raios-x (DRX).....	114
5.6	Técnica de fluorescência de raios-x (FRX) .....	116
5.7	Ensaio de Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	117
5.8	Ensaio de microdureza vickers .....	118
5.9	Determinação do módulo de elasticidade dinâmico e fator de amortecimento....	121
6	CONCLUSÕES.....	122
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	123
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	125

## 1 INTRODUÇÃO

A diversidade de opções em relação ao uso de materiais, somados com o apelo pela inovação tecnológica e a competitividade industrial, que demandam a conciliação entre desempenho e baixos custos de produção, desafiam a engenharia de materiais na atualidade pela escolha adequada do tipo de material para as mais diversas aplicações, levando em consideração as variações e características físicas de cada um. Nesse contexto, destaca-se a importância do campo da metalurgia, levando em consideração que todos os metais passam em algum momento do seu processamento por um processo de fusão e solidificação, com exceção das peças sinterizadas (metalurgia do pó). Isso ocorre porque, desde que o ponto de fusão do material não seja muito elevado, a fundição consiste na rota mais econômica para conformação de uma peça metálica (BERGEON et al., 2005; COUTINHO, 2018; SHAFII et al., 2009; ZHANG et al., 2005).

As características mecânicas do material dependem das condições assumidas no processo de solidificação, uma vez que fatores como orientação preferencial de crescimento dendrítico, morfologia dos grãos, espaçamentos interdendríticos, presença de porosidade, irão determinar a formação da macro e microestrutura do material (o que, por sua vez, influenciará nas propriedades apresentadas pelo material). Sendo assim, em um contexto de procura crescente das indústrias pela fabricação de produtos com excelentes propriedades mecânicas, é de extrema importância o conhecimento da influência das variáveis térmicas na formação das estruturas solidificadas para um maior controle dos processos de fundição, uma vez que isso determinará a qualidade dos produtos obtidos. Esse fato mostra a importância científica e tecnológica do conhecimento do processo de solidificação de metais e ligas, funcionando como um significativo viés de investigação do campo industrial para aliar as características desejadas para o material, melhoria do processo e prevenção da ocorrência de defeitos durante o processo de solidificação, aprimorando, assim, a qualidade dos produtos (ROCHA et al., 2013; ROSA, 2007).

Para que a solidificação ocorra é necessária a nucleação de uma nova fase a partir do líquido, caracterizada por contornos bem definidos que a separam do meio que a gerou, e o crescimento desses núcleos formados, implicando no aumento da região solidificada. Pode-se observar como microestrutura formada durante a solidificação a presença um arranjo policristalino de grãos, dentro dos quais geralmente existe uma rede de

ramificações dendríticas (que recebem esse nome por consistirem em estruturas com a aparência de galhos e suas ramificações), que apresentam baixas concentrações de soluto nas ramificações propriamente ditas e ricas em soluto redistribuído nos interstícios das ramificações. As dendritas com ramos paralelos à direção do fluxo de calor podem crescer mais rapidamente do que as demais, crescimento este que pode ser impedido pelos cristais vizinhos, o que dá origem a uma rede de ramificações dendríticas que se caracterizam por espaçamentos interdendríticos primários, secundários e terciários (MATESO, 2006; NOGUEIRA, 1995; GARCIA, 2011; GOMES, 2013; REIS, 2009; SPINELLI, 2005).

O entendimento da formação das microestruturas de solidificação em condições de fluxo de calor transitório é fundamental, uma vez que essa é a condição mais conduzida nos processos industriais que envolvem a solidificação. Nesta condição, a velocidade de solidificação e o gradiente térmico são interdependentes e variam continuamente ao longo do processo, o que dificulta a análise da evolução das alterações microestruturais. Nesse contexto, a modificação da interface entre o sólido e o líquido (S/L) durante o processo de solidificação (pode passar da forma planar, para estruturas celulares e dendríticas) irá influenciar fortemente na formação dos tipos de microestruturas brutas de solidificação (ROSA, 2007).

Na grande maioria das situações práticas de solidificação utiliza-se ligas metálicas ao invés de elementos puros visando ampliar o espectro de características físicas e mecânicas a serem apresentadas pelo material. Nesse contexto, a justificativa para escolha da liga metálica a ser confeccionada pelo processo de solidificação e posteriormente caracterizada consiste no fato de que alumínio e suas ligas mostram-se como uma alternativa atrativa quando considera-se a demanda crescente por produtos de qualidade e durabilidade (em função do seu potencial de reciclagem, essas ligas tem uma vida útil extensa, além de serem eficientes e econômicas no âmbito do transporte, por exemplo, uma vez que pode substituir muitas vezes materiais como aço e ferro fundido, o que possibilita a redução do peso do componente). Além disso, pode-se adicionar elementos ao alumínio, melhorando assim as propriedades desse material, o que amplia a sua aplicação industrial (DANTAS, 2014; ABAL, 2017).

A liga Al-40%Zn-x%Cu (% em peso e x variando de 1 a 5% de Cu) tem sido relatada na literatura como uma possível substituta das ligas zinco-alumínio monotetóides (matriz constituída por Zn) e Al-10%Si-3%Cu (comercialmente conhecida como ADC 12), pelos seguintes motivos: várias ligas à base de Zn foram desenvolvidas em composições eutética (Zn-5%Al), eutetóide (Zn-22%Al) e monotetóide (Zn-40%Al), sendo

demonstrado que as ligas monotetóides de zinco-alumínio são superiores no que diz respeito à sua dureza e resistência. Adicionalmente, tem sido relatado que a adição de elementos de liga pode melhorar as propriedades mecânicas e tribológicas dessas ligas, sendo o Cu o elemento mais eficaz para promover um aumento na dureza, na resistência ao desgaste, módulo de elasticidade, resistência à deformação e resistência à corrosão. No entanto, as ligas à base de zinco contendo mais de 2% de cobre sofrem de um problema de instabilidade dimensional devido à decomposição da fase  $\epsilon$  ( $\text{CuZn}_4$ ) por uma reação de quatro fases ( $\alpha + \epsilon \rightarrow \text{T}' + \eta$ ). Além disso, as aplicações de ligas à base de zinco são restritas por sua baixa ductilidade. Recentemente foi demonstrada a possibilidade de superação do problema da instabilidade e melhora na ductilidade nessas ligas através da substituição da matriz de zinco pelo alumínio. Isso se deve ao fato de que, em ligas à base de alumínio contendo zinco e cobre, ocorre a formação da fase estável  $\theta$  ( $\text{CuAl}_2$ ) durante a solidificação, ao invés de apenas a fase  $\epsilon$  metaestável. Poucos estudos foram realizados em ligas ternárias à base de Al contendo Zn e pequenas quantidades de Cu, mas, de acordo com o resultado dessas investigações, entre as ligas Al-Zn-Cu, a maior dureza, resistência à tração e a resistência ao desgaste foram obtidas com as ligas Al-40%Zn-x%Cu (com o teor de Cu geralmente variando entre 1 e 5% em peso), o que indica que a liga binária Al-40%Zn pode ser tomada como base para preparar e investigar essas ligas ternárias (ALEMDAG & SAVASKAN, 2008; ALEMDAG & SAVASKAN, 2009; ELZANATY, 2014; ILANGO VAN; ARUL; SHANMUGASUNDARAM, 2016; PUND, 2017).

Uma outra vertente de utilização das ligas alumínio fundido contendo Zn e Cu consiste na possibilidade de suprimir os problemas apresentados pela liga Al-10%Si-3%Cu produzida por fundição de gravidade (do inglês “gravity cast”) que possuem microestruturas complexas e exibem vários defeitos (como porosidades, camadas de óxidos, etc.), tornando-os inadequados para a indústria automotiva devido à sua menor resistência e menor ductilidade (para ser utilizada para o fim automotivo, os componentes dessa liga são geralmente produzidos por fundição sob pressão que tem a vantagem de fornecer boas propriedades mecânicas devido à alta taxa de resfriamento usada no processo). O estudo sobre a possibilidade de substituição da liga ADC12 pela liga Al-40%Zn-3%Cu está sendo avaliada por dois motivos: comparando à fase primária  $\alpha$ -Al das ligas de alumínio fundido contendo Si (Al-x%Si) com a fase  $\alpha$  primária das ligas Al-x%Zn, essa última acomoda uma grande quantidade de Zn a temperaturas elevadas, o que implica no fato de que, caso essas ligas sejam temperadas de um estado fundido, a maioria do Zn seria retida na fase  $\alpha$  primária, e, dessa forma, os grãos primários de  $\alpha$ -Al

supersaturados com Zn podem fortalecer as ligas Al-x%Zn. O segundo motivo consiste no fato de que, a fase  $\alpha'$  forma a fase  $\eta$  rica em Zn e estruturas de lamelas finas obtidas pela reação monotetóide  $\alpha' \rightarrow \alpha + \eta$ , que, por sua vez, não são frágeis (contrariamente ao do Si frágil nas ligas Al-Si) e que formam uma estrutura em rede tridimensional que pode atuar como um reforço. A liga Al-40%Zn-3%Cu também exibe uma baixa temperatura de fusão ( $\sim 564^\circ\text{C}$ ), melhor fluidez e melhor resistência ao desgaste do que as ligas baseadas em Al-x%Si atualmente utilizadas (OKAYASU et al., 2015; SHIN; LEE; PARK, 2017).

Diante do exposto, percebe-se que a liga Al-40%Zn-3%Cu encontra duas grandes aplicações práticas retratadas na literatura. Os estudos encontrados realizados com ligas ternárias à base de Al contendo Zn e adições de Cu indicaram que a adição de cobre a esse sistema promove um aumento na dureza, módulo de elasticidade e resistência à corrosão sob condições de estresse e temperatura. De acordo com o resultado dessas investigações, as melhores propriedades mecânicas foram obtidas para as ligas Al-40%Zn-x%Cu (denominadas monotetóides), o que indica que o sistema Al-40%Zn pode ser tomado como base para preparar e investigar essas ligas ternárias, fazendo-se, portanto, necessário, o estudo da influência das condições de solidificação nas propriedades apresentadas pelo material e o conhecimento do efeito da adição de diferentes teores de Cu na microestrutura e no desempenho mecânico. Sendo assim, o objetivo do trabalho é estudar a solidificação unidirecional ascendente das ligas ternárias Al-40%Zn-2%Cu e Al-40%Zn-3%Cu em regime transiente de transferência de calor, verificando a influência da mudança do teor de cobre nas propriedades dessa liga e correlacionando as variáveis térmicas com os parâmetros macro e microestruturais.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

O presente trabalho objetiva a produção e correlação das propriedades mecânicas e microestruturais das ligas ternárias Al-40%Zn-3,0%Cu e Al-40%Zn-2,0%Cu (% em peso) solidificadas de forma unidirecional vertical ascendente em um regime transiente de fluxo de calor.

## 2.2 Objetivos Específicos

Para obtenção do objetivo geral proposto por este trabalho, tem-se como objetivos específicos:

- Realizar experimentos de solidificação unidirecional vertical ascendente em condições transitórias de extração de calor nas ligas ternárias Al-40%Zn-3%Cu e Al-40%Zn-2%Cu, avaliando o efeito da adição dos dois teores de cobre na macro, microestrutura e propriedades mecânicas;
- Determinar variáveis térmicas do processo de solidificação a partir dos registros térmicos experimentais:
  - Evolução do perfil da passagem da Isoterma *liquidus* ( $P_L$ );
  - Velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* ( $V_L$ );
  - Taxa de resfriamento ( $\dot{T}$ );
  - Gradiente térmico ( $G_L$ );
- Obtenção experimental dos parâmetros macroestruturais e microestruturais por meio de técnicas metalográficas e microscopia óptica, analisando os espaçamentos dendríticos;
- Correlacionar os parâmetros microestruturais experimentais com as variáveis térmicas de solidificação ( $V_L$ ,  $\dot{T}$ ,  $G_L$ ) e com as propriedades mecânicas das ligas.

## 3 REVISÃO DA LITERATURA

### 3.1 Considerações sobre os elementos

Este capítulo contém definições e conceitos introdutórios relacionados aos elementos que compõem a liga ternária, assim como suas principais características e aplicações.

#### 3.1.1 Considerações sobre o alumínio

O alumínio possui ponto de fusão de 660°C e seu peso específico é de cerca de 2,70 g/cm<sup>3</sup>, aproximadamente 35% do peso do aço e 30% do peso do cobre, sendo, portanto, a leveza uma das suas principais características. O alumínio é um dos metais mais utilizados no mundo, uma vez que é o terceiro elemento mais abundante da crosta terrestre e possui características que permitem uma diversa gama de aplicações. Consiste em um

material leve, durável e bastante reciclável (o que permite uma grande economia de energia), apresentando uma excelente performance na maioria das aplicações. Esse elemento possui uma fina e invisível camada de óxido, a qual protege o metal de oxidações posteriores e confere ao mesmo uma elevada resistência à corrosão. Além disso, o alumínio puro possui condutividade elétrica de 62% da IACS (*International Annealed Copper Standard*), o que, associada à sua baixa densidade significa que um condutor de alumínio pode conduzir tanta corrente quanto um condutor de cobre que é duas vezes mais pesado e proporcionalmente mais caro, o que justifica sua ampla utilização no setor de fios e cabos (ABAL, 2019).

Em função da leveza do alumínio, pode-se citar como principais aplicações das peças fundidas desse elemento a área automotiva. Como exemplo da utilização em peças automotivas, pode-se citar blocos de motor, cabeçotes, caixas de câmbio, caixas de transmissão, carcaças e rodas para automóveis e veículos pesados, entre outros (ABAL, 2019). De acordo com Shin et al. (2017B), o número de componentes automotivos e dispositivos eletrônicos fabricados por processos de fundição tem apresentado um aumento recente, respondendo atualmente por aproximadamente 35% do total da produção de peças de alumínio.

No contexto dos avanços na tecnologia de fabricação e o aumento das exigências do mercado, os esforços de pesquisa e desenvolvimento dedicados às ligas de alumínio têm desempenhado um papel importante no aumento expressivo no uso dessas ligas, o que se reflete no número de publicações por ano dedicadas a ligas de alumínio. Essas ligas são parte de importantes componentes estruturais e a adição de elementos de liga contribui para a melhoria de suas propriedades, sendo o cobre encontrado nas mesmas (frequentemente objetivando aumentar a resistência dessas ligas), seja dissolvido na matriz (situação em que irá se observar um maior aumento na resistência mecânica da liga), quanto formando intermetálicos como o  $\text{CuAl}_2$ . Em geral, à medida que o teor de Cu aumenta, observa-se um aumento na dureza e na resistência à tração da liga, e uma redução na ductilidade (SAVASKAN; PURCEK; HEKIMOGLU, 2003; WANG; MAKHLOUF; APELIAN, 1995).

O zinco como elemento de liga é utilizado para aumentar a resistência mecânica dessas ligas, sendo o sistema Al-Zn empregado quando o fator resistência/peso for bastante importante, como na aviação. Além disso, são ligas que não possuem um consumo de energia tão elevado, em função do baixo ponto de fusão apresentado pelo zinco (cerca de  $419,5^\circ\text{C}$ ), que, por sua vez, apresenta a maior solubilidade no alumínio,

dentre todos os elementos, apresentado um máximo de cerca de 82% a 382°C (SILVA, 2015).

Com relação ao efeito da adição de cobre em ligas ternárias de Al, Zn e Cu, Savaskan et al. (2003) verificou que a dureza e a resistência à tração das ligas ternárias aumentaram com o aumento de cobre até um teor desse elemento de 2% em peso devido ao endurecimento por solução sólida, acima desse teor a resistência à tração diminuiu, enquanto a dureza continuou a aumentar, o que é atribuído à formação das fases rica em cobre  $\epsilon$  e  $T'$ , que reduzem o endurecimento da solução sólida das ligas.

Sendo assim, visando o aumento da aplicação industrial das ligas de alumínio, faz-se necessário um estudo detalhado sobre as características particulares das mesmas para o desenvolvimento e controle de processos de produção dessas ligas, objetivando promover uma melhora nas características de fundição, além de promover um impacto nas propriedades físicas, químicas e mecânicas das ligas (MOREIRA, 2011).

### 3.1.2 Considerações sobre o zinco

Como características desse material pode-se citar a sua densidade de 7,14 g/cm<sup>3</sup>, ponto de fusão de 419,5 ° C, temperatura de ebulição de 906 ° C e boa susceptibilidade à deformação plástica na faixa de temperatura de 150 a 200 ° C. O principal uso da liga de zinco consiste na produção de moldes de paredes finas que exigem alta precisão, sendo também utilizadas para moldes de fundição, caixas e tampas, bem como uma variedade de dispositivos que são usados na indústria de precisão, indústria automotiva e de construção (KRUPIŃSKA et al., 2014).

Pode-se citar como os principais problemas associados à tecnologia de produção de ligas de zinco a tendência de gaseificação e oxidação, além da ocorrência de uma estrutura dendrítica de granulação grossa em fundições de solidificação lenta. Além disso, pode-se observar uma heterogeneidade das propriedades obtidas em função da ocorrência do fenômeno de microsegregação dendrítica e a estabilidade da estrutura (KRUPIŃSKA et al., 2014).

Como resultado de extenso trabalho de pesquisa realizado no passado, várias ligas comerciais à base de zinco com composições eutéicas (Zn-5Al), eutetóides (Zn-22Al) e monotetóides (Zn-40Al) foram desenvolvidas. As ligas apresentaram melhor desempenho que o bronze ou ferro fundido utilizado em diferentes aplicações tribológicas, tendo apresentado resultados positivos em rolamentos (expostos a altas

cargas operacionais em mineração, fresadoras, elevadores, etc.) e materiais de construção. Como vantagens das ligas de Zn-Al pode-se citar: baixo ponto de fusão, alta resistência e dureza, resistência à fadiga considerável, baixa densidade, baixo coeficiente de atrito, baixa taxa de desgaste e baixo custo de fabricação, sendo o cobre utilizado como o principal elemento de liga para fortalecimento, promovendo uma melhora nas propriedades mecânicas dessas ligas. Através dos estudos realizados sobre a temática, constatou-se que ligas monotetóides à base de zinco contendo cobre são superiores às ligas baseadas em composições eutéticas ou eutetóides, exibindo melhores propriedades mecânicas e um coeficiente de atrito menor que o do bronze, na maioria dos casos. Com o aumento do teor de cobre, a dureza, resistência à tração e resistência ao desgaste dessas ligas tende a aumentar, mas, acima de 2% de Cu, sua resistência à tração e ao desgaste é diminuída. Além disso, vale salientar que as ligas de Zn-Al com adição de cobre apresentam um problema de instabilidade dimensional, especialmente a temperaturas elevadas, devido ao composto metastável rico em cobre (a conversão dessa fase metaestável formada durante a fundição para as fases de equilíbrio causam a expansão do sistema Zn-Al-Cu a temperaturas ambientes ou ligeiramente elevadas, o que pode representar um sério problema em aplicações que exijam tolerâncias estreitas) (MURPHY e SAVASKAN, 1984; LEE; SAVASKAN; LAUFER, 1987; SAVASKAN; PURCEK; HEKIMOGLU, 2003; SAVASKAN e AYDINER, 2004; ALEMDAG e SAVASKAN, 2009; PURCEK et al., 2010; MICHALIK & CHMIELA, 2015).

A estrutura da liga de Zn-40%Al monotetóide consiste em dendritas ricas em Al - fase  $\alpha$  e espaços interdendríticos ricos em Zn - fase  $\eta$ . A adição de cobre influencia a formação das fases intermetálicas  $\epsilon$  ( $\text{CuZn}_4$ ) nas áreas interdendríticas, fase esta formada em ligas contendo pelo menos 1% em massa de Cu, e cuja presença e tamanho aumentam com o aumento do teor de cobre na liga. Nos espaços interdendríticos, o eutetóide  $\alpha + \eta$  está presente, onde a fase  $\eta$  é uma solução sólida rica em Zn. Portanto, a microestrutura da liga monotetóide Zn-40%Al-3%Cu consiste em dendritas ricas em Al- fase  $\alpha$ , um eutetóide formado pelas fases  $\alpha + \eta$  e precipitados ricos em Cu de fase  $\tau'$  e fase  $\epsilon$  em espaços interdendríticos. (MICHALIK & CHMIELA, 2015).

### 3.1.3 Considerações sobre o cobre

Provavelmente, o cobre foi o primeiro metal a ser descoberto e trabalhado pelo homem, sendo utilizado há mais de 7000 anos. O seu emprego permitiu a evolução da

idade da pedra para a do bronze, indicando um progresso para as civilizações mais antigas. Pode-se dizer que esse elemento ainda é muito utilizado nos dias de hoje, constituindo um dos principais grupos de metais comerciais, promovendo, inclusive, o desenvolvimento de novas tecnologias e sendo o metal mais utilizado em equipamentos e sistemas elétricos, como geradores, transformadores, fios, cabos condutores, conectores de aterramento, entre outros em função da sua excelente condutividade elétrica e térmica, ótima resistência a corrosão, facilidade de fabricação, boa resistência mecânica e resistência a fadiga (ASM, 1990; RODRIGUES; SILVA; GUERRA, 2012).

Além disso, pode-se associar o cobre a outros elementos para formar ligas com propriedades interessantes. Por volta de 1440 a.C, na Palestina, descobriu-se que a adição de zinco ao cobre forma o latão, que, assim como o bronze, é mais durável que o metal puro. Em função da alta resistência a corrosão, essas ligas são usadas desde objetos decorativos até como materiais funcionais, não somente durante a idade Média, mas até os dias atuais, observando-se, inclusive, um aumento na produção de novas ligas desse metal, o que permite ampliar seus campos de aplicação (que varia da confecção de joias, até peças para aviões). O cobre também é encontrado dissolvido na matriz de alumínio ou formando intermetálicos (como o  $\text{CuAl}_2$ ), sendo geralmente adicionado à essas ligas objetivando aumentar a resistência mecânica (NOGUEIRA, 1995; WANG, 1995; RODRIGUES; SILVA; GUERRA, 2012).

### 3.2 O ternário Al-Zn-Cu

Pode-se observar pelo diagrama de fases de Al-Zn (exibido na Figura 1) que, a solubilidade do Zn em Al é bastante expressiva, possuindo a maior solubilidade em Al dentre qualquer elemento da tabela periódica, mostrando um máximo de 82,8% (% em peso) a 382°C, e, como consequência, esse sistema exhibe soluções sólidas em grandes regimes de temperatura e composição, o que ocorre devido ao fato de que Zn e Al não formam fases intermetálicas o que indica que a interação entre esses átomos é fraca. À temperatura ambiente (cerca de 25°C), a solubilidade de Zn em Al é de 0,85%, e a de Al em Zn é menor que 0,5%. O raio atômico de Al é de 0,143 nm, enquanto que o de Zn é de 0,134 nm, sendo esta diferença de aproximadamente 7% com grande influência na microestrutura das ligas Al-Zn e Zn-Al (MULLER et al., 1999; POPOVIC & GRZETA, 1999; SKOKO; POPOVIC; STEFANIC, 2009).

O diagrama de fases em equilíbrio do Al - Zn apresenta campos de fase sólida simples ( $\alpha$  e  $\eta$ ), sendo a fase  $\alpha$  rica em Al com estrutura CFC (com temperatura de fusão de 660°C) e a fase  $\eta$  rica em Zn com estrutura hexagonal compacta (com temperatura de fusão aproximada de 419°C). Esse diagrama envolve uma reação eutética (que prossegue a 382 °C próximo ao lado Zn, uma vez que o ponto eutético tem aproximadamente 95% em peso de Zn), uma reação monotetóide e um gap de miscibilidade no estado sólido ( $\alpha$  Al), que ocorre entre 351,5°C e 275°C, em uma faixa de composição de 31,6 e 78% em peso de Zn, no qual a fase  $\alpha$  se decompõe em duas soluções sólidas: ( $\alpha$  Al) rica em alumínio e ( $\alpha'$ Al) rica em zinco. A reação monotetóide ocorre em aproximadamente 275°C e com uma composição de cerca de 78% (% em peso) de Zn, na qual ( $\alpha'$ Al) dá origem a microestrutura lamelar de  $\alpha$  e  $\eta$ . Percebe-se que, diferentemente da reação eutetóide, a monotetóide envolve duas fases separadas por um gap de miscibilidade, tendo assim a mesma estrutura cristalina mas composições diferentes. Descreve, portanto, a mudança isotérmica reversível de uma fase sólida para formar duas fases sólidas diferentes durante o resfriamento (DRAPALA et al., 2009; LI et al., 2010; MURRAY, 1983; ZHANG & KELLY, 2006; ZHU, 1999).

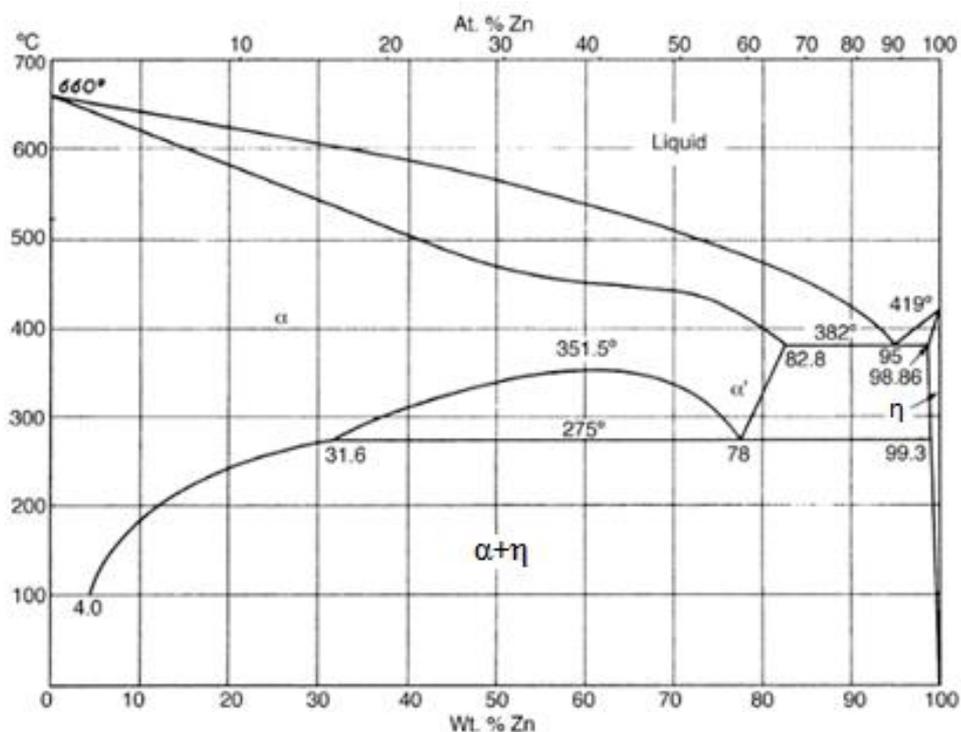


Figura 1 – Diagrama de fase do sistema alumínio-zinco (adaptado de MONDAL; DAS; RAPJPUT, 2005).

A adição de grandes quantidades de Zn pode efetivamente diminuir o ponto de fusão das ligas resultantes e melhorar sua fluidez. No entanto, apenas a adição desse elemento

confere meramente um pequeno reforço à solução sólida ou endurecimento do alumínio, não sendo observado nenhum benefício técnico significativo por essa adição. A adição de cobre, por sua vez, promove um aumento na dureza, na resistência ao desgaste, módulo de elasticidade, resistência à deformação e resistência à corrosão sob condições de estresse e temperatura. Entre as possibilidades de teor de cobre contido nas ligas de Al-Zn, os mais altos valores de dureza e resistência à tração foram obtidos para as ligas Al-40%Zn-x%Cu (x variando de 1 a 5% de Cu em peso) ligas o que indica que a liga binária Al-40%Zn pode ser tomadas como base para preparar e investigar ligas ternárias de Al-Zn-Cu (ASM INTERNATIONAL, 2004; ALEMDAG & SAVASKAN, 2009; SHIN; LIM; PARK, 2017).

Sendo assim, uma pesquisa extensa tem sido feita visando o desenvolvimento de ligas de Al de tal forma a atender vários requisitos de engenharia modernos. Nesse contexto, ligas de alumínio fundido contendo Zn (Al-x%Zn) estão sendo exploradas como um material que pode suprimir os problemas apresentados pela liga Al-10%Si-3%Cu (comercialmente conhecida como ADC12), como baixa resistência e ductilidade, que decorre da ausência de uma estrutura que possa transportar carga externa e a presença de Si frágil, respectivamente. Durante a solidificação, as reações que ocorrem com as ligas Al-x%Zn são benéficas para obtenção de ligas fundidas com alta resistência e ductilidade por duas razões. A primeira delas consiste no fato de que, comparado à fase primária  $\alpha$ -Al das ligas de alumínio fundido contendo Si (Al-x%Si), a fase  $\alpha$  primária das ligas Al-xZn acomoda uma grande quantidade de Zn a temperaturas elevadas (por exemplo, mais de 60% a 400°C). Portanto, se as ligas Al-x%Zn forem temperadas de um estado fundido, a maioria do Zn seria retida na fase  $\alpha$  primária, e, dessa forma, os grãos primários de  $\alpha$ -Al supersaturados com Zn podem, por sua vez, fortalecer as ligas Al-x%Zn. Em segundo lugar, a reação monotetóide ( $\alpha' \rightarrow \alpha + \eta$ ) forma a fase  $\eta$  rica em Zn e com estruturas de lamelas finas, que, por sua vez, não são fases frágeis, uma vez que formam uma estrutura em rede tridimensional (3D), que pode atuar como um reforçador (SHIN; LEE; PARK, 2017).

As ligas de Zn-Al podem conter outros elementos como o Cu e Mg e esses elementos reduzirão ainda mais a temperatura eutética e aumentarão o super-resfriamento constitucional, fazendo com que os braços das dendritas cresçam com raízes estreitas. Com o vazamento da liga no dispositivo de solidificação e o acionamento da água, observa-se a criação de uma convecção intensa devido às diferenças significativas de densidade nesse sistema de ligas. Essa convecção promove distúrbios mecânicos e

térmicos para fragmentar as dendritas frágeis, de raiz estreita, levando à alta densidade observada de grãos equiaxiais à frente do lingote (MA et al., 2005).

No trabalho de Shin et al. (2017A) as ligas desenvolvidas (Al-30%Zn-3%Cu e Al-40%Zn-3%Cu) exibiram uma maior resistência, ductilidade e melhor resistência ao desgaste quando comparadas com as ligas Al-x%Si. Além disso, em comparação com a liga comercial ADC12, as ligas fundidas à base de Al-x%Zn apresentaram menor temperatura de fusão e melhor fluidez, sendo, portanto, mais adequadas para a moldagem por compressão de várias partes estruturais de alta integridade.

O diagrama ternário Al-Zn-Cu exibido na Figura 2 aborda ligas próximas à composição eutetóide. Espera-se que as fases  $\alpha$  (rica em Al e com uma estrutura cristalina CFC),  $\eta$  (rica em Zn e com uma estrutura HC) e  $\tau'$  ( $\text{Al}_4\text{Cu}_3\text{Zn}$ , estável a baixas temperaturas e com estrutura romboédrica ordenada) sejam formadas em composições de liga próximas à eutetóide após resfriamento lento. A adição de cobre também favorece o aparecimento da fase metaestável  $\varepsilon$  ( $\text{CuZn}_5$ ) com uma estrutura cristalina hexagonal ou ainda a formação da fase estável  $\theta$  ( $\text{CuAl}_2$ ). A fase  $\alpha'$  com estrutura CFC, por sua vez, pode se decompor em um produto lamelar composto pelas fases  $\alpha$  e  $\eta$  de acordo com a seguinte reação monotetóide  $\alpha' \rightarrow \alpha + \eta$ . Em geral, espera-se que a ocorrência dessas transformações de fase seja afetada pela composição da liga (CARDENAS, 2014).

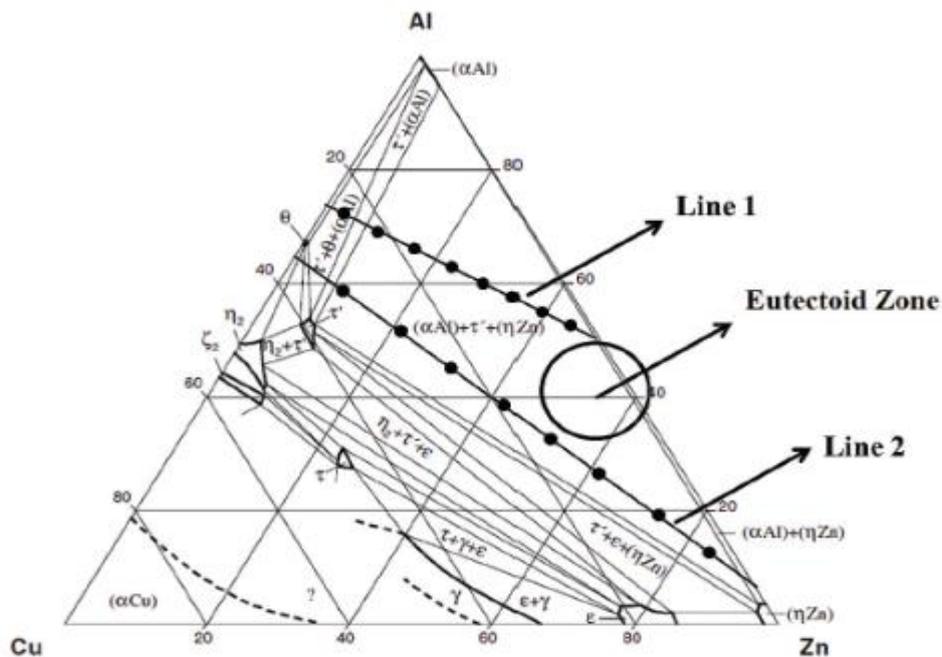


Figura 2 – Diagrama ternário Al-Cu-Zn para temperatura de 250 °C (CARDENAS, 2014).

A microestrutura da liga Al-40%Zn-Cu consiste em dendritas ricas em  $\alpha$ -Al circundados pela fase eutetóide  $\alpha + \eta$ . Além dessas fases, as partículas  $\theta$ - ( $\text{CuAl}_2$ ) se formam nas regiões interdendríticas dessas ligas ternárias (contrariamente ao que ocorre no sistema Zn-Al-Cu, no qual observa-se a formação das partículas- $\epsilon$ ), partículas estas que tendem a engrossar com o aumento do teor de cobre na liga. A dureza das ligas Al-40%Zn-x%Cu tende a aumentar continuamente com o aumento do teor de cobre, mas sua resistência à tração tende a cair quando este teor excede os 3%. As ligas Al-40%Zn-Cu foram consideradas muito superiores ao bronze SAE 65, no que se refere à resistência ao desgaste, sendo a maior observada para a liga Al-40%Zn-3%Cu (ALEMDAG & SAVASKAN, 2009; ELZANATY, 2014).

Elzanaty (2014) desenvolveu um trabalho sobre ligas Zn-40%Al e Al-40%Zn com adições de 1 a 5% de cobre e verificou que a dureza Brinell das ligas aumentou quase continuamente com o aumento do teor de Cu até 5% em peso, o que resultou do fortalecimento da solução sólida (solução de cobre em  $\alpha$ ), o que causa um aumento tanto na dureza quanto na resistência à tração das ligas ternárias. A adição de cobre à liga binária Al-40%Zn resulta no fortalecimento da solução sólida da fase  $\alpha$  e na formação da fase  $\theta$  rica em cobre, já a adição de cobre a liga binária Zn-40%Al resulta na formação da fase  $\epsilon$ , que é uma fase dura e cuja formação aumenta a dureza geral das ligas, mas que resulta em uma redução do teor de cobre da fase  $\alpha$  (que consiste na matriz da liga) reduzindo, portanto, o efeito do fortalecimento da solução sólida. No entanto, vale salientar que a ductilidade das ligas diminuiu continuamente com o aumento do teor de Cu.

A microdureza Vickers da fase  $\alpha$  e a resistência à tração das ligas, por sua vez, aumentou com o aumento do teor de Cu em até 2% em peso para Zn-40%Al e até 3% em peso para Al-40%Zn, mas acima desse nível diminuiu conforme aumentava-se teor de Cu. Entre as ligas estudadas, a maior dureza, resistência à tração e resistência ao desgaste foram obtidas para as ligas Zn-40%Al-2%Cu e Al-40%Zn-3%Cu (o que também foi observado por Shin et al. (2017B), Alemdag e Savaskan(2009)), o que justifica a composição escolhida no presente trabalho.

### 3.3 Solidificação de ligas metálicas

Os registros de obtenção das primeiras peças metálicas fundidas indicam que isso ocorreu no período compreendido entre 5000 e 3000 a.C., ou seja, no período

imediatamente anterior à Idade do Bronze, e as análises químicas dos objetos encontrados indicaram que os mesmos foram produzidos a partir de cobre nativo. Desde então, a fundição está cada vez mais presente na história da evolução da humanidade, passando pelo aparecimento do ferro fundido na China em 600 a.C. e seu surgimento na Europa no século XV, embora sua utilização como material estrutural só tenha ocorrido de forma extensiva no século XVIII na Inglaterra (GARCIA, 2011).

Nesse contexto, a solidificação consiste em um fenômeno de transformação de fases que é utilizada desde a pré-história e que faz parte da nossa rotina, podendo ser visualizado desde a simples produção de cubos de gelo até o manuseio de utensílios e componentes, os quais, quase que invariavelmente, passaram por um estágio de solidificação durante a sua fabricação. O interesse pela solidificação já não está mais restrito ao campo das engenharias de materiais e metalúrgica, sendo sua teoria e fundamentos utilizados para solução de problemas tecnológicos diversos. A solidificação rápida tem despertado bastante interesse para geração de novos materiais, sem alterações significativas nas características dos mesmos e possibilitando a eliminação de etapas de processamento na rota de fabricação de determinados produtos. Como exemplo pode-se citar a busca pelo desenvolvimento de materiais com composição química adequada e determinadas características que não são alcançadas em processos convencionais, como a fabricação industrial de fios ou fitas metálicas diretamente do estado líquido, tanto na forma de estruturas amorfas quanto na forma cristalina, o que seria de difícil produção convencional em função das limitações de plasticidade de alguns materiais (GARCIA, 2011).

A existência de um material pode ocorrer tanto no estado sólido quanto no líquido, e a transição de um estado para o outro ocorre em uma temperatura acima da qual a forma estável é o líquido e, abaixo da mesma, se estabiliza o sólido (temperatura essa definida como o ponto de fusão desse material). Também pode-se definir o ponto de fusão como a temperatura na qual as energias livres das duas fases são iguais (ou seja, a essa temperatura, tanto o líquido quanto o sólido têm a mesma energia ou capacidade de realizar trabalho, podendo existir tanto material sólido quanto líquido em condição de equilíbrio). Vale salientar que a pressão pode afetar essa temperatura, uma vez que favorece a estabilização da fase de menor volume. No caso da maioria dos metais, que contraem durante a solidificação, a aplicação de pressão irá aumentar o ponto de fusão, uma vez que o sólido apresenta menor volume.

Analisando os processos de manufatura de peças metálicas percebe-se que a grande maioria passa pelo processo de solidificação (com exceção dos artigos produzidos pelas técnicas de metalurgia do pó). Isso ocorre pelo fato de que, desde que o ponto de fusão do material não seja extremamente elevado, a fundição consiste na rota mais econômica na conformação de uma peça metálica. Nesse processo (representado na Figura 3) o metal é aquecido e observa-se, por consequência, uma queda na sua viscosidade, de tal forma que pode-se acomodá-lo em um molde, para que o mesmo adquira a geometria desejada. Para tal, é necessário que o vazamento do metal ocorra a uma temperatura superior à de início da transformação líquido/sólido, para que o mesmo escoe e preencha o molde de forma adequada. A diferença entre essa temperatura de vazamento e a temperatura de transformação denomina-se superaquecimento (GARCIA, 2011).

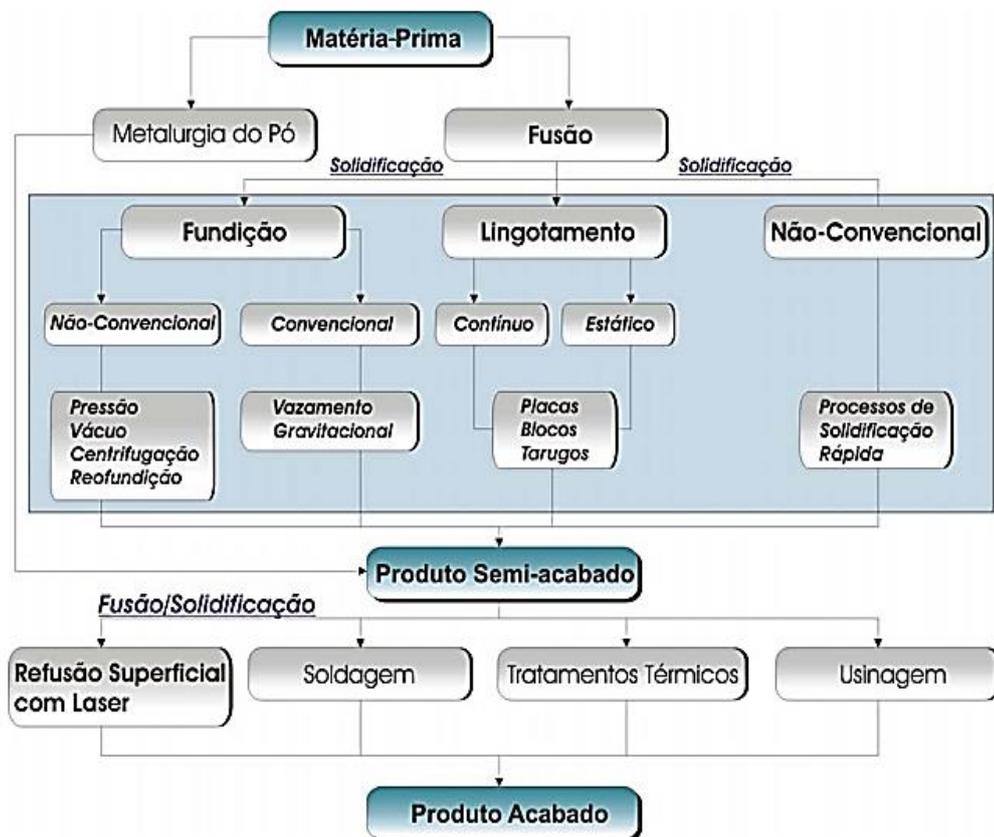


Figura 3 - Diversos processos para confecção de produtos metálicos (GARCIA, 2005).

A microestrutura que forma-se durante a solidificação é caracterizada por um arranjo policristalino de grãos, dentro dos quais existe, para ligas com coeficiente de redistribuição de soluto menor que a unidade, uma rede de ramificações dendríticas que

apresentam baixas concentrações de soluto nas ramificações propriamente ditas e ricas em soluto redistribuído nos interstícios das ramificações (SPINELLI, 2005).

As dendritas recebem esse nome por consistirem em estruturas com a aparência de galhos e suas ramificações (*dendron* no latim significa árvore). As dendritas com ramos paralelos à direção do fluxo de calor podem crescer mais rapidamente do que as dendritas cujos eixos principais não são perpendiculares à parede do molde, crescimento este que pode ser impedido pelos cristais vizinhos, o que dá origem a uma rede de ramificações dendríticas que se caracterizam por espaçamentos interdendríticos primários, secundários e terciários (os ramos dendríticos primários que crescem preferencialmente, dão origem a ramos dendríticos secundários e, mesmo, terciários) (NOGUEIRA, 1995; REIS, 2009).

Vale salientar que as regiões interdendríticas, em decorrência da contração que ocorre em função da solidificação do líquido contido entre os braços dendríticos, são adequadas ao aprisionamento de bolhas caso exista a presença de gases dissolvidos no metal líquido. A porosidade e precipitação de segundas fases ou eutéticos também podem ocorrer preferencialmente na interface externa dessa rede dendrítica, formada pelo contorno de grão. Além disso, inclusões não-metálicas também estarão igualmente associadas aos contornos de grão e regiões interdendríticas (SPINELLI, 2005; REIS, 2009).

### 3.3.1 Nucleação homogênea e heterogênea

São necessários dois passos para que a solidificação ocorra: a nucleação (etapa da solidificação que pode ser definida como a formação de uma nova fase a partir de outra, caracterizada por contornos bem definidos que a separam do meio que a gerou, podendo essa ser homogênea ou heterogênea) e a propagação desses núcleos formados (crescimento da região solidificada) (MATESO, 2006; GARCIA, 2011; GOMES, 2013).

No caso da solidificação, a nucleação envolve a formação de partículas de sólido envolvidas pelo material líquido. As condições que favorecem a ocorrência da nucleação dependem dos aspectos termodinâmicos e das condições cinéticas da transformação. Classifica-se a nucleação como homogênea quando o sólido é formado dentro do próprio líquido sem o auxílio de nenhum tipo de estimulante energético externo. No caso dos metais, mesmo a temperaturas acima do ponto de fusão, pode-se observar o surgimento de regiões de ordenação cristalina de curto alcance, que se constituem em embriões da fase sólida, não estáveis e que, mesmo a uma temperatura abaixo do ponto de fusão, podem continuar instáveis. Vale salientar que a nucleação homogênea não é um fenômeno

fácil de se analisar experimentalmente, uma vez que depende da completa ausência de elementos estranhos no volume do material líquido.

Do ponto de vista termodinâmico, uma substância pura no estado líquido só pode coexistir com a mesma no estado sólido na temperatura de fusão, que representa a temperatura em que as energias livres das duas fases são iguais. Abaixo dessa temperatura (em uma temperatura  $T_1$ ), o sólido é a fase estável (uma vez que apresenta menor energia livre) e observa-se um decréscimo na energia livre em função da transformação de um determinado volume de líquido em sólido. Caso a temperatura caia ainda mais (em uma temperatura  $T_2 < T_1$ ), observa-se um decréscimo mais considerável na energia livre, indicando que quanto maior o grau de super-resfriamento maior a força motriz da transformação líquido/sólido. O que faz com que o líquido não se transforme em sólido imediatamente abaixo da  $T_f$  (uma vez que essa transformação se processa em condições de variação de energia livre negativa) dá-se pelo fato da formação de um embrião (através do agrupamento atômico com ordenação cristalina) com uma superfície que o separa do líquido desordenado, superfície essa que apresenta uma energia livre positiva, o que reflete em um aumento da energia livre à medida que a mesma cresce. Uma vez que a sobrevivência desse embrião está associada a uma diminuição da energia livre total, a forma esférica seria a mais indicada energeticamente para a sobrevivência do mesmo, uma vez que apresenta a menor relação superfície/volume, o que sugere que a nucleação homogênea possa dar-se através da formação de embriões com essa forma geométrica. Essa situação está representada na Figura 4 (GARCIA, 2011).

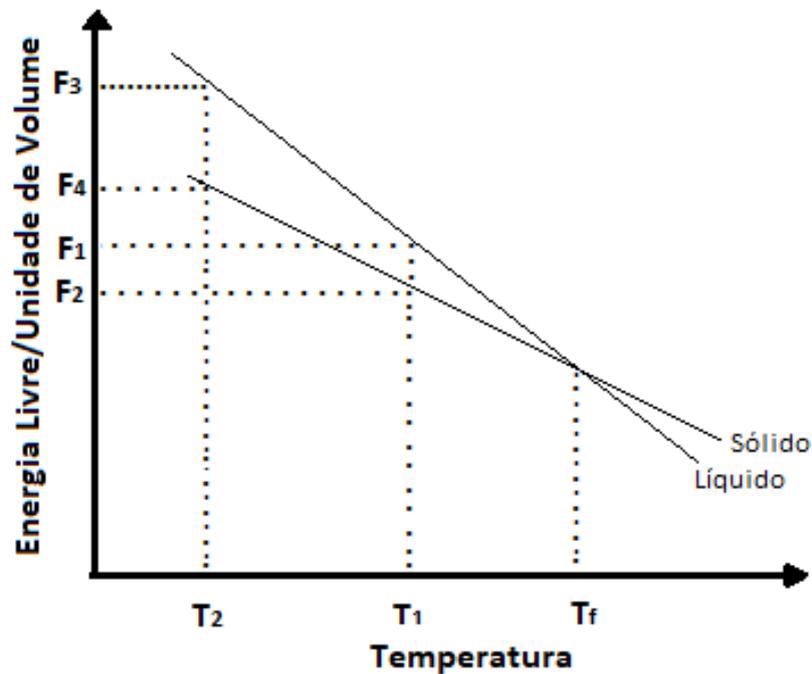


Figura 4 - Variação da energia livre com a temperatura para um elemento puro (Própria, 2019).

A nucleação heterogênea, por sua vez, dar-se pela formação de um núcleo de tamanho crítico que pode sofrer uma ação catalisadora por meio da presença, no volume de líquido, de partículas sólidas em suspensão no líquido, película de óxido na superfície do líquido, ou elementos ou compostos inseridos proposadamente, que funcionam como agentes catalisadores atuando como facilitadores energéticos do processo de nucleação, o que se traduz pelos valores de super-resfriamento máximo observados na prática, que raramente vão além de uns poucos graus abaixo do ponto de fusão, com exceção dos casos de formação de estruturas vítreas. Levando em consideração que a formação do núcleo se dá na forma de uma calota esférica sobre um substrato plano, a estabilidade do mesmo exige o equilíbrio mecânico das tensões superficiais no ponto de junção entre as três superfícies em contato, conforme exibido na Figura 5 (GARCIA, 2011).

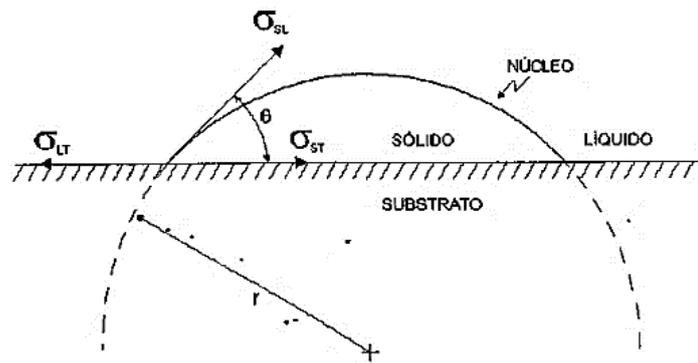


Figura 5 – Formação de uma calota esférica de sólido sobre um substrato plano na nucleação heterogênea (GARCIA, 2011).

A ocorrência da solidificação está condicionada a liberação de uma determinada quantidade de calor latente pelo material, ocasionando uma súbita redução de energia, o que diminui as oscilações térmicas das moléculas e ocasiona a transformação para o estado sólido. A formação de uma maior densidade de núcleos em um volume maior de líquido pode ocorrer quando o molde apresentar uma alta difusividade de calor (o que promove uma extração mais rápida de calor) e caso o metal líquido apresente uma baixa difusividade térmica (uma vez que levará mais tempo para que o líquido, super-resfriado pelo contato inicial com as paredes frias, sofra um aquecimento decorrente do calor latente liberado na transformação). Uma maior tendência de formação de núcleos ocorre ao se considerar o efeito da composição, uma vez que a velocidade de crescimento dendrítico para um determinado super-resfriamento é diminuída com a rejeição de soluto (e quanto maior a presença de soluto, mais evidente esse efeito). Além disso, a nucleação apenas irá ocorrer no líquido e não nas paredes do molde caso a mesma não for um nucleante eficiente e o líquido tiver partículas que se constituam em substratos nucleantes eficazes.

Vale salientar que o contato forçado do líquido com a parede do molde favorece o contato térmico, permitindo uma nucleação mais intensa de cristais junto ao molde. Ao mesmo tempo, ocorre a distribuição desses cristais no seio do metal líquido favorecendo o crescimento equiaxial mais extensivo, em decorrência do movimento do líquido provocado pela agitação (GARCIA, 2011).

### 3.3.2 Superaquecimento e super-resfriamento constitucional

Para que o líquido escoje e preencha completamente os contornos do molde, tomando a forma geométrica desejada para a peça é necessário que o vazamento do mesmo ocorra a uma temperatura superior àquela que dá início à transformação líquido/sólido e a diferença entre essas temperaturas denomina-se superaquecimento (o superaquecimento –  $\Delta T_v$  - consiste na diferença entre a temperatura de vazamento e a temperatura de fusão do material, o que faz com que a temperatura que deverá ser removida para ocorrência da solidificação englobe o calor sensível e o latente, ao invés de apenas o calor latente quando o vazamento ocorre na ausência de superaquecimento).

O super-resfriamento ( $T_R$ ), por sua vez, pode ser definido como a diferença da temperatura de equilíbrio entre as fases líquida e sólida, ou seja, o ponto de fusão, no qual se admite que o líquido inicia a transformação em sólido, e a temperatura em que já observa-se na prática o surgimento de partículas de sólido a temperaturas inferiores a  $T_f$  (GARCIA, 2011).

Alguns casos típicos de curvas de resfriamento obtidos a partir da monitorização da temperatura de uma certa massa de líquido estão exibidos na Figura 6. O caso a) mostra um líquido que se encontra super-resfriado quando atinge a temperatura  $T_R$ , mas, uma vez iniciada a transformação em sólido, a temperatura do líquido remanescente atinge rapidamente a temperatura de fusão em função do calor latente que é liberado. A curva b) exhibe o caso em que a quantidade de líquido analisada é muito pequena, o que implica no calor latente liberado não ser suficiente para conduzir a temperatura de volta ao ponto de fusão. Por último, a curva c) exhibe o caso de materiais que se solidificam na forma de um sólido amorfo, que apresentam uma estrutura similar à de um líquido super-resfriado, e, uma vez que não ocorre uma mudança na ordenação atômica, não há liberação de calor latente.

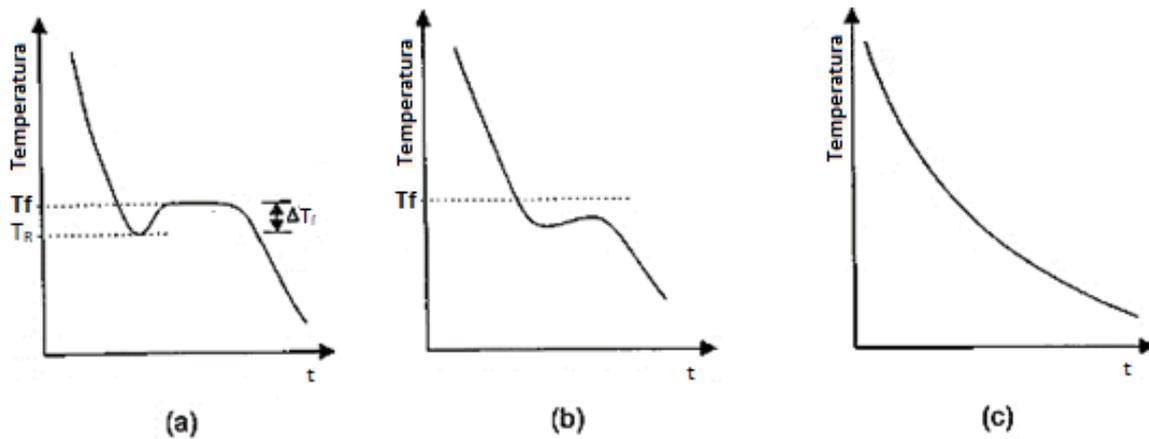


Figura 6 - Casos típicos de curvas de resfriamento: a) elemento puro com super-resfriamento nítido; b) mesma situação anterior sem retomo ao ponto de fusão e c) sólido amorfo (GARCIA, 2011).

O super-resfriamento constitucional (SRC) é originado pela rejeição do soluto ou do solvente e conseqüente formação de um gradiente térmico à frente da interface de solidificação, menor que o gradiente térmico do perfil de temperaturas *liquidus* esperado para a liga. Sendo assim, cria-se uma instabilidade na frente de solidificação, que, dependendo da magnitude do super-resfriamento, dá origem a diferentes morfologias que, por ordem crescente desse valor, são designadas como: planar (estrutura típica dos metais puros), celular e dendrítica. A figura 7 mostra a influência dos fatores: concentração de soluto ( $C_0$ ), velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* ( $V_L$ ), SRC e gradiente térmico ( $G_L$ ), na formação das morfologias de solidificação (ROSA, 2007).

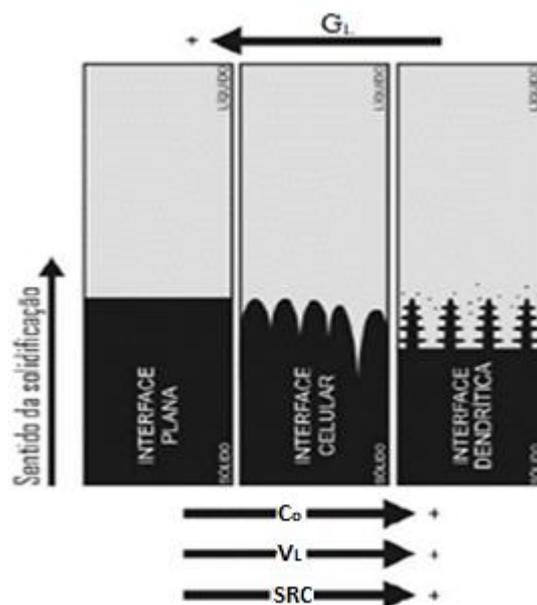


Figura 7 - Representações esquemáticas da atuação dos fatores de influência na formação das estruturas de solidificação (ROSA, 2007).

Sendo assim, observando a microestrutura proveniente da solidificação de uma liga na presença de uma pequena quantidade de super-resfriamento constitucional, constata-se que a interface sólido/líquido sofre uma instabilização e geralmente desenvolve uma morfologia celular, acarretando a formação de uma protuberância que se projeta a partir da interface no líquido super-resfriado, até um ponto em que apenas o super-resfriamento seja necessário para manter a força motriz do crescimento, conforme apresentado na Figura 8 (DANTAS, 2014).

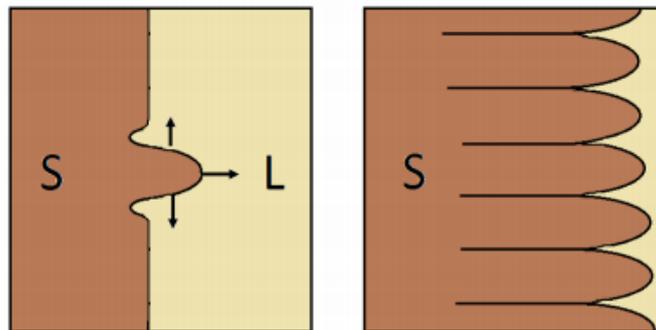


Figura 8 - Esquema de desenvolvimento de uma interface celular (DANTAS, 2014).

Com o crescimento da protuberância, ocorre uma rejeição de soluto de tal forma a sua concentração lateral ser maior do que em qualquer outro ponto do líquido. Nessas condições, a protuberância adquire uma forma estável que se estende por toda a interface, passando de uma situação plana a uma morfologia celular. Sendo assim, o crescimento de células regulares se dá a baixas velocidades, de forma perpendicular à interface sólido/líquido e na direção de extração do fluxo de calor, sendo praticamente independente da orientação cristalográfica (ROSA, 2007).

Para que a nucleação ocorra e para que o cristal continue a crescer na interface sólido/líquido nos metais puros, é necessário um certo grau de superesfriamento e quanto maior for esse grau mais rápido é o crescimento. A temperatura na interface sólido/líquido (que é função da taxa na qual o calor latente é liberado durante a cristalização) irá influenciar diretamente na taxa de crescimento, o que resulta em um gradiente de temperatura no metal líquido, que conseqüentemente afetará a forma do cristal. Os tipos de gradiente de temperatura possíveis de encontrar estão esquematizados na figura 9 (D'OLIVEIRA, 2009).

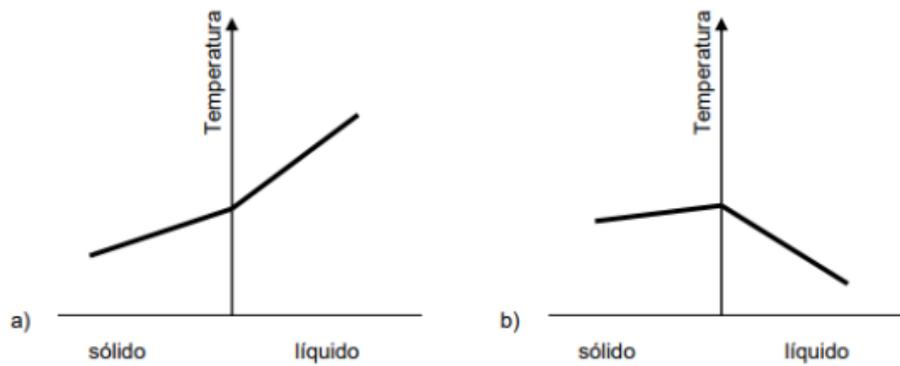


Figura 9 - Gradientes de temperatura possíveis de encontrar em um metal fundido a) normal e b) invertido (D'OLIVEIRA, 2009).

Percebe-se que, no caso normal (a), a temperatura na interface é mais baixa do que no seio do líquido e o crescimento ocorre uniformemente e planar, uma vez que o super-resfriamento reduz o crescimento de uma região na interface que porventura cresça mais rapidamente que o restante, até que toda a interface avance. Este tipo de gradiente térmico é comum, uma vez que na maior parte dos casos o principal mecanismo de resfriamento é através do molde que contém o metal fundido, de tal forma que o crescimento se inicia na parede do molde, que nestes casos está a uma temperatura muito inferior à temperatura de fusão. No gradiente térmico invertido, caso (b) da Figura 9, a extração do calor ocorre através do líquido na frente de solidificação. Nesse caso, o crescimento de uma região da interface é favorecido, uma vez que a mesma avança em direção a uma zona de líquido com uma temperatura menor que a sua temperatura de fusão. Sendo assim, essa interface em crescimento tenderá a formar longas protuberâncias, cujas saliências nas superfícies laterais também irão tender a crescer de forma idêntica, originando braços secundários e terciários que caracterizam a estrutura dendrítica, conforme exibido na figura 10 (D'OLIVEIRA, 2009).

Conforme observa-se um aumento no grau do super-resfriamento, verifica-se o surgimento de maiores instabilidades acarretando no aparecimento de braços secundários que caracterizam a rede dendrítica. Nesse contexto, define-se os espaçamentos interdendríticos ou intercelulares através das distâncias entre centros de células e de ramificações (ou braços dendríticos), sendo esses utilizados para determinação dos efeitos das condições de solidificação sobre a microestrutura formada (COUTINHO, 2018).

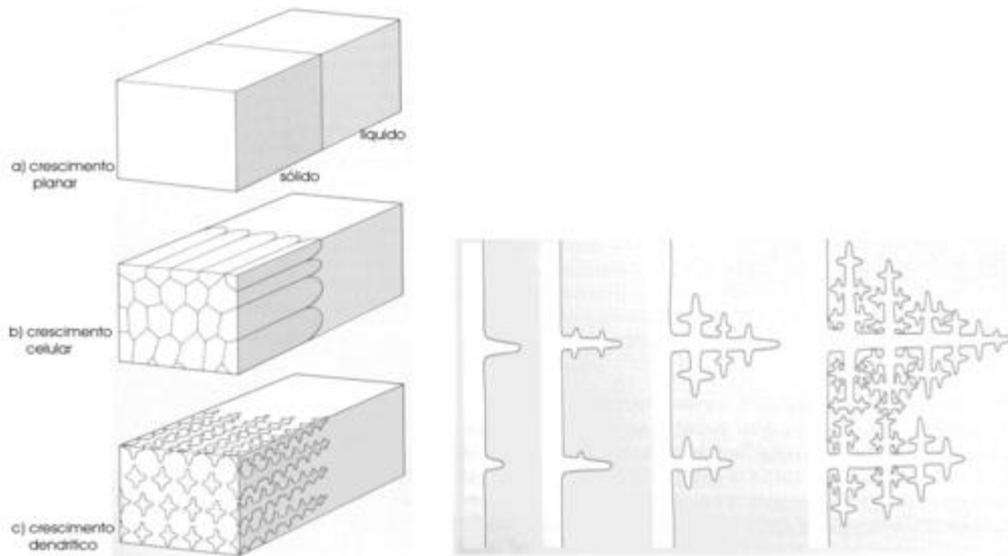


Figura 10 - Representação dos tipos de crescimento, com ênfase no crescimento dendrítico (D'OLIVEIRA, 2009).

Com o super-resfriamento, observa-se a rejeição de soluto pela fase sólida, enriquecendo a fase líquida junto à interface, o que faz com que a concentração desse líquido em contato com a interface sólida/líquido seja diferente da existente no seio da fase líquida. Então, se o coeficiente de partição do soluto for menor que 1, o soluto será segregado para a fase líquida e, caso haja acúmulo de soluto junto a interface, a temperatura *liquidus* ( $T_L$ ) do líquido em contato com a mesma será menor do que a do líquido distante da interface. Como consequência dessa segregação, pode-se observar, por exemplo, que caso o soluto apresente uma maior densidade quando comparado com o solvente, ele pode depositar-se no fundo do molde (ou flutuar por cima do resto do material fundido, caso a densidade seja menor), o que denomina-se macrosegregação e pode ser observado em lingotes e em peças fundidas de grandes tamanhos (COUTINHO, 2018; D'OLIVEIRA, 2009).

### 3.3.3 Dispositivos de solidificação unidirecional

Pode-se também investigar experimentalmente o fenômeno da solidificação de acordo com a direção na qual o fluxo de calor é extraído e com o sentido de avanço da frente de solidificação, podendo a mesma ser classificada como unidirecional vertical transitória ascendente, descendente ou até mesmo unidirecional horizontal (DANTAS, 2014).

### 3.3.3.1 Solidificação unidirecional vertical ascendente

O dispositivo para a solidificação unidirecional vertical ascendente foi projetado de tal forma a receber o metal líquido e extrair calor do mesmo de forma vertical e de baixo para cima, possibilitando a transformação do líquido em sólido e conseqüentemente a ocorrência da solidificação, conforme representado esquematicamente na Figura 11, na qual tem-se a representação esquemática de um dispositivo de solidificação vertical ascendente e as partes que compõem o mesmo. Com a solidificação se processando em sentido contrário ao da ação da gravidade, o peso do próprio lingote atua no sentido de favorecer o contato térmico com a base refrigerada. Esse dispositivo possibilita a realização de experimentos para analisar a influência do superaquecimento no metal líquido e fazer uma investigação do papel da resistência térmica de contato metal/molde na estrutura de solidificação. Além disso, pode-se citar outro aspecto interessante desse dispositivo que consiste no fato de que, em condições de gradiente de temperatura positivo no líquido, quando o soluto rejeitado para as regiões interdendríticas promove a formação de um líquido interdendrítico mais denso que o volume global de metal líquido, a mesma se processa de forma completamente estável sob ponto de vista de movimentação do líquido (a influência da convecção é minimizada). Ou seja, uma vez que têm-se um perfil crescente de temperaturas no líquido em direção ao topo do lingote, e a localização do líquido mais denso ocorre junto à fronteira de transformação sólido/líquido, não há a ocorrência de correntes convectivas, seja por diferenças de temperatura ou por diferenças de massa específica, o que possibilita descartar esta variável quando da realização de análise experimental e cálculos teóricos, uma vez que essencialmente a transferência de calor é realizada por condução térmica unidimensional. (SPINELLI, 2005; ROSA, 2007).

Vale salientar que para solidificação unidirecional ascendente, solutos menos densos poderão induzir correntes convectivas por flutuação do líquido rico em soluto rejeitado. Já para o caso da solidificação unidirecional descendente, essas correntes convectivas podem ser induzidas por decantação no caso de solutos mais densos (ROSA, 2007).

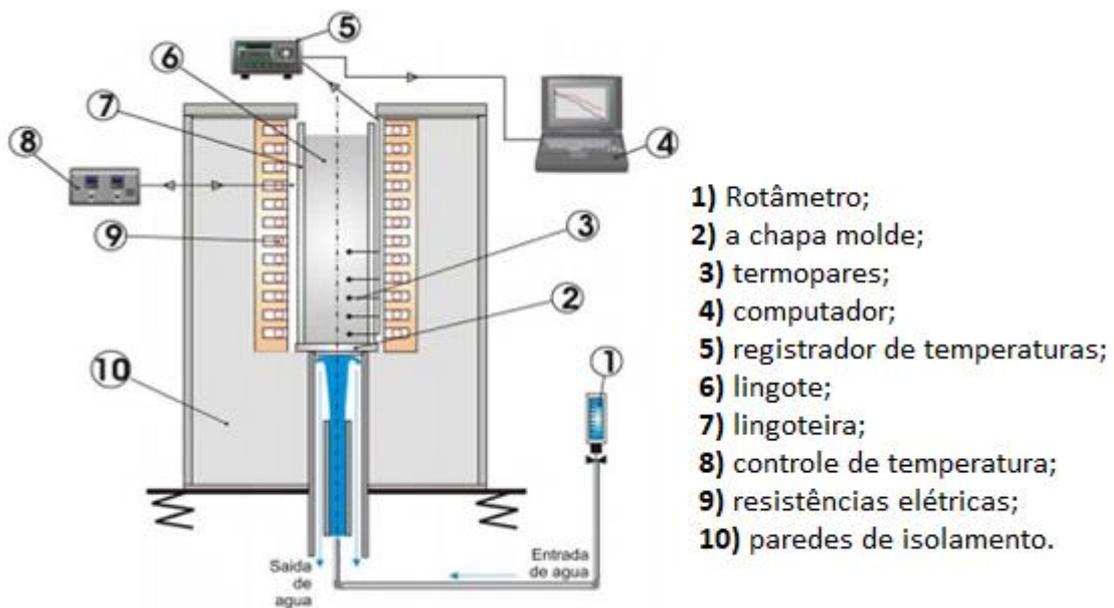


Figura 11 - Representação esquemática de um dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente (adaptado de GARCIA, 2005).

### 3.3.3.2 Solidificação unidirecional vertical descendente

Com relação a estruturação, esse dispositivo se assemelha bastante ao de solidificação ascendente, se diferenciando pelo fato da câmara refrigerada a água ser localizada no topo do lingote, o que implica na solidificação se processar a favor da força gravitacional, com a força peso atuando no sentido de deslocar o lingote do contato com a base refrigerada, levando a uma maior resistência térmica a passagem de calor do lingote em direção ao fluido de refrigeração, quando comparada com a solidificação ascendente. Pode-se citar como outra diferença o fato de que na solidificação descendente sempre irá ocorrer na presença de algum movimento convectivo, pelo menos por diferenças de temperatura no líquido, já que o perfil de temperatura do líquido é crescente em direção à base do lingote isolada termicamente. Além disso, caso o soluto rejeitado gere um líquido interdendrítico que apresente maior densidade que o líquido nominal, também irá ocorrer movimento convectivo por diferenças de massa específica. Nesse contexto, destaca-se a importância desse arranjo em contraposição com a solidificação ascendente, uma vez que permite a verificação da influência de correntes convectivas sobre o arranjo da estrutura de solidificação, mostrando as diferenças quando se solidificam ligas de mesma composição (ROSA, 2007; DANTAS, 2014).

Na Figura 12 tem-se a representação esquemática de um dispositivo de solidificação vertical descendente e as partes que compõem o mesmo.

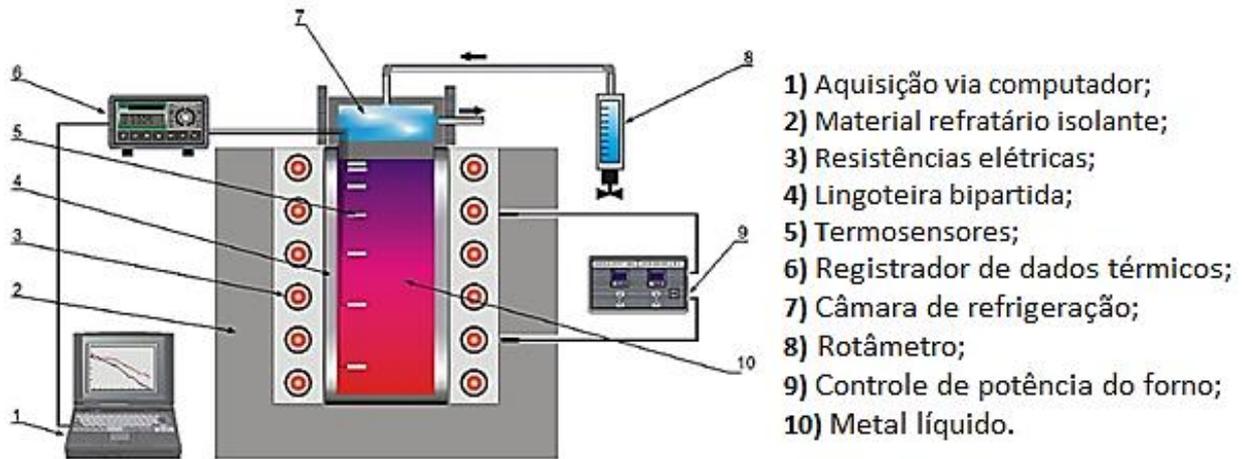


Figura 12 - Representação esquemática de um dispositivo de solidificação vertical descendente (adaptada de ROSA, 2007).

### 3.3.3.3 Solidificação unidirecional horizontal

A solidificação unidirecional longitudinal, cuja determinação das variáveis térmicas de solidificação é bastante complexa, conduz-se a partir de duas formas distintas: partindo do vazamento do metal líquido dentro do molde isolado termicamente nas laterais e com remoção de calor por apenas uma das extremidades através de um bloco maciço metálico ou de uma câmara de refrigeração, ou a partir de um sistema semelhante que permitiria fundir o metal em seu interior até alcançar uma determinada temperatura, a partir da qual o processo de solidificação é iniciado através da refrigeração. Esse dispositivo encontra-se representado na Figura 13 (DANTAS, 2014).

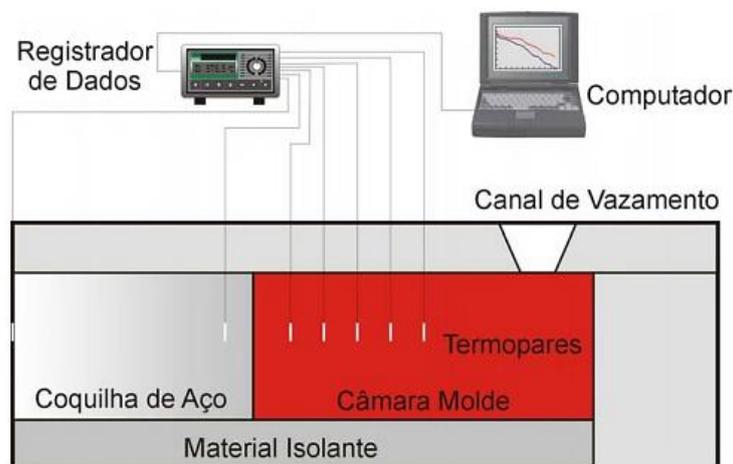


Figura 13 - Dispositivo de solidificação unidirecional horizontal (GARCIA, 2005).

Diante do exposto sobre os modelos de solidificação, conclui-se que os processos de solidificação unidirecional (representados resumidamente na Figura 14) podem sofrer ação da convecção, sendo esta minimizada ou inexistente (caso não haja gradientes de concentração formadores de instabilidades). Em contrapartida, caso a solidificação se processe horizontalmente, a perda de superaquecimento será mais rápida e o efeito convectivo será maximizado (ROSA, 2007).

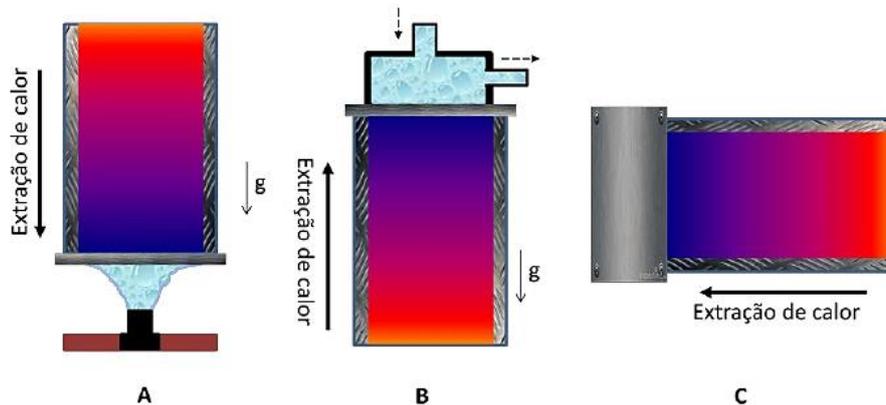


Figura 14 - Técnicas experimentais de solidificação unidirecional: (a) vertical ascendente; (b) vertical descendente e c) horizontal (BRITO, 2012).

### 3.3.4 Redistribuição de soluto

As técnicas experimentais de solidificação unidirecional têm sido bastante utilizadas para caracterização da macro e microestrutura e para a análise da segregação. Essas técnicas podem ser divididas em dois grupos: aqueles que tratam da solidificação em condições estacionárias de fluxo de calor e os que abordam a solidificação em regime transitório, no qual ocorre a maioria dos processos industriais, justificando a importância do estudo desse tipo de solidificação. Esse trabalho aborda a solidificação em regime transitório, no qual tanto o gradiente de temperatura quanto a velocidade de solidificação variam livremente com o tempo e com a posição dentro do metal (GOMES, 2012).

A segregação de soluto ou do solvente provoca um aumento, à frente da interface de solidificação, dos seus teores no metal líquido, favorecendo, dessa forma, a instabilização da interface plana e conduzindo, juntamente com a velocidade de solidificação ( $V_L$ ) e o gradiente de temperaturas ( $G_L$ ), ao super-resfriamento constitucional, responsável pelas transições que ocorrem a partir da interface de solidificação (ROSA, 2007).

Esse fenômeno ocorre em todos os materiais metálicos, em decorrência de elementos ou impurezas que são distribuídos no decorrer da solidificação e pode modificar as

propriedades físicas e químicas do material de forma localizada. Pode-se classificar a segregação conforme a sua escala em microsegregação e macrosegregação. A microsegregação ocorre em nível microscópico (contornos de grãos, estrutura interdendríticas ou intercelular) e consiste na variação na distribuição da composição química ao nível microestrutural, enquanto que a macrosegregação ocorre em nível macroscópico, no decorrer do próprio lingote (GOMES, 2012).

Pode-se definir a macrosegregação como uma segregação de longo alcance que provoca uma composição química que difere da composição média do material, determinando uma distribuição da composição de soluto ao longo do material, e sendo provocada pela movimentação de líquido ou de sólido (FERREIRA, 2004; DANTAS, 2014).

Através da incorporação de um soluto a um solvente ocorre a formação de uma solução binária que pode ser caracterizada por um coeficiente de distribuição, ou de redistribuição de soluto. Pode-se definir esse coeficiente de distribuição no equilíbrio ( $k_0$ ) para soluções que apresentam fases com agregação de sólido e líquido em equilíbrio a uma dada temperatura, como sendo a relação entre a concentração de soluto no sólido  $C_S$  e a concentração de soluto no líquido  $C_L$  ( $k_0 = C_S/C_L$ ). Ao analisar o resfriamento de um material com composição nominal  $C_0$ , observa-se que caso a formação do primeiro sólido ao atingir a temperatura *liquidus* apresente uma concentração menor que a do líquido que o origina ocorre uma rejeição de soluto,  $k_0 < 1$ . Caso apresente uma concentração maior que a nominal, rejeitará o solvente,  $k_0 > 1$ , o que, em ambos os casos, provoca um acúmulo de soluto ou solvente junto à interface sólido/líquido. O perfil de concentração de soluto vai ser determinado pela difusão no sólido e no líquido, pela convecção natural ou forçada no líquido, e pela condição em que se desenvolve a solidificação, seja no equilíbrio ou fora dele (GARCIA, 2011; FERREIRA, 2004).

Pode-se dividir a macrosegregação em três categorias: segregação normal, segregação por gravidade e segregação inversa. A macrosegregação normal ocorre quando a interface sólido/líquido se desenvolve de forma planar. Para ligas com  $k_0 < 1$ , a mesma caracteriza-se por concentrações iniciais abaixo da composição nominal da liga e pelo acúmulo de soluto no final da solidificação na região central da peça ou lingote, conforme esquematizado na Figura 15 (GOMES, 2012).

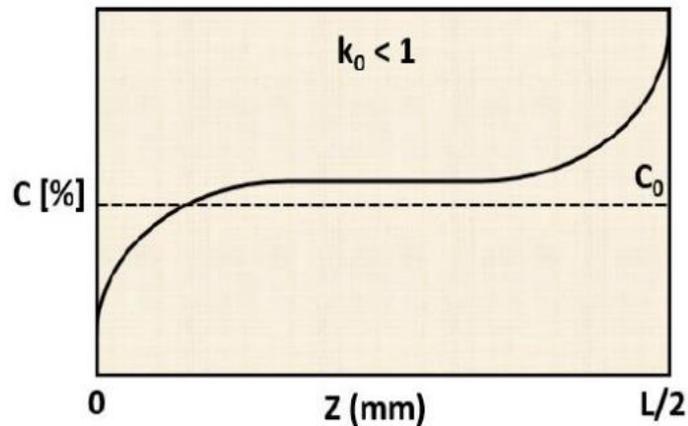


Figura 15 - Variação final da composição de um lingote colunar após segregação normal (DANTAS, 2014).

Quando ocorre separação dos constituintes líquidos ou sólidos em decorrência de diferenças de massa específica, origina-se a segregação conhecida como segregação por gravidade. Essas diferenças de massa específica causam a flutuação ou a decantação de fases líquidas ou sólidas de diferentes composições. Ocorrerá decantação no caso da formação de grãos dendríticos com massa específica superior à do líquido, provocando a formação de uma zona de segregação negativa na base da peça ou lingote (para ligas com  $k_0 < 1$ ), uma vez que os cristais formados inicialmente têm menor concentração de soluto e darão origem a uma região de concentração menor que a média, conforme observado na figura 16. Uma situação oposta a essa ocorre com ligas antimônio-chumbo, na qual observa-se a flutuação dos cristais primários ricos em antimônio devido aos seus menores pesos específicos em relação à ao líquido a partir do qual são formados (GARCIA, 2011; FERREIRA, 2004; GOMES, 2012; DANTAS, 2014).

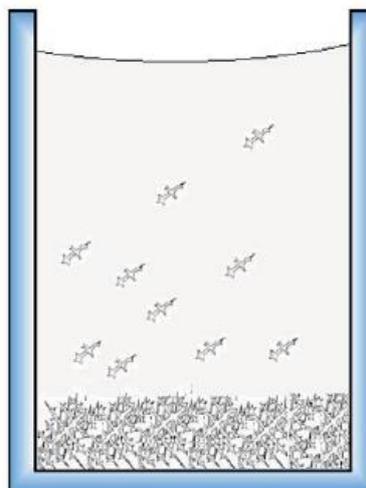


Figura 16 - Segregação por gravidade devido a diferença de massa específica das dendritas e do líquido (DANTAS, 2014).

A segregação inversa, por sua vez, é provocada pelo movimento do fluxo de líquido interdendrítico em sentido contrário ao da evolução da interface sólido/líquido e caracteriza-se por concentrações de soluto maiores que a composição nominal da liga nas regiões próximas da superfície, o que reflete em uma variação na composição do lingote ao longo do seu comprimento, conforme representado na Figura 17. Quando uma liga com  $k_0 < 1$  solidifica, espera-se que a última fração de líquido remanescente seja rica em soluto. Entretanto, em condições de apreciável crescimento dendrítico, os canais interdendríticos contém líquido com elevada concentração de soluto em função da difusão lateral desse elemento. Para a maioria dos metais, ocorre contração durante a solidificação e o líquido interdendrítico com elevado teor de soluto é compelido a escoar buscando regiões mais frias do sistema, ou seja, em direção a raiz das dendritas, produzindo concentração de soluto anormal nas regiões mais externas do lingote. Esta condição recebe esse nome por apresentar uma distribuição de soluto oposta à segregação normal, na qual o centro do lingote apresenta teores de soluto maiores que a superfície (FERREIRA, 2004; GOMES, 2012).

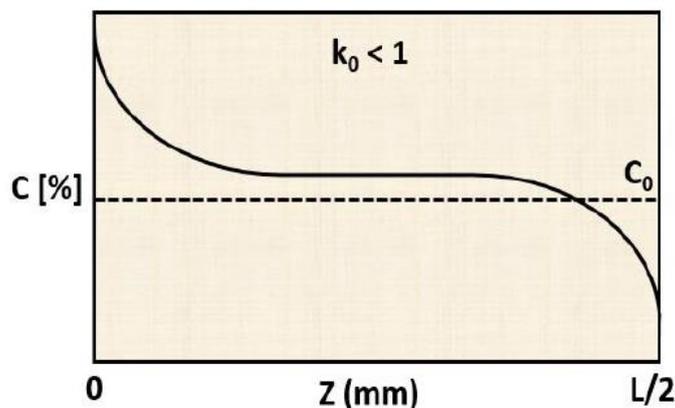


Figura 17 - Variação final da composição de um lingote colunar após segregação inversa (DANTAS, 2014).

### 3.3.5 Variáveis térmicas de solidificação

Pode-se considerar a solidificação de materiais como um processo de transferência de calor em regime transitório, no qual a transformação líquido/sólido é acompanhada pela liberação de energia térmica, com uma fronteira móvel separando as duas fases de propriedades termofísicas distintas. Tem-se a determinação da distribuição de

temperaturas no sistema material/molde e a determinação da cinética da solidificação como objetivos da análise da transferência de calor na solidificação. Além disso, as estruturas que se formam na transformação líquido/sólido (denominadas brutas de solidificação) tem bastante influência nas propriedades do produto final, uma vez que as características mecânicas dos produtos solidificados irão depender fortemente do arranjo macroestrutural, tamanho de grão, espaçamentos dendríticos, tamanho, forma e distribuição de inclusões, porosidade, etc. (GARCIA, 200; ROCHA, 2003; SPINELLI, 2005; ROSA, 2007).

Estudos sobre a solidificação de metais e ligas em sistemas metal/molde (no qual o molde é responsável por conferir forma à peça produzida e transferir calor do metal para o meio, que o dissipará) são de interesse da indústria metalúrgica. Nestes, busca-se determinar as condições térmicas de um material, para que se possa atender as propriedades e qualidades exigidas para a peça, minimizando prejuízos no processo de produção e permitindo estabelecer correlações entre a formação das estruturas com as propriedades desejadas nos produtos acabados. As variáveis significativas para o controle da solidificação são conhecidas como variáveis térmicas e podem ser determinadas experimentalmente a partir das curvas de perfil térmico, também chamadas de curvas de resfriamento, obtidas a partir do registro das temperaturas medidas pelos termopares durante a evolução do processo de solidificação (DANTAS, 2014). Os procedimentos estão descritos abaixo:

#### 3.3.5.1 Posição da isoterma *liquidus*

De acordo com Filho (2013) o tempo de passagem da isoterma *liquidus* é obtido a partir do procedimento experimental, sendo resultado dos pares ordenados de posição do termopar em relação a chapa/molde e o tempo. Esses tempos são obtidos a partir da intersecção de uma horizontal indicativa de cada temperatura *liquidus* (TL) com as curvas de resfriamento para cada posição dos termopares, sendo assim, traça-se uma reta paralela ao eixo dos tempos a partir da TL da liga analisada, conforme Figura 18.

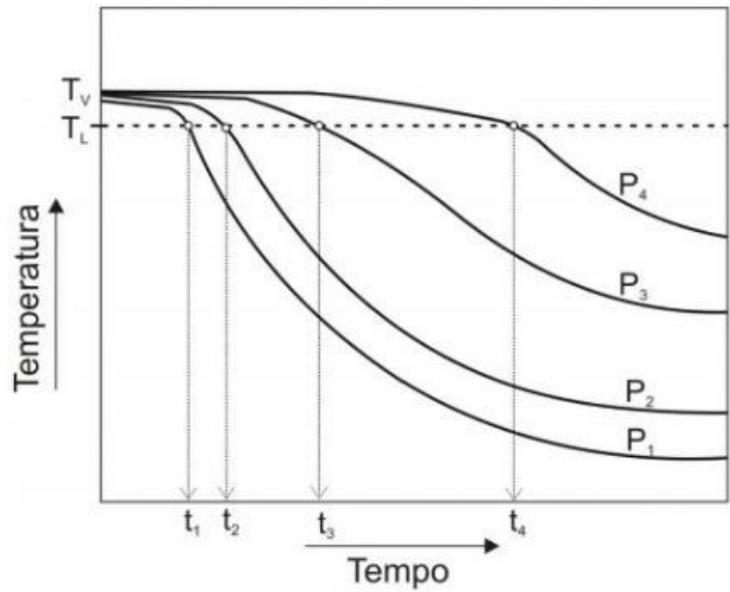


Figura 18 - Perfil de temperatura indicando o tempo de passagem da isoterma *liquidus* (FILHO, 2013).

Utiliza-se um programa computacional para gerar a função que represente o deslocamento da isoterma em todo o lingote solidificado. Este programa ajusta matematicamente os dados através método dos mínimos quadrados, gerando a função  $P(t)=a.t^b$ , conforme exibido na Figura 19.

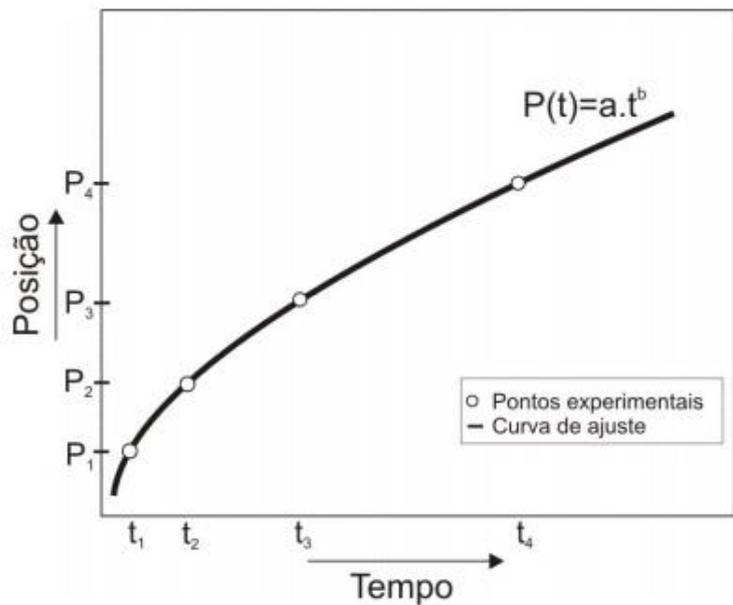


Figura 19 - Deslocamento da posição da isoterma *liquidus* em função do tempo (FILHO, 2013).

### 3.3.5.2 Velocidade da isoterma *liquidus*

A velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* ( $V_L$ ) representa a rapidez com que a frente de solidificação avança ao longo do material e é obtida através da derivada da função  $P(t)$ , conforme apresentado na equação 1. É possível visualizar através desse gráfico a redução na velocidade conforme a solidificação se processa, em função da resistência térmica ocasionada pela camada solidificada, que reduz a transmissão de energia no material. Vale salientar que para obtenção do gráfico de velocidade em função da posição (posição  $P'(t)$ ), o programa cria um arquivo semelhante ao de velocidade pelo tempo e faz a substituição da variável tempo pela posição, conforme ilustrado na Figura 20.

$$V_L = dP/dt$$

Equação 1

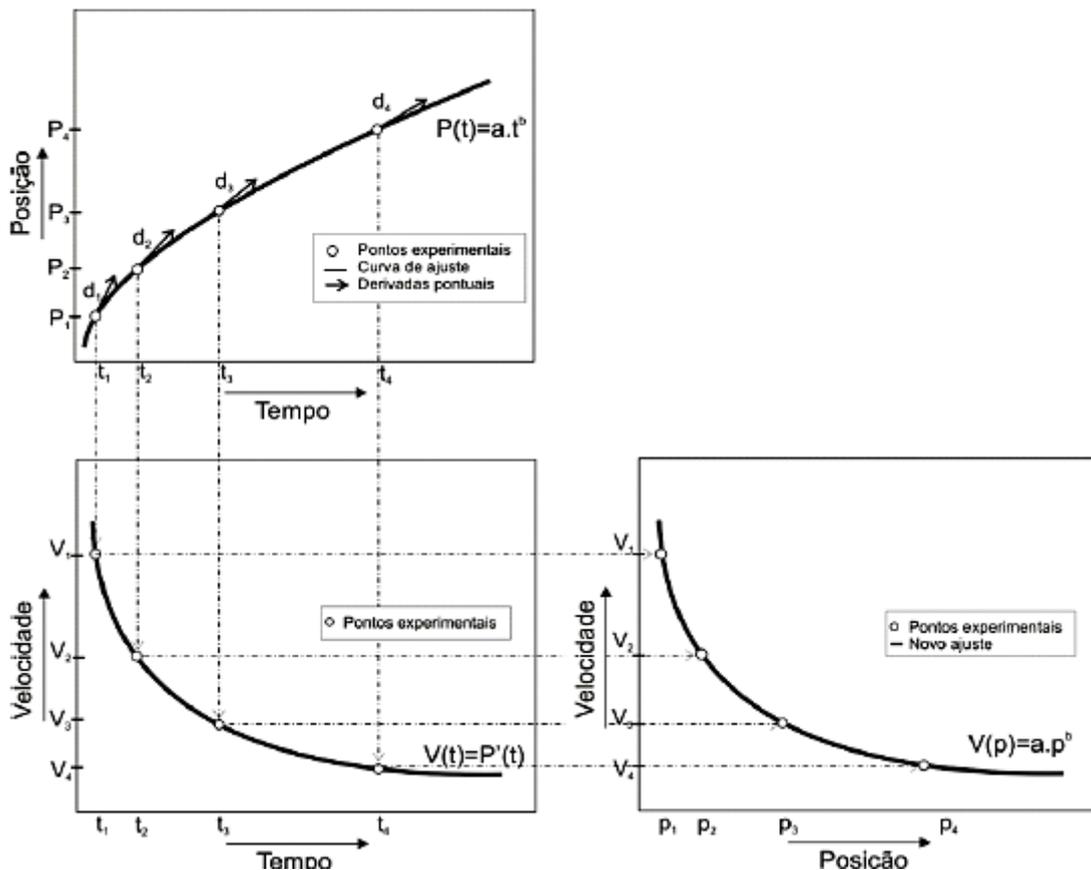


Figura 20 - Representação esquemática da obtenção do gráfico das velocidades em função do tempo e em função da posição (FILHO, 2013).

### 3.3.5.3 Taxa de resfriamento

A Taxa de resfriamento ( $\dot{T}$ ) faz alusão à redução observada na temperatura em função do tempo, ou seja, quanto calor está sendo extraído da peça em um determinado instante do processo de solidificação, conforme a equação 2:

$$\dot{T} = dT/dt \quad \text{Equação 2}$$

Essa taxa é obtida experimentalmente através da interseção da reta de temperatura *liquidus* (TL) com as curvas de resfriamento para cada posição dos termopares, através do resultado do quociente da leitura direta das temperaturas imediatamente anteriores e posteriores a TL e dos tempos correspondentes, conforme está exibido na Figura 21. Vale salientar a importância dessa variável térmica para a indústria metalúrgica, uma vez que permite o controle do resfriamento da peça produzida (através do lançamento de jatos d'água nas paredes do molde, que devem ser finas para permitir a troca de calor por condução e convecção com o meio externo), sendo possível estimar a velocidade de solidificação e, por consequência, o gradiente térmico no metal.

A taxa de resfriamento também pode ser representada como o produto da velocidade de solidificação com o gradiente local (Garcia 2001), conforme a equação 3:

$$\dot{T} = V_S \cdot G_L = V^2_S (L \cdot \rho / K)$$

Equação 3

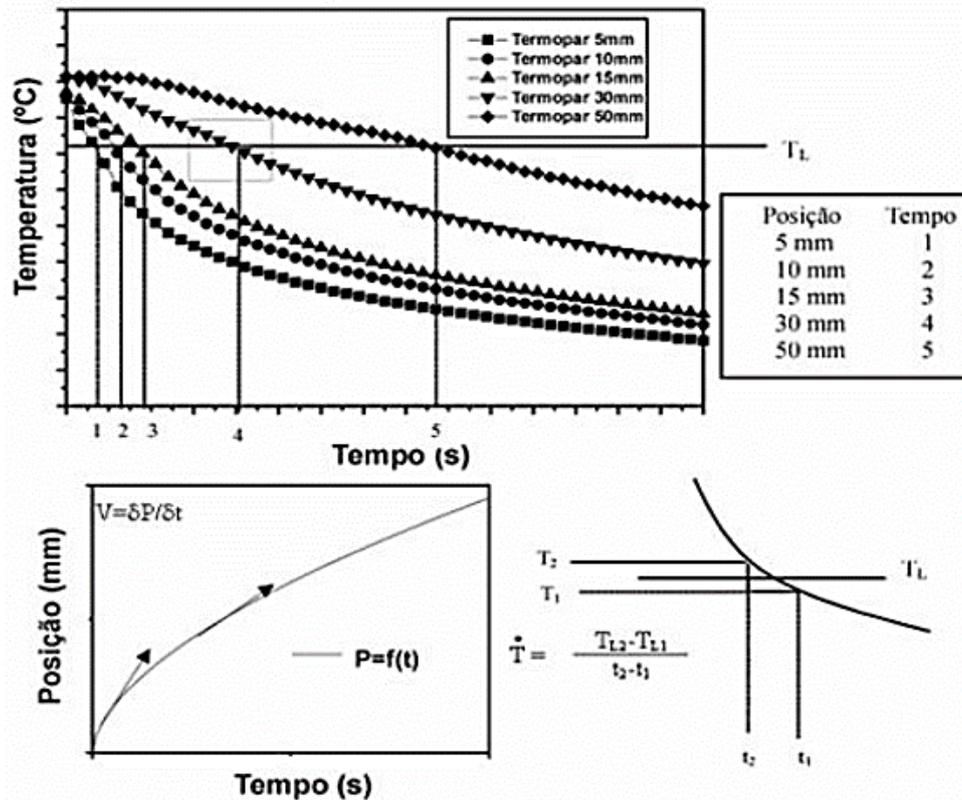


Figura 21 - Esquema representativo para determinação das variáveis  $V_L$  e  $\dot{T}$  (DANTAS, 2014).

#### 3.3.5.4 Gradiente térmico

Além disso, tem-se os gradientes térmicos à frente da interface sólido/líquido ( $G_L$ ), que indica a forma como a temperatura está distribuída por unidade de comprimento (consistindo, portanto, na diferença da temperatura da parte sólida em relação à parte ainda no estado líquido), sendo obtidos a partir dos valores experimentais da velocidade da isoterma *liquidus* e da taxa de resfriamento (GARCIA, 2011), conforme a equação 4:

$$G_L = \dot{T} / V_L \quad \text{Equação 4}$$

Vale salientar que essa variável não pode ser controlada no processo, uma vez que depende da taxa de resfriamento, do material e de outros fatores, necessitando desses parâmetros para ser determinada.

### 3.3.6 Transferência de calor na solidificação

Pode-se considerar a solidificação de ligas metálicas como um processo de transferência de calor em regime transiente com mudança de fase (a temperatura varia no tempo e espaço, sendo observada uma mudança na temperatura da liga na mesma posição ao longo do tempo, o que acarreta em uma mudança na energia interna do material com o tempo), no qual observa-se uma liberação de energia térmica na transformação líquido/sólido, com uma fronteira móvel separando essas duas fases que apresentam propriedades termofísicas distintas. O estudo da transferência de calor no processo de solidificação visa a determinação da distribuição de temperaturas no sistema material/molde e a determinação da cinética da solidificação (GARCIA, 2011; DANTAS, 2014; COUTINHO, 2018).

Geralmente observa-se na prática que o vazamento do metal líquido na lingoteira é realizado em uma temperatura acima da temperatura de transformação líquido/sólido (sendo essa diferença entre as temperaturas de vazamento e de transformação denominada de superaquecimento), de tal forma a garantir que o material está, em sua totalidade, no estado líquido e, dessa forma, possa preencher e se acomodar à geometria do molde antes do início da solidificação. O superaquecimento e o calor latente liberado na fronteira sólido/líquido ( $Q$ ) são transferidos (com uma certa resistência térmica) através do metal solidificado, da interface metal/molde e do molde. Vale salientar a possibilidade de ocorrência da troca de calor da superfície externa com o ambiente caso o volume do molde não for suficiente para absorver todo o calor transferido durante a solidificação. A Figura 22 evidencia os modos de transferência de calor que podem ocorrer ao longo de sua solidificação (sendo uns transitórios e outros permanecem durante toda a solidificação), sendo eles: condução térmica no metal e no molde; transferência newtoniana na interface metal/molde; convecção no metal líquido e na interface molde/ambiente e radiação térmica do molde para o meio ambiente (GARCIA, 2011).

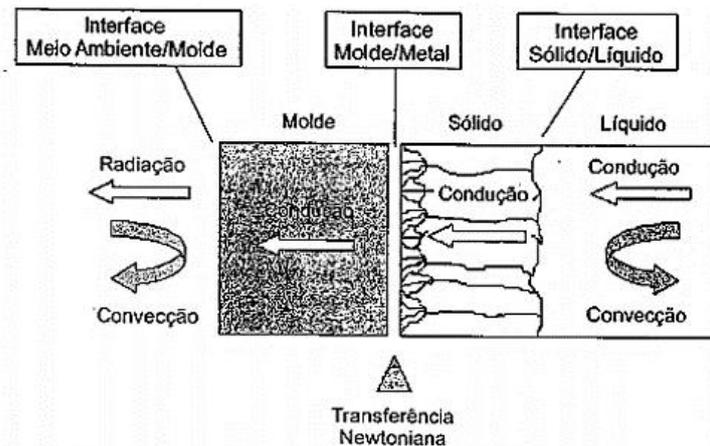


Figura 22 – Formas de transferência de calor que atuam no sistema metal/molde (GARCIA, 2011).

Na condução, o calor é transferido internamente entre o molde e o material submetido à solidificação. A convecção, por sua vez, relaciona-se com as perdas de calor que ocorrem em função das superfícies do material livres do contato com paredes do molde e sem proteção isolante, da troca de calor entre o ambiente e a superfície externa do molde, e com a tendência de equalização da temperatura dentro do material líquido. Já a radiação consiste em um mecanismo de transferência de calor importante em processos de solidificação envolvendo materiais com temperatura de fusão elevadas (onde observa-se o aquecimento rápido das paredes externas do molde), ou em processos como o lingotamento contínuo em etapas onde o lingote já não tem mais contato com o molde, também relacionando-se com as perdas de calor para o meio ambiente. A partir do que foi dito fica perceptível que a condução e convecção exigem um meio físico para o transporte de energia, enquanto que na radiação a energia térmica pode ser transferida até sob vácuo. Vale salientar que há uma resistência térmica na interface entre o material solidificado e o molde, em decorrência de um complexo mecanismo de transferência de calor conhecido como transferência newtoniana.

Uma vez que a solidificação trata-se de um processo no qual o confere-se uma forma a um produto a partir do estado líquido, necessita-se de um molde (ou lingoteira) que irá promover a retirada de calor liberado pela transformação líquido/sólido e conferir ao material a geometria desejada. Ao ocorrer o vazamento do metal líquido no molde, ocorrerá uma resistência térmica na fronteira metal/molde que tem como explicação o fato da rugosidade interna do molde gerar uma microgeometria que apresenta poucos pontos de contato efetivos entre o líquido e o molde, somado ao fato da afinidade físico-

química entre o líquido e o molde não ser perfeita, o que ocasiona um molhamento incompleto da parede interna do molde (GARCIA, 2011).

Objetivando facilitar o tratamento da troca térmica entre essas duas superfícies de contato, Newton admitiu que essas superfícies fossem perfeitamente planas e paralelas separadas por uma distância  $e$ , e que esse espaço de separação estaria preenchido por um determinado gás (ROSA, 2007; GARCIA, 2011). Nessas condições, o fluxo de calor do material para o molde, nessa interface, dado pela equação 5:

$$q_N = h_i (T_{is} - T_{im}) \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

$q_N$  = Fluxo de Calor Newtoniano ( $\text{W}/\text{m}^2$ );

$h_i$  = Coeficiente de transferência de calor metal/molde ( $\text{W}/\text{m}^2\cdot\text{K}$ );

$T_{is}$  e  $T_{im}$  = Temperatura interna da superfície do metal e do molde respectivamente (K).

Diante do exposto, a figura 23 apresenta detalhadamente as formas de transferência de calor que podem ocorrer ao longo de uma solidificação unidirecional ascendente com o molde metálico refrigerado a água, como: convecção forçada na água, transferência newtoniana na interface água/molde, condução no molde, transferência newtoniana na interface molde/metal, condução no metal, convecção e condução térmica no metal líquido (ROSA, 2007).

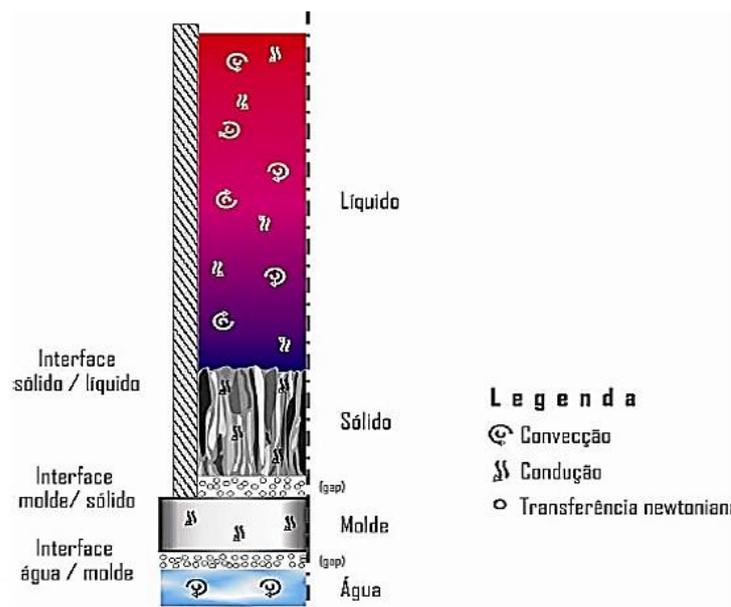


Figura 23 - Modos de transferência de calor atuantes em um sistema de solidificação vertical ascendente refrigerado a água (ROSA, 2007).

### 3.3.7 Estruturas de solidificação

#### 3.3.7.1 Macroestrutura

Dependendo da composição química da liga e das condições de solidificação pode-se observar macroestruturas de solidificação distintas, sendo estas definidas, de forma mais geral, em três zonas estruturais com diferentes morfologias entre os grãos: zona coquilhada (constituída por grãos refinados que se formam antes da zona colunar), zona colunar (formada por grãos alongados) e zona equiaxial central (caracterizada por uma estrutura mais homogênea, com grãos de mesmo tamanho) (REIS, 2009; MOREIRA, 2011).

A zona coquilhada pode ser definida como a camada de pequenos grãos finamente dispersos localizada na superfície do lingote, que ocorre em função da nucleação intensa de grãos cristalinos de orientação aleatória devido ao superesfriamento promovido pelo contato do metal líquido vazado com as paredes frias da lingoteira.

Vale salientar que o coeficiente de transferência de calor metal/molde e a temperatura de vazamento do metal líquido influenciam no tamanho dessa zona. Uma pequena zona coquilhada é formada quando o metal é vazado com um alto grau de superaquecimento e as paredes do molde estão frias, o que implica em somente uma camada fina de líquido conseguir atingir temperaturas abaixo da temperatura de nucleação. Essa zona pode apresentar um maior tamanho caso o vazamento do líquido seja bastante próximo à temperatura de transformação ou ainda ser imperceptível ou inexistente caso o molde sofra um pré-aquecimento antes do vazamento ou no caso de um superaquecimento excessivo do metal líquido a ponto de provocar a refusão de grande parte dos cristais nucleados (zona coquilhada inexistente) (GARCIA, 2011).

Na zona colunar os grãos desenvolvem-se a partir dos grãos coquilhados, por meio de crescimento seletivo e preferencial (os grãos que não tiverem direções favoráveis de crescimento serão bloqueados e impedidos de continuarem a crescer), conforme exibido na Figura 24. Enquanto o calor é progressivamente retirado por condução através do sólido e conduzido ao molde o crescimento dos cristais colunares em direção ao centro do lingote continua, mas este pode ser bloqueado em função da formação da zona equiaxial central, na qual qualquer embrião de sólido que surgir pode crescer aleatoriamente, na forma de cristais e em direções aleatórias. Os núcleos geradores dos grãos equiaxiais têm várias origens (podendo surgir devido a eventos isolados de nucleação, a partir do crescimento da zona colunar ou da nucleação de cristais na

superfície livre do líquido), mas seu crescimento só ocorre após o líquido nas regiões centrais da lingoteira ter atingido temperaturas abaixo da *liquidus* (REIS, 2009; GARCIA, 2011).

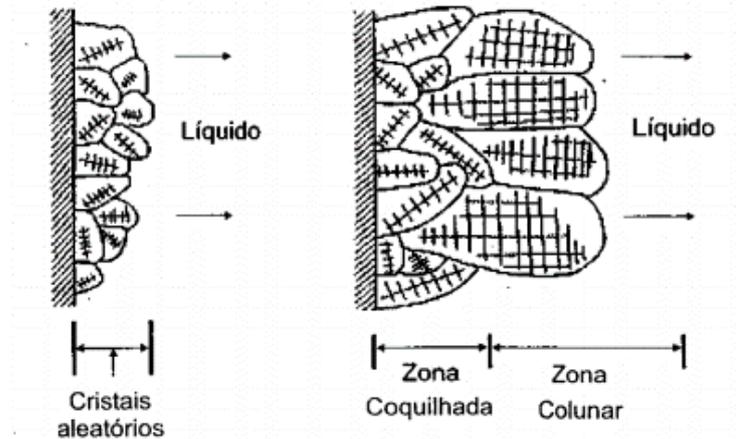


Figura 24 - Representação esquemática do crescimento de grãos na região coquilhada e do surgimento de grãos colunares a partir de grãos coquilhados com orientação favorável (GARCIA, 2011).

Diante do que foi exposto, a Figura 25 mostra uma representação esquemática das três zonas que podem constituir a macroestrutura de um lingote. Vale salientar que a zona estrutural central é mais comum em lingotes grandes, nos quais observa-se as perdas de calor por radiação apreciáveis, sendo típica de peças obtidas através do processo de fundição (GARCIA, 2011).

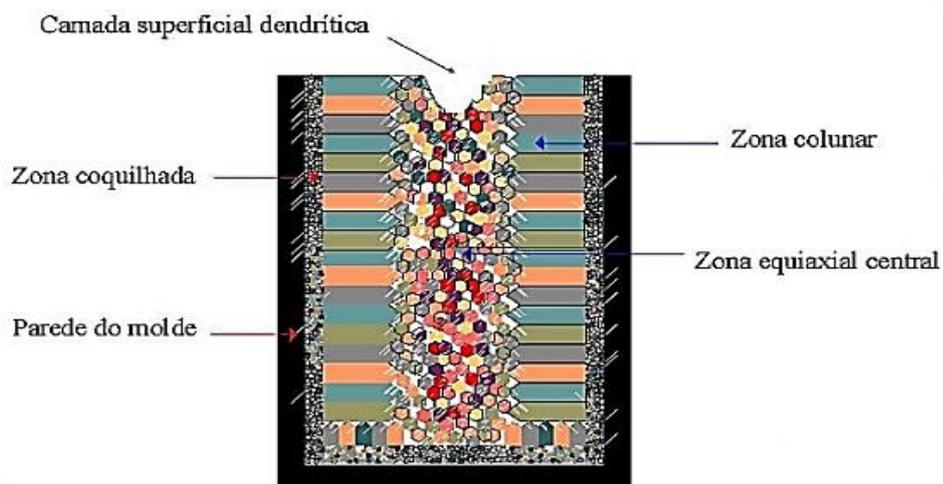


Figura 25 - Esquema representando diferentes regiões macroestruturais geralmente obtidas em seções longitudinais de lingotes fundidos (MATESO, 2006).

No entanto, vale salientar que, de acordo com Garcia (2011), peças fundidas ou lingotes de materiais metálicos podem apresentar estruturas completamente colunares ou

totalmente equiaxiais, dependendo da composição química da liga e das condições de solidificação, sendo a microestrutura mais homogênea, composta por grãos refinados e equiaxiais, bastante procuradas, uma que esse tipo de microestrutura caracteriza-se pela isotropia de suas propriedades mecânicas, sendo essa estrutura bastante observada na fabricação industrial das ligas metálicas (GARCIA, 2011; MOREIRA, 2011).

Para o desenvolvimento dessas estruturas, faz-se necessário suprimir nos materiais o crescimento de grãos colunares por meio do estímulo de condições favoráveis à formação de núcleos equiaxiais. Sendo assim, os metalurgistas buscam cada vez mais identificar técnicas que controlam o tamanho, a forma a distribuição e orientação do grão e, a partir das mesmas, produzir um material fundido com estrutura homogênea e composta por grãos finos e equiaxiais. Diversos trabalhos desenvolvidos demonstram que os efeitos promovidos pela convecção forçada, no líquido que solidifica, contribuem para a ativação de mecanismos formadores de grãos finos e equiaxiais (YEH ET AL., 1996; WANG & BECKERMANN, 1996)

De acordo com Spinelli (2005), a formação da zona equiaxial requer a existência de pequenos cristais ou núcleos no metal líquido durante o resfriamento, o que pode ocorrer devido à eventos isolados de nucleação, nucleação de cristais na superfície livre do líquido, etc. Geralmente observa-se três mecanismos para a formação desses núcleos: i) super-resfriamento constitucional; ii) big-bang e iii) separação dendrítica ou fragmentação, cuja ocorrência possivelmente pode processar-se simultaneamente na solidificação da maioria das ligas de interesse industrial. Para melhor visualização do mecanismo de big-bang, a Figura 26 exhibe a solidificação de uma solução de cloreto de amônia-água, em lingoteira de alumínio com paredes longitudinais de acrílico, o que permite a visualização do processo desde o vazamento do líquido até sua completa solidificação.

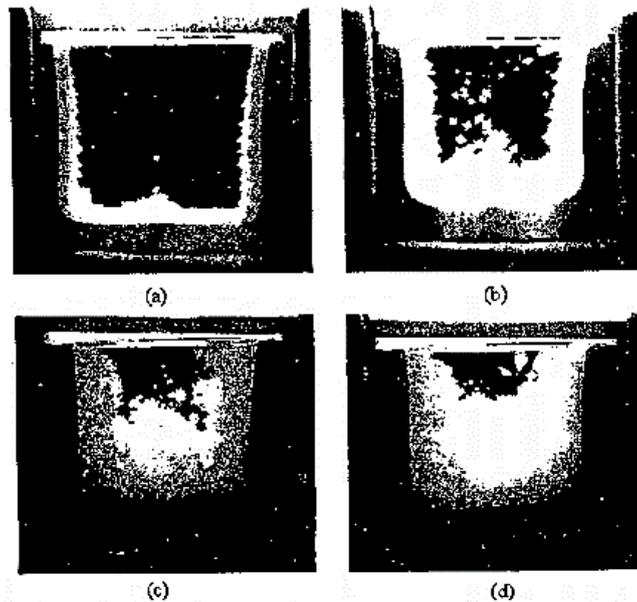


Figura 26 - Sequência da solidificação de solução de cloreto de amônia e água em lingoteira de alumínio (Shewmon, 1969).

A figura 26 exhibe o caso do vazamento do líquido a uma temperatura ligeiramente superior à *liquidus*, o que promove um resfriamento quase instantaneamente do líquido em temperaturas inferiores a *liquidus* quando do contato com as paredes frias do molde de alumínio. Sendo assim, em função das correntes convectivas de vazamento, ocorre a quebra dos grãos que são formados nas paredes da lingoteira e das ramificações dendríticas, sendo esses conduzidos pelas correntes até a região central do lingote, e, uma vez que o líquido já se encontra a temperaturas abaixo da *liquidus*, não há possibilidade de refusão dessas partículas, e essas crescem dendriticamente em todas as direções a uma velocidade determinada pela taxa de extração de calor (GARCIA, 2011).

No mecanismo de separação dendrítica ou fragmentação observa-se que o crescimento dendrítico é acompanhado de um gradiente de concentração de soluto, ou seja, para  $k < 1$  a concentração de soluto na primeira porção de sólido formado é menor do que as que se sucedem, o que provoca uma menor concentração de soluto no centro da ramificação. Sendo assim, o crescimento da ramificação dendrítica principal ocorre com a rejeição de soluto ao seu redor, de tal forma a elevar a concentração de soluto no local onde ocorre o surgimento das ramificações laterais (braços secundários ou terciários), o que pode levar à refusão das mesmas, uma vez que concentrações de soluto mais elevadas e temperaturas *liquidus* mais baixas pode favorecer essa refusão localizada. As ramificações laterais são inicialmente muito finas e crescem rapidamente, mas uma vez ultrapassada a camada de líquido enriquecido de soluto, ocorre uma redução na

velocidade de crescimento e início do fenômeno de engrossamento desses braços dendríticos, que podem ficar ligados à ramificação principal por uma seção menos espessa conforme indicado na Figura 27. O calor latente liberado nessas regiões de junção das ramificações pode ser suficiente para aquecer localmente o líquido acima da temperatura *liquidus*, permitindo a refusão e separação das ramificações laterais do corpo da dendrita e conseqüente transporte desses cristais por convecção, constituindo-se como sementes geradoras da zona equiaxial (GARCIA, 2011).



Figura 27 - Desprendimento de ramificações dendríticas secundárias (GARCIA, 2011).

O mecanismo de super-resfriamento de geração de núcleos equiaxiais, por sua vez, gira em torno da perda de calor do líquido na superfície superior do lingote por radiação em decorrência do contato com o meio ambiente e, como consequência, fica super-resfriado termicamente permitindo a nucleação de pequenos cristais equiaxiais, que decantam caso tenham maior densidade do que o líquido (e cujo crescimento continua à medida que o líquido prossegue com seu processo de resfriamento) (GARCIA, 2011).

A sobrevivência das ramificações dendríticas destacadas do crescimento colunar e dos cristais coquilhados arrastados pelas correntes de convecção podem ser favorecidas por alguns fatores, o que, conseqüentemente, irá ocasionar no aumento do tamanho da zona equiaxial. São eles: baixos superaquecimentos (uma vez que elevados valores irão favorecer a refusão dos cristais e das ramificações), ligas de grandes intervalos de solidificação (uma vez que isso irá promover um maior distanciamento entre as pontas e as raízes das dendritas, o que aumenta a possibilidade de fragmentação), molde com difusividade de calor mais baixa (como por exemplo a areia, que quando comparada a moldes metálicos induz gradientes térmicos menores na zona pastosa, favorecendo o crescimento de dendritas mais longas) e movimento convectivo intenso (uma vez que a ação dessas correntes contribui tanto para fragmentação das ramificações dendríticas, como para uma dissipação mais rápida do superaquecimento, favorecendo as chances de sobrevivência dessas ramificações) (GARCIA, 2011; MAGER, 2008).

### 3.3.7.2 Microestrutura

No processo de fundição, durante a solidificação, ocorre a formação de microestruturas nos metais e suas ligas de estruturas cristalinas com complexidades diversas que dependerão das condições em que se processa essa solidificação, o que determinará as propriedades dos produtos finais, não somente no caso de produtos fundidos, que são utilizados no estado bruto de solidificação, mas também quando esses produtos são trabalhados para a produção de barras, chapas e fios. As microestruturas, constituídas de cristais ou grãos cristalinos, que se formam à volta de núcleos de solidificação, podem apresentar morfologias e dimensões muito variáveis em função da taxa de resfriamento, influenciando diretamente as propriedades físicas, químicas e mecânicas do material. Geralmente procura-se obter uma microestrutura mais homogênea, composta por grãos refinados e equiaxiais, já que esse tipo de microestrutura caracteriza-se pela isotropia de suas propriedades mecânicas (GARCIA, 2011; MOREIRA, 2011).

O entendimento da formação das microestruturas de solidificação em condições de fluxo de calor transitório é fundamental uma vez que essa condição é a mais utilizada nos processos industriais que envolvem a solidificação. Nesta condição, a velocidade de solidificação e o gradiente térmico são interdependentes, variam continuamente ao longo do processo e não podem ser controlados, o que torna mais difícil a análise da evolução das alterações microestruturais (ROSA, 2007).

Sendo assim, as propriedades de um material dependem do tamanho de grão, espaçamentos dendríticos, espaçamentos lamelares ou fibrosos, das heterogeneidades de composição química, do tamanho, forma e distribuição das inclusões, de porosidade formada, entre outros fatores (GARCIA, 2011).

Uma vez fixada a composição química da liga metálica, a microestrutura resultante irá ser definida pelos parâmetros térmicos e cinéticos do processo de solidificação. Pode-se citar como as primeiras variáveis que influenciam o processo de solidificação a temperatura de vazamento do metal líquido e a intensidade das correntes convectivas que são geradas durante o preenchimento do molde (que confere forma a peça e garante a transformação do líquido em sólido através da extração de calor do metal). Vale salientar que a velocidade de solidificação dependerá da capacidade de absorção de calor do metal

líquido pelo molde, o que tem influência direta nas taxas de resfriamento da peça (GARCIA, 2011; MOREIRA, 2011).

O tipo e o tamanho dos grãos formados são determinados pela composição química da liga, taxa de resfriamento e por interferências de natureza química na composição do líquido ou mecânica durante o processo de solidificação. Esse tamanho de grão e sua morfologia, juntamente com o tamanho e distribuição de fases secundárias e o espaçamento dendrítico são parâmetros efetivos que controlam as propriedades mecânicas da liga, propriedades essas consideravelmente melhoradas com o refino da microestrutura (vale salientar que as propriedades mais afetadas pelo espaçamento entre os ramos dendríticos são o limite de resistência à tração e o alongamento). A influência do tamanho de grão nas características mecânicas da liga relaciona-se ao efeito da distribuição de porosidade, inclusões e produtos segregados, uma vez que fases mais frágeis precipitam mais tardiamente e acomodam-se preferencialmente no contorno de grão, local onde se concentram as heterogeneidades do material, sendo, portanto, caminhos preferenciais para fratura, responsáveis pela qualidade mecânica inferior das estruturas constituídas de granulação mais grosseira (GARCIA, 2011; MOREIRA, 2011).

Dependendo da concentração dos elementos presentes na liga poderá ocorrer uma rejeição de soluto ou de solvente imposta pela termodinâmica do processo que terá como consequência uma movimentação de espécies associada à transferência de calor. Essa transferência de massa e calor irão criar condições que determinarão a morfologia de crescimento e, por consequência, o arranjo microestrutural. Essa microestrutura resultante associada à distribuição de defeitos e heterogeneidades químicas é que definirá o perfil de características mecânicas e químicas do produto solidificado (GARCIA, 2011).

A influência das taxas de resfriamento sobre a microestrutura é exibida na Figura 28. É perceptível que um aumento nessas taxas possibilita a obtenção de estruturas mais refinadas, até o limite da formação de estruturas metálicas vítreas ou amorfas (o que além de depender de elevadas taxas de resfriamento, também depende da composição química da liga). Ao evitar o início do processo de cristalização, o sólido formado apresentará estrutura amorfa (sem simetria espacial dos cristais), apresentando, portanto, propriedades distintas. Uma vez que esse processo depende das elevadas taxas de resfriamento (que, por sua vez, diminuem da superfície para o centro das peças), limita-se a obtenção dessas estruturas vítreas a pequenas espessuras. Vale salientar que por se tratar de estruturas metaestáveis, as mesmas podem ser revertidas ao estado cristalino por

ação de influências energéticas, como um determinado aumento de temperatura (GARCIA, 2011).

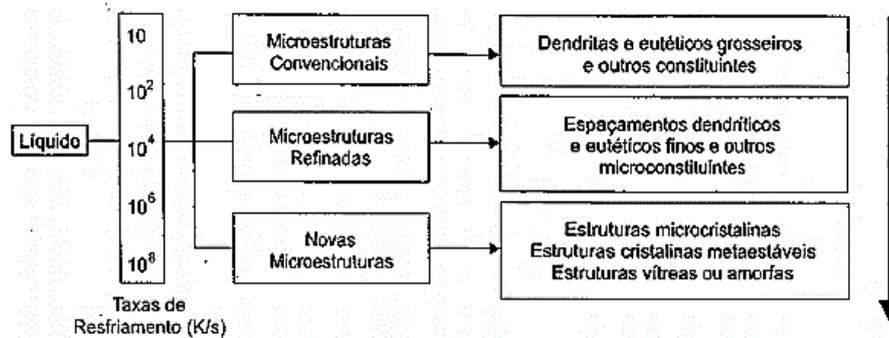


Figura 28 - Influência da taxa de resfriamento sobre a microestrutura de solidificação (GARCIA, 2011).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Seleção da Liga

As ligas a base de alumínio Al-40%Zn-3,0%Cu e Al-40%Zn-2,0%Cu (% em peso) selecionadas para estudo foram produzidas *in-situ* e, quando da obtenção do lingote, retirou-se duas amostras de cada liga para análise da composição química, visando verificar se a mesma estava de acordo com a desejada, e os resultados obtidos encontra-se exibido na Tabela 1. Vale salientar que as ligas foram confeccionadas utilizando materiais comercialmente puros (cujas composições químicas encontram-se expressas na Tabela 2), composições estas detectadas através das análises químicas realizadas por intermédio da técnica de espectrofotometria de fluorescência de raios-x por energia dispersiva, utilizando, para tal, o equipamento EDX-XDF 720 da Shimadzu.

Tabela 1 - Tabela - Composição química das ligas obtidas via Espectroscopia de fluorescência de raios-x (FRX).

Ligas	Composição (% em peso)							
	Al	Zn	Cu	Fe	Ca	K	Cr	Ni
Al-40%Zn-2%Cu	58,97	38,38	1,74	0,69	0,22	–	–	–
Al-40%Zn-3%Cu	57,37	38,88	2,99	0,39	-	0,27	0,07	0,03

Tabela 2- Composição química dos elementos utilizados para confecção das ligas, obtidas via Espectroscopia de fluorescência de raios-x (FRX).

Metais	Composição (% em peso)											
	Al	Zn	Cu	Mg	Si	Fe	S	Ni	Pb	Ca	Mn	Outro
<b>Alumínio</b>	99,4	-	-	-	0,3	0,23	0,03	-	-	-	-	0,04
<b>Zinco</b>	-	99,8 7	-	-	-	0,03	0,08	0,02	-	-	-	-
<b>Cobre</b>	-	-	99,2	-	-	-	0,4	-	0,2	0,1	0,1	-

#### 4.2 Obtenção da Liga

Uma vez definida as composições nominais de Al-40%Zn-3,0%Cu e Al-40%Zn-2,0%Cu (% em peso), o lingote de alumínio foi cortado com refrigeração na serra fita fabricação Starrett, modelo ST-3720 e os metais foram pesados em uma balança eletrônica analítica fabricada pela Balmak, linha Brasil, com capacidade máxima de 5Kg e mínima de 20g com precisão de 1g, obedecendo-se a proporção em peso da composição nominal das ligas.

A preparação das ligas deu-se por fundição em forno tipo mufla fabricado pela Elektro Therm, modelo Linn, que possui temperatura máxima de trabalho de 1200°C e a fusão foi realizada em cadinhos de carbetto de silício modelo AGF 10 fabricados pela Morgan Advanced Materials, com capacidade de fabricação de 1,3 litro. O cadinho foi previamente revestido com material refratário, cimento a base fibra cerâmica sílico-aluminosa QF-180 fabricado pela Unifrax, o que facilitou a limpeza após os experimentos (aumentando a durabilidade dos mesmos) e evitou a contaminação das ligas com as paredes do cadinho. A Figura 29 mostra o forno tipo mufla e o cadinho utilizado nos experimentos.

Primeiramente foi alocado no cadinho o alumínio para fusão e após a fundição do mesmo foi adicionado o cobre, sendo a liga mantida em cerca de 800°C por algumas horas, para posteriormente ser adicionado o zinco, evitando a perda do mesmo por volatilização. Após a fusão de todos os metais, a liga foi agitada com haste de aço inoxidável revestida com alumina para que toda a mistura dos componentes se tornasse homogênea. Vale salientar que todos os procedimentos laboratoriais foram realizados no SG9 da Universidade de Brasília (UnB), no laboratório de solidificação.



Figura 29 - Forno tipo mufla e cadinho com alumina QF-180 (Própria, 2019).

#### Aferição térmica das ligas experimentais

A aferição térmica das ligas foi realizada por meio de um termopar inserido no interior do cadinho após a liga ter sido homogeneizada, conforme mostra a Figura 30, para obter a temperatura *liquidus* da liga, TL, temperatura na qual o metal inicia uma liberação de energia latente para que a solidificação seja realizada. Utilizou-se termopar tipo K (alumel-chromel) com isolamento mineral e diâmetro de 1,5 mm da Ecil Temperatura Industrial que foi inserido no interior do metal líquido e aquisitor de dados da National Instruments modelo Hi-Speed USB Carrier. Para as ligas Al-40%Zn-2%Cu e Al-40%Zn-3%Cu obteve-se uma temperatura *liquidus* de 554,31°C e 568,52°C, respectivamente.

Realizou-se, então, a montagem da lingoteira, com inserção dos termopares e acoplamento no dispositivo de solidificação para que a liga seja vazada na lingoteira de modo a preencher todo o volume necessário e posteriormente solidificada de forma unidirecional vertical ascendente, no qual inicia-se a solidificação contrária a gravidade através do acionamento da água de refrigeração na parede do molde.



Figura 30 - Processo para aferir a TL (Própria, 2019).

Após fusão e homogeneização da liga, o cadinho com a liga é retirado do forno e com o auxílio de uma espátula inoxidável revestida com alumina, remove-se o óxido formado na superfície da liga. Além disso, foi injetado gás argônio comprimido durante 1 minuto, a uma vazão de 4L/min, com o objetivo de remover gases, como oxigênio, que provoca a formação de porosidade na liga.

#### 4.3 Preparação da lingoteira

A lingoteira é composta por dois compartimentos, um que atua como câmara refrigeradora (local pelo qual a água é recirculada com o objetivo de retirar calor da liga, resfriando-a) e o outro, que é desenvolvido para receber a liga no estado líquido, definindo as dimensões do lingote e a quantidade de calor trocada através da interface metal/molde. A Figura 31 apresenta o desenho esquemático da lingoteira projetada para a solidificação unidirecional ascendente.

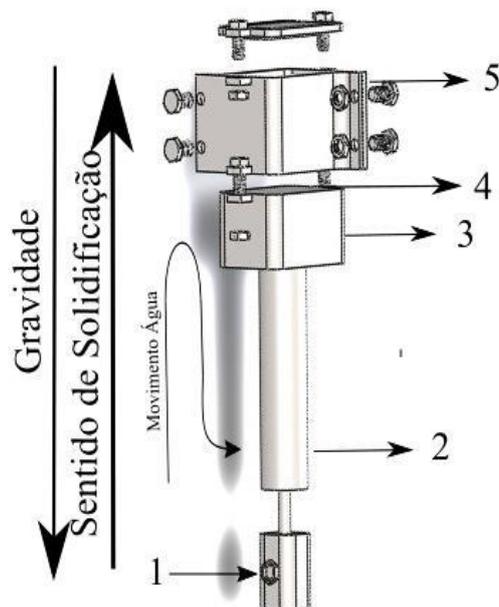


Figura 31 - Desenho esquemático do dispositivo de solidificação unidirecional 1- Entrada de água; 2- Saída de água; 3- Câmara de refrigeração; 4- Chapa/molde; 5- Lingote (COUTINHO, 2018).

A preparação da lingoteira consiste na aplicação de material refratário, cimento a base fibra cerâmica sílico-aluminosa QF-180, da Unifrax, tanto nas paredes internas da lingoteira, (para garantir o isolamento térmico, evitando perda de calor pelas paredes, ajudar na vedação, evitar a impregnação da liga e contaminação e reação do material da liga com o da chapa molde) quanto na conexão da lingoteira com a chapa molde (para evitar vazamentos da liga fundida), como mostra a Figura 32. Realizou-se o posicionamento de sete termopares tipo K com isolamento mineral e diâmetro de 1,5 mm da Ecil Temperatura Industrial previamente calibrados e soldados a diferentes distâncias da chapa molde (conforme exibido na Figura 33) para um levantamento adequado da curva experimental térmica. Para aquisição dos dados utilizou-se o aquisitor da National Instruments modelo Hi-Speed USB Carrier, Ni USB-9162, com configuração que permite leitura e aquisição direta de dados e o software Labview Signal Express, do mesmo fabricante, que realiza as medições em tempo real dos termopares e as transforma em dados digitais, permitindo o registro da variação térmica dentro do processo.



Figura 32 - Lingoteira montada e pronta para realizar um ensaio (Própria, 2019).

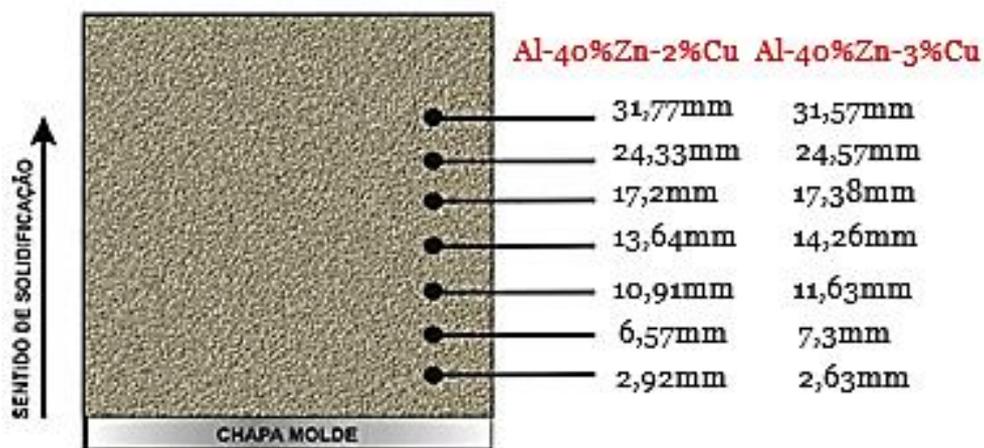


Figura 33 - Esquema de posicionamento dos termopares no interior da lingoteira (adaptada de GOMES, 2013).

Após o preparo da lingoteira, realizou-se as conexões das mangueiras de entrada e saída de água necessárias para a refrigeração do lingote e foi acionada a refrigeração forçada à água em vazão média de 7,1m<sup>3</sup>/h, para a retirada de calor da chapa/molde, utilizando, para tal, uma bomba de água submersa com eixo cerâmico, fabricada pela Schneider Motobombas, modelo BC – 91SSC para que a vazão de água durante o

experimento fosse mantida constante, ficando nesta condição até que a solidificação do volume total do metal líquido tenha sido finalizada ao longo do lingote inteiro e que não haja possibilidade de refusão por conta de inércia térmica. A temperatura da liga no interior do cadinho foi monitorada com um termopar tipo K e quando a mesma atingiu uma temperatura próxima de 15% acima da temperatura *liquidus* (de tal forma a permitir uma margem para que após a retirada do termopar e manuseio do cadinho até a lingoteira, a liga ainda se encontrasse em uma temperatura superior a TL), a liga fundida, isenta de óxido e gases, foi vertida suficientemente para completar o volume da lingoteira, conforme exibido na Figura 34. Com o metal fundido restante no interior do cadinho, retirou-se uma amostra para realização de uma aferição da composição química da liga via ensaio de fluorescência de raios-x (FRX).



Figura 34 - Vazamento do metal líquido dentro da lingoteira (Própria, 2019).

O dispositivo utilizado no trabalho consiste em um dispositivo de solidificação unidirecional ascendente, o qual recebe o metal líquido e extrai calor do mesmo de forma vertical e de baixo para cima, através do contato térmico com a base refrigerada pelo acionamento da água. Uma vez que a solidificação se processa em sentido contrário ao da ação da gravidade, o peso próprio do lingote atua no sentido de favorecer o contato térmico com a base refrigerada ocasionando o resfriamento da liga. Vale salientar que

todo o monitoramento e registros térmicos foram feitos através dos sete termopares inseridos ao longo da lingoteira a partir da chapa-molde e com o sistema de aquisição de dados, que registra todas as temperaturas simultaneamente em intervalos de tempo de 1 s e informa os valores em uma tabela que permitem a construção de gráficos com as curvas de resfriamento em função do tempo para cada um dos termopares posicionados na lingoteira.

O registro desta etapa, pelos termopares e aquisitor de dados é de extrema importância uma vez que através deles é que serão obtidas as informações para análises das variáveis térmicas. Vale salientar que para obtenção dos perfis térmicos dos lingotes faz-se um registro das temperaturas e aquisição dos dados via computador e para determinação dos parâmetros térmicos faz-se a determinação experimental das curvas  $P=f(t)$ ,  $V_L=f(P)$  e  $\dot{T}=f(P)$ .

Após a fusão e solidificação, o lingote foi seccionado para as caracterizações, como análise química (através da técnica de fluorescência de raios-x), análise das transformações de fase e quantidade de energia envolvidas (DSC), mecânicas (microdureza e sonelastic) e para análise macro e microestrutural, utilizando, para tal, técnicas metalográficas (o que envolve o embutimento, lixamento e polimento). Para revelar a microestrutura complementou-se as técnicas metalográficas através do ataque químico Flick (90 ml de H<sub>2</sub>O, 15 ml de HCL, 10 ml HF) e Keller modificado (7M Dix-Keller's reagent) (950ml H<sub>2</sub>O, 25 ml HNO<sub>3</sub>, 15 ml HCL, 10 ml HF) para revelar a microestrutura de acordo com a ASM Metals Handbook (ASM INTERNATIONAL, 2004), o que permitiu a aquisição de imagens e medição de espaçamentos dendríticos ( $\lambda_1$  e  $\lambda_3$ ).

#### 4.4 Caracterização Macro e Microestrutural

A partir do corte do lingote bruto obtido experimentalmente através da solidificação (cujo esquema ilustrativo pode ser visualizado na Figura 35), pode-se realizar a caracterização macro e microestrutural das ligas metálicas a partir do centro do lingote, o que é feito para evitar a perda de direcionalidade da estrutura devido à fuga de calor pelas paredes laterais da lingoteira, nos sentidos longitudinais e transversais ao fluxo de calor.

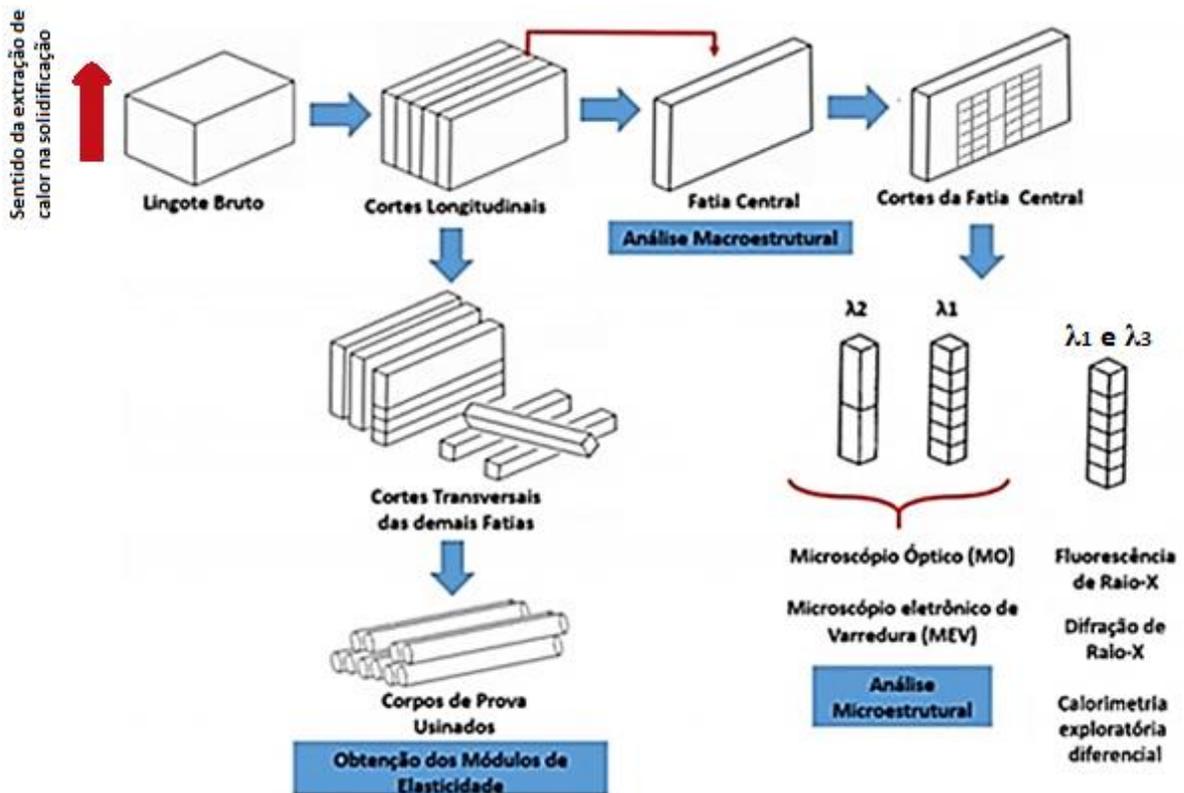


Figura 35 - Esquema ilustrativo da sequência dos cortes necessários para as análises macro e microestrutural.

Para a realização dos cortes utilizou-se uma serra manual aço bi-metal, fabricação Starrett, modelo BS1218, e uma cut – off de precisão da struers, modelo Secotom – 15, utilizando disco de corte diâmetro 200mm com espessura de 0,8mm, baixa velocidade de avanço e refrigeração contínua para minimizar as perdas de material durante o processo e evitar a realização de quaisquer tratamentos térmicos que acarretariam mudanças nas características estruturais das amostras.

#### 4.4.1 Procedimento Metalográfico para caracterização macro e microestrutural

Após os cortes longitudinais, realizados em uma *cut off* e serra manual, obteve-se o centro do lingote, que foi lixado manualmente com lixa d'água, utilizando a seguinte sequência granulométrica: 220, 400, 600, 800, 1200 e 2500  $\mu$ mesh removendo as marcas superficiais deixadas pelo corte, para posterior ataque químico e revelação macro e microestrutural.

Os reagentes químicos utilizados para caracterização macroestrutural consistiram em uma solução de Flick e Keller modificado, com depósito dos mesmos na superfície da

peça por um tempo aproximado de 5 segundos e, em seguida, lavagem da peça com água corrente.

A caracterização microestrutural, por sua vez, foi realizada após a observação da macroestrutura, com corte da fatia central do lingote com o auxílio da *cut off* de precisão para determinação dos espaçamentos dendríticos ( $\lambda_1$ ,  $\lambda_3$ ). Os cortes foram realizados conforme o esquema contido na figura 35 e as amostras foram identificadas e embutidas a frio com resina poliéster, facilitando o manuseio das mesmas. Em seguida, utilizando uma politriz semi-automática, as mesmas foram lixadas e polidas em um pano de feltro impregnado com alumina (removendo assim qualquer marca que porventura ainda existia na superfície das amostras) para em seguida serem atacadas para caracterização.

Realizou-se a determinação dos espaçamentos dendríticos a partir das seguintes posições dos termopares em relação a chapa/molde: 2,63 mm, 7,3mm, 11,63mm, 14,26mm,17,38mm, 24,57 mm e 31,57mm para a liga Al-40%Zn-3%Cu e 2,92 mm, 6,57mm, 10,91mm, 13,64mm,17,2mm, 24,33 mm e 31,77mm para a liga Al-40%Zn-2%Cu. O esquema dos cortes e da visualização no microscópio encontram-se ilustrados na Figura 36.

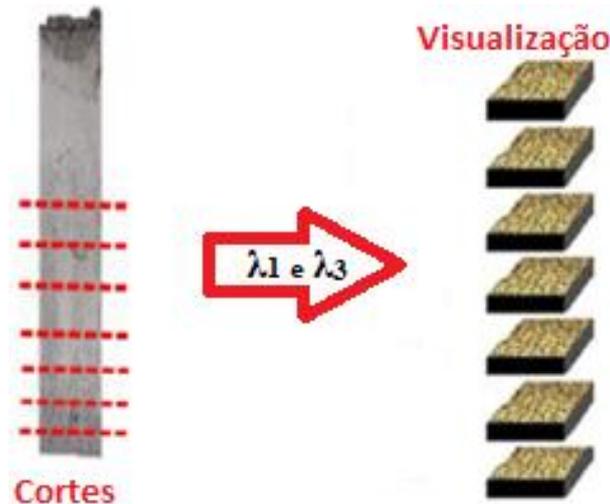


Figura 36 - Representação esquemática das superfícies que utilizadas para quantificação dos espaçamentos dendríticos (adaptado de DANTAS (2014)).

Para a medição direta dos espaçamentos dendríticos primários  $\lambda_1$  (realizada sobre a seção transversal perpendicular ao fluxo de calor da amostra) utilizou-se o método do triângulo proposto por Gündüz e Çadirli (2002), que aplica o critério de vizinhança que considera o valor do espaçamento  $\lambda_1$  igual a distância média entre o centro geométrico das dendritas. Esse método encontra-se esquematizado na figura 37.

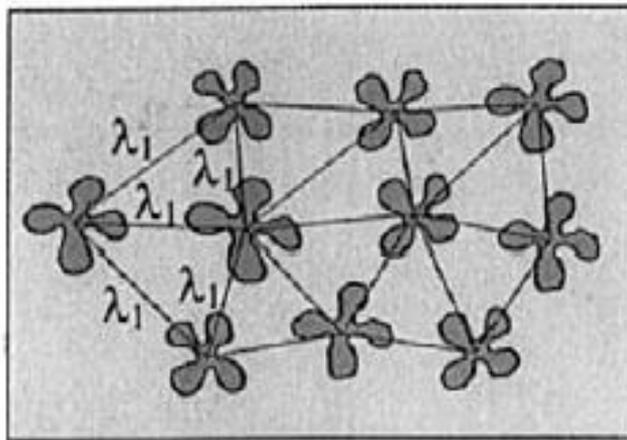


Figura 37 - Esquema Representativo da Técnica utilizada para quantificar os espaçamentos dendríticos primários ( $\lambda_1$ ) (GÜNDÜZ e ÇADIRLI, 2002).

O aumento no grau de superresfriamento constitucional induz instabilidades de maior ordem com surgimento de braços terciários e o método para quantificar os valores desses espaçamentos foi utilizado por autores como McCartney e Hunt (1981), Sá et al. (2004) e Rosa et al. (2006) que baseia-se no cálculo do valor de  $\lambda_3$  pela média das distâncias entre os braços adjacentes ao longo do comprimento “n” sobre a seção transversal do lingote, aproximadamente no mesmo sentido da ramificação dendrítica primária. O espaçamento terciário expressa a razão entre essa dimensão total e o número de distâncias centro a centro percorridas (n). A Figura 38 representa, esquematicamente, a metodologia em questão.

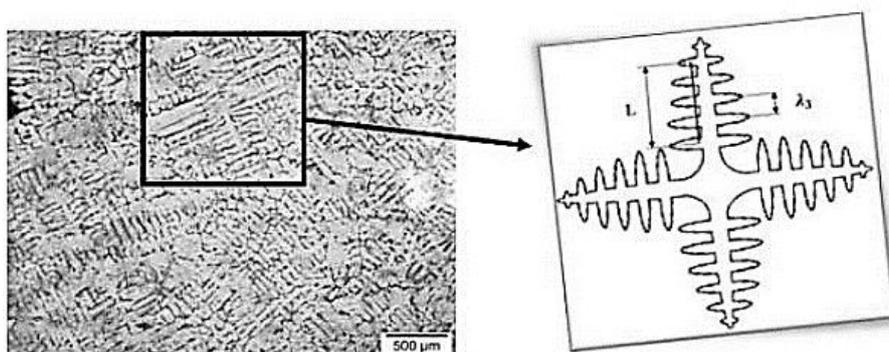


Figura 38 - Micrografia apresentando a estrutura dendrítica e o método da medição dos espaçamentos terciários ( $\lambda_3$ ) (DIAS FILHO et al., 2015).

Efetuuou-se, no mínimo, 70 medições para cada posição analisada e ao término das medições calculou-se a média dos valores e o respectivo intervalo de dispersão. Os

métodos utilizados para as medições dos parâmetros microestruturais encontram-se resumidamente esquematizados na Figura 39.

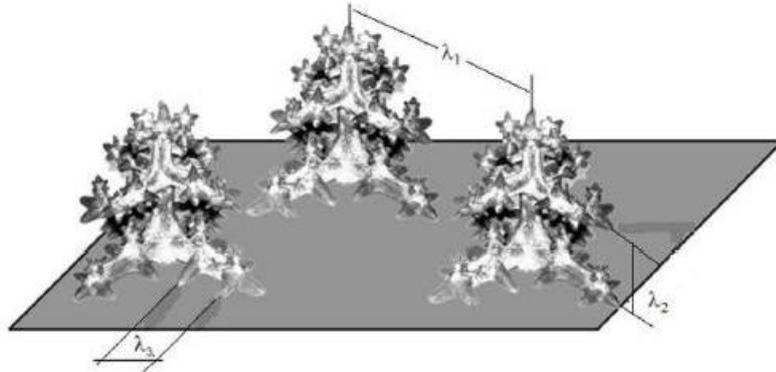


Figura 39 - Esquema representativo das ramificações interdendríticas primárias ( $\lambda_1$ ), secundárias ( $\lambda_2$ ) e terciárias ( $\lambda_3$ ) (ROSA; SPINELLI; GARCIA, 2006).

#### 4.4.1.1 Microscopia Confocal

A microscopia confocal, que será realizada a partir da utilização do Microscópio confocal a Laser Olympus Lext OLS 4000 (exibido na Figura 40), permitindo a obtenção de imagens de alta resolução das amostras registrando a estrutura dendrítica e os braços terciários através de um sistema de laser, amostras estas que podem inclusive serem agrupadas para fazer a reconstrução tridimensional da topografia do objeto.

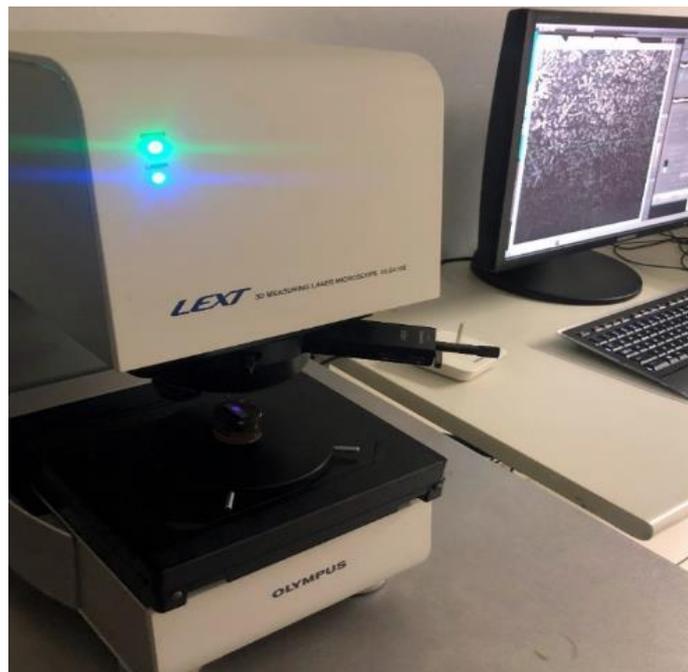


Figura 40 - Microscópio confocal a laser (Própria, 2019).

#### 4.4.2 Procedimento Metalográfico para Caracterização Microestrutural em MEV

Para essa caracterização, as mesmas amostras utilizadas para a caracterização microestrutural foram desembutidas e novamente lixadas, polidas e atacadas com o reagente químico Keller modificado (7M Dix-Keller's reagente), composto por 950 ml de H<sub>2</sub>O destilada, 25ml de HNO<sub>3</sub>, 15ml de HCl e 10ml de HF, durante 5s.

O MEV utilizado para as análises foi o JEOL JSM – 7100F (exibido na Figura 41), pertencente ao Laboratório de Engenharia Mecânica da Universidade de Brasília (Unb), através do qual também realizou-se a análise por espectrometria de energia dispersiva de raios-x (EDS), objetivando identificar os elementos químicos presentes em um ponto específico da amostra, através da medição da energia associada as excitações dos elétrons e íons presentes no material pelo feixe de elétrons incidente do equipamento.



Figura 41 - Microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM – 7100F (Própria, 2019).

#### 4.5 Difração de Raios-X (DRX)

Para realização do ensaio de DRX retirou-se amostras nas alturas correspondentes aos termopares situados ao longo do lingote no sentido transversal ao fluxo de calor. Objetivou-se, com essa análise, a determinação das fases presentes nas ligas obtidas experimentalmente neste trabalho. A análise foi realizada no Laboratório de difratometria de raios-X do Instituto de Geociências da Unb, e o equipamento utilizado foi o difratômetro de raios-x (DRX), marca Rigaku modelo Ultima IV (exibido na Figura 42), utilizando como parâmetros uma varredura entre 10 a 95° (que correspondem aos ângulos de difração  $2\theta$ ), com passo angular de 0,02° e velocidade de varredura de 2°/min (seguindo trabalhos realizados com a mesma temática como Shin et al. (2017A), Florio Filho et al. (2000), Ahmed (2014) etc.)



Figura 42 - Equipamento utilizado para realizar o ensaio de difração de raios-x (Própria, 2019).

#### 4.6 Técnica de fluorescência de raios-X (FRX)

A caracterização da composição química das ligas e a obtenção dos perfis de segregação de soluto experimentais ao longo do comprimento do lingote foram obtidos através da técnica de Espectroscopia por Fluorescência de Raios X (FRX), utilizando, para tal, o espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva, EDX-XDF

720 da Shimadzu (exibido na figura 43) pertencente a central analítica do instituto de química da Unb (CAIQ), apto a fazer análises de elementos em baixas concentrações desde o Na11 a U92.



Figura 43 - Espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva EDX-XDF 720.

Para tal, utilizou-se amostras obtida da fatia central do lingote, conforme esquema ilustrativo dos cortes apresentados na Figura 35. Os cortes foram realizados em *cut-off* de precisão da struers, utilizando disco de corte modelo NF-20-2-L da Arotec, com dimensões 200x0,8x22 mm, sob constante refrigeração e, após a realização dos cortes, as amostras foram devidamente identificadas e limpas em ultrassom e álcool.

#### 4.7 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Esse teste utiliza uma pequena quantidade de amostra e uma referência que são posicionados em cadinhos idênticos de alumina que ficam sobre um disco termoelétrico aquecido por uma fonte de calor e são submetidos a uma programação controlada de temperatura, de tal forma que o equipamento possa monitorar através de termopares conectados ao disco a quantidade de calor necessária para compensar a energia que é cedida ou absorvida pelo sistema quando ocorre a transformação de fase, o que equivale ao calor latente de transformação, sendo assim um ensaio importante para determinar as propriedades térmicas do material que permitem ao projetista especificar as aplicações do

material. Os dados obtidos são utilizados para construção de um diagrama fluxo de calor em função da temperatura e, uma vez obtida a curva, desenha-se linhas de base e linhas tangentes aos picos de aquecimento e resfriamento através dos pontos de inflexão para obtenção das temperaturas de transformação a partir da intersecção de ambas (via método adaptado da norma técnica ASTM F 2004-05 Standard Test Method for Transformation Temperature of NickelTitanium Alloys by Thermal Analysis) (CANEVAROLO, 2004; MONTEIRO JR, 2007; VILLARINHO et al., 2010).

Sendo assim, as ligas em estudo foram submetidas ao ensaio térmico de DSC (Differential Scanning Calorimetry ou Calorimetria Exploratória Diferencial) objetivando analisar a estabilidade das fases presentes em função da temperatura. Esse ensaio foi executado no Laboratório de Análise Instrumental da UnB Campus GAMA em um equipamento de DSC SDT Q600 series da TA Instruments (exibido na figura 44), com atmosfera de fluxo constante de nitrogênio gasoso de 20ml/min. Utilizou-se para o ensaio amostras cuidadosamente cortadas para adquirir uma massa entre 10mg e 50mg e empregou-se uma taxa de aquecimento de 10°C/min, partindo da temperatura ambiente até 800°C.



Figura 44 - Equipamento DSC SDT Q600 series utilizado para realização do ensaio de calorimetria exploratória diferencial (Própria, 2019).

#### 4.8 Ensaio de microdureza Vickers

O método de dureza utilizado foi o de microdureza Vickers, aplicável a todos os materiais metálicos, sobretudo corpos de prova muito duros, pequenos, finos ou

irregulares (sendo assim considerado universal) e relaciona a carga aplicada no material com a área superficial da impressão, sendo essa impressão realizada por um penetrador de pirâmide de diamante de base quadrada com um ângulo de 136° entre as faces opostas. Em função da carga aplicada e da impressão deixada na amostra pelo penetrador tem-se a medida da dureza do material ou da dureza superficial do mesmo através de uma correlação que se baseia na tensão que o penetrador necessita para vencer a resistência da superfície do material, o que depende diretamente das forças de ligação entre átomos, íons ou moléculas, do escorregamento de planos atômicos, assim como da resistência mecânica (GARCIA; SPIM; SANTOS, 2012).

O ensaio foi realizado utilizando o microdurômetro da EmcoTest modelo DuraScan 20, conforme Figura 45. Utilizou-se no ensaio uma carga de 50gf com tempo de aplicação total de 15s (ALEMDAG e SAVASKAN, 2009). Foram realizadas 20 indentações para cada posição ao longo de todas as alturas dos termopares no sentido transversal ao fluxo de calor, respeitando a norma ASTM E384-08 (ASTM INTERNATIONAL, 2012). Um exemplo de indentação realizada em uma dendrita encontra-se na Figura 46, possibilitando a visualização da cruz de malta e dos braços terciários, que caracterizam a estrutura dendrítica. Os ensaios de microdureza foram efetuados no Laboratório de Engenharia Mecânica da Universidade de Brasília – UnB.

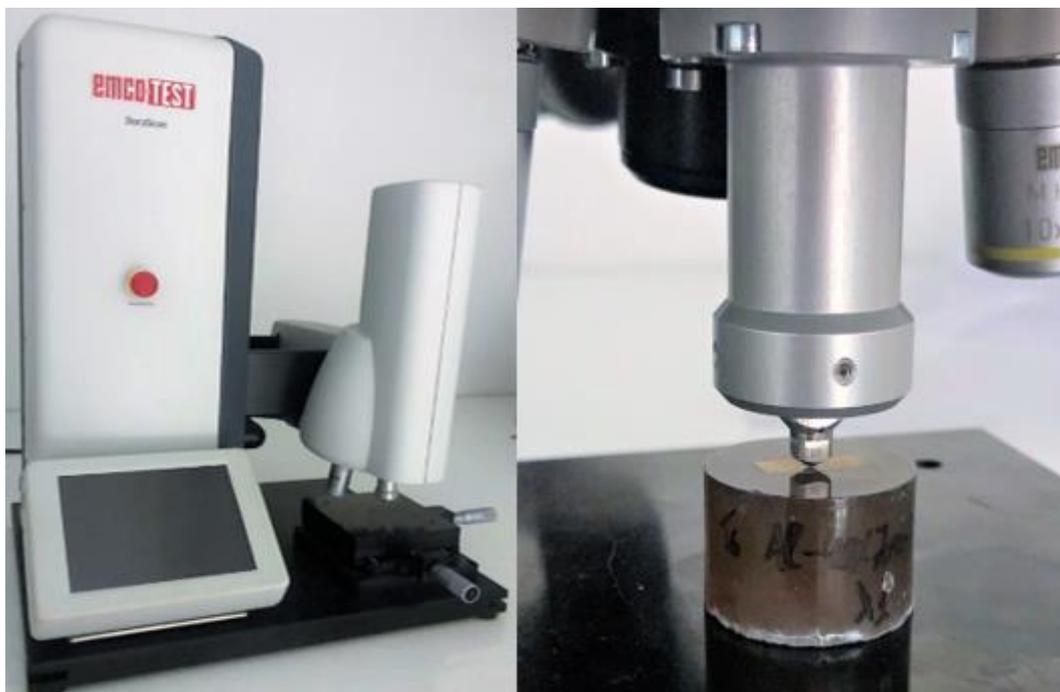


Figura 45 - Microdurômetro DuraScan 20 utilizado para aferir a microdureza das ligas produzidas (Própria, 2019).

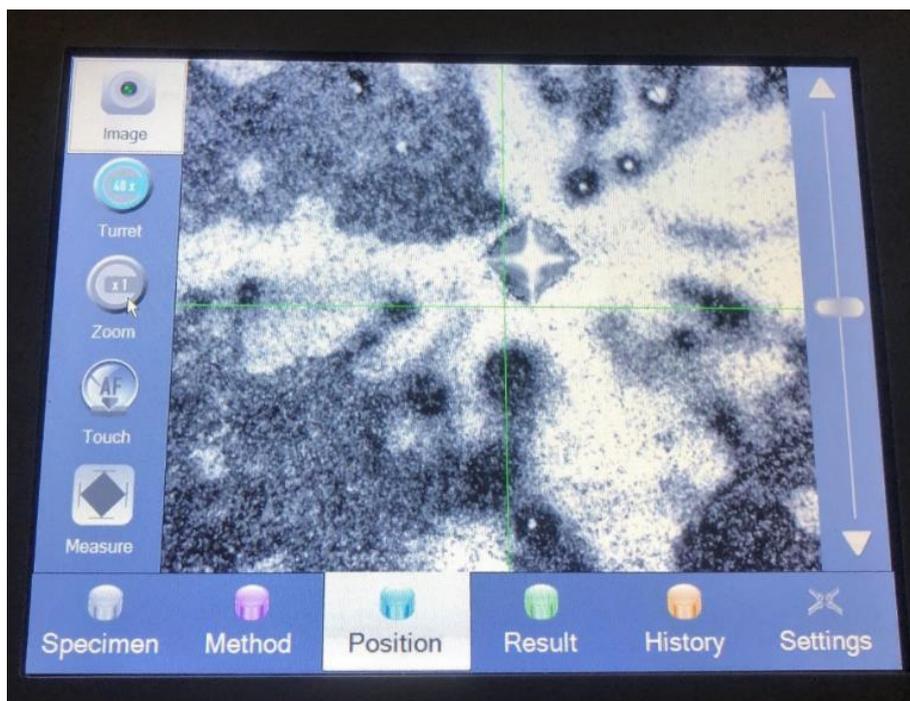


Figura 46 - Exemplo de uma indentação realizada em uma dendrita (Própria, 2019).

#### 4.9 Determinação do módulo de elasticidade dinâmico e fator de amortecimento

Empregou-se a técnica de excitação por impulso, utilizando, para tal, o aparelho Sonelastic da empresa ATP Engenharia Física (exibido na Figura 47) para a determinação do Módulo de Elasticidade (ou Módulo Young, que descreve a relação entre tensão e deformação no regime elástico) e fator de amortecimento das ligas metálicas (redução da amplitude das oscilações de um sistema em função da conversão da energia cinética em outro tipo, em geral sonora ou calor). O princípio de funcionamento do Sonelastic é simples, o processo de medição é rápido e trata-se de um ensaio não destrutivo, no qual o equipamento capta o som emitido pelo corpo de prova ao aplicar no mesmo um impulso mecânico e o software do equipamento analisa as ondas acústicas e determina as frequências naturais do material e o decaimento da vibração, de acordo com a norma ASTM E1876 – 15 (ASTM INTERNATIONAL, 2015; CARRASCO et al., 2017; CASTILHO e SILVA, 2016; COSSOLINO & PEREIRA, 2010; DANTAS, 2014; FORSTER, 1937; JULIANI, 2014).



Figura 47 - Equipamento utilizado para realização da técnica de excitação por impulso (Própria, 2019).

Para tal, a partir dos lingotes produzidos experimentalmente, usinou-se corpos de prova com formato cilíndrico e com as dimensões expressas na Figura 48, uma vez que esse aparelho de caracterização via excitação por impulso caracteriza qualquer material rígido com formatos regulares. Após a usinagem, os mesmos foram lixados com lixas de granulometria: 220, 400, 600, 800 e 1200  $\mu$ mesh e polidos com pano de polimento metalográfico e alumina 0,5 $\mu$ m.

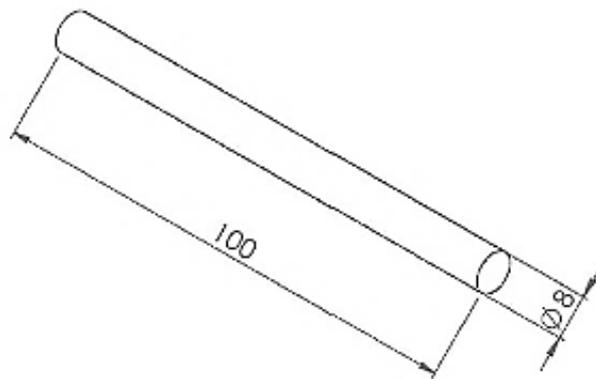


Figura 48 - Esquema dos CP's utilizados para ensaio Sonelastic (Dimensões em mm) (COUTINHO, 2018).

Ajustou-se o aparelho com o modo de aquisição manual e na análise Single Flexural que necessita apenas da frequência flexional e razão de Poisson. Uma vez que a liga estudada é desenvolvida experimentalmente, encontrando poucos relatos da mesma na

literatura, utilizou-se a Razão de Poisson de 0,33, a mesma do alumínio puro e algumas de suas ligas. Realizou-se a medição das dimensões e da massa dos CP's para a frequência flexional e cálculo do módulo de elasticidade e fator de amortecimento, utilizando-se, para tal, um paquímetro eletrônico digital com faixa de medição que vai de 0 a 150mm e resolução de 0,01mm da Stainless Hardened e balança analítica Unibloc da Shimadzu, modelo AUY 220, com capacidade máxima de 220g e mínima de 0,1mg. Foram realizadas 10 excitações para cada corpo de prova com ambiente em abrigo de ruídos excessivos, de forma a não comprometer a análise da resposta acústica.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Determinação das variáveis térmicas de solidificação

Para cada lingote solidificado das ligas Al-40%Zn-2%Cu e Al-40%Zn-3%Cu foram obtidas as curvas de resfriamento (exibidas na figura 49 e 50, respectivamente) referentes ao registro térmico do processo considerando cinco posições dos termopares inseridos na lingoteira. Nessas curvas destaca-se a temperatura *liquidus* ( $T_L$ ), na qual observa-se a formação dos primeiros núcleos de solidificação, sendo esses valores de 554,31°C e 568,52°C para as ligas com 2 e 3% de cobre, respectivamente. Observa-se ainda que o tempo de resfriamento para a liga com 2% Cu é mais lento quando comparado com o tempo de passagem da isoterma *liquidus* para a liga com 3% Cu. Vale salientar que a partir dos dados obtidos por meio da curva de resfriamento, determinou-se experimentalmente as variáveis térmicas do processo, como velocidades de deslocamento da isoterma *liquidus* ( $V_L$ ), as taxas de resfriamento ( $\dot{T}$ ) e os gradientes térmicos ( $G_L$ ) para ambas as ligas.

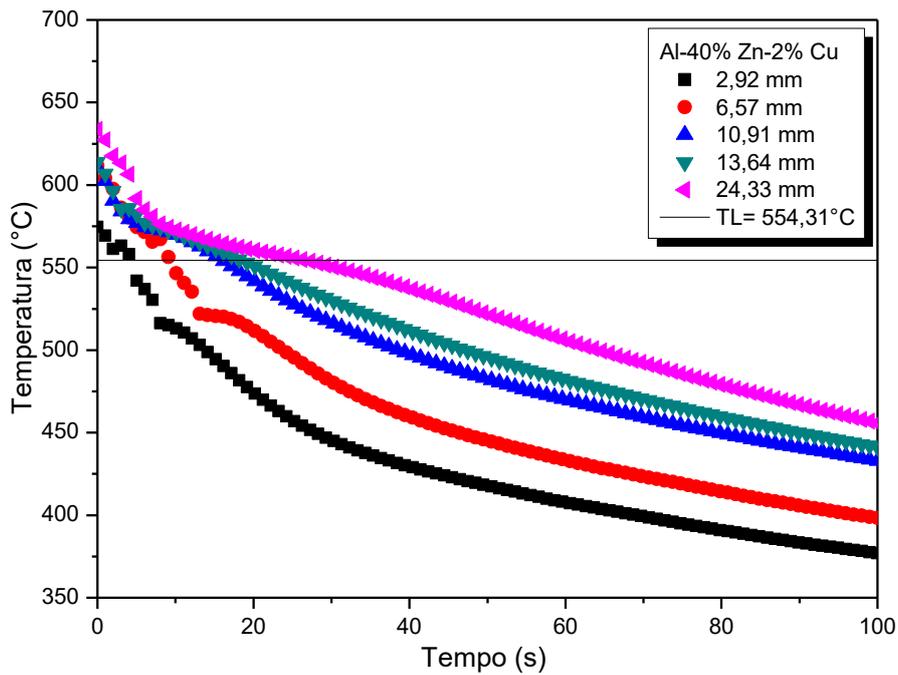


Figura 49 - Curva de resfriamento correspondente aos termopares posicionados no interior da lingoteira durante o processo de solidificação unidirecional para a liga Al-40%Zn-2%Cu.

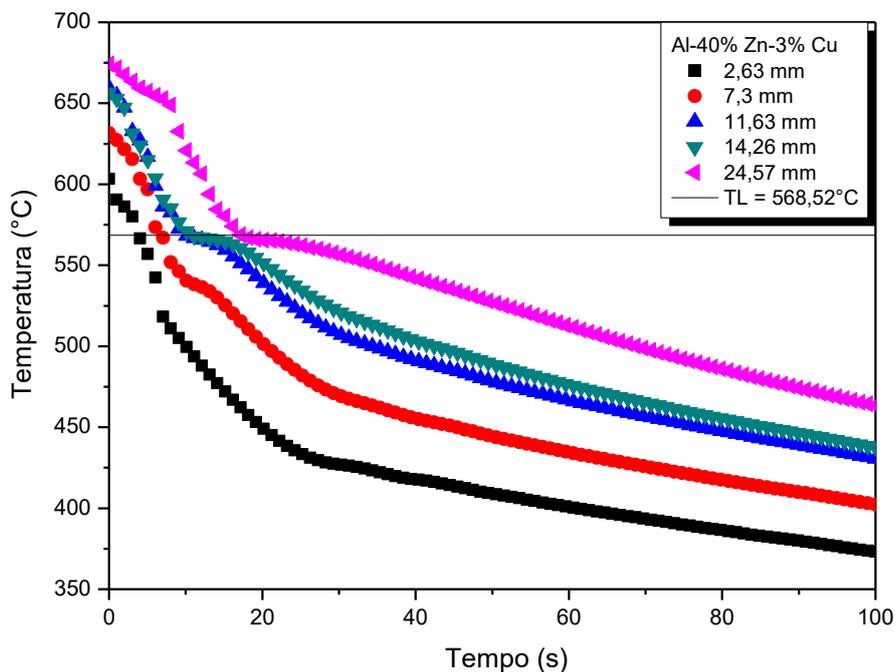


Figura 50 - Curva de resfriamento correspondente aos termopares posicionados no interior da lingoteira durante o processo de solidificação unidirecional para a liga Al-40%Zn-2%Cu.

A partir das curvas de resfriamento correspondente à altura de cada termopar inserido ao longo do lingote, pode-se obter as curvas de posição da isoterma *liquidus* conforme

exibido na Figura 51, sendo constatado que, para uma mesma liga, quanto mais próximo da chapa-molde estiverem posicionados os termopares, menores serão os tempos necessários para passagem da isoterma em função da transferência de calor facilitada nessas posições. Já conforme aumenta-se a distância, há uma camada de metal solidificada que dificulta a extração de carga térmica, implicando em velocidades mais baixas de extração de calor. Quando compara-se as duas ligas foco do estudo do trabalho, observa-se uma diferença no tempo de passagem da isoterma para todas as posições, sendo os tempos apresentados para a liga com 3% Cu menores quando comparados com os valores obtidos para a liga com 2% Cu, o que pode ser atribuído a uma influência mais acentuada quando adiciona-se um maior teor de Cu sobre a molhabilidade da liga na chapa molde. Ou seja, a adição de um maior teor de Cu proporciona um melhor contato entre o metal líquido e o molde refrigerado, resultando em um resfriamento mais rápido e eficaz, o que é comprovado pelos maiores valores de  $\dot{T}$  e  $V_L$  observadas para essa liga, o que foi observado de forma análoga para outros sistemas nos trabalhos de Faria et al. (2015) e Kakitani (2017). Além disso, o ajuste em forma de potência ( $P=a.t_L^b$ ) proposto é bastante apropriado para representar a correlação entre  $t$  e  $P$ , uma vez que o  $R^2$  ficou acima de 0,99.

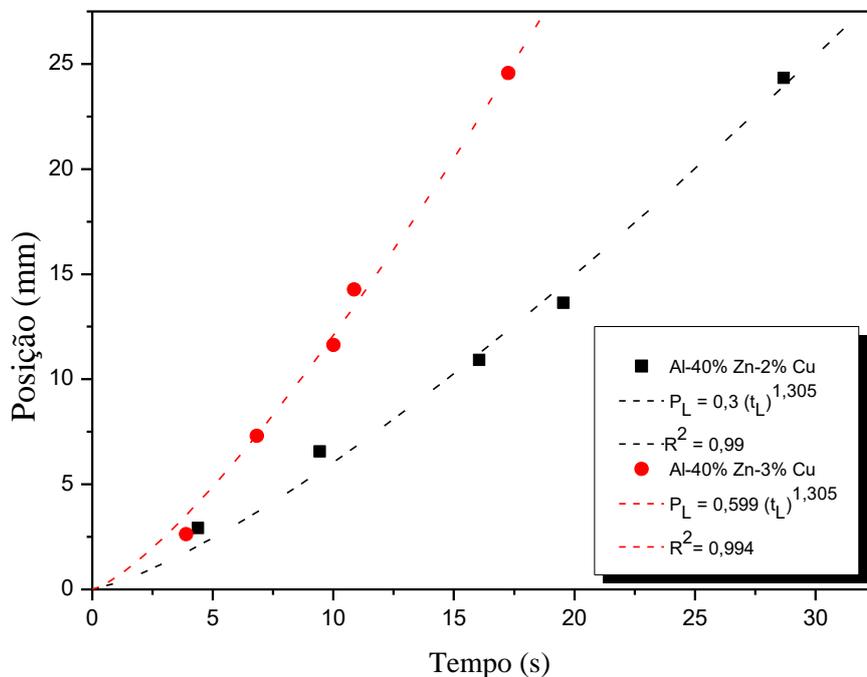


Figura 51 - Passagem da isoterma *liquidus* em função do tempo por posições estratégicas do lingote, para as ligas Al-40%Zn-2%Cu e Al-40%Zn-3%Cu solidificadas unidirecionalmente e suas leis experimentais.

A velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* ( $V_L$ ), expressa na Figura 52, representa a rapidez com que a frente de solidificação avança ao longo do material, sendo obtida através da derivada da função  $P(t)$ . Observa-se a redução na velocidade para ambas as ligas conforme a solidificação se processa, em decorrência da resistência térmica ocasionada pela camada solidificada, o que reduz a transmissão de energia no material.

Comparando as duas ligas em estudo, observou-se que a liga com maior teor de cobre apresenta maiores valores de velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*, o que pode ser atribuída a temperatura de vazamento do material, que foi apenas ligeiramente superior a *liquidus*, o que pode ter implicado na existência de núcleos já no início do processo de solidificação, e, dessa forma, um maior teor de soluto implicou em uma facilidade na passagem da isoterma ao longo do lingote, acarretando maiores velocidades de deslocamento e taxas de resfriamento para esse percentual.

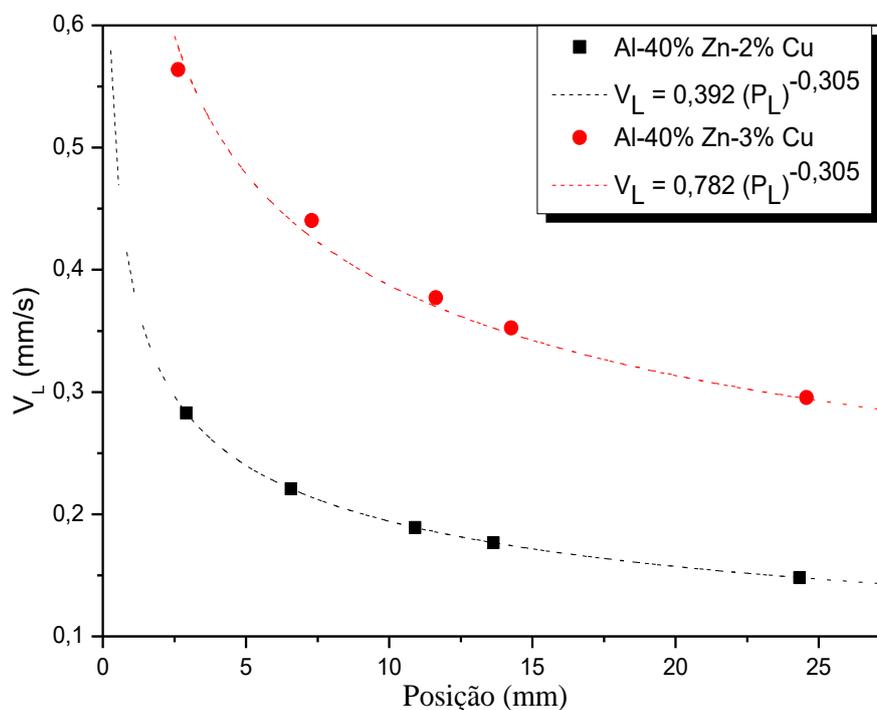


Figura 52 - Comparação das velocidades das isotermas *liquidus* em função da posição para as ligas em estudo.

A Taxa de resfriamento ( $\dot{T}$ ), exibida na Figura 53, faz alusão à redução observada na temperatura em função do tempo, ou seja, a quantidade de calor que está sendo extraído da peça em um determinado instante do processo de solidificação, sendo obtida experimentalmente através da interseção da reta de temperatura *liquidus* ( $T_L$ ) com as curvas de resfriamento para cada posição dos termopares, através do resultado do

quociente da leitura direta das temperaturas imediatamente anteriores e posteriores a  $T_L$  e dos tempos correspondentes, conforme está exibido na Figura 21.

A literatura mostra que os espaçamentos dendríticos diminuem com o aumento da velocidade de solidificação e da taxa de resfriamento, então sistemas de solidificação que favoreçam essas condições devem em princípio contribuir para a obtenção de produtos de melhor resistência mecânica (GOULART, 2010).

Observa-se para as curvas de  $V_L$  e  $\dot{T}$  um perfil decrescente conforme aumenta-se a distância da interface metal/molde, o que ocorre em função da formação de uma camada solidificada aumentando a resistência térmica do sólido dificultando a passagem de calor e, conseqüentemente, diminuindo os valores dessas variáveis térmicas.

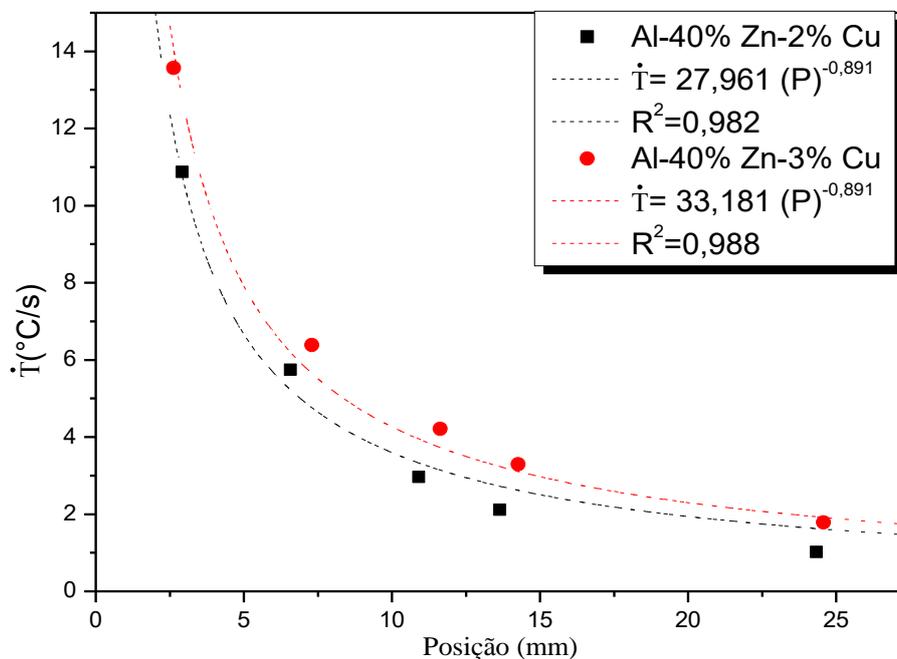


Figura 53 - Taxa de resfriamento experimental em função da posição da isoterma *liquidus*, para as ligas Al-40%Zn-2%Cu e Al-40%Zn-3%Cu solidificadas no dispositivo unidirecional vertical ascendente.

O gradiente térmico à frente da interface sólido/líquido ( $G_L$ ) indica a forma como a temperatura está distribuída por unidade de comprimento (consistindo, portanto, na diferença da temperatura da parte sólida em relação à parte ainda no estado líquido), sendo obtidos a partir dos valores experimentais da velocidade da isoterma *liquidus* e da taxa de resfriamento. De acordo com Garcia (2001), no processo de solidificação unidirecional o aumento do gradiente térmico favorece o surgimento de grãos. Vale salientar que esse

gradiente, assim como a velocidade de solidificação, tende a decair com o decorrer do processo, uma vez que tende sempre ao equilíbrio de temperatura.

Na figura 54 nota-se que, ao decorrer do processo de solidificação, pode ser observada uma redução no gradiente térmico, o que pode ser interpretado como uma diminuição na variação de temperatura entre o material no estado líquido e a fase sólida recém-formada, conforme observa-se um deslocamento da interface sólido-líquido.

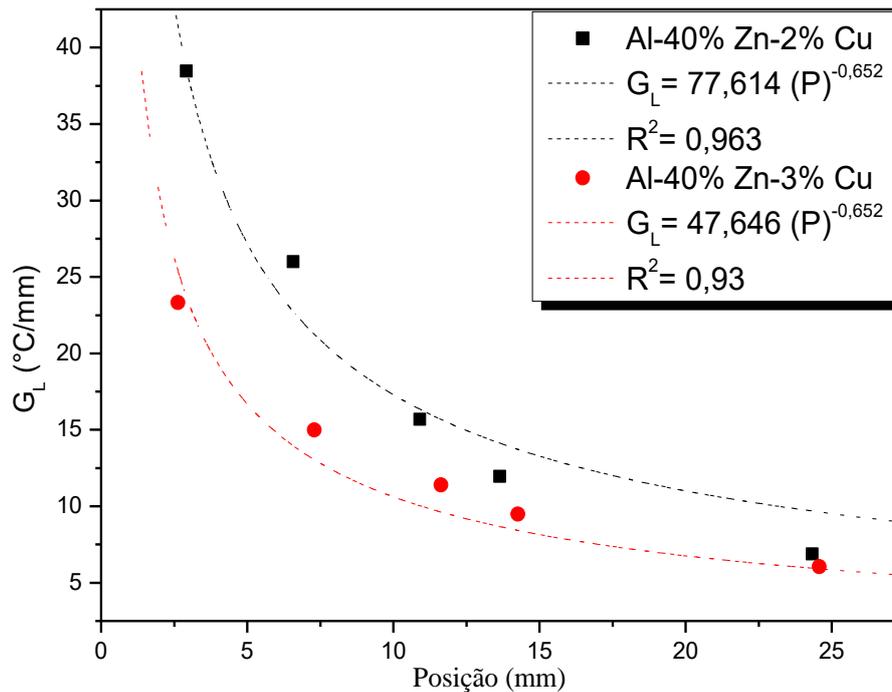


Figura 54 - Comparação dos gradientes térmicos em função da posição para as ligas em estudo.

## 5.2 Caracterização macroestrutural

As Figuras 55 e 56, respectivamente, exibem a macroestrutura de solidificação das ligas Al-40%Zn-2%Cu e Al-40%Zn-3%Cu, sendo as mesmas compostas unicamente pela zona equiaxial. Pode-se atribuir o surgimento dos núcleos geradores dos grãos equiaxiais pelos seguintes fatores: apesar do experimento de solidificação ter sido conduzido inicialmente com temperaturas cerca de 15% acima da *liquidus* (para garantir que toda a liga se encontrava fundida), com o deslocamento do cadinho até o dispositivo de solidificação e o vazamento das ligas em um molde metálico no qual já havia sido acionada a refrigeração por água, verificou-se que a temperatura de vazamento do líquido foi apenas ligeiramente superior à *liquidus*, o que promoveu um resfriamento quase

instantâneo da liga quando do contato com as paredes frias do molde. Além disso, em função das correntes convectivas provocadas pelo vazamento, ocorre a quebra dos grãos que são formados nas paredes da lingoteira e das ramificações dendríticas, sendo esses grãos conduzidos pelas correntes até a região central do lingote, e, uma vez que o líquido já se encontra a temperaturas abaixo da *liquidus*, não há possibilidade de refusão dessas partículas, e essas crescem dendriticamente em todas as direções a uma velocidade determinada pela taxa de extração de calor (GARCIA, 2011).

Além disso, pode ocorrer a perda de calor do líquido na superfície superior do lingote por radiação em decorrência do contato com o meio ambiente e, como consequência, o mesmo fica super-resfriado termicamente permitindo a nucleação de pequenos cristais equiaxiais, que decantam caso tenham maior densidade do que o líquido (e cujo crescimento continua à medida que o líquido prossegue com seu processo de resfriamento) (GARCIA, 2011).

Sendo assim, a sobrevivência desses cristais arrastados pelas correntes de convecção e consequente crescimento do tamanho da zona equiaxial é favorecida pelo baixo superaquecimento (uma vez que elevados valores irão favorecer a refusão dos cristais e das ramificações), movimento convectivo intenso (uma vez que a ação dessas correntes contribui tanto para fragmentação das ramificações dendríticas, como para uma dissipação mais rápida do superaquecimento, favorecendo as chances de sobrevivência dessas ramificações) (GARCIA, 2011).

Nesse contexto, Murakami & Okamoto (1984) estudaram a formação de cristais equiaxiais em lingotes e observaram os fenômenos citados, sendo demonstrada a importância do fluxo convectivo do líquido na formação da zona equiaxial (seja pela força dos movimentos convectivos podem romper os braços das dendritas, ou pelo transporte dos cristais formados na parede do molde no início da solidificação, que podem ser transportados para o centro do líquido, onde, se sobreviverem, uma zona equiaxial se desenvolve). Vale salientar que Rocha et al. (2000) também destacam a importância da convecção forçada para o alumínio quando da formação da zona equiaxial bem como na eficiência do nível de refino de grão.

Lima (2014), por sua vez, estudou 3 composições de ligas Al-Zn e verificou que com o aumento na porcentagem de zinco o tamanho da zona equiaxial aumenta progressivamente, suprimindo a formação da zona colunar. Peralta e Moreira (2000) estudaram o comportamento do zinco e da liga eutética Zn-5%Al quando submetidos à

injeção do gás argônio durante o processo de solidificação, sendo observados discretos aumentos na formação da zona equiaxial.

Com relação a influência da adição de cobre a ligas de alumínio, é relevante também citar o trabalho de Quaresma, Santos e Garcia (2000) que estudaram 2 ligas do sistema Al-Cu, com composições nominais de Al-4,5%Cu e Al-15%Cu, e observaram que apenas a liga Al-4,5%Cu apresentou uma transição colunar/equiaxial bem definida, enquanto a macroestrutura da liga Al-15%Cu mostrou-se completamente equiaxial, o que pode indicar que, quando adicionado a ligas de Al, o Cu pode atuar como agente nucleante, promovendo um refinamento da estrutura.



Figura 55 - Macroestrutura da seção longitudinal da liga Al-40%Zn-2%Cu solidificada de forma unidirecional vertical ascendente.



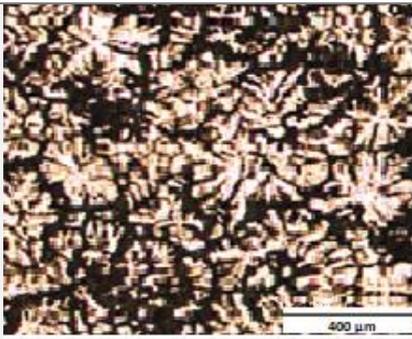
Figura 56 - Macroestruturas da seção longitudinal da liga Al-40%Zn-3%Cu solidificada de forma unidirecional vertical ascendente.

### 5.3 Caracterização microestrutural

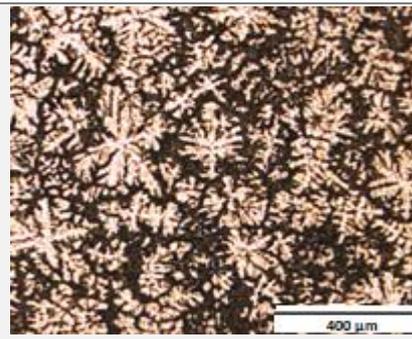
A Figura 57 exibe 14 imagens das microestruturas transversais nas posições correspondentes às alturas dos termopares para as ligas Al-40%Zn-2%Cu e Al-40%Zn-3%Cu, obtidas através do microscópio Confocal Lext, todas sendo registradas com escala de 400 $\mu$ m para estabelecer critérios comparativos, sendo essas associadas com os parâmetros térmicos (como  $V_L$  e  $\dot{T}$ ) e seus espaçamentos dendríticos ( $\lambda_1$  e  $\lambda_3$ ). Observa-se uma microestrutura dendrítica caracterizada pela presença de braços primários e terciários e que, as maiores velocidades e taxas de resfriamento verificadas em posições mais próximas a chapa/molde, acarretam em um maior refinamento da microestrutura para essas posições, o que correlaciona-se com o aumento da resistência térmica em função da camada solidificada formada, que implica em um perfil de formação dendrítica crescente ao longo do lingote, com aumento nos espaçamentos dendríticos conforme afasta-se da chapa molde. Tal fato expressa a importância do estudo das variáveis térmicas, uma vez que elas refletem diretamente na microestrutura apresentada pelo material, e conseqüentemente suas propriedades.

**Al-40%Zn-2%Cu – ( $\lambda_1$ )**

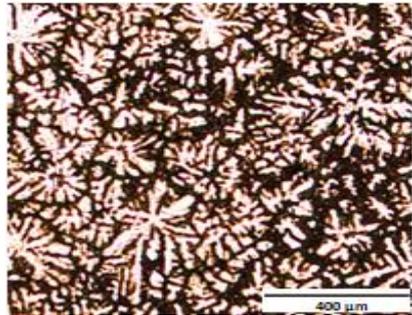
**Al-40%Zn-3%Cu – ( $\lambda_1$ )**



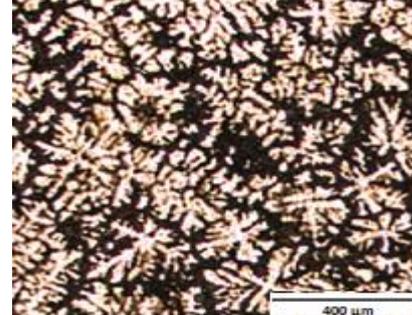
Posição: 2,92mm  
 $V_L=0,28\text{mm/s}$   
 $\dot{T}= 10,87^\circ\text{C/s}$   
 $G_L= 38,45^\circ\text{C/mm}$   
 $\lambda_1= 513,66\mu\text{m}$   
 $\lambda_3= 42,53\mu\text{m}$



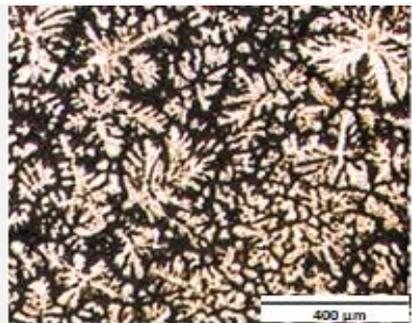
Posição: 2,63mm  
 $V_L= 0,58\text{mm/s}$   
 $\dot{T}= 13,57^\circ\text{C/s}$   
 $G_L= 23,31^\circ\text{C/mm}$   
 $\lambda_1= 488,71\mu\text{m}$   
 $\lambda_3= 39,79\mu\text{m}$



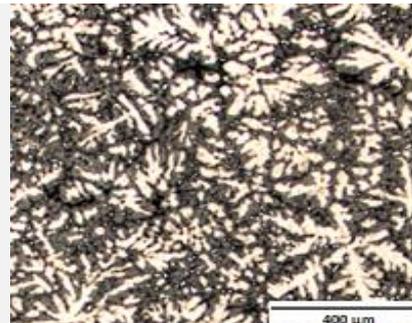
Posição: 6,57mm  
 $V_L=0,22\text{mm/s}$   
 $\dot{T}= 5,74^\circ\text{C/s}$   
 $G_L= 26^\circ\text{C/mm}$   
 $\lambda_1= 623,92\mu\text{m}$   
 $\lambda_3= 55,46\mu\text{m}$



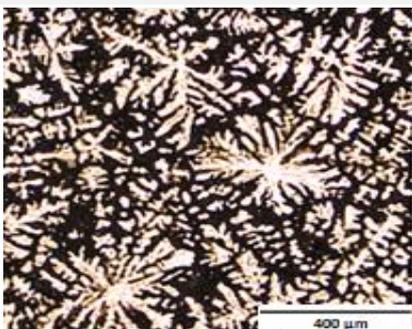
Posição: 7,3mm  $V_L=$   
 $0,43\text{mm/s}$   
 $\dot{T}= 6,39^\circ\text{C/s}$   
 $G_L= 14,98^\circ\text{C/mm}$   
 $\lambda_1= 600,52\mu\text{m}$   
 $\lambda_3= 48,13\mu\text{m}$



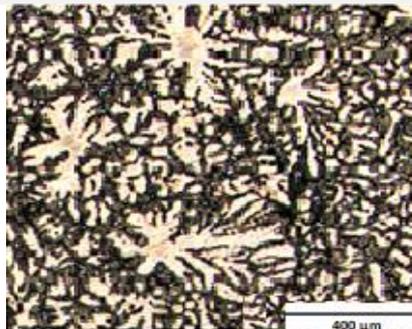
Posição: 10,91mm  
 $V_L= 0,19\text{mm/s}$   
 $\dot{T}= 2,97^\circ\text{C/s}$   
 $G_L= 15,68^\circ\text{C/mm}$   
 $\lambda_1= 723,57\mu\text{m}$   
 $\lambda_3= 64,7\mu\text{m}$



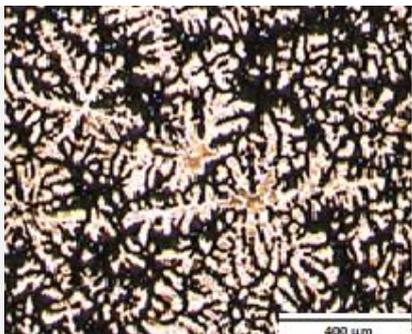
Posição: 11,63mm  
 $V_L= 0,37\text{mm/s}$   
 $\dot{T}= 4,21^\circ\text{C/s}$   
 $G_L= 11,38^\circ\text{C/mm}$   
 $\lambda_1= 703,16\mu\text{m}$   
 $\lambda_3= 54,98\mu\text{m}$



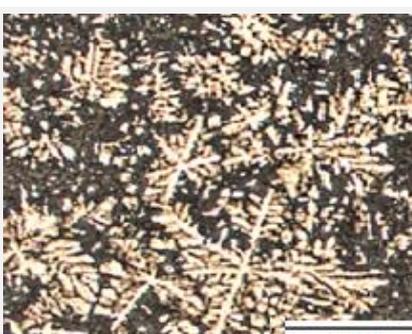
Posição: 13,64mm  
 $V_L= 0,18\text{mm/s}$   
 $\dot{T}= 2,11^\circ\text{C/s}$   
 $G_L= 11,96^\circ\text{C/mm}$   
 $\lambda_1= 817,42\mu\text{m}$   
 $\lambda_3= 73,81\mu\text{m}$



Posição: 14,26mm  
 $V_L= 0,35\text{mm/s}$   
 $\dot{T}= 3,29^\circ\text{C/s}$   
 $G_L= 9,48^\circ\text{C/mm}$   
 $\lambda_1= 756,07\mu\text{m}$   
 $\lambda_3= 62,38\mu\text{m}$



Posição: 24,33mm  
 $V_L= 0,15\text{mm/s}$   
 $\dot{T}= 1,02^\circ\text{C/s}$   
 $G_L= 6,88^\circ\text{C/mm}$   
 $\lambda_1= 1014,36\mu\text{m}$   
 $\lambda_3= 94,85\mu\text{m}$



Posição: 24,57mm  
 $V_L= 0,29\text{mm/s}$   
 $\dot{T}= 1,78^\circ\text{C/s}$   
 $G_L= 6,05^\circ\text{C/mm}$   
 $\lambda_1= 952,34\mu\text{m}$   
 $\lambda_3= 78,19\mu\text{m}$

Figura 57- Microestrutura transversal ao fluxo de calor  $\lambda_1$  e  $\lambda_3$  para as ligas Al-40%Zn-2%Cu e Al-40%Zn-3%Cu.

As Figura 58 e 59 exibem os valores das leis experimentais dos espaçamentos dendríticos ( $\lambda_1$  e  $\lambda_3$ ) para as ligas Al-40%Zn-2%Cu e Al-40%Zn-3%Cu em função da posição dos termopares em relação a chapa/molde, sendo a barra de erro uma representação do desvio padrão obtido pelas 70 medições realizadas para cada posição pelo método proposto por Gündüz e Çadirli (2002).

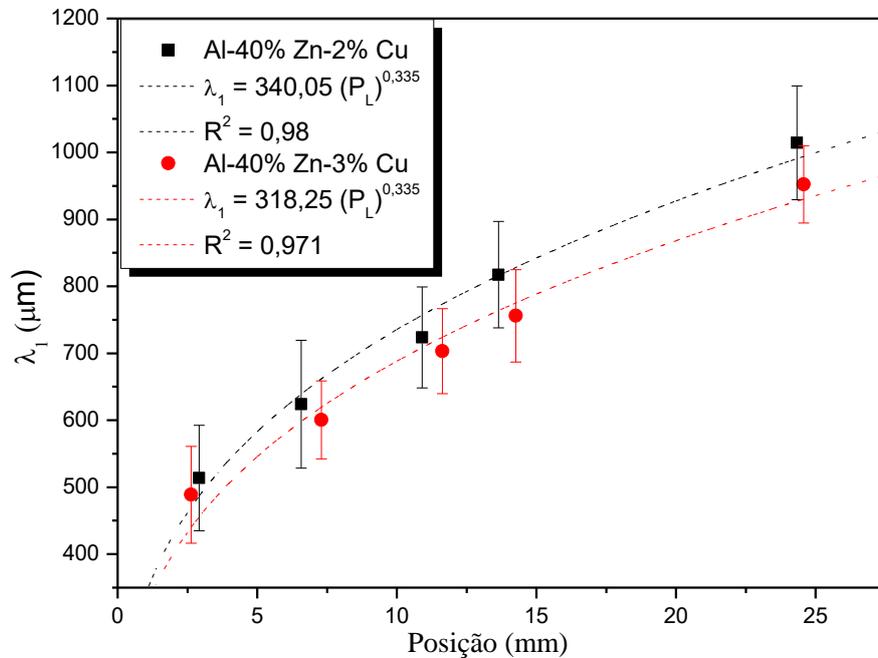


Figura 58 - Espaçamento dendrítico primário  $\lambda_1$  em função da posição relativa a chapa/molde e leis experimentais para as duas ligas em estudo.

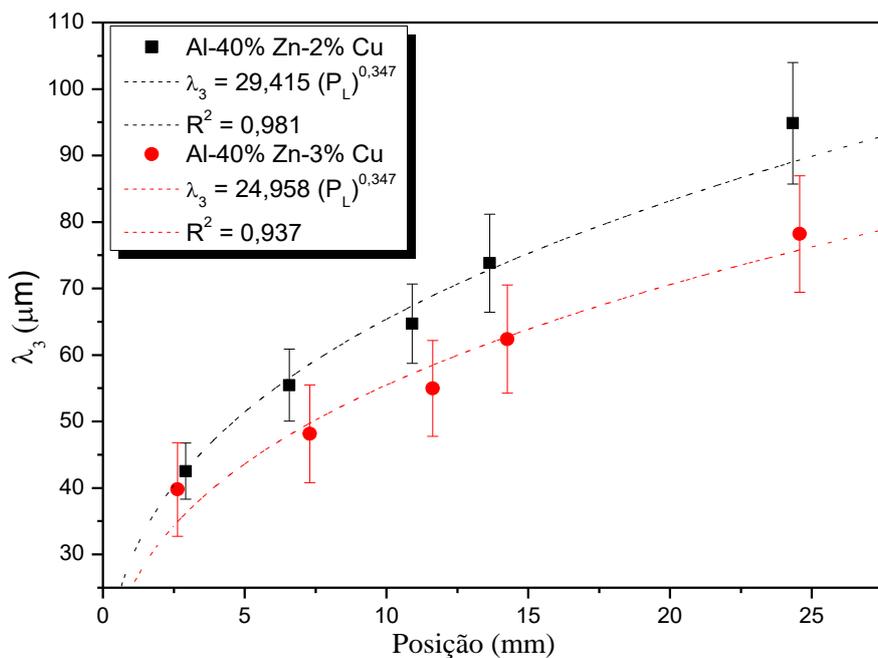


Figura 59 - Espaçamento dendrítico terciário  $\lambda_3$  em função da posição relativa a chapa/molde e leis experimentais para as duas ligas em estudo.

Através de uma análise desses resultados, observa-se que os espaçamentos dendríticos são mais refinados nas posições mais próximas da base refrigerada em função da rápida extração de calor promovida pela passagem de água e consequente contato do metal líquido com a chapa-molde refrigerada, e, conforme se distancia dessa região, as dendritas se tornam cada vez mais grosseiras em função da extração de calor não tão eficaz e inércia térmica observada no seio da massa líquida.

Comparando os resultados encontrados para as duas composições nominais das ligas em estudo, observa-se que a variação estudada no teor de soluto não alterou de forma significativa os valores dos espaçamentos, apesar de observar uma tendência de diminuição nos espaçamentos para a liga com o maior teor de soluto. Essa tendência pode ser atribuída a potencialização da rejeição de soluto, que favorece a obtenção de menores espaçamentos, em função da acentuação da difusão lateral de soluto para os canais interdendríticos conforme também foi verificado por Sharp e Hellawell (1969), Spittle e Lloyd (1979), Osorio et al. (2003) e Garcia (2005). As curvas representam as leis experimentais obtidas a partir dos pontos obtidos e ajustados por uma função de potência, onde o fator de correlação obtido foi acima de 0,9.

As Figuras 60 e 61 estabelecem as relações entre os espaçamentos dendríticos e os parâmetros térmicos ( $\dot{T}$  e  $V_L$ ). Observou-se uma tendência similar a descrita pela literatura (DANTAS, 2014; GARCIA, 2011; GOULART, 2010), que mostra que os espaçamentos dendríticos diminuem com o aumento da velocidade de solidificação e da taxa de resfriamento, e esses parâmetros variam de altos valores, nas proximidades do molde, seguindo um perfil decrescente ao longo do lingote nos processos de solidificação unidirecional com a utilização de moldes refrigerados à água. Isso ocorre em decorrência da formação de uma fina camada de metal que se solidifica junto à parede do molde, e, com a formação do espaço físico separando o metal e molde a medida que o processo avança, e com a evolução da camada solidificada no líquido, há um aumento da resistência térmica à passagem do calor em direção ao molde. Vale salientar que o coeficiente de correlação entre os pontos e a curva traçada é superior a 0,9, o que indica que a equação é capaz de descrever o comportamento apresentado pelo material.

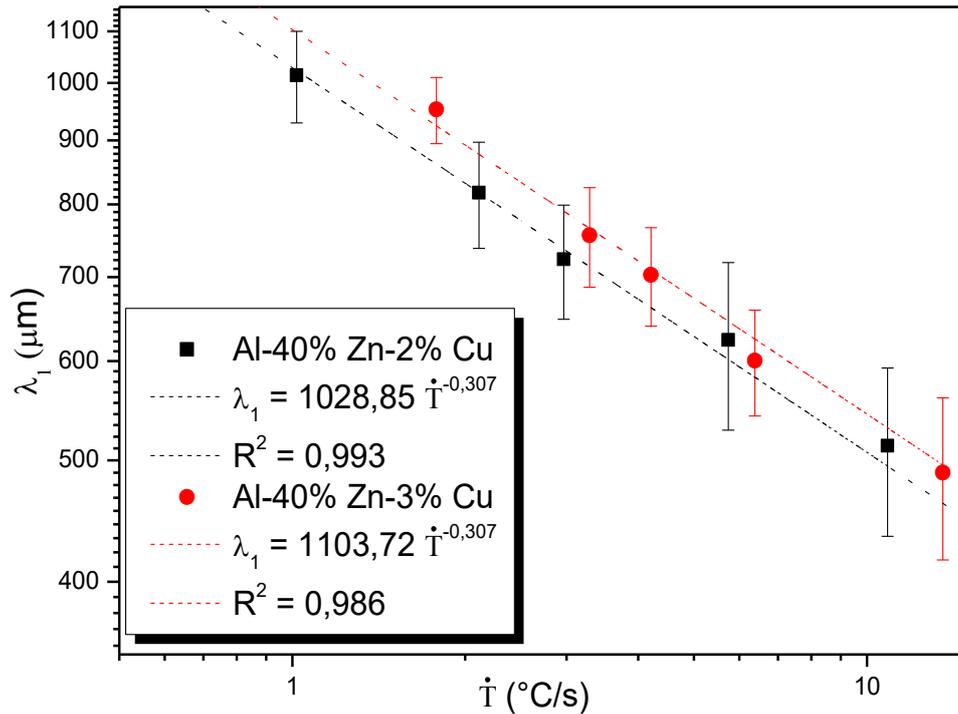


Figura 60 – Correlação entre os valores do espaçamento dendrítico primário ( $\lambda_1$ ) e as taxas de resfriamento.

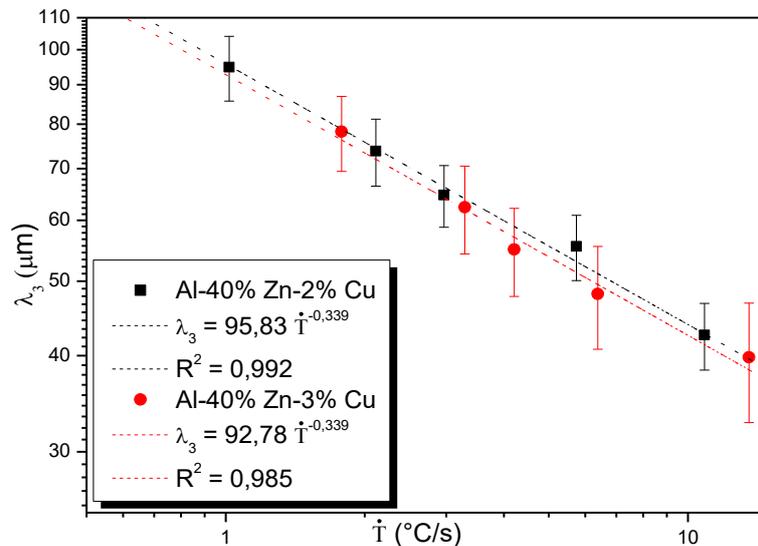


Figura 61 - Correlação entre os valores do espaçamento dendrítico terciário ( $\lambda_3$ ) e as taxas de resfriamento.

As Figuras 62 e 63 exibem a relação entre os valores experimentais dos espaçamentos dendríticos ( $\lambda_1$  e  $\lambda_3$ ) e a velocidade de avanço ou deslocamento da isoterma *liquidus* para as ligas Al-40%Zn-2%Cu e Al-40%Zn-3%Cu. É perceptível o perfil decrescente da curva, indicando que as mais altas eficiências na extração de calor são obtidas em posições mais próximas à chapa-molde, em instantes iniciais da solidificação (sendo

assim, observa-se uma tendência de redução dos espaçamentos quando há aumento da velocidade da isoterma). Observa-se também um coeficiente de correlação ( $R^2 > 0.9$ ) entre os pontos e a curva traçada, indicando que as funções obtidas são adequadas para expressar o comportamento dos espaçamentos em função da velocidade.

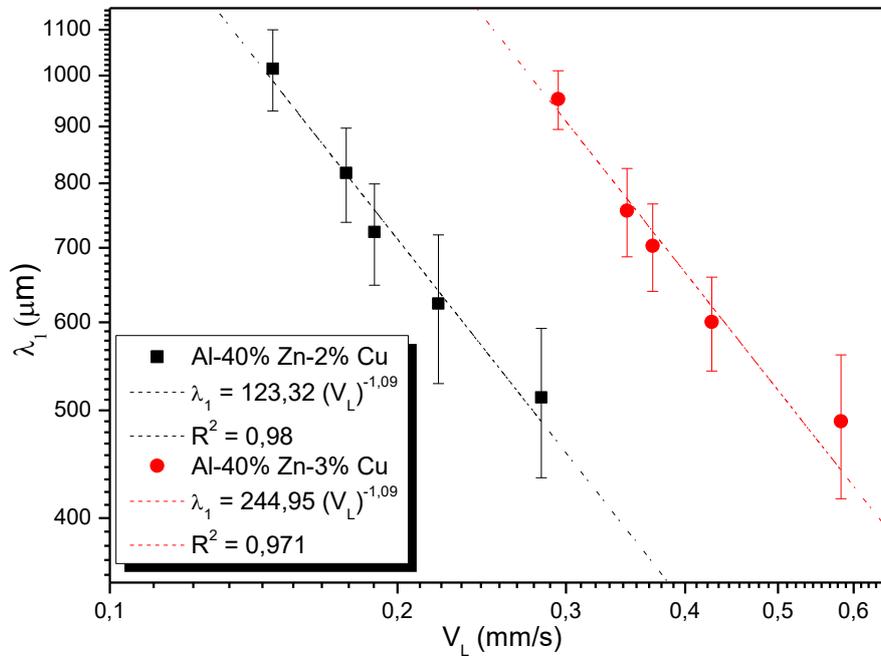


Figura 62 - Correlação entre os valores do espaçamento dendrítico primário ( $\lambda_1$ ) e as velocidades de avanço isoterma *liquidus*.

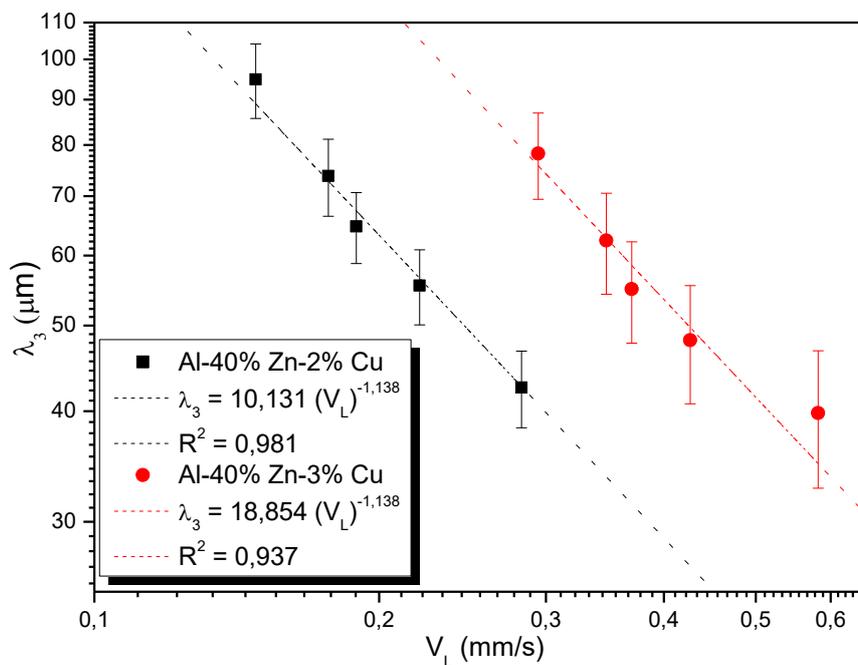


Figura 63 - Correlação entre os valores do espaçamento dendrítico terciário ( $\lambda_3$ ) e as velocidades de avanço isoterma *liquidus*.

Percebe-se, pelas figuras mostradas ao longo desse tópico, a possibilidade de obtenção de leis experimentais que caracterizam o crescimento dendrítico, através da relação entre a média dos espaçamentos primários e terciários aferidos e as variáveis térmicas envolvidas no processo de solidificação. Essas leis que regem o comportamento da microestrutura em função das variáveis de solidificação são de extrema importância para a indústria metalúrgica, uma vez que permite a programação das variáveis do processo conforme a microestrutura desejada (o que, por sua vez, tem grande influência nas propriedades apresentadas pelo material).

#### 5.4 Caracterização microestrutural por MEV

As Figuras 64 a 67 apresentam microestruturas das seções transversais das ligas Al-40%Zn-2%Cu e Al-40%Zn-3%Cu, obtidas via microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 1000x, nas posições correspondentes as alturas dos termopares no lingote. Nessas imagens podem ser observadas dendritas ricas em Al ( $\alpha$ ), e o zinco ( $\eta$ ) disperso em toda a matriz, porém estando mais localizado na região interdendrítica, assim como o cobre (Cu). Foi realizado um Map (que realiza uma varredura da peça na ampliação desejada e indica a composição química e os locais onde se concentram os elementos presentes na mesma, sendo cada elemento indicado por uma coloração distinta para facilitar a visualização) para verificar a distribuição dos elementos e em alguns pontos foi realizada uma análise pontual da composição química, sendo comprovada a existência de fases compostas por Cu e Al e Cu e Zn, provavelmente referentes a fase  $\theta$  ( $\text{CuAl}_2$ ) e  $\epsilon$  ( $\text{CuZn}_5$ ), respectivamente.

As figuras 64 e 65 exibem as imagens com ampliação de 1000x da liga Al-40%Zn-2%Cu correspondentes às posições 2,92mm e 24,33mm permitindo em: a) visualização das dendritas circundadas pela fase lamelar  $\alpha+\eta$  (fase essa em destaque na Figura 64 para melhor visualização) e o cobre nas regiões interdendríticas, e, em b) a visualização do mapeamento da composição química, obtida através do recurso Map do EDS, permitindo observar a distribuição de cada elemento de acordo com sua coloração, na qual o Al pode ser identificado pela coloração avermelhada, o Zn apresenta coloração azulada e o Cu apresenta coloração esverdeada.

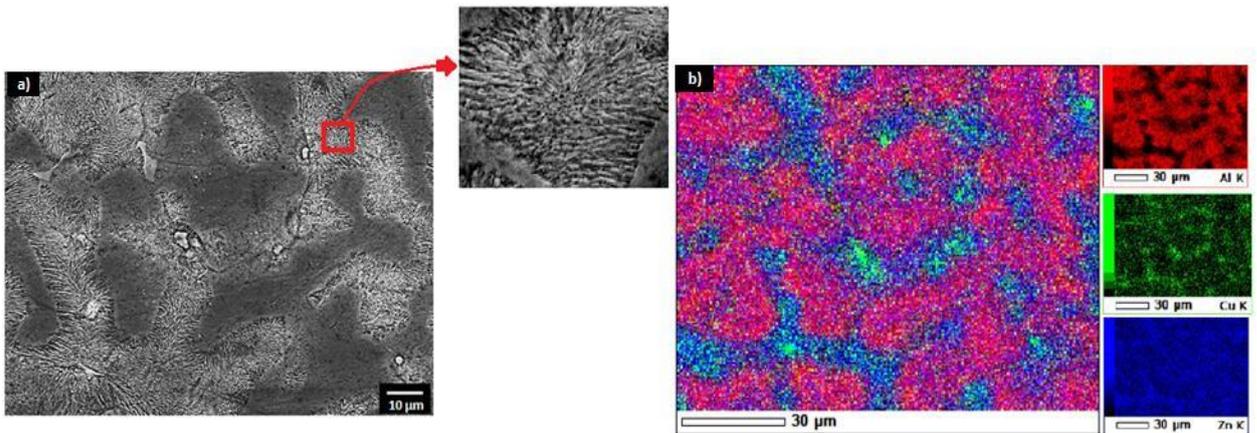


Figura 64 - Imagens com ampliação de 1000x da liga Al-40%Zn-2%Cu correspondentes à posição 2,92mm.

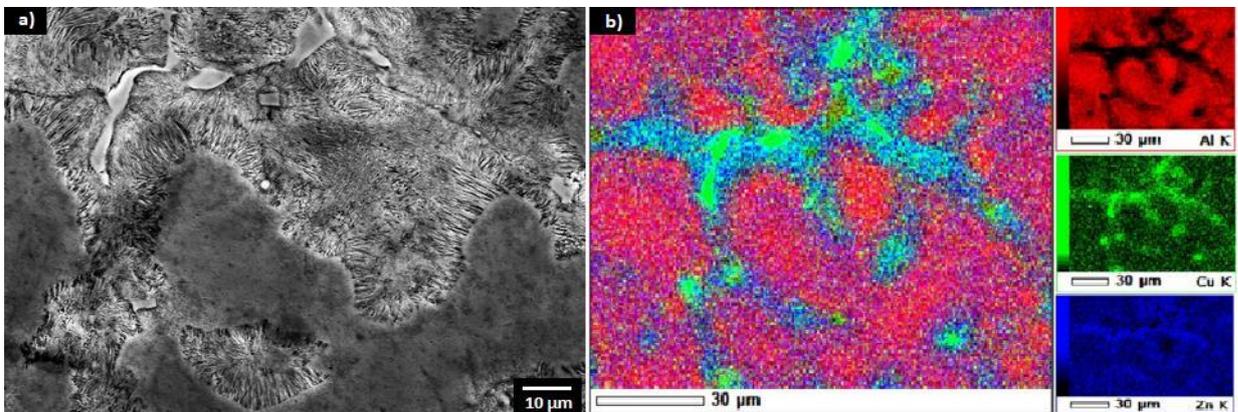


Figura 65- Imagens com ampliação de 1000x da liga Al-40%Zn-2%Cu correspondentes à posição 24,33mm.

Conforme observado por Shin et al. (2017B), a microestrutura das ligas Al-Zn-Cu consiste em dendritas ricas na fase  $\alpha$ -Al, com uma região de contorno dos grãos apresentando uma microestrutura bastante complexa, composta por uma fase lamelar  $\alpha + \eta$ , uma fase rica em  $\eta$  e fases relacionadas com Cu como  $\varepsilon$  ( $\text{CuZn}_5$ ) e a fase  $\theta$  ( $\text{CuAl}_2$ ), que atua reforçando essas ligas. Observa-se um refinamento da microestrutura com o aumento no teor de Cu, com uma modificação no tamanho das dendritas que compõe a microestrutura. Além disso, na região de fronteira de grãos concentra-se o Zn e Cu em maior quantidade, sendo essa região aumentada com essa mudança no teor de Cu entre as duas ligas, e, ao longo de uma mesma liga, essa região tende à diminuir ao longo da altura do lingote, uma vez que a elevada densidade do cobre, de aproximadamente  $8,9 \text{ g/cm}^3$  (enquanto a do zinco e do alumínio gira em torno de  $7,1$  e  $2,7 \text{ g/cm}^3$ , respectivamente) faz com que essas fases precipitem, ocasionando uma região de alta concentração próxima a superfície de extração de calor.

Adicionalmente, as figuras 66 e 67 exibem as imagens com ampliação de 1000x da liga Al-40%Zn-2%Cu correspondentes às posições 2,63mm e 24,57mm permitindo em: a) visualização das dendritas circundadas pela fase lamelar  $\alpha+\eta$  e o cobre nas regiões inderendriticas, e, em b) a visualização do mapeamento da composição química, obtida através do recurso Map do EDS, permitindo observar a distribuição de cada elemento de acordo com sua coloração, na qual o Al pode ser identificado pela coloração avermelhada, o Zn apresenta coloração esverdeada e o Cu apresenta coloração azulada.

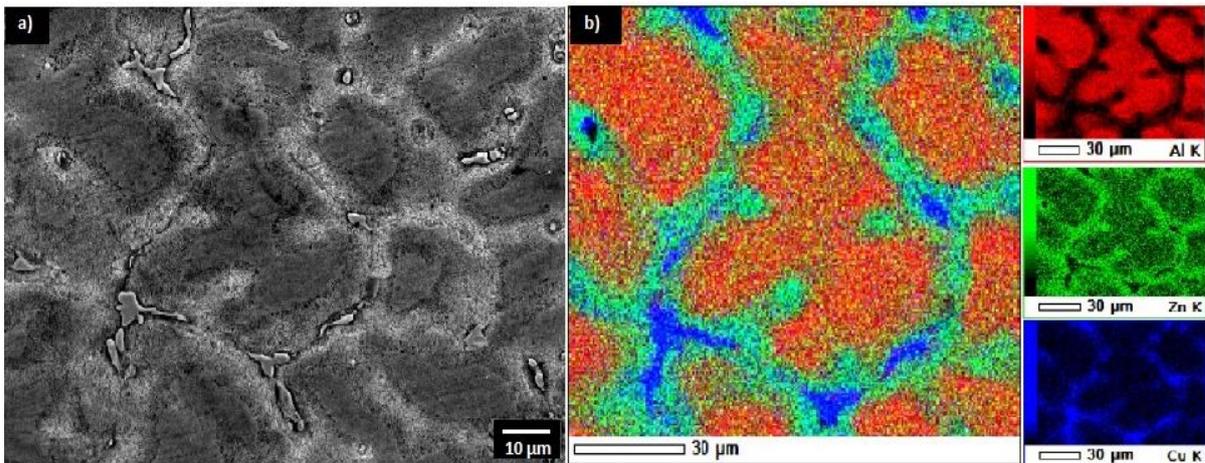


Figura 66 - Imagens com ampliação de 1000x da liga Al-40%Zn-3%Cu correspondentes a posição 2,63mm.

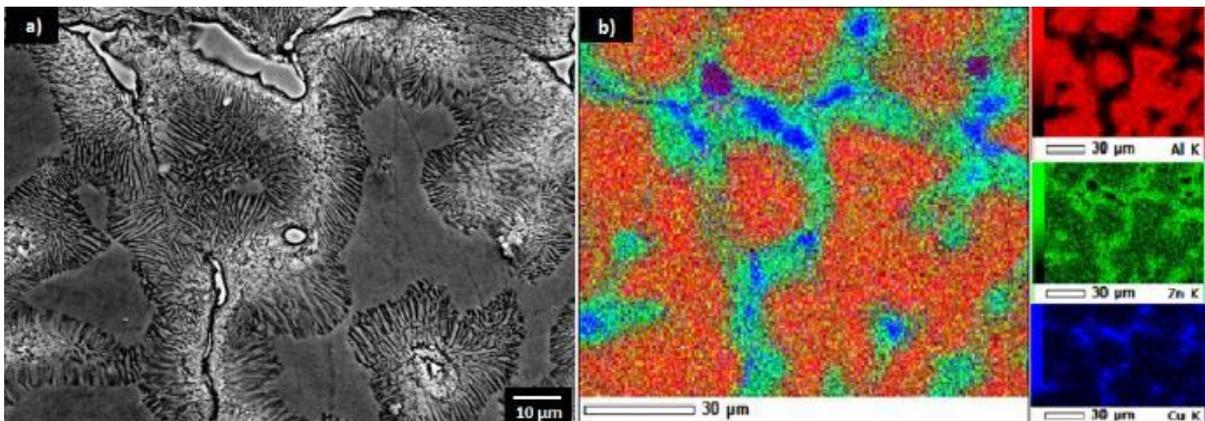


Figura 67 - Imagens com ampliação de 1000x da liga Al-40%Zn-3%Cu correspondentes à posição 24,57mm.

#### 5.4.1 Análise por espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDS)

Uma análise mais detalhada das fases e da composição foi realizada usando a técnica EDS para as ligas Al-40%Zn-2%Cu e Al-40%Zn-3%Cu, sendo os resultados mostrados

nas Figuras 68 a 88. As figuras 68 a 73 mostram os resultados para a fase  $\alpha$ -Al, constituída por uma grande quantidade de Zn e uma pequena quantidade de Cu.

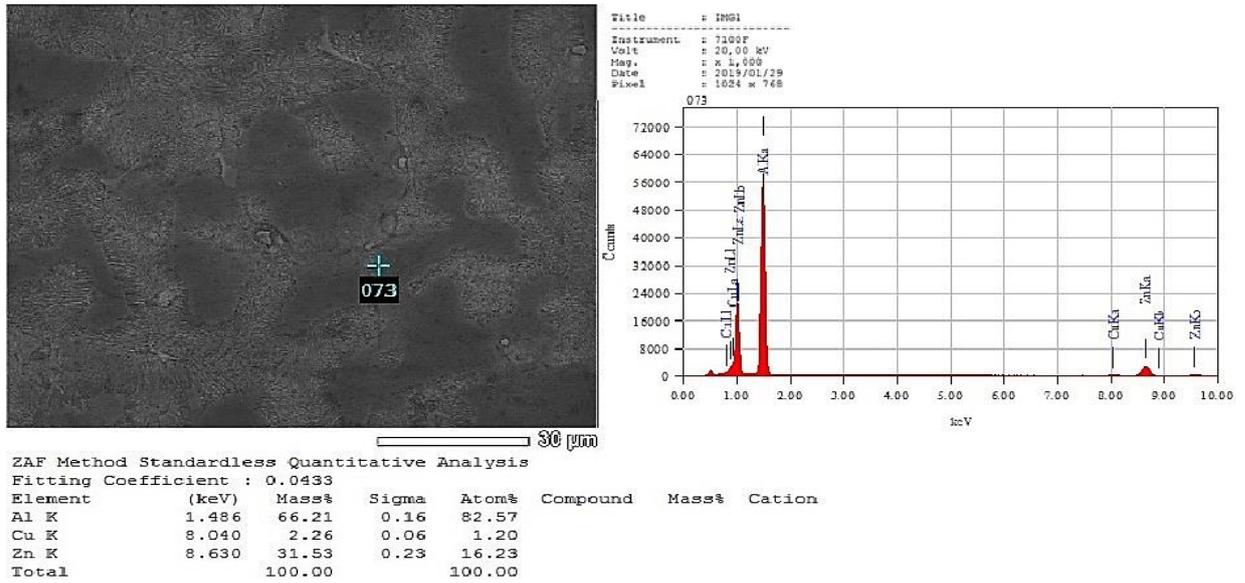


Figura 68 - Análise da composição química da fase  $\alpha$  correspondente à posição 2,92mm da liga Al-40%Zn-2%Cu, utilizando o recurso EDS do MEV com ampliação 1000x.

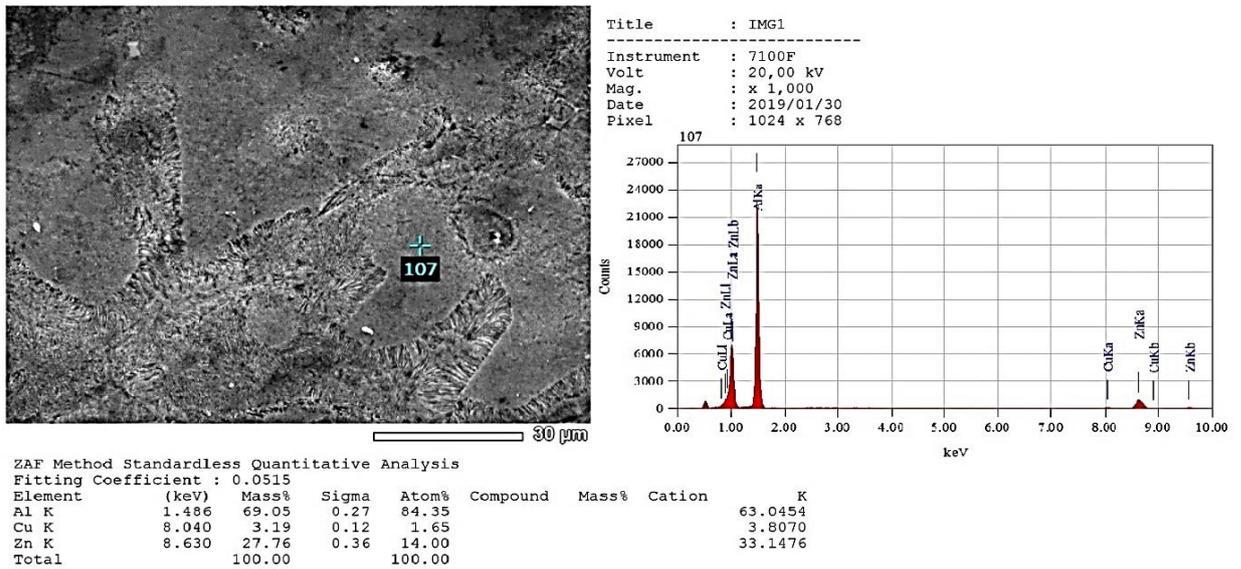


Figura 69 - Análise da composição química da fase  $\alpha$  correspondente à posição 6,57mm da liga Al-40%Zn-2%Cu, utilizando o recurso EDS do MEV com ampliação 1000x.

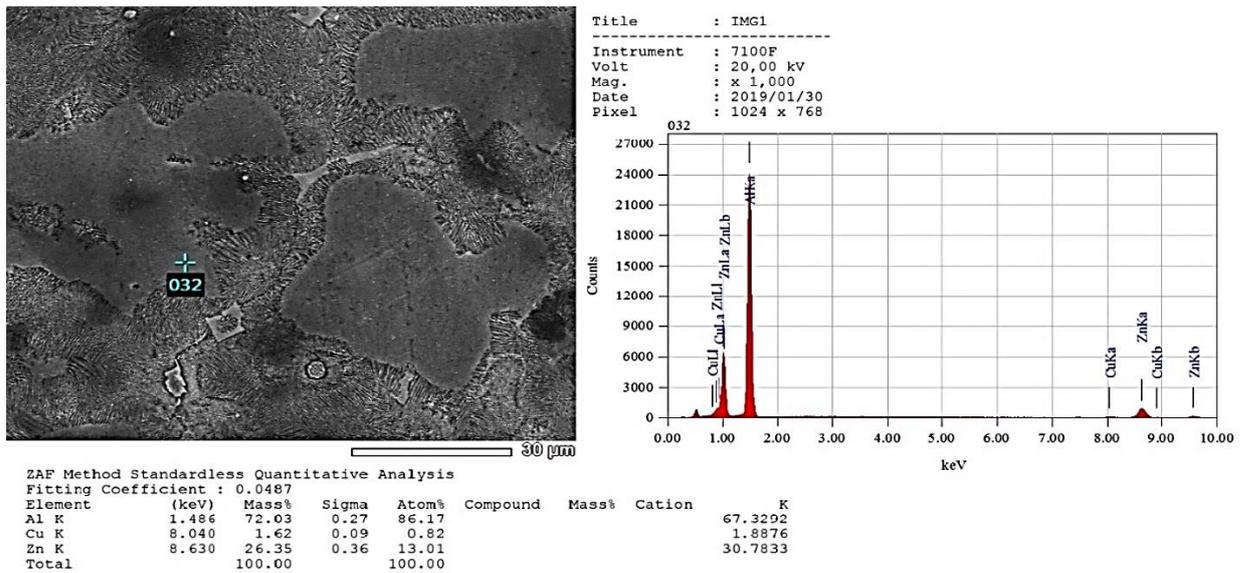


Figura 70 - Análise da composição química da fase  $\alpha$  correspondente à posição 13,64mm da liga Al-40%Zn-2%Cu, utilizando o recurso EDS do MEV com ampliação 1000x.

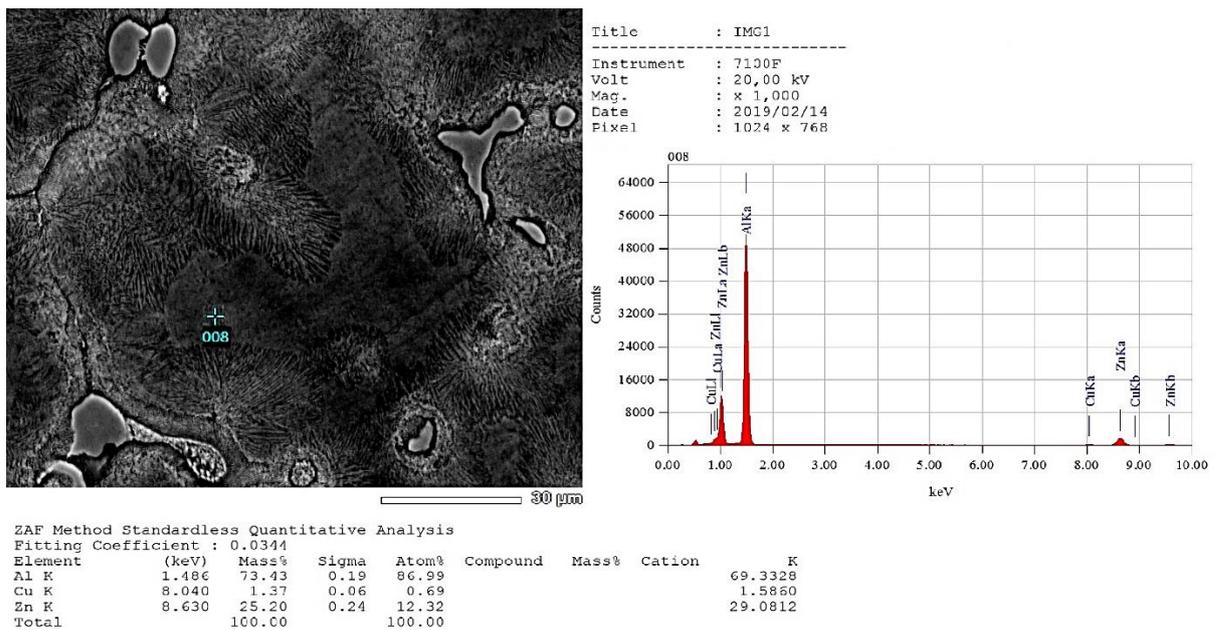


Figura 71 - Análise da composição química da fase  $\alpha$  correspondente à posição 2,63mm da liga Al-40%Zn-3%Cu, utilizando o recurso EDS do MEV com ampliação 1000x.

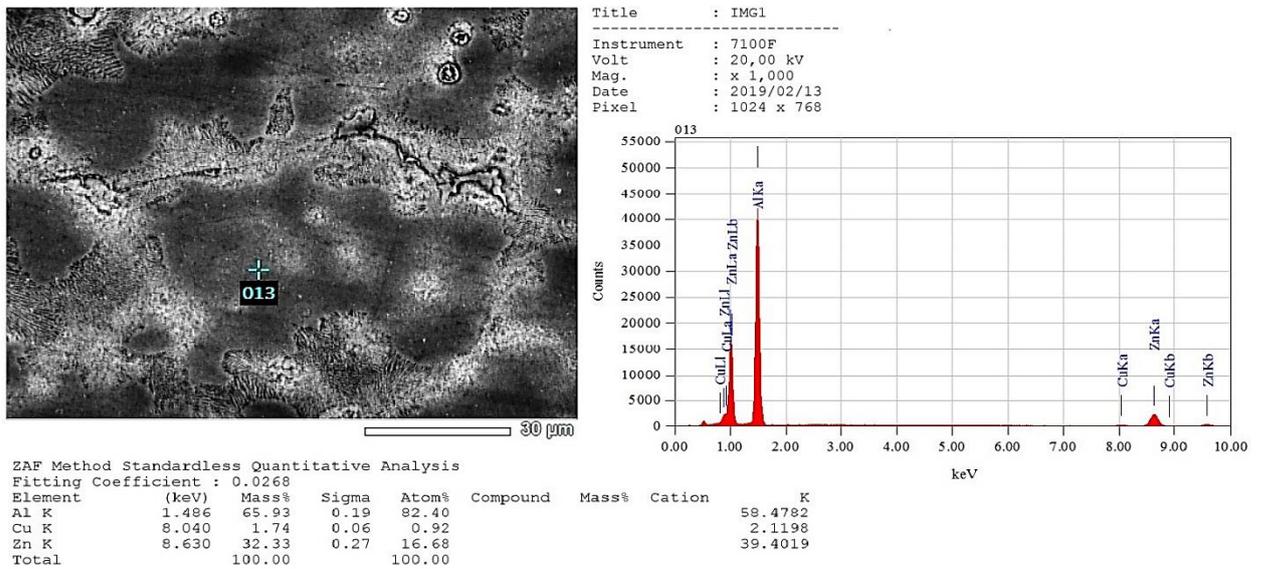


Figura 72 - Análise da composição química da fase  $\alpha$  correspondente à posição 7,3mm da liga Al-40%Zn-3%Cu, utilizando o recurso EDS do MEV com ampliação 1000x.

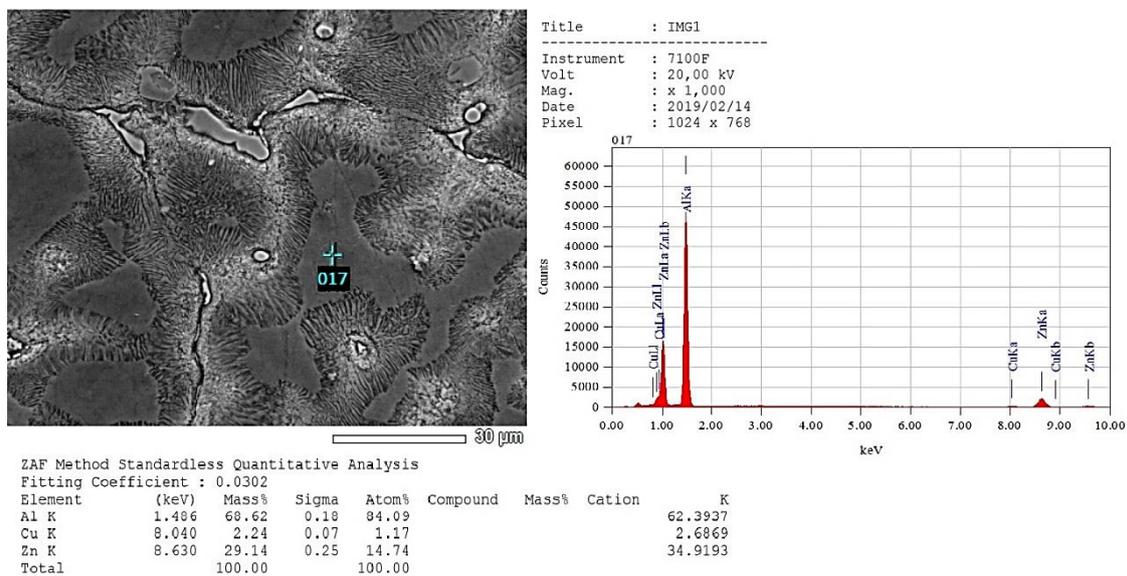


Figura 73 - Análise da composição química da fase  $\alpha$  correspondente à posição 24,57mm da liga Al-40%Zn-3%Cu, utilizando o recurso EDS do MEV com ampliação 1000x.

Conforme observado por Shin et al. (2017A), as medições de EDS sugerem que o conteúdo de Al na fase  $\alpha$  primária está entre 62,83 e 69,28% , os teores de Zn estão entre aproximadamente 28 a 33% e os teores de Cu entre 2,48 e 4,15% (% em peso) para as ligas Al-40%Zn-3%Cu, valores bem próximos aos encontrados para as ligas em estudo. A título de comparação, esse valor é consideravelmente maior do que o conteúdo de soluto dissolvido na fase  $\alpha$  primária de ligas típicas baseadas em Al-xSi, em decorrência da solubilidade limitada do soluto (Si) na fase  $\alpha$  dessas ligas. Esse elevado teor de Zn na

fase  $\alpha$  das ligas Al-x%Zn-3%Cu levaria, por sua vez, a um aumento significativo da dureza fase  $\alpha$  (que exibe um valor de cerca de 74HV para as ligas Al-10%Si-3%Cu (ADC12), cuja substituição pelas ligas desenvolvidas no trabalho vem sendo estudada, e cerca de 174 HV para as ligas Al-40%Zn-3%Cu).

Isso ocorre porque o Zn e Cu são introduzidos na matriz Al na forma de uma solução sólida, à medida que o superaquecimento do fundido das ligas desenvolvidas aumenta com a adição de Cu. Como resultado, e com o aumento do super-resfriamento, a taxa de solidificação aumenta, o que produziu uma solução sólida supersaturada. Portanto, presume-se que as ligas desenvolvidas melhorem sua resistência devido ao fortalecimento da solução sólida.

As figuras 74 a 79 exibem a estrutura lamelar das fases  $\alpha + \eta$ , com teores bastante próximos aos observados por Shin et al. (2017A), que, por sua vez, observou para a liga Al-40%Zn-3%Cu que essa fase apresentava teores de Zn entre 51,75 e 59,85%, teores de Al entre 38,56 e 43,04% e teores de Cu entre 1,94 e 5,21% (% em peso).

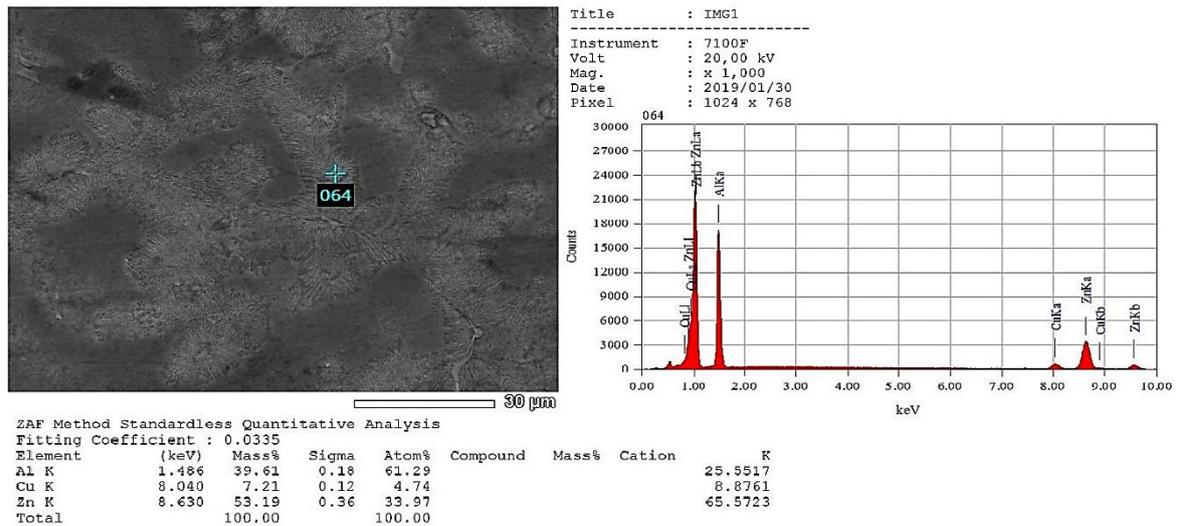
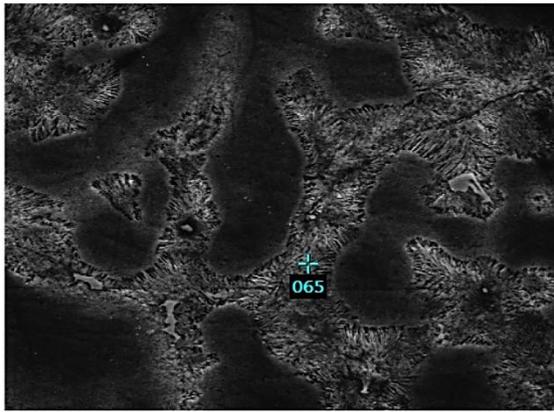
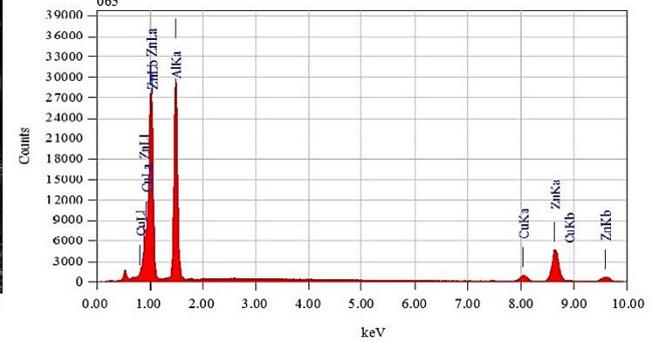


Figura 74 - Análise da composição química da região lamelar ( $\alpha+\eta$ ) correspondente à posição 2,92mm da liga Al-40%Zn-2%Cu, utilizando o recurso EDS do MEV com ampliação 1000x.



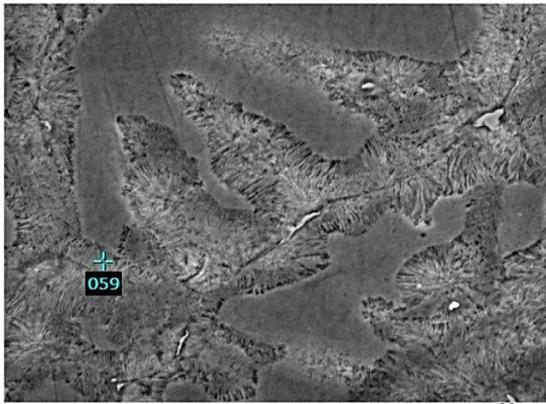
Title : IMG1  
 Instrument : 7100F  
 Volt : 20,00 kV  
 Mag. : x 1,000  
 Date : 2019/01/29  
 Pixel : 1024 x 768



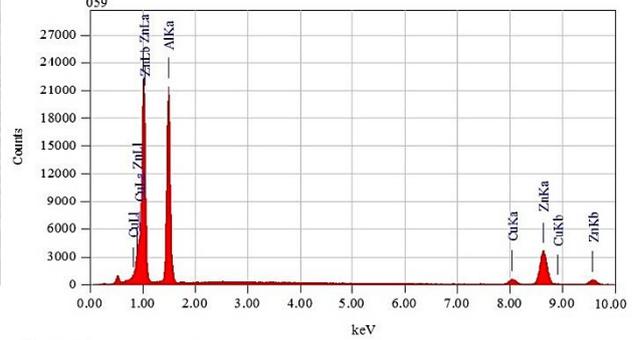
ZAF Method Standardless Quantitative Analysis  
 Fitting Coefficient : 0.0535

Element	(keV)	Mass%	Sigma	Atom%	Compound	Mass%	Cation	K
Al K	1.486	44.12	0.15	65.59				30.2987
Cu K	8.040	7.11	0.10	4.49				8.8544
Zn K	8.630	48.77	0.28	29.93				60.8469
Total		100.00		100.00				

Figura 75 - Análise da composição química da região lamelar ( $\alpha+\eta$ ) correspondente à posição 6,57mm da liga Al-40%Zn-2%Cu, utilizando o recurso EDS do MEV com ampliação 1000x.



Title : IMG1  
 Instrument : 7100F  
 Volt : 20,00 kV  
 Mag. : x 1,000  
 Date : 2019/01/29  
 Pixel : 1024 x 768



ZAF Method Standardless Quantitative Analysis  
 Fitting Coefficient : 0.0363

Element	(keV)	Mass%	Sigma	Atom%	Compound	Mass%	Cation	K
Al K	1.486	43.12	0.18	64.68				29.1647
Cu K	8.040	5.50	0.11	3.50				6.8412
Zn K	8.630	51.38	0.34	31.82				63.9942
Total		100.00		100.00				

Figura 76 - Análise da composição química da fase lamelar ( $\alpha+\eta$ ) correspondente à posição 10,91mm da liga Al-40%Zn-2%Cu, utilizando o recurso EDS do MEV com ampliação 1000x.

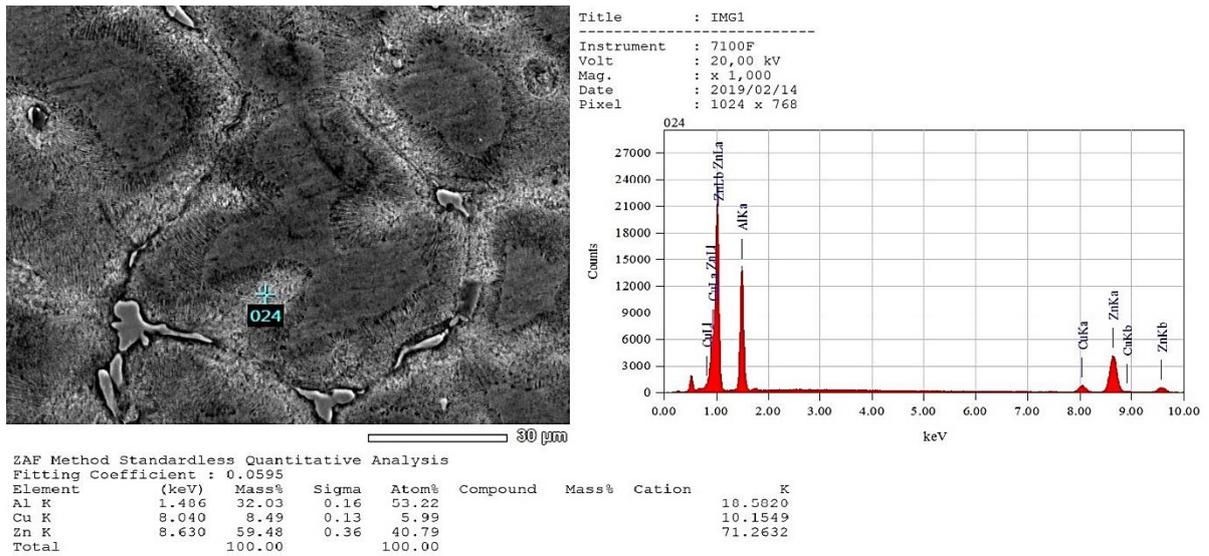


Figura 77 - Análise da composição química da fase lamelar ( $\alpha+\eta$ ) correspondente à posição 2,63mm da liga Al-40%Zn-3%Cu, utilizando o recurso EDS do MEV com ampliação 1000x.

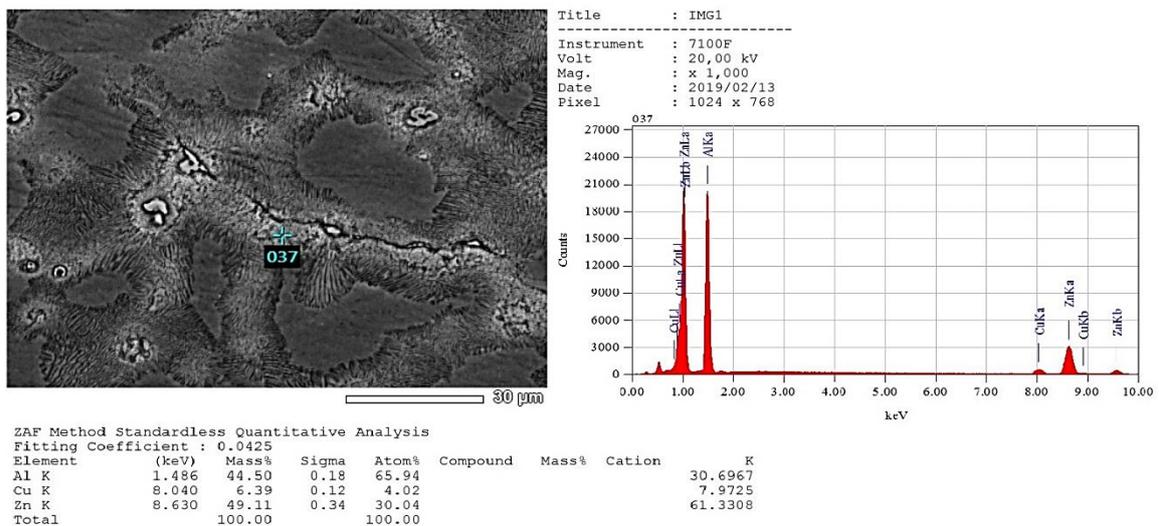


Figura 78 - Análise da composição química da fase lamelar ( $\alpha+\eta$ ) correspondente à posição 11,63mm da liga Al-40%Zn-3%Cu, utilizando o recurso EDS do MEV com ampliação 1000x.

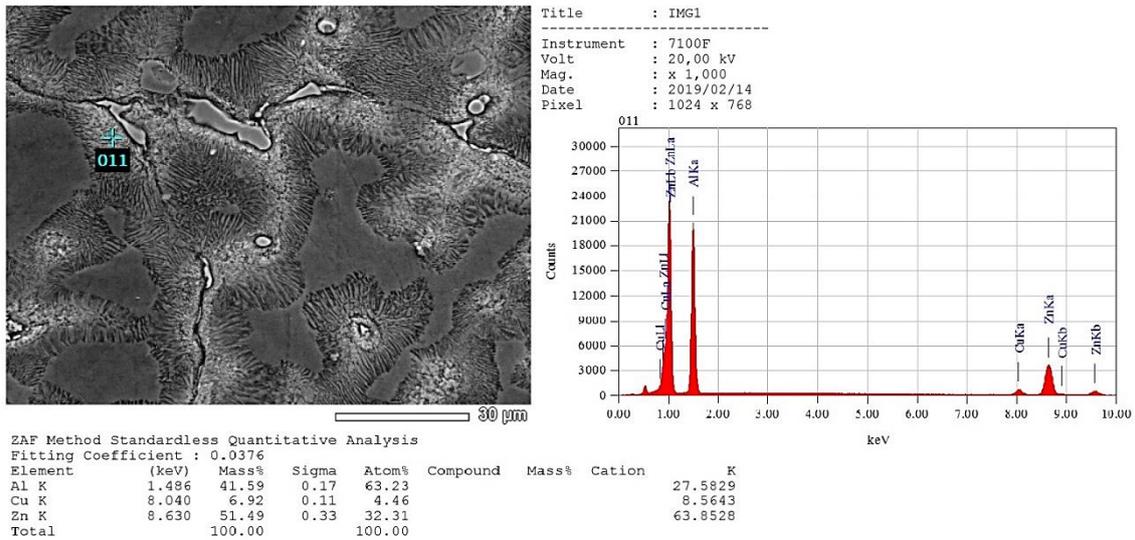


Figura 79 - Análise da composição química da fase lamelar ( $\alpha+\eta$ ) correspondente à posição 24,57mm da liga Al-40%Zn-3%Cu, utilizando o recurso EDS do MEV com ampliação 1000x.

As figuras 80 a 88 sugerem a presença de fases relacionadas ao Cu, como  $\epsilon$  ( $\text{CuZn}_5$ ),  $\theta$  ( $\text{CuAl}_2$ ) e  $\tau'$  ( $\text{Al}_4\text{Cu}_3\text{Zn}$ ), com teores também bastante similares aos apresentados no trabalho de Shin et al. (2017A). Para a fase  $\theta$  esses autores encontraram teores de Zn entre 6,2 e 15,3%, teores de Al entre 32,7 e 42,37% e teores de Cu entre 51,42 e 51,96% (% em peso) e, para a fase  $\tau'$ , observaram teores de Zn entre 42,8 e 58,2%, teores de Al entre 31,2 e 38,6% e teores de Cu entre 3,2 e 26,2%. À título de informação, a figura 80 exibe uma análise pontual realizada para a liga Al-40%Zn-2%Cu, que, por sua vez, exibe a presença da fase  $\epsilon$  ( $\text{CuZn}_5$ ), que também é observada por Shin et al. (2017A) com teores de Zn entre 29,1 e 32,1%, teores de Al entre 48,1 e 49,8% e teores de Cu entre 18 e 19,2% (% em peso), sendo esses valores similares aos encontrados. Vale salientar que não foi identificada para essa liga a presença das fases  $\theta$  e  $\tau'$  em nenhuma altura correspondente a posição dos termopares, o que corrobora com a ausência desses picos no DRX e, uma vez que esta fase atua como reforço, a ausência da mesma pode acarretar em menores valores dureza e módulo de elasticidade para essa liga quando comparados com os valores obtidos para a liga com adição de 3%Cu.

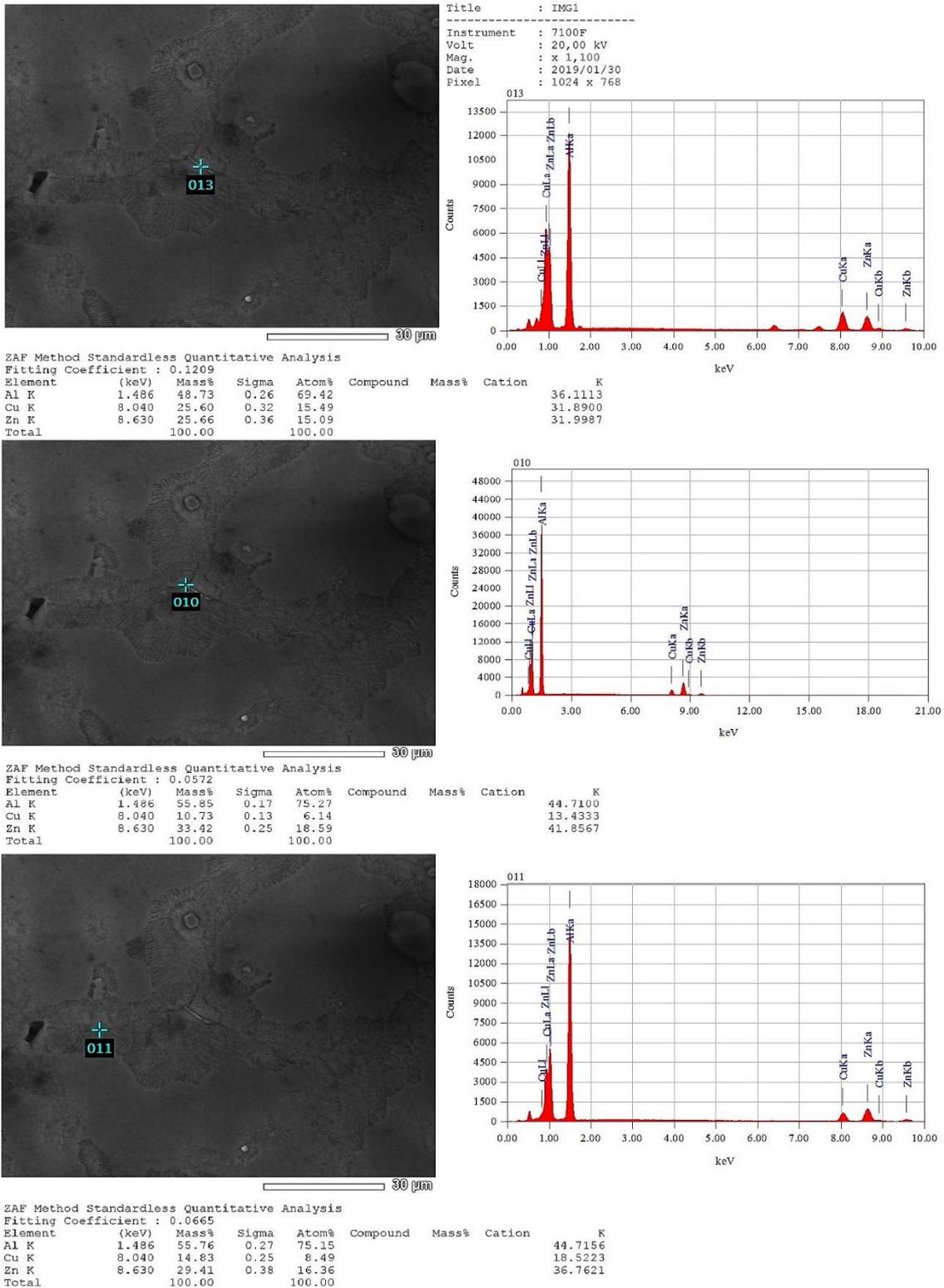


Figura 80 - Análise da composição química da fase  $\epsilon$  ( $\text{CuZn}_5$ ) em três pontos correspondentes à posição 6,57mm da liga Al-40%Zn-2%Cu, utilizando o recurso EDS do MEV com ampliação 1000x.

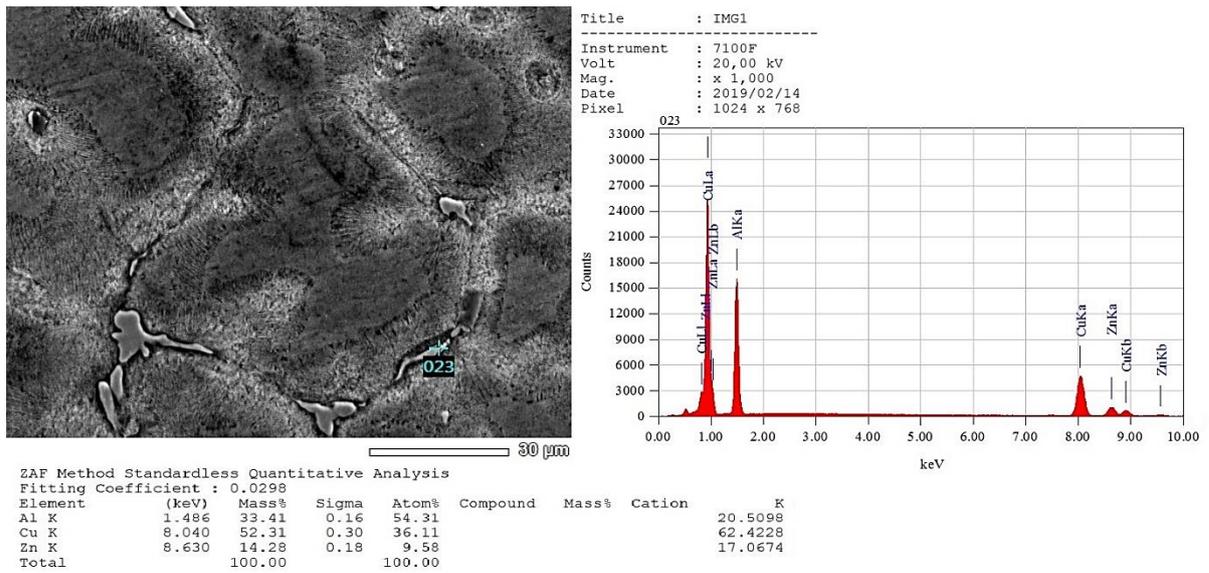


Figura 81 - Análise da composição química da fase  $\theta$  ( $\text{CuAl}_2$ ) correspondente à posição 2,63mm da liga Al-40%Zn-3%Cu, utilizando o recurso EDS do MEV com ampliação 2000x.

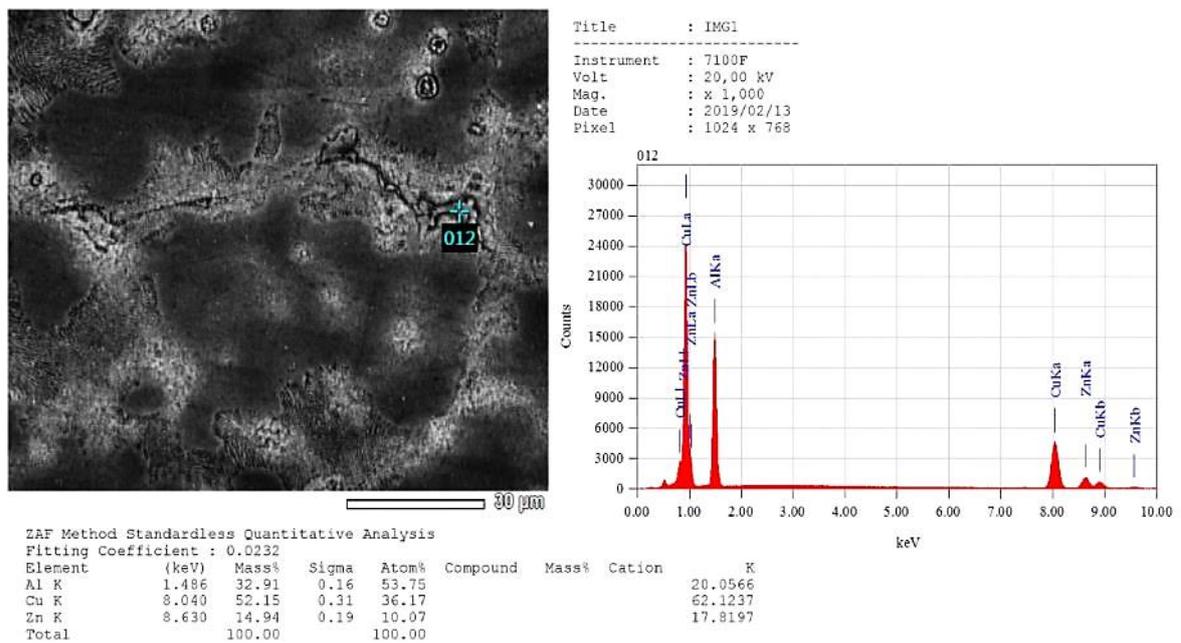


Figura 82 - Análise da composição química da fase  $\theta$  ( $\text{CuAl}_2$ ) correspondente à posição 7,3mm da liga Al-40%Zn-3%Cu, utilizando o recurso EDS do MEV com ampliação 1000x.

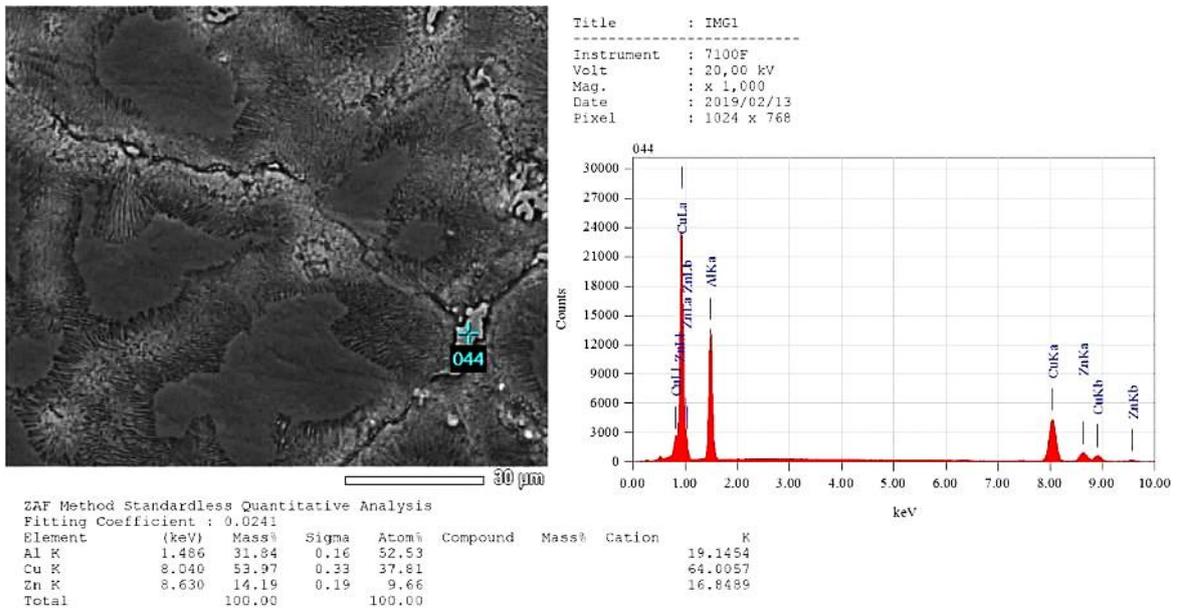


Figura 83 - Análise da composição química da fase  $\theta$  ( $\text{CuAl}_2$ ) correspondente à posição 11,63mm da liga Al-40%Zn-3%Cu, utilizando o recurso EDS do MEV com ampliação 1000x

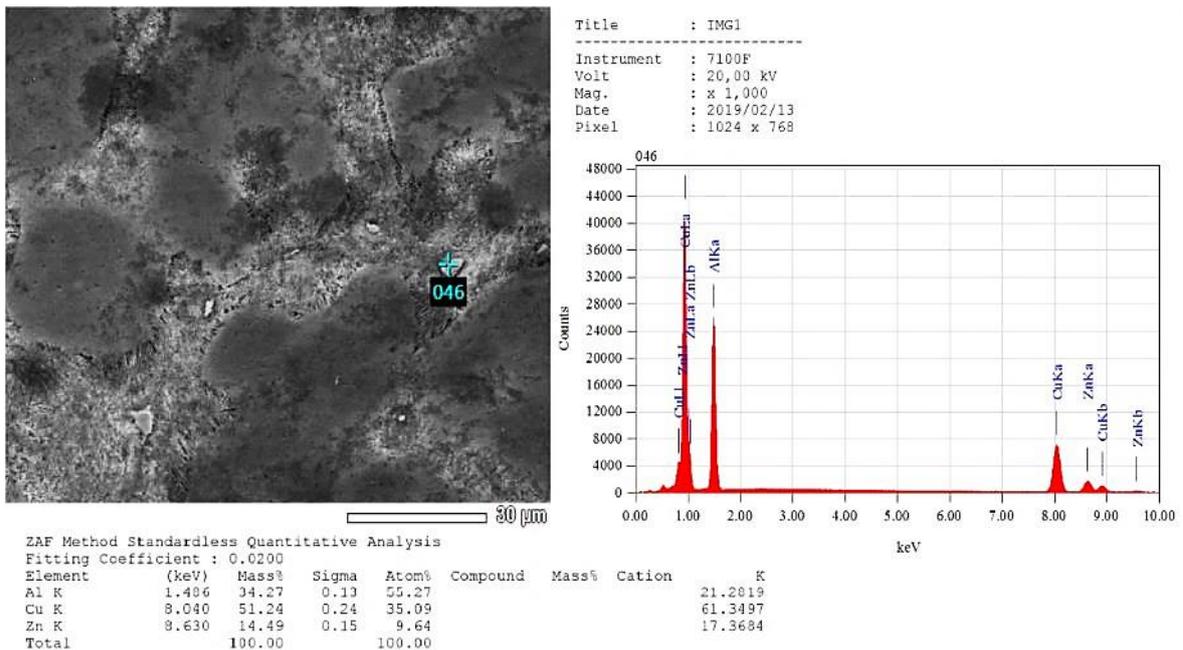


Figura 84 - Análise da composição química da fase  $\theta$  ( $\text{CuAl}_2$ ) correspondente à posição 14,26mm da liga Al-40%Zn-3%Cu, utilizando o recurso EDS do MEV com ampliação 1000x.

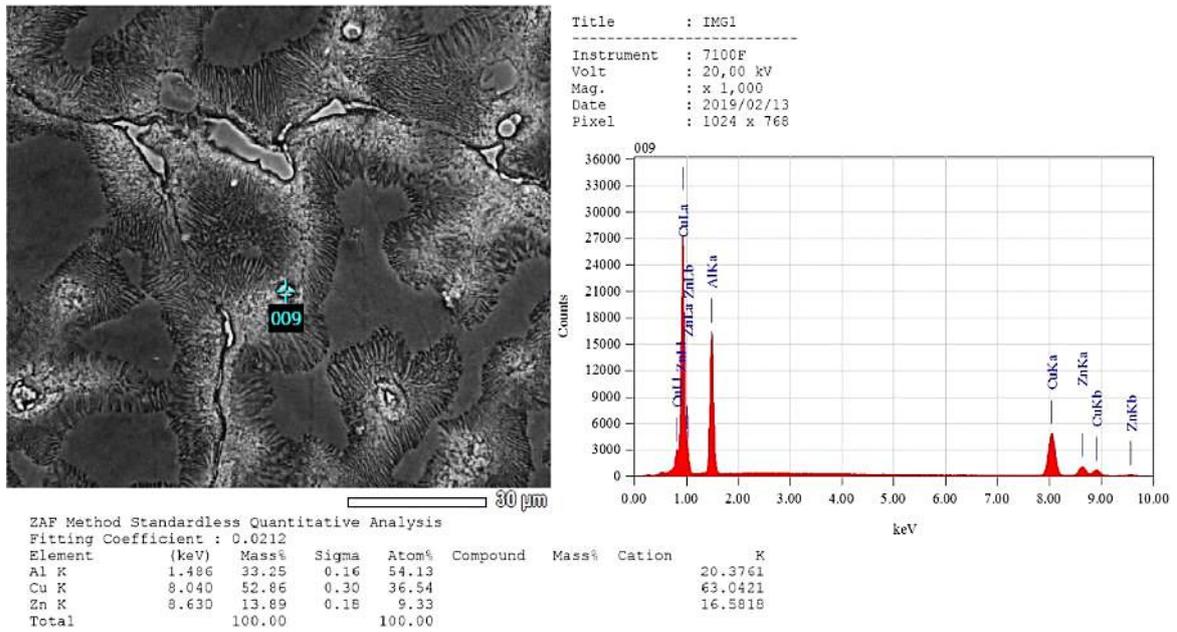


Figura 85 - Análise da composição química da fase  $\theta$  ( $\text{CuAl}_2$ ) correspondente à posição 24,57mm da liga Al-40%Zn-3%Cu, utilizando o recurso EDS do MEV com ampliação 1000x.

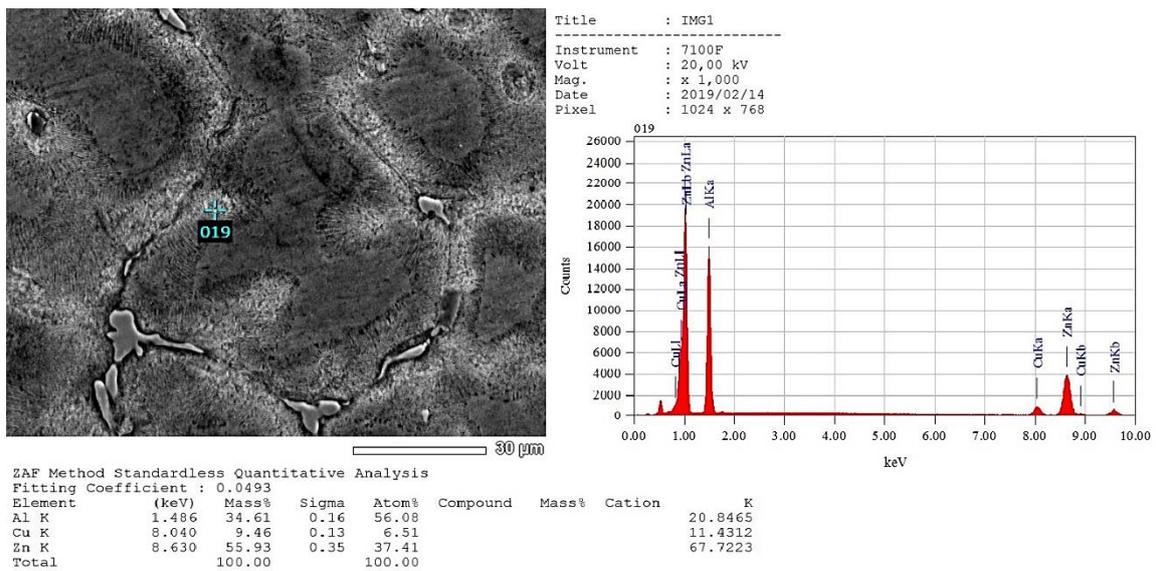


Figura 86 - Análise da composição química da fase  $\tau'$  ( $\text{Al}_4\text{Cu}_3\text{Zn}$ ) correspondente à posição 2,63mm da liga Al-40%Zn-3%Cu, utilizando o recurso EDS do MEV com ampliação 1000x.

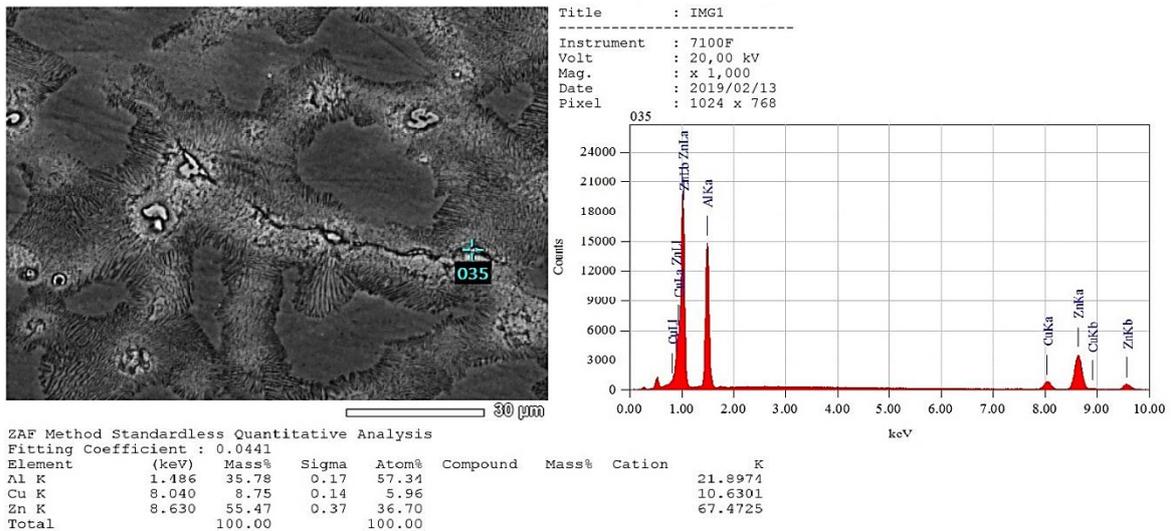


Figura 87 - Análise da composição química da fase  $\tau'$ (Al<sub>4</sub>Cu<sub>3</sub>Zn) correspondente à posição 11,63mm da liga Al-40%Zn-3%Cu, utilizando o recurso EDS do MEV com ampliação 1000x.

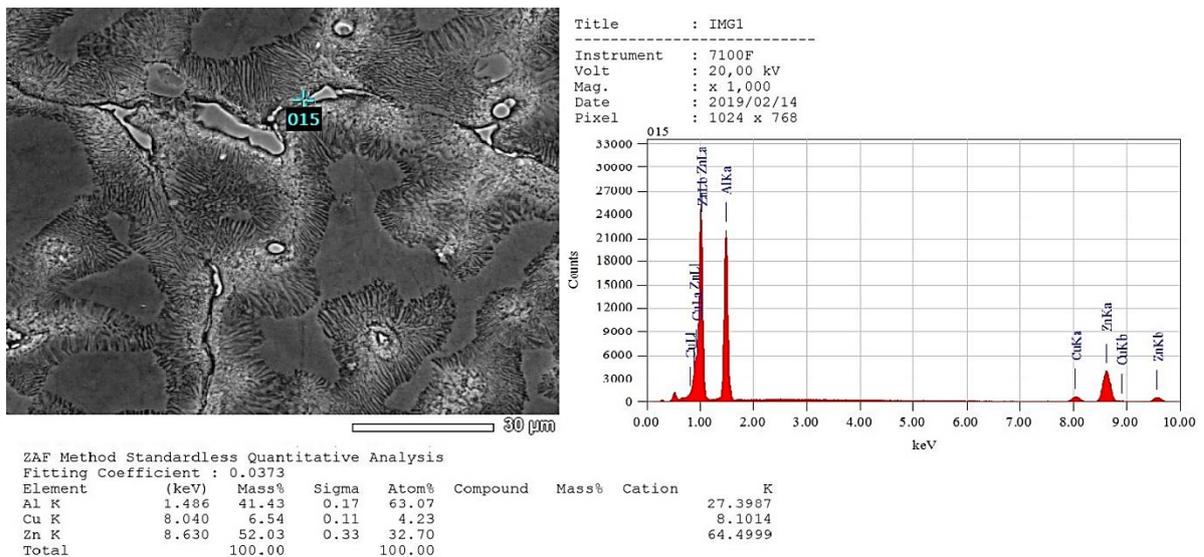


Figura 88 - Análise da composição química da fase  $\tau'$ (Al<sub>4</sub>Cu<sub>3</sub>Zn) correspondente à posição 24,57mm da liga Al-40%Zn-3%Cu, utilizando o recurso EDS do MEV com ampliação 1000x.

Analisando os resultados obtidos, conclui-se que, as ligas Al-Zn-Cu desenvolvidas, contêm uma grande quantidade de Zn na matriz de Al e o Cu e as fases relacionadas a presença desse elemento são localizados na maior parte nas regiões interdendríticas. A formação de solução sólida e o fortalecimento da matriz em decorrência da presença das fases  $\theta$  e  $\tau'$  presentes na liga Al-40%Zn-3%Cu pode acarretar um aumento nas propriedades mecânicas (como dureza e módulo de elasticidade) exibidas para esse material.

## 5.5 Ensaio de difração de raios-x (DRX)

As figuras 89 e 90 apresentam os difratogramas de raios-X obtidos para as ligas metálicas Al-40%Zn-2%Cu e Al-40%Zn-3%Cu, respectivamente, que foram realizados objetivando a identificação das fases cristalinas presentes na microestrutura das ligas.

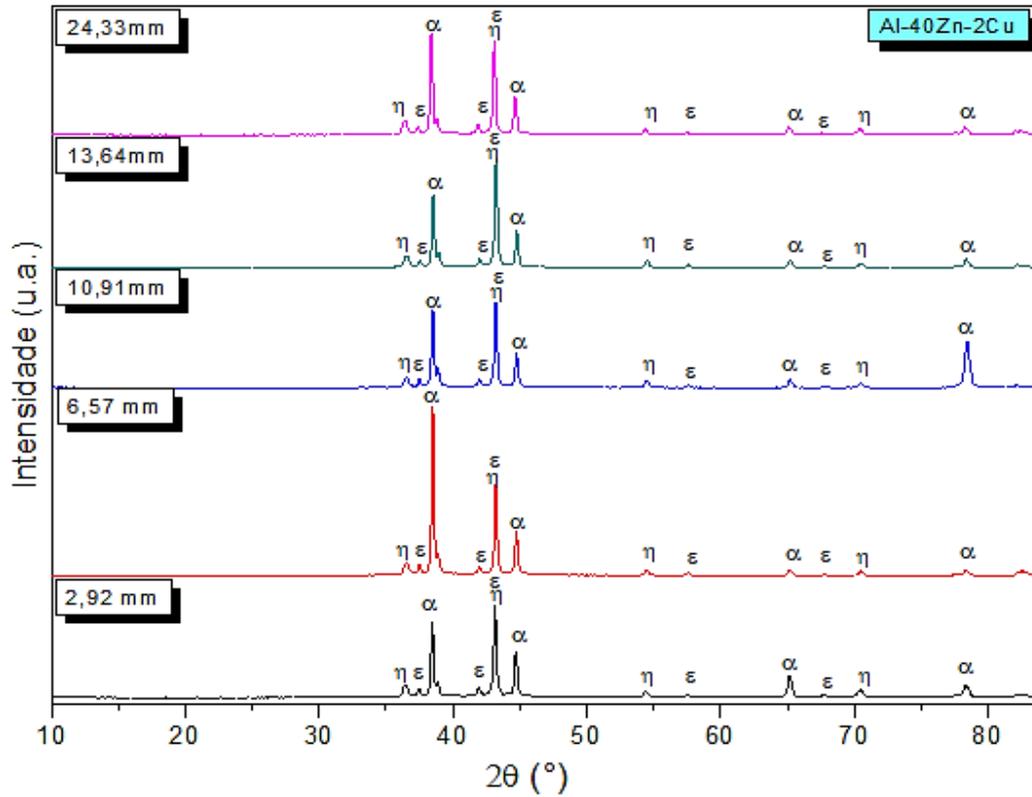


Figura 89 - Difratogramas de raios-X obtidos para a liga Al-40%Zn-2%Cu, solidificada de forma unidirecional vertical ascendente.

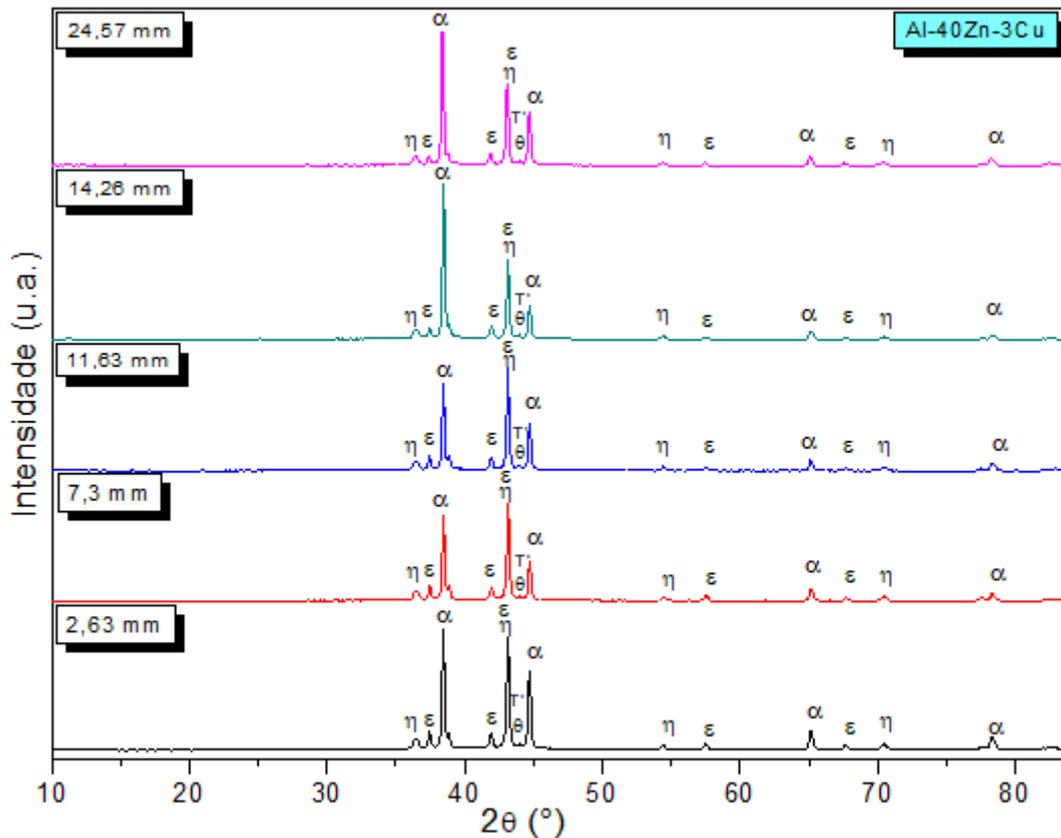


Figura 90 - Difratomogramas de raios-X obtidos para a liga Al-40%Zn-3%Cu, solidificada de forma unidirecional vertical ascendente.

Em ambos os gráficos, os picos agudos de alta intensidade correspondem, em sua maioria, aos cristais de  $\alpha$ -Al e  $\eta$ -Zn, enquanto os picos arredondados de baixa intensidade correspondem aos cristais finos de  $\epsilon$  ( $\text{CuZn}_5$ ), normalmente localizados na região de contorno dos grãos (conforme exibido no MEV), em posições idênticas as observadas na literatura (SHIN et al., 2017A). Vale salientar ainda a existência de um pico de alta intensidade correspondente as fases  $\eta$  e  $\epsilon$  em cerca de  $43^\circ$  em ambas as ligas, o que provavelmente dificulta a visualização do pico referente a presença das fases  $\theta$  ( $\text{CuAl}_2$ ) e  $\tau'$  ( $\text{Al}_4\text{Cu}_3\text{Zn}$ ) presentes no difratograma da liga Al-40%Zn-3%Cu em cerca de  $44^\circ$ . Por outro lado, não foram identificadas para as amostras de Al-40%Zn-2%Cu o pico correspondente a essas fases, mesmo traçando individualmente os gráficos com os dados obtidos para cada posição, o que pode estar associado com as melhores propriedades mecânicas apresentadas pela liga com 3%Cu, uma vez que as fases relacionadas ao Cu, sobretudo a fase  $\theta$  ( $\text{CuAl}_2$ ), atua como reforço.

## 5.6 Técnica de fluorescência de raios-x (FRX)

A macrossegregação é a segregação de longo alcance que é causada pelo movimento de líquido ou sólido e que provoca uma concentração de composição química que difere da composição média, sendo avaliada normalmente através da relação  $\Delta C = \bar{C}_s - C_0$ , considerada positiva quando  $\bar{C}_s > C_0$  e negativa quando  $\bar{C}_s < C_0$ .

A caracterização da macrossegregação foi realizada ao longo do comprimento dos lingotes, nas posições correspondentes as alturas dos termopares, visando à identificação da distribuição de soluto ao longo do lingote obtido em função da solidificação ascendente, conforme exibido nas Figuras 91 e 92.

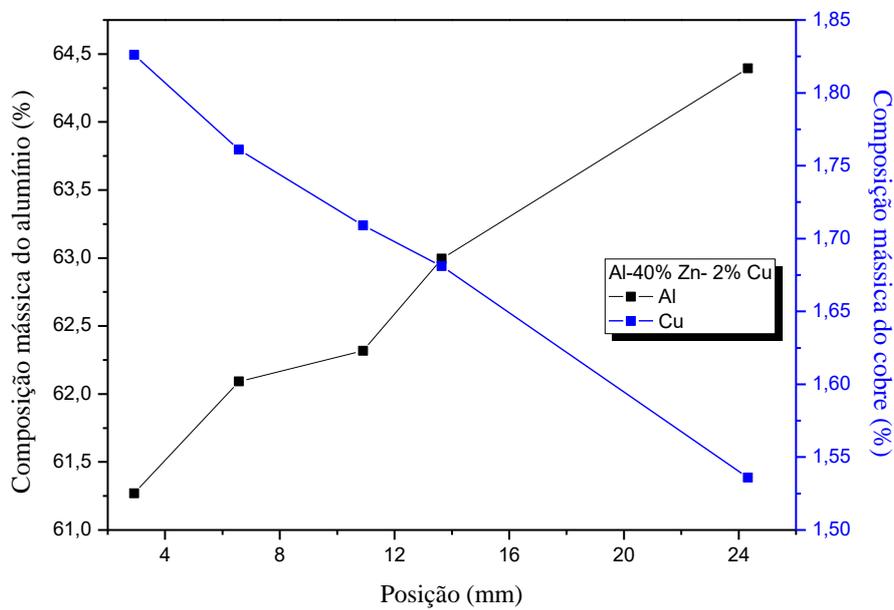


Figura 91 - Perfis experimentais da macrossegregação ao longo dos lingotes de Al-40%Zn-2%Cu.

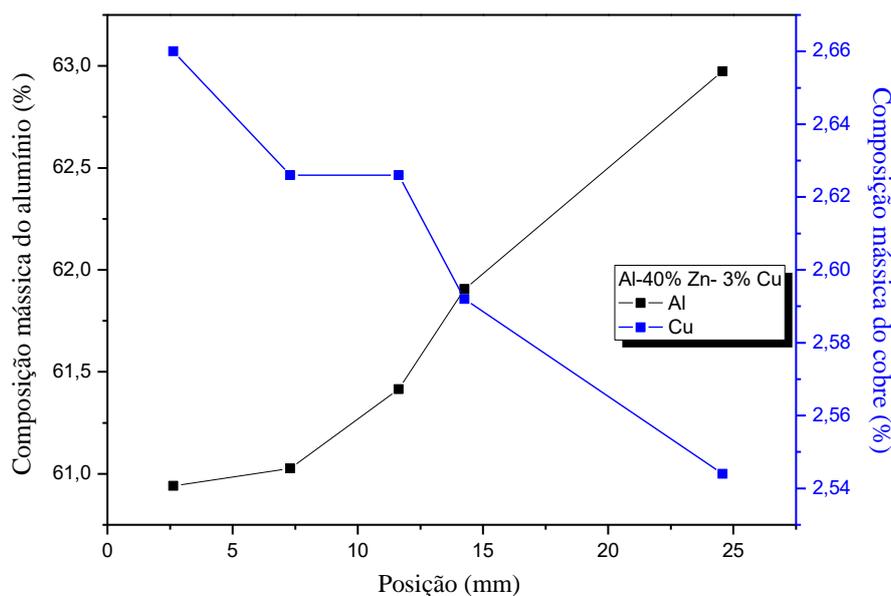


Figura 92 - Perfis experimentais da macrossegregação ao longo dos lingotes de Al-40%Zn-3%Cu.

Pode-se observar que, para ambas as ligas, em função do movimento do fluxo de líquido interdendrítico em sentido contrário ao da evolução da interface sólido/líquido, a concentração de cobre mais elevada localizou-se nas posições mais próximas a chapa-molde, e conforme aumenta-se essa distância, essa concentração tende a diminuir, o que caracteriza a chamada macrossegregação inversa.

A macrossegregação observada para as ligas, apesar de não ter sido muito considerável (com uma diferença de apenas 0,29% na composição mássica do cobre e 3,1% na composição mássica do alumínio considerando as duas ligas em estudo), pode ter sua ocorrência atribuída à deposição ou flutuação de uma fase sólida ou líquida mais densa ou menos densa no líquido (uma vez que as densidades dos soluto e solvente são bem diferentes,  $8,96\text{g/cm}^3$  para o cobre e  $2,7\text{g/cm}^3$  para o alumínio), corrente de líquido na zona pastosa induzida por mudanças de volume na solidificação, ou até mesmo em função da convecção observada no decorrer da solidificação das ligas.

## 5.7 Ensaio de Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Visando aferir as propriedades térmicas (por exemplo, os pontos de fusão e as transformações de fase das ligas em estudo), realizou-se o ensaio de calorimetria exploratória diferencial e as curvas obtidas encontram-se expressas na Figura 93.

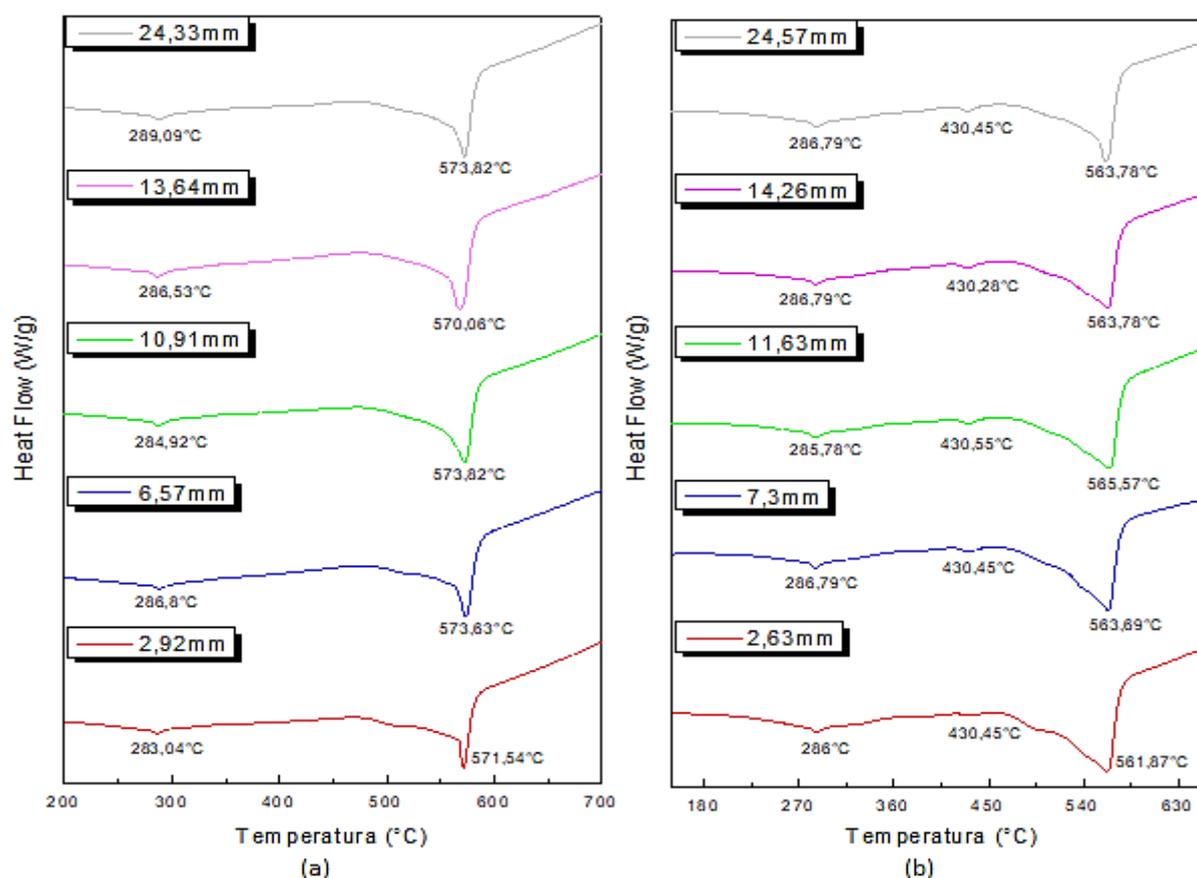


Figura 93 - Curvas de DSC obtidas para as ligas: a) Al-40%Zn-2%Cu e b) Al-40%Zn-3%Cu, solidificadas de forma unidirecional vertical ascendente.

As curvas obtidas para ambas as ligas nesse ensaio exibem um pico referente a fusão do material e outro referente a uma transformação de fase entre 200 ~ 300°C (que pode existir em decorrência da reação monotetóide  $\alpha' \rightarrow \alpha + \eta$ ) para a liga Al-40%Zn-2%Cu, e um pico adicional para a liga Al-40%Zn-3%Cu em cerca de 400°C, que, de acordo com Shin et al. (2017B), entende-se que pode ser referente à temperatura *solidus* dessa liga. Observa-se uma tendência de aumento das temperaturas e do calor latente para as ligas, conforme afasta-se da chapa-molde e conforme aumenta-se o teor de cobre (em decorrência do aumento no teor de alumínio). No entanto, conforme exibido no FRX das ligas, a variação no teor dos elementos foi mínima, não conseguindo alterar significativamente os valores obtidos para o ensaio de DSC.

## 5.8 Ensaio de microdureza vickers

Os resultados dos testes de microdureza Vickers para as ligas Al-40%Zn-2%Cu e Al-40%Zn-3%Cu em função do espaçamento dendrítico primário estão exibidos nas figuras

94 e 95, onde a figura 94 relaciona-se com a microdureza média aferida na região interdendrítica (o que inclui a porção lamelar e as fases ricas em Cu) e a figura 95 refere-se a microdureza média aferida nas dendritas. As Figuras exibem a equação modelo Hall-Petch ( $HV=H_0+k.\lambda_1^{-1/2}$ ), que expressa a dependência entre microdureza vickers (HV) e os espaçamentos dendríticos primários ao longo do lingote, sendo utilizado o inverso da raiz quadrada de  $\lambda_1$ , e assumindo um comportamento linear, sendo possível determinar os coeficientes  $H_0$  e  $K$  através de regressão linear, ou seja, pelo método dos mínimos quadrados (ARMSTRONG, 1970).

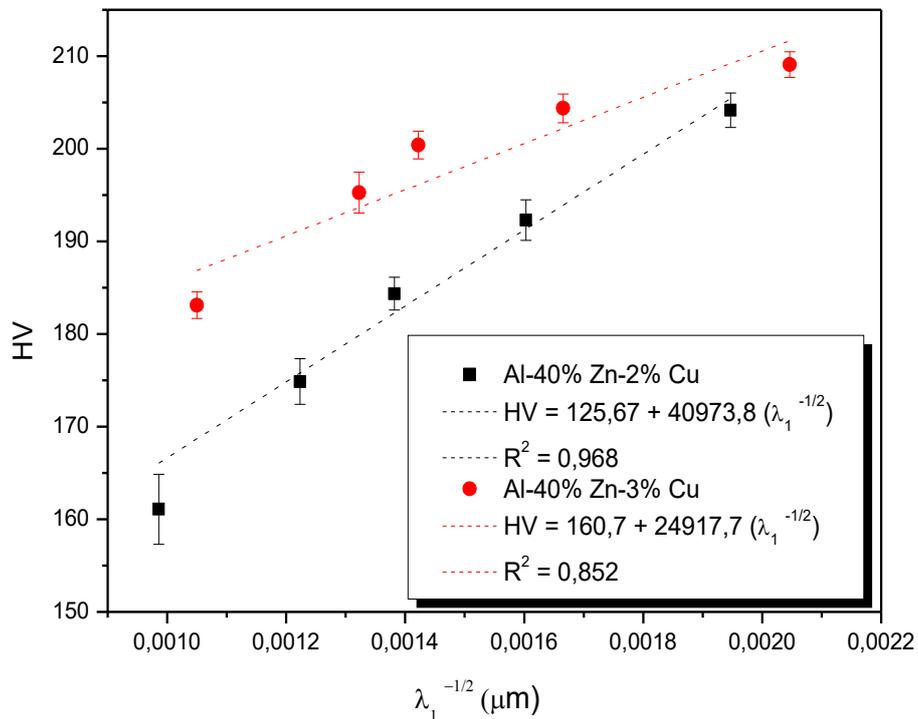


Figura 94 - Evolução dos valores da microdureza aferidos na região interdendrítica em função do espaçamento dendrítico  $\lambda_1$ .

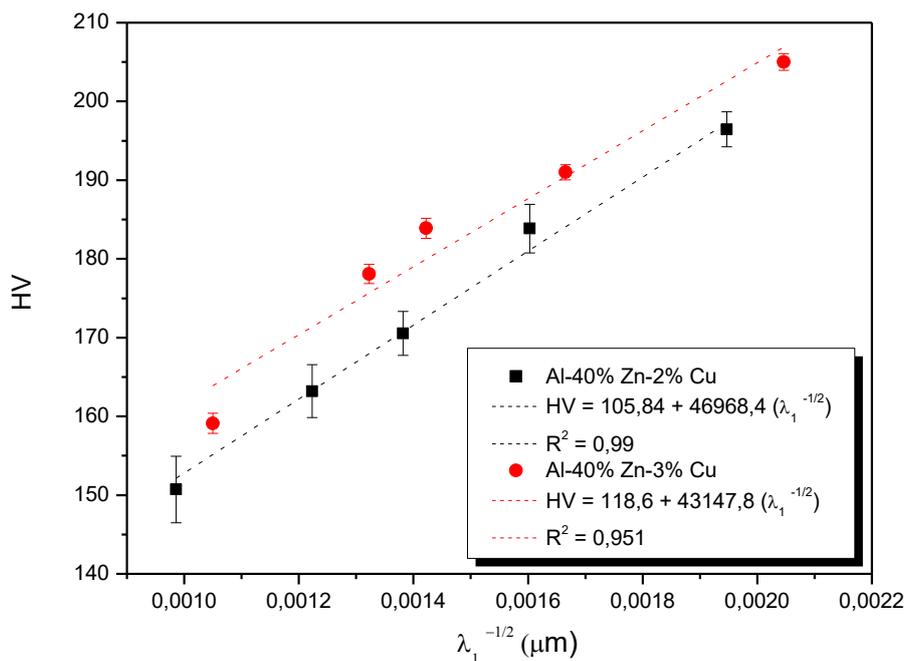


Figura 95 - Evolução dos valores da microdureza aferidos nas dendritas em função do espaçamento dendrítico  $\lambda_1$ .

De acordo com Quaresma, Santos e Garcia (2000), a avaliação do tamanho das dendritas é ainda mais importante quando da previsão de propriedades mecânicas do material do que a avaliação do tamanho do grão. Sendo assim, a compreensão do fenômeno de solidificação e a caracterização dos espaçamentos dendríticos primários e terciários são fatores fundamentais para controlar as propriedades das ligas fundidas.

Pode-se observar, ao longo de uma mesma liga, maiores valores de microdureza associados à menores valores de  $\lambda_1$ , o que está de acordo com os trabalhos exibidos na literatura que mostram um aumento de dureza em função do refino da microestrutura que decorre das maiores taxas de resfriamento observadas em posições mais próximas da chapa-molde, uma vez que uma estrutura mais refinada implica em uma distribuição mais homogênea das partículas da segunda fase presentes nas ligas.

Comparando as duas ligas, observa-se maiores valores de microdureza para as identificações realizadas nas regiões interdendríticas, uma vez que, conforme observado por Shin et al. (2017B), a dureza da fase  $\alpha + \eta$ , e das fases relacionadas ao Cu é maior do que a da fase  $\alpha$ -Al nas ligas Al-Zn-Cu. Além disso, observa-se valores de microdureza mais elevados para a liga com maior teor de Cu, em decorrência da presença da fase  $\theta$  ( $\text{CuAl}_2$ ) (cuja presença é evidenciada no difratograma da liga com 3% Cu e pela análise química pontual efetuada por espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDS) no MEV, que permite a identificação das fases presentes no material) que atua como um reforço,

dificultando a movimentação das discordâncias e promovendo um incremento nessa propriedade mecânica da liga.

### 5.9 Determinação do módulo de elasticidade dinâmico e fator de amortecimento

A Tabela 3 mostra os valores experimentais obtidos através do ensaio de excitação por Impulso (Sonelastic), para o fator de amortecimento e módulo elástico dinâmico. Os valores obtidos para cada posição e suas incertezas foram obtidos a partir da média dos corpos de prova para cada altura do lingote, considerando uma incerteza referente ao corte horizontal das barras com aproximadamente 11mm.

Tabela 3 - Fator de amortecimento e módulo de elasticidade dinâmico em relação a posição dos termopares.

SONELASTIC		Fator de amortecimento (ad.)				Módulo elástico dinâmico (GPa)			
LIGAS		Al-40%Zn-2%Cu		Al-40%Zn-3%Cu		Al-40%Zn-2%Cu		Al-40%Zn-3%Cu	
CORPO DE PROVA	FAIXA DE POSIÇÃO (mm)	MÉDIA	D.P.	MÉDIA	D.P.	MÉDIA	D.P.	MÉDIA	D.P.
CP1	0 a 11	0,00040	0,00003	0,00045	0,00004	71,08	0,95	72,69	0,45
CP2	12 a 23	0,00035	0,00002	0,00041	0,00002	70,32	1,05	71,71	0,63
CP3	24 a 35	0,00034	0,00002	0,00037	0,00003	67,16	1,17	69,69	0,81
CP4	36 a 47	0,00032	0,00003	0,00034	0,00002	61,39	0,9	61,56	0,07

Observa-se que quanto maior o teor de cobre na liga, maiores os valores encontrados para os módulos de elasticidade e o fator de amortecimento, o que se explica pela formação de maior quantidade de fases referentes a esse elemento atuando como reforço (o que corrobora com os resultados apresentados pelo DRX e MEV). Analisando uma mesma liga, observa-se uma tendência de queda nas propriedades mecânicas à medida que aumenta-se a distância da superfície de retirada de calor, o que relaciona-se com as microestruturas mais refinadas obtidas para posições mais próximas da chapa-molde, em função da extração de calor mais eficaz (em decorrência dos maiores valores de taxa de resfriamento, velocidades *liquidus* etc.), implicando em melhores propriedades mecânicas.

## 6 CONCLUSÕES

Com base nas investigações experimentais conduzidas ao longo desse trabalho, juntamente com a correlação dos trabalhos contidos na literatura relacionados com o assunto, conclui-se que, para as ligas estudadas:

- Conforme o esperado, observa-se uma diminuição dos valores obtidos experimentalmente para  $V_L$ ,  $\dot{T}$  e  $G_L$  com o avanço da isoterma *liquidus*, ou seja, quanto mais afastado da chapa/molde, menores são os valores desses parâmetros experimentais. Além disso, comparando as duas ligas em estudo, observou-se que a liga com maior teor de cobre apresenta maiores valores de velocidade de deslocamento as isoterma *liquidus* e taxa de resfriamento, o que pode ser atribuído a temperatura de vazamento do material, que foi apenas ligeiramente superior a *liquidus*, o que pode ter implicado na existência de núcleos já no início do processo de solidificação, e, dessa forma, um maior o teor de soluto implicou em uma facilidade na passagem da isoterma ao longo do lingote, acarretando em maiores valores desses parâmetros;
- A macroestrutura das ligas obtidas para ambas as condições solidificadas unidirecionalmente ascendente em regime transiente de transferência de calor, apresentaram, em ambos os casos, apenas uma zona equiaxial evidente que pode ter sua ocorrência atribuída a: temperatura de vazamento do líquido ser apenas ligeiramente superior à *liquidus*; correntes convectivas provocadas pelo vazamento que podem ter provocado a quebra da estrutura, que cresce dendriticamente em todas as direções a uma velocidade determinada pela taxa de extração de calor; ou ainda a probabilidade de perda de calor do líquido na superfície superior do lingote por radiação em decorrência do contato com o meio ambiente;
- A caracterização microestrutural de ambas as condições estudadas revelou uma morfologia dendrítica ao longo de todas as posições analisadas e, sob as condições de solidificação transitória examinadas neste trabalho, verificou-se que os espaçamentos dendríticos ( $\lambda_1$  e  $\lambda_3$ ) diminuem com o aumento da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* e da taxa de resfriamento. Comparando os resultados encontrados para as duas composições nominais das ligas em estudo,

observa-se que a variação estudada no teor de soluto não alterou de forma significativa os valores dos espaçamentos, apesar de observar uma tendência de diminuição nos espaçamentos para a liga com o maior teor de soluto. Com a diminuição dos espaçamentos, tem-se uma microestrutura mais refinada que tende a apresentar maiores valores encontrados para as propriedades mecânicas;

- Pode-se observar, ao longo de uma mesma liga, maiores valores de microdureza, módulo de elasticidade e fator de amortecimento associados à menores valores de  $\lambda_1$ , o que está de acordo com os trabalhos exibidos na literatura que mostram um aumento dessas propriedades mecânicas em função do refino da microestrutura que decorre das maiores taxas de resfriamento observadas em posições mais próximas da chapa-molde, uma vez que uma estrutura mais refinada implica em uma distribuição mais homogênea das partículas da segunda fase presentes nas ligas.
- Já comparando as duas composições estudadas, observa-se valores de microdureza, módulo de elasticidade e fator de amortecimento mais elevados para a liga com maior teor de Cu, em decorrência da presença da fase  $\theta$  ( $\text{CuAl}_2$ ) (cuja presença é evidenciada no difratograma da liga com 3% Cu e pela análise química pontual efetuada por espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDS) no MEV) que atua como um reforço, dificultando a movimentação das discordâncias e promovendo um incremento nessas propriedades mecânicas dessa liga.
- O ensaio de DRX corroborou com os resultados apresentados pelo MEV, mostrando uma maior quantidade de fases associadas ao Cu para a liga Al-40%Zn-3%Cu atuando como reforço a matriz, o que, associado as maiores taxas de resfriamento e velocidade *liquidus* observadas para essa liga, pode justificar os maiores valores de módulo de elasticidade e dureza encontrados para essa liga.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Objetivando uma melhor compreensão das ligas em estudo em diferentes vertentes das abordadas nesse trabalho, e com base nos estudos contidos na literatura sobre a temática, recomenda-se como trabalhos futuros:

- Estudar a adição de maiores teores de cobre, correlacionando as condições de solidificação com suas características mecânicas, de forma que se possa reforçar as sugestões fornecidas neste trabalho;
- Estudar a alteração no teor de zinco das ligas, verificando possíveis influências na microestrutura e propriedades obtidas, a fim de comprovar que a melhor composição a ser estudada trata-se de variações nas ligas monotetóides;
- Verificar as propriedades químicas, realizando ensaios de corrosão na liga estudada, verificando a influência da adição de cobre na resistência a corrosão, assim como realizar ensaios de impacto e desgaste, para comparação com os resultados apresentados na literatura;
- Correlacionar os dados obtidos com as caracterizações realizadas ao longo desse trabalho com o comportamento das ligas no ensaio de tração e vida em fadiga.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAL. **Associação Brasileira do Alumínio**. Disponível em: <<http://abal.org.br/aluminio/historia-do-aluminio/>>. Acesso em: 10 de fevereiro de 2019.

AHMED, E.M. Microstructure Properties of Rapidly Solidified Al-Zn-Mg-Cu Alloys. **Indian Journal of Materials Science**, p.1-6, 2014.

ALEMĐAĐ, Y.; SAVAĐKAN, T. Effects of silicon content on the mechanical properties and lubricated wear behaviour of Al-40Zn-3Cu-(0-5)Si alloys. **Tribology Letters**, v. 29, n. 3, p. 221–227, 2008.

ALEMĐAĐ, Y.; SAVAĐKAN, T. Mechanical and tribological properties of Al-40Zn-Cu alloys. **Tribology International**, v. 42, n. 1, p. 176–182, 2009.

ARMSTRONG, R. W. The influence of polycrystal grain size on several mechanical properties of materials. **Metallurgical and Materials Transactions**, v. 1, n. 5, p. 1169–1176, 1970.

ASM INTERNATIONAL (AMERICAN SOCIETY FOR METALS), **Metals Handbook. Properties and selection: nonferrous alloys and special-purpose material**, v.2, ed.10, Ohio, Metals Park, 1990.

ASM INTERNATIONAL (AMERICAN SOCIETY FOR METALS). **ASM Handbook, Metallography and Microstructures**, volume 9, 2004.

ASM INTERNATIONAL (AMERICAN SOCIETY FOR METALS). **ASM Handbook, Alloy Phase Diagrams**, volume 3.

ASTM INTERNATIONAL.: ASTM E384: Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials. **ASTM Standards**, p. 1–43, 2012.

ASTM INTERNATIONAL: ASTM E1876-15, Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration. **ASTM Standards**, 2015.

BERGEON, N. et al. Necessity of investigating microstructure formation during directional solidification of transparent alloys in 3D. **Advances in Space Research**, v. 36, n. 1, p. 80–85, 2005.

BLANCO, M.; BARELLI, N.; BENEDETTI, A.V. Desenvolvimento de um dispositivo para obtenção de monocristais de ligas à base de cobre. **Química Nova**, v. 26, n.5, p.757-762, 2003.

BRITO, I.C.A. **Influência da ciclagem térmica nas temperaturas de transformação de fase e quantificação das deformações residuais em ligas com memória de forma Cu-Al-Be-Nb-Ni**. 2012. 83p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa- PB.

CANEVAROLO JR, S.V. **Técnicas de Caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2003.

CARDENAS, J. D.V.; MUNOZ, M.L.S.; HIRATA, V.M.L.; ROSALES, H.J.D.; VELAZQUEZ, J.L.G. Effect of phase transformations on hardness in Zn-Al-Cu alloys. **Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2016**, v. 17, n. 5, p. 515–521, 2016.

CARRASCO, E.V.M.; VARGAS, C.B.; SOUZA, M. de F.; MANTILLA, J.N.R. Avaliação das características mecânicas da madeira por meio de excitação por impulso. **Revista Matéria**, 2017.

CASTILHO, W.S.; SILVA, E.P. da. Influência do tempo de imersão em nitrogênio líquido nas propriedades mecânicas da liga Ni<sub>55</sub>Ti<sub>44</sub> com efeito de memória de forma. **Revista Liberato**, v. 17, n. 28, p. 119-252, 2016.

COUTINHO, M. M. **Correlação entre as propriedades mecânicas e microestruturais da liga Al0,4%Nb em diferentes condições de solidificação.** 2018, 89p. Dissertação (Mestrado em Integridade de Materiais da Engenharia, Universidade de Brasília, Brasília – DF.

COSSOLINO, L.C; PEREIRA, A.H.A. **Módulos elásticos: visão geral e métodos de caracterização.** Informativo Técnico-Científico ITC-ME/ATCP. ATCP Engenharia Física, 27p, 2010.

DANTAS, P. P. **Caracterização de ligas hipereutéticas da Al-Ni solidificadas unidirecionalmente.** 2014. 103p. Dissertação (Mestrado em Integridade de Materiais da Engenharia), Universidade de Brasília, Brasília- DF.

DIAS FILHO, J.M.; KIKUCHI, R.H.; COSTA, T.A.P. de S.; MOREIRA, A.L.S.; ROCHA, O.F.L da. Influência das variáveis térmicas sobre os espaçamentos dendríticos terciários durante a solidificação direcional horizontal da liga Al-6%Cu. **Revista Materia**, v. 20, n. 1, p. 47–63, 2015.

DRAPALA, J.; KROUPA, A.; SMETANA, B.; BURKOVIČ, R.; LASEK, S.; MUSIOL, J. STUDY OF Zn – Sn – Al ALLOYS FOR HIGH-TEMPERATURE SOLDERS. **Metal**, p.1-8, 2009.

D’OLIVEIRA, A.S.C.M. **Introdução aos materiais: Solidificação.** Disponível em: < [https://www.academia.edu/8955540/TM229\\_Introdu%C3%A7%C3%A3o\\_aos\\_materiais](https://www.academia.edu/8955540/TM229_Introdu%C3%A7%C3%A3o_aos_materiais) >. Acesso em: 18 de abril de 2019.

ELZANATY, H. The effect of different copper content on microstructure and mechanical properties of Zn – 40Al and Al – 40Zn alloys. **Impact Journals**, v. 2, n. 7, p. 55–62, 2014.

FARIA, J.D.; BRITO, C.C. de; COSTA, T.A.P. de S.; VERÍSSIMO, N.C.; SANTOS, W.L.R.; DIAS FILHO, J.M. da S.; GARCIA, A.; CHEUNG, N. Influência na microestrutura e na microdureza decorrente da adição de 4%Ag na liga Al-4%Cu solidificada unidirecionalmente. **Revista Matéria**, v.20, n.04, p.992-1007, 2015.

FERREIRA, I. L. **Análise numérica, analítica e experimental da macrossegregação inversa na solidificação**. 2004. 137p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP.

FLORIO FILHO, A.; D'ALMEIDA, E.R.; BOLFARINI, C.; KIMINAMI, C.K. **Solidificação rápida por coquilhamento da liga Zn-4wt%Al-1wt%Cu**. Anais do Congresso brasileiro de engenharia e ciência dos materiais, 14., 2000.

FILHO, J. M. D. **Análises Térmica e Microestrutural na Solidificação de Ligas Monofásica e Peritéticas do Sistema Zn-Ag**. 2013. 96 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP.

FORSTER, F. Z.; Ein neues Me verfahren zur Bestimmung des Elastizitäts-moduls und der Dämpfung. **Zeitschrift Für Metallkunde**. v. 29, n. 109, 1937.

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

GARCIA, A. **Solidificação: Fundamentos e aplicações**. São Paulo: Editora da Unicamp, 2. ed., v.2, 2011.

GARCIA, A., SPIM, J. A., & SANTOS, C. A. **Ensaio dos materiais**. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda., 2ª ed., 2012.

GOMES, L. G. **Microestrutura Dendrítica, Macrossegregação e Microporosidade na Solidificação de Ligas Ternárias Al-Si-Cu**. 2012. 178 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP.

GOMES, R.C.F. **Caracterização térmica e mecânica de ligas hipoeutéticas de alumínio-níquel (Al-Ni)**. 2013. 89 p. Dissertação (Mestrado em Integridade de Materiais da Engenharia), Universidade de Brasília, Brasília – DF.

GOULART, P. R. **Caracterização da microestrutura de solidificação de ligas Al-Fe e correlação com propriedades mecânicas**. 2010.160p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP.

GÜNDÜZ, M.; ÇADIRLI, E. Directional solidification of aluminium-copper alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 327, n. 2, p. 167–185, 2002.

GRUGEL, R.N. Secondary and Tertiary Dendrite Arm Spacing Relationships in Directionally Solidified Al-Si Alloys. **Journal of Materials Science**, v.28, p. 677-683, 1993.

ILANGOVAN, S.; ARUL, S.; SHANMUGASUNDARAM, A. Effect of Zn and Cu Content on Microstructure, Hardness and Tribological Properties of Cast Al-Zn-Cu Alloys. **International Journal of Engineering Research in Africa**, v. 27, p. 1–10, 2016.

JULIANI, L.M. **Avaliação das propriedades mecânicas do concreto de lajes alveolares pré-fabricadas utilizando ensaios não destrutivos**. 2014. 193p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Estruturas), Universidade de São Paulo, São Carlos – SP.

KAKITANI, R. **Solidificação transitória das ligas Al-11%Si e eutética Al-11%Si-5%Ni: Parâmetros térmicos, microestrutura e propriedades mecânicas**. 2017. 127p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP.

KRUPÍŇSKA, B. et al. Characteristic of Cast Zn-Al-Cu Alloy Microstructure after Modification. **Archives of Foundry Engineering**, v. 14, n. 4, p. 77–82, 2014.

LEE, P.P.; SAVASKAN, T.; LAUFER, E. Wear resistance Zn-Al-Cu alloys. **Aging**, v. 117, p. 79–89, 1987.

LI, Q.; ZHAO, Y.-Z.; LUO, Q.; CHEN, S.-L.; ZHANG, J.-Y.; CHOU, K.-C. Experimental study and phase diagram calculation in Al–Zn–Mg–Si quaternary system. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 501, n.2, p.282–290, 2010.

LIMA, R.A. de. **Influência de parâmetros operacionais na macroestrutura e propriedades mecânicas de ligas do sistema Al-Zn solidificadas através do processo squeeze casting**. 2014. 69p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa- PB.

MAGER, B.R.G. **Comportamento microestrutural da liga eutetóide Zn-22%Al em relação à taxa de solidificação e ao envelhecimento**. 2008. 93p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais), Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – RS.

MARTINS, A.B. **Avaliação da utilização de ligas de cobre-zinco (latão) em permutadores de calor que trabalham com água de resfriamento na UN-RECAP/PETROBRAS**. 2009. 97 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Inspeção de Equipamentos), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – RS.

MATESO, V. **Análise da solidificação para o projeto de molde e a relação com as propriedades mecânicas na fundição da liga de latão 60/40**. 2006. 109 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – RS.

McCARTNEY, D.G., HUNT, J.D. Measurements of Cells and Primary Dendrite Arm Spacing in Directionally Solidified Aluminium Alloys. **Acta Metallurgica**, v.29, p. 1851-1863, 1981.

MICHALIK, R.; CHMIELA, B. Study On Nanohardness Of Phases Occurring In ZnAl<sub>22</sub>Cu<sub>3</sub> And ZnAl<sub>40</sub>Cu<sub>3</sub> Alloys. **Archives of Metallurgy and Materials**, v. 60, n. 2, p. 621–626, 2015.

MONDAL, D. P.; DAS, S.; RAJPUT, V. Effect of zinc concentration and experimental parameters on high stress abrasive wear behaviour of Al-Zn alloys: A factorial design approach. **Materials Science and Engineering A**, v. 406, n. 1–2, p. 24–33, 2005.

MONTEIRO JÚNIOR., P. C. da C. **Análise do acoplamento termomecânico em ligas com memória de forma.** 2007. 147 p. Tese (Doutorado em Engenharia), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro – RJ.

MOREIRA, P.S. **Efeito da taxa de resfriamento e dos tratamentos térmicos sobre as propriedades mecânicas da liga Al-Si-Mg (A356.0) fundida.** 2011. 85p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto- MG.

MULLER, S.; WANG, L.W.; ZUNGER, A.; WOLVERTON, C. Coherent phase stability in Al-Zn and Al-Cu fcc alloys: The role of the instability of fcc Zn. **Physical Review B**, v.60, n.24, p.16448-16462, 1999.

MURAKAMI, K.; OKAMOTO, T. Formation of equiaxed zone in castings. **Metal Science**, v. 18, p.103-111, 1984.

MURPHY, S.; SAVASKAN, T. Comparative wear behaviour of Zn-Al-based alloys in an automotive engine application. **Wear**, v. 98, n. C, p. 151–161, 1984.

NOGUEIRA, R.A. **Estudo da segregação e da homogeneização na liga Cu-50%Ni: influência da deformação e da recristalização na homogeneização.** 1995. 98 f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear), Universidade de São Paulo – USP, São Paulo – SP.

OKAYASU, M.; TAKEUCHI, S.; YAMAMOTO, M.; OHFUJI, H.; TOSHIHIRO, O. Precise Analysis of Microstructural Effects on Mechanical Properties of Cast ADC12 Aluminum Alloy. **Metallurgical and materials transactions A**, v.46A, p.1597-1609, 2015.

OSÓRIO, W. R.; SANTOS, C. A.; QUARESMA, J. M. V.; GARCIA, A. Mechanical properties as a function of thermal parameters and microstructure of Zn-Al castings. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 143-144, p. 703-709, 2003.

PERALTA, J. L.; MOREIRA, A.L.S. **Influência da Variação da Vazão do Argônio na Formação da Zona Equiaxial do Zinco e da Liga Eutética Zn-5Al Considerando Diferentes Níveis de Superaquecimento.** In: Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, 2000, Natal. Anais do Evento. Caucaia/CE: CONEM 2000, 2000. v. 1.

POPOVIC, S.; GRZETA, B. Precipitation and Dissolution Phenomena in Al-Zn Alloys. **CROATICA CHEMICA ACTA**, v.72, n.2–3, p. 621-643, 1999.

PUND, A. C.; SONAWANE, P. R. Optimization of Wear by Addition of Silicon in Aluminium based alloy for Tribological Applications - A Review. **Ijariie**, v.3, n. 4, p. 2268–2274, 2017.

PURCEK, G.; SARAY, O.; KUCUKOMEROGLU, T. Effect of equal-channel angular extrusion on the mechanical and tribological properties of as-cast Zn-40Al-2Cu-2Si alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 527, p.3480-3488, 2010.

QUARESMA, J.M.V.; SANTOS, C.A.; GARCIA, A. Correlation between unsteady-state solidification conditions, dendrite spacings, and mechanical properties of Al-Cu Alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 31A, p. 3167-3178, 2000.

REIS, B.P. **Influência da estrutura de solidificação nas condições de solubilização da liga Al-4,0%Cu.** 2009. 122 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais), Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – RS.

ROCHA, O.F.L. **Análise teórico-experimental da transição celular/dendrítica e da evolução da morfologia dendrítica na solidificação unidirecional em condições de fluxo de calor transitório.** 2003. 168 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP.

ROCHA, O. L.; DIAS FILHO, J. M.; COSTA, T. A.; VASCONCELOS, A. J.; MOREIRA, A. L.; Kikushi, R. Coeficiente de transferência de calor na interface metal/molde e variáveis térmicas na solidificação direcional horizontal da liga Al- 6%Cu. **HOLOS**, v. 5, n.29, p. 28-39, 2013.

ROCHA, O.F.L. da; PERALTA, J. L.; MOREIRA, A.L.S. **Estudo Comparativo da Influência do Superaquecimento nas Macroestruturas de Solidificação do Alumínio, Zinco e das Ligas Eutéicas Al-33Cu e Zn-5Al**. In: Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, 2000, Natal. CD. Caucaia/CE: CONEM 2000, 2000. v. 1. p. 1569-1576.

RODRIGUES, M.A.; SILVA, P.P.; GUERRA, W. Cobre. **Química Nova na Escola**, v. 34, n.3, p. 161-162, 2012.

ROSA, D. M. **Estruturas Celulares, Transição Celular / Dendrítica e Estruturas Dendríticas na Solidificação Unidirecional Transitória Estruturas Celulares, Transição Celular/ Dendrítica e Estruturas Dendríticas na Solidificação Unidirecional Transitória**. 2007. 171p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP.

ROSA, D. M.; SPINELLI, J. E.; GARCIA, A. Tertiary dendrite arm spacing during downward transient solidification of Al-Cu and Al-Si alloys. **Materials Letters**, v. 60, n. 15, p. 1871–1874, 2006.

SÁ, F.A., ROCHA, O.L., SIQUEIRA, C.A.; GARCIA, A. The Effect of Solidification Variables on Tertiary Dendrite Arm Spacing in Unsteady-State Directional Solidification of Sn-Pb and Al-Cu Alloys. **Materials Science and Engineering A**, v.373, n. 1–2, p. 131-138, 2004.

SAVASKAN, T.; AYDINER, A. Effects of silicon content on the mechanical and tribological properties of monotectoid-based zinc–aluminium–silicon alloys. **Wear**, v. 257, p. 377–388, 2004.

SAVASKAN, T.; PURCEK, G.; HEKIMOGLU, P. Effect of copper content on the mechanical and tribological properties of ZnAl27-based alloys. **Tribology Letters**, v. 15, n.3, p. 257-263, 2003.

SHAFII, M. B. et al. Using nucleators to control freckles in unidirectional solidification. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 33, n. 8, p. 1209–1215, 2009.

SHARP, R. M.; HELLAWEEL, A. J. The microscopy and composition of quenched solid-liquid interfaces. **Crystal Growth**, v. 5, p. 155-161, 1969.

SHEWMON, P.G. **Transformation in metals**. New York: McGraw-Hill, 1969.

SHIN, S. S.; LEE, J. C.; PARK, I. M. Squeeze-cast Al-xZn-3Cu alloys exhibiting high strength, ductility, and wear resistance. **Materials Science and Engineering A**, v. 690, p. 177–184, 2017A.

SHIN, S. S.; LIM, K. M.; PARK, I. M. Effects of high Zn content on the microstructure and mechanical properties of Al–Zn–Cu gravity-cast alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 679, p. 340–349, 2017B.

SILVA, D.V. da. **Influência de parâmetros operacionais na microestrutura e propriedades mecânicas de ligas diluídas do sistema Al-Zn solidificadas através do processo squeeze casting**. 2015. 57 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa – PB.

SKOKO, Z.; POPOVIC, S.; STEFANIC, G. Microstructure of Al-Zn and Zn-Al Alloys. **CROATICA CHEMICA ACTA**, v.82, n.2, p.405-420, 2009.

SPINELLI, J.E. **Influência da convecção no líquido nas variáveis térmicas e estruturais na solidificação descendente de ligas Sn-Pb**. 2005. 169 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP.

SPITTLE, J. A.; LLOYD, D. M. Dendrite arm spacing in hypoeutectic Pb-Sb alloys directionally solidified under steady and non-steady conditions. **Proceedings International Conference on Solidification and Casting**, p. 15-20, 1979.

VILLARINHO, D.J.; ROESE, P.B.; FERREIRA, C.; SCHAEFFER, L. Caracterização parcial de liga Nitinol atuador através de pontos críticos de transformação de fases utilizando calorimetria diferencial de varredura. **Estudos Tecnológicos em Engenharia**, v. 6, n. 1, p. 1–10, 2010.

WANG, Y.; BECKERMANN, C. Equiaxed Dendritic Solidification with Convection: Part I, II and III. **Metallurgical and Materials Transactions**, v. 27 A, p. 2754-2795, 1996.

WANG, L.; MAKHLOUF, M.; APELIAN, D. Aluminium die casting alloys: alloy composition, microstructure, and properties-performance relationships. **International Materials Reviews**, v. 40, n. 6, p. 221–238, 1995.

YEH, J., JONG, S.; LIU, W. The Improved Microstructures and Properties of 7075 Alloys Produced by a Water-Cooling Centrifugal Casting Method. **Metallurgical and Materials Transactions**, v. 27 A, p. 1933-1943, 1996.

MA, Y.; LIU, H.; HAO, Y.; YAN, F. Competitive growth of grains in ZA alloys during continuous casting with heated mould. **International Journal of Cast Metals Research**, v.18, n. 1, p.55-58, 2005.

ZHANG, J.; CUI, C.; HAN, M.; CHEN, J.; XU, N.; LIU, L.; FU, H. Microstructure and property of Czochralski-grown Si–TaSi<sub>2</sub> eutectic in situ composite for field emission. **Journal of Crystal Growth**, v. 276, n. 1–2, p. 92–96, 2005.

ZHANG, M.X.; KELLY, P.M. Understanding the crystallography of the eutectoid microstructure in a Zn–Al alloy using the edge-to-edge matching model. **Scripta Materialia**, v.55, p.77–580, 2006.

ZHU, Y.H.; MAN, H.C.; LEE, W.B. Exothermic reaction in eutectoid Zn–Al based alloys. **Materials Science and Engineering A**, v.268, p.147–153. 1999.