

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA  
TESE DEFENDIDA POR CRISTOPHER CARDOSO  
DE BRITO E APROVADA PELA  
COMISSÃO JULGADORA EM 16/07/2012

  
ORIENTADOR

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**Crystopher Cardoso de Brito**

# **Solidificação Transitória de Ligas Monofásica e Hipoperitética do Sistema Zn-Cu**

70/2012

Campinas, 2012

**Crystopher Cardoso de Brito**

# **Solidificação Transitória de Ligas Monofásica e Hipoperitética do Sistema Zn-Cu**

Dissertação apresentado ao Curso de Mestrado da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação.

Orientador: Amauri Garcia.

Campinas  
2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

B777s Brito, Crystopher Cardoso de  
Solidificação transitória de ligas monofásica e  
hipoperitética do sistema Zn-Cu / Crystopher Cardoso de  
Brito. --Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador: Amauri Garcia.  
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Solidificação. 2. Ligas de zinco. 3.  
Microestrutura. 4. Propriedades mecânicas. I. Garcia,  
Amauri, 1949-. II. Universidade Estadual de Campinas.  
Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Título em Inglês: Transient solidification of monophasic and hypoperitectic  
alloys of the Zn-Cu system

Palavras-chave em Inglês: Solidification, Zinc alloys, Microstructure,  
Mechanical properties

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Maria Clara Filippini Ierardi, José Eduardo Spinelli

Data da defesa: 16-07-2012

Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

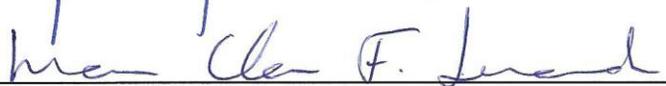
# Solidificação Transitória de Ligas Monofásica e Hipoperitética do Sistema Zn-Cu

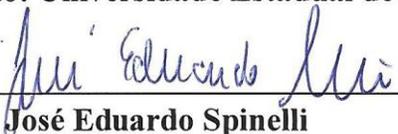
Autor: Crystopher Cardoso de Brito

Orientador: Amauri Garcia

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Amauri Garcia, Presidente**  
**Instituição: Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP**

  
\_\_\_\_\_  
**Profª. Dra. Maria Clara Filippini Ierardi**  
**Instituição: Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP**

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. José Eduardo Spinelli**  
**Instituição: Universidade Federal de São Carlos - UFSCar**

Campinas, 16 de julho de 2012.

Dedico este trabalho

Aos meus pais,

***José Miranda de Brito e Leila Maria. Cardoso de Brito;***

Em especial a minha esposa,

***Talita Almeida Vida de Brito;***

A minha irmã,

***Cynthya Stéphanie Cardoso de Brito;***

Por vocês compreenderem minha ausência nesses últimos anos, e por me darem força durante a árdua caminhada até aqui. Amo todos vocês!

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pela saúde, sabedoria, discernimento;

A meus pais, e minha irmã, pela compreensão, amor, força, e por todas as palavras de incentivo que sempre me deram;

A minha esposa, Talita Almeida Vida de Brito, pelo carinho, companheirismo e amor, tão importantes para superar os momentos de dificuldade;

Ao Professor Dr. Amauri Garcia, pela dedicação e compromisso com que me orientou;

Ao Professor Dr. Claudio Alves Siqueira Filho, pela amizade e por acreditar no meu trabalho;

Ao DEMA-FEM-Unicamp;

A CAPES e a FAPESP;

Aos amigos do GPS: Pedro Goulart, Felipe Bertelli, Leandro Peixoto, Manuel Canté, Elisangela Meza, Noé Cheung, Daniel Moutinho, Laércio Gouveia, Wislei Osório, Emmannuele Freitas, Roberto Duarte, Leonardo Garcia, Manuel Castanho, Marcelino Filho, pelo acolhimento, pelos debates e pelos momentos de descontração;

Aos técnicos dos laboratórios de metalografia e oficina mecânica pelo incentivo e realização de trabalhos referentes a realização desta Dissertação.

*“Nas grandes batalhas da vida,  
o primeiro passo para a vitória  
é o desejo de vencer!”  
(Mahatma Gandhi)*

## RESUMO

Brito, Crystopher Cardoso de, Solidificação Transitória de Ligas Monofásica e Hipoperitética do Sistema Zn-Cu, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2012, 105p. Dissertação (Mestrado)

O desenvolvimento de microestruturas durante a solidificação de ligas peritéticas tem muito interesse nos últimos anos, em função da versatilidade, em termos de aplicação, de muitas ligas de sistemas peritéticos. Na solidificação de ligas peritéticas binárias em equilíbrio, o líquido durante o resfriamento ao atingir a temperatura peritética reage com uma fase sólida primária, para formar uma segunda fase sólida. Isto só é possível em condições de completo equilíbrio. A literatura mostra que está sendo dada bastante atenção a estudos experimentais de solidificação unidirecional de ligas peritéticas, entretanto essas investigações estão sendo conduzidas em condições permanentes de solidificação, onde tanto o gradiente térmico, quanto a velocidade de crescimento podem ser controlados independentemente e mantidos constantes com o tempo. A solidificação direcional de ligas peritéticas em condições transitórias de fluxo de calor, próximas das impostas nos processos industriais, não tem sido objeto de estudos experimentais detalhados. Ligas Zn-Cu com composições ricas em zinco, como a Zn-1%Cu (monofásica) e a Zn-2,2%Cu (hipoperitética), foram direcionalmente solidificadas em regime transitório de fluxo de calor. As curvas experimentais de resfriamento permitiram a determinação dos parâmetros térmicos: taxa de resfriamento ( $\dot{T}$ ), velocidade da isoterma *liquidus* ( $V_L$ ) e gradiente térmico ( $G_L$ ). Como resultados obtidos podem ser citados os perfis de macrosegregação do cobre, os espaçamentos celulares ( $\lambda_C$ ) e a correlação de  $\lambda_C$  com a microdureza (HV), e a variação qualitativa das fases  $\eta$  e  $\epsilon$ , obtidas por Difratomia de Raios-X (DRX). A análise da evolução microestrutural de ambas as ligas mostrou que uma morfologia composta de células regulares prevalece ao longo de todo o lingote. Apenas a liga Zn-2,2%Cu apresentou a formação de células tipo placas devido às altas taxas de resfriamento (maiores que 25K/s) associadas às regiões próximas da base do lingote. Os espaçamentos celulares foram medidos ao longo do comprimento dos lingotes, e foram estabelecidas correlações experimentais entre  $\lambda_C$  e os parâmetros térmicos de solidificação. Leis experimentais na forma de potência com

expoentes -0,55 e -1,1 relacionando  $\lambda_C$  como função da  $\dot{T}$  e  $V_L$ , respectivamente, foram propostas para representar o crescimento celular em condições transitórias de fluxo de calor, para as ligas investigadas experimentalmente. As previsões fornecidas pelo modelo de Hunt-Lu subestimaram os espaçamentos celulares experimentais para ambas as ligas analisadas. As equações propostas relacionando  $\lambda_C$  como função da  $\dot{T}$  são capazes de representar ambos os regimes permanente e transitório de fluxo de calor durante solidificação de ligas monofásicas e peritéticas de ligas Zn-Cu ricas em zinco. A liga Zn-2,2%Cu mostrou valores de HV 2 a 3 vezes maiores que aqueles encontrados para a liga Zn-1%Cu. A microdureza da liga Zn-2,2%Cu mostrou-se diretamente influenciada pela segregação positiva do Cu e pela morfologia das fases  $\eta$  e  $\epsilon$ . Equações tipo Hall-Petch foram propostas relacionando HV com  $\lambda_C$  para as duas ligas investigadas.

Palavras-chave: Solidificação, Ligas de Zinco, Microestrutura, Propriedades Mecânicas.

## ABSTRACT

Brito, Crystopher Cardoso de, Transient Solidification of Monophasic and Hypoperitectic Alloys of the Zn-Cu System. Campinas: Faculty of Mechanical Engineering, State University of Campinas, Brazil, 2012. 105p. Thesis (Master Degree).

The development of microstructures during peritectic solidification has attracted more attention in recent years because of the wide application of many peritectic alloys. For equilibrium peritectic solidification of binary alloys, the liquid on cooling reacts at the peritectic temperature with the upper solid phase to form a lower solid phase. This is only possible under conditions of complete equilibrium. Although considerable attention has been paid to unidirectional solidification of peritectic alloys, most of these investigations are carried out under steady-state solidification, where both the growth rate and the thermal gradient can be independently controlled and held constant in time. The directional solidification of peritectic alloys in unsteady-state heat flow conditions, which is the class of heat flow encompassing the majority of industrial solidification processes, has not been the subject of detailed experimental studies. In the present study, Zn-1.0wt.%Cu (monophasic) and Zn-2.2wt.%Cu (hypoperitectic) alloys were directionally solidified under unsteady-state heat flow conditions. The experimental cooling curves allowed solidification thermal parameters: tip cooling rate ( $\dot{T}$ ), tip growth rate ( $V_L$ ) and temperature gradient ( $G_L$ ) to be experimentally determined. The results include macrosegregation of Cu, the cell spacing ( $\lambda_C$ ) and its correlation with microhardness (HV) and the qualitative variation on  $\eta$  and  $\varepsilon$  phases by XRD spectra. The observed microstructural evolution of both alloys has shown that a regular cellular morphology prevails along the whole castings lengths. Only the Zn-2.2wt.%Cu in regions very close to the cooled casting surface showed the presence of plate-like cells due to very high cooling rates (higher than 25K/s). The cell spacing was measured along the castings lengths, and experimental correlations between  $\lambda_C$  and experimental solidification thermal parameters have been established. Power laws with -0.55 and -1.1 exponents expressing  $\lambda_C$  as a function of  $\dot{T}$  and  $V_L$ , respectively, were found to better represent the growth of cells under transient heat flow conditions for both alloys experimentally examined. The predictions furnished by the Hunt-Lu model underestimated the experimental cell spacings for both alloys examined. It was shown that the proposed equations

relating  $\lambda_C$  as a function of  $\dot{T}$  are able to represent both the steady-state and unsteady-state cellular growth of monophasic and peritectic Zn-rich Zn-Cu alloys. The Zn-2.2wt.%Cu alloy exhibited HV values 2–3 times higher than those found for the Zn-1.0wt.%Cu alloy. It is shown that the microhardness of the Zn-2.2wt.%Cu alloy is directly influenced by both the positive Cu segregation and by the morphologies of  $\eta$  and  $\varepsilon$  phases. Modified Hall–Petch equations are proposed relating HV to  $\lambda_C$  for both alloys.

**Keywords:** Solidification, Zinc Alloys, Microstructure, Mechanical Properties

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1. a) Elemento de referência representativo do sistema metal/molde; b) modos de transferência de calor atuantes no sistema metal/molde.....	6
Figura 2.2. Representações esquemáticas da atuação dos fatores de influência na formação das estruturas de solidificação: SRC – grau de super-resfriamento; $G_L$ – gradiente térmica à frente da interface; $V_L$ – velocidade da interface; e $C_0$ – concentração de soluto.....	7
Figura 2.3. Corte transversal de uma microestrutura celular da liga Zn-1,0%Cu.....	8
Figura 2.4. Esquema representativo das ramificações interdendríticas primárias ( $\lambda_1$ ), secundárias ( $\lambda_2$ ) e terciárias ( $\lambda_3$ ).....	9
Figura 2.5. Técnicas experimentais de solidificação unidirecional em condições estacionárias de fluxo de calor: (a) vertical com deslocamento do forno; (b) vertical com deslocamento da amostra. Adaptado de Garcia, 2007.....	10
Figura 2.6. Técnicas experimentais de solidificação unidirecional: (a) vertical ascendente; (b) vertical descendente e c) horizontal.....	12
Figura 2.7. Segregação normal na solidificação de um lingote colunar. Adaptado de Garcia, 2007.....	21
Figura 2.8. Comparação entre resultados experimentais e calculados relativos à segregação inversa da liga Al 4,7% Cu. Adaptado de Garcia, 2007.....	23
Figura 2.9. Tipos de diagramas de fases peritéticos. Adaptado de Stefanescu, 2009.....	24

Figura 2.10. a) Diagrama de equilíbrio peritético e indicação da composição $C_0$ ; b) Idealização da formação estrutural na transformação peritética; c) Curva de resfriamento passando pela reação peritética. Adaptado de Garcia, 2007.....	27
Figura 2.11. a) Formação estrutural na transformação peritética em condições fora do equilíbrio; b) curva de resfriamento correspondente. Adaptado de Garcia, 2007.....	28
Figura 2.12. Estrutura em bandas de uma liga Pb-33%Bi, com $G = 2,7 \times 10^4 \text{ K m}^{-1}$ e $V = 0,56 \text{ } \mu\text{m s}^{-1}$ . Fase $\alpha$ (cinza), fase $\beta$ (branco). Adaptado de Yasuda <i>et al.</i> , 2003.....	30
Figura 2.13. Microestruturas obtidas por Ma <i>et al.</i> , 2000A: a) dendritas $\varepsilon$ + matriz $\eta$ ; b) células $\eta$ tipo placa; c) células regulares $\eta$ + intercelular fase $\varepsilon$ + com dendritas primárias $\varepsilon$ ; d) dendritas $\varepsilon$ envolvidas de fase peritética $\eta$ + matriz $\eta$ .....	31
Figura 2.14. Reação peritética pela qual a segunda fase $\beta$ cresce ao longo da superfície da fase primária $\alpha$ . Adaptado de Fredriksson, 1992.....	34
Figura 2.15. Reação peritética da liga Sn-20%Cu. As ramificações dendríticas de fase primária $\alpha$ (branco) estão cobertas pela formação de uma camada de fase peritética $\beta$ formada (cinza), e a matriz (preta) é uma mistura das fases. Adaptado de Fredriksson, 1982.....	35
Figura 2.16. Transformação peritética da liga Sb-14%Ni: cristais irregulares de fase $\text{NiSb}_2$ (preto) crescendo em volta de cristais grosseiros de fase primária NiSb (cinza), matriz (branca) é uma mistura de fases entre $\text{NiSb}_2$ e Sb. Adaptado de ASM Handbook Vol. 9.....	36

Figura 2.17. Diagrama esquemático dos três estágios da solidificação peritética: reação peritética; a transformação peritética; e a solidificação direta da fase $\beta$ a partir do líquido. Adaptado de Kerr e Kurz, 1996.....	37
Figura 2.18. Diagrama de fases para o sistema Zn-Cu. Adaptado de Massalski, 1990.....	39
Figura 3.1. Fluxograma do procedimento experimental.....	42
Figura 3.2. Diagrama de Fases parcial Zn-Cu. Adaptado de Massalski, 1986.....	44
Figura 3.3. (a) lingoteira e (b) chapa molde .....	46
Figura 3.4. Representação esquemática do dispositivo de solidificação ascendente.....	48
Figura 3.5. Representação da curva de resfriamento lento.....	49
Figura 3.6. Representação da curva de resfriamento lento. ....	50
Figura 3.7. Esquema da obtenção de amostras para análise de: macrossegregação e microestruturas.....	51
Figura 3.8. Espectrômetro de fluorescência de raios X, modelo Rigaku RIX 3100.....	52
Figura 3.9. Representação esquemática adotada para análise: (a) seccionamento longitudinal; (b) seccionamento transversal e longitudinal para quantificação de $\lambda_c$ e microdureza.....	53
Figura 3.10. Esquema representativo das técnicas utilizadas para quantificar os espaçamentos celulares: seção transversal de uma estrutura celular para medição de $\lambda_c$ ; a) liga Al-1%Fe (Goulart, 2010); b) liga Zn-1,53%Cu (Ma <i>et al.</i> , 2000A).....	55

Figura 3.11. Esquemas representativos para determinação de $t_L$ .....	56
Figura 3.12. Ajuste aos pontos experimentais da curva de resfriamento da posição 3 mm para a liga Zn-1,0%Cu.....	57
Figura 3.13. Esquema para realização dos ensaios de microdureza.....	58
Figura 4.1. Curvas de resfriamento das ligas: a) Zn-1,0%Cu; b) Zn-2,2%Cu.....	60
Figura 4.2. Curvas Posição x Tempo de passagem da isoterma <i>liquidus</i> das ligas: Zn-1,0%Cu e Zn-2,2%Cu.....	61
Figura 4.3. Velocidade de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i> em função da posição.....	62
Figura 4.4. Taxa de resfriamento em função da posição.....	63
Figura 4.5. Gradiente térmico em função da posição.....	64
Figura 4.6. Macroestruturas das ligas: a) Zn-1,0%Cu e b) Zn-2,2%Cu.....	65
Figura 4.7. Perfis de macrossegregação de cobre ao longo do comprimento dos lingotes, obtidos por fluorescência de raios-X.....	66
Figura 4.8. Microestruturas da liga Zn-1,0%Cu; posições em relação à interface metal/molde: 3mm, 6mm, 15mm. a) seção transversal e b) seção longitudinal.....	67
Figura 4.9. Microestruturas da liga Zn-1,0%Cu; posições em relação a interface metal/molde: 30mm, 50mm, 70mm. a) seção transversal e b) seção longitudinal.....	68
Figura 4.10. Microestruturas da liga Zn-2,2%Cu; posições em relação a interface metal/molde: 3mm, 5mm, 13mm. a) seção transversal e b) seção longitudinal.....	69

Figura 4.11. Microestruturas da liga Zn-2,2%Cu; posições em relação a interface metal/molde: 36mm, 56mm, 66mm. a) seção transversal e b) seção longitudinal.....	70
Figura 4.12. Morfologia da liga Zn-2,2%Cu a 0,1 mm da interface metal/molde. a) microestrutura bifásica dendritas $\epsilon$ em matriz $\eta$ ; b) pontos para análise de EDS; c) picos de composição de Zn e Cu.....	73
Figura 4.13. Morfologia da liga Zn-2,2%Cu para $\dot{T} = 2,2$ K/s. a) microestrutura celular $\eta$ ; b) pontos para análise de EDS; c) picos de composição de Zn e Cu.....	74
Figura 4.14. Evolução de $\lambda_C$ em função da posição para as ligas Zn-1,0%Cu e Zn-2,2%Cu.....	75
Figura 4.15. Evolução de $\lambda_C$ em função da taxa de resfriamento para as ligas Zn-1,0%Cu e Zn-2,2%Cu. $R^2$ é o coeficiente de correlação.....	76
Figura 4.16. Evolução de $\lambda_C$ em função da velocidade da isoterma <i>liquidus</i> para as ligas Zn-1,0%Cu e Zn-2,2%Cu. $R^2$ é o coeficiente de correlação.....	77
Figura 4.17. Evolução de $\lambda_C$ em função do Gradiente térmico para as ligas Zn-1,0%Cu e Zn-2,2%Cu. $R^2$ é o coeficiente de correlação.....	78
Figura 4.18. Comparação entre os valores dos espaçamentos celulares experimentais e teóricos obtidos pelo modelo de Hunt-Lu em função de $V_L$ : a) Zn-1,0%Cu e b) Zn-2,2%Cu.....	80
Figura 4.19. Comparação entre os valores dos espaçamentos celulares experimentais e teóricos obtidos pelo modelo de Hunt, Kurz-Fisher e Trivedi em função de $G_L^{-1/2}$ x $V_L^{-1/4}$ : a) Zn-1,0%Cu e b) Zn-2,2%Cu.....	82

Figura 4.20. Comparação entre os valores dos espaçamentos celulares experimentais e teóricos obtidos pelo modelo de Bouchard-Kirkaldy em função da $\dot{T}$ : a) Zn-1,0%Cu e b) Zn-2,2%Cu.....	84
Figura 4.21. Comparação entre os valores dos espaçamentos celulares experimentais de ligas monofásicas: Zn-0,7%Cu (Kaya <i>et al.</i> , 2009) e Zn-1,53%Cu (Ma <i>et al.</i> , 2000B) com a lei experimental obtida para a liga Zn-1,0%Cu.....	86
Figura 4.22. Comparação entre os valores dos espaçamentos celulares experimentais da liga hipoperitética Zn-2,17%Cu (Ma <i>et al.</i> , 2000B) com a lei experimental obtida para a liga Zn-2,2%Cu.....	87
Figura 4.23. Microdureza Vickers em função da posição à base refrigerada; exemplos de microestruturas e respectivas impressões Vickers da liga Zn-1,0%Cu.....	89
Figura 4.24. Microdureza Vickers em função da posição à base refrigerada; exemplos de microestruturas e respectivas impressões Vickers da liga Zn-2,2%Cu.....	90
Figura 4.25. Padrões de difração de raios-X (DRX) para diferentes posições ao longo do lingote: a) Zn-1,0%Cu e b) Zn-2,2%Cu.....	91
Figura 4.26. Evolução da microdureza Vickers em função de $\lambda_C$ : a) Zn-1,0%Cu e b) Zn-2,2%Cu.....	93

## LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1. Algumas leis de crescimento experimental para morfologias celulares e/ou ramificações dendríticas primárias.....	15
TABELA 3.1. Composição química da matéria-prima usada nos experimentos.....	43
TABELA 3.2. Composição química das ligas analisadas.....	44
TABELA 3.3. Propriedades termofísicas das ligas do sistema Zn-Cu usadas nas análises experimentais.....	45
TABELA 4.1. Resultado da análise de EDS para a posição 0,1mm da Liga Zn-2,2%Cu.....	73
TABELA 4.2. Resultado da análise de EDS para $\dot{T} = 2,2$ K/s da Liga Zn-2,2%Cu.....	74

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

### Letras Latinas Maiúsculas

$C_P$	Concentração peritética	[% em peso]
$C_o$	Concentração nominal da liga	[% em peso]
$C_L$	Concentração de soluto na fase líquida em equilíbrio	[% em peso]
$C_S$	Concentração de soluto na fase sólida em equilíbrio	[% em peso]
$D$	Difusividade de soluto no líquido	[m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]
$G_L$	Gradiente térmico	[K.m <sup>-1</sup> ]
$L$	Calor latente de fusão	[J.kg <sup>-1</sup> ]
$R^2$	Coefficiente de correlação	[adimensional]
$T$	Temperatura	[°C]
$T_f$	Temperatura de fusão	[°C]
$T_L$	Temperatura da isoterma <i>liquidus</i>	[°C]
$T_S$	Temperatura da isoterma <i>solidus</i>	[°C]
$T_v$	Temperatura de vazamento	[°C]
$\dot{T}$	Taxa de resfriamento	[°C/s]
$V_L$	Velocidade de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i>	[m.s <sup>-1</sup> ]

### Letras Latinas Minúsculas

$a_1$	Fatores de calibração do modelo de Bouchard-Kirkaldy	[adimensional]
$b$	Difusividade de calor	[W.s <sup>1/2</sup> .m <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup> ]
$h_g$	Coefficiente global de transmissão de calor entre a superfície do lingote e o fluido refrigerante	[W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup> ]

$k_e$	Constante de equilíbrio	[adimensional]
$k_{ef}$	Coeficiente de partição efetivo	[adimensional]
$k_o$	Coeficiente de distribuição de soluto	[adimensional]
$m_L$	Inclinação da linha <i>liquidus</i>	[°C/%]
$t$	Tempo	[s]
$t_L$	Tempo <i>liquidus</i>	[s]

### Letras Gregas

$\Delta\bar{C}$	Macrossegregação	[% em peso]
$\Delta H$	Calor Latente de Fusão	[J/kg]
$\Delta T$	Superaquecimento	[K]
$\alpha$	Fase primária	[adimensional]
$\beta$	Fase secundária	[adimensional]
$\lambda_C$	Espaçamento celular	[ $\mu\text{m}$ ]
$\delta$	Tensão superficial do banho metálico	[N/m]
$\varepsilon$	Fase primária	[adimensional]
$\eta$	Fase secundária peritética	[adimensional]
$\Gamma$	Coeficiente de Gibbs-Thomson	[Km]
$\partial T/\partial t$	Taxa de resfriamento	[K/s]
$\partial T/\partial x$	Gradiente térmico	[K/m]

### Subscritos

f	Fluxo
L	Líquido

S	Sólido
SL	Sólido / Líquido

### **Abreviações**

MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
SRC	Super-resfriamento constitucional
EDS	Raios-X por Dispersão de Energia

### **Siglas**

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ASM	<i>American Society for Metals</i>
ANSI	<i>American National Standards Institute</i>
FEM	Faculdade de Engenharia Mecânica
GPS	Grupo de Pesquisa em Solidificação

## SUMÁRIO

RESUMO.....	vii
ABSTRACT .....	ix
LISTA DE ILUSTRAÇÕES .....	xi
LISTA DE TABELAS.....	xvii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....	xviii
<b>Capítulo 1</b> .....	<b>1</b>
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Objetivos.....	3
<b>Capítulo 2</b> .....	<b>5</b>
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
2.1. Solidificação: Aspectos Conceituais, Microestruturas, Técnicas Experimentais e Leis de Crescimento. ....	5
2.1.1. Considerações iniciais.....	5
2.1.2. Microestruturas de Solidificação .....	7
2.1.3. Técnicas de Solidificação Unidirecional.....	9
2.1.4. Leis Experimentais de Crescimento de Células e Ramificações Dendríticas Primárias na Solidificação Transitória.....	12
2.1.5. Modelos Teóricos para Crescimento Celular em Regimes Permanente e Transitório de Extração de Calor .....	15
2.1.6. Macrossegregação .....	20
2.2. Sistemas Peritéticos .....	23
2.2.1. Considerações Iniciais.....	23
2.2.2. Solidificação de Ligas Peritéticas no Equilíbrio .....	25
2.2.3. Solidificação de Ligas Peritéticas Fora do Equilíbrio.....	27
2.2.4. Morfologia Microestrutural de Ligas Peritéticas .....	29
2.2.5 Ligas Peritéticas do Sistema Zn-Cu .....	38

<b>Capítulo 3</b> .....	41
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	41
3.1. Planejamento Experimental .....	41
3.2. Equipamentos e Materiais Utilizados .....	45
3.3. Análise da Macrossegregação .....	51
3.4. Procedimentos Experimentais para Caracterização das Estruturas de Solidificação .....	52
3.4.1. Análise Macrográfica .....	52
3.4.2 Análise Micrográfica - Determinação dos Espaçamentos Celulares .....	53
3.5. Determinação das Variáveis Térmicas de Solidificação .....	55
3.6. Ensaio de Difração de Raios-X .....	57
3.7. Ensaio de Microdureza Vickers .....	58
<b>Capítulo 4</b> .....	59
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	59
4.1. Curvas de Resfriamento e Cinética de Solidificação .....	59
4.2. Determinação dos Parâmetros Térmicos de Solidificação: $V_L$ , $\dot{T}$ e $G_L$ .....	61
4.2.1. Velocidade da Isotherma <i>Liquidus</i> ( $V_L$ ) .....	62
4.2.2. Taxa de Resfriamento ( $\dot{T}$ ) .....	63
4.2.3. Gradiente Térmico ( $G_L$ ) .....	63
4.3. Macroestrutura de Solidificação .....	64
4.4. Macrossegregação .....	65
4.5. Microestruturas .....	66
4.6. Espaçamentos Celulares .....	75
4.6.1. Comparações com Modelos Teóricos de Crescimento Celular da Literatura .....	78
4.7. Confronto entre Crescimento Celular de Ligas Zn-Cu ricas em Zn Solidificadas em Regime Permanente e Leis Experimentais de Crescimento em Regime Transitório .....	84
4.8. Microdureza .....	88

<b>Capítulo 5</b> .....	94
<b>5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	94
5.1. Conclusões .....	94
5.2. Sugestões para Trabalhos Futuros .....	97
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	98

# Capítulo 1

## 1. INTRODUÇÃO

Muitos materiais tecnologicamente importantes, incluindo ligas magnéticas e supercondutoras a altas temperaturas, são produzidos pela solidificação de ligas de sistemas peritéticos (**Karma *et al.*, 1996**). Entretanto, o conhecimento claro e confiável dessa rica classe de microestruturas, que caracteriza as ligas desses sistemas, permaneceu praticamente inexistente até pouco tempo. São escassos na literatura, dados referentes aos efeitos da reação e da transformação peritética, sobre a microestrutura obtida em condições transitórias de solidificação. A maioria dos estudos de solidificação de ligas peritéticas, ocorre em regime permanente, empregando a técnica de solidificação direcional usando forno tipo Bridgman/Stockbarger para produzir condições de equilíbrio.

Durante a solidificação unidirecional de ligas peritéticas, duas fases sólidas constituintes, crescem competitivamente, enquanto que na solidificação direcional de ligas eutéticas, as duas fases sólidas crescem cooperativamente (**Yasuda *et al.*, 2003**). Dois tipos principais de mecanismos de crescimento podem caracterizar a solidificação ligas peritéticas (**Kerr *et al.*, 1974**). No primeiro, definido como transformação peritética, o crescimento da segunda fase é controlado pela difusão de soluto na fase primária (**Hillert, 1979; St. John e Hogan, 1977**). O outro mecanismo de crescimento é chamado de reação peritética, no qual o crescimento da segunda fase é controlado pela difusão no líquido somente quando as três fases estão em contato (**St. John e Hogan, 1987**).

Uhlmann e Chadwick (**Uhlmann e Chadwick, 1961**), foram os primeiros a conduzir experimentos de solidificação unidirecional de ligas peritéticas. Eles investigaram a solidificação em regime permanente de ligas peritéticas do sistema Zn-Ag e, apontaram que a morfologia

microestrutural era caracterizada por dendritas de fase primária envolvidas por uma matriz de fase secundária.

O estudo de ligas do sistema Zn-Cu, com matriz rica em zinco, vem atraindo bastante atenção devido à ocorrência de microestruturas de morfologias tipicamente celular/bandas (**Boyuk et al., 2010**) e até mesmo lamelas em condições de elevadas taxas de resfriamento. Cabe também destacar seu potencial de substituição de ligas fundidas à base de ferro e cobre em várias aplicações estruturais, com vantagens sobre o custo, processo e desempenho. O zinco é menos dispendioso que o cobre apresentando ainda características como melhores usinabilidade e resistência à corrosão, se comparado com o ferro-fundido.

A liga Zn-1,0%Cu (liga ASTM B69) é tipicamente usada em calafetação de portas e janelas, materiais para construção civil, peças de máquinas fabricadas por estampagem, e em arames de alta rigidez. Esses componentes, laminados a quente, tem limite de resistência à tração variando entre 170 e 210 MPa, e alongamento específico entre 35 e 50%. Apresentam ainda dureza de 53HB para laminados a quente e 60HB para laminados a frio (**Barnhurst, 1990**). Uma compreensão dos efeitos dos mecanismos de solidificação sobre a microestrutura final de ligas Zn-Cu, com composições próximas da composição peritética ( $L + \varepsilon \rightarrow \eta$ ), é considerada essencial no controle das propriedades mecânicas de peças fundidas. De fato, parâmetros térmicos de solidificação, teor e distribuição de soluto têm um papel significativo sobre a escala microestrutural e sobre a seleção morfológica das fases formadoras da microestrutura.

Os principais trabalhos realizados, em relação à solidificação unidirecional de ligas peritéticas do sistema Zn-Cu, foram conduzidos por Ma *et al.* (**Ma et al., 2000A, 2000B, 2001**) para condições de solidificação em regime permanente. Esses autores utilizaram a técnica Bridgman de crescimento e obtiveram uma gama de morfologia microestruturais distintas, que variaram em função da composição da liga, velocidade de crescimento e do gradiente térmico.

Em função dos vários trabalhos presentes na literatura, sabe-se que o controle dos parâmetros térmicos de solidificação definirá as características do produto final através da microestrutura obtida no material (**Goulart, 2010**). Estudos têm mostrado que os parâmetros

significativos para o controle da solidificação são: velocidade da solidificação ( $V_L$ ), gradiente térmico à frente da interface sólido/líquido ( $G_L$ ), taxa de resfriamento ( $\dot{T}$ ) e a concentração e redistribuição de soluto ( $C_0$ ) (Garcia, 2007). Essas variáveis podem ser correlacionadas com a microestrutura obtida, através de técnicas de metalografia. Pouco se sabe sobre a influência da microestrutura final de ligas peritéticas, sobre as propriedades mecânicas, como dureza, resistência a tração, e alongamento. Principalmente para aquelas ligas que são solidificadas em condições próximas das industriais, ou seja, solidificação em regime transitório

### 1.1. Objetivo

Constata-se na literatura uma escassez de trabalhos científicos que enfatizem a solidificação de ligas peritéticas em condições transitórias de extração de calor. O presente trabalho, além de se aprofundar no desenvolvimento microestrutural de ligas Zn-Cu, objetiva também contribuir para a compreensão das interações entre os parâmetros térmicos da solidificação transitória, a morfologia e os espaçamentos microestruturais gerados e propriedades mecânicas.

O desenvolvimento do trabalho terá como etapas:

1. Revisão crítica e atualizada da literatura no que diz respeito às teorias e trabalhos experimentais sobre estruturas de solidificação e propriedades de ligas peritéticas;
2. Realização de experimentos de solidificação unidirecional vertical ascendente em condições transitórias de extração de calor, utilizando um dispositivo refrigerado à água e ligas ricas em zinco do sistema Zn-Cu;
3. Determinação da evolução microestrutural das ligas Zn-1,0%Cu (monofásica) e Zn-2,2%Cu (hiperperitética)

4. Determinação experimental dos parâmetros térmicos de solidificação Taxa de Resfriamento; Velocidade de Deslocamento da Isotherma *Liquidus* e Gradiente Térmico, para condições transitórias de solidificação;
5. Correlação dos espaçamentos celulares com os parâmetros térmicos de solidificação;
6. Confronto do crescimento celular experimental com os principais modelos de crescimento existente na literatura para condições permanente e transitória de solidificação;
7. Análise da influência da macrossegração e da microestrutura sobre a microdureza.

## Capítulo 2

### 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

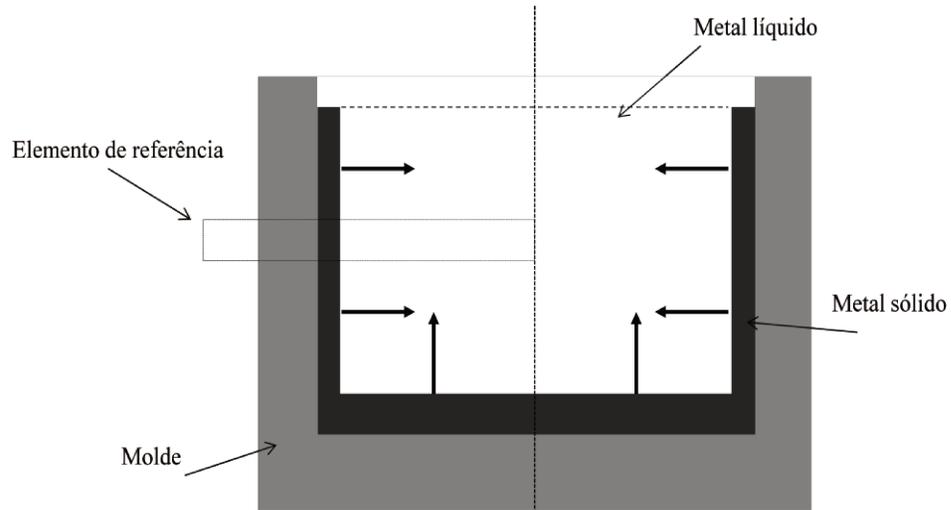
#### 2.1. Solidificação: Aspectos Conceituais, Microestruturas, Técnicas Experimentais e Leis de Crescimento.

##### 2.1.1. Considerações iniciais

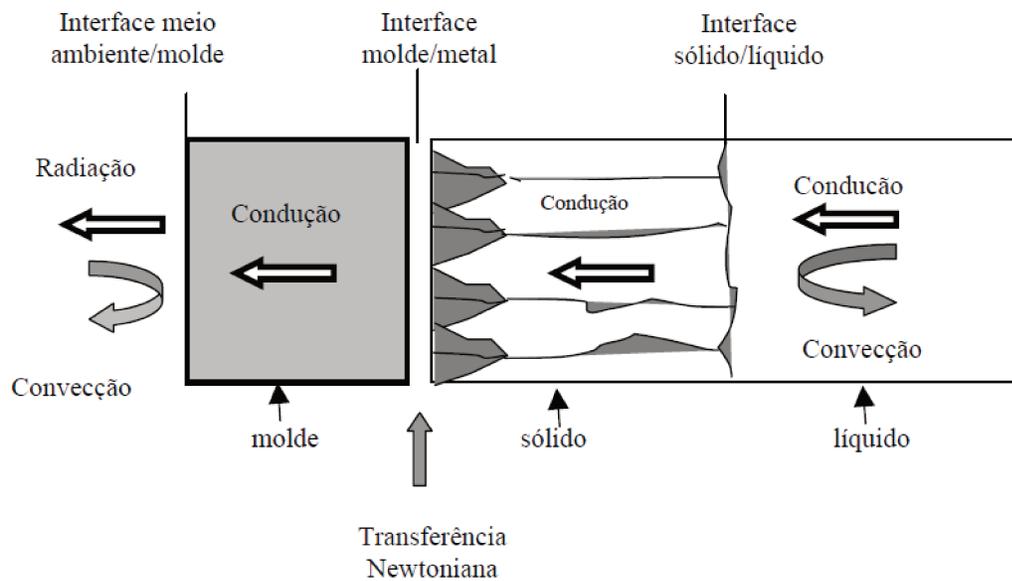
As propriedades mecânicas de metais e ligas no estado bruto de solidificação estão diretamente associadas à microestrutura final resultante, ou seja, essas propriedades dependem de tamanho de grão, espaçamentos dendríticos ou celulares, espaçamentos lamelares ou fibrosos, das heterogeneidades de composição química, do tamanho, forma e distribuição de inclusões, da porosidade formada, etc. A temperatura de vazamento do metal líquido surge como a primeira variável de influência, juntamente com a intensidade das correntes convectivas durante o preenchimento do molde. Este atuará como o principal meio que extrai calor do metal, garantindo a transformação líquido/sólido, e a velocidade da extração de calor vai depender da capacidade de absorção de calor pelo molde, com influência direta nas taxas de resfriamentos (**Garcia, 2007**).

A transformação líquido/sólido é acompanhada por liberação de energia térmica, com uma fronteira móvel separando as duas fases de propriedades termofísicas distintas. A análise da transferência de calor na solidificação apresenta essencialmente dois objetivos: a determinação da distribuição de temperaturas no sistema material/molde e a determinação da cinética da solidificação (**Garcia, 2007**). A Figura 2.1 mostra um sistema do qual é extraído um elemento de referência representativo que exemplifica os principais modos de extração de calor: *i*) condução térmica no metal e no molde; *ii*) transferência newtoniana na interface metal/molde; *iii*)

convecção no metal líquido e na interface molde/ambiente; *iv*) radiação térmica do molde para o meio ambiente.



A



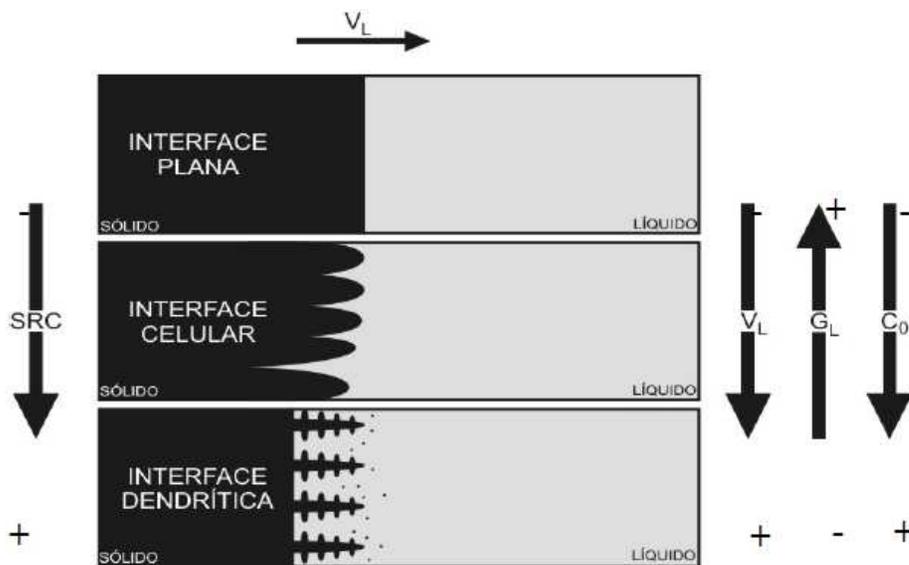
B

**Figura 2.1.** a) Elemento de referência representativo do sistema metal/molde; b) Modos de transferência de calor atuantes no sistema metal/molde. Adaptado de **Garcia, 2007**.

### 2.1.2. Microestruturas de Solidificação

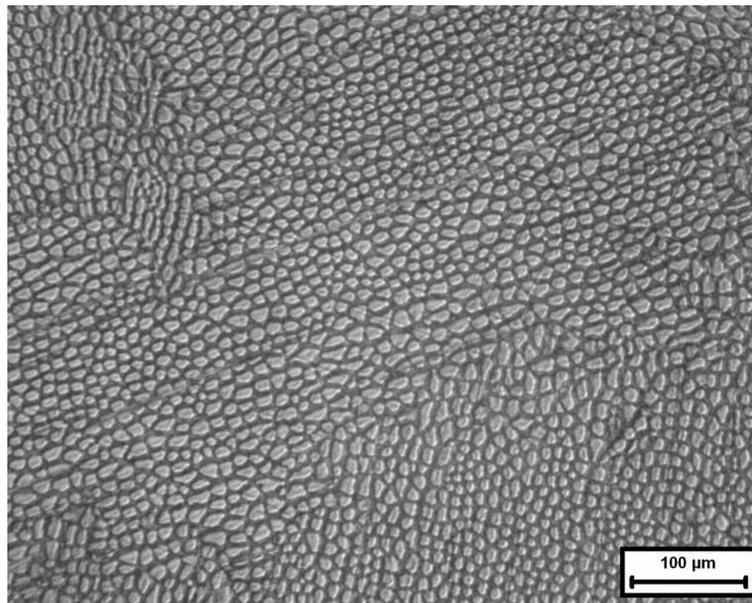
Os tipos de microestruturas presentes em uma liga estão fortemente relacionados com a evolução da forma da interface entre o sólido e o líquido (S/L) durante o processo de solidificação. Pode-se passar da forma plana dos metais puros, para estruturas celulares e dendríticas, em decorrência de alterações nos parâmetros térmicos do sistema metal/molde durante a solidificação. O soluto ou o solvente é segregado nesta interface sólido-líquido, o que provoca uma distribuição não uniforme no líquido à frente da interface, originando a sua instabilidade. Este acúmulo de teor de soluto à frente da interface sólido/líquido promove o surgimento de um fenômeno favorável à nucleação e responsável por sua gradativa instabilidade, conhecido como super-resfriamento constitucional (SRC).

Dependendo do valor do SRC, a instabilidade causada na interface sólido/líquido dá origem a diferentes morfologias que, por ordem crescente desse valor, são denominadas por: planar, celular e dendrítica, conforme esquema apresentado na Figura 2.2.



**Figura 2.2.** Representações esquemáticas da atuação dos fatores de influência na formação das estruturas de solidificação: SRC – Super-resfriamento constitucional;  $G_L$  – Gradiente térmico à frente da interface;  $V_L$  – Velocidade da isoterma *liquidus*; e  $C_0$  – concentração de soluto. Adaptado de **Garcia, 2007**.

Quando uma liga binária diluída é solidificada na presença de uma pequena quantidade de super-resfriamento constitucional, a interface sólido/líquido desenvolve, usualmente, uma morfologia celular, Figuras 2.3. Isso é possível devido a esse super-resfriamento ser suficiente para iniciar o processo de instabilização da interface sólido/líquido, acarretando a formação de uma protuberância que se projeta a partir da interface no líquido super-resfriado, até um ponto em que o super-resfriamento seja apenas necessário para manter a força motriz do crescimento.

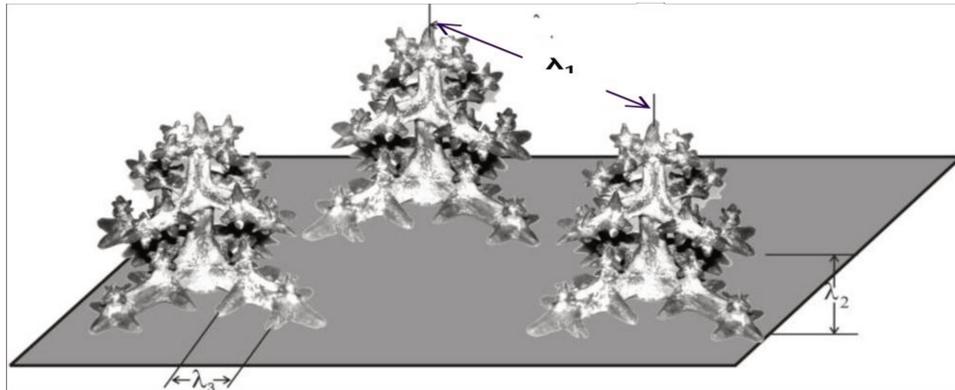


**Figura 2.3.** Corte transversal de uma microestrutura celular da liga Zn-1,0%Cu.

Ao crescer, esta protuberância rejeita soluto e a sua concentração lateral é maior do que em qualquer outro ponto do líquido. Nessas condições, a protuberância adquire uma forma instável que se estende por toda a interface, que degenera de uma situação plana a uma morfologia celular. Portanto, o crescimento de células regulares dá-se a velocidades baixas e perpendicularmente à interface sólido/líquido, e na direção de extração do fluxo de calor, sendo praticamente independente da orientação cristalográfica.

Com o aumento do grau de super-resfriamento constitucional, ocorrem instabilidades de maior ordem e a estrutura celular de forma circular passa para dendrítica, na forma de cruz de malta, com os ramos cristalográficos primários em direções cristalográficas próximas ao fluxo de

calor e, com a rejeição de soluto, aparecem os braços secundários em direções cristalográficas perpendiculares aos ramos primários (Chalmers, 1968; Flemings, 1974; Kurz e Fisher, 1981, 1992; Garcia, 2007; Ding e Tewari, 2002). As distâncias entre centros de células e de ramificações ou braços dendríticos são definidas como espaçamentos intercelulares e interdendríticos, que são utilizados para determinar os efeitos das variáveis de solidificação sobre a microestrutura formada, conforme apresenta a Figura 2.4.



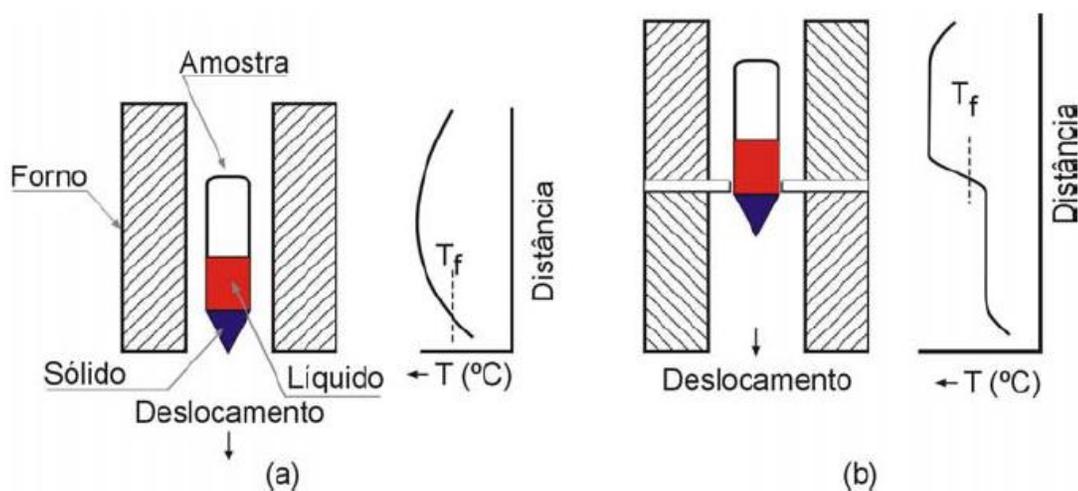
**Figura 2.4.** Esquema representativo das ramificações interdendríticas primárias ( $\lambda_1$ ), secundárias ( $\lambda_2$ ) e terciárias ( $\lambda_3$ ).

A caracterização e o controle destas microestruturas e de suas transições que evoluem durante a solidificação são de grande interesse, tendo em vista sua influência imediata nas propriedades finais dos componentes solidificados. O espaçamento entre células, ramificações dendríticas primárias, secundárias e terciárias é um parâmetro microestrutural importante (Hunt, 1979; Rocha *et al.*, 2003A), e fortemente dependente do gradiente de temperatura à frente da isoterma *liquidus* ( $G_L$ ), da velocidade de deslocamento dessa isoterma ( $V_L$ ) e da taxa de resfriamento ( $\dot{T}$ ).

### 2.1.3. Técnicas de Solidificação Unidirecional

Idealmente, a descrição completa da solidificação incluiria análises de transferência de calor e massa com modelos de caracterização da macroestrutura e da microestrutura, permitindo

assim responder a questões primordiais da influência de variáveis de processo na qualidade dos produtos gerados, objetivando-se alcançar a programação prévia da produção. No aspecto experimental, a técnica da solidificação unidirecional tem sido bastante utilizada em estudos de caracterização de aspectos da macroestrutura, da microestrutura e de análise da segregação de soluto. Estes estudos podem ser divididos em duas categorias: aqueles que tratam da solidificação em condições permanente de extração de calor e os que abordam a solidificação em regime transitório. Na primeira situação, o gradiente de temperatura e a velocidade de crescimento, são controlados independentemente e mantidos constantes ao longo do experimento, como nos experimentos com a técnica Bridgman/Stockbarger, ilustrada no esquema da Figura 2.5 (Garcia, 2007).



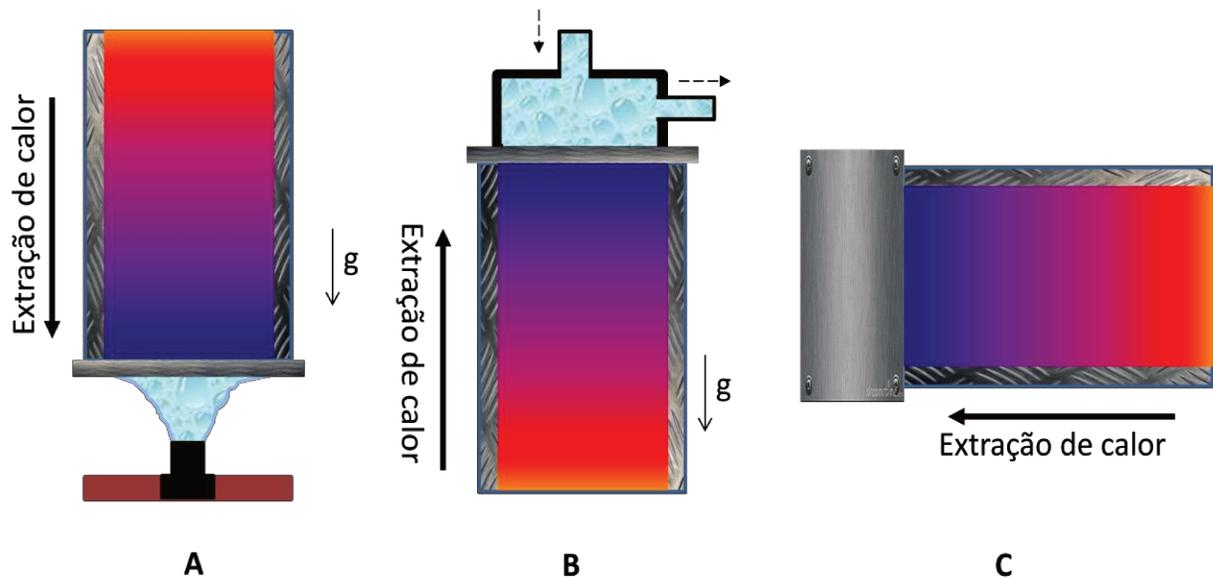
**Figura 2.5.** Técnicas experimentais de solidificação unidirecional em condições estacionárias de fluxo de calor: (a) vertical com deslocamento do forno; (b) vertical com deslocamento da amostra. Adaptado de Garcia, 2007.

A técnica Bridgman/Stockbarger é extremamente útil na determinação de relações quantitativas entre aspectos da microestrutura, como os espaçamentos interdendriticos e as variáveis térmicas da solidificação, já que permite analisar a influência de cada variável de forma independente, e permite um mapeamento experimental de parâmetros microestruturais em um espectro mais amplo da amostra solidificada. A grande maioria dos resultados experimentais de

espaçamentos dendríticos e os correspondentes modelos teóricos de crescimento dendrítico existentes na literatura enquadram-se dentro desta categoria de análise (Rosa, 2007).

Entretanto, a análise da solidificação em condições transitórias de fluxo de calor é de fundamental importância, uma vez que esta classe de fluxo de calor inclui a maioria dos processos industriais que envolvem a solidificação. Nesta condição tanto o gradiente de temperatura quanto a velocidade de crescimento variam livremente com o tempo e com a posição dentro do metal. Em face desta situação, torna-se extremamente importante a avaliação teórico-experimental da influência das variáveis térmicas ( $T_V$ ,  $G$ ,  $V_L$  e  $\dot{T}$ ) em condições de solidificação unidirecional em regime transitório, sobre parâmetros da macroestrutura e da microestrutura para diversos sistemas metálicos, e em uma ampla faixa de concentração de soluto. É possível o mapeamento térmico da solidificação nestas condições, com a utilização de diferentes aparatos experimentais que permitam correlacionar diversas condições térmicas com cada uma das estruturas formadas.

A técnica da solidificação unidirecional transitória pode ser utilizada experimentalmente em diferentes condições: vertical ascendente, vertical descendente e horizontal, a Figura 2.6 exemplifica esquematicamente como ocorre a extração de calor em cada situação. Por meio destes experimentos é possível a obtenção de uma gama de microestruturas celulares e dendríticas em função de um perfil decrescente da taxa de resfriamento e de velocidade da isoterma *liquidus*. Assim torna-se possível estabelecer leis experimentais que preveem o crescimento celular e/ou crescimento dendrítico (primário, secundário, e terciário) em função de  $\dot{T}$  e  $V_L$ , em condições transitórias de extração calor.



**Figura 2.6.** Técnicas experimentais de solidificação unidirecional: (a) vertical ascendente; (b) vertical descendente e c) horizontal.

#### 2.1.4. Leis Experimentais de Crescimento de Células e Ramificações Dendríticas Primárias na Solidificação Transitória

A solidificação em regime transitório de ligas metálicas tem sido o objeto de estudos extensivos (Siqueira, 2002; Rocha *et al.*, 2003A; Spinelli, 2005; Peres, 2005; Rosa, 2007; Canté 2008; Silva, 2008; Goulart, 2005, 2010; Moutinho, 2012).

Rocha *et al.*, (Rocha *et al.*, 2003A) e Rosa *et al.* (Rosa *et al.*, 2006) analisaram respectivamente ligas diluídas dos sistemas Sn-Pb e Pb-Sn. Foi observado que, sob circunstâncias de solidificação transitória de fluxo de calor, os espaçamentos celulares diminuía quando se aumentava o teor de soluto até um limite de espaçamento celular, o que ocorreu aproximadamente com 2% de Pb. Para todas as variações de soluto estudadas, o espaçamento celular variou com a taxa de resfriamento ( $\dot{T}$ ) e com a velocidade da isoterma *liquidus* ( $V_L$ ) sob uma mesma lei de crescimento com os expoentes de -0,55 e -1,1, respectivamente.

Para ligas de composição hipoeutética do sistema Al-Cu, foram observados dois comportamentos distintos do crescimento dendrítico primário em função da taxa de resfriamento. Verificou-se que os valores de  $\lambda_1$  em função da  $\dot{T}$  em condições de extração de calor vertical descendente foram da ordem de três vezes menores que os valores obtidos pela solidificação unidirecional vertical ascendente. Rosa (**Rosa, 2007**) obteve uma equação do tipo  $\lambda_1 = 90 \dot{T}^{-0,55}$  para o primeiro caso, em contrapartida Rocha (**Rocha et al., 2003B**) obteve uma equação do tipo  $\lambda_1 = 250 \dot{T}^{-0,55}$ . Segundo Rosa (**Rosa, 2007**), esta tendência da redução dos espaçamentos primários para a solidificação descendente pode ser explicada pela influencia de correntes convectivas induzidas nas regiões interdendríticas pelo soluto rejeitado. Foram realizados estudos com ligas hipoeutéticas Al-Si, e uma lei única de crescimento dendrítico em função da taxa de resfriamento foi obtida. Foram realizados experimentos em condições de solidificação ascendente (**Peres, 2005**) obtendo-se uma equação do tipo  $\lambda_1 = 220 \dot{T}^{-0,55}$ , e para a solidificação unidirecional horizontal (**Goulart, 2005**) obteve-se uma expressão do tipo  $\lambda_1 = 500 \dot{T}^{-0,55}$ . Rocha (**Rocha et al., 2003A**) e Spinelli (**Spinelli, 2005**) analisaram o sistema Sn-Pb respectivamente nas condições de solidificação ascendente e descendente, o primeiro analisou um intervalo de composições entre 1% e 30%Pb e não obteve um expressão única que previsse o crescimento celular e dendritico em função de  $\dot{T}$ , mas obteve uma relação importante que pode ser adotada por outros sistemas eutéticos solidificados em condições transitórios de extração de calor, uma expressão do tipo  $\lambda_{C,1} = A \dot{T}^{-0,55}$ , onde A é uma constante que vai depender da composição da liga, e esta variou entre 25 e 118; por outro lado Spinelli (**Spinelli, 2005**) analisou as ligas com 5%, 15% e 20%Pb, e obteve uma única lei para o crescimento dendrítico em função da taxa:  $\lambda_1 = 27 \dot{T}^{-0,55}$ . O sistema Al-Fe analisado em composições hipoeutéticas apresentou uma morfologia celular (**Goulart, 2010**), tendo sido obtida uma única lei experimental para o crescimento celular em função da  $\dot{T}$ :  $\lambda_C = 31 \dot{T}^{-0,55}$ . Canté (**Canté, 2008**) analisou o sistema hipoeutético Al-Ni na solidificação vertical ascendente, e também obteve uma expressão para o crescimento dendrítico  $\lambda_1 = 100 \dot{T}^{-0,55}$  (uma exceção observada

pelo autor para esse sistema foi para a liga Al-2,5%Ni que apresentou uma lei de crescimento experimental  $\lambda_1 = 220 \dot{T}^{-0,55}$  ). O sistema Al-Sn foi também analisado para composições hipoeutéticas e solidificado ascendentemente (**Cruz, 2008**), obtendo uma única lei de crescimento experimental  $\lambda_1 = 70 \dot{T}^{-0,55}$  .

A taxa de resfriamento pode ser relacionada com a velocidade através de uma expressão  $\dot{T} = C(V_L)^2$ , obtendo-se dessa forma uma correlação entre taxa experimental e velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*, e, portanto um expoente 2 vezes o expoente obtido para lei experimentais em função da taxa de resfriamento, ou seja, respectivamente -1,1 e -0,55 para espaçamentos celulares e dendríticos primários. Trabalhos conduzidos para ligas dos sistemas Sn-Pb, Al-Fe, Al-Cu, solidificadas unidirecionalmente validaram o valor de -1,1 como expoente na expressão do tipo  $\lambda_{1,C} = A V_L^{-1,1}$  (**Rocha et al., 2003A; Goulart, 2010**). Uma análise mais sucinta da literatura mostra que a maioria das correlações realizadas em função de  $V_L$  foram conduzidas para o crescimento dendrítico secundário. A Tabela 2.1 mostra algumas leis de crescimento experimental para microestruturas celulares e/ou dendríticas.

**TABELA 2.1** - Algumas leis de crescimento experimental para morfologias celulares e/ou ramificações dendríticas primárias.

Liga	$\lambda_{1,C} \times \dot{T}^{-0,55}$	$\lambda_{1,C} \times V_L$	Referência
Sn-5%Pb (ascendente)	$\lambda_C = 80 \dot{T}^{-0,55}$	$\lambda_C = 32 V_L^{-1,1}$	Rocha <i>et al.</i> , 2003A
Sn-15%Pb (ascendente)	$\lambda_1 = 44 \dot{T}^{-0,55}$	$\lambda_C = 18 V_L^{-1,1}$	Rocha <i>et al.</i> , 2003A
Sn-30%Pb (ascendente)	$\lambda_1 = 25 \dot{T}^{-0,55}$	$\lambda_C = 18 V_L^{-1,1}$	Rocha <i>et al.</i> , 2003A
Sn-5%Pb (descendente)	$\lambda_1 = 27 \dot{T}^{-0,55}$	-	Spinelli, 2005
Sn-15%Pb (descendente)	$\lambda_1 = 27 \dot{T}^{-0,55}$	-	Spinelli, 2005
Sn-20%Pb (descendente)	$\lambda_1 = 27 \dot{T}^{-0,55}$	-	Spinelli, 2005
Al-Cu (ascendente)	$\lambda_1 = 250 \dot{T}^{-0,55}$	-	Rocha <i>et al.</i> , 2003B
Al-Cu (descendente)	$\lambda_1 = 90 \dot{T}^{-0,55}$	-	Rosa, 2007
Al-Si (horizontal)	$\lambda_1 = 500 \dot{T}^{-0,55}$	-	Goulart, 2005
Al-Si (ascendente)	$\lambda_1 = 220 \dot{T}^{-0,55}$	-	Peres, 2005
Al-Fe (ascendente)	$\lambda_1 = 31 \dot{T}^{-0,55}$	$\lambda_C = 17 V_L^{-1,1}$	Goulart, 2010
Al-Sn (ascendente)	$\lambda_1 = 70 \dot{T}^{-0,55}$	-	Cruz, 2008
Al-Ni (ascendente)	$\lambda_1 = 100 \dot{T}^{-0,55}$	-	Canté, 2008

### 2.1.5. Modelos Teóricos para Crescimento Celular em Regimes Permanente e Transitório de Extração de Calor

Na literatura são poucos os modelos teóricos de crescimento celular e dendrítico que são desenvolvidos especificamente para a solidificação em regime transitório, e mesmo assim estes poucos modelos só recentemente foram objeto de uma análise conjunta quanto à aplicabilidade frente a resultados experimentais de solidificação transitória para ligas binárias de vários sistemas metálicos de importância (Spinelli *et al.*, 2011).

### a. Modelo de Hunt-Lu

Hunt e Lu, (Hunt e Lu, 1996) propuseram um modelo numérico para o crescimento celular e dendritico em condições estacionária e transiente de fluxo de calor, para a previsão de espaçamentos celular e dendrítico primário. Considerações de naturezas físicas e matemáticas mais próximas da realidade são incluídas no modelo, a transferência de calor é considerada um campo de temperatura linear móvel, a energia de superfície na interface sólido/líquido é incluída no sistema, e os autores resolvem o problema de transporte de soluto no líquido utilizando um método de diferenças finitas dependente do tempo, sendo que a difusão no sólido é desprezada (Rosa, 2007). De acordo com o modelo proposto, a seguinte equação é utilizada no cálculo de espaçamentos celulares:

$$\lambda_c = 4,09k_0^{-0,35} \left( \frac{\Gamma}{\Delta T k_0} \right)^{0,41} \left( \frac{D}{V_L} \right)^{0,59} \quad (2.2)$$

onde  $\lambda_c$  é o espaçamento celular,  $k_0$  é o coeficiente de partição,  $\Gamma$  é o coeficiente de Gibbs-Thomson,  $\Delta T$  é o intervalo de solidificação no equilíbrio,  $D$  é a difusividade de soluto no líquido,  $V_L$  é a velocidade da isoterma *líquidus*. Hunt-Lu (Hunt e Lu, 1996) avaliaram os limites inferior e superior do espaçamento dentro do qual uma matriz pode ser estável, e propuseram que o limite superior deveria ser duas vezes o limite inferior. Uma vez que os espaçamentos considerados pelo modelo de Hunt-Lu referem-se ao raio da célula, e o mais comum é considerar o diâmetro, esses valores precisam ser multiplicados por 2 e por 4 para comparação com os espaçamentos medidos experimentalmente. Nessas condições o limite inferior é dado por:

$$\lambda_c = 8,18k_0^{-0,745} \left( \frac{\Gamma}{\Delta T} \right)^{0,41} D^{0,59} V_L^{-0,59} \quad (2.3)$$

Este modelo, na versão dada pelas equações 2.2 e 2.3 para espaçamentos celulares, e também na versão proposta pelos autores para espaçamentos dendríticos primários, foi validado recentemente através de resultados experimentais de crescimento celular e dendrítico para ligas de alumínio: Al-Cu; Al-Si; Al-Ni; Al-Sn (crescimento dendrítico) e Al-Fe; Al-Bi; Sn-Pb e Pb-Sb

(crescimento celular) (**Spinelli et al., 2011**). O modelo proposto por Hunt-Lu (**Hunt e Lu, 1996**) foi também usado para prever o crescimento celular de ligas peritéticas Zn-Cu, e o mesmo embora tenha se mostrado qualitativamente coerente não apresentou uma boa concordância quantitativa com os resultados experimentais para ligas com morfologia monofásica e bifásica (**Ma et al., 2000B**).

### b. Modelo de Bouchard-Kirkaldy

Bouchard e Kirkaldy (**Bouchard-Kirkaldy, 1997**) desenvolveram um modelo que denominaram de semiempírico, que correlaciona o espaçamento celular/dendrítico primário com as variáveis térmicas da solidificação para condições de extração de calor em regime transitório, mas que incorpora a racionalidade e os parâmetros constitutivos dos modelos teóricos desenvolvidos para condições estacionárias de fluxo de calor. O modelo é apresentado pela seguinte equação:

$$\lambda_c = a_1 \left( \frac{16C_0^{1/2} G_0 \varepsilon \Gamma D}{(1-k_0)m_L G_L V_L} \right)^{1/2} \quad (2.4)$$

Onde,  $\lambda_c$  é o espaçamento celular,  $C_0$  é a composição nominal,  $G_0 \varepsilon$  é um parâmetro característico  $\approx 600 \times 6 \text{ K cm}^{-1}$  (**Bouchard-Kirkaldy, 1997**),  $m_L$  é a inclinação da linha *liquidus*, e  $a_1$  é um fator de calibração. Este fator de calibração incorpora algumas incertezas como a difusão no sólido.

Este modelo foi comprovado experimentalmente para ligas Al-Cu (**Quaresma et al., 2004; Rocha, 2003C**) e Al-Si (**Peres, 2004**), solidificadas em regime transitório de extração de calor e ligas Zn-Cu (**Ma et al., 2000B**) em condições estacionárias de extração de calor.

### c. Modelo de Hunt

O modelo de Hunt (**Hunt, 1979**) foi o primeiro modelo desenvolvido para previsão teórica de espaçamentos celulares e dendríticos primários. Esse modelo descreve satisfatoriamente uma variação complexa da temperatura na ponta da célula ou da dendrita com a velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* ( $V_L$ ) e taxa de resfriamento ( $\dot{T}$ ). Várias simplificações de natureza física e matemática foram levadas em consideração durante a elaboração do modelo, como: a solidificação em regime de extração de calor estacionário; as células ou dendritas que crescem com morfologia regular lisa no formato de uma elipse. A equação que define o modelo teórico de Hunt, e que correlaciona os espaçamentos celulares ou dendríticos primários com as variáveis térmicas da solidificação é dada por:

$$\lambda_c = 2,83 [\Gamma m_L C_0 (1 - k_0) D]^{1/4} G_L^{-1/2} V_L^{-1/4} \quad (2.5)$$

Onde  $\lambda_c$  é o espaçamento celular,  $k_0$  é o coeficiente de partição,  $\Gamma$  é o coeficiente de Gibbs-Thomson,  $\Delta T$  é o intervalo de solidificação no equilíbrio,  $m_L$  é a inclinação da linha *liquidus*,  $D$  é a difusividade de soluto de líquido,  $V_L$  é a velocidade da isoterma *liquidus*,  $G_L$  é o gradiente térmico à frente da isoterma *liquidus*.

Este modelo foi objeto de expressiva comprovação experimental (**Lapin et al., 1997; Çardili e Gündüz, 2000; Gündüz e Çardili, 2002**) e apresenta, pela primeira vez, que ao contrário do que se admitia até então, que os espaçamentos dendríticos primários não são afetados na mesma proporção por  $G_L$  e  $V_L$ .

### d. Modelo de Kurz-Fisher

Kurz-Fisher (**Kurz e Fisher, 1981**) também desenvolveram um modelo teórico que permite quantificar os espaçamentos celulares e dendríticos primários em função das variáveis térmicas de solidificação. Para formular essa correlação, os autores, de forma similar à

formulação de Hunt (**Hunt, 1979**), adotaram como pressuposto que as dendritas crescem com morfologia semelhante a uma elipse. Os espaçamentos celulares e dendríticos primários são correlacionados com as variáveis térmicas da solidificação, com os mesmos expoentes para  $V_L$  e  $G_L$ :

$$\lambda_c = 4,3 \left( \frac{\Gamma \Delta T D}{k_0} \right)^{1/4} G_L^{-1/2} V_L^{-1/4} \quad (2.6)$$

Fazendo-se uma análise do diagrama de fases para um determinado sistema binário, e assumindo que as linhas *liquidus* são retas, para uma liga de composição  $C_0$ , o intervalo de solidificação pode ser dado por (**Ma et al., 2000B**):

$$\Delta T = \frac{m_L C_0 (k_0 - 1)}{k_0} \quad (2.7)$$

O modelo em questão foi objeto de várias comparações com dados experimentais obtidos para condições de solidificação em regime estacionário, podendo-se citar: para ligas Pb–Sn (**Çardili et al., 2000**), Al–Cu (**Gündüz e Çardili, 2002**) e os resultados experimentais obtidos superestimaram e subestimaram, respectivamente, os dados teóricos calculados a partir do referido modelo.

#### e. Modelo de Trivedi

O modelo de Trivedi (**Trivedi, 1984**) foi desenvolvido baseado nas considerações assumidas por Hunt. Portanto, o resultado do modelo em questão é o modelo de Hunt modificado por uma constante  $L$ , que depende das perturbações harmônicas do sistema, cujo valor, assumido pelo autor para cristais cúbicos, é igual a 28. O modelo de Trivedi encontra-se apresentado na Equação 2.8:

$$\lambda_c = 2.83 [L \Gamma m_L C_0 (1 - k_0) D]^{1/4} G_L^{-1/2} V_L^{-1/4} \quad (2.8)$$

Para ligas Zn-Cu foi adotado um valor  $L = 10$  nas previsões realizadas com o modelo de Trivedi (Kaya *et al.*, 2009).

#### 2.1.6. Macrossegregação

A segregação na solidificação pode ser entendida com qualquer diferença de concentração produzida em relação a uma distribuição uniforme de elementos químicos. Ela manifesta-se em uma liga como resultado da rejeição de soluto na fronteira sólido/líquido, seguida por sua redistribuição durante a evolução do processo de solidificação através de mecanismos de transporte de massa. A macrossegregação é a segregação de longo alcance que é causada pelo movimento de líquido ou sólido e que provoca uma composição química que difere da composição média. Os fatores que influenciam o surgimento desse tipo de segregação são (Garcia, 2007):

- Contração da solidificação e movimento de líquido interdendrítico;
- Diferenças de densidade causadas pela formação de uma fase sólida ou por diferenças de composição;
- Forças de origem externa ao sistema metal/molde como a ação de forças centrífugas ou a aplicação de campos eletromagnéticos;
- Deformação da fase solidificada por ação de tensões térmicas ou pressão.

A macrossegregação é avaliada normalmente através da relação:

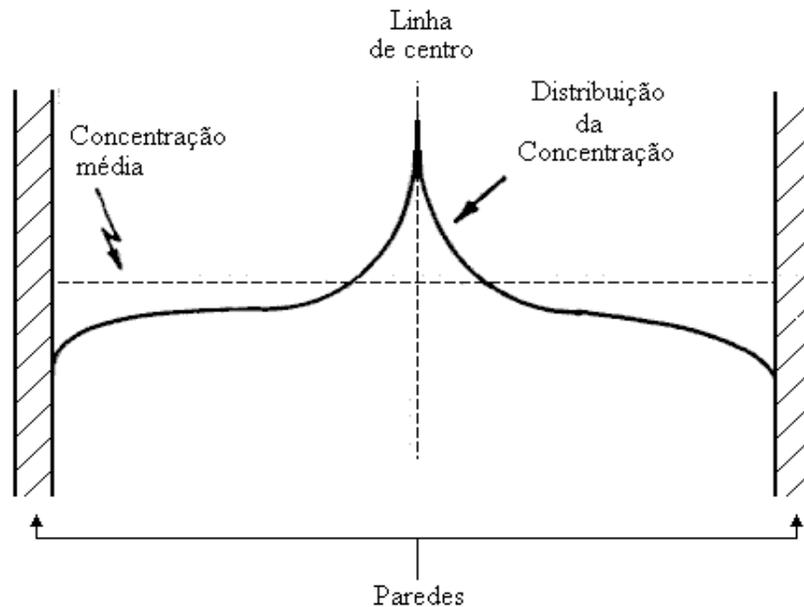
$$\Delta C = \bar{C}_s - C_0 \quad (2.9)$$

Onde  $C_0$  é a composição inicial da liga e  $\bar{C}_s$  é a composição média em determinado ponto após a solidificação. Pode também ser avaliada por um índice de segregação dado por  $C_{max}/C_{min}$  ou por  $(C_{max} - C_{min})/C_0$  ou ainda por um grau de segregação  $\bar{C}_s/C_0$ . A segregação é considerada *positiva* quando  $\bar{C}_s > C_0$  e *negativa* quando  $\bar{C}_s < C_0$ .

### *Segregação normal*

Quando a solidificação ocorre com uma interface sólido/líquida plana, o mecanismo de macrossegregação é bastante simples e pode ser descrito em função da redistribuição de soluto. Para ligas com  $k < 1$  o centro do lingote apresentará uma concentração de soluto maior que a superfície, decorrente da rejeição de soluto na interface sólido/líquido e a acumulação desse soluto no final da solidificação na região central do lingote. A equação 2.10 mostra que o grau de solidificação normal ( $\bar{C}_s / C_0$ ) aumenta com a diminuição da velocidade de crescimento ( $V$ ) ou da espessura da camada limite de difusão ( $\delta$ ) [ $k_{ef} \rightarrow k$ ], sendo que esta última diminui com a intensidade do movimento do líquido. A variação final de composição da superfície ao centro de um lingote que se espera no caso de segregação normal está esquematizada na Figura 2.7

$$k_{ef} = \frac{k}{k + (1-k) \exp\left(\frac{-v\delta}{D}\right)} \quad (2.10)$$



**Figura 2.7.** Segregação Normal na Solidificação de um Lingote Colunar. Adaptado de **Garcia, 2007.**

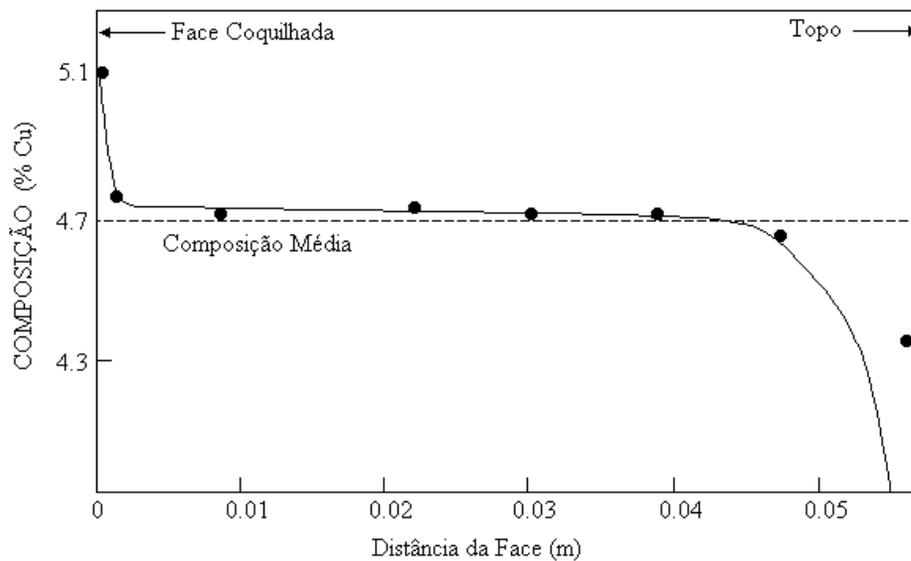
### ***Segregação por gravidade***

Quando constituintes líquidos ou sólidos se separam em função de diferenças de densidade, provocam a formação de um tipo de segregação conhecido como segregação por densidade. Essas diferenças em densidades causam a flutuação ou a decantação de fases líquidas ou sólidas de diferentes composições. Ocorrendo por exemplo a formação de dendritas livres, sua densidade em relação ao líquido em que estão contidas é que determinará sua direção de movimento. Se esses grãos dendríticos tiverem densidade superior à do líquido, eles irão decantar provocando a formação de uma zona de segregação negativa na base do lingote ( $k < 1$ ), uma vez que os cristais formados inicialmente têm menor concentração de soluto e darão origem a uma região de concentração menor do que a média. Em ligas Sb-Pb ocorre uma situação inversa já que os cristais primários ricos em antimônio ao nuclearem tendem a flutuar em função da sua menor densidade em relação à do líquido a partir do qual foram gerados. Como a densidade é inerente aos constituintes da liga a única maneira de impedir esse tipo de segregação consiste em promover uma solidificação suficientemente rápida a ponto de impedir a flutuação ou a decantação de cristais (Garcia, 2007).

### ***Segregação inversa***

Sob determinadas condições de solidificação, pode-se observar uma variação de composição média com a distância a partir da superfície da peça, contrária àquela observada no caso de segregação normal, ou seja, para ligas com  $k < 1$  a concentração das regiões próximas da superfície serão superiores à composição nominal da liga. Esse tipo de segregação é conhecido como segregação inversa, e é causado pelo movimento do fluxo de líquido interdendrítico em sentido contrário ao da evolução da frente sólido/líquido. Esse líquido residual enriquecido de soluto movimenta-se em direção à superfície em função da contração da solidificação, tanto que não ocorre segregação inversa para ligas que expandem durante a solidificação. A Figura 2.8 mostra um exemplo de resultados experimentais do perfil de segregação de uma liga Al-Cu solidificada unidirecionalmente na forma vertical, mostrando a maior concentração na superfície, uma concentração uniforme e em torno da média ao longo de quase todo o lingote, seguida de

uma menor concentração no topo para assegurar a conservação total de soluto. Em certos casos a segregação inversa pode ser muito intensa, a ponto do líquido interdendrítico alcançar a superfície e ocupar o espaço gerado pela separação física entre metal e molde devido à contração (*gap*). Nessas condições são observadas elevadíssimas concentrações de soluto na parede externa da peça, formando as chamadas exsudações (**Garcia, 2007**).



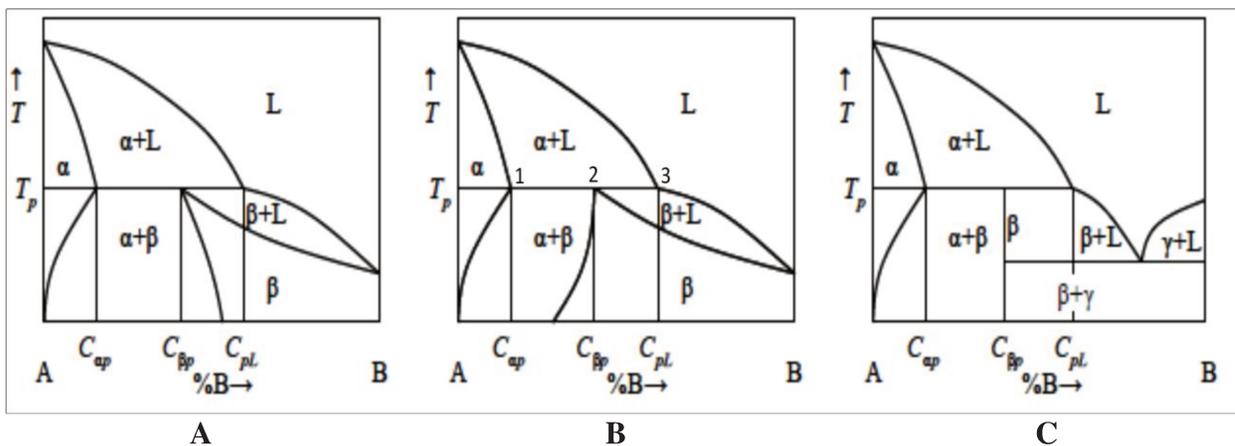
**Figura 2.8.** Comparação entre resultados experimentais e calculados relativos à segregação inversa da liga Al 4,7% Cu. Adaptado de **Garcia, 2007**.

## 2.2. Sistemas Peritéticos

### 2.2.1. Considerações Iniciais

Muitos sistemas binários de interesse prático apresentam reações conhecidas como peritéticas, onde um líquido reage com uma fase sólida formando durante a solidificação uma outra fase sólida,  $L + \alpha \rightarrow \beta$ . Como exemplo de sistemas peritéticos, pode-se citar: Fe-C; Fe-Ni; Sn-Cu; Zn- Cu; Al-Ni; Al-Ti, além de outros sistemas de menor aplicabilidade industrial.

Três tipos de sistemas peritéticos podem ser observados; no primeiro tipo mostrado na Figura 2.9a, as linhas  $\beta$ -solidus e  $\beta$ -solvus possuem inclinação de mesmo sinal, formando durante o resfriamento uma reação peritética invariante do tipo  $L + \alpha \rightarrow \alpha + \beta$ . No segundo tipo, Figura 2.9b, as linhas  $\beta$ -solidus e  $\beta$ -solvus possuem inclinação de sinais opostos, dando origem a uma reação invariante do tipo  $L + \alpha \rightarrow \beta$ . O terceiro tipo apresenta uma região de pouca ou nenhuma solubilidade, e também apresenta uma reação invariante  $L + \alpha \rightarrow \beta$ , nesse caso forma-se uma fase  $\beta$  composta com uma terceira fase  $\gamma$ , Figura 2.9c. Os dois primeiros tipos são diagramas típicos de ligas metálicas, enquanto que o último é mais comum para ligas magnéticas e materiais cerâmicos (Stefanescu, 2009; ASM Handbook Vol. 9).



**Figura 2.9.** Tipos de diagramas de fases peritéticos. Adaptado de Stefanescu, 2009.

O termo composição peritética é usado para se referir ao ponto  $C_{\beta p}$  da fase sólida  $\beta$  – ponto 2 no diagrama da Figura 2.9b – para temperatura  $T_p$ . Isto é análogo à composição eutética em sistemas eutéticos, uma vez que apenas na composição  $C_{\beta p}$  pode-se ter a substituição completa da fase  $\alpha$  e do líquido pela fase  $\beta$  para temperaturas abaixo de  $T_p$ . A composição  $C_{pL}$  é determinada como composição do líquido peritético – ponto 3 no diagrama da Figura 2.9b (Kerr e Kurz, 1996). Outros autores (St. John e Hogan, 1977; St. John e Hogan, 1987; Kerr *et al.*, 1974; Chalmers, 1964) determinaram  $C_{pL}$  como “ponto peritético” ou “limite peritético”. Para o

diagrama de fases da Figura 2.9b ligas ditas hipoperitéticas são aquelas com composição entre os pontos 2 e 3. Similarmente ligas com composições hiperperitéticas são aquela dentro do intervalo 1 e 2 (Ma *et al.*, 2000A).

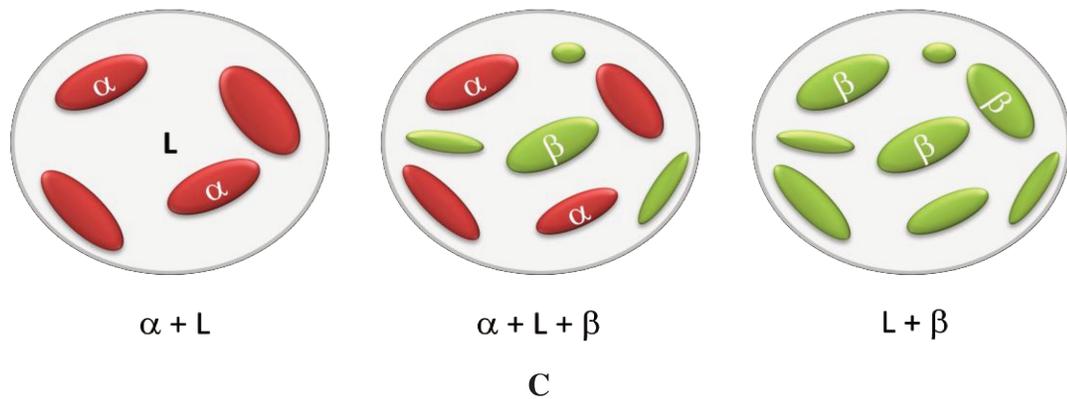
### 2.2.2. Solidificação de Ligas Peritéticas no Equilíbrio

A Figura 2.10 mostra um diagrama de equilíbrio hipotético, cujas principais características são: mistura total no estado líquido; mistura parcial no estado sólido; um par à esquerda de linhas *liquidus* e *solidus* com coeficiente de distribuição de soluto  $k < 1$ , e um par à direita com  $k > 1$ . Acompanhando a solidificação de uma liga que culmina numa reação peritética, como a da Figura 2.10a, no resfriamento dessa liga em condições de equilíbrio a partir do estado líquido, o primeiro sólido a se formar terá composição  $\alpha_1$  à temperatura  $T_1$ , e com a continuidade do resfriamento uma maior quantidade de fase  $\alpha$  vai sendo produzida com composições dadas pela linha *solidus*, enquanto o líquido vai se enriquecendo de soluto de acordo com a linha *liquidus*. Quando o patamar peritético é alcançado na temperatura  $T_P$ , a fase  $\beta$  é nucleada e as três fases se encontram presentes a essa temperatura.

A correspondente curva temperatura – tempo de resfriamento para todo o resfriamento dessa liga desde o estado líquido está esquematizado na Figura 2.10b, entretanto em condições práticas, o processo de resfriamento não é tão lento a ponto de atingir condições de solidificação em equilíbrio. Pela regra de fases é indicado zero grau de liberdade ( $F = C - P + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$ ), e uma das fases deve desaparecer antes que o resfriamento possa prosseguir. A dissolução de  $\alpha$  e a formação de  $\beta_p$  ocorrem simultaneamente para manter o líquido sempre à composição  $L_p$ , como é mostrado na Figura 2.10c, que ilustra a reação peritética no equilíbrio para essa liga de composição  $C_0$  (Garcia, 2007).

Para ligas peritéticas que solidificam em condições de equilíbrio, a fração de volume de cada fase será dada pela regra da alavanca. Em muitos casos fora do equilíbrio termodinâmico, a regra da alavanca não dará a fração volumétrica das diferentes fases, isto ocorre porque a cinética



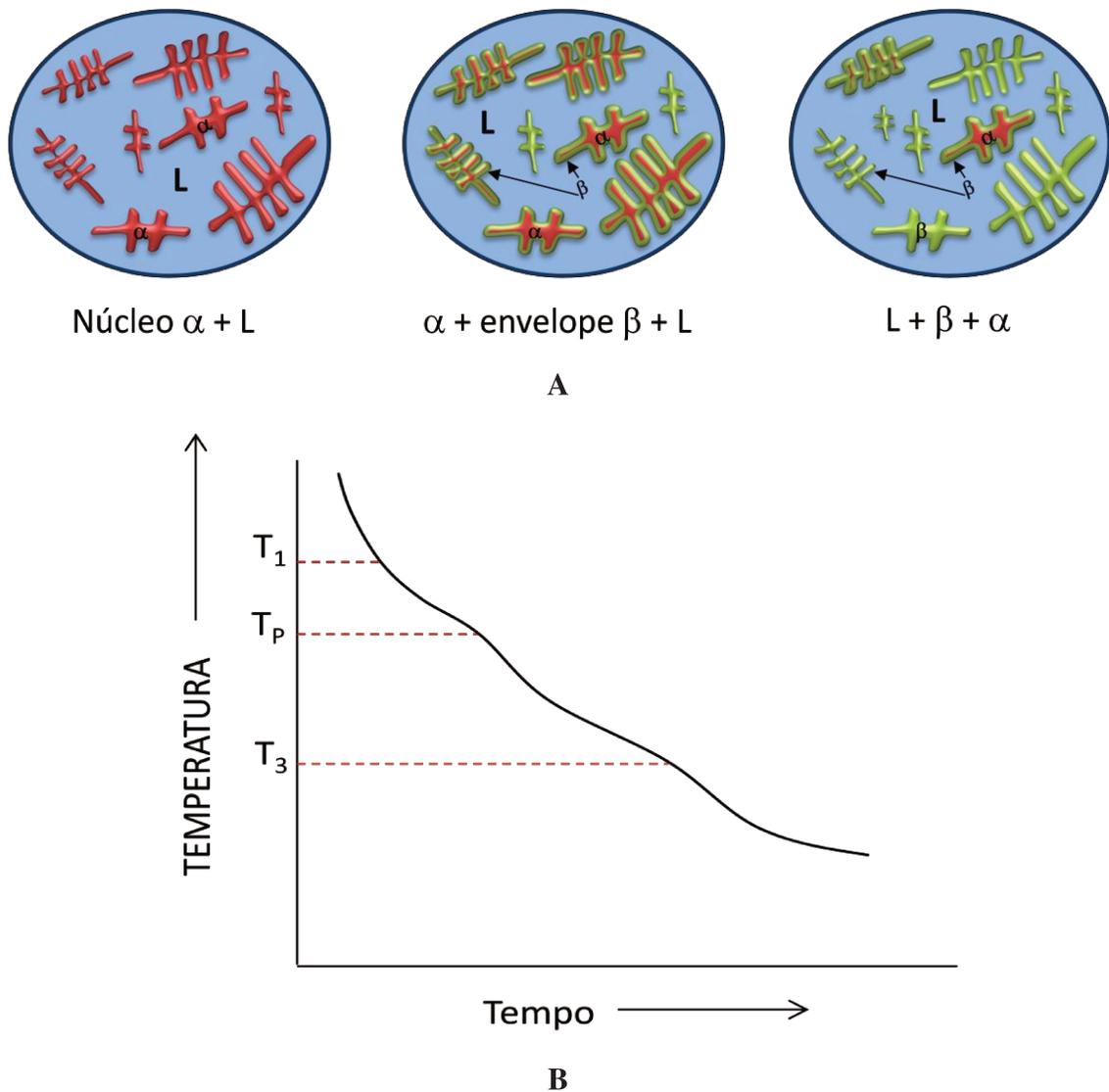


**Figura 2.10.** a) Diagrama de equilíbrio peritético e indicação da composição  $C_0$ ; b) Curva de resfriamento passando pela reação peritética c) Idealização da formação estrutural na transformação peritética. Adaptado de **Garcia, 2007**.

### 2.2.3. Solidificação de Ligas Peritéticas Fora do Equilíbrio

Considerando-se a solidificação da mesma liga de composição nominal  $C_0$  analisada na Figura 2.10a, mas agora sob condições de resfriamento fora do equilíbrio, ou seja, condições geralmente mais próximas da prática de fundição e lingotamento, tem-se que quando o resfriamento atinge a região de coexistência de  $\alpha + L$ , os cristais de  $\alpha$  nucleiam no líquido e crescem dendriticamente. Essas dendritas irão apresentar diferenças de concentração de sua superfície ao centro porque não haverá tempo para a difusão no estado sólido eliminar gradientes de concentração. Quando o patamar peritético é atingido, a reação de dissolução ocorre nas superfícies das ramificações dendríticas, e nessas mesmas superfícies a fase  $\beta$  é solidificada a partir do líquido de composição  $L_p$ . Essas regiões são energeticamente mais indicadas para a nucleação heterogênea da fase  $\beta$  do que a simples nucleação homogênea dentro do líquido sem apoio do substrato sólido. À temperatura peritética, a fase  $\alpha$  fica rapidamente isolada do líquido e envolvida por uma camada de fase  $\beta$ . Como o líquido fica sem acesso a fase  $\alpha$ , a dissolução de  $\alpha$  que é parte da reação peritética é paralisada. O líquido remanescente tem composição  $L_p$  e fica em contato com sólido de composição  $\beta_p$ . Com a continuidade do resfriamento a única

solidificação possível é da fase  $\beta$  e de acordo com as composições da correspondente linha *solidus*; e como novamente não haverá tempo para que a difusão no estado sólido possa homogeneizar as ramificações dendríticas dessa fase, elas apresentarão diferenças de composição da superfície ao centro. A Figura 2.11a mostra bem essa sequência da solidificação peritética fora do equilíbrio. Na Figura 2.11b observa-se que a análise térmica da reação peritética fora do equilíbrio não apresenta patamar peritético, como ocorria em condições de equilíbrio, já que durante o resfriamento a reação peritética é rapidamente bloqueada.



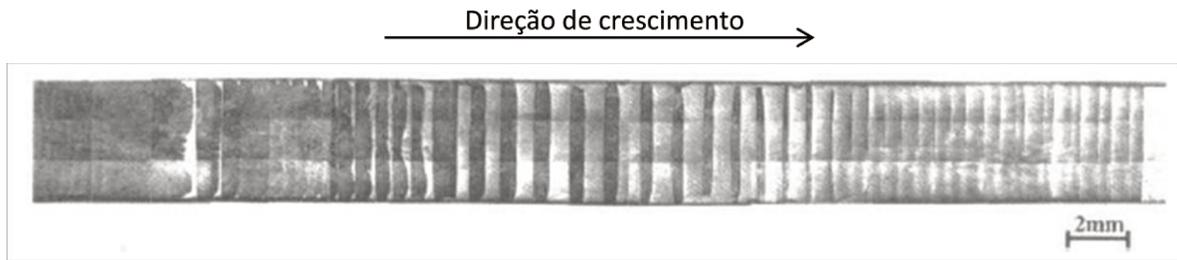
**Figura 2.11.** a) Formação estrutural na transformação peritética em condições fora do equilíbrio; b) Curva de resfriamento esquemática correspondente. Adaptado de **Garcia, 2007**.

Embora ambas as estruturas decorrentes das reações eutética e peritética sejam constituídas de duas fases  $\alpha$  e  $\beta$ , suas microestruturas são completamente diferentes. Os eutéticos são constituídos de duas fases finamente dispersas e que se formam simultaneamente a partir do líquido e em proporções dadas pelo equilíbrio de fases. Por outro lado, os peritéticos consistem em dendritas de uma fase primária em uma matriz de uma segunda fase, sendo que as duas foram formadas em sequência a partir do líquido, e nesse caso a regra da alavanca não irá quantificar corretamente as frações volumétricas de cada fase, já que haverá maior proporção de  $\alpha$  do que aquela prevista pelo diagrama de fases (**Garcia, 2007**).

#### 2.2.4. Morfologia Microestrutural de Ligas Peritéticas

Em geral uma variedade de microestruturas pode ser obtida a partir da solidificação peritética, dependendo principalmente da razão entre o gradiente térmico e a velocidade de solidificação ( $G_L/V_L$ ), e das condições de nucleação. As estruturas possíveis incluem: celular, frente plana, bandas, lamelas, estruturas tipo eutéticas, e estruturas celulares-dendriticas (**Stefanescu, 2009**).

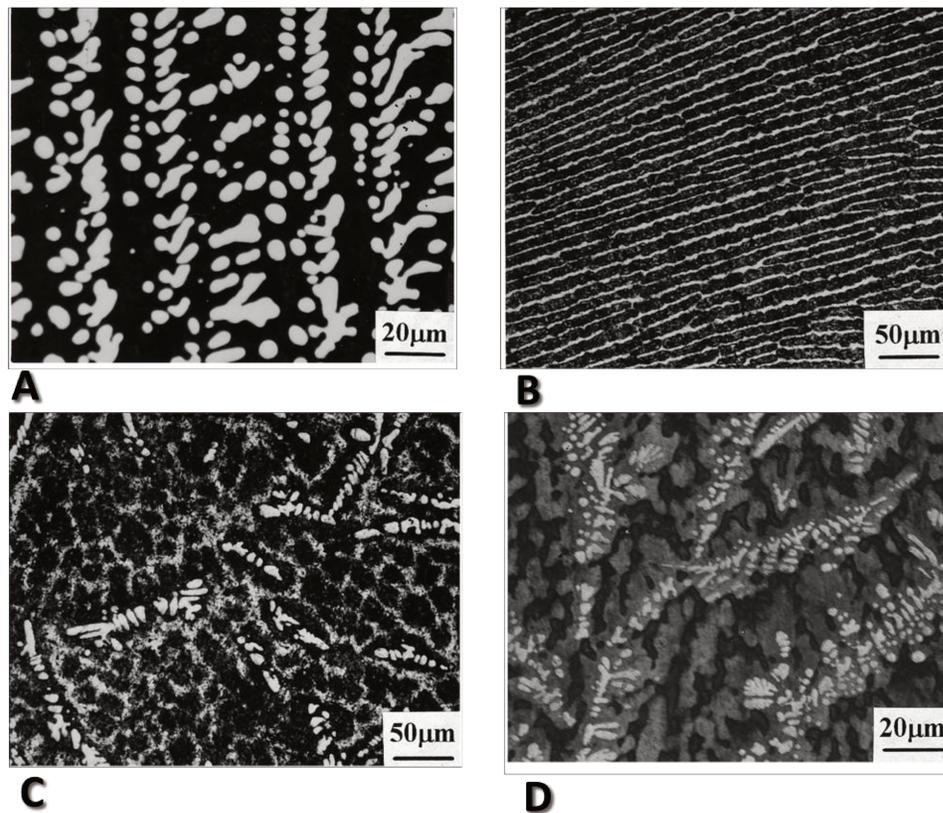
O crescimento simultâneo e orientado de duas fases, fibrosa e lamelar, foi observado em alguns sistemas peritéticos em função da composição e quando a razão  $G_L/V_L$  estiver próxima do limite de super-resfriamento constitucional para uma fase estável com menor coeficiente de distribuição. Estruturas em bandas foram observadas em ligas Pb-Bi, com baixa taxa de crescimento, conforme exemplo mostrado na Figura 2.12 (**Yasuda et al., 2003**). A formação da estrutura em bandas é explicada pela nucleação e crescimento da segunda fase durante o transiente inicial da etapa de crescimento planar de uma fase primária e vice-versa. Isto ocorre pelo fato do líquido à frente da interface de crescimento estar super-resfriado constitucionalmente em relação a outra fase. Como a segunda fase nucleia e cresce à frente da fase primária a fase anterior não pode atingir o estado de equilíbrio, similarmente, a primeira fase nucleia e cresce novamente durante um regime de crescimento transiente da segunda fase, impedindo alcançar o equilíbrio (**Stefanescu, 2009**).



**Figura 2.12.** Estrutura em bandas de uma liga Pb-33%Bi, com  $G = 2,7 \times 10^4 \text{ K m}^{-1}$  e  $V = 0,56 \mu\text{m s}^{-1}$ . Fase  $\alpha$  (cinza), fase  $\beta$  (branco). Adaptado de **Yasuda et al., 2003**.

Ma et al., (Ma et al., 2000A) trabalharam com ligas do sistema Zn-Cu para um intervalo de composições entre 1,53%Cu a 7,37%Cu. O trabalho consistiu na solidificação direcional destas ligas em condições permanentes de extração de calor usando a técnica Bridgman, com gradiente térmico de 15 K/mm, e  $V_L$  variando entre 0,02 a 4,82 mm/s. Estruturas bifásicas regulares e células tipo placas foram observadas num intervalo de composição próximo do ponto peritético para maiores valores de  $V_L$ , sendo que a velocidade mínima para a formação de células tipo placas de fase  $\eta$  com fase  $\epsilon$  nas regiões intercelulares ocorreu para  $V_L = 2,64 \text{ mm/s}$  para o intervalo de composição entre 2,17%Cu a 4,94%Cu. Quatro tipos distintos de morfologia microestrutural foram observados para o crescimento das fases  $\epsilon$  e  $\eta$ , Figura 2.13:

- Células regulares (ou tipo placas) de fase  $\eta$ ;
- Dendritas primárias de fase  $\epsilon$  em uma matriz de fase  $\eta$ ;
- Células regulares de fase  $\eta$  + intercelular de fase  $\epsilon$ , com (ou sem) dendritas primárias de fase  $\epsilon$ ;
- Células tipo placas de fase  $\eta$  + intercelular de fase  $\epsilon$ , com (ou sem) dendritas primárias de fase  $\epsilon$ .



**Figura 2.13.** Microestruturas obtidas por Ma *et al.*, 2000A: a) dendritas  $\epsilon$  + matriz  $\eta$ ; b) células  $\eta$  tipo placa; c) Células regulares  $\eta$  + intercelular fase  $\epsilon$  + com dendritas primárias  $\epsilon$ ; d) dendritas  $\epsilon$  envolvidas de fase peritética  $\eta$  + matriz  $\eta$ .

De acordo com Kerr e Kurz (**Kerr e Kurz, 1996**) um exemplo importante de sistemas peritéticos é o sistema Fe-C, no qual a 1495 °C um ponto peritético pode ser observado, onde ferrita  $\delta$  e o líquido estão em equilíbrio com a austenita  $\gamma$ . A extensão desta reação em ligas comerciais como a Fe-Ni-Cr é muito importante, uma vez que ela influencia na fração final de ferrita, no surgimento de trincas durante o lingotamento e em outras propriedades. Alguns sistemas peritéticos apresentam reações peritéticas em cascata, como os sistemas: Zn-Cu, Sn-Cu, Al-Cu, Al-Ti e alguns aços ferramenta. A fase sólida formada em reações peritéticas frequentemente é uma fase intermetálica. Uma vez que em ligas peritéticas a nucleação da segunda fase sólida é um problema proeminente, é importante incluir alguns aspectos de nucleação e crescimento na revisão de reações peritéticas. A nucleação em sistemas peritéticos é importante, por exemplo, por agir como refino de grão durante o processo de fusão ou soldagem. O exemplo mais conhecido é o sistema Al-Ti, no qual a fase primária intermetálica  $Al_3Ti$  pode

agir como um nucleante para grãos de alumínio via reação peritética (Cissé *et al.*, 1974). Características da interface sólido/líquido podem afetar as condições de crescimento. A solidificação rápida de algumas ligas tem revelado um aumento da solubilidade no sólido. A segregação durante a solidificação também é afetada pelo tipo de crescimento da frente sólido/líquido: crescimento planar, celular ou dendritico, sendo que a transição de uma forma para outra pode ocorrer por exemplo com o aumento da velocidade.

Segundo Stefanescu (Stefanescu, 2009) dependendo da razão  $G_L/V_L$  uma interface dendrítica ou planar pode ocorrer. Se a razão  $G_L/V_L$  for suficientemente alto, um composto  $\alpha + \beta$  de composição uniforme solidificará com interface planar mesmo para composições não-peritéticas. A fração de volume de cada fase pode ser calculada pela regra da alavanca se a liga solidificar em condições de equilíbrio. O controle da transição de  $\alpha$  para  $\beta$  é essencial para a qualidade de ligas Fe-C, bem como de muitas outras ligas que passem pela reação peritética.

A formação de microestruturas peritéticas pode ocorrer através de três mecanismos:

- **Reação peritética:** onde as três fases ( $\alpha$ ,  $\beta$  e líquido) estão em contato entre si;
- **Transformação peritética:** neste caso o líquido e a fase sólida  $\alpha$  estão isolados pela fase  $\beta$ . Esse mecanismo ocorre por difusão através da fase secundária  $\beta$ .
- **Solidificação direta da fase peritética  $\beta$  a partir do líquido:** este tipo de formação ocorre quando há bastante volume de líquido superesfriado abaixo da temperatura peritética  $T_p$ .

Esta separação em três etapas distintas pode ser considerada um tanto artificial (Kerr e Kurz, 1996), uma vez que, após a ocorrência da reação peritética a fase peritética formada irá cobrir a fase primária, assim, ambas transformação peritética e precipitação direta de  $\beta$  ocorrerão simultaneamente. Entretanto Kerr *et al.* (Kerr *et al.*, 1974), fazem a distinção entre reação peritética e transformação peritética. A reação peritética só pode ocorrer se houver contato entre a fase  $\alpha$  e o líquido e toda a fase  $\alpha$  tem que ser dissolvida no líquido para a formação de  $\beta$ . O

termo transformação peritética é usado para descrever um mecanismo de longo intervalo de difusão, onde os átomos A e B migram através da camada de fase  $\alpha$  para formar um sólido de fase  $\beta$ , nas interfaces  $\alpha/\beta$  e  $\beta/\text{líquido}$ , respectivamente.

A simples observação de uma microestrutura final não deixa claro por qual mecanismo a fase secundária  $\beta$  foi formada. Em alguns casos os três mecanismos necessitam de certo grau de super-resfriamento para ocorrer, pois a força motriz na temperatura peritética é zero. Portanto a quantidade de fase  $\beta$  formada vai depender da taxa de resfriamento e do tempo de manutenção de cada processo de formação, e se condições isotérmicas forem estabelecidas (**ASM Handbook Vol. 9**).

### **Reação Peritética**

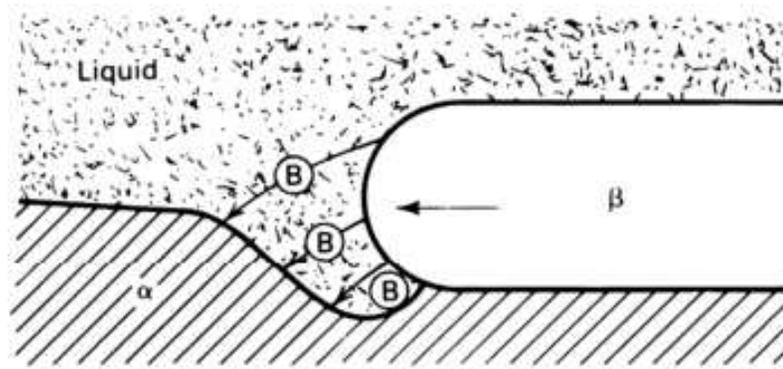
Durante a reação peritética as três fases ( $\alpha$ ,  $\beta$  e líquido) estão em mútuo contato. Hillert (**Hillert, 1979**) foi o primeiro a sugerir que, se a energia superficial das três fases em contato for assumida em equilíbrio, então durante o crescimento da fase  $\beta$  sobre a fase  $\alpha$ , faz-se necessária tanto dissolução quanto alguma re-solidificação de fase  $\alpha$  (**Kerr e Kurz, 1996**). Segundo Fredriksson e Nylén (**Fredriksson e Nylén, 1982**), a microestrutura também indica que o crescimento ao redor da fase primária não é determinado por qualquer instabilidade no crescimento, mas sim que ocorre continuamente.

Dependendo das condições de tensão superficial, dois tipos diferentes de reações peritéticas podem ocorrer (**Fredriksson, 1992**):

*Nucleação e crescimento de cristais  $\beta$  no líquido sem contato com cristais  $\alpha$* : neste primeiro caso, a segunda fase é nucleada no líquido e não tem contato com a fase primária. Isto ocorre devido às condições de tensão superficial que permitem a nucleação e crescimento da segunda fase livremente no líquido, e a fase primária é dissolvida após algum tempo. Neste caso a segunda fase não apresentará uma morfologia distinta em relação à fase primária. Este tipo de

reação peritética foi observado na reação  $\gamma + L \rightarrow \beta$  no sistema Al-Mn (**Fredriksson e Nylén, 1982**). O autor também observou que houve alguma tendência da segunda fase crescer ao redor da primeira fase com o aumento da taxa de resfriamento. Reações do mesmo tipo foram observadas por Petzow *et al.* (**Petzow *et al.*, 1967** para ligas dos sistemas Zn-Ni).

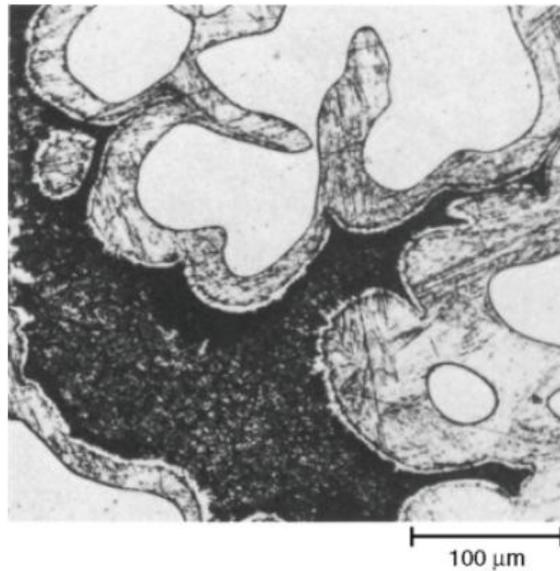
*Nucleação e crescimento de cristais  $\beta$  no líquido em contato com cristais  $\alpha$* : no segundo tipo de reação peritética, que é a mais comum, a nucleação da segunda fase  $\beta$  ocorre na interface  $\alpha$ /líquido, e o crescimento lateral de  $\beta$  se dar ao redor da fase primária  $\alpha$ . A Figura 2.14 mostra como a fase primária será parcialmente dissolvida por difusão de soluto através do líquido a partir do contorno da segunda fase para o contorno de grão da fase primária.



**Figura 2.14.** Reação peritética pela qual a segunda fase  $\beta$  cresce ao longo da superfície da fase primária  $\alpha$ . Adaptado de **Fredriksson, 1992**.

Em uma reação peritética ideal o super-resfriamento é bastante baixo, e para o sistema Al-Ti (**Kerr *et al.*, 1974**), foi observado um patamar na curva de resfriamento, ocorrido devido à reação peritética entre o líquido e a fase primária  $\beta$  ( $\text{Al}_3\text{Ti}$ ), formando  $\alpha$ -Al, e este patamar foi observado sem nenhum super-resfriamento prévio e continuou enquanto houve contato entre as três fases, conforme o previsto pela regra de fases (**Kerr *et al.*, 1974**).

A Figura 2.15 mostra uma microestrutura típica obtida por reação peritética, para a liga Sn-20%Cu.



**Figura 2.15.** Reação peritética da liga Sn-20%Cu. As ramificações dendríticas de fase primária  $\alpha$  (branco) estão cobertas pela formação de uma camada de fase peritética  $\beta$  formada (cinza), e a matriz (preta) é uma mistura das fases. Adaptado de **Fredriksson, 1982.**

### **Transformação Peritética**

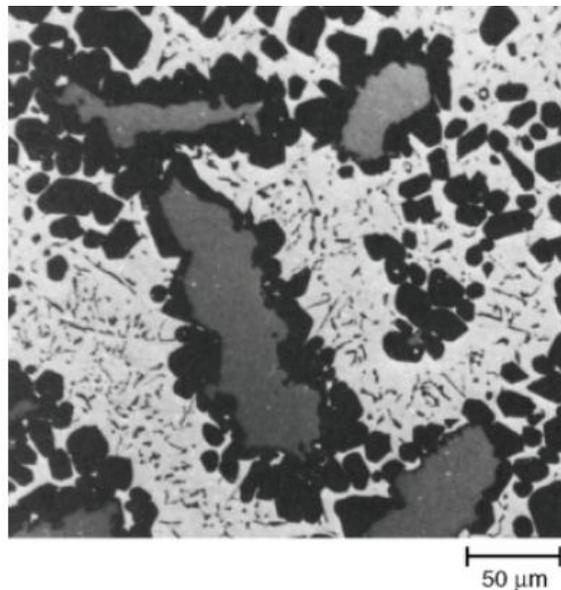
Para explicar o processo de transformação peritética, St. John e Hogan (**St. John e Hogan, 1977**) propuseram, a partir de cálculos em condições isotérmicas, que o crescimento da fase  $\beta$  é controlado pela difusão através dela numa temperatura logo abaixo de  $T_p$ . Decorrido algum tempo após o resfriamento uma camada de fase  $\beta$  isola a fase  $\alpha$  do líquido, e a reação peritética não pode mais ocorrer. Dessa forma há o crescimento da camada de fase secundária  $\beta$  com o subsequente resfriamento.

A taxa de transformação peritética é influenciada pela taxa de difusão e pelo intervalo de composição da fase  $\beta$  no respectivo diagrama de fases. Se a taxa de difusão for baixa, a transformação peritética será ignorada se comparada com a reação peritética. Durante o resfriamento contínuo, o crescimento por difusão é afetado pela precipitação a partir do líquido e da fase primária  $\alpha$ , ou por dissolução de fase  $\beta$ .

A cinética de transformação peritética pode ser mais facilmente estudada em condições isotérmicas. Então, a fase  $\beta$  é formada exclusivamente por difusão atômica dos dois elementos envolvidos nas interfaces  $\alpha/\beta$  e  $\beta/\text{líquido}$ . A transformação peritética em condições isotérmicas foi bem descrita por (Hillert, 1979; Fredriksson e Nylén, 1982; St. John e Hogan, 1977).

St. John e Hogan (St. John e Hogan, 1977) observaram para Al-Al<sub>3</sub>Ti, que a transformação peritética desempenhou um menor papel e a maior parte do produto peritético formado foi obtido pela precipitação direta a partir do líquido, não havendo muita influência sobre a fase primária. Por outro lado, para Cd-Cd<sub>3</sub>Ag, a transformação peritética ocorreu até a sua quase total conclusão, e a fase primária foi reduzida para uma proporção próxima à do equilíbrio.

A Figura 2.16 mostra uma microestrutura típica obtida por transformação peritética, para a liga Sb-14%Ni.



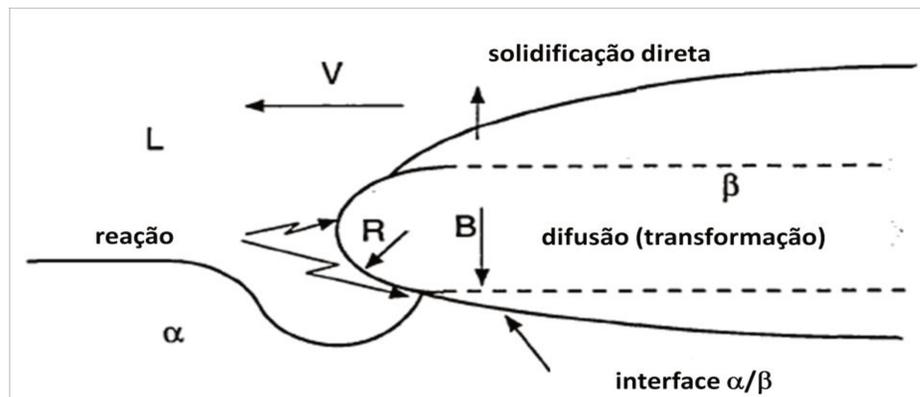
**Figura 2.16.** Transformação peritética da liga Sb-14%Ni: Cristais irregulares de fase NiSb<sub>2</sub> (preto) crescendo em volta de cristais grosseiros de fase primária NiSb (cinza), matriz (branca) é uma mistura de fases entre NiSb<sub>2</sub> e Sb. Adaptado de ASM Handbook Vol. 9.

## Solidificação direta da fase peritética $\beta$ a partir do líquido

Com o decréscimo da temperatura para valores abaixo de  $T_P$ , tanto a força motriz para início da transformação do sólido  $\alpha$  em sólido  $\beta$  aumenta, quanto a força motriz para a solidificação da fase  $\beta$  a partir do líquido também aumenta como pode ser observado na Figura 2.17. Fredriksson e Nylén (**Fredriksson e Nylén, 1982**) incluíram a contribuição da solidificação direta na análise dos sistemas Cu-Sn e Ag-Sn. Eles empregaram a equação de Scheil para estimar a fração de sólido  $\beta$  formado por solidificação direta. Esta equação assume mistura total no líquido e nenhuma difusão no sólido, e é dada por:

$$C_L^\beta = C_L^0 f_L^{(k_e-1)} \quad \text{Eq. 2.1}$$

Onde neste caso  $k_e$  é o coeficiente de redistribuição de soluto B na fase  $\beta$ , e  $C_L^0$  é a composição média do líquido para o início da solidificação direta, que é bem próxima da composição do líquido peritético  $C_L$  (**Kerr e Kurz, 1996**).



**Figura 2.17.** Diagrama esquemático dos três estágios da solidificação peritética: reação peritética; a transformação peritética; e a solidificação direta da fase  $\beta$  a partir do líquido. Adaptado de **Kerr e Kurz, 1996**.

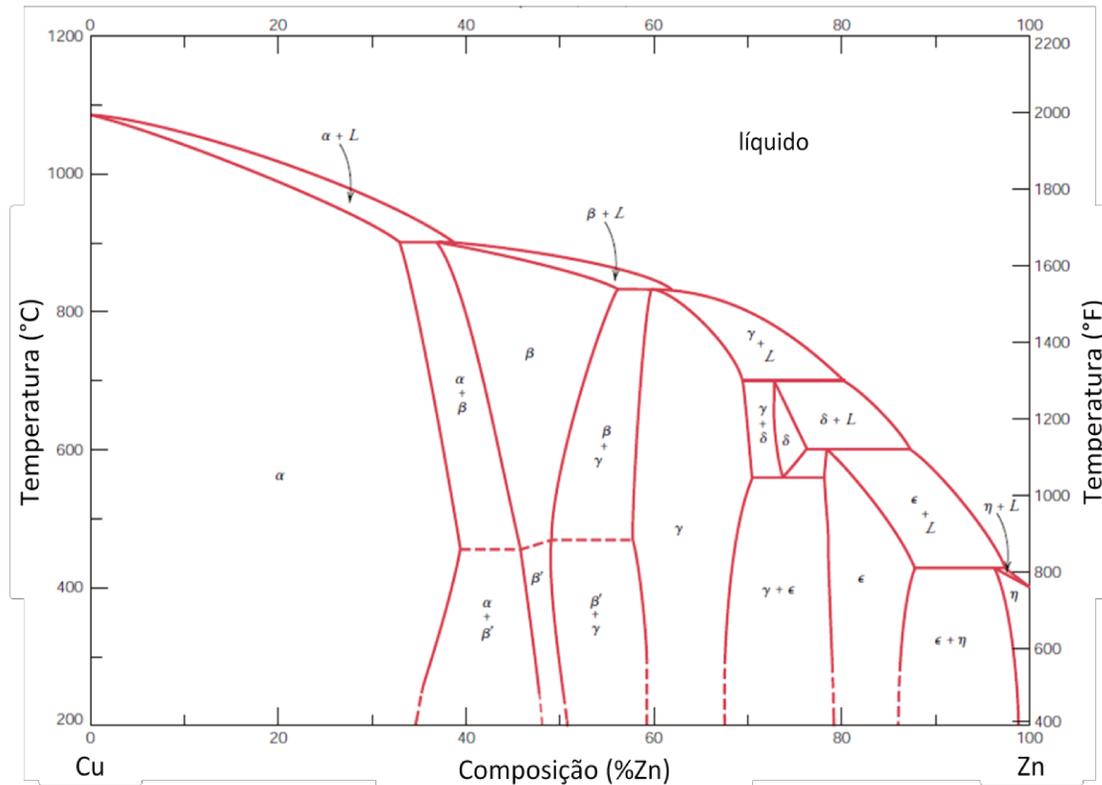
### 2.2.5 Ligas Peritéticas do Sistema Zn-Cu

O diagrama de fases para o sistema Zn-Cu, apresentado na Figura 2.18, exemplifica um diagrama de fases à primeira vista complexo. Existem seis soluções sólidas diferentes – duas soluções sólidas terminais ( $\alpha$ ,  $\eta$ ) e quatro soluções sólidas intermediárias ( $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ). A fase  $\beta'$  é conhecida por solução sólida ordenada, na qual os átomos de cobre e zinco estão situados em um arranjo específico e ordenados dentro de cada célula unitária. Algumas curvas de fronteiras entre fases próximas à parte inferior estão apresentadas com linhas tracejadas para indicar que as suas posições relativas não foram determinadas com exatidão. A razão para tal é que à baixas temperaturas as taxas de difusão são lentas e são necessários tempos irregularmente longos para que se atinjam condições de equilíbrio (**Callister Jr., 2002**).

Ma *et al.* (**Ma et al., 2000A**) reportaram que estruturas e mecanismos complexos estão associados com a reação e transformação peritéticas. Isto ocorre devido à cinética de reação extremamente baixa, e ao fato de ser mais difícil distinguir o produto direto da reação peritética daqueles formados pela transformação peritética. O processo peritético envolve dois estágios. No caso de ligas peritéticas Zn-Cu o primeiro estágio é a “reação peritética” na qual todas as três fases estão em equilíbrio, líquido (L), fase primária ( $\epsilon$ ) e fase secundária ( $\eta$ ), estão em contato entre si e  $\eta$  cresce ao longo da interface  $\epsilon/L$ , deixando uma fina camada de fase  $\eta$  entre o L e a fase  $\epsilon$ . O processo de dissolução da fase  $\epsilon$  pode ser inibida especialmente em condições de solidificação fora do equilíbrio. O segundo estágio é a “transformação peritética” na qual a transformação de  $\epsilon$  em  $\eta$  e líquido ocorre pelo movimento das interfaces  $\eta/\epsilon$  e  $\eta/L$  (**Ohno e Matsuura, 2010**).

Alguns estudos foram realizados por Refusão Superficial a Laser (RSL) para ligas Zn-Cu (**Ma et al., 2001; Su et al., 2004A**). Os resultados enfatizaram a formação de uma estrutura lamelar. A observação de crescimento conjugado de estruturas de duas fases com estruturas de ilhas de bandas foram também observadas durante a solidificação direcional em condições de equilíbrio da liga hipoperitética Zn-2,0%Cu obtida para um intervalo de velocidades entre 1,6 a 6,4 mm/s (**Su et al., 2004B**). Uma similaridade entre essas estruturas e estruturas do tipo eutética foram observadas. A formação de uma estrutura lamelar tipo placas eutéticas é possivelmente

atribuída à conversão do equilíbrio da reação peritética em uma reação eutética metaestável em condições de solidificação suficientemente rápidas.



**Figura 2.18.** Diagrama de fases para o sistema Zn-Cu. Adaptado de **Massalski, 1986**.

De acordo com Su *et al.* (Su *et al.*, 2004B) a estrutura lamelar ( $\lambda$ , espaçamento lamelar) na superfície refundida a laser da liga hipoperitética Zn-2,7%Cu pode ser devidamente relacionada com a taxa de crescimento pela relação clássica de Jackson-Hunt para crescimento de eutéticos ( $\lambda^2V = \text{constante}$ ). A mesma relação foi usada por Xu *et al.* (Xu *et al.*, 2002) para representar o desenvolvimento estrutural da liga Zn-10%Ag solidificada rapidamente pela técnica de melt-spinning.

Uma estrutura totalmente celular tipo placa assemelha-se em morfologia a uma estrutura eutética lamelar. Entretanto, diferenças durante o crescimento entre elas são bem conhecidos (Ma *et al.*, 2000A). O crescimento eutético implica num crescimento cooperativo durante a solidificação das duas fases. Por outro lado, a frente de crescimento celular é controlada pela fase

principal, com algum produto intercelular obtido pela segregação de soluto em direção as regiões intercelulares. A presença de pouca ou nenhuma lamela e a considerável baixa fração volumétrica da fase minoritária são algumas características associadas com o crescimento celular.

Uma relação  $\lambda V^{0.5}$  mostrou um melhor ajuste aos valores experimentais no crescimento celular de ligas peritéticas Zn-Cu em estudos desenvolvidos por Ma *et al* (**Ma *et al.*, 2001; 2000B**). Eles analisaram um intervalo de velocidade entre 0,02 a 19,1 mm/s, e utilizaram técnicas de solidificação em forno tipo Bridgman e Refusão Superficial a Laser. Seus resultados não concordaram bem quantitativamente com o previsto pelo modelo de Hunt-Lu (**Hunt e Lu, 1996**), que prevê o crescimento celular em condições de equilíbrio e fora do equilíbrio.

Ma *et al.* (**Ma *et al.* 2000A; 2000B**) realizaram experimentos com a técnica de solidificação direcional em forno tipo Bridgman para ligas Zn-Cu no intervalo de composição entre 1,53% a 7,37% de Cu, que abrange uma região peritética  $\varepsilon + L \rightarrow \eta$  em condições de equilíbrio. Uma microestrutura totalmente celular foi observada para a liga Zn-1,53%Cu num intervalo de velocidade de crescimento entre 0,2 a 4,82 mm/s. Além disso, uma transição microestrutural entre uma morfologia totalmente celular e uma morfologia complexa contendo dendritas não-alinhadas de fase  $\varepsilon$  em uma matriz de fase  $\eta$ , foi observado para a liga Zn-2,17%Cu.

## Capítulo 3

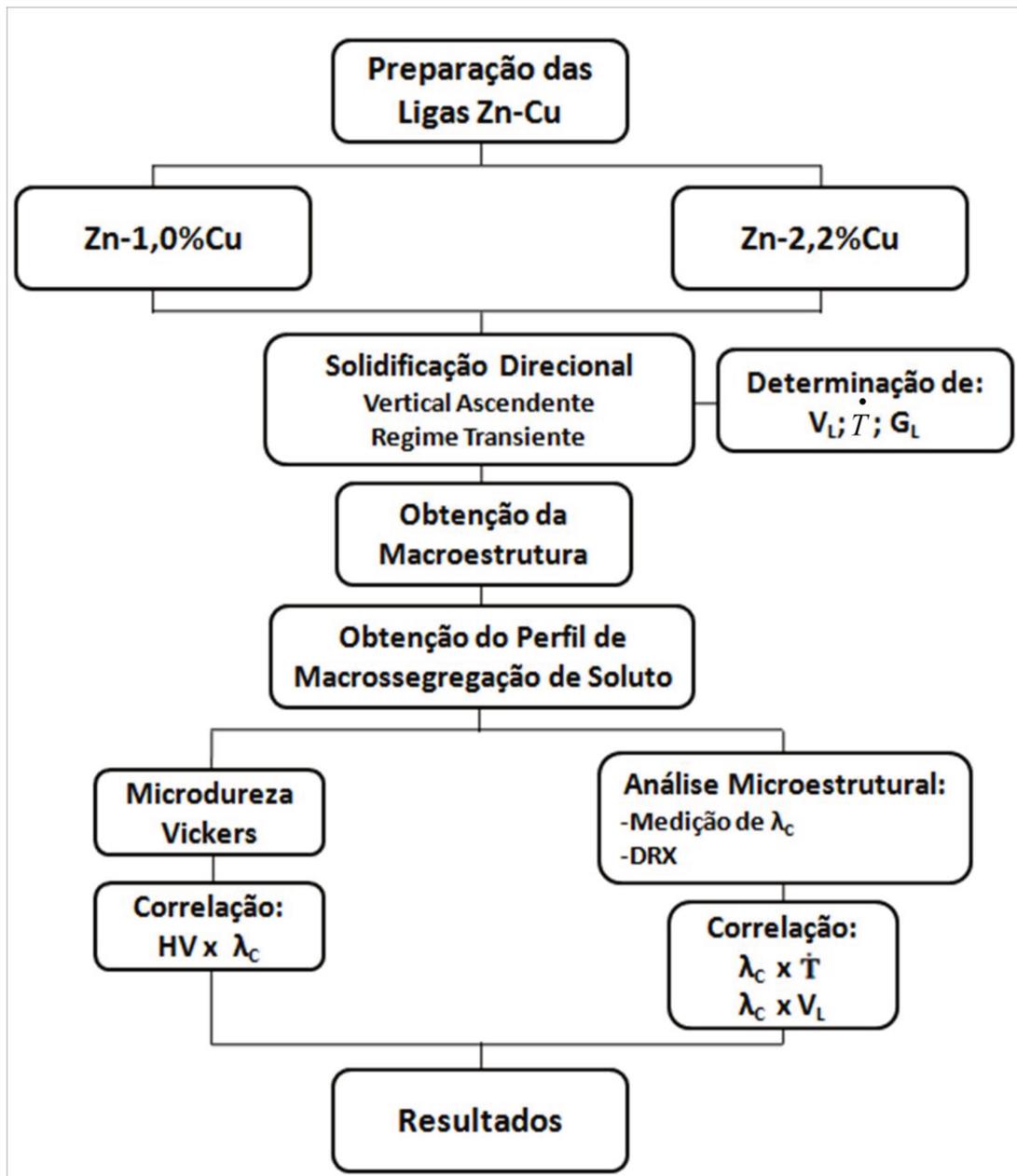
### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Planejamento Experimental

O estudo da solidificação de ligas metálicas, em condições transitórias de fluxo de calor, empregou uma metodologia bastante difundida pelo Grupo de Pesquisa em Solidificação – GPS – UNICAMP (Moutinho, 2012; Silva *et al.*, 2011; Goulart, 2010; Canté, 2008; Spinelli e Garcia, 2005; Rosa, 2007; Rocha, 2003C; Ferreira *et al.*, 2003A; Osório, 2000; Siqueira, 2002), e neste trabalho envolveu a realização das etapas descritas abaixo:

1. Preparação das ligas do sistema Zn-Cu;
2. Obtenção dos lingotes via solidificação unidirecional vertical ascendente;
3. Registro das curvas de resfriamento;
4. Seccionamento do lingote e obtenção da macroestrutura;
5. Obtenção do perfil de macrossegregação de soluto;
6. Análise da microestrutura e caracterização dos espaçamentos celulares ( $\lambda_C$ );
7. Determinação das variáveis térmicas de solidificação ( $V_L$ ,  $\dot{T}$ ,  $G_L$ );
8. Obtenção do difratograma de raios-X;
9. Ensaio de microdureza Vickers.

O fluxograma da Figura 3.1 apresenta as etapas deste trabalho:



**Figura 3.1.** Fluxograma do procedimento experimental

As ligas foram obtidas a partir de Zinco comercialmente puro e Cobre grau eletrolítico. A Tabela 3.1 apresenta a composição da matéria prima usada nos experimentos. Todas as ligas foram preparadas seguindo os seguintes passos:

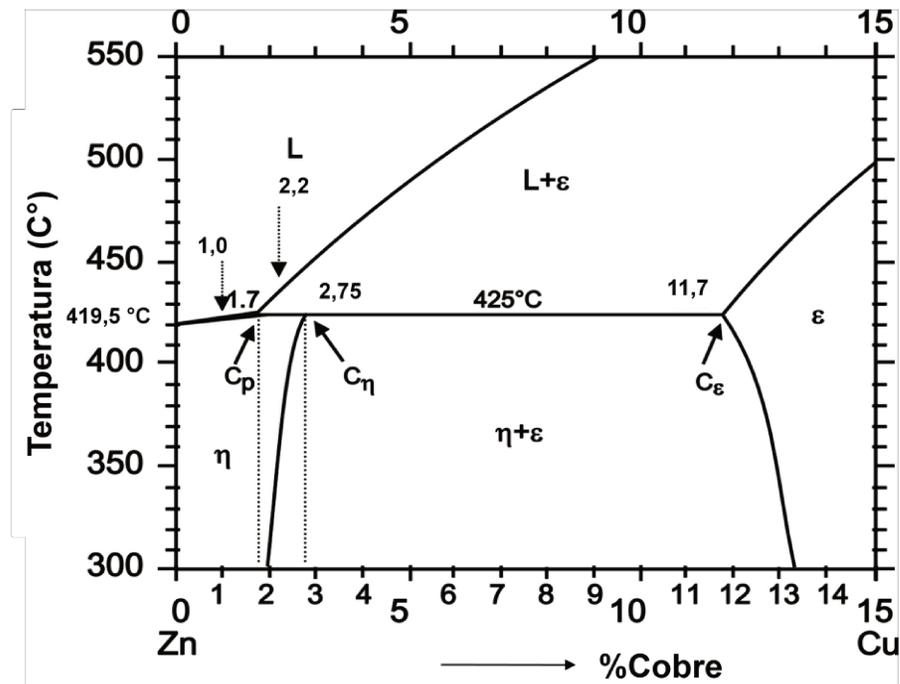
- a) Cálculo estequiométrico da liga, obtendo as devidas massas de Zn e Cu; pesagem em balança analítica;
- b) O zinco foi colocado em pedaços dentro de um cadinho tipo AS-8, e a fundição se deu em um forno tipo Mufla com interior revestido de placas refratárias e controle de processamento de temperatura, a uma temperatura de 500°C até a total fusão do Zn. Os cadinhos de carboneto de silício foram previamente revestidos com uma camada de massa refratária (cimento QF-180), para aumentar sua durabilidade e evitar a contaminação das ligas;
- c) Em função da grande diferença entre os pontos de fusão do zinco com  $T_f = 419\text{ °C}$  e do cobre com  $T_f = 1086\text{ °C}$ , a incorporação do Cu (em lâminas) ocorreu mediante o mecanismo de difusão do soluto na matriz líquida do solvente. A solução foi agitada com uma vareta de aço carbono revestida com massa refratária, com o intuito de facilitar a difusão do Cu no Zn (Goulart, 2010; Canté, 2008; Siqueira, 2002);

A solução em seguida é novamente levada ao forno por 10 minutos, para garantir a total difusão do Cu.

**TABELA 3.1** - Composição química da matéria-prima usada nos experimentos

Metal	Composição Química [% em peso]						
	Al	Fe	P	Zn	Cu	Pb	Si
Zn	-	0,015	-	99,97	-	0,012	0,003
Cu	0,0951	0,007	0,0443	-	99,8599	-	-

Neste trabalho foram analisadas uma liga de composição monofásica (Zn-1,0%) e uma liga de composição hipoperitética (Zn-2,2%Cu). A Figura 3.2 apresenta o diagrama de fases em equilíbrio para o sistema peritético Zn-Cu.



**Figura 3.2.** Diagrama de fases parcial Zn-Cu. Adaptado de Massalski, 1986.

As composições químicas das ligas foram verificadas através do perfil de macrossegregação obtidos por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX), permitindo uma aferição mais precisa da composição final das ligas produzidas. A Tabela 3.2 apresenta os teores de Zn e Cu fornecidos pelo FRX para as ligas Zn-Cu.

**TABELA 3.2** – Composição química das ligas produzidas.

Liga	%Zn	%Cu
Zn-1,0%Cu	98,97	1,03
Zn-2,2%Cu	97,78	2,22

As propriedades termofísicas são importantes no estudo da solidificação de ligas metálicas, e observou-se durante a elaboração deste trabalho, poucas fontes na literatura que forneçam tais dados. Dessa forma, devido à escassez de estudos sobre as ligas do sistema Zn-Cu algumas propriedades termofísicas aqui usadas foram extraídas de trabalhos da literatura (Ma *et al.*,

2000B; Barnhurst, 1990), e outras foram determinadas através do software Themo-Calc. A Tabela 3.3 apresenta algumas propriedades termofísicas usadas neste trabalho.

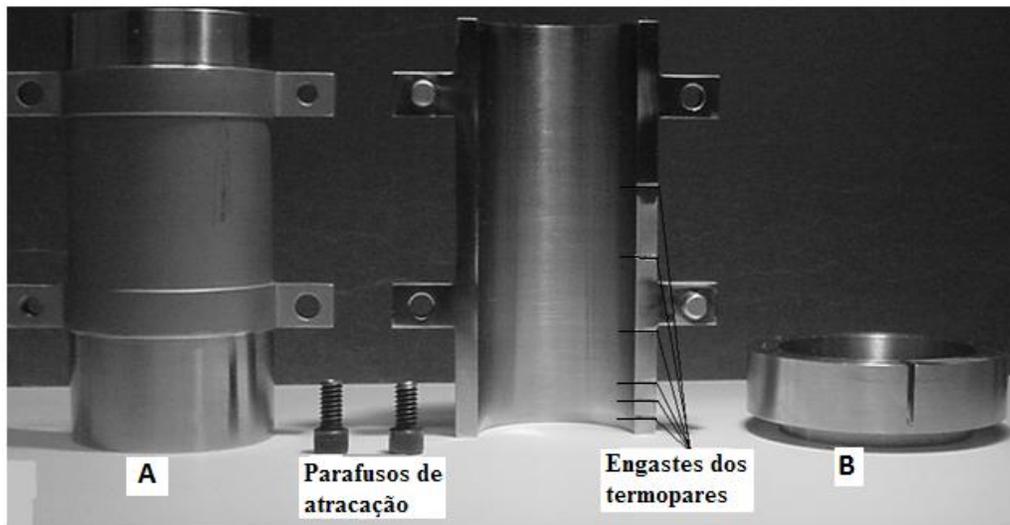
**TABELA 3.3** – Propriedades termofísicas das ligas do sistema Zn-Cu usadas nas análises experimentais

Propriedades	Símbolo	Zn-1,0% Cu	Zn-2,2% Cu
Temperatura <i>liquidus</i> (°C)	T <sub>L</sub>	423	433
Temperatura <i>solidus</i> (°C)	T <sub>S</sub>	419	425
Coefficiente de Gibbs-Thomson (m.K)	Γ	1,1 x 10 <sup>-7</sup>	1,1 x 10 <sup>-7</sup>
Difusividade do Solute (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	D	2,04 x 10 <sup>-9</sup>	2,04 x 10 <sup>-9</sup>
Coefficiente de partição	k <sub>0</sub>	1,62	5,68
Inclinação <i>liquidus</i> (°C/ % massa)	m <sub>L</sub>	3,17	21,57

### 3.2. Equipamentos e Materiais Utilizados

1. **Balança Digital** modelo AS 5000, carga máxima 5000g e carga mínima 0,25 g, utilizada para a pesagem dos materiais usados na fabricação das ligas.
2. **Cadinho de Carbetto de Silício** modelo AS-8 da Morganite, revestido internamente com camada de suspensão à base de alumina, na especificação Carborundum modelo QF – 180, para evitar contaminação do banho de metal líquido.
3. **Forno Tipo Mufla** marca Brasimet, temperatura máxima 1300 °C, com interior revestido de placas refratárias e controle processado de temperatura.
4. **Lingoteira** bipartida (Figura 3.3), em aço inoxidável AISI 310, com diâmetro interno de 45 mm, altura de 115 mm e espessura de parede de 5 mm, e a base (chapa

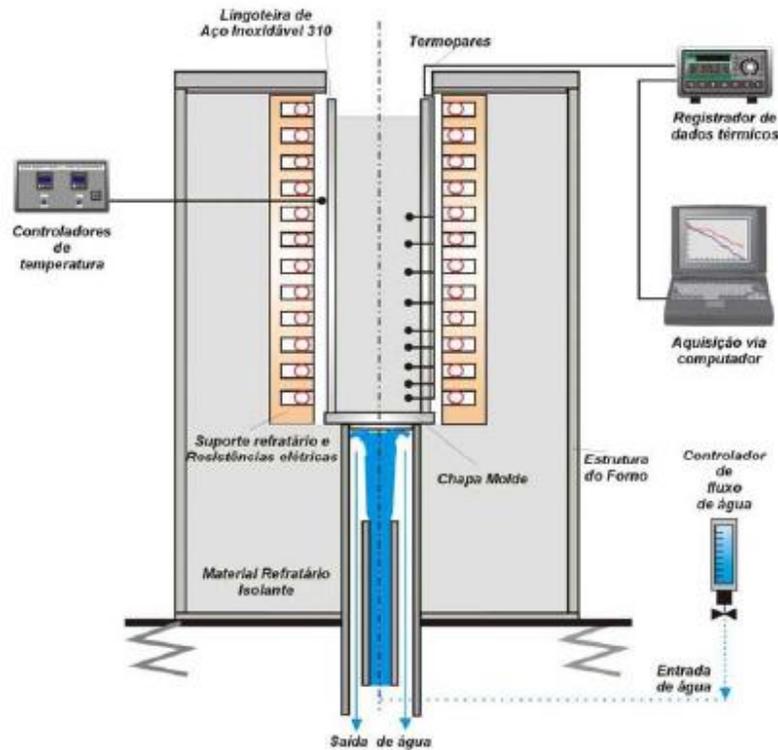
molde) em aço ao carbono AISI 1020 com espessura de 3 mm. A lingoteira tem na sua lateral sete furos de 1,6 mm de diâmetro para a passagem dos termopares utilizados para registro da evolução das temperaturas no metal a ser solidificado. A extração de calor do metal líquido é realizada pela base da lingoteira através da chapa molde refrigerada a água, à qual é proporcionado acabamento até lixa com granulometria de 1200 mesh.



**Figura 3.3.** a) lingoteira e b) chapa molde

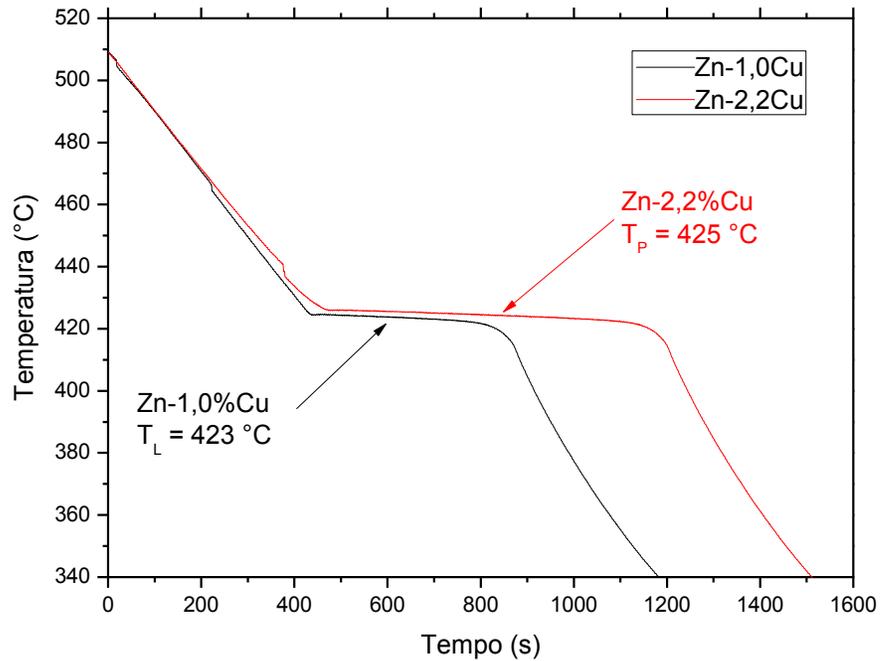
5. **Termopares:** os tipos de termopares usados são identificados por letras segundo a ISA (Instrument Society of América) e adotados como padrão americano na ANSI C96 – 1964. As temperaturas foram registradas com o auxílio de termopares tipo K de diâmetro 1,6 mm; Tipo K: Chromel (+) – Alumel (-); Faixa de utilização: (0 a 1260) °C  $\equiv$  (0,000 a 50,990) mV; Potência termoelétrica: (4,04 mV / 100°).
6. **Dispositivo de Solidificação Vertical Ascendente:** Um aspecto típico desse dispositivo experimental é que, como o processo de solidificação se dá no sentido vertical, o soluto/solvente rejeitado na frente de solidificação pode eventualmente instabilizar o líquido. Dependendo do par soluto/solvente, pode ocorrer a formação de um líquido interdendrítico mais denso que o restante do volume global de metal

líquido, fazendo com que a solidificação se processe de forma completamente estável sob ponto de vista de movimentação do líquido. Numa situação oposta ocorrerá convecção induzida por diferença de densidades. Como o perfil de temperatura no líquido é crescente em direção ao topo do lingote, o líquido mais denso localiza-se junto à fronteira de transformação sólido/líquido, e não ocorrem correntes convectivas por diferenças de temperatura. No caso das ligas Zn-Cu examinadas também não ocorre convecção provocada por diferenças de concentração. Isso permite uma análise experimental e cálculos teóricos isentos desse complicador, já que a transferência de calor dentro do lingote é realizada essencialmente por condução térmica unidimensional (**Osório, 2000; Siqueira, 2002; Rocha, 2003C**). O dispositivo de solidificação foi projetado com o objetivo de permitir a realização de um processo de solidificação unidirecional vertical no sentido ascendente, possibilitando a obtenção de uma faixa de taxas de resfriamento e espaçamentos microestruturais em um mesmo lingote. O equipamento é um forno, com uma carcaça externa em aço no formato cilíndrico, e possui uma camada interna de massa refratária seguida de suportes refratários para as resistências elétricas. As resistências têm sua potência controlada em uma zona de aquecimento, através de sensores digitais de temperatura. No espaço interno aos suportes das resistências, coloca-se a lingoteira para vazamento do metal fundido. O sistema de refrigeração do dispositivo é formado por um duto, que se localiza na parte inferior do espaço onde fica a lingoteira, possibilitando ao fluido de refrigeração atingir a lingoteira na parte inferior, promovendo a extração de calor unidirecional e promovendo a solidificação. O dispositivo está montado sobre uma bancada de aço com pés estabilizadores comercialmente conhecidos como “vibrastop”, reduzindo os efeitos da vibração durante os experimentos. O sistema completo utilizado no processo de solidificação ascendente neste trabalho encontra-se esquematizado na Figura 3.4.



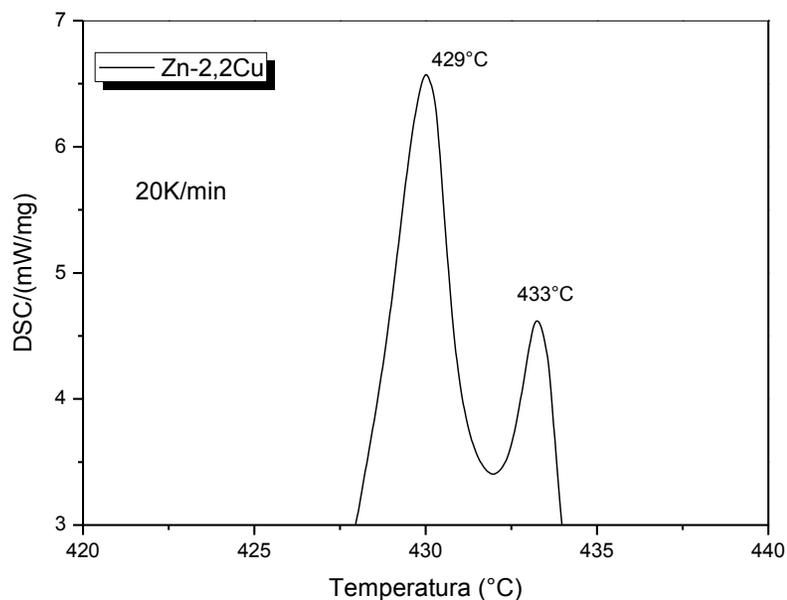
**Figura 3.4.** Representação esquemática do dispositivo de solidificação ascendente.

7. **Equipamento de Aquisição de Dados:** as variações de temperatura no metal desde o enchimento do molde até o final da solidificação foram registradas em um sistema de aquisição de dados fabricação Lynx de 12 bits de resolução, acoplado a um microcomputador. O sistema de aquisição possui duas placas, uma para 16 termopares tipo K e outra para 16 termopares tipo J, sendo o primeiro canal da placa K reservado para medir a temperatura do ambiente (junta fria). O equipamento foi programado para a obtenção de 10 leituras de temperatura por segundo. A Figura 3.5 mostra o exemplo da curva de resfriamento lento (com o material mantido dentro do cadinho) para as duas ligas analisadas. Esse tipo de curva de resfriamento nem sempre permite uma visualização confiável da temperatura *liquidus* da liga, dada pela mudança de inclinação provocada pelo início de liberação de calor latente. Porém, a curva de resfriamento da liga Zn-2,2%Cu mostra um patamar próximo da temperatura peritética – em torno de 425 °C.



**Figura 3.5.** Representação da curva de resfriamento lento.

Como não foi possível a verificação experimental da  $T_L$  para a liga Zn-2,2%Cu através da curva de resfriamento, foi realizado um ensaio de DSC (tradução da sigla em inglês: Calorimetria Diferencial de Varredura), onde foram detectados dois picos que correspondem à  $T_L = 433,5$  °C e à  $T_P = 429$  °C (esta ultima temperatura extrapolou o valor previsto na literatura, isso deve ter ocorrido em função de algum erro no termopar do equipamento, como foi sugerido pelo técnico que realizou o ensaio). A Figura 3.6 mostra a curva de DSC para a liga Zn-2,2%Cu.



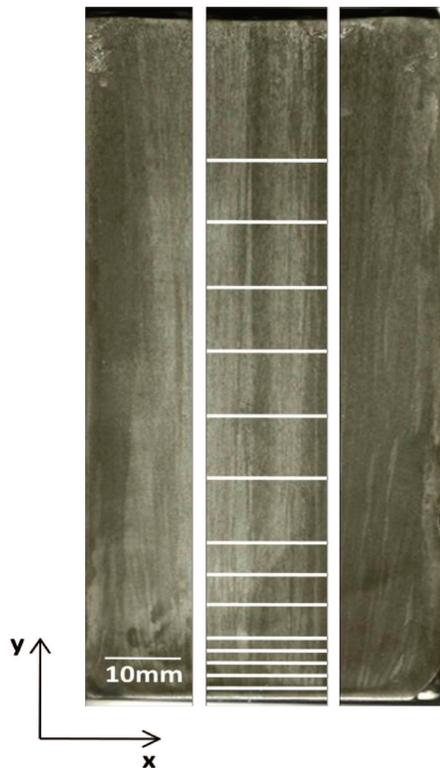
**Figura 3.6.** Representação da curva de resfriamento lento.

8. **Haste em aço inoxidável**, revestida com suspensão à base de alumina para homogeneização do banho por agitação.
9. **Espátula em aço**, revestida com suspensão à base de alumina para retirada, antes do vazamento, da camada de óxido formada na superfície livre do banho.
10. **Garra metálica**, utilizada para introduzir e/ou retirar os cadinhos de dentro do forno durante as operações de fusão e vazamento do metal.
11. **Massa refratária QF-180 da Carborundum**, basicamente uma suspensão à base de alumina utilizada para revestimento interno dos cadinhos, haste, espátula e placas isolantes, com o objetivo de evitar contaminação das ligas em elaboração.
12. Um **rotâmetro** de acrílico, com quilha flutuadora de aço inoxidável 304 e com faixa de medição de 4 a 36 LPM, fabricado pela Key Instruments, foi utilizado para o controle do fluxo de água que escoava através da câmara de refrigeração dos dispositivos utilizados, controlando a vazão para todos os experimentos. O

equipamento apresenta variação de  $\pm 2\%$  em relação ao fundo de escala e é projetado para temperaturas limites da ordem de  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### 3.3. Análise da Macrossegregação

As amostras utilizadas nas análises de fluorescência Raios-X foram obtidas a partir do seccionamento do lingote no ponto medial na secção longitudinal, em seguida uma das metades do lingote obtido foi dividida em três partes; a parte central foi fatiada nas posições: 0,1; 1,5; 3; 4,5; 6; 7,5; 9; 10,5; 12; 15; 20; 25; 30; 35; 40; 50; 60; 70; 80 mm a partir da base do lingote. A Figura 3.7 exemplifica o procedimento. Posteriormente, as amostras foram lixadas sequencialmente por lixas de granulação 100, 220, 320 e 400 *mesh*. O equipamento utilizado foi um Espectrômetro de Fluorescência, modelo Rigaku RIX3100 (Figura 3.8).



**Figura 3.7** – Esquema da obtenção de amostras para análise de: macrossegregação e microestruturas.



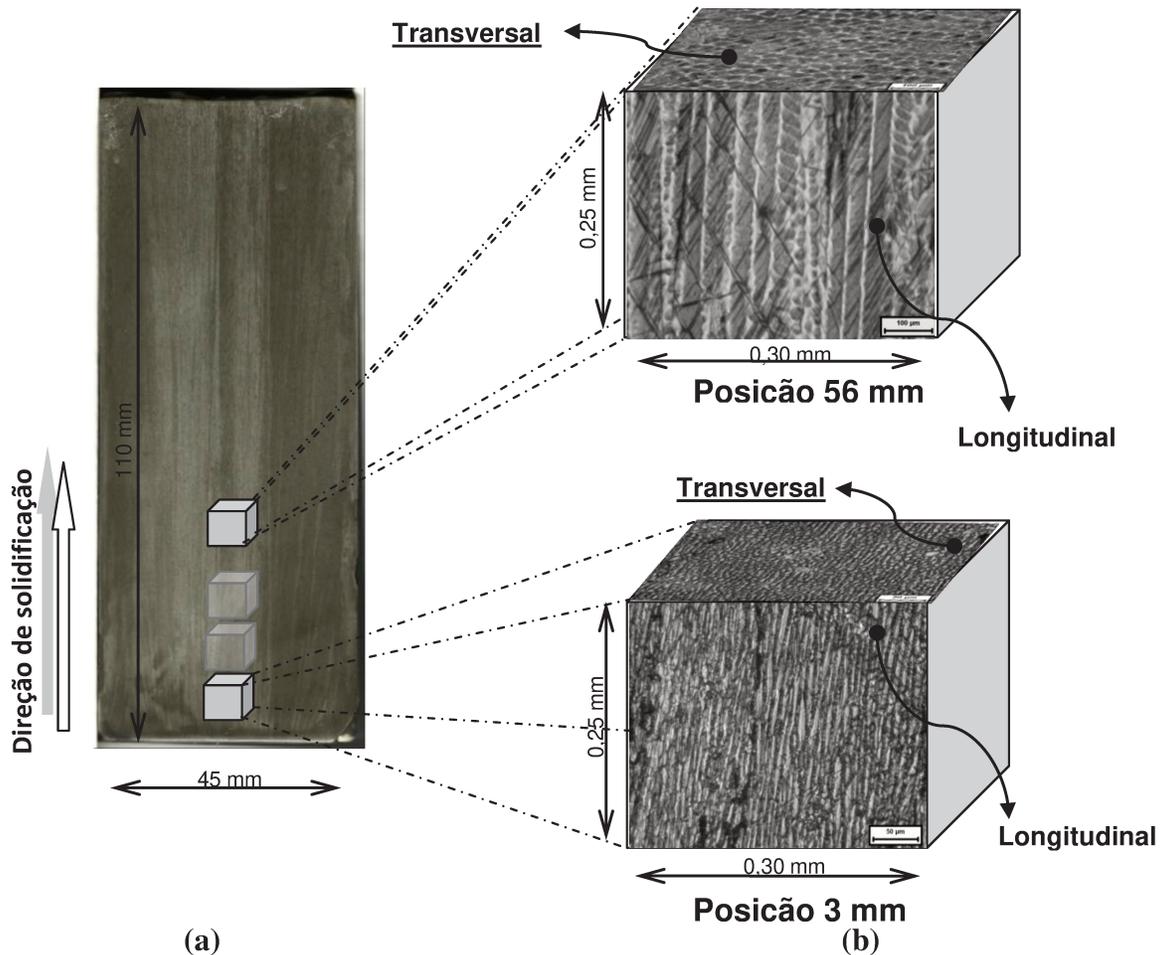
**Figura 3.8** - Espectrômetro de fluorescência de raios X, modelo Rigaku RIX 3100.

### **3.4. Procedimentos Experimentais para Caracterização das Estruturas de Solidificação**

A partir do lingote solidificado, a preparação para a caracterização macro e microestrutural das amostras foram realizadas submetendo-os às técnicas metalográficas apropriadas (**Siqueira, 2002; Goulart, 2010; Canté, 2008; Rosa, 2007; Rocha, 2003C; Osório, 2000**), e que serão descritas a seguir.

#### **3.4.1. Análise Macrográfica**

Para verificação da morfologia macroestrutural induzida pelas condições de solidificação, foram realizados ensaios macrográficos. Os lingotes solidificados foram seccionados em um plano médio, lixados com lixas de granulação 100 a 600 *mesh*, em seguida atacados com um reagente químico composto por: 95ml etanol + 5ml HCl. A Figura 3.9 mostra o exemplo da face de um corpo de prova da liga Zn-2,2%Cu, evidenciando locais de onde foram retiradas amostras para análises da microestrutura.



**Figura 3.9.** Representação esquemática adotada para análise: (a) seccionamento longitudinal; (b) seccionamento transversal e longitudinal para quantificação de  $\lambda_C$  e microdureza.

### 3.4.2 Análise Micrográfica - Determinação dos Espaçamentos Celulares

As microestruturas foram obtidas a partir de cuidadosa preparação metalográfica. Como as ligas de zinco são relativamente moles, o corte final das amostras, foi realizado utilizando técnicas especiais. Discos diamantados foram empregados usando uma IsoMet 4000 Buehler, porque eles produzem menor fluxo de metal do que as operações de serrar ou cortar. As amostras foram cortadas nas posições: 3; 6; 9; 12; 15; 30; 50; 70 mm a partir da base dos lingotes e em

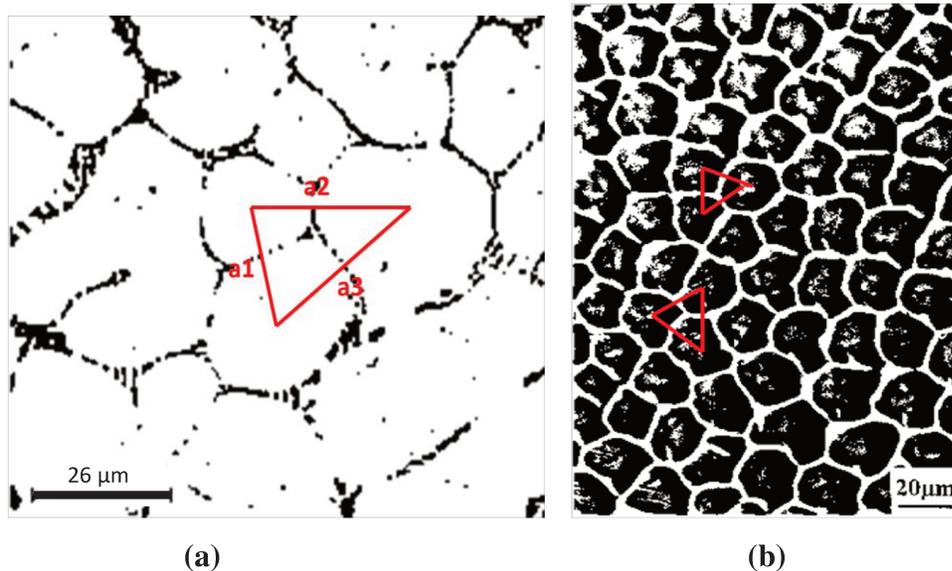
seguida foram montadas utilizando resinas de embutimento a frio (com resina epóxi em pó e polimerizante A2 Arotec). O embutimento a quente não foi utilizado, pois ocorrem a deformação e a recristalização do zinco (**ASM Handbook Vol. 9**).

O bom acabamento superficial após o corte das amostras permitiu que se iniciasse o lixamento (usando uma lixadeira e politriz Aropol 2V da Arotec) com lixas a partir de 320 *mesh*, e na sequência: 400, 600, 1200 e 2500 *mesh*. No polimento foi utilizada pasta de diamante de ¼ µm. O ataque químico foi realizado com o auxílio do reagente de Palmerton (40g CrO<sub>3</sub>; 1,5g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 200mL) por imersão durante 50s (**ASM Handbook Vol. 9**).

As micrografias foram obtidas através de microscopia ótica com auxílio do sistema de processamento de imagens Neophot 32, (Carl Zeiss, Esslingen, Germany) e Leica Quantimet 500 MC (Leica Imaging Systems Ltd, Cambridge, England), e em seguida os espaçamentos celulares  $\lambda_C$  foram obtidos através do software UTHSCSA ImageTool.

Os valores de  $\lambda_C$  foram medidos sobre a seção transversal (perpendicular ao fluxo de calor) das amostras. O método utilizado para quantificar os valores desses espaçamentos foi o método do triângulo (Eq. 3.1), esquematizado na Figura 3.10, utilizando-se o critério de vizinhança, que considera o valor do espaçamento primário igual à distância média entre o centro geométrico das células. (**Gündüz e Çardili, 2002**). Foram executadas no mínimo vinte medidas para cada posição selecionada, sendo que, ao final, obteve-se a média dos valores e o intervalo de dispersão. O espaçamento  $\lambda_C$  expressa a razão entre essa dimensão total e o número de medidas centro a centro.

$$\lambda_C = \frac{a1 + a2 + a3}{3} \quad (3.1)$$



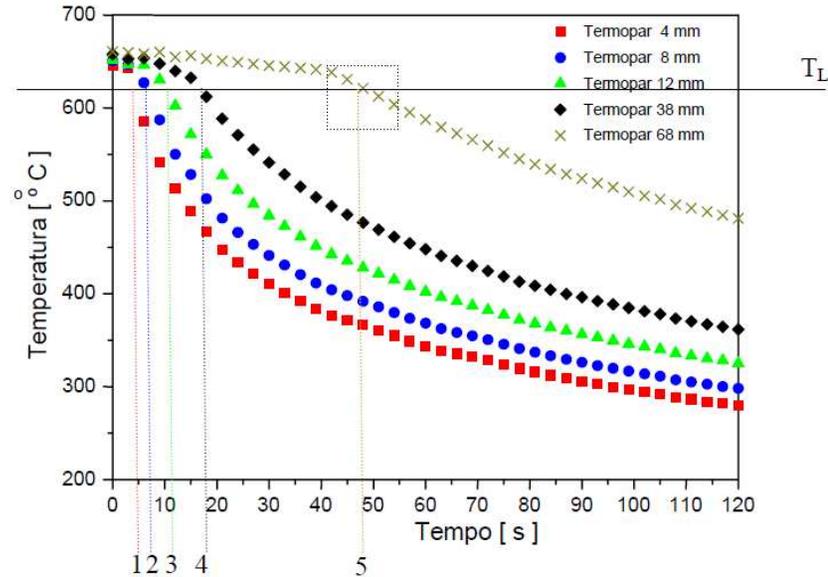
**Figura 3.10.** Esquema representativo das técnicas utilizadas para quantificar os espaçamentos celulares: seção transversal de uma estrutura celular para medição de  $\lambda_c$ ; a) Liga Al-1%Fe (Goulart, 2010); b) liga Zn-1,53%Cu (Ma *et al.*, 2000A).

### 3.5. Determinação das Variáveis Térmicas de Solidificação

As variáveis térmicas de solidificação, tempo de passagem da isoterma *liquidus* ( $t_L$ ), velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* ( $V_L$ ), taxa de resfriamento ( $\dot{T}$ ) e gradiente térmico ( $G_L$ ) foram obtidas a partir de análises detalhadas das curvas de resfriamento obtidas durante os experimentos.

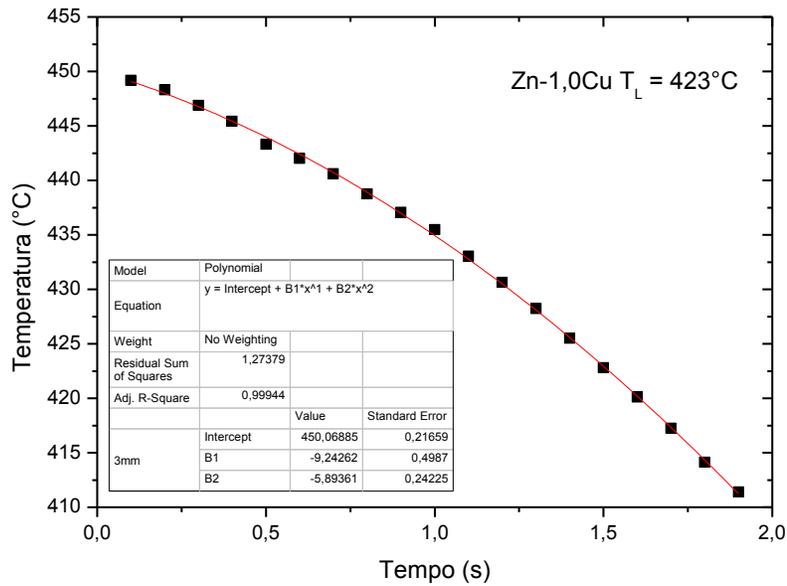
- a) **Tempo de passagem da isoterma *liquidus*** ( $t_L$ ): Os resultados dos pares ordenados, posição e tempo (P,t), obtidos a partir do procedimento experimental permitem, que sejam traçados gráficos experimentais da posição da isoterma *liquidus* com o tempo. As funções são obtidas a partir da intersecção da reta de cada temperatura *liquidus* ( $T_L$ ) com as curvas de resfriamento de cada posição dos termopares (P), ou seja, a partir da  $T_L$  da liga analisada traça-se uma reta paralela ao eixo dos tempos, conforme apresentado na Figura 3.11. Através das intersecções dessa reta com as respectivas curvas de (t) f P resfriamento, em cada uma das seis posições, obtêm-se

os tempos correspondentes. Esses tempos definem-se como sendo os tempos de passagem da isoterma *liquidus* em cada posição monitorada pelo termopar.



**Figura 3.11.** Esquemas representativos para determinação de  $t_L$ .

- b) **Velocidade de Deslocamento da Isotherma Liquidus ( $V_L$ ):** As velocidades experimentais de deslocamento da isoterma liquidus ( $V_L$ ), para todas as ligas, são determinadas pela derivada da função  $P = f(t)$ , logo  $V_L = dP/dt$ .
- c) **Taxa de resfriamento ( $\dot{T}$ ):** para cada posição dos termopares, foi obtida experimentalmente uma curva de resfriamento que é representada por uma equação do tipo  $T = f(t)$ . Esta curva é obtida pelo ajuste aos pontos experimentais. A taxa de resfriamento foi calculada pela derivada desta equação na temperatura *liquidus*, logo  $\dot{T} = dT/dt$ , (Garcia, 2007). Para uma melhor confiabilidade, este cálculo foi realizado entre a temperatura de vazamento ( $T_V$ ) e uma temperatura logo abaixo da  $T_L$ . O gráfico da Figura 3.12 mostra uma curva de resfriamento referente ao termopar da posição 3mm monitorado durante o experimento da liga Zn-1,0%Cu.



**Figura 3.12.** Ajuste aos pontos experimentais da curva de resfriamento da posição 3 mm para a liga Zn-1,0%Cu

d) *Gradiente térmico à frente da interface sólido/líquido ( $G_L$ ):* o gradiente térmico é

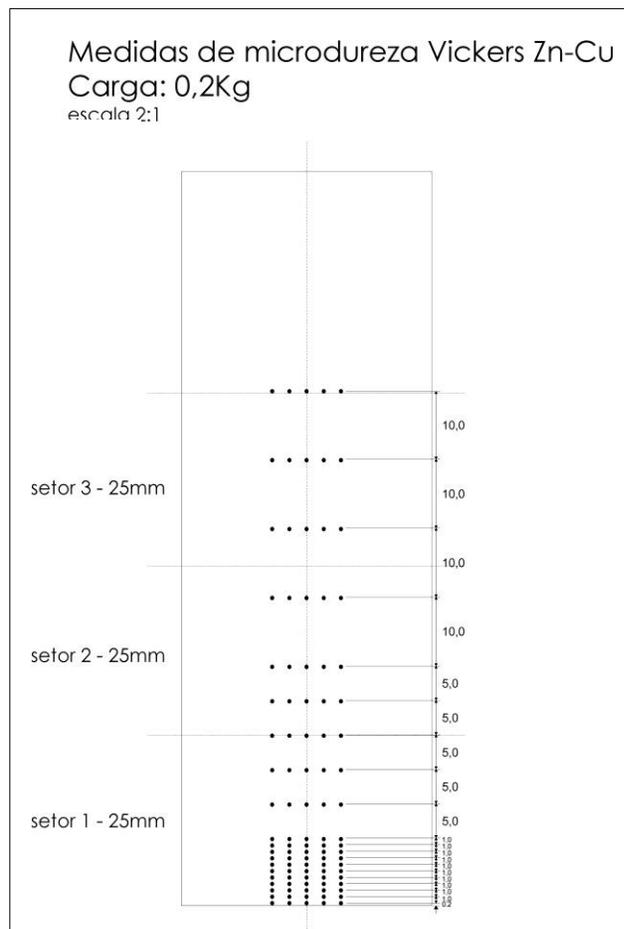
calculado por 
$$G = \frac{\dot{T}}{V_L} .$$

### 3.6. Ensaio de Difração de Raios-X

As amostras usadas para a análise de DRX foram as mesmas utilizadas para a análise microestrutural, Figura 3.9. As medições foram realizadas a fim de determinar a constituição das fases que formam a microestrutura das amostras. Padrões de DRX foram obtidos utilizando um Difrátômetro Shimadzu XRD-7000 (Departamento de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de São Carlos) com um intervalo  $2\theta$  a partir de  $20^\circ$  a  $90^\circ$ , Cu-K $\alpha$  de radiação com um comprimento de onda,  $\lambda$ , de 0,15406 nm.

### 3.7. Ensaio de Microdureza Vickers

Os ensaios de microdureza foram realizados de acordo com o esquema da Figura 3.13. Foram realizadas 5 indentações para cada posição. A maior influência da extração de calor ocorre na base do lingote, e o perfil de macrossegregação do Cu foi inverso, assim uma maior variação da morfologia microestrutural foi observada para as primeiras posições em relação à base do lingote, portanto, o lingote foi dividido em três setores de 25mm cada. No primeiro setor foram analisadas 11 posições no intervalo de 1mm e 3 posições com intervalo de 5mm; no setor 2 foram 2 posições com intervalos de 5mm e mais um ponto com 10mm de distancia; no setor 3 foram analisadas 3 posições com intervalos de 10mm. Nesse ensaio foi utilizada uma carga de 200 gf e um tempo de 10 segundos. O equipamento utilizado foi um microdurômetro modelo Shimadzu HMV-2, com uma interface assistida por computador.



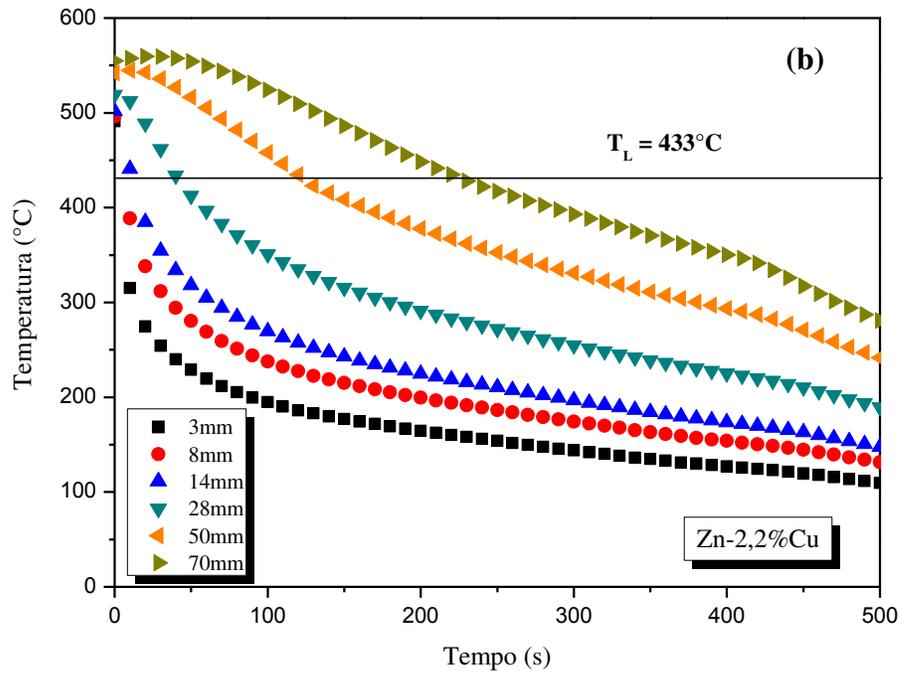
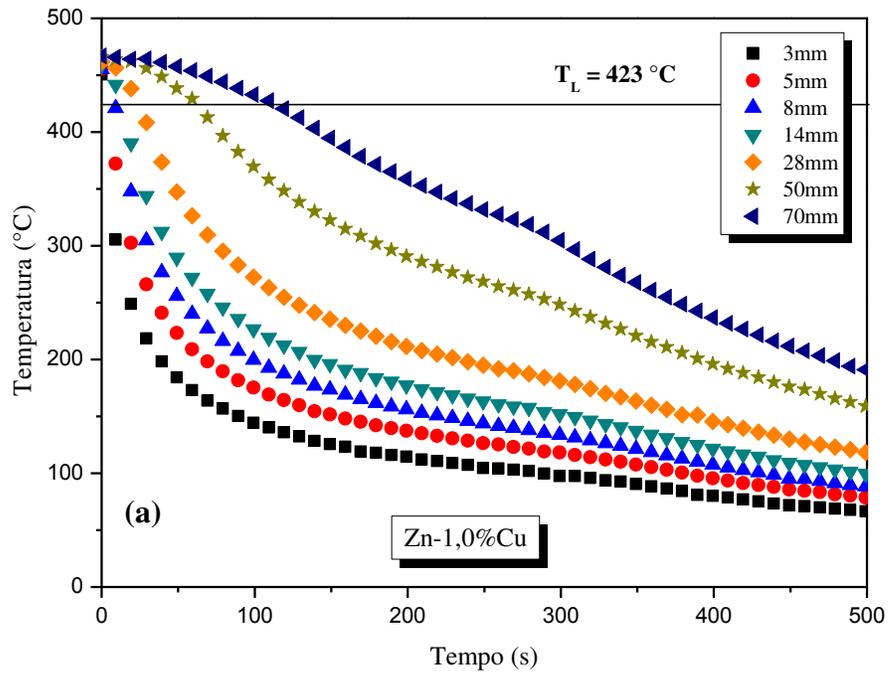
**Figura 3.13.** Esquema para realização dos Ensaio de Microdureza Vickers.

## Capítulo 4

### 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

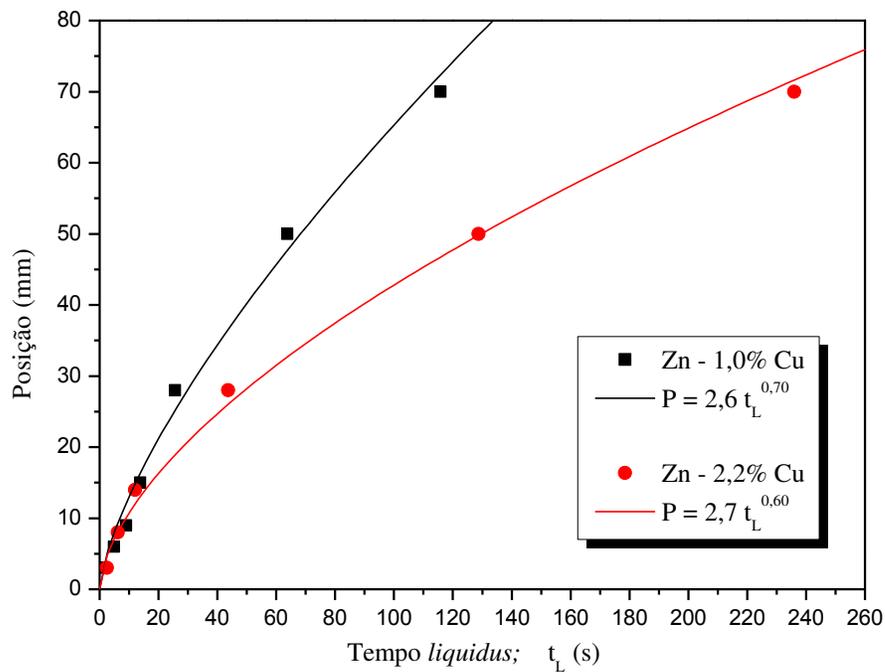
#### 4.1. Curvas de Resfriamento e Cinética de Solidificação

A Figura 4.1 mostra as curvas de resfriamento respectivamente das ligas Zn-1,0%Cu e Zn-2,2%Cu, registradas para cada termopar posicionado ao longo do lingote. Esse procedimento foi realizado para a obtenção do mapeamento térmico da extração de calor em função do tempo, sob a forma de uma relação do tipo  $T = f(t)$ . Esses valores térmicos serão usados para determinar os parâmetros térmicos de solidificação como: taxa de resfriamento, velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* e gradiente térmico. Observa-se uma diminuição gradual da temperatura à medida que o calor é extraído somente pela base do lingote. Neste trabalho não foram realizadas simulações numéricas da solidificação das ligas analisadas, e conseqüentemente nem a caracterização da influência da transferência de calor Newtoniana, pela indisponibilidade de um modelo matemático que permita esse tipo de análise para ligas de sistemas peritéticos.



**Figura 4.1.** Curvas de resfriamento das ligas: a) Zn-1,0%Cu; b) Zn-2,2%Cu.

As leituras das curvas de resfriamento da Figura 4.1 permitem a obtenção de curvas de posição, em relação à interface metal/molde, em função do tempo correspondente à passagem da isoterma *liquidus* ( $t_L$ ) por cada termopar,  $P = f(t_L)$ . As formas das curvas  $P \times t_L$  são semelhantes às das curvas estabelecidas experimentalmente para sistemas eutéticos (Siqueira, 2002; Rosa, 2007; Goulart, 2010; Moutinho, 2012) e monotéticos (Silva, 2008), apresentando-se sob a forma de uma função potência do tipo  $P = A \times t_L^b$ . A Figura 4.2 apresenta os resultados experimentais do deslocamento da isoterma *liquidus* para as duas ligas analisadas.



**Figura 4.2.** Curvas Posição x Tempo de passagem da isoterma *liquidus* das ligas: Zn-1,0%Cu e Zn-2,2%Cu.

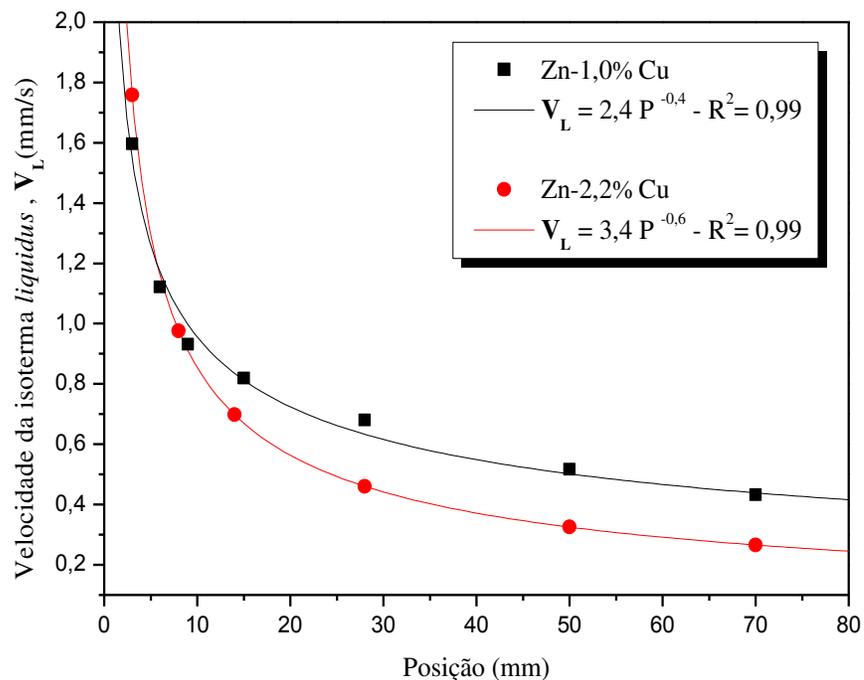
#### 4.2. Determinação dos Parâmetros Térmicos de Solidificação: $V_L$ , $\dot{T}$ e $G_L$ .

A metodologia aplicada para determinar os parâmetros térmicos  $V_L$ ,  $\dot{T}$ ,  $G_L$  foi detalhada no Capítulo 3. As curvas que serão apresentadas a seguir são obtidas a partir de um ajuste aos pontos experimentais de  $V_L$ ,  $\dot{T}$ ,  $G_L$  em função da posição em relação à interface metal/molde. A

qualidade do ajuste foi parametrizada em termos do coeficiente de correlação de mínimos quadrados  $R^2$ .

#### 4.2.1. Velocidade da Isotherma *Liquidus* ( $V_L$ )

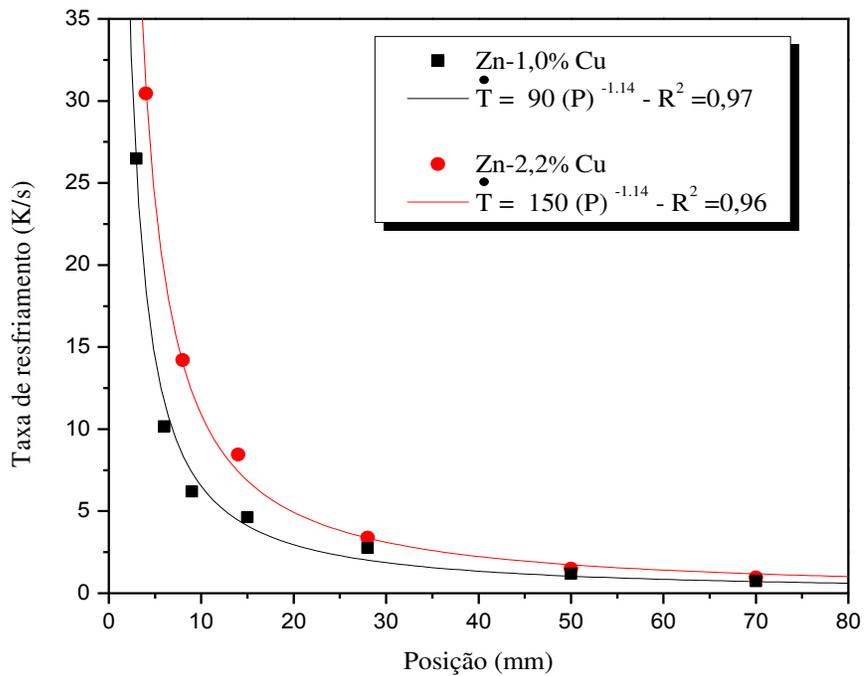
A velocidade da isoterma *liquidus* ( $V_L$ ) foi calculada a partir da derivada da curva  $P \times t_L$  (Figura 4.2), ou seja,  $V_L = \frac{dP}{dt}$ , gerando uma função  $V_L = f(t_L)$ . Os pontos relativos a cada tempo experimental de passagem da isoterma *liquidus* foram então equiparados à posição equivalente àquele tempo, e dessa forma foram obtidos os pontos experimentais de Velocidade da Isotherma *Liquidus* x Posição para as ligas Zn-1,0%Cu (monofásica) e Zn-2,2%Cu (hipoperitética). Em seguida, foi traçada uma curva de ajuste a esses pontos, gerando a curva  $V_L \times P$ . Observa-se que  $V_L$  diminui para pontos mais afastados da base refrigerada, formando assim um perfil decrescente de velocidades, como pode ser visto na Figura 4.3.



**Figura 4.3.** Velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* em função da posição.

#### 4.2.2. Taxa de Resfriamento ( $\dot{T}$ )

As taxas de resfriamento foram determinadas considerando-se os dados térmicos coletados imediatamente após a passagem da isoterma *liquidus* por cada termopar. As curvas de ajuste referentes aos pontos experimentais foram bem representadas por uma equação do tipo  $\dot{T} = C \times P^{-1,14}$ . A Figura 4.4 apresenta as curvas experimentais que representam a taxa de resfriamento em função da posição para as ligas Zn-Cu. Como esperado, os valores de  $\dot{T}$  diminuem para posições mais afastadas da interface metal/molde.

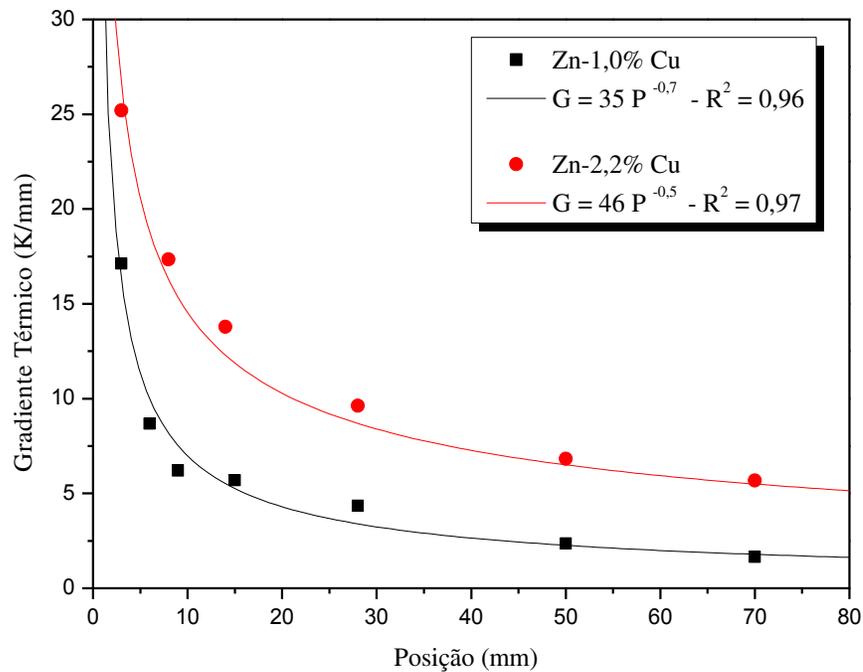


**Figura 4.4.** Taxa de resfriamento em função da posição.

#### 4.2.3. Gradiente Térmico ( $G_L$ )

O gradiente térmico foi calculado a partir da relação  $G = \dot{T} / V_L$ . A Figura 4.5 mostra as curvas experimentais do gradiente térmico em função da posição em relação à interface

metal/molde. Na solidificação de ligas metálicas em condições transitórias de extração de calor tanto o gradiente de temperatura quanto a velocidade de solidificação variam livremente com o tempo e com a posição dentro do metal, apresentando um perfil térmico decrescente de  $G_L$  e  $V_L$  à medida que se distancia da base refrigerada.



**Figura 4.5.** Gradiente térmico em função da posição.

### 4.3. Macroestrutura de Solidificação

A Figura 4.6 apresenta as macroestruturas das ligas Zn-1,0%Cu e Zn-2,2%Cu. Observa-se o crescimento colunar de ambos os lingotes, confirmando a direcionalidade da extração de calor a partir da base.

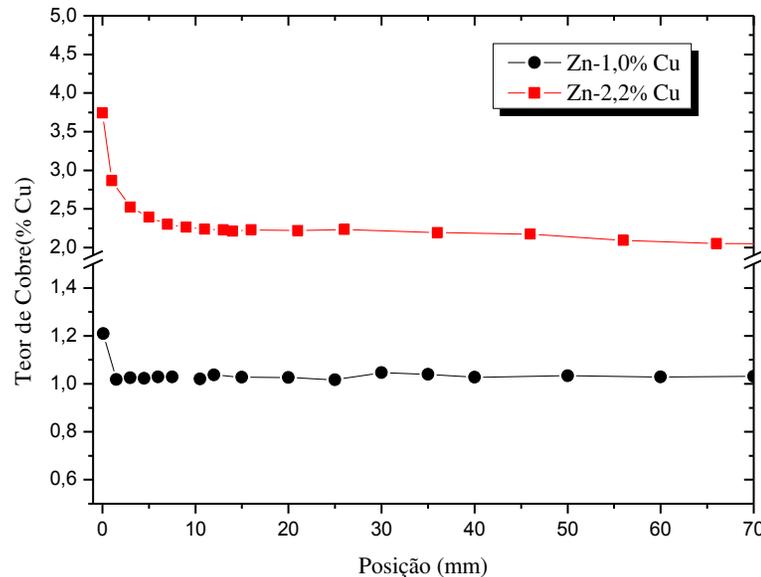


**Figura 4.6.** Macroestruturas das ligas: a) Zn-1,0%Cu e b) Zn-2,2%Cu.

#### 4.4. Macrossegregação

A Figura 4.7 mostra os perfis experimentais de concentração de Cu das ligas Zn-1,0%Cu e Zn-2,2%Cu ao longo do comprimento dos lingotes, obtidos por Espectrometria por Fluorescência de Raios-X. O coeficiente de partição de soluto ( $k_0$ ) de ambas as ligas analisadas são maiores do que a unidade ( $k_0 > 1$ ), o que promove a rejeição de zinco na interface sólido/líquido. Entretanto, o acúmulo desse solvente à frente da fronteira de solidificação parece ser inibida em função da menor densidade do Zn em relação ao Cu, já que a solidificação se processa na forma vertical ascendente. Dessa maneira, os lingotes de ambas as ligas exibiram segregação positiva de Cu

para posições mais próximas da base refrigerada (fundo do lingote), especialmente para a liga Zn-2,2%Cu.

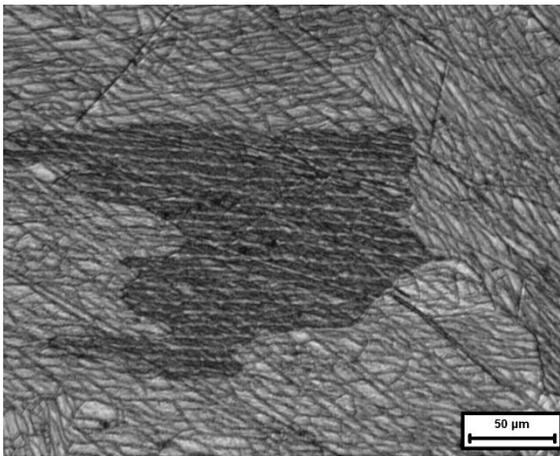


**Figura 4.7.** Perfis de macrossegregação de cobre ao longo do comprimento dos lingotes, obtidos por Fluorescência de Raios-X.

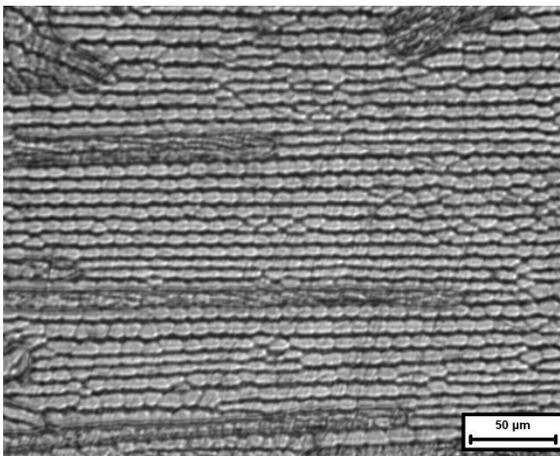
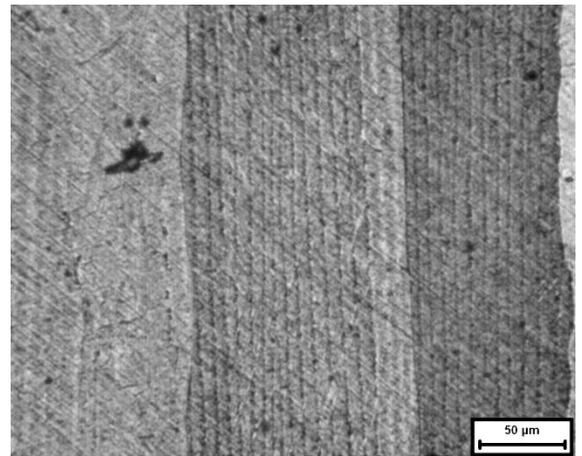
A segregação positiva de Cu para posições próximas à base do lingote, para ambas as ligas, foi induzida por ação gravitacional, em função da já mencionada diferença de densidades.

#### 4.5. Microestruturas

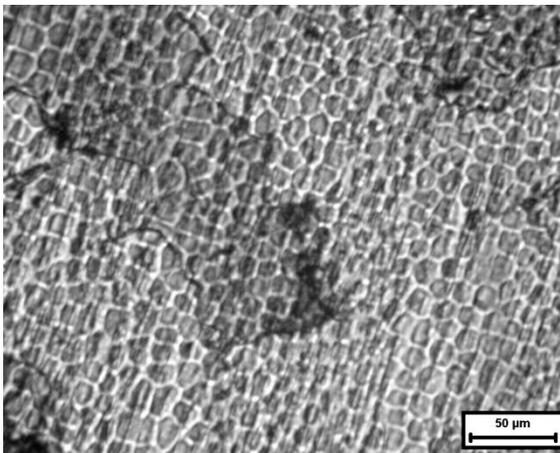
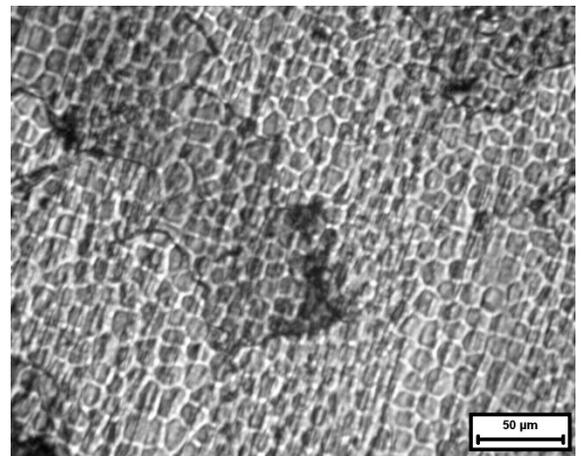
As microestruturas foram obtidas a partir da análise de secções transversais e longitudinais para diversas posições ao longo do comprimento dos lingotes. Foram observadas para ambas as ligas, o predomínio de uma microestrutura celular. Menores espaçamentos celulares ( $\lambda_c$ ) foram observados para posições mais próximas da base refrigerada, aumentando gradualmente no sentido ascendente em direção ao topo do lingote. Este tipo de morfologia também foi obtida para ligas peritéticas (Ma *et al.*, 2000A), eutéticas (Rocha, 2003C; Rosa, 2007; Peixoto, 2009; Goulart, 2010) e monotéticas (Silva, 2008). As Figuras 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11 apresentam as microestruturas das ligas Zn-Cu analisadas neste trabalho, devidamente associadas aos valores locais de espaçamento celular e parâmetros térmicos.



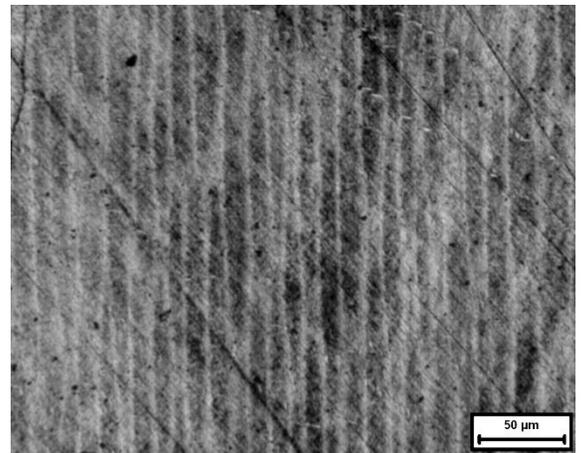
Posição: 3 mm  
 $\dot{T}$  : 25,7 K/s  
 $V_L$ : 1,55 mm/s  
 $G_L$ : 16,6 K/mm  
 $\lambda_C$ : 6,7  $\mu$ m



Posição: 6 mm  
 $\dot{T}$  : 11,6 K/s  
 $V_L$ : 1,2 mm/s  
 $G_L$ : 10 K/mm  
 $\lambda_C$ : 10  $\mu$ m



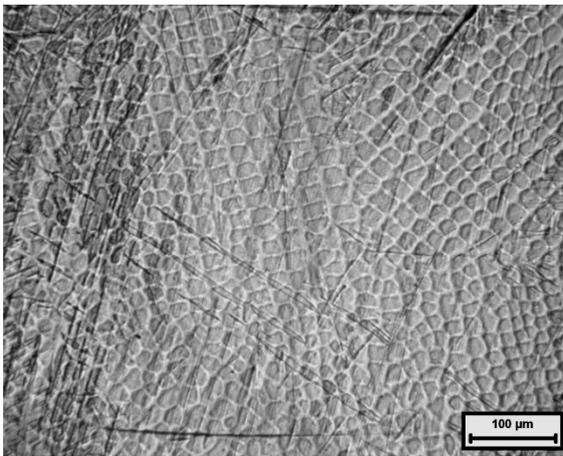
Posição: 15 mm  
 $\dot{T}$  : 4,1 K/s  
 $V_L$ : 0,8 mm/s  
 $G_L$ : 5 K/mm  
 $\lambda_C$ : 17  $\mu$ m



(a)

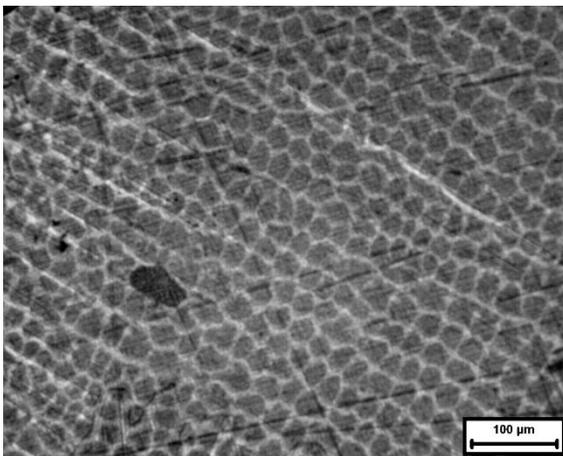
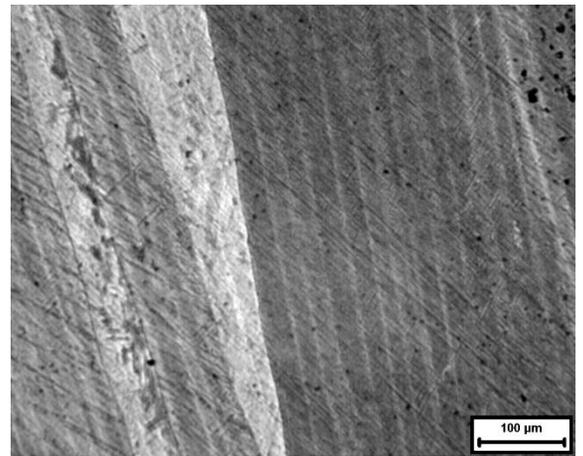
(b)

**Figura 4.8.** Microestruturas da liga Zn-1,0%Cu; Posições em relação à interface metal/molde: 3mm, 6mm, 15mm. a) seção transversal e b) seção longitudinal.



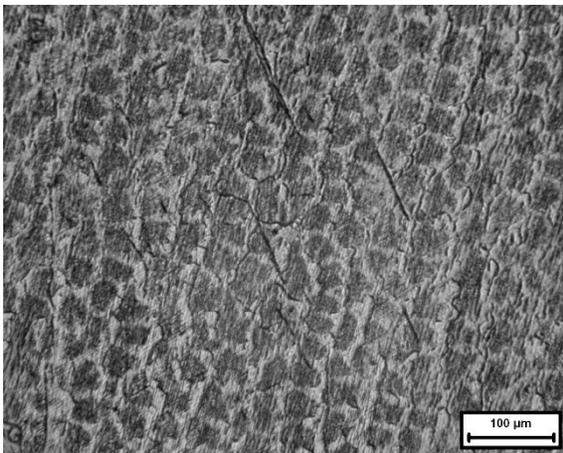
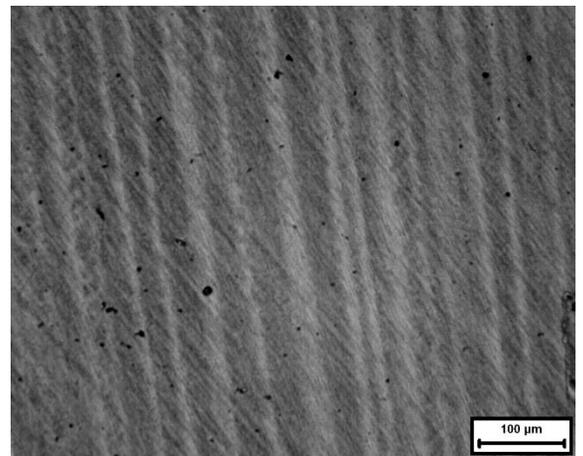
Posição: 30 mm

$\dot{T}$  : 1,9 K/s  
 $V_L$  : 0,6 mm/s  
 $G_L$  : 3 K/mm  
 $\lambda_C$  : 25,5  $\mu\text{m}$



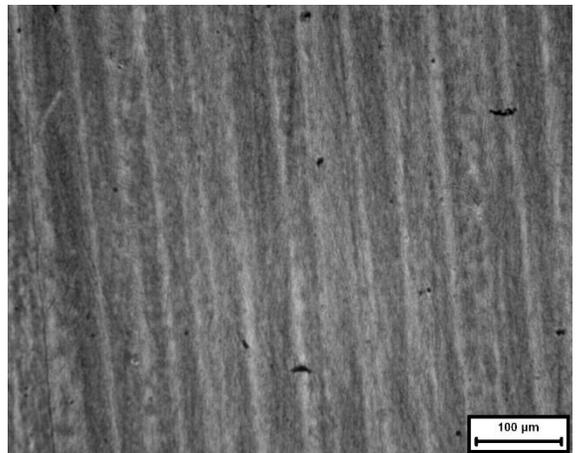
Posição: 50 mm

$\dot{T}$  : 1 K/s  
 $V_L$  : 0,5 mm/s  
 $G_L$  : 2 K/mm  
 $\lambda_C$  : 34,2  $\mu\text{m}$



Posição: 70 mm

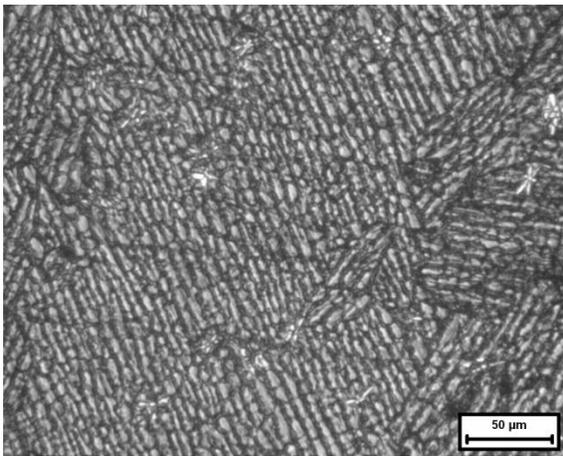
$\dot{T}$  : 0,7 K/s  
 $V_L$  : 0,45 mm/s  
 $G_L$  : 1,6 K/mm  
 $\lambda_C$  : 41,6  $\mu\text{m}$



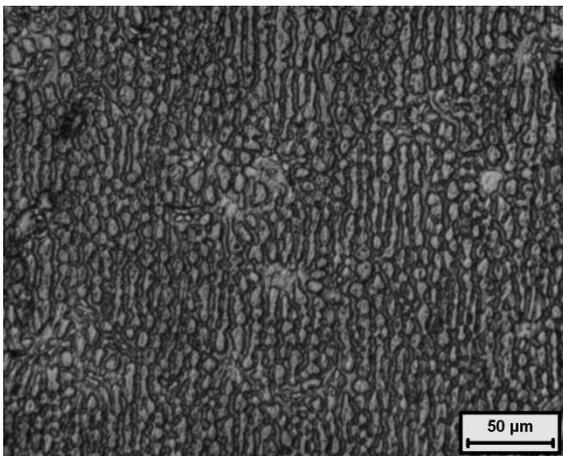
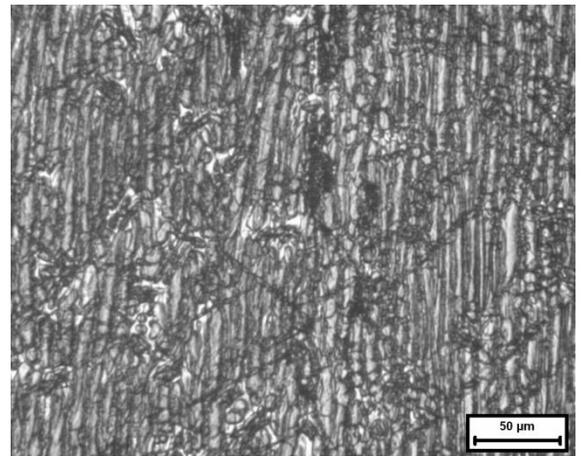
(a)

(b)

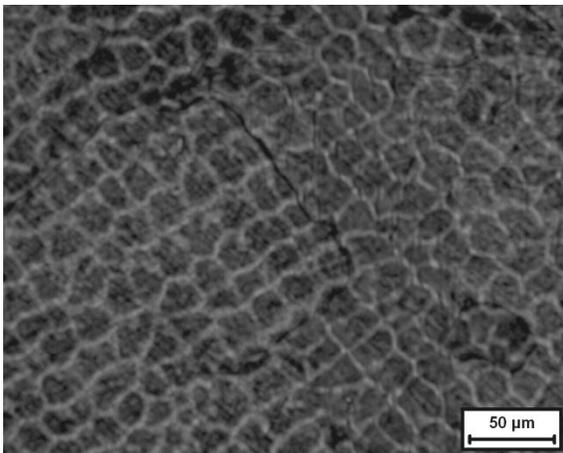
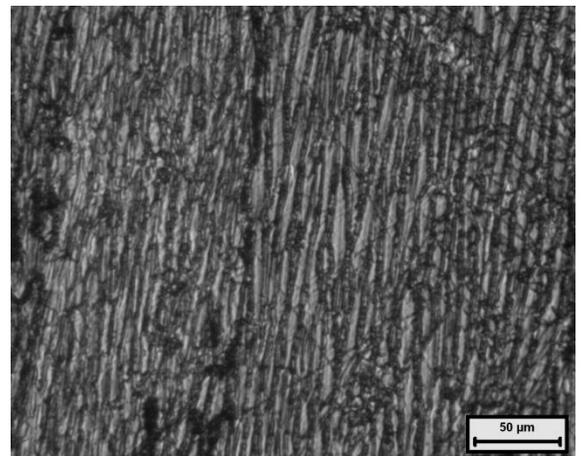
**Figura 4.9.** Microestruturas da liga Zn-1,0%Cu; Posições em relação a interface metal/molde: 30mm, 50mm, 70mm. a) seção transversal e b) seção longitudinal.



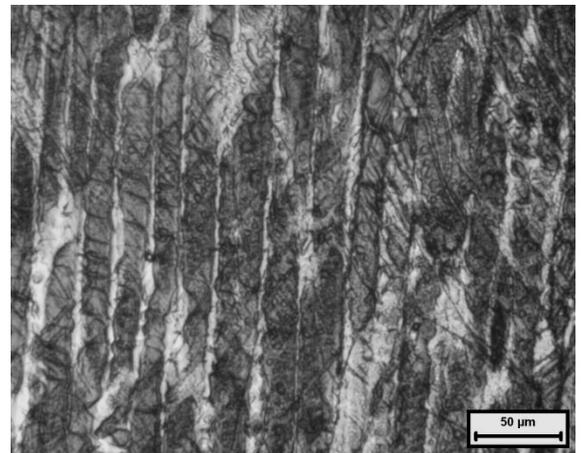
Posição: 3 mm  
 $\dot{T}$  : 31,0 K/s  
 $V_L$  : 1,8 mm/s  
 $G_L$  : 17,2 K/mm  
 $\lambda_C$  : 6,7  $\mu\text{m}$



Posição: 5 mm  
 $\dot{T}$  : 24 K/s  
 $V_L$  : 1,3 mm/s  
 $G_L$  : 18,5 K/mm  
 $\lambda_C$  : 10  $\mu\text{m}$



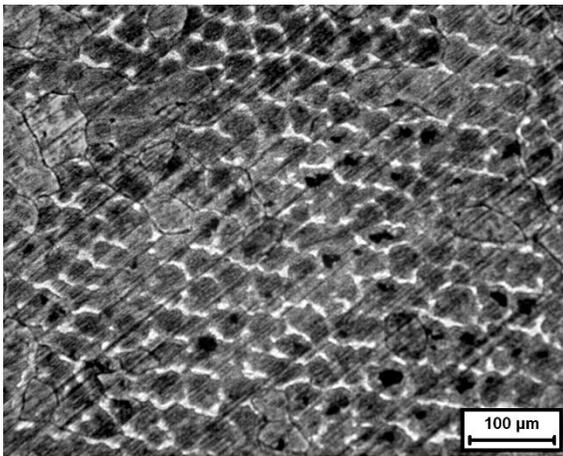
Posição: 13 mm  
 $\dot{T}$  : 8 K/s  
 $V_L$  : 0,7 mm/s  
 $G_L$  : 11 K/mm  
 $\lambda_C$  : 20,7  $\mu\text{m}$



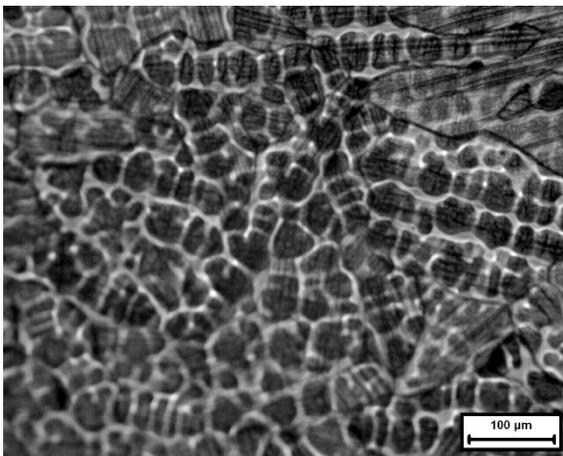
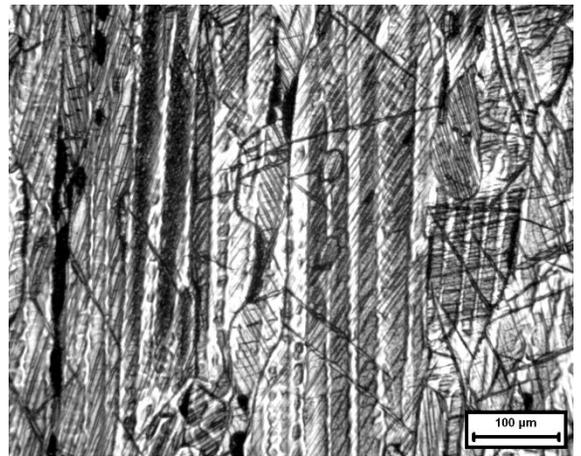
(a)

(b)

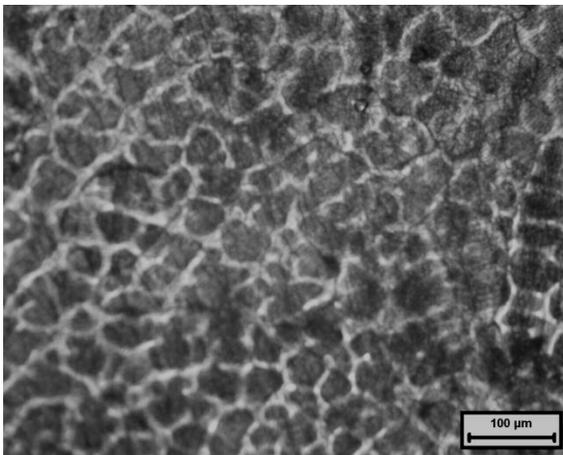
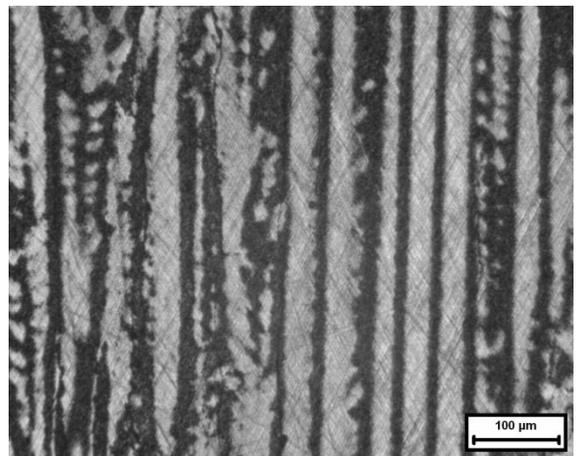
**Figura 4.10.** Microestruturas da liga Zn-2,2%Cu; Posições em relação a interface metal/molde: 3mm, 5mm, 13mm. a) seção transversal e b) seção longitudinal.



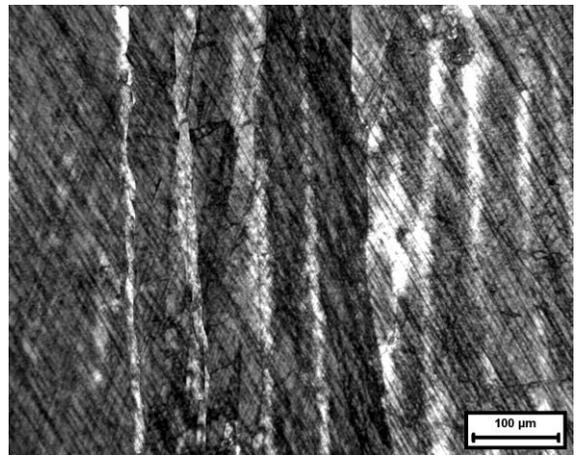
Posição: 36 mm  
 $\dot{T}$  : 2,5 K/s  
 $V_L$  : 0,4 mm/s  
 $G_L$  : 6,3 K/mm  
 $\lambda_C$  : 40,5  $\mu$ m



Posição: 56 mm  
 $\dot{T}$  : 1,52 K/s  
 $V_L$  : 0,30 mm/s  
 $G_L$  : 5 K/mm  
 $\lambda_C$  : 53  $\mu$ m



Posição: 66 mm  
 $\dot{T}$  : 1,26 K/s  
 $V_L$  : 0,28 mm/s  
 $G_L$  : 4,5 K/mm  
 $\lambda_C$  : 59  $\mu$ m



(a)

(b)

**Figura 4.11.** Microestruturas da liga Zn-2,2%Cu; Posições em relação a interface metal/molde: 36mm, 56mm, 66mm. a) seção transversal e b) seção longitudinal.

A microestrutura característica ao longo do lingote da liga Zn-1,0%Cu foi identificada como formada por células regulares de fase  $\eta$ , que cresceram no sentido longitudinal do lingote, como foi mostrado nas Figuras 4.8 e 4.9, indicando que o crescimento celular foi conduzido pela imposição do fluxo de calor externo. Nenhuma evidência de crescimento dendrítico de fase  $\eta$  foi observada, mesmo para as maiores taxas de resfriamento. A morfologia celular também foi identificada em estudos prévios de outras ligas monofásicas do sistema Zn-Cu, solidificadas em regime permanente, tendo  $\eta$  como única fase presente. Boyuk (**Boyuk et al., 2010**), estudaram a liga Zn-1,5%Cu em duas condições, na primeira o gradiente de temperatura foi fixado em 7,81 K/mm variando-se a velocidade, e no segundo a velocidade de crescimento foi fixada em 16,44  $\mu\text{m/s}$ , variando-se o gradiente térmico e nessas condições foram obtidas apenas células regulares de fase  $\eta$ . Kaya (**Kaya et al., 2009**), analisaram experimentalmente a solidificação em condições estacionárias da liga Zn-0,7%Cu e obtiveram apenas células regulares de fase  $\eta$ . Ma et al., (**Ma et al., 2000A**), investigaram a liga Zn-1,53%Cu, identificando também crescimento de células regulares, porém para velocidades de crescimento maiores do que 1,52mm/s – com gradiente térmico fixo de 15 K/mm – as células da fase  $\eta$ , assumem a morfologia de *placas*. Ocorre, portanto, uma transição na morfologia celular que, de acordo com os resultados experimentais desses autores, se verifica para taxas de resfriamento,  $\dot{T}$ , maiores que 22,8 K/s.

No presente trabalho, a liga Zn-2,2%Cu apresentou essencialmente uma morfologia celular regular ao longo de todo o lingote. Para posições mais próximas da base refrigerada foi observado a coexistência de dendritas de fase  $\varepsilon$  em matriz de fase  $\eta$ , como pode ser observado na Figura 4.12 (imagem obtida através de microscopia eletrônica de varredura – MEV). A formação de células *tipo placas* foram observadas apenas para taxas de resfriamento maiores que 24 K/s, com gradiente térmico variando entre 25 a 17 K/mm, como mostrado na Figura 4.10, para as primeiras posições até 6 mm da interface metal/molde. Entretanto, não foram identificadas regiões de coexistência de células regulares e células *tipo placas*. Ma et al., (**Ma et al., 2000A**), estabeleceram experimentalmente um limite inferior de velocidade ( $V_L$ ), acima do qual ocorre a formação de células *tipo placas* em ligas Zn-Cu (solidificada em forno tipo Bridgman) com intervalo de composição entre 2,17 e 4,94%Cu, sendo esse valor de  $V_L$  cerca de 2,64mm/s. Esses autores empregaram um gradiente de temperatura fixo de 15K/mm. Por isso, células *tipo placas* foram observadas para taxas de resfriamento, maiores que 40 K/s. Su (**Su et al., 2004A**),

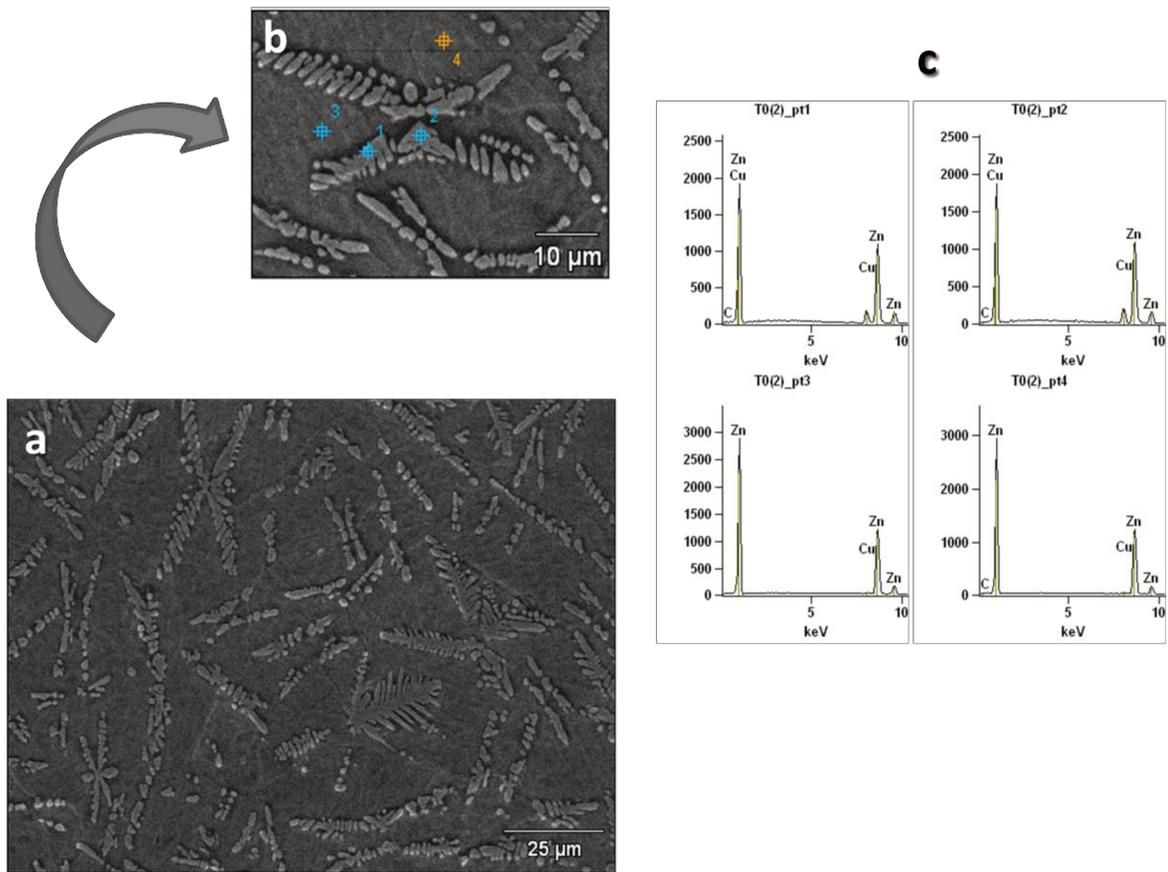
realizaram experimentos de crescimento Bridgman em liga Zn-2%Cu e empregaram um gradiente de temperatura fixo de 45 K/mm e velocidades de crescimento variando entre 3,2 e 6,4 mm/s, ou seja com taxas de resfriamento entre 144 e 288 K/s, e essas taxas elevadas foram associadas a microestruturas lamelares com alternância de fase  $\eta$  e fase  $\varepsilon$ .

A Figura 4.12a mostra a coexistência das fases  $\varepsilon$  (primária) e fase  $\eta$  (secundária) presente em posições (0 – 3 mm) próximas à superfície refrigerada do lingote de liga Zn-2,2%Cu. As Figuras 4.12b e 4.12c confirmam as composições de cada fase através da análise de Raios-X por Dispersão de Energia ou *EDS*. A Tabela 4.1 apresenta o teor em peso de Cu pontualmente em cada fase.

De acordo com o estudo desenvolvido por Ma (**Ma et al., 2000A**), para a liga Zn-2,17%Cu, em regime permanente, para velocidades de crescimento maiores que 0,22 mm/s ou taxa de resfriamento maiores do que 3,3 K/s, a reação peritética cessa e nenhum produto de reação foi observado na microestrutura final. No presente caso da solidificação direcional da liga Zn-2,2%Cu (em condições transitórias de extração de calor), somente cerca de um terço do lingote refere-se a taxas de resfriamento menores que 3,3 K/s (Figura 4.4), e não houve nenhuma evidência de reação peritética. Como exemplo de microestrutura para  $\dot{T} < 3,3$  K/s observou-se células regulares de fase  $\eta$  com maior teor de Cu no interior da célula em relação aos contornos celulares. A Tabela 4.2 e a Figura 4.13 mostram a diferença entre o teor de Cu do interior da célula para o contorno celular. Esses valores de teor de cobre decrescente em direção à periferia da célula ocorrem em função de  $k_0 > 1$ .

**Tabela 4.1** – Resultado da análise de EDS para a posição 0,1mm da Liga Zn-2,2%Cu.

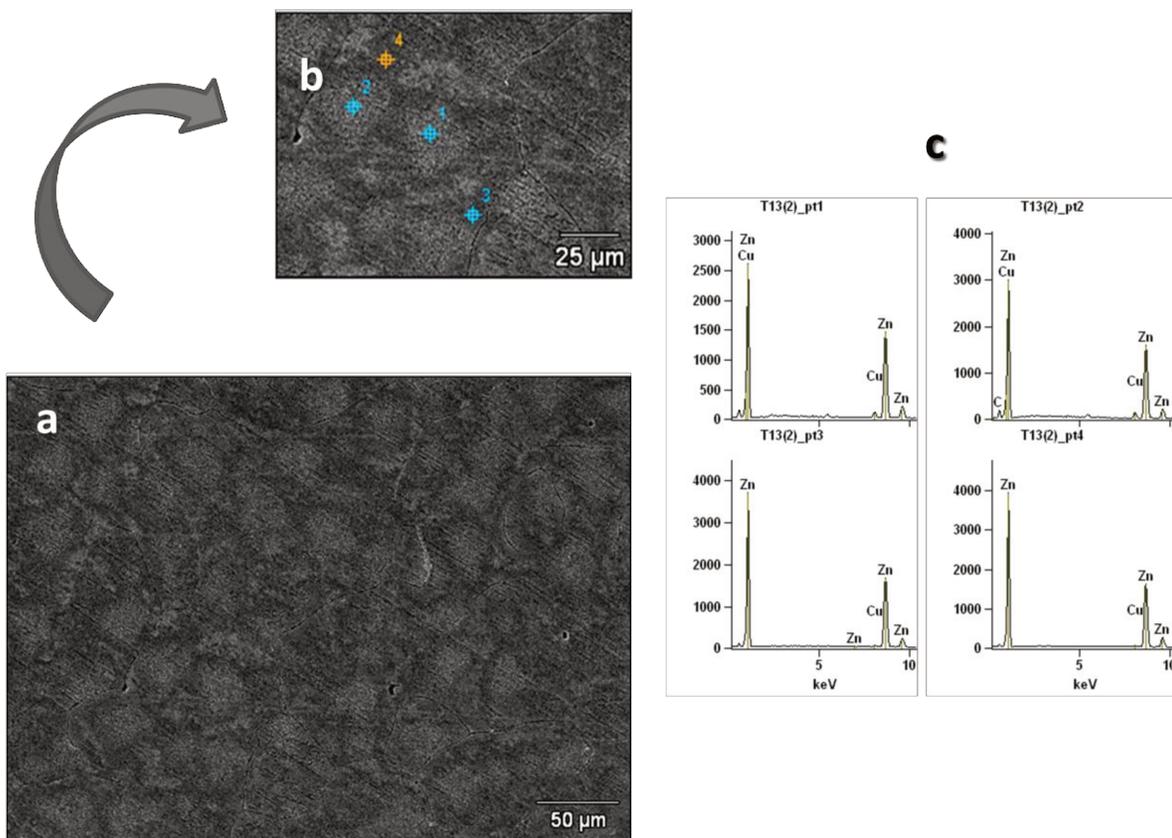
Pontos	Cu-K	Zn-K
T0(2)_pt1	11,52	88,48
T0(2)_pt2	11,94	88,06
T0(2)_pt3	2,16	97,84
T0(2)_pt4	2,10	97,90



**Figura 4.12.** Morfologia da liga Zn-2,2%Cu a 0,1 mm da interface metal/molde. a) microestrutura bifásica dendritas  $\epsilon$  em matriz  $\eta$ ; b) pontos para análise de EDS; c) picos de composição de Zn e Cu.

**Tabela 4.2** – Resultado da análise de EDS para  $\dot{T} = 2,2$  K/s da Liga Zn-2,2%Cu.

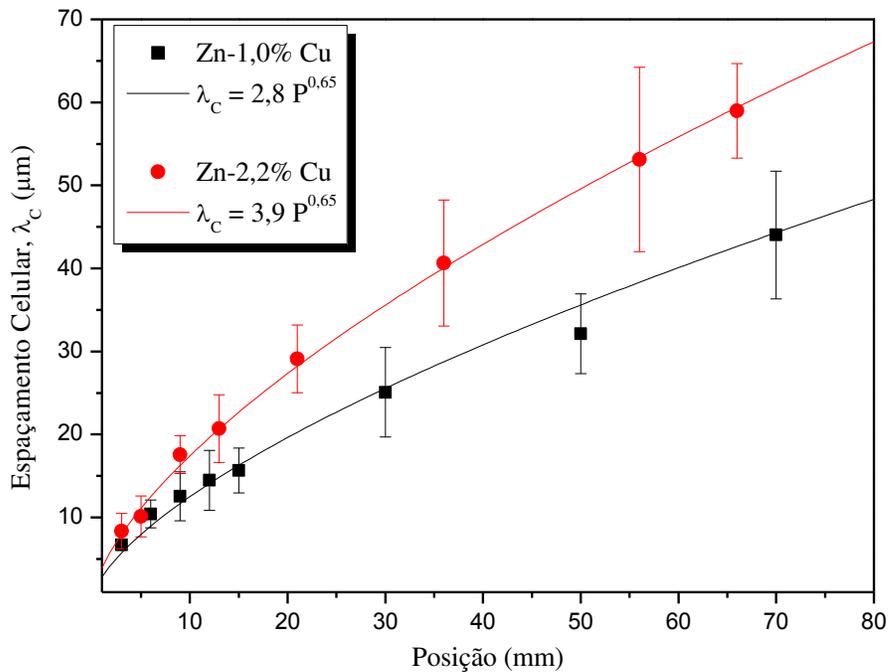
Pontos	Cu-K	Zn-K
T13(2)_pt1	5,19	94,81
T13(2)_pt2	5,19	94,81
T13(2)_pt3	2,06	97,94
T13(2)_pt4	2,47	97,53



**Figura 4.13.** Morfologia da liga Zn-2,2%Cu para  $\dot{T} = 2,2$  K/s. a) microestrutura celular  $\eta$ ; b) pontos para análise de EDS; c) picos de composição de Zn e Cu.

## 4.6. Espaços Celulares

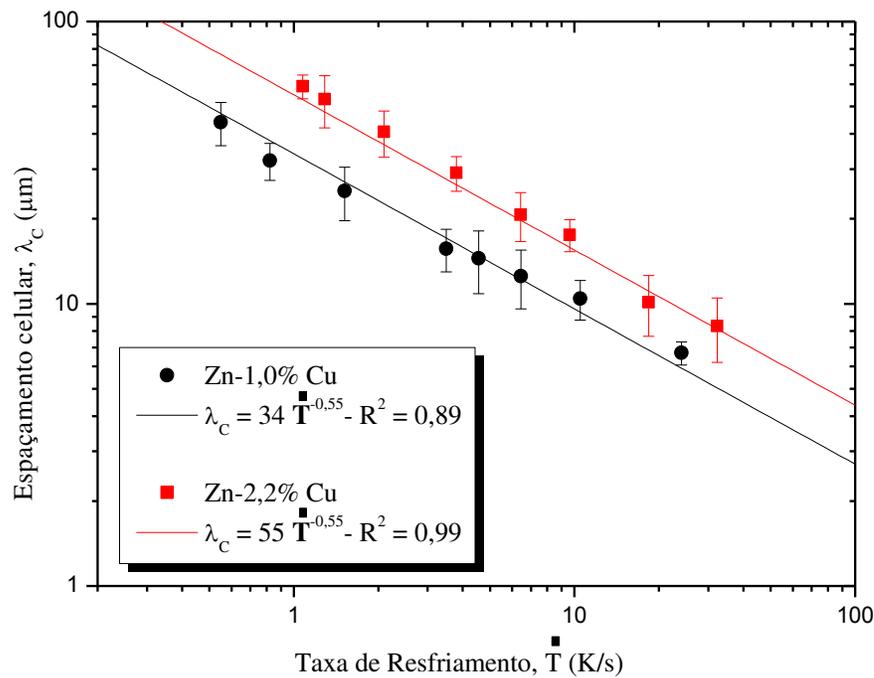
A Figura 4.14 apresenta os gráficos de evolução do espaçamento celular,  $\lambda_C$ , em função da posição em relação à interface metal/molde para ambas as ligas Zn-1,0%Cu e Zn-2,2%Cu. Observa-se um aumento de  $\lambda_C$  para posições mais distantes da interface metal/molde. Maiores espaçamentos celulares foram observados para a liga com 2,2% de cobre, considerando-se a mesma posição no lingote.



**Figura 4.14.** Evolução de  $\lambda_C$  em função da posição para as ligas Zn-1,0%Cu e Zn-2,2%Cu.

A Figura 4.15 apresenta a correlação dos espaçamentos celulares com a taxa de resfriamento para as duas ligas analisadas experimentalmente. Os pontos representam os valores experimentais médios para cada posição a partir da interface metal/molde, enquanto que as curvas representam leis experimentais que caracterizam o conjunto de pontos experimentais. Pode-se notar que, próximo à interface metal/molde em função da maior extração de calor naquela região, os valores de taxas de resfriamento são mais elevados, seguido de um perfil decrescente à medida que se afasta dessa mesma interface. Isto se deve à crescente resistência térmica de cada camada solidificada formada, que ocorre à medida que a solidificação evolui,

interferindo diretamente nos espaçamento celulares, uma vez que, para maiores taxas de resfriamento estão associados menores valores de  $\lambda_C$ , e esses aumentam com a diminuição da taxa de resfriamento. Não foi possível a obtenção de uma lei experimental única que permitisse correlacionar  $\lambda_C$  com  $\dot{T}$  para as ligas Zn-Cu analisadas, porém essas leis que regem o crescimento celular em função da taxa de resfriamento, para ambas as composições examinadas no presente trabalho, puderam ser representadas por equações do tipo  $\lambda_C = C \times \dot{T}^{-0,55}$ .

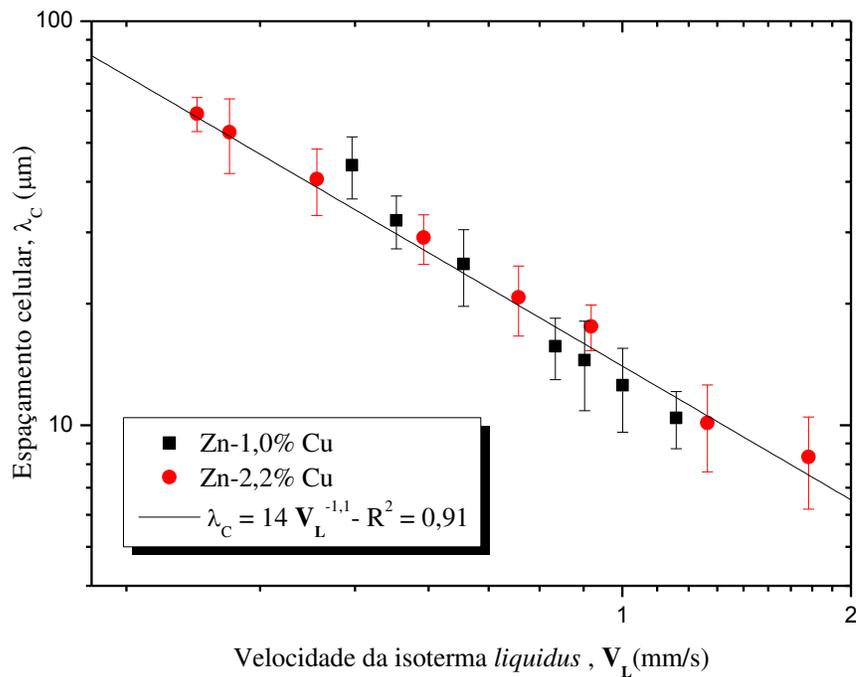


**Figura 4.15.** Evolução de  $\lambda_C$  em função da Taxa de Resfriamento para as ligas Zn-1,0%Cu e Zn-2,2%Cu.  $R^2$  é o coeficiente de correlação.

A Figura 4.16 mostra a dispersão dos pontos experimentais de  $\lambda_C$  em função da velocidade da isoterma *liquidus*, medidas a partir das microestruturas anteriormente mencionadas. Uma única lei experimental é capaz de representar a variação  $\lambda_C$  em função da velocidade da isoterma *liquidus* para ambas as ligas examinadas experimentalmente:  $\lambda_C = 14V_L^{-1,1}$ .

Apesar da razoável dispersão dos pontos experimentais em torno das leis de crescimento de  $\lambda_C$  em função de  $\dot{T}$  e  $V_L$ , os valores de  $R^2$  estão próximos de 1. As Figuras 4.15 e 4.16 mostram que os mesmos expoentes das funções potência que representam as leis de crescimento de células ou de ramificações dendríticas primárias para sistemas eutéticos e monotéticos (Siqueira, 2002; Rocha *et al.*, 2003A; Spinelli *et al.*, 2011; Peres, 2005; Rosa, 2007; Canté 2008; Silva, 2018; Goulart, 2010; Moutinho, 2012) podem ser aplicados às leis de crescimentos de ligas peritéticas Zn-Cu solidificadas em condições transitórias de extração de calor.

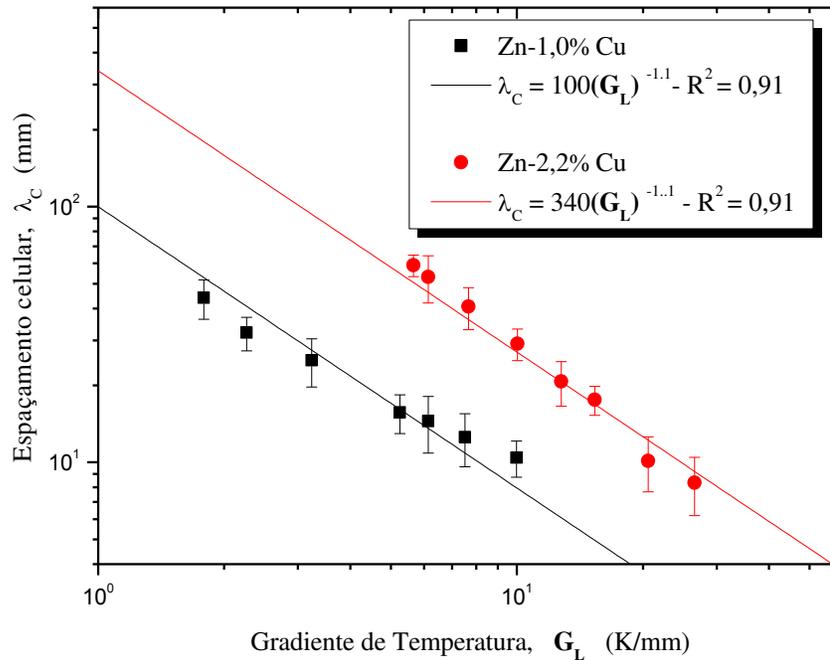
Pode-se observar ainda que, maiores espaçamentos celulares estão associados à liga Zn-2,2%Cu quando comparado com a liga Zn-1,0%Cu, para a mesma taxa de resfriamento (Figura 4.14).



**Figura 4.16.** Evolução de  $\lambda_C$  em função da Velocidade da isoterma *liquidus* para as ligas Zn-1,0%Cu e Zn-2,2%Cu.  $R^2$  é o coeficiente de correlação.

A Figura 4.17 apresenta as leis de crescimento celular como função do gradiente térmico. Como a solidificação ocorre com ausência de convecção significativa no metal líquido, o

gradiente térmico à frente da isoterma *liquidus*,  $G_L$ , pode ser determinado através de  $V_L$  e  $\dot{T}$  ( $\dot{T} = G_L V_L$ ). As leis experimentais de  $\lambda_C$  em função  $G_L$  podem ser representadas por equações do tipo  $\lambda_C = C \cdot G_L^{-1,1}$ .



**Figura 4.17.** Evolução de  $\lambda_C$  em função do Gradiente térmico para as ligas Zn-1,0%Cu e Zn-2,2%Cu.  $R^2$  é o coeficiente de correlação.

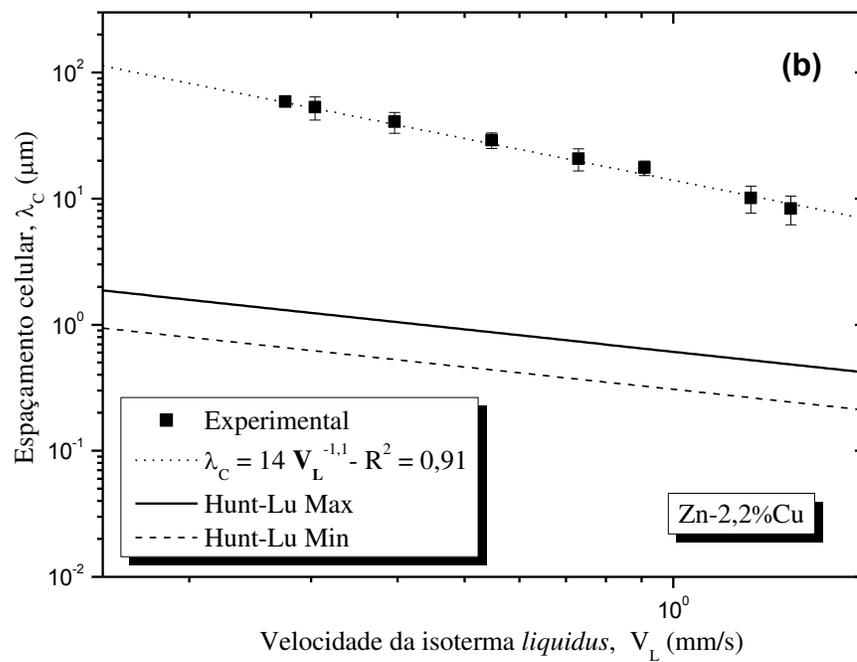
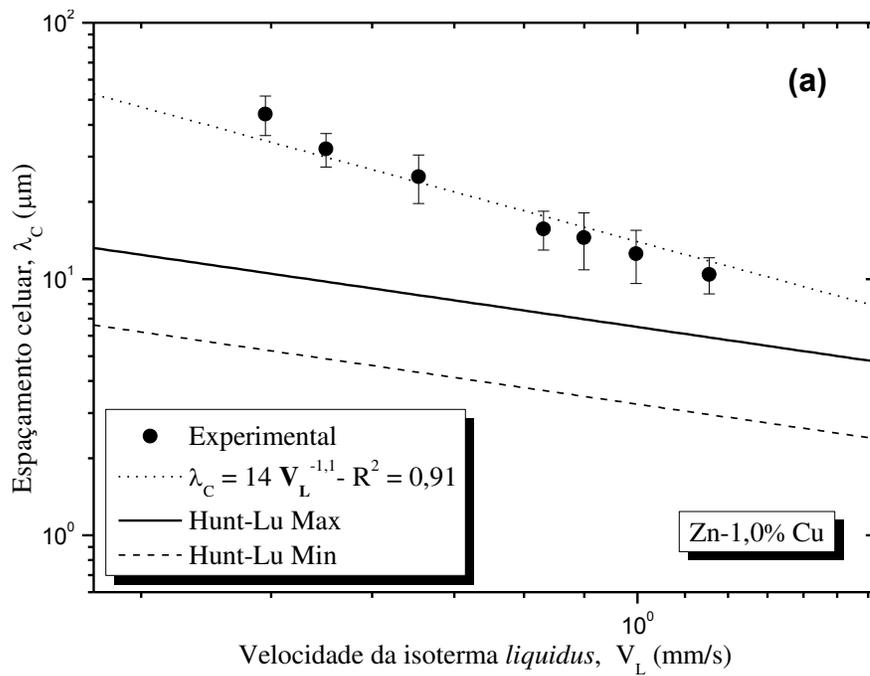
#### 4.6.1. Comparações com Modelos Teóricos de Crescimento Celular da Literatura

A Figura 4.18 mostra a comparação entre os valores experimentais de  $\lambda_C$  obtidos para as ligas Zn-Cu e as previsões teóricas calculadas pelo modelo de Hunt-Lu. Pode-se notar que os espectros experimentais de ambas as ligas situam-se acima do intervalo máximo dos valores teóricos previstos pelo modelo de Hunt-Lu. Observa-se ainda que, as curvas teóricas têm inclinações menores do que as curvas experimentais, ou seja a diferença teórico/experimental aumenta à medida que a velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* diminui. Cabe mencionar, que de acordo com o critério do super-resfriamento constitucional, o crescimento celular é favorecido para baixas velocidades com o aumento do teor de soluto (**Rosa et al., 2006;**

**Spinelli et al., 2011**), ou seja tendo em vista as inclinações teóricas previstas pelo modelo de Hunt-Lu, para menores velocidades de crescimento as diferenças entre teoria e experimento tendem a aumentar ainda mais.

Kaya *et al.* (**Kaya et al., 2009**) relataram que o modelo de Hunt-Lu não concordou com seus resultados experimentais para a liga monofásica Zn-0,7%Cu solidificada em condições estacionárias de extração de calor. Ma *et al.* (**Ma et al., 2000B**) também relataram que, embora o modelo de Hunt-Lu tenha apresentado uma razoável previsão qualitativa do crescimento celular, não houve uma concordância quantitativa com a evolução dos espaçamentos celulares experimentais durante a solidificação das ligas Zn-1,53%Cu e Zn-2,17%Cu em condições permanentes de extração de calor.

Recentemente vários trabalhos vêm sendo desenvolvidos a fim de validar o modelo numérico de Hunt-Lu. Dentre estes podemos citar um trabalho recente que sintetiza a aplicação do modelo de Hunt-Lu na previsão do crescimento teórico celular e/ou dendritico de ligas dos sistemas Al-Cu, Al-Si, Al-Fe, Al-Bi, Al-Ni, Al-Sn, Sn-Pb e Pb-Sn (**Spinelli et al., 2011**). Esses autores concluíram que as curvas teóricas do espaçamento celular exibiram inclinações mais baixas em relação às curvas determinadas experimentalmente. Os valores experimentais do crescimento celular de ligas hipoeutéticas Sn-Pb e Pb-Sn foram subestimados e houve incompatibilidade entre a tendência teórico-experimental. Rosa *et al.* (**Rosa et al., 2006**) observaram o mesmo comportamento no crescimento celular de ligas hipoeutéticas Pb-Sn, solidificadas em condições transitórias de extração de calor.



(b)

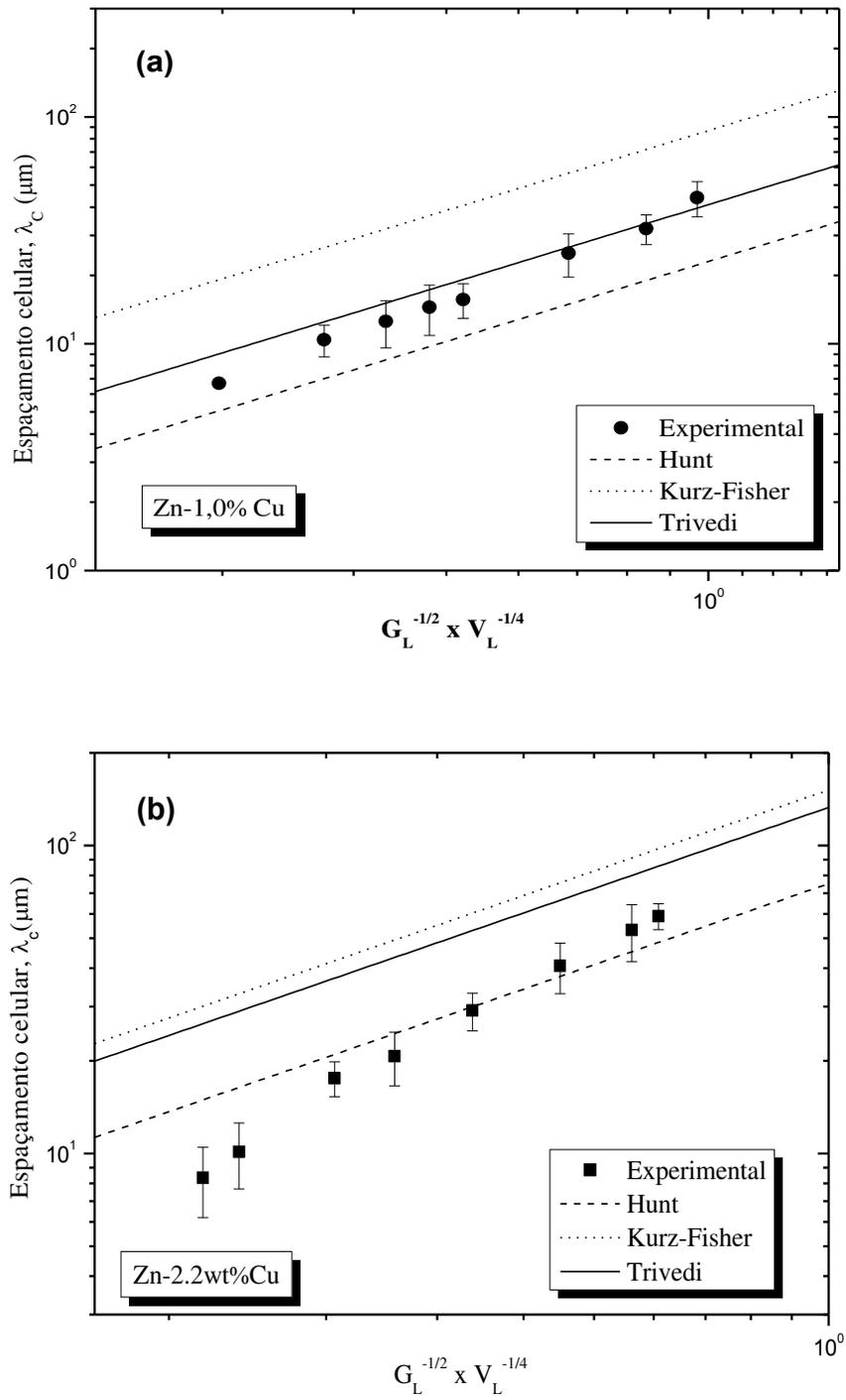
**Figura 4.18.** Comparação entre os valores dos espaçamentos celulares experimentais e teóricos obtidos pelo modelo de Hunt-Lu em função de  $V_L$ : a) Zn-1,0%Cu e b) Zn-2,2%Cu.

A Figura 4.19 mostra a comparação entre os resultados experimentais referentes ao espaçamento celular das ligas Zn-1,0%Cu e Zn-2,2%Cu, com as previsões teóricas fornecidas pelos modelos de crescimento para solidificação em condições permanentes de extração de calor: Hunt, Kurz-Fisher e Trivedi.

Os valores experimentais de  $\lambda_C$  observados para a liga Zn-1,0%Cu situaram-se entre as previsões dos modelos de Hunt e Trivedi (Figura 4.19a), enquanto que o modelo de Kurz-Fisher superestima os valores experimentais. O mesmo comportamento da previsão de crescimento celular empregando o modelo de Kurz-Fisher foi relatado por Ma *et al.* (Ma *et al.*, 2000B) analisando a liga Zn-1,53%Cu solidificada em forno Bridgman. Entretanto, Kaya *et al.* (Kaya *et al.*, 2009) reportaram que os valores calculados pelo modelo de Kurz-Fisher concordam bem com os valores determinados experimentalmente para a liga monofásica Zn-0,7%Cu solidificada em condições permanentes. As previsões feitas pelo modelo de Trivedi também concordaram bem com valores experimentais da liga monofásica Zn-0,7%Cu (Kaya *et al.*, 2009).

Os modelos de Trivedi e Kurz-Fisher superestimam os valores experimentais no caso da liga Zn-2,2%Cu, e as previsões fornecidas pelo modelo de Hunt apresentaram boa concordância, Figura 4.19b. Esse resultado é contrário ao encontrado por Ma *et al.* (Ma *et al.*, 2000B) para a liga e Zn-2,17%Cu solidificada em condições permanentes. Esses autores reportaram que os modelos de Hunt e Kurz-Fisher preveem um considerável desvio em relação aos seus resultados experimentais. Entretanto, é bom lembrar a diferente natureza do processo de solidificação dos experimentos do presente trabalho (regime transitório) e aqueles de Ma *et al.* (regime permanente).

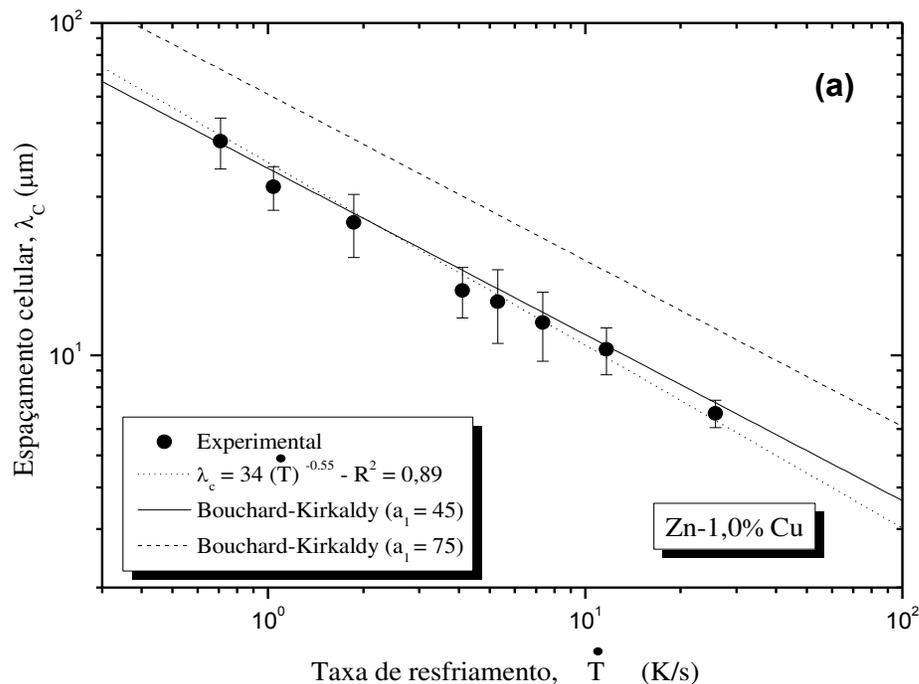
Silva *et al.* (Silva *et al.*, 2009) reportaram que as previsões fornecidas pelo modelo de Trivedi apresentaram uma boa concordância com os valores experimentais referentes à solidificação unidirecional ligas hipomonotéticas Al-Bi em condições transitórias de fluxo de calor, enquanto as previsões do modelo de Hunt subestimaram os valores experimentais. Os modelos de Hunt-Lu e Kurz-Fisher também superestimaram os resultados de  $\lambda_C$ .

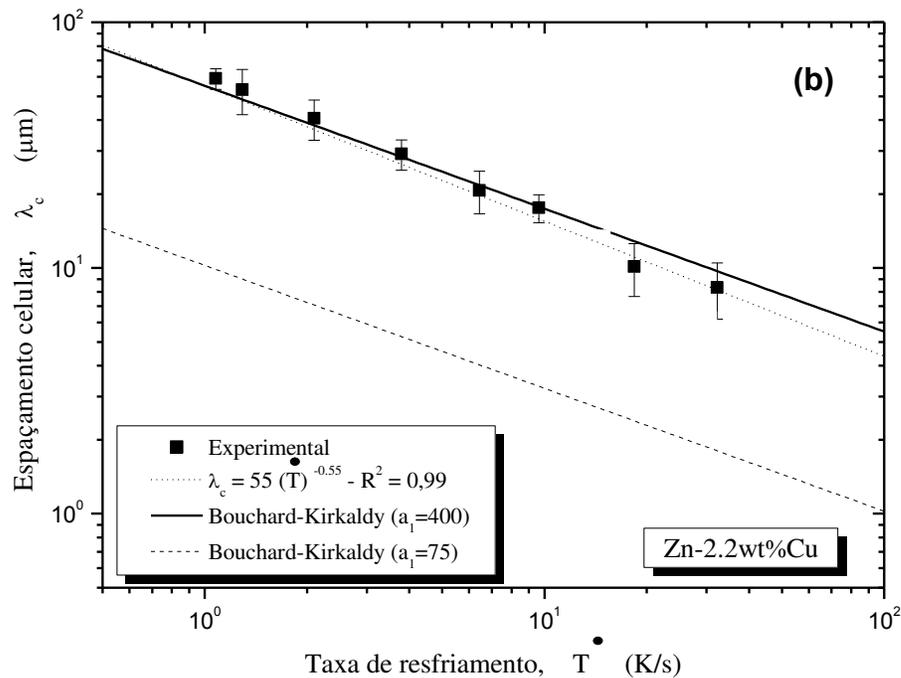


**Figura 4.19.** Comparação entre os valores dos espaçamentos celulares experimentais e teóricos obtidos pelo modelo de Hunt, Kurz-Fisher e Trivedi em função de  $G_L^{-1/2} \times V_L^{-1/4}$ : a) Zn-1,0%Cu e b) Zn-2,2%Cu.

Goulart (Goulart, 2010), observou que para ligas hipoeutéticas Al-Fe, também em condições de solidificação transitória, as previsões teóricas fornecidas pelo modelo de Hunt satisfazem quantitativamente os valores experimentais de  $\lambda_C$ , enquanto que os modelos de Trivedi e Kurz-Fisher superestimam esses valores.

A Figura 4.20 apresenta a comparação entre os resultados experimentais de  $\lambda_C$  com as previsões teóricas fornecidas pelo modelo de Bouchard-Kirkaldy (Bouchard e Kirkaldy, 1997). O fator de calibração  $a_1 = 75$  sugerido pelos autores para ligas à base de zinco mostrou-se inadequado para ambas as ligas analisadas, superestimando o crescimento celular da Zn-1,0%Cu, e subestimando  $\lambda_C$ , para a liga e Zn-2,2%Cu. Esse fator  $a_1$  tem base puramente experimental e foi determinado pelos autores, para ligas de Zn, com base em um único exemplo experimental da literatura. Ou seja, é um fator que precisa ainda ser refinado com base em uma maior quantidade de experimentos com ligas à base de Zn. Adotando-se esse fator de calibração  $a_1$  como 45 e 400, respectivamente para as ligas Zn-1,0%Cu (monofásica) e Zn-2,2%Cu (hipoperitética), o modelo de Bouchard-Kirkaldy concorda satisfatoriamente com valores experimentais de  $\lambda_C$ . É importante ressaltar que a inclinação da curva teórica, que é uma das componentes essenciais na validação de um modelo teórico, está bastante próxima da tendência experimental.





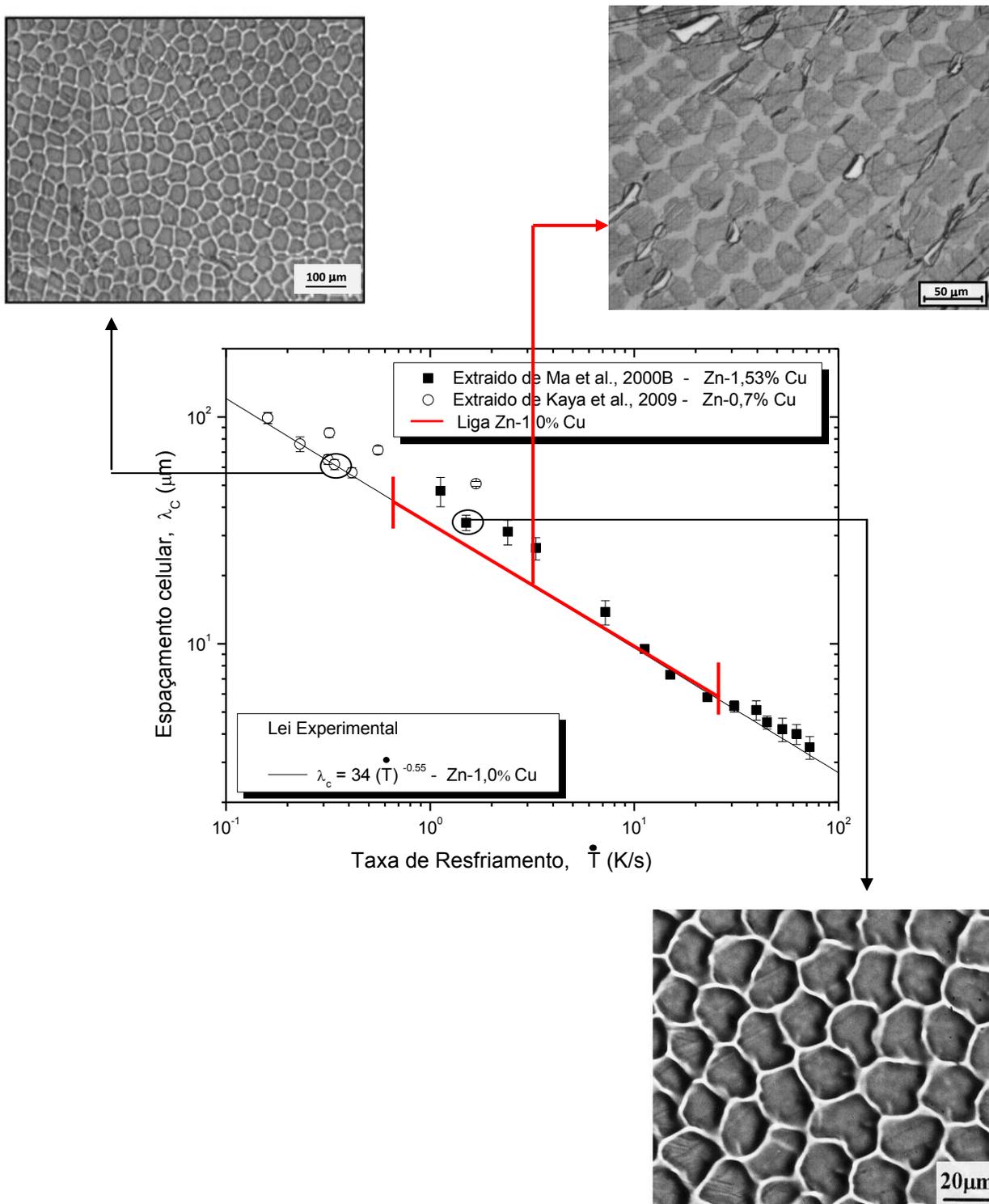
**Figura 4.20.** Comparação entre os valores dos espaçamentos celulares experimentais e teóricos obtidos pelo modelo de Bouchard-Kirkaldy em função da  $\dot{T}$ : a) Zn-1,0%Cu e b) Zn-2,2%Cu.

#### 4.7. Confronto entre Crescimento Celular de Ligas Zn-Cu ricas em Zn Solidificadas em Regime Permanente e Leis Experimentais de Crescimento em Regime Transitório

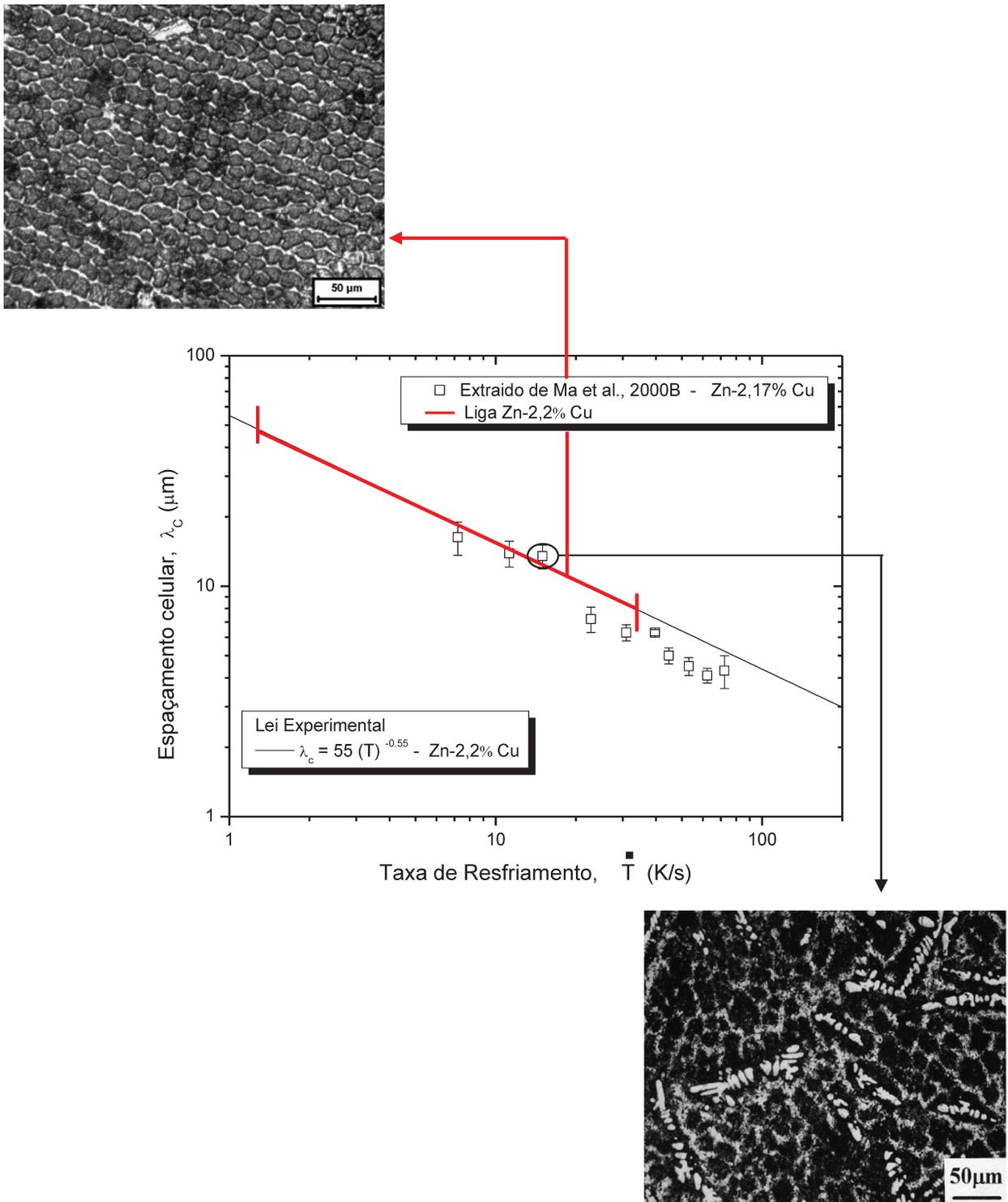
Ma *et al.* (Ma *et al.*, 2000B) analisaram o crescimento em regime permanente de ligas Zn-Cu ricas em Zn, com intervalo de composição variando entre 1,53 e 4,94%Cu. De modo geral esses autores verificaram que o espaçamento celular diminui com o aumento do teor de cobre – exceto para liga monofásica Zn-1,53%Cu que apresenta  $\lambda_c$  menor. Esse mesmo comportamento foi observado para as ligas analisadas no presente trabalho. Kaya *et al.* (Kaya *et al.*, 2009) por sua vez, analisaram a liga monofásica Zn-0,7%Cu solidificada em regime permanente sob condições variadas de gradiente térmico e velocidade de crescimento. Com o intuito de analisar esses resultados da literatura relativos ao crescimento celular de ligas monofásicas (Kaya *et al.*, 2009; Ma *et al.*, 2000B) e hipoperitéticas (Ma *et al.*, 2000B) do sistema Zn-Cu solidificadas em regime permanente, frente às leis experimentais estabelecidas no presente trabalho para regime

transitório de solidificação, esses resultados foram confrontados na forma  $\lambda_C$  em função da taxa de resfriamento. As taxas de resfriamento dos experimentos realizados em regime permanente foram calculadas pela multiplicação do gradiente térmico adotado nesses experimentos com a correspondente velocidade de crescimento.

É importante enfatizar que os valores de taxas de resfriamento empregados por Kaya *et al.* (Kaya *et al.*, 2009) e por Ma *et al.*, (Ma *et al.*, 2000A e 2000B) foram menores e maiores, respectivamente, que o intervalo de taxas empregados para as ligas Zn-1,0%Cu e Zn-2,2%Cu no presente trabalho. As Figuras 4.21 e 4.22 mostram a comparação dos valores experimentais de crescimento celular das ligas Zn-0,7%Cu; Zn-1,53%Cu e Zn-2,17%Cu solidificadas em regime permanente com as leis experimentais propostas para a taxa de crescimento (obtida neste trabalho) para solidificação em regime transitório. Pode ser observado que os pontos experimentais dos trabalhos da literatura encontram-se bem próximos da tendência experimental proposta pelas leis de crescimento de  $\lambda_C$  em função da taxa de resfriamento. Estes resultados reforçam a aplicação do expoente -0,55 na correlação da evolução dos espaçamentos celulares com a taxa de resfriamento que, portanto, seriam aplicáveis tanto para solidificação em regime permanente quanto transitório.



**Figura 4.21.** Comparação entre os valores dos espaçamentos celulares experimentais de ligas monofásicas: Zn-0,7%Cu (**Kaya et al., 2009**) e Zn-1,53%Cu (**Ma et al., 2000B**) com a lei experimental obtida para a liga Zn-1,0%Cu.



**Figura 4.22.** Comparação entre os valores dos espaçamentos celulares experimentais da liga hipoperitética Zn-2,17%Cu (Ma *et al.*, 2000B) com a lei experimental obtida para a liga Zn-2,2%Cu.

Observou-se na Figura 4.21 que a morfologia de ambas as ligas monofásicas solidificadas em regime permanente assemelham-se à morfologia da liga Zn-1,0%Cu solidificada em regime transitório. Foi possível validar quantitativamente a lei experimental  $\lambda_c = 34\dot{T}^{-0,55}$ , proposta para crescimento celular em função da taxa de resfriamento para ligas monofásicas Zn-Cu. A lei experimental proposta para o crescimento celular de ligas hipoperitéticas Zn-Cu apresenta uma concordância bastante razoável com todos os valores experimentais da liga Zn-2,17%Cu (Ma *et al.*, 2000A), principalmente se considerarmos que a análise varre um intervalo de taxas de resfriamento de duas ordens de grandeza ( de 1 a  $10^2$  K/s).

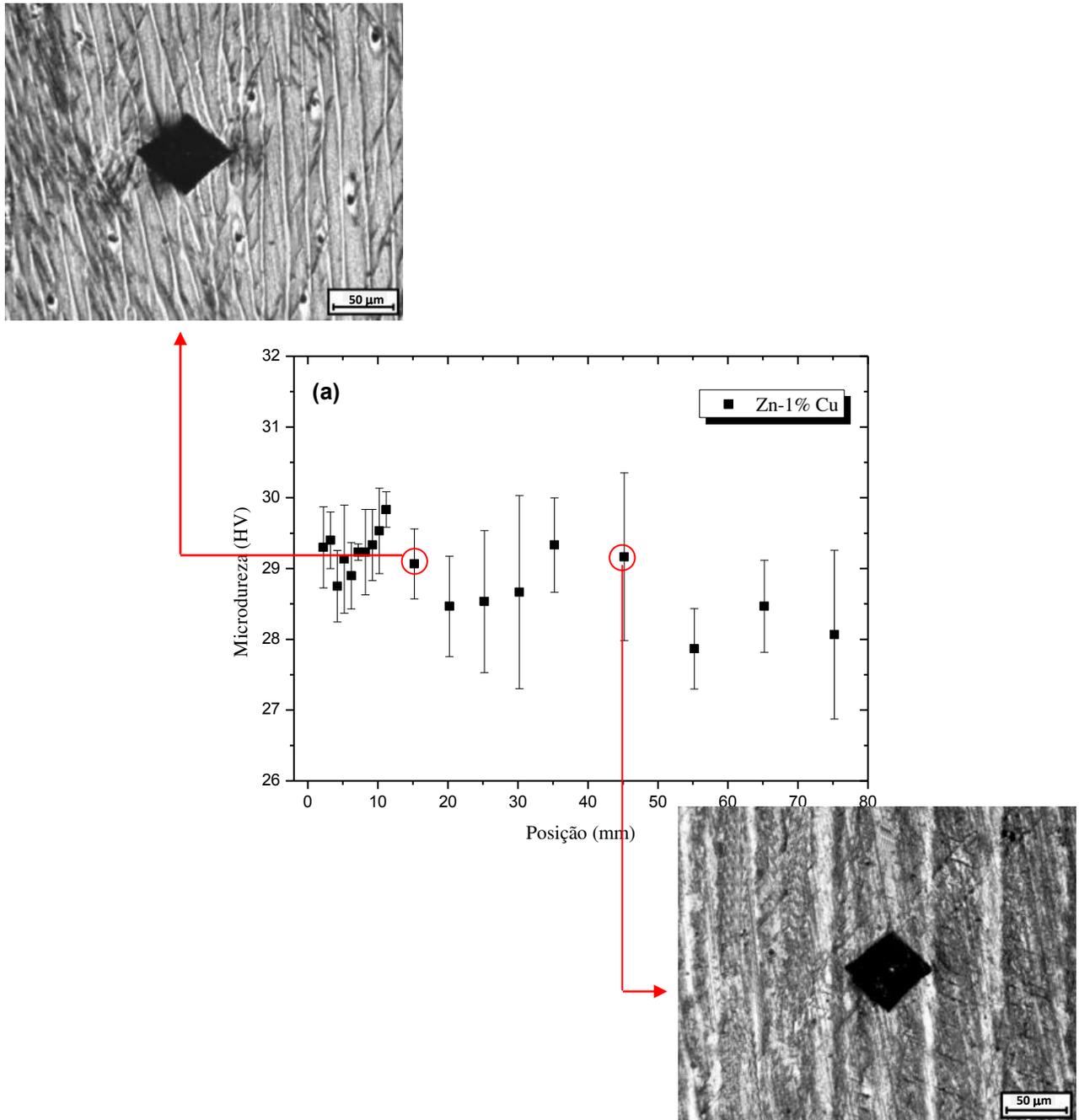
#### 4.8. Microdureza

Com o objetivo de se estabelecer uma correlação entre parâmetros da microestrutura e propriedades mecânicas, foram mapeados os valores de microdureza Vickers ao longo do comprimento dos lingotes obtidos experimentalmente. As Figura 4.23 e 4.24 mostram os perfis de microdureza HV para as posições propostas no Capítulo 3 (posições a partir da base refrigerada dos lingotes), e mostra ainda micrografias com impressões residuais que cobrem uma área significativa da microestrutura correspondente, o que garante que as medidas de microdureza sejam representativas. Os resultados demonstram que os perfis de microdureza das ligas Zn-1,0%Cu e Zn-2,2%Cu apresentaram configurações distintas.

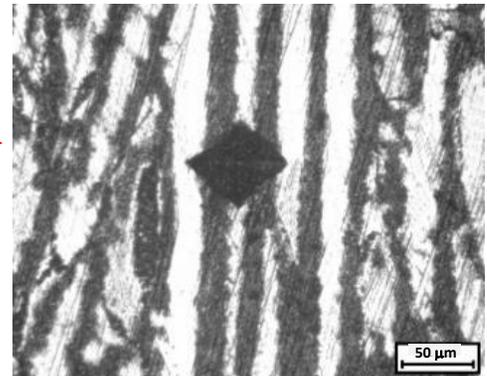
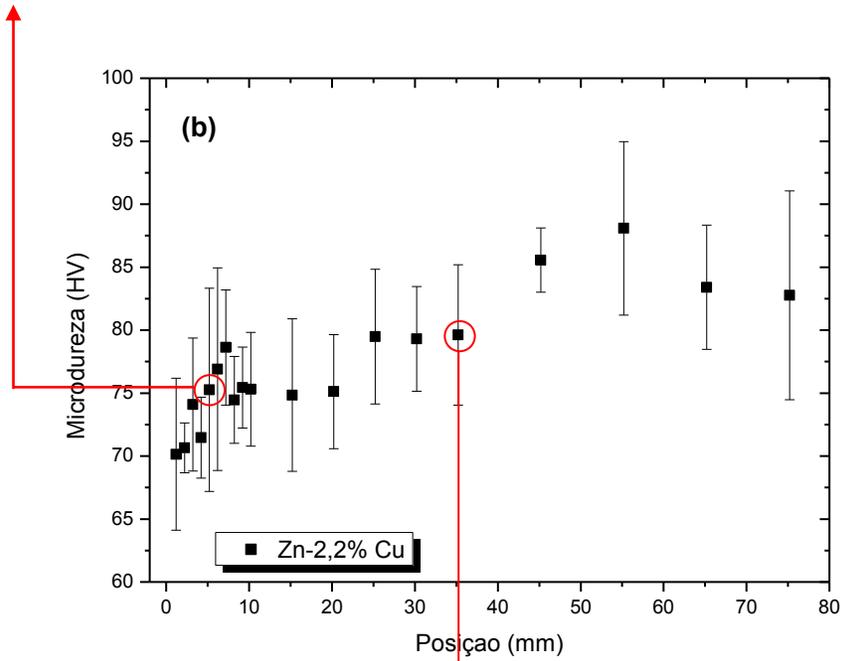
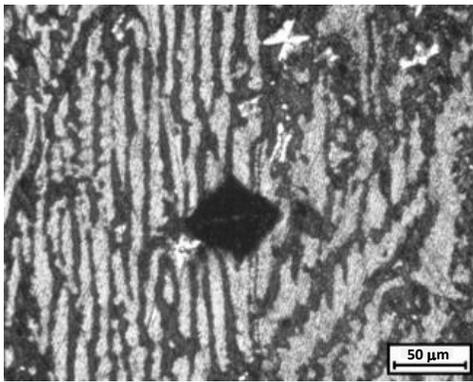
A liga monofásica Zn-1,0%Cu apresentou um perfil de microdureza decrescente da base em direção ao topo do lingote (Figura 4.23). Pode-se dizer então, que a microdureza diminui com o decréscimo da taxa de resfriamento. Boyuk *et al.* (Boyuk *et al.*, 2009) analisaram a microdureza Vickers da liga monofásica Zn-1,5%Cu, e observaram que a microdureza diminuía em função do decréscimo da velocidade de crescimento e do gradiente térmico.

Uma evolução oposta de microdureza foi observada no caso da liga hipoperitética Zn-2,2%Cu. Constatou-se anteriormente que essa liga apresenta um perfil de macrossegregação positivo (Figura 4.7), o que proporcionou a formação de uma morfologia bifásica (Figura 4.25) para os primeiros milímetros do lingote (em regiões próximas à base refrigerada), em função do

maior teor de Cu dessas regiões. A Figura 4.24, demonstra que a presença desse tipo de morfologia implica na diminuição da microdureza.



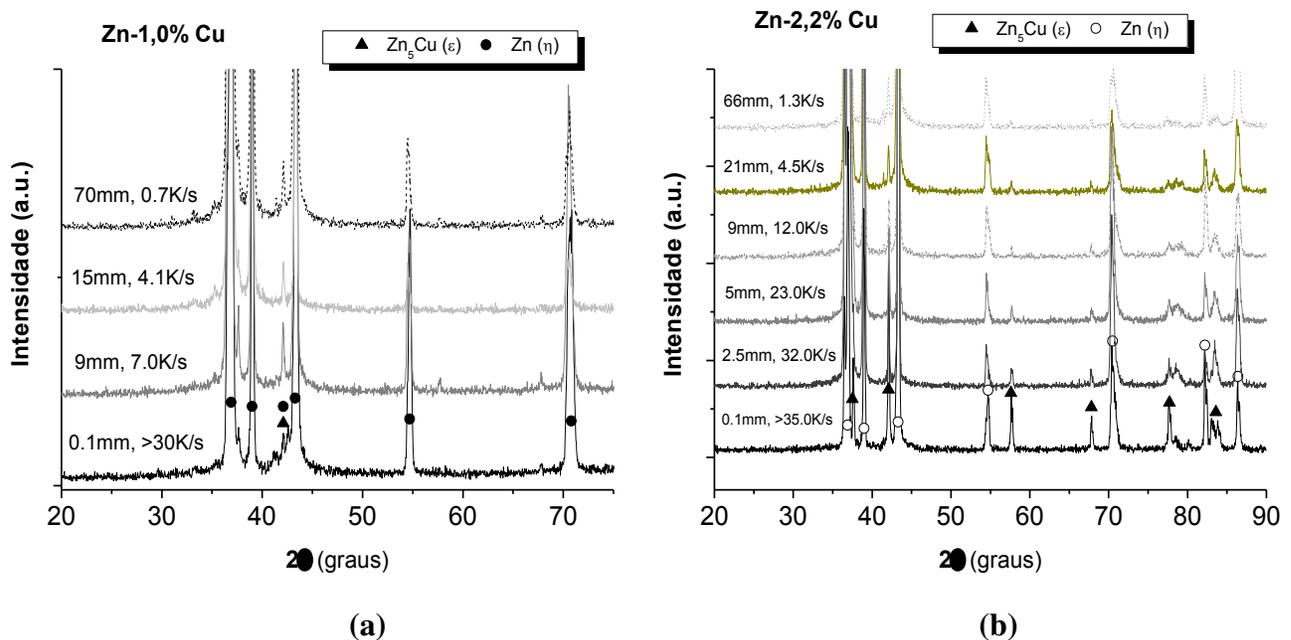
**Figura 4.23.** Microdureza Vickers em função da posição à base refrigerada; exemplos de microestruturas e respectivas impressões Vickers da liga Zn-1,0%Cu



**Figura 4.24.** Microdureza Vickers em função da posição à base refrigerada; exemplos de microestruturas e respectivas impressões Vickers da liga Zn-2,2%Cu.

O perfil crescente de microdureza da liga hipoperitética Zn-2,2%Cu, e a baixa dureza das primeiras posições do lingote, parecem estar associados com finas células tipo placa ( $\lambda_C^{-1/2} > 0,27$ ), que tem uma alta fração de fase  $\epsilon$ , causada pela segregação positiva de Cu na direção da base do lingote, como foi observado nas Figuras 4.7 e 4.12.

Entretanto, células regulares, presentes para posições mais afastadas da interface metal/molde, apesar de serem mais grosseiras que as células tipo placas mostraram maior dureza. A microdureza aumentou levemente com o aumento de  $\lambda_C$  para as células regulares. Isto pode estar vinculado à redução na fração volumétrica de fase  $\epsilon$  ( $Zn_5Cu$ ) com a diminuição da taxa de resfriamento, como mostrado na Figura 4.25. Os difratogramas de raios-X da liga Zn-2,2%Cu retratam a presença de picos associados com ambas as fases  $\eta$  e  $\epsilon$ , com baixas intensidades de picos de fase  $\epsilon$  para menores  $\dot{T}$ , especialmente para posições maiores que 9 mm da interface metal/molde.

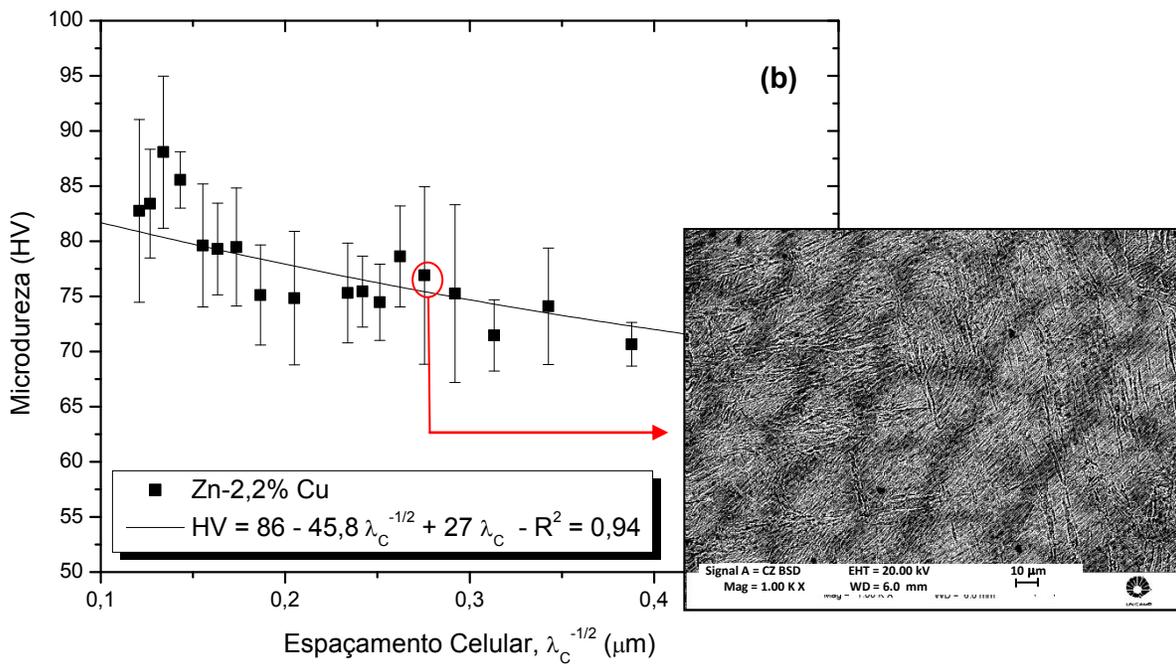
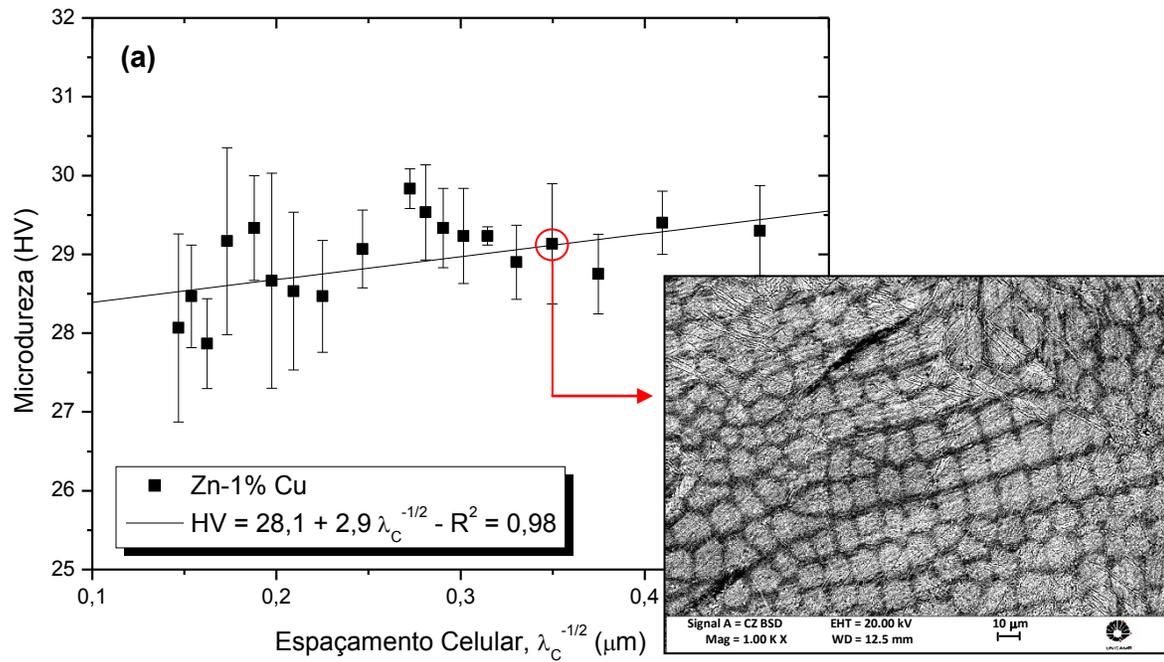


**Figura 4.25.** Padrões de Difração de Raios-X (DRX) para diferentes posições ao longo do lingote: a) Zn-1,0%Cu e b) Zn-2,2%Cu.

A Figura 4.26 mostra que equações tipo Hall-Petch ( $HV = H_0 + K \lambda_C^{-1/2}$ ) podem ser empregadas para correlacionar a microdureza Vickers (HV) como função do espaçamento celular ( $\lambda_C$ ), ou seja, microdureza versus o inverso da raiz quadrada de  $\lambda_C$ . O coeficiente de correlação  $R^2$  foi inserido para indicar a qualidade do ajuste da relação linear entre as duas variáveis. A Figura 4.26 mostra também, imagens de MEV que exemplificam a morfologia microestrutural correspondente a uma determinada microdureza.

A microdureza da liga Zn-1,0%Cu aumenta com a redução do espaçamento celular, o que concorda com a definição clássica da literatura para o aumento de dureza em função da redução do tamanho de grão, que emprega a equação de Hall-Petch (**Callister Jr, 2002**). A microestrutura da liga monofásica Zn-Cu é constituída de células regulares ao longo de todo o lingote, com maior teor de cobre na região central da célula. Uma equação do tipo  $HV = 28,1 + 2,9 \lambda_C^{-1/2} - R^2 = 0,98$  (Figura 4.26a) demonstra o comportamento da microdureza Vickers em função de  $\lambda_C^{-1/2}$ . Equações com o mesmo formato foram obtidas por Silva *et al.* (**Silva et al. 2011**), ao estudarem o influência do espaçamento dendrítico primário na microdureza Vickers de ligas hipoeutéticas Al-Ni.

Em função da formação de uma morfologia bifásica na região próxima à base do lingote da liga Zn-2,2%Cu, o perfil de microdureza se deu de forma inversa, apresentando melhor dureza HV para maiores espaçamentos celulares. Assim, foi determinada uma equação modificada de Hall-Petch do tipo  $HV = 86 - 45,8 \lambda_C^{-1/2} + 27 \lambda_C - R^2 = 0,94$  para correlacionar a dureza com o crescimento celular.



**Figura 4.26.** Evolução da microdureza Vickers em função de  $\lambda_C$ : a) Zn-1,0%Cu e b) Zn-2,2%Cu.

## Capítulo 5

### 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

#### 5.1. Conclusões

Baseado nos resultados das investigações teóricas e experimentais conduzidas ao longo desse trabalho e agregadas às comparações realizadas tendo como referência os demais estudos contidos na literatura no assunto podem ser extraídas as seguintes conclusões:

1. Os lingotes das ligas Zn-1,0%Cu e Zn-2,2%Cu, solidificadas unidirecionalmente em condições transitórias de fluxo de calor, apresentaram grãos colunares ao longo de todo o comprimento longitudinal, comprovando a direcionalidade da solidificação, conforme mostrado nos resultados de macroestrutura.

2. Em ligas Zn-Cu ricas em Zn, como as analisadas no presente trabalho,  $k_0$  é maior que a unidade, o que promoveu a rejeição de solvente (zinco) à frente da interface de solidificação. Em função dos experimentos terem sido realizados na direção vertical e no sentido ascendente e da menor densidade do Zn em relação ao Cu, a rejeição de Zn não apresentou reflexos no perfil de macrossegregação resultante, prevalecendo o efeito do Cu. Tanto a liga monofásica quanto a liga hipoperitética apresentaram segregação positiva de cobre em regiões próximas à base refrigerada dos lingotes, induzida pelo mecanismo de segregação por gravidade.

3. As ligas Zn-Cu examinadas, tanto de composição monofásica quanto hipoperitética, apresentaram microestruturas formadas essencialmente por células regulares. Para a liga Zn-1,0%Cu nenhuma evidência de formação de dendritas de fase  $\eta$  foi encontrada. A liga Zn-2,2%Cu apresentou uma morfologia celular também na forma de placas, que ocorreu para taxas de resfriamento maiores que 25 K/s. Uma morfologia bifásica, composta de dendritas de fase  $\epsilon$

envolvidas por células de fase  $\eta$ , foi observada para os primeiros 5mm do lingote da liga Zn-2,2%Cu, regiões de concentração de Cu acima da nominal tendo em vista a segregação do Cu que ocorreu durante a solidificação.

4. Uma evolução crescente dos espaçamentos celulares ( $\lambda_C$ ) foi evidenciada ao longo dos lingotes das duas ligas, da base em direção ao topo dos lingotes, em função das diminuições da velocidade da isoterma *liquidus* e da taxa de resfriamento. Para posições equivalentes nos lingotes, foram observados maiores valores de  $\lambda_C$  para a liga Zn-2,2%Cu.

5. Foram obtidas leis experimentais que correlacionam o crescimento celular com a velocidade da isoterma *liquidus* e a taxa de resfriamento, ambas na forma de função potência com expoentes -1,1 e -0,55, respectivamente. Uma única lei permitiu a correlação de  $\lambda_C$  com  $V_L$  :

$$\lambda_C = 14 \cdot V_L^{-1,1}$$

Já as leis propostas para a evolução de  $\lambda_C$  com  $\dot{T}$  são:

$$\text{Ligas monofásicas:} \quad \lambda_C = 34 \cdot \dot{T}^{-0,55}$$

$$\text{Ligas hipoperitéticas:} \quad \lambda_C = 55 \cdot \dot{T}^{-0,55}$$

6. As previsões fornecidas pelo modelo de Hunt-Lu, desenvolvido para condições tanto transitórias quanto permanentes de solidificação, não apresentaram boa concordância com o espectro experimental dos valores de espaçamentos celulares de ambas as ligas Zn-1,0%Cu e Zn-2,2%Cu. As previsões subestimaram os valores experimentais de  $\lambda_C$  e a inclinação das expressões teóricas mostraram-se bem abaixo daquelas apresentadas pelas curvas de tendência experimental em ambos os casos .

7. O espectro experimental de valores de  $\lambda_C$  para a liga monofásica Zn-1,0%Cu situou-se entre as previsões dos modelos de Hunt e Trivedi, enquanto as previsões fornecidas pelo modelo de Kurz-Fisher superestimaram os valores experimentais de  $\lambda_C$ . Para a liga hipoperitética Zn-2,2%Cu, as previsões dos modelos de Kurz-Fisher e Trivedi superestimaram os valores

experimentais de  $\lambda_C$ , e as previsões fornecidas pelo modelo de Hunt apresentaram boa concordância.

8. As previsões do modelo de Bouchard-Kirkaldy (BK) realizadas com a sugestão original com fator de calibração  $a_1 = 75$  para as duas ligas investigadas, mostraram-se distantes dos pontos experimentais. Se o fator  $a_1$  for adequadamente substituído por 45 e 400, respectivamente para as ligas Zn-1,0%Cu e Zn-2,2%Cu, as previsões do modelo de BK aproximam-se muito bem dos espectros experimentais de  $\lambda_C$ , já que a inclinação da curva teórica encontra-se muito próxima da tendência experimental.

9. Uma comparação entre espaçamentos celulares experimentais da literatura, de ligas Zn-Cu monofásicas (Zn-0,7%Cu e Zn-1,53%Cu) e hipoperitética (Zn-2,17%Cu), solidificadas em regime permanente de solidificação, e as leis experimentais de  $\lambda_C$  versus  $\dot{T}$ , propostas neste trabalho, mostrou que essas leis experimentais são capazes de prever também os valores de  $\lambda_C$  de ligas Zn-Cu, ricas em Zn, solidificadas em regime permanente.

10. A dependência da microdureza em relação ao espaçamento celular foi bem representada por equações tipo Hall-Petch dadas por:

$$\text{Ligas monofásicas:} \quad HV = 28,1 + 2,9(\lambda_C)^{-1/2}$$

$$\text{Ligas hipoperitéticas:} \quad HV = 86 - 45,8(\lambda_C)^{-1/2} + 27(\lambda_C)$$

## 5.2. Sugestões para Trabalhos Futuros

Com base nas análises teóricas e experimentais desenvolvidas nesse trabalho, são sugeridas as seguintes abordagens de pesquisa para a realização de trabalhos futuros:

1. Realização de estudo experimental de solidificação unidirecional transitória acompanhado de análise microestrutural com ligas à base de Zn que apresentem também ligas monofásicas e ligas peritéticas assemelhadas às do presente estudo, como as ligas ricas em Zn do sistema Zn-Ag;
2. Aprofundar os estudos de solidificação peritética no que tange à formação microestrutural em condições fora do equilíbrio também com ligas de outros sistemas com particularidades diferentes, como por exemplo ligas Sb-Sn; Sn-Cd, Sn-Cu.
3. Adaptação de modelos analíticos e numéricos de solidificação para análise da solidificação de ligas peritéticas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASM Handbook Vol. 9, Invariant Transformation Structures, Metallography and microstructures, pp. 152–164. 2004.

BARNHURST, R. J. Zinc and Zinc Alloys. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials. ASM Handbook Vol. 2, p. 1728-1772. 1990.

BOUCHARD, D. and KIRKALDY, J. S. Prediction of Dendrite Arm Spacings in Unsteady and Steady-State Heat Flow of Unidirectionally Solidified Binary Alloys. **Metallurgical and Materials Transactions**. Vol. 28B, pp 651-663. 1997.

BOYUKA, U.; KAYA, H.; ÇADIRLI, E.; MARASLI, N.; ÜLGEND, A. Investigation of the Effect of Solidification Processing Parameters on Microhardness and Determination of Thermo-Physical Properties in The Zn–Cu Peritectic Alloy. **Journal of Alloys and Compounds**. Vol. 491 pp. 143–148. 2010.

CALLISTER, W. D. Jr. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. 5ª Ed. Editora LTC. pp. 168-195. 2002. Rio de Janeiro, RJ.

CANTÉ, M. V. Solidificação Transitória, Microestrutura e Propriedades de Ligas Al-Ni. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica. Universidade Estadual de Campinas, 2008. **Tese de Doutorado**.

ÇARDILI, E.; GÜNDÜZ, M.; The Directional Solidification of Pb-Sn Alloys. **Journal of Materials Science**, Vol. 35, pp. 3837-3848, 2000.

ÇARDILI, E.; MARASLI, N.; BAYENDER, B.; GÜNDÜZ, M.; Dependence of the Microstructure Parameters on the Solidification for Camphene. **Materials Research Bulletin**,

Vol. 35, pp. 985-995, 2000.

CISSE, J.; KERR, H. W. and BOLLING, G. F. The Nucleation and Solidification of Al-Ti Alloys. **Metallurgical and Materials Transactions B**. Vol. 5, n. 3, pp. 633-641, 1974.

CHALMERS, Bruce. Principles of Solidification. **Wiley**. New York, NY, 1964.

CHALMERS, B.; The Structure of Ingots. **The Journal of the Australian Institute of Metals**, Vol. 8, pp. 255, 1968.

CRUZ, Kl. A. S. Microestrutura de Solidificação, Resistência Mecânica e ao Desgaste de Ligas Al-Sn e Al-Si. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica. Universidade Estadual de Campinas, 2008. **Tese de Doutorado**.

DING, G. L.; TEWARI, S. N. Dendritic morphologies of directionally solidified single crystal along different crystallographic. **Journal of Crystal Growth**. Vol. 236, pp.420-428, 2002.

FERREIRA, I. L., SIQUEIRA, C. A., SANTOS, C. A., GARCIA, A. Influence of Metal/Mold Heat Transfer Coefficient on the Inverse Macrosegregation Profile of an Al6,2wt% Cu Alloy Unidirectionally Solidified. **Materials Science Forum**. Vol.455, pp.728 - 731, 2003.

FLEMINGS, M. C.; Solidification Processing. New York. **McGraw-Hill**, 1974.

FREDRIKSSON, H. and NYLÉN, T. Mechanism of Peritectic Reactions and Transformations, **Materials Science**. Vol. 16, pp 283-294. 1982.

FREDRIKSSON, H. Solidification of Peritectics. Casting. **ASM Handbook Vol. 15**, pp. 270-283. 1992.

GARCIA, A.; Solidificação: Fundamentos e Aplicações. **Editores da Unicamp**, São Paulo, SP. 2007.

GOULART, P. R. Variáveis Térmicas de Solidificação, Microestrutura e Propriedades Mecânicas de Ligas Hipoeutéticas Al-Si. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica. Universidade Estadual de Campinas, 2005. **Dissertação de Mestrado.**

GOULART, P. R.. Caracterização da Microestrutura De Solidificação de Ligas Al-Fe e Correlação com Propriedades Mecânicas. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica. Universidade Estadual de Campinas, 2010. **Tese de Doutorado.**

GÜNDÜZ, M.; ÇARDILI, E.; Directional Solidification of Aluminium–Copper Alloys, **Materials Science and Engineering A**, Vol. 327, pp. 167–185, 2002.

HILLERT, M.: in 'Solidification and casting of metals', London, **The Metals Society**. pp. 81-87. 1979.

HUNT, J. D.; LU, S. Z.; Numerical Modeling of Cellular Array Growth: Spacing and Structure Predictions, **Metallurgical and Materials Transactions A**, Vol. 27A, pp. 611-623, 1996.

HUNT, J. D.; Cellular and Primary Dendrite Spacings. **International Conference on Solidification and Casting of Metals**. London, Metals Society, pp. 3-9, 1979.

KARMA A.; RAPPEL, W. J.; FUH B. C. and Trivedi, R. Model of Banding in Diffusive and Convective Regimes During Directional Solidification of Peritectic Systems. **Metallurgical And Materials Transactions A**. Vol. 29, No. 5, pp. 1457-1470, 1996.

KAYA, H.; ENGIN, S.; BOYUK, U.; ÇADIRLI, E.; MARASLI, N. Unidirectional Solidification of Zn-rich Zn-Cu Hypoperitectic Alloy J. **Materials Research**. Vol. 24, No. 11, pp. 3422-3431. 2009.

KERR, H. W. and KURZ, W. Solification of Peritectic Alloys. **International Materials Reviews**. Vol. 41, n. 4, pp. 129-164. 1996.

KERR, H. W.; CISSE, J. and BOLLING, G. F. On Equilibrium and Non-equilibrium Peritectic Transformations. **Acta Metallurgica**. Vol. 22, pp. 677-686. 1974.

KURZ, W.; FISHER, D. J. Fundamentals of Solidification. Switzerland. **Trans Tech Publications**. pp. 85-90. 1992.

KURZ, W.; FISHER, D. J. Dendrite Growth at the Limit of Stability: Tip Radius and Spacing. **Acta Metallurgica**, Vol. 29, pp. 11-20, 1981.

LAPIN, J.; KLIMOVA, A.; VELISEK, R.; KURSA. Directional Solidification of Ni-Al-Cr-Fe Alloy. **Scripta Materialia**, Vol. 37, n. 1, pp. 85-91, 1997.

MA, D.; LI, Y., NG, S. C. and JONES, H. Unidirectional Solidification Of Zn-Rich Zn-Cu Peritectic Alloys-I. Microstructure Selection. **Acta Materialia**, Vol. 48, pp. 419-431. 2000A.

MA, D.; LI, Y., NG, S. C. and JONES, H. Unidirectional Solidification Of Zn-Rich Zn-Cu Peritectic Alloys-II. Microstructural Length Scales. **Acta Materialia**, Vol. 48, pp. 419-431. 2000B.

MA, D.; LI, Y.; WANG ,F.D.; LI, Z.Y. Laser Resolidification of a Zn–3.37 wt.% Cu Peritectic Alloy. **Materials Science and Engineering A**. Vol. 318, pp. 235–243. 2001.

MASSALSKI, T.B. Binary Alloy Phase Diagrams. **American Society for Metals**, Metals Park, OH, 1986.

MOUTINHO, D. J. C. Análise da Evolução Microestrutural e da Formação de Macrossegregação e Microporosidade na Solidificação Unidirecional Transitória de Ligas Ternárias Al-Cu-Si. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica. Universidade Estadual de Campinas, 2012. **Tese de Doutorado**.

NORMA NRB 6023. Informação e documentação - Referências – Elaboração. ABNT. Rio de Janeiro, RJ. 2002.

NORMA NRB 6027. Informação e documentação - Sumário - Apresentação. ABNT. Rio de Janeiro, RJ. 2003.

OHNO, M. and MATSUURA, K. Motion and Morphology of Triple Junction in Peritectic Reaction Analyzed by Quantitative Phase-field Model. **ISIJ International**, Vol. 50, No. 12, pp. 1879–1885, 2010.

OSÓRIO, W. R. R. Correlação entre parâmetros da solidificação, microestrutura e propriedades mecânicas de ligas Zn-Al. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica. Universidade Estadual de Campinas, 2000. **Dissertação de Mestrado**.

PEIXOTO. L. C. L. Microestrutura de Solidificação e Resistências Mecânica e à Corrosão de Ligas Pb-Sn Diluídas. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica. Universidade Estadual de Campinas, 2009. **Dissertação de Mestrado**.

PERES, M.D.; SIQUEIRA, C.A.; GARCIA, A. Macrostructural and Microstructural Development in Al-Si Alloys Directionally Solidified Under Unsteady-State Conditions. **Journal of Alloys and Compounds**. Vol. 381 pp. 168–181. 2004.

PERES, M. D. Desenvolvimento da Macroestrutura e da Microestrutura na Solidificação Unidirecional Transitória de Ligas Al-Si. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica. Universidade Estadual de Campinas, 2005. **Tese de Doutorado**.

PETZOW, G and EXNER, H E. ON The Mechanism of Peritectic Transformations. **Radex Rundsch**, pp. 534-539. 1967.

QUARESMA, J. M. V.; SANTOS, C. A. and GARCIA, Amauri. Correlation Between Unsteady-State Solidification Conditions, Dendrite Spacings, and Mechanical Properties of Al-Cu alloys. **Metallurgical And Materials Transactions A**. Vol. 31, pp. 3167-317, 2004.

ROCHA, O. F. L.; SIQUEIRA, C. A.; GARCIA, A.; Cellular/Dendritic Transition During Unsteady-State Unidirectional Solidification of Sn-Pb Alloys, **Materials Science and Engineering A**, Vol. 347, pp. 59-69, 2003A.

ROCHA, O. F. L.; SIQUEIRA, C. A.; GARCIA, A.; Heat Flow Parameters Affecting Dendrite Spacings During Unsteady State Solidification of Sn-Pb and Al-Cu Alloys, **Metallurgical and Materials Transactions A**, Vol. 34A, pp. 995-1006, 2003B.

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. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica. Universidade Estadual de Campinas, 2003C. **Tese de Doutorado**.

ROSA, D. M.; SPINELLI, J. E.; FERREIRA, I. L. and GARCIA, A. Cellular Growth During Transient Directional Solidification of Pb-Sb Alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, Vol. 422, pp. 227-238, 2006.

ROSA, D. M. Estruturas Celulares, Transição Celular/Dendrítica e Estruturas Dendríticas na Solidificação Unidirecional Transitória. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica. Universidade Estadual de Campinas, 2007. **Tese de Doutorado**.

SILVA, A. P.; SPINELLI, J. E. and GARCIA, A. Thermal Parameters and Microstructure During Transient Directional Solidification of a Monotectic Al-Bi Alloy. **Journal of Alloys and Compounds**. Vol. 475, pp. 347-351, 2009.

SILVA, M. A. P. de S. Solidificação Transitória de Ligas Hipomonotética e Monotética do

Sistema Al-Bi. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica. Universidade Estadual de Campinas, 2008. **Dissertação de Mestrado.**

SILVA, B. L.; ARAUJO, I. J.C.; SILVA, W. S.; GOULART, P. R.; GARCIA, A.; SPINELLI, J. E. Correlation Between Dendrite Arm Spacing and Microhardness During Unsteady-State Directional Solidification of Al–Ni Alloys. **Philosophical Magazine**. Vol. 91. pp. 337-343. 2011.

SIQUEIRA, C. A. Influência de Parâmetros Térmicos de Solidificação na Transição Colunar/Equiaxial. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica. Universidade Estadual de Campinas, 2002. **Tese de Doutorado.**

SPINELLI, J. E.; CHEUNG, N. and GARCIA, A. On Array Models Theoretical Predictions Versus Measurements for the Growth of Cells and Dendrites in the Transient Solidification of Binary Alloys. **Philosophical Magazine**. Vol. 91, pp. 1705-1723, 2011.

SPINELLI, J. E. and GARCIA, A. Analysis of Current Dendritic Growth Models During Downward Transient Directional Solidification of Sn–Pb Alloys. **Materials Letters**. Vol. 59. pp.1691–1695, 2005.

St. JOHN, D.H.; HOGAN, L.M. The Peritectic Transformation. **Acta Metallurgica**. Vol. 25, pp. 77–81, 1977.

St. JOHN, D.H.; HOGAN, L.M. A Simple Prediction of the Rate of the Peritectic Transformation. **Acta Metallurgica**. Vol. 35 pp. 171–174, 1987.

STEFANESCU, D. M. Science and Engineering of Casting Solidification. Second Edition. **Springer**. pp. 244-262, 2009.

Su, Y.; Wang, M.; Lin, X.; Huang, W. Researches on Lamellar Structures in the Unidirectional Solidified Zn–2 wt.% Cu Peritectic Alloy. **Materials Letter**. Vol. 58, pp. 2670-2674, 2004A.

Su, Y.; Wang, M.; Lin, X.; Huang, W. Lamellar Structures in Laser Surface Remelted Zn–Cu Peritectic alloy Under Ultra-High Temperature Gradient. **Scripta Materialia**, Vol. 51, pp. 397–403, 2004B.

TRIVEDI, R.; Interdendritic Spacings. A Comparison of Theory and Experiment. **Metallurgical and Materials Transactions A**. Vol. 15A, n. 6, pp. 977-982, 1984.

UHLMANN, D. R. and CHADWICK, G. A. Unidirectional Solidification of Melts Producing the Peritectic Reaction. **Acta Metallurgica**, Vol. 9. pp. 835-840. 1961.

XU, W.; FENG, Y.P.; LI, Y.; ZHANG, G.D.; LI, Z.Y. Rapid Solidification Behavior of Zn-rich Zn–Ag Peritectic Alloys. **Acta Materialia**, Vol. 50. pp. 183–193, 2002.

YASUDA, H.; OHNAKA, I.; TOKIEDA, K. and NOTAKE, N. Peritectic solidification. In:\_\_\_\_. Solidification and Casting. Series in Materials Science and Engineering. IOP. 2003. Cap. 11. pp 160-174.