



**JOSÉ MARCELINO DA SILVA DIAS FILHO**

**Análises Térmica e Microestrutural na  
Solidificação de Ligas Monofásica e Peritéticas  
do Sistema Zn-Ag**

63/2013

**CAMPINAS  
2013**



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**

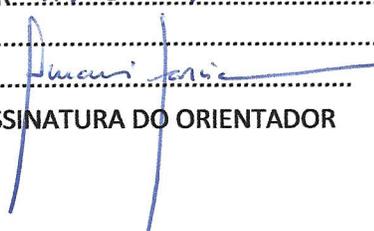
**JOSÉ MARCELINO DA SILVA DIAS FILHO**

**Análises Térmica e Microestrutural na  
Solidificação de Ligas Monofásica e Peritéticas  
do Sistema Zn-Ag**

Orientador: Prof. Dr. Amauri Garcia

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, na Área de Materiais e Processos de Fabricação.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO  
FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO  
ALUNO JOSÉ MARCELINO DA SILVA  
DIAS FILHO, E ORIENTADA PELO  
PROF. DR. AMAURI GARCIA

  
ASSINATURA DO ORIENTADOR

**Campinas  
2013**

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura  
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

D543a Dias Filho, José Marcelino da Silva, 1988-  
Análises térmica e microestrutural na solidificação de ligas monofásica e peritéticas do sistema Zn-Ag / José Marcelino da Silva Dias Filho. – Campinas, SP : [s.n.], 2013.

Orientador: Amauri Garcia.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

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

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Thermal and microstructural analyses during solidification of monophasic and peritectic alloys of the Zn-Ag system

**Palavras-chave em inglês:**

Solidification

Microstructure

Zinc alloys

Silver

**Área de concentração:** Materiais e Processos de Fabricação

**Titulação:** Mestre em Engenharia Mecânica

**Banca examinadora:**

Amauri Garcia [Orientador]

Noé Cheung

Otávio Fernandes Lima da Rocha

**Data de defesa:** 17-07-2013

**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**

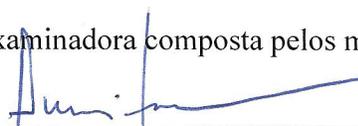
**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO**

**Análises Térmica e Microestrutural na  
Solidificação de Ligas Monofásica e Peritéticas  
do Sistema Zn-Ag**

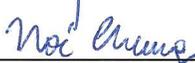
Autor: José Marcelino da Silva Dias Filho

Orientador: Amauri Garcia

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou essa Dissertação:

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Amauri Garcia, Presidente**

**Instituição: Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP**

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Noé Cheung**

**Instituição: Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP**

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Otávio Fernandes Lima da Rocha**

**Instituição: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará - IFPA**

Campinas, 17 de julho de 2013

Dedico este trabalho aos meus pais, **José Marcelino da Silva Dias e Sandra Magaly Oliveira Dias** e a minha irmã, **Camille Magaly Oliveira Dias**, por todo ensinamento, incentivo e apoio emocional nessa jornada.

## **Agradecimentos**

Aos meus pais e minha irmã, por me apoiarem em todos os momentos e compreenderem minha ausência;

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

As minhas velhas amizades que não importa a distância tiveram ao lado e as novas amizades que me recolheram como se fosse um membro da família.

Aos amigos do GPS: Crystopher Brito, Felipe Bertelli, Emmannuele Freitas, Noé Cheung, Roberto Duarte, Manuel Castanho, Leandro Peixoto, Manuel Canté, Washington Santos, Pedro Goulart pelas trocas de idéias, conhecimento e momentos de descontração;

Ao Professor Dr. José Eduardo Spinelli da UFSCar, pelo suporte quanto ao uso da difração de raios-X e discussão de alguns resultados.

À CAPES e a UNICAMP;

Aos técnicos Claudinete Leal, João Polis e Eduardo Bernardes pelo auxílio na realização desta Dissertação.

*"Nunca ande apenas pelo caminho traçado, pois ele conduz  
somente até onde os outros já foram"  
(Alexander Graham Bell)*

## RESUMO

Na solidificação de ligas peritéticas em equilíbrio, o líquido durante o resfriamento ao atingir a temperatura peritética reage com uma fase sólida primária, para formar uma segunda fase sólida. Entretanto, em condições práticas de fundição e lingotamento, a solidificação ocorre em condições fora do equilíbrio termodinâmico e a reação peritética não se completa. A grande maioria dos estudos encontrados na literatura para ligas peritéticas são conduzidas em condições de regime permanente de solidificação, onde o gradiente térmico e a velocidade de crescimento podem ser controlados independentemente e mantidos constantes. Entretanto, são escassos estudos de solidificação direcional de ligas peritéticas em condições transitórias de fluxo de calor, nos quais gradiente térmico e velocidade variam livremente com o tempo e são interdependentes. Neste trabalho três ligas do sistema Zn-Ag: Zn-0,8%Ag (monofásica); Zn-3,2%Ag (hipoperitética) e Zn-8%Ag (hiperperitética) foram solidificadas direcionalmente em regime transitório de fluxo de calor. A partir das curvas experimentais de resfriamento foram determinados: velocidade da isoterma *liquidus* ( $V_L$ ) taxa de resfriamento ( $\dot{T}$ ), e gradiente térmico ( $G_L$ ). A liga monofásica apresentou morfologia celular, prevalecendo células regulares, porém para regiões mais próximas da base refrigerada ( $\dot{T} > 10^\circ\text{C/s}$ ), ocorreu a formação de células tipo placa. Para as ligas peritéticas a microestrutura caracterizou-se por dendritas de fase primária disseminadas pela matriz da fase rica em Zn. Verificou-se também a ocorrência de macrossegregação inversa de Ag para as ligas peritéticas. Os espaçamentos celulares ( $\lambda_C$ ) e espaçamentos interfásicos ( $\lambda$ ) foram medidos ao longo dos lingotes e correlacionados com os parâmetros térmicos e a microdureza (HV). Através da análise de Difração de Raios-X (DRX) foram determinadas as variações qualitativas das fases  $\eta$  e  $\epsilon$  ao longo do comprimento dos lingotes. Foram obtidas leis experimentais de crescimento na forma de potência com expoentes -0,55 e -1,1 para  $\lambda_C$  em função da  $\dot{T}$  e  $V_L$ , respectivamente (liga monofásica). Para as ligas peritéticas, o espaçamento interfásico gerou expoentes de -1/3, -0,5 (com  $\dot{T}$  e  $V_L$ ), cabendo ressaltar a validade da clássica relação para crescimento de eutéticos lamelares ( $\lambda^2 V = \text{Constante}$ ). Verificou-se ainda que  $\lambda$  obedece a relação de crescimento  $\lambda = C \cdot (G_L)^{-a} (V_L)^{-b}$ , onde a e b são constantes, sendo uma única lei aplicável a ambas as ligas peritéticas. As leis experimentais da liga Zn-0,8%Ag foram comparadas com as previsões teóricas da literatura, fornecidas por

modelos de crescimento em regime permanente e transitório, que não representaram adequadamente o espectro experimental. A liga monofásica apresentou microdureza crescente com a diminuição de  $\lambda_C$ , enquanto que para as ligas peritéticas mesmo com a ocorrência da macrosegregação não houve alteração nos valores de microdureza, que permaneceu constante ao longo do lingote.

*Palavras chave:* solidificação direcional transitória; ligas peritéticas; ligas Zn-Ag; microestrutura.

## ABSTRACT

During solidification of peritectic alloys under equilibrium, the liquid phase during cooling reacts with a primary solid phase, giving rise to a new solid phase. However, in casting practice solidification proceeds under non-equilibrium thermodynamics conditions and the peritectic reaction is always stifled before completion. Most of the studies existing in the literature with peritectic alloys, have been carried out under steady-state solidification, where both thermal gradient and growth rate can be independently controlled and kept constant in time. However, studies on directional solidification of peritectic alloys under transient heat flow conditions are scarce, in which both thermal gradient and growth rate vary freely in time and are interdependent. In the present work, three Zn-Ag alloys: Zn-0,8%Ag (monophasic); Zn-3,2%Cu (hypoperitectic) e Zn-8%Ag (hyperperitectic) were directionally solidified under transient heat flow conditions. From the experimental cooling curves it was possible to determine: velocity of the *liquidus* isotherm ( $V_L$ ) cooling rate ( $\dot{T}$ ), and thermal gradient ( $G_L$ ). The monophasic alloy exhibited a cellular morphology, with prevalence of regular cells, however, for regions close to the cooled bottom ( $\dot{T} > 10^\circ\text{C/s}$ ) plate-like cells prevailed. For peritectic alloys the microstructure has been characterized by dendrites of the primary phase disseminated in the Zn-rich matrix. It has also been observed the occurrence of inverse Ag macrosegregation for the peritectic alloys. The cellular spacings ( $\lambda_C$ ) and interphase spacings ( $\lambda$ ) were measured along the length of the castings and correlated with thermal parameters and microhardness. The qualitative variations of phases  $\eta$  e  $\epsilon$  along the castings lengths were determined by X-Ray Diffraction. Experimental power functions growth laws have been determined, having exponents -0,55 e -1,1 for  $\lambda_C$  as a function of  $\dot{T}$  e  $V_L$ , respectively (monophasic alloy). For the peritectic alloys, the interphase spacing has been correlated with  $\dot{T}$  e  $V_L$  by exponents -1/3, -0,5, respectively. It is important to remark the applicability of the classical lamellar eutectic growth law ( $\lambda^2 V = \text{Constant}$ ). It is also shown that the evolution of  $\lambda$  can also be represented by  $\lambda = C \cdot (G_L)^a (V_L)^{-b}$ , where a e b are constants, and a single growth law represent both peritectic alloys. The experimental growth laws derived for the Zn-0,8%Ag alloy have been compared with theoretical predictions from permanent and transient growth models from the literature. It is shown that these models do not fit adequately the experimental scatter. The microhardness of the monophasic alloy increased

with the decrease of  $\lambda_C$ , however, even with the occurrence of macrosegregation profiles, the microhardness of the peritectic alloys is shown to be constant along the casting lengths.

*Key-words:* transient directional solidification; peritectic alloys; Zn-Ag alloys; microstructure.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Objetivo .....	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
2.1. Solidificação: Conceitos, Microestruturas, Técnicas Experimentais e Leis de Crescimento Celular/Dendrítico. ....	5
2.1.1. Considerações Iniciais .....	5
2.1.2. Microestruturas de Solidificação .....	6
2.1.3. Técnicas de Solidificação Unidirecional .....	12
2.1.4. Modelos Teóricos para Crescimento Celular em Regimes Permanente e Transitório de Extração de Calor .....	14
2.2. Sistemas Peritéticos .....	19
2.2.1. Considerações Iniciais .....	19
2.2.2. Solidificação de Ligas Peritéticas no Equilíbrio.....	20
2.2.3. Solidificação de Ligas Peritéticas Fora do Equilíbrio .....	22
2.2.4. Morfologia Microestrutural de Ligas Peritéticas.....	24
2.2.5 Ligas Peritéticas do Sistema Zn-Ag .....	29
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
3.1. Planejamento Experimental .....	35
3.2. Equipamentos e Materiais Utilizados .....	38
3.3. Análise da Macrossegregação .....	41
3.4. Procedimentos Experimentais para Caracterização das Estruturas de Solidificação .....	43
3.4.1. Análise Macrográfica .....	43
3.4.2 Análise Micrográfica - Determinação dos Espaçamentos Celulares e Interfásicos .....	44
3.5. Determinação das Variáveis Térmicas de Solidificação .....	46
3.6. Ensaios de Microdureza Vickers .....	51
3.7. Ensaios de Difração de Raios-X (DRX).....	51
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	53
4.1. Curvas de Resfriamento.....	53

4.2. Determinação dos Parâmetros Térmicos de Solidificação: $V_L$ , $\dot{T}$ e $G_L$ .....	55
4.3. Macroestrutura de Solidificação.....	61
4. Concentração do Teor de Prata e Macrossegregação.....	64
4.5. Microestruturas.....	65
4.6. Correlação entre Variáveis Térmicas de Solidificação e Parâmetros Microestruturais - Liga Monofásica (Zn-0,8%Ag).....	68
4.6.1. Comparações com Modelos Teóricos e Resultados Experimentais de Crescimento Celular da Literatura para Regime Estacionário e Transitório.....	71
4.7. Correlação entre Variáveis Térmicas de Solidificação e Parâmetros Microestruturais - Ligas Peritéticas (Zn-3,2%Ag e Zn-8%Ag).....	75
4.8. Microdureza.....	79
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	86
5.1. Conclusões.....	86
5.2. Sugestões para Trabalhos Futuros.....	88
Referências.....	90

## 1. INTRODUÇÃO

A relação entre processamento, estrutura, propriedades e desempenho são extremamente importantes, pois é fato na literatura que a microestrutura exerce elevada influência nas propriedades finais de produtos fundidos, que a estrutura irá depender da maneira como este produto é processado e o seu desempenho será uma função das propriedades obtidas. Para tanto, este forte caráter aplicativo vem motivando pesquisadores a desenvolver estudos objetivando otimizar a microestrutura desses produtos a partir de condições operacionais durante o processamento. Para tanto, estimulou-se fortemente o desenvolvimento de trabalhos de pesquisa tanto teóricos quanto experimentais com o objetivo de se estabelecer relações entre fatores paramétricos da microestrutura, representados, por exemplo, por espaçamentos celulares, dendríticos ou interfásicos e parâmetros do processo. Nesse sentido, verificou-se que espaçamentos menores possibilitam que a microestrutura seja caracterizada por uma distribuição mais uniforme da segregação microscópica ou segundas fases. Uma situação inversa poderia exigir para a sua homogeneização tratamentos térmicos específicos e muito bem elaborados. Como é fato conhecido que o tempo exigido para homogeneização é reduzido com a diminuição desses parâmetros microestruturais, portanto, é fundamental a determinação dessas condições que controlam esses espaçamentos durante a solidificação.

Outro aspecto de suma importância que desperta o interesse no campo acadêmico para o presente estudo é que os processos atuais de manufatura mostram que, com exceção dos produzidos via metalurgia do pó, os demais em algum momento passaram pelo processo de solidificação. O desempenho das peças, tanto daquelas de fundição que já se apresentam na sua forma definitiva como dos produtos que serão trabalhados para produção de chapas, fios e forjados, é significativamente influenciado pela estrutura que se forma imediatamente após a solidificação. É fato conhecido que a resistência mecânica, a dureza, resistência à corrosão, são dependentes da morfologia macro e microestrutural, do grau de porosidade, de produtos segregados e outras fases. Osório e Garcia (2008) mostraram através de trabalhos experimentais que essas propriedades dependem do arranjo microestrutural e da forma de distribuição final do soluto, que por sua vez dependem das condições de transferência de calor durante a solidificação.

Algumas reações invariantes, como eutética, monotética e peritética caracterizam vários sistemas metálicos binários na solidificação de ligas de sistemas metálicos. A diferença mais imediata entre, por exemplo, a solidificação unidirecional de ligas eutéticas e peritéticas, é que nessa última, duas fases sólidas constituintes crescem competitivamente a partir do líquido, 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).

Os primeiros a conduzir experimentos de solidificação unidirecional de ligas peritéticas foram Uhlmann e Chadwick (1961), para solidificação em regime permanente de ligas peritéticas do sistema Zn-Ag, e que descrevem a morfologia microestrutural como formada por dendritas de fase primária envolvidas por uma matriz de fase secundária.

Ligas peritéticas são encontradas em muitos materiais tais como aço, ligas de cobre, materiais magnéticos como Sm-Co-Cu (GLARDON e KURZ, 1981). Devido às características como boa resistência à corrosão, baixa temperatura de fusão e boa tolerância dimensional para fundição, as ligas de zinco, normalmente são usadas em componentes fundidos de equipamentos de transporte, e em componentes eletrônicos e elétricos (LIU *et al.*, 2013).

A literatura é muita escassa no que diz respeito à solidificação transitória de ligas peritéticas. Trabalhos recentes foram desenvolvidos com ligas no entorno dos pontos peritéticos dos sistemas Zn-Cu (BRITO, 2012) e Pb-Bi (CASTANHO, 2013) através de análises detalhadas de suas morfologias microestruturais, estabelecendo correlações entre a escala da microestrutura e parâmetros significativos para o controle da solidificação como: 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). Pouco se sabe sobre a influência da microestrutura final de ligas peritéticas solidificadas em condições transitórias de fluxo de

calor sobre as propriedades mecânicas, como dureza, resistência a tração, e alongamento. Essas microestruturas, segundo esses trabalhos recentes, podem apresentar tanto uma morfologia regular (estruturas celulares, estruturas dendríticas) como morfologias irregulares como, por exemplo, a distribuição aleatória de uma fase dendrítica na matriz do solvente (cuja escala é caracterizada por espaçamentos interfásicos).

Outro sistema de ligas, que apresenta reação peritética e que ainda necessita de uma análise mais aprofundada no que tange à evolução microestrutural em condições de solidificação transitória, é o sistema Zn-Ag. Os principais trabalhos realizados, em relação à solidificação unidirecional de ligas peritéticas do sistema Zn-Ag, foram conduzidos por Xu *et al.* (2002, 2004) para condições de solidificação em regime permanente. Esses autores utilizaram a técnica Bridgman de crescimento e refusão a laser, obtendo uma gama de morfologia microestruturais distintas, que variaram em função da composição da liga, velocidade de crescimento e do gradiente térmico.

## **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 tem como objetivo contribuir para um melhor entendimento de ligas monofásicas, hipoperitéticas e hiperperitéticas de Zn-Ag solidificadas em regime transitório, analisando a evolução microestrutural dessas ligas, e correlacionando aspectos paramétricos das mesmas com parâmetros térmicos e a microdureza resultante. Para alcançar esse objetivo, foram estabelecidas as seguintes metas:

1. Revisão crítica e atualizada da literatura no que diz respeito às teorias e trabalhos experimentais sobre solidificação para regimes estacionário e transitório de fluxo de extração de calor, formação de microestrutura e propriedades de ligas peritéticas;

2. Realização de experimentos de solidificação em condições transitórias de extração de calor utilizando-se de um sistema de solidificação unidirecional vertical ascendente com molde refrigerado à água, com três ligas características das regiões monofásica, hipoperitética e hiperperitética do sistema Zn-Ag;
3. Determinação do teor de prata ao longo do comprimento dos lingotes solidificados unidirecionalmente para as três ligas, para avaliação de eventual ocorrência de macrossegregação;
4. Determinação experimental dos parâmetros térmicos de solidificação para cada liga: taxa de resfriamento ( $\dot{T}$ ); velocidade de deslocamento da isoterma *Liquidus* ( $V_L$ ) e gradiente térmico ( $G_L$ ), na solidificação unidirecional ascendente em regime transitório de extração de calor;
5. Caracterizar a evolução microestrutural das ligas Zn-0,8%Ag (monofásica), Zn-3,2%Ag (hipoperitética) e Zn-8%Ag (hiperperitética) através de análises qualitativas e quantitativas;
6. Correlacionar os espaçamentos característicos das microestruturas obtidas com os parâmetros térmicos de solidificação ( $\dot{T}$ ,  $V_L$ ,  $G_L$ ) estabelecendo leis experimentais de crescimento;
7. Confronto entre resultados experimentais do presente trabalho (espaçamentos característicos) e modelos de crescimento existentes na literatura para condições permanente e transitória de solidificação;
8. Análise da influência da microestrutura sobre a evolução dos perfis de microdureza ao longo do comprimento dos lingotes obtidos.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

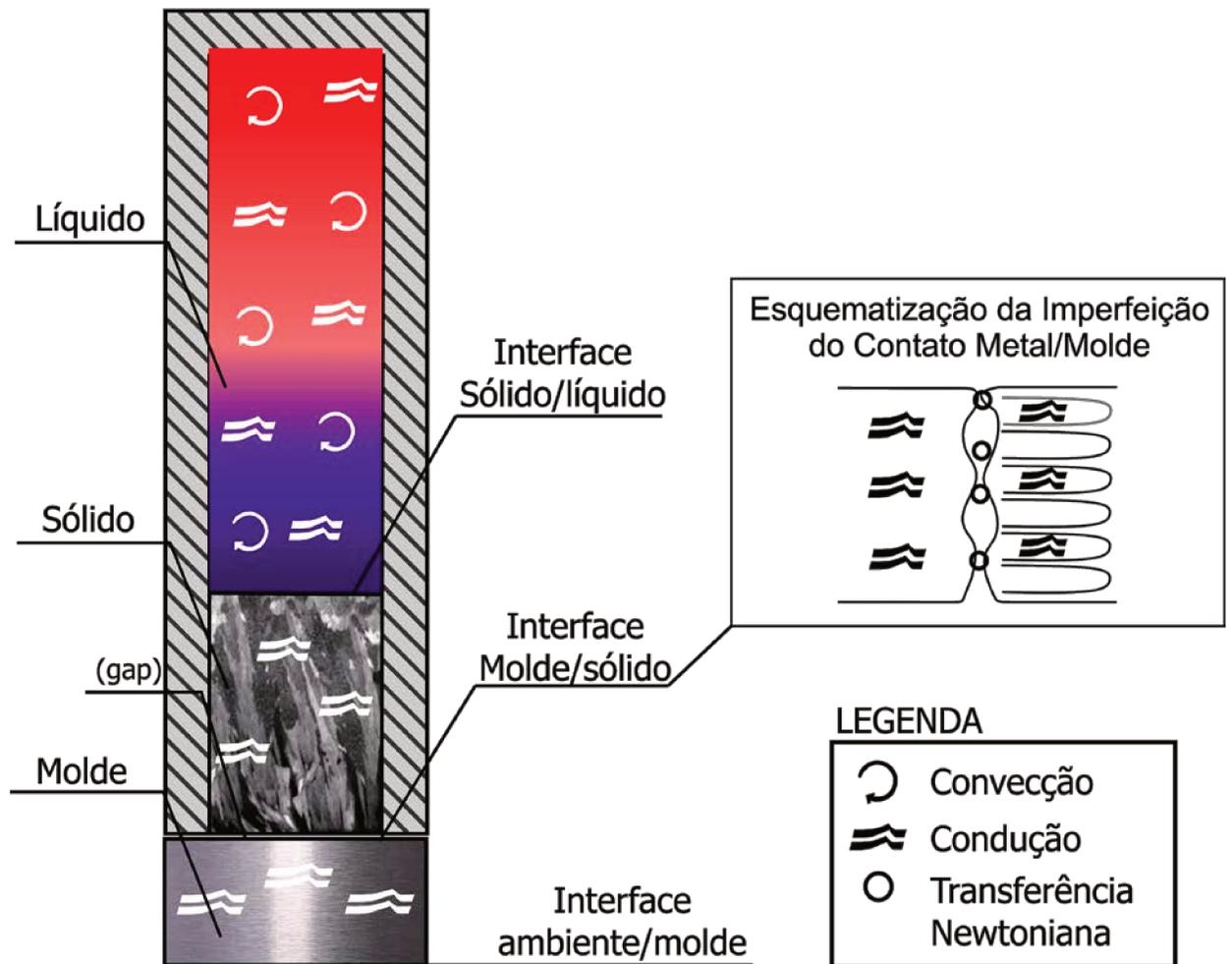
### **2.1. Solidificação: Conceitos, Microestruturas, Técnicas Experimentais e Leis de Crescimento Celular/Dendrítico.**

#### 2.1.1. Considerações Iniciais

O fenômeno da solidificação pode ser considerado fundamentalmente como um processo de transferência de calor em regime transitório que contempla a mudança de fase do estado líquido para o estado sólido. A taxa com que o calor latente liberado é extraído e transferido através do sistema metal/molde, tem relação direta com os parâmetros térmicos do processo como velocidade de solidificação, taxa de resfriamento, gradiente térmico e, por conseguinte, com a macroestrutura, microestrutura e distribuição de solvente/solutos durante a mudança de fase líquido/sólido os quais interferem diretamente nas propriedades mecânicas do produto fundido. Assim sendo, a análise do processo de transferência de calor que ocorre durante a solidificação apresenta uma importância bastante significativa no projeto e controle dos sistemas metal/molde.

As formas de transferência de calor que podem ocorrer ao longo da solidificação são basicamente: condução térmica no metal e no molde, transferência newtoniana nas interfaces metal/molde, convecção no metal líquido e na interface molde/ambiente e radiação térmica do molde para o ambiente. A análise da transferência de calor na solidificação consiste essencialmente em determinar a distribuição das temperaturas no sistema metal / molde e a cinética de solidificação (GARCIA, 2007).

A Figura 2.1 apresenta um elemento de referência extraído de um sistema metal/molde, representativo de uma solidificação direcional vertical ascendente, que evidencia todas as formas de transferência de calor atuantes durante o processo.



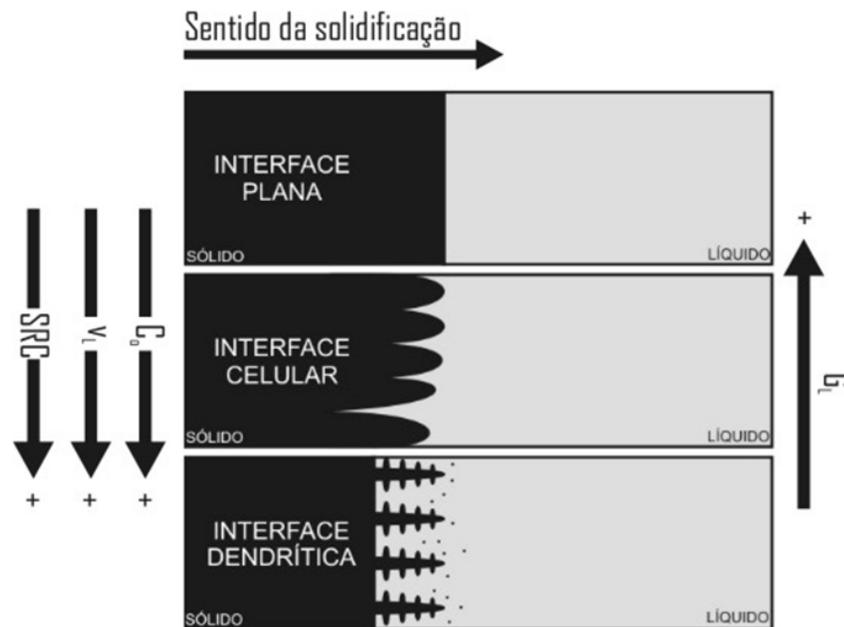
**Figura 2.1.** Modos de transferência de calor atuantes no sistema metal/molde.

### 2.1.2. Microestruturas de Solidificação

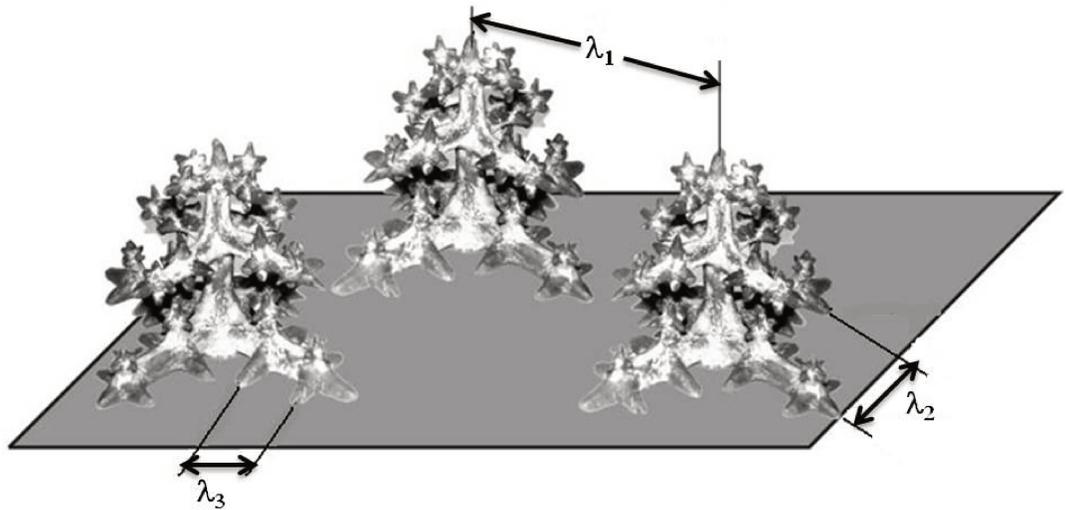
As microestruturas, que resultam do processo de solidificação, estão relacionadas com a forma da interface entre o sólido e o líquido (S/L). Em condições ideais, essa interface deveria permanecer plana, porém alterações nos parâmetros constitucionais e térmicos do sistema metal/molde que ocorrem durante a solidificação provocam a instabilidade dessa interface, dando origem à diferentes morfologias microestruturais.

Durante o processo, a rejeição do soluto ou do solvente ocorrido à frente da fronteira sólido/líquido dá origem a um fenômeno que favorece a nucleação, conhecido na literatura como super-resfriamento constitucional (SRC). A morfologia na interface S/L depende do valor do SRC que, por ordem crescente do SRC, são denominadas: planar, celular e dendrítica. A Figura 2.2 apresenta, de forma esquemática, a influência dos fatores: concentração de soluto ( $C_0$ ), velocidade de deslocamento da fronteira de solidificação ( $V_L$ ), e o gradiente térmico ( $G_L$ ) na estabilidade da interface S/L e, conseqüentemente na formação das microestruturas.

A continuidade do aumento do grau de super-resfriamento constitucional induz instabilidades de maior ordem com surgimento de braços secundários que caracterizam as redes dendríticas. As distâncias entre centros de células e de ramificações ou braços dendríticos são definidas como espaçamentos intercelulares e interdendríticos, que são muito utilizados para caracterizar quantitativamente a microestrutura formada, conforme apresentado na Figura 2.3.



**Figura 2.2.** Representações esquemáticas da atuação dos fatores de influência na formação das microestruturas de solidificação (GARCIA, 2007).

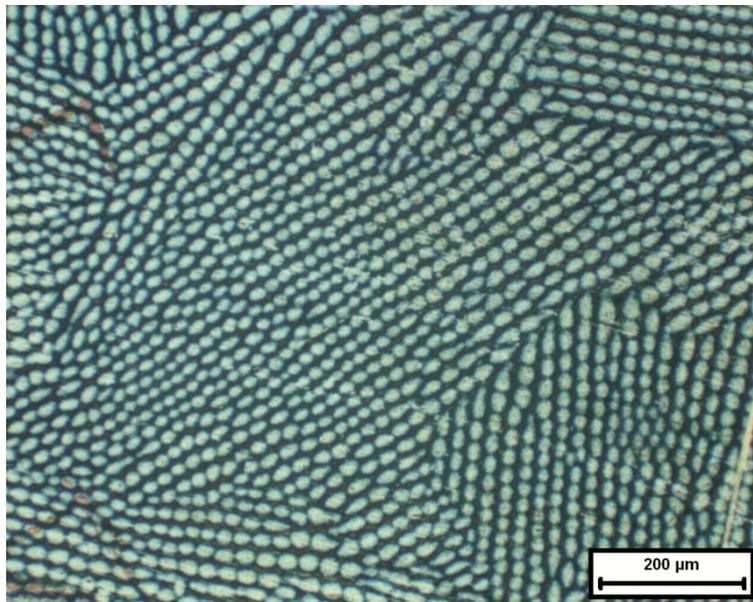


**Figura 2.3.** Esquema representativo das ramificações interdendríticas primárias ( $\lambda_1$ ), secundárias ( $\lambda_2$ ) e terciárias ( $\lambda_3$ ) (ROSA, 2007).

Anteriormente foi abordada a influência do teor de soluto ou do solvente como fator de instabilidade da interface S/L. A rejeição destes dá origem ao super-resfriamento constitucional (SRC) o qual, dependendo da intensidade, dá origem a diferentes morfologias: planar, celular e dendrítica. No entanto, a transição morfológica da interface planar a dendrítica não depende só do gradiente térmico  $G_L$ , ela está fortemente associada à diminuição da razão  $G_L/V_L$ , isto é, à medida que o valor dessa relação cair abaixo de um valor crítico a instabilidade da interface é inevitável e estruturas celulares e dendríticas serão formadas (KURZ e FISHER, 1992; KOSEKI e FLEMINGS, 1995; HUNT e LU, 1996; TRIVEDI, LIU e SIMSEK, 2001; CASTRO *et al.*, 2001).

À medida que o valor de  $G_L/V_L$ , por exemplo, é reduzido devido à diminuição do gradiente de temperatura no líquido ou pela elevação da velocidade, a região super-resfriada constitucionalmente é estendida e o formato da célula começa a desviar da forma circular original passando a apresentar uma configuração denominada de cruz de malta, conforme ilustra a Figura 2.9. Nessas condições, os fatores cristalográficos exercem forte influência na formação das microestruturas que crescem segundo uma direção cristalográfica preferencial (CHALMERS, 1968; FLEMINGS, 1974; KURZ E FISHER, 1992; GARCIA, 2007; DING e TEWARI, 2002, ROCHA 2003).

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, como exemplificado na Figura 2.4. 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. 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.

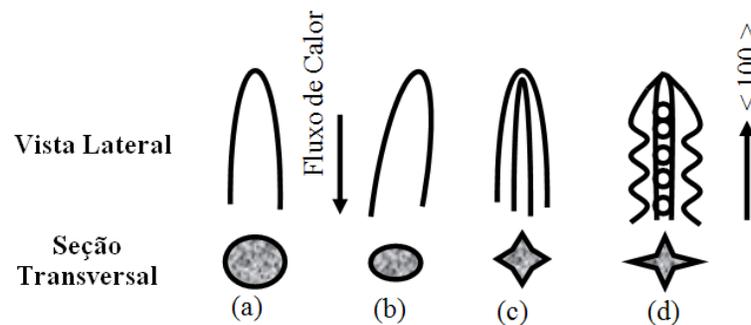


**Figura 2.4.** Corte transversal de uma microestrutura celular da liga Zn-0,8%Ag.

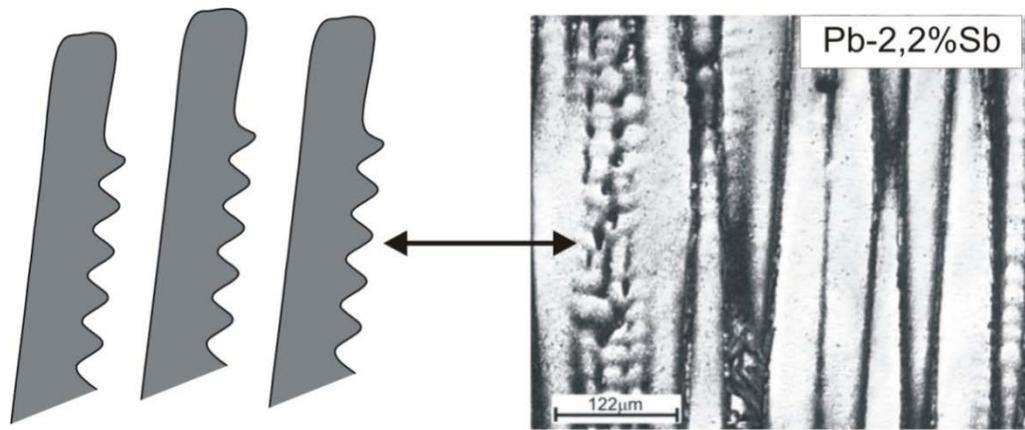
A transição microestrutural de celular para dendrítica é relativamente difusa e ocorre a partir do início da influência do fator cristalográfico e termina quando a direção preferencial de crescimento é atingida (DING *et al*, 1996,1997; YU *et al*, 1999; DING e TEWARI, 2002) com os braços dendríticos secundários já perfeitamente definidos. Nessa faixa de transição, costuma

definir-se a estrutura como celular/dendrítica embora essa situação só ocorra para estreitas faixas de valores de gradiente e de velocidade de deslocamento da interface de crescimento. As Figuras 2.5c e 2.6 apresentam, como exemplo da estrutura celular/dendrítica, o esquema representativo e uma microestrutura de uma liga Pb-Sb, respectivamente. A estabilidade de uma interface plana ou a passagem para condição de celular, celular/dendrítica e dendrítica depende das variáveis que compõem o critério do super-resfriamento constitucional, na forma apresentada qualitativamente na Figura 2.7.

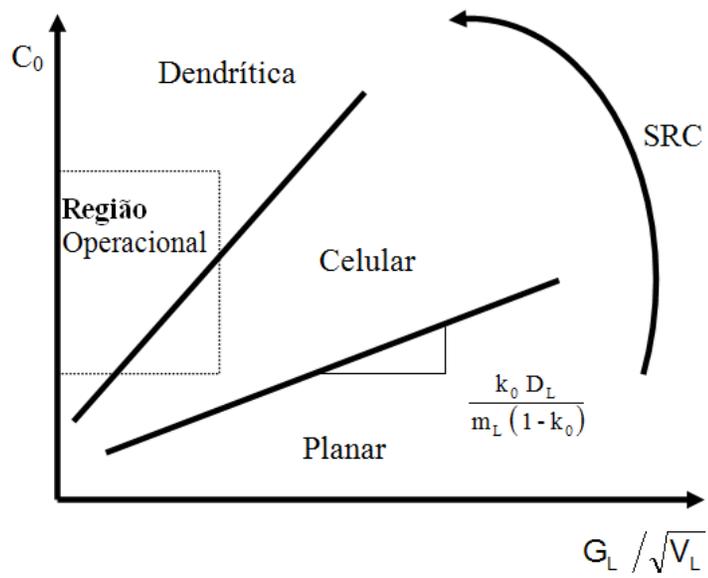
A Figura 2.7 apresenta a forma com que  $G_L/V_L$  influencia a instabilização da interface planar. Para uma liga de composição  $C_0$ , constituída por uma estrutura planar, por exemplo, a mudança de estrutura para celular ou dendrítica pode ser conseguida pela imposição de um aumento gradativo da velocidade de solidificação ocasionando, conseqüentemente, a diminuição da razão  $G_L/V_L$ .



**Figura 2.5.** Mudança morfológica na estrutura de crescimento á medida que a velocidade é aumentada: (a) crescimento celular regular em baixas velocidades; (b) crescimento celular com alteração na direção de crescimento; (c) transição celular/dendrítica; (d) crescimento dendrítico com início da formação de instabilidades laterais (GARCIA, 2007).



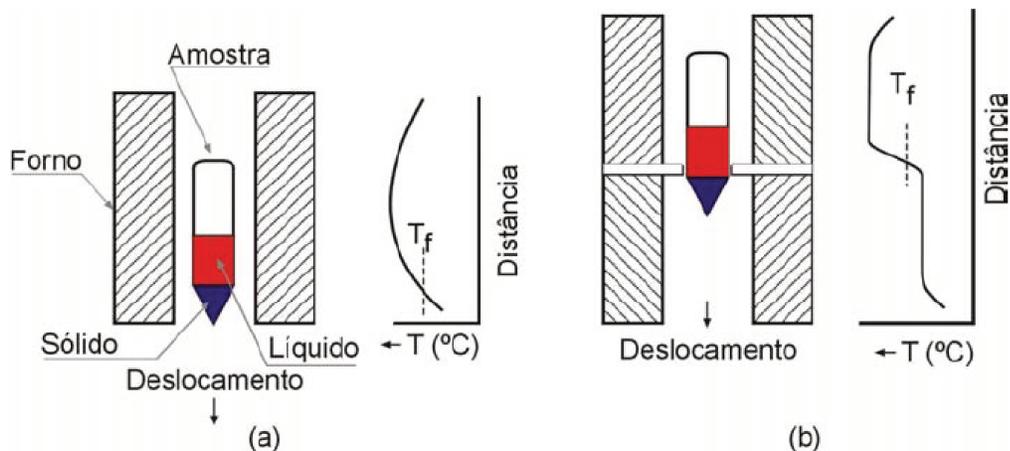
**Figura 2.6.** Esquema representativo de uma estrutura celular – dendrítica e micrografia da estrutura celular/dendrítica (ROSA, 2007).



**Figura 2.7.** Condições de transição planar/celular/dendrítica pelo efeito do super-resfriamento constitucional (GARCIA, 2007).

### 2.1.3. Técnicas de Solidificação Unidirecional

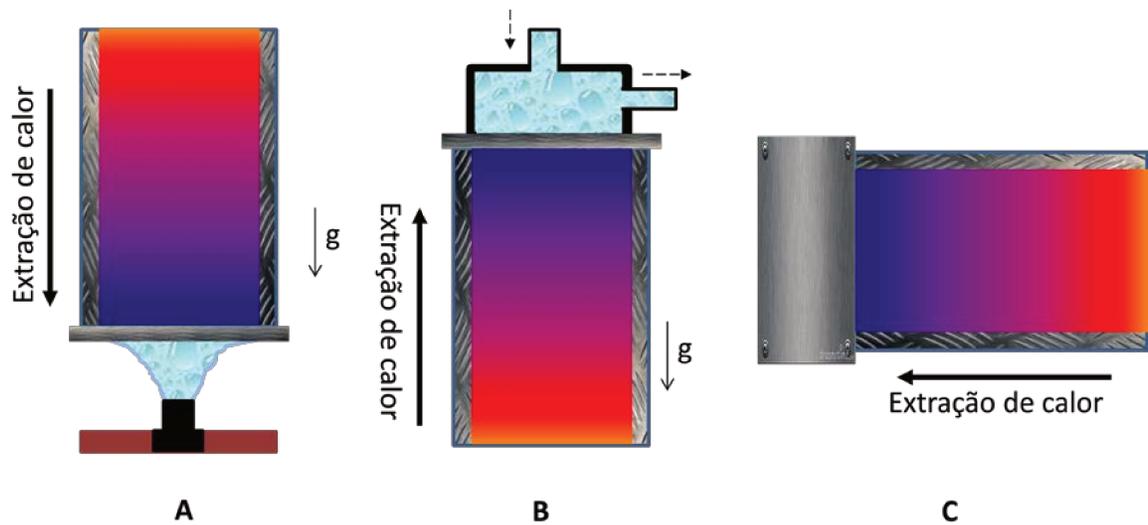
Idealmente, a descrição completa da solidificação incluiria análises de transferência de calor e massa com modelos de caracterização da macroestrutura e da microestrutura, permitindo assim responder a questões primordiais da influência de variáveis de processo na qualidade dos produtos gerados, objetivando-se 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 à frente da interface sólido/líquido e a velocidade de crescimento, são controlados independentemente e mantidos constantes como nos experimentos com a técnica Bridgman/Stockbarger, ilustrada no esquema da Figura 2.8 (GARCIA, 2007). 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).



**Figura 2.8.** 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).

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 e são interdependentes. Assim, torna-se importante a avaliação teórico-experimental da influência das variáveis térmicas ( $G_L$ ,  $V_L$ ,  $\dot{T}$  e  $T_V$ , onde  $T_V$  é a temperatura correspondente ao termopar mais próximo à base refrigerada nos instantes iniciais da solidificação) em condições transitórias de solidificação unidirecional, sobre parâmetros da macroestrutura e da microestrutura para diversos sistemas metálicos, e em uma ampla faixa de concentração de soluto.

A técnica da solidificação unidirecional transitória pode ser utilizada experimentalmente em diferentes condições: vertical ascendente, vertical descendente e horizontal. A Figura 2.9 exemplifica esquematicamente como ocorre a extração de calor em cada situação. Essas configurações experimentais além de simular elementos de volume representativos de um sistema metal/molde mais complexo, permitem também investigar a influência de correntes convectivas induzidas por diferenças de temperatura no líquido e pela rejeição de soluto/solvente na frente de solidificação. Por meio destes experimentos é possível a obtenção de uma gama de microestruturas celulares e dendríticas em função de perfis decrescentes de taxas de resfriamento ( $\dot{T}$ ) e de velocidades de solidificação ( $V_L$ ) a partir da fonte fria (molde). Esse tipo de análise torna possível estabelecer leis experimentais para crescimento celular, interfásico e/ou crescimento dendrítico em função de  $\dot{T}$  e  $V_L$ , em condições transitórias de extração calor.



**Figura 2.9.** Técnicas experimentais de solidificação unidirecional: (a) vertical ascendente; (b) vertical descendente e c) horizontal. (BRITO, 2012)

A solidificação unidirecional em regime transitório de fluxo de calor tem permitido a obtenção de muitas informações relevantes sobre a evolução da cinética do processo de solidificação e sobre a redistribuição de soluto de ligas de diferentes sistemas metálicos binários e ternários (CASTANHO, 2013; GARCIA, L. 2012; BRITO, 2012; GOMES, 2012; MOUTINHO, 2012; MEZA, 2012; GOULART, 2005/2010; SILVA, 2008,2011; ROSA, 2007; SPINELLI, 2005; ROCHA, 2003).

#### 2.1.4. 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 aplicáveis à solidificação em regime transitório de ligas binárias, e mesmo assim estes poucos modelos só recentemente foram objeto de uma análise mais extensiva quanto à sua aplicabilidade frente a resultados experimentais de solidificação transitória para ligas binárias de vários sistemas metálicos de importância (SPINELLI *et al.*, 2011).

A grande maioria dos modelos teóricos de crescimento celular e dendríticos existentes na literatura foi desenvolvida e validada para condições de solidificação em regime permanente. Os mais representativos são sintetizados a seguir:

**Modelo de Hunt (H)** - 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 dendrita com a velocidade de crescimento ( $V_L$ ) e gradiente térmico ( $G_L$ ). Varias simplificações de natureza física e matemática, são levadas em consideração durante a elaboração do modelo: solidificação em regime de extração de calor estacionário; as dendritas crescem com a morfologia regular lisa no formato de uma elipse, assumida em trabalho anterior por Burden (1974) e Hunt (1979).

Assim sendo, a expressão mostrada pela Equação (2.1) define o modelo teórico de Hunt, que correlaciona os espaçamentos celulares ( $\lambda_c$ ) e dendríticos primários ( $\lambda_1$ ) com parâmetros térmicos da solidificação.

$$\lambda_{1,c} = 2,83 [\Gamma m_L C_0 (1 - k_0) D]^{1/4} G_L^{-1/2} V_L^{-1/4} \quad (2.1)$$

onde  $m_L$  é a inclinação da linha *liquidus*;  $\Gamma$  é o coeficiente de Gibbs-Thomson,  $k_0$  é o coeficiente de redistribuição do soluto,  $C_0$  é a concentração de soluto da liga binária e  $D$  é a difusividade do soluto no líquido.

Este modelo mostrou, pela primeira vez, que ao contrário do que se admitia até então em função dos trabalhos experimentais existentes, que os espaçamentos celulares/dendríticos primários não são afetados na mesma proporção por  $G_L$  e  $V_L$ . A Equação (2.1) mostra que  $\lambda_1$  é mais sensível às mudanças no gradiente do que na velocidade. Esse modelo de Hunt foi objeto de expressiva comprovação experimental para solidificação em regime permanente (LAPIN *et al.*, 1997; ÇARDILI e GUNDUZ, 2000; GUNDUZ e ÇARDILI, 2002; e também verificados frente à condições de solidificação transitória por ROCHA, 2003; SPINELLI, 2005; BOEIRA, 2006; ROSA, 2007; e CANTÉ, 2009).

**Modelo de Kurz – Fisher (KF)** - 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  $G_L$ :

$$\lambda_{1,c} = 4,3 \left( \frac{\Gamma \Delta T D}{k_0} \right)^{1/4} G_L^{-1/2} V_L^{-1/4} \quad (2.2)$$

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.*, 2000):

$$\Delta T = \frac{m_L C_0 (k_0 - 1)}{k_0} \quad (2.3)$$

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 (GUNDUZ e ÇARDILI, 2002) e os resultados experimentais obtidos superestimaram e subestimaram, respectivamente, os dados teóricos calculados a partir do referido modelo.

**Modelo de Trivedi (T)** - o modelo de 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 é representado pela Equação (2.4).

$$\lambda_c = 2.83 [L \Gamma m_L C_0 (1 - k_0) D]^{1/4} G_L^{-1/2} V_L^{-1/4} \quad (2.4)$$

A literatura apresenta ainda dois modelos de crescimento importantes e que se aplicam à solidificação transitória de ligas binárias:

**Modelo de Hunt-Lu (HL)** - Hunt e Lu (1996) propuseram um modelo numérico para o crescimento celular e dendritico para condições tanto estacionária como transitória de fluxo de calor. Considerações de natureza física e matemática 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 de soluto no sólido é desprezada (ROSA, 2007). De acordo com o modelo proposto, a seguinte equação é utilizada no cálculo de espaçamentos celulares:

$$\lambda_c = 4,09k_0^{-0,35} \left( \frac{\Gamma}{\Delta T k_0} \right)^{0,41} \left( \frac{D}{V_L} \right)^{0,59} \quad (2.5)$$

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,  $D$  é a difusividade de soluto no líquido,  $V_L$  é a velocidade da isoterma *liquidus*. 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, ao invés do 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:

$$\lambda_c = 8,18k_0^{-0,745} \left( \frac{\Gamma}{\Delta T} \right)^{0,41} D^{0,59} V_L^{-0,59} \quad (2.6)$$

Este modelo, na versão para espaçamentos celulares, e também na versão proposta pelos autores para espaçamentos dendríticos primários, teve sua validação sintetizada 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-Ag, e o mesmo embora tenha se mostrado qualitativamente coerente não apresentou uma boa concordância quantitativa com os resultados experimentais para ligas monofásicas com morfologia celular, subestimando os resultados experimentais de Xu *et al.* (2004). O mesmo pode se observado para as ligas de Zn-Cu analisadas por Brito (2012) onde nota-se que o espectro experimental de espaçamentos celulares das ligas situa-se acima do intervalo máximo dos valores previstos pelo modelo de HL.

**Modelo de Bouchard – Kirkaldy (BK)** – Bouchard e Kirkaldy (1997) desenvolveram um modelo que denominaram de semi-empírico, correlacionando os espaçamentos celular/dendrítico primário com os parâmetros térmicos de solidificação para condições de extração de calor em regime transitório, que incorpora a racionalidade e os parâmetros constitutivos dos modelos teóricos desenvolvidos para condições estacionárias de fluxo de calor. O respectivo modelo é representado pela Equação (2.7). Este modelo foi comprovado experimentalmente para espaçamentos dendríticos primários para ligas Al-Cu (QUARESMA *et al.*, 2004), Al-Si (PERES *et al.*, 2004), Al-Cu (ROCHA, 2003) e, recentemente, Castanho (2013) em ligas peritéticas do Sistema Pb-Bi apresentando uma boa concordância entre o modelo e os resultados experimentais. Para as ligas Zn-1%Cu e Zn-2,2%Cu analisadas experimentalmente por Brito (2012), o espectro de valores experimentais de espaçamentos celulares apresenta uma boa correlação com as previsões do modelo de BK, admitindo o fator de calibração para cada liga 45 e 400, respectivamente.

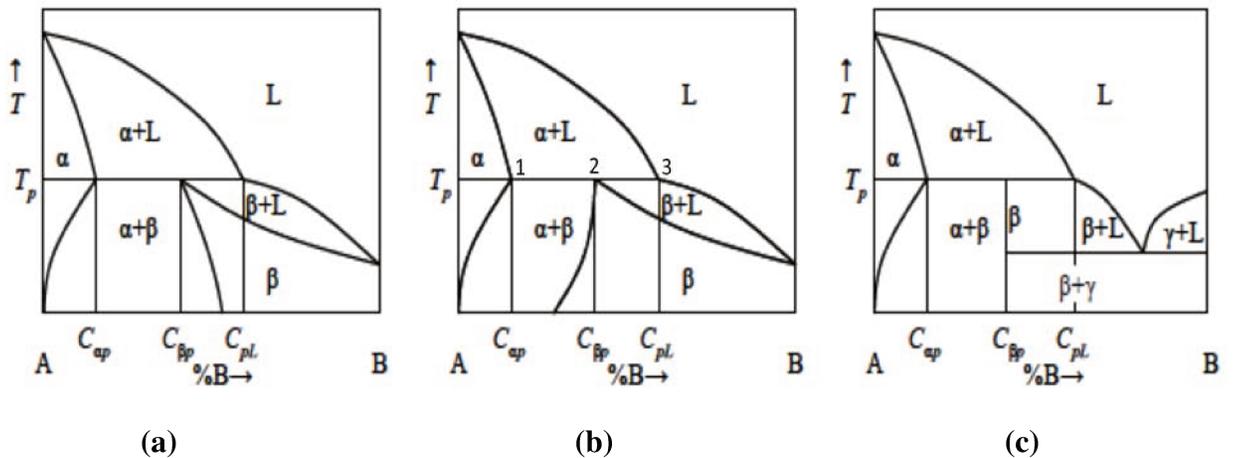
$$\lambda_{1,c} = a_1 \left( \frac{16C_0^{1/2} G_0 \epsilon \Gamma D}{(1 - k_0) m_L G_L V_L} \right)^{1/2} \quad (2.7)$$

## 2.2. Sistemas Peritéticos

### 2.2.1. Considerações Iniciais

Muitos sistemas binários de interesse prático apresentam reações conhecidas como peritéticas, sendo uma reação invariante entre uma fase líquida (L) e uma fase sólida ( $\alpha$ ) formando durante a solidificação uma outra fase sólida ( $\beta$ ),  $L + \alpha \rightarrow \beta$ . Alguns sistemas metálicos tecnicamente importantes e com aplicações industriais que apresentam reações peritéticas podem ser citados: ligas à base de ferro (ferro-carbono, ferro-níquel, ferro-cromo-níquel), ligas à base de cobre (cobre-estanho, cobre-zinco), ligas de alumínio (Al-Ti), materiais magnéticos permanentes (Fe-Nd-B), materiais supercondutores (Y-Ba-Cu-O) (KERR e KURZ, 1996; STEFANESCU, 2009).

Os sistemas peritéticos podem ser caracterizados por três diferentes tipos de diagramas de fases; no primeiro tipo mostrado na Figura 2.10a, 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 2.10b, 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 2.10c. 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).

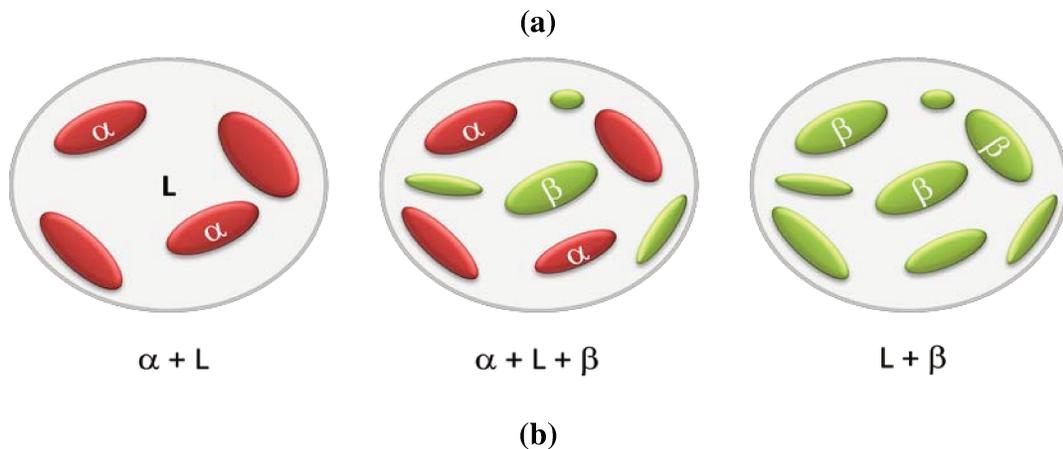
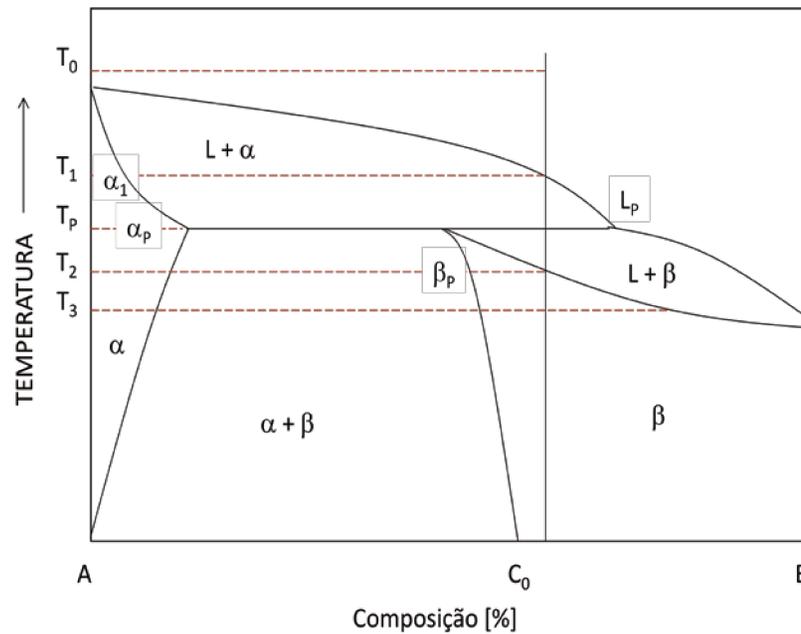


**Figura 2.10.** Tipos de diagramas de fases peritéticos. Adaptado de Stefanescu, 2009.

### 2.2.2. Solidificação de Ligas Peritéticas no Equilíbrio

O diagrama de equilíbrio apresentado 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 2.11a, 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 na temperatura  $T_p$  o patamar peritético é alcançado, a fase  $\beta$  é nucleada e as três fases se encontram presentes a essa temperatura. Neste ponto não haverá mais a fase  $\alpha$ , que deve se dissolver na fase líquida  $L_p$  conforme a regra das fases ( $F = C - P + 1$ ) 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 2.11b, que ilustra a reação peritética no equilíbrio para essa liga de composição  $C_0$  (GARCIA, 2007).

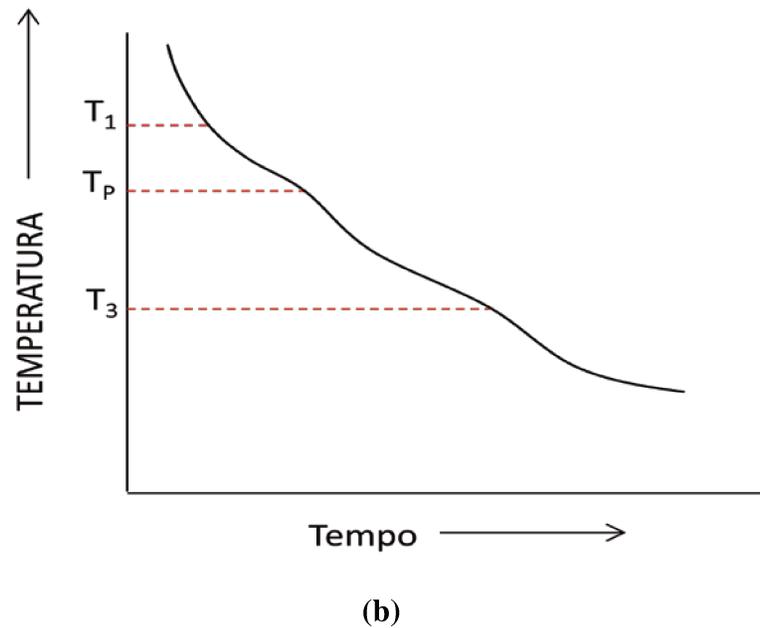
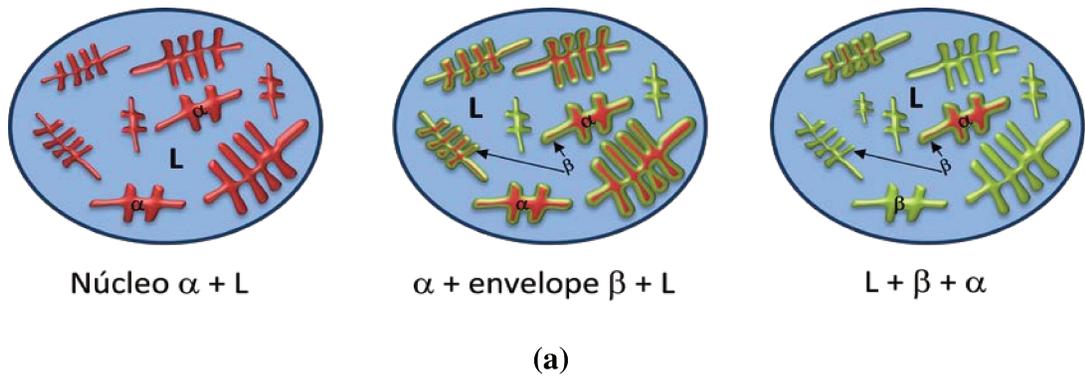
Para ligas peritéticas que solidificam em condições de equilíbrio, a fração de volume de cada fase será dada pela regra da alavanca. Em muitos casos fora do equilíbrio termodinâmico, a regra da alavanca não dará a fração volumétrica das diferentes fases, isto ocorre porque a cinética e a taxa de difusão no sólido são determinadas pelo tempo necessário para atingir o equilíbrio (FREDRIKSSON, 1992).



**Figura 2.11.** a) Diagrama de equilíbrio peritético e indicação da composição  $C_0$ ; b) Idealização da formação estrutural na transformação peritética. Adaptado de Garcia (2007).

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

Considerando-se a mesma liga solidificada de composição nominal  $C_0$  analisada na Figura 2.11a, 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 à 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 2.12a mostra bem essa sequência da solidificação peritética fora do equilíbrio. Na Figura 2.12b 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 (GARCIA, 2007).



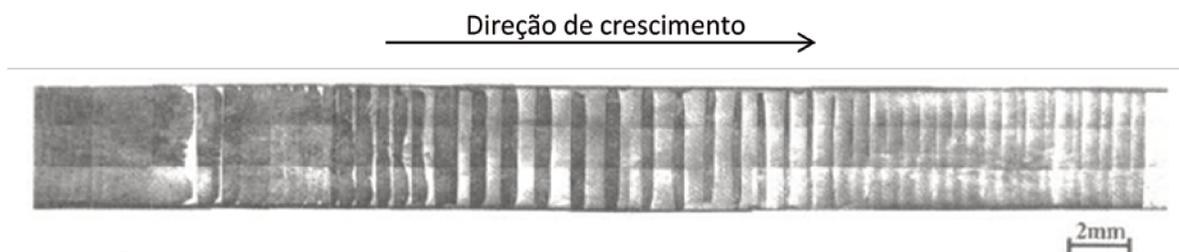
**Figura 2.12.** a) Formação estrutural na transformação peritética em condições fora do equilíbrio; b) Curva de resfriamento esquemática correspondente. Adaptado de Garcia (2007).

Embora as estruturas decorrentes das reações eutética e peritética sejam ambas 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 de 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: frente plana, celular, 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, para baixas velocidades de crescimento, conforme exemplo mostrado na Figura 2.13 (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 2.13.** 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 *et al.* (2003).

De acordo com Kerr e Kurz (1996) um exemplo importante de sistemas peritéticos é o sistema Fe-C, no qual a 1495 °C pode ser observado um ponto peritético, 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 aspecto 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).

Segundo 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 alta, 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  $T_p$ .

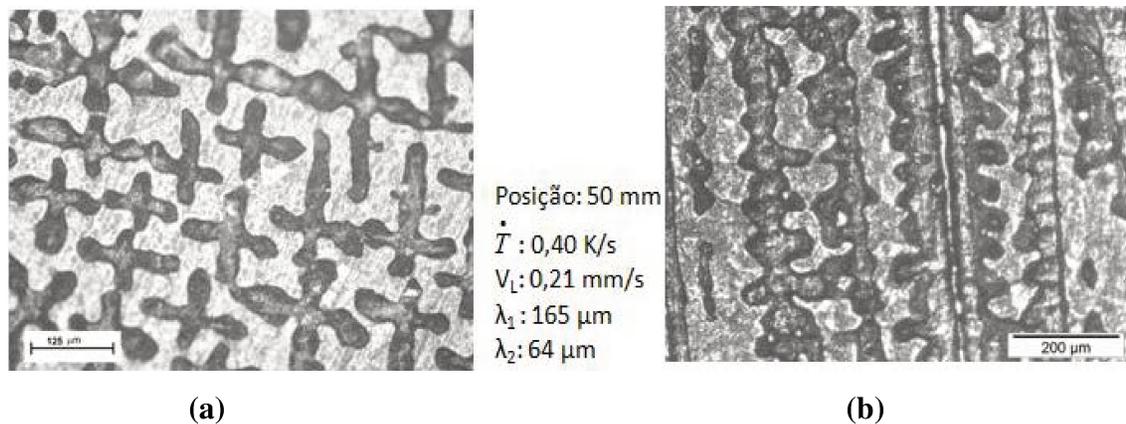
Esta separação em três etapas distintas pode ser considerada um tanto artificial (KERR e KURZ, 1996), uma vez que, após a ocorrência da reação peritética a fase peritética formada irá cobrir a fase primária, assim, ambas transformação peritética e precipitação direta de  $\beta$  ocorrerão simultaneamente. Entretanto Kerr *et al.* (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).

Hu *et al.* (2009, 2010) realizaram estudos com as ligas peritéticas Pb-26%Bi, Pb-28%Bi, Pb-30%Bi e Pb-34%Bi utilizando técnicas de solidificação unidirecional em regime permanente, com parâmetros de velocidade variando de 5  $\mu\text{m/s}$  a 500  $\mu\text{m/s}$  e gradiente de temperatura constante a 20  $^{\circ}\text{C/mm}$ , e mostraram que a morfologia apresentou-se em bandas, células e dendritas de fase  $\alpha$  primária envolvidas por matriz de fase  $\beta$  peritética. Observou-se também que com o aumento na velocidade de crescimento houve diminuição no espaçamento dendrítico primário. Os resultados obtidos se aproximam dos modelos propostos por Hunt e Trivedi.

Hu *et al.* (2011) pesquisaram a microestrutura formada para a liga Pb-30%Bi, utilizando técnica de solidificação do tipo Bridgman. Observou-se que para velocidade de 5  $\mu\text{m/s}$  a estrutura apresentada é a dendrítica de fase  $\alpha$  enquanto que a fase secundária cresce como dendrita ou célula na região interdendrítica. Com a redução da velocidade para 2  $\mu\text{m/s}$  a dendrita  $\alpha$  se rompe, interrompendo o crescimento. Com a diminuição da velocidade, a fase  $\alpha$  primária mudará de morfologia dendrítica para celular e a fase  $\beta$  secundária crescerá com morfologia celular/planar na região intercelular.

Castanho (2013) pesquisou ligas peritéticas do sistema Pb-Bi, com as seguintes composições 9,5%Bi, 20,5%Bi, 25%Bi e 32%Bi. As microestruturas são formadas por uma estrutura dendrítica rica em Pb envolta por uma fase rica em Bi. Observou-se um aumento dos espaçamentos dendríticos primários e secundários a partir da base refrigerada em direção ao topo dos lingotes. Uma comparação entre valores de taxas de resfriamento para a posição correspondente ao termopar mais próximo da base refrigerada, mostrou que a maior taxa foi alcançada para a liga Pb-9,5%Bi, em torno de 22,3 °C/s e a menor taxa de resfriamento nessa posição associada à liga Pb-32%Bi que foi da ordem de 11,6 °C/s. A Figura 2.14 apresenta as microestruturas da liga Pb-20,5%Bi, para a posição 50 mm a partir da base do lingote.



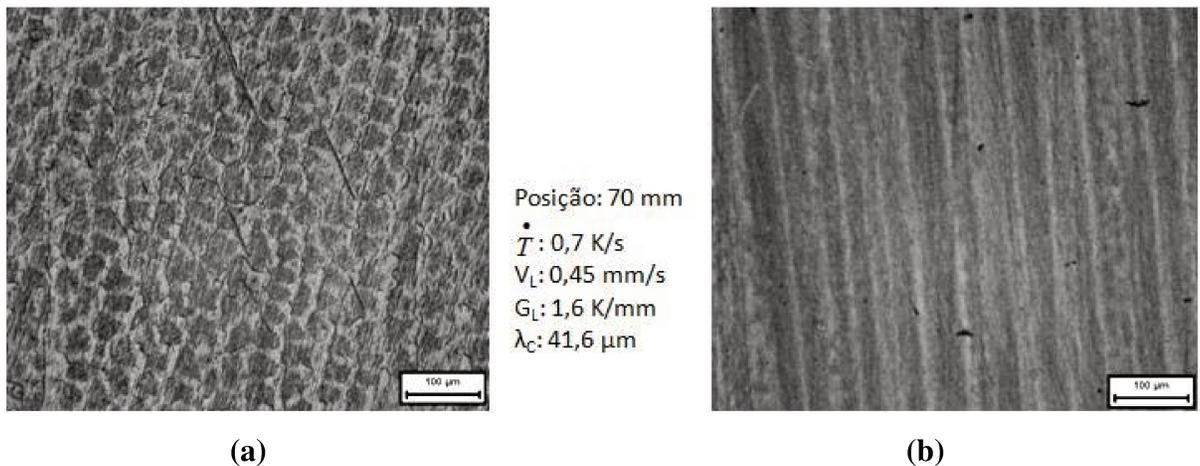
**Figura 2.14.** Microestruturas da liga Pb-20,5%Bi; Posição 50 mm em relação à interface metal/molde: a) seção transversal e b) seção longitudinal (CASTANHO, 2013).

Os resultados experimentais para ligas do sistema Pb-Bi examinadas por Castanho (2013), apresentaram uma boa concordância com os modelos de crescimento de espaçamentos dendríticos primário e secundário de Bouchard e Kirkaldy e uma boa correlação com o modelo de Hunt-Lu para espaçamento dendrítico primário, ambos aplicáveis à solidificação transitória. Os modelos estacionários apresentaram uma correlação relativa quanto aos modelos de Trivedi e Kurz-Fisher, com exceção da liga hiperperitética de Pb-32%Bi que apresenta melhor tendência de concordância com as previsões teóricas de Trivedi. O modelo de Hunt subestimou os valores experimentais. Entretanto, comparando também a tendência da inclinação dos pontos experimentais com a inclinação dos modelos teóricos para solidificação em regime permanente,

Castanho (2013) conclui pela inadequação desses modelos às condições experimentais de solidificação transitória examinadas para ligas Pb-Bi.

Ma *et al.* (2000) estudaram 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 °C/mm, e  $V_L$  variando entre 0,02 mm/s 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  $V_L = 2,64$  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  $\eta$ : a) Células regulares (ou tipo placas) de fase  $\eta$ ; b) Dendritas primárias de fase  $\epsilon$  em uma matriz de fase  $\eta$ ; c) Células regulares de fase  $\eta$  + intercelular de fase  $\epsilon$ , com (ou sem) dendritas primárias de fase  $\epsilon$ ; d) Células tipo placas de fase  $\eta$  + intercelular de fase  $\epsilon$ , com (ou sem) dendritas primárias de fase  $\epsilon$ .

Brito (2012) estudou as ligas Zn-Cu com composições ricas em zinco, como a Zn-1%Cu (monofásica) e a Zn-2,2%Cu (hipoperitética), as quais foram direcionalmente solidificadas em regime transitório de fluxo de calor. A análise da evolução microestrutural de ambas as ligas mostrou que uma morfologia composta de células regulares prevaleceu ao longo de todo o lingote. 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, 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 Figura 2.15 apresenta as microestruturas da liga Zn-1,0%Cu, para a posição 70 mm a partir da base do lingote.



**Figura 2.15.** Microestruturas da liga Zn-1,0%Cu; Posição 70 mm em relação à interface metal/molde: a) seção transversal e b) seção longitudinal (BRITO, 2012).

O resultado do estudo da microestrutura da liga Zn-2,2%Cu apresentou uma morfologia celular regular ao longo de todo o lingote, apresentando, entretanto, também uma morfologia celular na forma de placas, que ocorreu para taxas de resfriamento maiores que 16 °C/s. Uma morfologia bifásica, composta de dendritas de fase  $\epsilon$  envolvidas por células de fase  $\eta$ , foi observada para os primeiros 5 mm do lingote da liga Zn-2,2%Cu, regiões de concentração de Cu acima da composição nominal tendo em vista a segregação inversa de Cu que ocorreu durante a solidificação.

### 2.2.5 Ligas Peritéticas do Sistema Zn-Ag

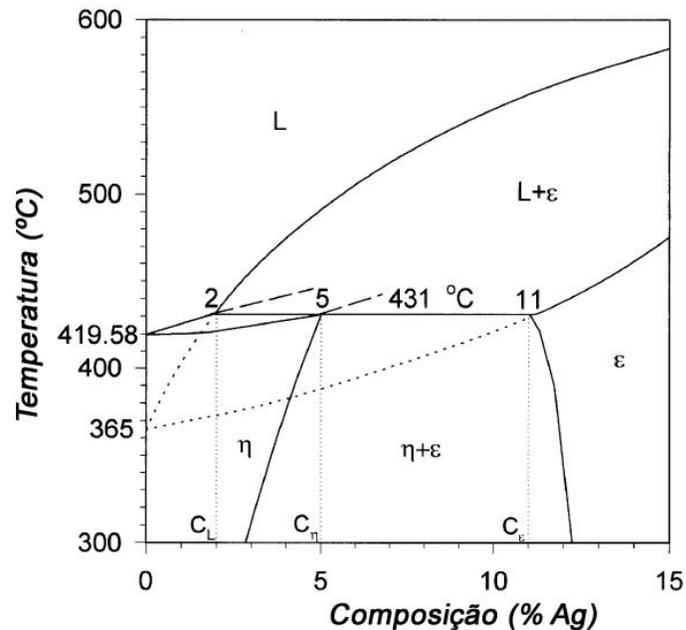
O diagrama parcial de fases para o sistema Zn-Ag, apresentado na Figura 2.16, evidencia a ocorrência de um ponto peritético para 5% Ag (% atômica). Existem duas soluções sólidas diferentes – uma solução sólida rica em Zn ( $\eta$ ) e outra solução sólida intermediária ( $\epsilon$ ).

Xu *et al.* (2002) descrevem a evolução do resfriamento de ligas de composições no entorno do ponto peritético do sistema Zn-Ag, envolvendo duas etapas : a primeira etapa seria 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 L e a fase  $\varepsilon$ . A dissolução da fase  $\varepsilon$ , determinada pelas condições da reação invariante, pode ser inibida especialmente em condições de solidificação fora do equilíbrio. A segunda etapa seria a transformação peritética na qual a transformação de  $\varepsilon$  em  $\eta$  e líquido ocorre pelo movimento das interfaces  $\eta/\varepsilon$  e  $\eta/L$  (OHNO e MATSUURA, 2010).

Xu *et al.*, (2002) realizou estudos por Refusão Superficial a Laser (RSL) para ligas Zn-Ag. Os resultados enfatizaram a formação de células do tipo placa. O crescimento conjugado de estruturas de duas fases ( $\eta + \varepsilon$ ) foi observado durante a solidificação direcional em condições de equilíbrio das ligas hipoperitéticas Zn-3,1%Ag (5,14% em peso), Zn-4,4%Ag (7,3% em peso) e hiperperitéticas Zn-6,3%Ag (10,4% em peso), Zn-9%Ag (15% em peso), onde a formação tipo placa ocorreu com taxa de resfriamento aproximada de 654 °C/s para as ligas hipoperitéticas, enquanto que para as ligas hiperperitéticas ocorreu perto de 180 °C/s.

Para a solidificação Bridgman, para as mesmas ligas citadas anteriormente a formação de estrutura lamelar mais fase dendrítica primária para as ligas hipoperitéticas ocorreu para taxas de resfriamento entre 22,8 °C/s a 62,25 °C/s, e para ligas hiperperitéticas no intervalo de taxas de resfriamento entre 35,85 °C/s a 180 °C/s (XU *et al.*, 2002).



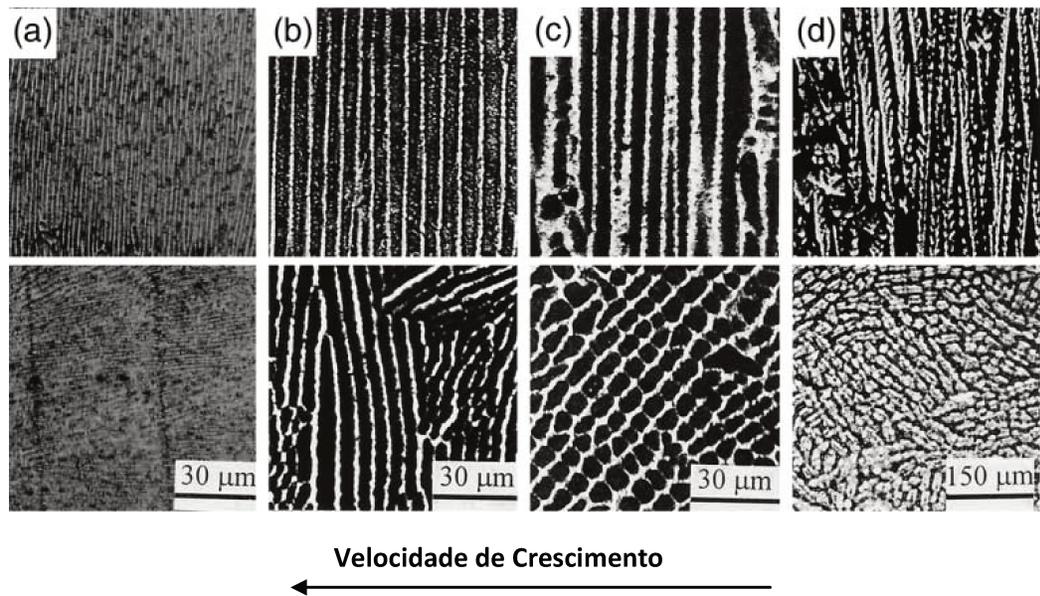
**Figura 2.16.** Diagrama parcial de fases para o sistema Zn-Ag. Adaptado de Xu *et al.* (2004).

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

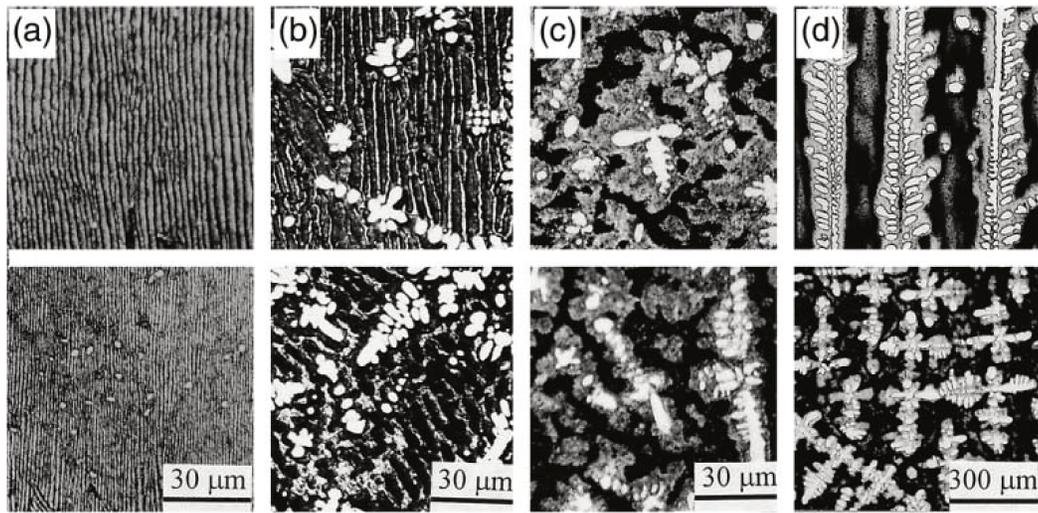
Uma relação  $\lambda V^{0,5}$  mostrou um melhor ajuste aos valores experimentais no crescimento celular de ligas peritéticas Zn-Ag em estudos desenvolvidos por Xu *et al.* (2002; 2004). Eles analisaram um intervalo de taxas entre 0,3 a 72,3 °C/s utilizando um forno tipo Bridgman, e para Refusão Superficial a Laser analisaram um intervalo de velocidade entre 180 a 817,5 °C/s. Seus resultados não concordaram bem quantitativamente com o previsto pelo modelo de Hunt-Lu (1996), que prevê o crescimento celular em condições de equilíbrio e fora do equilíbrio.

Xu *et al.* (2002; 2004) realizaram experimentos com a técnica de solidificação direcional em forno tipo Bridgman para ligas Zn-Ag no intervalo de composição entre 1% a 15% de Ag em peso, que abrange uma região peritética  $\varepsilon + L \rightarrow \eta$  em condições de equilíbrio. Uma microestrutura totalmente celular foi observada para a liga Zn-0,6%Ag (1% em peso) num intervalo de taxa de resfriamento entre 0,3 a 72,3 °C/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-5,14%Ag.

Um amplo espectro de resultados sobre a evolução microestrutural para ligas peritéticas Zn-Ag foi obtido por Xu *et al.* (2002) para uma faixa expressiva de velocidades de crescimento em equipamento Bridgman, bem como e amostras refundidas superficialmente a laser, conforme pode ser observado nas Figuras 2.17, 2.18 e 2.19.

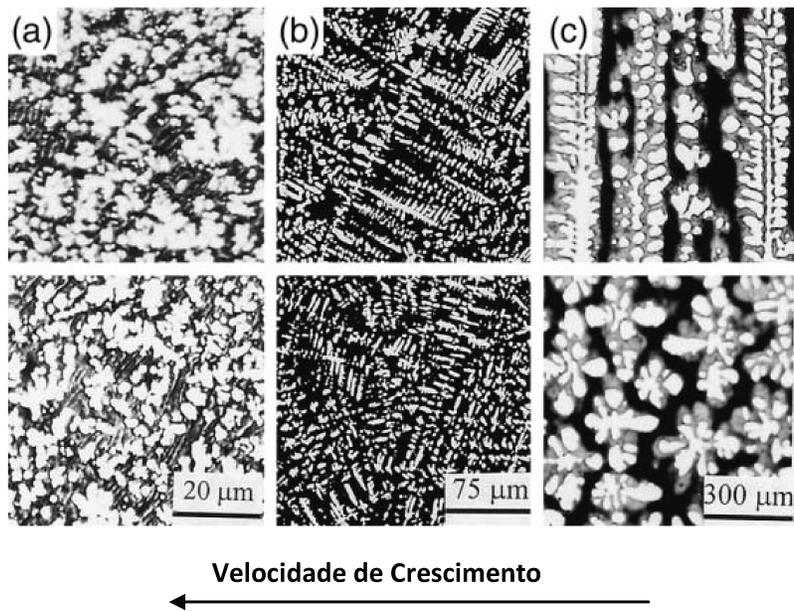


**Figura 2.17.** Evolução microestrutural de acordo com a velocidade de crescimento para a liga Zn-1,8 at%Ag, onde: (a) sofreu refusão a laser com velocidade de solidificação da ordem de 12 mm/s; (b)-(d) foram solidificadas em um forno tipo Bridgman, sendo que (b) apresenta velocidade de crescimento da ordem de 3,54 mm/s, (c) é resfriada a 2,06 mm/s e (d) sofre resfriamento a 0,48 mm/s. Adaptado de Xu et al. (2004).



**Velocidade de Crescimento**  
 ←—————

**Figura 2.18.** Evolução microestrutural de acordo com a velocidade de crescimento para a liga Zn-3,1 at%Ag, onde: (a) sofreu refusão a laser com velocidade de solidificação da ordem de 43,6 mm/s; (b)-(d) foram solidificadas em um forno tipo Bridgman, sendo que (b) apresenta velocidade de crescimento da ordem de 4,15 mm/s, (c) é resfriada a 1,52 mm/s e (d) sofre resfriamento a 0,48 mm/s. Adaptado de Xu et al. (2004).

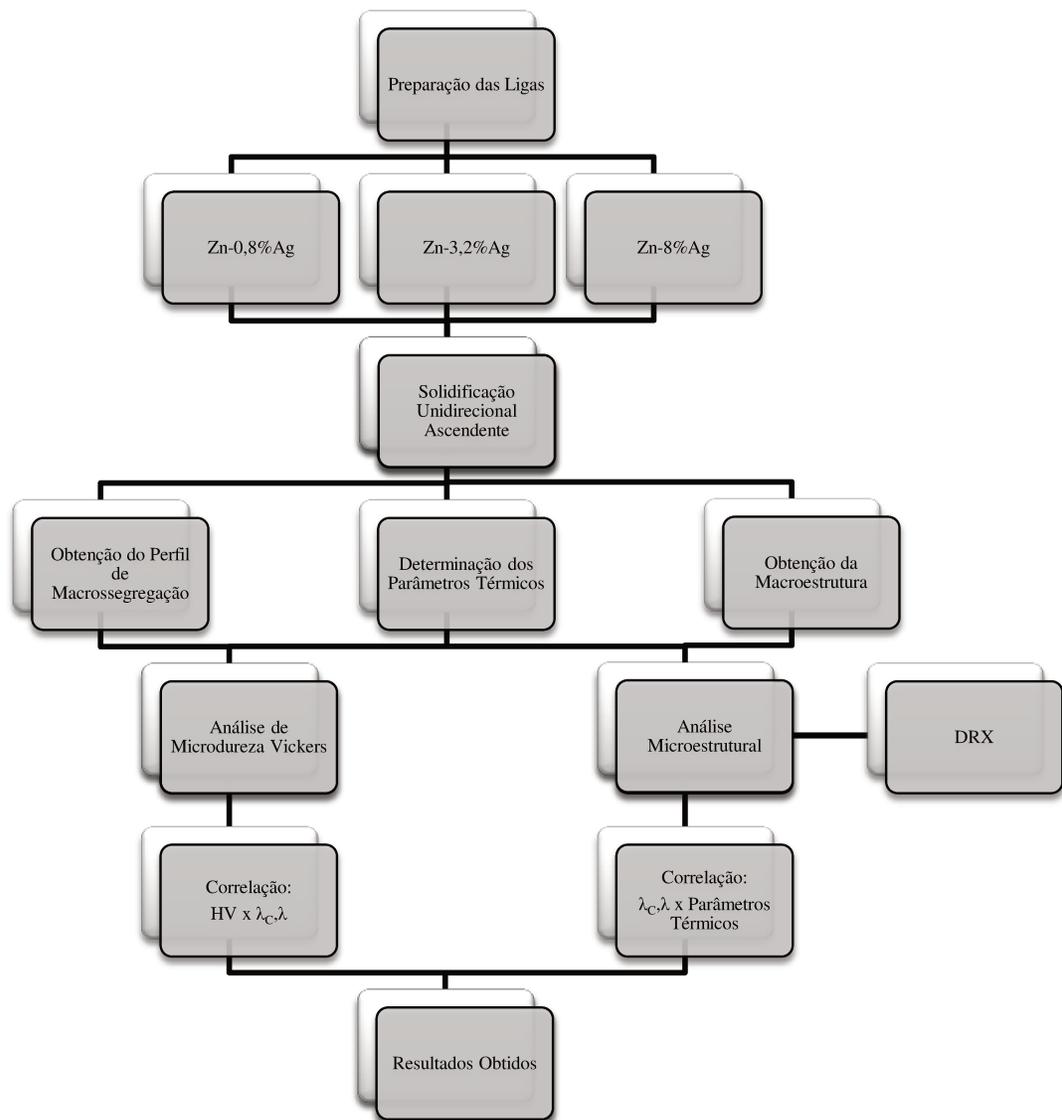


**Figura 2.19.** Evolução microestrutural de acordo com a velocidade de crescimento para a liga Zn-6,3 at%Ag, onde: (a) sofreu refusão a laser com velocidade de solidificação da ordem de 12 mm/s; (b) e (c) foram solidificadas em um forno tipo Bridgman, sendo que (b) apresenta velocidade de crescimento da ordem de 2,39 mm/s e (c) é resfriada a 0,002 mm/s. Adaptado de Xu et al. (2004).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Planejamento Experimental

A metodologia usada no estudo experimental efetuado envolveu, basicamente, as etapas ilustradas no diagrama da Figura 3.1 para a obtenção e análise das ligas estudadas.



**Figura 3.1.** Fluxograma do procedimento experimental

As ligas foram obtidas a partir de zinco e prata comercialmente puro, conforme é apresentada a análise química na Tabela 3.1. As ligas foram preparadas seguindo os seguintes passos:

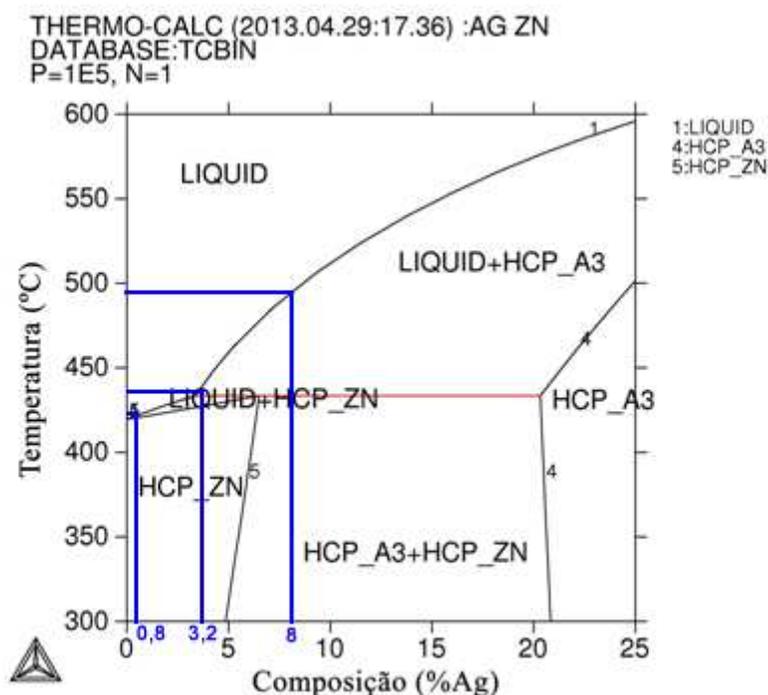
- a) Pesagem dos metais (Zn, Ag) para a composição das ligas;
- b) O zinco foi colocado em um cadinho de carbetto de silício, previamente revestido com uma camada de material refratário (cimento QF-180), para aumentar sua durabilidade e evitar a contaminação das ligas, e em seguida foi levado a um forno tipo mufla com temperatura máxima de trabalho de 500 °C, interior revestido de placas refratárias e controle de processamento de temperatura;
- c) Em função da grande diferença entre os pontos de fusão do zinco com  $T_f = 419$  °C e da prata com  $T_f = 962$  °C, a incorporação do Ag 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 da Ag no Zn (GOULART, 2010; CANTÉ, 2009; SIQUEIRA, 2002);

Garantindo a total difusão do soluto na matriz do solvente, a mistura metálica é retornada ao forno por 20 minutos e retirada para ser novamente homogeneizada.

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

METAL	Composição Química (% em peso)								
	Pb	Fe	Ti	Ag	Si	Al	Cu	P	Zn
Zn	0,012	0,015	-	-	0,003	-	-	-	99,97
Ag	1,293	0,025	0,0154	97,854	0,477	0,290	0,027	0,019	0,019

Neste trabalho foram analisadas ligas de composição monofásica (Zn-0,8%Ag), de composição hipoperitética (Zn-3,2%Ag) e uma composição hiperperitética (Zn-8%Ag). A Figura 3.2 apresenta o diagrama parcial de fases em equilíbrio para o sistema peritético Zn-Ag, determinado através de um software de termodinâmica computacional (Thermo-Calc).



**Figura 3.2.** Diagrama de fases parcial Zn-Ag (Thermo-Calc®).

As composições químicas das ligas foram aferidas através do perfil de concentração de soluto ao longo do comprimento dos lingotes obtidos, determinados por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX), permitindo uma aferição mais precisa da composição final das ligas produzidas e eventuais perfis de macrosegregação. A Tabela 3.2 apresenta os teores de Zn e Ag fornecidos pelo FRX para as ligas Zn-Ag.

**TABELA 3.2.** Composição química das ligas produzidas (% em massa).

Liga	%Zn	%Ag
Zn-0,8%Ag	99,22	0,78
Zn-3,2%Ag	96,8	3,2
Zn-8%Ag	92	8

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. As propriedades termofísicas são necessárias nesse trabalho para realizar e calcular

resultados de modelos teóricos de crescimento celular e dendrítico da literatura. Dessa forma, devido à escassez de estudos completos sobre ligas do sistema Zn-Ag algumas propriedades termofísicas aqui usadas foram extraídas de trabalhos da literatura (Xu *et al.*, 2004), e outras foram determinadas através do software Thermo-Calc. A Tabela 3.3 apresenta algumas propriedades termofísicas usadas neste trabalho.

**TABELA 3.3.** Propriedades termofísicas de liga do sistema Zn-Ag usadas para cálculos teóricos (XU *et al.*, 2004; Thermo-Calc®)

Propriedades	Símbolo	Zn-0,8% Ag
Temperatura <i>liquidus</i> (°C)	T <sub>L</sub>	425
Temperatura <i>solidus</i> (°C)	T <sub>S</sub>	421
Coefficiente de Gibbs-Thomson (m.K)	Γ	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>
Coefficiente de partição	k <sub>0</sub>	2,14
Inclinação <i>liquidus</i> (°C/ % massa)	m <sub>L</sub>	3,63

### 3.2. Equipamentos e Materiais Utilizados

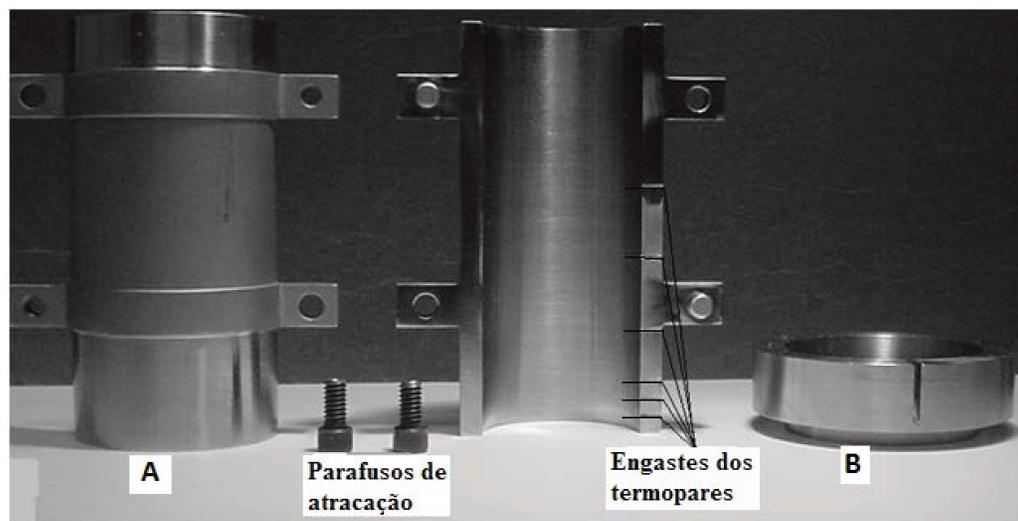
**Balança Digital** modelo AS 5000, carga máxima 5000g e carga mínima 0,25 g, utilizada para a pesagem dos materiais usados na fabricação das ligas.

**Máquina de corte de amostras:** máquina de corte de amostra com disco abrasivo ou disco de diamante e com controle de parâmetros de rotação e avanço, para a preparação de amostras para análises. Fabricante Buehler, modelo Isomet 4000®.

**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.

**Forno Tipo Mufla** marca Brasimet, temperatura máxima 1300 °C, com interior revestido de placas refratárias e controle processado de temperatura.

**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.

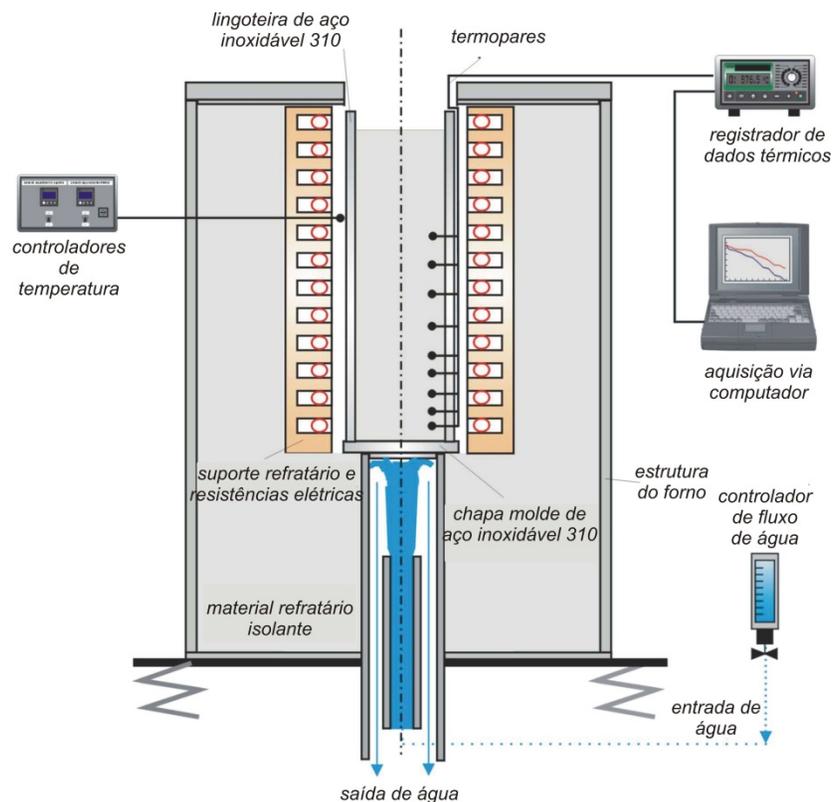


**Figura 3.3.** a) lingoteira e b) chapa molde

**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 com bainha externa de aço inoxidável 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°).

**Dispositivo de Solidificação Vertical Ascendente:** É composto por uma carcaça externa em aço no formato cilíndrico, possuindo uma camada interna de massa refratária e suportes refratários para as resistências elétricas. 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 de controle do dispositivo controla duas zonas de

aquecimento. A lingoteira é colocada na região central do dispositivo, sendo envolvida pelas resistências. O sistema de refrigeração do dispositivo, que conta com um rotâmetro de acrílico (este rotâmetro permite parametrizar o fluxo de água utilizado nos diferentes experimentos) é formado por um duto, que se localiza na parte inferior do dispositivo próximo à lingoteira, possibilitando ao fluido refrigerante atingir a lingoteira na parte inferior, promovendo a extração de calor e impondo uma solidificação unidirecional vertical. As resistências têm sua potência controlada em uma zona de aquecimento, através de sensores digitais de temperatura. 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.

**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.

**Rotâmetro:** 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 °C.

### 3.3. Análise da Macrossegregação

Para a determinação de eventuais perfis de macrossegregação, as amostras 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; 2; 3,5; 6; 8; 10; 12; 15; 20; 25; 30; 35; 40; 50; 60; 70; 87 mm a partir da base do lingote, através de uma máquina de corte de precisão (IsoMet 4000 Buehler) utilizando um disco de diamante. A Figura 3.5 exemplifica o procedimento. Posteriormente, as amostras foram lixadas sequencialmente por lixas de granulação 320, 400 e 600 *mesh*. O equipamento utilizado foi um Espectrômetro de Fluorescência, modelo Rigaku RIX3100 (Figura 3.6).



**Figura 3.5.** Esquema da obtenção de amostras para análise de: macrossegregação e microestruturas.



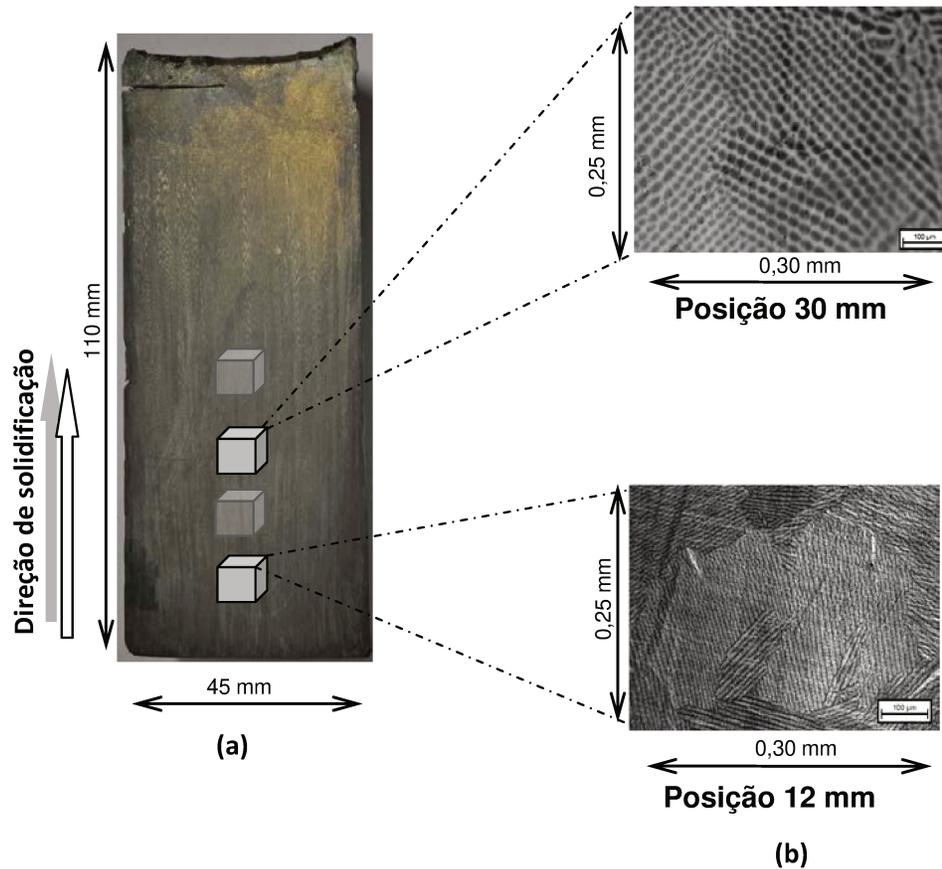
**Figura 3.6.-** Espectrômetro de fluorescência de raios X, modelo Rigaku RIX 3100.

### **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 (CASTANHO 2013, BRITO, 2012; SIQUEIRA, 2002; GOULART, 2010; CANTÉ, 2008; ROSA, 2007; ROCHA, 2003; OSÓRIO, 2000), e que serão descritas a seguir.

#### **3.4.1. Análise Macrográfica**

Para verificação da morfologia macroestrutural induzida pelas condições de solidificação, a amostra foi seccionada longitudinalmente ao meio, sendo uma das metades utilizada para caracterização macroestrutural, lixada com lixas de granulação 100 a 600 *mesh*, em seguida atacada com um reagente químico composto por: 95ml etanol + 5ml HCl. A Figura 3.7 mostra o exemplo da face de um corpo de prova da liga Zn-0,8%Ag, evidenciando locais de onde foram retiradas amostras para análises da microestrutura.



**Figura 3.7.** Representação esquemática adotada para análise: (a) seccionamento longitudinal; (b) seccionamento transversal para quantificação de  $\lambda$ ,  $\lambda_C$  e microdureza.

#### 3.4.2 Análise Micrográfica - Determinação dos Espaçamentos Celulares e Interfásicos

As microestruturas foram obtidas a partir de cuidadosa preparação metalográfica. As amostras foram seccionadas em uma máquina de corte de precisão (IsoMet 4000 Buehler) com disco de diamante, porque eles produzem menor fluxo de metal do que as operações de serrar ou cortar. As amostras seccionadas correspondem às posições: 3,5; 6; 10; 12; 15; 30; 50; 70 mm a partir da base dos lingotes.

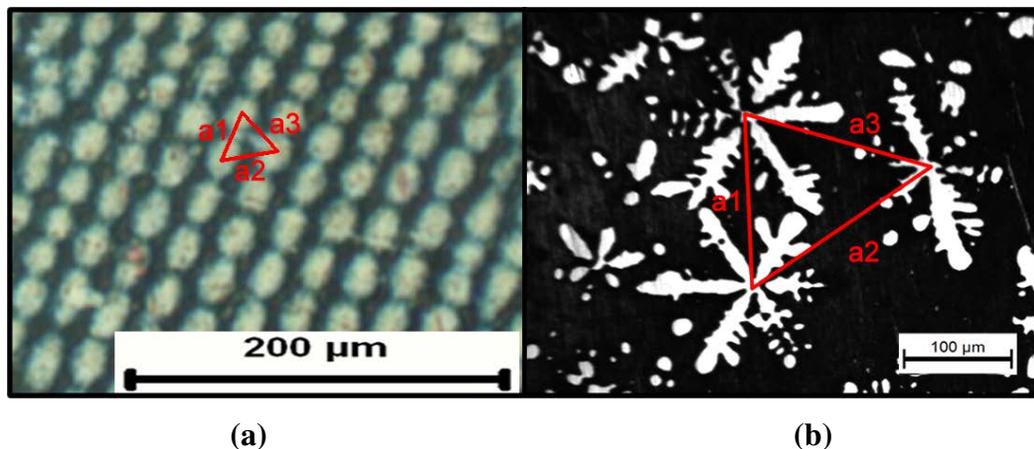
O bom acabamento superficial após o corte das amostras permitiu que se iniciasse o lixamento (usando uma lixadeira e politriz Aropol 2V da Arotec) com lixas a partir de 320 *mesh*,

e na sequencia: 400, 600, 1200 e 2500 *mesh*. No polimento foi utilizada pasta de diamante de 1  $\mu\text{m}$ . O ataque químico foi realizado com o auxílio do reagente de Palmerton (40g  $\text{CrO}_3$ ; 1,5g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e 200ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) por imersão durante 10s (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  $\lambda_c$  e  $\lambda$  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 3.8, utilizando-se o critério de vizinhança, que considera o valor do espaçamento igual à distância média entre o centro geométrico das células ou dendritas. (GÜNDÜZ e ÇARDILI, 2002). Foram realizadas no mínimo vinte e cinco medidas para cada posição selecionada, sendo que, ao final, obteve-se a média dos valores e o intervalo de dispersão.

$$\lambda_c, \lambda = \frac{a_1+a_2+a_3}{3} \quad (3.1)$$



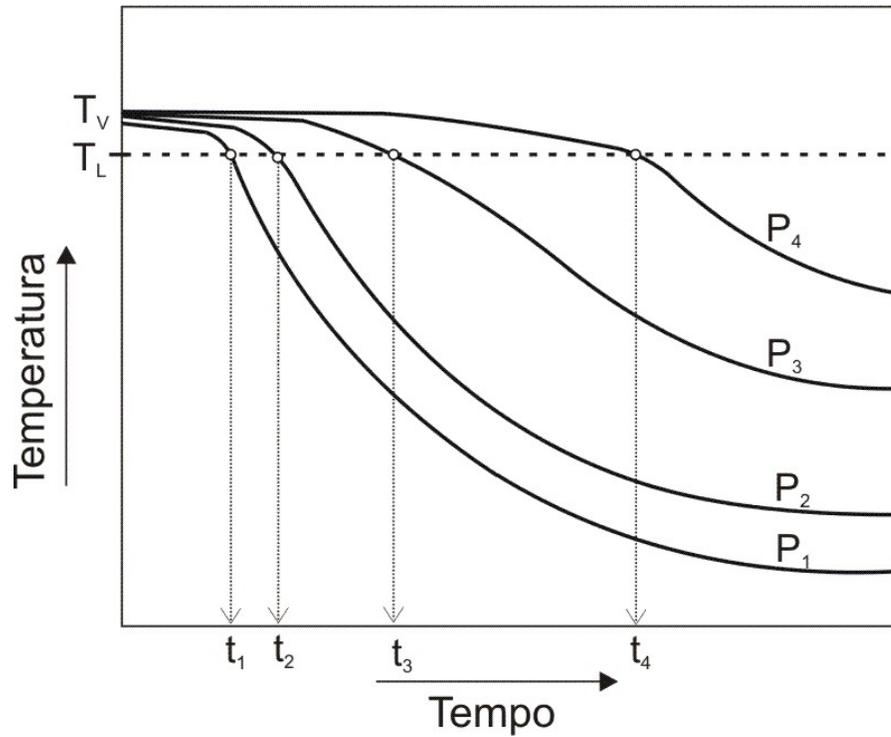
**Figura 3.8.** Esquema representativo das técnicas utilizadas para quantificar os espaçamentos celulares (a) e interfásicos (b) em seção transversal da microestrutura para medição de  $\lambda_c$  e  $\lambda$ ; a) Liga Zn-0,8%Ag; b) liga Zn-8%Ag.

### 3.5. Determinação das Variáveis Térmicas de Solidificação

As variáveis térmicas de solidificação; tempo de passagem da isoterma *liquidus* ( $t_L$ ) por cada posição dos termopares dentro dos lingotes, 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.

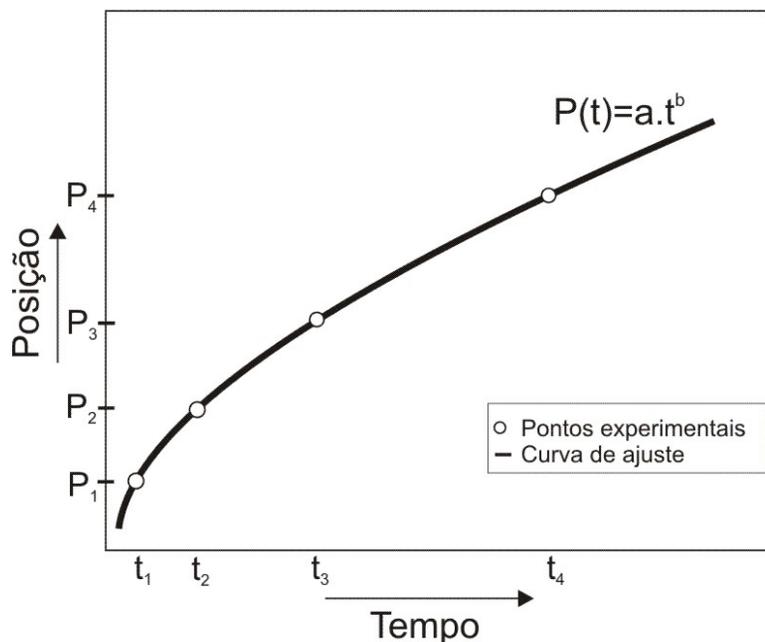
A determinação das variáveis se deu em duas etapas: em um primeiro momento foi feita a coleta dos dados da solidificação onde os termopares enviam as informações ao dispositivo conectado a um computador que transforma a leitura de dados em um arquivo de bloco de notas tabelado em pares ordenados, tempo e temperatura ( $t, T$ ), para cada termopar. Posteriormente foram feitos os cálculos dos parâmetros térmicos de solidificação por meio de um programa computacional em linguagem de programação C++ criado pelo grupo de pesquisas em solidificação da Unicamp, GPS, de acordo com os seguintes procedimentos:

a) **Tempo de passagem da isoterma *liquidus*** ( $t_L$ ): Os resultados dos pares ordenados, posição do termopar em relação à base refrigerada do lingote e tempo ( $P, t$ ), obtidos a partir do procedimento experimental permitem, que sejam traçados gráficos experimentais da posição da isoterma *liquidus* com o tempo. Esses tempos são obtidos a partir da intersecção de uma horizontal indicativa de cada temperatura *liquidus* ( $T_L$ ) com as curvas de resfriamento para cada posição dos termopares ( $P$ ), ou seja, a partir da  $T_L$  da liga analisada traça-se uma reta paralela ao eixo dos tempos. Através das intersecções dessa reta com as respectivas curvas de 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. Os resultados dos pares ordenados obtidos são interpretados pelo software que, para cada coluna de dados de um termopar, reconhece o tempo em que a temperatura *liquidus* foi atingida durante a solidificação e cria um novo arquivo de dados de tempo e posição ( $t, \text{posição}$ ). A Figura 3.9 representa esquematicamente a indicação dos tempos em que a  $T_L$  é atingida para diferentes posições de termopares, sendo  $P_1$  o termopar mais próximo da superfície do molde com seu respectivo tempo  $t_1$  e  $P_4$  o mais afastado, com a indicação do tempo  $t_4$ .



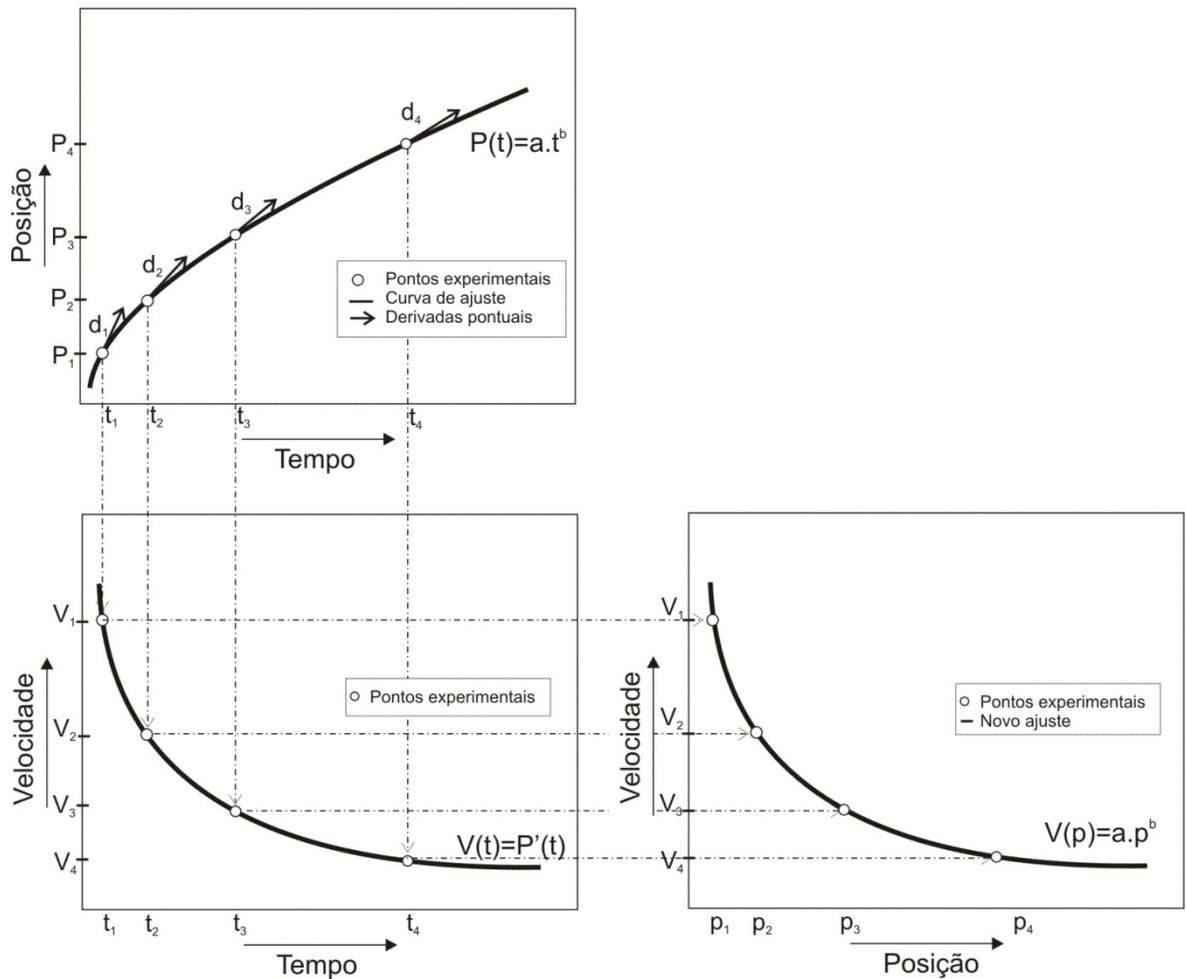
**Figura 3.9.** Perfil de temperatura indicando o tempo de passagem da isoterma *liquidus*.

Para gerar uma curva que represente o deslocamento desta isoterma em todo o lingote solidificado, os dados são ajustados matematicamente pelo programa computacional através do método dos mínimos quadrados, gerando uma função  $P(t) = a.t^b$ . A Figura 3.10 apresenta um esquema do gráfico com os pontos experimentais de coordenadas (tempo, posição) e o ajuste matemático gerado pelo programa.



**Figura 3.10.** Deslocamento da posição da isoterma *liquidus* em função do tempo

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 experimental  $P(t)$  ajustada anteriormente pelo programa, isto é,  $V_L = \frac{dP}{dt}$ . A derivada da função  $P$  é aplicada em cada instante de tempo de passagem da isoterma *liquidus* correspondente a cada termopar, gerando outro arquivo de dados em bloco de notas com as derivadas pontuais tabeladas com seus respectivos tempos (tempo,  $P'(t)$ ). Para obtenção do gráfico de velocidade em função da posição (posição  $P'(t)$ ), o programa cria um arquivo semelhante ao de velocidade pelo tempo e substitui a variável tempo pela posição. Porém, para obtenção de uma função do tipo potencial que represente esse novo gráfico, é necessário fazer outro ajuste, conforme exemplificado na Figura 3.11.

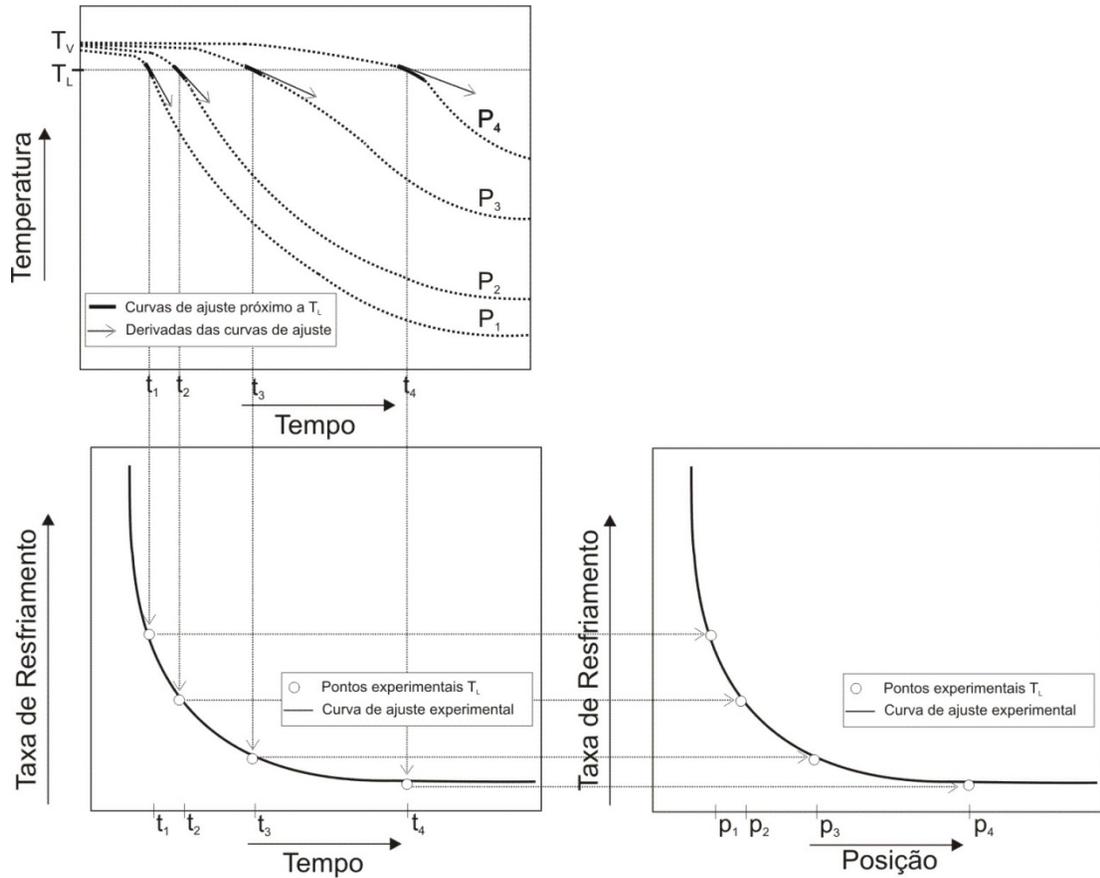


**Figura 3.11.** Representação esquemática da obtenção do gráfico das velocidades em função do tempo e em função da posição

c) **Taxa de resfriamento ( $\dot{T}$ ):** As taxas de resfriamento  $\dot{T} = \frac{\Delta T}{\Delta t}$  à frente da isoterma

*liquidus* são calculadas pelo programa computacional através da derivada de uma pequena curva suave ajustada na região próxima ao instante de tempo onde o perfil térmico atinge a temperatura *liquidus*, como exemplificado na Figura 3.12. Para cada perfil de resfriamento foi ajustada uma curva polinomial de segunda ordem através do ajuste de um pequeno intervalo de pontos experimentais imediatamente anteriores e posteriores ao tempo experimental de passagem da isoterma, de forma que seja obtida uma curva suave. Okamoto e Kishitake (1975), utilizam apenas um ponto anterior e um posterior ao tempo de passagem da  $T_L$ . Como a derivada dessa curva proposta pelo programa computacional é sensível na região de inclinação do gráfico onde

ocorre o início da transformação líquido/sólido, calculando através do procedimento do ajuste de uma região de pontos como apresentado evita-se o erro de se utilizar um tempo que não corresponda ao tempo de passagem da isoterma *liquidus*.



**Figura 3.12.** Esquema para o cálculo das taxas de resfriamento ( $\dot{T}$ ) em função do tempo e da posição.

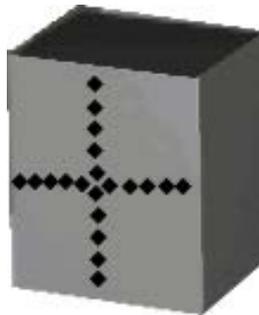
d) **Gradiente térmico à frente da interface sólido/líquido ( $G_L$ ):** o gradientes térmicos

são calculados pelo programa através da equação  $G = \frac{\dot{T}}{V_L}$  (GARCIA, 2007), sendo gerado

automaticamente um arquivo tabelado com os pares ordenados (tempo, gradiente). A obtenção do gráfico do gradiente em função da posição foi feita semelhantemente à metodologia exemplificada para obtenção das curvas “velocidade x posição” e “taxa x posição”.

### 3.6. Ensaio de Microdureza Vickers

Os ensaios de microdureza Vickers foram realizados de acordo com o esquema da Figura 3.13. Foram realizadas 20 medidas para cada posição analisada ao longo do comprimento dos lingotes. A maior influência da extração de calor ocorre na base do lingote, onde deve ocorrer uma maior variação da morfologia microestrutural, portanto, foram utilizadas as mesmas posições de amostras obtidas para a identificação de eventual macrosegregação. Em cada amostra seccionada na transversal foram obtidas 10 indentações na longitudinal e 10 indentações na transversal, levando como em consideração o centro como ponto de referência, com uma distância de 0,75 mm entre cada indentação. Nesse ensaio foi utilizada uma carga de 200 gf e um tempo de 10 segundos. O equipamento utilizado foi um microdurômetro modelo Shimadzu HMV, com uma interface assistida por computador.



**Figura 3.13.** Esquema representativo para realização do ensaio de Microdureza Vickers.

### 3.7. Ensaio de Difração de Raios-X (DRX)

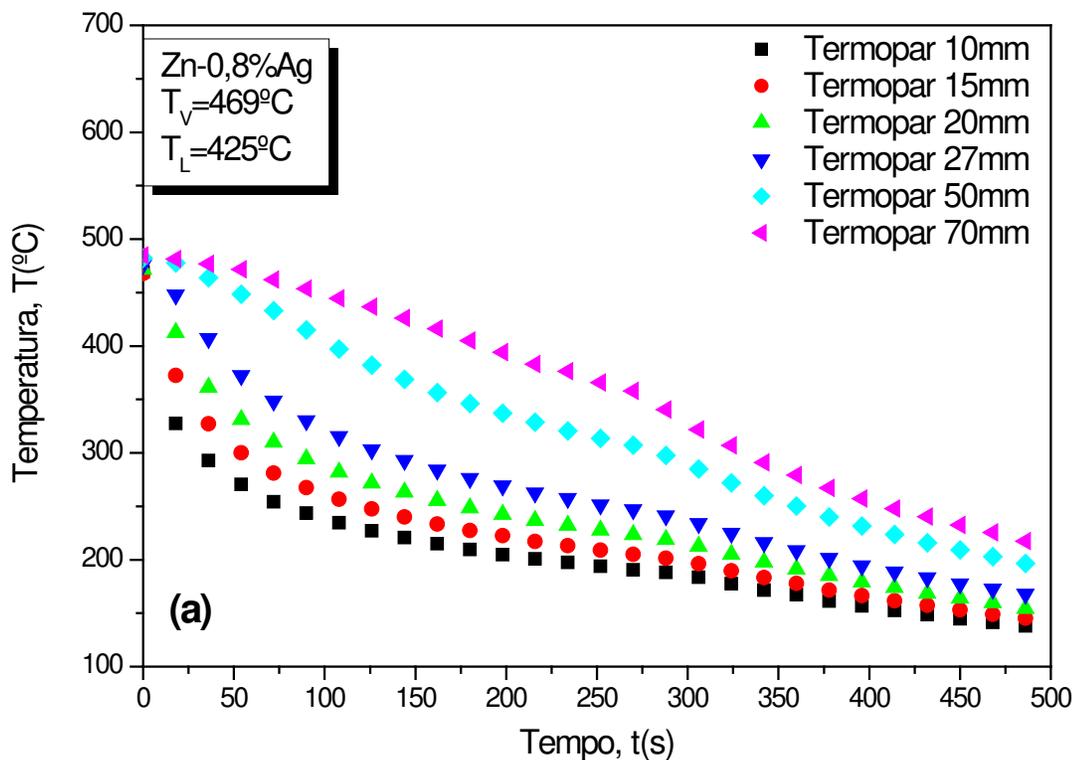
Foram utilizadas cinco amostras ao longo de lingote de cada liga para o ensaio de DRX. As análises foram realizadas a fim de determinar as fases presente nas microestruturas obtidas ao longo desse trabalho. Os espectros foram obtidos através de um Difratorômetro Shimadzu XRD-7000 (Departamento de Engenharia de Materiais - DEMa- Universidade Federal de São Carlos) e

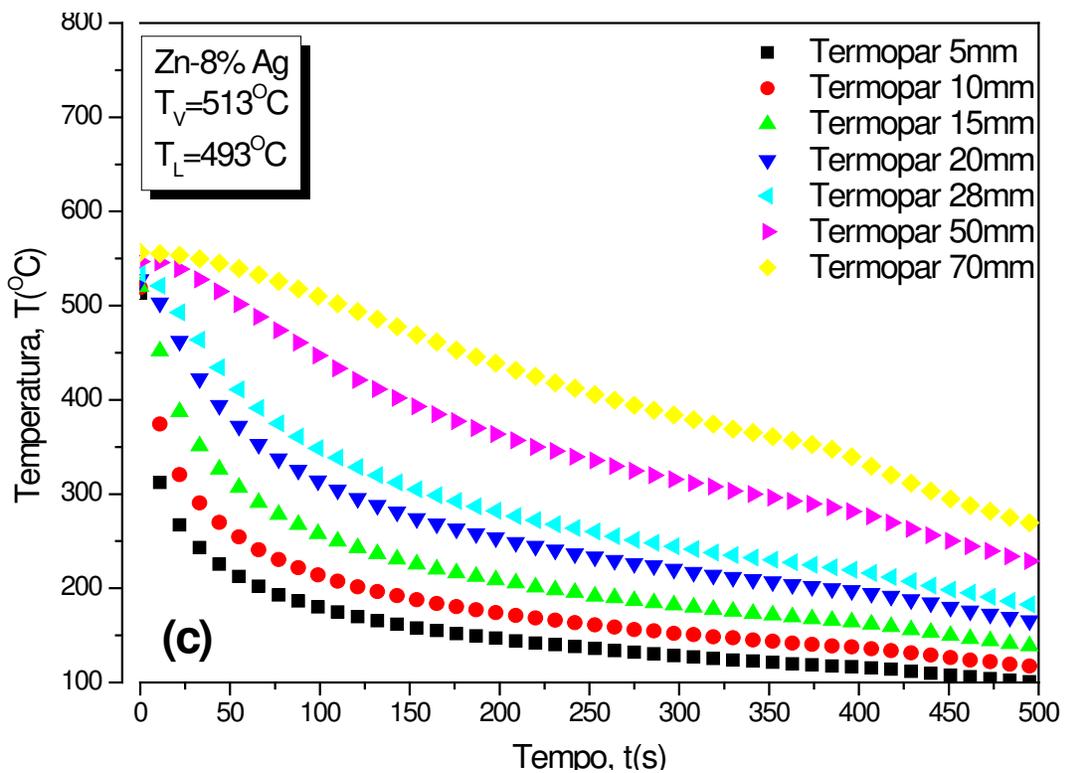
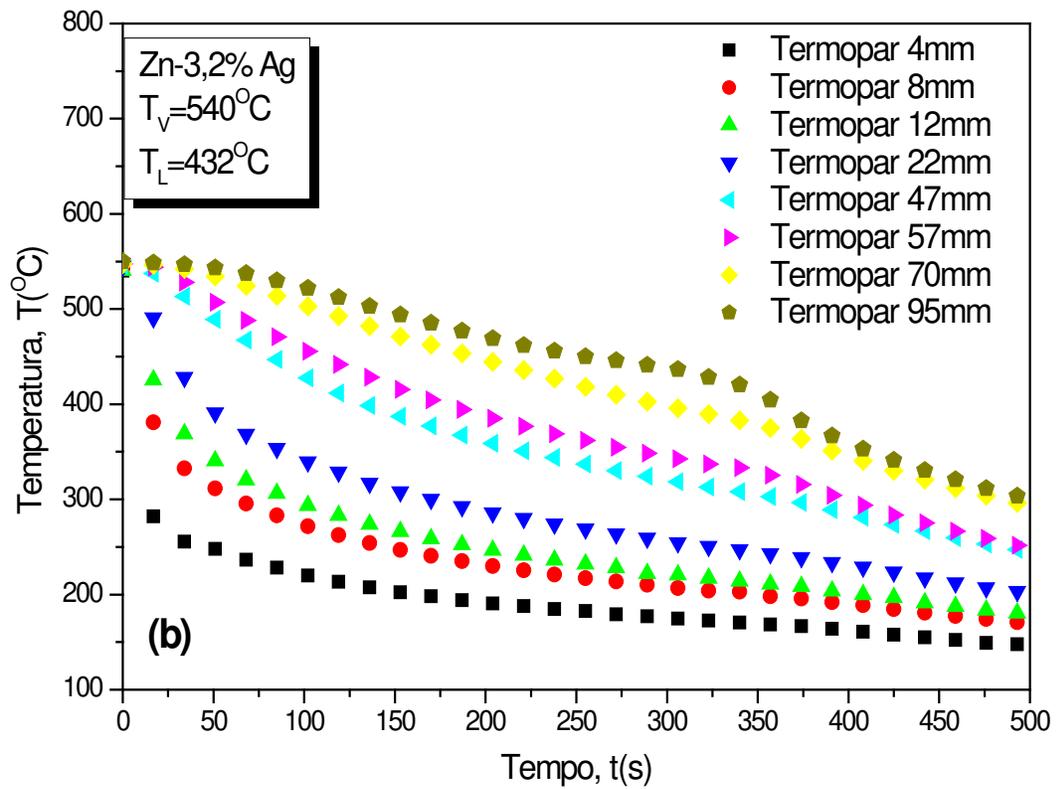
anodo de cobre ( $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ) em um intervalo de  $5^\circ$  a  $90^\circ 2\theta$ . Para a identificação das fases das ligas utilizou-se o programa X'Pert HighScore da PANalytical e a base de dados PDF2 do ICDD.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Curvas de Resfriamento

Na Figura 4.1 pode-se observar as curvas de resfriamento obtidas para as ligas: (a) Zn-0,8%Ag (monofásica); (b) Zn-3,2%Ag (hipoperitética); (c) Zn-8%Ag (hiperperitética). A obtenção desses dados foi realizada através de um mapeamento térmico da extração de calor ao longo do comprimento dos lingotes em função do tempo. Esses dados são de fundamental importância para a determinação dos parâmetros térmicos de solidificação: taxa de resfriamento ( $\dot{T}$ ), velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* ( $V_L$ ) e o gradiente térmico à frente da isoterma *liquidus* ( $G_L$ ).  $T_V$  é a temperatura correspondente ao termopar mais próximo à base refrigerada nos instantes iniciais da solidificação. Através desses parâmetros pode-se estabelecer correlações com a evolução microestrutural.

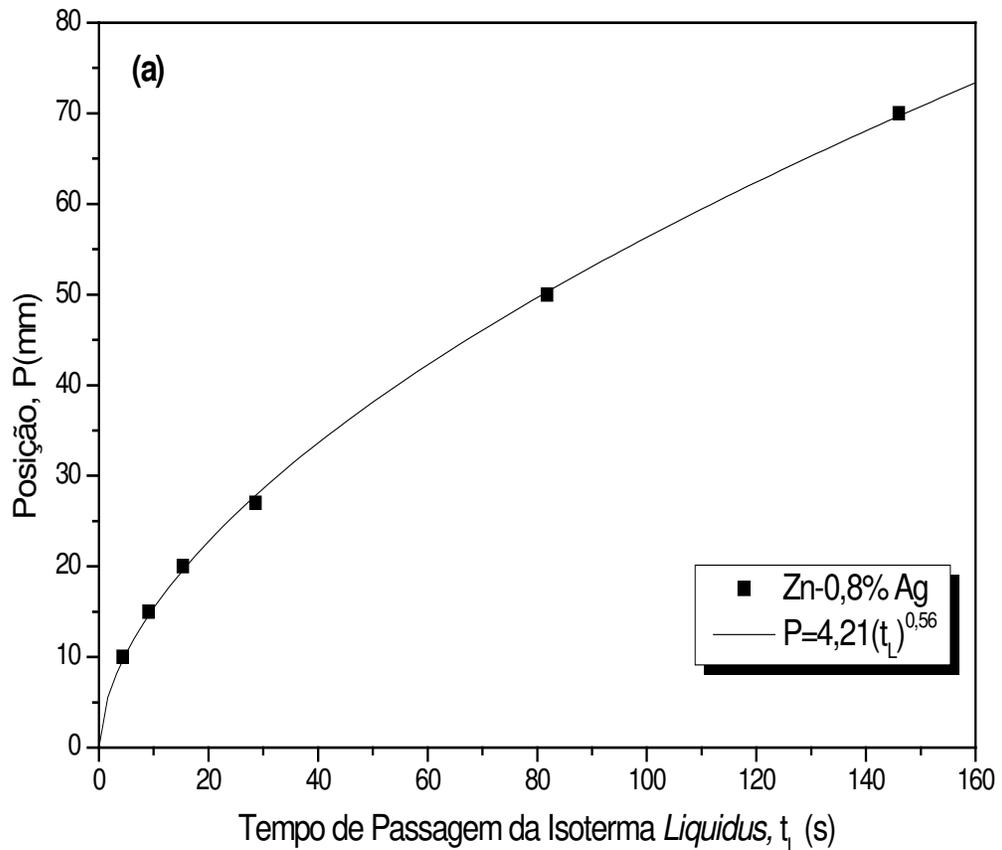


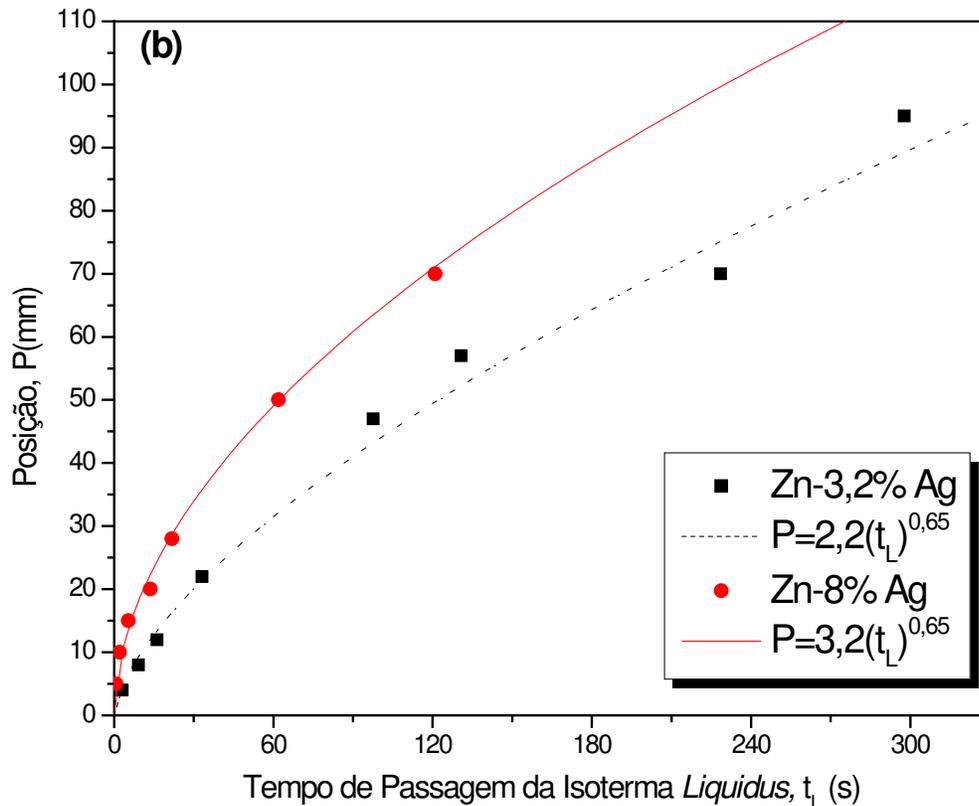


**Figura 4.1.** Curvas de resfriamento das ligas: (a) Zn-0,8%Ag; (b) Zn-3,2%Ag; (c) Zn-8%Ag.

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

A partir das curvas de resfriamento (Figura 4.1) foram obtidas curvas de posição de cada termopar em relação à interface metal/molde, em função do tempo correspondente à passagem da isoterma *liquidus* ( $t_L$ ) por cada termopar,  $P = f(t_L)$ , 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 ligas monofásica e peritéticas estudadas.





**Figura 4.2.** Curvas Posição x Tempo de passagem da isoterma *liquidus* das ligas: (a) monofásica; (b) peritéticas.

Para o cálculo da velocidade da isoterma *liquidus* ( $V_L$ ) parte-se da função potência determinada para cada liga na Figura 4.2, a partir do ajuste aos pontos experimentais. A derivada desta função em relação ao tempo permitiu a obtenção dos valores para as velocidades da isoterma *liquidus*, ou seja,  $V_L = \frac{dP}{dt}$ .

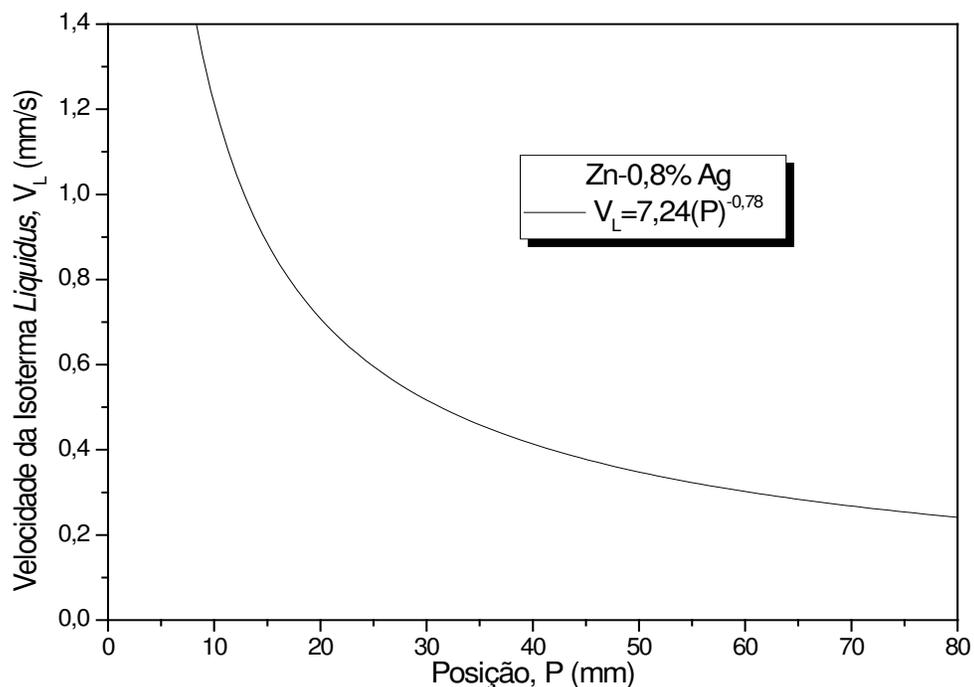
As taxas de resfriamento ( $\dot{T}$ ) foram determinadas considerando-se os dados térmicos coletados imediatamente após a passagem da isoterma *liquidus* por cada termopar sendo representada por expressões do tipo  $\dot{T} = C(P)^a$ .

O gradiente de temperatura frente à interface de solidificação ( $G_L$ ) foi calculado a partir da expressão  $G_L = \frac{\dot{T}}{V_L}$ , expressão válida para condições em que o transporte de calor no líquido realiza-se essencialmente por condução térmica, ou seja, que não existam correntes convectivas

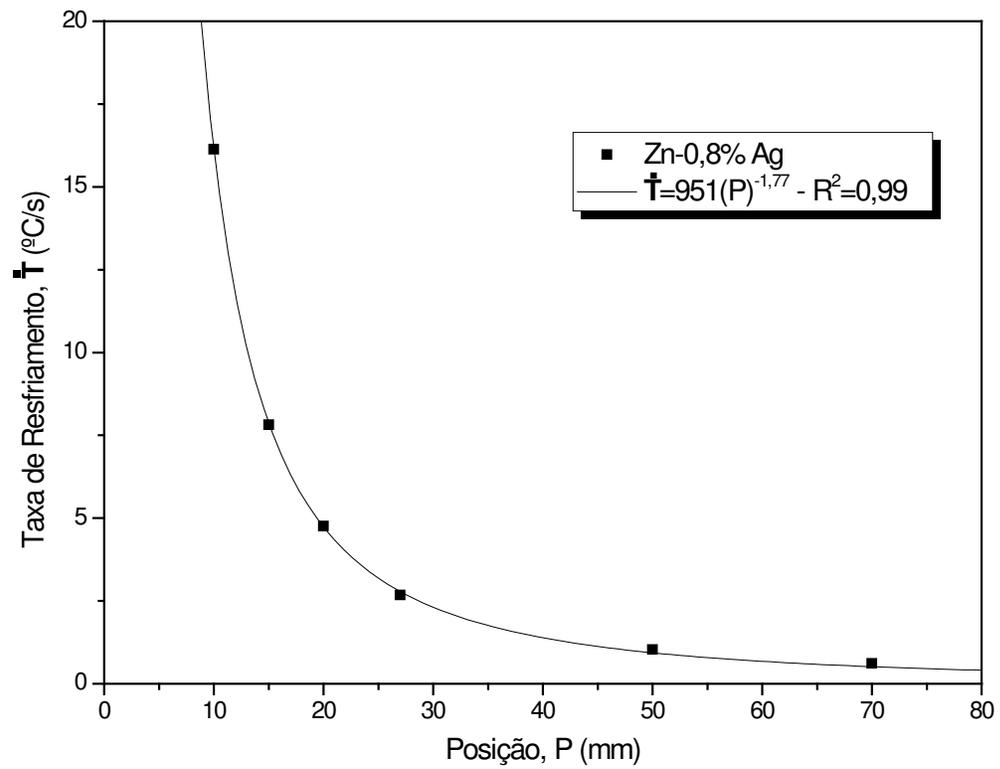
no líquido induzidas nem por diferenças de temperatura nem por movimentos de massa provocados pela segregação de soluto.

Observa-se nas Figuras 4.3 a 4.8 que as curvas apresentam um perfil decrescente para os parâmetros térmicos, ou seja, para a velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*, taxa de resfriamento e gradiente de temperatura. Com o afastamento da base refrigerada dos lingotes há uma diminuição gradativa dos valores dos parâmetros térmicos. Isto se deve ao progressivo crescimento da camada solidificada, e conseqüentemente com o aumento da resistência térmica do sólido à passagem de calor em direção ao molde. A qualidade do ajuste foi parametrizada em termos do coeficiente de correlação de mínimos quadrados  $R^2$ .

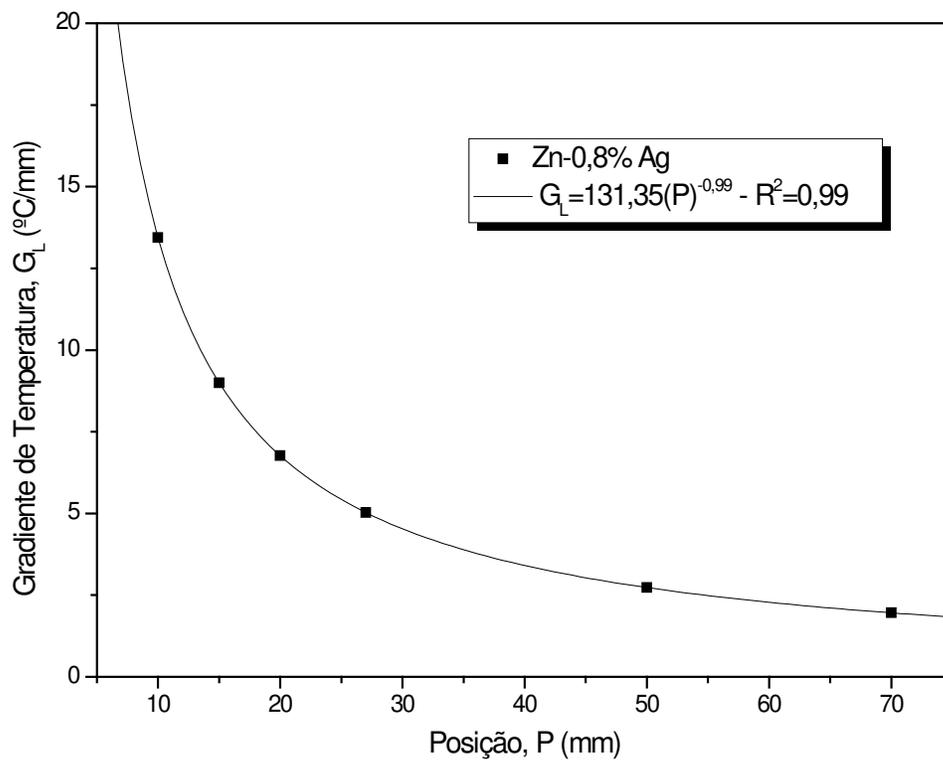
**a) Liga monofásica (Zn-0,8% Ag):** Para esta liga é apresentada na Figura 4.3 a velocidade da isoterma *liquidus*, na Figura 4.4 observa-se a taxa de resfriamento e na Figura 4.5 tem-se o gradiente de temperatura.



**Figura 4.3.** Velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* em função da posição para a liga Zn-0,8%Ag.

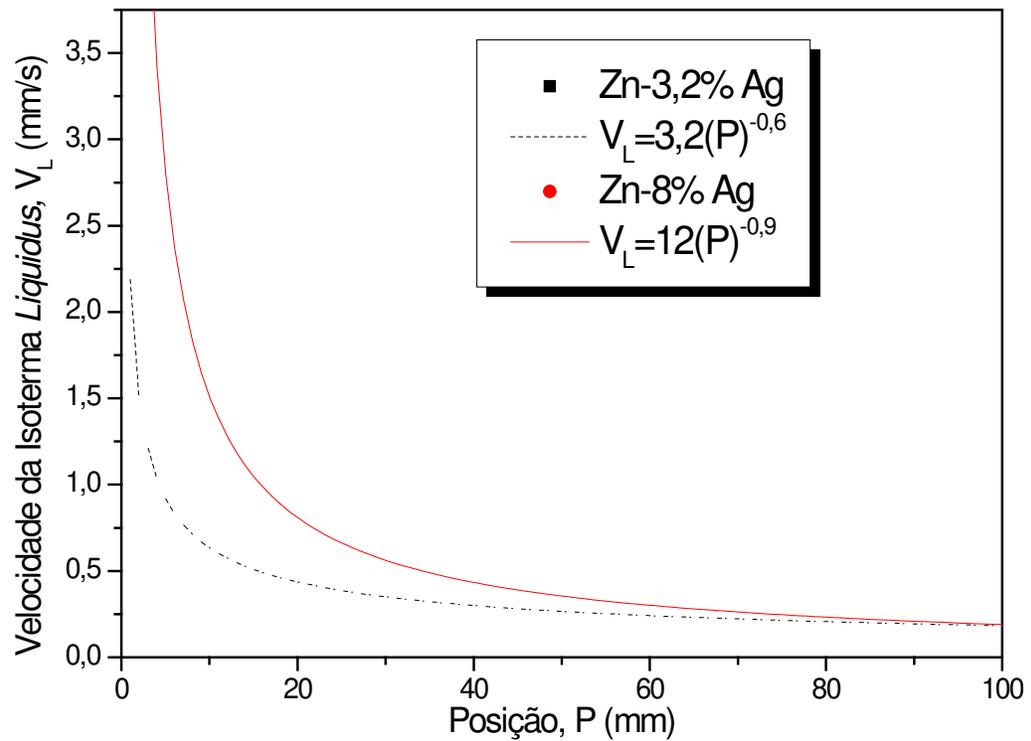


**Figura 4.4.** Taxa de resfriamento em função da posição para a liga Zn-0,8%Ag.

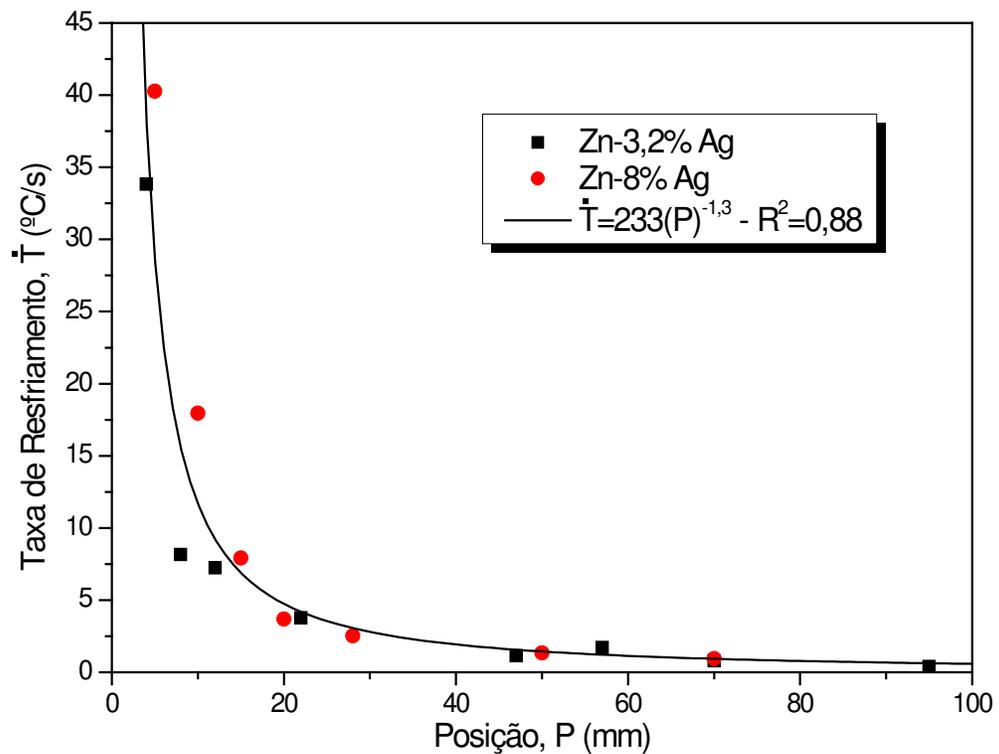


**Figura 4.5.** Gradiente térmico em função da posição para a liga Zn-0,8%Ag.

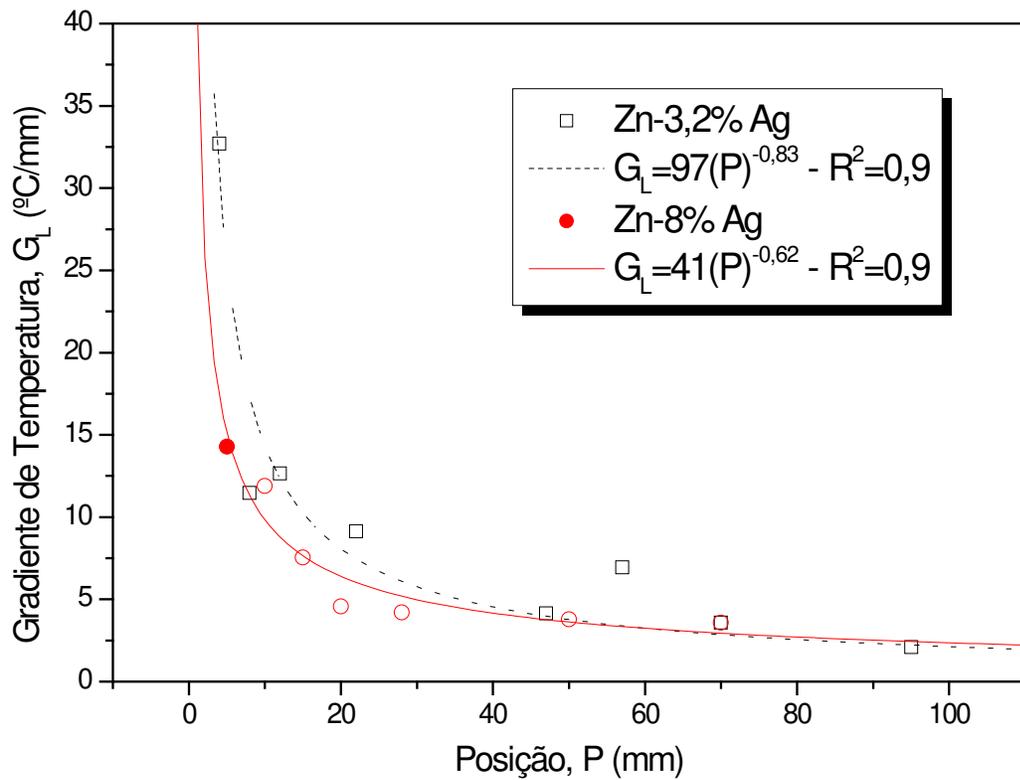
**b) Ligas peritéticas (Zn-3,2%Ag e Zn-8%Ag):** Para essas duas ligas, é apresentada na Figura 4.6 a velocidade da isoterma *liquidus*, na Figura 4.7 observa-se a taxa de resfriamento e na Figura 4.8 tem-se o gradiente de temperatura. Nota-se que para a velocidade da isoterma *liquidus* a liga hiperperitética (Zn-8%Ag) apresenta valor referente à posição do termopar mais próxima à base refrigerada, de cerca de 3,5 vezes maior que o correspondente da liga hipoperitética (Zn-3,2%Ag), e essa diferença vai diminuindo conforme vai se afastando da base refrigerada. Por outro lado, a taxa de resfriamento apresentou uma única lei para as duas ligas, enquanto o gradiente de temperatura apresenta uma tendência reversa à observada para a velocidade da isoterma *liquidus*, agora com a liga Zn-3,2%Ag apresentando valores 3 vezes superiores ao da liga Zn-8%Ag na posição referente ao primeiro termopar, mas de forma similar a  $V_L$ , com o afastamento da base refrigerada os valores decaem e tendem a apresentar resultados mais próximos nas posições mais afastadas. Isso evidencia o caráter interdependente dessas variáveis na solidificação transitória. Embora ambas as ligas tenham tido sua solidificação regida por um perfil de taxas de resfriamento essencialmente constante, as diferenças inerentes em suas propriedades termofísicas e temperaturas *liquidus* impuseram que a solidificação da liga 3,2%Ag se realizasse em condições de gradientes de temperatura mais elevados e menores velocidades de solidificação, ocorrendo o contrário para a liga com 8%Ag. Entretanto, a interdependência desses parâmetros térmicos ( $\dot{T}=G_L.V_L$ ) conduziu coincidentemente a taxas de mesma magnitude. Isso permite destacar a diferença entre a solidificação transitória e a solidificação permanente (tipo Bridgman). Nesse último tipo, a imposição artificial de taxas e velocidades aos experimentos, permitiria o planejamento de experimentos de crescimento de amostras das duas ligas sempre com a mesma taxa de resfriamento, desde que com devidos ajustes em  $G_L$  e  $V_L$ . Na solidificação transitória isso não é possível, é só uma oportuna conjunção de fatores e propriedades, como parece ser o presente caso, levaria a um perfil único de taxas de resfriamento.



**Figura 4.6.** Velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* em função da posição para as ligas Zn-3,2%Ag e Zn-8%Ag.



**Figura 4.7.** Taxa de resfriamento em função da posição para as ligas Zn-3,2%Ag e Zn-8%Ag.



**Figura 4.8.** Gradiante térmico em função da posição para as ligas Zn-3,2%Ag e Zn-8%Ag.

### 4.3. Macroestrutura de Solidificação

A Figura 4.9 apresenta macroestruturas das ligas monofásica e peritética. Observa-se que a liga monofásica apresenta crescimento colunar, enquanto que as ligas peritéticas apresentaram grãos equiaxiais refinados, conforme pode ser observado na macroestrutura típica dessas ligas mostrada na Figura 4.9b.



(a)

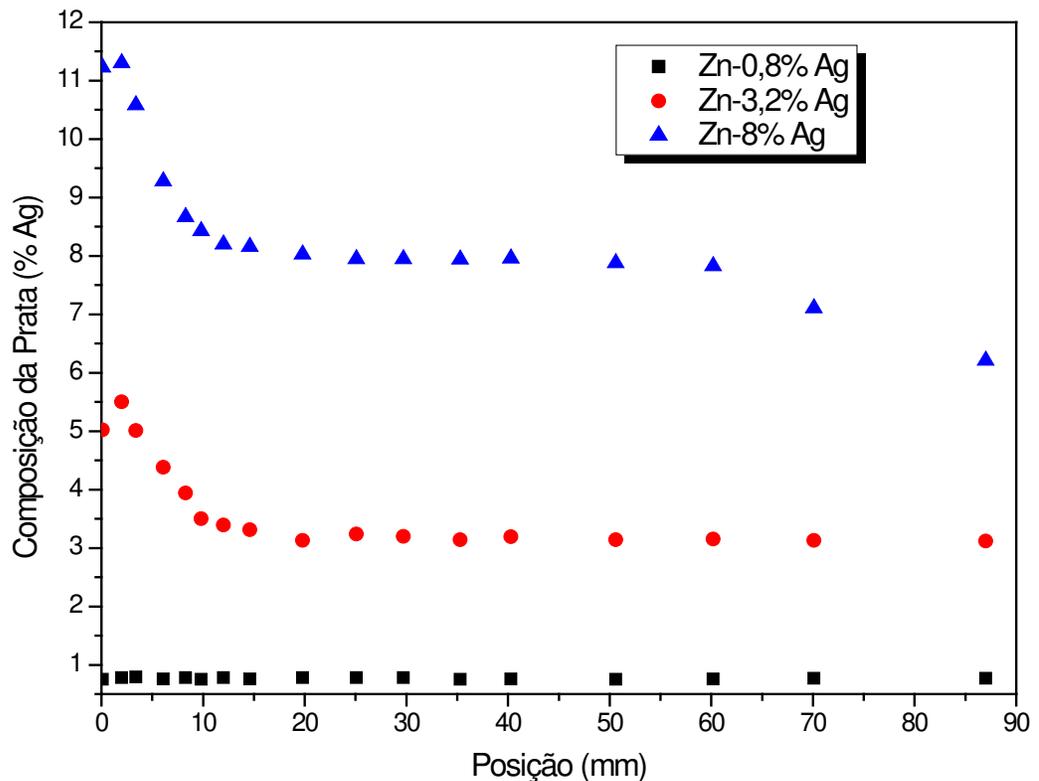


(b)

**Figura 4.9.** a) Macroestrutura colunar da liga Zn-0,8%Ag e b) Macroestrutura típica das ligas Zn-3,2%Ag e Zn8%Ag evidenciando os grãos equiaxiais.

#### 4. Concentração do Teor de Prata e Macrossegregação

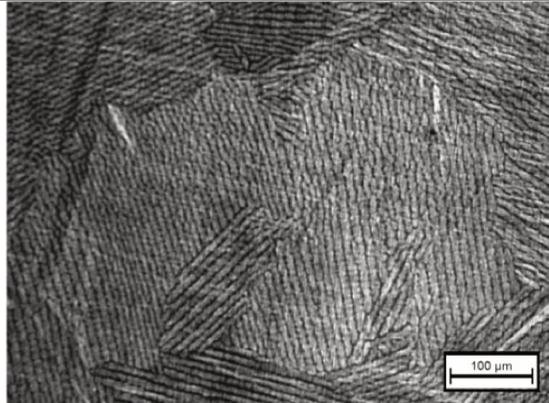
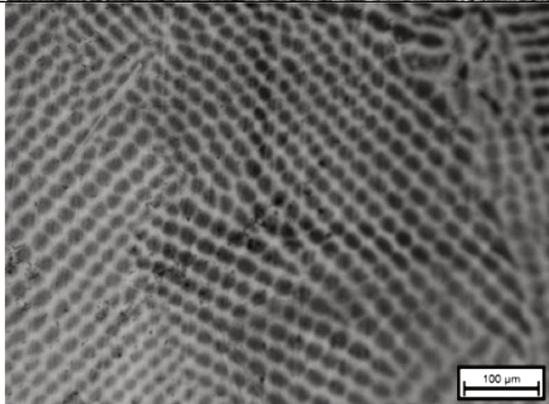
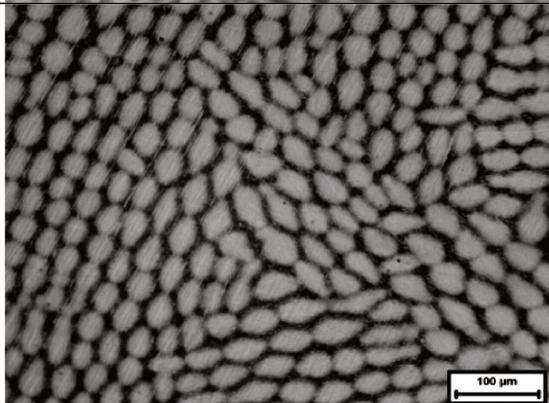
A Figura 4.7 mostra os perfis experimentais de concentração de Ag das ligas Zn-0,8%Ag, Zn-3,2%Ag e Zn-8%Ag ao longo do comprimento dos lingotes. A liga Zn-0,8%Ag não apresenta macrossegregação como pode ser observado, devido à baixa concentração de soluto. Entretanto, para as ligas peritéticas, Zn-3,2%Ag e Zn-8%Ag, a prata apresenta um perfil de segregação inversa, ou seja, a prata rejeitada durante a solidificação induzida por: pressão positiva no metal líquido, contração volumétrica, e maior densidade da prata em relação ao zinco, tem a tendência de migrar no sentido do vetor gravidade por conta da solidificação vertical ascendente. Isso faz com que as composições nas posições mais próximas da superfície refrigerada apresentem valores acima da concentração nominal de prata da liga.



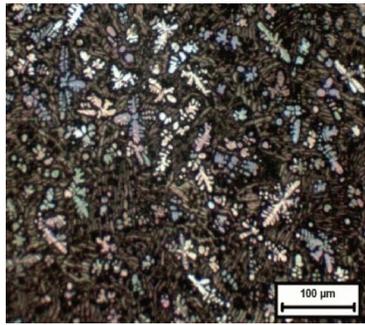
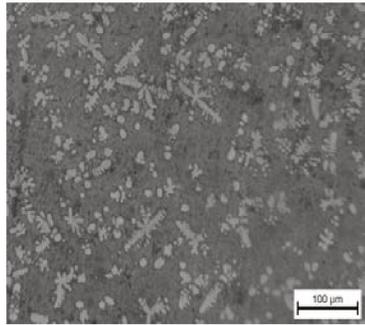
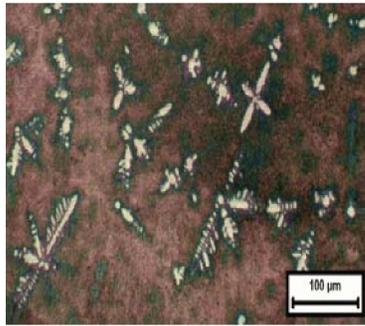
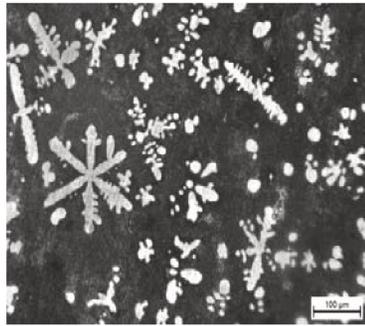
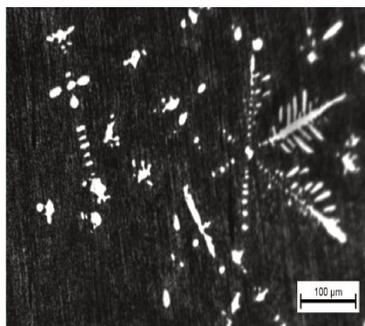
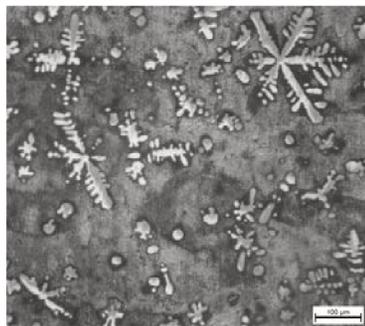
**Figura 4.10.** Perfis de macrossegregação de cobre ao longo do comprimento dos lingotes, obtidos por Fluorescência de Raios-X.

#### 4.5. Microestruturas

As microestruturas foram obtidas a partir da análise de secções transversais para diversas posições ao longo do comprimento dos lingotes. Foram observadas a presença de uma microestrutura celular e dendritas de fase primária disseminadas na matriz rica em zinco respectivamente para as ligas monofásica e peritéticas. Menores espaçamentos celulares ( $\lambda_C$ ) e espaçamentos interfásicos ( $\lambda$ ) foram observados para posições mais próximas da base refrigerada, aumentando gradualmente no sentido ascendente em direção ao topo do lingote. As Figuras 4.11 e 4.12 apresentam as microestruturas das ligas Zn-Ag obtidas neste trabalho, devidamente associadas aos valores locais de espaçamento celular/ interfásico e parâmetros térmicos.

Zn-0,8% Ag (Transversal)	Dados
	Posição: 12 mm $\dot{T}$ : 11,7 °C/s $V_L$ : 1 mm/s $\lambda_C$ : 12,2 μm
	Posição: 30 mm $\dot{T}$ : 2,3 °C/s $V_L$ : 0,51 mm/s $\lambda_C$ : 31,6 μm
	Posição: 50 mm $\dot{T}$ : 0,93 °C/s $V_L$ : 0,34 mm/s $\lambda_C$ : 43,9 μm

**Figura 4.11.** Microestrutura transversal da liga Zn-0,8%Ag solidificada direcionalmente, para as posições no lingote em relação à interface metal/molde: 12mm, 30mm, 50mm:  $\lambda_C$  é o espaçamento celular,  $V_L$  é a velocidade de resfriamento,  $\dot{T}$  é a taxa de resfriamento.

Zn-3,2% Ag (Transversal )	Dados	Zn-8% Ag (Transversal )	Dados
	Posição: 6 mm $\dot{T}$ : 23 °C /s $V_L$ : 1,1 mm/s $\lambda$ : 73 $\mu$ m		Posição: 10 mm $\dot{T}$ : 11,7 °C /s $V_L$ : 1,5 mm/s $\lambda$ : 71 $\mu$ m
	Posição: 30 mm $\dot{T}$ : 2,8 °C /s $V_L$ : 0,41 mm/s $\lambda$ : 102 $\mu$ m		Posição: 50 mm $\dot{T}$ : 1,4 °C /s $V_L$ : 0,35 mm/s $\lambda$ : 129 $\mu$ m
	Posição: 70 mm $\dot{T}$ : 0,9 °C /s $V_L$ : 0,25 mm/s $\lambda$ : 182 $\mu$ m		Posição: 70 mm $\dot{T}$ : 0,9 °C /s $V_L$ : 0,26 mm/s $\lambda$ : 163 $\mu$ m

(a)

(b)

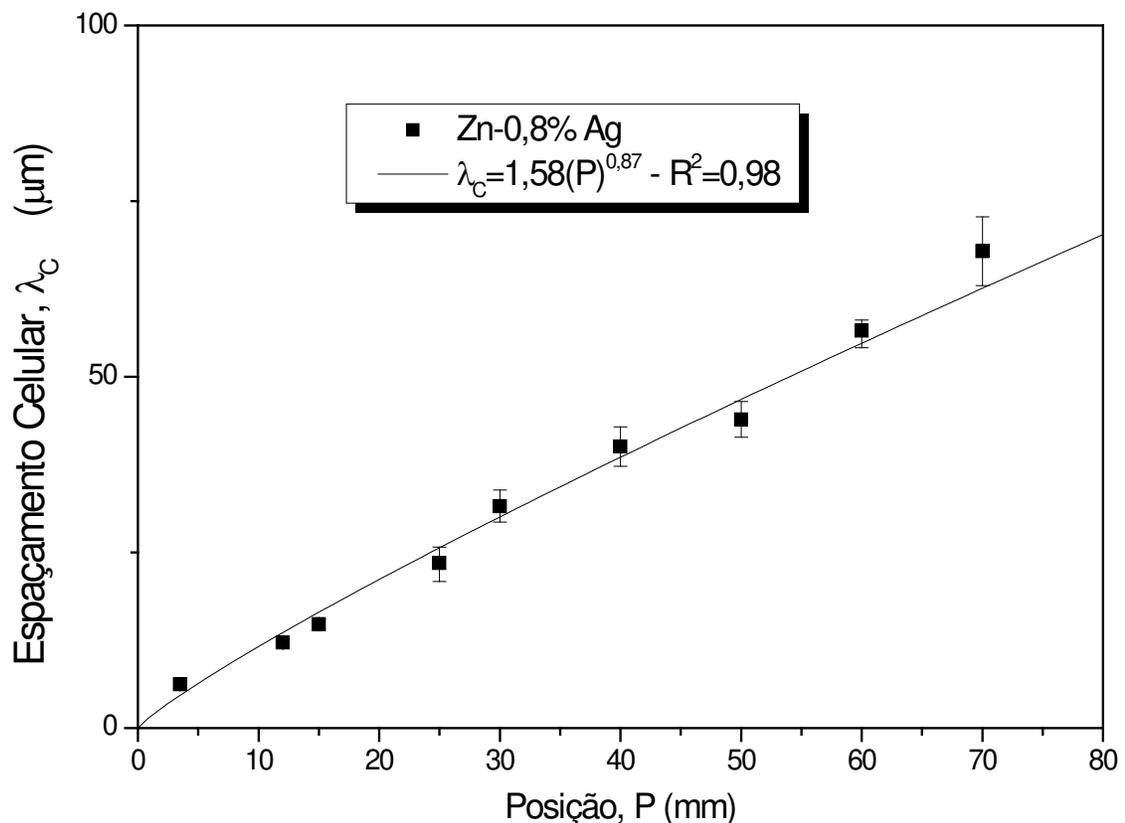
**Figura 4.12.** Microestrutura transversal das ligas peritéticas solidificadas direcionalmente, para as posições no lingote em relação à interface metal/molde: indicadas na tabela:  $\lambda$  é o espaçamento interfásico,  $V_L$  é a velocidade de resfriamento,  $\dot{T}$  é a taxa de resfriamento. (a) Zn-3,2%Ag (hipoperitética); (a) Zn-8%Ag (hiperperitética).

A microestrutura característica ao longo do lingote da liga Zn-0,8%Ag foi identificada como formada por células regulares de fase  $\eta$  (Solução sólida de prata em zinco). Essa microestrutura predomina por quase todo o lingote, com exceção de posições mais próximas à base refrigerada, ou seja, para taxas de resfriamento maiores do que 10 °C/s, onde foi identificada uma transição de células regulares para células tipo placa. Xu *et al.* ( 2004) reportaram a presença

de células tipo placa para taxas maiores 15 °C/s e 36 °C/s para as ligas de Zn-1%Ag e Zn-2,9%Ag respectivamente, em ligas solidificadas em regime estacionário em um forno tipo Bridgman. Brito *et al.* (2012) analisou ligas peritéticas Zn-Cu solidificadas em regime transitório e observou a ocorrência de células tipo placa para  $\dot{T}$  maiores que 16 °C/s para a liga Zn-2,2%Ag.

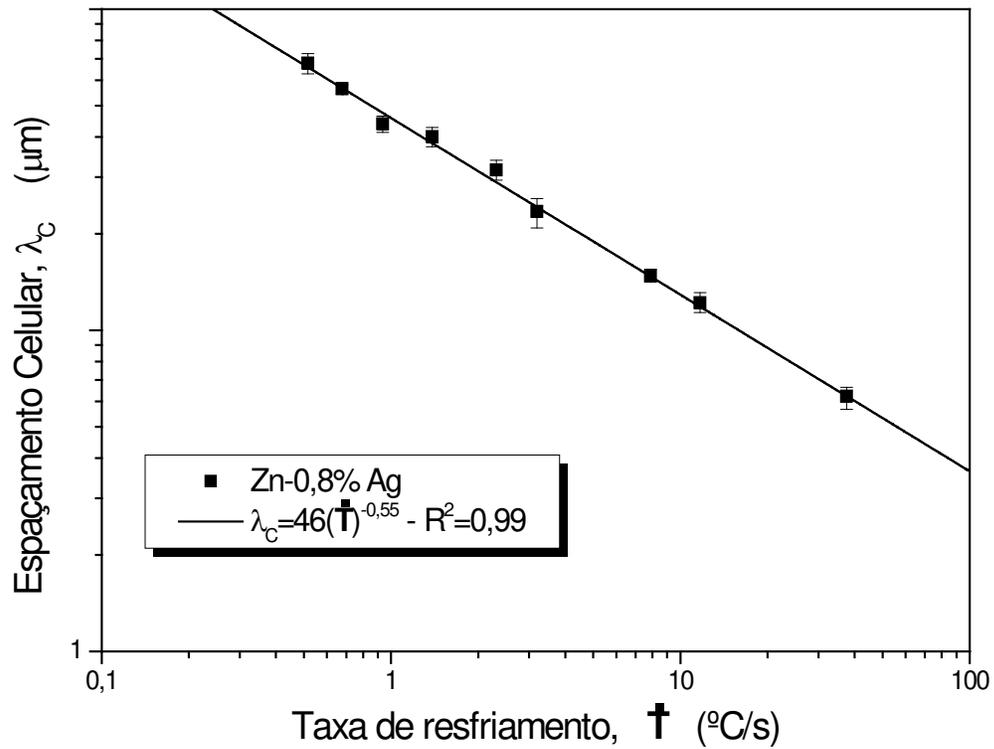
#### 4.6. Correlação entre Variáveis Térmicas de Solidificação e Parâmetros Microestruturais - Liga Monofásica (Zn-0,8% Ag)

Na Figura 4.13 pode ser observada evolução do espaçamento celular ( $\lambda_C$ ), em função da posição em relação à interface metal/molde para a liga Zn-0,8%Ag. Pode-se notar que para as posições mais afastadas da interface metal/molde há um aumento de espaçamento celular.

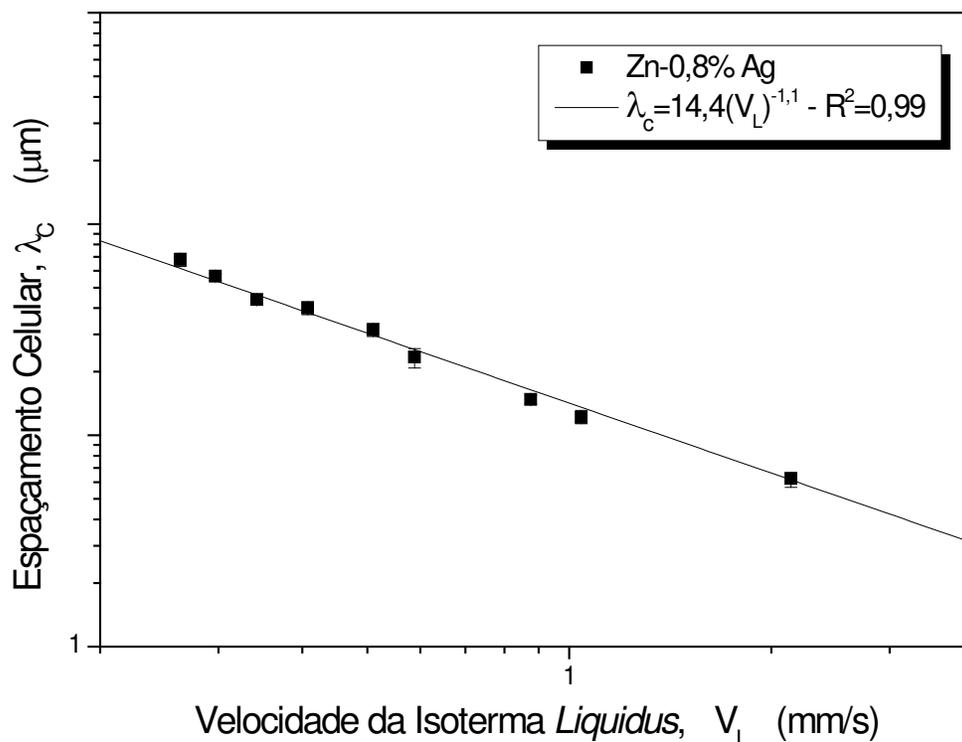


**Figura 4.13.** Evolução de  $\lambda_C$  em função da posição para a liga Zn-0,8%Ag.

Os valores experimentais dos espaçamentos celulares em função da taxa de resfriamento e da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* são representados pelos gráficos mostrados nas Figuras 4.14 e 4.15, respectivamente. Observa-se que a refrigeração, próxima à interface metal/molde, impõe valores mais elevados à velocidade da isoterma *liquidus* e à taxa de resfriamento, proporcionando menores valores dos espaçamentos celulares.



**Figura 4.14.** Evolução de  $\lambda_C$  em função da Taxa de Resfriamento para a liga Zn-0,8%Ag.

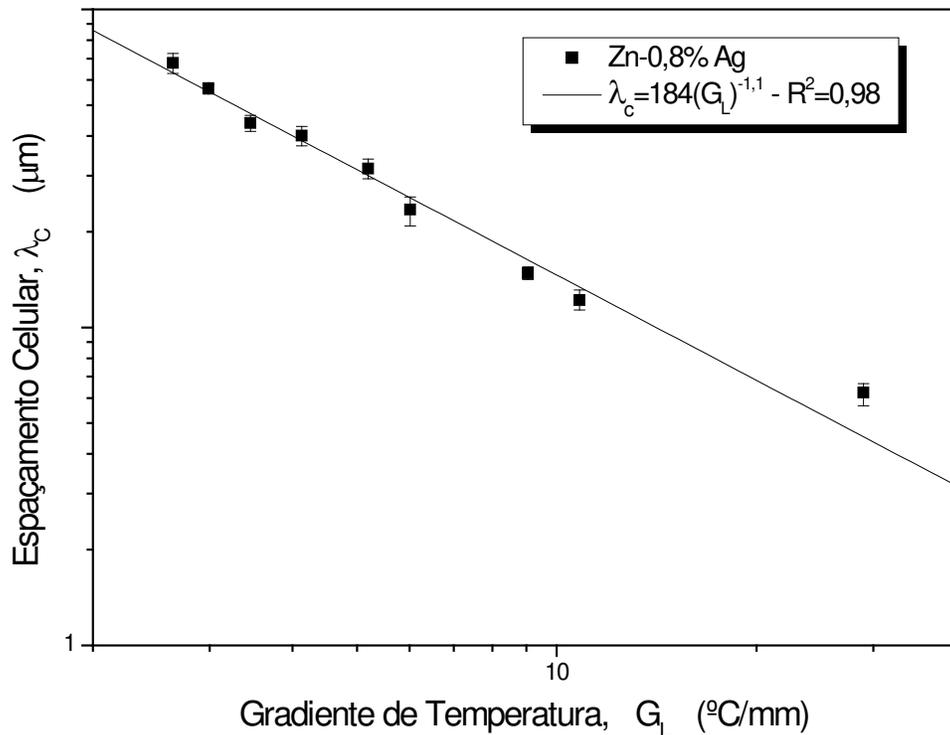


**Figura 4.15.** Evolução de  $\lambda_c$  em função da Velocidade da isoterma *liquidus* para a liga Zn-0,8%Ag.

Leis experimentais de crescimento celular do tipo potência ( $y = a x^n$ ) são propostas nas Figuras 4.14 e 4.15 a partir de ajustes aos pontos experimentais. A pequena dispersão dos pontos experimentais em torno das leis de crescimento de  $\lambda_c$  em função de  $\dot{T}$  e  $V_L$ , permitiu alcançar valores de  $R^2$  próximos de 1. Esses expoentes das funções potência que representam as leis de crescimento no presente trabalho, são os mesmos reportados na literatura para crescimento de células ou de ramificações dendríticas primárias de ligas de sistemas eutéticos (ROCHA *et al.*, 2003; SPINELLI *et al.*, 2011; PERES, 2005; ROSA, 2007; CANTÉ 2009; GOULART, 2010; MOUTINHO, 2012) e monotéticos (SILVA, 2008) solidificadas em regime transitório. Em trabalho também com ligas peritéticas, Brito (2012), encontrou estes mesmos expoentes para evolução de espaçamentos celulares de ligas monofásica e hipoperitética do sistema Zn-Cu.

A Figura 4.16 apresenta a lei de crescimento celular em função do gradiente térmico. A solidificação ocorre com ausência de convecção significativa no metal líquido, ou seja, o

gradiente térmico à frente da isoterma *liquidus* ( $G_L$ ) pode ser determinado através de:  $G_L = \frac{\dot{T}}{V_L}$ . As leis experimentais de  $\lambda_C$  em função  $G_L$  podem ser representadas por equações do tipo  $\lambda_C = C \cdot G_L^{-1,1}$ , mesmo expoente determinado por Brito (2012) para as ligas de Zn-Cu.



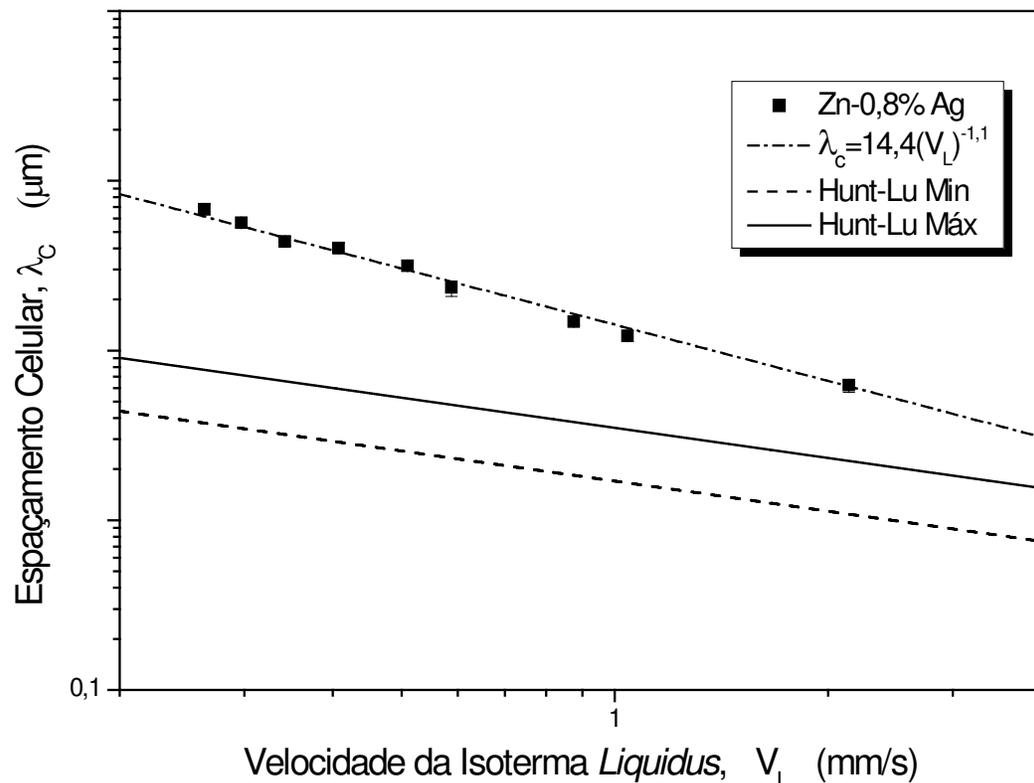
**Figura 4.16.** Evolução de  $\lambda_C$  em função do Gradiente térmico para a liga Zn-0,8%Ag.

#### 4.6.1. Comparações com Modelos Teóricos e Resultados Experimentais de Crescimento Celular da Literatura para Regime Estacionário e Transitório

A Figura 4.17 mostra a comparação entre os valores experimentais de  $\lambda_C$  em função de  $V_L$  obtidos para a ligas Zn-0,8%Ag e as previsões teóricas calculadas pelo modelo de Hunt-Lu (1996). Nota-se os valores teóricos previstos pelo modelo de Hunt-Lu subestimam o espectro experimental. Ainda pode se observado que as curvas teóricas têm inclinações menores do que as curvas experimentais, sendo a inclinação também um parâmetro de validação entre teoria e

prática. 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 (SPINELLI *et al.*, 2011). Isso indica que, 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.

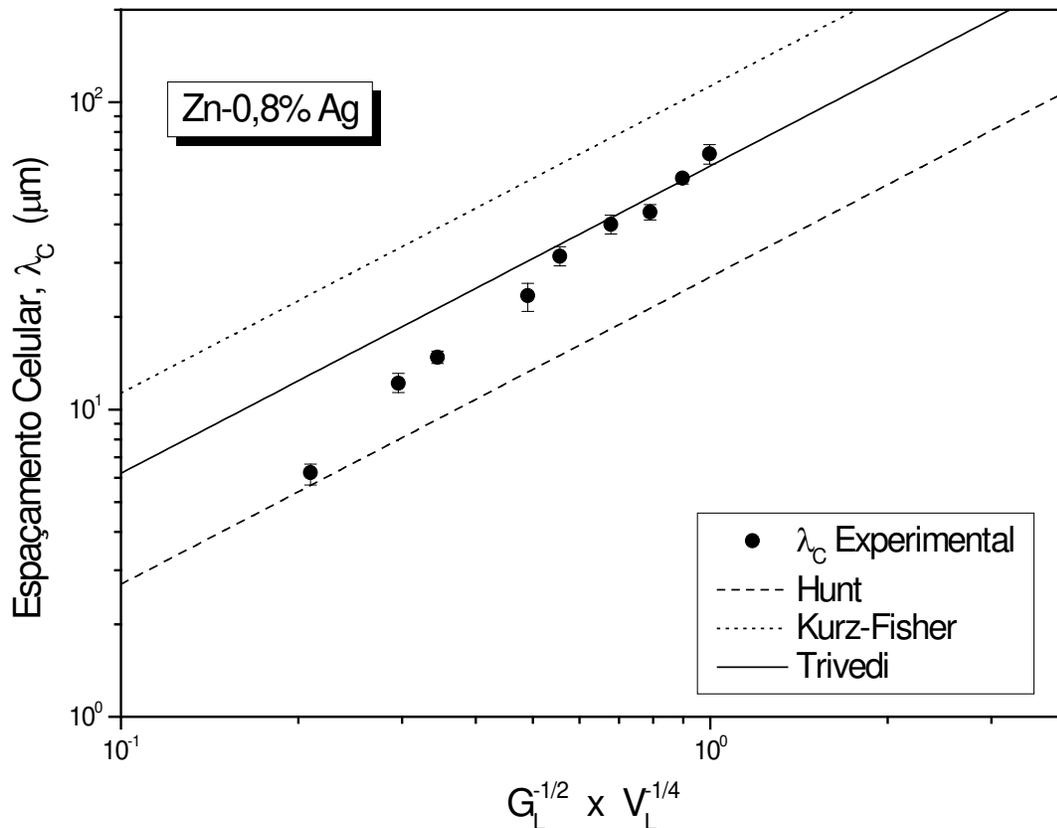
Brito (2012) relata que o modelo de Hunt-Lu não concordou com seus resultados experimentais para a liga monofásica Zn-1%Cu e hipoperitética Zn-2,2%Cu solidificada em condições transitórias de extração de calor. O mesmo foi observado por Xu *et al.* (2004) que também relataram que o modelo de Hunt-Lu subestimou os resultados experimentais determinados pelos autores para ligas Zn-1%Ag (0,6 at%Ag) e Zn-2,9%Ag (1,8 at%Ag) em condições permanentes de extração de calor (crescimento Bridgman).



**Figura 4.17.** Comparação entre os valores dos espaçamentos celulares experimentais e teóricos obtidos pelo modelo de Hunt-Lu em função de  $V_L$ .

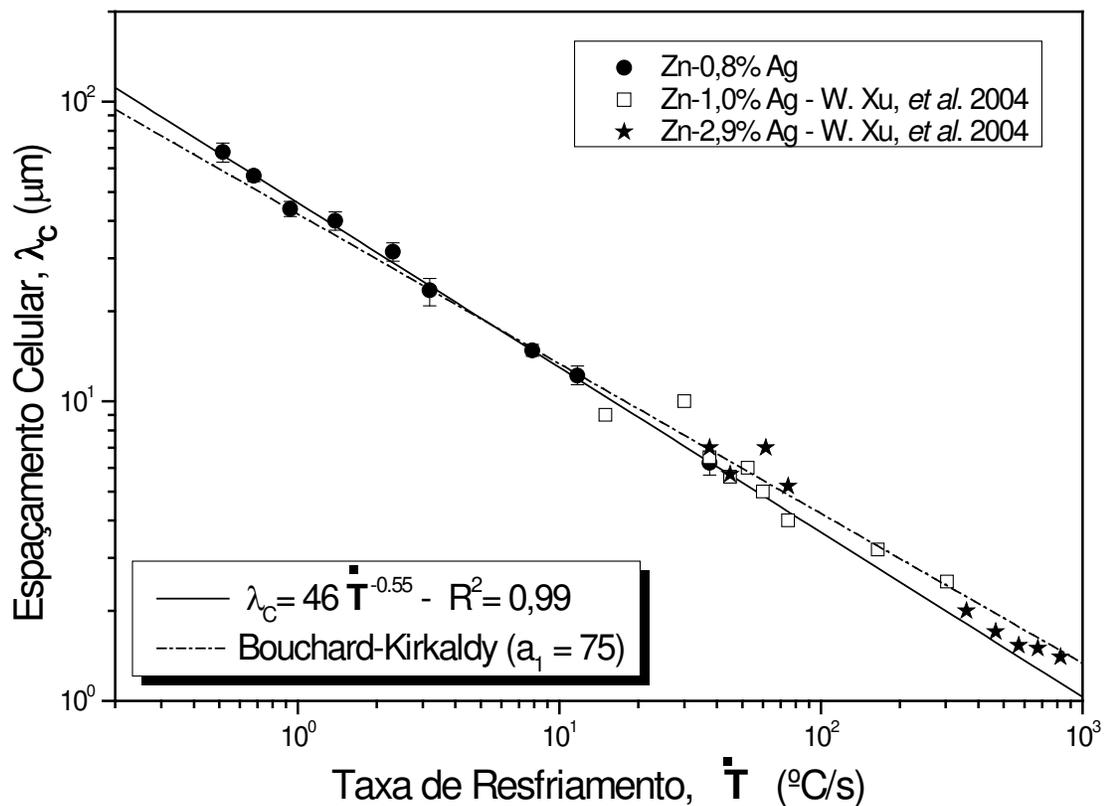
A Figura 4.18 mostra a comparação entre os resultados experimentais referentes ao espaçamento celular da liga Zn-0,8%Ag, com as previsões teóricas fornecidas pelos modelos de crescimento celular para solidificação em condições permanentes de extração de calor: Hunt (1979), Kurz-Fisher (1981) e Trivedi (1984).

Os valores experimentais de  $\lambda_C$  determinados para a liga Zn-0,8%Ag comparados com as previsões teóricas dos modelos em regime estacionário, permitem observar que apesar de alguns pontos experimentais encontrarem concordância com o modelo de Trivedi há uma discordância quanto à inclinação da curva e essa discordância aumenta significativamente fora da região de comparação. As previsões dos modelos de Hunt e Kurz-Fisher não apresentam uma boa correlação com os valores experimentais. O comportamento da previsão de crescimento celular empregando os modelos de Hunt e Kurz-Fisher foi analisado também por Xu *et al.* (2004) para as ligas Zn-1%Ag e Zn-2,9%Ag solidificadas em forno Bridgman, também não havendo concordância com os espectros experimentais.



**Figura 4.18.** 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 Figura 4.19 apresenta uma comparação que envolve uma consolidação dos resultados experimentais de  $\lambda_C$  obtidos nesse trabalho e os resultados experimentais de Xu *et al* (2004), resultados esses confrontados com as previsões teóricas fornecidas pelo modelo de Bouchard-Kirkaldy (1997) em função da taxa de resfriamento. O fator de calibração  $a_1 = 75$  sugerido pelos autores para ligas à base de zinco mostrou-se adequado para a liga monofásica analisada, já que o modelo de Bouchard-Kirkaldy concorda satisfatoriamente com valores experimentais de  $\lambda_C$ . Entretanto é importante resaltar que o fator de calibração  $a_1 = 75$  não se aplica à ligas Zn-Cu para o crescimento celular de ligas solidificadas em condições transitórias (BRITO, 2012), isto é,  $a_1$  parece ser constante para sistemas específicos de ligas à base de zinco, mas não para todos as ligas de à base de zinco como proposto originalmente pelos autores.

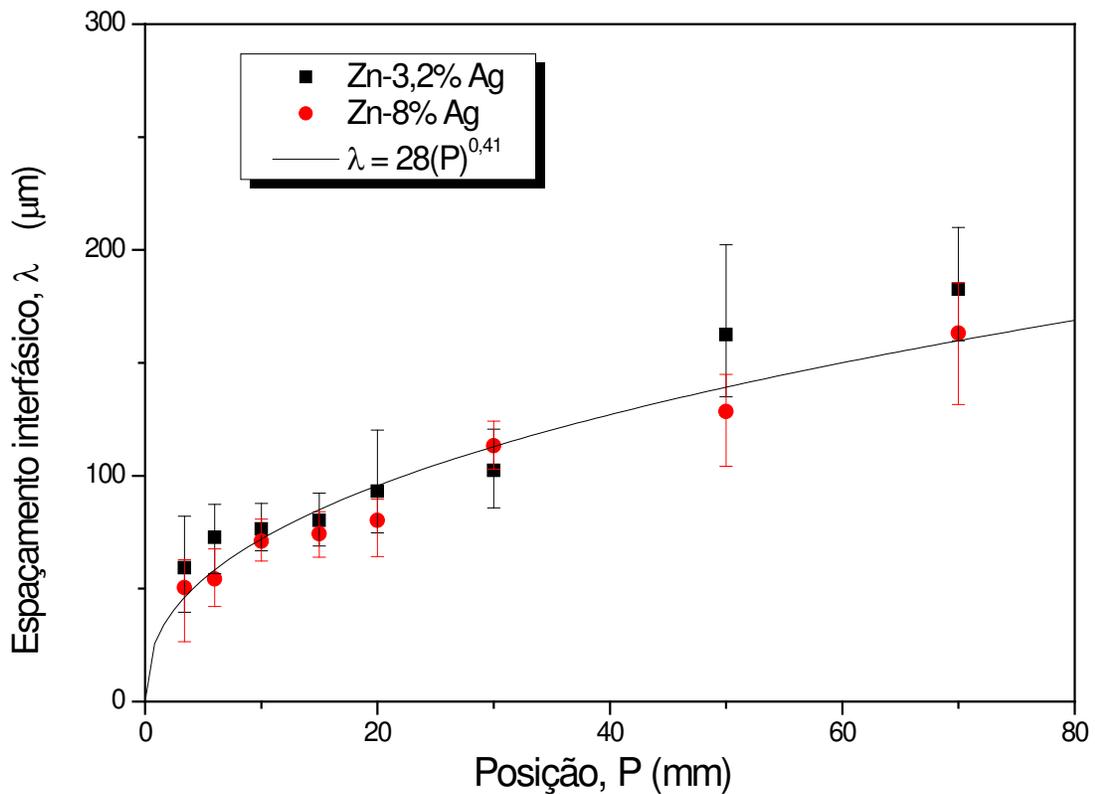


**Figura 4.19.** Comparação entre os valores dos espaçamentos celulares teóricos obtidos pelo modelo de Bouchard-Kirkaldy em função da  $\dot{T}$  e experimentais e para a liga Zn 0,8%Ag solidificada em regime transitório (presente trabalho: variando de  $10^{-1}$  a  $40^\circ\text{C/s}$ ) e para ligas em regime estacionário (XU *et al*, 2004) variação de 10 e  $10^3$   $^\circ\text{C/s}$ .

É importante ressaltar que a lei experimental de crescimento celular proposta nesse trabalho, obteve uma boa correlação com os resultados experimentais das ligas Zn-Ag obtidos por Xu *et al.* (2004), mostrando que uma única lei representa a evolução do espaçamento celular tanto para solidificação transitória quanto estacionária em função da taxa de resfriamento ( $\lambda_c = 46(\dot{T})^{-0,55}$ ). Esse fato pode ser considerado significativo baseado no fato de que nenhum modelo teórico de crescimento celular avaliado por Xu *et al.* (2004) foi capaz de prever o crescimento celular de ligas Zn-Ag, com exceção do modelo de Bouchard-Kirkaldy.

#### **4.7. Correlação entre Variáveis Térmicas de Solidificação e Parâmetros Microestruturais - Ligas Peritéticas (Zn-3,2%Ag e Zn-8%Ag)**

Pode ser observada na Figura 4.20 a evolução do espaçamento interfásico ( $\lambda$ ) em função da posição ao longo do lingote para as ligas Zn-3,2%Ag e Zn-8%Ag. Para as posições mais afastadas da interface metal/molde há um aumento do espaçamento interfásico. Nota-se também que os espectros de valores experimentais de espaçamento interfásico são bastante próximos entre as duas ligas, podendo-se obter uma única lei que expressa a formação do espaçamento interfásico:  $\lambda = 27(P)^{0,41}$ .

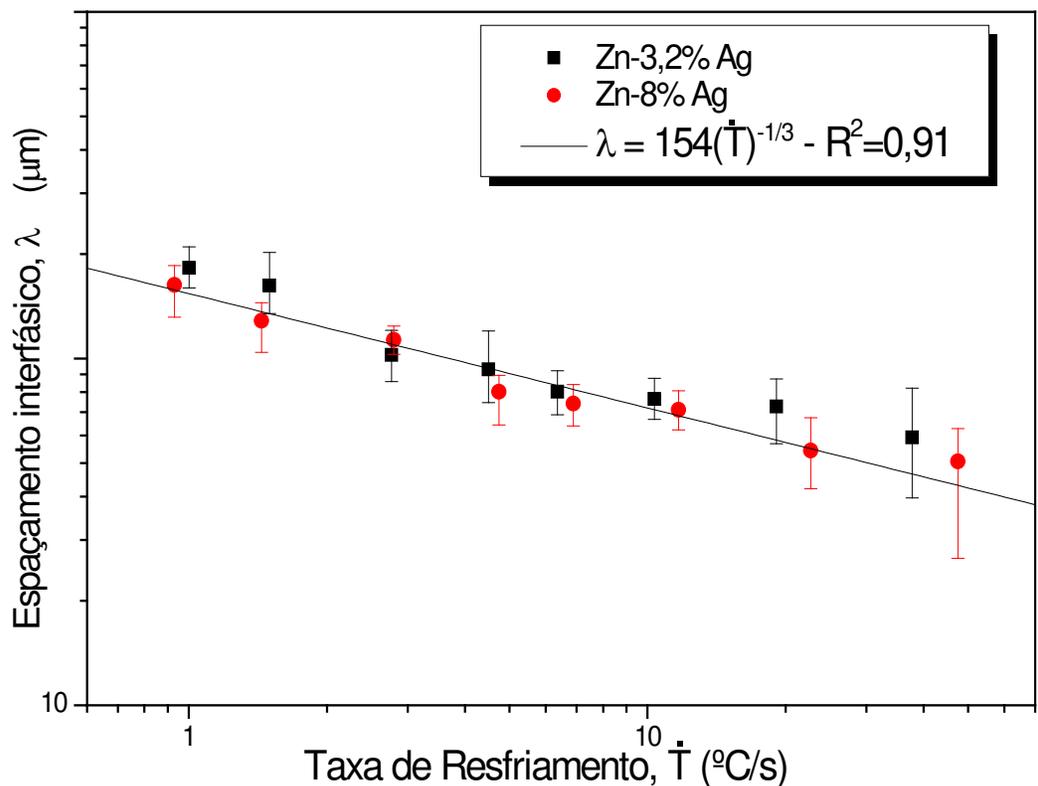


**Figura 4.20.** Evolução de  $\lambda$  em função da posição para as ligas Zn-3,2%Ag e Zn-8%Ag.

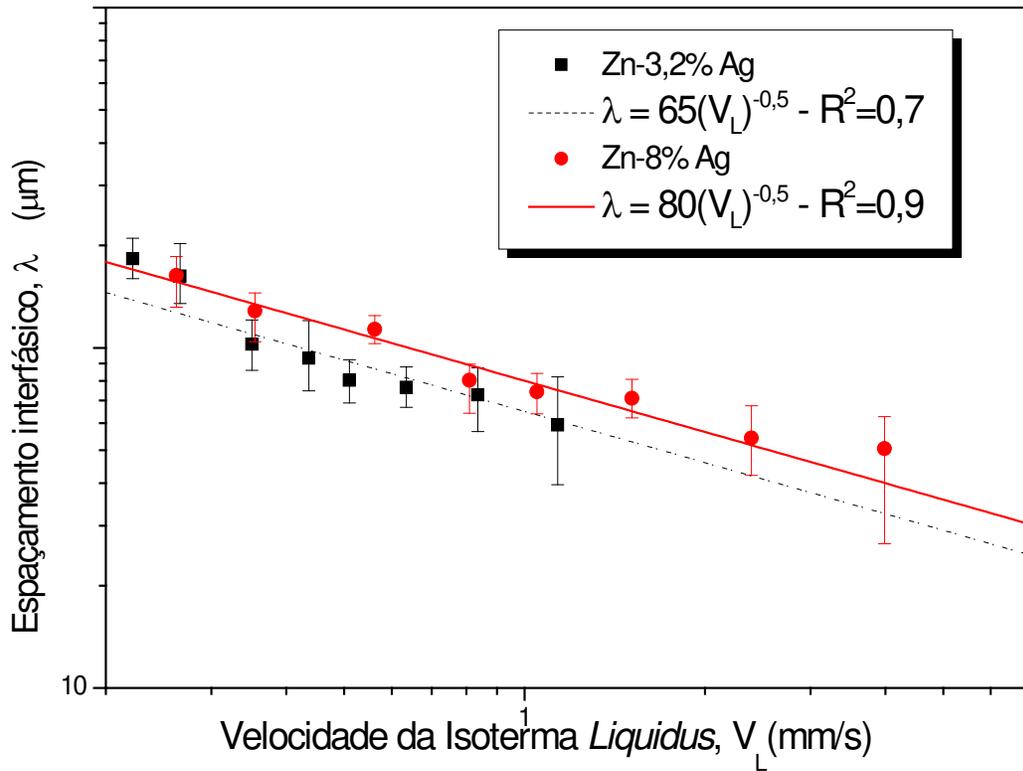
Os valores experimentais dos espaçamentos interfásicos em função da taxa de resfriamento e da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* são representados pelos gráficos mostrados nas Figuras 4.21 e 4.22, respectivamente. O mesmo comportamento observado para a liga monofásica Zn-0,8%Ag foi constatado para as ligas peritéticas quanto ao sistema de refrigeração, ou seja, próximo a interface metal/molde verificam-se valores mais elevados de velocidade da isoterma *liquidus* e taxa de resfriamento, proporcionando menores valores dos espaçamentos interfásicos.

A Figura 4.21 apresenta a relação entre os espaçamentos interfásicos e a taxa de resfriamento, podendo-se adotar uma única lei capaz de representar a variação de  $\lambda=f(\dot{T})$  para ambas as ligas examinadas experimentalmente:  $\lambda=154(\dot{T})^{-1/3}$ . O expoente adotado é o mesmo determinado experimentalmente por Castanho (2013) para relação de espaçamento dendrítico secundário em função da taxa de resfriamento para ligas peritéticas de Pb-Bi.

Na Figura 4.22 não foi possível a obtenção de uma lei experimental única que permitisse correlacionar espaçamento interfásico com velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*. No entanto, dois pontos experimentais da liga Zn-3,2%Ag, para velocidades menores que 0,29 mm/s, concordaram com a lei experimental proposta para a liga de Zn-8%Ag. Só um trabalho experimental mais detalhado com uma gama de velocidades no entorno de 30 mm/s permitiria esclarecer se ocorreu dispersão localizada de tendência ou se poderia estar ocorrendo uma alteração de comportamento cinético, que passaria a respeitar a lei obtida para a liga Zn-8%Ag. De qualquer forma, outro fator importante a ser ressaltado, é que a lei clássica de crescimento de eutéticos lamelares proposta por Jackson e Hunt (1966),  $\lambda^2V=Constante$  também aplica-se as ligas peritéticas Zn-Ag em regime transitório de extração de calor, embora com diferentes valores na constante para cada liga examinada

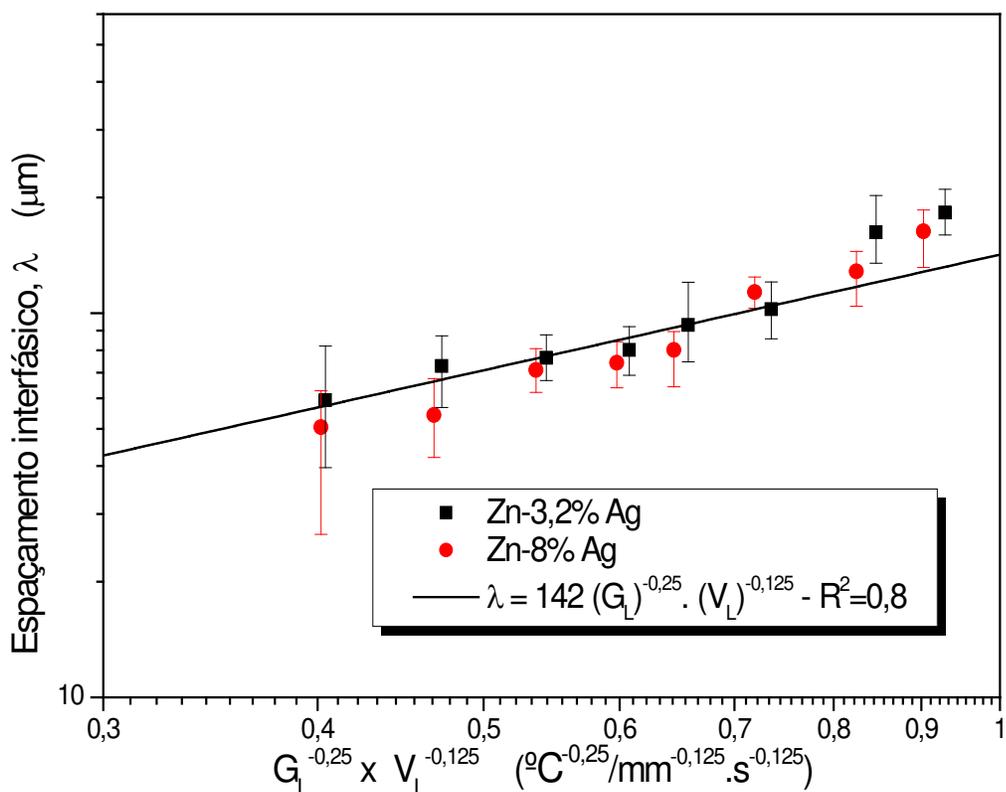


**Figura 4.21.** Evolução de  $\lambda$  em função da Taxa de Resfriamento para as ligas Zn-3,2%Ag e Zn-8%Ag.



**Figura 4.22.** Evolução de  $\lambda$  em função da Velocidade da isoterma *liquidus* para as ligas Zn-3,2%Ag e Zn-8%Ag.

A Figura 4.23 mostra os valores do espectro experimental dos espaçamentos interfásicos para as ligas hipoperitética Zn-3,2%Ag e hiperperitética Zn-8%Ag em função de uma expressão que se baseia na forma de dependência dos parâmetros térmicos para crescimento celular e dendrítico primário, embora com diferentes expoentes para  $G_L$  e  $V_L$ , e que tem a forma:  $\lambda = C \cdot (G_L)^{-0,25} \cdot (V_L)^{-0,125}$ , conforme proposto originalmente por Calberg e Bergman para crescimento de monotéticos irregulares (CALBERG e BERGMAN, 1985). A mesma relação foi também utilizada por Silva (2011) para ligas monotéticas Al-Bi; Al-Pb e Al-In. Pode-se notar na Figura 4.23 que, apesar de ser uma lei desenvolvida para crescimento estacionário, os expoentes permitem que se estabeleça também uma boa concordância com todo o espectro experimental das ligas peritéticas examinadas. A relação proposta pode ser representada por uma única lei experimental:  $\lambda = 142(G_L)^{-0,25} \cdot (V_L)^{-0,125}$ .



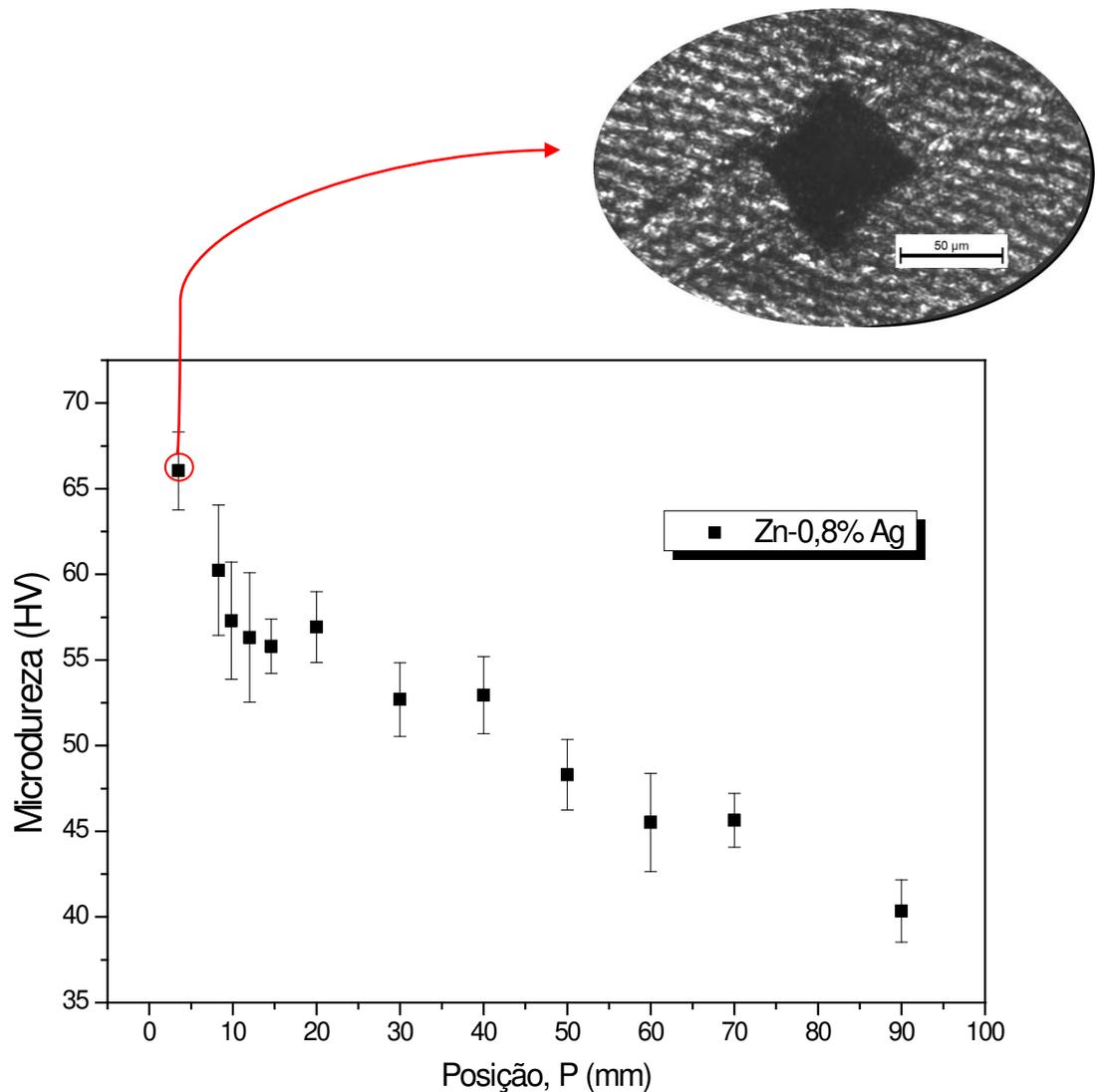
**Figura 4.23.** Espaçamento interfásico em função de  $(G_L)^{-0,25} \cdot (V_L)^{-0,125}$  para as ligas peritéticas Zn-3,2%Ag e Zn-8%Ag.

#### 4.8. Microdureza

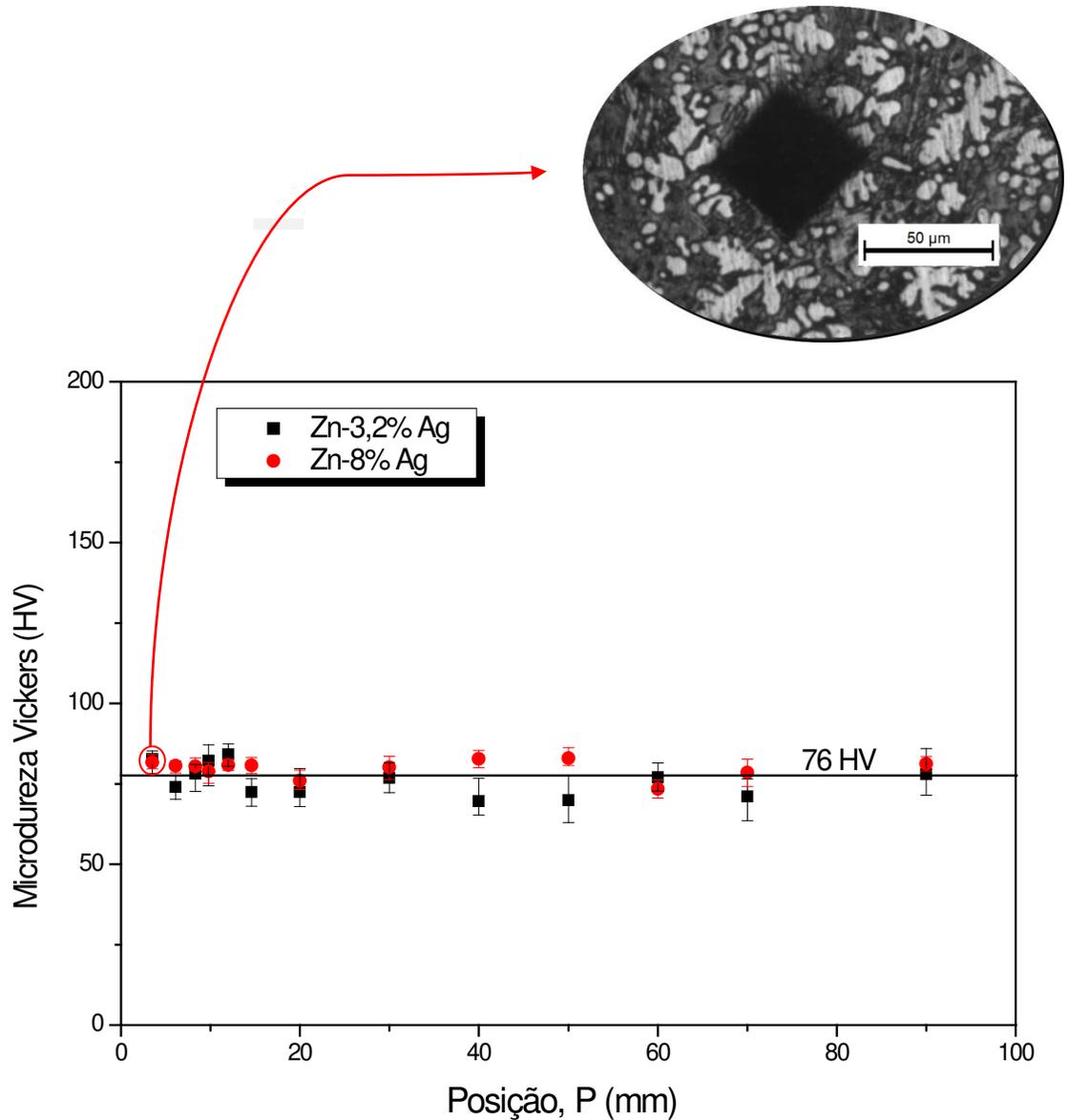
As Figuras 4.24 e 4.25 mostram os perfis de microdureza Vickers (HV) em função da posição ao longo do comprimento do lingote (as posições são estabelecidas no Capítulo 3), tendo como objetivo estabelecer uma correlação entre parâmetros da microestrutura e propriedades mecânicas. Essas figuras mostram ainda micrografias com impressões residuais que cobrem uma área significativa da microestrutura correspondente, o que garante que as medidas de microdureza sejam representativas, já que a dureza é uma propriedade interativa. Os resultados demonstram que os perfis de microdureza das ligas monofásica e peritéticas apresentaram configurações distintas.

A liga monofásica Zn-0,8%Ag apresentou um perfil de microdureza decrescente da base em direção ao topo do lingote (Figura 4.24).

Para as ligas peritéticas Zn-3,2%Ag e Zn-8%Ag há uma estabilidade nos valores de microdureza ao longo do lingote, onde pode-se observar que mesmo com o teor de prata da liga hipoperitética Zn-3,2%Ag sendo menos que a metade da liga hiperperitética os valores de microdureza apresentam-se semelhantes, como pode ser observado na Figura 4.25. Nem mesmo a segregação positiva observada nas regiões mais próximas à base dos lingotes (Figura 4.10) afetou os valores de dureza.

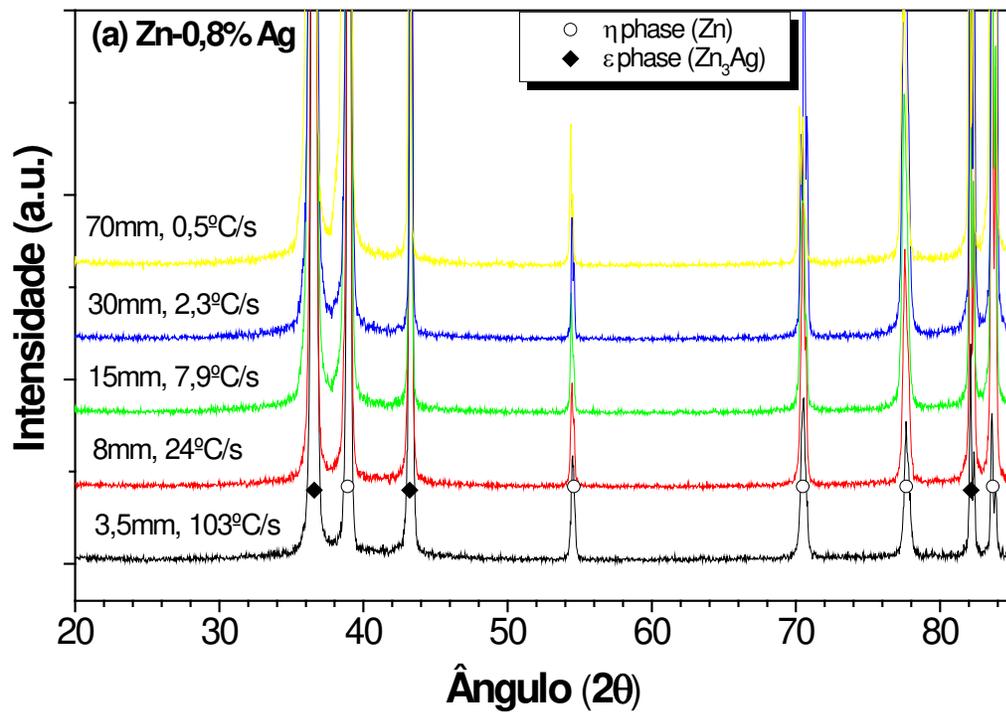


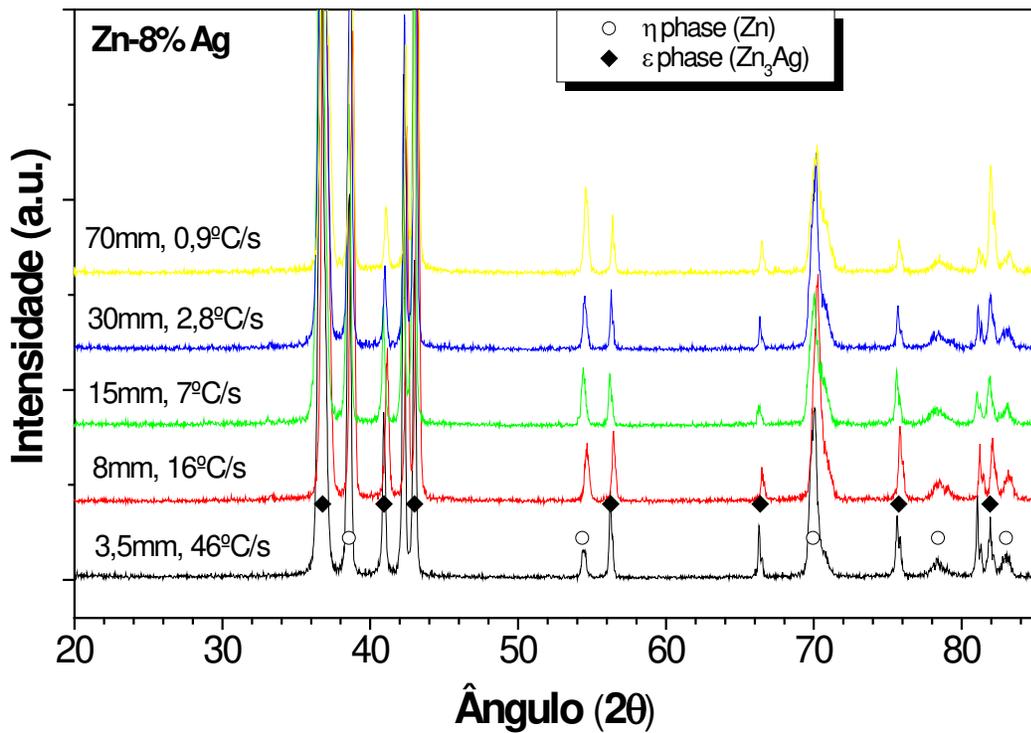
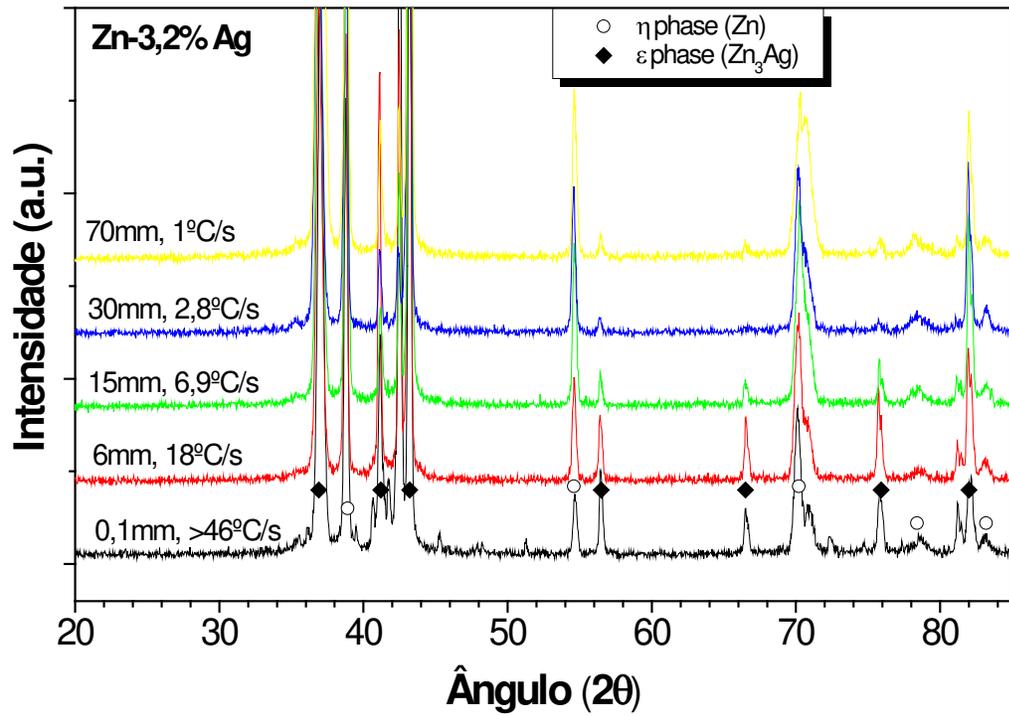
**Figura 4.24.** Microdureza Vickers em função da posição à base refrigerada; exemplo de microestrutura e exemplo típico das respectivas impressões Vickers da liga Zn-0,8%Ag.



**Figura 4.25.** Microdureza Vickers em função da posição à base refrigerada; exemplo de microestrutura e exemplo típico das respectivas impressões Vickers das ligas Zn-3,2%Ag e Zn-8%Ag.

A liga monofásica Zn-0,8%Ag, apresenta essencialmente células regulares ao longo de praticamente todo o lingote, exceto para posições próximas à base do lingote onde ocorrem células tipo placas ( $\dot{T} > 10 \text{ }^\circ\text{C/s}$ ), e que estão associadas com as maiores durezas. Isto pode estar vinculado não somente com a redução do espaçamento, mas também com a diferente morfologia e com a redução da intensidade de fase  $\varepsilon$  ( $\text{Zn}_3\text{Ag}$ ) com a diminuição da taxa de resfriamento, como mostrado na Figura 4.26. Os difratogramas de raios-X das ligas Zn-3,2%Ag e Zn-8%Ag relatam a presença de picos associados com as fases  $\eta$  e  $\varepsilon$ , podendo-se observar baixas intensidades de picos de fase  $\varepsilon$  para menores  $\dot{T}$ .

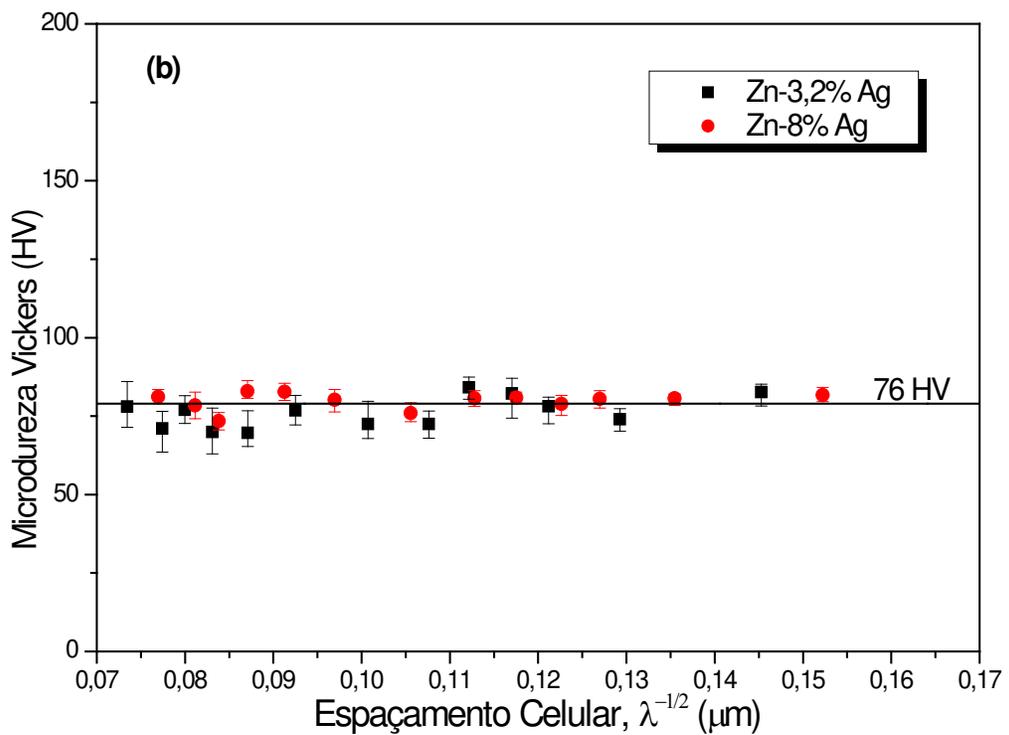
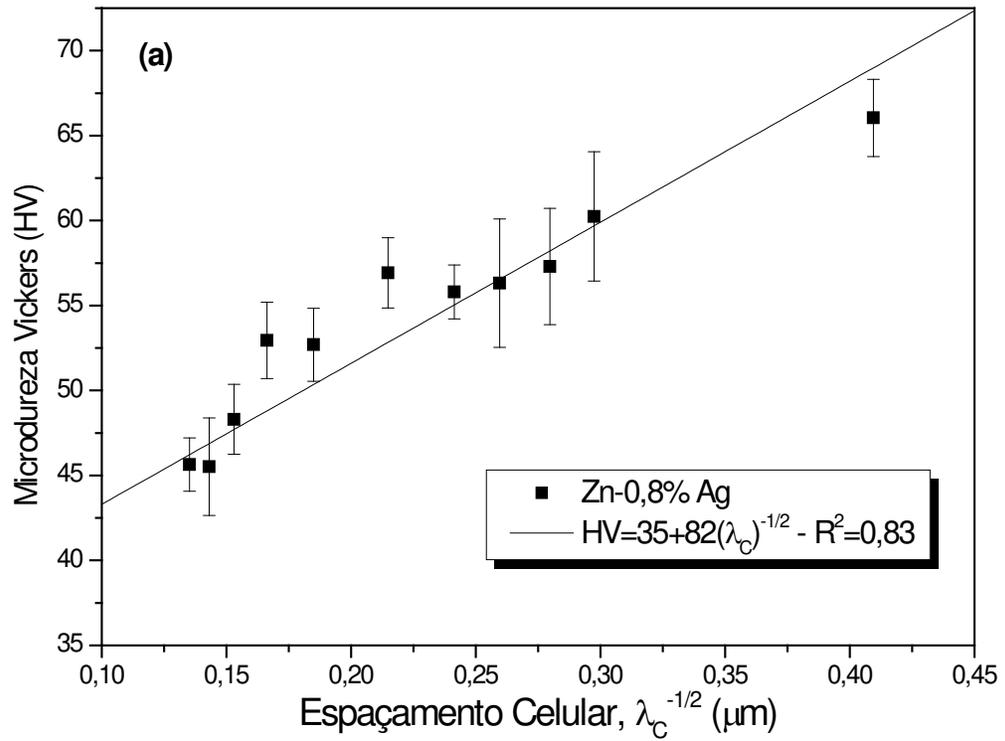




**Figura 4.26.** Difratoogramas de Raios-X (DRX) para diferentes posições ao longo do lingote: a) Zn-0,8%Ag; b) Zn-3,2%Ag e c) Zn-8%Ag.

A microdureza da liga Zn-0,8%Ag aumenta com a redução do espaçamento celular, o que concorda com trabalhos da literatura que relacionam aumento de propriedades mecânicas baseado na redução de aspectos paramétricos da microestrutura, como proposto pela clássica equação de Hall-Petch (CALLISTER Jr, 2002) para limite de escoamento em função do tamanho de grão. A liga monofásica Zn-Ag apresenta microestrutura constituída em sua grande maioria de células regulares ao longo do lingote. Uma equação do tipo Hall-Petch  $HV=35+82(\lambda_C)^{-1/2}$  (Figura 4.27a) demonstra o comportamento da microdureza Vickers em função de  $\lambda_C^{-1/2}$ . Equações com o mesmo formato foram obtidas por Brito (2012), ao estudar a influência do espaçamento celular na microdureza Vickers de liga monofásica Zn-1%Cu.

O espectro experimental de dureza para as ligas peritéticas Zn-3,2%Ag e Zn-8%Ag não apresentou alteração significativa nem com o teor de Ag da liga, nem com a segregação positiva nas regiões próximas à superfície, ficando praticamente constante ao longo do lingote, embora com dureza ligeiramente superior à máxima obtida no lingote da liga monofásica. Nessa última, os contornos celulares atuam como bloqueios ao movimento de discordâncias durante a deformação. Já nas ligas peritéticas as dendritas da fase primária ficam disseminadas na matriz rica em zinco, porém o aumento de teor de Ag das ligas peritéticas não altera significativamente a dureza por ser muito mais baixa a dureza da Ag do que a da matriz de Zn (Ag = 24,5HB e Zn = 412HB), mesmo com a diminuição do espaçamento interfásico não há variação sensível nos valores de microdureza para ambas as ligas (Figura 4.27b.), já que nenhuma das fases contribui para ancoragem da continuidade da deformação quando solicitada mecanicamente no ensaio de dureza.



**Figura 4.27.** Evolução da microdureza Vickers em função de: a)  $\lambda_C$  :Zn-1,0%Cu e b)  $\lambda$ : Zn-2,2%Cu.

## 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

### 5.1. Conclusões

Baseado nos resultados das investigações teóricas e experimentais realizada no decorrer desse trabalho e tendo como referência os demais estudos contidos na literatura no assunto podem ser relacionadas as seguintes conclusões:

1. A macroestrutura dos lingotes das ligas monofásica Zn-0,8%Ag e peritéticas Zn-3,2%Ag e Zn-8%Ag, solidificadas unidirecionalmente em condições transitórias de fluxo de calor, apresentaram grãos colunares ao longo de todo o comprimento longitudinal, para a liga monofásica, em quanto que as ligas peritéticas apresentaram grãos equiaxiais refinados.

2. Conforme analisado neste trabalho, a liga Zn-0,8%Ag não apresenta macrossegregação, devido à baixa concentração de soluto, apresentando ao longo do lingote uma estabilidade quanto ao teor de prata, enquanto que, as ligas Zn-3,2%Ag e Zn-8%Ag apresentam segregação inversa. Como a solidificação se realizou na forma unidirecional vertical ascendente, a prata rejeitada na solidificação e induzida pela pressão positiva no metal e maior densidade, migra para posições mais próximas à base refrigerada, apresentando nessas regiões teores de soluto acima da composição nominal da liga.

3. A liga monofásica Zn-0,8%Ag analisada foi identificada como formada por células regulares de fase  $\eta$  (Solução sólida de prata em zinco). Essa microestrutura predomina por quase todo o lingote, com exceção de posições mais próximas à base refrigerada, ou seja, para taxas de resfriamento maiores do que 10 °C/s, onde foi identificada uma transição de células regulares para células tipo placa. As ligas hipoperitéticas Zn-3,2%Ag e Zn-8%Ag examinadas, não apresentam morfologia regular, apresentando formação de dendritas da fase  $\varepsilon$  ( $Zn_3Ag$ ) disseminadas na matriz rica em Zn ao longo do lingote.

4. Uma evolução crescente dos espaçamentos celulares (Zn-0,8%Ag) e interfásicos (Zn-3,2%Ag e Zn-8%Ag) foi evidenciada ao longo dos lingotes, em função das diminuições da velocidade da isoterma liquidus, taxa de resfriamento e gradiente térmico. Para as ligas peritéticas, em posições equivalentes nos lingotes foram observados valores semelhantes dos espaçamentos interfásicos.

5. As leis experimentais obtidas para a liga monofásica com relação entre os espaçamentos celulares ( $\lambda_C$ ) em função da velocidade da isoterma liquidus e da taxa de resfriamento, foram:

$$\lambda_C = 14,4(V_L)^{-1,1}$$

$$\lambda_C = 46(\dot{T})^{-0,55}$$

Já as leis propostas para as ligas peritéticas no que diz respeito à evolução dos espaçamentos interfásicos, foram correlacionadas com  $V_L$ ,  $\dot{T}$ ,  $G_L$  apresentando leis únicas para  $\lambda$  x  $\dot{T}$  e  $\lambda$  x  $(G_L)^{-0,25} \cdot (V_L)^{-0,125}$ , porém para a correlação  $\lambda$  x  $(V_L)$  cada liga apresenta uma lei diferenciada:

$$\lambda = 154(\dot{T})^{-1/3}$$

$$\lambda = 142(V_L)^{-0,25} \cdot (G_L)^{-0,125}$$

$$\lambda = 65(V_L)^{-0,5} - \text{Liga hipoperitética Zn-3,2\%Ag}$$

$$\lambda = 80(V_L)^{-0,5} - \text{Liga hiperperitética Zn-8\%Ag}$$

6. Para a liga Zn-0,8%Ag não houve boa concordância entre o espectro experimental dos valores de espaçamentos celulares e as previsões fornecidas pelo modelo de Hunt-Lu, desenvolvido para condições tanto transitórias quanto permanentes de solidificação. 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.

7. O espectro experimental de valores de  $\lambda_C$  para a liga monofásica Zn-0,8%Ag situa-se acima das previsões dos modelos de Hunt, enquanto as previsões fornecidas pelo modelo de Kurz-Fisher superestimaram os valores experimentais. Apesar de alguns pontos experimentais encontrarem concordância com o modelo de Trivedi há uma discordância quanto à inclinação da curva e essa discordância aumenta significativamente fora da região de comparação.

8. As previsões do modelo de Bouchard-Kirkaldy, com a sugestão pelos autores de um fator de calibração  $a_1 = 75$ , apresenta boa concordância com os espectros experimentais para a liga monofásica Zn-0,8%Ag.

9. Uma comparação entre espaçamentos celulares experimentais da literatura, para ligas Zn-1%Ag e Zn-2,9%Ag, solidificadas em regime permanente de solidificação, e a lei experimental de  $\lambda_C$  versus  $\dot{T}$  obtida nesse trabalho, mostrou que essa lei experimental é capaz de representar também os valores de  $\lambda_C$  de ligas Zn-Ag, solidificadas em regime permanente.

10. Para as ligas peritéticas, com aumento no teor de prata não houve alteração significativa na dureza devido à dureza do zinco (matriz) ser significativamente maior que a da prata. Entretanto, a liga monofásica mostrou uma dependência da microdureza em relação ao espaçamento celular, que foi bem representada por uma equação tipo Hall-Petch dada por:

$$HV = 35 + 82(\lambda_C)^{-1/2}$$

## 5.2. Sugestões para Próximos Trabalhos

Com base nos resultados desse trabalho, são sugeridas as seguintes abordagens de pesquisa para a realização de trabalhos futuros:

1. Desenvolver um estudo experimental com ligas monofásicas e peritéticas Sn-Sb (que apresentam potencial para aplicações como soldas livre de chumbo) através da solidificação transitória, no sentido de caracterizar as correspondentes evoluções térmica e microestrutural, estabelecendo leis experimentais de crescimento.
2. Analisar a molhabilidade das ligas Sn-Sb em diferentes materiais de substrato através de medidas de ângulo de contato, bem como da microestrutura das camadas interfaciais das juntas soldadas.
3. Investigar o efeito de parâmetros da microestrutura de ligas monofásica e peritéticas do sistema Zn-Ag na resistência à corrosão.
4. Investigar alterações microestruturais e propriedades decorrentes através de Refusão por Laser de ligas Zn-Ag.

## Referências

ASM Handbook Vol. 9, **Invariant transformation structures, metallography and microstructures**. p. 152–164, 2004.

BOEIRA, Alexandre Pitol, **Macrossegregação e formação de poros na solidificação de ligas Al-Cu: modelagem numérica e desenvolvimento experimental**. 2006. 179p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

BOUCHARD, D.; KIRKALDY, J.S. Prediction of dendrite arm spacings in unsteady and steady-state heat flow unidirectionally binary alloys. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 28B, p. 651-663, 1991.

BRITO, Crystopher Cardoso de. **Solidificação transitória de ligas monofásica e hipoperitética do sistema Zn-Cu**. 2012. 126p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

BRITO, C.; SIQUEIRA, C.A.; SPINELLI J.E.; GARCIA A. Effects of cell morphology and macrosegregation of directionally solidified Zn-rich Zn-Cu alloys on the resulting microhardness. **Materials Letters**, v. 20, p. 106-109, 2012.

BURDEN, M.H.; MAIA, L. M.; KIMINAMI, S. C. BOLFANI C. Microstructure of undercooled Pb-Sn alloys. **Journal of crystal growth**, v. 22, p. 99-108, 1974.

CALLISTER, W. D. Jr. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5ª Ed. Editora LTC. pp. 168-195. 2002. Rio de Janeiro, RJ.

CALBERG, T.; BERGMAN, A. On the formation of irregular monotectic structures. **Scripta Metallurgica**, v. 19, p.333-336, 1985.

CANTÉ, Manuel Venceslau. **Solidificação transitória, microestrutura e propriedades de ligas Al-Ni**. 2009. 178p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

CASTANHO, Manuel. A. Pires. **Solidificação unidirecional transitória de ligas peritéticas do sistema Pb-Bi**. 2013. 175p. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade

de Engenharia Mecânica, Campinas, SP.

ÇARDILI, E.; GÜNDOZ, M.; The directional solidification of Pb-Sn alloys. **Journal of Materials Science**, v. 35, p. 3837-3848, 2000.

ÇARDILI, E.; MARASLI, N.; BAYENDER, B.; GÜNDOZ, M.; Dependence of the microstructure parameters on the solidification for camphene. **Materials Research Bulletin**, v. 35, p. 985-995, 2000.

CASTRO B. W.; MAIA L. M.; KIMINAMI S.C.; BOLFANI C. Microstructure of undercooled Pb-Sn alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 304-306, p. 255-261, 2001.

CISSE, J.; KERR, H. W.; BOLLING, G. F. The Nucleation and solidification of Al-Ti alloys. **Metallurgical and Materials Transactions B**. v. 5, n. 3, p. 633-641, 1974.

CHALMERS, B.; The structure of ingots. **The Journal of the Australian Institute of Metals**, v. 8, p. 255, 1968.

DING, G.; HUANG W. D.; HUANG X.; LIN X.; ZHOU Y. On primary dendritic spacing during unidirectional solidification, **Acta Materialia**, v. 44, n. 9, p. 3705-3709, 1996.

DING, G.; HUANG W. D.; LIN X.; ZHOU Y. Prediction of average spacing for constrained cellular/dendritic growth, **Journal of Crystal Growth**, v. 177, p.281-288, 1997.

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

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

FREDRIKSSON, H. Solidification of peritectics. casting. **ASM Handbook**. v. 15, p. 270-283, 1992.

GARCIA, A.; **Solidificação: fundamentos e aplicações**. Editora da Unicamp, São Paulo, SP. 2007.

GARCIA, Leonardo Richeli. **Análise da evolução microestrutural e de propriedades mecânicas de ligas Sn-Ag e Sn-Bi para soldagem e recobrimento de superfícies**. 2012. 167p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

GLARNDON, R.; KURZ, W. Solidification path and phase diagram of directionally solidified Co-Sm-Cu alloys. **Journal of Crystal Growth**, v.51, p. 283-291,1981.

GOMES, Laercio Gouvea. **Microestrutura dendrítica, macrossegregação e microporosidade na solidificação de ligas ternárias Al-Si-Cu**. 2012. 178p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

GOULART, Pedro Roberto. **Variáveis térmicas de solidificação, microestrutura e propriedades mecânicas de ligas hipoeutéticas Al-Si**. 2005. 123p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

GOULART, Pedro Roberto. **Caracterização da microestrutura de solidificação de ligas Al-Fe e correlação com propriedades mecânicas**. 2010. 160p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

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

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

HU, X.W.; LI, S.M.; CHEN, W.J.; GAO, S.F.; LIU, L.; FU, H.Z. Primary dendrite arm spacing during unidirectional solidification of Pb-Bi peritectic alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 484, p. 631-636, 2009.

HU, X.W.; LI, S.M.; CHEN, W.J.; GAO, S.F.; LIU, L.; FU, H.Z. Peritectic transformation and primary dendrite dissolution in directionally solidified Pb–26%Bi alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 501, p. 110-114, 2010.

HU, X.W.; CHEN, W.J.; YAN, H. Microstructure formation in Pb-30wt.%Bi peritectic alloy. **Advanced Materials Research**. v. 236-238 (2011) p 1532-1536. 2011.

HUNT J. D.; Keynote address: Cellular and primary dendrite spacings, **International Conference on Solidification and Casting of Metals, London, Metals Society**, p. 3-9, 1979.

HUNT, J. D.; LU, S. Z.; Numerical modeling of cellular array growth: spacing and structure predictions, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 27A, p. 611-623, 1996.

KERR, H. W.; KURZ, W. Solidification of peritectic alloys. **International Materials Reviews**. v. 41, n. 4, p. 129-164. 1996.

KERR, H. W.; CISSE, J.; BOLLING, G. F. On equilibrium and non-equilibrium peritectic transformations. **Acta Metallurgica**. v. 22, p. 677-686. 1974.

KOSEKI, T., Flemings M. C. Effect of external heat extraction on dendritic growth into undercooled melts, **ISIJ International**, v. 35, n. 6, p. 611-617, 1995.

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

KURZ, W.; FISHER, D. J. Dendrite growth at the limit of stability: tip radius and spacing. **Acta Metallurgica**, Vol. 29, p. 11-20, 1981.

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

LIU, Z.; WANG, F.; QIU, D.; TAYLOR, J. A.; ZHANG, M. The effect of solute elements on the grain refinement of cast Zn. **Metallurgical and Materials Transactions A**. v.44A, p. 4025-4030, 2013.

MA, D.; LI, Y., NG, S. C. and JONES, H. Unidirectional solidification of Zn-rich Zn-Cu peritectic alloys-I. Microstructure Selection. **Acta Materialia**, v. 48, p. 419-431. 2000.

MEZA, Elisangela dos Santos. **Modelagem analítica e numérica da solidificação de ligas binárias: análise de fatores de influência**. 2012. 266p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

MOUTINHO, Daniel Joaquim da Conceição. **Análise da evolução microestrutural e da formação de macrossegregação e microporosidade na solidificação unidirecional transitória**

**de ligas ternárias Al-Cu-Si.** 2012. 172p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

OHNO, M.; MATSUURA, K. Motion and morphology of triple junction in peritectic reaction analyzed by quantitative phase-field model. **ISIJ International**, v. 50, No. 12, p. 1879–1885, 2010.

OKAMOTO, T.; KISHITAKE, K.; Dendritic structure in unidirectionally solidified aluminum, tin, and zinc base binary alloys, **Journal of Crystal Growth**, v. 129, p. 137-146, 1975.

OSÓRIO, Wislei R. Ramos. **Correlação entre parâmetros da solidificação, microestrutura e propriedades mecânicas de ligas Zn-Al.** 2000. 171p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

OSÓRIO, W.R.; GOULART P.R.; GARCIA, A.; Effect of silicion contenton microstruture and electrochemical behavior of hypoeutectic Al-Si alloys. **Materials Letters**. v. 62, p.365-369, 2008.

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**. v. 381 p. 168–181. 2004.

PERES, Manoel Diniz. **Desenvolvimento da macroestrutura e da microestrutura na solidificação unidirecional transitória de ligas Al-Si.** 2005. 151p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

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**. v. 31, p. 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**, v. 347, p. 59-69, 2003.

ROCHA, Otávio Fernandes Lima da. **Análise teórico-experimental da transição celular/dendrítica e da evolução da morfologia dendrítica na solidificação unidirecional em condições de fluxo de calor transitório.** 2003. 167p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

ROSA, Daniel Monteiro. **Estruturas celulares, transição celular/dendrítica e estruturas dendríticas na solidificação unidirecional transitória**. 2007. 171p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SILVA, Maria Adrina Paixão de Souza da. **Solidificação transitória de ligas hipomonotética e monotética do sistema Al-Bi**. 2008. 104p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SILVA, Maria Adrina Paixão de Souza da. **Solidificação transitória de ligas dos sistemas monotéticos Al-Bi, Al-Pb e Al-In**. 2011. 145p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SIQUEIRA FILHO, Cláudio Alves de. **Influência de parâmetros térmicos de solidificação na transição colunar/equiaxial**. 2002. 175p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SPINELLI, J. E.; CHEUNG, N.; 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**. v. 91, p. 1705-1723, 2011.

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

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

St. JOHN, D.H.; HOGAN, L.M. A simple prediction of the rate of the peritectic transformation. **Acta Metallurgica**. v. 35 p. 171–174, 1987.

STEFANESCU, D. M. Science and engineering of casting solidification. Second Edition. **Springer**. p. 244-262, 2009.

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**, v. 51, p. 397–403, 2004.

TRIVEDI, R.; Interdendritic Spacings. A comparison of theory and experiment. **Metallurgical**

**and Materials Transactions A**, v. 15A, n. 6, p. 977-982, 1984.

TRIVEDI R.; LIU S.; MAZUMBER P.; SIMSEK E.; Microstructure development in the directionally solidified Al-4.0wt% Cu alloy system, **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 2, p. 309-320, 2001.

UHLMANN, D. R.; CHADWICK, G. A. Unidirectional solidification of melts producing the peritectic reaction. **Acta Metallurgica**, v. 9. p. 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**, v. 50. p. 183-193. 2002.

XU, W.; FENG, Y.P.; LI, Y; LI, Z.Y. Cellular growth of Zn-rich Zn-Ag processed by rapid solidification. **Materials Science & Engineering A**, v. 373. p. 139-145. 2004.

YASUDA, Hideyuki; OHNAKA, Itsuo; TOKIEDA, Kentaro; NOTAKE, Naohiro. Peritectic solidification. In:\_\_\_\_. **Solidification and casting**. Series in Materials Science and Engineering. IOP. 2003. Cap. 11. p. 160-174.

YU, L.; DING, G. L.; REYE, J.; OJHA, S. N.; TEWARI S. N. Cellular/dendritic array morphology during directional solidification of Pb-5.8 wt Pct Sb alloy, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 30A, p. 2463-2471, 1999.