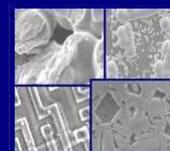




PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

**COMPORTAMENTO MICROESTRUTURAL DA LIGA EUTETÓIDE
Zn-22%Al EM RELAÇÃO À TAXA DE SOLIDIFICAÇÃO E AO
ENVELHECIMENTO**

BÁRBARA RENATA GARCIA MAGER
BACHAREL EM QUÍMICA

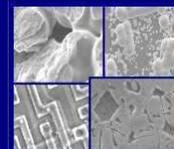
**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre
Março, 2008



PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

COMPORTAMENTO MICROESTRUTURAL DA LIGA EUTETÓIDE Zn-22%Al EM RELAÇÃO À TAXA DE SOLIDIFICAÇÃO E AO ENVELHECIMENTO

BÁRBARA RENATA GARCIA MAGER

BACHAREL EM QUÍMICA

ORIENTADOR: PROF(a). DR(a) BERENICE ANINA DEDAVID

Dissertação realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

Porto Alegre

Março, 2008

AGRADECIMENTOS

À Prof^a. Dr^a. Berenice Anina Dedavid, minha orientadora, pela dedicação, apoio e oportunidade do desenvolvimento da pesquisa.

Ao professor Carlos Alexandre dos Santos por toda a ajuda e incentivo.

Ao técnico do LAMETT, Sérgio Domingos Alegre pelo grande auxílio, e total disponibilidade durante a parte experimental, e principalmente pelo carinho e amizade ao longo destes dois anos de pesquisas.

Aos meus colegas e grandes amigos do laboratório, Vanessa Sanguanini, Augusto Geroldo, Felipe Dalla Vecchia, Bruno de Rosso, Bruno Farenzena, Arthur Bescow, Martimiano Moraes, José Gabriel Melchior, Mozart Macagnan e Paulo César Marques pelo apoio e companheirismo dedicados.

Ao Centro de Microscopia e Microanálise – CEMM da PUCRS.

À PUCRS pela bolsa concedida.

E principalmente à minha família, pelo apoio e incentivo demonstrado durante toda a minha vida.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	3
SUMÁRIO	4
LISTA DE FIGURAS	6
LISTA DE TABELAS	12
LISTA DE ABREVIações	13
RESUMO	14
ABSTRACT	16
1 INTRODUÇÃO	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 Ligas à Base de Zinco	20
2.1.1 Liga Zn-22%Al	22
2.1.2 Diagrama de Equilíbrio Zn-Al	23
2.2 Solidificação	24
2.2.1 Formação da Estrutura Bruta de Fusão	25
2.2.1.1 <i>Zona Coquilhada</i>	26
2.2.1.2 <i>Zona Colunar</i>	26
2.2.1.3 <i>Zona Equiaxial Central</i>	27
2.2.1.4 <i>A Transição Colunar - Equiaxial</i>	28
2.2.2 A Instabilidade da Interface Sólido/Líquido	29
2.2.2.1 <i>Estrutura Celular</i>	31
2.2.2.2 <i>Estrutura Dendrítica</i>	32
2.3 Análise Térmica	35
2.3.1 Diagramas de Fases e Curvas de Resfriamento	35
2.3.1.1 <i>Diagrama de Equilíbrio de Soluções Sólidas</i>	37
2.3.1.2 <i>Solidificação no Equilíbrio</i>	38
2.4 Tratamentos Térmicos	39
2.4.1 Fatores que Influenciam nos Tratamentos Térmicos	40
2.4.1.1 <i>Aquecimento e Resfriamento</i>	41
2.4.1.2 <i>Tempo de Permanência à Temperatura</i>	41
2.4.1.3 <i>Ambiente de Aquecimento e Resfriamento</i>	41
2.4.2 Tratamento de Solubilização e Envelhecimento	42

3	MATERIAIS E MÉTODOS	44
3.1	Preparação da Liga	45
3.2	Solidificação Controlada	47
3.3	Tratamento Térmico.....	49
3.4	Obtenção das Amostras	50
3.5	Ensaio de Dureza e Microdureza	51
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1	Obtenção da Liga	52
4.2	Solidificação Controlada	54
4.2.1	Curvas de Solidificação e Resfriamento	54
4.2.2	Macrografia	57
4.2.3	Microscopia Óptica.....	58
4.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	59
4.2.5	Microanálise por EDS (Energy Dispersive Spectroscopy)	69
4.3	Tratamento Térmico.....	74
4.3.1	Reação Exotérmica.....	74
4.3.2	Microestrutura Após Tratamento Térmico.....	76
4.4	Ensaio de Dureza e Microdureza	85
5	CONCLUSÕES	88
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	89
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Diagrama de Equilíbrio Zn-Al (adaptado YING et al, 2005).....	23
Figura 2.2. Representação esquemática de macroestruturas de solidificação (SIQUEIRA, 2003).....	25
Figura 2.3. Representação esquemática do crescimento de grãos na zona coquilhada e surgimento da zona colunar (GARCIA, 2001).....	27
Figura 2.4. Representação esquemática das diferentes zonas macroestruturais (GARCIA, 2001).....	27
Figura 2.5. Ilustração esquemática das estruturas macroscópicas de um lingote fundido com transição colunar/equiaxial (OSÓRIO, 2004).....	28
Figura 2.6. Representação esquemática da atuação de fatores de influência na formação de estruturas de solidificação: SRC - grau de super-resfriamento; GL – gradiente térmico à frente da interface; VL- velocidade da interface; e CO- concentração de soluto(GOULART, 2005).....	30
Figura 2.7. Esquema ilustrativo do perfil de concentração à frente da interface sólido/líquido (A), perfil de temperaturas liquidus à frente da interface sólido/líquido (B) e região super-resfriada constitucionalmente à frente da interface sólido/líquido (C) (OSORIO, 2004).....	31
Figura 2.8. Direções de crescimento esquemáticas : morfologia celular (A) , morfologia de transição celular a dendrítica (B) e morfologia dendrítica (C), onde a direção de crescimento é definida por fatores cristalográficos. (FLEMINGS, 1974). 33	33
Figura 2.9. Representação dos espaçamentos dendríticos primários (λ_1), secundários (λ_2) e terciários (λ_3) (OSÓRIO, 2004).....	34
Figura 2.10. Curvas de resfriamento. (a) Metal puro. (b) Solução sólida binária. (c) Sistema eutético binário (JASTRZEBSKI, 1987).....	36
Figura 2.11. Sistema Cu-Ni: (a) Curvas de resfriamento (b) Diagrama de equilíbrio (JASTRZEBSKI, 1987).....	37
Figura 2.12. Resfriamento fora de equilíbrio de uma liga de solução sólida (JASTRZEBSKI, 1987).....	38
Figura 2.13. Zoneamento (JASTRZEBSKI, 1987).....	39

Figura 3.1. Fluxograma representando a metodologia utilizada durante o desenvolvimento do trabalho.....	44
Figura 3.2. Forno resistivo tipo poço com controlador microprocessado modelo N480D potência de 4,3 kW com capacidade para cadinho de 4kg.	45
Figura 3.3. Moldes utilizados para vazamento dos lingotes e obtenção da curva de solidificação, (a) molde de grafite, (b1) e (b2) copo de análise térmica do tipo tec-tip.	46
Figura 3.4. Forno tipo mufla, tubular, horizontal com câmara de quartzo, vedada lateralmente para fluxo de gás inerte. Um selo de mercúrio no fim da linha de gás impede o refluxo de oxigênio para o interior da câmara.....	47
Figura 3.5. Esquema ilustrativo das duas condições de resfriamento e solidificação.(a) lingote resfriado dentro do forno, (b) lingote resfriado fora do forno.	48
Figura 3.6. Forno resistivo tipo mufla, com controlador analógico com acionamento da potência por uma contatora, potência de 5 kW e atinge uma temperatura de 1200°C.	49
Figura 3.7. Amostra com termopar para monitoramento da reação exotérmica.....	49
Figura 3.8. Representação esquemática da posição para o corte das amostras.	50
Figura 4.1. Curva de solidificação e resfriamento da liga ZA22 e sua primeira derivada: (1) Início da solidificação, (2) Final da solidificação (ponto eutético) e (3) Transformação eutetóide.	53
Figura 4.2. Curva de resfriamento do forno e curva do lingote resfriado dentro do forno.	54
Figura 4.3. Curvas de Solidificação e Resfriamento da Liga ZA22 e sua primeira derivada: (a) dentro do forno, (b) fora do forno.	55
Figura 4.4. Macrografia do lingote de zinco solidificado dentro do forno, ataque: HCl 50% em água.	57
Figura 4.5. Macrografia do lingote de zinco solidificado fora do forno, ataque: HCl 50% em água.	57
Figura 4.6. Microscopia óptica da amostra solidificada e resfriada dentro do forno. Aumento 50x.	58

Figura 4.7. Microscopia óptica da amostra solidificada e resfriada fora do forno. Aumento 50x.	58
Figura 4.8. Imagem MEV, no modo BSE, das amostras bruta de fusão solidificada dentro do forno. Ataque:HF 3% em água, 4s.	59
Figura 4.9 Imagem MEV, no modo BSE, da amostra bruta de fusão solidificada fora do forno. Ataque:HF 3% em água, 4s.	60
Figura 4.10. Imagem MEV, no modo BSE, da amostra bruta de fusão solidificada fora do forno, detalhe da figura b. Ataque:HF 3% em água, 4s.....	60
Figura 4.11. Imagem MEV, no modo BSE, amostra da liga Zn-22Al resfriada dentro do forno. Ataque: HF 3% em água, 4s.	61
Figura 4.12. Imagem MEV, no modo BSE, amostra da liga Zn-22Al resfriada fora do forno. Ataque: HF 3% em água, 4s.	61
Figura 4.13. Imagem MEV, no modo BSE, amostra da liga Zn-22Al resfriada dentro do forno. Ataque: HF 3% em água, 4s, evidenciando a diferença entre as lamelas.	62
Figura 4.14. Imagem MEV, no modo BSE, amostra da liga Zn-22Al resfriada fora do forno.	62
Figura 4.15. Imagem MEV, modo BSE, amostra solidificada e resfriada dentro do forno. Aumento 50x.	63
Figura 4.16. Imagem MEV, modo BSE, amostra solidificada e resfriada dentro do forno. Aumento 200x.	64
Figura 4.17. Imagem MEV, modo BSE, amostra solidificada e resfriada dentro do forno. Aumento 500x.	64
Figura 4.18. Imagem MEV, modo BSE, amostra solidificada e resfriada dentro do forno. Aumento 1000x.	65
Figura 4.19. Imagem MEV, modo BSE, amostra solidificada e resfriada dentro do forno. Aumento 2000x.	65
Figura 4.20. Imagem MEV, modo BSE, amostra solidificada e resfriada dentro do forno. Aumento 5000x.	66
Figura 4.21. Imagem MEV, modo BSE, amostra solidificada e resfriada fora do forno. Aumento 50x.	66

Figura 4.22. Imagem MEV, modo BSE, amostra solidificada e resfriada fora do forno. Aumento 200x.	67
Figura 4.23. Imagem MEV, modo BSE, amostra solidificada e resfriada fora do forno. Aumento 500x.	67
Figura 4.24. Imagem MEV, modo BSE, amostra solidificada e resfriada fora do forno. Aumento 1000x.	68
Figura 4.25. Imagem MEV, modo BSE, amostra solidificada e resfriada fora do forno. Aumento 2000x.	68
Figura 4.26. Imagem MEV, modo BSE, amostra solidificada e resfriada fora do forno. Aumento 5000x.	69
Figura 4.27. Imagem MEV, no modo BSE, da amostra solidificada dentro do forno evidenciando as regiões onde foi realizada a microanálise por EDS.	70
Figura 4.28. Microanálise por EDS da amostras solidificada dentro do forno, região A.	70
Figura 4.29. Microanálise por EDS da amostras solidificada dentro do forno, região B.	71
Figura 4.30. Microanálise por EDS da amostras solidificada dentro do forno, região C.	71
Figura 4.31. Microanálise por EDS da amostras solidificada dentro do forno, região D.	71
Figura 4.32. Imagem MEV, no modo BSE, da amostra solidificada fora do forno evidenciando as regiões onde foi realizada a microanálise por EDS.	72
Figura 4.33. Microanálise por EDS da amostras solidificada fora do forno, região A.	72
Figura 4.34. Microanálise por EDS da amostras solidificada fora do forno, região B.	73
Figura 4.35. Microanálise por EDS da amostras solidificada fora do forno, região C.	73
Figura 4.36. Microanálise por EDS da amostras solidificada fora do forno, região D.	73
Figura 4.37. Curva de aquecimento das amostras resfriadas dentro do forno (DTT).	75

Figura 4.38. Curva de aquecimento das amostras resfriadas fora do forno (FTT). ...	75
Figura 4.39. Imagem MEV, no modo BSE, da amostra solidificada dentro do forno antes do tratamento térmico. Ataque: HF 3% em água, 4s.	76
Figura 4.40. Imagem MEV, no modo BSE, da amostra solidificada dentro do forno após tratamento térmico. Ataque: HF 3% em água, 4s.	76
Figura 4.41. Imagem MEV, no modo BSE, da amostra solidificada fora do forno antes do tratamento térmico. Ataque: HF 3% em água, 4s.	77
Figura 4.42. Imagem MEV, no modo BSE, da amostra solidificada fora do forno após tratamento térmico. Ataque: HF 3% em água, 4s.	77
Figura 4.43. Imagem MEV, no modo BSE, da amostra antes do tratamento térmico.	78
Figura 4.44. Imagem MEV, no modo BSE, da amostra após tratamento térmico.	78
Figura 4.45. Imagem MEV, modo BSE, amostra solidificada e resfriada dentro do forno após tratamento térmico. Aumento 50x.	79
Figura 4.46. Imagem MEV, modo BSE, amostra solidificada e resfriada dentro do forno após tratamento térmico. Aumento 200x.	79
Figura 4.47. Imagem MEV, modo BSE, amostra solidificada e resfriada dentro do forno após tratamento térmico. Aumento 500x.	80
Figura 4.48. Imagem MEV, modo BSE, amostra solidificada e resfriada dentro do forno após tratamento térmico. Aumento 1000x.	80
Figura 4.49. Imagem MEV, modo BSE, amostra solidificada e resfriada dentro do forno após tratamento térmico. Aumento 2000x.	81
Figura 4.50 . Imagem MEV, modo BSE, amostra solidificada e resfriada dentro do forno após tratamento térmico. Aumento 5000x.	81
Figura 4.51. Imagem MEV, modo BSE, amostra solidificada e resfriada fora do forno após tratamento térmico. Aumento 50x.	82
Figura 4.52. Imagem MEV, modo BSE, amostra solidificada e resfriada fora do forno após tratamento térmico. Aumento 200x.	82
Figura 4.53. Imagem MEV, modo BSE, amostra solidificada e resfriada fora do forno após tratamento térmico. Aumento 500x.	83

Figura 4.54. Imagem MEV, modo BSE, amostra solidificada e resfriada fora do forno após tratamento térmico. Aumento 1000x.....83

Figura 4.55. Imagem MEV, modo BSE, amostra solidificada e resfriada fora do forno após tratamento térmico. Aumento 2000x.....84

Figura 4.56. Imagem MEV, modo BSE, amostra solidificada e resfriada fora do forno após tratamento térmico. Aumento 5000x.....84

Figura 4.57. Micrografia óptica da região onde foi realizada a medida de microdureza: (a) precipitado η e (b) matriz ($\alpha+\eta$).87

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Composição química da liga Zn-22%Al (Metals Handbook Vols. 2 e 15)	22
Tabela 2.2 Propriedades da liga Zn-22%Al (Metals Handbook vol.2)	23
Tabela 2.3. Direções de crescimento dendrítico.	34
Tabela 3.1.Composição Química da liga ZA22 obtida através do EDS	46
Tabela 4.1 Resumos das condições de resfriamento e solidificação para a liga ZA22.	56
Tabela 4.2. Medidas da espessura das lamelas da figura 5.27	70
Tabela 4.3. Medidas da espessura das lamelas da figura 5.32	72
Tabela 4.4 Valores de Dureza Brinell para os dois diferentes tipos de amostras analisadas.	85
Tabela 4.5 Análise de microdureza Vickers das amostras nas duas regiões diferentes (precipitado e matriz) dentro e fora do forno, antes e depois do tratamento térmico.	86

LISTA DE ABREVIÇÕES

BSE= backscattering electrons

CA-CCA= computer-aided cooling curve analysis

CO= concentração de soluto

D= amostra solidificada dentro do forno

DTT= amostra solidificada dentro do forno com tratamento térmico

EDS= electron dispersion spectroscopy

F= amostra solidificada fora do forno

FTT= amostra solidificada fora do forno com tratamento térmico

GL= gradiente térmico

MEV= microscopia eletrônica de varredura

SRC= grau de super-resfriamento

TL= temperatura *liquidus*

TR= temperatura real

VL= velocidade da interface

RESUMO

MAGER, Bárbara Renata Garcia. **Comportamento microestrutural da liga eutetóide Zn-22%Al em relação à taxa de solidificação e ao envelhecimento.** Porto Alegre. 2008. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

A Zn-22%Al é uma liga eutetóide de zinco sendo o alumínio o principal elemento de liga, com alta resistência à corrosão, boa fluidez no estado líquido, apresentando superplasticidade após tratamento térmico. A complexidade das fases presentes na liga bruta de fusão se deve a formação da fase eutetóide ($\alpha+\eta$) por decomposição da fase metaestável β - rede cúbica de face centrada, no ponto eutetóide. O eutetóide possui estrutura lamelar formada pela fase α - rede cúbica de corpo centrado e pela fase η - rede hexagonal compacta. Durante o envelhecimento, ocorre uma mudança na microestrutura com liberação de calor (reação exotérmica). O objetivo deste estudo foi verificar a relação entre a taxa de resfriamento (na solidificação até formação do eutetóide) com a morfologia das fases obtidas antes após o tratamento térmico e a temperatura alcançada na reação exotérmica. Após a obtenção da liga, lingotes de Zn-22%Al foram refundidos sobre argônio, em uma barqueta de grafite, em um forno tubular. A solidificação e o resfriamento foram monitorados pelo sistema de análise térmica. No tratamento térmico amostras foram aquecidas acima do ponto eutetóide, resfriadas em uma mistura de água e gelo (em equilíbrio) e deixadas envelhecer em repouso, recobertas com manta térmica refratária. Para as análises metalográficas e os ensaios de dureza foram obtidos quatro diferentes tipos de amostras da parte central do lingote, sendo elas: solidificadas e resfriadas dentro e fora do forno, com e sem tratamento térmico. Amostras foram caracterizadas por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e microanálise por EDS (electron dispersive spectroscopy). Com base nos resultados obtidos pode-se verificar que a taxa de solidificação e resfriamento apresentam grande influência na formação da macroestrutura, e na microestrutura antes a após tratamento térmico. Observou-se que a temperatura atingida pela amostra durante o envelhecimento é dependente da homogeneidade da composição da estrutura lamelar ($\alpha+\eta$), isto é, amostras solidificadas e resfriadas com taxas

maiores, atingiram temperaturas maiores. Através dos ensaios metalográficos, de dureza e microdureza, conclui-se que o aquecimento ocorre durante a mudança da morfologia da fase ($\alpha+\eta$) de lamelar para quase-globular, que ocorre durante o envelhecimento.

Palavras-Chaves: Solidificação, análise térmica, envelhecimento, ligas de zinco; ZA22.

ABSTRACT

MAGER, Bárbara Renata Garcia. **Microstructure behavior of eutectoid Zn-22wt%Al alloy on the relation to cooling rate and quench-ageing.** Porto Alegre. 2008. Dissertation. Pos Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The Zn-22wt%Al is a zinc alloy having aluminum as a main solute element, with high corrosion resistance, good fluidity in the molten and super elasticity after heat treatment. The complexity of the presented phases in the as-cast microstructure is due to eutectoid phase transformation ($\alpha+\eta$) by decomposition of the β - face-centered cubic crystal structure, at the eutectoid point. The lamellar eutectoid structure consist of α - body centered cubic crystal and the η phase has a hexagonal-closest packed crystal structure. During the ageing occurs a micro structural change with of latent heat liberation (exothermic solid state reaction). The objective of this work was to verify the relationship between the cooling (during the solidification until eutectoid temperature) and the phase morphologies after quench-age and the obtained temperature in the exothermic reaction. After alloy preparation, ingots of the Zn-22wt%Al were cast under argon atmosphere in a graphite crucible and a horizontal cylindrical furnace. The solidification and the cooling were monitored by a data acquisition. In the heat treatment samples were heated above the eutectoid temperature and quenched into ice water and ageing under a refractory. For metallographic analysis and for hardness testing was obtained four different samples of the central region of the ingots, called as: solidified and cooled into and out the furnace and heat treatment and non heat treatment. The samples was analyzed by optical microscopy, scanning electron microscopy and EDX (electron dispersive spectroscopy). The results obtained show that cooling rates present in solidifications have high influence in the macrostructure and the microstructure before and after heat treatment. It can be observed that the obtained temperature during ageing is depended of homogenization of the composition in the ($\alpha+\eta$) lamellar phases. The samples solidified and cooled with high cooling rates presented high temperatures. By metallographic analysis, hardness and micro hardness testing it was concluded

that the heating occurs during the change transformation of the ($\alpha+\eta$) phase from lamellar to quasi-globular during ageing.

Key-words: Solidification, Thermal analysis, Ageing, Zinc Alloy, ZA22 alloy.

1 INTRODUÇÃO

Ligas de zinco-alumínio aliam alta resistência mecânica, alta resistência à corrosão ao baixo custo de produção. Por isso, as ligas de Zn-Al são utilizadas em vários setores da indústria, principalmente o automobilístico. Possuem alta fluidez o que permite a obtenção de uma série de produtos, desde formas simples como as mais complexas, pelos processos de fundição convencionais e os *near-net-shape*. (CHINH et al, 2004). Existe uma categoria de ligas de zinco de grande aplicabilidade como material de engenharia, principalmente quanto às exigências de resistência à corrosão e custo reduzido, denominadas de ZA (MORGAN,1985). As propriedades diferenciadas das ligas ZA são atribuídas à fase β e a microestrutura complexa que está sujeita a modificação por tratamento térmico. Além disso, a fase β das ligas Zn-Al também está presente em ligas Al-Zn como a liga AA7075 e na família Cu-Al-Zn, influenciando o comportamento mecânico das mesmas (KURZ, 1992).

A liga eutetóide ZA22 possui uma peculiaridade que a torna de grande interesse, isto é, ao ser tratada termicamente por aquecimento seguido de resfriamento rápido, é formada uma fase metaestável que permanece inalterada até que, por choque térmico ou mecânico ocorra a transformação em fase eutetóide, através de uma reação exotérmica. A liberação de alta quantidade de calor durante a transformação faz com que a peça se aqueça, até quase 100°C (ZHU et al.,1999). A quantidade de calor dissipado, ou seja, a energia liberada durante a transformação de fase, depende de fatores microestruturais que provavelmente podem ser controlados.

A complexidade dos precipitados da liga Zn-22%Al se deve a formação da fase eutetóide ($\alpha+\eta$) a partir da fase β durante a solidificação e precipitados ricos em Zn resultantes da segregação durante a formação dendrítica (ABOU EL-KHAIR,2004).

As fases α e β possuem rede cúbica de corpo centrado (ccc) e a fase η rede hexagonal compacta (hcp), a transformação de $\beta \Rightarrow \alpha+\eta$ é uma transformação eutetóide e ocorre a 275°C para liga Zn-22%Al. Vários trabalhos tem sido publicados desde 1999, visando o entendimento da relação entre microestrutura da liga e suas propriedades mecânicas como o comportamento a super-plasticidade após tratamento térmico (EI-KHAIR et al, 2004; ZHU, et al.,2000; YEH et al.,2006; CHOU et al., 2007). Sabe-se que a superplasticidade de uma liga facilita os processos de conformação mecânica, como forjamento, laminação e trefilação, pois os mesmos podem ser realizados à frio (sem os custos relacionados com aquecimento do metal) e as forças envolvidas são muito menores (diminuindo o custo com ferramental empregado nos processos).

Existe uma lacuna nas informações quanto ao comportamento microestrutural da liga ZA22 em diferentes taxas de solidificação, as quais simulam situações reais de produção. É notório que, por mais simples que seja o molde utilizado para vaziar o metal durante a fundição, variações térmicas complexas sempre estarão presentes (MULLER, 2002). Estas variações térmicas afetam o produto final quanto à resistência mecânica e a resistência à corrosão.

Na primeira parte deste trabalho, apresenta-se alguns conceitos básicos sobre micro e macroestrutura de solidificação, análise térmica e tratamentos térmicos. Nos capítulos subseqüentes apresenta-se a metodologia utilizada na obtenção e caracterização dos lingotes da liga Zn-22%Al, a discussão dos resultados obtidos e finalmente as conclusões sobre os dados obtidos nos experimentos.

Este trabalho teve como principal objetivo verificar a influência da velocidade de solidificação e resfriamento na estrutura bruta de fusão (macro e microestrutura) da liga binária Zn-22%Al, além da influência desta estrutura na transformação de fase $\beta \rightarrow \alpha+\eta$.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Ligas à Base de Zinco

As ligas à base de zinco usadas para fundição podem ser classificadas em dois grupos, o das ligas chamadas zamac e o das ligas ZA (ligas de zinco-alumínio). As ligas zamac foram desenvolvidas em 1920 para uso em fundição sob pressão, e as ligas ZA em 1970 para uso em fundição por gravidade e a partir de 1980 começaram a ser usadas também em fundição sob pressão.

As zamac são ligas de zinco com alumínio, magnésio e cobre. Entre as ligas não ferrosas são as mais utilizadas para a fundição sob pressão, devido a suas propriedades físicas, mecânicas e de fundição, associadas a uma capacidade de poder ser facilmente revestidas por eletrodeposição ou por pinturas com tintas ou vernizes. As principais ligas zamac são: zamac 2, zamac 3, zamac 5 e zamac 7 (Metals Handbook vol.2).

ZAMAC 2: Se destaca devido a sua elevada dureza e resistência à tração, mas devido ao seu elevado teor de cobre (3%) suas propriedades tendem a ser alteradas através da ação do tempo o que causa uma diminuição na ductilidade e na resistência ao impacto. É a única liga utilizada para fundição por gravidade.

ZAMAC 3: É a mais utilizada, pois apresenta a melhor combinação de propriedades de resistência, fundibilidade, estabilidade dimensional, facilidade de acabamento e baixo custo. É indicada para muitas aplicações usuais onde são utilizadas peças fundidas sob pressão.

ZAMAC 5: É um pouco mais resistente e dura que a zamac 3, isso acarreta desvantagens pois diminui sua ductibilidade afetando a deformidade do material, isso ocorre devido a adição de 1% de Cu. É utilizada quando se necessita maiores resistências mecânicas.

ZAMAC 7: É uma versão de alta pureza da liga zamac 3. Devido ao mais baixo teor de magnésio presente, esta liga apresenta melhor fundibilidade que a zamac 3, possibilitando excelente reprodutibilidade de detalhes. Esta liga apresenta a mais alta ductibilidade das ligas hipoeutéticas.

As ligas ZA mais utilizadas são: ZA8, ZA12 e ZA27, em geral são ligas mais duras, mais resistentes que as demais ligas a base de zinco, possuem propriedades mecânicas superiores.

ZA8: Apresenta qualidade de revestimento excelente, possuindo também reprodutibilidade de detalhes superficiais melhor de todas as ligas ZA. É a única das ligas hipereutéticas que pode ser utilizada em fundição sob pressão que se comporta como hipoeutética. Possui algumas propriedades equivalentes à liga zamac 2, mas ela possui alta resistência à fadiga e à tração, é também mais estável dimensionalmente e tem densidade mais baixa. Apresenta excelente acabamento superficial e, portanto, excelente aparência.

ZA12: É mais versátil que a liga ZA-8, suas propriedades de tração são altas e sua ductibilidade e resistência ao impacto são aceitáveis. É a liga mais apropriada para fundição em molde de grafite, sendo que suas propriedades de amortecimento são bem altas. Esta liga é ideal para a fundição por possuir menor densidade que todas as outras ligas de Zinco, exceto a liga ZA-27, e é recomendada para fundições que desejam combinar uma peça fundida de alta qualidade com alta performance. Possui qualidades de revestimento inferiores a liga ZA-8.

ZA27: É uma liga de alto desempenho, oferecendo alta resistência e ductibilidade, tem baixa densidade. Apresenta excelente usinabilidade e apresenta

propriedades promissoras para aplicações em que se necessita alta resistência ao desgaste.

2.1.1 Liga Zn-22%Al

A liga Zn-22%Al é uma liga de zinco a alumínio, com densidade 5.20 g/cm^3 , cuja composição química pode ser observada na tabela 2.1.

Tabela 2.1 Composição química da liga Zn-22%Al (Metals Handbook Vols. 2 e 15)

Composição, % em Peso							
Adições				Impurezas			
Al	Cu	Mg	Zn	Pb máx	Fe máx	Cd máx	Sn máx
21 - 23	0,4-0,6	0,008-0,012	Bal	0,01	0,002	0,01	0,001

Diversos estudos estão sendo realizados com a liga Zn-22%Al devido à sua característica de superplasticidade que ocorre após tratamento térmico. O fenômeno da superplasticidade, observado em muitas ligas metálicas, é caracterizado pela capacidade do material apresentar grandes quantidades de deformação plástica sem a ocorrência de fratura. A literatura indica que a observação do fenômeno é, de forma geral, favorecida pela redução do tamanho de grão, aumento da temperatura, e redução da velocidade com que a deformação é imposta (TANAKA, 2005, CASOLCO, 2003, BALL, 1997). Essa característica facilita processos de conformação, pois o material pode ser trabalhado à frio, diminuindo o custo de fabricação.

Outra característica importante da liga ZA22 é fenômeno exotérmico que acontece após tratamento térmico seguido de resfriamento rápido, ocorre a formação de uma fase metaestável (β) que permanece inalterada até que por choque térmico ou mecânico ocorre a transformação para a fase eutetóide ($\alpha+\eta$) liberando uma grande quantidade de calor.

A tabela 2.2 apresenta algumas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas da liga Zn-22%Al.

Tabela 2.2 Propriedades da liga Zn-22%Al (Metals Handbook vol.2)

	Laminado	Recozido
Resistência à Tração (MPa)	310 a 380	400 a 441
Dureza (HB)	70 a 79	84 a 85
Resistência à Fluência (MPa)	20 a 25	40 a 69
Coefficiente de Expansão Térmica ($\mu\text{m/m.K}$)	22.0 a 21.5	26.6 a 26.8
Condutividade Elétrica	32% IACS	28% IACS
Resistência ao Impacto (J)	9.5 a 27	
Resistividade Elétrica ($\mu\Omega.\text{cm}$)	6.0	

2.1.2 Diagrama de Equilíbrio Zn-Al

De acordo com diagrama de equilíbrio Zn-Al, representado na Figura 2.1 o alumínio forma com o zinco uma fase eutética com 5,0% de Al, à 380° C e uma fase eutetóide com 22% de Al a 275° C. Verifica-se também, a presença de uma transformação peritética que ocorre a 28,4% de Al à 443°C.

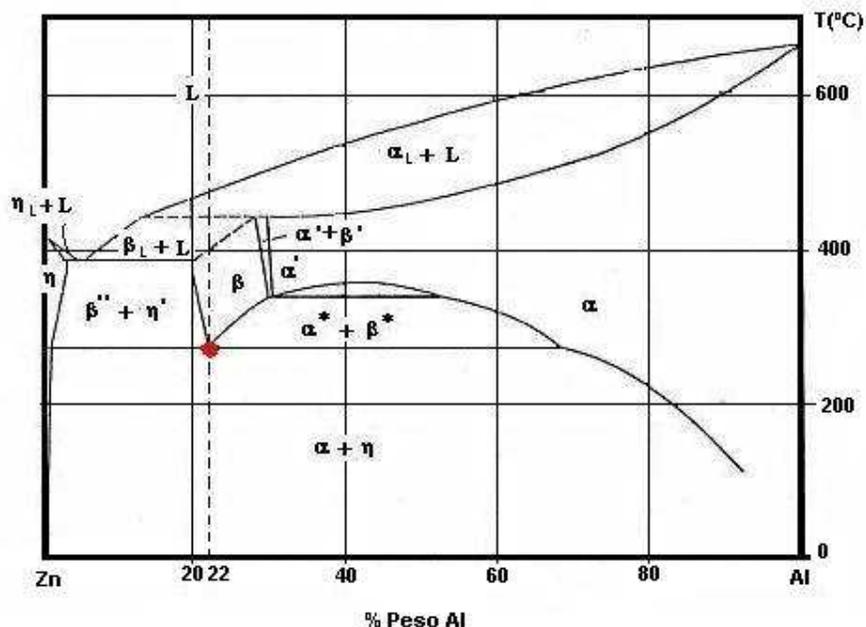


Figura 2.1. Diagrama de Equilíbrio Zn-Al (adaptado YING et al, 2005)

Na temperatura ambiente a microestrutura das ligas Zn-Al consiste em uma fase α rica em alumínio, com estrutura cristalina cúbica de face centrada (cfc), e uma fase η rica em zinco com estrutura cristalina hexagonal compacta (hc) (ZHANG, 2006).

Segundo o diagrama de fases, verifica-se que na temperatura de 485°C ocorre o início da solidificação (T_L), na região compreendida entre as temperaturas de 450°C a 415°C ocorre a transformação $\alpha_L + L \rightarrow \beta_L + L$, (sendo a temperatura de 415°C confirmada pelo Metals Handbook (1992)). Na temperatura de 415°C as fases α ; ($\alpha' + \beta'$); β ; ($\beta_L + L$); ($\eta_L + L$) e η estão presentes e decompõem-se para formar a fase $\beta_{(sólido)}$.

Na temperatura de 382°C (ponto eutético) com o metal sólido estão presentes as fases ($\alpha' + \beta'$); β ; ($\beta'' + \eta'$). Continuando o resfriamento, na temperatura de 275°C (ponto eutetóide) ocorre a transformação $\beta \rightarrow \alpha + \eta$, permanecendo até a temperatura ambiente. Portanto a fase η é a última a ser formada, sendo interdendrítica, a partir da segregação do zinco.

2.2 Solidificação

A solidificação de metais envolvida nos processos de fundição pode ser definida como um processo de extração de calor, com mudança de fase, no qual uma certa quantidade de energia térmica deve ser transferida, através do molde, da fase líquida para o meio ambiente para possibilitar a nucleação e crescimento da fase sólida. A eficiência da extração de calor durante o processo depende basicamente das propriedades térmicas do metal, das características do molde (material, geometria e espessura de parede), das condições da interface metal molde (contato térmico) e das características do meio que vai absorver calor (água, ar, etc)(ANDRADE, 2006).

A estrutura que se forma imediatamente após a solidificação determina as propriedades do produto final. Quando a solidificação ocorre de forma controlada

determina as características das propriedades mecânicas do material, como o tamanho do grão, composição química, espaçamento dendrítico, espaçamento lamelar, distribuição dos precipitados, distribuição das inclusões e a distribuição da porosidade (FLLOD, 1992).

2.2.1 Formação da Estrutura Bruta de Fusão

A solidificação se processa a partir da formação no líquido, de núcleos sólidos, que em condições termodinâmicas favoráveis crescem dando origem aos grãos cristalinos que definirão a macroestrutura da peça. A macroestrutura de um metal solidificado será então caracterizada pelos seus grãos cristalinos, ou seja, suas dimensões, orientação, forma e distribuição (GOULART, 2005).

A formação da macroestrutura tanto nos metais puros, quanto nas ligas metálicas, são semelhantes do ponto de vista macroscópico e no que diz respeito à disposição das estruturas. Essa macroestrutura pode se apresentar em três diferentes morfologias: coquilhada, colunar e equiaxial, sendo mais comum a ocorrência de estruturas colunar e equiaxial, com uma região de transição abrupta entre elas (SIQUEIRA, 2003).

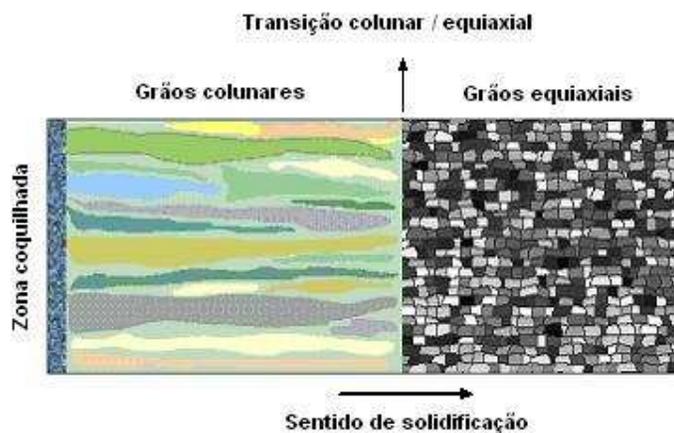


Figura 2.2. Representação esquemática de macroestruturas de solidificação (SIQUEIRA, 2003).

2.2.1.1 Zona Coquilhada

A zona coquilhada é constituída por uma camada de grãos cristalinos de orientações aleatórias, normalmente de pequenas dimensões, localizados junto às paredes do molde, resultado do primeiro contato do metal líquido com o molde frio no vazamento. As altas taxas de resfriamento obtidas irão provocar uma rápida diminuição local da temperatura e favorecer uma nucleação intensa de grãos. Esse decréscimo de temperatura ocasionará um super-resfriamento térmico; com isso, os primeiros grãos cristalinos começam a se desenvolver de forma e tamanho pequenos, quase sempre uniformes, constituindo uma fina camada de grãos de crescimento aleatório junto às paredes do molde.

2.2.1.2 Zona Colunar

A zona colunar é constituída por grãos cristalinos alongados e alinhados paralelamente à direção do fluxo de calor. Inicia-se a constituição da zona colunar pelo crescimento de grãos formados a partir dos núcleos oriundos do rápido resfriamento do líquido nos instantes iniciais da solidificação, e que apresentam direção cristalográfica favorável ao crescimento na direção da extração de calor. Esses núcleos tendem a crescer mais rapidamente que os outros, bloqueando o crescimento dos demais grãos coquilhados. Os grãos assim formados possuem dimensões bem maiores que os grãos da zona coquilhada, apresentando ainda direções cristalográficas fortemente orientadas.

Os grãos que não tiverem direções favoráveis de crescimento serão bloqueados e impedidos de continuarem a crescer, originando a região denominada de zona colunar, conforme exibido no esquema da Figura 2.3.

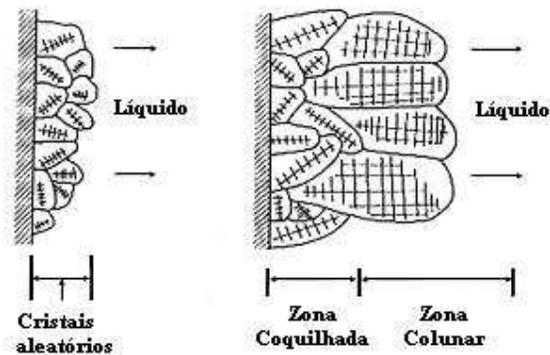


Figura 2.3. Representação esquemática do crescimento de grãos na zona coquilhada e surgimento da zona colunar (GARCIA, 2001).

2.2.1.3 Zona Equiaxial Central

Formada por grãos equiaxiais de orientação cristalográfica aleatória. É a zona mais complexa da macroestrutura de fundição. Nela, os grãos são equiaxiais na forma, mas apresentam-se geralmente grandes em tamanho. A formação da zona equiaxial central é favorecida por altos teores de elementos de liga e por baixos sobreaquecimentos de vazamento. À medida que a temperatura de sobreaquecimento aumenta, diminui a tendência para a formação de grãos equiaxiais, uma vez que o comprimento da zona colunar é maior. Por outro lado, os grãos equiaxiais que ainda se formam são de maior dimensão. A Figura 2.4 mostra a representação esquemática das três zonas que podem constituir a macroestrutura de um lingote.

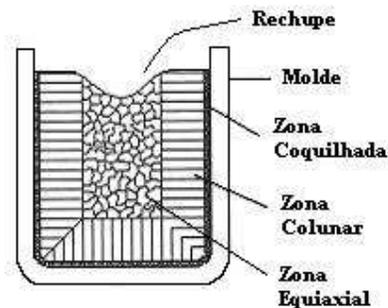


Figura 2.4. Representação esquemática das diferentes zonas macroestruturais (GARCIA, 2001).

2.2.1.4 A Transição Colunar - Equiaxial

Peças fundidas ou lingotes de materiais metálicos podem apresentar estruturas completamente colunares ou totalmente equiaxiais, dependendo da composição química da liga e das condições de solidificação. Entretanto, uma estrutura mais complexa, e que geralmente ocorre na solidificação em moldes metálicos, apresenta os dois tipos de estrutura, cuja fronteira é chamada de zona de transição colunar-equiaxial (GARCIA, 2001).

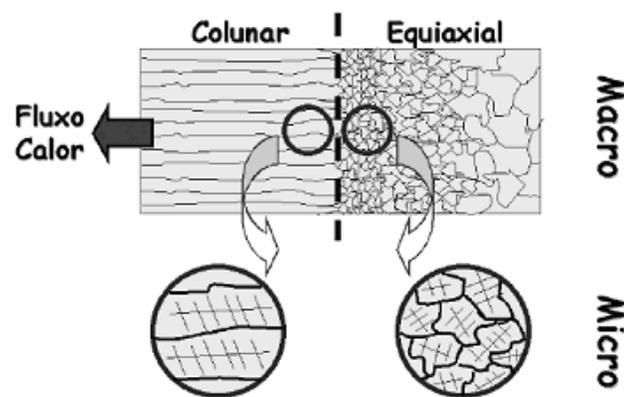


Figura 2.5. Ilustração esquemática das estruturas macroscópicas de um lingote fundido com transição colunar/equiaxial (OSÓRIO, 2004).

Essa forma estrutural mista só acontece se for possível nuclear e crescer grãos equiaxiais à frente da interface colunar de crescimento, provocando uma transição entre os modos de crescimento. Os grãos equiaxiais exercem um crescimento competitivo com a frente colunar, de tal forma que, se os cristais equiaxiais forem pequenos, eles são absorvidos pela frente e passam a crescer de forma colunar dendrítica. Entretanto, se a zona super-resfriada à frente da interface colunar for relativamente grande e com alta densidade de cristais, esses grãos equiaxiais podem formar uma fração volumétrica suficientemente alta a ponto de bloquear o crescimento colunar.

Alguns dos principais fatores que influenciam na transição colunar equiaxial são:

- Superaquecimentos crescentes: quando não impedem completamente a formação de zona equiaxial, podem retardar a transição colunar/equiaxial, aumentando dessa forma o comprimento relativo da zona colunar. O aquecimento do molde pode provocar efeito semelhante;

- A capacidade de extração de calor na interface metal/molde, traduzida pelo coeficiente de transferência de calor (h_i), influi retardando a transição para valores de h_i mais elevados;

- Taxas de resfriamento mais elevadas favorecem o aumento da zona colunar;

- O teor de soluto na composição química da liga atua no sentido de antecipar a transição, à medida que é aumentado até um limite em que impede completamente a presença de zona colunar; porém, podem ocorrer exceções, como é o caso do teor de carbono nos aços;

- Fluxo de fluido natural ou forçado: à medida que tem sua intensidade aumentada favorece a diminuição da zona colunar.

2.2.2 A Instabilidade da Interface Sólido/Líquido

Modificações que ocorrem na interface entre o sólido e o líquido durante a solidificação são responsáveis pelas microestruturas presentes na liga, que podem passar da forma plana típica nos metais puros para estruturas celulares e dendríticas.

A instabilidade da interface plana é ocasionada pela segregação de soluto que provoca um aumento dos seus teores frente à interface de solidificação que pode implicar em uma distribuição não uniforme dos mesmos no líquido. O acúmulo

de teor de soluto à frente desta interface, juntamente com condições térmicas favoráveis produz um fenômeno chamado de super-resfriamento constitucional que é responsável pela instabilidade da interface plana.

Dependendo do valor do super-resfriamento constitucional, a instabilidade causada na interface sólido/líquido dá origem a diferentes morfologias: planar, celular e dendrítica, conforme esquema apresentado na Figura 2.6.

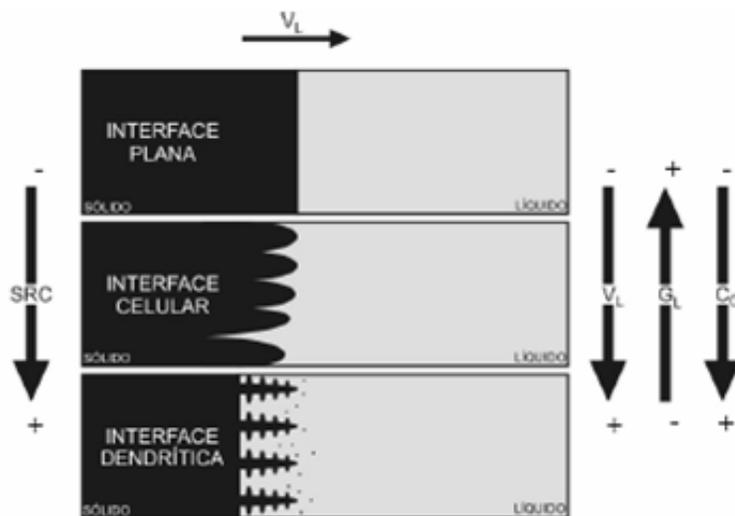


Figura 2.6. Representação esquemática da atuação de fatores de influência na formação de estruturas de solidificação: SRC - grau de super-resfriamento; G_L – gradiente térmico à frente da interface; V_L - velocidade da interface; e C_0 - concentração de soluto(GOULART, 2005).

A interface será desestabilizada, toda vez que o gradiente térmico no líquido, à frente da interface sólido/líquido, é menor que o gradiente da linha liquidus, em função do acréscimo de soluto à frente da interface sólido/líquido, devido à partição e ao acúmulo de soluto no líquido. Essa situação encontra-se esquematizada na Figura 2.7.

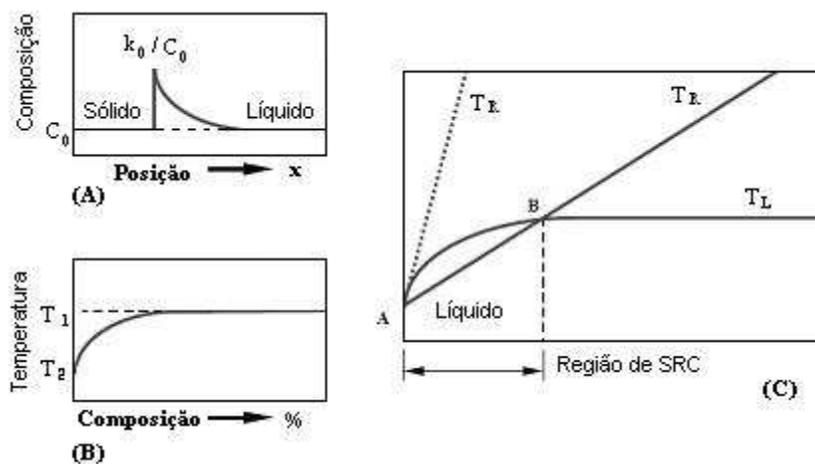


Figura 2.7. Esquema ilustrativo do perfil de concentração à frente da interface sólido/líquido (A), perfil de temperaturas líquidas à frente da interface sólido/líquido (B) e região super-resfriada constitucionalmente à frente da interface sólido/líquido (C) (OSORIO, 2004).

O super-resfriamento constitucional ocorre na porção de líquido à frente da interface, que apresenta temperatura *liquidus* (T_L) acima da temperatura real (T_R), segundo o gradiente térmico vigente, isto é, do ponto A até o ponto B.

Quando uma liga binária é solidificada na presença de uma pequena quantidade de super-resfriamento constitucional a interface sólido/líquido desenvolve normalmente uma estrutura celular, o super-resfriamento constitucional acarreta a formação de uma protuberância que se projeta a partir da interface no líquido super-resfriado. Ao crescer esta protuberância rejeita soluto e a sua concentração lateral é maior do que em qualquer outro ponto do líquido, nestas condições adquire uma forma instável que se estende por toda a interface gerando uma morfologia celular. O crescimento celular ocorre em velocidades baixas e perpendicularmente à interface sólido/líquido, na direção do fluxo de calor, independente da orientação cristalográfica. Quando ocorre um aumento do super-resfriamento têm-se a formação de instabilidades de maior ordem e a estrutura celular se transforma em estrutura dendrítica.

2.2.2.1 Estrutura Celular

Quando se tem um aumento do super-resfriamento constitucional ocorre instabilidade na interface sólido/líquido o que ocasiona mudanças morfológicas no material durante o fenômeno de solidificação. Ocorre a formação de protuberâncias que se projetam 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. Durante o crescimento dessas protuberâncias ocorre a rejeição de soluto tanto longitudinalmente à frente da interface quanto lateralmente, ocasionando uma concentração maior de soluto nas regiões laterais em comparação com qualquer outro ponto do líquido. A protuberância adquire uma forma estável, pois o líquido que a envolve está em uma condição de super-resfriamento suficiente apenas para manter um regime estacionário de crescimento.

A estrutura celular pode ser caracterizada pelos seguintes aspectos:

- a superfície da célula é convexa em direção ao líquido;
- em sistemas com coeficiente de distribuição de soluto < 1 a concentração de soluto é maior nas paredes da célula do que em seu centro;
- em sistemas com coeficiente de distribuição de soluto > 1 o solvente é que é segregado nos contornos celulares, enquanto a concentração de soluto é maior no centro das células.

A formação da célula pode ser suprimida caso a velocidade de deslocamento da interface seja subitamente diminuída, ou o conteúdo de soluto reduzido ou mesmo pelo aumento do gradiente térmico, conforme preconizado pelo critério de instabilidade da interface sólido/líquido. É importante também observar que como o super-resfriamento constitucional só pode ocorrer a partir da formação de uma camada limite de soluto segregado junto à interface, como decorrência não pode haver a formação de estrutura celular imediatamente após o início da solidificação.

2.2.2.2 *Estrutura Dendrítica*

Alguns autores (FLEMINGS, 1974; KURTZ, 1984) propõem que a transição morfológica celular para dendrítica tende a ocorrer, quando as condições de solidificação são tais que a direção cristalográfica passa a exercer maior influência sobre a direção de crescimento, conforme pode ser visto na Figura 2.8.

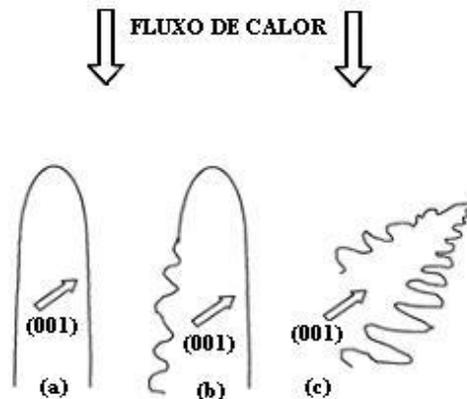


Figura 2.8. Direções de crescimento esquemáticas : morfologia celular (A) , morfologia de transição celular a dendrítica (B) e morfologia dendrítica (C), onde a direção de crescimento é definida por fatores cristalográficos. (FLEMINGS, 1974).

Quando ocorre uma redução no gradiente de temperatura do líquido e um aumento na velocidade, a região super-resfriada constitucionalmente é estendida e a célula começa a mudar suas características.

O crescimento ocorre de acordo com a direção cristalográfica preferencial. Simultaneamente a seção transversal da célula, também devido aos efeitos de natureza cristalográfica, começa a se desviar da forma circular original passando a apresentar uma configuração tipo cruz de malta. À medida que a velocidade de crescimento é aumentada ainda mais, começa o surgimento de perturbações laterais que são denominadas de ramificações ou braços secundários e acabam por definir claramente o tipo de estrutura definida como dendrítica (uma palavra de origem grega que significa árvore). As ramificações primárias crescem na direção dos eixos principais e de acordo com a direção cristalográfica preferencial da estrutura cristalina, conforme apresentado na Tabela 2.4.

Tabela 2.3. Direções de crescimento dendrítico.

MATERIAL	ESTRUTURA	DIREÇÃO PREFERENCIAL
Fe, Latão β	Cúbica de corpo centrado	$\langle 100 \rangle$
Al, Cu, Ag, Au, Pb	Cúbica de face centrada	$\langle 100 \rangle$
Zn, Cd, Mg	Hexagonal compacta	$\langle 10\bar{1}0 \rangle$
Sn	Tetragonal	$\langle 110 \rangle$

A estrutura dendrítica formada pode caracterizar-se também pelo desenvolvimento de perturbações ao longo de seu eixo principal, denominadas ramificações dendríticas secundárias, provocadas desta vez pela instabilidade da interface entre o eixo principal da dendrita primária e o líquido adjacente. Se a distância entre os eixos principais é significativa, a mesma instabilidade pode ocorrer com os braços secundários ou ramificações secundárias e haver formação de braços ou ramos terciários, como pode ser observado na Figura 2.9.

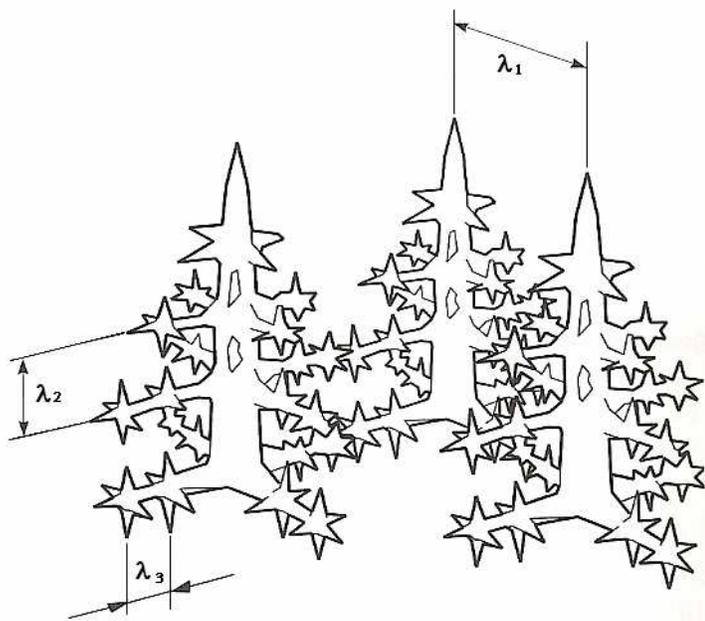


Figura 2.9. Representação dos espaçamentos dendríticos primários (λ_1), secundários (λ_2) e terciários (λ_3) (OSÓRIO, 2004).

2.3 Análise Térmica

A análise térmica pode ser definida como um conjunto de técnicas derivadas da análise de curvas de resfriamento, na sua forma normal, derivada, integrada ou interpretada, nas quais as propriedades físicas e químicas de substâncias são determinadas como função da temperatura (MULLER, 2002).

A análise térmica aplicada à solidificação dos metais permite a previsão e quantificação de variáveis do processo, como por exemplo: fenômenos da solidificação e a cinética da solidificação, composição química de metais e suas ligas, temperaturas de transformação de fases, graus de inoculação de banhos metálicos, propriedades mecânicas e estruturais dos metais e ligas no estado sólido.

As informações obtidas baseiam-se numa única curva, a curva de resfriamento, obtida normalmente por um termopar posicionado na cavidade e/ou no molde da peça ou lingote que gera um sinal elétrico que é registrado em função do tempo.

2.3.1 Diagramas de Fases e Curvas de Resfriamento

Uma das mais importantes fontes de informação sobre o comportamento dos materiais e processos são os diagramas de fases. Eles nos fornecem a composição e a estabilidade das fases como função da temperatura, pressão e composição. Também nos permitem estudar e controlar importantes processos como separação de fases, solidificação de metais e cerâmicos, sinterização, purificação de materiais, crescimento e dopagem de monocristais para aplicações tecnológicas, variações estruturais produzidas por tratamento térmico, fundição e operações relacionadas. Podem também auxiliar na previsão de informações sobre relações de fases, variações composicionais e estruturas em sistemas fora de equilíbrio. Os diagramas de equilíbrio são construídos a partir de informações obtidas das curvas de resfriamento. As curvas de resfriamento registram as medidas de temperatura em

igual intervalo de tempo durante o resfriamento de um fundido até o estado sólido (JASTRZEBSKI, 1987).

Os principais tipos de curvas de resfriamento estão representados na Figura 2.10.

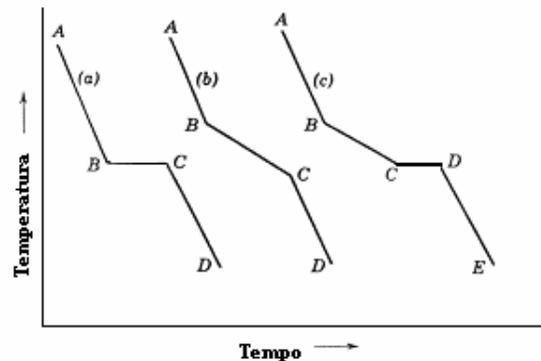


Figura 2.10. Curvas de resfriamento. (a) Metal puro. (b) Solução sólida binária. (c) Sistema eutético binário (JASTRZEBSKI, 1987)

Curva (a): Metal puro. O resfriamento é uniforme ao longo da curva AB em uma razão decrescente até alcançar o ponto B, quando começam a se formar os primeiros cristais (sólidos). O resfriamento continua, o calor latente de fusão é liberado em quantidade tal que a temperatura permanece constante do ponto B até o ponto C, até a completa a solidificação, quando então a temperatura cairá ao longo da curva CD. A reta BC é conhecida como patamar da curva de resfriamento.

Curva (b): Solução sólida binária. A parte AB da curva de resfriamento é semelhante à parte AB da curva (a). A parte BC não permanece constante, caindo até que toda a massa esteja solidificada. A inclinação da curva varia devido à liberação do calor latente de cristalização. No ponto C só existe fase sólida e a temperatura cai ao longo da linha CD. A faixa de fusão ou esfriamento da liga é devido às variações nas composições das fases sólida e líquidas, as quais resultam em variações nos pontos de fusão ou solidificação.

Curva (c): Sistema eutético binário. A curva (c) é relativa a um sistema binário cujos dois componentes são completamente solúveis no estado líquido e inteiramente insolúveis no estado sólido. O líquido esfria ao longo da linha AB até a

temperatura alcançar o ponto B, onde a componente em excesso irá cristalizar e a temperatura irá cair ao longo da linha BC com uma inclinação diferente da curva AB. No ponto C o líquido alcança a composição na qual os dois componentes cristalizam simultaneamente na solução e permanece constante até que todo o líquido solidifica. Este tipo de reação é conhecida como reação eutética.

2.3.1.1 Diagrama de Equilíbrio de Soluções Sólidas

Um diagrama de equilíbrio para uma solução sólida pode ser levantado a partir de uma série de curvas de resfriamento obtidas para várias ligas de composições diferentes, como ilustrado para a liga Cu-Ni na Figura 2.12.

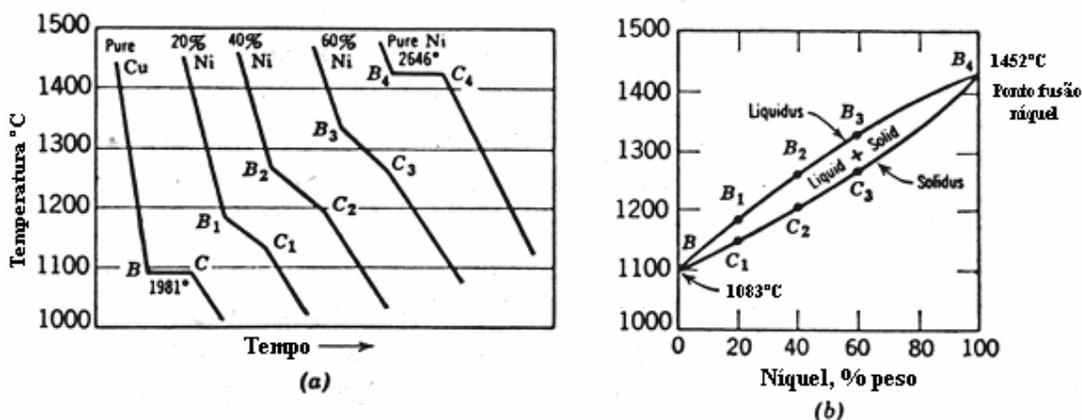


Figura 2.11. Sistema Cu-Ni: (a) Curvas de resfriamento (b) Diagrama de equilíbrio (JASTRZEBSKI, 1987).

As temperaturas correspondentes aos pontos superiores da curva de resfriamento (B₁, B₂, B₃, ...) quando plotadas para diferentes composições, dão a curva chamada “linha liquidus”, que representa o início da solidificação. Procedendo da mesma maneira com os pontos inferiores das curvas de resfriamento, obtemos a “linha solidus” que representa o final da solidificação. Os pontos B e B₄ correspondem ao ponto de fusão dos componentes puros. A região entre as linhas *liquidus* e *solidus* é uma região de duas fases onde cristais de solução sólida homogênea estão em equilíbrio com um líquido de composição adequada. Essa região é conhecida como “zona pastosa” ou “*mushy zone*”, devido à coexistência das

fases sólida e líquida. Acima da linha *liquidus* só existe uma fase líquida e abaixo da linha *solidus* só uma fase sólida.

2.3.1.2 Solidificação no Equilíbrio

A condição de completo equilíbrio durante o resfriamento, raramente é alcançada. À medida que a solidificação prossegue, novos núcleos sólidos irão se formar, tendo composição correspondente à sua temperatura de formação. Como pode ser acompanhado pela Figura 2.13, conforme a temperatura decresce, a composição dos sólidos formados será mais rica do elemento B. Uma vez que a razão de difusão é relativamente lenta no sólido, os cristais sólidos irão ter uma composição variando de C_1^S para C_2^S , de C_2^S para C_3^S , e assim por diante, com uma composição média conforme os pontos a, b, c e d. Quando a temperatura alcança o ponto T_4 , onde ocorre a solidificação completa durante solidificação em condições de equilíbrio, a composição do sólido será a do ponto c. No entanto, a concentração no ponto c não será a composição da liga (C_0). A liga não estará totalmente solidificada uma vez que o líquido restante, para um sistema de uma fase, está na composição C_0 .

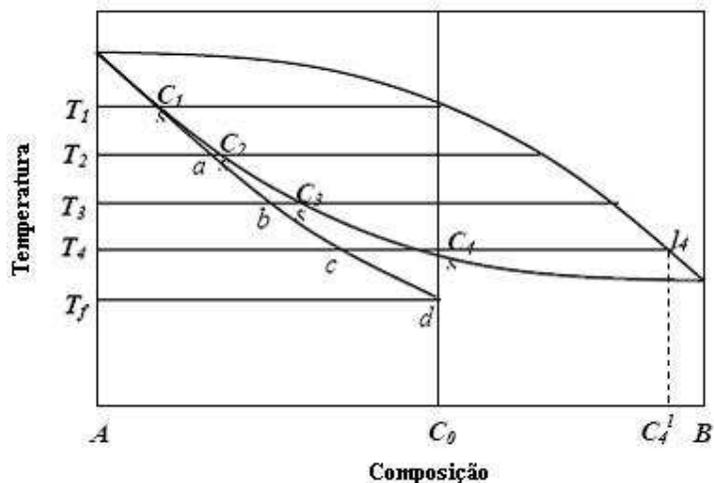


Figura 2.12. Resfriamento fora de equilíbrio de uma liga de solução sólida (JASTRZEBSKI, 1987).

A solidificação estará completa quando a temperatura cair para T_f , correspondente a composição C_0 , inferior a temperatura de equilíbrio. Como resultado, o centro de cada grão terá uma concentração menor de componente B e

a parte externa terá concentração maior do elemento de mais baixo ponto de fusão, estabelecendo desse modo, um gradiente de concentração através do grão que resulta em uma concentração não uniforme do sólido, conhecida como “zoneamento”, representado na Figura 2.14. O zoneamento pode ser eliminado depois da solidificação pelo aquecimento da liga, por um período de tempo, a uma temperatura levemente inferior à linha *solidus*. Ocorrerá a difusão até a estrutura consistir de grãos homogêneos tendo composição uniforme da mistura original. Durante a solidificação fora do equilíbrio, a faixa de temperatura de solidificação é ampliada, resultando em uma menor temperatura final de solidificação da liga.

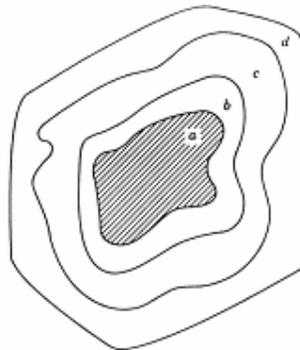


Figura 2.13. Zoneamento (JASTRZEBSKI, 1987).

2.4 Tratamentos Térmicos

Tratamento térmico é a operação ou conjunto de operações realizadas no estado sólido que compreendem aquecimento, permanência em determinadas temperaturas e resfriamento, realizados com a finalidade de conferir ao material determinadas características, ou alterações em suas propriedades (Metals HandBook).

De um modo geral o tratamento térmico dos metais é possível devido principalmente a dois fenômenos:

1- Recristalização do material: Cristais deformados plasticamente, têm maior energia que cristais não deformados, pois os primeiros se encontram repletos de

discordâncias e outras imperfeições acentuadas pela deformação plástica. Quando submetidos a temperaturas elevadas, os cristais deformados se reacomodarão de modo ordenado e não deformado. Esta reordenação em geral redimensiona os contornos de grão na estrutura sólida. A recristalização é utilizada em alguns tratamentos para reduzir o tamanho do grão sem a necessidade de refundir o material. Alguns sistemas metálicos recristalizam à temperatura ambiente e outros não necessitam de recruamento pra recristalizar.

2- Modificação de Fases: Na maioria das ligas metálicas verifica-se que ao longo de um resfriamento com taxas inferiores a 10^{-1} K/s, desde o metal líquido até a temperatura ambiente, ocorre a formação de diferentes fases que existem de forma estável apenas em determinadas faixas de temperatura. Estas fases, no caso de ligas binárias, são vistas e estudadas no diagramas de equilíbrio. A formação de diferentes fases ao longo do resfriamento de um sistema binário, deve-se a variação da solubilidade de um elemento químico em outro, como função da temperatura.

Os objetivos dos tratamentos térmicos podem ser resumidos desta maneira:

- 1- Remoção de tensões internas, oriundas de resfriamento não uniforme, trabalho mecânico, etc.
- 2- Aumento ou diminuição da dureza.
- 3- Aumento da resistência mecânica.
- 4- Melhora da ductilidade.
- 5- Melhora da usinabilidade.
- 6- Melhora da resistência ao desgaste.
- 7- Melhora das propriedades de corte.
- 8- Melhora da resistência à corrosão.
- 9- Melhora da resistência ao calor.
- 10- Modificação das propriedades elétricas e magnéticas.

2.4.1 Fatores que Influenciam nos Tratamentos Térmicos

Os tratamentos térmicos devem sempre envolver ciclos de aquecimento e resfriamento, ou em outras palavras a aplicação controlada da temperatura. Para a compreensão e principalmente o controle adequado de um tratamento térmico os principais fatores que devem ser considerados são: aquecimento e resfriamento, tempo de permanência à temperatura e ambiente de aquecimento e resfriamento.

2.4.1.1 Aquecimento e Resfriamento

Levando-se em consideração que o objetivo fundamental do tratamento térmico é a modificação das propriedades mecânicas do material, verifica-se que isso só é possível mediante uma modificação na estrutura interna, ou seja, transformação na estrutura original. Assim é necessário que o material considerado seja aquecido a uma temperatura que permita que transformações internas ocorram. Essa temperatura, em geral deve ser superior à temperatura de recristalização do material, no caso dos aços essa temperatura é a temperatura crítica (ou temperatura de transformação em austenita estável). O resfriamento subsequente completa as alterações estruturais e confere ao material as propriedades mecânicas desejadas. Verifica-se ainda que as diversas ligas metálicas apresentam temperaturas de recristalização (ou temperaturas críticas) diferentes, desde relativamente baixas até muito elevadas, próximas do ponto de fusão do material.

2.4.1.2 Tempo de Permanência à Temperatura

A influência do tempo de permanência à temperatura de aquecimento é semelhante a influência da máxima temperatura de aquecimento, ou seja, o tempo à temperatura deve ser o suficiente para que as peças se aqueçam de modo uniforme, através de toda a sua seção. Deve-se evitar manter a peça em tempo superior ao necessário, pois pode haver indesejável crescimento de grão, bem como em determinadas ligas, uma maior possibilidade de oxidação.

2.4.1.3 Ambiente de Aquecimento e Resfriamento

Em certas ligas metálicas, a atmosfera comum pode provocar alguns fenômenos prejudiciais, como o caso dos aços, onde as reações de oxidação e de descarbonetação podem causar alguns problemas. Estes fenômenos são evitados pelo emprego de uma atmosfera protetora ou controlada no interior do forno. As atmosferas protetoras mais comuns são obtidas pela combustão total ou parcial do carvão, óleo ou gás, pelo emprego de hidrogênio, nitrogênio, amônia dissociada e, eventualmente, do vácuo. Banhos de sal também constituem um eficiente ambiente protetor.

2.4.2 Tratamento de Solubilização e Envelhecimento

A solubilização é um tipo de tratamento térmico que envolve o aquecimento até a linha *solvus*, durante um tempo suficiente para a dissolução de um ou mais constituintes, seguido de resfriamento rápido em água fria para que os constituintes se mantenham em solução, produzindo uma solução sólida supersaturada estável em temperatura ambiente. Após o tratamento de solubilização a liga é dúctil como se fosse recozida. O tempo de solubilização depende; da liga em questão, do meio e da espessura da peça. Os principais objetivos deste tipo de tratamento são: aumentar a ductilidade (reduzir a dureza), aliviar tensões pós-soldagem, produzir microestruturas desejadas e, em ligas endurecíveis por precipitação, reduzir a dureza e condicionar o material para o tratamento de envelhecimento através da dissolução dos precipitados.

O envelhecimento é um tratamento térmico cujo processo principal é a decomposição da solução sólida supersaturada. Consiste na precipitação espontânea de uma outra fase, na forma de partículas extremamente pequenas e uniformemente distribuídas, criando zonas ricas em soluto. Esta nova fase enrijece a liga, obstruindo o movimento das discordâncias, que facilitam a deformação plástica. Após o envelhecimento o material terá adquirido máxima dureza e resistência. A ductilidade e o alongamento não são alterados. O envelhecimento pode ser natural, quando a precipitação ocorre a temperatura ambiente, ou artificial, quando a precipitação ocorre acima da temperatura ambiente por reaquecimento.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados e a metodologia seguida nos procedimentos experimentais. O fluxograma de Figura 3.1 mostra a seqüência das atividades realizadas.

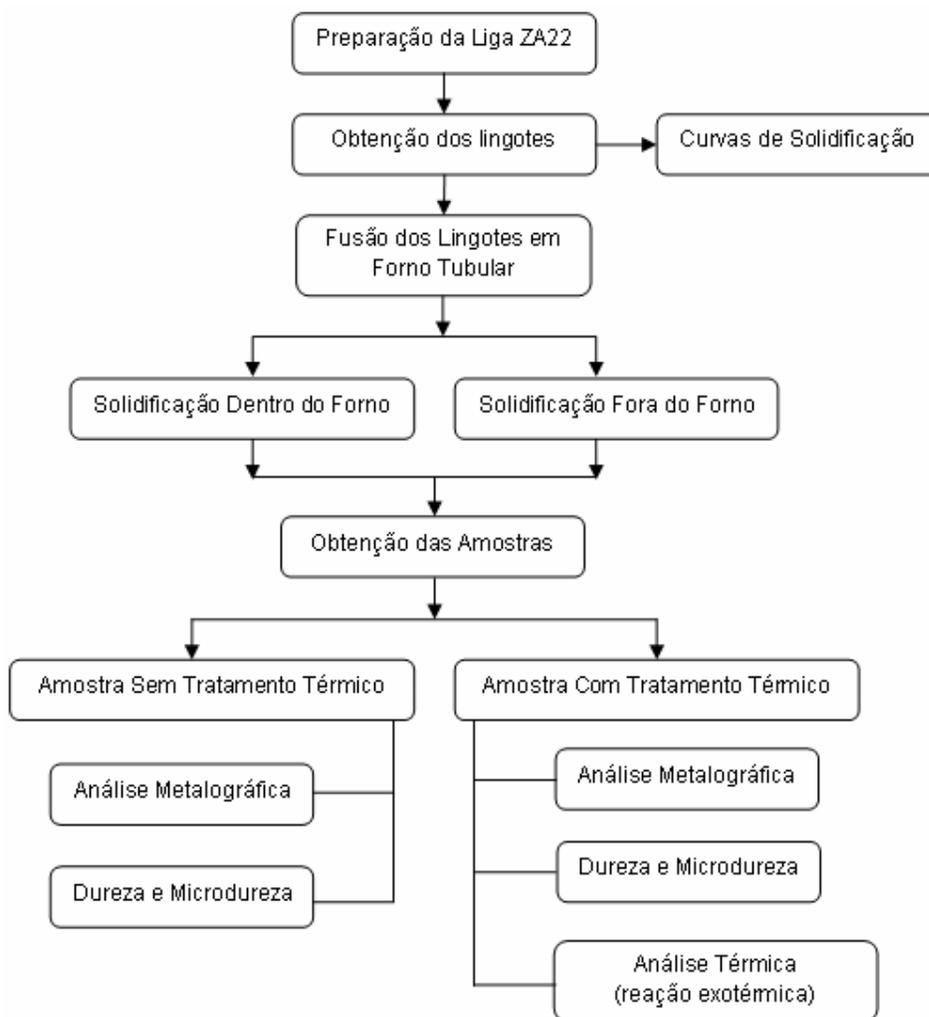


Figura 3.1. Fluxograma representando a metodologia utilizada durante o desenvolvimento do trabalho.

3.1 Preparação da Liga

Inicialmente, foram obtidos lingotes da liga Zn-22%Al, utilizando zinco e alumínio comercialmente puros (99,9%). Para cada carga de 1kg da liga, foram utilizados 220g de alumínio e 780g de zinco. Na preparação da liga, primeiramente foi fundido o zinco em um forno resistivo do tipo poço (Figura 3.2), pré-aquecido a uma temperatura de 500°C. Após a fusão do zinco que ocorre a 419°C, elevou-se à temperatura do banho para 725°C e adicionou-se o alumínio. O alumínio foi adicionado em pedaços e colocado no fundo do banho até se dissolver por completo. O banho foi agitado para promover a mistura do alumínio (de baixa densidade 2697kg/m³) com o zinco (alta densidade 7133kg/m³). Logo após, a temperatura do forno foi diminuída para 600°C e liga vazada ao atingir 580°C, ou seja, com um surper-aquecimento de aproximadamente 100°C (a temperatura de fusão da liga é de aproximadamente 480°C). Devido a grande diferença entre a densidade dos metais optou-se por vazar o metal lentamente em um molde de grafite, em forma de barqueta com 295mm de comprimento e 9mm de profundidade, para minimizar a ação da gravidade na variação da composição da liga durante os experimentos (ARES et al.,2005) (Figura 3.3a). Na tabela 3.1 é apresentada a composição aproximada da liga obtida por microanálise do MEV (EDS- Electron Dispersion Spectroscopy).



Figura 3.2. Forno resistivo tipo poço com controlador microprocessado modelo N480D potência de 4,3 kW com capacidade para cadinho de 4kg.

Tabela 3.1. Composição Química da liga ZA22 obtida através do EDS

Elemento	% Peso
Al	22,63
Zn	77,37

Durante o vazamento da liga para a obtenção dos lingotes, obteve-se a curva térmica para cada carga vazada, para isto foi utilizado um copo tipo tec-tip (Figura 3.3b) ligado ao sistema de análise térmica.



Figura 3.3. Moldes utilizados para vazamento dos lingotes e obtenção da curva de solidificação, (a) molde de grafite, (b1) e (b2) copo de análise térmica do tipo tec-tip.

Nos experimentos foram utilizados termopares tipo k (Cromel -Alumel), encapsulados, com a junta quente nua, e bainha de aço inoxidável com diâmetro de 1,6mm. A curva temperatura x tempo que foi obtida pelo sistema de análise térmica CA-CCA (*computer-aided cooling curve analysis*), permitiu inicialmente a confirmação da composição da liga e a identificação das temperaturas de formação das fases presentes na liga Zn-22%Al.

O sistema de análise térmica foi montado com uma placa modelo CAD 12/36 (conversor analógico digital) e um módulo condicionador de sinal analógico (MSC 1000) em um computador utilizado para o registro dos dados (temperatura x tempo).

O sistema foi utilizado em todos os experimentos realizados, isto é, durante a solidificação e os tratamentos térmicos. A placa do sistema possui 16 canais independentes e utiliza o *software* AqDados v.5.06, para o processamento de dados.

3.2 Solidificação Controlada

Para cada experimento um lingote de aproximadamente (275mm de comprimento e 7-8mm de altura) da liga Zn-22Al foi refundido em barqueta de grafite (a mesma utilizada no vazamento), dentro de um forno resistivo tubular, sob atmosfera de argônio. Um tubo de quartzo, fechado lateralmente, com 50mm de diâmetro, que permite o fluxo de gás inerte, foi colocado passante na mufla do forno, conforme mostra a Figura 3.4. Um selo de mercúrio colocado no final da linha de gás, após a câmara, garante uma boa condição de pureza da atmosfera, impedindo o refluxo de oxigênio para o interior da mesma.

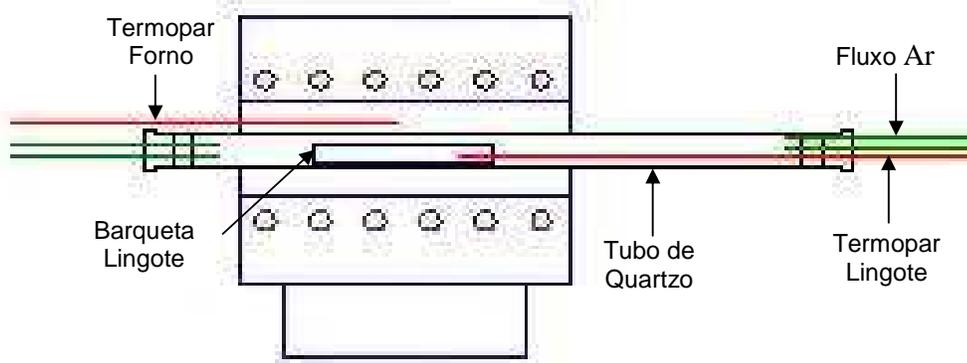


Figura 3.4. Forno tipo mufla, tubular, horizontal com câmara de quartzo, vedada lateralmente para fluxo de gás inerte. Um selo de mercúrio no fim da linha de gás impede o refluxo de oxigênio para o interior da câmara.

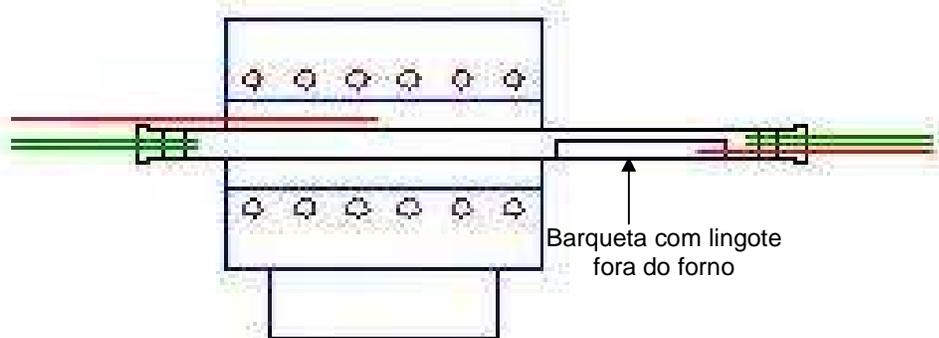
Para monitorar as temperaturas envolvidas durante a fusão, a solidificação e o resfriamento dos lingotes, em cada experimento, um termopar encapsulado foi colocado dentro da barqueta através de um orifício existente na parte frontal, sempre na mesma posição, garantindo um contato total com o banho durante a fusão do metal.

Durante os experimentos os lingotes obtidos foram refundidos, parte dos lingotes foram resfriados dentro do forno e parte fora do forno, conforme esquema da Figura 3.5. No primeiro caso, o forno foi desligado e o lingote deixado resfriar dentro do forno com a finalidade de se obter uma condição térmica adequada

(quase-equilíbrio) para facilitar a precipitação de todas as fases da liga Zn-22%Al, durante o resfriamento. No segundo caso, após a fusão da liga a barqueta foi puxada para fora da mufla do forno, que foi imediatamente desligado, para permitir um resfriamento mais rápido. Em ambos os casos a atmosfera de argônio foi mantida durante todo o processo até o resfriamento completo do lingote (isto é, abaixo de 200°C).



(a) Resfriamento dentro do forno



(b) Resfriamento fora do forno

Figura 3.5. Esquema ilustrativo das duas condições de resfriamento e solidificação. (a) lingote resfriado dentro do forno, (b) lingote resfriado fora do forno.

3.3 Tratamento Térmico

Amostras obtidas de lingotes resfriados dentro e fora do forno foram submetidas a solubilização e envelhecimento. Para o tratamento térmico, utilizou-se o forno resistivo tipo mufla (Figura 3.6), pré-aquecido com temperatura entre 370°C e 380°C (aproximadamente 100°C acima da temperatura eutetóide para garantir que as flutuações térmicas do forno não afetassem a amostra), as amostras foram colocadas no forno e após 30 minutos (tempo suficiente para homogeneizar a temperatura da amostra), retiradas e resfriadas rapidamente em água com gelo (em equilíbrio). As amostras passaram pelo tratamento térmico de solubilização e foram deixadas em repouso para envelhecer em ambiente isolado termicamente (cama de manta térmica) após serem retiradas da água com gelo. A temperatura da reação exotérmica foi monitorada com o auxílio de um termopar inserido na amostra conforme pode ser observado na Figura 3.7.



Figura 3.6. Forno resistivo tipo mufla, com controlador analógico com acionamento da potência por uma contatora, potência de 5 kW e atinge uma temperatura de 1200°C.

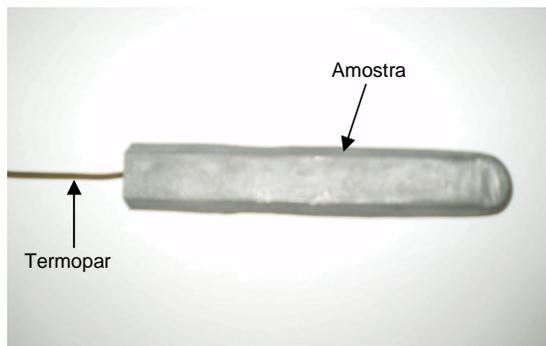


Figura 3.7. Amostra com termopar para monitoramento da reação exotérmica.

3.4 Obtenção das Amostras

As mostras dos lingotes foram obtidas por corte e classificadas de acordo com as condições de resfriamento. Foram obtidos quatro tipos de amostras para a realização das análises metalográficas, dureza e reação exotérmica. As letras D, DTT, F e FTT identificam as amostras de acordo com a seguinte convenção:

D- Amostra solidificada dentro do forno;

DTT- Amostra solidificada dentro do forno com tratamento térmico;

F- Amostra solidificada fora do forno;

FTT- Amostra solidificada fora do forno com tratamento térmico.

A análise metalográfica foi realizada por microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura. As amostras foram seccionadas transversalmente na região central da barqueta, sempre na mesma posição, como mostra a Figura 3.8. As amostras foram lixadas em lixadeira manual utilizando lixas de carbetto de silício com as seguintes granulometrias: #220, #320, #400, #600 e #1200. O polimento foi realizado em politriz utilizando alumina ($1\mu\text{m}$ e $0.3\mu\text{m}$).

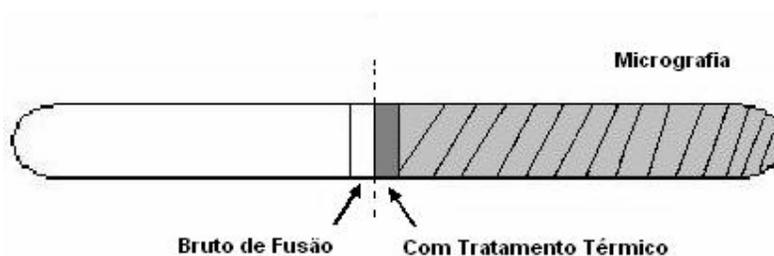


Figura 3.8. Representação esquemática da posição para o corte das amostras.

A revelação da microestrutura foi feita utilizando-se ataque de HF 3%, ou seja, 3mL de ácido fluorídrico em 97mL de água. Após o polimento, a amostra era lavada e seca, e atacada por fricções com tempo suficiente para revelar a microestrutura. Então, a peça era lavada novamente em água destilada, limpa com um chumaço de algodão, borrifada com álcool e seca em soprador de ar quente.

Para revelar a macroestrutura da amostra de Zinco bruta de fusão foi utilizada uma solução de HCl 50% em água. Várias tentativas foram feitas, utilizando vários reagentes recomendados para ligas de zinco, mas não foi possível obter-se a macrografia de lingotes bruto de fusão da liga Zn-22Al. A literatura não apresentou nenhuma opção adequada para a liga em questão, por isso optou-se por fundir dois lingotes de zinco comercialmente puro, comparar o comportamento da macroestrutura bruta de fusão de um lingote resfriado dentro do forno com um resfriado fora do forno.

3.5 Ensaios de Dureza e Microdureza

Amostras retiradas dos lingotes foram lixadas até a granulometria #600, em lixas d'água, sendo posteriormente submetidas a medidas de dureza e microdureza. Para as medidas de dureza foi utilizado carga de 250kgf, e esfera de 5mm de diâmetro. Para as medidas de microdureza foi utilizada uma carga de 0,15kg. Foram realizadas em cada amostra 3 medições, obtendo-se um valor médio para a dureza.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo apresentam-se os resultados da análise térmica realizada durante a obtenção da liga, a solidificação controlada dos lingotes e o tratamento térmico. Além disso, comenta-se a relação das microestruturas brutas de fusão com a temperatura máxima obtida na reação exotérmica após o envelhecimento da liga. Relaciona-se os ensaios de dureza e microdureza com a macro e micro estrutura da liga Zn-22Al.

4.1 Obtenção da Liga

Para a obtenção da liga foram realizadas três fusões com carga de 1,5kg de Zn-22% Al cada, sendo que, para cada carga foram obtidos seis lingotes.

A análise térmica da liga obtida durante o vazamento foi monitorada através do termopar instalado em um copo tipo tec-tip (Figura 3.3b). A Figura 4.1 mostra a curva temperatura x tempo e a sua primeira derivada, onde se observam três picos designados pelos números 1, 2 e 3 que representam as principais transformações de fase que ocorrem durante a solidificação e o resfriamento da liga ZA22 sendo:

- 1- Início da solidificação;
- 2- Final da solidificação (e ponto eutético); e
- 3- Transformação eutetóide.

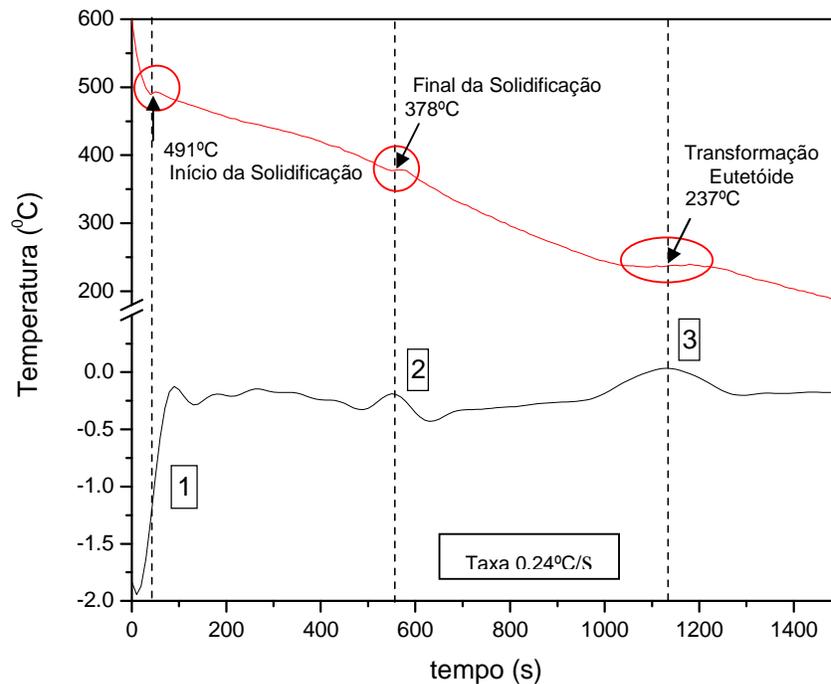


Figura 4.1. Curva de solidificação e resfriamento da liga ZA22 e sua primeira derivada: (1) Início da solidificação, (2) Final da solidificação (ponto eutético) e (3) Transformação eutetóide.

Na Figura 4.1, verifica-se que o início da solidificação ocorreu a uma temperatura de 491°C, o final da solidificação e temperatura eutética a 378°C, e a transformação eutetóide a 237°C.

De acordo com o diagrama de fases (Figura 2.1) os valores obtidos para o início e final da solidificação (temperatura eutética) estão muito próximos dos encontrados no diagrama de fases que são, respectivamente 485°C e 380°C, em relação à temperatura da transformação eutetóide verifica-se uma diferença maior entre a temperatura obtida durante a análise térmica e a encontrada no diagrama que é de 275°C, diversos fatores podem ter influenciado nesta diferença, entre eles a taxa de solidificação e resfriamento utilizada na obtenção da liga. A taxa de resfriamento calculada, relativa a uma das corridas, representada na curva da Figura 4.1 foi de aproximadamente 0,24°C/s.

4.2 Solidificação Controlada

Lingotes da liga Zn-22Al foram refundidos, sendo que, seis foram solidificados dentro do forno (Zhu et al.,2000) e seis fora do forno.

4.2.1 Curvas de Solidificação e Resfriamento

A Figura 4.2 permite uma comparação entre a taxa de resfriamento do forno propriamente dito, com a de um lingote resfriado dentro do forno. A diferença de taxa entre o forno e o lingote é adequada, (conforme pode ser visto na tabela 4.1), pois o equilíbrio entre o lingote e o forno ocorre abaixo de 250°C, garantindo uma boa resolução das aquisições de dados durante os experimentos.

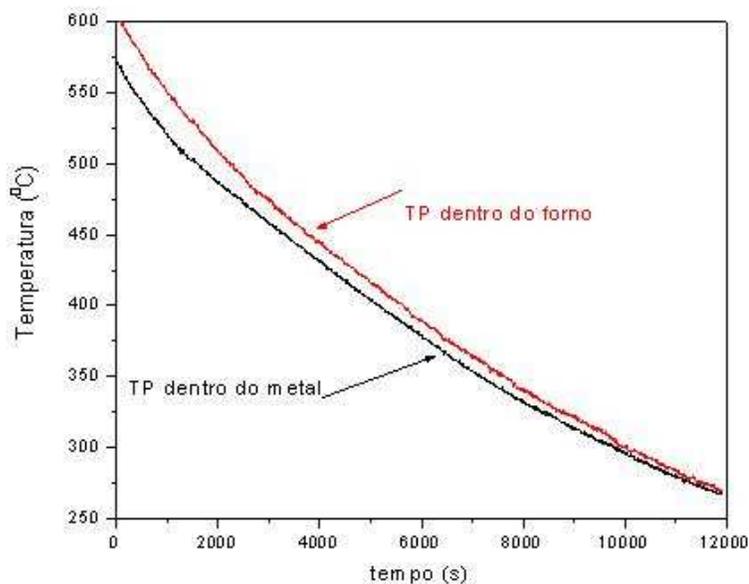
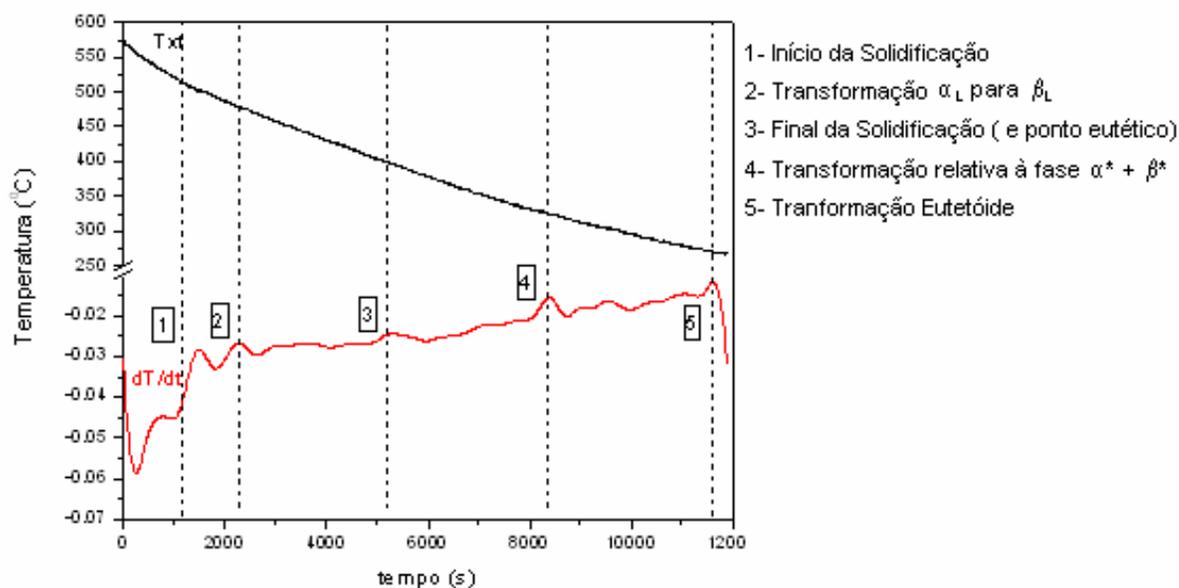
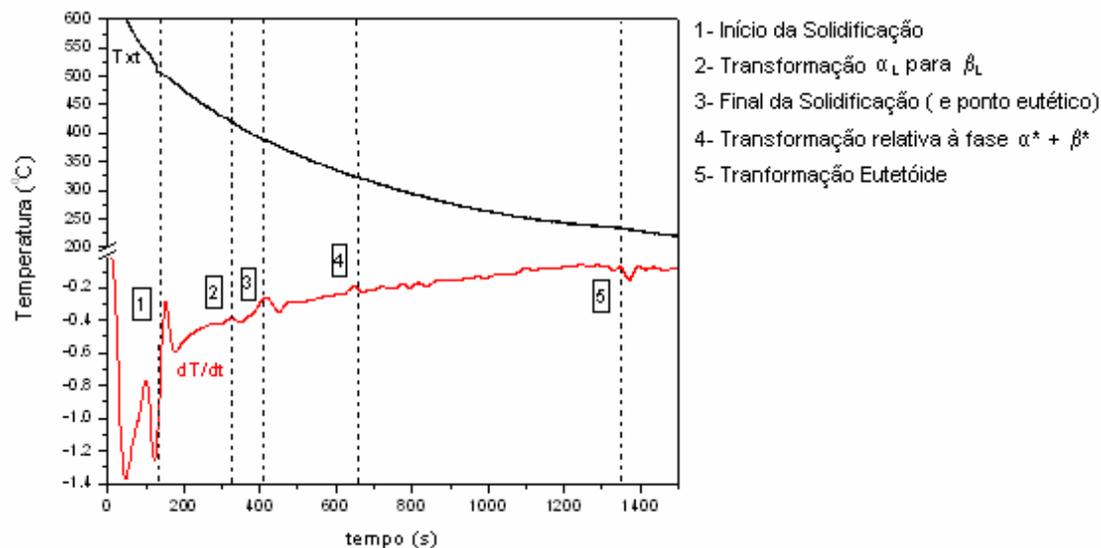


Figura 4.2. Curva de resfriamento do forno e curva do lingote resfriado dentro do forno.

As curvas temperatura x tempo e a primeira derivada obtidas para os experimentos realizados, isto é, lingotes resfriados a partir do líquido dentro do forno e fora do forno, são mostradas nas Figuras 4.3 (a) e (b), respectivamente.



(a) Resfriamento dentro do forno



(b) Resfriamento fora do forno

Figura 4.3. Curvas de Solidificação e Resfriamento da Liga ZA22 e sua primeira derivada: (a) dentro do forno, (b) fora do forno.

Pode-se verificar os picos da derivada primeira (indicadas com o tracejado vertical) que estão relacionadas com as seguintes transformações de fase que ocorrem durante o resfriamento e solidificação da liga ZA22, como segue:

- 1- Início da Solidificação;
- 2- Transformação α_L para β_L ;
- 3- Final da solidificação (e ponto eutético);
- 4- Transformação relativa à fase $\alpha^* + \beta^*$;
- 5- Transformação Eutetóide.

As amostras foram solidificadas e resfriadas dentro do forno com uma taxa média de resfriamento calculada, de aproximadamente 0,02°C/s. A taxa média de solidificação calculada para os lingotes resfriados dentro do forno foi de 0,03°C/s, para um intervalo de solidificação em torno de 1h. Por outro lado, a transformação eutetóide ocorreu após 10.128s do início da solidificação. Para as amostras solidificadas e resfriadas fora do forno a taxa média de resfriamento calculada foi de aproximadamente 0,22°C/s, sendo que a taxa média de solidificação calculada para essas amostras foi de 0,45°C/s, em um intervalo de solidificação de 252s. A transformação eutetóide ocorreu após 1.194s do início da solidificação.

A Tabela 4.1 resume as condições de resfriamento e solidificação dos lingotes dentro e fora do forno, para os ensaios com tec-tip e para o forno.

Tabela 4.1 Resumos das condições de resfriamento e solidificação para a liga ZA22.

	Taxa Resfriamento (°C/s)	Taxa Solidificação (°C/s)
Tec-tip	0,24	0,23
Dentro forno	0,02	0,03
Fora forno	0,22	0,45
Forno	0,03	-

Os valores da taxa média de resfriamento e da taxa média de solidificação foram calculados, respectivamente, conforme as equações 1 e 2 apresentadas a seguir:

Taxa média de resfriamento:

$$\frac{T_{i_s} - T_e}{\Delta t} \dots\dots\dots(1)$$

Taxa média de solidificação:

$$\frac{T_{i_s} - T_{f_s}}{\Delta t} \dots\dots\dots(2)$$

Onde:

T_{i_s} = temperatura início da solidificação;

T_{f_s} = temperatura final da solidificação;

T_e = temperatura da transformação eutetóide;

Δt = variação do tempo

4.2.2 Macrografia

As macrografias realizadas com lingotes de zinco puro mostram a influência significativa da taxa de solidificação na macroestrutura do lingote (OSÓRIO, 2002; LASALMONIE,1986). Lingotes resfriados fora do forno, ou seja, com uma taxa de resfriamento mais elevada apresentam uma estrutura com grãos mais refinados em comparação com os lingotes resfriados dentro do forno onde a taxa de resfriamento é menor, como esperado. As figuras 4.4 e 4.5 apresentam as macrografias dos lingotes de zinco nas duas situações de resfriamento, a macroestrutura foi revelada utilizando a solução de HCl 50% em água.



Figura 4.4. Macrografia do lingote de zinco solidificado dentro do forno, ataque: HCl 50% em água.

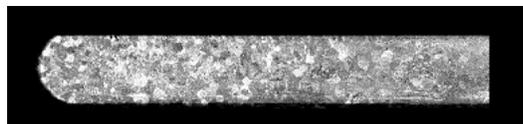


Figura 4.5. Macrografia do lingote de zinco solidificado fora do forno, ataque: HCl 50% em água.

4.2.3 Microscopia Óptica

As figuras 4.6 e 4.7 apresentam a microestrutura bruta de fusão da liga ZA22 resfriada e solidificada dentro e fora do forno respectivamente, foi utilizado um aumento de 50x em ambas amostras e o ataque foi realizado com HF 3%.

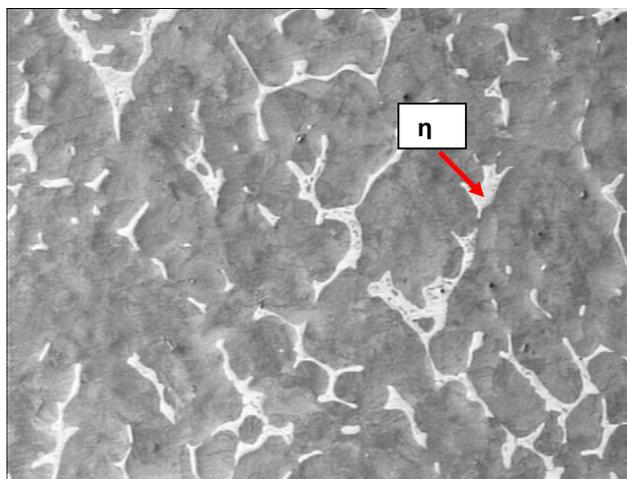


Figura 4.6. Microscopia óptica da amostra solidificada e resfriada dentro do forno. Aumento 50x.

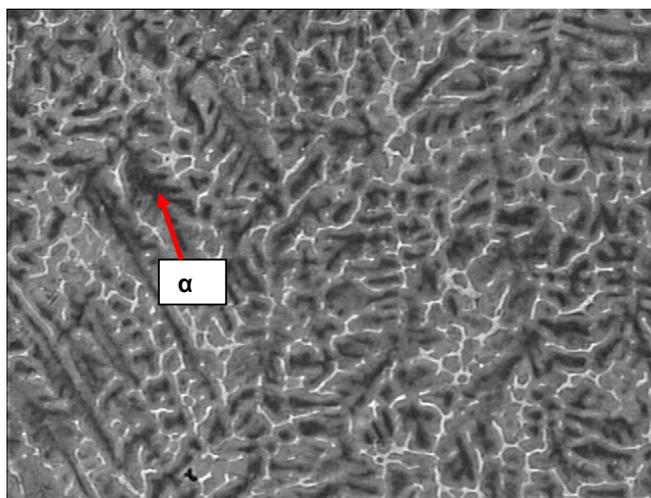


Figura 4.7. Microscopia óptica da amostra solidificada e resfriada fora do forno. Aumento 50x.

Pode-se observar que ambas apresentam estrutura dendrítica, sendo que na amostra resfriada fora do forno esta estrutura está mais evidenciada devido a maior quantidade de alumínio presente, representado pelas regiões escuras formadas pela fase α , na amostra resfriada dentro do forno verifica-se uma maior concentração de regiões claras, que são regiões da fase η que é rica em zinco.

4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As figuras 4.8 e 4.9 apresentam a microestrutura bruta de fusão da liga ZA22 solidificada dentro e fora do forno respectivamente, obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), no modo BSE. Ambas as amostras tiveram a microestrutura revelada por ataque com HF 3% em água durante 4 segundos.

Como era esperado, observa-se a diferença de microestrutura em função da velocidade de resfriamento. A microestrutura do lingote solidificado fora do forno apresenta-se mais refinada que a microestrutura da amostra solidificada dentro do forno. A figura 4.10 mostra detalhe da figura 4.9, isto é, uma imagem ampliada da estrutura dendrítica, onde a parte escura corresponde a concentrações maiores de alumínio, e a parte branca a concentrações elevadas de zinco.

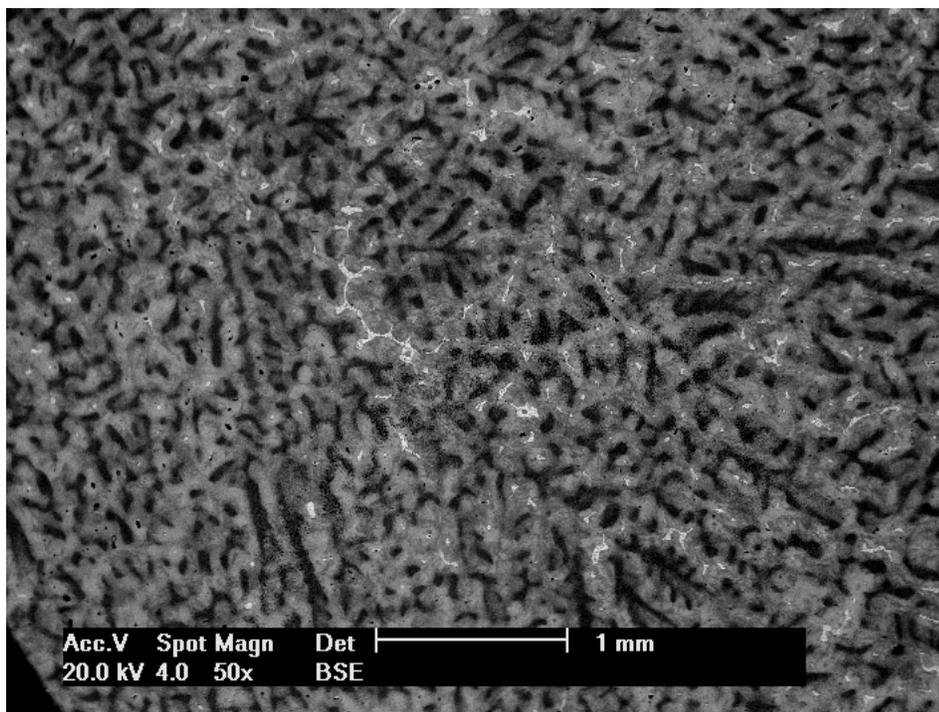


Figura 4.8. Imagem MEV, no modo BSE, das amostras bruta de fusão solidificada dentro do forno.
Ataque:HF 3% em água, 4s.

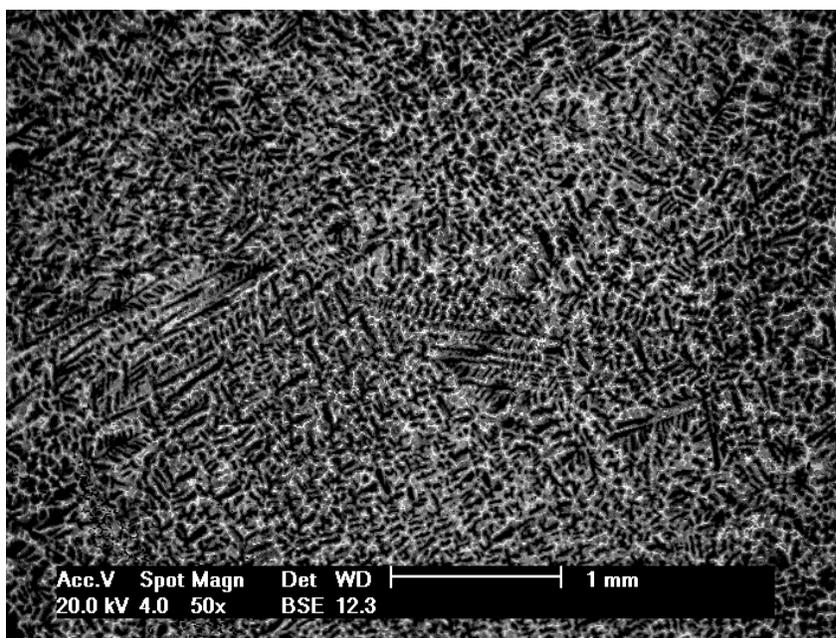


Figura 4.9 Imagem MEV, no modo BSE, da amostra bruta de fusão solidificada fora do forno. Ataque:HF 3% em água, 4s.

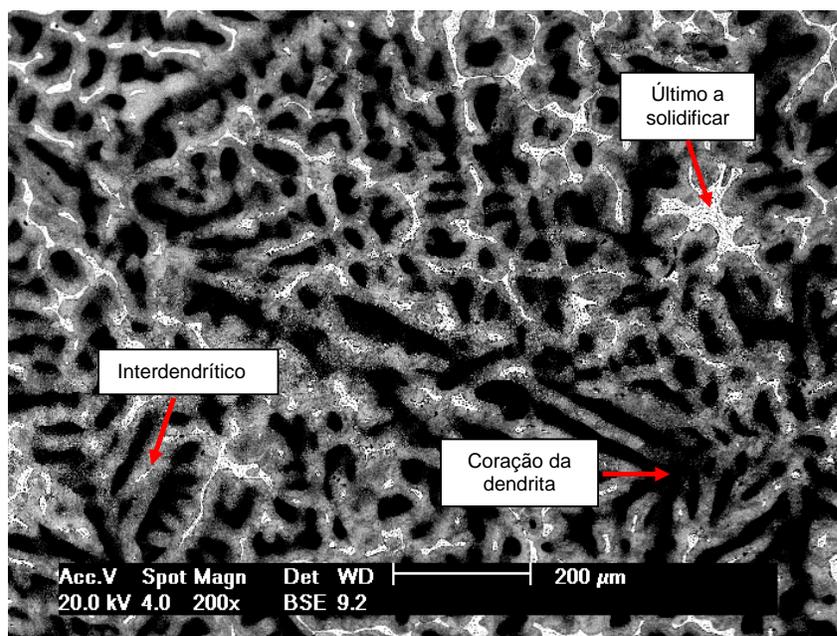


Figura 4.10. Imagem MEV, no modo BSE, da amostra bruta de fusão solidificada fora do forno, detalhe da figura b. Ataque:HF 3% em água, 4s.

As fases presentes após a solidificação e resfriamento da liga são mostradas nas Figura 4.11 e 4.12. Pode-se observar presença mais significativa de regiões com alta concentração de alumínio (regiões escuras) nas amostras resfriadas fora do

forno em comparação às amostras resfriadas dentro do forno. Por outro lado, como era esperado, observa-se grandes regiões da fase η rica em zinco (branca) nas amostras resfriadas dentro do forno, resultado dos processos difusivos presentes na formação das fases.

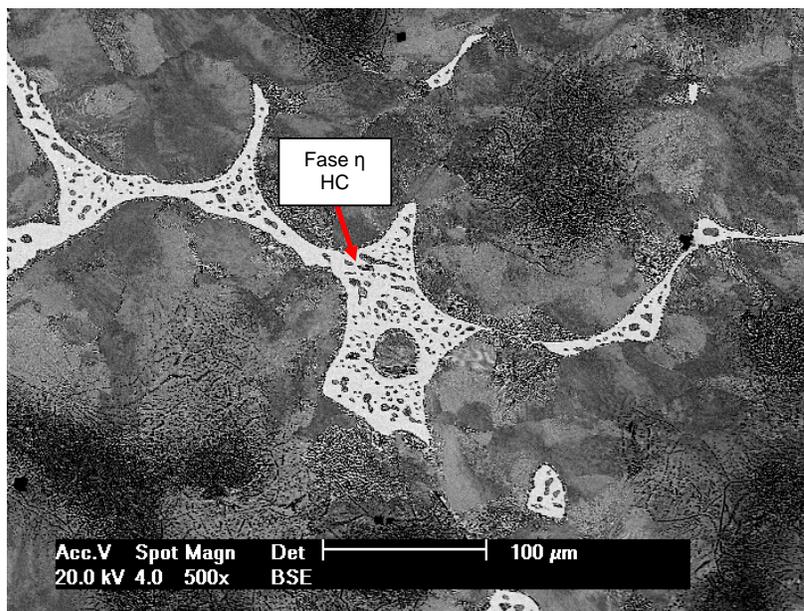


Figura 4.11. Imagem MEV, no modo BSE, amostra da liga Zn-22Al resfriada dentro do forno. Ataque: HF 3% em água, 4s.

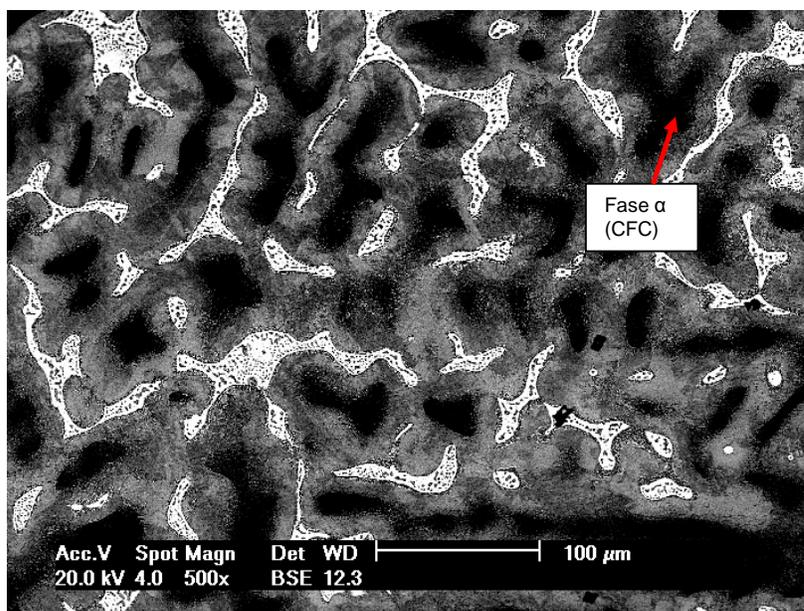


Figura 4.12. Imagem MEV, no modo BSE, amostra da liga Zn-22Al resfriada fora do forno. Ataque: HF 3% em água, 4s.

Regiões $\alpha + \eta$ (correspondendo a fase eutetóide) apresentam lamelas mais pronunciadas (largas) nas amostras resfriadas dentro do forno, como era esperado. Nas Figuras 4.13 e 4.14 são mostradas imagens MEV no modo BSE de amostras atacadas com HF 3% em água durante 4s, evidenciando a diferença entre as lamelas nos dois casos de solidificação e resfriamento.

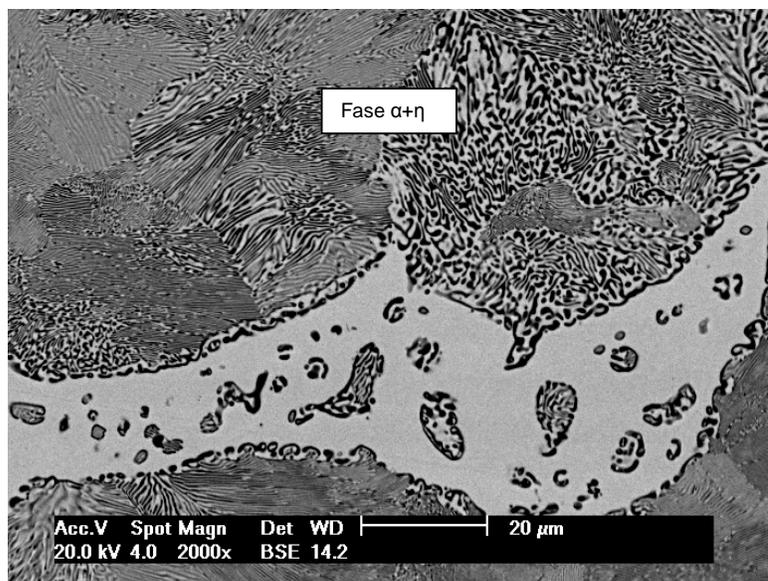


Figura 4.13. Imagem MEV, no modo BSE, amostra da liga Zn-22Al resfriada dentro do forno. Ataque: HF 3% em água, 4s, evidenciando a diferença entre as lamelas.

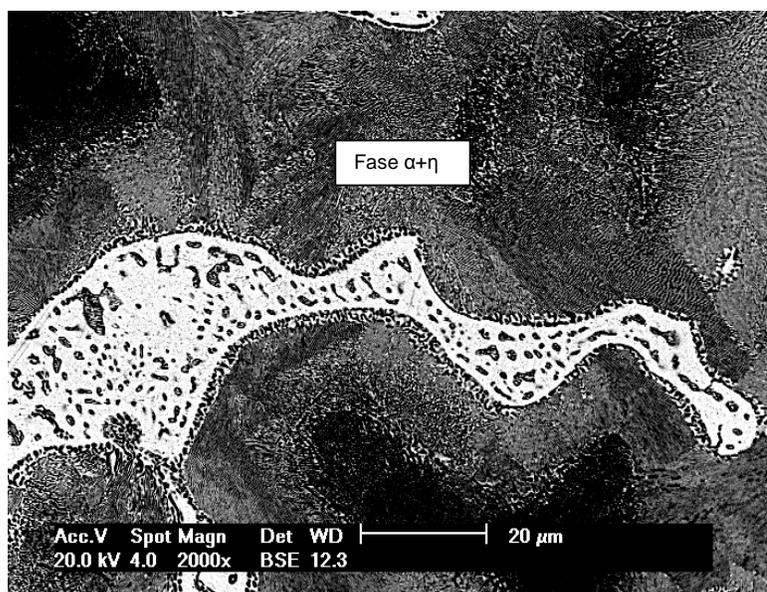


Figura 4.14. Imagem MEV, no modo BSE, amostra da liga Zn-22Al resfriada fora do forno.

Analisando as micrografias da estrutura bruta de fusão observa-se a influência da taxa de resfriamento na morfologia das fases presentes, atribuída a difusão atômica dos componentes (zinco e alumínio) durante a solidificação e o resfriamento da liga. As análises de EDS sobre a área escura (preto) indicam que a primeira fase a ser formada, a partir do líquido (o coração da dendrita) é a fase α -rica em alumínio (cfc) indicado pelo número 1 nas curvas de resfriamento da Figura 4.1. Contornado, a fase mais escura, observou-se uma fase lamelar correspondendo à fase $\alpha+\eta$, e mais ao extremo uma estrutura branca, interdendrítica, rica em zinco com rede hcp denominada de fase η (ZHU et al., 2002).

A fase lamelar eutetóide forma-se no estado sólido a partir da fase β_L logo após a solidificação da fase α_L , ambas cfc. A fase β forma-se a partir da fase β_L que com o resfriamento se decompõem na estrutura eutetóide fase $\alpha+\eta$. Estas transformações entre o início e o final da fase β , ocorrendo por difusão podem apresentar-se, ao longo do resfriamento em concentrações diferenciadas, como comprovado pela análise de EDS.

As figuras 4.15 a 4.20 e 4.21 a 4.26 mostram uma seqüência de imagens realizadas no MEV no modo BSE para amostras solidificadas e resfriadas dentro e fora do forno, respectivamente, usando diferentes aumentos.

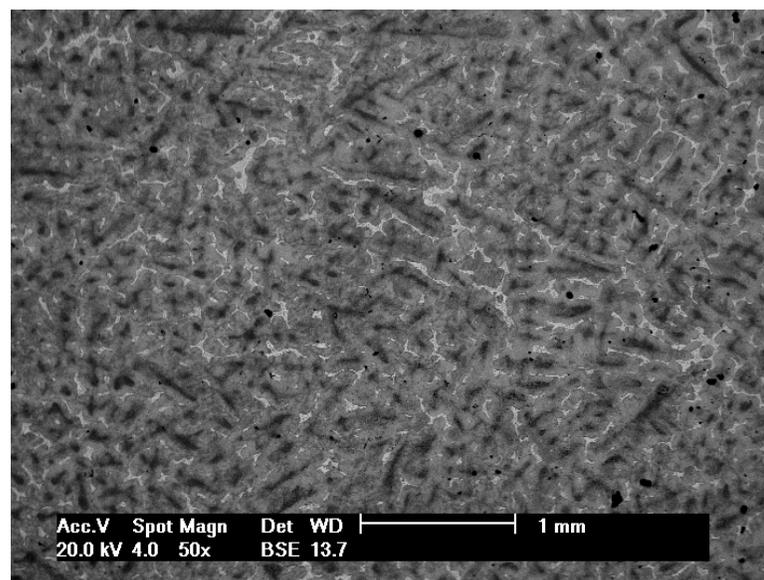


Figura 4.15. Imagem MEV, modo BSE, amostra solidificada e resfriada dentro do forno. Aumento 50x.

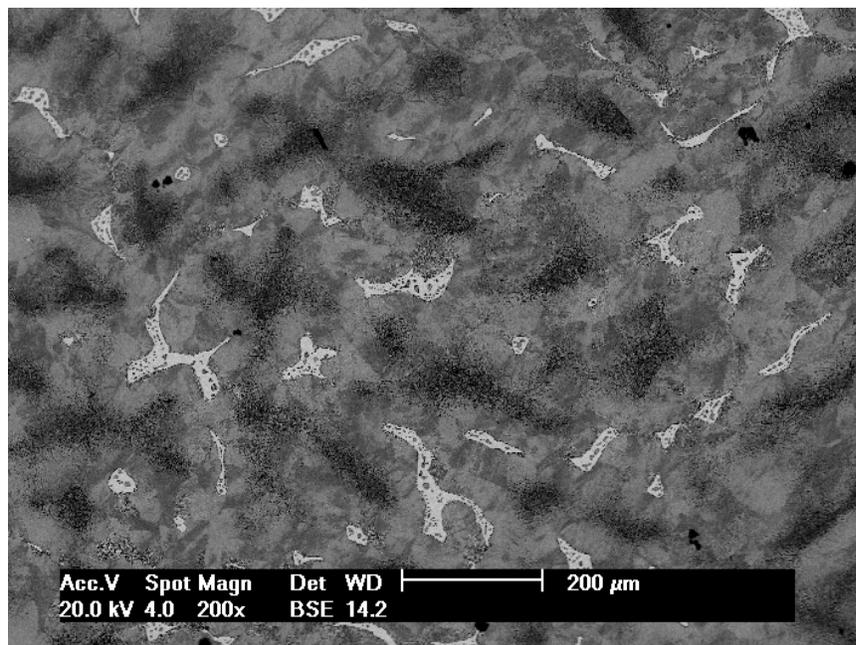


Figura 4.16. Imagem MEV, modo BSE, amostra solidificada e resfriada dentro do forno. Aumento 200x.

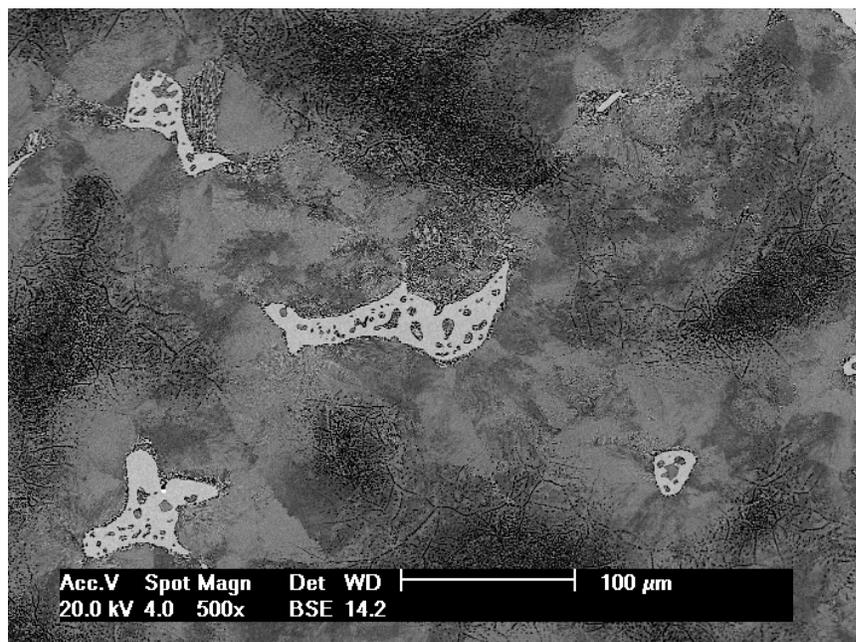


Figura 4.17. Imagem MEV, modo BSE, amostra solidificada e resfriada dentro do forno. Aumento 500x.

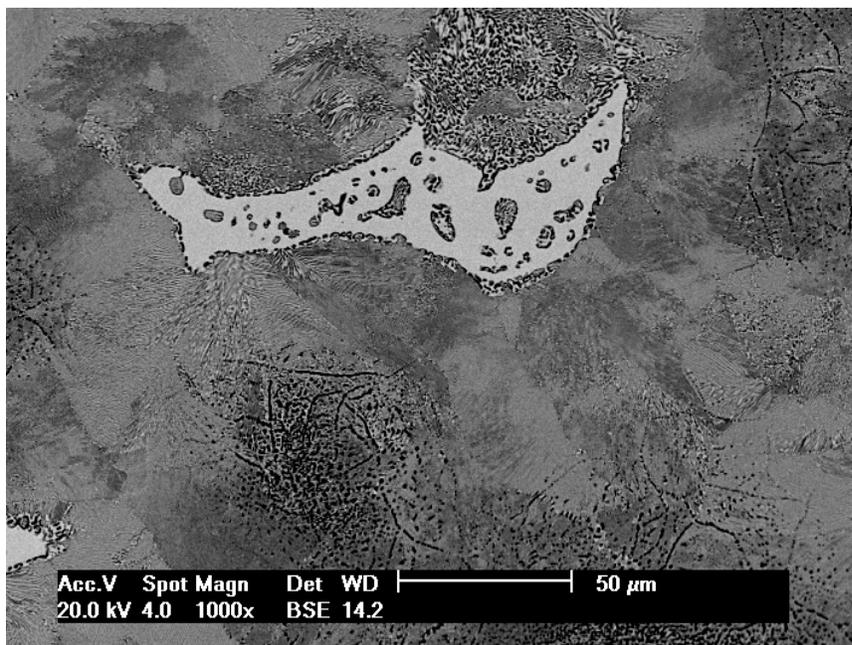


Figura 4.18. Imagem MEV, modo BSE, amostra solidificada e resfriada dentro do forno. Aumento 1000x.

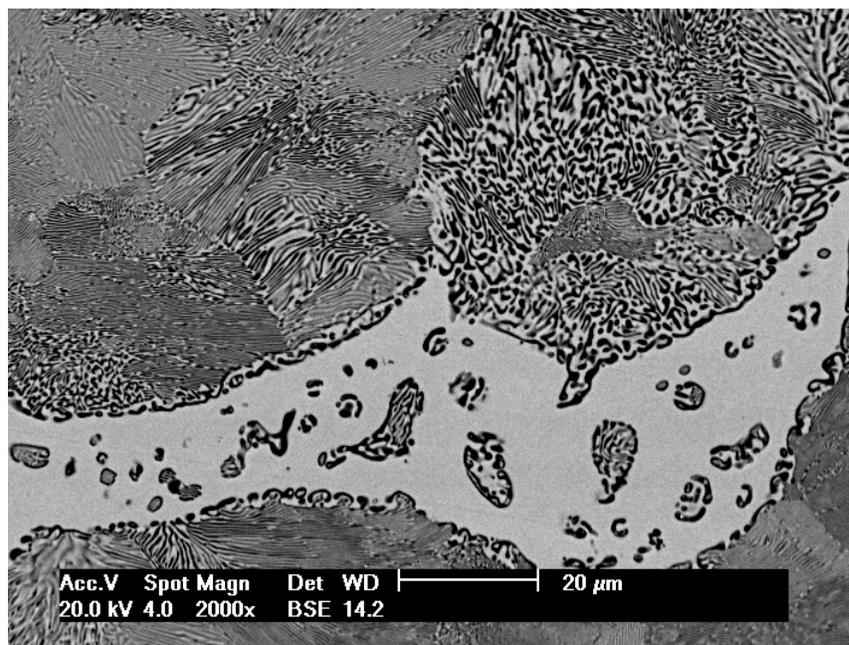


Figura 4.19. Imagem MEV, modo BSE, amostra solidificada e resfriada dentro do forno. Aumento 2000x.

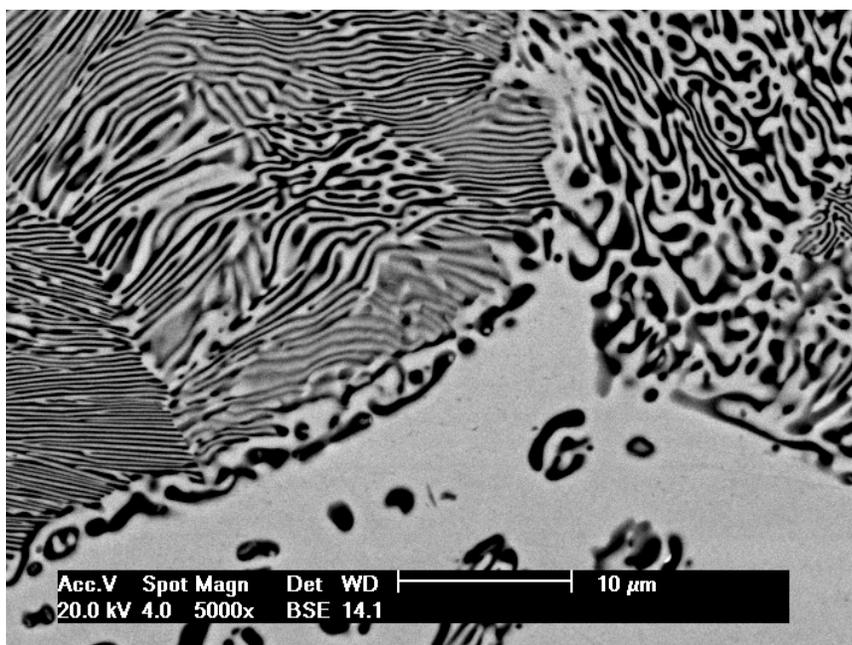


Figura 4.20. Imagem MEV, modo BSE, amostra solidificada e resfriada dentro do forno. Aumento 5000x.

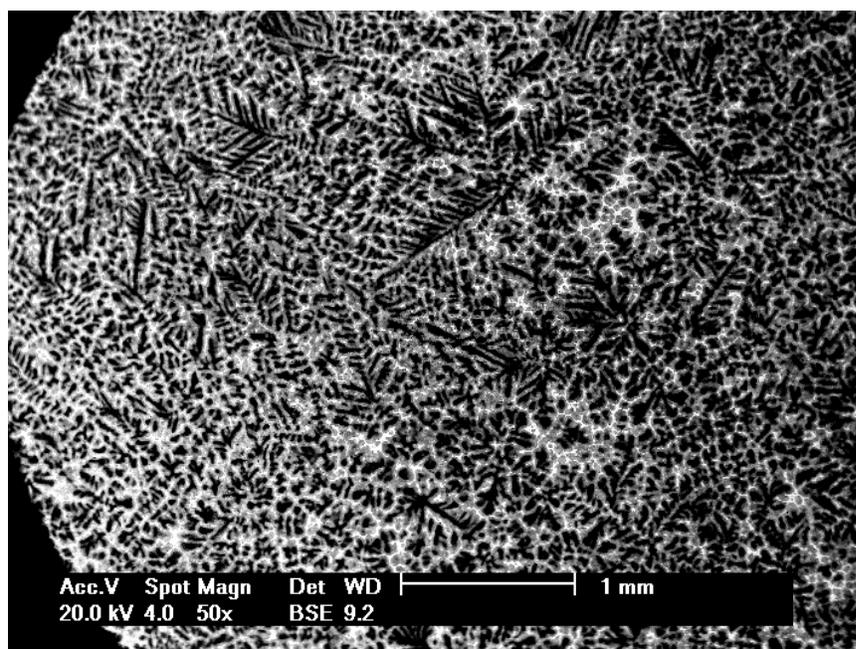


Figura 4.21. Imagem MEV, modo BSE, amostra solidificada e resfriada fora do forno. Aumento 50x.

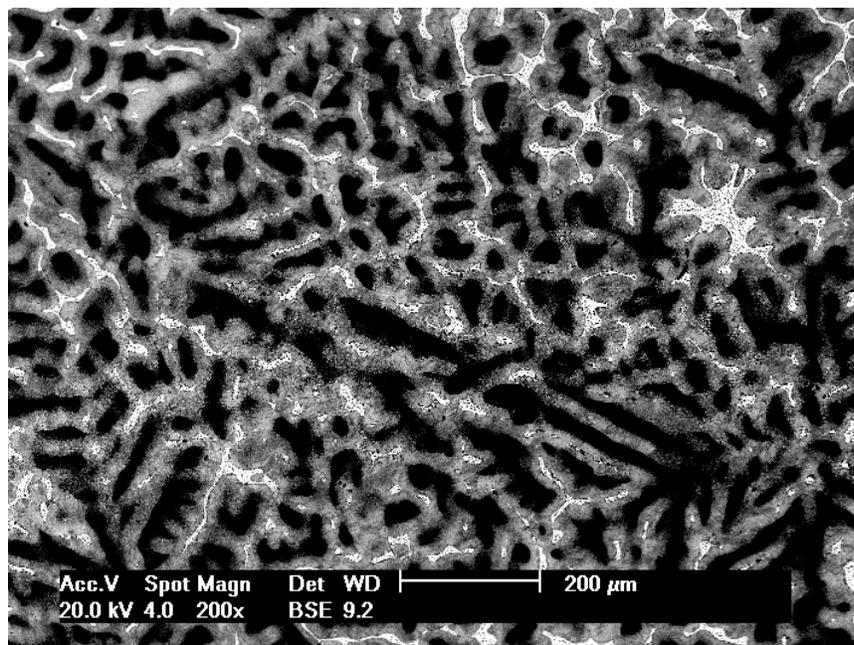


Figura 4.22. Imagem MEV, modo BSE, amostra solidificada e resfriada fora do forno. Aumento 200x.

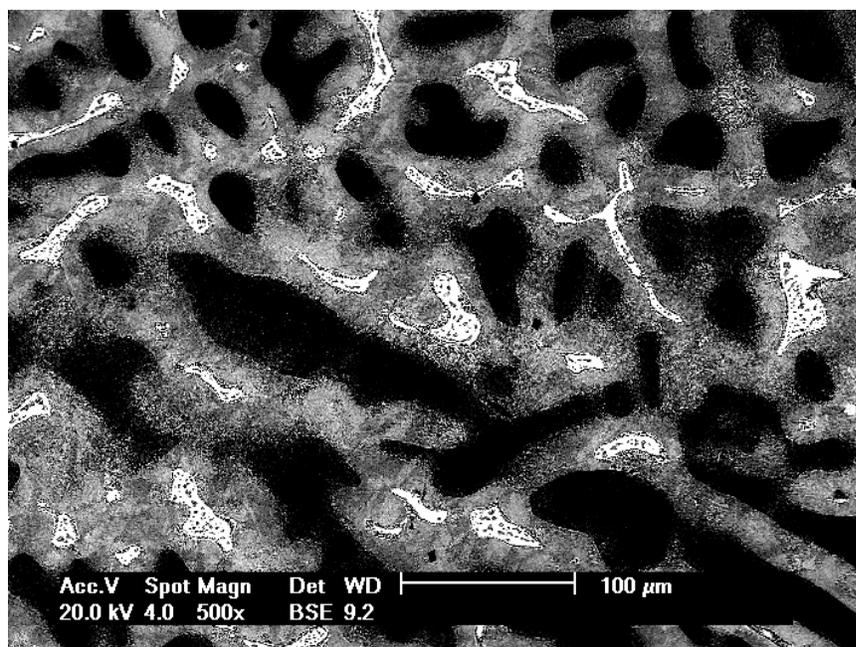


Figura 4.23. Imagem MEV, modo BSE, amostra solidificada e resfriada fora do forno. Aumento 500x.

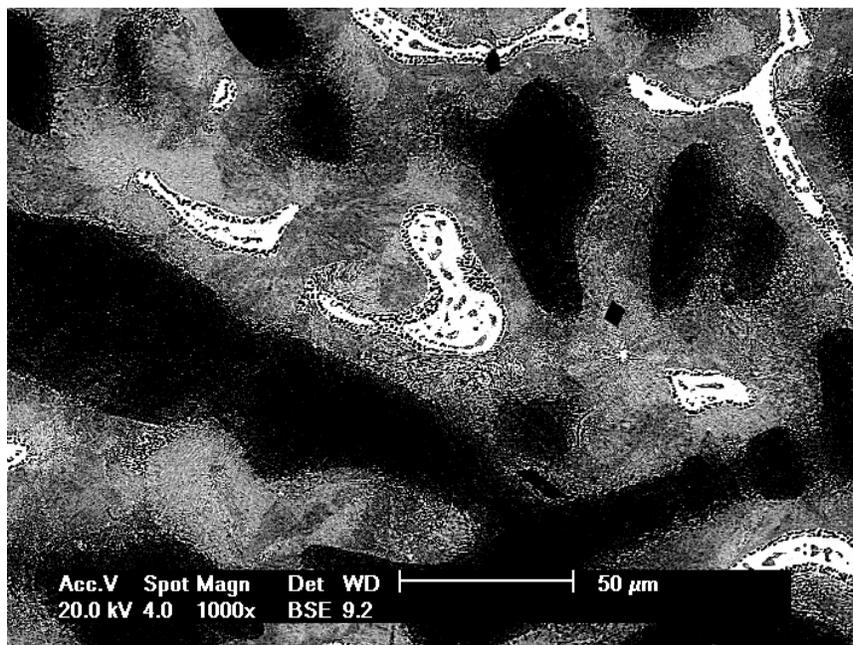


Figura 4.24. Imagem MEV, modo BSE, amostra solidificada e resfriada fora do forno. Aumento 1000x.

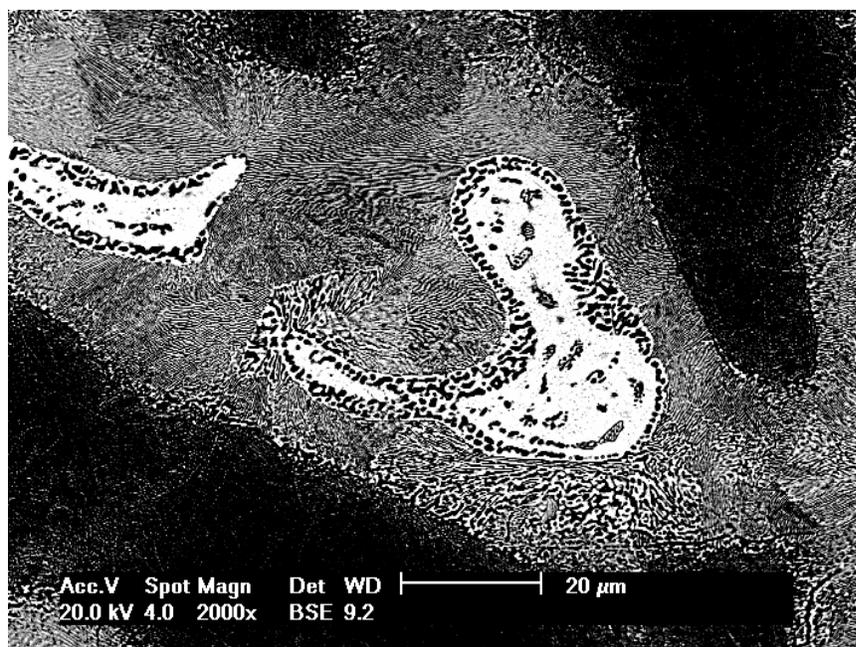


Figura 4.25. Imagem MEV, modo BSE, amostra solidificada e resfriada fora do forno. Aumento 2000x.

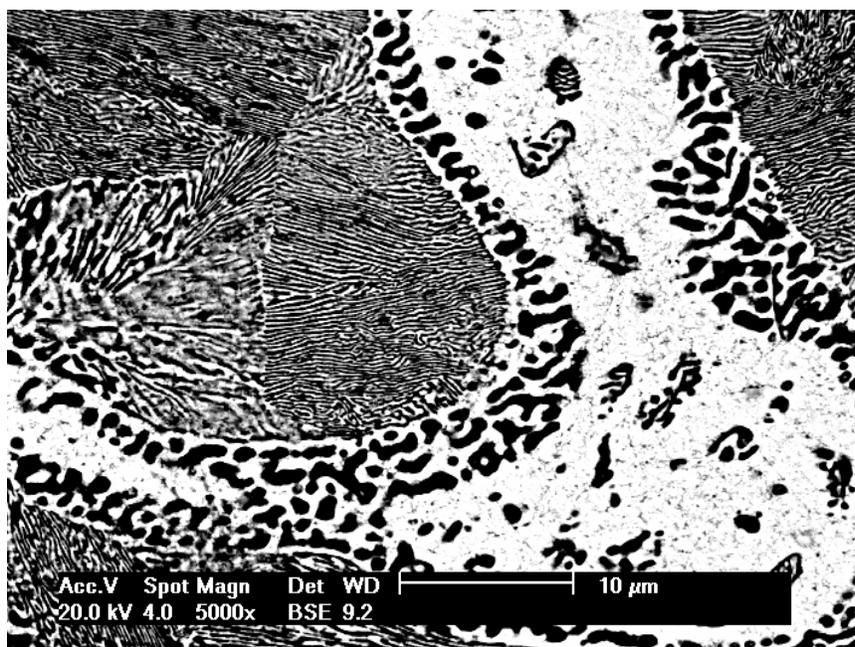


Figura 4.26. Imagem MEV, modo BSE, amostra solidificada e resfriada fora do forno. Aumento 5000x.

4.2.5 Microanálise por EDS (Energy Dispersive Spectroscopy)

A microanálise por (EDS) realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) mostra as diferentes composições em alumínio e zinco para as fases encontradas nas imagens anteriores.

Nas figuras 4.27 e 4.33 encontram-se as micrografias das amostras resfriadas e solidificadas dentro e fora do forno respectivamente, onde as diferentes composições de zinco e alumínio são designadas pelas letras A, B, C e D. Nos gráficos das figuras 4.28 a 4.32 e 4.34 a 4.37 pode-se verificar as diferentes composições da fase ($\alpha+\eta$), sinalizadas pelas letras B e C na Figura 4.27 e B, C e D na Figura 4.33.

Observa-se as variações da morfologia das lamelas em ambas amostras (resfriadas dentro e fora do forno) assim como variações na composição da fase η (rica em zinco) simbolizada pela letra A.

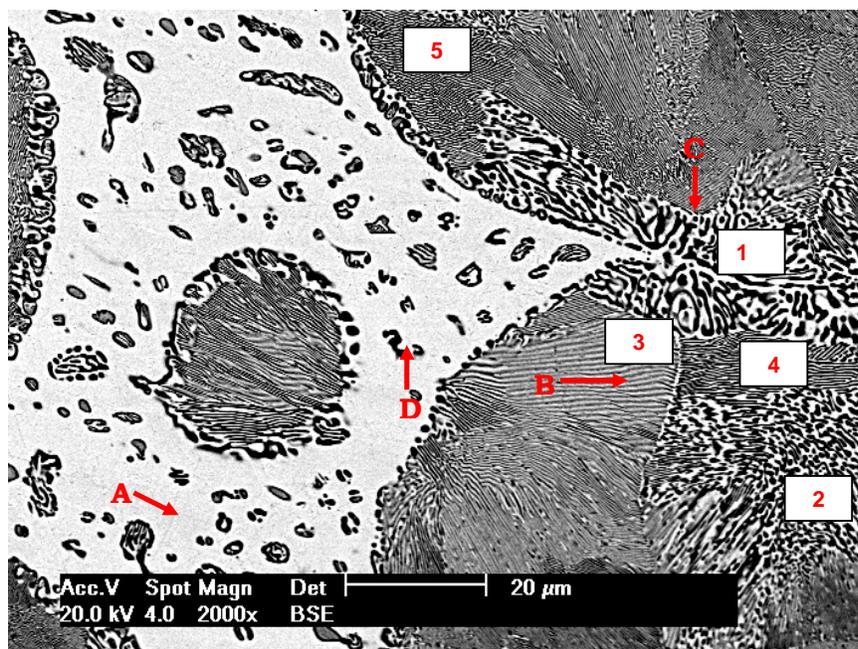


Figura 4.27. Imagem MEV, no modo BSE, da amostra solidificada dentro do forno evidenciando as regiões onde foi realizada a microanálise por EDS.

A Tabela 4.2 apresenta as espessuras das lamelas medidas na micrografia da Figura 4.27 designadas pelos números 1,2,3,4 e 5.

Tabela 4.2. Medidas da espessura das lamelas da figura 5.27

Região	Espessura (nm)
1	1230
2	960
3	601
4	576
5	192

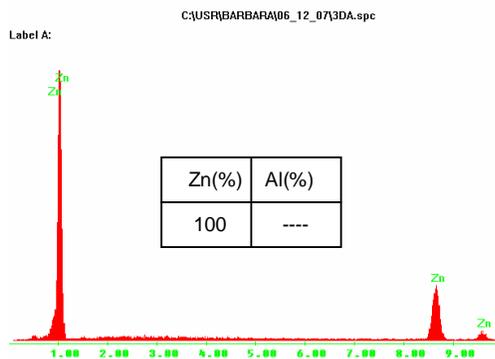


Figura 4.28. Microanálise por EDS da amostras solidificada dentro do forno, região A.

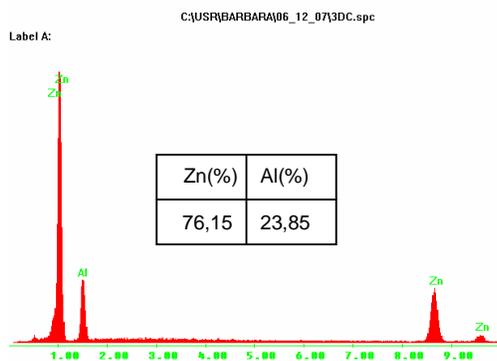


Figura 4.29. Microanálise por EDS da amostras solidificada dentro do forno, região B.

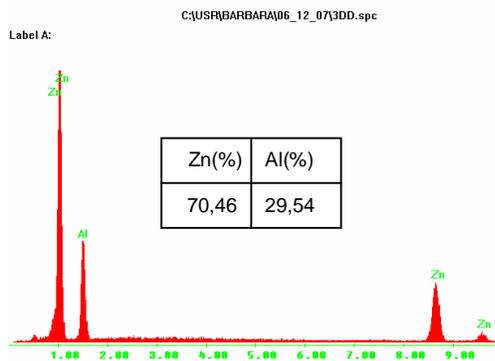


Figura 4.30. Microanálise por EDS da amostras solidificada dentro do forno, região C.

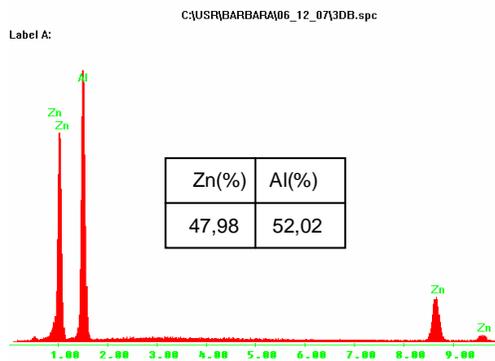


Figura 4.31. Microanálise por EDS da amostras solidificada dentro do forno, região D.

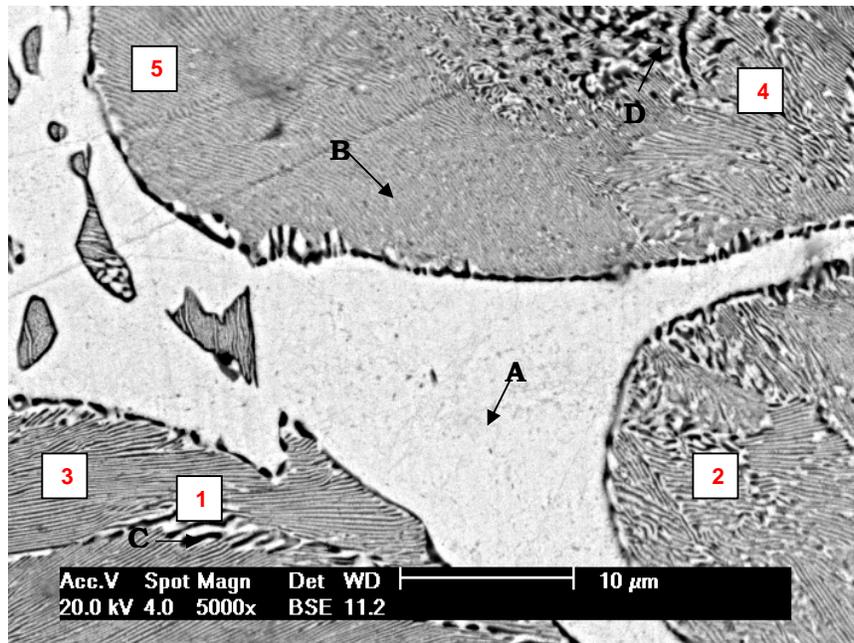


Figura 4.32. Imagem MEV, no modo BSE, da amostra solidificada fora do forno evidenciando as regiões onde foi realizada a microanálise por EDS.

A tabela 4.3 apresenta as espessuras das lamelas medidas na micrografia da figura 4.32 designadas pelos números 1,2,3,4 e 5.

Tabela 4.3. Medidas da espessura das lamelas da figura 5.32

Região	Espessura (ηm)
1	537
2	390
3	384
4	310
5	258

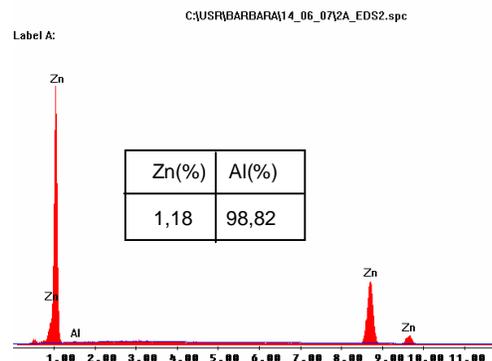


Figura 4.33. Microanálise por EDS da amostras solidificada fora do forno, região A.

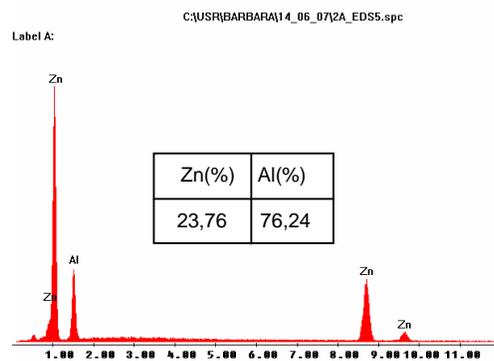


Figura 4.34. Microanálise por EDS da amostras solidificada fora do forno, região B.

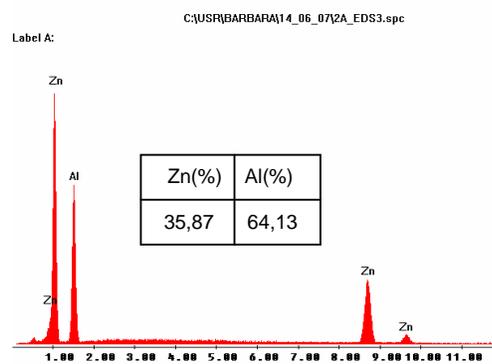


Figura 4.35. Microanálise por EDS da amostras solidificada fora do forno, região C.

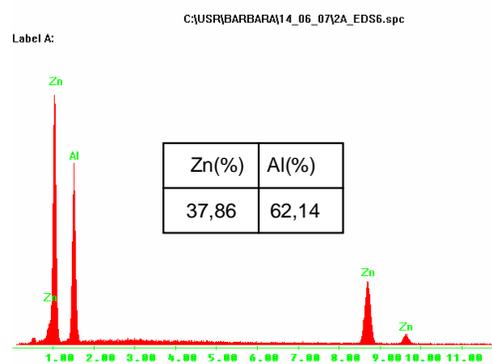


Figura 4.36 Microanálise por EDS da amostras solidificada fora do forno, região D.

Analisando as micrografias e as microanálises observa-se a existência de várias formações lamelares diferenciadas, provavelmente correspondendo a fase eutética $\beta''+\eta'$ e a fase eutetóide $\alpha+\eta$, sendo a fase eutética, com um percentual maior de zinco, na forma de lamelas mais finas, representada pela letra B e a fase eutetóide com um percentual menor de zinco, na forma de lamelas mais espessas, representada pela letra C, nas Figuras 4.27 e 4.33, sendo ambas as fases representativas das taxas de resfriamento envolvidas.

4.3 Tratamento Térmico

4.3.1 Reação Exotérmica

As amostras tratadas termicamente por aquecimento até a fase β (30min) e resfriamento rápido em água sofreram envelhecimento. As Figuras 4.37 e 4.38 apresentam as curvas de aquecimento da liga ZA22 obtidas na reação exotérmica que ocorre durante o envelhecimento, o monitoramento da temperatura da reação exotérmica foi realizado através de um termopar inserido na amostra ligado ao sistema de análise térmica. O fenômeno exotérmico está diretamente relacionado com a transformação da fase $(\alpha+\eta)$ lamelar em $(\alpha+\eta)$ globular (ZHU et al.,1999), sendo observado também, a variação na composição das fases α e η . O congelamento da transformação da fase $\beta \rightarrow \alpha+\eta$ provavelmente ocasiona a instabilidade da microestrutura que ao procurar a estabilidade $(\alpha+\eta)$ provoca uma reação exotérmica (ZHU et al.,1999).

A temperatura atingida durante a reação exotérmica provocada pelo envelhecimento variou significativamente para as amostras resfriadas dentro (DTT) e fora do forno (FTT), conforme mostram as curvas das Figuras 4.37 e 4.38.

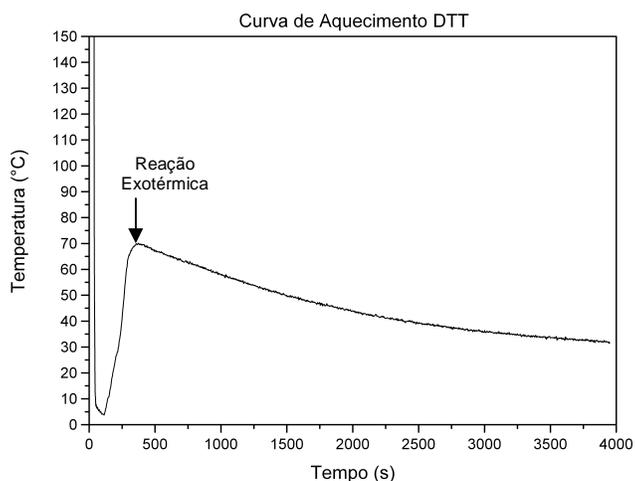


Figura 4.37. Curva de aquecimento das amostras resfriadas dentro do forno (DTT).

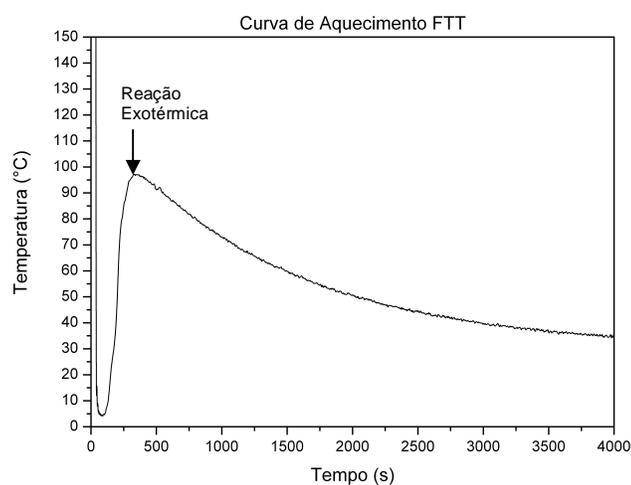


Figura 4.38. Curva de aquecimento das amostras resfriadas fora do forno (FTT).

Verifica-se que ocorre uma maior liberação de calor nas amostras que foram resfriadas fora do forno (FTT) onde a taxa de resfriamento era maior, a temperatura máxima da reação exotérmica foi de $97,92 \pm 1,16^{\circ}\text{C}$. Nas amostras com uma menor taxa de resfriamento (resfriadas dentro do forno - DTT) as temperaturas atingiram quase como $67,24 \pm 2,86^{\circ}\text{C}$. Em ambos os casos a temperatura máxima de aquecimento manteve-se durante aproximadamente 1 minuto, sendo que o máximo da temperatura de reação foi obtida em média a 480s após o resfriamento da amostra.

4.3.2 Microestrutura Após Tratamento Térmico

A análise da microestrutura das amostras dentro e fora, antes e após o tratamento térmico demonstra que a estrutura dendrítica existente antes do tratamento se conserva, modificando apenas a quantidade de fase α rica em alumínio (regiões escuras) que diminui consideravelmente com o tratamento térmico, como relatado por Kitazono, K, e Takiguchi, Y.(2006), como pode ser observado nas Figuras 4.39, 4.40, 4.41 e 4.42.

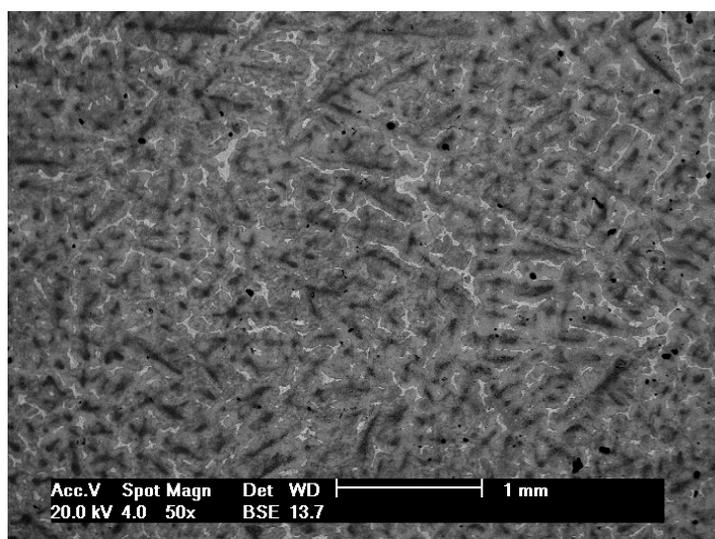


Figura 4.39. Imagem MEV, no modo BSE, da amostra solidificada dentro do forno antes do tratamento térmico. Ataque: HF 3% em água, 4s.

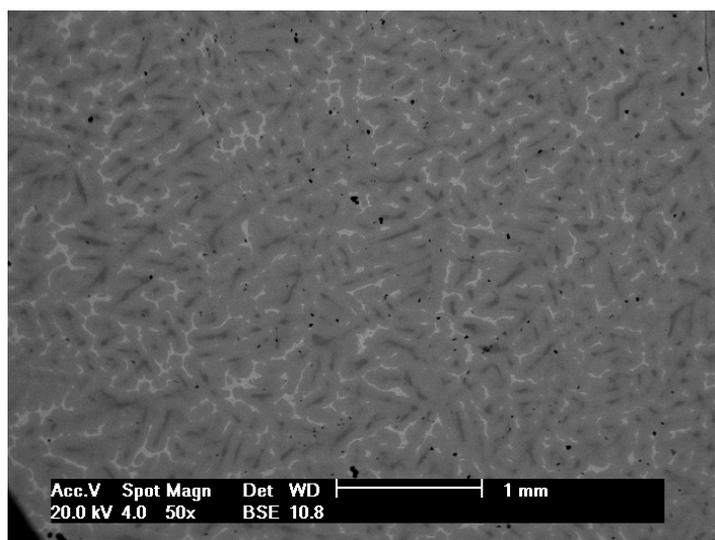


Figura 4.40. Imagem MEV, no modo BSE, da amostra solidificada dentro do forno após tratamento térmico. Ataque: HF 3% em água, 4s.

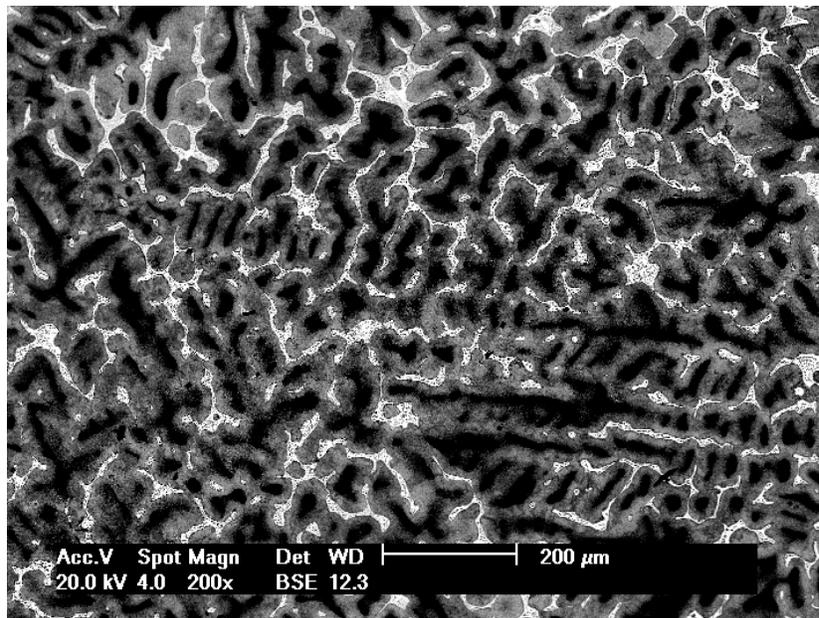


Figura 4.41. Imagem MEV, no modo BSE, da amostra solidificada fora do forno antes do tratamento térmico. Ataque: HF 3% em água, 4s.

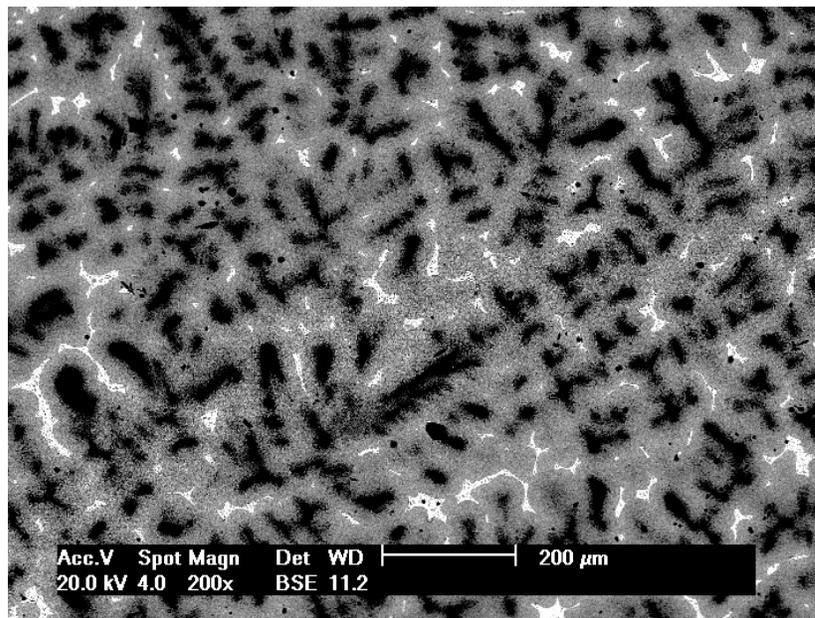


Figura 4.42. Imagem MEV, no modo BSE, da amostra solidificada fora do forno após tratamento térmico. Ataque: HF 3% em água, 4s.

Comparando as amostras antes e após o tratamento térmico percebe-se uma alteração significativa da microestrutura. A fase $\alpha+\eta$ lamelar, com lamelas de espessuras variadas após o tratamento se transforma em uma estrutura texturizada tendendo à globular, com granulometria muito fina e distribuída uniformemente relatada como equiaxial por CHOU, C.-Y(2007), Zhu e colaboradores (2004) e YEH,

e colaboradores (2006) na liga ZA22, após conformação mecânica. E a fase η adquire aparência densa com contornos mais definidos do que antes do tratamento térmico, sendo que as quantidades de alumínio na fase η nas amostras resfriadas fora do forno (provavelmente resquícios da fase α_L) (Figura 4.10), se decompõem, segregando para a fase $\alpha+\eta$ como comprovam as análises de EDS realizadas sobre a região, como pode ser observado nas Figuras 4.43 e 4.44.

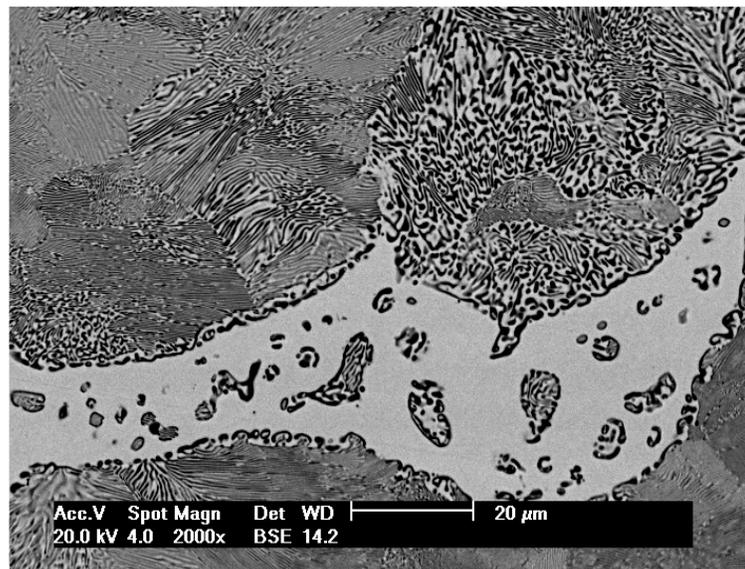


Figura 4.43. Imagem MEV, no modo BSE, da amostra antes do tratamento térmico.

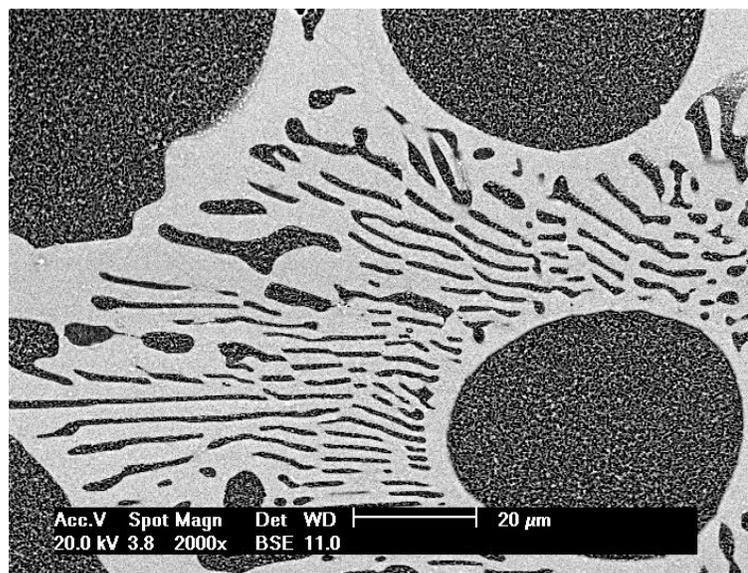


Figura 4.44. Imagem MEV, no modo BSE, da amostra após tratamento térmico.

As figuras 4.45 a 4.50 e 4.51 a 4.56 mostram uma seqüência de imagens realizadas no MEV no modo BSE para amostras solidificadas e resfriadas dentro e fora do forno após tratamento térmico, respectivamente.

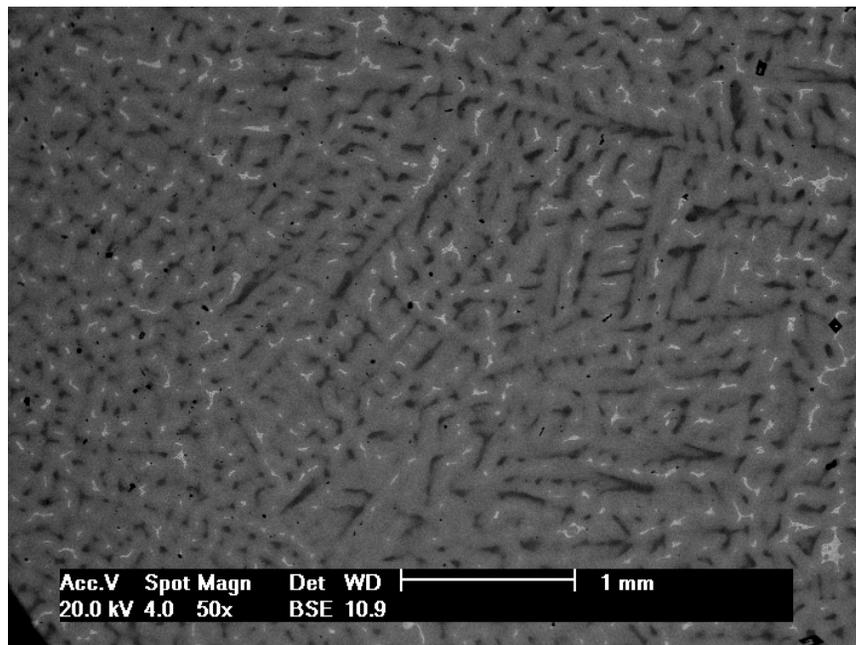


Figura 4.45. Imagem MEV, modo BSE, amostra solidificada e resfriada dentro do forno após tratamento térmico. Aumento 50x.

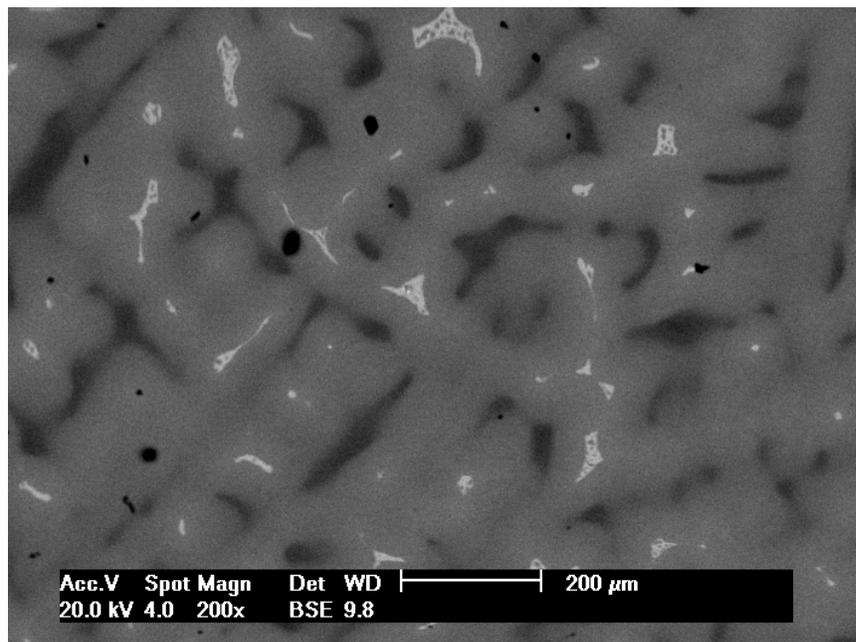


Figura 4.46. Imagem MEV, modo BSE, amostra solidificada e resfriada dentro do forno após tratamento térmico. Aumento 200x.

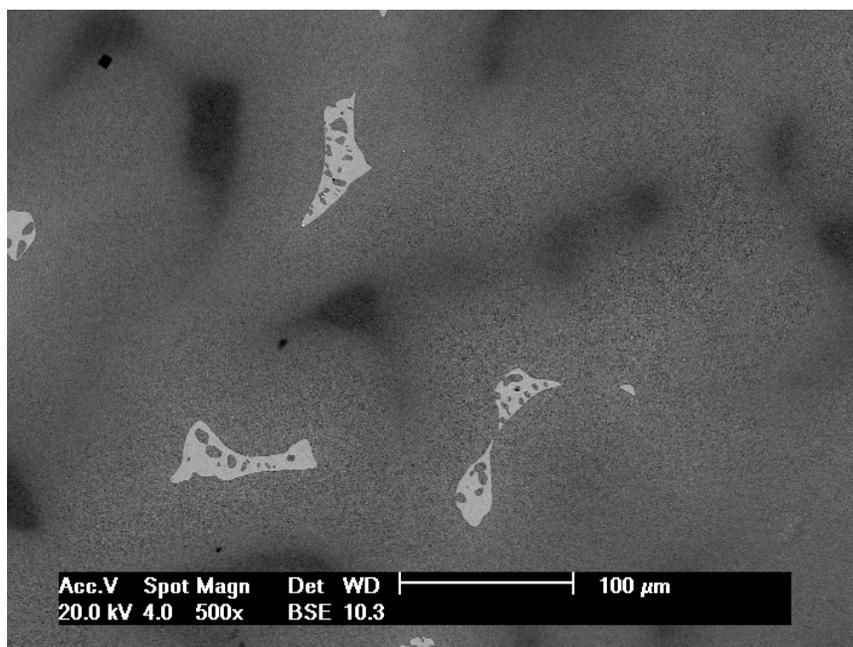


Figura 4.47. Imagem MEV, modo BSE, amostra solidificada e resfriada dentro do forno após tratamento térmico. Aumento 500x.

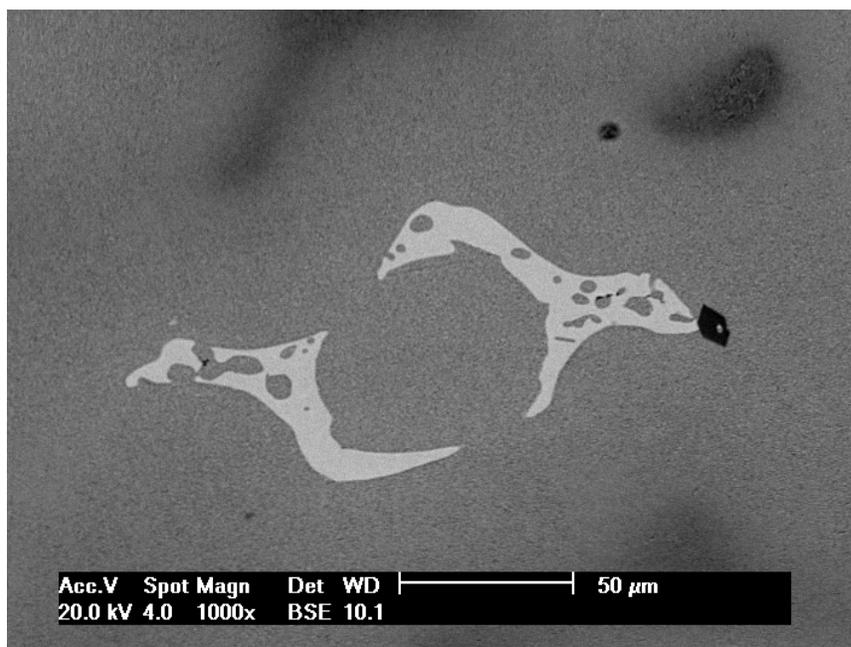


Figura 4.48. Imagem MEV, modo BSE, amostra solidificada e resfriada dentro do forno após tratamento térmico. Aumento 1000x.

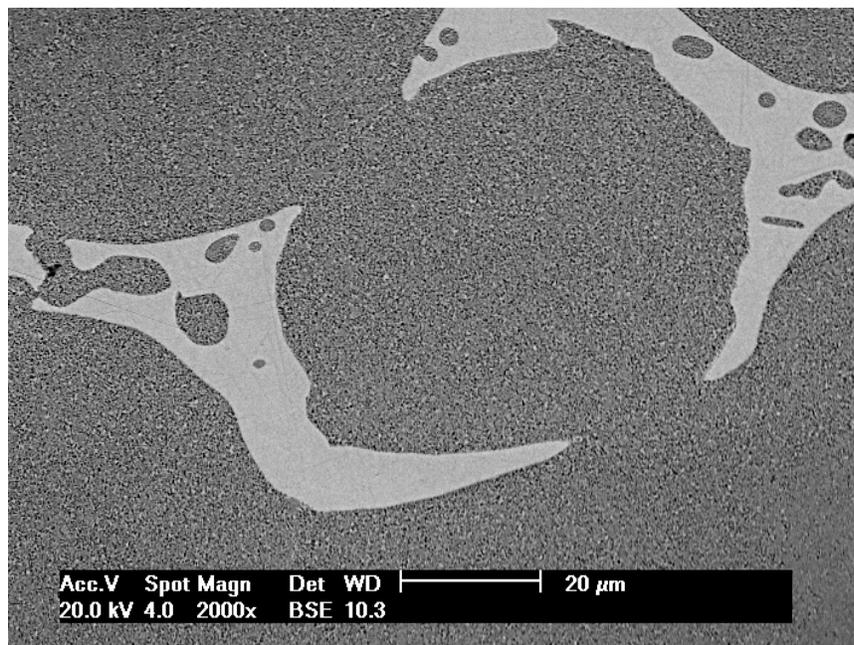


Figura 4.49. Imagem MEV, modo BSE, amostra solidificada e resfriada dentro do forno após tratamento térmico. Aumento 2000x.

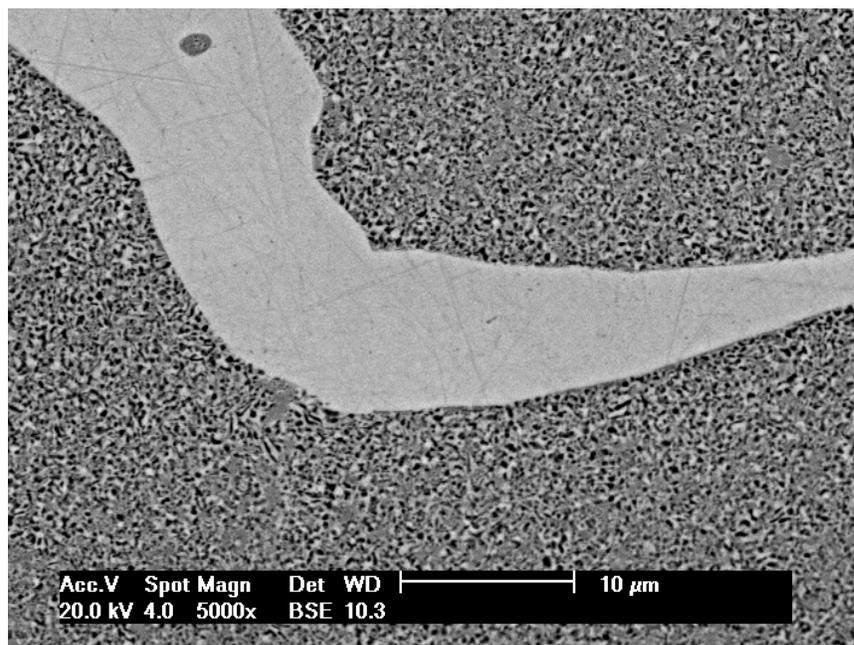


Figura 4.50. Imagem MEV, modo BSE, amostra solidificada e resfriada dentro do forno após tratamento térmico. Aumento 5000x.

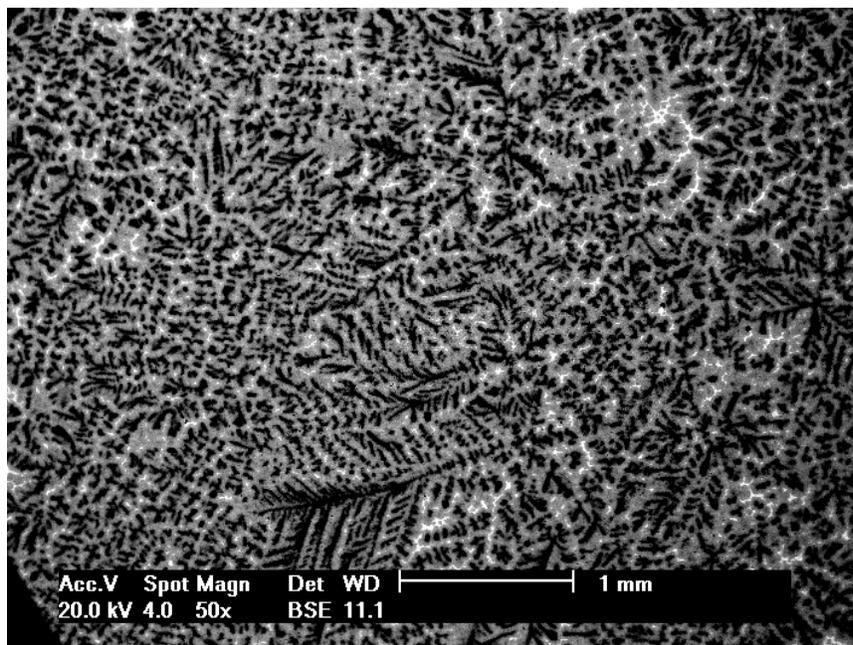


Figura 4.51. Imagem MEV, modo BSE, amostra solidificada e resfriada fora do forno após tratamento térmico. Aumento 50x.

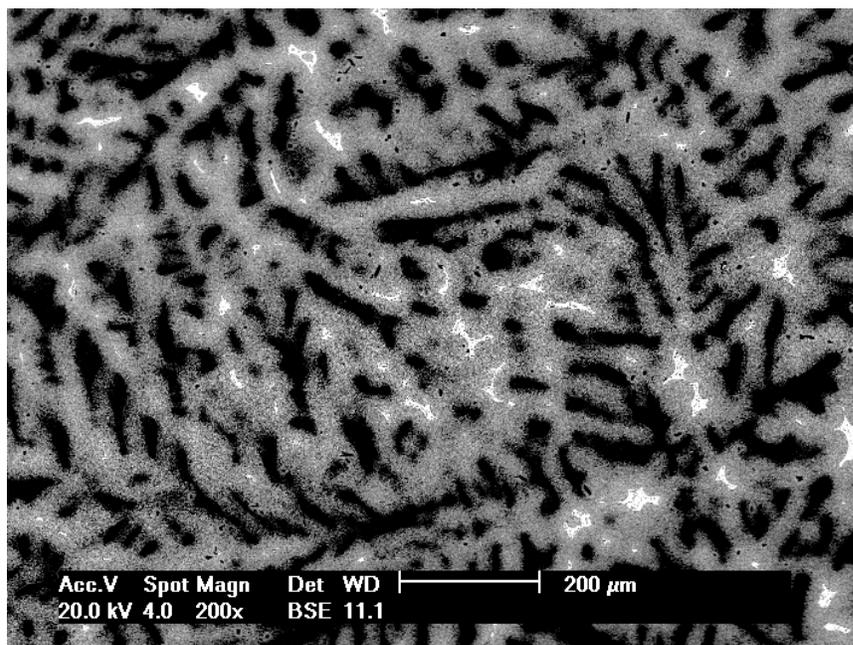


Figura 4.52. Imagem MEV, modo BSE, amostra solidificada e resfriada fora do forno após tratamento térmico. Aumento 200x.

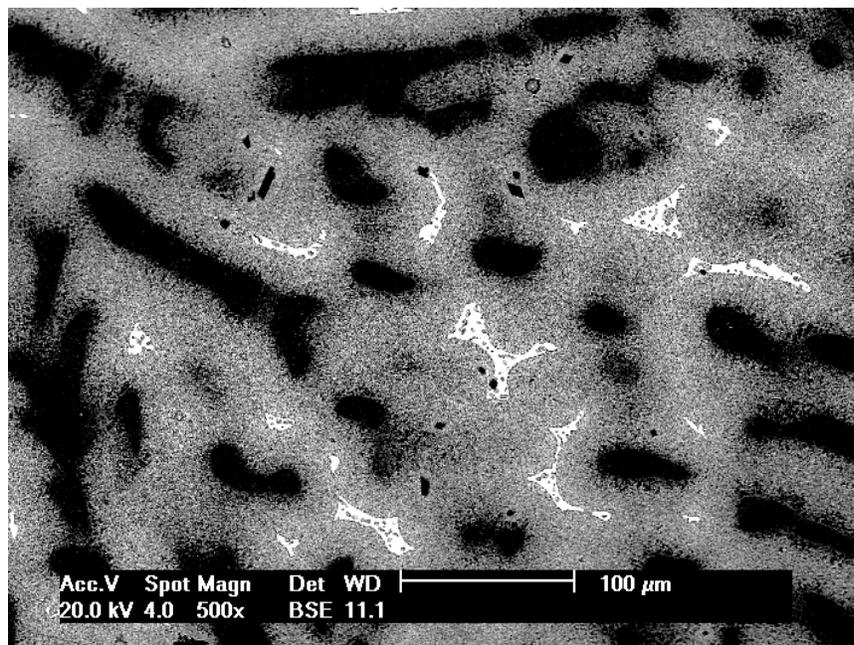


Figura 4.53. Imagem MEV, modo BSE, amostra solidificada e resfriada fora do forno após tratamento térmico. Aumento 500x.

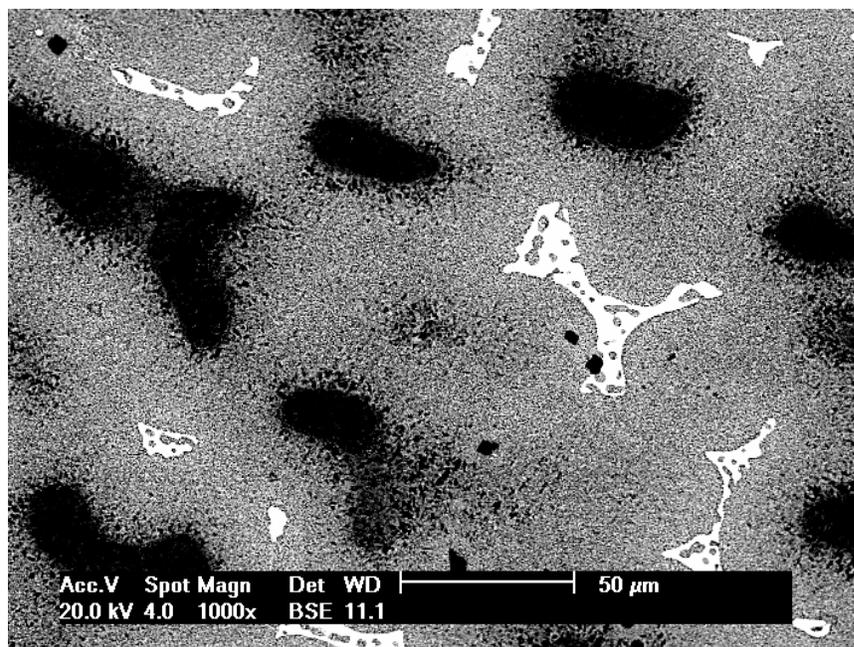


Figura 4.54. Imagem MEV, modo BSE, amostra solidificada e resfriada fora do forno após tratamento térmico. Aumento 1000x.

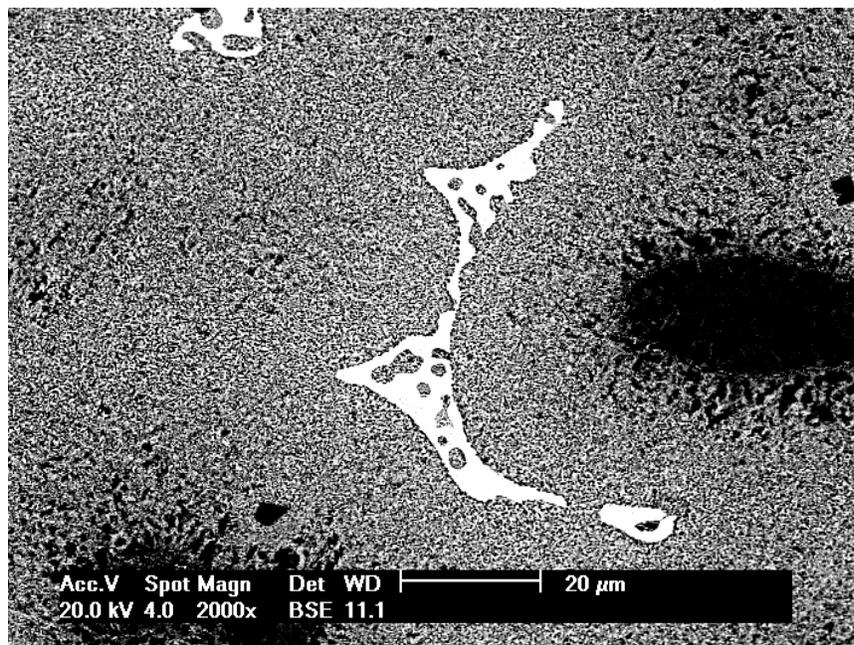


Figura 4.55. Imagem MEV, modo BSE, amostra solidificada e resfriada fora do forno após tratamento térmico. Aumento 2000x.

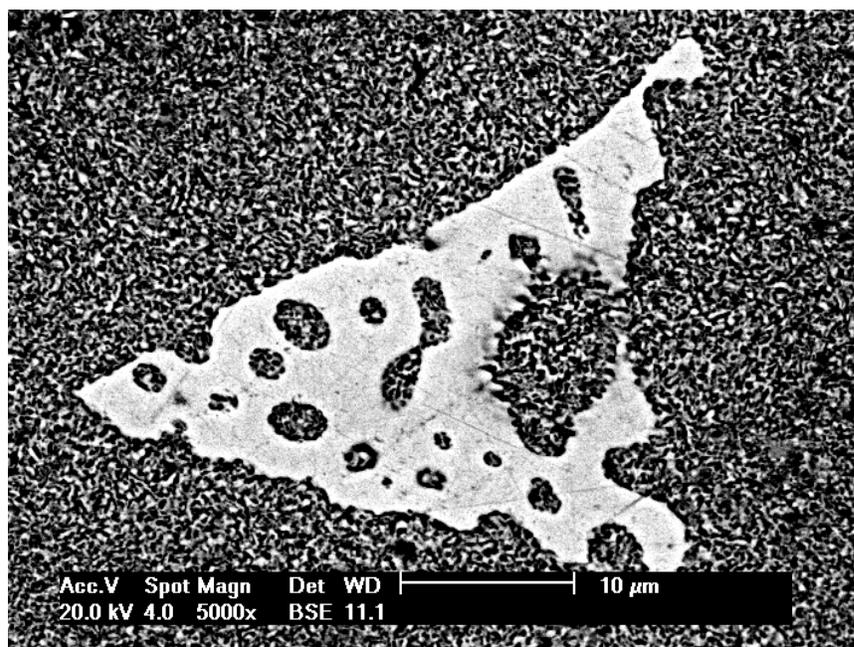


Figura 4.56. Imagem MEV, modo BSE, amostra solidificada e resfriada fora do forno após tratamento térmico. Aumento 5000x.

4.4 Ensaios de Dureza e Microdureza

A Tabela 4.4 apresenta os valores de dureza Brinell encontrados para as amostras analisadas, dentro e fora do forno, com e sem tratamento térmico.

Tabela 4.4 Valores de Dureza Brinell para os dois diferentes tipos de amostras analisadas.

Dentro Forno	Fora Forno	Dentro com tratamento térmico	Fora com tratamento térmico
67,5HB	79,3HB	40,6HB	35,5HB

Pode-se verificar uma variação na dureza das amostras resfriadas dentro do forno (D) comparadas com aquelas resfriadas fora do forno (F), nas amostras com uma maior taxa de resfriamento foi encontrada uma dureza de 79,3HB, enquanto nas amostras com uma menor taxa de resfriamento a dureza medida foi de 67,5HB, estes valores estão de acordo com estudos realizados que demonstram que a dureza de uma liga metálica aumenta com o aumento do índice de resfriamento (ABOU EL-KHAIR et al., 2003).

Os ensaios de dureza quando relacionados à microestrutura bruta de fusão indicam que a dureza é maior em amostras resfriadas fora do forno, provavelmente relacionado com o fato de possuírem lamelas mais finas do que as amostras resfriadas dentro do forno.

As amostras que foram submetidas ao tratamento térmico de envelhecimento apresentaram um decréscimo nos valores de dureza, conforme já mencionado na literatura (PRASAD, 2004; PURÇEK, 2005; SAVASKAN, 2003).

Relacionando a dureza após envelhecimento com a macroestrutura era de se esperar uma diminuição maior da mesma nas amostras resfriadas dentro do forno (grãos maiores, Figura 4.4) em relação as resfriadas fora do forno (grãos menores, Figura 4.5), o que não ocorreu. Por isso, pode-se dizer que a dureza da liga está fortemente relacionada com a microestrutura obtida durante o resfriamento, ou seja, com a taxa de resfriamento.

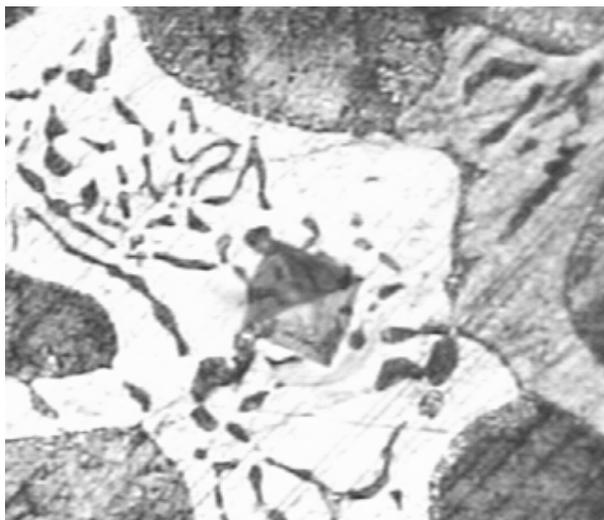
Na tabela 4.5 estão os valores obtidos para a análise de microdureza Vickers. Foram realizadas medidas em duas diferentes regiões da amostra, na matriz ($\alpha + \eta$) e no precipitado (η) como pode ser observado na Figuras 4.57 (a) e (b).

Tabela 4.5 Análise de microdureza Vickers das amostras nas duas regiões diferentes (precipitado e matriz) dentro e fora do forno, antes e depois do tratamento térmico.

	Dentro forno (HV)	Fora forno (HV)	Dentro forno com TT (HV)	Fora forno com TT (HV)
Precipitado η	62,44	66,27	56,94	54,97
Matriz ($\alpha + \eta$)	65,23	72,04	52,65	54,00

De acordo com os valores obtidos pode-se verificar que a fase $\alpha + \eta$ apresenta-se ligeiramente mais dura do que a fase η , sendo que esta fase para amostras resfriadas fora do forno (lamelas finas) apresenta microdureza significativamente maior. A fase η , sendo uma fase homogênea não deveria apresentar diferença na microdureza entre amostras brutas de fusão resfriadas dentro e fora do forno, porém a essa diferença pode ser explicada pela quantidade de alumínio dissolvido na fase η conforme observado no EDS. Neste contexto, a diferença de dureza entre a fase $\alpha + \eta$ para amostras resfriadas dentro e fora do forno podem ser atribuídas a largura das lamelas.

A microdureza realizada na fase η e na matriz $\alpha + \eta$, antes e após tratamento térmico comprova a modificação tanto da fase η quanto da fase $\alpha + \eta$ após envelhecimento, sendo que a fase η apresentou-se mais endurecida do que a fase $\alpha + \eta$. Após o envelhecimento tem-se uma diminuição da dureza tanto na matriz como no precipitado e verifica-se que o tratamento térmico não influenciou significativamente a microdureza das estruturas dentro e fora do forno.



(a) precipitado η



(b) matriz ($\alpha+\eta$).

Figura 4.57. Micrografia óptica da região onde foi realizada a medida de microdureza: (a) precipitado η e (b) matriz ($\alpha+\eta$).

5 CONCLUSÕES

A análise dos resultados experimentais obtidos durante a solidificação, resfriamento e o tratamento térmico da liga Zn-22%Al, permite as seguintes conclusões:

A Taxa de solidificação e resfriamento apresenta grande influência nas características macro e microestruturais da liga. Quanto maior a taxa, mais refinados se encontram os grãos, ocorre uma maior formação de precipitados tipo α (rico em alumínio, coração das dendritas), e as lamelas da fase ($\alpha + \eta$) se apresentam mais refinadas. Em taxas menores a estrutura obtida é mais grosseira, com maior quantidade de precipitados tipo η (rico em zinco), e lamelas da fase $\alpha + \eta$ mais pronunciadas.

Amostras resfriadas com uma maior taxa apresentaram um temperatura mais elevada durante a reação exotérmica. A variação de temperatura durante o envelhecimento provavelmente esteja vinculada à mudança da morfologia da fase $\alpha + \eta$ que passa de uma microestrutura lamelar para uma estrutura quase-globular instantaneamente.

A diferença nos valores de dureza nas duas taxas de resfriamento e solidificação é mais significativa do que após tratamento térmico de solubilização e envelhecimento. O que sugere que o tamanho de grão não foi a maior influência na variação da dureza e sim a morfologia da fase $\alpha + \eta$, aliada a variação da composição da fase lamelar.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Repetir os experimentos com adição de elementos de liga como Si, Cu, Mg, pois espera-se que estes elementos aumentem a dureza da liga pós tratamento térmico, por precipitação ou solubilização na fase $\alpha + \eta$ e ou na fase η .
- Verificar a influência da morfologia da fase $\alpha + \eta$ na resistência à tração da liga Zn-22%Al, com e sem elementos de liga.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOU EL-KHAIR, M.T.; DAOUD, A.; ISMAIL, A. Effect of different Al contents on the microstructure, tensile and Wear Properties of Zn-based alloy. **Materials Letters**, v.58, n.11, p.1754-1760, 2004.

ANDRADE, Ricardo Batista. **Análise da formação da microestrutura durante a solidificação de ligas metálicas ferrosas e não ferrosas em moldes com diferentes características**. Disponível em: < www.fem.unicamp.br>. Acesso em: 23 Out. 2006.

ARES, A. E., GUEIJMAN, S.F.; CARAM, R.; SCHVEZOV, C. E. Correlación entre microestructura, propiedades mecánicas y variables de solidificación de aleaciones Zn-Al, *Anales AFA*, v.17, p.250-261, 2005.

BALL, A. Superplasticity in the aluminium-zinc eutectoid - an early model revisited. **Materials Science and Engineering A**, v.234-236, p. 365-369, 1997.

CASOLCO, S. R.; SÁNCHEZ, J. N.; VILLASEÑOR, G. T. Influence of silver on the mechanical properties of Zn-Al eutectoid superplastic alloy. **Materials Characterization**, v. 51, p. 63-67, 2003.

CHINH, N.Q.; LENDVAI, J.; PING, D. H.; HONO, K. The effect of Cu on mechanical and precipitation properties of Al-Zn-Mg alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 378, p. 52-60, 2004.

CHOU, C-Y; LEE, S-L; LIN, J-C; HSU, C-M. Effects of cross-channel extrusion on the microstructures and super-plasticity of a Zn-22%Al eutectoid alloy. **Scripta Materialia**, v.57, p 972-975, 2007.

DEDAVID, B. A.; MULLER, A. Purificação de Alumínio por Fusão Zonal Horizontal. **Revista Máquinas e Metais**, v.256, p. 23-27, 1987.

FERREIRA, José M. G. de Carvalho. **Tecnologia da Fundição**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1999. 544p.

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

FLLOD, S. C.; HUNT, J. D. Colunar to Equiaxed Transition. Principles of Solidification. Oxford: **ASTM HANDBOOK**. v.15 p.130-133, 1992.

GARCIA, Amauri. **Solidificação: Fundamentos e Aplicações**. Campinas: Unicamp, 2001. 399p.

GOULART, Pedro Roberto. **Variáveis Térmicas de Solidificação, Microestrutura e Propriedades Mecânicas de Ligas Hipoeutéticas Al-Si**. 2005. 105f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

JASTRZEBSKI, Zbigniew D. **The Nature and Properties of Engineering Materials**. John Wiley & Sons, 1987. 636p.

KITAZONO, K.; TAKIGUCHI, Y. Strain rate sensitivity and energy absorption of Zn-22Al foams. **Scripta Materialia**, v.55, p.501-504, 2006.

KURZ, W.; STEFANESCO, D.M. Principles of Solidification , section Chairmen: **ASTM HANDBOOK**, v.15, 1992.

KURZ, W.; FISHER, J. D.; **Fundamentals of Solidification**. Switzerland: Trans Tech Public., 1984.p.85-90.

LASALMONIE, A.; STRUDEL, J., Influence of grain-size on the mechanical behavior of some high-strength materials, **Journal of Materials Science**, v.21, p.1837-1852, 1986.

METALS HANDBOOK. **Alloy Phase Diagrams**. Editora ASM. Vol.3, 1992.

METALS HANDBOOK. **Casting**. Editora ASM. Vol.15, 1992.

MORGAN S.W.K.: **Zinc and Its Alloys and Compounds**. 1st ed. New York: Horwood Limited Publishers, Chichester, John Willey and Sons, NY 1985.

MULLER, Arno. **Solidificação e Análise Térmica dos Metais**. 1^a ed. Editora da Universidade/UFRGS, Porto Alegre, RS, 2002. 278p.

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 Riuper Ramos. **Análise da Influência de Parâmetros Estruturais da Solidificação de Metais e Ligas na Resistência à Corrosão**. 2004. 194f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

OSÓRIO, W.R., GARCIA, A., Modeling dendritic structure and mechanical properties of Zn-Al alloys as a function of solidification conditions, **Materials Science Engineering** , v. 325, p. 103-111, 2002.

PRASAD, B. K., Wear response of a zinc-based alloy containing silicon as influenced by material microstructure and test conditions. **Materials Science and Engineering A**, v. 367, p.63-73, 2004.

PURÇEK, G., Improvement of mechanical properties for Zn–Al alloys using equal-channel angular pressing. **Journal of Materials Processing Technology**, v.169, p.242-248, 2005.

SAVASKAN, T.; TURHAL, M. S., Relationships between cooling rate, copper content and mechanical properties of monotectoid based Zn–Al–Cu alloys. **Materials Characterization**, v.51, p. 259-270, 2003.

SIQUEIRA, C. A.; CHEUNG, N.; GARCIA, A. The Columnar to Equiaxed Transition during Solidification of Sn-Pb Alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 351, p. 126-134, 2003.

TANAKA, T.; CHUNG, S.W.; CHAING, L-F., MAKII, K.; KUSHIBE, A.; KOHZU, M.; HIGASHI, K. On applying superplastic Zn-22 wt.% Al alloy with nanocrystalline grains to general residential seismic dampers. **Materials Science and Engineering: A**, v.410-411, p.109-113, 2005.

TORRES, J.H.; ZHU, Y. H.; VÁZQUEZ, A. H.; CASTAÑO, V. M. Strengthening of Zn–22Al–2Cu alloy wire by artificial ageing. **Materials Letters**, v.43, p. 153-157, 2000.

XUN, Y. MOHAMED, F. A., Microstructure and deformation in the spray deposited Zn-22%Al alloy, **Materials Science and Engineering A**, v. 432, p.261-268, 2006.

YEH, M.S., LIN, H.Y., CHANG, C.B. Superplastic micro-forming with a fine grained Zn-22Al eutectoid alloys using hot embossing technology. **J. Materials Processing Technology**, v.180, p.17-22, 2006.

YING, Ma; HONGJUN, Liu; YUAN, Lao, FENGYUN, Yan. Competitive growth of grains in ZA alloys during continuous casting with heated mould. **International Journal of Cast Metals Research**, v.18, p. 55-58, 2005.

ZHANG, M. X.; KELLY, P.M. Understanding the crystallography of the eutectoid microstructure in a Zn-Al alloy using the edge-to-edge matching model. **Scripta Materialia**, v.55, p. 577-580, 2006.

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

ZHU, Y.H., LEE, W.B. Tensile deformation and phase Transformation of furnace-cooled Zn-Al based alloys. **Materials Science and Engineering A**, v.293, p.95-101, 2000.

ZHU, H. Y., HINOJOSA, J.; YUE, T.M.; LEE, W.B. Structural evolution in a continuously cast eutectoid Zn-Al-based alloy. **Materials Characterization**, v.48, p.315-322, 2002.

ZHU, Y. H.; MAN, H. C.; LEE, W. B. Microstructure of laser melted Zn-Al based alloys. **J. of Materials Processing Technology**, v.139, p. 296-301, 2003.

ZHU, Y. H.; CHUNG, C. Y.; LEE, W. B. Nanophase decomposition in eutectoid Zn-Al based alloy films. **Materials Science and Engineering A**, v. 374, p.145-152, 2004