



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE TECNOLOGIA (CT)  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA (CCET)



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS

## DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Solidificação direcional e Resistência ao Desgaste  
de ligas Zn-8%Al-x%Cu**

MÚCIO DANTAS DE MEDEIROS

Dezembro de 2020

Natal – RN

MÚCIO DANTAS DE MEDEIROS

Solidificação direcional e Resistência ao Desgaste  
de ligas Zn-8%Al-x%Cu

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Bismarck Luiz Silva

Dezembro de 202

Natal – RN

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN  
Sistema de Bibliotecas - SISBI  
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Medeiros, Múcio Dantas de.

Solidificação direcional e resistência ao desgaste de ligas  
Zn-8%Al-x%Cu / Múcio Dantas de Medeiros. - 2020.  
100 f.: il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande  
do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-  
Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Natal, RN, 2021.  
Orientador: Prof. Dr. Bismarck Luiz Silva.

1. Solidificação - Dissertação. 2. Ligas Zn-Al-Cu -  
Dissertação. 3. Parâmetros térmicos - Dissertação. 4.  
Microestrutura - Dissertação. 5. Dureza - Dissertação. 6.  
Desgaste - Dissertação. I. Silva, Bismarck Luiz. II. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 66.065

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo que sou e pelas oportunidades que me permitiu e permite viver.

A toda minha família, em especial ao meu pai que rezou por mim todos os dias, a minha mãe (*in memoriam*) que está olhando meus lentos e largos passos, aos meus tios(as) e irmãos(ãs) que contribuíram com minha permanência em Natal.

Ao professor Bismarck Luiz Silva, pela oportunidade, comprometimento, paciência, compreensão, humanidade e pela confiança depositada em mim.

Aos meus colegas de laboratório e grupo de estudos, Lucas Daniel, Bruno Sobral e Edna Gomes que se fizeram presente todos os dias, não deixando faltar ânimo e café.

Aos meus amigos e colegas de curso que me incentivaram, apoiaram, respeitaram, vibraram de forma honesta e deram palavras de conforto quando as coisas estavam difíceis, em especial a Eduardo Muniz, Juliana Domingos, Jaqueli Ferreira, Adriano Charles, Waleska Medeiros, Michel Fontoura, Lyssianne Medeiros, Cíntia Maciel.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais, Carla Laíze, Igor Zumba, Roberto de Melo e Hudson Diniz que não mediram esforços para ajudar o desenvolvimento da minha pesquisa e sanar minhas dúvidas.

As professoras da ECT Vera Lopes e Kaline Viana que me mostraram o caminho inicial da pesquisa e da Engenharia de Materiais.

Ao professor Marciano Furukava que cedeu um notebook para conclusão da escrita da dissertação.

Aos grupos de pesquisas em solidificação, GPS/Unicamp em nome dos professores Amauri Garcia, Noé Cheung, Rudimylla Septimio, e do mestre Cássio Silva, e GPSOL/IFPA em nome do professor Thiago Costa.

A UFRN que me acolheu em todos os aspectos.

E a CAPES por ter fomentado minha pesquisa durante meu prazo legal e durante a pandemia da Covid-19.

## RESUMO

O zinco é um dos metais não-ferrosos mais produzidos depois do alumínio e do cobre em aplicações funcionais e decorativas. O principal avanço na indústria da fundição para ligas à base de zinco nos últimos anos foi no desenvolvimento de novas ligas do sistema zinco-alumínio. Entretanto, as ligas Zn-Al apresentam baixo nível de lubrificação, baixa ductilidade em temperatura ambiente e redução da resistência mecânica em alta temperatura. Neste sentido, esse trabalho objetiva estudar os efeitos da adição do cobre (Cu) nos parâmetros térmicos como taxa de resfriamento e velocidade de solidificação ( $\dot{T}_L/V_L$ -isoterma liquidus e  $\dot{T}_E/V_E$ -frente eutética), na microestrutura, na dureza e resistência ao desgaste de uma liga hipereutética Zn-8%Al. Técnicas como Difração de Raios-X (DRX), Fluorescência de Raios-X (FRX), Microscopia ótica (MO) e Eletrônica de Varredura (MEV) foram utilizadas para caracterizar as amostras brutas de fusão. Os resultados mostraram que as ligas Zn-Al-Cu são formadas por uma matriz eutética [(Zn)+(Al+Zn)] com morfologia lamelar e fibrosa contendo também partículas intermetálicas  $\tau'$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>3</sub>Zn em seu interior e dendritas pró-eutéticas (Al') ricas em Al, com lamelas alternadas de Al e Zn, provenientes da transformação eutetóide [(Al') $\leftrightarrow$ (Al)+(Zn)]. A adição de 0,8%Cu não causou mudanças no espaçamento dendrítico secundário ( $\lambda_2$ ), enquanto que o teor de 1,3%Cu refinou ligeiramente o arranjo dendrítico. As adições de Cu engrossaram os eutéticos fibroso ( $\lambda_{EF}$ ) e lamelar ( $\lambda_{EL}$ ) da liga binária Zn-8%Al, com exceção da liga Zn-8%Al-1,3%Cu, que apresentou um refinamento do eutético fibroso para  $V_E > 0,30$  mm/s. Um aumento na dureza foi observado para ambas as ligas modificadas com Cu devido o mecanismo de endurecimento por solução sólida e presença do intermetálico  $\tau'$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>3</sub>Zn. Um expressivo aumento de 73,4% tem sido notado devido a adição de 1,3%Cu, que está relacionada com menores espaçamentos eutéticos fibrosos. A liga Zn-8%Al-0,8%Cu apresentou maior resistência ao desgaste associada com menor fração de  $\tau'$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>3</sub>Zn.

Palavras-chaves: solidificação; ligas Zn-Al-Cu; parâmetros térmicos; microestrutura; dureza; desgaste.

## ABSTRACT

Zinc is one of the most non-ferrous metals produced after aluminum and copper in functional and decorative applications. The main advance in the foundry industry for zinc-based alloys in recent years has been in the development of new zinc-aluminum alloys. However, Zn-Al alloys have a low lubrication level, low ductility at room temperature and reduced mechanical strength at high temperature. In this sense, this work aims to study the effects of Cu additions on the solidification thermal parameters such as cooling and growth rates ( $\dot{T}_L/V_L$ -liquidus isotherm and  $\dot{T}_E/V_E$ -eutectic front), microstructure (dendritic and eutectic arrangements), hardness and wear resistance of a hypereutectic Zn-8wt.%Al alloy. Techniques such as X-Ray Diffraction (XRD), X-Ray Fluorescence (XRF), Optical Microscopy (OM) and Scanning Electronics (SEM) were used to characterize the as-cast samples. The results showed that Zn-Al-Cu alloys are formed by an eutectic matrix [(Zn)+(Al+Zn)] with lamellar and fibrous morphology also containing  $\tau'$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>3</sub>Zn intermetallic particles and Al-rich pro-eutectic dendrites (Al'), with alternating lamellae of Al and Zn, from the eutectoid transformation [(Al') $\leftrightarrow$ (Al)+(Zn)]. The addition of 0.8wt.% Cu did not change the secondary dendritic arm spacing ( $\lambda_2$ ), while a 1.3wt.% Cu content generated a slight dendritic refinement. The Cu additions have coarsened the fibrous ( $\lambda_{EF}$ ) and lamellar ( $\lambda_{EL}$ ) eutectic of the binary Zn-8wt.%Al alloy, with exception of the Zn-8wt.% Al-1.3wt.% Cu alloy, which showed a refinement of the fibrous eutectic for  $V_E > 0.30$  mm/s. Increase in hardness has been observed for both Cu-modified alloys due to the solid-solution strengthening mechanism and presence of the  $\tau'$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>3</sub>Zn intermetallics. An expressive increase of about 73.4% has been observed due to the addition of 1.3% Cu, which is also related to lower eutectic fibrous spacings. The Zn-8wt.%Al-0.8wt.% Cu alloy showed higher wear resistance associated with a lower fraction of  $\tau'$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>3</sub>Zn.

Keywords: solidification; Zn-Al-Cu alloys; thermal parameters; microstructure; hardness; wear.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Encadeamento de fatores e eventos durante a solidificação de um metal (Garcia, 2007).....	6
Figura 2: Representação esquemática das evoluções teóricas das velocidades das isotermas <i>liquidus</i> ( $V_L$ ) e <i>solidus</i> ( $V_S$ ) em função da posição e os deslocamentos das isotermas <i>solidus</i> e <i>liquidus</i> ao longo de um elemento de volume L: $T_L$ - isoterma <i>liquidus</i> ; $T_S$ – isoterma <i>solidus</i> . (Adaptado de Bertelli, 2012). .....	9
Figura 3: Mudança morfológica na estrutura de crescimento em função da velocidade: (a) crescimento celular regular em baixas velocidades; (b) crescimento celular com alteração na direção de crescimento; (c) transição celular-dendrítica; e (d) crescimento dendrítico com início de formação de instabilidades laterais (Adaptado de Garcia, 2007). .....	12
Figura 4: Representação esquemática da atuação das variáveis térmicas na formação das estruturas de solidificação (Adaptado de Garcia, 2007). .....	13
Figura 5: Representação das possíveis estruturas eutéticas (a) regular lamelar, (b) regular fibrosa, (c) regular globular e (d) irregular (Adaptado de Garcia, 2007). .....	16
Figura 6: Consumo setorial do zinco no mundo em toneladas (adaptado do relatório do Ministério de Minas e Energias, 2020). .....	17
Figura 7: Diagrama de fases parciais do sistema Zn-Al (Septimio, 2019).....	19
Figura 8: Evolução microestrutural: (a) fluxograma esquemático e (b) diagrama de fases parcial ampliado. Na letra (a), os sub-índices nas nomenclaturas das fases indicam a sua origem (Septimio, 2019).....	21
Figura 9: Microestrutura típica de uma liga Zn-8%Al destacando (a) matriz eutética e (b) dendrita proeutética (Septimio, 2019).....	22
Figura 10: Morfologias de ligas Zn-Al-Cu: (a) Zn-15%Al-1%Cu com identificação das fases $\alpha$ , $\beta$ e $\eta$ ; (b) Zn-15%Al-3%Cu com identificação da fase $\epsilon$ ; (c) Zn-10%Al-1%Cu; (d) Zn-8%Al-0,7%Cu-0,7%Ce; (e) Zn-8%Al-0,7%Cu-0,7%Ce (Hekimoğlu e Savaşkan, 2016; Krupiński, 2018); (f) Zn-7%Al-3%Cu (Yilmazer e Çadirli, 2020). .....	24
Figura 11: Representação esquemática dos mecanismos de desgaste (a) adesivo (b) abrasivo (Adaptado de Septímio, 2019 e Costa, 2016). .....	26
Figura 12: Caracterização de calotas de ligas a base de: (a) Al (COSTA, 2016); (b) Zn (SEPTIMIO, 2019); (c) Zn-Al (JOVANOVIĆ, 2007); e (d) Zn-Al (SAVAŞKAN e BICAN 2005).....	27
Figura 13: Fluxograma experimental para o estudo das ligas Zn-8%Al-xCu....	28
Figura 14: (a) cadinho e (b) conjunto lingoteira + termopares + chapa molde destacando as partes revestidas com massa refratária à base de alumina. ....	29
Figura 15: Representação esquemática de dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente. ....	31
Figura 16: Diagrama de fases parcial pseudo-binário Zn-Al indicando as composições químicas das ligas analisadas, obtido via o software ThermoCalc. ....	35
Figura 17: Representação esquemática da retirada das amostras transversais (filete 2) e longitudinais (filete 4) e para análises de FRX, DRX e dureza (filete3). .....	37

Figura 18: Representações esquemáticas usadas para procedimentos de medição relacionados a (a) espaçamento do braço dendrítico secundário ( $\lambda_2$ ) e (b) espaçamentos eutéticos lamelares ( $\lambda_{EL}$ ) e fibrosos ( $\lambda_{EF}$ ), onde 'L' é o comprimento da linha enquanto 'n' é o número de fases interceptadas.....	39
Figura 19: Esquema do equipamento para a realização dos ensaios de desgaste.....	41
Figura 20: Perfis térmicos ao longo do comprimento das fundições das ligas (a) Zn-8%Al-0,8%Cu e (b) Zn-8%Al-1,3%Cu.....	43
Figura 21: Variação dos parâmetros térmicos para as ligas Zn-8%Al, Zn-8%Al-0,8%Cu e Zn-8%Al-1,3%Cu: (a) posição (P) contra tempo ( $t_L$ ), (b) velocidade de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i> ( $V_L$ ) e (c) taxa de resfriamento ( $\dot{T}_L$ ) em função da posição (P), considerando a passagem da isoterma <i>liquidus</i> para cada termopar. ....	45
Figura 22: Variação dos parâmetros térmicos para as ligas Zn-8%Al, Zn-8%Al-0,8%Cu e Zn-8%Al-1,3%Cu: (a) posição (P) contra tempo ( $t_E$ ), (b) velocidade de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i> ( $V_E$ ) e (c) taxa de resfriamento ( $\dot{T}_E$ ) em função da posição (P), considerando a passagem da frente eutética para cada termopar.....	47
Figura 23: Calorimetria diferencial de varredura para as ligas (a) Zn-8%Al-0,8%Cu (b) Zn-8%Al-1,3%Cu.....	48
Figura 24: Frações de fase em equilíbrio em função da temperatura de acordo com o software ThermoCalc para as ligas: (a) Zn-8%Al-0,8%Cu e (b) Zn-8%Al-1,3%Cu. ....	50
Figura 25: Macroestruturas das ligas (a) Zn-8%Al (SEPTIMIO, 2019), (b) Zn-8%Al-0,8%Cu e (c) Zn-8%Al-1,3%Cu. ....	51
Figura 26: Microestruturas transversais e longitudinais para diferentes posições ao longo da liga Zn-8%Al-0,8%Cu. ....	52
Figura 27: Microestruturas transversais e longitudinais para diferentes posições ao longo da liga Zn-8%Al-1,3%Cu. ....	53
Figura 28: Mapeamento do teor de cobre em relação a posição das ligas Zn-8%Al-0,8%Cu e Zn-8%Al-1,3%Cu. ....	54
Figura 29: Difratogramas de raios-X de diferentes posições ao longo do lingote Zn-8%Al-0,8%Cu.....	55
Figura 30: Difratogramas de raios-X de diferentes posições ao longo do lingote Zn-8%Al-1,3%Cu.....	56
Figura 31: (a) microestrutura típica das ligas Zn-8%Al-xCu solidificadas direcionalmente, destacando (b) matriz eutética e (c) dendrita pró-eutética. ...	57
Figura 32: Mapeamento químico elementar via MEV/EDS para as ligas Zn-8%Al-x%Cu solidificadas direcionalmente a 0,70°C/s.....	58
Figura 33: Evolução do espaçamento dendrítico secundário ( $\lambda_2$ ) em função (a) da posição (P), (b) da velocidade da isoterma <i>liquidus</i> ( $V_L$ ) e (c) da taxa de resfriamento ( $\dot{T}_L$ ). ....	60
Figura 34: Variações eutéticas (a) lamelares ( $\lambda_{EL}$ ) e dos (b) espaçamentos fibrosos ( $\lambda_{FL}$ ) com a velocidade de deslocamento da frente eutética ( $V_E$ ) para as ligas Zn-8%Al-x%Cu. ....	62
Figura 35: Variação da microdureza Vickers com a posição ao longo dos lingotes Zn-8%Al, Zn-8%Al-0,8%Cu e Zn-8%Al-1,3%Cu.....	64
Figura 36: Microdureza Vickers em função $\lambda_{EF}^{-1/2}$ para a liga Zn-8%Al-1,3%Cu. ....	64

Figura 37: Imagens MEV das calotas formadas pelos ensaios de desgaste destacando os mecanismos de desgaste presentes nas ligas (a,b) Zn-8%Al-0,8Cu e (c,d) Zn-8%Al-1,3%Cu.....	67
Figura 38: Variação do volume desgastado ( $V_D$ ) em função do espaçamento dendrítico secundário ( $\lambda_2$ ) para as ligas (a) Zn-8%Al-0,8%Cu e (b) Zn-8%Al-1,3%Cu. ....	69
Figura 39: Variação da taxa de desgaste em relação ao espaçamento dendrítico secundário ( $\lambda_2$ ) das ligas (a) Zn-8%Al-0,8%Cu e (b) Zn-8%Al-1,3%Cu. ....	70

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reações de transformações e temperaturas das ligas Zn-Al-Cu, de acordo com o diagrama de fases de equilíbrio.....	36
---	----

## LISTA DE ABREVIATURAS

DRX – Difração de Raios-X

FRX – Fluorescência de Raios-X

FEG – Emissão de Campo

EDS – Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura

® – Marca Registrada

ZA – zinco-alumínio

$\lambda_c$  – espaçamento celular

$\lambda_1$  – espaçamento dendrítico primário

$\lambda_2$  – espaçamento dendrítico secundário

$\lambda_e$  – espaçamento eutético

$\lambda_{LE}$  – espaçamento lamelar eutético

$h_i$  – coeficiente de transformação de calor interfacial metal/molde

$C_0$  – composição nominal

t - tempo

T - temperatura

$\dot{T}$  ou  $\dot{T}_L$  – taxa de resfriamento

$T_L$  – isoterma *liquidus*

$T_S$  – isoterma *solidus*

$\Delta T$  – variação da temperatura

$V_L$  – velocidade da isoterma *liquidus*

$V_S$  – velocidade da isoterma *solidus*

$V_E$  – velocidade da isoterma eutética

SRC – super-resfriamento constitucional

P – posição

$\Delta P$  – diferença de posição

G – gradiente de temperatura

$G_L$  – gradiente térmico frente à isoterma *liquidus*

HC – hexagonal compacta

CFC – cúbica de face centrada

mm – milímetros

min – minutos

s – segundos

$\mu\text{m}$  – micrômetros

mN – miliNewton

Mt – mega toneladas

LCEM – Laboratório de Caracterização Estrutural dos Materiais

LCM – Laboratório de Caracterização dos Materiais

LEMat – Laboratório de Ensaio Mecânicos dos Materiais

GPS – Grupo de Pesquisa em Solidificação

ICV – Instituto de Cerâmica e Vidro

CSIC – Conselho Superior de Investigações Científicas

PPGCEM – Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

UFRN – Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Unicamp – Universidade Estadual de Campinas

IFPA – Instituto Federal do Pará

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>4</b>
<b>2.1. OBJETIVO GERAL.....</b>	<b>4</b>
<b>2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....</b>	<b>4</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>5</b>
<b>3.1. SOLIDIFICAÇÃO .....</b>	<b>5</b>
<b>3.2. EFEITO DAS VARIÁVEIS TÉRMICAS NA MICROESTRUTURA.....</b>	<b>8</b>
<b>3.3. CRESCIMENTO DENDRÍTICO.....</b>	<b>12</b>
<b>3.4. CRESCIMENTO EUTÉTICO.....</b>	<b>14</b>
<b>3.5. LIGAS À BASE DE ZN .....</b>	<b>16</b>
3.5.1. LIGAS ZN-AL.....	18
3.5.2. LIGAS ZN-AL-CU.....	22
<b>3.6 ENSAIOS DE DESGASTE.....</b>	<b>25</b>
<b>4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>27</b>
<b>4.1. EQUIPAMENTOS E MATERIAIS UTILIZADOS.....</b>	<b>28</b>
<b>4.2. SOLIDIFICAÇÃO DIRECIONAL.....</b>	<b>31</b>
<b>4.3. DETERMINAÇÃO DAS VARIÁVEIS TÉRMICAS.....</b>	<b>32</b>
<b>4.4. DIAGRAMA DE FASES E SIMULAÇÕES MICROESTRUTURAIS .....</b>	<b>34</b>
<b>4.5. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E TÉRMICA.....</b>	<b>36</b>
4.5.1. MACROESTRUTURAS.....	37
4.5.2. MICROESTRUTURAS BRUTAS DE FUSÃO.....	37
4.5.3. MEDIÇÕES DE ESPAÇAMENTOS DENDRÍTICOS .....	38
4.5.4. ANÁLISE DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA - MACROSSEGREGAÇÃO .....	39
4.5.5. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX) .....	39
4.5.6. ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV/FEG) E POR EDS.....	39
4.5.7. ANÁLISE TÉRMICA .....	40
<b>4.6. ENSAIOS DE DUREZA VICKERS .....</b>	<b>40</b>
<b>4.7. ENSAIOS DE DESGASTE.....</b>	<b>41</b>

<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>42</b>
<b>5.1. CURVAS DE RESFRIAMENTO E PARÂMETROS TÉRMICOS DE SOLIDIFICAÇÃO .....</b>	<b>42</b>
<b>5.2. MACROESTRUTURAS E MICROESTRUTURAS DE SOLIDIFICAÇÃO.</b>	<b>51</b>
<b>5.3. ANÁLISES POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X E FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X .....</b>	<b>54</b>
<b>5.4. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E MAPEAMENTO QUÍMICO POR ANÁLISE DE MEV/EDS.....</b>	<b>56</b>
<b>5.5. LEIS DE CRESCIMENTO MICROESTRUTURAL.....</b>	<b>59</b>
<b>5.6. DUREZA .....</b>	<b>62</b>
<b>5.7. RESISTÊNCIA AO DESGASTE .....</b>	<b>64</b>
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>71</b>
<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>72</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>73</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O zinco é um dos metais não-ferrosos mais produzidos no mundo, depois do alumínio e do cobre (ILZSG, 2020). Em 2018, o suprimento global de zinco aumentou para 13,4Mt, com uma demanda global de 13,77Mt (MINING TECHNOLOGY, 2020). Ele é o mais utilizado em aplicações funcionais e decorativas. Zinco e suas ligas são usados como revestimento, produtos fundidos, chapas laminadas, arames trefilados, peças forjadas e extrudadas. Além de ser usado como anodo de sacrifício, é utilizado na composição química de algumas ligas metálicas como latão e bronze, além de baterias elétricas (BRADY *et al.*, 2006). No entanto, cerca de 15% do zinco mundial é usado como metal base na produção de ligas à base de zinco (POLA, 2015). O ponto de fusão do Zn é baixo (420°C) (BRADY *et al.*, 2006), garantindo uma maior produtividade, menor custo de energia e prolongamento da vida útil do equipamento durante sua fabricação.

Devido a sua versatilidade, as ligas à base de zinco utilizadas para fundição incluem as tradicionais ligas Zamac (sigla para zinco, alumínio, magnésio e cobre) números 2, 3, 5 e 7; o grupo de alto teor de alumínio ou ZA®: ZA-8, ZA-12 e ZA-27; e as ligas ACuZinc 5 e ACuZinc 10 desenvolvidas pela General Motors® (METALS ASM HANDBOOK, 1992; NADCA, 2020; EAZALL, 2020). O principal avanço na indústria de fundição de zinco nos últimos anos foi no desenvolvimento de novas ligas do sistema zinco-alumínio (ZA), para complementar as ligas bem estabelecidas de Zamac usadas em processos de fundição sob pressão (TÜRK *et al.*, 2007). As ligas ZA foram inicialmente desenvolvidas para o processo de fundição por gravidade e suas propriedades mecânicas competem diretamente com o bronze, o ferro fundido e o alumínio, em processos de fundição de areia, molde permanente e molde de gesso (ABIFA, 2020). As ligas Zn-Al podem possuir uma microestrutura hipoeutética, caracterizada por morfologias celulares e dendríticas; pró-eutética, com fase primária dendrítica envolvida pela mistura eutética; e hipereutética, com crescimento dendrítico da fase primária rica em alumínio envolvida por uma mistura eutética (PIZARRO PASTENE *et al.*, 2012; ŽELJKO SKOKO *et al.*, 2009; OSÓRIO, 2004; SEPTIMIO, 2019).

Como as ligas de Zn-Al produzidas por fundição apresentam baixa lubrificação, baixa ductilidade em temperatura ambiente e reduzida resistência mecânica em alta temperatura muitos estudos focam na adição de um terceiro elemento de liga como Pb, Sn, Cd (TUËRK *et al.*, 2007), Ag (ŞEVIK, 2014), Cu (POLA *et al.*, 2016; SAVAŞKAN *et al.*, 2003), Si (KAMIYA *et al.*, 2014), e  $Al_2O_3$  (MODI *et al.*, 2017). Neste sentido, nos últimos anos, as ligas Zn-Al com adições do Cu têm recebido atenção especial, pois este elemento de liga além de mudar o ponto eutético no sistema Zn-Al-Cu (KRUPIŃSKA *et al.*, 2014), melhora a resistência ao desgaste, o módulo de elasticidade, o limite de escoamento e a resistência à corrosão (ZHU e LEE, 2000; WANG *et al.*, 2012).

Para uma liga hipereutética, Zn-8%Al, a microestrutura é caracterizada principalmente por uma reação eutética, resultando em lamelas alternadas cercadas de estrutura eutetóide (ZHU *et al.*, 2001; SEPTIMIO *et al.*, 2019). Para estas ligas com adição de Cu, a microestrutura é similar, porém, com presença de compostos intermetálicos de fases metaestáveis ( $Cu_4Zn$ ) e estáveis ( $CuAl_2$ ,  $Cu_5Zn_8$ ) (GERVAIS *et al.*, 1980; NEGRETE *et al.*, 1995; ZHU, 2004; XIAO *et al.*, 2015; KOTADIA *et al.*, 2012). A fase  $CuZn_4$  é possível para teores de Cu superiores a 1% (DUONG e MOHAMED, 2001; MENDOZA *et al.*, 1992; DORANTE-ROSALES, 1999; SAVAŞKAN e HEKIMOĞLU, 2014); o intermetálico  $CuAl_2$  para teores entre 0,6-0,7% de Cu, atuando principalmente na estabilidade dimensional de ligas Zn-Al-Cu (SKRZYPEK e PRZYBYLOWICH, 2012; GÓRNY e SOBECZAK, 2005; KRAJEWSKI, 2001). Por fim, o composto intermetálico  $Cu_5Zn_8$  normalmente presente em ligas de composições eutéticas e hipereutéticas é formado pela alta taxa de difusão do Zn sendo atuante nas propriedades mecânicas e molhabilidade (TAKAKU *et al.*, 2008; GANCARZ *et al.*, 2014; MAYAPPAN e AHMAD, 2010; LEE *et al.*, 2005).

A adição de elementos de liga como Pb, Sn e Cd em porcentagens de 1% à liga Zn-8%Al altera bastante a estrutura na liga, causando microestrutura degenerada e diminuindo a fração volumétrica da matriz eutética, a dureza e a resistência à compressão (TÜRK *et al.*, 2007). Sabe-se então que o Cu nessa mesma percentagem melhora bastante a resistência à fluência das ligas Zn-Al-Cu. Durman e Murphy (1991) identificaram que a liga Zn-8%Al contendo 1%Cu

apresentou uma resistência à fluência significativamente melhor do que outras ligas da família. Para tecnologias de fundição, são necessárias ligas hipereutéticas com fluidez alta e faixa estreita de solidificação, como as que contêm 1% de Cu (ROLLEZ *et al.*, 2015; BARNHURST, 1990). Outros estudos têm se concentrado nas ligas que contêm mais de 8% de Al e 1 a 2,5% de Cu ou com teores similares (JAREÑO *et al.*, 2010; LI e CHAO, 1999; ZHU *et al.*, 2001; SAVAŞKAN *et al.*, 2004).

Diante deste panorama, a influência do Cu em ligas hipereutéticas Zn-Al ainda não foi explorada de forma a envolver sistematicamente relações entre parâmetros térmicos de solidificação, microestrutura e suas respectivas leis de crescimento e propriedades resultantes. É neste ponto, que o presente trabalho pretende desenvolver sua investigação, estudando o efeito da adição do cobre quanto ao comportamento de solidificação, microestrutura, dureza e desgaste em uma liga hipereutética Zn-8%Al solidificada direcionalmente sob regime transiente de fluxo de calor.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. OBJETIVO GERAL

O presente trabalho objetiva estudar o efeito das adições de cobre (0,8 e 1,3% em peso) nos parâmetros térmicos, na microestrutura, na dureza e na resistência ao desgaste de uma liga hipereutética Zn-8%Al solidificada direcionalmente em chapa de aço carbono 1020 em regime transiente de fluxo de calor.

### 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Determinar experimentalmente as variáveis térmicas de solidificação como velocidade de crescimento da isoterma *liquidus* ( $V_L$ ) e frente eutética ( $V_E$ ) e taxa de resfriamento ( $\dot{T}_L/\dot{T}_E$ ), a partir de registros térmicos de temperatura e tempo em cada posição analisada nos lingotes Zn-Al-xCu;
2. Caracterizar as macroestruturas e as microestruturas de solidificação, realizando a quantificação dos parâmetros microestruturais (espaçamentos dendríticos secundários -  $\lambda_2$ , espaçamentos eutéticos fibroso -  $\lambda_{EF}$  e lamelar -  $\lambda_{EL}$ ) por meio de técnicas metalográficas, identificando as fases presentes e o nível de macrossegregação pelas técnicas de Microscopia Ótica (MO) Difração de Raios-X (DRX), Fluorescências de Raios-X (FRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
3. Entender as relações experimentais “parâmetros térmicos x microestrutura” ao longo dos lingotes de Zn-Al-xCu e suas respectivas leis de crescimento microestrutural, considerando o teor de Cu;
4. Compreender os efeitos do Cu na dureza e na resistência ao desgaste das ligas Zn-Al-xCu.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. SOLIDIFICAÇÃO

A solidificação é um fenômeno de transformação de grande importância porque uma de suas principais aplicações práticas, a de fundição, é um método muito econômico de produzir componentes, principalmente se o ponto de fusão do metal não for muito alto (KURZ e FISHER, 1984). O interesse pela solidificação extrapola o campo das engenharias de materiais e metalúrgica, avançando por outras fronteiras do conjunto das ciências aplicadas agregado a fundamentos de eletrônica, mecânica, química, física, matemática aplicada, utilizado na solução de problemas tecnológicos concretos (GARCIA, 2007).

O fenômeno da solidificação ocorre quando o metal ou liga no estado líquido alcança, durante o resfriamento, as condições termodinâmicas necessárias à transformação de fase líquida para a sólida (GARCIA, 2007; MÜLLER, 2010). Nessas condições, havendo um gradiente de temperatura entre o material e o meio que absorve o calor, o calor latente liberado é removido através de um ou mais mecanismos de transferência de calor, sendo eles: condução térmica no metal e no molde; transferência newtoniana na interface metal/molde; convecção no metal líquido e na interface molde/ambiente e radiação térmica do molde para o meio ambiente. No contexto industrial, a fabricação de peças ou componentes via solidificação dá-se principalmente pelos processos de lingotamento contínuo e fundição. O processo de solidificação é aplicado em diversos campos da engenharia, tais como: processos de fundição (vazamento gravitacional e centrifugação), de soldagem, de crescimento de cristais e de tratamentos superficiais à laser. Na metalurgia, este processo é de extrema importância já que, com exceção de peças sinterizadas, todos os metais passam, em alguma etapa de seu processamento, por um processo de fusão e solidificação seja na fabricação de peças fundidas em moldes com a forma desejada, seja na produção de lingotes para posterior conformação (GARCIA, 2007).

A solidificação pode ser definida, em termos macroscópicos, pelo processo de transformação da fase líquida em fase sólida. Assim, pode-se tratá-la em termos das propriedades macroscópicas dos materiais:

temperatura, calor latente, composição e energia livre de superfície. Do ponto de vista microscópico, a solidificação pode ser entendida como um processo de duas etapas sucessivas: a de nucleação e a de crescimento, que resultam na transformação da fase do material, de líquida para sólida (CHALMERS, 1964; FLEMINGS, 1974; CAMPOS FILHO, 1978; GARCIA, 2007). O fluxograma da Figura 1 apresenta uma sequência dos principais eventos e fatores que influenciam no processo de transformação líquido/sólido de um metal, desde o estado líquido até o metal solidificado. Este processo de transformação consiste principalmente por liberação de energia térmica com uma fronteira móvel que separa as duas fases de estados de agregação distintos (GARCIA, 2007).

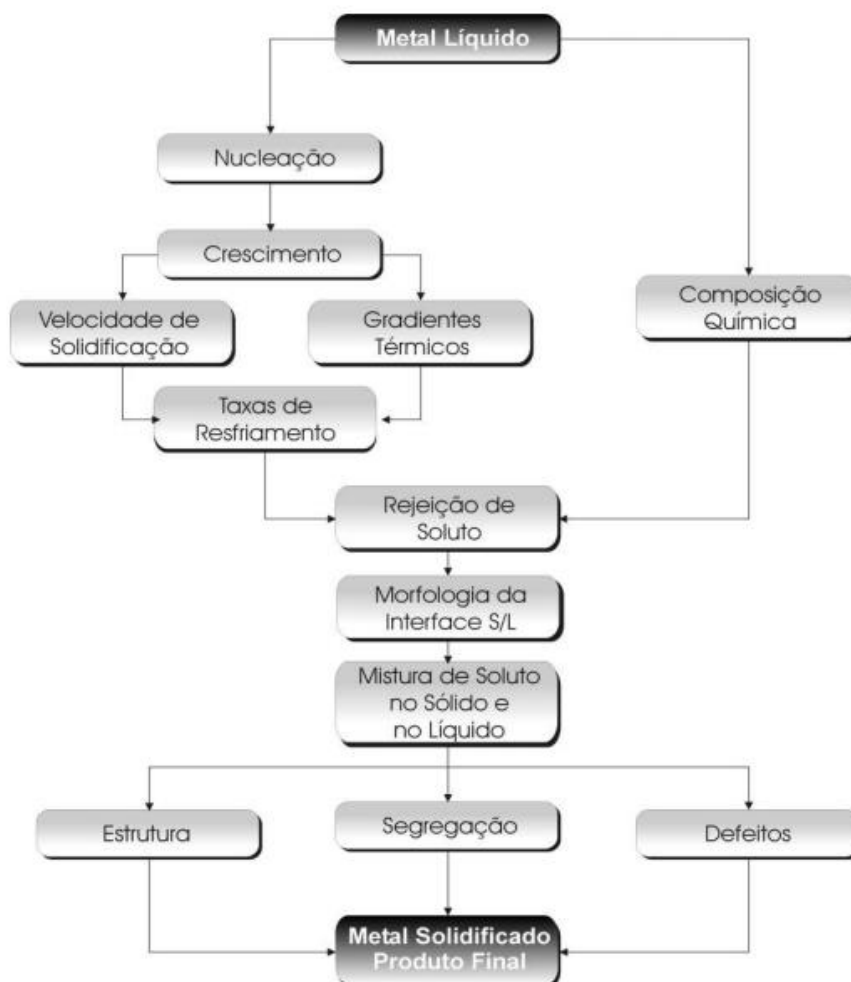


Figura 1: Encadeamento de fatores e eventos durante a solidificação de um metal (Garcia, 2007).

Para solidificar um material líquido é necessário remover energia cinética de seus átomos, essa remoção de energia pode, eventualmente, reduzir a temperatura média do sistema, que tem como efeito a solidificação do material. Compreender tal processo é crucial, pois essa organização tem relação direta com o processo de solidificação utilizado, além de ser quem determina as propriedades do material (OHNO, 1998; RUSSEL, 1994). Em geral, a solidificação é dividida em duas etapas. O primeiro estágio é a nucleação, onde ocorre a junção de átomos por mecanismos difusivos e outros processos de movimentação, que acabam formando os primeiros núcleos da nova fase, sendo as mudanças estruturais em uma ou mais estruturas intermediárias instáveis. Com os núcleos formados inicia-se o segundo estágio, o crescimento sólido do líquido. Nele o material é transferido por difusão da fase anterior, para o interior da nova fase e através do limite da fase atual para a nova, sendo limitado pela cinética dos átomos com a interface, capilaridade e difusão de massa e calor (BROPHY *et al.*, 1964; GARCIA, 2007; KURZ e FISHER, 1998).

O fenômeno da solidificação pode ser analisado através de experimentos de solidificação direcional, utilizado para a análise de parâmetros de e defeitos de processo, assim como a microestrutura e propriedades resultantes (CRUZ, 2008; SANTOS, 2006). Segundo Dias Filho (2013), esses experimentos tem permitido a obtenção de muitas informações relevantes a respeito da evolução dos processos de solidificação e da redistribuição de soluto de ligas de diferentes sistemas metálicos binários e ternários (CASTANHO, 2013; GARCIA, 2007; BRITO, 2012; GOMES, 2012; MOUTINHO, 2012; MEZA, 2012; GOULART, 2005; SILVA, 2008; 2011; ROSA, 2007; SPINELLI, 2005; ROCHA, 2003).

A solidificação direcional de materiais tem diversos usos tecnológicos e científicos, dentre eles, processos de crescimento de monocristais, refino de materiais ou obtenção de materiais com uniformidade de composição (FLEMINGS, 1974; GARCIA, 2007). Dependendo das condições de resfriamento e controle dos parâmetros térmicos durante a solidificação, dois tipos de condições são usadas: i. sob fluxo de calor transitório e ii. sob fluxo de calor estacionário.

A análise de solidificação sob fluxo de calor transitório é fundamental, pois nestas condições abrange grande parte dos processos industriais de solidificação de metais e ligas, onde o gradiente de temperatura e a velocidade de crescimento variam com o tempo e a posição do metal fundido (GARCIA, 2007; KURZ e FISHER, 1998, SPINELLI, 2005). Já para o fluxo de calor estacionário, destaca-se as técnicas de Bridgman e Stockbarger, que apesar de serem inicialmente aplicadas para crescimento monocristalino, atualmente são aplicadas para solidificação de sistemas multicomponentes, multifásicos e materiais policristalinos, onde os dois métodos envolvem o superaquecimento acima do ponto de fusão de uma liga seguido de um resfriamento lento, proporcionando assim o processo de solidificação direcional (GARCIA, 2007; SALLOUM-ABOU-JAOUDE, 2014). Segundo Garcia (2007), a solidificação direcional realizada em fluxo de calor transitório, pode ser realizada em dispositivos vertical ascendente; vertical descendente e horizontal.

### 3.2. EFEITO DAS VARIÁVEIS TÉRMICAS NA MICROESTRUTURA

O processo de solidificação de metais e ligas metálicas é descrito por meio de análises de transferência de calor e massa em regime transitório em conjunto com modelos teóricos e/ou experimentais de caracterização de macro e microestruturas. Dessa forma é possível avaliar a influência das variáveis de processos nas propriedades finais, obtendo dessa forma, um controle prévio de do produto final (GARCIA, 2007).

Para o correto planejamento dos processos de fundição e lingotamento faz-se necessário o entendimento do efeito das variáveis térmicas do processo de solidificação como: coeficiente de transferência de calor interfacial metal/molde ( $h_i$ ), taxa de resfriamento ( $\dot{T}$ ), temperatura de vazamento ( $T$ ), gradientes de temperatura ( $G$ ), velocidade de evolução das isothermas de transformação *liquidus*, *solidus*/frente eutética ( $V_L$ ,  $V_S/V_E$  respectivamente) e o super-resfriamento constitucional (SRC). Tais variáveis possuem relações diretas com o tipo de microestrutura obtida por meio da modificação da interface sólido/líquido (ROCHA, 2003).

Na determinação dos parâmetros térmicos de solidificação, para uma liga cuja fase primária se apresenta com morfologia dendrítica, igualando-se a temperatura da ponta da dendrita (interface sólido/líquido) à temperatura *liquidus* determina-se a velocidade de avanço da isoterma *liquidus* (também chamada de velocidade de crescimento *liquidus*), ou seja, a velocidade da ponta da dendrita será igual a  $V_L$  (GARCIA, 2007). A Figura 2 apresenta esquematicamente as evoluções teóricas das velocidades de deslocamento das isothermas *liquidus* e *solidus* frente eutética e o esquema representativo destacando a base e a ponta da dendrita.

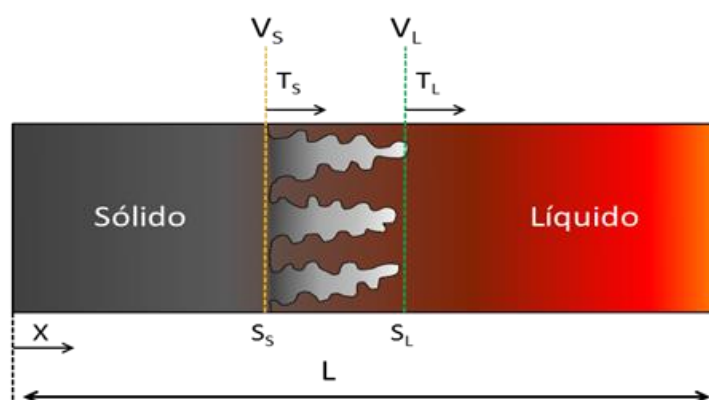


Figura 2: Representação esquemática das evoluções teóricas das velocidades das isothermas *liquidus* ( $V_L$ ) e *solidus* ( $V_S$ ) em função da posição e os deslocamentos das isothermas *solidus* e *liquidus* ao longo de um elemento de volume  $L$ :  $T_L$  - isoterma *liquidus*;  $T_S$  - isoterma *solidus*. (Adaptado de Bertelli, 2012).

As técnicas de solidificação unidirecional têm sido bastante utilizadas no estudo experimental dos fenômenos de solidificação. Esses estudos podem ser divididos em duas categorias: em condições estacionárias de fluxo de calor e em regime transitório. Para o primeiro caso, o gradiente de temperatura ( $G_L$ ) e a velocidade de crescimento de avanço da isoterma de transformação ( $V_L$ ) são controlados independentemente e mantidos constantes ao longo do experimento (GARCIA, 2007; CANTÉ, 2009).

Durante o processo de solidificação a energia na forma de calor move-se da zona de maior temperatura para a zona de menor temperatura. A

determinação desse gradiente de temperatura pode ser obtida através da diferença de temperatura entre dois pontos definidos (GARCIA, 2007), conforme a Equação 01:

$$G_L = \Delta T / \Delta P \quad (\text{Equação 01})$$

onde,  $G_L$  = gradiente térmico ( $^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ ),  $\Delta T$  = variação de temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) e  $\Delta P$  = diferença de posição.

Já a velocidade de solidificação relaciona o deslocamento da interface sólido/líquido com tempo (GARCIA, 2007). A determinação dessa variável é determinada conforme a Equação 02 a seguir:

$$V_L = \delta P / \delta T \quad (\text{Equação 02})$$

A taxa de resfriamento ( $\dot{T}$ ) junto à isoterma *liquidus* pode ser definida como a inclinação da curva de resfriamento no momento da passagem pela temperatura *liquidus*, ou ainda dos valores de  $G_L$  e  $V_L$  (GARCIA, 2007), segundo a Equação 03:

$$\dot{T} = dT_L / dt = G_L \times V_L \quad (\text{Equação 03})$$

O uso de modelos que correlacionam a microestrutura de solidificação e as propriedades de produtos fundidos tem sido alvo de muitas pesquisas para examinar a influência das variáveis térmicas da solidificação sobre os espaçamentos celulares, dendríticos e eutéticos (GARCIA, 2007; OSÓRIO, 2000; SILVA, 2013; SEPTIMIO, 2019). Esses modelos se baseiam em abordagens de natureza teórica, com uso de parâmetros térmicos e de relações geométricas que envolvem desenvolvimento para espaçamentos dendríticos primários e secundários; e em modelos com resultados experimentais que geralmente tentam comprovar os modelos teóricos (OSÓRIO, 2000; CANTÉ, 2009; GARCIA, 2005).

Na avaliação dos espaçamentos interdendríticos primários, normalmente são estudados os efeitos das condições térmicas impostas, representadas

pelos grandes valores do gradiente de temperatura na fase líquida ( $G$ ) e a velocidade da interface sólido/líquido ( $V$ ), além das condições constitucionais, representadas pela composição (OSÓRIO, 2000). Sendo assim, existem modelos teóricos que fazem essa avaliação, sendo eles o de Hunt (HUNT, 1979; 1984), Kurz (KURZ e FISHER, 1981; 1992), Trivedi (TRIVEDI, 1984), Bouchard/Kirkaldy (BOUCHARD e KIRKALDY, 1997).

Para a análise das evoluções dos espaçamentos dendríticos secundários, a influência das condições térmicas e do percentual de soluto da liga em estudo de solidificação devem ser consideradas. Os espaçamentos dendríticos secundários podem também ser expressos em função de um parâmetro térmico, por exemplo, o tempo local de solidificação ( $t_L$ ), que é inversamente proporcional à velocidade de deslocamento da interface sólido/líquido. Para tais estudos, podem ser aplicados os modelos teóricos de Feurer (FEURER, 1977), Kurz/Fisher (KURZ e FISHER, 1984), Trivedi (TRIVEDI, 1984), Kirkwood (KIRKWOOD, 1985), Mortensen (MORTENSEN, 1990) e Bouchard/Kirkaldy (BOUCHARD e KIRKALDY, 1997).

Esses estudos estabelecem relações entre parâmetros estruturais e as variáveis térmicas de solidificação na forma generalizada da Equação 04:

$$(\lambda, \lambda_c, \lambda_1, \lambda_2) = C(G, V, \dot{T})^{-a} \quad \text{Equação 04}$$

onde “C” é uma constante que depende do tipo de liga; “a” é um expoente, cuja determinação experimental é reportada na literatura para uma série de ligas;  $\lambda$ ,  $\lambda_c$ ,  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  são, respectivamente, os espaçamentos eutéticos, celulares e dendríticos primários e secundários;  $G_L$  é o gradiente temperatura frente à isoterma *liquidus*,  $V_L$  é a velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*; e  $\dot{T}$  é a taxa de resfriamento.

### 3.3. CRESCIMENTO DENDRÍTICO

O crescimento de células regulares se dá a velocidades baixas e perpendicularmente à interface sólido/líquido e na direção de extração de calor, sendo praticamente independente da orientação cristalográfica (GARCIA, 2007). Se o gradiente de temperaturas no líquido é reduzido e a velocidade é aumentada, a região super-resfriada constitucionalmente é estendida e a celular começa a mudar suas características (GARCIA, 2007). Nessa interface ocorrem perturbações que são amplificadas até que uma diferença acentuada no crescimento das pontas e desnivelamento, como também pode ocorrer o rejeito do soluto na direção lateral, tendendo a crescer mais do que um desnivelamento, que está propenso a acumular o excesso de soluto rejeitado pelas pontas (KURZ e FISHER, 1984). 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 conhecida como dendrítica. As ramificações primárias crescem na direção dos eixos principais e de acordo com a direção cristalográfica preferencial da estrutura cristalina (GARCIA, 2007). As dendritas são formas cristalinas que crescem a partir do limite de estabilidade do plano a frente e adotam uma orientação o mais próximo possível da direção de fluxo de calor ou oposta a ele, mas segue um dos eixos de crescimento preferidos (KURZ e FISHER, 1984) (Figura 3).

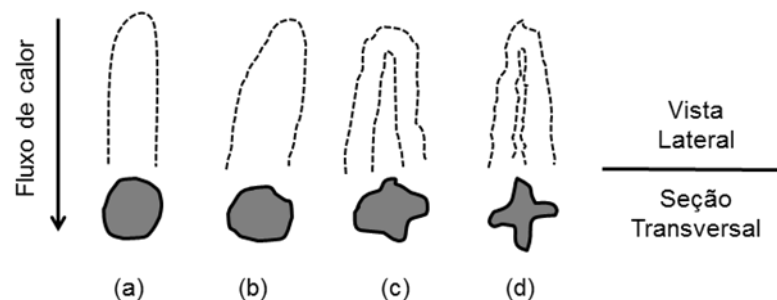


Figura 3: Mudança morfológica na estrutura de crescimento em função da velocidade: (a) crescimento celular regular em baixas velocidades; (b) crescimento celular com alteração na direção de crescimento; (c) transição celular-dendrítica; e (d) crescimento dendrítico com início de formação de instabilidades laterais (Adaptado de Garcia, 2007).

A taxa de crescimento, assim como a morfologia ou espaçamento dessas dendritas, são todos dependentes do comportamento da região da ponta de crescimento. Na evolução da solidificação, calor e soluto são rejeitados. Esses processos de difusão são conduzidos por gradientes no líquido que, por sua vez, ocorre devido a diferenças de temperatura e contração do cristal em crescimento (GARCIA, 2007). A velocidade de solidificação é, juntamente com o gradiente de temperatura, a variável mais importante que afeta as transições da microestrutura. A mudança na velocidade de solidificação pode determinar uma interface líquido/sólido planar, tornando-se celular e depois dendrítica (Figura 4). Além disso, a morfologia dos dendritas equiaxiais (raio de ramificação e ponta) depende significativamente da taxa de resfriamento (STEFANESCU e RUXANDA, 2004).

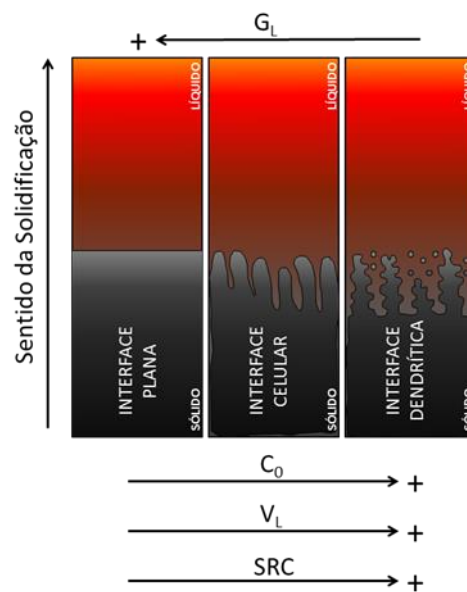


Figura 4: Representação esquemática da atuação das variáveis térmicas na formação das estruturas de solidificação (Adaptado de Garcia, 2007).

As dendritas têm direções cristalográficas de crescimento preferenciais. A morfologia de uma dendrita colunar é influenciada pela orientação do grão em relação à extração de calor, onde a direção de extração de calor é ascendente (AKAMATSU *et al.*, 1995). O início do surgimento de perturbações laterais, também conhecidas como ramificações ou braços secundários, ocorre

a medida que a velocidade de crescimento aumenta definindo o tipo de estrutura como dendrítica (CHALMERS, 1964) como mostra a Figura 4. No crescimento de dendritas primárias, ramificações subsequentes são as secundárias, as quais são formadas nas proximidades da ponta da dendrita, com espaçamento uniforme. Os espaçamentos aumentam à medida que se aproximam da raiz da dendrita, por ser o fim da transformação à temperatura *solidus*. Na microestrutura de um crescimento dendrítico unidirecional tem-se as seguintes situações: i) muitas das ramificações podem surgir de um mesmo núcleo e apresentar a mesma orientação cristalográfica fazendo parte de um grão; ou ii) podem se desenvolver a partir de vários núcleos formados no líquido super-resfriado (GARCIA, 2007).

### 3.4. CRESCIMENTO EUTÉTICO

A transformação eutética ( $L \leftrightarrow \alpha + \beta$ ) envolve o equilíbrio entre um número mínimo de duas fases sólidas ( $\alpha$  e  $\beta$ ) e uma fase líquida (L) em uma condição de composição e temperatura. Quando essa transformação é executada dentro de uma situação de solidificação direcional, a microestrutura resultante exibe as fases orientadas em uma direção única e paralelas a direção de resfriamento. Em função da natureza da distribuição de fases, a estrutura resultante é definida como material compósito "*in situ*" (GALASSO, 1967; FREDRIKSSON e ÅKERLIND, 2012).

Segundo Kurz e Fisher (1992), as ligas de composição eutética se destacam por possuir ponto de fusão menor do que os apresentados pelos constituintes que a compõem; pela formação de uma fase líquida homogênea em duas ou mais fases sólida; ter microestruturas diferentes de outras ligas metálicas; por apresentar a temperatura de transformação líquido/sólido menor que as temperaturas de fusão dos seus constituintes da estrutura eutética; e apresentar microestruturas diferentes de outras ligas metálicas, podendo possuir uma estrutura com elevado grau de anisotropia. Sendo assim, a solidificação destas ligas é caracterizada, normalmente, pela formação de um sólido, composto de duas soluções sólidas ( $\alpha + \beta$ ), a partir do resfriamento de um líquido homogêneo. A microestrutura resultante desta mistura dependerá

fortemente da forma de crescimento de cada fase individual, podendo este ser difuso (curvaturas mais suaves) ou facetado (interface de aspecto mais acentuado devido ao crescimento preferencial de planos cristalográficos) (GARCIA, 2007).

A morfologia eutética possui uma considerável dificuldade de se estabelecer critérios de classificação, tendo em vista a grande variedade de diferentes arranjos microestruturais das ligas eutéticas que são ditados pelas condições em que o metal é solidificado (HUNT e LU, 1996). A variação das morfologias eutéticas pode ser classificada de acordo com a relação entre o tipo de microestrutura do eutético e a morfologia da interface sólido/líquido de cada fase que compõe o eutético, sendo elas: estruturas regulares, regulares complexas e irregulares (GARCIA, 2007) (Figura 5).

As ligas eutéticas de estrutura regular exibem três diferentes tipos de microestrutura: lamelares, fibrosas ou globulares. A estrutura lamelar é constituída de placas paralelas e alternada das duas fases sólidas que compõem o eutético, conforme mostra a Figura 5a. A microestrutura fibrosa é constituída de barras finas de uma das fases, envolvida pela fase matriz, conforme a Figura 5b. Os eutéticos globulares, que ocorrem em algumas ligas de importância comercial, apresentam formato conforme mostrado na Figura 5c. Nos eutéticos regulares com estruturas complexas observam-se duas regiões de aspecto distinto, uma delas com padrão regular repetitivo e outra com orientação ao acaso, já os eutéticos irregulares, a estrutura consiste de orientações ao acaso das duas fases que constituem o eutético, conforme Figura 5d.

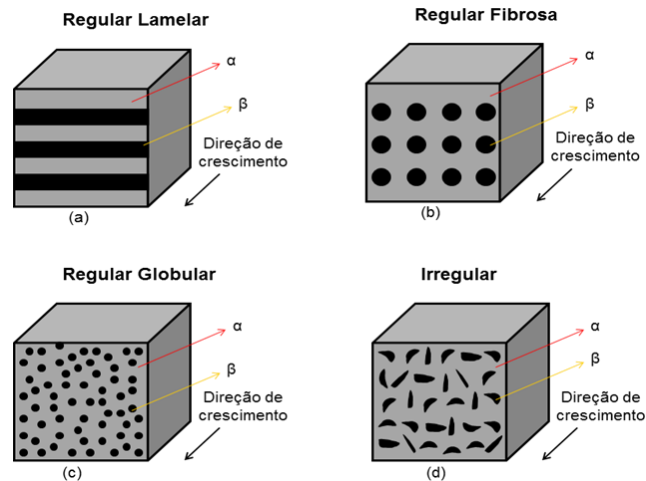


Figura 5: Representação das possíveis estruturas eutéticas (a) regular lamelar, (b) regular fibrosa, (c) regular globular e (d) irregular (Adaptado de Garcia, 2007).

A transformação eutetóide ( $\beta \leftrightarrow \alpha + \eta$ ) é uma reação do estado sólido que envolve difusão, nucleação e crescimento. Essa reação envolve a decomposição, durante o resfriamento, de uma fase de alta temperatura ( $\beta$ ), em duas novas fases ( $\alpha$  e  $\eta$ ) (CALLISTER JR., 2002). Os sistemas eutetóides podem ser divididos em duas classes: aqueles originados de transformações alotrópicas do metal base e da decomposição de uma fase intermediária (SPENCER e MACK, 1962).

### 3.5. LIGAS À BASE DE ZN

Dentre os metais não-ferrosos o zinco é o terceiro metal mais consumido do mundo depois do alumínio e do cobre. Devido as possibilidades de reciclagem de material em desuso, o denominado zinco “velho”, resultante da fundição de sucata, já contribui com mais de 20% do consumo mundial. A demanda do uso final do zinco para galvanização cresce mais rapidamente em relação a outras utilizações. Esta aplicação foi responsável por aproximadamente 50% do consumo do metal no mundo (Figura 6) e 55% do zinco consumido no Brasil em 2007. Atende aos setores automobilísticos (39,9%), de construção civil (13,1%), de utensílios domésticos e comerciais

(7,6%) e outros com menor participação (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIAS, 2020).

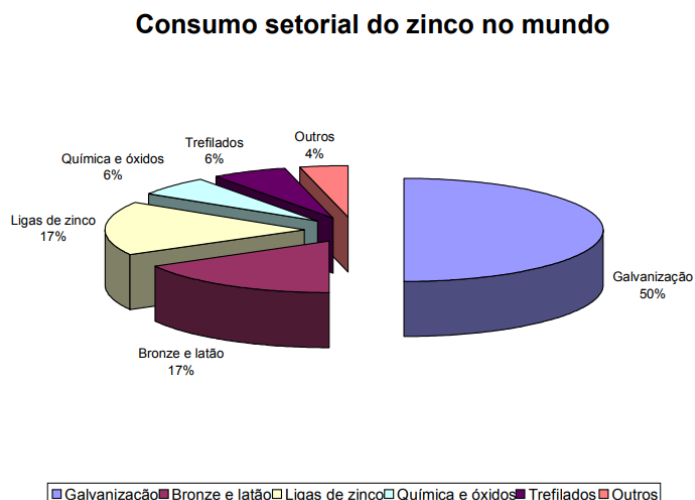


Figura 6: Consumo setorial do zinco no mundo em toneladas (adaptado do relatório do Ministério de Minas e Energias, 2020).

As ligas de zinco são muito utilizadas no processo de fundição para a obtenção de peças aplicadas em diferentes segmentos, como na indústria automotiva, moveleira, construção civil e vestuário, por exemplo (BRADY *et al.*, 2006). Elas oferecem muitas vantagens em relação às ligas de alumínio e magnésio para esse tipo de processo, sendo mais resistentes mecanicamente e dúcteis. Além disso, o seu ponto de fusão é mais baixo, garantindo uma maior produtividade, menor custo de energia e prolongamento da vida útil do equipamento que confecciona a peça. As peças finais podem ter diferentes tamanhos e complexidades, com melhor aspecto superficial, dispensando etapas de acabamento e permitindo diversos tipos de cobertura (BABIĆ e NINKOVIĆ, 2004; SAVAŞKAN e MURPHY, 1987; NADCA, 2020; BRADY *et al.*, 2006).

As principais ligas à base de zinco usadas para fundição são classificadas em dois grupos: *i.* ligas Zamac à base de Zn, Al, Cu e Mg e *ii.* ligas ZA (ligas de Zn-Al). As ligas Zamac são ligas a base de Zn-Al hipoeutéticas, enquanto as ligas ZA são ligas a base Zn-Al hipereutéticas. (ASM HANDBOOK, 1990). As ligas Zamac contem nominalmente 4% de alumínio e uma pequena quantidade de Mg para melhorar a resistência e a

dureza, além de proteger as peças fundidas da corrosão intergranular. Já as ligas ZA contêm substancialmente mais alumínio que as Zamac. Essa maior quantidade de Al oferece várias vantagens como maiores resistências mecânica, ao desgaste superior e à fluência com densidades mais baixas (NADCA, 2020). As ligas ZA podem ser consideradas materiais concorrentes para ferros fundidos e até mesmo aços quando aplicados em operação sob condições de altas cargas mecânicas e velocidades de escorregamento moderadas (KÜBEL, 1987; CHOUDHURY *et al.*, 2002; SHARMA *et al.*, 1998).

### 3.5.1. LIGAS ZN-AL

As ligas binárias Zn-Al têm sido extensivamente estudadas por serem base das ligas comerciais denominadas ZA (Zinco-Alumínio) que possuem pequenas adições de cobre (0,8 a 3,0% em peso) e magnésio (0,015 a 0,04% em peso) (SEPTIMIO, 2019; PRASAD, 2000; SILVA e COSTA, 2017; BRADY *et al.*, 2006). As ligas comerciais mais conhecidas são a ZA8, ZA12 e ZA27, em que o número representa a quantidade de alumínio em peso na liga. As ligas Zn-Al apresentam boa resistência mecânica e dureza, sendo muito utilizadas para a fabricação de mancais devidos à sua boa resistência ao desgaste. Esta boa resistência ao desgaste é atribuída aos óxidos de alumínio e de zinco que se formam na superfície de desgaste. O óxido de alumínio é um composto mais duro em relação ao óxido de zinco cumprindo o papel de suportar as cargas, enquanto os óxidos de zinco agem como um lubrificante, porém com ação limitada e insuficiente (EL-KHAIR *et al.* 2004; TÜRK *et al.*, 2007). A reação eutética para ligas Zn-Al ocorre para 5,1%Al (em peso) a 381°C, conforme mostra a Figura 7. Assim, ligas Zn-Al hipereutéticas apresentam composição maior ou igual 5,1%, enquanto ligas hipoeutéticas menor ou igual a 5,1% (EL-KHAIR, 2004). O Al confere uma maior fluidez, refina os grãos e melhora a resistência mecânica (PRASAD, 2000).

De acordo com o diagrama binário de equilíbrio Zn-Al da Figura 7, durante a solidificação da liga Zn-8%Al, existem duas transformações invariantes, eutética e eutetóide, as quais ocorrem a 381°C e 277°C, respectivamente. Iniciando o processo de solidificação, o primeiro sólido

formado é a fase (Al') (pró-eutética), rica em Al com estrutura cristalina CFC. Esta fase (Al) apresenta uma extensa faixa de composição apenas interrompida por uma faixa de composição apenas interrompida por uma faixa de miscibilidade entre as temperaturas de 381°C e 277°C de onde nucleia uma fase (Al') rica em zinco, mas ainda com estrutura cristalina CFC: (Al)→(Al)+(Al'). Seguindo o resfriamento, o líquido remanescente segue enriquecendo-se de soluto até alcançar a concentração eutética no patamar de temperatura 381°C. Nesta temperatura todo o líquido remanescente, enriquecido de soluto, irá solidificar como um constituinte eutético, composto pelas fases (Zn) eutético e (Al') eutético  $L \leftrightarrow (Al') + (Zn)$ . Portanto, entre os patamares de temperaturas de 381°C e 277°C, tem-se uma fase pró-eutética (Al'), uma fase (Al) e outra fase (Zn) que compõem o eutético (SEPTIMIO, 2019; OSÓRIO, 2000; PRASAD, 2000).

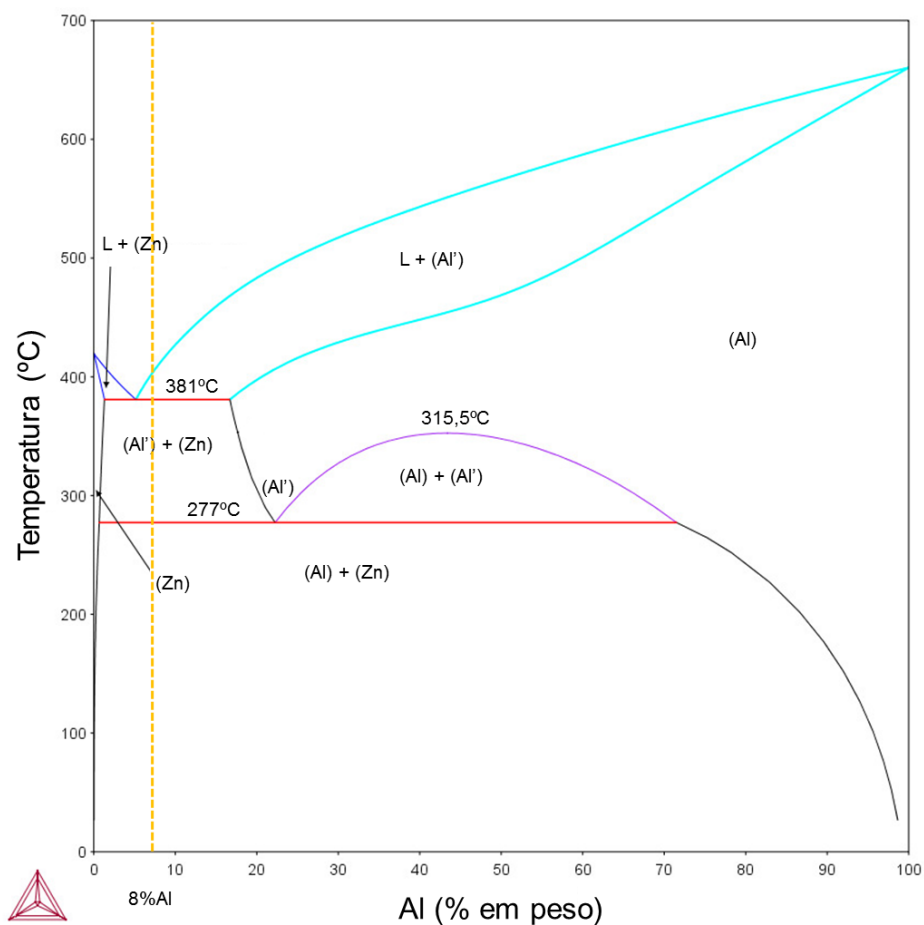
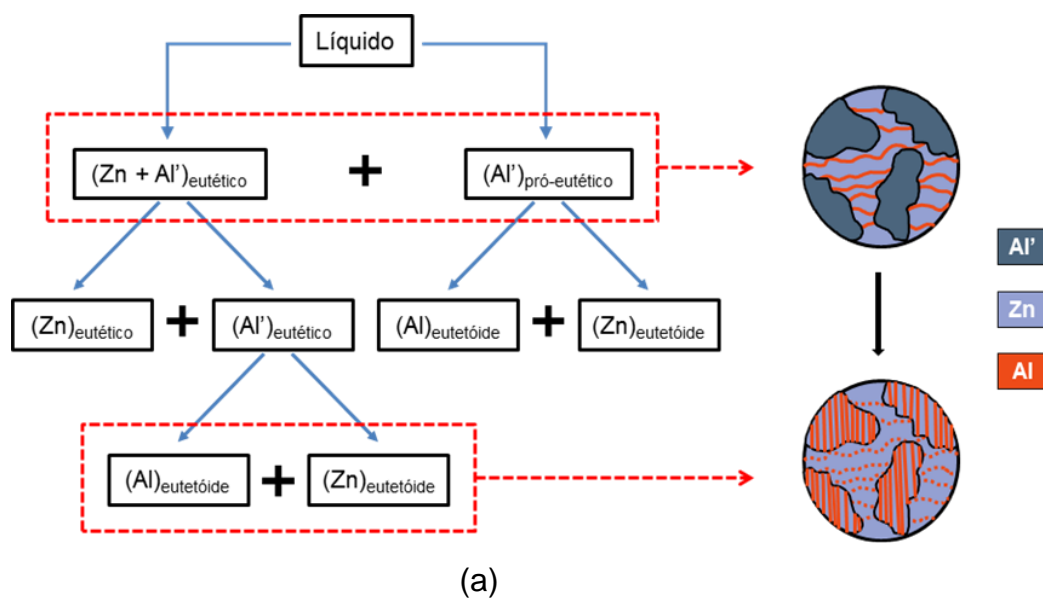


Figura 7: Diagrama de fases parciais do sistema Zn-Al (Septimio, 2019).

Com a continuidade do resfriamento, observa-se que a fases CFC ( $Al'$ ) torna-se instável abaixo do patamar de temperatura  $277^{\circ}C$ , sofrendo uma transformação eutetóide, decompondo-se nas fases ( $Al$ ) eutetóide (rica em  $Al$  com estrutura cristalina CFC) e ( $Zn$ ) eutetóide (rico em  $Zn$  com estrutura cristalina HC). É importante destacar que todas as fases ( $Al'$ ) sofrerão a transformação eutetóide, isto é, tanto aquelas pró-eutéticas, quanto as que formam o constituinte eutético. As transformações que se desenvolvem durante a solidificação da liga  $Zn-8\%Al$ , e durante as transformações no estado sólido podem ser observadas de forma esquemática pela Figura 8 (a) e (b).

Segundo estudos realizados por Septimio (2019) sobre a liga  $Zn-8\%Al$ , a microestrutura resultante é formada pelo produto da transformação eutetóide  $[(Al') \leftrightarrow (Al) + (Zn)]$ , tanto na mistura eutética (Fig. 9a) quanto na fase dendrítica proeutética (Fig 9b), resultando em lamelas alternativas de  $Zn$  e  $Al$ .



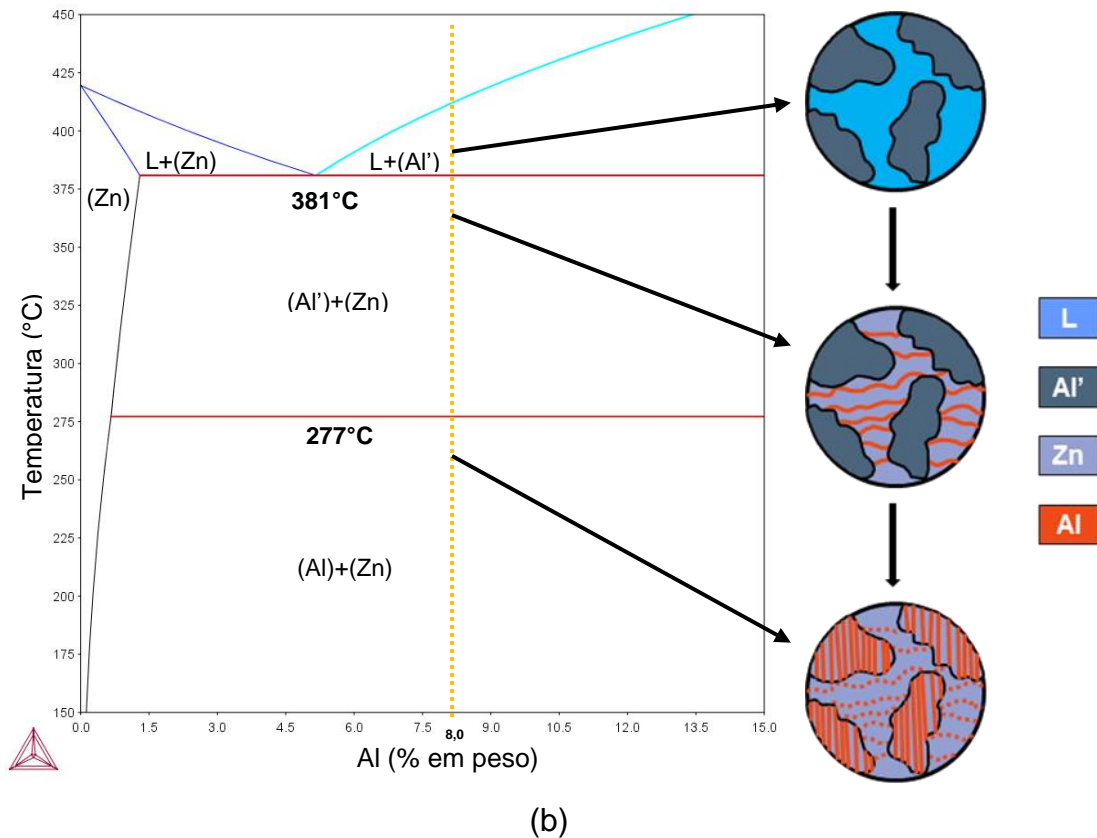
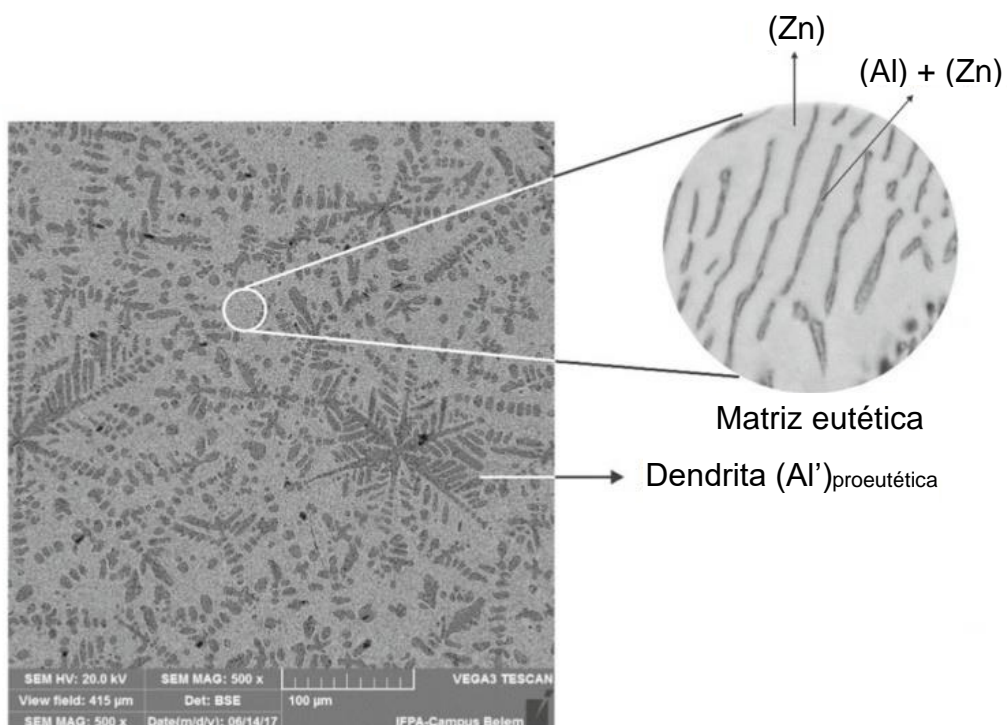
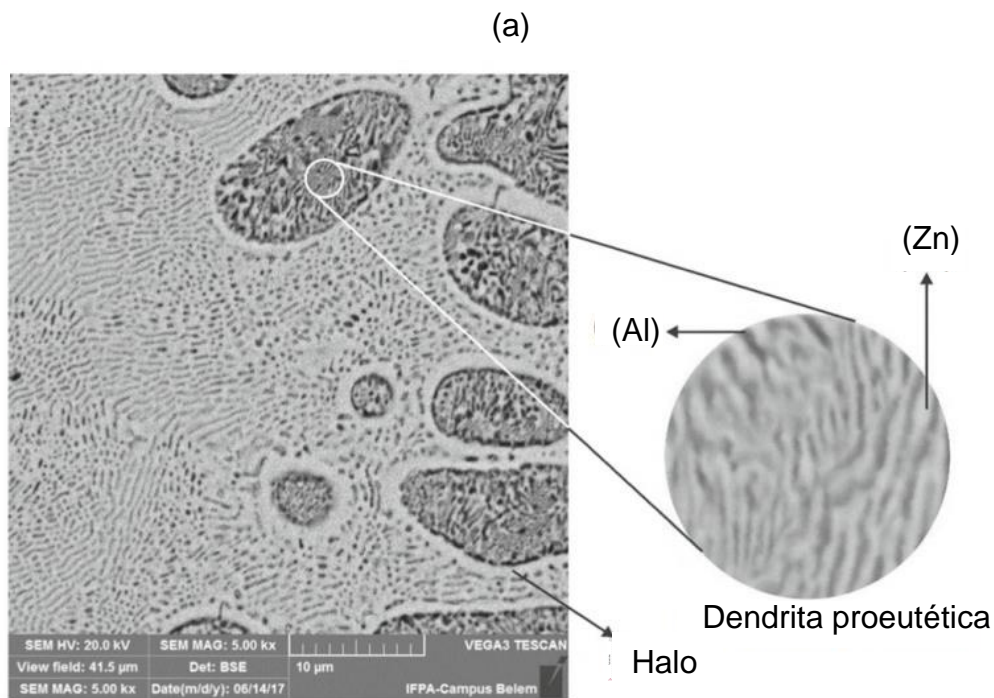


Figura 8: Evolução microestrutural: (a) fluxograma esquemático e (b) diagrama de fases parcial ampliado. Na letra (a), os sub-índices nas nomenclaturas das fases indicam a sua origem (Septimio, 2019).





(b)

Figura 9: Microestrutura típica de uma liga Zn-8%Al destacando (a) matriz eutética e (b) dendrita proeutética (Septimio, 2019).

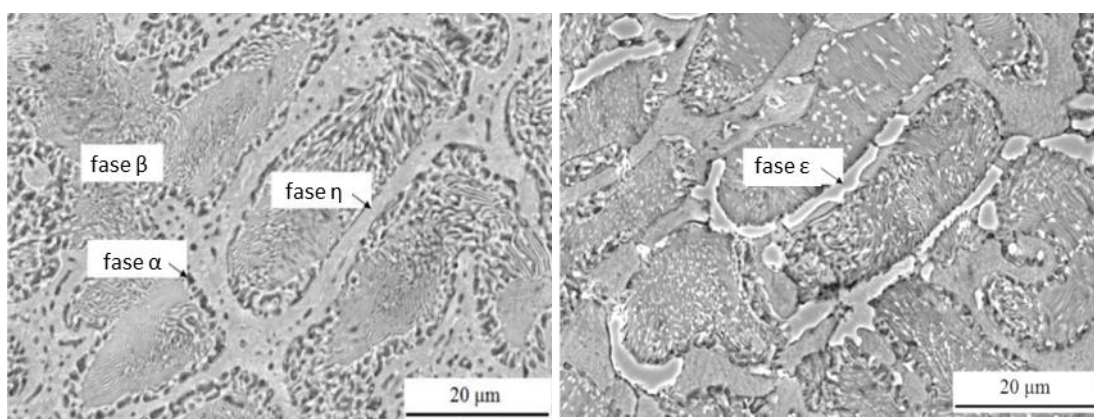
### 3.5.2. LIGAS ZN-AL-CU

As ligas Zn-Al contendo pequenas quantidades de cobre ganharam importância comercial como novos materiais de rolamento devido às suas vantagens em relação aos materiais de rolamentos convencionais (GERVAIS, 1980; ZHU *et al.*, 2001; 2003). A adição de 1 a 3% de Cu (em peso) às ligas binárias de Zn-Al melhoram propriedades mecânicas, resistência a fluência e comportamento à corrosão (WANG *et al.*, 2012; AL-QAWABAH *et al.*, 2010; HEKIMOĞLU e SAVAŞKAN, 2016; JAREÑO *et al.*, 2010; ZHU *et al.*, 2003).

O sistema ternário Zn-Al-Cu tem semelhanças com o binário Zn-Al, entretanto, na temperatura eutética, essa região é dividida em três partes:  $L \rightarrow \eta\text{-Zn} + \beta\text{-Al} + \varepsilon\text{-CuZn}_4$  (JIMENEZ, 1992; LIANG e CHANG, 1998). Durante a solidificação, as fases  $\eta$ ,  $\beta$  e  $\varepsilon$  solidificam primeiro para formar a estrutura eutética, onde  $\eta$  é uma fase hexagonal compacta (HC) rica em zinco,  $\beta$  é uma fase cúbica de face centrada (CFC) rica em alumínio e  $\varepsilon$  é uma fase HC. Essas

três fases tornam-se fases supersaturadas,  $\eta's$ ,  $\beta's$  e  $\epsilon$ , respectivamente, e posteriormente decompostas durante a fundição e solidificação. A fase  $\beta's$  decompõe-se em  $\beta's \rightarrow \alpha'T + \eta'T + \epsilon$ , onde  $\alpha'T$  e  $\eta'T$  são fases metaestáveis ricas em Al. Por fim, as fases  $\eta$ ,  $\alpha$  e  $\epsilon$  solidificam finalmente para formar uma fração de alto volume da estrutura eutetóide (ZHU *et al.*, 2003; KIM *et al.*, 2008).

Büyük e coautores (2015) observaram a mesma reação eutética acima citada, onde as fases Zn e Al formaram como lamelas regulares durante a solidificação, as fases cinza claro, cinza escuro e branco são respectivamente  $\eta$ -Zn,  $\alpha$ -Al e  $\epsilon$ -CuZn<sub>4</sub> para uma liga ternária liga Zn-7%Al-4%Cu. Recentemente, Yilmazer e Çadirli (2020) também identificaram as fases  $\alpha$ -Al,  $\eta$ -Zn e  $\epsilon$ -CuZn<sub>4</sub> na liga Zn-7%Al-3%Cu, uma microestrutura composta por lamelas eutéticas principalmente pelas fases  $\eta$ -Zn e  $\epsilon$ -CuZn<sub>4</sub> e que as mesmas são refinadas quando aumenta o gradiente e taxa de velocidade. Na Figura 10 observam-se essas características em morfologias para demais ligas Zn-Al-Cu investigadas por outros pesquisadores (HEKIMOĞLU e SAVAŞKAN, 2016; KRUPIŃSKI *et al.*, 2016; KRUPIŃSKI, 2018; YILMAZER e ÇADIRLI, 2020).



(a)

(b)

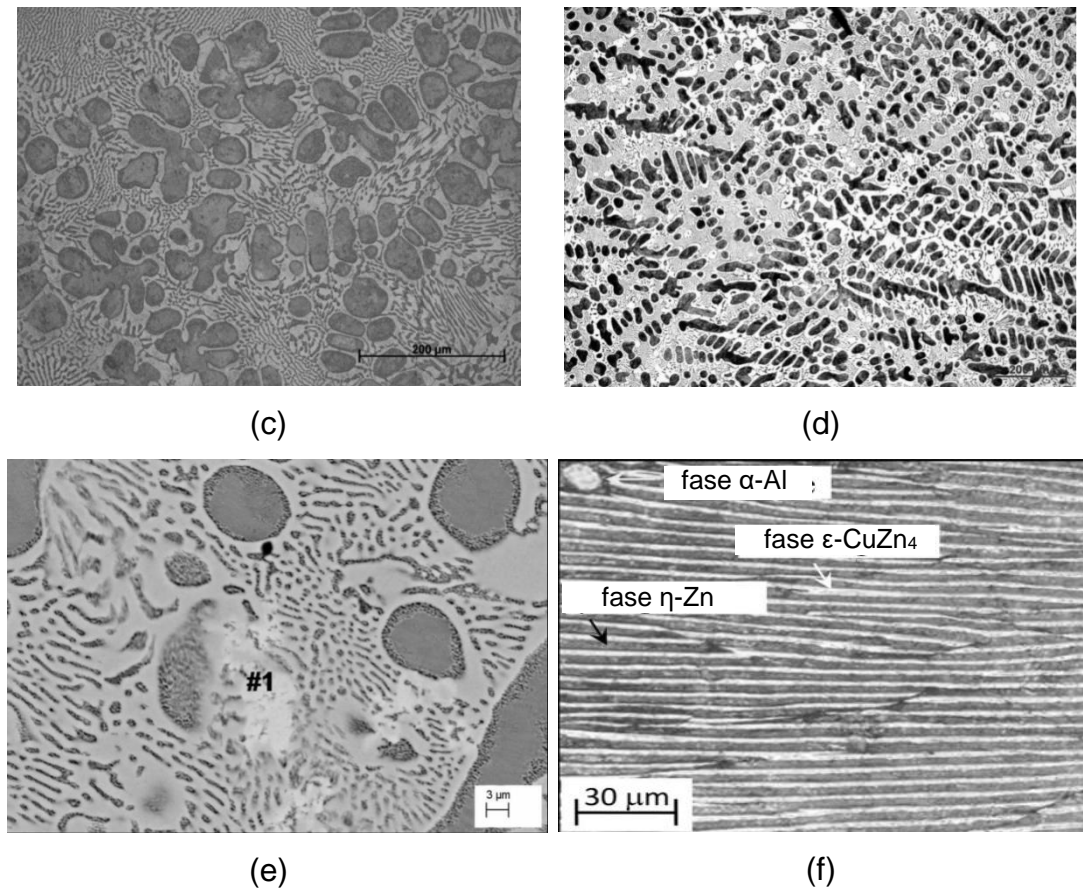


Figura 10: Morfologias de ligas Zn-Al-Cu: (a) Zn-15%Al-1%Cu com identificação das fases  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\eta$ ; (b) Zn-15%Al-3%Cu com identificação da fase  $\epsilon$ ; (c) Zn-10%Al-1%Cu; (d) Zn-8%Al-0,7%Cu-0,7%Ce; (e) Zn-8%Al-0,7%Cu-0,7%Ce (Hekimoğlu e Savaşkan, 2016; Krupiński, 2018); (f) Zn-7%Al-3%Cu (Yilmazer e Çadirlı, 2020).

Sabe-se que a adição de cobre em ligas Zn-Al tende a aumentar a dureza, a resistência mecânica e a resistência ao desgaste (GERVAIS, 1980; ZHU, 2001). Essa adição é responsável pela formação de fases estáveis como  $\text{CuAl}_2$ ,  $\text{Al}_4\text{Cu}_3\text{Zn}$  e  $\text{CuZn}_3$  que atuam na elevação da dureza e inibição de intermetálicos indesejáveis (KRUPIŃSKI, 2018). Entretanto, alguns trabalhos (MURPHY e SAVASKAN, 1984; LEE; SAVASKAN; LEE *et al.*, 1987; SAVAŞKAN *et al.*, 2003; SAVAŞKAN e AYDINER, 2004; ALEMDAG e SAVAŞKAN, 2009; PÜRÇEK *et al.*, 2010; MICHALIK e CHMIELA, 2015) mostram que quando o cobre é adicionado em teores superiores a 2% em ligas Zn-Al eutética (7%Al), eutetóide (22%Al) e monotetóide (40%Al) há a formação

da fase metaestável  $\epsilon$ -CuZn<sub>4</sub>, a qual é facilitada durante solidificação devido o alto teor de Zn e sua difusão dos átomos serem mais rápidas que as de Al. A presença da fase  $\epsilon$ -CuZn<sub>4</sub> em ligas Zn-Al provoca um aumento da dureza e diminuição da resistência à tração e ao desgaste, assim como problema de instabilidade dimensional, especialmente a temperaturas elevadas (DORANTES-ROSALES, 1999; PRASAD, 2000; SILVA e COSTA 2017; SAVAŞKAN e HEKIMOĞLU, 2014; HEKIMOĞLU e SAVAŞKAN, 2016).

### 3.6 FENÔMENOS DE DESGASTE

O desgaste é a principal causa de desperdício de material e perda de desempenho mecânico, e qualquer redução no desgaste pode resultar em economias consideráveis (STACHOWIAK & BACTHELOR, 2013; DINIZ *et al.*, 2014; HUTCHINGS, 1992; LUDEMA, 1981).

Os dois principais mecanismos de desgaste são o adesivo e o abrasivo. O desgaste adesivo (Figura 11a) é uma forma muito grave de desgaste, caracterizada por altas taxas de desgaste e um grande coeficiente de atrito instável. A maioria dos sólidos adere ao contato com outro sólido até certo ponto, desde que certas condições sejam satisfeitas. A adesão entre dois objetos casualmente colocados juntos é observada porque camadas contaminantes intermediárias de oxigênio, água e óleo estão geralmente presentes. A adesão é reduzida com o aumento da rugosidade da superfície ou da dureza dos corpos em contato e essa forte adesão entre os mesmos pode ser explicada pela transferência de elétrons entre as superfícies de contato (STACHOWIAK & BACTHELOR, 2013; BUCKLEY *et al.*, 1981; SIKORSKI *et al.*, 1963).

O desgaste abrasivo (Figura 11b) ocorre sempre que um objeto sólido é carregado contra partículas de um material de dureza igual ou superior, ou seja, promove a perda de material pela passagem das partículas de maior dureza sobre a superfície do material. Esse tipo de desgaste pode ser causado também pela presença de protuberâncias em ambas ou em uma das superfícies. Uma grande dificuldade na prevenção e controle do desgaste abrasivo é que sempre existe outros mecanismos de desgastes diferentes

atuando em conjunto (STACHOWIAK & BACTHELOR, 2013; HUTCHINGS, 1992; BOWDEN & ROWE, 1956).

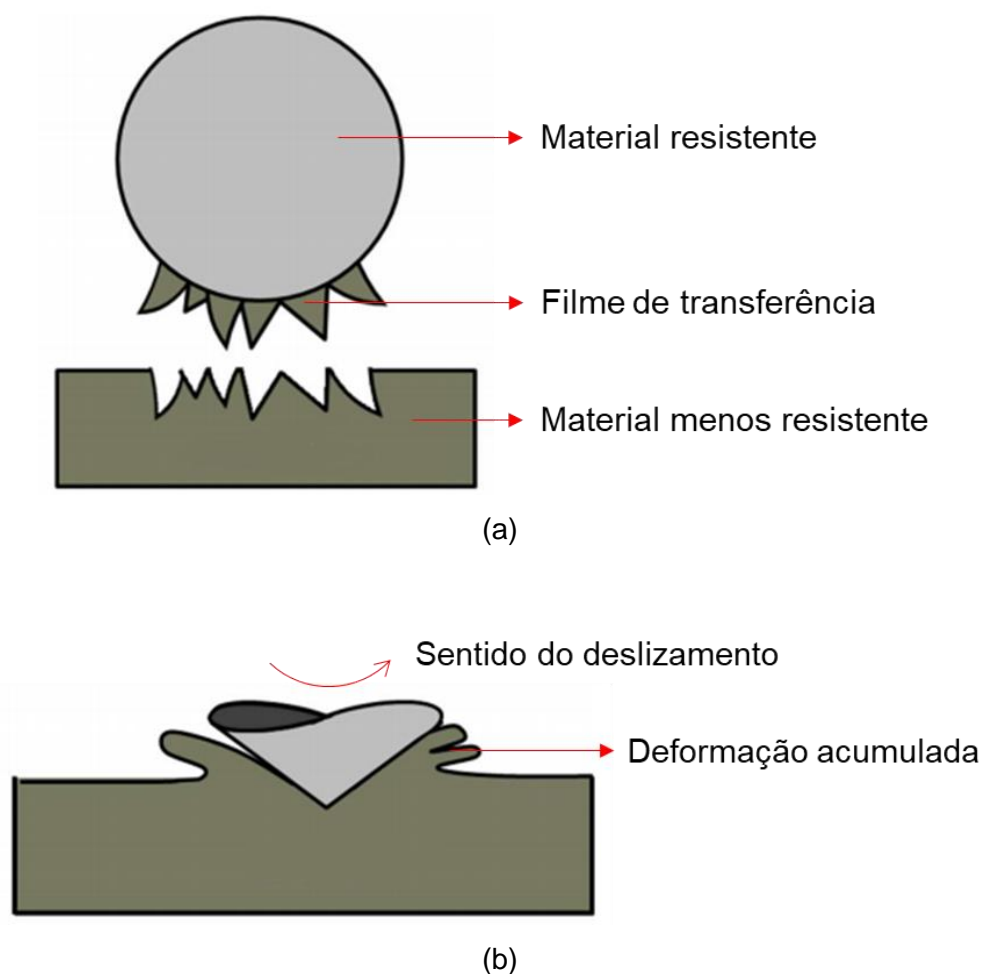


Figura 11: Representação esquemática dos mecanismos de desgaste (a) adesivo e (b) abrasivo (Adaptado de Septímio, 2019 e Costa, 2016).

Alguns autores reportaram esses mecanismos de desgaste em ligas à base de Al e Zn, embora os tipos de ensaio sejam diferentes. Costa (2016) e Cruz (2008) observaram os dois mecanismos em liga à base de Al, caracterizados pela presença de superfícies rugosas e riscos (Figura 12a). Septímio (2019) verificou ambos os mecanismos em liga à base de Zn (Figura 12b). Para ligas binárias Zn-Al, Jovanović *et al.* (2007) (Figura 12c) e Savaşkan e Bican (2005) (Figura 12d) identificaram maior presença de desgaste adesivo, embora o abrasivo também seja operativo, respectivamente.

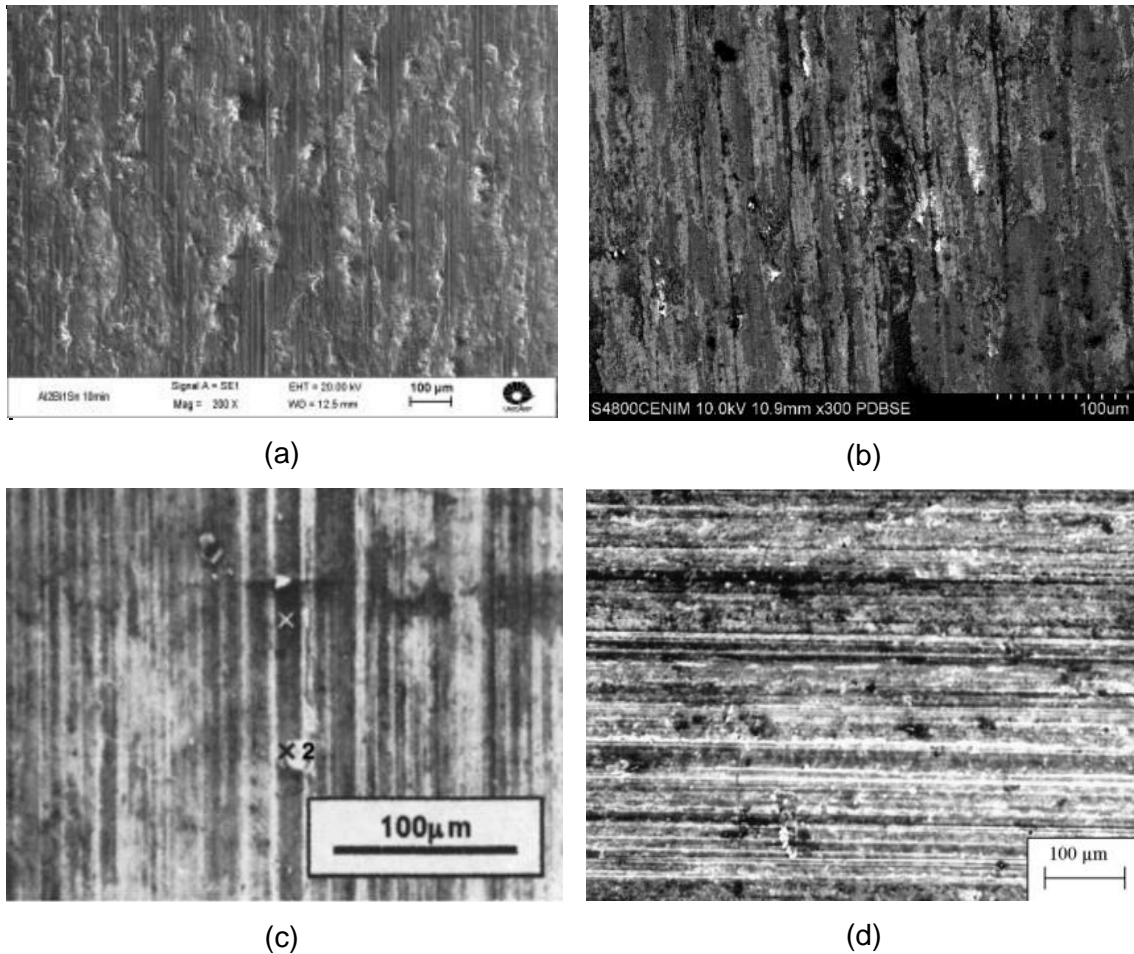


Figura 12: Caracterização de calotas de ligas a base de: (a) Al (COSTA, 2016); (b) Zn (SEPTIMIO, 2019); (c) Zn-Al (JOVANOVIĆ *et al.*, 2007); e (d) Zn-Al (SAVAŞKAN e BICAN 2005)

#### 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os estudos dos parâmetros térmicos, microestruturais, propriedades mecânicas e de resistências ao desgaste das ligas Zn-8%Al-xCu solidificadas unidirecionalmente foram realizados seguindo as etapas descritas no fluxograma apresentado na Figura 13.

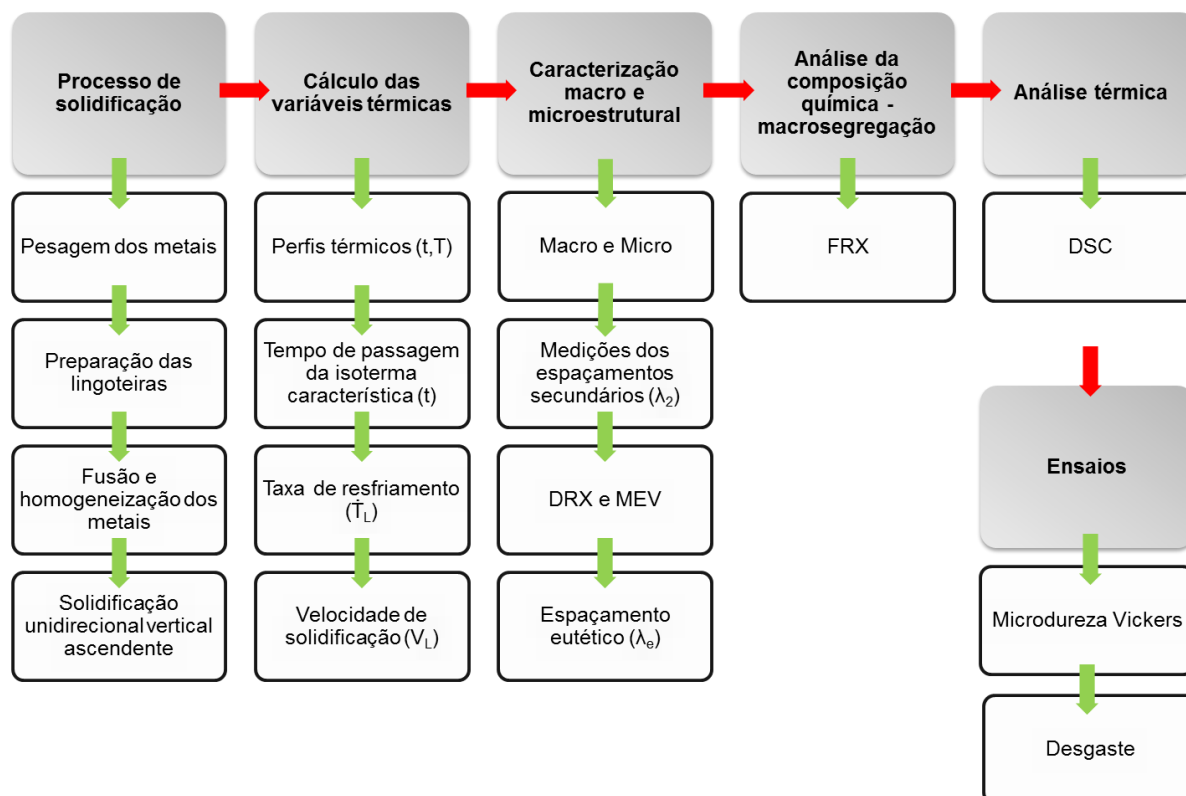


Figura 13: Fluxograma experimental para o estudo das ligas Zn-8%Al-xCu.

#### 4.1. EQUIPAMENTOS E MATERIAIS UTILIZADOS

Na produção das ligas Zn-8%Al-xCu, utilizaram-se os seguintes materiais e equipamentos:

**Matérias-primas:** Foram utilizados zinco (Zn), alumínio (Al) e cobre (Cu) comercialmente puros (Zn-99,879%, Al-99,795%, Cu-99,859%).

**Cadinho de carbetto de silício:** modelo AS 8 da Morganite, revestido internamente com camadas de alumina, especificação Carborundum modelo QF-180.

**Espátula em aço inoxidável:** revestida com camada de alumina, utilizada para a homogeneização do banho e retirada da camada de óxido formada na superfície do banho antes do vazamento.

**Massa refratária QF-180 da Carborundum:** a partir da massa foi feita uma suspensão à base de alumina utilizada para revestimento interno dos cadinhos, espátula e lingoteira, com o objetivo de evitar contaminação das ligas

Zn-8%Al-xCu e auxiliar no isolamento térmico e desmolde do lingote. A Figura 14 mostra esta configuração.

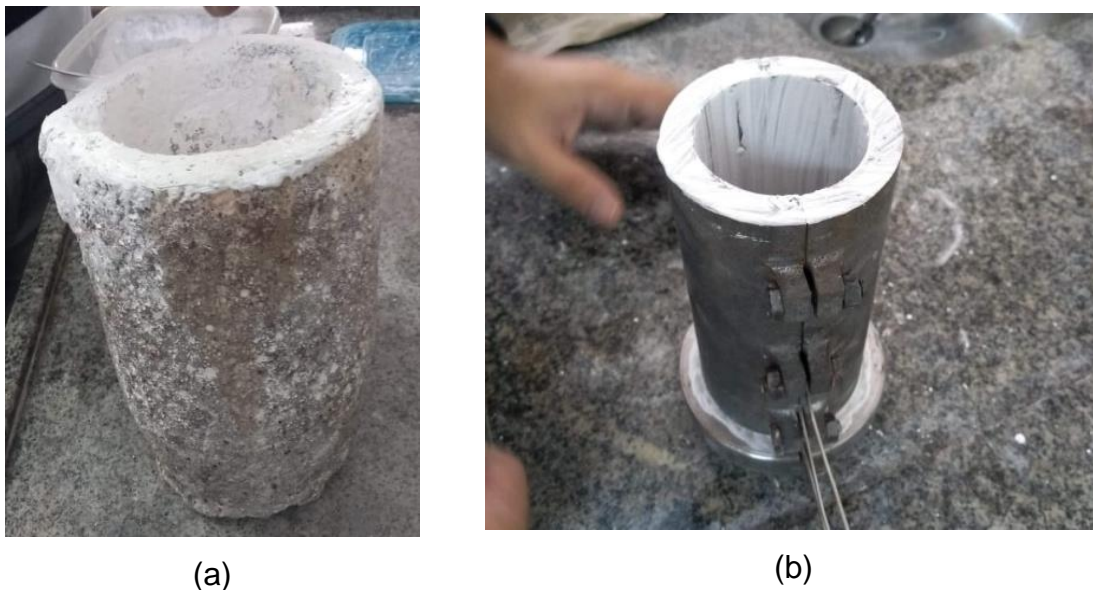


Figura 14: (a) cadinho e (b) conjunto lingoteira + termopares + chapa molde destacando as partes revestidas com massa refratária à base de alumina.

**Forno tipo mufla:** temperatura de operação máxima 1300°C, com controle processado de temperatura;

**Lingoteira bipartida:** em aço inoxidável AISI 310, com diâmetro interno de 55 mm, altura de 150 mm e espessura de 5 mm; a base (chapa molde) em aço carbono AISI 1020 com espessura de 3 mm. Ao longo da lingoteira (lateral) estão dispostos oito furos de 1,6 mm de diâmetro para a inserção dos termopares (tipo K) utilizados para registro da evolução das temperaturas no metal/liga a ser solidificado.

**Chapa molde da lingoteira:** fabricadas em aço carbono SAE 1020 com 100 mm de diâmetro e 3 mm de espessura. É realizado acabamento na superfície de contato com o metal a ser solidificado até lixa com granulometria de 1200 mesh.

**Termopares:** As temperaturas foram registradas com o auxílio de termopares tipo K (segundo a ISA – Instrument Society of America e adotados como padrão americano na ANSI C96 – 1964) com diâmetro de 1,5 mm e

especificações: Chromel (+) – Alumel (-); faixa de utilização: 0 a 1260°C  $\equiv$  (0,000 a 50,990mV); potência termoelétrica: 4,04mV/100°C.

**Dispositivo de solidificação vertical ascendente:** o dispositivo é montado sobre bancada de aço com pés estabilizadores comercialmente conhecidos como “vibrastop”, reduzindo os efeitos da vibração durante os experimentos. A estrutura do forno consiste de uma carcaça externa de aço carbono sem costura no formato cilíndrico, com parede de 10 mm de espessura e diâmetro externo de 300 mm, e possui uma camada interna de massa refratária com resistências elétricas envolvidas por suportes refratários. As resistências têm sua potência controlada em uma zona de aquecimento, através de sensores digitais de temperatura, que permitem obter diferentes níveis de superaquecimento no metal líquido. No espaço interno coloca-se a lingoteira para vazamento do metal fundido (Figura 15). O sistema de refrigeração do dispositivo é formado por um tubo localizado na parte inferior do espaço onde fica a lingoteira. O fluido de refrigeração atinge o fundo da lingoteira, promovendo a extração de calor unidirecionalmente e a completa solidificação do metal líquido.

**Equipamento de aquisição de dados:** as variações de temperatura no metal durante o experimento são registradas em um sistema de aquisição de dados modelo MSC da marca Lynx de 12bits de resolução, acoplado a um microcomputador. O sistema de aquisição possui duas placas, uma para 16 termopares tipo K e outra 16 termopares tipo J, sendo o primeiro canal da placa K reservado para medir a temperatura do ambiente (junta fria). O equipamento foi programado para a obtenção de 5 leituras de temperatura por segundo por termopar. Os dados térmicos experimentais são transmitidos para um controlador de aquisição, modelo ADS 1000 da marca Lynx, onde a leitura das temperaturas é visualizada por um computador conectado a esse sistema (Figura 15).

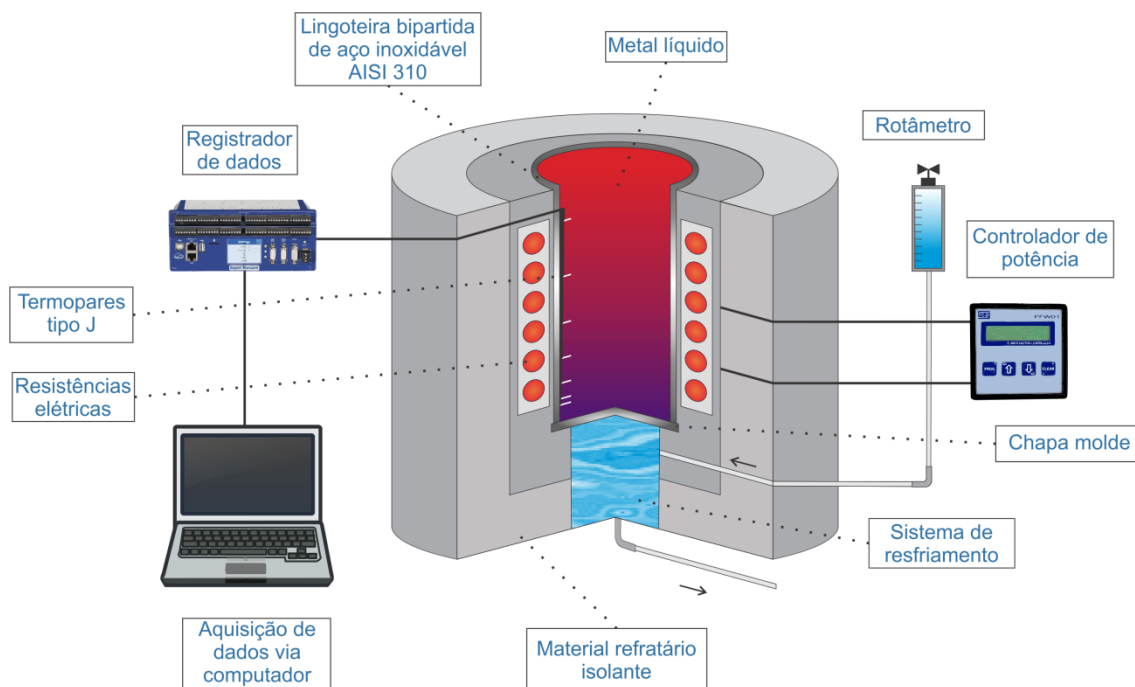


Figura 15: Representação esquemática de dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente.

#### 4.2. SOLIDIFICAÇÃO DIRECIONAL

Em forma de esfera, o zinco foi pesado e com base na sua massa o alumínio e o cobre, na forma de pequenos pedaços, foram pesados e separados de acordo com a composição nominal de cada liga Zn-Al-Cu.

Os elementos metálicos (Zn, Al e Cu) foram fragmentados em parte mais finas de modo a facilitar a pesagem e dissolução na etapa de fusão. De acordo com a capacidade volumétrica da lingoteira e do cadinho de carvão de silício, foi feito o cálculo estequiométrico em percentagem em massa dos elementos de liga para a correta determinação das massas de Zn, Al e Cu. Sendo assim, os metais foram pesados em uma balança de precisão, a fim de obter a estequiometria das massas para a produção das ligas ternárias Zn-8%Al-0,8%Cu e Zn-8%Al-1,3%Cu e binária Zn-8%Al.

Para a obtenção das ligas binária e ternária, os metais puros foram colocados dentro de um cadinho de carvão de silício, modelo AS-8, revestido internamente com massa refratária QF-180, e inserido em um forno tipo mufla à 550°C. Na liga binária, após a fusão completa do Zn, e parcial do Al

(aproximadamente 40min, dependendo do tamanho dos pedaços do Al), foi realizada uma homogeneização mecânica com uma vareta de aço carbono, revestida com suspensão à base de alumina, no intuito de acelerar a difusão do Al no metal líquido. O cadinho retornou ao forno por mais 30min e repetiu-se a homogeneização após a completa fusão da liga. Já para a liga ternária, com o Zn e o Al completamente líquidos, foi adicionado o Cu, repetindo-se a mesma homogeneização.

Após o processo de fusão, cada liga foi vazada na lingoteira (Figura 15). Assim como para o cadinho, a lingoteira também é recoberta internamente com a suspensão refratária, minimizando a perda de calor na direção radial e evitando possíveis contaminações. Ao atingir uma temperatura 10% acima da temperatura *liquidus* das ligas Zn-Al-Cu (408°C), o argônio foi injetado dentro da lingoteira durante 4min. Devido à convecção causada pela injeção de argônio no metal líquido, as temperaturas registradas pelos termopares próximos a base da lingoteira tendem a aproximar-se da temperatura dos termopares mais afastados. O sistema de aquecimento do dispositivo foi então desligado permitindo a estabilização da temperatura. Ao atingir a temperatura de vazamento (448,8°C para a liga Zn-8%Al-0,8%Cu e 450°C para Zn-8%Al-13%Cu), acionou-se o sistema de resfriamento (com uso de água) estabelecido com uma vazão de  $20 \pm 1$  L/min. Ao atingir a temperatura de 100°C, cada experimento era dado como encerrado.

As etapas de preparação e fusão das ligas Zn-8%Al, Zn-8%Al-0,8%Cu e Zn-8%Al-1,3%Cu foram realizadas com a colaboração do grupo GPS (Grupo de Pesquisas em Solidificação) na Faculdade de Engenharia Mecânica da UNCAMP, em Campinas-SP, sob a coordenação dos professores Noé Cheung e Amauri Garcia.

#### 4.3. DETERMINAÇÃO DAS VARIÁVEIS TÉRMICAS

As variáveis térmicas de solidificação (taxa de resfriamento -  $\dot{T}_L/\dot{T}_E$  e velocidade da isoterma *liquidus* -  $V_L$  e eutética -  $V_E$ ) foram determinadas por meio dos dados térmicos (temperatura e tempo) obtidos a solidificação direcional das ligas Zn-8%Al-xCu. A determinação das variáveis deu-se em

duas etapas: em um primeiro momento foi feita a coleta dos dados da solidificação onde os termopares enviam as informações ao dispositivo conectado a um computador que transforma a leitura de dados em um arquivo de bloco de notas tabelado em pares ordenados, tempo e temperatura (t, T), para cada termopar.

*O tempo de passagem da isoterma característica (t):* os resultados dos pares ordenados, posição do termopar em relação à base refrigeradora do lingote e tempo (P, t) permitem que sejam traçados gráficos experimentais da posição da isoterma *liquidus* com o tempo. Esses tempos são obtidos a partir da interseção de uma horizontal indicativa de cada temperatura de transformação (*liquidus* e eutética) com as curvas de resfriamento para cada posição dos termopares (P), ou seja, a partir da  $T_{L/E}$  da liga analisada traça-se uma reta paralela ao eixo dos tempos. Através das intersecções dessa reta com as respectivas curvas de resfriamento, em cada uma das posições, obtém-se os tempos correspondentes. Esses tempos definem-se como sendo os tempos de passagem da isoterma (*liquidus* e eutética) em cada posição monitorada pelo termopar. Os resultados dos pares ordenados obtidos são interpretados pelo software que, para cada coluna de dados de um termopar, reconhece o tempo em que a temperatura da transformação foi atingida durante a solidificação e cria um novo arquivo de dados de tempo e posição (t, posição).

A obtenção das coordenadas (posição x tempo) permite que seja traçado o gráfico experimental para o deslocamento da posição da isoterma de transformação em função do tempo durante o processo de solidificação. Para gerar uma curva que represente o deslocamento dessa isoterma em todo o lingote solidificado, os dados são ajustados matematicamente pelo programa computacional pelo método dos mínimos quadrados, gerando uma função tipo  $P(t) = a.t^b$ .

*Velocidade de deslocamento da isoterma (V):* as velocidades experimentais de deslocamento da isoterma de transformação ( $V_L$  e  $V_E$ ), para todas as ligas, são determinadas pela derivada da função experimental ajustada anteriormente pelo programa, isto é,  $V = dP/dt$ . A derivada da função P é aplicada em cada instante de tempo de passagem da isoterma *liquidus*

correspondente a cada termopar, gerando outro arquivo de dados em bloco de notas com as derivadas pontuais tabeladas com seus respectivos tempos (tempo,  $P'(t)$ ). Para obtenção do gráfico de velocidade em função da posição (posição,  $P'(t)$ ), o programa cria um arquivo semelhante ao de velocidade pelo tempo e substitui a variável tempo pela posição. Porém, para obtenção de uma função do tipo potencial que represente esse novo gráfico, é necessário fazer outro ajuste.

*Taxa de resfriamento ( $\dot{T}$ ):* as taxas de resfriamento  $\dot{T} = dT/dt$  à frente das isotermas *liquidus* e eutética ( $\dot{T}_L/\dot{T}_E$ ) são calculadas pelo programa computacional através da derivada de uma curva suave ajusta na região próxima ao instante de tempo onde o perfil térmico atinge a temperatura de transformação. Para cada perfil de resfriamento é ajustada uma curva polinomial de segunda ordem pelo ajuste de um intervalo de pontos experimentais (aproximadamente 10 pontos) imediatamente anteriores e posteriores ao tempo experimental de passagem da isoterma, de forma que seja obtida uma curva suave.

A temperatura *liquidus* ( $T_L$ ) foi obtida pela análise da curva de resfriamento (com uma taxa de resfriamento aproximada de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ) da parte do metal líquido que foi vazado num cadinho de carbeto de silício com um termopar em seu interior. Uma manta térmica foi usada ao redor do cadinho para favorecer a extração de calor mais lenta. A partir da obtenção da temperatura *liquidus* foi possível calcular o superaquecimento aplicado às ligas (10% acima da  $T_L$ ) e realizar os cálculos para as demais variáveis térmicas.

#### 4.4. DIAGRAMA DE FASES E SIMULAÇÕES MICROESTRUTURAIS

A Figura 16 apresenta o diagrama pseudo-binário Zn-Al indicando composições do cobre estudadas (por setas verticais na cor preta). Ambos os diagramas de fase foram simulados pelo software Thermocalc® com apoio do Grupo de Pesquisa em Solidificação (GPS). Esses diagramas foram usados para o entendimento do caminho microestrutural decorrente da solidificação das ligas Zn-Al-Cu.

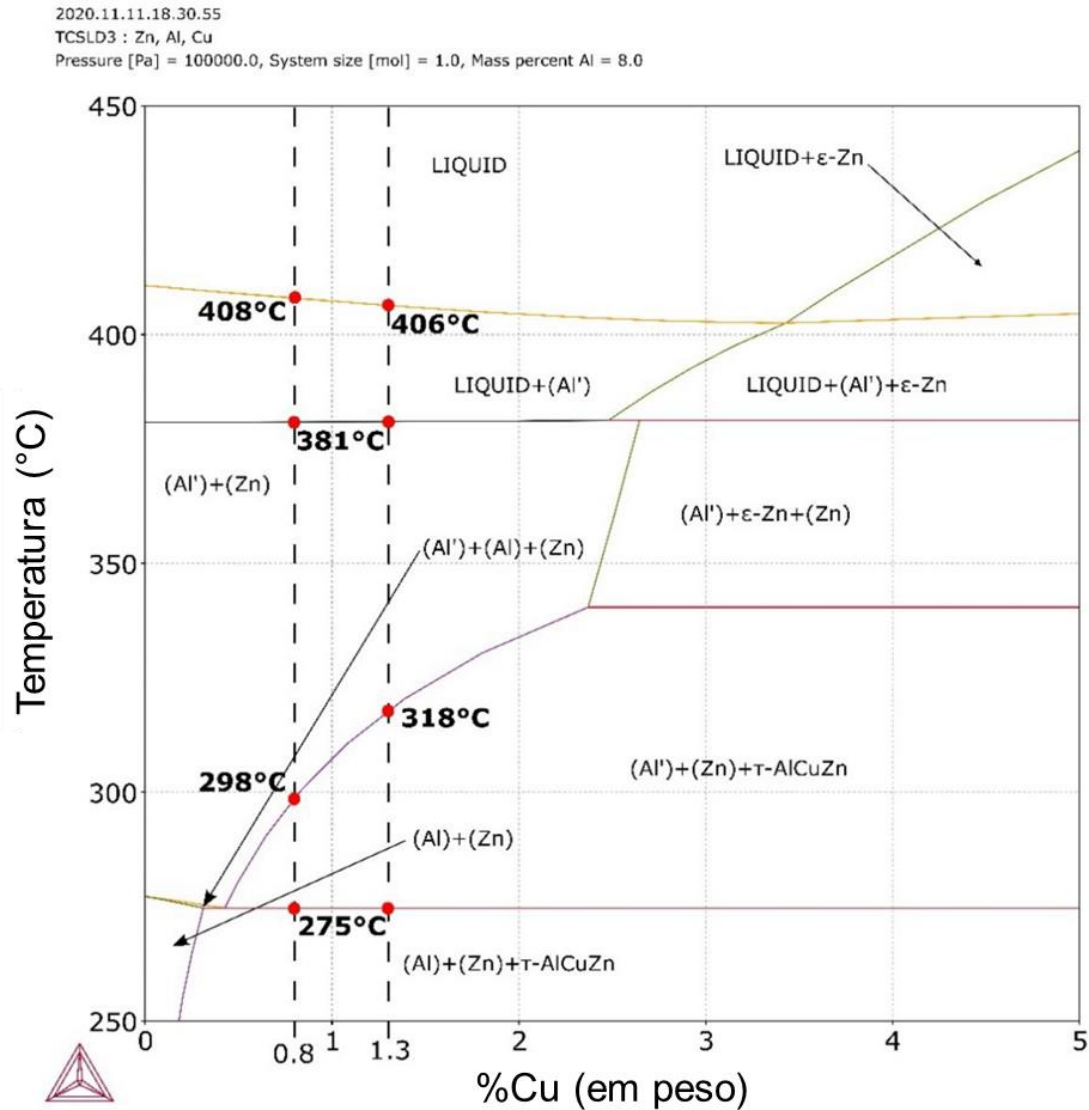


Figura 16: Diagrama de fases parcial pseudo-binário Zn-Al indicando as composições químicas das ligas analisadas, obtido via o software ThermoCalc.

A Tabela 1 resume todas as reações e as temperaturas de transformação existentes para as ligas Zn-Al-Cu estudadas, de acordo com o diagrama de fase de equilíbrio.

Tabela 1: Reações de transformações e temperaturas das ligas Zn-Al-Cu, de acordo com o diagrama de fases de equilíbrio.

Transformação	Reação	Temperatura (°C)	
		Zn-8%Al-0,8%Cu	Zn-8%Al-1,3%Cu
<i>Liquidus</i>	$L \rightarrow L + (Al')$	408	406
Eutético	$L \rightarrow (Al') + (Zn)$	381	381
Precipitação do intermetálico	$(Al') + (Zn) \rightarrow Al_4Cu_3Zn + (Al') + (Zn)$	298	318
Eutetóide	$Al_4Cu_3Zn + (Al') + (Zn) \rightarrow Al_4Cu_3Zn + (Al) + (Zn)$	275	275

#### 4.5. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E TÉRMICA

Para a caracterização dos lingotes de Zn-8%Al, Zn-8%Al-0,8%Cu e Zn-8%Al-1,3%Cu foram realizados cortes transversais e longitudinais utilizando um arco serra para obtenção de amostras para análise microestrutural por microscopia ótica e eletrônica. A Figura 17 mostra como foram retiradas as amostras dos lingotes Zn-8%Al-xCu.

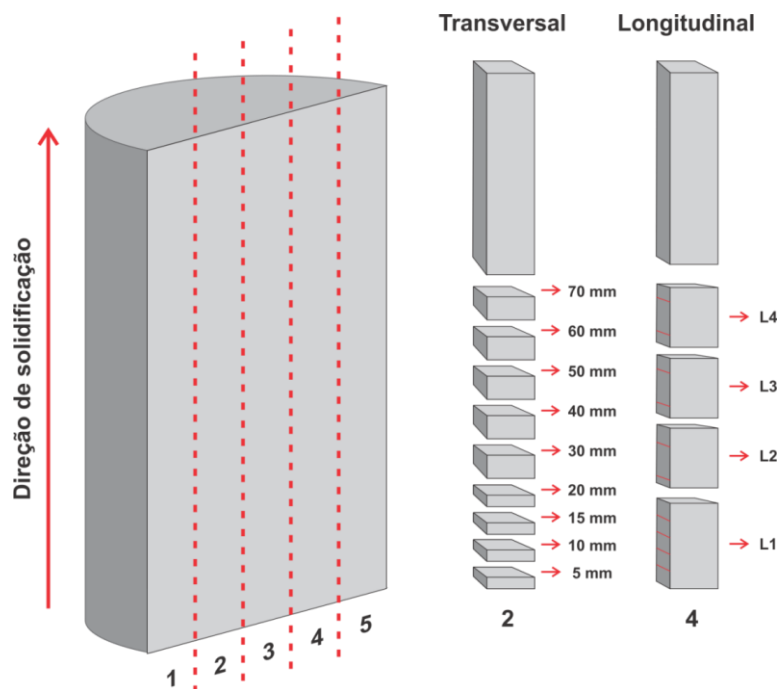


Figura 17: Representação esquemática da retirada das amostras transversais (filete 2) e longitudinais (filete 4) e para análises de FRX, DRX e dureza (filete3).

#### 4.5.1. MACROESTRUTURAS

Na caracterização macroestrutural, a superfície de uma das metades de cada lingote foi lixada até a granulometria de 600 *mesh*, variando a angulação de lixamento em 45° e 90° em relação à direção vertical do lingote. A revelação foi feita com o reagente Poulton preparado com 5 ml de ácido fluorídrico (HF), 60 ml de ácido clorídrico (HCl), 30 ml de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) e 5 ml de água destilada por meio de imersão durante 10 segundos. Tal procedimento foi realizado no Laboratório de Caracterização dos Materiais (LCM) da UFRN. A outra parte do lingote foi reservada para cortes longitudinais e transversais.

#### 4.5.2. MICROESTRUTURAS BRUTAS DE FUSÃO

Na outra parte de cada lingote, foram feitos cortes transversais e longitudinais em posições selecionadas como 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60 e 70 mm a partir da base refrigerada. As partes seccionadas foram embutidas à frio em resina poliéster, lixadas manualmente com lixas 240, 400, 600, 1200 e 2000

*mesh*. Logo depois, foi realizado o polimento numa politriz automática marca Teclago e modelo PVVD, com pasta de diamante de 1 $\mu$ m, lubrificado com álcool etílico. Posteriormente, as amostras receberam um ataque químico com Nital 2% preparado com 2 ml de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) e 98 ml de álcool etílico (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O). O ataque procedeu-se por “esfregamento” com uma lã de algodão embebida no reagente por um tempo de 10 segundos. Após a revelação, cada amostra era lavada em água corrente e seca com álcool etílico. Por fim, as microestruturas resultantes foram registradas através de microscópio ótico do tipo invertido da marca Nikon modelo Eclipse MA200 juntamente com o software *NIS – Elements D* pertencente ao Laboratório de Caracterização Estrutural dos Materiais (LCEM) da UFRN.

#### 4.5.3. MEDIÇÕES DE ESPAÇAMENTOS DENDRÍTICOS

As medições de espaçamentos dendríticos secundários ( $\lambda_2$ ), eutéticos lamelares ( $\lambda_{EL}$ ) e fibrosos ( $\lambda_{EF}$ ) (Figura 18) foram feitas a partir das amostras retiradas da secção longitudinal e transversal, respectivamente, por meio do método do intercepto (GÜNDÜZ e ÇADIRLI, 2002). Para realizar essas medições foram utilizadas microestruturas adquiridas por microscopia ótica. Em cada posição foram realizadas 40 medidas com obtenção de uma média dos valores e seus respectivos desvios padrão. As micrografias óticas foram adquiridas pelo microscópio ótico invertido da marca Nikon modelo Eclipse MA200 juntamente com o software NIS-Elements D do LCEM.

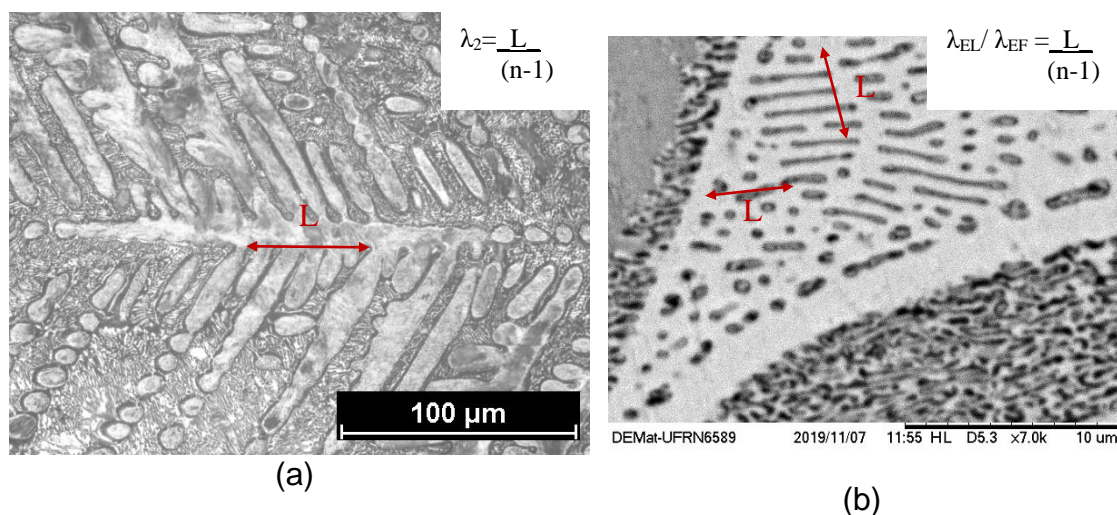


Figura 18: Representações esquemáticas usadas para procedimentos de medição relacionados a (a) espaçamento do braço dendrítico secundário ( $\lambda_2$ ) e (b) espaçamentos eutéticos lamelares ( $\lambda_{EL}$ ) e fibrosos ( $\lambda_{EF}$ ), onde 'L' é o comprimento da linha enquanto 'n' é o número de fases interceptadas.

#### 4.5.4. ANÁLISE DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA - MACROSSEGREGAÇÃO

A análise de composição química ao longo de cada lingote Zn-Al-Cu para obtenção do perfil de macrossegregação foi realizada em um espectrômetro de fluorescência de Raios-X (FRX) da marca Shimadzu modelo EDX-720, disponível no LCEM – UFRN, nas amostras transversais (lixadas até 2000 mesh): 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60 e 70 mm.

#### 4.5.5. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A fim de determinar as fases presentes nas microestruturas ao longo dos lingotes Zn-Al-Cu, foram realizados ensaios no difratômetro de Raios-X (DRX) da marca Shimadzu modelo XDR-7000 com radiação Cu-K $\alpha$  e comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 0,15406nm, com varredura de 20-90° e uma velocidade de varredura de 1°/minuto para as posições 5, 15, 30, 50 e 70 mm de cada lingote também nas dependências do LCEM-UFRN, considerando as taxas de resfriamento envolvidas em cada caso. As amostras foram aplainadas pelo lixamento sequencial das lixas de granulometria 150, 240, 320, 400, 600 e 1200 mesh.

#### 4.5.6. ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV/FEG) E POR EDS

Com o objetivo de compreender detalhadamente as microestruturas brutas de fusão das ligas Zn-8%Al-xCu, foram realizadas análises por meio da microscopia eletrônica de varredura com *Field-Emission Gun* (MEV-FEG) com

análise de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) nas amostras de posições 5, 15, 30, 50 e 70 mm de cada lingote, no equipamento de marca Carl Zeiss modelo Auriga 40, utilizando detector de elétrons secundários (EDS) do LCEM – UFRN. Foram feitas análises químicas locais (nas dendritas e nas regiões interdendríticas) e mapeamentos químicos por meio de EDS visando entender a disposição preferencial dos elementos da liga ao longo das microestruturas.

#### 4.5.7. ANÁLISE TÉRMICA

A análise térmica foi realizada em um calorímetro de varredura diferencial (DSC) Netzsch modelo STA 409 na UNICAMP. Essa análise foi empregada com intuito de confirmar as temperaturas de transformações de fases das ligas Zn-Al-Cu estudadas. Essa técnica se baseia nas diferenças entre as mudanças de entalpia da liga metálica quando submetida ao aquecimento até sua completa fusão, seguido do resfriamento até a sua total solidificação. As curvas exotérmicas e endotérmicas geradas durante as transformações de fase em decorrência da liberação ou da absorção de energia, respectivamente, são representadas de forma gráfica permitindo determinar as temperaturas onde as transformações de fase ocorrem (MÜLLER, 2002).

#### 4.6. ENSAIOS DE DUREZA VICKERS

Para a liga binária Zn-8%Al, os ensaios de dureza foram realizados no Instituto de Cerâmica e Vidro (ICV) do Conselho Superior de Investigações Científicas (CSIC - Espanha), usando um nanoindentador universal da marca CTER modelo APX 01, do tipo Berkovich, aplicando uma carga de 10mN, com tempo de carregamento de 10 segundos. Para as ligas ternárias Zn-8%Al-xCu, os ensaios de microdureza obedeceram à norma técnica ASTM E384 (ASTM, 2017), sendo realizadas 10 indentações para cada posição, por 10 segundos, e uma carga de 0,5kgf. O equipamento utilizado foi um microdurômetro Future-

Tech modelo FM-810, pertencente ao Laboratório de Ensaios Mecânicos de Materiais (LEMat) da UFRN.

#### 4.7. ENSAIOS DE DESGASTE

Os ensaios de desgaste foram realizados em parceria com o Instituto Federal do Pará (IFPA), em Belém/PA, supervisionados pelo professor Thiago Antônio de Sousa Costa. Foi utilizada uma máquina de desgaste, conforme mostra a Figura 19, com material rolante de aço AISI 52100 steel, de microdureza 850 HV, diâmetro 25,4 mm, girando com 283 rpm e uma carga de 0,8 N contra as amostras das ligas Zn-Al-Cu, sem utilização de lubrificantes ou abrasivos. Cada amostra foi ensaiada duas vezes com tempos de 5, 9, 14 e 19 minutos, equivalentes às respectivas distâncias 113, 203, 316 e 429 m, respectivamente. A aquisição de imagens das calotas foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Com isso, foi possível a obtenção de curvas de volume desgastado ( $V_D$ ) e coeficiente de desgaste em função do espaçamento dendrítico secundário ( $\lambda_2$ ) ao longo dos lingotes Zn-Al-Cu.

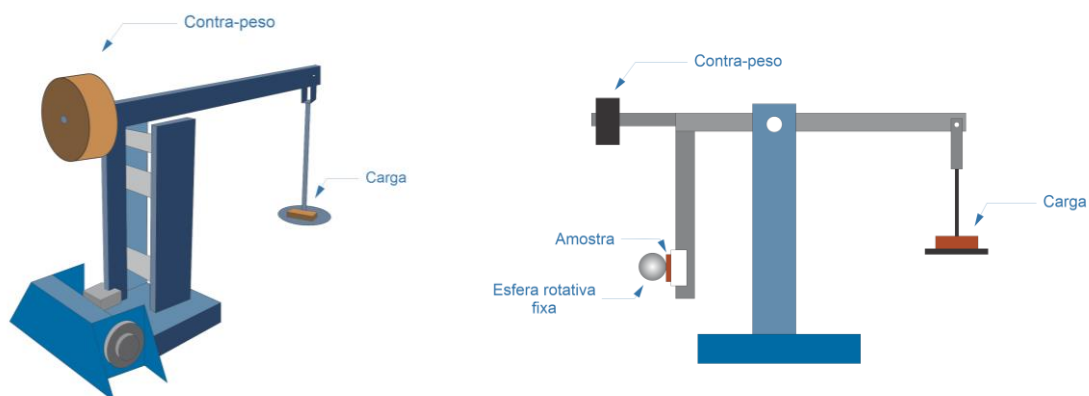
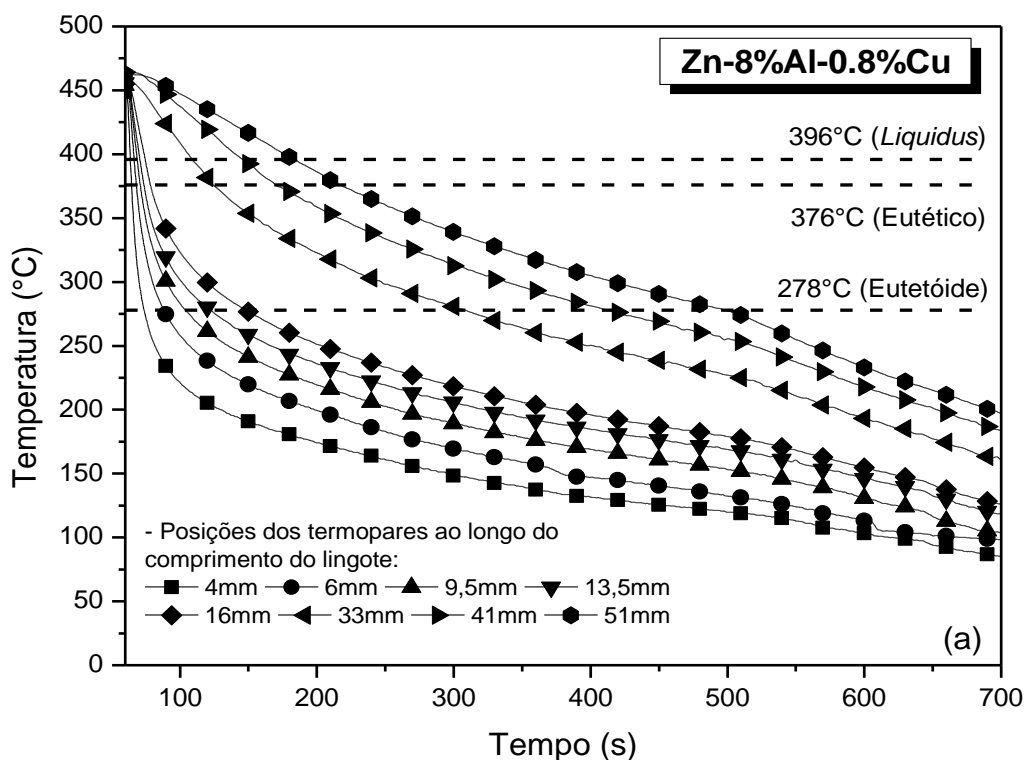


Figura 19: Esquema do equipamento para a realização dos ensaios de desgaste.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. CURVAS DE RESFRIAMENTO E PARÂMETROS TÉRMICOS DE SOLIDIFICAÇÃO

A Figura 20 mostra os perfis térmicos (temperatura x tempo) durante a solidificação direcional das ligas Zn-8%Al-0,8%Cu e Zn-8%Al-1,3%Cu. Cada curva representa um termopar inserido ao longo de cada lingote, a partir da interface metal/molde. Considerando os três últimos termopares (33 mm, 41 mm e 51 mm), há uma mudança na inclinação das curvas de ambas as ligas Zn-Al-Cu, em torno de 278 e 277°C, para as ligas com 0,8%Cu e 1,3%Cu, respectivamente, indicando a ocorrência da transformação eutetóide. Esses perfis térmicos foram usados para determinar os parâmetros térmicos de solidificação associados ao deslocamento das isothermas *liquidus* e eutética.



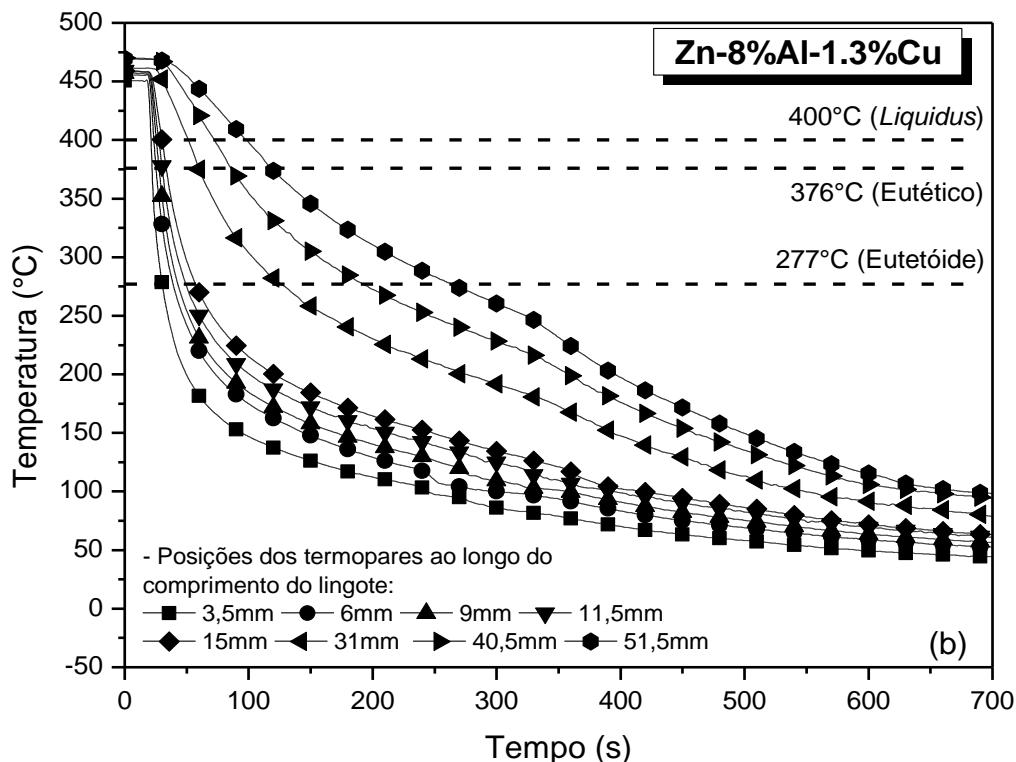
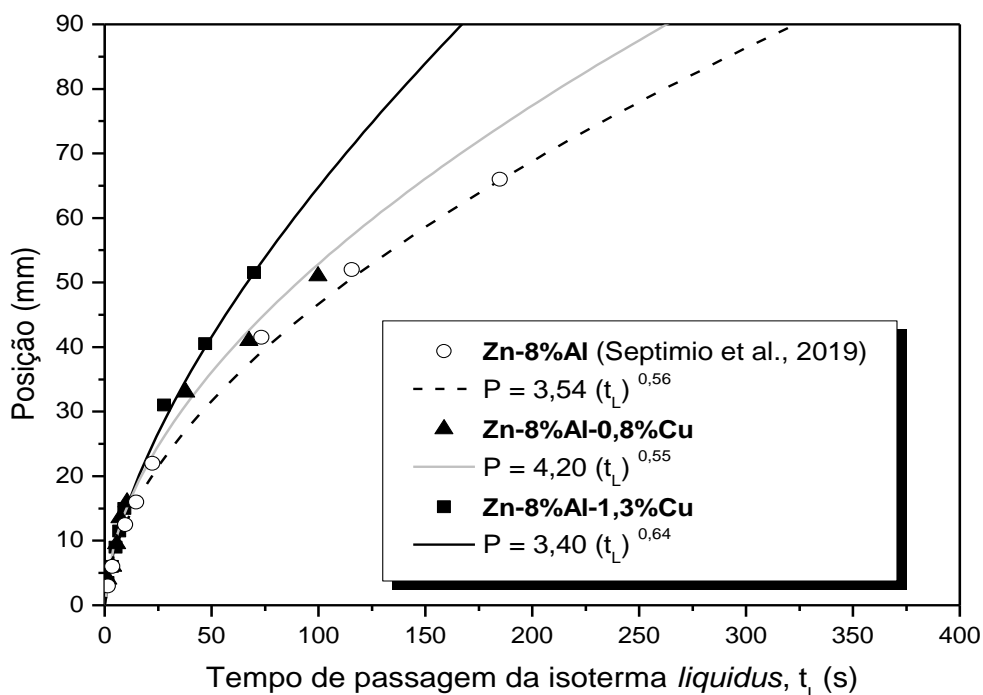


Figura 20: Perfis térmicos ao longo do comprimento das fundições das ligas (a) Zn-8%Al-0,8%Cu e (b) Zn-8%Al-1,3%Cu.

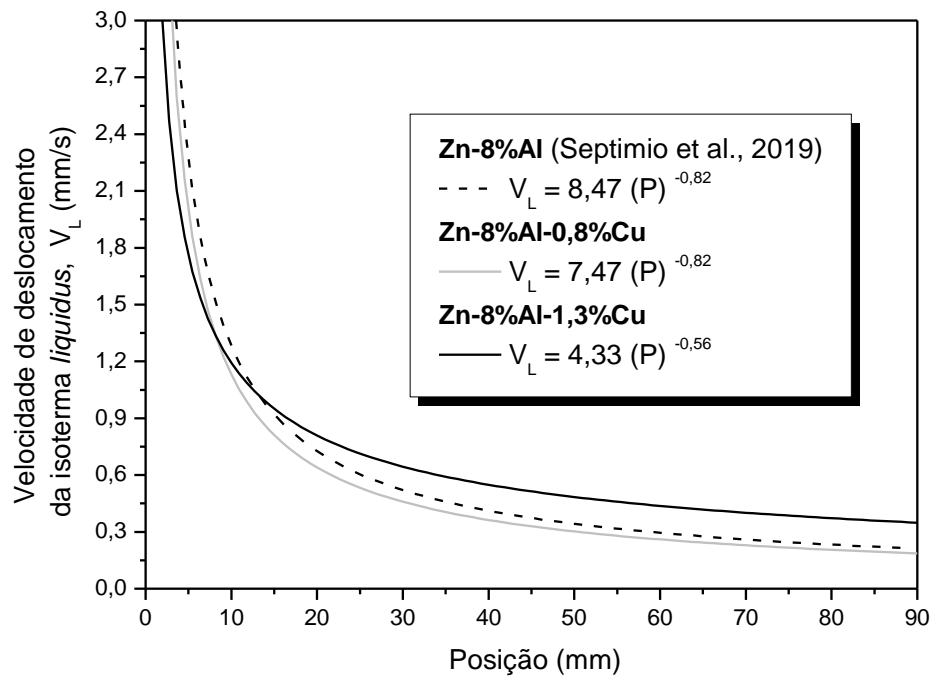
A partir dos perfis térmicos apresentados na Figura 20, foi possível determinar os tempos de passagem da isoterma *liquidus* ( $t_L$ ) e da frente eutética ( $t_E$ ) em cada termopar posicionado ao longo do comprimento dos lingotes Zn-Al-Cu, conforme mostra as Figuras 21 e 22, respectivamente. Curvas experimentais, representadas por funções de potência, foram geradas relacionando a posição ( $P$ ) de cada termopar em função do tempo ( $t$ ) para as ligas Zn-8%Al, Zn-8%Al-0,8%Cu e Zn-8%Al-1,3%Cu, conforme apresenta as Figuras 21a e 22a. Vale ressaltar que todos os dados da liga binária Zn-8%Al, que serão utilizados para fins de comparação ao longo desta seção, foram retirados do estudo preliminar realizado por Septimio *et. al.* (2019).

Como esperado, os parâmetros térmicos (taxa de crescimento -  $V$  e taxa de resfriamento -  $\dot{T}$ ) diminuíram durante o progresso da solidificação direcional, conforme mostrado nas Figuras 21b, 21c e 22b, 22c, respectivamente. Esta diminuição é explicada pelo aumento das resistências térmicas que são progressivamente formadas ao longo do processo de solidificação na direção vertical ascendente (de baixo para cima) (CARVALHO *et al.*, 2008). O efeito

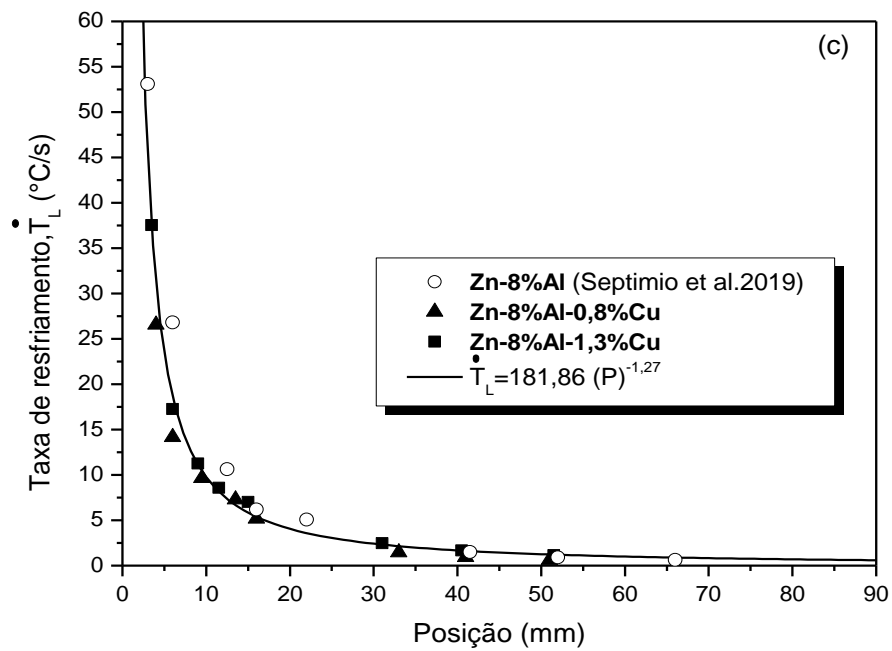
desse decréscimo é inversamente traduzido para a escala de comprimento dos parâmetros microestruturais (espaçamentos dendríticos e eutéticos). As ligas Zn-Al-Cu apresentaram perfis de  $V_L$  contra posição (Figura 21b), que são bastante próximos entre si, apesar do comportamento mais rápido exibido pela liga Zn-8%-Al-1,3%Cu para as posições superior a 15 mm. Considerando as evoluções da isoterma *liquidus* e da frente eutética ao longo do comprimento das amostras, leis experimentais simples podem descrever a variação da taxa de resfriamento com a posição, como apresentado nas Figuras 21c e 22c. As leituras experimentais para as duas ligas de Zn-Al-Cu resultaram em faixas de  $\dot{T}_L$  entre  $P = 5$  mm a  $P = 70$  mm, de  $19,5^\circ\text{C/s}$  a  $0,8^\circ\text{C/s}$  e  $23,5^\circ\text{C/s}$  a  $0,85^\circ\text{C/s}$ , respectivamente para as ligas de Zn-8%Al-0,8%Cu e Zn-8%Al-1,3%Cu.



(a)

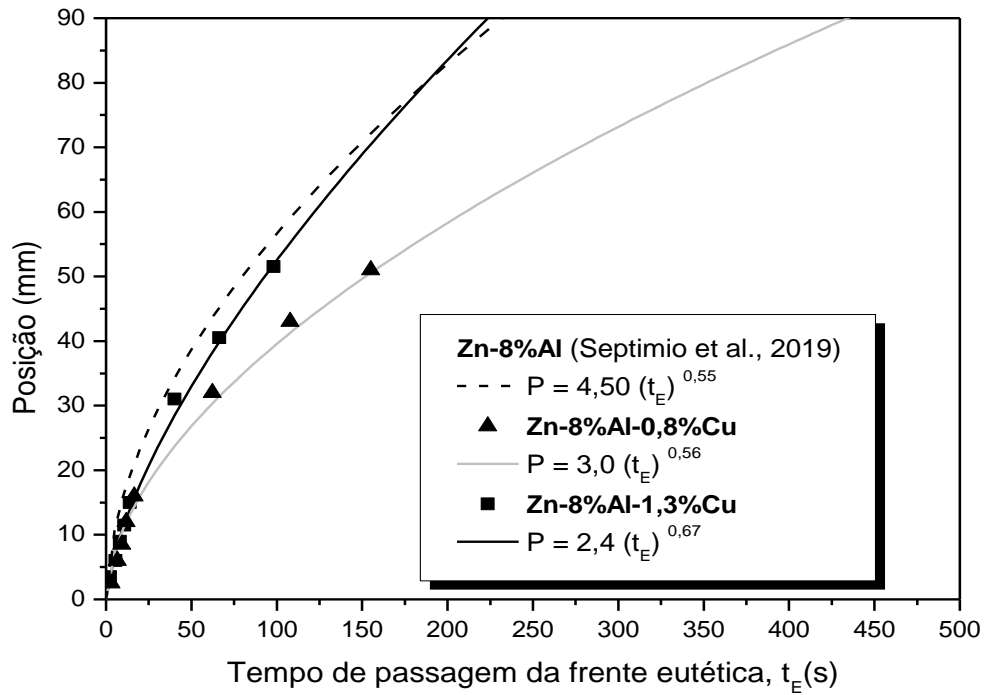


(b)

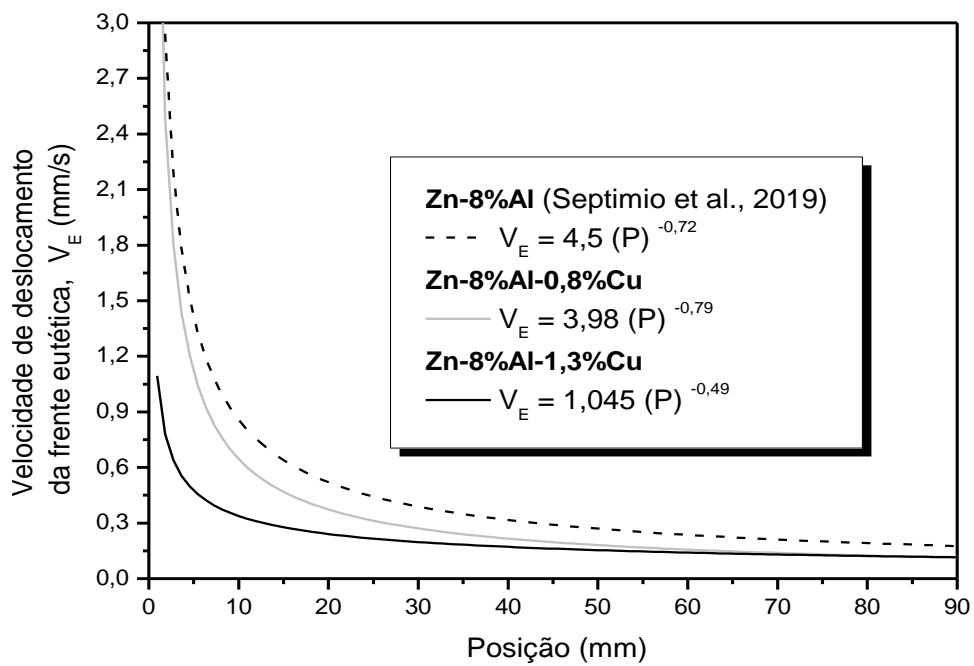


(c)

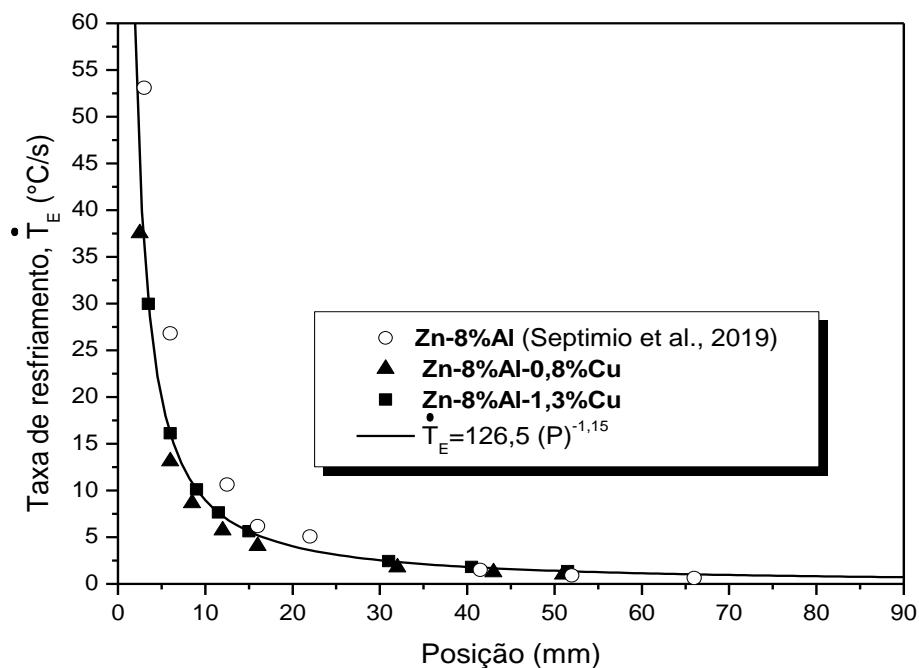
Figura 21: Variação dos parâmetros térmicos para as ligas Zn-8%Al, Zn-8%Al-0,8%Cu e Zn-8%Al-1,3%Cu: (a) posição ( $P$ ) contra tempo ( $t_L$ ), (b) velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* ( $V_L$ ) e (c) taxa de resfriamento ( $\dot{T}_L$ ) em função da posição ( $P$ ), considerando a passagem da isoterma *liquidus* para cada termopar.



(a)



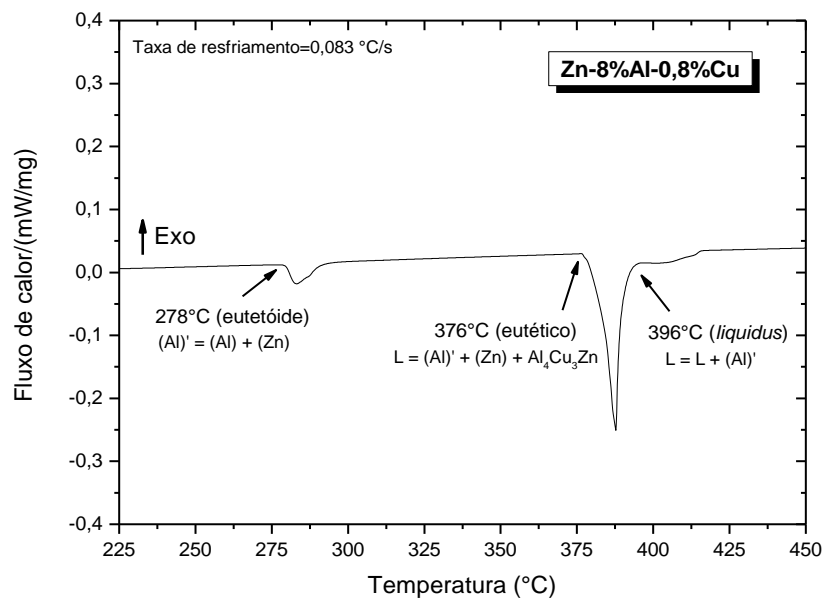
(b)



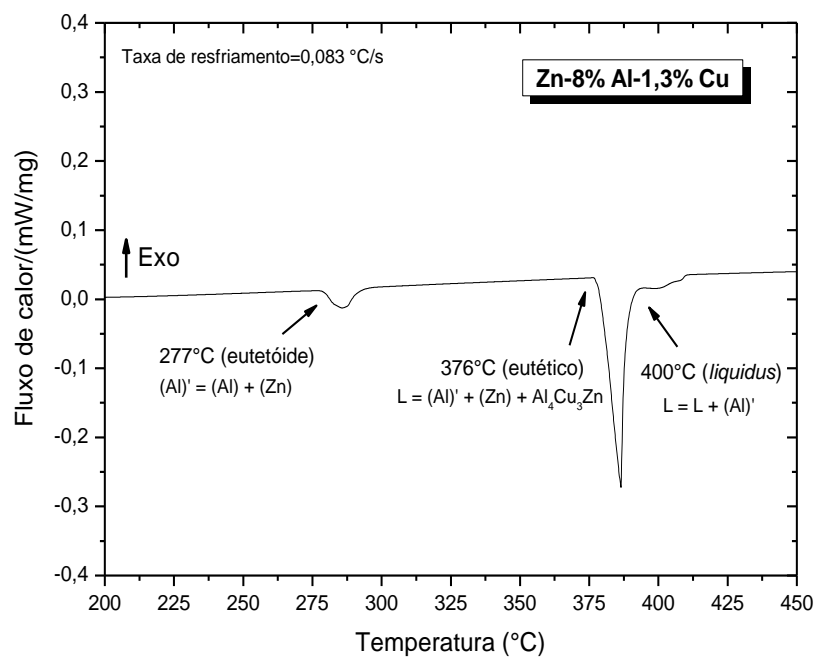
(c)

Figura 22: Variação dos parâmetros térmicos para as ligas Zn-8%Al, Zn-8%Al-0,8%Cu e Zn-8%Al-1,3%Cu: (a) posição ( $P$ ) contra tempo ( $t_E$ ), (b) velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* ( $V_E$ ) e (c) taxa de resfriamento ( $\dot{T}_E$ ) em função da posição ( $P$ ), considerando a passagem da frente eutética para cada termopar.

A fim de medir as temperaturas de transformação, análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizadas nas ligas Zn-Al-Cu. A Figura 23 mostra as curvas de DSC experimentais para uma taxa de resfriamento de  $0,083^{\circ}\text{C/s}$ . As curvas endotérmicas, durante o aquecimento, revelaram a transformação eutetóide a  $278^{\circ}\text{C}$  para a liga Zn-8Al-0,8%Cu e a  $277^{\circ}\text{C}$  para a liga Zn-8%Al-1,3%Cu, e a eutética a  $376^{\circ}\text{C}$  para ambas as ligas.



(a)



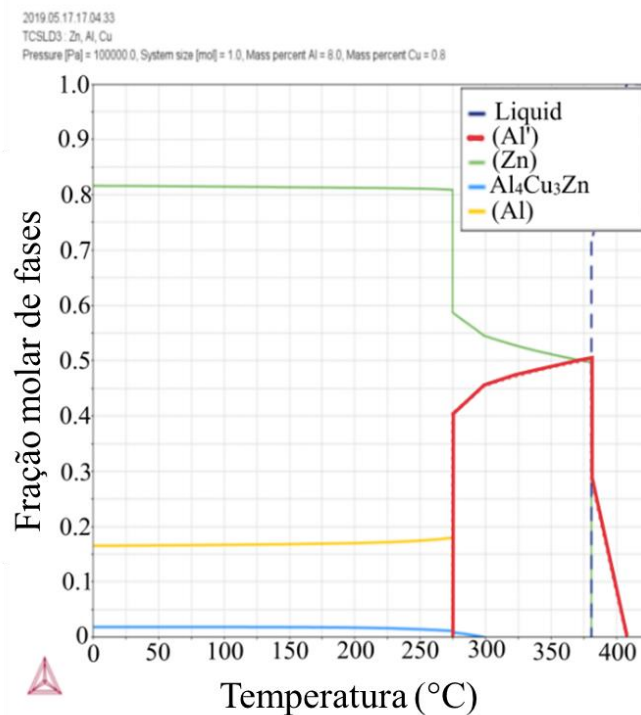
(b)

Figura 23: Calorimetria diferencial de varredura para as ligas (a) Zn-8%Al-0,8%Cu (b) Zn-8%Al-1,3%Cu.

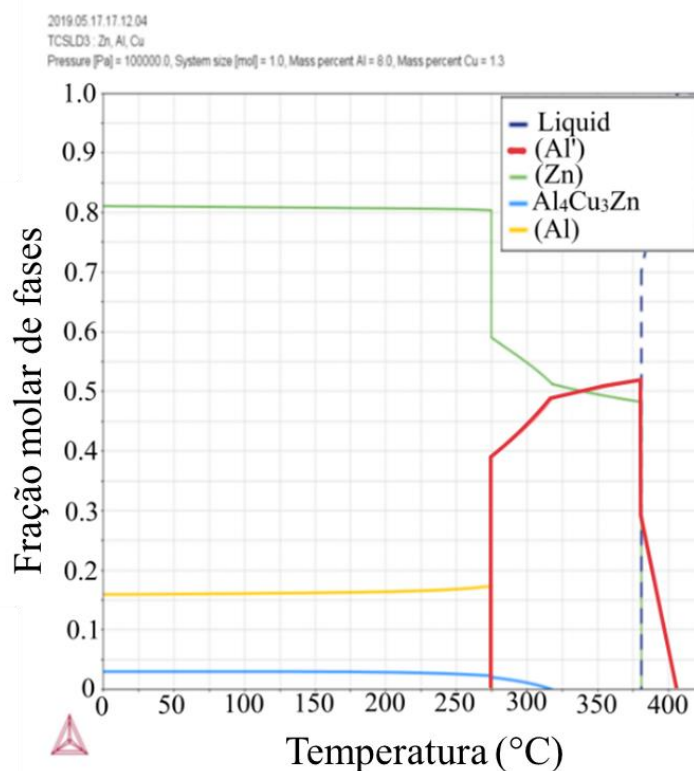
Compreender o progresso da formação das fases durante a solidificação de ligas metálicas é essencial para a pré-programação das microestruturas que atendam às demandas de materiais de engenharia, como as ligas Zn-Al-Cu. Neste contexto, a Figura 24 mostra a evolução das frações de fases sólidas

com a temperatura para as ligas Zn-8%Al-0,8%Cu e Zn-8%Al-1,3%Cu em equilíbrio de acordo com o software ThermoCalc.

As reações eutéticas e eutetóides foram observadas a 376°C e 275°C para ambas as ligas de Zn-Al-Cu, respectivamente, que são bastante semelhantes às temperaturas encontradas nas análises térmicas de DSC descritas na Figura 23 (278°C-0,8%Cu e 277°C-1,3%Cu). Partículas intermetálicas de  $\tau'$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>3</sub>Zn são formadas a 300°C e 323°C para as ligas com 0,8%Cu e 1,3%Cu, respectivamente. Este resultado corrobora as temperaturas encontradas no diagrama de fases pseudo-binário parcial Zn-8%Al-xCu (Figura 16). O aumento no conteúdo de Cu de 0,8%Cu para 1,3%Cu aumenta a fração sólida de  $\tau'$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>3</sub>Zn de 1,5% para 4,0%. Tal aumento no teor de Cu também causa uma ligeira redução na fração sólida da fase rica em Al (Al') de 40% para 38% a 275°C, o que também leva a uma ligeira redução na fração da fase rica em Zn e fases ricas em Al que resultaram da reação eutetóide.



(a)



(b)

Figura 24: Frações de fase em equilíbrio em função da temperatura de acordo com o software ThermoCalc para as ligas: (a) Zn-8%Al-0,8%Cu e (b) Zn-8%Al-1,3%Cu.

## 5.2. MACROESTRUTURAS E MICROESTRUTURAS DE SOLIDIFICAÇÃO

As macroestruturas de solidificação das ligas Zn-8%Al, Zn-8%Al-0,8%Cu e Zn-8%Al-1,3%Cu apresentaram morfologia predominantemente colunar e vertical dos grãos alinhados na direção de extração de calor, confirmando a direcionalidade do processo de solidificação direcional, conforme mostra a Figura 25.

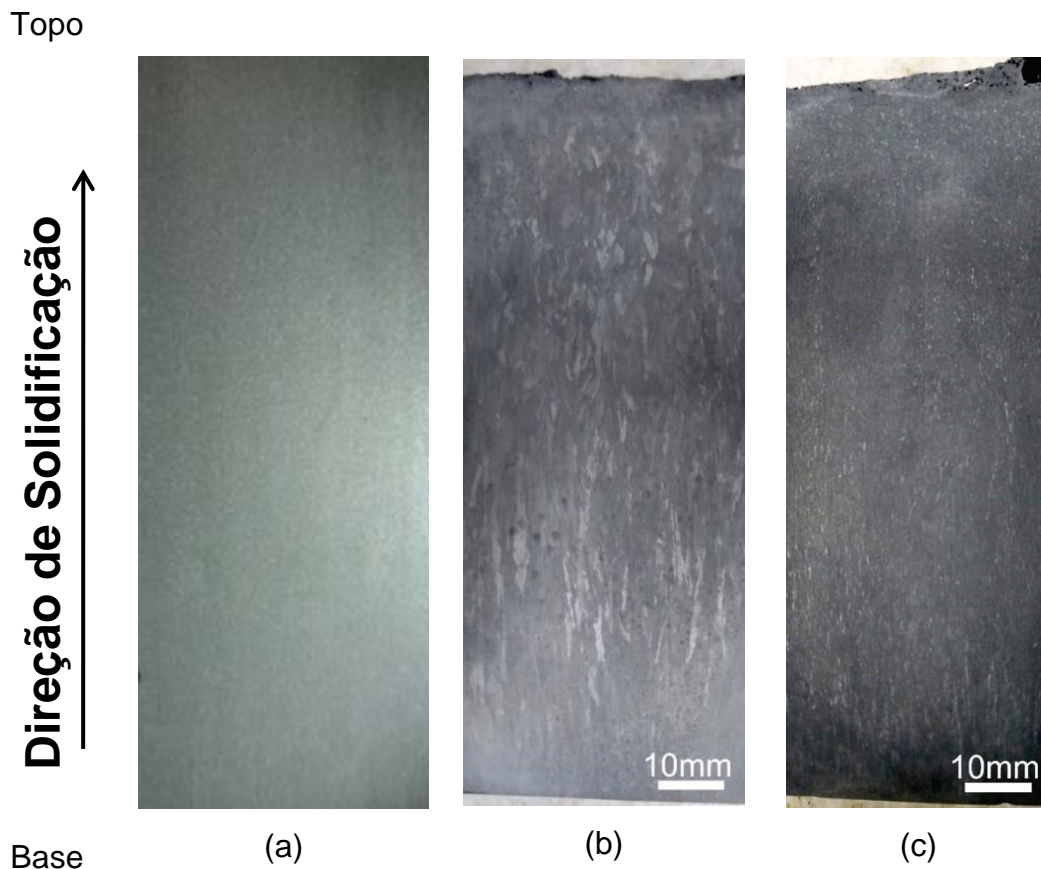


Figura 25: Macroestruturas das ligas (a) Zn-8%Al (SEPTIMIO, 2019), (b) Zn-8%Al-0,8%Cu e (c) Zn-8%Al-1,3%Cu.

As Figuras 26 e 27 apresentam microestruturas típicas transversais e longitudinais para as ligas Zn-8%Al-0,8%Cu e Zn-8%Al-1,3%Cu, respectivamente, obtidas por microscopia ótica (MO). A microestrutura das ligas Zn-Al-Cu consiste em uma matriz eutética [(Zn)+(Al+Zn)] com partículas intermetálicas  $\tau'$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>3</sub>Zn disseminadas na matriz (ver Figura 32), e dendritas pró-eutéticas (Al') ricas em Al, contendo lamelas alternadas de Al e Zn, provenientes da transformação eutetóide [(Al')  $\leftrightarrow$  (Al) + (Zn)]. Verificou-se um

aumento do arranjo dendrítico secundário à medida que há uma diminuição nos valores de taxa de resfriamento ( $\dot{T}_L$ ) e velocidade de deslocamento da isoterma liquidus ( $V_L$ ).

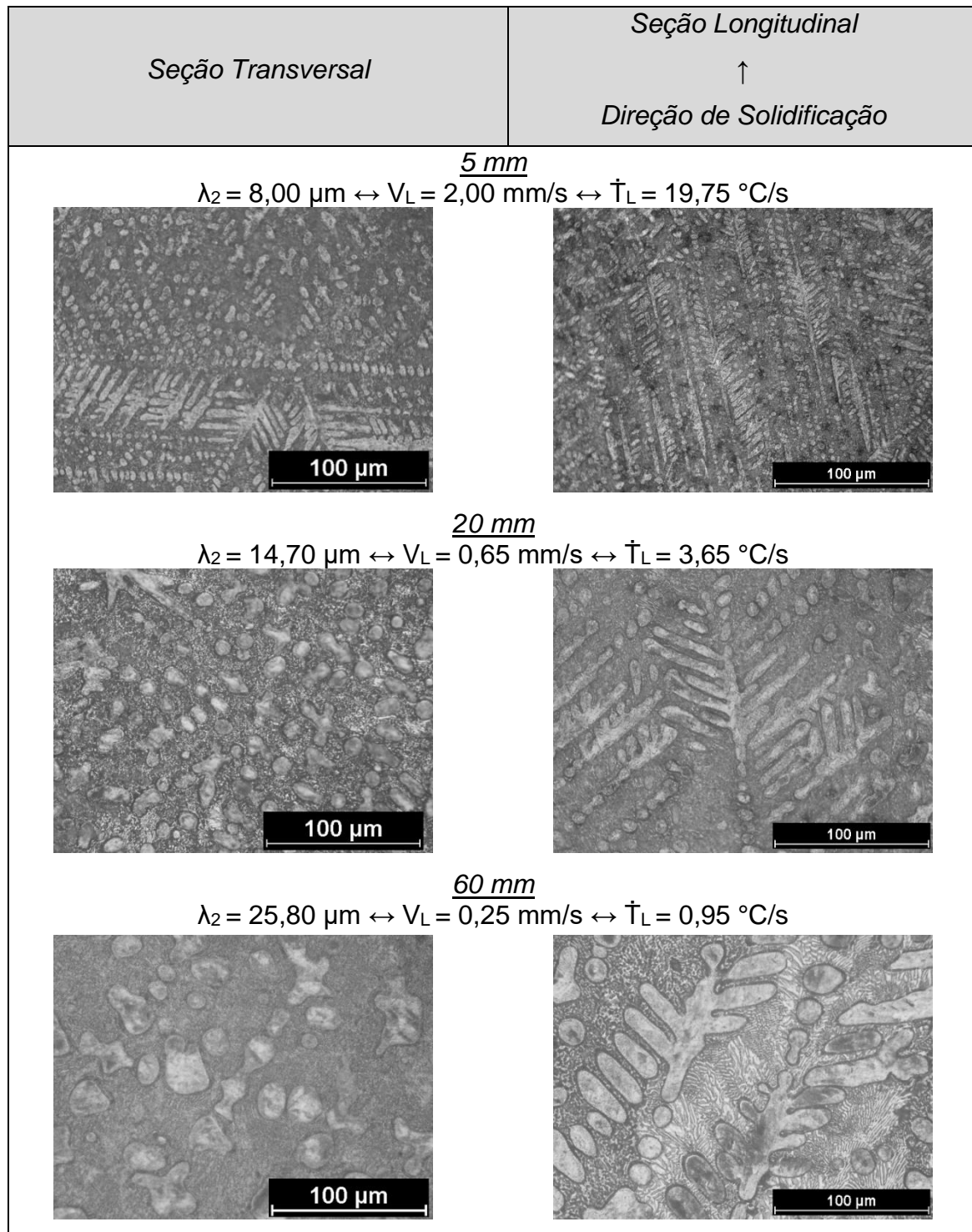


Figura 26: Microestruturas transversais e longitudinais para diferentes posições ao longo da liga Zn-8%Al-0,8%Cu.

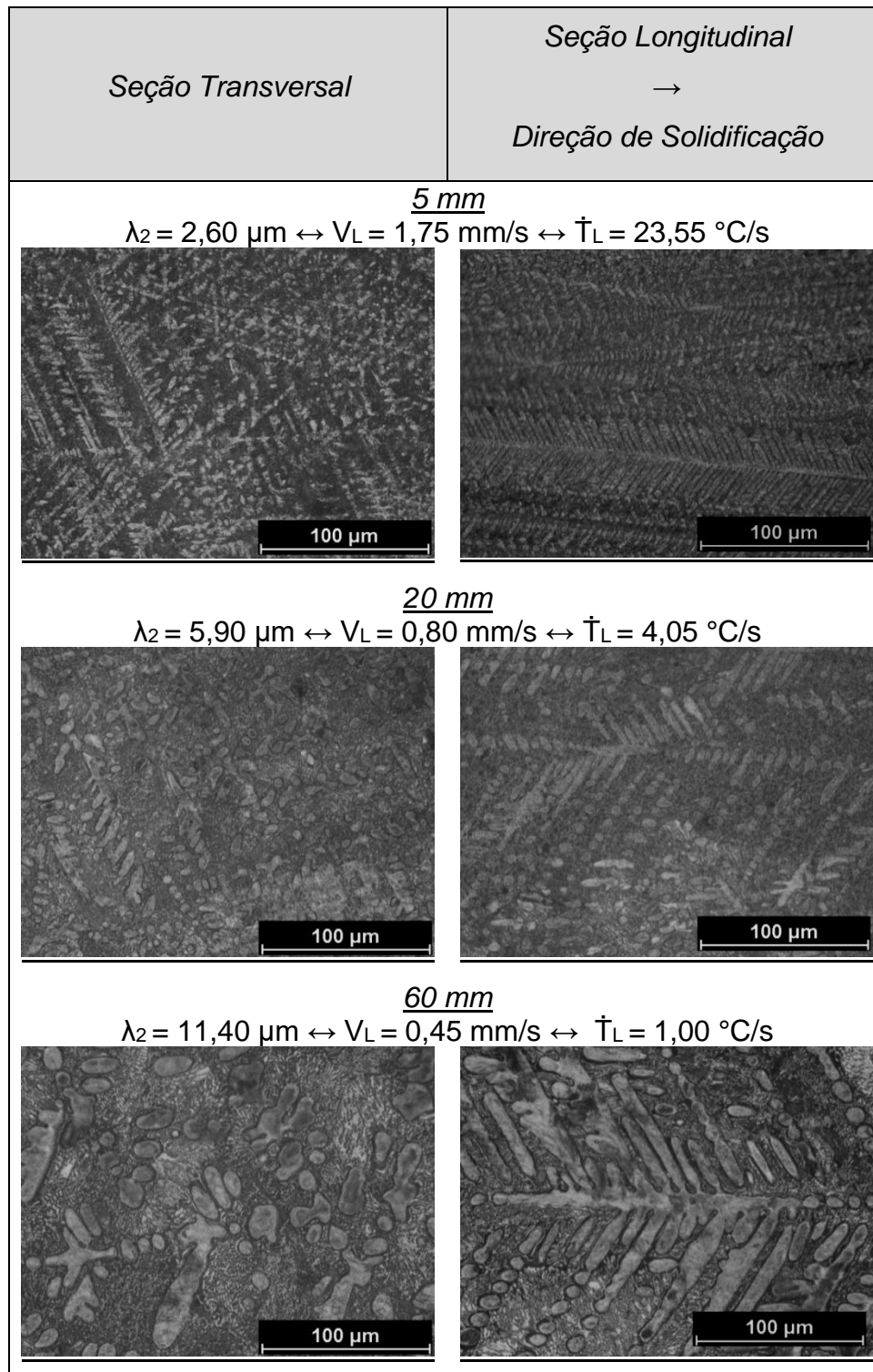


Figura 27: Microestruturas transversais e longitudinais para diferentes posições ao longo da liga Zn-8%Al-1,3%Cu.

### 5.3. ANÁLISES POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X E FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

Na Figura 28 tem-se o perfil de macrossegregação do cobre ao longo dos lingotes Zn-8%Al-0,8%Cu e Zn-8%Al-1,3%Cu. Observou-se para ambas as ligas não há evidências de macrossegregação, ou seja, que o teor de cobre permaneceu praticamente constante e ligeiramente inferior as composições nominais, com médias de 0,67% e de 1,05% para as ligas Zn-8%Al-0,8%Cu e Zn-8%Al-1,3%Cu, respectivamente. Esses perfis constantes de Cu podem estar relacionados com a distribuição homogênea de intermetálicos  $\tau'$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>3</sub>Zn ao longo das regiões eutéticas, bem como à presença de Cu nas dendritas ricas em Al.

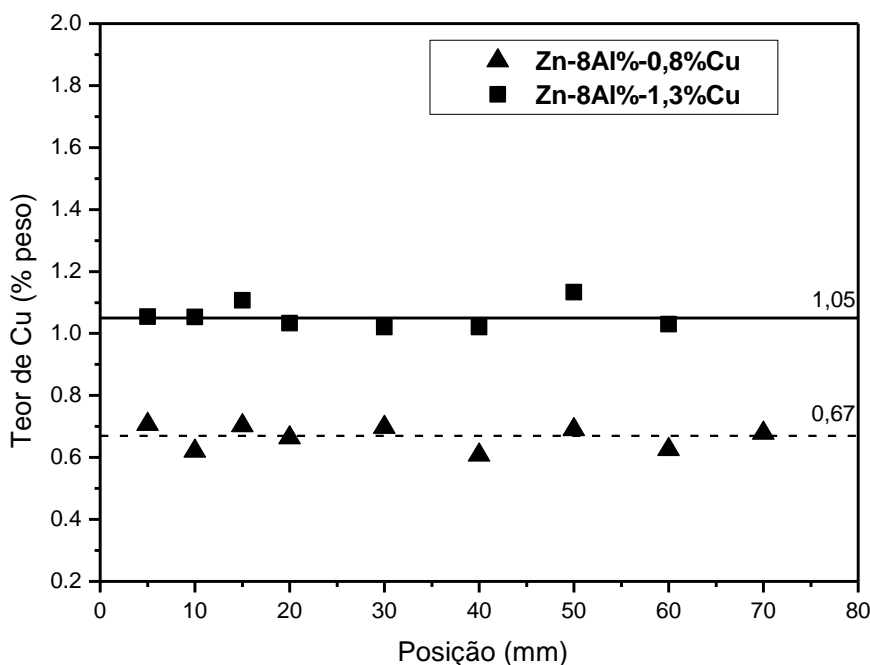


Figura 28: Mapeamento do teor de cobre em relação a posição das ligas Zn-8%Al-0,8%Cu e Zn-8%Al-1,3%Cu.

As Figuras 29 e 30 mostram os difratogramas de raios-X para as ligas Zn-8%Al-0,8%Cu e Zn-8%Al-1,3%Cu, respectivamente, considerando diferentes posições (5 mm, 30 mm e 70 mm) ao longo dos respectivos lingotes.

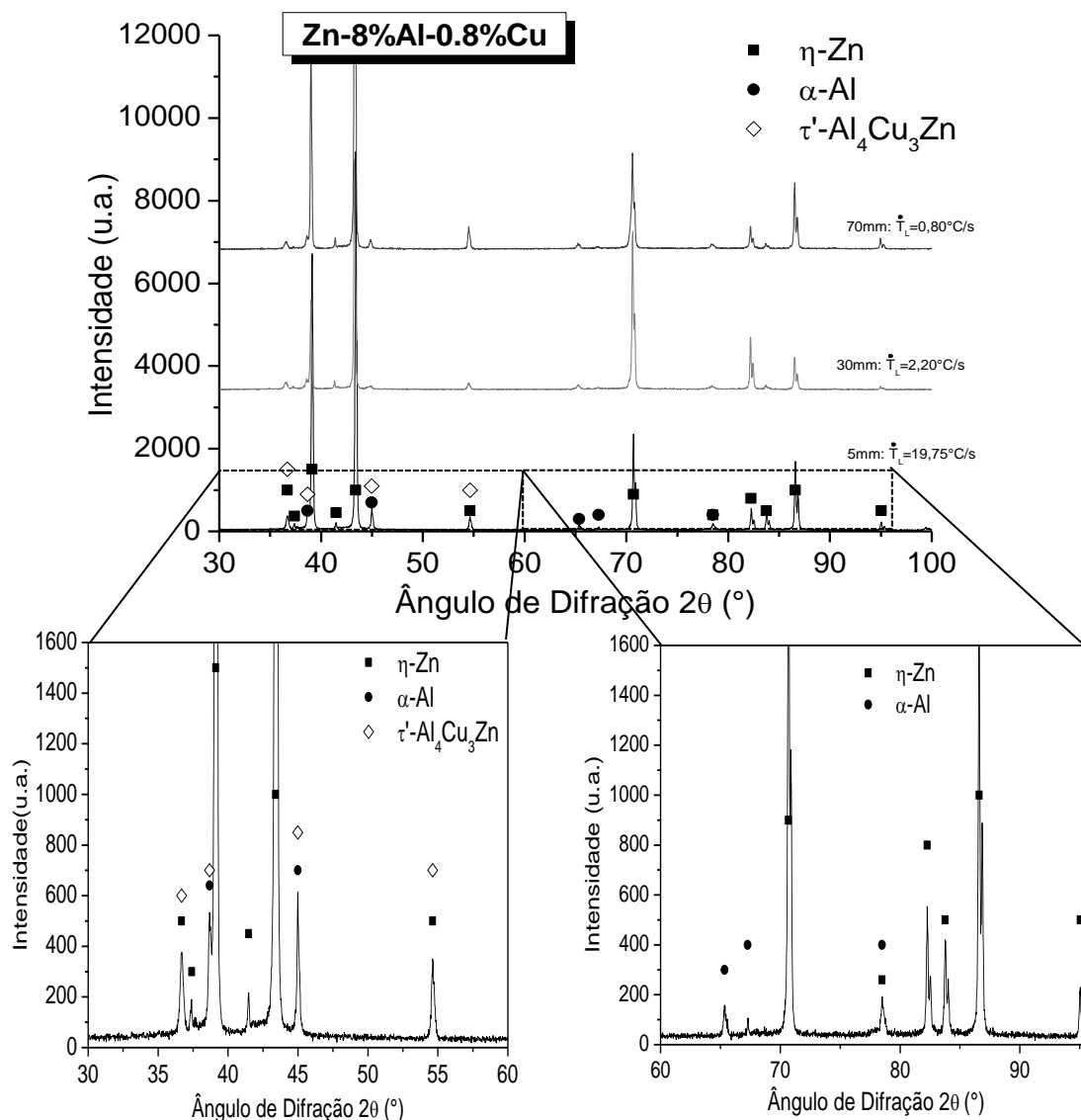


Figura 29: Difractogramas de raios-X de diferentes posições ao longo do lingote Zn-8%Al-0,8%Cu.

É possível identificar a presença das fases  $\eta$ , rica em zinco (Zn),  $\alpha$ , rica em alumínio (Al) e do intermetálico  $\tau'$ - $\text{Al}_4\text{Cu}_3\text{Zn}$ , confirmando as fases previstas no diagrama de fases do sistema ternário Zn-Al-Cu (Figura 18) reportado no capítulo IV – Procedimento Experimental. Considerando as Figuras 29 e 30, verificou-se que os picos associados com a fase intermetálica  $\tau'$ - $\text{Al}_4\text{Cu}_3\text{Zn}$  apresentaram uma intensidade ligeiramente crescente com a diminuição da taxa de resfriamento, ou seja, para posições mais afastadas na base refrigerada, como 70 mm a partir da interface metal/molde. Isso pode estar relacionado com o fato de que a fase  $\tau'$  estar preferencialmente nas regiões eutéticas, de forma qualitativa, conforme citaram Kim e coautores (2008) para

ligas Zn-(4-6%Al)-(1-6%Cu). Estes autores reportaram que a fase  $\varepsilon$ -CuZn<sub>4</sub> se forma juntamente com o eutético.

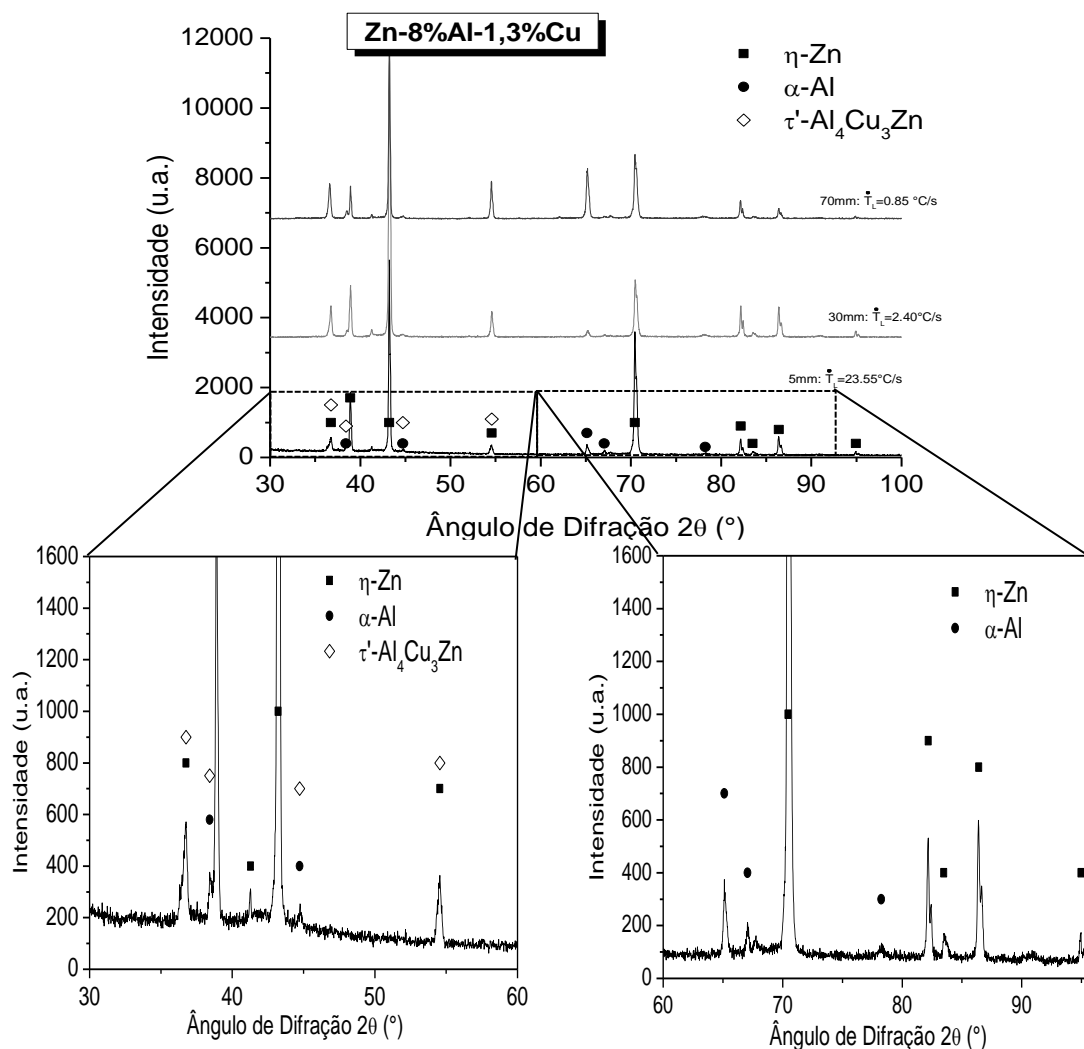


Figura 30: Difratogramas de raios-X de diferentes posições ao longo do lingote Zn-8%Al-1,3%Cu.

#### 5.4. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E MAPEAMENTO QUÍMICO POR ANÁLISE DE MEV/EDS

A Figura 31 mostra imagens MEV de uma típica microestrutura bruta de fusão para as ligas Zn-Al-Cu, detalhando as fases presentes. Observou-se uma microestrutura constituída:

- de uma matriz eutética composta de lamelas das fases Zn (cinza claro) e morfologias lamelares/fibrosas das fases Zn e Al (regiões escuras);
- de dendritas pró-eutéticas (Al') ricas em Al, contendo

lamelas alternadas de fase rica em Al (em preto) e rico em Zn (em cinza claro), provenientes da transformação eutetóide  $[(Al') \leftrightarrow (Al') + (Zn')]$ . A morfologia dos intermetálicos  $\gamma-Al_4Cu_3Zn$  (pontos cinza) não foi identificada por análise do MEV. Isso pode ter ocorrido porque as frações das partículas intermetálicas para ambas as ligas Zn-Al-Cu são menores que 4%, de acordo com a simulação da Figura 24. Kim e co-autores (2008) que estudaram a microestrutura, propriedades mecânicas e soldabilidade das ligas Zn-(4-6%Al)-(1-6%Cu) para aplicações em alta temperatura relataram que as partículas intermetálicas  $\epsilon-CuZn_4$  foram formadas junto com o eutético durante a solidificação da liga ternária Zn-Al-Cu.

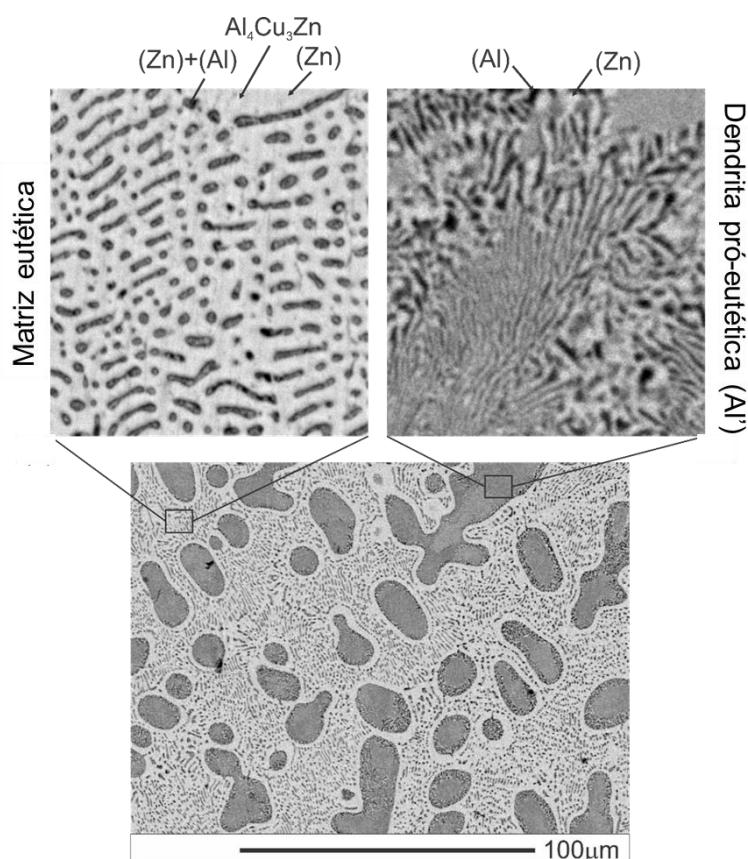


Figura 31: (a) microestrutura típica das ligas Zn-8%Al-xCu solidificadas direcionalmente, destacando (b) matriz eutética e (c) dendrita pró-eutética.

A Figura 32 apresenta os mapeamentos químicos, de forma qualitativa, dos elementos de liga constituintes das ligas investigadas, Zn, Al e Cu, a fim de identificar a localização preferencial de seus átomos nas fases presentes.

Observou que a fase rica em Al (em roxo) está concentrado principalmente na região dendrítica, visto que as tais regiões foram originadas da transformação eutética  $[(Al') \leftrightarrow (Al') + (Zn')]$ . Além disso, o Al está ligeiramente presente nas estruturas lamelares da matriz eutética. O Cu (em amarelo) está disperso na microestrutura nas dendritas pró-eutéticas (ricas em Al), mas principalmente na matriz eutética, indicando que as partículas intermetálicas  $\tau'$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>3</sub>Zn estão preferencialmente nestas regiões. Com relação à presença do Cu nas dendritas ricas em Al, Pola e coautores (2020) mencionaram que o Cu estará sendo consumido principalmente em solução sólida para teores menores que 2% (em peso), o que é visto para o presente estudo. Hekimoğlu e Savaşkan (2016), que estudaram ligas Zn-Al-Cu e Zn-Al-Cu-Si, reportaram que o Cu se concentrou principalmente nas regiões interdendríticas devido a formação do intermetálico CuZn<sub>4</sub>. Pürçek e coautores (2002) também mencionaram o mesmo comportamento devido a formação de partículas intermetálicas ricas em Cu por toda região eutética em ligas Zn-Al-Cu-Si.

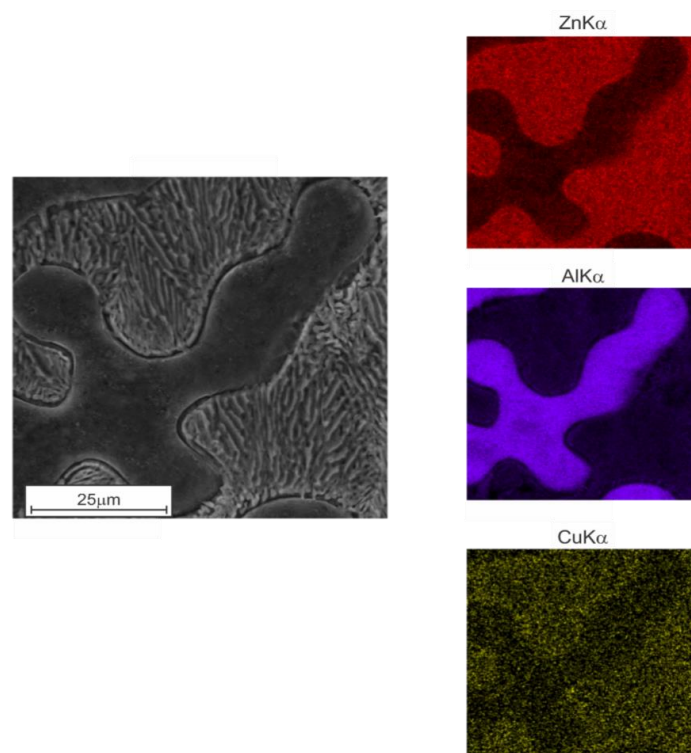


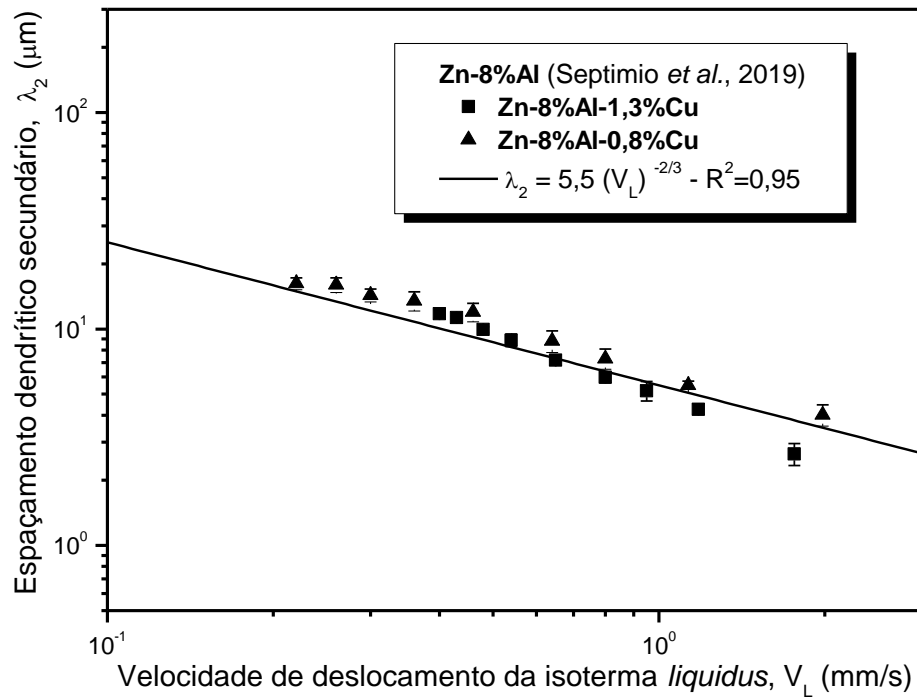
Figura 32: Mapeamento químico elemental via MEV/EDS para as ligas Zn-8%Al-x%Cu solidificadas direcionalmente a 0,70°C/s.

## 5.5. LEIS DE CRESCIMENTO MICROESTRUTURAL

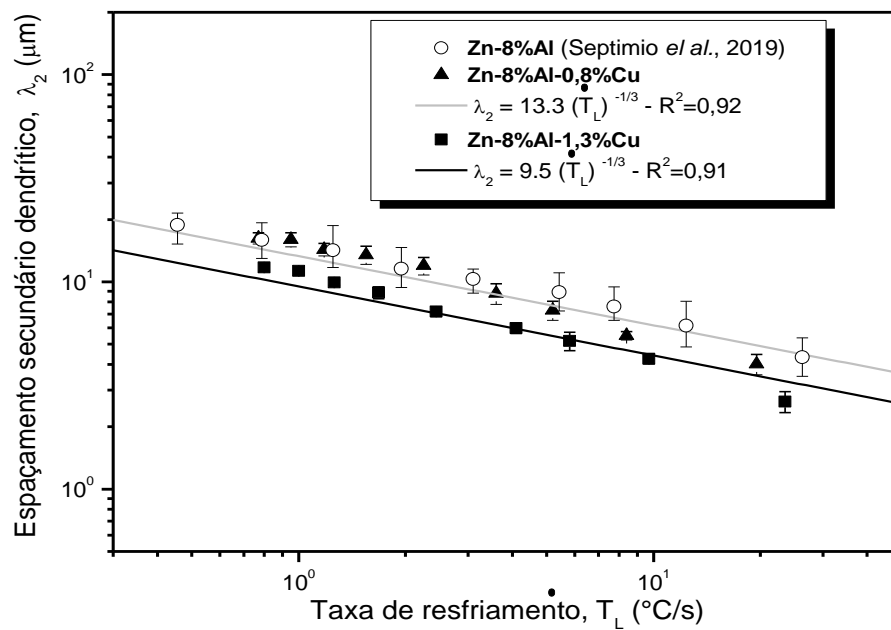
A Figura 33 apresenta, respectivamente, as evoluções dos espaçamentos dendríticos secundários ( $\lambda_2$ ) em função da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* ( $V_L$ ) e da taxa de resfriamento ( $\dot{T}_L$ ) para as ligas Zn-8%Al (SEPTIMIO, 2019), Zn-8%Al-0,8%Cu e Zn-8%Al-1,3%Cu. Utilizou-se relações lineares (Figuras 33a e 33b) para ajustar os pontos experimentais. Cada ponto nos gráficos é uma média de 40 medidas em cada posição analisada com seus respectivos desvios padrões (barras de erro). Os coeficientes de relação ( $R^2$ ) foram adicionados nos gráficos com no intuito de indicar tais ajustes.

As variações de  $\lambda_2$  com a velocidade da isoterma *liquidus* ( $V_L$ ) e taxa de resfriamento ( $\dot{T}_L$ ) foram caracterizadas pelos expoentes  $-2/3$  e  $-1/3$ , respectivamente. Na Figura 33a, verificou-se que uma única lei de crescimento,  $\lambda_2 = 5,5 (V_L)^{-2/3}$ , foi capaz de descrever o comportamento de  $\lambda_2$  com  $V_L$ . Notou-se, na Figura 31b, que a adição 1,3%Cu na liga Zn-8%Al refinou ligeiramente a estrutura dendrítica secundária, principalmente para as posições mais próximas da base refrigerada, onde os valores de  $V_L$  e de  $\dot{T}_L$  são maiores.

Para descrever o desenvolvimento do espaçamento secundário ( $\lambda_2$ ) em função dos parâmetros térmicos de solidificação, alguns pesquisadores propuseram leis na forma de potência como: nas ligas hipoeutéticas Zn-Al (OSÓRIO, 2000) foi utilizado o expoentes  $-1/2$  em função da posição; nas ligas Zn-Mg (VIDA, 2017), fez-se uso dos expoentes  $-1/3$  para  $\dot{T}_L$  e  $-2/3$  para  $V_L$ ; nas ligas Zn-Bi (SEPTIMIO, 2019) utilizou-se os expoentes  $-2/3$  para  $V_L$  e  $-1/3$  para  $\dot{T}_L$ . Com isso, observou-se que os expoentes experimentais utilizados ( $-1/3$  para  $\dot{T}_L$  e  $-2/3$  para  $V_L$  no presente trabalho está de acordo com outras pesquisas para ligas à base de Zn, também solidificadas sob regime transiente de fluxo de calor.



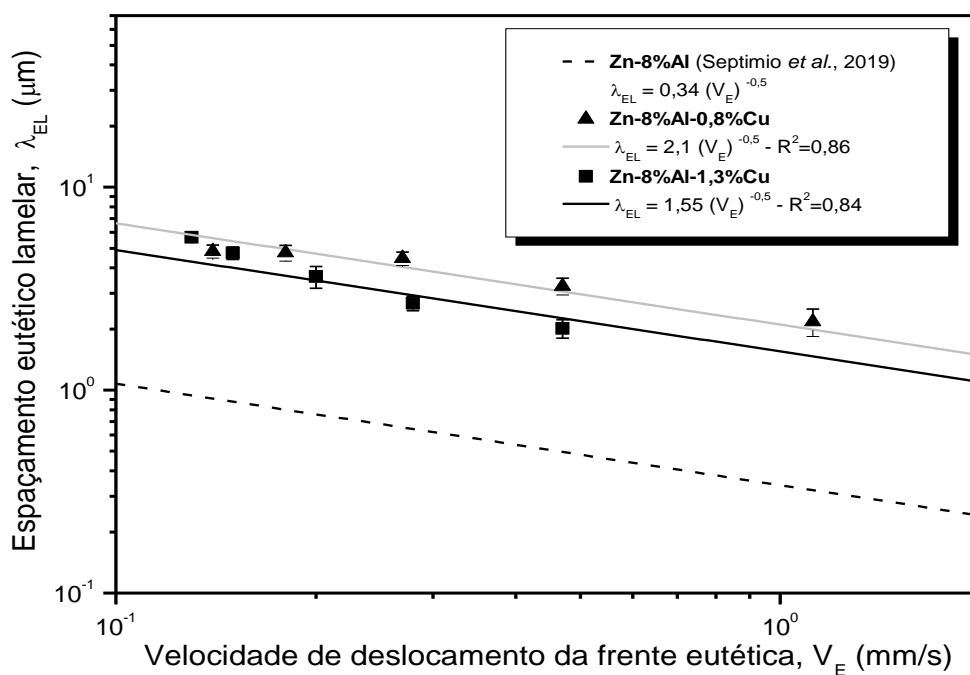
(a)



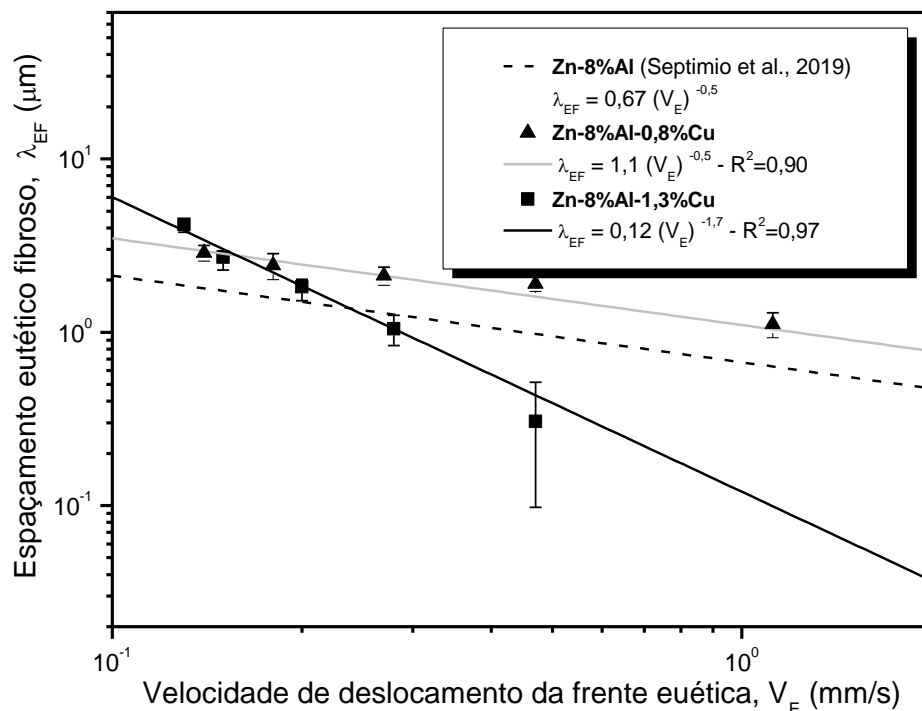
(b)

Figura 33: Evolução do espaçamento dendrítico secundário ( $\lambda_2$ ) em função (a) da posição (P), (b) da velocidade da isoterma *liquidus* ( $V_L$ ) e (c) da taxa de resfriamento ( $\dot{T}_L$ ).

A Figura 34 exibe a evolução dos espaçamentos lamelares ( $\lambda_{EL}$ ) e fibrosos eutético ( $\lambda_{EF}$ ) como uma função da velocidade de deslocamento da frente eutética ( $V_E$ ) ao longo dos lingotes Zn-Al-Cu. Um expoente  $-1/2$  caracteriza a variação experimental de  $\lambda_{EL}$  e  $\lambda_{FL}$  com  $V_E$ , que é a mesma lei de potência relatada por Dias *et al.* (2014), Santos *et al.* (2014; 2015), Vida *et al.* (2016) e Septímio *et al.* (2020), considerando ligas à base de Zn. As adições de cobre causaram um engrossamento das estruturas eutéticas lamelares e fibrosas. A única exceção foi a liga Zn-8%Al-1,3%Cu, que exibiu um expoente de  $-1,7$  para caracterizar a evolução de  $\lambda_{FL}$  com  $V_E$ , permitindo inferir que o maior teor de Cu na liga Zn-Al contribuiu para refinar a estrutura eutética fibrosa.



(a)



(b)

Figura 34: Variações eutéticas (a) lamelares ( $\lambda_{EL}$ ) e dos (b) espaçamentos fibrosos ( $\lambda_{FL}$ ) com a velocidade de deslocamento da frente eutética ( $V_E$ ) para as ligas Zn-8%Al-x%Cu.

## 5.6. DUREZA

A Figura 35 mostra a variação de microdureza Vickers com a posição ao longo dos lingotes Zn-8%Al (SEPTIMIO, 2019), Zn-8%Al-0,8%Cu e Zn-8%Al-1,3%Cu. Cada ponto no gráfico representa uma média de 10 medidas para cada posição, e as barras de erro, são os seus respectivos desvios padrões. As linhas foram inseridas para indicar os valores médios numa visão mais panorâmica dos dados.

Foram observados aumentos de aproximadamente 30% (de 66,9HV para 86,9HV) e 73,4% (de 66,9HV para 116HV) na dureza da liga Zn-8%Al com adições de 0,8% e 1,3%Cu, respectivamente. Para o teor de 0,8%Cu, isso ocorre apesar dos valores de espaçamento dendrítico ( $\lambda_2$ ) não variarem de forma significativa. Isso ocorre porque, conforme reportaram Pola et al., (2020), para teores menores que 2% (em peso), o Cu promove endurecimento por

solução sólida em ligas Zn-Al. Para teor de 1,3%Cu, a dureza é muito superior a Zn-8%Al devido ao refinamento de  $\lambda_2$ , e ao maior efeito endurecedor do cobre, principalmente até 20mm.

Notou-se perfis constantes de dureza para as ligas Zn-8%Al (SEPTIMIO, 2019) e Zn-8%Al-0,8%Cu, enquanto que a liga Zn-8%Al-1,3%Cu apresentou variação. Nesse sentido, esta última liga foi a única que permitiu a construção de uma lei tipo Hall-Petch, correlacionando os valores de HV com o inverso do espaçamento fibroso eutético ( $\lambda_{EF}$ ), conforme Figura 36. Verificou-se que a diminuição de  $\lambda_{EF}$  causa aumento da dureza, obedecendo a lei  $HV = 70 + 25 \lambda_{EF}^{-1/2}$ .

O maior de valor de dureza obtido para a liga Zn-8%Al-1,3%Cu foi de 116HV na posição P = 5 mm a partir de base do lingote, como pode ser visto na Figura 35. Este valor está associado principalmente ao refinamento de  $\lambda_{EF}$ , aos efeitos de endurecimento causados pela presença do intermetálico  $\tau'$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>3</sub>Zn e átomos de Cu em solução sólida.

Yilmazer e Çardili (2020), estudando o comportamento de solidificação da liga ternária Zn-7%Al-3%Cu sob regime estacionário de fluxo de calor, descreveram que maiores valores de dureza Vickers foram obtidos para maiores valores de velocidade de solidificação e gradiente térmico, que estão associados com estruturas mais refinadas. Outros estudos sobre o comportamento de solidificação de ligas à base de Zn como Zn-Cu (BRITO, 2012), Zn-Ag (DIAS FILHO, 2013), Zn-Mg (VIDA et al., 2019) e Zn-Sn (SANTOS, 2016) abordaram leis experimentais do tipo Hall-Petch, relacionando dureza e com espaçamentos celulares e eutéticos.

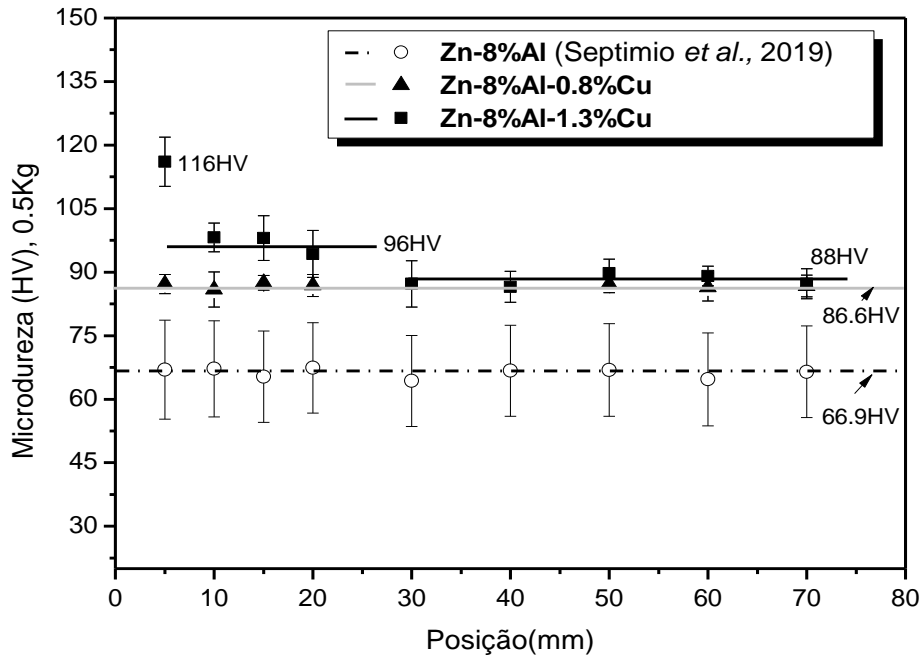


Figura 35: Variação da microdureza Vickers com a posição ao longo dos lingotes Zn-8%Al, Zn-8%Al-0,8%Cu e Zn-8%Al-1,3%Cu.

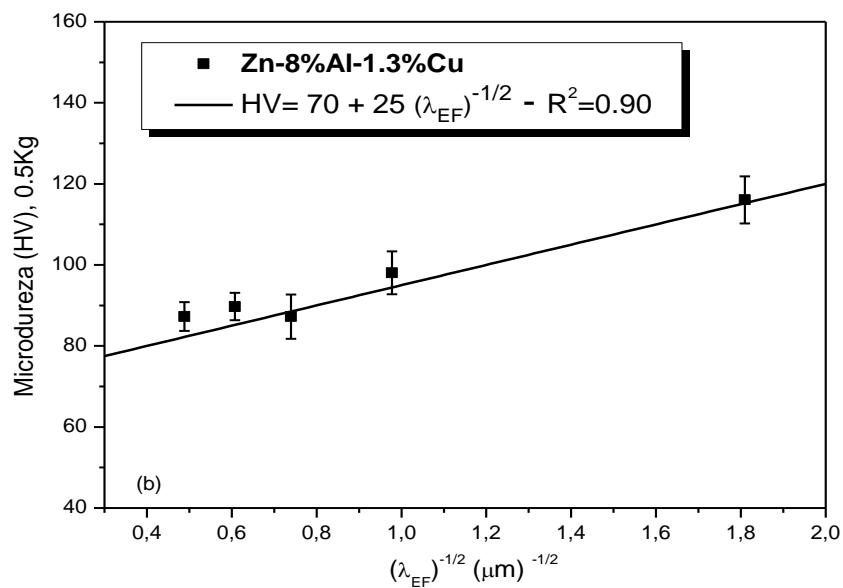


Figura 36: Microdureza Vickers em função  $\lambda_{EF}^{-1/2}$  para a liga Zn-8%Al-1,3%Cu.

## 5.7. RESISTÊNCIA AO DESGASTE

Os ensaios de desgaste foram realizados a seco em amostras das posições 5, 10, 15, 40 e 60 mm a partir da interface metal/molde dos lingotes

Zn-Al-Cu. Para cada posição foram realizadas pelo menos dois ensaios de desgaste. Este ensaio não é normatizado e o tribômetro não é provido de célula de carga, não sendo possível a determinação do coeficiente de atrito. O ensaio produz uma região desgastada em forma de calota, sendo seu diâmetro utilizado para a obtenção do volume desgastado segundo a Equação 5, onde  $V_D$  é o volume removido,  $D$  é o diâmetro médio da calota e  $R$  o raio da esfera (COSTA *et al.*, 2016):

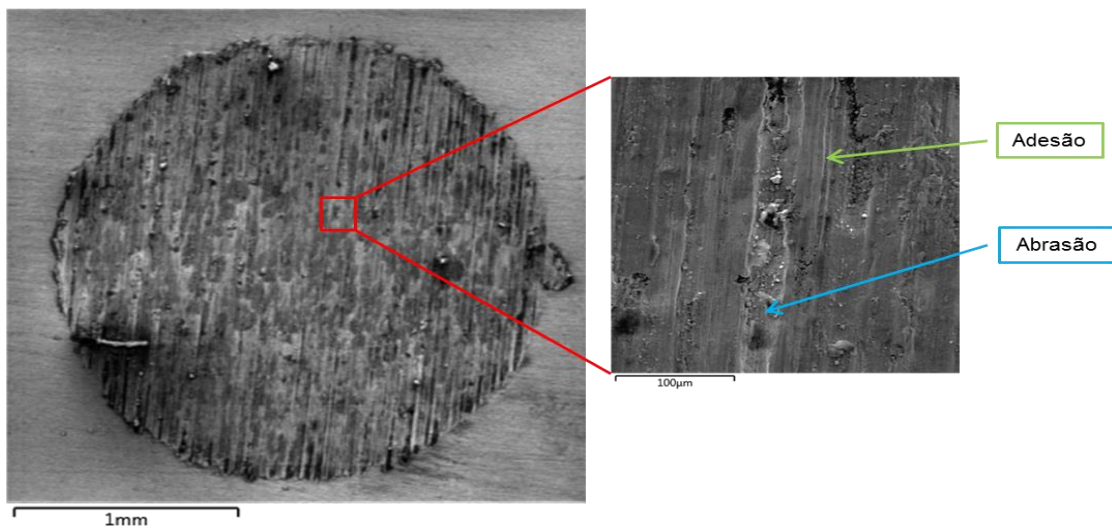
$$V_D = \pi D^4 / 64 R^2 \quad \text{Equação 5}$$

A taxa de desgaste é dependente das condições de deslizamento, pois a menor alteração que ocorrer pode levar a mudanças significativas nos mecanismos de desgaste. Ela é dependente do volume de desgaste ( $V_D$ ) e da distância percorrida ( $S$ ), como mostra a Equação 6 (COSTA *et al.*, 2015):

$$T_D = V_D / S \quad \text{Equação 6}$$

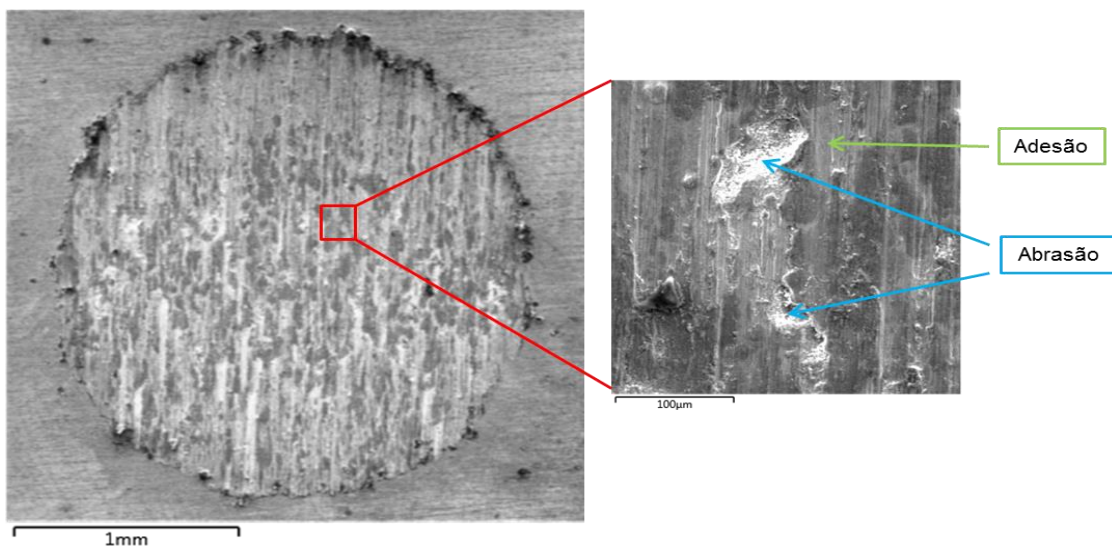
Na Figura 37 tem-se as micrografias das calotas para as ligas Zn-8%Al-0,8%Cu e Zn-8%Al-1,3%Cu obtidas via microscópio eletrônica de varredura (MEV). Para as duas composições analisadas, a morfologia da superfície de desgaste indicou dois mecanismos de desgaste. O primeiro do tipo adesivo de dois corpos (setas verdes) seguido do mecanismo abrasivo de 3 corpos (setas azuis), conforme indicações na Figura 37. As fases constituintes das ligas Zn-Al-Cu afetam diretamente a resistência ao desgaste e os mecanismos de desgastes.

5 mm

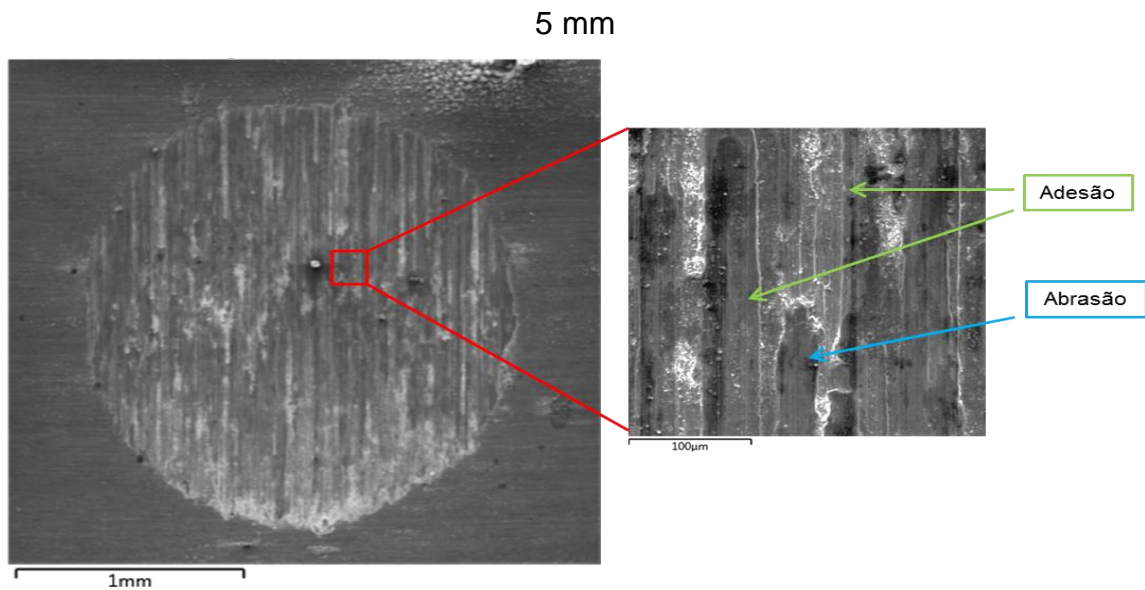


(a)

60 mm

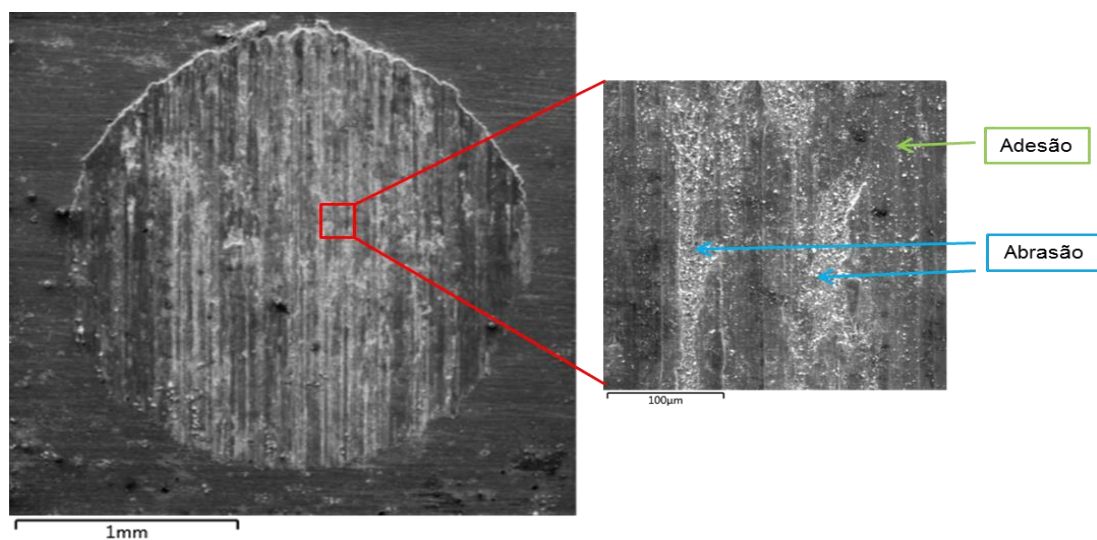


(b)



(c)

60 mm



(d)

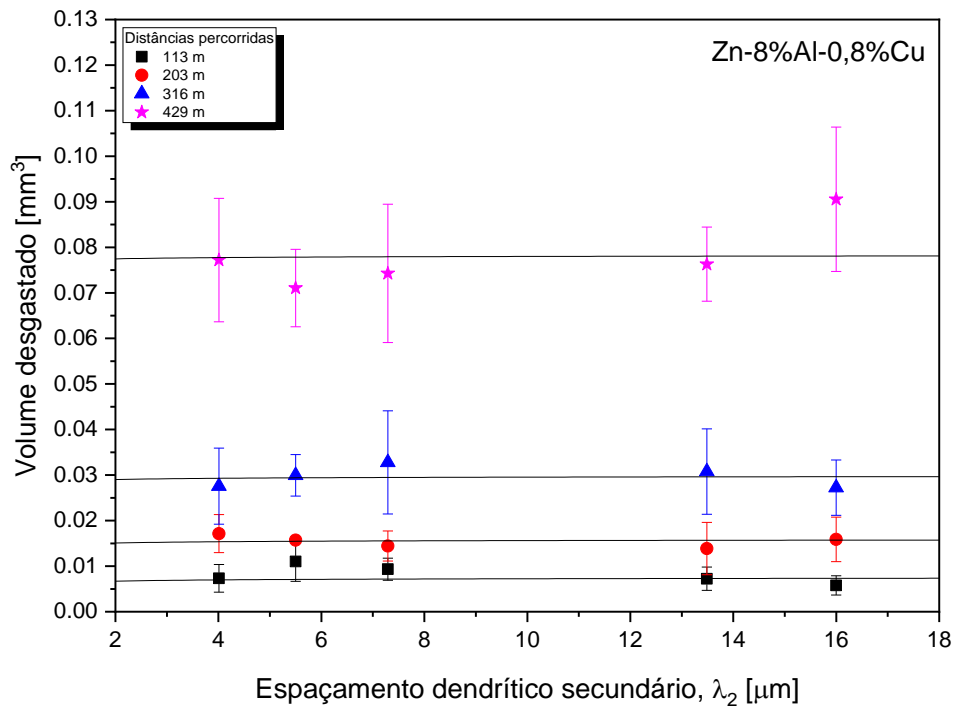
Figura 37: Imagens MEV das calotas formadas pelos ensaios de desgaste destacando os mecanismos de desgaste presentes nas ligas (a,b) Zn-8%Al-0,8Cu e (c,d) Zn-8%Al-1,3%Cu.

O mecanismo adesivo é mais severo que o abrasivo, apresentando maior volume de remoção de material (STACHOWIAK, 2006). A liga Zn-8%Al-0,8%Cu parece exibir uma transição de mecanismo mais rápida que a liga com 1,3%Cu, reduzindo o volume desgastado, conforme mostra as Figuras 35 e 36. Esse comportamento pode estar relacionado com a menor fração do

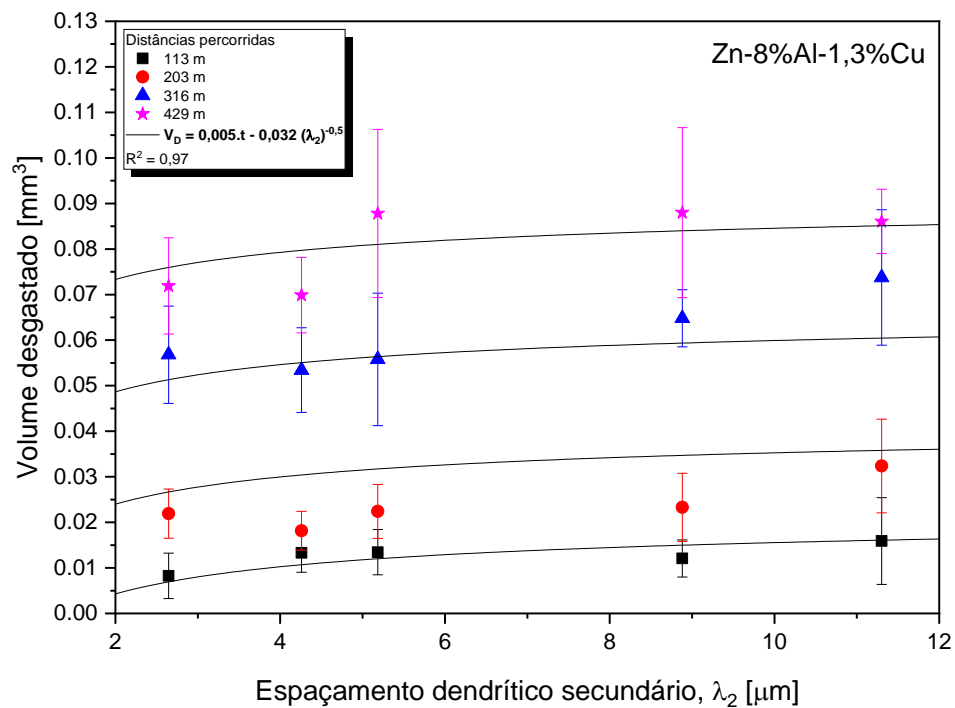
intermetálico  $\tau'$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>3</sub>Zn (1,5%- conforme simulação do Thermocalc), que pode ser levado para o sistema de desgaste (esfera, amostra e material removido), alterando a dinâmica dos mecanismos de desgaste. A liga Zn-8%Al-1,3%Cu, por apresentar maior fração de  $\tau'$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>3</sub>Zn, pode estar facilitando a remoção de material, aumentando o volume desgastado e taxa de desgaste. Por exemplo, considerando a distância percorrida de 316m (pontos azuis) e  $\lambda_2=10$   $\mu$ m, os valores de  $V_D$  são 0,03 mm<sup>3</sup> e 0,06 mm<sup>3</sup> para as ligas Zn-8%Al-0,8%Cu e Zn-8%Al-1,3%Cu, respectivamente. As Figuras 38 e 39 mostram a variação de volume desgastado ( $V_D$ ) e taxa de desgaste ( $T_D$ ) com o espaçamento dendrítico secundário ( $\lambda_2$ ), respectivamente, para as ligas Zn-8%Al-0,8%Cu e Zn-8%Al-1,3%Cu.

Notou-se que apenas a liga Zn-8%Al-1,3%Cu apresentou uma ligeira variação de  $V_D$  e  $T_D$  com a evolução de  $\lambda_2$ . Esse comportamento está associado com os maiores valores de dureza encontrados para as posições iniciais do lingote Zn-8%Al-1,3%Cu, com posterior redução para as posições mais afastadas da base refrigerada, conforme discutido anteriormente na Figura 37. Além disso, para estruturas mais grosseiras (maiores valores de  $\lambda_2$ ), onde a dureza menor, existe uma maior facilidade para remoção de material. Outra explicação para o maior volume desgastado da liga Zn-8%Al-1,3%Cu é que esta liga apresenta uma renovação no ciclo de mecanismo de desgaste adesivo, decorrentes das fases que compõem o sistema de desgaste (esfera, amostra e material removido), tendo uma remoção mais efetiva de material durante os ensaios de desgaste.

É importante destacar que nos ensaios de desgaste há sempre riscos de oscilações nos resultados devido ao controle total do material removido, sendo necessárias análises complementares como DRX e MEV para entender melhor os mecanismos de desgaste presentes.

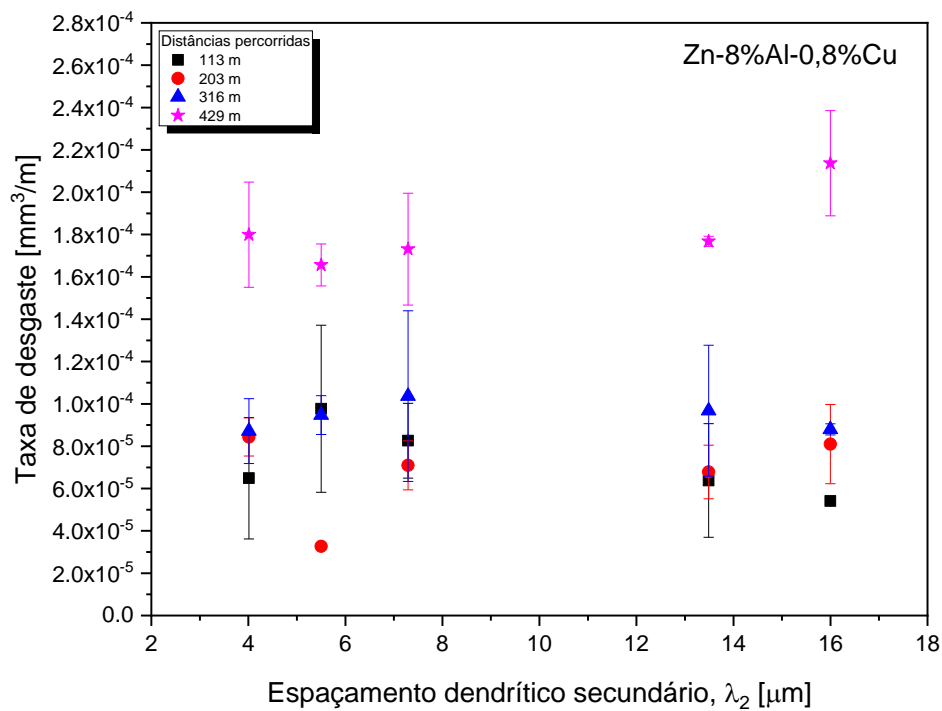


(a)

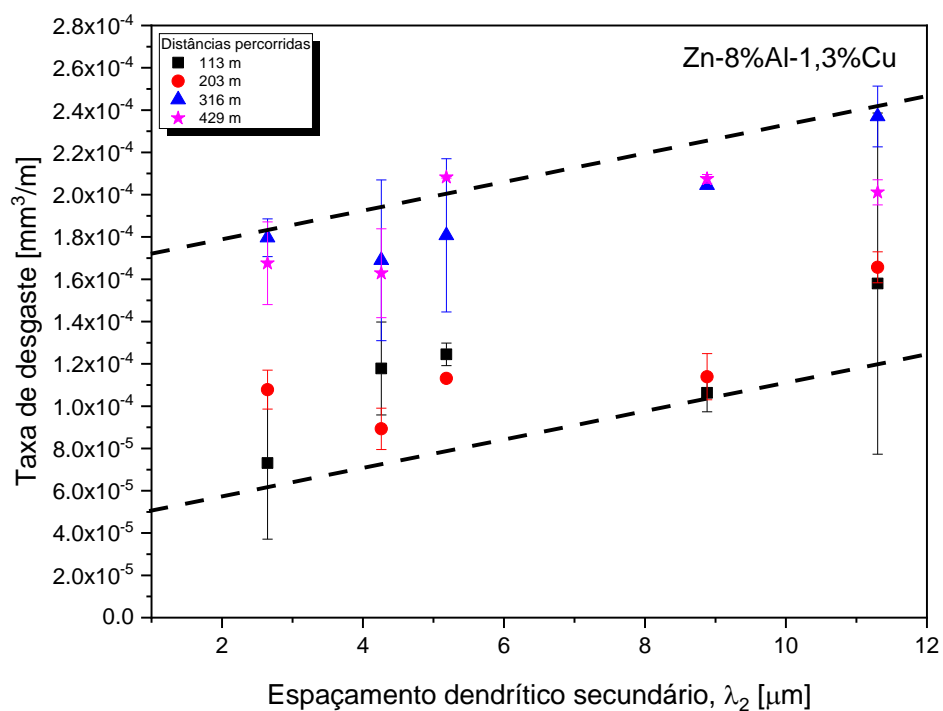


(b)

Figura 38: Variação do volume desgastado ( $V_D$ ) em função do espaçamento dendrítico secundário ( $\lambda_2$ ) para as ligas (a) Zn-8%Al-0,8%Cu e (b) Zn-8%Al-1,3%Cu.



(a)



(b)

Figura 39: Variação da taxa de desgaste em relação ao espaçamento dendrítico secundário ( $\lambda_2$ ) das ligas (a) Zn-8%Al-0,8%Cu e (b) Zn-8%Al-1,3%Cu.

## 6. CONCLUSÕES

Considerando os resultados das análises teórica e experimental desenvolvidas para ligas Zn-8%Al-xCu, os seguintes pontos podem ser destacados:

1. As macroestruturas das ligas Zn-8%Al-0,8Cu e Zn-8%Al-1,3%Cu exibiram grãos colunares, evidenciando a direcionalidade do processo de solidificação. Os parâmetros térmicos de solidificação como velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* ( $V_L$ ) e taxa de resfriamento ( $\dot{T}_L$ ) diminuíram com o gradativo afastamento da base refrigerada. Essa diminuição de  $V_L$  e  $\dot{T}_L$  são explicadas pelo aumento das resistências térmicas que são criadas durante a solidificação direcional;

2. As ligas Zn-8%Al-0,8Cu e Zn-8%Al-1,3%Cu apresentaram microestruturas brutas de fusão consistindo de uma matriz eutética formada por uma fase rica em Zn com lamelas e fibras de fases (Al+Zn), além de intermetálicos  $\tau'$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>3</sub>Zn, e dendritas pró-eutéticas (Al') ricas em Al, contendo lamelas alternadas de Al e Zn;

3. De acordo com as leis de crescimento dendríticas experimentais, notou-se que a adição de 0,8%Cu à liga Zn-8%Al não promoveu alterações no espaçamento dendrítico secundário ( $\lambda_2$ ) com a evolução de  $V_L$  e  $\dot{T}_L$ , isto é, as leis de crescimento  $\lambda_2 = f(V_L)$  e  $\lambda_2 = f(\dot{T}_L)$  são as mesmas que aquelas derivadas da liga binária. No entanto, a adição de 1,3%Cu causou um leve refinamento dendrítico ao longo de todo o comprimento do lingote. Por outro lado, um efeito de engrossamento nas fibras e lamelas eutéticas pode ser observado com as adições de cobre à liga binária Zn-8%Al. A exceção foi a liga Zn-8%Al-1,3%Cu, que apresentou refinamento do eutético fibroso para taxas de crescimento eutético ( $V_E$ ) superiores a 0,30 mm/s;

4. O perfil de macrossegregação do Cu permaneceu constante ao longo de cada lingote, o que pode está relacionado com uma distribuição mais homogênea do intermetálico  $\tau'$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>3</sub>Zn;

5. As adições de Cu à liga Zn-8%Al promoveram aumento na dureza Vickers devido ao mecanismo de endurecimento por solução sólida e presença de intermetálicos  $\tau'$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>3</sub>Zn. Um aumento significativo na dureza de 73,4%,

de 66,9 HV para 116 HV, na posição  $P = 5$  mm foi observado para a liga Zn-8% Al-1,3% Cu, que está também associada com o refinamento do eutético fibroso;

6. O volume desgastado e a taxa de desgaste das ligas Zn-8%Al-0,8Cu e Zn-8%Al-1,3%Cu apresentaram nenhuma e ligeira variação, respectivamente. A liga Zn-8%Al-0,8%Cu exibiu maior resistência ao desgaste em comparação à liga com 1,3%Cu, sendo este comportamento associado a mudança mais rápida do mecanismo adesivo para o abrasivo e também com a menor fração de  $\tau'$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>3</sub>Zn no sistema de desgaste.

### **SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Investigar os mecanismos de corrosão do sistema Zn-Al-Cu por meio de ensaio eletroquímico e curva de polarização, considerando os teores de Cu examinados;
- Avaliar a influência do teor de Cu no comportamento mecânico das ligas Zn-Al-Cu através de ensaios de tração.

## REFERÊNCIAS

ABIFA, disponível em: <<http://www.abifa.org.br/revista6/index.html#p=40>>. Acesso em: 06 de Fevereiro de 2020.

AL-QAWABAH, S. M. A.; AL-QAWABEHA, U. F.; MAHASNEH A. A. Effect of copper addition on the mechanical behavior, microstructure, and microhardness of Zn-21%Al cast alloy. *Canadian Journal of Pure & Applied Sciences*. v. 4(3), p. 1283-1287, 2010.

AKAMATSU, S.; FAIVRE, G.; IHLE, T. Symmetry-broken double fingers and seaweed patterns in thin-film directional solidification of a nonfaceted cubic crystal. *Phys. Rev. E*. v. 51, p. 4751-4773, 1995.

ASM HANDBOOK. Properties and Selection: nonferrous alloys and purpose materials. v. 2, p. 527-542, 1990.

AZEVEDO, H. M.; BOTELHO, T. M.; BARBOSA, C. R.; SOUSA, A. P.; COSTA, T. A.; ROCHA, O. L. Study of dry wear and resistance in samples of a horizontally solidified T6/heat-treated automotive AlSiMg alloy. *Tribology Letters*. v. 68:60, p. 1-17, 2020.

BABIĆ, M.; NINKOVIĆ, R. Zn-Al alloys as tribomaterials. *Tribology in industry*. v. 26(1,2), p. 3-7, 2004.

BARNHURST, R. J. Gravity casting of zinc-aluminium (ZA) alloys – from theory to practice. *F. Weinberg International Symposium on Solidification Processing*, p. 74-88, 1990.

BERTELLI, F. Modelagem numérica e análise experimental de parâmetros térmicos e microestruturais na solidificação radial de ligas binárias. 2012. 209 p. Tese (Doutorado). Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP.

BOWDEN, F. P.; ROWE, G. W. The adhesion of clean metals, Proc. Roy. Soc., London, Series A, Vol. 233, p. 429-442, 1956.

BOUCHARD, D.; KIRKALDY, J. S. Prediction of dendrites arm spacing in unsteady-and steady-state heat flow of unidirectionally solidified binary alloys. Metallurgical and Materials Transactions B. v. 28(4), p. 651-663, 1997.

BRADY, George S.; CLAUSER, Henry H.; VACCARI, John A. Materials Handbook. 15<sup>a</sup> ed. Mc Graw-Hill, 2006, 1115 p.

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

BROPHY, J. H.; ROSE, R. M.; WULFF, J. The structure and properties of materials: thermodynamics of structure. Hoboken: John Wiley and Sons, 1964. 216 p. v. 2.

BUCKLEY, D. H. Surface Effects in Adhesion, Friction, Wear and Lubrication, Elsevier, 1981.

BÜYÜK, U.; ENGIN, S.; MARAŞLI, N. Directional solidification of Zn-Al-Cu eutectic alloy by the vertical Bridgman method. Journal of Mining and Metallurgy. v. 51(1), p. 67-72, 2015.

CALLISTER JR. W. D. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. 5<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2002, 589 p.

CAMPOS FILHO, M. P.; DAVIES, G. J. Solidificação e fundição de metais e suas ligas. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos; São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1978, 246 p.

CANTÉ, M. V. Solidificação transitória, microestrutura e propriedades de ligas Al-Ni. 2009. 204 p. Tese (Doutorado). Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas-SP.

CASTANHO, M. A. P. Solidificação Unidirecional Transitória de Ligas Peritéticas do Sistema Pb-Bi. 2013. 202p. Teses (Doutorado). Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas-SP.

CHALMERS. B. Principles of solidification. New York: Krieger Pub Co, 1964. 319 p.

CHOUDHURY, P.; DAS, S.; DATTA, B. K. Effect of Ni on the wear behavior of a zinc-aluminum alloy. *Journal of Materials Science*. v. 37, p. 2103-2107, 2002.

COSTA, T. A.; FREITAS, E. S.; DIAS, M.; BRITO, C.; CHEUNG, N.; GARCIA, A. Monotectic Al-Si-Sn alloys directionally solidified: effects of Bi content, growth rate and cooling rate on the microstructural evolution and hardness. *Journal Alloys Compound*. v. 653, p. 243-254, 2015.

COSTA, T. A.; DIAS, M.; FREITAS, E. S.; CASTELETTI, L. C.; GARCIA, A. The effect of microstructure length scale on dry sliding wear behaviour of monotectic Al-Bi-Sn alloys. *Journal Alloys Compound*. v. 689, p. 767-776, 2016.

COSTA, T. A. P. de S. Microestruturas de solidificação e resistência ao desgaste de ligas monotéticas Al-Bi-Sn. 2016. 175 p. Tese (Doutorado). Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas-SP.

CRUZ, K. A. S. Microestrutura de solidificação, resistência mecânica e ao desgaste de ligas Al-Sn e Al-Si. 2008. 211 p. Tese (Doutorado). Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas-SP.

DIAS FILHO, J. M. da S. Análises térmicas e microestrutural na solidificação de ligas monofásica e peritéticas do sistema Zn-Ag. 2013. 96p. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas-SP.

DIAS, M.; BRITO, C.; BERTELLI, F.; ROCHA, O. L. Interconnection of thermal parameters, microstructure, macrosegregation and microhardness of unidirectionally solidified Zn-rich Zn-Ag peritectic alloys. *Materials & Design*. v. 63, p. 848-855, 2014.

DINIZ, A. E.; MARCONDES, F. C.; COPPINI, N. L. Tecnologia da Usinagem 105 dos Materiais. 9. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2014.

DORANTES-ROSALES, H. J.; LÓPEZ-HIRATA, V. M.; ZHU, Y. H. Decomposition process in a Zn-22wt.%Al-2wt.%Cu alloy. *Materials Science and Engineering*. v. 271, p. 366-370, 1999.

DUONG, H.; MOHAMED, F. A. Flow behavior of a superplastic Zn-22% Al alloy processed by equal channel angular pressing. *Metallurgical and Materials Transactions*. v. 32, p. 48-51, 2001.

DURMAN, M.; MURPHY, S. Precipitation of metastable  $\epsilon$ -phase in a hypereutectic zin-aluminium alloy containing copper. *Acta Metallurgica et Materialia*. v. 39, p. 2235-2242, 1991.

EAZALL, disponível em: <<https://www.eazall.com/zinc-die-casting-alloys>>. Acesso em: 20 de Março de 2020.

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

FLEMINGS, M. C. Solidification processing. New York: McGraw-Hill Education, 1974, 420 p.

FREDRIKSSON, H.; ÅKERLIND, U. Material processing during casting. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd. 2002, 434 p.

GALASSO, F. S. Unidirectionally Solidified Eutectics for Optical, Electronic, and Magnetic Applications. J. Metals. v. 19(6), p. 17-21, 1967.

GANCARZ, T.; PSTRUS, J.; FIMA, P.; MOSINSKA, S. Effect of Ag addition to Zn-12Al alloy on kinetics of growth of intermediate phases on Cu substrate. Journal of Alloys Compounds. v. 582, p. 313-322, 2014.

GARCIA, A. Solidificação: Fundamentos e Aplicação. 2ª ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2007, 399 p.

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

GERVAIS, E.; LEVERT, H.; BESS, M. The Development of a family zinc-base foundry alloys. AFS Transactions. v. 88, p. 183-194, 1980.

GOMES, L. G. Microestrutura dendrítica, macrossegregação e microporosidade na solidificação de ligas ternárias Al-Si-Cu. 2012. 205 p. Tese (Doutorado). Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas-SP.

GÓRNY, Z., SOBECZAK, J. (2005). Non-ferrous metals based novel materials in foundry practice. Croácia: za-pis (em polonês).

GOULART, P. R. Variáveis térmicas de solidificação, microestrutura e propriedades mecânicas de ligas hipoeutéticas Al-Si. 2005. 123p. Dissertação

(Mestrado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP.

HEKIMOĞLU, A.; SAVAŞKAN, T. Structure and mechanical properties of Zn-(5-25)Al alloys. *International Journal Materials Research*. v. 105(11), p. 1084-1089, 2014.

HEKIMOĞLU, A.; SAVAŞKAN, T. Lubricated friction and wear properties of Zn-15Al-(1-5)Cu alloys. *Turkish Journal of Electromechanics & Energy*. v. 1, p. 1-7, 2016.

HUTCHINGS, I., M., *Tribology: Friction and wear of engineering materials*, 1<sup>a</sup> ed., Hodder Headline PLC, London, UK, 1992.

ILZSG, disponível em: <<http://www.ilzsg.org/static/statistics.aspx?from=2>>. Acesso em: 15 de Março de 2020.

JAREÑO, E. D.; CASTRO, M. J.; MALDONADO, S. I.; ALVARADO HERNANDEZ, F. The effects of Cu and cooling rate on the distribution of épsilon phase in Zn-4Al-(3-5.6)Cu alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 490, p. 524-530, 2010.

JIMENEZ, A. R. S. Caracterización de una aleación eutéctica Zn-Al modificada con Cu. 1992, 89 p. Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ciencias, México.

JOVANOVIĆ, M. T.; BOBIĆ, I.; DJURIĆ, B.; GRAHOVACA, N.; ILIĆ, N. Microstructural and sliding wear behaviour of a heat-treated zinc-based alloy *Tribology Letters*, v. 25, n. 3, p. 173-184, 2007.

KAMIYA, Y.; NINOMIYA, M.; UESUGI, T.; TAKIGAWA, Y.; HIGASHI, K. Effect of small addition of Si on superplastic elongation at room temperature in Zn-Al eutectoid superplastic alloy. *Advanced Materials Research*. v. 922, p. 328-331, 2014.

KIM, S-J.; KIM, K-S.; KIM, S-S.; KANG, C-Y.; SUGANUMA, K. Characteristics of Zn-Al-Cu Alloys for High Temperature Solder Application. *Materials Transactions*. v. 49 (7), p. 1531-1536, 2008.

KOTADIA, H. R.; MOKHTHTARI, O.; CLODE, M. P.; GREEN, M. A.; MANNAN, S. H. Intermetallic compound growth supervision at high temperature in SAC solders with Zn addition on Cu and Ni-P substrates. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 511, p. 176-188, 2012.

KRAJEWSKI, W. K. Microstructural features of the in-situ ZnAl-based MMCs doped with Ti. *Metals*. v. 15, p. 1-5, 2001.

KÜBEL, E. J. *Advanced Materials and Processes*. Metal Progress. v. 7, p. 51-57, 1987.

KURZ, W.; FISHER, D. J. *Fundamental of solidification*. 4<sup>a</sup> ed. Switzerland: Trans Tech Publications Ltd, 1981/1984/1986/1989/1992/1998/2005, 304/305 p.

KRUPIŃSKA, B.; KRUPIŃSKI, M.; RDZAWSKI, Z.; LABISZ, K.; KRÓL, M. Characteristic of cast Zn-Al-Cu alloy microstructure after modification. *Archives of Foundry Engineering*. v. 14, p. 77-82, 2014.

KRUPIŃSKI, M.; KRUPIŃSKA, B.; LABISZ, K.; RDZAWSKI, Z.; TAŃSKI, T. Effect of chemical composition modification on structure and properties of the cast Zn-Al-Cu alloys. *Journal of Materials: Design and Application*. v. 230(3), p. 805-812, 2016.

KRUPIŃSKI, M. Crystallisation kinetics and structure of modified Zn-Al-Cu alloys. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. v. 134, p. 181-187, 2018.

LEE, P. P.; SAVAŞKAN, T.; LAUFER, E. Wear resistance and microstructure of Zn-Al-Si and Zn-Al-Cu alloys. *Wear*. v. 117, p. 79-89, 1987.

LEE, W.; BANG, K.; JUNG, S. Effect of intermetallic compound on the electrical and mechanical properties of friction welded Cu-Al bimetallic joints during annealing. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 390, p. 212-219, 2005.

LI, B. J.; CHAO, C. G. Phase transformation of Zn-4Al-3Cu alloy during heat treatment. *Metallurgical and Materials Transactions*. v. 30, p. 917-923, 1999.

LIANG, H.; CHANG, Y. A. A thermodynamic description for the Al-Cu-Zn system. *Journal of Phase Equilibria*. v. 19, p.25-3, 1998.

LUDEMA, K. C. Selecting material for wear resistance. *Wear of Materials*. Rhee, ASME, New York, p. 1-6

MAYAPPAN, R.; AHMAD, Z. A. Effect of Bi addition on the activation energy for the growth of Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub> intermetallic in the Sn-Zn lead-free solder. *Intermetallics*. v. 18, p. 730-735, 2010.

MENDOZA, A.; OROZCO, E.; MONTEMAYOR ALDRETE, J. On the fine grained lamellar microstructure transformation in Zn-20.2% Al-1.8% Cu alloy. *Journal of Materials Science Letters*. v. 11(19), p. 1285-1287, 1992.

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

MICHALIK, R.; CHMIELA, B. Study Nanohardness of phases occurring in ZnAl<sub>22</sub>Cu<sub>3</sub> and ZnAl<sub>40</sub>Cu<sub>3</sub> alloys. *Archives of Metallurgy and Materials*. v. 60, p. 621-626, 2015.

MINING TECHNOLOGY, disponível em: <<https://www.miningtechnology.com/comment/zinc-outlook-2019/>>. Acesso em: 06 de Março de 2020.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIAS, disponível em: <[http://www.mme.gov.br/documents/36108/449811/P39\\_RT65\\_Perfil\\_do\\_Zinco.pdf/c3da8a6e-3af7-1c6e-4217-3a9cd2d64990?version=1.0](http://www.mme.gov.br/documents/36108/449811/P39_RT65_Perfil_do_Zinco.pdf/c3da8a6e-3af7-1c6e-4217-3a9cd2d64990?version=1.0)>. Acesso em: 6 de Março de 2020.

MODI, O. P.; RATHOD, S.; PRASAD, B. K.; JHA, A. K.; DIXIT, G. The influence of alumina particle dispersion and test parameters on dry sliding wear behavior of zinc-based alloy. *Tribology Internacional*. v. 40, p. 1137-1146, 2007.

MOUTINHO, D. J. da C. Análise da evolução microestrutural e da formação de macrossegregação e microporosidade na solidificação unidirecional transitória de ligas ternárias Al-Cu-Si. 2012. 172p. Tese (Doutorado). Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas-SP.

MÜLLER, A. Solidificação e análise térmica dos metais. Porto Alegre: Editora da UFRGS, 2002, 280 p.

NADCA, disponível em: <<https://www.diecastingdesign.org/zinc-aluminum-alloy>>. Acesso em: 23 de Março de 2020.

NEGRETE, J.; TORRES, A.; TORRES-VILLASEÑOR, G. Thermal treatment of as-extruded eutectoid Zn-21.2Al-1.9wt%Cu alloy. *Journal of Materials Science Letters*. v. 14, p. 1092-1094, 1995.

OHNO, A. Solidificação dos metais. São Paulo: LCTE, 1988, 185 p.

OSÓRIO, W. R. R. Correlação entre parâmetros da solidificação microestrutura e propriedades mecânicas de ligas Zn-Al. 2000. 199 p. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas-SP.

OSÓRIO, W. R. R. Análise da influência de parâmetros estruturais da solidificação de metais e ligas na resistência à corrosão. 2004. 223 p. Tese (Doutorado). Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas-SP.

PIZARRO PASTENE, M.; FORNARIO, O.; OCHOA MEDINA, H. Study of directional solidification of Zn-Al alloys. *Procedia Materials Science*, v. 1, p. 87-94, 2012,

POLA, A.; ROLLEZ, D.; PRENGER. Zinc alloy family for foundry purposes. *World of Metallurgy – ERZMETALL*. v. 68, p. 354-358, 2015.

POLA, A.; MONTESANO, L.; GELFI, M.; LA VECCHIA, G. M. Comparison of the sliding wear of a novel Zn alloy with that of two commercial Zn alloys against bearing steel and leaded brass. *Wear*. v. 368-369, p. 445-452, 2016.

POLA, A.; TOCCI, M.; GOODWIN, F. E. Review of microstructures and properties of zinc alloys. *Metals*. V10, p. 253, 2020.

PRASAD, B. K. Effect of microstructure on the sliding wear performance of a Zn-Al-Ni alloy. *Wear*. v. 240, p. 100-112, 2000.

PÜRÇEK, G.; SAVAŞKAN, T.; KÜÇÜKÖMEROĞLU, T.; MURPHY, S. Dry sliding friction and wear properties of zinc-based alloys. *Wear*. v. 252(11,12), p. 894-901, 2002.

PÜRÇEK, G.; SARAY, O.; KÜÇÜKÖMEROĞLU, T.; HAOUAOUI, M.; KARAMAN, I. Effect of equal-channel angular extrusion on the mechanical and tribological properties of as-cast Zn-40Al-2Cu-2Si alloy. *Materials Science and Engineering: A*. v. 527(15), p. 3480-3488, 2010.

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

ROLLEZ, D.; POLA, A.; PRENGER, F. Zinc alloy family for foundry purposes. *World Metall.* v. 68, p. 354–358, 2015.

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

RUSSELL, J. B. Química geral. 2ª ed. São Paulo: Pearson Universidades, vol. 1, 1994. 822 p.

SALLOUM-ABOU-JAOUDE, G. In situ investigation by X-ray radiography of Microstructure Evolution during Solidification of Binary Alloys. Tese de Doutorado. Aix-Marseille. 2014.

SANTOS, R. G. dos. Transformações de fases em materiais metálicos. Campinas-SP: Editora da Unicamp, 2006. 432p.

SANTOS, W. L. R.; BRITO, C.; BERTELLI, F.; SPINELLI, J. E.; GARCIA, A. Plate-like cell growth during directional solidification of a Zn-20wt%Sn high-temperature lead-free solder alloy. *Materials Science and Engineering: B Solid-State Materials Advanced Technology.* v. 182, p. 29-36, 2014.

SANTOS, W. L. R.; BRITO, C.; BERTELLI, F.; SPINELLI, J. E.; GARCIA, A. Microstructural development of hypoeutectic Zn-(10-40)wt%Sn solder and impacts of interphase spacing and macrosegregation pattern on hardness. *Journal of Alloys and Compounds.* v. 646, p. 989-996, 2015.

SANTOS, W. L. R. Microestruturas de solidificação, propriedades mecânicas e molhabilidade de ligas Zn – Sn para Soldagem. 2016. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP.

SAVAŞKAN, T.; MURPHY, S. Mechanical properties and lubricated wear of Zn-25Al-based alloys. *Wear*. v.116(2), p. 211-224, 1987.

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

SAVAŞKAN, T.; HEKIMOĞLU, A. P.; PÜRÇEK, G. Effect of copper content on the mechanical and sliding wear properties of monotectoid-based zinc-aluminium-copper alloys. *Tribology Internacional*. v. 37, p. 45-50, 2004.

SAVAŞKAN, T.; HEKIMOĞLU, A. P. Microstructure and mechanical properties of Zn-15Al-based ternary and quaternary alloys. *Materials Science and Engineering*. v. 603, p. 52-57, 2014.

ŞEVİK, H. The effect of silver on wear behavior of zinc-aluminium-based ZA-12 alloy produced by gravity casting. *Materials Characterization*. v. 89, p.81-87, 2014.

SEPTIMIO, R. S. Estudos das ligas dos sistemas Bi-Zn e Zn-Al-Bi para aplicações tecnológicas. 2019. 303 p. Tese (Doutorado). Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas-SP.

SEPTIMIO, R. S.; COSTA, T. A.; SILVA, C. A. P.; VIDA, T. A.; DE DAMBORENA, J.; GARCIA, A.; CHEUNG, N. Correlation between unsteady-state solidification thermal parameters and microstructural growth of Zn-8mass%Al and Zn-8mass%Al-xBi tribological alloys. *Journal Thermal Analysis and Calorimetry*. v. 139, p. 1741-1761, 2020.

SHARMA, S. C.; SATISH, B. M.; GIRISH, B. M. KAMATH, R.; ASANUMA, H. Dry sliding wear of short glass fibre reinforced zinc-aluminium composites. *Tribology Internacional*. v. 31,(4), p. 183-188, 1998.

SIKORSKI, M. E. Correlation of the Coefficient of Adhesion With Various Physical and Mechanical Properties of Metals, Transactions ASME, Series D - Journal of Basic Engineering. v. 85, p. 279-285, 1963.

SILVA, M. A. P. de S. da. Solidificação transitória de ligas hipomonotética e monotética do sistema Al-Bi. 2008. 104p. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas-SP.

SILVA, B. L. Parâmetros térmicos de solidificação, microestrutura e resistência mecânica de ligas eutéticas Sn-0,7%Cu-(xNi). 2013. 132 p. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, São Carlos-SP.

SILVA, D. S. da; COSTA, E. M. de. Ligas de zinco-alumínio: efeitos do cobre e tratamento térmico na microestrutura. Revistas destaques. v. 9(4), p. 174-192, 2017.

SKRZYPEK, S. J.; PRZYBYLOWICH, K. (2012). Engineering metals and their alloys. Publicado em AGH, Croácia.

SKOKO, Z.; POPOVIC, S.; SETFANIC, G. Microstructure of Al-Zn and Zn-Al alloys. Croatia Chemical Acta. v. 82, p. 405-419, 2009.

SPENCER, C. W.; MACK, D. J. The decomposition of austenite by diffusional processes. New York: V.F. Zackay and H.I. Aaronson, eds., Interscience. 1962, pp. 559-82.

SPINELLI, J. E. Influência da convecção no líquido nas variáveis térmicas e estruturais na solidificação descendente de ligas Sn-Pb. 2005. 190 p. Tese (Doutorado). Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas-SP.

STACHOWIAK, G. W. *Wear: Materials, Mechanisms and Practice*. Wiley: Chichester, 2006.

STACHOWIAK, G. W.; BATCHELOR, A. W. *Engineering Tribology*. 4<sup>a</sup> ed. Butterworth-Heinemann, 2013, 884p.

STEFANESCU, D. M.; RUXANDA, R. *ASM Handbook – Fundamentals of Solidification*. ASM International. v. 9, p. 71-92. 2004.

TAKAKU, Y.; FELICIA, L.; OHNUMA, I.; KANUMA, R.; ISHIDA, K. Interfacial reaction between Cu substrates and Zn-Al base high-temperature Pb-free solders. *Journal of Electronic Materials*. v. 37, p. 314-323, 2008.

TÜRK, A.; ŞEVİK, H. Comparison of the wear properties of modified ZA-8 alloys and conventional bearing bronze. *Materials & Design*. v. 28, p. 1889-1897, 2007.

VIDA, T. A.; FREITAS, E. S.; BRITO, C.; CHEUNG, N.; ARENAS, M. A.; CONDE, A.; DE DAMBORENEA, J.; GARCIA, A. Thermal parameters and microstructural development in directionally solidified Zn-rich Zn-Mg alloys, metall. *Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*. v. 47, p. 3052–3064, 2016.

VIDA, T. A. *Solidificação unidirecional de ligas Zn-Mg: evolução microestrutural, propriedades mecânicas e resistência a corrosão*. Teses (Doutorado). 2017. 204 p. Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas-SP.

VIDA, T. A.; SOARES, T.; SEPTIMIO, R. S.; BRITO, C. C.; CHEUNG, N.; GARCIA, A. Effects of macrosegregation and microstructure on the corrosion resistance and hardness of a directionally solidified Zn-5.0wt.%Mg alloy. *Materials Research*. v. 22, p. 1-13, 2019.

WANG, F.; XIONG, B.; ZHANG, Y.; LIU, H.; LI, Z.; LI, X.; QU, C. Effect of Cu addition on microstructure and corrosion behavior of spray-deposited Zn-30Al alloy. *Materials Science and Engineering*. v. 532, p. 100-105, 2012.

XIAO, Y.; LI, M.; WANG, L.; HUANG, L.; DU, X.; LIU, Z. Interfacial reaction behavior and mechanical properties of ultrasonically brazed Cu/Zn-Al/Cu joints. *Materials & Design*. v. 73, p.42-49, 2015.

YILMAZER, I.; ÇADIRLI, E. Effect of temperature gradient and growth velocity on microstructure and mechanical properties on Zn-7Al-3Cu ternary eutectic alloy. *International Journal of Metalcasting*, 2020.

YOUNG, R. A. *The Rietveld Method*. Oxford: University Press, 1993.

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

ZHU, Y. H. Phase transformation of eutectoid Zn-Al alloys. *Journal of Materials Science*. v. 36, p. 3973-3980, 2001.

ZHU, Y. H.; LEE, W. B.; YEUNG, C. F.; YUE, T. M. EBSD of zinc-rich phases in Zn-Al-based alloys. *Materials Characterization*. v. 45, p. 19-23, 2001.

ZHU, Y. H.; LEE, W. B.; TO, S. Ageing characteristics of cast Zn-Al based alloy (ZnAl<sub>7</sub>Cu<sub>3</sub>). *Journal of Materials Science*. v. 38, p. 1945-1952, 2003.

ZHU, Y. General rule of phase decomposition in Zn-Al based alloys (II) - on effects of external stresses on phase transformation. *Materials Transactions*. v. 45(11), p. 3083- 3097, 2004.