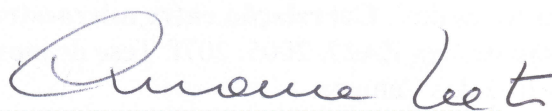


Tese apresentada à Divisão de Pós-Graduação do Instituto Tecnológico de Aeronáutica como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência no Curso de Engenharia Aeronáutica e Mecânica, Área Física e Química dos Materiais Aeroespaciais.

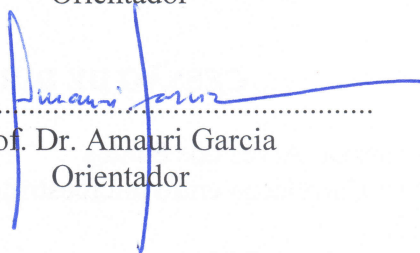
Givanildo Alves dos Santos

Correlação entre Microestrutura, Resistência Mecânica e Resistência à Corrosão da Liga ZA27

Tese aprovada em sua versão final pelos abaixo assinados:



.....
Prof. Dr. Carlos de Moura Neto
Orientador



.....
Prof. Dr. Amauri Garcia
Orientador

.....
Prof. Dr. Homero Santiago Maciel
Chefe da Divisão de Pós-Graduação

Campo Montenegro
São José dos Campos, SP – Brasil
2005

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

Divisão Biblioteca Central do ITA/CTA

Santos, Givanildo Alves dos
CORRELAÇÃO ENTRE MICROESTRUTURA, RESISTÊNCIA MECÂNICA E RESISTÊNCIA À
CORROSÃO DA LIGA ZA27 / Givanildo Alves dos Santos.
São José dos Campos, 2005.
207f.

Tese de mestrado – Curso de Engenharia Aeronáutica e Mecânica - Área de Física e Química dos
Materiais Aeroespaciais – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2005. Orientadores: Prof. Dr. Carlos de
Moura Neto e Prof. Dr. Amauri Garcia

1. Solidificação. 2. Resistência Mecânica. 3. Resistência à Corrosão. 4. Liga ZA27 I.
Centro Técnico Aeroespacial. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. Divisão de
Engenharia Mecânica - Aeronáutica. II. Título: Correlação entre microestrutura, resistência
mecânica e resistência à corrosão da liga ZA27

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

SANTOS, Givanildo Alves dos. **Correlação entre microestrutura, resistência mecânica e resistência à corrosão da liga ZA27**. 2005. 207f. Tese de mestrado – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Givanildo Alves dos Santos

TÍTULO DO TRABALHO: Correlação entre microestrutura, resistência mecânica e resistência à corrosão da liga ZA27.

TIPO DO TRABALHO/ANO: Tese / 2005

É concedida ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica permissão para reproduzir cópias desta tese e para emprestar ou vender cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta tese pode ser reproduzida sem a autorização do autor.

Givanildo A. Santos

Givanildo Alves dos Santos

Rua Fernando Alves dos Santos, 15 - Itaim Paulista

CEP 08142-230 - São Paulo, SP - Brasil

Correlação entre Microestrutura, Resistência Mecânica e Resistência à Corrosão da Liga ZA27

Givanildo Alves dos Santos

Composição da Banca Examinadora:

Prof. Choyu Otani	Presidente (ITA)
Prof. Carlos de Moura Neto	Orientador (ITA)
Prof. Amauri Garcia	Orientador (UNICAMP)
Prof. Jorge Otubo	(ITA)
Prof. Francisco Cristóvão Lourenço de Melo	(CTA)
Dr. Wislei Riuper Ramos Osório	(UNICAMP)

ITA

Dedicatória

Dedico este trabalho à minha família.

Agradecimentos

A **Deus** por tudo que me oferece.

Ao Prof. Dr. **Carlos de Moura Neto**, pela imprescindível colaboração, pelo humanismo e pelo profissionalismo apresentados durante a orientação deste trabalho.

Ao Prof. Dr. **Amauri Garcia**, pela orientação e pelo privilégio de ter desenvolvido toda pesquisa no **DEMA-FEM-UNICAMP**, tendo como alicerce o **Grupo de Pesquisa em Solidificação (GPS)**.

Ao **GPS**, destacando o Dr. **Wislei Riuper Ramos Osório**, o companheiro de laboratório Eng.**Pedro Roberto Goulart** e o Dr. **José Eduardo Spinelli**, pelo apoio técnico, pela paciência e pelas importantíssimas discussões. Espero, além do conhecimento tecnológico, ter adquirido principalmente bons amigos.

Ao **ITA**, à **UNICAMP** e ao Projeto **FAPESP**, processo n° 01/01342-5, pelo apoio financeiro e suporte técnico destinados aos projetos de pesquisa realizados sob coordenação do Prof. Dr. **Amauri Garcia**.

Aos técnicos **Sérgio Gomes da Cruz** e **José Luís Lisboa**, do Laboratório de Metalografia e Caracterização do DEMA -FEM –UNICAMP.

Aos meus familiares, pelo incentivo e pela compreensão em todos os momentos.

“O que sabemos é uma gota, o que não sabemos é um oceano.”

(Isaac Newton)

Resumo

A imposição de uma série de condições operacionais na fundição e seus processos geram, como consequência direta, uma diversidade de estruturas de solidificação. Sabe-se que as propriedades mecânicas dependem destas estruturas. A literatura apresenta relações entre o limite de escoamento de materiais e tamanho de grão (equação de Hall-Petch), ou limite de resistência à tração e espaçamentos dendríticos secundários. Em geral, o comportamento corrosivo mostra-se depender fortemente da morfologia estrutural e da composição química. Um aço de baixo carbono foi utilizado para promover fluxo de calor unidirecional durante a solidificação e obter o arranjo da microestrutura. O objetivo deste trabalho é pesquisar a influência da microestrutura da liga ZA27 (Zn - 27%Al) na sua resistência mecânica e na sua resistência à corrosão. Resultados experimentais incluem coeficientes de transferência de calor metal/molde (h_i), espaçamentos dendríticos secundários (λ_2), tempo local de solidificação (t_{SL}), limite de resistência à tração ($\sigma_{m\acute{a}x.}$) e limite de escoamento (σ_e) em função das condições impostas pelo sistema metal/molde. Em ambos casos ($\sigma_{m\acute{a}x.}$ e $\sigma_e = 0,2\% \epsilon$), o arranjo dendrítico mais refinado apresenta maior resistência mecânica. O comportamento corrosivo foi analisado pela técnica de espectroscopia por impedância eletroquímica e o método de extrapolação de Tafel conduzidos em solução 3%NaCl em temperatura ambiente. Estruturas dendríticas mais grosseiras tendem a aumentar a resistência à corrosão da liga hipereutética ZA27.

Palavras-chave: Solidificação, Microestrutura, Propriedades mecânicas, Espaçamentos dendríticos secundários, Resistência à corrosão e Liga ZA27.

Abstract

The imposition of a wide range of operational conditions in foundry and castings process generates, as a direct consequence, a diversity of solidification structures. It is well known that mechanical properties depend on solidification structures. The literature presents relationships between yield strength and grain size, such as the Hall-Petch's equation, or ultimate tensile strength and secondary dendrite arm spacings. In general, the corrosion behavior has been shown to depend strongly on the structural morphology and chemical composition. A low carbon steel mold was used to promote a unidirectional heat flow during solidification and to obtain the arrangement of the microstructure. The aim of the present work is to investigate the influence of microstructure of ZA27 alloy (Zn- 27wt% Al) on mechanical properties and corrosion resistance. Experimental results include transient metal/mould heat transfer coefficients (h_i), secondary dendrite arm spacings (λ_2), local time solidification (t_{SL}), ultimate tensile strength (σ_{UTS}) and yield strength (σ_y) as a function of solidification conditions imposed by the metal/mold system. In both cases (σ_{UTS} and $\sigma_y = 0.2\% \epsilon$), the finer dendritic arrangement presents superior mechanical properties. The corrosion behavior was analysed by electrochemical impedance spectroscopy technique and Tafel extrapolation method conducted in a 3% NaCl solution at room temperature. Coarser dendritic structures tend to improve the corrosion resistance of the hypereutectic ZA27 alloy.

Keywords: Solidification, Microstructure, Mechanical properties, Secondary dendrite arm spacings, Corrosion resistance and ZA27 alloy.

Índice Analítico

Capítulo 1.....	1
1 Introdução.....	1
1.1 Considerações Iniciais.....	1
1.2 Objetivos do Trabalho.....	6
Capítulo 2.....	8
2 Estrutura de Solidificação.....	8
2.1 Microestruturas de Solidificação.....	10
2.2 O Coeficiente de Redistribuição.....	13
2.3 Formação da Microestrutura.....	14
2.4 Estrutura Celular.....	16
2.5 Estrutura Dendrítica.....	18
2.6 Modelos de Crescimento Dendrítico.....	22
2.6.1 Espaçamentos Dendríticos Primários (EDP).....	22
2.6.1.1 EDP na Solidificação em Condições de Fluxo de Calor Estacionário.....	24
2.6.1.2 EDP na Solidificação sob Condições de Fluxo de Calor Transitório.....	26

2.6.2 Espaçamentos Dendríticos Secundários.....	27
2.6.2.1 Modelos Teóricos para EDS.....	30
2.6.2.2 Equações Experimentais para EDS.....	34
Capítulo 3.....	38
3 Resistência Mecânica.....	38
3.1 Comportamentos Elástico e Plástico.....	38
3.1.1 Elasticidade.....	39
3.1.2 Plasticidade.....	40
3.1.3 Superplasticidade.....	41
3.2 Ensaio de Tração.....	42
3.2.1 Ensaio Convencional.....	44
3.2.2 Propriedades em Tração.....	47
3.2.2.1 Escoamento e Limite de Escoamento.....	47
3.2.2.2 Resistência à Tração.....	49
3.2.3 Ensaio Real.....	52
3.2.3.1 Relações entre Tensões e Deformações Reais e Convencionais.....	55

3.3 Influência da Microestrutura (Espaçamentos Dendríticos Secundários) na Resistência Mecânica de Ligas Binárias.....	57
Capítulo 4.....	61
4 O Fenômeno da Corrosão.....	61
4.1 Os Testes de Corrosão.....	61
4.2 Ensaio Eletroquímico.....	65
4.2.1 Ensaio de Polarização.....	67
4.2.2 Curvas de Polarização Experimentais.....	70
4.2.3 Técnica de Impedância Eletroquímica.....	74
4.2.4 Representação Gráfica da Impedância Eletroquímica.....	75
4.3 Tipos de Corrosão.....	77
4.3.1 Corrosão Uniforme.....	78
4.3.2 Corrosão por Pites.....	78
4.3.3 Corrosão Galvânica.....	79
4.3.4 Corrosão Intergranular.....	81
4.4 Técnicas de Melhorias da Resistência à Corrosão.....	82

4.5 Influência da Microestrutura na Resistência à Corrosão de Ligas Zn-Al.....	83
Capítulo 5.....	91
5 Materiais e Métodos.....	91
5.1 Aparato Experimental de Uso Comum.....	93
5.2 Elaboração da Liga em Estudo.....	97
5.3 Procedimentos para Obtenção da Curva de Resfriamento.....	97
5.4 Procedimentos para Obtenção dos Tempos de Passagem das Isotermas por Posições Específicas.....	100
5.5 Obtenção da Correlação entre EDS e Posições Específicas.....	103
5.6 Determinação do Coeficiente de Transferência de Calor entre Metal/Molde (h_i)..	106
5.7 Determinação da Relação entre EDS (λ_2), Limite de escoamento (σ_e ou LE) e Limite de Resistência à Tração ($\sigma_{m\acute{a}x.}$ ou LRT).....	109
5.8 Realização dos Ensaio de Corrosão (EIE e Polarização por Extrapolação Tafel).....	113

Capítulo 6.....	116
6 Resultados e Discussões.....	116
6.1 Curva de Resfriamento da Liga.....	116
6.2 Tempo de Passagem das Isotermas <i>Liquidus</i> e <i>Solidus</i> em Relação às Posições Específicas.....	120
6.3 Correlação entre Espaçamento Dendrítico Secundário e Posição a Partir da Superfície do Lingote.....	123
6.4 Coeficiente de Transferência de Calor na Interface Metal/Molde (h_i).....	125
6.5 Correlação entre a Velocidade de Deslocamento da Isotherma <i>Liquidus</i> (V_L), Tempo de Passagem da Isotherma <i>Liquidus</i> (t_L), Posição em Relação à Interface Metal/Molde e Espaçamento Dendrítico Secundário (λ_2).....	129
6.6 Correlação entre os Espaçamentos Dendríticos Secundários (EDS), Limite de escoamento (LE ou σ_e) e o Limite de Resistência à Tração (LRT ou $\sigma_{m\acute{a}x}$).....	135
6.7 Influência Microestrutural na Resistência à Corrosão.....	143
Capítulo 7.....	154
7 Conclusões e Propostas para Trabalhos Futuros.....	154
7.1 Conclusões.....	154
7.2 Propostas para Trabalhos Futuros.....	157

Referências Bibliográficas.....158

Lista de Figuras

Capítulo 1

Figura 1.1 – Representação esquemática de uma microestrutura de solidificação [Garcia, 2001].....5

Capítulo 2

Figura 2.1- Representação esquemática das estruturas macroscópicas e microscópicas de um lingote fundido com transição colunar/equiaxial [Osório, 2004].....10

Figura 2.2- Indicação da região com super-resfriamento constitucional: (a) Perfil de acumulação de soluto à frente da interface sólido/líquido e (b) Perfil inverso de temperatura *liquidus* correspondente à região super-resfriada constitucionalmente, quando o perfil real de temperaturas no metal líquido for aquele indicado em T_{R2} [Garcia, 2001].....12

Figura 2.3- Representação esquemática do diagrama de equilíbrio de ligas binárias: a) $k_o < 1$; b) $k_o > 1$; T_{liq} temperatura *liquidus* e T_{sol} temperatura *solidus* [Garcia, 2001].....14

Figura 2.4- Esquema ilustrativo das frentes de solidificação para sistemas metálicos com dois ou mais componentes [Vistanka, 1988; Osório, 2004].....15

Figura 2.5- a) e b) Esquema do desenvolvimento de uma interface celular; c) interface celular de uma liga diluída do sistema Pb-Sn [Garcia, 2001].....16

- Figura 2.6-** Condições para a ocorrência de solidificação celular: liga Pb 0,01% Sn [Adaptado de Chalmers, 1964; Garcia, 2001].....17
- Figura 2.7-** Direções de crescimento esquemáticas: morfologia celular (a), morfologia de transição celular e dendrítica (b) e morfologia dendrítica (c), onde a direção de crescimento é definida por fatores cristalográficos [Flemings, 1974; Kurz & Fishers, 1992; Osório, 2004].....19
- Figura 2.8-** Ilustração do aspecto morfológico de crescimento dendrítico unidirecional (a) e uma condição onde o crescimento dendrítico é multidirecional (b); onde (λ_1) , (λ_2) e (λ_3) são, respectivamente, os espaçamentos primários, secundários e terciários [Osório, 2000; Boettinger et al., 2000].....21
- Figura 2.9-** Esquema da formação de braços dendríticos primários a partir de ramificações de braços secundários [Garcia, 2001].....23
- Figura 2.10-** Ilustração esquemática de processos alternativos de engrossamento dos braços dendríticos secundários [Flemings, 1970; Garcia, 2001].....29
- Figura 2.11-** Esquema ilustrativo da formação das regiões ricas em soluto no fenômeno do coalescimento dos ramos dendríticos secundários [Chien & Kattamis, 1970; Flemings, 1974; Garcia, 2001].....29
- Figura 2.12-** Engrossamento dos braços dendríticos secundários após a solidificação: t_1 - imediatamente após a solidificação [Garcia, 2001].....31
- Figura 2.13-** Ilustração da distância entre a raiz dendrítica e o plano da ponta da dendrita [Osório, 2000].....37

Capítulo 3

- Figura 3.1-** Esboço da curva obtida no ensaio de tração (curva tensão-deformação convencional) [Garcia et al., 2000].....44
- Figura 3.2-** Barra cilíndrica de seção transversal S_0 e representação esquemática do ensaio [Garcia et al., 2000].....45
- Figura 3.3-** Relação do comportamento entre tensão-deformação para algumas ligas comerciais [Garcia et al., 2000].....47
- Figura 3.4-** (a)Comportamento tensão-deformação típico para um metal, mostrando as deformações elástica e plástica, o limite de proporcionalidade P e o limite de escoamento (σ_e), conforme determinado pelo método da pré-deformação de 0,002. (b)Comportamento tensão-deformação esquemático, encontrado em alguns aços que apresentam o fenômeno do pico do escoamento descontínuo [Callister, 2002].....48
- Figura 3.5-** Comportamento típico da curva tensão-deformação de engenharia até a fratura do material, ponto F. O limite de resistência à tração, LRT, está indicado no ponto M. Os detalhes circulares representam a geometria do corpo-de-prova deformado em vários pontos ao longo da curva [Callister, 2002].....52
- Figura 3.6-** Representação esquemática da curva tensão-deformação real e convencional de um material metálico [Garcia et al., 2000].....53
- Figura 3.7-** Limite de resistência à tração como função dos espaçamentos dendríticos secundários [$LRT=f(\lambda_2)$] para: (a) Al-15%Cu e (b) Al-4,5%Cu [Quaresma, 2000].....58

Figura 3.8- Limite de resistência à tração como função dos espaçamentos dendríticos secundários [$LRT=f(\lambda_2)$] para: (a) Zn-4%Al e (b) Zn-3%Al [Osório, 2003].....59

Figura 3.9- Limite de escoamento (obtido considerando uma pré-deformação de 0,2%) como função dos espaçamentos dendríticos secundários [$LE = f(\lambda_2)$] para: (a) Zn-4%Al e (b) Zn-3%Al [Osório, 2003].....59

Capítulo 4

Figura 4.1 – Representação esquemática das curvas de polarização anódica e catódica, evidenciando o potencial de corrosão (E^*) e a densidade de corrente de corrosão (i^*) [Osório, 2004].....68

Figura 4.2 – Arranjo esquemático para levantamento de curvas de polarização, onde ER é o eletrodo de referência, ET é o eletrodo de trabalho (amostra) e CE é o contra-eletrodo (Platina), mergulhados em solução de 3% NaCl [Osório, 2004].....72

Figura 4.3- Curva de polarização esquemática de três elementos, exibindo o comportamento mais nobre (curva C) e o mais ativo (curva B) [Osório, 2004].....73

Figura 4.4 – Arranjo esquemático para medidas de impedância AC [Osório, 2004].....74

Figura 4.5 – Representação gráfica *Bode* para medidas de impedância AC (impedância versus frequência) - escalas logarítmicas [Osório, 2004].....75

Figura 4.6 – Representação gráfica *Bode* para medidas de impedância AC (ângulo versus frequência) - escalas logarítmicas [Osório, 2004].....76

Figura 4.7- Observação transversal utilizando-se da microscopia eletrônica para análise da microestrutura do tipo (a) celular e (b) emaranhado de lâ [Baker et al., 2000].....	85
Figura 4.8- Resultado do ensaio de Potencial x Tempo para avaliar a vida útil de cada revestimento [Baker et al., 2000; Osório, 2004].....	86
Figura 4.9- Resultados experimentais de EIE: <i>Bode</i> (a) e <i>Bode-Phase</i> (b). Resultados dos ensaios de polarização (c) e tendência da taxa de corrosão para liga ZA4 (hipoeutética) como função da posição da interface metal/molde (d) [Osório, 2004].....	87
Figura 4.10- Resultados experimentais de EIE: <i>Bode</i> (a) e <i>Bode-Phase</i> (b). Resultados dos ensaios de polarização (c) e tendência da taxa de corrosão para liga ZA12 (hipereutética) como função da posição da interface metal/molde (d) [Osório, 2004].....	88
Figura 4.11- Resultados experimentais de EIE: <i>Bode</i> (a) e <i>Bode-Phase</i> (b). Resultados dos ensaios de polarização (c) e tendência da taxa de corrosão para liga ZA25 (hipereutética) como função da posição da interface metal/molde (d) [Osório, 2004].....	89

Capítulo 5

Figura 5.1 – Fluxograma da análise experimental.....	91
Figura 5.2- Cadinho (a); forno elétrico utilizado na fusão das ligas (b); cavidade de vazamento destinada a receber o metal líquido (c); e cavidade com a tampa contendo os furos utilizados para montagem dos termopares (d).....	93

Figura 5.3 - Termopar (a), equipamento de aquisição de dados (b) e conectores (c) para interface entre dispositivos (a) com (b) para o registro das temperaturas envolvidas nos experimentos.....	95
Figura 5.4 – Curva de resfriamento da liga hipereutética ZA27.....	98
Figura 5.5 – Diagrama de fases completo do sistema Zinco-Alumínio [Hawkins, 1973].....	99
Figura 5.6 – Ilustração esquemática das isotermas <i>solidus</i> e <i>liquidus</i> em deslocamento, em que: V_S = velocidade de deslocamento da isoterma <i>solidus</i> ; e V_L = velocidade de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i>	100
Figura 5.7 – Ilustração esquemática do sistema experimental em vista frontal (a) e vista superior (b) mostrando: componentes, cotas e posicionamento dos termopares (medidas em milímetros).....	102
Figura 5.8 – Ilustração esquemática da retirada da amostra para análise metalográfica (medidas em milímetros).....	104
Figura 5.9 – Ilustração esquemática das medidas dos EDS (λ_2) , utilizando a distância média entre os centros geométricos dos braços dendríticos [Osório, 2000].....	105
Figura 5.10 - Esquema ilustrativo do sistema metal/molde, em vista frontal dos termopares e interface para determinação de h_i [Osório, 2000].....	106
Figura 5.11 - Esquema ilustrativo do posicionamento dos corpos-de-prova (a) para ensaio de tração e a máquina MTS – Test Star II (b).....	110
Figura 5.12 - Esquema ilustrativo dos corpos-de-prova conforme Norma ASTM E 8M (medidas em milímetros) [ASTM E 8M-1995 e ABNT- NBR 6152-1980].....	112

Figura 5.13 - Foto ilustrativa de lingote (a) e corpos-de-prova fraturados (b).....112

Figura 5.14 - Ilustração esquemática da retirada da amostra para os ensaios de corrosão (dimensões em milímetros).....115

Capítulo 6

Figura 6.1 – Curvas de resfriamento da liga ZA27 nas posições específicas no metal e no molde.....117

Figura 6.2 – Representação esquemática do deslocamento das isothermas *solidus* e *liquidus* ao longo da solidificação [Osório, 2000].....119

Figura 6.3 - Tempo de passagem da isoterma *liquidus* (a) e da isoterma *solidus* (b) em função da posição para a liga ZA27.....121

Figura 6.4 – Representação do tempo local de solidificação para a liga ZA27 com os termopares na altura de 20mm do fundo.....122

Figura 6.5 – Equação experimental de λ_2 em função da posição da interface metal/molde para a liga ZA27.....123

Figura 6.6 – Micrografias da liga ZA27 e respectivas posições relativas, com o mesmo aumento óptico (32 vezes), evidenciando o refino do espaçamento dendrítico secundário (barra de medida com 396 μ m).....124

Figura 6.7 – Comparação dos perfis térmicos experimentais e numéricos para a liga ZA27.....126

Figura 6.8 – Variação do coeficiente de transferência de calor metal/molde na solidificação unidirecional horizontal da liga ZA27.....	127
Figura 6.9 – Variação da velocidade de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i> (V_L) com: (a) o tempo e (b) a posição.....	131
Figura 6.10 – Comparação entre a velocidade de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i> (V_L) experimental e analítica com a posição.....	133
Figura 6.11 – Comparação entre $\lambda_2 = f(V_L)$ experimental e teórico.....	134
Figura 6.12 – Curvas tensão–deformação (convencionais) para a liga ZA27, obtidas de corpos-de-prova retirados das posições identificadas e associadas à microestrutura.....	137
Figura 6.13 – Comparação das curvas tensão–deformação (convencionais) para a liga ZA27, considerando as posições 3, 8 e 13	138
Figura 6.14 – Relação do limite de resistência à tração ($\sigma_{m\acute{a}x.}$) com espaçamentos dendríticos secundários (λ_2) para a liga ZA27.....	139
Figura 6.15 – Relação do limite de escoamento (σ_e) com espaçamentos dendríticos secundários (λ_2) para a liga ZA27.....	140
Figura 6.16 – Comparação entre as duas relações: $\sigma_e = f(\lambda_2)$ e $\sigma_{m\acute{a}x} = f(\lambda_2)$	142
Figura 6.17 – (a) Análise experimental $\lambda_2 = f(P)$ e (b) representação das posições em relação à interface metal/molde consideradas na amostra para os ensaios de corrosão.....	144
Figura 6.18 – Resultados de EIE em representações: <i>Bode</i> (a) e <i>Bode-Phase</i> (b) para a liga ZA27.....	145

- Figura 6.19** – Comparação das curvas de polarização para a liga Zn-27 % Al como função da posição da interface metal/molde.....148
- Figura 6.20** – Variação da taxa de corrosão como função da posição da interface metal/molde.....149
- Figura 6.21** – Micrografias obtidas em microscópio óptico da liga hipoeutética Zn-4%Al (a) em que regiões claras e escuras são soluções ricas em Zn e Al, respectivamente, e ligas hipereutéticas Zn-12 % Al (b) e Zn-25 % Al (c), em que regiões escuras e claras são soluções ricas em Al e Zn, respectivamente. Ampliação: 100x; Ataque Químico: Palmerston [Osório, 2004].....150
- Figura 6.22** – Relação entre resistência à corrosão, LRT e posição em relação à interface metal/molde.....153

Lista de Tabelas

Capítulo 1

Tabela 1.1 - Composição média de ligas zinco-alumínio comercializadas [Nevison, 1988; Osório, 2000].....	3
---	---

Capítulo 2

Tabela 2.1 - Direções de crescimento dendrítico [Garcia, 2001].....	20
Tabela 2.2 - Fatores exponenciais das leis de crescimento dendrítico primário $\lambda_1 = K G_L^{-a} V^{-b}$ e $\lambda_1 = K(G_L V)^{-c}$ para várias ligas na solidificação em condições de fluxo de calor estacionário [Bourchard & Kirkaldy, 1997; Garcia, 2001].....	25
Tabela 2.3 - Fator exponencial da lei de crescimento dendrítico primário $\lambda_1 = K(G_L V)^{-a}$ para ligas metálicas na solidificação em condições de fluxo estacionário [Bourchard & Kirkaldy, 1997; Garcia, 2001].....	26
Tabela 2.4 - Ligas e respectivos valores dos fatores de calibração (a_2) [Bouchard & Kirkaldy, 1995].....	34
Tabela 2.5 - Equações experimentais entre EDS e a taxa de crescimento(V) para diferentes composições e gradiente térmico à frente da interface S/L (G_L) [Tunca & Smith, 1988; Osório, 2000].....	36

Tabela 2.6- Equações experimentais entre EDS (λ_2) e tempo local de solidificação (t_{SL}) para diferentes composições e gradiente térmico (G_L) [Tunca & Smith, 1988; Osório, 2000].....37

Capítulo 4

Tabela 4.1 – Testes de Corrosão Normalizados [Meade, 2000; Conde & Damborenea, 1997; Osório, 2004].....64

Tabela 4.2- Série galvânica [ASTM G82].....80

Tabela 4.3 - Síntese das tendências de resistência à corrosão das ligas estudadas em função de parâmetro estrutural e parâmetro de resistência à corrosão [Osório, 2004].....90

Capítulo 5

Tabela 5.1 – Temperaturas *liquidus*, *solidus*, temperatura de vazamento e intervalo de solidificação da liga estudada.....99

Tabela 5.2- Características termofísicas dos materiais investigados [Touloukian, 1970; Smithells, 1976; Pehlke, 1982].....108

Tabela 5.3 - Relação entre o posicionamento dos corpos-de-prova e a distância relativa à interface metal/molde.....111

Capítulo 6

Tabela 6.1 – Valores de σ_e e $\sigma_{m\acute{a}x.}$ e suas respectivas posições e distâncias em relação à interface metal/molde.....	139
Tabela 6.2 – Representação esquemática entre as posições em relação à interface metal/molde e os espaçamentos dendríticos secundários.....	146

Nomenclatura

Letras latinas

a_2 = fator de calibração;

c = calor específico [$J.kg^{-1}.K^{-1}$];

c_{pL} = calor específico do líquido [$J.kg^{-1}.K^{-1}$];

c_{pS} = calor específico do sólido [$J.kg^{-1}.K^{-1}$];

C = valor constante para a liga, resultante de coeficientes da equação 6.1;

C_∞ = composição equalizada do volume de líquido [% peso];

C_L^* = composição constante dada pelo diagrama para a temperatura T [% peso];

C_0 = concentração nominal da liga [% peso];

C_{DC} = capacitância da dupla camada de troca elétrica;

C_E = concentração eutética do sistema [% peso];

C_L = percentagens de soluto nas fases líquida em equilíbrio [% peso];

$C_{Lm\acute{a}x.}$ = a concentração máxima do líquido interdendrítico [% peso];

C_S = percentagens de soluto nas fases sólida em equilíbrio [% peso];

D = difusividade de soluto [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$];

D_L = difusividade de soluto no líquido [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$];

D_S = difusividade no sólido [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$];

dS = espessura infinitesimal de sólido formada [m];

E = módulo de elasticidade longitudinal ou módulo de Young [Pa];

E* = potencial de corrosão [V];

E_a = potencial de equilíbrio da reação anódica [V];

E_c = potencial de equilíbrio da reação catódica [V];

E_{Corr.} = potencial de corrosão [V];

EDP = Espaçamento Dendrítico Primário [μm];

EDS = Espaçamento Dendrítico Secundário [μm];

EW = massa equivalente sendo igual à massa atômica do elemento primário da liga dividido pelo número de elétrons envolvidos no processo de oxidação;

F = frequência [Hz];

f_S = fração de sólido [%];

G = gradiente térmico [$\text{K} \cdot \text{m}^{-1}$];

Go = parâmetro característico $\approx 600 \times 6$ [$\text{K} \cdot \text{cm}^{-1}$];

G_L = gradiente térmico à frente da isoterma *liquidus* ou no líquido [$K.m^{-1}$];

G_S = gradiente de temperatura no sólido [$K.m^{-1}$];

h_i = coeficiente de transferência de calor na interface metal/molde [$W.m^{-2}.K^{-1}$];

i^* = taxa ou densidade de corrente de corrosão [$A.cm^{-2}$];

i_a = densidade de corrente anódica [$A.cm^{-2}$];

i_c = densidade de corrente catódica [$A.cm^{-2}$];

$I_{Corr.}$ = densidade de corrente de corrosão [$\mu A.cm^{-2}$];

K = constante para cálculo da taxa de corrosão igual a $3,27.10^{-3}$ [$mm.g.\mu A^{-1}.cm^{-1}.ano^{-1}$];

K = constante relacionada com a concentração de soluto (ver página 23);

k = constante para o cálculo da espessura da camada de revestimento;

k_o = coeficiente de partição de soluto [adimensional];

k_E = coeficiente partição efetivo de soluto [adimensional];

K_L = condutividade térmica do líquido [$W.m^{-1}.K^{-1}$];

K_S = condutividade térmica do sólido [$W.m^{-1}.K^{-1}$];

L = calor latente de fusão [$J.m^{-3}$];

l = comprimento de referência para cada carga P aplicada [m];

l_o = comprimento inicial de referência (carga zero) [m];

L_V = calor latente na base volumétrica [$J.m^{-3}$];

$m_L = (dT_L / dC_L)$, inclinação da linha *liquidus*;

n = coeficiente de encruamento do material [adimensional];

n = constante para cálculo da espessura da camada de revestimento;

P = carga [N];

P = posição correspondente à distância da interface metal/molde [mm];

$P_{máx.}$ = carga máxima [N];

R_e = resistência do eletrólito [$\Omega.cm^{-2}$];

R_p = resistência da amostra ensaiada [$\Omega.cm^{-2}$];

S = área da seção transversal instantânea [m^2];

S_0 = seção transversal inicial [m^2];

S_L = posição da isoterma *liquidus* a partir da superfície metal/molde [m];

T = temperatura da fase líquida à frente da interface sólido/líquido [K];

t = tempo de imersão [s];

\dot{T} = taxa de resfriamento [$K.s^{-1}$];

T_0 = temperatura ambiente ou inicial do molde [K];

TC = taxa de corrosão [$mm.ano^{-1}$];

T_E = temperatura eutética do sistema [K];

T_F = temperatura de fusão do metal base do sistema [K];

T_L = temperatura *liquidus* da liga [K];

$T_{liq.}$ = temperatura *liquidus* da liga [K];

T_m = temperatura de fusão do material de revestimento [K];

T_R = temperatura real [K];

T_S = temperatura *solidus* da liga [K];

T_s = temperatura do substrato [K];

$T_{sol.}$ = temperatura *solidus* da liga [K];

t_L = tempo *liquidus* [s];

t_S = tempo *solidus* [s];

t_{SL} = tempo local de solidificação [s];

T_v = temperatura de vazamento [K];

U_r = módulo de resiliência [N.m.m⁻³];

U_t = módulo de tenacidade [N.m.m⁻³];

V = velocidade de deslocamento de isoterma característica [m.s⁻¹];

V_L = velocidade de deslocamento da ponta da dendrita (isoterma *liquidus*) [m.s⁻¹];

V_0 = volume inicial [m^3];

V_s = velocidade de deslocamento da raiz da dendrita (isoterma *solidus*) [$m.s^{-1}$];

x = distância ou posição [m];

$x = S$, interface sólido/líquido;

$x = S_L$, interface zona pastosa/líquido; e

Z = módulo de Impedância Eletroquímica [$\Omega.cm^{-2}$].

Letras Gregas

α = parâmetro que depende das propriedades termofísicas do metal, do molde e da temperatura de vazamento [$s.m^{-2}$];

α_L = difusividade térmica no líquido [$m^2.s^{-1}$];

α_S = difusividade térmica no sólido [$m^2.s^{-1}$];

β = parâmetro que depende do metal do molde e de h_i [$s.m^{-1}$];

δ = tempo de surgimento da isoterma *solidus* [s];

ϵ = emissividade do material do molde;

ϵ = fator de tendência de corrosão;

ϵ = deformação do material [adimensional];

ϵ = fator de calibração da tensão superficial;

$\dot{\epsilon}$ = taxa de deformação [$\% \cdot s^{-1}$];

ϵ_c = deformação convencional [adimensional];

ϵ_r = deformação real [adimensional];

$\epsilon_{\text{máx.}}$ = deformação no ponto de instabilidade plástica [adimensional];

θ = ângulo de fase da representação *Bode-Phase* do ensaio de impedância eletroquímica;

ϕ_1 e ϕ_2 = constantes de solidificação associadas ao deslocamento das isotermas *liquidus* e *solidus*;

κ = coeficiente de resistência, que quantifica o nível de resistência que o material pode suportar [Pa];

ρ = massa específica [$kg \cdot m^{-3}$];

ρ_L = massa específica do líquido [$kg \cdot m^{-3}$];

ρ_S = massa específica do sólido [$kg \cdot m^{-3}$];

σ = tensão [Pa];

σ = energia livre superficial [$J \cdot m^{-2}$];

σ_e = limite de escoamento [Pa];

σ_c = tensão convencional [Pa];

$\sigma_{m\acute{a}x.}$ = tensão máxima de tração [Pa];

σ_r = tensão real [Pa];

σ_{SL} = energia livre de superfície líquido/sólido [$J.m^{-2}$];

$\zeta^* = G_L (k_L / k_o)$ = gradiente térmico generalizado no líquido [$K.m^{-1}$];

$\zeta = G_S (k_S / k_o)$ = gradiente térmico generalizado no sólido [$K.m^{-1}$];

λ_1 = espaçamento dendrítico primário (EDP) [μm];

λ_2 = espaçamento dendrítico secundário (EDS) [μm];

$\Gamma = (\sigma_{SL} . T_F / L)$ = constante de capilaridade ou de Gibbs-Thomson [m.K];

Ω = comprimento solidificado [m];

Ω_1 = parâmetro de solidificação parabólica;

Ω_2 = parâmetro de difusão de retorno;

ω = frequência [Hz];

$\omega_{M\acute{a}x.}$ = frequência máxima [Hz];

π = constante, ver página 33 (equação 2.19);

$\partial f_s / \partial t$ = variação da fração de sólido no tempo;

$\partial T / \partial t$ = taxas de resfriamento ou aquecimento [$K \cdot s^{-1}$];

Δl = variação no comprimento [m];

Δt = intervalo de tempo [s];

$\Delta T = T_V - T_L$, superaquecimento [K];

ΔT_e = intervalo de solidificação no equilíbrio [K]; e

$\Delta T_{LE} = T_L - T_E$ = intervalo de transformação líquido/sólido da liga (K).

Abreviações

ABNT = Associação Brasileira de Normas Técnicas;

AC = Corrente Alternada;

ASTM = American Society for Testing and Materials;

CCC = Cúbica de Corpo Centrado (estrutura atômica/célula unitária);

CE = Contra-Eletrodo;

CFC = Cúbica de Face Centrada (estrutura atômica/célula unitária);

CR = Colunar Refinada (formação morfológica);

ED = Eletrodeposição;

EDP = Espaçamento Dendrítico Primário;

EDS = Espaçamento Dendrítico Secundário;

EG = Electro Galvanizing (Galvanização por Eletrodeposição);

EIE = Espectroscopia por Impedância Eletroquímica;

EIS = Electrochemical Impedance Spectroscopy (mesmo que EIE);

ER = Eletrodo de Referência;

ET = Eletrodo de Trabalho (amostra);

ET = Extrapolação de Tafel (ensaio de corrosão);

HC = Hexagonal Compacta (estrutura atômica/célula unitária);

HDG = Hot Dip Galvanizing (Galvanização por Imersão a Quente);

LE = Limite de Escoamento [Pa];

LRT = Limite de Resistência à Tração [Pa];

LSA = Laser Surface Alloying (Formação de liga Superficial por Feixe de Laser);

LSM = Laser Surface Melting (Fusão Superficial a Laser);

MEV = Microscópio Eletrônico de Varredura;

NADCA = North American Die Casting Association;

PVD = Physical Vapour Deposition (Deposição Física a Vapor);

SCE = Saturated Calomelano Electrode (Eletrodo Saturado de Calomelano);

SRC = Super-Resfriamento Constitucional;

TCE = Transição Colunar-Equiaxial;

UTS = Ultimate Tensile Strength [Pa]; e

ZAXX = Zn-Al (liga do sistema Zn-Al, onde XX é o percentual de Alumínio, por exemplo a liga nomeada ZA27 apresenta 27 % de Alumínio.

Capítulo 1

Introdução

1.1 Considerações Iniciais

A solidificação é a transformação do estado líquido para o estado sólido. A principal diferença entre os dois estados é a variação na fluidez, e o sólido apresenta forma e volume definidos, além de propriedades mecânicas finitas. O líquido apresenta volume definido, mas baixa resistência ao cisalhamento adquirindo, desse modo, a forma do recipiente que o contém.

A estrutura dos sólidos é razoavelmente conhecida, o que não ocorre com os líquidos (estrutura amorfa). Os átomos nos sólidos podem ser arranjados de maneira a formar uma ordem de longo alcance, pois vibram em torno de sua posição de equilíbrio eletrônico. Nos líquidos ocorre o oposto, pois possuem maior energia cinética e um intenso movimento atômico. A solidificação tem como um de seus objetivos fixar os átomos em um ponto na rede cristalina e, assim, arranjá-los numa ordem de longo alcance.

A solidificação está presente nos diversos processos de fabricação mecânica de produtos metálicos, exceto nos processos de eletrodeposição e metalurgia do pó (sinterização). Ela está presente: **na fundição**, que fornece produtos essencialmente na forma definitiva necessitando apenas de processos de usinagem; **no lingotamento**, que fornece o material que será utilizado em processos de conformação mecânica através de deformação plástica (laminação, forjamento, extrusão, trefilação, etc.); **na soldagem**, permitindo a união de peças e/ou componentes; na utilização da **refusão superficial com laser** e também como **técnica de tratamento superficial**.

No processo de fundição, a estrutura resultante após a solidificação determina as propriedades do produto final. Pode-se afirmar que a solidificação influencia também os produtos que passam por processos de conformação mecânica. Ressalte-se que os produtos que são conformados por deformações plásticas são influenciados por outros fatores, tais como: temperatura de recristalização, encruamento (trabalho a frio) e tipo de deformação. No entanto, é clara a importância da estrutura obtida no lingotamento e que muitos defeitos que surgem na solidificação permanecem mesmo após a etapa de conformação plástica dos lingotes.

As características mecânicas de um produto metálico dependem do tamanho de grão, espaçamentos dendríticos, espaçamentos lamelares ou fibrosos, das heterogeneidades de composição química, do tamanho, forma e distribuição das inclusões e das porosidades formadas [Garcia, 2001]. Em função desses aspectos, constata-se a importância da microestrutura obtida durante a solidificação, uma vez que ela influencia nas propriedades mecânicas (resistência mecânica, ductilidade, etc.) do material solidificado.

Esse trabalho tem o intuito de apresentar a importância dos parâmetros de solidificação na obtenção da microestrutura de uma liga específica: a ZA27 (Zn-27%Al). O sistema de solidificação utilizado promove fluxo de calor unidirecional e transitório, e um molde maciço (Aço SAE 1010) é o meio de extração de calor durante a solidificação. Em função do sistema adotado, são obtidas variações microestruturais (espaçamentos dendríticos secundários) ao longo do lingote. É possível correlacionar tais variações com resistência mecânica e com resistência à corrosão e, por intermédio dessa correlação, impor condições de solidificação (t_{SL} , V_L , h_i , etc.) para obter propriedades específicas na confecção da liga.

Na área de fundição, a aplicação mais importante do zinco está na elaboração das ligas para fundição convencional e fundição sob pressão, que podem ser divididas em duas famílias

básicas: ligas ZAMAK e ligas (ZA) zinco-alumínio. As ligas ZAMAK foram desenvolvidas para fundição sob pressão, no período 1920-30 e tiveram seu uso ampliado desde então. Entretanto, com o desenvolvimento das ligas ZA durante os anos 1970, teve-se uma radical mudança no projeto e manufatura dos produtos à base de zinco. As ligas ZA foram inicialmente desenvolvidas para fundição convencional e suas propriedades mecânicas competem diretamente com o bronze, ferro fundido e algumas ligas de alumínio [Nevison, 1988; Birch, 1990; Savas, 1993; Osório, 2000]. Outras ligas desenvolvidas recentemente e amplamente comercializadas são apresentadas na Tabela 1.1, obtida do NADCA – North American Die Casting Association, em que são apresentadas as composições médias das ligas.

Tabela 1.1 - Composição média de ligas zinco-alumínio comercializadas [Nevison, 1988; Osório, 2000].

Designação	Composição %				Identificação comercial usual
	Al	Cu	Mg	Zn	
Nº3	3,5~4,3	0~0,25	-----	Bal.	Zamak 3
Nº5	3,5~4,3	0,75~1,25	-----	Bal.	Zamak 5
Nº7	3,5~4,3	0~0,25	-----	Bal.	Zamak 7
ZA2	4	2,6~2,9	0,05	Bal.	Zamak 2
ZA5	4	1	0,05	Bal.	Zamak 5
ZA8	8,0~8,8	0,8~1,3	0,015~0,03	Bal.	-----
ZA12	10,5~11,5	0,5~1,2	0,015~0,03	Bal.	-----
ZA27	25,0~28,0	2,0~2,5	0,01~0,02	Bal.	-----
ILZRO12 ;14*	0~13	0,5~1,5	0~0,03	Bal.	-----
ACuZinc5**	2,8~3,3	5,0~6,0	0,025~0,05	Bal.	-----
ACuZinc10**	3,0~4,0	10,0~11,0	0,025~0,05	Bal.	-----

* ILZRO International Lead Zinc Research Organization;

** Patente desenvolvida pela General Motors Research and Development Center.

Alguns produtores das ligas apresentadas na Tabela 1.1 são: Allied Metal Company, The Brock Metal Company, Madison-Kipp Corporation, Los Angeles Die Casting Inc. e Eastern Alloys Inc. O interesse no estudo da liga ZA27 está na boa resistência mecânica, resistência à abrasão, resistência à corrosão, boa fundibilidade e baixo ponto de fusão, o que leva a um baixo custo no processo de fundição [Prasad, 1996]. No processo de fundição dessa liga, permitem-se processar geometrias complexas com boa precisão dimensional, reduzindo ou eliminando totalmente as operações de usinagem, como é o caso de fundição sob pressão, resultando num método economicamente atrativo de produção de uma variedade de componentes [Birch, 1990]. No entanto, ela também é interessante na fundição gravitacional, ressaltando que nos dois processos de fundição citados é obtida elevada resistência mecânica. A ZA27 é empregada em mancais de rolamentos, em componentes automobilísticos, equipamentos agrícolas, em utensílios domésticos e de jardinagem, em ferramentas manuais e em aplicações (componentes) que exigem elevadas cargas e baixas velocidades de trabalho [Nevison, 1988].

A forma como os espaçamentos dendríticos secundários estarão dispostos na textura da liga ZA27 após a solidificação é primordial para o pré-estabelecimento de duas de suas principais propriedades em termos de aplicabilidades: a resistência mecânica e a resistência à corrosão. A Figura 1.1 apresenta uma representação esquemática da microestrutura resultante e, conseqüentemente, os espaçamentos dendríticos secundários.

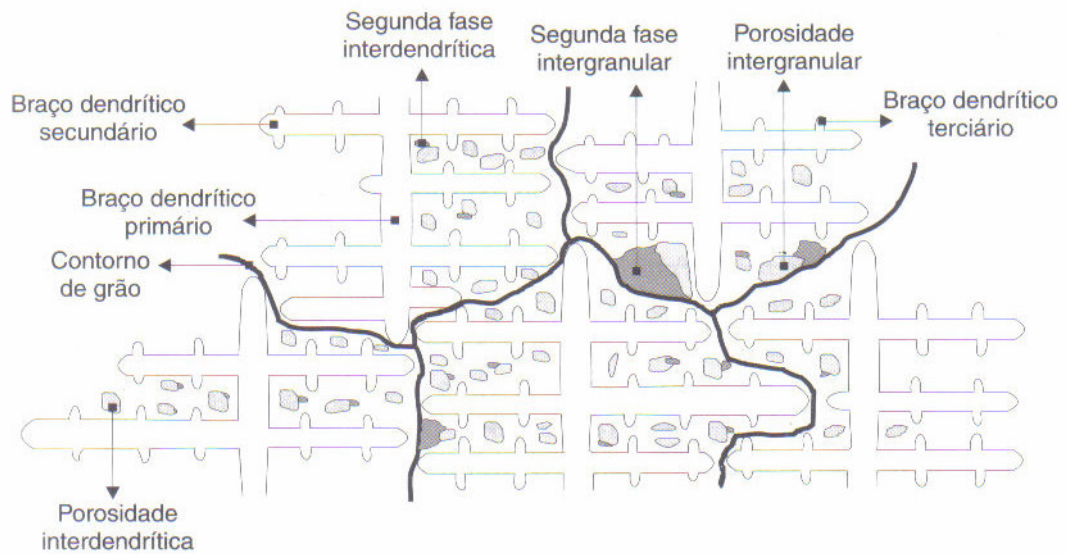


Figura 1.1 – Representação esquemática de uma microestrutura de solidificação [Garcia, 2001].

A liga ZA27 é hipereutética, ou seja, apresenta o coeficiente de partição de soluto maior que a unidade ($k_0 > 1$). No interior de cada grão cristalino existe uma rede de ramificações dendríticas caracterizada por baixas concentrações de solvente nos braços dendríticos e ricas de solvente nos interstícios, o que pode gerar condições que termodinamicamente induzirão à formação de uma segunda fase metaestável, mesmo que a composição nominal da liga, teoricamente indique uma única fase. Vê-se, dessa forma, a importância do grau de refino da estrutura dendrítica, tanto para estruturas brutas, quanto para estruturas a serem solubilizadas ou precipitadas. No primeiro caso, a distribuição mais uniforme das segundas fases e de outros obstáculos ao escorregamento, favorece as propriedades mecânicas, enquanto no segundo caso potencializa o tratamento.

A formação microestrutural também pode apresentar sua influência na resistência à corrosão como função de espaçamentos dendríticos secundários. Por fim, a distribuição química pode apresentar sua influência em decorrência do comportamento anódico ou catódico dos componentes do material e ainda como função do fenômeno de rejeição de

soluto ou solvente (é o caso da liga em estudo) aos contornos de grãos e regiões interdendríticas, diretamente relacionados ao processo de solidificação [**Garcia, 2001; Osório, 2004/2005**].

Tendo em vista a mencionada importância da microestrutura de solidificação sobre a resistência mecânica e na resistência à corrosão de ligas metálicas, este trabalho planeja um estudo teórico/experimental que conduza a uma melhor compreensão de como e de que forma a microestrutura influencia tais propriedades na liga ZA27.

1.2 Objetivos do Trabalho

Tendo em vista a importância da correlação da resistência mecânica e da resistência à corrosão de uma peça fundida com a microestrutura e condições de solidificação, define-se um plano de trabalho com os seguintes objetivos:

- 1) Realizar uma revisão crítica e atualizada da literatura, no que diz respeito aos modelos de crescimento dendrítico e parâmetros térmicos inerentes ao processo de solidificação, e a influência da microestrutura (EDS) na resistência mecânica e na resistência à corrosão da liga;

- 2) Definir um método específico para a determinação e avaliação experimental do coeficiente de transferência de calor metal/molde;

- 3) Elaborar a liga de fundição ZA27, do sistema binário Zn-Al, e realizar ensaios experimentais de solidificação para a monitorização dos comportamentos térmico e dinâmico das temperaturas no metal e no molde, possibilitando a determinação de parâmetros térmicos, tais como: o tempo de deslocamento da isoterma *liquidus*, o tempo de deslocamento da isoterma *solidus*, o tempo local de solidificação e a velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*;

- 4) Estabelecer leis experimentais, correlacionando os espaçamentos dendríticos secundários e velocidades de deslocamento da isoterma *liquidus* (V_L); o coeficiente de transferência de calor metal/molde (h_i) como função do tempo decorrido do processo; e o limite de escoamento (σ_e), o limite de resistência à tração ($\sigma_{m\acute{a}x.}$) como função dos espaçamentos dendríticos secundários (λ_2);

- 5) Determinar experimentalmente parâmetros de corrosão, especificamente potenciais de corrosão, taxas de corrosão, módulo de impedância e ângulo de fase das amostras da liga estudada, por intermédio dos ensaios de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica, respectivamente; e

- 6) Elucidar tendências experimentais, correlacionando espaçamentos dendríticos secundários, distribuição de soluto e comportamento anódico/catódico dos elementos envolvidos na composição, com a resistência à corrosão da liga ZA27.

Capítulo 2

2 Estrutura de Solidificação

A estrutura que é obtida logo após o processo de solidificação determina as propriedades do produto final, não somente no caso de peças fundidas que já apresentam a forma definitiva, mas também em produtos que passarão por processos de conformação plástica para a produção de chapas, fios ou forjados. Determinados defeitos da estrutura bruta podem desaparecer macroscopicamente durante o processo de deformação plástica dos lingotes, mas a maioria deles permanecerá até o produto final.

Nesse trabalho, estuda-se a influência dos espaçamentos dendríticos secundários (EDS) em determinadas propriedades de um material (liga ZA27). Além dos espaçamentos dendríticos, as características mecânicas de um produto dependem de outros fatores como: tamanho de grão, espaçamentos lamelares ou fibrosos, heterogeneidades de composição química, tamanho, forma e distribuição das inclusões e porosidades formadas.

De modo geral, as substâncias podem assumir três estados físicos de agregação atômica: sólido, líquido e gasoso. A fusão é a mudança do estado sólido para o líquido; ela ocorre em única temperatura para componentes puros e, normalmente, em intervalos de temperaturas para uma mistura de componentes (solvente e soluto em ligas binárias). A solidificação é o caminho inverso da fusão, ou seja, é a mudança do estado líquido para o estado sólido de uma substância. A solidificação começa com aparecimento de pequenas partículas de nova fase sólida, que crescem até que a transformação esteja completa. O aparecimento e o crescimento posterior dessas partículas sólidas caracterizam o modo de formação da microestrutura em metais e ligas metálicas; os aspectos cinéticos, térmicos,

químicos, e termodinâmicos estão fortemente relacionados durante os momentos sucessivos de obtenção da microestrutura.

Qualquer processo baseado na solidificação de um metal para a obtenção de uma peça sólida deve atender certas condições. A aplicação futura desta peça é que determinará tais condições de solidificação. Sabe-se que as propriedades finais do material fundido dependem da estrutura solidificada e, portanto, de diversos fatores de processo que a controlam como: fluxo de calor do metal líquido, propriedades químicas e termofísicas do metal em estudo, condições de vazamento e propriedades do sistema de solidificação.

As estruturas de solidificação podem ser subdivididas em: *macroestruturas* e *microestruturas*. A Figura 2.1 apresenta estas estruturas. As macroestruturas são formações morfológicas estruturais que podem ser observadas e avaliadas a olho nu ou com auxílio de aumento óptico em até 10 vezes. As microestruturas só podem ser observadas por intermédio de aumentos ópticos no mínimo na ordem de 10 vezes e, avançando na observação nanométrica, com o auxílio da microscopia eletrônica. Neste trabalho, o enfoque é dado ao estudo sobre microestruturas obtidas na solidificação unidirecional e, conseqüentemente, a sua influência em determinadas propriedades da liga ZA27.

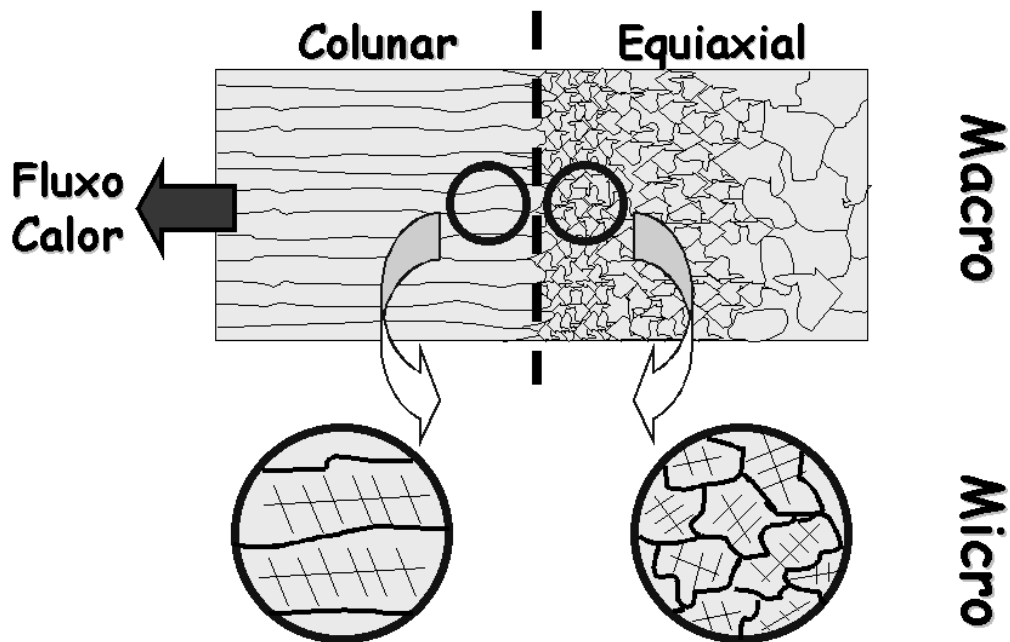


Figura 2.1- Representação esquemática das estruturas macroscópicas e microscópicas de um lingote fundido com transição colunar/equiaxial [Osório, 2004].

2.1 Microestruturas de Solidificação

As microestruturas de solidificação podem ser de quatro tipos: planas, celulares, dendríticas e globulares. Os tipos de microestruturas presentes em uma liga estão fortemente relacionados com a modificação da interface entre sólido e o líquido (S/L) durante o processo de solidificação.

A forma plana dos metais puros pode ser modificada para estruturas celulares e dendríticas em função de parâmetros térmicos do sistema metal/molde durante a solidificação. O soluto (ou o solvente) é segregado nesta interface, o que provoca uma distribuição não

uniforme no líquido à frente da interface e gerando sua instabilidade. Este acúmulo de teor de soluto à frente da interface sólido/líquido promove o surgimento de um fenômeno favorável à nucleação e responsável por sua gradativa instabilidade. Tal fenômeno é conhecido na literatura como *super-resfriamento constitucional*. Ao perfil de acumulação de soluto no líquido corresponde um perfil inverso da temperatura *liquidus* (T_L), já que a T_L diminui à medida que a concentração de soluto aumenta, conforme o esquema da Figura 2.2(b), que apresenta uma região sombreada onde o líquido à frente da interface encontra-se a temperaturas reais (T_{R2}), abaixo do perfil de temperatura *liquidus*; neste caso, está super-resfriado pelo efeito constitucional.

Para impedir esse super-resfriamento e manter a interface plana, torna-se necessário que o gradiente do perfil real de temperaturas no líquido seja maior ou igual ao gradiente do perfil de temperatura *liquidus* junto a essa interface, isto é, $T_{real} > T_{R1}$ na Figura 2.2(b).

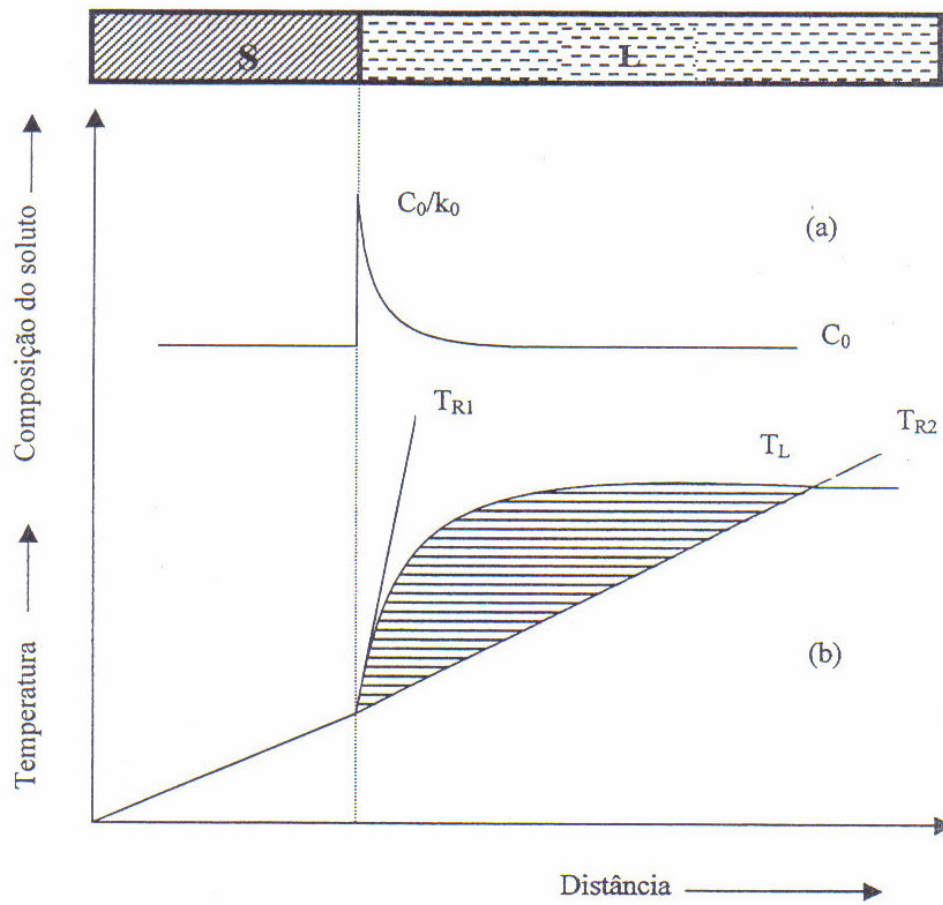


Figura 2.2- Indicação da região com super-resfriamento constitucional: (a) Perfil de acumulação de soluto à frente da interface sólido/líquido e (b) Perfil inverso de temperatura *liquidus* correspondente à região super-resfriada constitucionalmente, quando o perfil real de temperaturas no metal líquido for aquele indicado em T_{R2} [Garcia, 2001].

2.2 O Coeficiente de Redistribuição

O coeficiente de distribuição ou redistribuição de soluto é uma das características de uma solução binária, formada pela incorporação de um soluto a um solvente. No caso de soluções que apresentem fases com estados de agregação sólido e líquido a uma determinada temperatura, pode-se definir o coeficiente de distribuição no equilíbrio (k_0), como a relação entre a concentração de soluto no sólido (C_S) e a correspondente concentração de soluto no líquido (C_L), ou seja:

$$k_0 = \frac{C_S}{C_L} \quad (2.1)$$

Os diagramas de fases permitem a determinação do coeficiente de distribuição no equilíbrio em função da concentração de soluto e da temperatura.

Para uma situação idealizada, onde as linhas *liquidus* e *solidus* são retas, conforme apresentado na Fig.2.3, o coeficiente de distribuição de soluto é constante. Embora seja uma simplificação o fato de se considerar k_0 igual a uma constante, facilita as abordagens teóricas sem afetar significativamente as conclusões. No caso em que a solubilidade do soluto no sólido é menor do que no líquido, o coeficiente de distribuição de soluto (k_0) será menor do que a unidade, conforme apresentado na Figura 2.3(a); pode-se observar o oposto com $k_0 > 1$, na Figura 2.3(b).

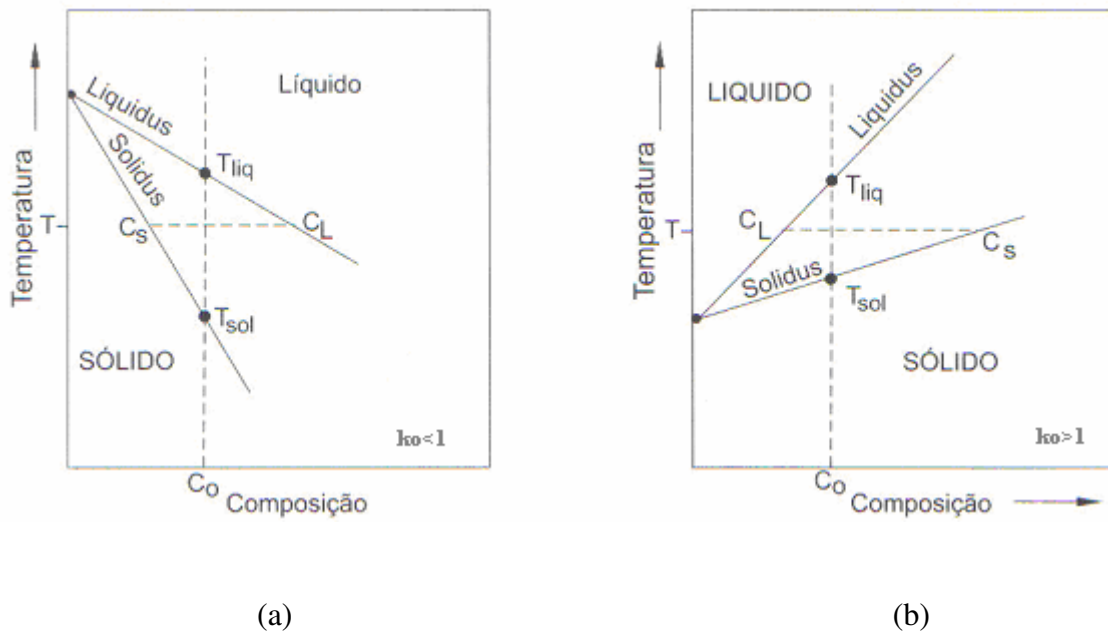


Figura 2.3- Representação esquemática do diagrama de equilíbrio de ligas binárias: a) $k_0 < 1$; b) $k_0 > 1$; T_{liq} . temperatura *liquidus* e T_{sol} . temperatura *solidus* [Garcia, 2001].

2.3 Formação da Microestrutura

A formação da microestrutura depende das condições térmicas e constitucionais na interface sólido/líquido durante o processo de solidificação. Considerando-se um processo em que a retirada da energia térmica do metal líquido é unidirecional, através de molde refrigerado ou maciço por meio da troca de calor natural com o ambiente, a interface sólido/líquido de metais puros é diferente da interface sólido/líquido de ligas. Nos metais puros, essa interface é estável e desenvolve-se de forma plana. Nas ligas, essa interface pode ou não se apresentar estável. Tal fato depende das variáveis térmicas e constitucionais junto a essa interface.

O fenômeno de rejeição de soluto ou solvente junto à interface sólido/líquido depende, dentre outros parâmetros, do gradiente térmico à frente da interface, do sistema metálico utilizado, da composição da liga, velocidade de deslocamento da interface [Quaresma, 1999; Osório, 2000].

A rejeição de soluto ($k_0 < 1$) ou rejeição de solvente ($k_0 > 1$), à frente da interface sólido/líquido, origina o super-resfriamento constitucional (SRC). A interface tende a se instabilizar toda vez que o gradiente da interface for menor que o gradiente da temperatura *liquidus*, conforme apresentado na Figura 2.4. A instabilidade pode surgir com diferentes morfologias dependendo do valor de SRC e que, por ordem crescente deste valor, são denominadas [Viskanta, 1988; Kurz & Fisher, 1984/1992]:

- plana;
- celular, cujo crescimento é cooperativo, com rejeição lateral de soluto podendo apresentar alguma orientação cristalográfica;
- dendrítica, cujo crescimento obedece a alguma textura cristalográfica; e
- globular.

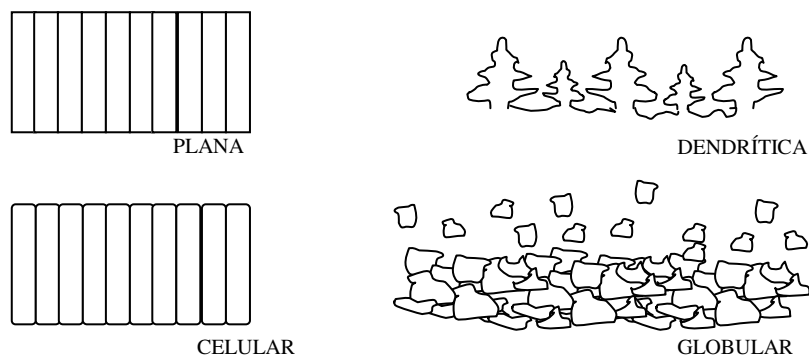


Figura 2.4- Esquema ilustrativo das frentes de solidificação para sistemas metálicos com dois ou mais componentes [Viskanta, 1988; Osório, 2004].

2.4 Estrutura Celular

O aumento do super-resfriamento constitucional gera instabilidade na interface sólido/líquido, sendo, portanto, a força motriz para as mudanças morfológicas no material em processo de solidificação. O desenvolvimento de células é a primeira característica morfológica de uma interface sólido/líquido não planar, conforme apresentado na Figura 2.5(a). As protuberâncias aumentam progressivamente à medida que as condições de crescimento afastam-se do valor crítico que determina a instabilidade na interface, através de alterações na velocidade na interface (V) e no gradiente térmico no líquido (G_L). Além disto, o crescimento de uma protuberância rejeita o soluto tanto longitudinalmente, à frente da interface, quanto lateralmente, o que provoca uma concentração de soluto nessas regiões laterais maior do que em qualquer outro ponto do líquido. A protuberância adquire uma forma estável, uma vez que o líquido que a envolve está em uma condição de super-resfriamento suficiente apenas para manter um regime estacionário de crescimento. As células que são formadas têm aproximadamente o mesmo tamanho e seis vizinhos próximos com contornos no formato de hexágonos regulares, conforme apresentado na Fig.2.5(c) para uma liga Pb-Sn.

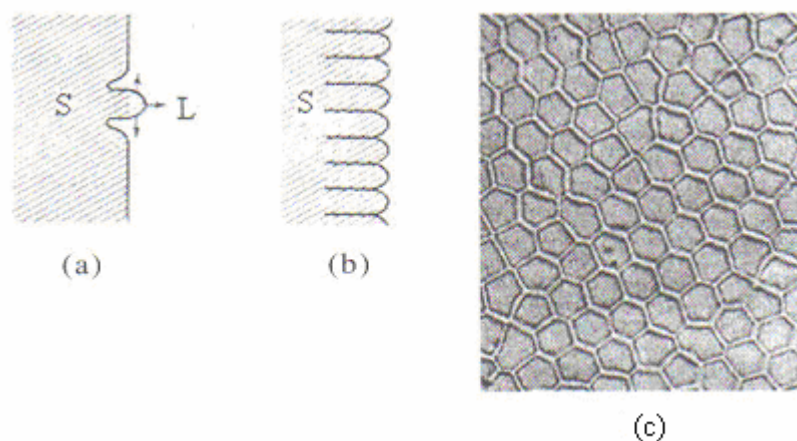


Figura 2.5- a) e b) Esquema do desenvolvimento de uma interface celular; c) interface celular de uma liga diluída do sistema Pb-Sn [Garcia, 2001].

A estrutura celular pode ser melhor caracterizada pelos seguintes aspectos:

- a superfície é convexa em direção ao líquido;
- para sistemas com $k_0 < 1$, a concentração de soluto é maior nas paredes da célula do que em seu centro;
- para sistemas com $k_0 > 1$, o solvente é que é segregado nos contornos celulares, enquanto a concentração do soluto é maior no centro das células.

A formação da célula pode ser suprimida caso a velocidade de deslocamento da interface seja subitamente diminuída, ou o conteúdo de soluto reduzido ou mesmo pelo aumento do gradiente térmico, conforme preconizado pelo critério de instabilidade da interface sólido/líquido.

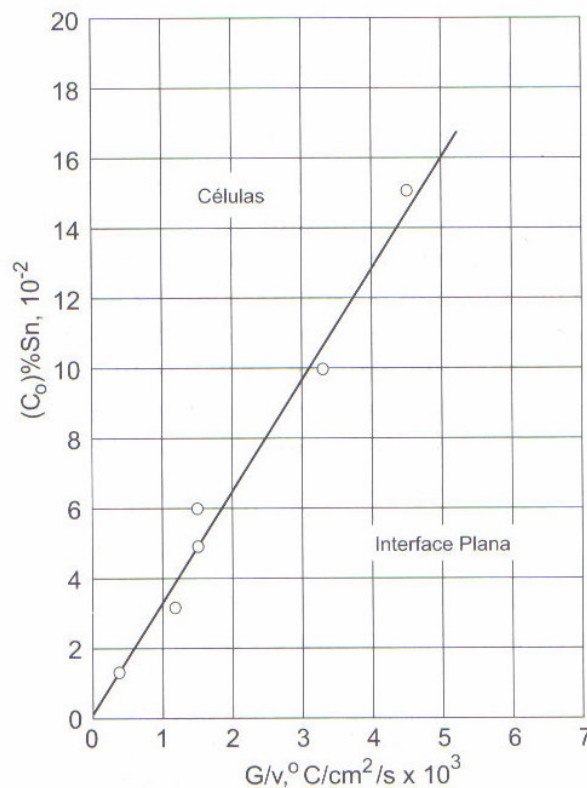


Figura 2.6- Condições para a ocorrência de solidificação celular: liga Pb 0,01% Sn [Adaptado de Chalmers, 1964; Garcia, 2001].

A Figura 2.6 apresenta resultados experimentais relativos à transição de interface plana a celular para uma liga Pb-0,01 Sn (% peso) indicando que o valor crítico de G/V é proporcional à concentração nominal de soluto C_0 . É importante também observar que, como o super-resfriamento constitucional só pode ocorrer a partir da formação de uma camada limite de soluto segregado junto à interface, como decorrência não pode ocorrer a formação de estrutura celular logo após o início da solidificação, mesmo que os valores de G e V atuantes apontem nessa direção. As condições críticas para o início da instabilização da interface só são alcançadas após um transiente inicial, ou seja, há uma distância de incubação que foi observada experimentalmente como da ordem de 1 mm [Garcia, 2001].

O espaçamento entre as regiões ricas em soluto, denominado **espaçamento celular**, é um parâmetro tecnologicamente importante, já que o seu comportamento tem sido alvo de estudos de vários pesquisadores sendo verificada a sua diminuição com o aumento da velocidade de solidificação até o momento em que ocorre a transição morfológica de celular para dendrítica [Eshelman et al., 1988].

2.5 Estrutura Dendrítica

Alguns autores [Flemings, 1974; Kurz & Fisher, 1984] propõem que a transição morfológica celular para dendrítica ocorre quando as condições de solidificação permitem que a direção cristalográfica passe a exercer maior influência sobre a direção de crescimento, conforme pode ser visto na Figura 2.7.

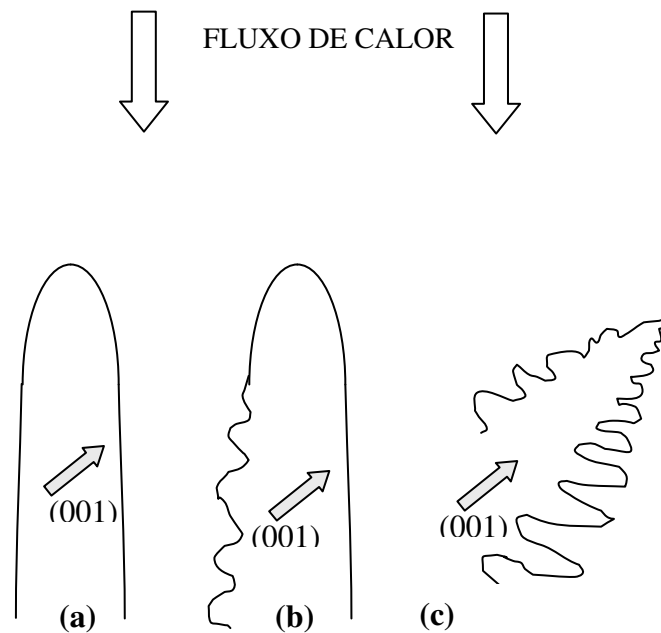


Figura 2.7- Direções de crescimento esquemáticas: (a)morfologia celular, (b)morfologia de transição celular e dendrítica e (c)morfologia dendrítica, onde a direção de crescimento é definida por fatores cristalográficos [Flemings, 1974; Kurz & Fisher, 1992; Osório, 2004].

À medida que ocorre a redução do gradiente de temperaturas no líquido e o aumento na velocidade de crescimento, a região super-resfriada constitucionalmente estende-se e a estrutura, que era celular até então, começa a mudar suas características. A direção cristalográfica preferencial passa a exercer um efeito mandatário e o crescimento passa a ser desviado para essa direção, o que é função da estrutura cristalográfica, conforme apresentado na Tabela 2.1. Simultaneamente, a seção transversal da célula, também devido aos efeitos de natureza cristalográfica, começa a se desviar da forma circular original passando a apresentar uma configuração tipo cruz de malta.

Aumentando a velocidade de crescimento ainda mais, começa o surgimento de perturbações laterais que são denominadas de ramificações ou braços dendríticos e acabam por definir claramente o tipo de estrutura conhecida como **dendrítica** (uma palavra *dendrus*, de origem grega, que significa árvore). As ramificações primárias crescem na direção dos eixos principais e de acordo com a direção cristalográfica preferencial da estrutura cristalina, conforme apresentado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1- Direções de crescimento dendrítico [Garcia, 2001].

Material	Estrutura	Direção preferencial
Fe, Latão β	cúbica de corpo centrado	$\langle 100 \rangle$
Al, Cu, Ag, Au, Pb	cúbica de faces centradas	$\langle 100 \rangle$
Zn, Cd, Mg	hexagonal compacta	$\langle 10\bar{1}0 \rangle$
Sn	tetragonal	$\langle 110 \rangle$

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

A Figura 2.8(a) ilustra condições esquemáticas de um crescimento unidirecional que permitem observar os espaçamentos interdendríticos primários (λ_1), secundários (λ_2) e

terciários (λ_3). Na Figura 2.8(b), observa-se uma condição em que não existe uma direção preferencial de fluxo de calor; dessa forma a dendrita cresce polidirecionalmente.

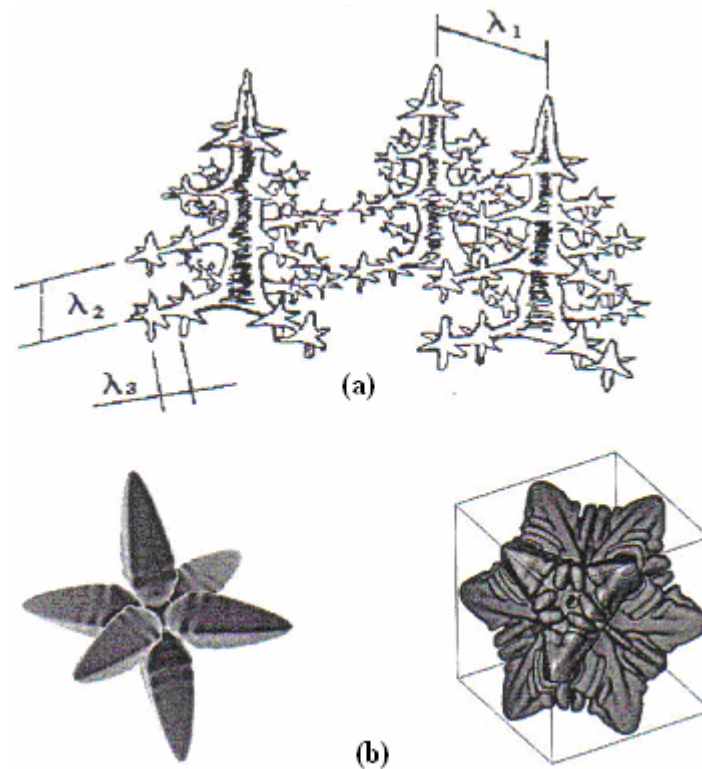


Figura 2.8- Ilustração do aspecto morfológico de crescimento dendrítico unidirecional (a) e uma condição onde o crescimento dendrítico é multidirecional (b), em que (λ_1), (λ_2) e (λ_3) são, respectivamente, os espaçamentos primários, secundários e terciários [Osório, 2000; Boettinger et al., 2000].

Sob os pontos de vista tecnológico e científico, as medidas dos espaçamentos interdendríticos primários (**EDP ou λ_1**) e secundários (**EDS ou λ_2**) têm apresentado grande importância, já que exercem influência sobre as propriedades mecânicas, tanto de componentes fundidos quanto daqueles trabalhados mecanicamente. Existem vários trabalhos

que propõem modelos analíticos e experimentais, correlacionando o crescimento dendrítico primário e secundário com parâmetros térmicos (gradiente térmico, velocidade de crescimento e tempo de solidificação) e/ou com a resposta mecânica da estrutura bruta de solidificação [Flemings, 1974; Kurz & Fisher, 1984; Quaresma, 1999; Osório et al., 2002; Rocha et al., 2003].

2.6 Modelos de Crescimento Dendrítico

O entendimento de que a microestrutura de solidificação exerce influência direta em propriedades futuras de produtos fundidos tem levado pesquisadores a se envolverem com a elaboração de modelos matemáticos que permitam prever a microestrutura de produtos fundidos. A literatura apresenta muitos trabalhos com esse intuito [Jacobi & Pitsch, 1975; Jacobi & Schwerdtfeger, 1976; Feurer, 1977; Hunt, 1979; Kurz, 1981; Kurz & Fisher, 1984; Trivedi et al., 1984; Kirkwood, 1985; Tunca & Smith, 1988; Mortensen, 1991; Bouchard & Kirkaldy, 1997], mas basicamente agrupados em dois tipos de modelos:

- os de natureza teórica, baseados nos parâmetros térmicos e em relações geométricas; e
- os baseados exclusivamente em resultados experimentais.

2.6.1 Espaçamentos Dendríticos Primários (EDP)

Nos processos de fundição e lingotamento, a morfologia de solidificação é tipicamente dendrítica e não se altera significativamente da superfície a outras posições da peça, exceto

pelo tamanho dos espaçamentos dendríticos. A importância tecnológica desses processos justifica o intenso trabalho de pesquisa na busca de relações quantitativas entre parâmetros dos processos e os espaçamentos interdendríticos. As investigações experimentais com compostos orgânicos demonstram com clareza a forma de ajuste dos espaçamentos primários durante o crescimento dendrítico unidirecional. A força motriz é o super-resfriamento constitucional entre duas ramificações primárias adjacentes, que aparentemente têm a versatilidade para ramificar o que for necessário no sentido de reduzir esse super-resfriamento, até mesmo utilizando-se de um braço terciário que passa a crescer como primário exatamente para reduzir os espaçamentos de primeira ordem, conforme apresenta o esquema da Figura 2.9.

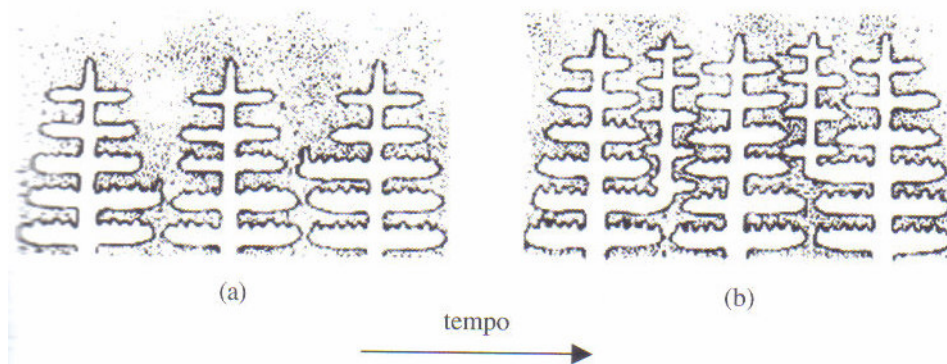


Figura 2.9- Esquema da formação de braços dendríticos primários a partir de ramificações de braços secundários [Garcia, 2001].

2.6.1.1 EDP na Solidificação em Condições de Fluxo de Calor Estacionário

Um grande número de trabalhos experimentais apresentam λ_1 variando com G_L e V nas formas [Hunt, 1979; Kurz, 1981; Bouchard & Kirkaldy, 1997]:

$$\lambda_1 = K G_L^{-a} V^{-b} \text{ [}\mu\text{m]} \quad \text{ou} \quad (2.2)$$

$$\lambda_1 = K(G_L V)^{-c} \text{ [}\mu\text{m]} \quad ,$$

para solidificação em condições de fluxo de calor estacionário, conforme os dados da Tabela 2.2, para algumas composições de sistemas binários metálicos. A constante K está relacionada com a concentração de soluto, enquanto os fatores exponenciais estão mais diretamente relacionados com a natureza do crescimento (celular, dendrítico primário, secundário etc.).

Alguns modelos teóricos de crescimento dendrítico primário são apresentados na literatura e retratam a situação da solidificação unidirecional de dendritas de formato regular, como por exemplo, a forma de uma elipse, dos quais podem ser destacados:

- **Modelo de Hunt [Hunt, 1979]**

$$\lambda_1 = 2,83(\Gamma D \Delta T_e K)^{1/4} G_L^{-1/2} V_L^{-1/4} \text{ [}\mu\text{m]} \quad , \quad (2.3)$$

em que Γ é o coeficiente de Gibbs-Thomson, ΔT_e é intervalo de solidificação no equilíbrio e V_L é a velocidade da isoterma *liquidus*. Admite-se que a velocidade da ponta da dendrita, ou a velocidade de crescimento (V), seja igual à velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*, $V=V_L$. Esta expressão foi objeto de comprovação experimental e evidenciou, pela primeira vez, que, ao contrário do que se admitia até então, que o EDP não é afetado na mesma proporção por G_L e V_L , uma vez que é inversamente proporcional à raiz quadrada do gradiente

térmico e à raiz quarta da velocidade. A equação 2.3 evidencia que λ_1 é mais sensível a mudanças no gradiente do que na velocidade da composição.

Tabela 2.2- Fatores exponenciais das leis de crescimento dendrítico primário $\lambda_1 = K G_L^{-a} V^{-b}$ e $\lambda_1 = K(G_L V)^{-c}$ para as várias ligas na solidificação em condições de fluxo de calor estacionário [Bouchard & Kirkaldy, 1997; Garcia, 2001].

Solvente	Soluto (% peso)	a	b	c
Al	2,4 Cu	0,47	0,39	0,41
Al	4,4 Cu	0,38	0,28	0,33
Pb	20,0 Sn	0,39	0,11	0,10
Pb	40,0 Sn	0,40	0,16	0,19
Pb	5,0 Sb	0,32	0,67	0,43
Sn	2,0 Pb	0,43	0,75	0,65

Obs: A análise desses expoentes em um número mais abrangente de sistemas metálicos indica valores médios iguais a: $\bar{a}=0,42$; $\bar{b}=0,28$ e $\bar{c}=0,30$.

▪ **Modelo de Kurz e Fisher [Kurz, 1981]**

Esses autores desenvolvem um modelo que vem confirmar a dependência de λ_1 com G_L e V_L nos mesmos expoentes encontrados por Hunt, pela expressão:

$$\lambda_1 = 4,3(\Gamma D \Delta T_e / K)^{1/4} G_L^{-1/2} V_L^{-1/4} \quad [\mu\text{m}] \quad . \quad (2.4)$$

Essa última expressão também pode ser comprovada experimentalmente em uma faixa importante do crescimento dendrítico, que consiste em médias e altas velocidades de crescimento.

2.6.1.2 EDP na Solidificação sob Condições de Fluxo de Calor Transitório

Para condições de solidificação com fluxo de calor transitório, foram determinadas as relações do tipo da equação 2.5 para uma série de sistemas metálicos, conforme apresentado na Tabela 2.3, para algumas ligas binárias e representadas pela expressão:

$$\lambda_1 = K(G_L V)^{-a} \quad [\mu\text{m}] \quad . \quad (2.5)$$

Tabela 2.3- Fator exponencial da lei de crescimento dendrítico primário $\lambda_1 = K(G_L V)^{-a}$ para ligas metálicas em condições de fluxo de calor transitório [Bouchard & Kirkaldy, 1997; Garcia, 2001].

Solvente	Soluto (% peso)	a
Al	4,0 Cu	0,45
Al	10,0 Cu	0,57
Al	1,1 Si	0,56
Al	2,8 Si	0,57
Al	0,5 Ni	0,48
Sn	1,7 Pb	0,50

Obs: A análise desse expoente em um número mais abrangente de sistemas metálicos indica um valor médio igual a 0,5 ($\bar{a} = 0,5$).

Para essa situação de solidificação em condições transitórias de fluxo de calor a literatura não apresenta modelos baseados unicamente em abordagens teóricas, mas recentemente **Bouchard e Kirkaldy [Bouchard & Kirkaldy, 1997]** desenvolveram um modelo que denominaram de semi-empírico, mas que incorpora a racionalidade e os parâmetros constitutivos dos modelos teóricos desenvolvidos para as condições estacionárias de fluxo de calor, e que é dado pela expressão:

$$\lambda_1 = a_1 \left(\frac{16C_o G_o \varepsilon \sigma T_F D}{(1 - k_o) m L_v G_L V_L} \right)^{\frac{1}{2}} \quad [\mu\text{m}] \quad , \quad (2.6)$$

em que os autores consideram G/G_o um gradiente relativo que reflete a amplitude finita da instabilidade celular, e cujo valor deve ser ajustado para condições de crescimento tridimensional por meio do valor de calibração a_1 , ε é um fator de escala da energia superficial σ , L_v é o calor latente em base volumétrica (J.m^{-3}), e o parâmetro característico $G_o \approx 600 \times 6 \text{ K.cm}^{-1}$, valor esse definido na solidificação de compostos orgânicos.

2.6.2 Espaçamentos Dendríticos Secundários

Os espaçamentos dendríticos secundários (EDS) dependem das condições térmicas e do percentual de soluto da liga em estudo. Todos os trabalhos apresentados na literatura concordam que há uma maior velocidade da interface em regiões onde os espaçamentos (λ_2) são menores [**Flemings et al., 1970; Okamoto, 1978**]. No geral, os resultados têm o aspecto da seguinte equação:

$$\lambda_2 = K(G_L V_L)^{-n} \quad , \quad (2.7)$$

sendo λ_2 dado em μm ; G_L em $\text{K}\cdot\text{mm}^{-1}$ e V_L em $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$.

Os espaçamentos dendríticos secundários podem ser expressos também em função de outro parâmetro térmico, o tempo local de solidificação (t_{SL}), que é inversamente proporcional à velocidade de deslocamento da interface S/L e, no geral, a correlação assume a seguinte forma:

$$\lambda_2 = K(t_{SL})^m \quad , \quad (2.8)$$

sendo dados λ_2 em μm e t_{SL} em s.

Por intermédio de uma simplificação de caráter físico, o tempo local de solidificação (t_{SL}) pode ser definido por uma expressão aproximada dada por:

$$t_{SL} = \frac{\Delta T_{LE}}{\dot{T}} = \frac{T_L - T_E}{G_L V_L} \quad , \quad (2.9)$$

em que \dot{T} = taxa de resfriamento ($\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$);

$\Delta T_{LE} = T_L - T_E$ = intervalo de transformação líquido/sólido da liga (K); e

T_E = temperatura eutética do sistema (K).

Esse intervalo de tempo (t_{SL}) é definido, mais rigorosamente, como a diferença entre os tempos de passagem das isothermas *liquidus* e *solidus*, ponta e raiz da dendrita, respectivamente, em uma dada posição.

A correlação entre EDS e t_{SL} deve refletir também a instabilidade dos espaçamentos dendríticos secundários ao longo do intervalo da liga. Essa instabilidade é ocasionada pela diminuição da energia de superfície do sistema metálico [Flemings et al., 1970; Kurz &

Fisher, 1984] que é responsável pelo aumento de EDS, causado pela diluição dos ramos secundários menores. Concomitantemente, ocorre o engrossamento dos ramos secundários maiores, motivo pelo qual é denominado **fenômeno de engrossamento**. Este comportamento está ilustrado na Figura 2.10.

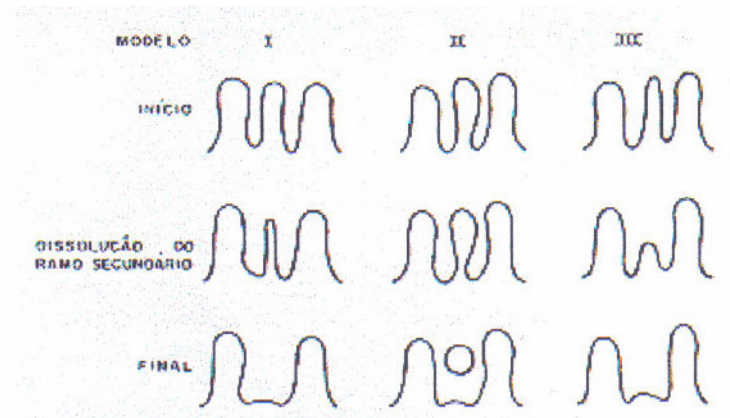


Figura 2.10- Ilustração esquemática de processos alternativos de engrossamento dos braços dendríticos secundários [Flemings et al., 1970; Garcia, 2001].

Outra forma de energia de superfície do sistema manifesta-se por meio do fenômeno do coalescimento, que se caracteriza pelo engrossamento das pontas dos ramos dendríticos e seu posterior coalescimento, deixando uma pequena região líquida confinada entre suas raízes [Chien & Kattamis, 1970; Flemings, 1974], conforme está apresentado na Figura 2.11.



Figura 2.11- Esquema ilustrativo da formação das regiões ricas em soluto no fenômeno do coalescimento dos ramos dendríticos secundários [Chien & Kattamis, 1970; Flemings, 1974; Garcia, 2001].

2.6.2.1 Modelos Teóricos para EDS

- **Modelo de Feurer [Feurer, 1977]**

Esse modelo considera a situação de ramificações de formato regular como, por exemplo, na forma de troncos cilíndricos, conforme apresentado na Fig.2.12, mas incorpora, embora com simplificações, o fenômeno do engrossamento dos braços secundários, sendo dado por:

$$\lambda_2 = 4,36(\bar{M} t_{SL})^{1/3} \quad [\mu\text{m}] \quad , \quad (2.10)$$

em que \bar{M} é calculado a partir da expressão:

$$\bar{M} = \frac{2\sigma D T_{liq} \ln\left(\frac{C_{Lm\acute{a}x.}}{C_o}\right)}{L(1-k)m_L(C_o - C_{Lm\acute{a}x.})} \quad [\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}] \quad , \quad (2.11)$$

sendo $C_{Lm\acute{a}x.}$ a concentração máxima do líquido interdendrítico, que em muitos sistemas binários de interesse coincide com a concentração eutética (C_E). Estas relações estão comprovadas experimentalmente em vários sistemas por diferentes pesquisadores e tendo apresentado resultados bastante concordantes em todos os casos. A incerteza dos resultados obtidos fica por conta da correta aplicação dos valores das grandezas das propriedades termofísicas das ligas em estudo.

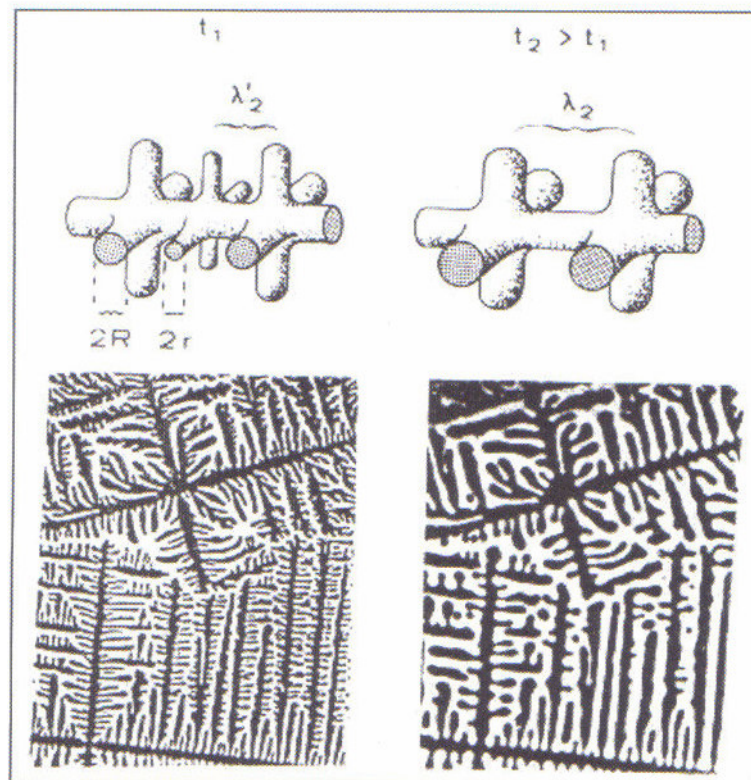


Figura 2.12- Engrossamento dos braços dendríticos secundários após a solidificação:

t_1 - imediatamente após a solidificação [Garcia, 2001].

- **Modelo de Kurz e Fisher [Kurz & Fisher, 1984]**

Esses pesquisadores também correlacionam os EDS com o tempo local de solidificação de cada liga, resultando na seguinte equação:

$$\lambda_2 = 5,5 (\bar{M} t_{SL})^{1/3} \quad [\mu\text{m}] \quad , \quad (2.12)$$

sendo:

$$\bar{M} = \frac{\Gamma D_L}{(1-k_0)m_L(C_E - C_O)} \ln\left(\frac{C_E}{C_O}\right) \quad [\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}] \quad (2.13)$$

- **Modelo de Trivedi [Trivedi et al., 1984]**

Trivedi, com o auxílio de um modelo experimental de compostos orgânicos em regime de resfriamento unidirecional, discute os estudos experimentais de **Huang e Glicksman [Huang & Glicksman, 1981]** e propõe uma relação entre o EDS e o raio da ponta da dendrita principal, chegando à seguinte relação:

$$\lambda_2 = C_1 (\dot{T})^{-n} \quad [\mu\text{m}] \quad \text{com} \quad \dot{T} \text{ [K/s]} \text{ e } n=0,5 \quad (2.14)$$

$$\text{e } C_1 = 17,8 \left(\frac{\Gamma D_L}{V_L} \right)^{0,5} \quad . \quad (2.15)$$

- **Modelo de Kirkwood [Kirkwood, 1985]**

Este modelo aborda o fenômeno do engrossamento dos ramos dendríticos secundários maiores pela dissolução dos ramos menores, propondo como solução a seguinte equação:

$$\lambda_2 = \left(\frac{128 \Gamma D_L t_{SL}}{(1-k_0) m_L (C_o - C_E)} \ln \left(\frac{C_E}{C_o} \right) \right)^{1/3} \quad [\mu\text{m}] \quad (2.16)$$

sendo t_{SL} dado em segundos.

▪ **Modelo de Mortensen [Mortensen, 1991]**

Este modelo toma como base a taxa de engrossamento dos ramos dendríticos secundários. Essa taxa é limitada pela taxa de condução de calor em materiais puros e pelas taxa de condução de calor e taxa de difusão em ligas. Os valores de EDS são expressos pela relação:

$$\lambda_2 = C_2 (t_{SL})^n \quad [\mu\text{m}] \quad \text{com } n=1/3 \quad \text{e} \quad (2.17)$$

$$C_2 = \left\{ \frac{27\Gamma D_L}{4C_L m_L (1-k) f_s (1-\sqrt{f_s})} \right\}^{1/3} \quad [(\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}) \times 10^{-16}] \quad (2.18)$$

▪ **Modelo de Bouchard e Kirkaldy [Bouchard & Kirkaldy, 1995]**

Bouchard e Kirkaldy desenvolveram uma expressão para o cálculo do EDS que independe do gradiente térmico e que não considera o fenômeno do engrossamento dos braços secundários, apresentando, como única variável de controle do crescimento secundário, a velocidade de deslocamento da ponta da dendrita, que é dada por:

$$\lambda_2 = 2a_2\pi \left(\frac{4\sigma D^2}{C_o (1-k)^2 \rho L_V} \frac{1}{V_L^2} \right)^{1/3} \quad [\mu\text{m}] \quad , \quad (2.19)$$

em que L_V é o calor latente na base volumétrica ($\text{J} \cdot \text{m}^{-3}$) e a_2 é um fator de calibração que objetiva principalmente ajustar os desvios provocados pela incerteza nos valores das

difusividades térmicas e do engrossamento das ramificações secundárias. Esse fator foi investigado em medidas experimentais de λ_2 para diferentes ligas binárias, chegando-se aos seguintes valores apresentados na Tabela 2.4 [Bouchard & Kirkaldy, 1995]:

Tabela 2.4- Ligas e respectivos valores dos fatores de calibração (a_2) [Bouchard & Kirkaldy, 1995].

Ligas	Fator de calibração (a_2)
Fe-C	6
Al-Si	9
Al-Ni	4
Al-Cu	5
Sn-Pb	5

2.6.2.2 Equações Experimentais para EDS

- **Equação de Jacobi**

Devem ser destacados os trabalhos na área de lingotamento contínuo de aços feitos por Jacobi e colaboradores [Jacobi & Pitsch, 1975; Jacobi & Schwerdtfeger, 1976], que realizaram medidas de EDP e EDS na casca sólida de lingotes de aços com teor de carbono entre 0,6 e 0,7% peso, definindo equações correlacionando EDP e EDS com o tempo local de solidificação:

$$\lambda_1 = 35,6(t_{SL})^{0,49}, \text{ e} \quad (2.20)$$

$$\lambda_2 = 15,8(t_{SL})^{0,44} \quad (2.21)$$

com λ_1 e λ_2 dados em μm e t_{SL} em s.

▪ **Equação de Tunca e Smith [Tunca & Smith, 1988]**

Esses pesquisadores trabalharam com EDP e EDS em ligas de Zn-Al. Nos estudos desenvolvidos, determinam a relação entre EDS (λ_2) com o tempo local de solidificação (t_{SL}) de cada liga. Relacionam também as equações do tipo $V \lambda_2 = K'$, onde K' é um valor constante e V é a taxa de crescimento, frisando que taxa de crescimento é igual à velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* ($V=V_L$).

Permite-se observar uma boa convergência nos formatos das equações resultantes desses trabalhos com aquelas já conhecidas na literatura, confirmando que, com o aumento de tempo local de solidificação, tem-se o aumento dos espaçamentos dendríticos obtidos.

Chegam à conclusão que, para um mesmo tempo local de solidificação, os espaçamentos dendríticos decrescem com o aumento do teor de soluto na liga. Tal fato também é observado por outros pesquisadores [Osório et al., 1998; Quaresma, 1999].

As equações experimentais que relacionam os espaçamentos dendríticos secundários e taxa de crescimento para as diferentes composições e gradientes térmicos estudados são apresentados na Tabela 2.5. Sua análise permite indicar que EDS é proporcional a V^{-l} para $V > 10 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, em que os valores dos expoentes (l) são convergentes com resultados da literatura [Flemings, 1974; Feurer, 1977].

Tabela 2.5- Equações experimentais entre EDS e a taxa de crescimento(V) para diferentes composições e gradiente térmico à frente da interface S/L (G_L) [Tunca & Smith, 1988; Osório, 2000].

Composição (% peso Al)	Gradiente térmico ($^{\circ}\text{C}.\mu\text{m}^{-1}$)	EDS ou λ_2 (μm)
Zn-6,5%Al	0,0075	$\lambda_2 = 86V^{-0,32}$
Zn-8,0%Al	0,0075	$\lambda_2 = 92V^{-0,32}$
Zn-11,0%Al	0,0075	$\lambda_2 = 102V^{-0,33}$
Zn-6,5%Al	0,0105	$\lambda_2 = 79V^{-0,38}$
Zn-8,0%Al	0,0120	$\lambda_2 = 114V^{-0,42}$
Zn-11,0%Al	0,0120	$\lambda_2 = 124V^{-0,41}$

As equações experimentais obtidas podem ser colocadas na forma de λ_2 com o tempo local de solidificação (t_{SL}), da seguinte forma:

$$\lambda_2 = C (t_{SL})^{-n} \quad , \quad (2.22)$$

em que t_{SL} é o tempo local de solidificação, determinado por meio da relação:

$$t_{SL} = L/V \quad , \quad (2.23)$$

sendo L a distância entre a raiz da dendrita e o plano das pontas das dendritas, conforme apresentado na Fig.2.13; e V é a taxa média de crescimento do sistema em estudo.

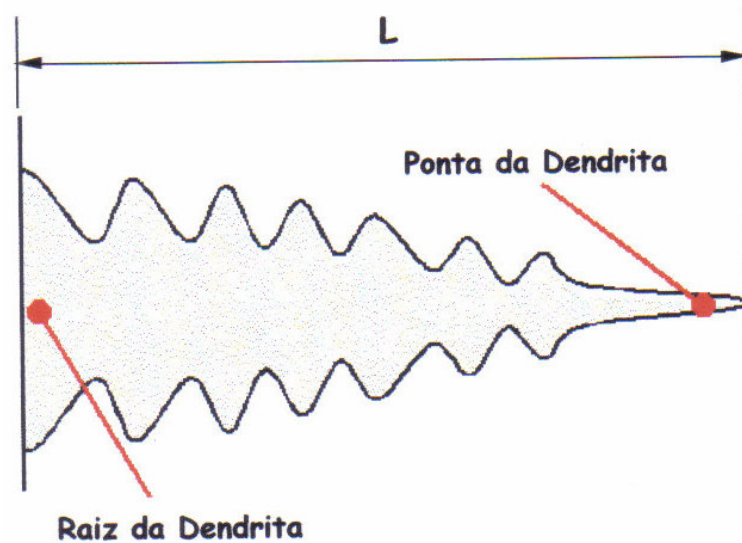


Figura 2.13- Ilustração da distância entre a raiz dendrítica e o plano da ponta da dendrita [Osório, 2000].

As equações experimentais resultantes relacionando espaçamento dendrítico em função do tempo local de solidificação obtidas são apresentadas na Tabela 2.6.

Tabela 2.6- Equações experimentais entre EDS (λ_2) e tempo local de solidificação (t_{SL}) para diferentes composições e gradiente térmico (G_L) [Tunca & Smith, 1988; Osório, 2000].

Composição (% peso Al)	Gradiente térmico($^{\circ}\text{C}\mu\text{m}^{-1}$)	EDS ou λ_2 (μm)
Zn-6,5%Al	0,0075	$\lambda_2 = 9,08t_{SL}^{-0,32}$
Zn-8,0%Al	0,0075	$\lambda_2 = 7,89t_{SL}^{-0,32}$
Zn-11,0%Al	0,0075	$\lambda_2 = 6,49t_{SL}^{-0,33}$
Zn-6,5%Al	0,0105	$\lambda_2 = 6,43t_{SL}^{-0,38}$
Zn-8,0%Al	0,0120	$\lambda_2 = 5,15t_{SL}^{-0,42}$
Zn-11,0%Al	0,0120	$\lambda_2 = 4,72 t_{SL}^{-0,41}$

Capítulo 3

3 Resistência Mecânica

A resistência mecânica é uma propriedade representada por tensões, definidas em condições particulares. Tensões representam a resposta interna aos esforços externos que atuam sobre uma determinada área em um corpo. Os ensaios mecânicos permitem a determinação de propriedades mecânicas que se referem ao comportamento do material quando sob a ação de esforços e que são expressas em função de tensões e/ou deformações. No caso da resistência mecânica de um material, esta propriedade pode ser avaliada pelos valores das seguintes tensões: σ_e (tensão de escoamento) e $\sigma_{m\acute{a}x}$ (tensão máxima de tração).

Esses valores de tensões são obtidos através de um ensaio de materiais denominado **ensaio de tração**. Os conceitos sobre tensões, deformações e ensaio de tração são explicados com o desenvolvimento deste capítulo.

3.1 Comportamentos Elástico e Plástico

A experiência mostra que todos os materiais sólidos podem ser deformados quando submetidos a uma carga externa e que, até um certo limite de carregamento, o sólido recupera suas dimensões originais quando a carga é retirada. Esta recuperação das dimensões originais de um corpo deformado, quando se retira a carga aplicada, é denominada **comportamento elástico**. Ao valor limite a partir do qual o material não se comporta mais elasticamente denomina-se **limite elástico** [Callister, 2002].

Se excedido o limite elástico, o corpo apresenta uma deformação permanente após a retirada da carga aplicada. Define-se como **deformação plástica** aquela presente em um corpo que está permanentemente deformado [Callister, 2002].

3.1.1 Elasticidade

Para a maioria dos materiais, a deformação é proporcional à carga, se esta não excede o limite elástico. Esta relação é conhecida como lei de Hooke e frequentemente explicitada em termos da **tensão proporcional à deformação**, definindo uma dependência linear entre a carga e a deformação. A borracha é um exemplo de um material que, apesar de satisfazer às condições de um corpo elástico, não apresenta comportamento linear entre tensão e deformação.

As deformações elásticas são bastante pequenas e requerem instrumentos altamente sensíveis para medi-las. A utilização de instrumentos ultra-sensíveis tem revelado serem os limites elásticos dos metais bem menores que os valores geralmente medidos em ensaios de materiais na engenharia. À proporção que os equipamentos de medida se tornam mais sensíveis, o limite elástico apresenta-se mais reduzido, de maneira que para os metais existe apenas um pequeno intervalo de cargas em que a lei de Hooke é rigorosamente válida. Isto, porém, é um aspecto de importância mais acadêmica, e a lei de Hooke continua caracterizando uma relação de grande validade para projetos de engenharia.

A lei de Hooke pode ser considerada válida abaixo do limite elástico, onde a tensão média é proporcional à deformação média, ou seja:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad , \quad (3.1)$$

em que **E** é uma constante, denominada **módulo de elasticidade** ou **módulo de Young**.

3.1.2 Plasticidade

A teoria da plasticidade estuda o comportamento dos materiais para níveis de deformações em que já não se verifica a lei de Hooke. A formulação matemática torna-se, devido a diversos aspectos da deformação plástica, mais difícil do que a descrição do comportamento de um sólido elástico. A deformação plástica não é um processo reversível como a deformação elástica.

A deformação elástica depende apenas dos estados inicial e final de tensão e deformação, enquanto que a deformação plástica depende da maneira segundo a qual é exercida a solitação mecânica para atingir o estado final. Além disso, na deformação plástica não há uma constante facilmente mensurável relacionando tensão e deformação, como o módulo de Young na deformação elástica.

O fenômeno de **encruamento** é dificilmente incorporado à teoria da plasticidade sem que haja introdução de um considerável grau de complexidade matemática. Da mesma forma, diversos aspectos do comportamento real dos materiais, tais como anisotropia plástica, histerese elástica e efeito Bauschinger, não podem ser facilmente tratados pela teoria da plasticidade. Não obstante, a teoria da plasticidade tem sido uma das áreas mais ativas da

Mecânica do Contínuo, e progressos consideráveis têm sido alcançados no desenvolvimento de teorias capazes de resolver importantes problemas de engenharia.

3.1.3 Superplasticidade [Napoleão & Sordi, 2000]

A **superplasticidade** é a propriedade que certos materiais metálicos apresentam e que permite a sua deformação plástica homogênea (não apresentam **estricção localizada**) em grande escala. No caso de uma liga metálica, o comportamento superplástico está relacionado com a capacidade da liga de sofrer alongamentos totais uniformes de algumas centenas por cento. Essa propriedade difere totalmente do chamado **comportamento normal**, onde alongamentos acima de 50%, até a fratura, são difíceis de ocorrer.

Contudo, não se deve confundir o fenômeno de **superplasticidade** com o de **ductilidade**. A ductilidade nos materiais normais é medida pelo alongamento na fratura e é definida como sendo o aumento do comprimento na fratura dividido pelo comprimento inicial. Já nos materiais superplásticos, verifica-se a tendência de apresentar somente o componente do alongamento uniforme. Estes materiais apresentam uma certa resistência ao alongamento não uniforme, devido à alta sensibilidade da tensão de escoamento à variação da taxa de deformação.

A superplasticidade é normalmente definida como sendo o fenômeno no qual alguns materiais policristalinos apresentam, geralmente de maneira isotrópica, grandes deformações no campo homogêneo sob certas condições de taxa de deformação ($\dot{\epsilon}$), temperatura (T) e microestrutura.

Com relação ao aspecto tecnológico, o comportamento superplástico permite a obtenção de peças com formas complexas em poucas etapas de processamento. Entretanto, não existe ainda um consenso sobre a forma pela qual a superplasticidade deve ser avaliada (tipo de ensaio, geometria do corpo-de-prova, tratamento dos dados obtidos etc.).

No caso dos comportamentos elástico e plástico, eles podem ser avaliados pelo ensaio de tração.

3.2 Ensaio de Tração

O ensaio de tração consiste na aplicação de uma carga uniaxial crescente em um corpo-de-prova específico até a ruptura. Mede-se a variação no comprimento (Δl) como função da carga (P) (Fig.3.1).

Trata-se de um ensaio amplamente utilizado na indústria de componentes mecânicos, devido à vantagem de fornecer dados quantitativos das características mecânicas dos materiais. Entre as principais destacam-se: limite de resistência à tração ($\sigma_{m\acute{a}x.}$), limite de escoamento (σ_e), módulo de elasticidade (E), módulo de resiliência (U_r), módulo de tenacidade (U_t), ductilidade, coeficiente de encruamento (n) e coeficiente de resistência (κ).

O ensaio de tração é bastante utilizado como teste para o controle das especificações da entrada de matéria-prima. Os resultados fornecidos pelo ensaio de tração são fortemente influenciados pela temperatura, pela velocidade de deformação, pela anisotropia do material,

pelo tamanho de grão, pela porcentagem de impurezas, bem como pelas condições ambientais.

Esse tipo de ensaio utiliza corpos-de-prova preparados segundo normas técnicas convencionais (no Brasil, a norma técnica utilizada para materiais metálicos é a **NBR-6152**, da **Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT**) e consiste na aplicação gradativa de uma carga de tração uniaxial às extremidades do corpo. O levantamento da curva tensão de tração pela deformação sofrida pelo corpo constitui o resultado do teste de tração. A Figura 3.1 apresenta o esboço da curva típica obtida no ensaio de um corpo-de-prova padrão.

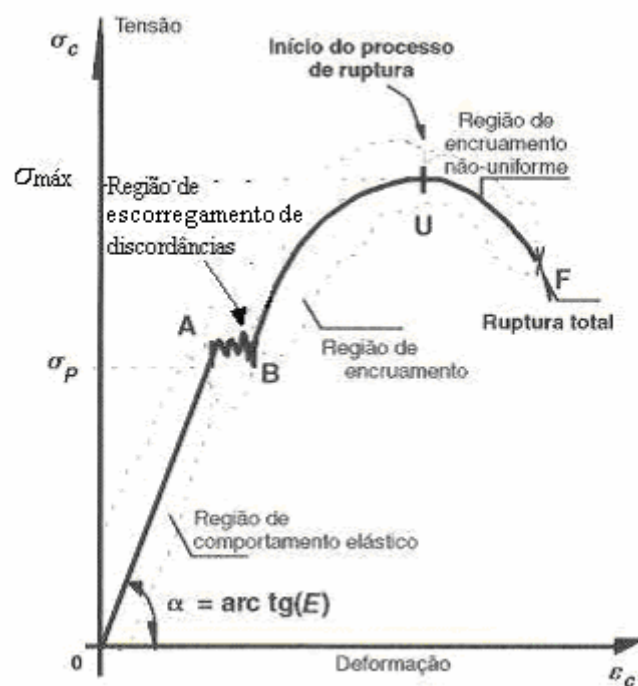
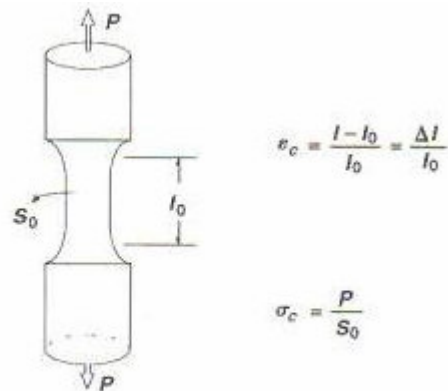


Figura 3.1- Esboço da curva obtida no ensaio de tração (curva tensão-deformação convencional) [Garcia et al., 2000].

3.2.1 Ensaio convencional

Para a definição da tensão e deformação convencionais, considera-se uma barra cilíndrica e uniforme, submetida a uma carga de tração uniaxial crescente (Figura 3.2). A

curva tensão-deformação convencional é construída a partir de medidas de carga (P) e alongações (Δl).

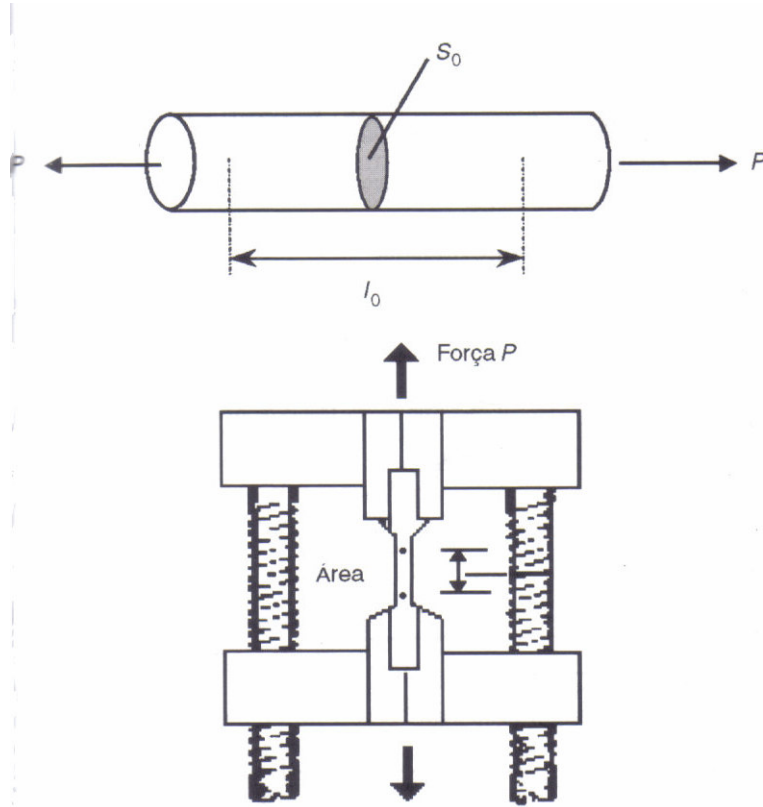


Figura 3.2- Barra cilíndrica de seção transversal S_0 e representação esquemática do ensaio [Garcia et al., 2000].

A **tensão convencional**, nominal ou de engenharia (σ_c), é dada por:

$$\sigma_c = \frac{P}{S_0} \quad , \quad (3.2)$$

em que: σ_c = tensão (Pa);

P = carga aplicada (N);

S_0 = seção transversal inicial (m^2).

A **deformação convencional**, nominal ou de engenharia (ϵ_c) é dada por:

$$\epsilon_c = \frac{l - l_o}{l_o} = \frac{\Delta l}{l_o} \quad , \quad (3.3)$$

para: ϵ_c = deformação (adimensional);

l_o = comprimento inicial de referência (carga zero) (m);

l = comprimento de referência para cada carga P aplicada (m).

Na curva da Figura 3.1 observam-se quatro regiões de comportamentos distintos: **OA**-região de comportamento elástico; **AB**-região de escoamento de discordâncias; **BU**- região de encruamento uniforme; **UF**- região de encruamento não-uniforme (o processo de ruptura tem início em U, e é concluído no ponto F).

Para um material de alta capacidade de deformação permanente, o diâmetro do corpo-de-prova começa a decrescer rapidamente ao se ultrapassar a carga máxima (ponto U); assim, a carga necessária para continuar a deformação diminui até a ruptura.

Observa-se, na prática, uma grande variação nas características das curvas tensão-deformação para diferentes tipos de materiais. A Figura 3.3 apresenta curvas tensão-deformação para algumas ligas metálicas comerciais.

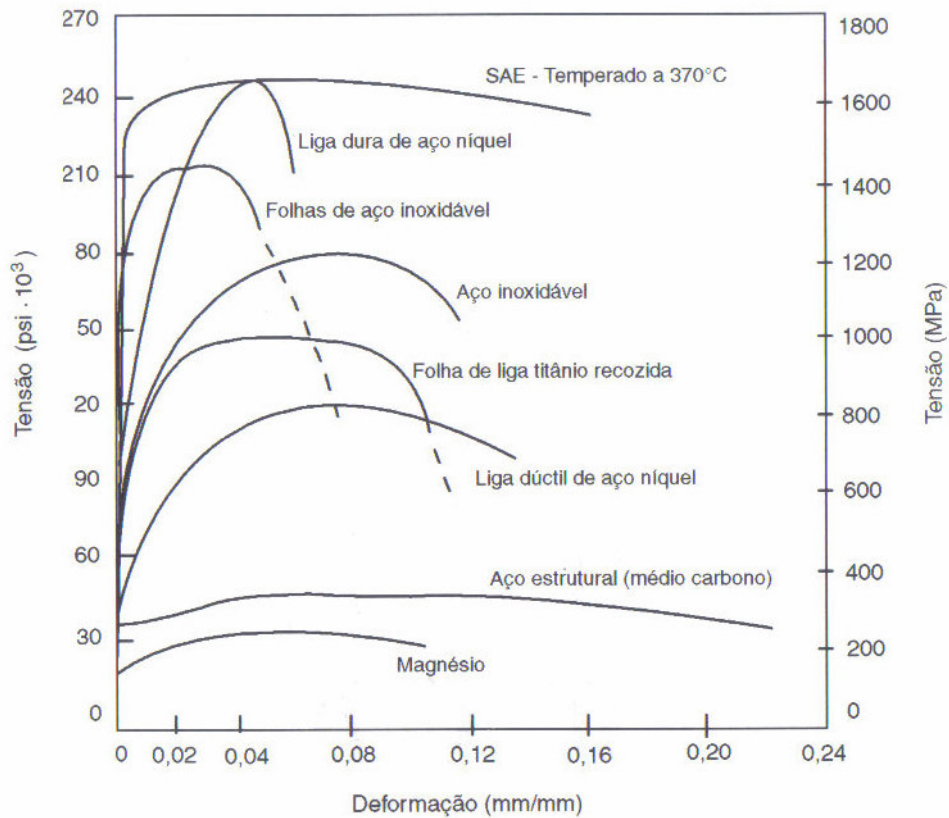


Figura 3.3- Relação do comportamento entre tensão-deformação para algumas ligas comerciais [Garcia et al., 2000].

3.2.2 Propriedades em Tração

3.2.2.1 Escoamento e Limite de escoamento

A maioria das estruturas é projetada para assegurar que apenas uma deformação elástica irá resultar da aplicação de uma tensão. Torna-se então desejável conhecer o nível de tensão em que a deformação plástica tem início, ou onde ocorre o fenômeno do **escoamento**.

Para metais que experimentam essa transição elastoplástica gradual, o ponto de escoamento pode ser determinado como sendo o ponto onde ocorre o afastamento inicial da

linearidade da curva tensão-deformação; este é algumas vezes chamado de **limite de proporcionalidade**, conforme está indicado pelo ponto P na Figura 3.4(a). Em tais casos, a posição deste ponto pode não ser determinada com precisão. Como conseqüência, foi estabelecida uma convenção onde uma linha reta é construída paralelamente à porção elástica da curva tensão-deformação, a partir de uma pré-deformação específica de 0,2 % (**ASTM E 8M-95a**). A tensão que corresponde à intersecção desta linha com a curva tensão-deformação, à medida que esta última se inclina em direção à região plástica, é definida como sendo a **tensão limite de escoamento, σ_e** . Isso está apresentado na Figura 3.4(a) . Obviamente, as unidades da tensão limite de escoamento são MPa ou psi.

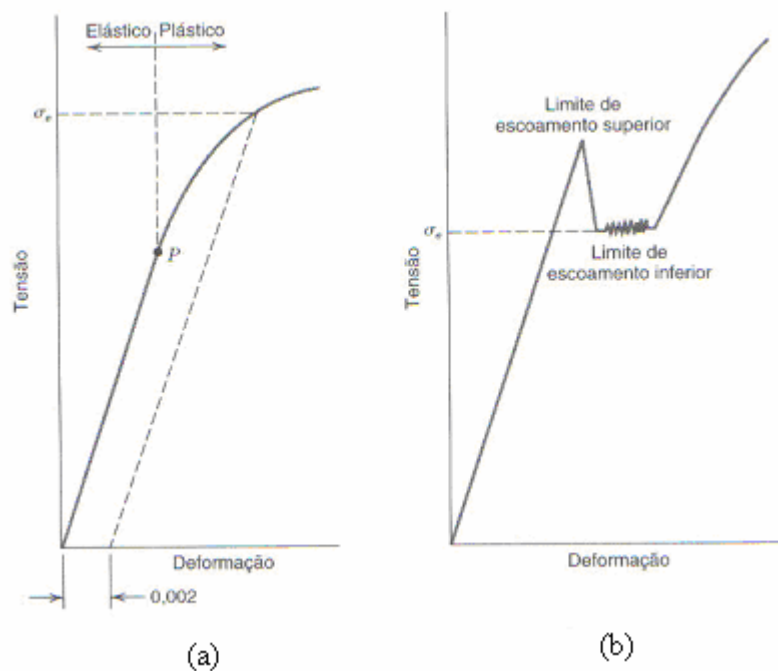


Figura 3.4- (a) Comportamento tensão-deformação típico para um metal, apresentando as deformações elástica e plástica, o limite de proporcionalidade P e o limite de escoamento σ_e , conforme determinado pelo método da pré-deformação de 0,002 (0,2%). (b) Comportamento tensão-deformação esquemático, encontrado em alguns aços que apresentam o fenômeno do pico do escoamento descontínuo [Callister, 2002].

Alguns aços e outros materiais exibem um comportamento tensão-deformação em tração semelhante àquele mostrado na Figura 3.4(b). A transição elastoplástica é muito bem definida, e ocorre de uma forma abrupta, no que é conhecido por **fenômeno do pico de escoamento descontínuo**.

Na tensão limite de escoamento superior, a deformação plástica tem seu início com uma diminuição real na tensão. A deformação que se segue flutua ligeiramente em torno de algum valor de tensão constante, conhecido por tensão limite de escoamento inferior; subseqüentemente, a tensão aumenta com o aumento da deformação. Para metais que apresentam este efeito, a tensão limite de escoamento é tomada como sendo a tensão média que está associada com a tensão limite de escoamento inferior, uma vez que este ponto é bem definido e relativamente insensível ao procedimento de ensaio. Dessa forma, para esses materiais não é necessário empregar o método da linha reta paralela à porção elástica da curva tensão-deformação.

A magnitude da tensão limite de escoamento para um metal representa uma medida da sua resistência à deformação plástica. As tensões limites de escoamento podem variar desde 35 MPa (5000 psi) para um alumínio de baixa resistência, até mais de 1400 MPa (200.000 psi) para aços de elevada resistência [Callister, 2002].

3.2.2.2 Resistência à Tração

Após o escoamento, a tensão necessária para continuar a deformação plástica em metais aumenta até um valor máximo [ponto M na Figura 3.5] e então diminui até a fratura do material, no ponto F. A resistência à tração ou tensão máxima ($\sigma_{\text{máx}}$ ou *ultimate tensile*

strength-UTS) é a carga máxima dividida pela área da seção reta transversal inicial do corpo-de-prova.

$$\sigma_{\text{máx.}} = \frac{P_{\text{máx.}}}{S_o} \quad . \quad (3.4)$$

O **limite de resistência à tração LRT** (em MPa ou psi) é a tensão no ponto máximo da curva tensão-deformação de engenharia (Figura 3.5). Ele corresponde à tensão máxima que pode ser sustentada por uma estrutura que se encontra sob tração. Se essa tração for aplicada e mantida, o resultado será uma fratura. Toda deformação até este ponto é uniforme ao longo da região estreita do corpo-de-prova que se encontra sob tração.

Contudo, nessa tensão máxima, a **estricção** ou o “pescoço” começa a se formar em algum ponto determinado, e toda deformação subsequente fica confinada neste “pescoço”, como está indicado pelas representações esquemáticas do corpo-de-prova apresentadas nos detalhes da Figura 3.5. Esse fenômeno é conhecido como “**empescoçamento**” ou *necking*, e a fratura ocorre nessa região. A resistência à fratura corresponde à tensão aplicada quando da ocorrência da fratura.

A resistência à tração é o valor mais freqüentemente citado dos resultados de um ensaio de tração apesar de, na realidade, ser um valor com muito pouca importância fundamental com relação à resistência do material.

Para metais dúcteis, a resistência à tração deveria ser considerada como uma medida da carga máxima que um metal pode suportar com as condições muito restritas de carregamento

uniaxial. Este valor possui pouca relação com a resistência útil do metal sob condições mais complexas de tensão que são normalmente encontradas.

Por muitos anos, foi costume basear a resistência de peças na resistência à tração, adequadamente reduzida por um fator de segurança. A tendência atual é para uma aproximação mais racional a fim de se basear o projeto estático de metais dúcteis na tensão limite de escoamento. Entretanto, devido à longa prática do uso da resistência à tração para determinar a resistência dos materiais, ela tornou-se uma propriedade muito familiar, e como tal é uma identificação muito útil de um material, da mesma maneira que a composição química para identificar um metal ou uma liga. Além do mais, por ser uma propriedade bem reprodutível e de fácil obtenção, ela é útil para fins de especificações e para o controle de qualidade de um produto.

Para materiais frágeis, a resistência à tração é um critério válido para projetos. Os limites de resistência à tração podem variar desde 50 MPa (7.000 psi), para alumínio, até um valores elevados, da ordem de 3.000 MPa (450.000 psi), para aços de elevada resistência. Normalmente, quando a resistência de um metal é citada para fins de projeto, a tensão limite de escoamento é o parâmetro utilizado. Este é o caso, pois, no momento em que a tensão corresponde ao limite de resistência à tração chega a ser aplicada, com frequência a estrutura já experimentou tanta deformação plástica que ela já se tornou inútil. Além disso, normalmente as resistências à fratura não são especificadas para fins de projetos de engenharia [Callister, 2002].

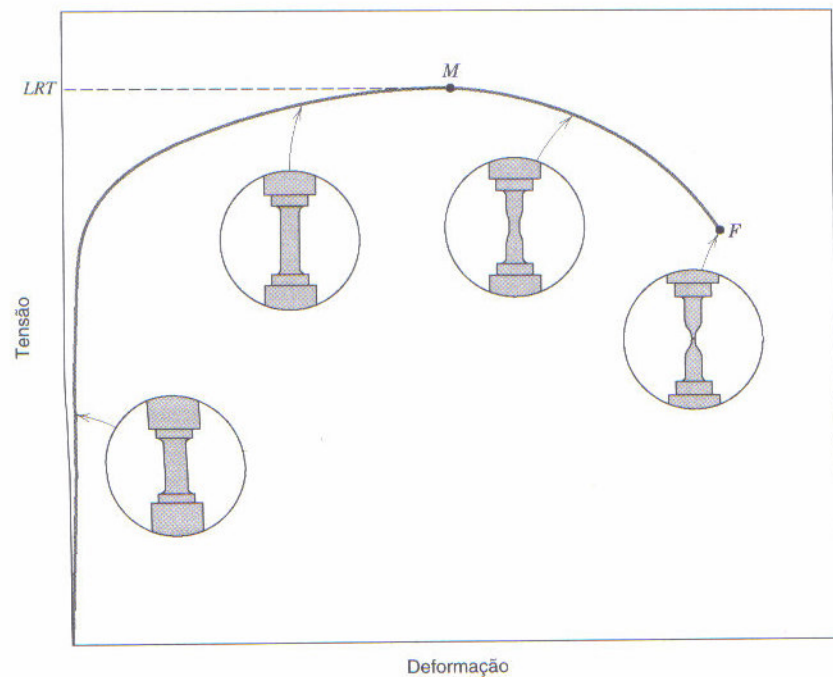


Figura 3.5- Comportamento típico da curva tensão-deformação de engenharia até a fratura do material, ponto F. O limite de resistência à tração, **LRT**, está indicado no ponto M. Os detalhes circulares representam a geometria do corpo-de-prova deformado em vários pontos ao longo da curva [Callister, 2002].

3.2.3 Ensaio Real

A curva tensão-deformação de engenharia (convencional), apresentada na seção 3.2.1, não apresenta uma informação real das características de tensão e deformação do material, porque se baseia inteiramente nas dimensões iniciais do corpo-de-prova, e que são continuamente alteradas durante o ensaio. Um esboço comparativo da curva tensão-deformação real e convencional está apresentado na Figura 3.6.

A **tensão real** (σ_r), é dada por:

$$\sigma_r = \frac{P}{S} \quad , \quad (3.5)$$

em que: P = carga (N); e

S = área da seção transversal instantânea (m²).

Como nesse caso se avalia a posição de S em cada instante do ensaio, a região plástica fica melhor caracterizada, já que não se torna mais a seção transversal inicial como referência, e a tensão cresce continuamente até a fratura.

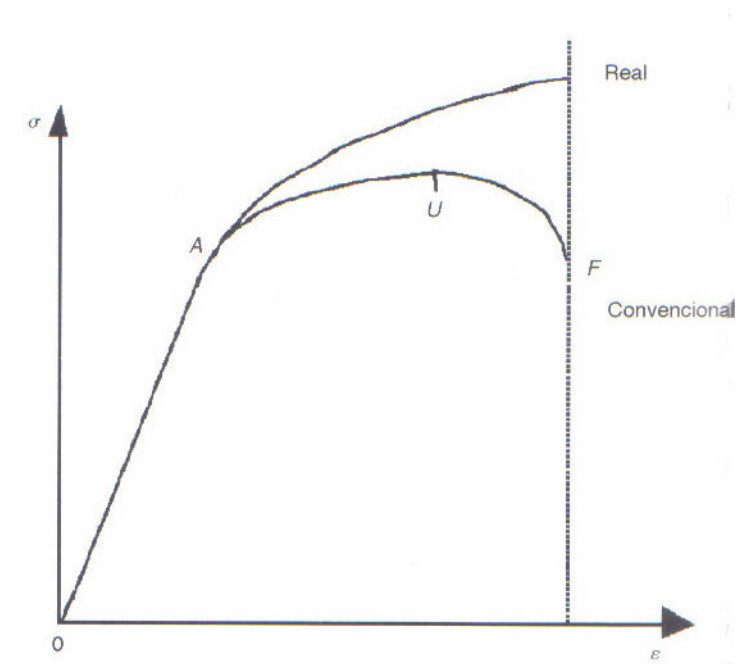


Figura 3.6- Representação esquemática da curva tensão-deformação real e convencional de um material metálico [Garcia et al., 2000].

A **deformação real** (\mathcal{E}_r) é dada como função da variação infinitesimal da deformação e é definida por:

$$d\mathcal{E}_r = \frac{dl}{l} \quad , \quad (3.6)$$

que é válida para uma deformação uniaxial uniforme. A deformação é dada pela integração da Equação 3.6 dentro dos limites inicial(l_o) e instantâneo(l):

$$\mathcal{E}_r = \int_{l_o}^l \frac{dl}{l} = \ln \frac{l}{l_o} \quad . \quad (3.7)$$

Esta expressão não é aplicável entre o trecho UF do diagrama tensão-deformação, e assim \mathcal{E}_r deve variar entre os limites 0 e $\mathcal{E}_{m\acute{a}x.}$, em que $\mathcal{E}_{m\acute{a}x.}$ corresponde a uma deformação no ponto U do diagrama. Para que se possa avaliar a deformação nesta região, é preciso analisar outras direções além da direção de aplicação de carga. Como o volume permanece constante na região plástica, desprezando-se variações elásticas ($V = V_o$), pode-se escrever:

$$S.l = S_o.l_o = \text{constante} \quad (3.8)$$

ou
$$Sdl + ldS = 0 \quad . \quad (3.9)$$

Rearranjando, tem-se:

$$\frac{dl}{l} = - \frac{dS}{S} \rightarrow \int_0^{\mathcal{E}} d\mathcal{E} = \int_{S_o}^S - \frac{dS}{S} \quad (3.10)$$

ou:
$$\epsilon_r = \ln \frac{S_o}{S} \quad . \quad (3.11)$$

A Equação 3.11 é válida para ($\epsilon_A \leq \epsilon_r \leq \epsilon_F$) e não é aplicável na região elástica, já que o volume não permanece constante durante o tracionamento no campo elástico.

3.2.3.1 Relações entre Tensões e Deformações Reais e Convencionais

Deformação

A deformação real pode ser determinada, a partir da deformação convencional, por:

$$\epsilon_c = \frac{\Delta l}{l_o} = \frac{l}{l_o} - 1 \quad (3.12)$$

ou:
$$\frac{l}{l_o} = 1 + \epsilon_c \quad . \quad (3.13)$$

Mas, pelas Equações.3.7 e 3.11, tem-se que:

$$\epsilon_r = \ln \frac{S_o}{S} = \ln \frac{l}{l_o} \quad . \quad (3.14)$$

Portanto:
$$\epsilon_r = \ln (1 + \epsilon_c) \quad . \quad (3.15)$$

Esta equação é aplicável somente até o início da estrição ($0 \leq \epsilon_r \leq \epsilon_{máx.}$), a partir de onde prevalece um estado triaxial de tensões.

Tensão

Partindo da Eq.3.14, tem-se que:

$$\epsilon_r = \ln \frac{S_o}{S} = \ln (1 + \epsilon_c) \quad (3.16)$$

ou:
$$S = S_o / (1 + \epsilon_c) \quad (3.17)$$

Introduzindo a Eq.3.16 na Eq.3.5, chega-se a:

$$\sigma_r = \frac{P}{S} = \frac{P}{S_o} (1 + \epsilon_c) \quad (3.18)$$

ou:
$$\sigma_r = \sigma_c (1 + \epsilon_c) \quad (3.19)$$

Tensão real e deformação real

A curva tensão real-deformação real é traduzida pelas seguintes relações:

- na região elástica (AO):
$$\sigma_r = E \cdot \epsilon_r \quad ; e \quad (3.20)$$

- na região plástica (AU):
$$\sigma_r = \kappa \epsilon_r^n \quad , \quad (3.21)$$

em que: κ = coeficiente de resistência, que quantifica o nível de resistência que o material pode suportar (Pa);

n = coeficiente de encruamento, que representa a capacidade com que o material distribui a deformação (adimensional).

Ambos os coeficientes são características particulares do material, embora possam ser modificados pela ação de tratamentos térmicos e/ou químicos.

3.3 Influência da Microestrutura (Espaçamentos Dendríticos Secundários) na Resistência Mecânica de Ligas Binárias

São discutidos nessa seção trabalhos reportados na literatura que apresentam a influência da microestrutura (espaçamentos dendríticos secundários) na resposta à aplicação de tensões de tração para ligas metálicas Al-Cu (Al-4,5%Cu e Al-15%Cu) e Zn-Al (Zn-3%Al e Zn-4%Al). Em ambos sistemas as ligas estudadas são hipoeutéticas.

- **Quaresma et al. (2000)**

O trabalho desenvolvido por Quaresma e colaboradores (2000) demonstra a influência dos espaçamentos dendríticos secundários na resistência mecânica de ligas do sistema binário Al-Cu. A análise foi feita utilizando-se o ensaio de tração para obter os valores de limites de

resistência à tração, correspondentes a diferentes posições com relação à interface do metal com o molde (“bomba” para retirada do calor).

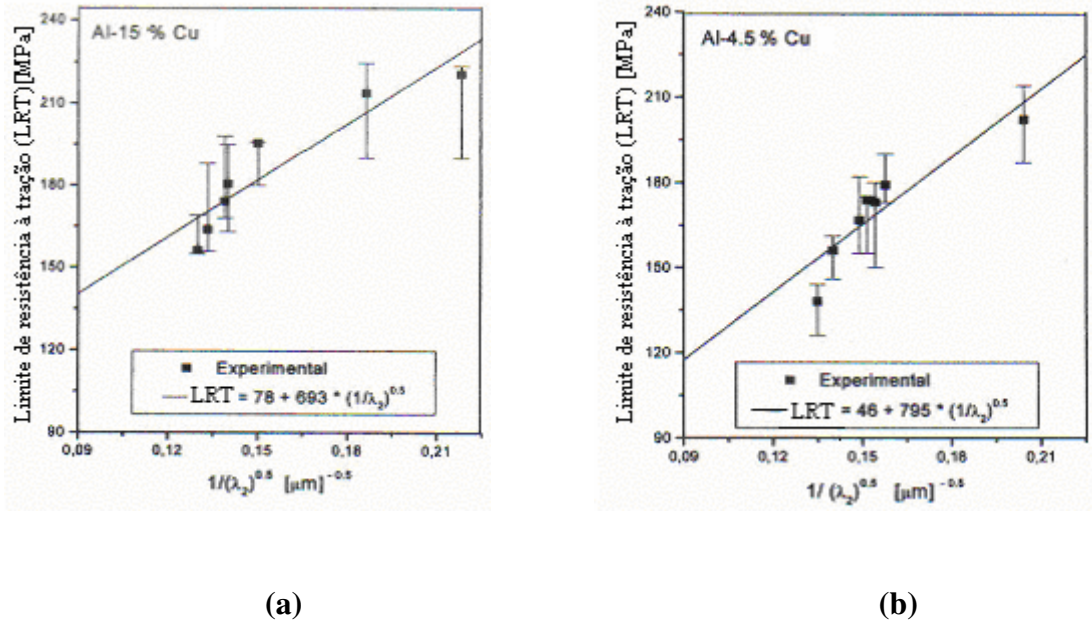


Figura 3.7- Limite de resistência à tração como função dos espaçamentos dendríticos secundários [$LRT=f(\lambda_2)$] para: (a) Al-15%Cu e (b) Al-4,5%Cu [Quaresma, 2000].

Constata-se que, quanto mais refinada a microestrutura, maior é o valor do limite de resistência à tração, ou seja, espaçamentos dendríticos secundários menores apresentam maiores valores de resistência mecânica.

- **Osório et al. (2002)**

O trabalho desenvolvido por Osório e colaboradores (2002) demonstra a influência dos espaçamentos dendríticos secundários na resistência mecânica de ligas do sistema binário Zn-Al (Zn-3%Al e Zn-4%Al). A análise foi feita utilizando-se também o ensaio de tração para

obter os valores de limites de resistência à tração e limites de escoamento, correspondentes a diferentes posições com relação à interface do metal com o molde.

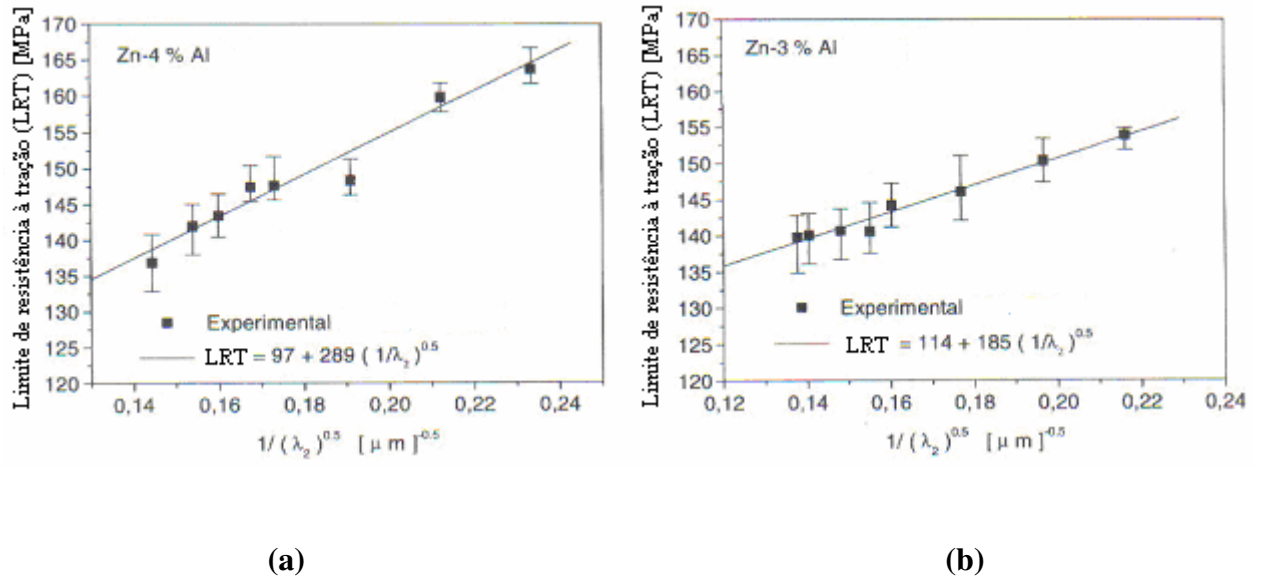


Figura 3.8- Limite de resistência à tração como função dos espaçamentos dendríticos secundários [$LRT=f(\lambda_2)$] para: (a) Zn-4%Al e (b) Zn-3%Al [Osório, 2002].

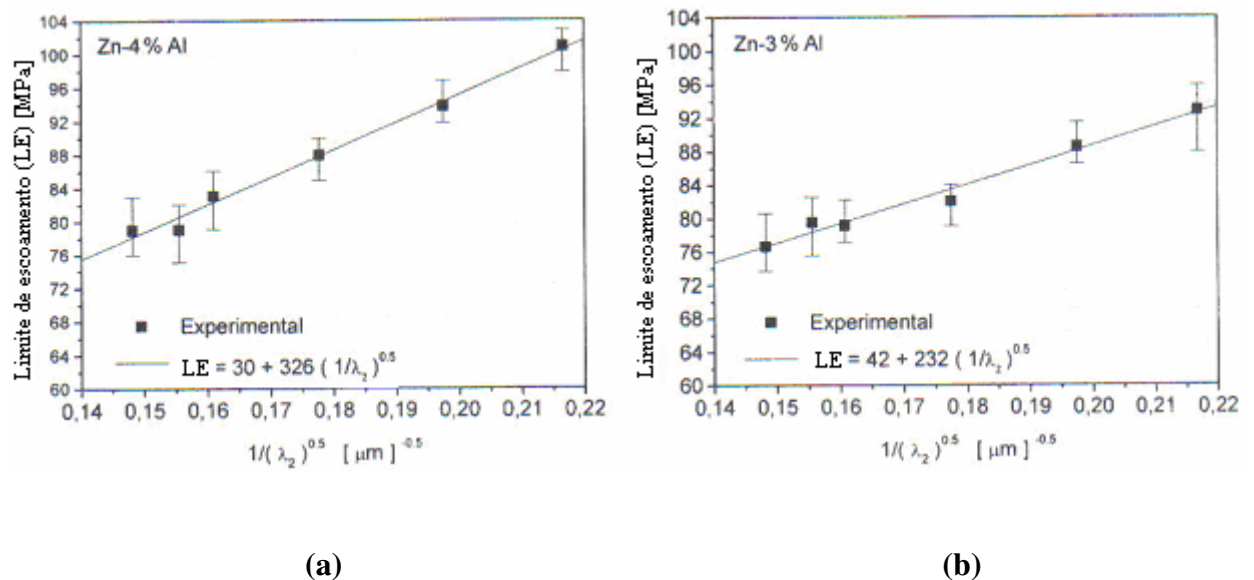


Figura 3.9- Limite de escoamento (obtido considerando uma pré-deformação de 0,2%) como função dos espaçamentos dendríticos secundários [$LE = f(\lambda_2)$] para: (a) Zn-4%Al e (b) Zn-3%Al [Osório, 2002].

Constata-se que, também em conformidade com os estudos desenvolvidos por Quaresma e colaboradores [Quaresma et al., 2000], quanto mais refinada a microestrutura, maior é o valor do limite de resistência à tração e também do limite de escoamento, ou seja, espaçamentos dendríticos secundários menores apresentam maiores valores de resistência mecânica.

Capítulo 4

4 O Fenômeno da Corrosão

O termo corrosão tem derivação do latim “corrodere” [Cabral & Mannheimer, 1979], que significa destruir gradativamente. De modo amplo, o fenômeno da corrosão pode ser entendido como uma deterioração do material devido às reações químicas e/ou eletroquímicas com o meio em que interage. Os meios de corrosão podem ser inúmeros, mas a incidência da corrosão em meio aquoso é maior. Como exemplo, cita-se a **corrosão aquosa**, que tem a água como o principal solvente e ocorre por intermédio da condensação da umidade em uma superfície. De modo mais específico, o fenômeno corrosivo representa uma situação em que duas ou mais reações eletroquímicas diferentes ocorrem simultaneamente e de forma espontânea, sendo pelo menos uma de natureza **anódica** e outra **catódica**. A reação anódica de **dissolução do metal** fornece elétrons à reação catódica de redução, gerando uma carga elétrica transferida por unidade de tempo [Scully, 1975; Evans, 1981]. Para que a reação de dissolução do metal tenha prosseguimento é necessário que os elétrons produzidos sejam removidos, caso contrário ocorre equilíbrio eletroquímico. A reação de redução de hidrogênio que ocorre simultaneamente só tem prosseguimento se receber elétrons. Assim, os elétrons produzidos pela reação de dissolução do metal são utilizados pela reação de redução do hidrogênio e simultaneamente as reações têm prosseguimento.

4.1 Os Testes de Corrosão [ASTM G 15]

Sabe-se que o fenômeno corrosivo traz consigo danos, que em muitas ocasiões são irreparáveis, sem mencionar os gastos que empresas de todo mundo têm despendido para

reparar os danos causados. Vários estudos [Meade, 2000] têm sido desenvolvidos no intuito de obter condições de retardo ou minimização dos efeitos prejudiciais do fenômeno. Paralelamente aos estudos concretizados e àqueles em desenvolvimento, surgem vários tipos de ensaios, simulando condições variadas em que as peças são aplicáveis. Os ensaios de corrosão podem ser realizados de diferentes formas, envolvendo variados intervalos de tempo e agregam considerável confiabilidade nos resultados obtidos. No entanto, a escolha do tipo de ensaio depende do objeto de aplicação, tipo do material aplicado, tipo do meio ou atmosfera de ensaio e os parâmetros desejados. Na literatura especializada apresentam-se vários ensaios que fazem parte de sistemas de normalização como SAE, ASTM dentre outras [Meade, 2000]. Em âmbito geral, esses testes simulam condições artificiais em laboratórios com aproximações da composição química do meio de ataque ou ainda são realizados em condições de exposição natural no campo de trabalho, onde efetivamente o material será aplicado. No último caso, os tempos para a obtenção dos resultados são relativamente longos, o que representa, de modo indireto, maiores custos de estudo e pesquisa. No setor industrial, os testes de corrosão acelerada em diversos meios de ataque são utilizados no intuito de redução dos tempos de respostas dos ensaios. Apesar de serem utilizados em ampla escala desde meados de 1900 [Meade, 2000], os testes de corrosão acelerada para algumas situações particulares exibem uma agressividade excessiva devido às soluções usadas nos ensaios, podendo conduzir a um entendimento equivocado do real comportamento do material avaliado em condição inicial do fenômeno corrosivo [Conde & Damborenea, 1997; Damborenea, 1999]. Em sentido oposto, a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e métodos de extrapolação de Tafel (ET), podem avaliar avarias do fenômeno corrosivo em intervalos de tempo bastante curtos, sem elevada agressividade na amostra [Bonora et al., 1996; Damborenea, 1999; Silva, 2000; Beserra, 2001; Osório,

2004]. Por esse motivo, os testes de EIE e ET são escolhidos para auxiliarem na investigação do comportamento frente ao fenômeno corrosivo da liga ZA27 do presente trabalho.

Com o processo de globalização e normalizações de métodos e técnicas, no setor industrial os testes de resistência à corrosão são executados segundo normas apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Testes de Corrosão Normalizados [Meade, 2000; Conde & Damborenea, 1997; Osório, 2004].

Norma	Título	Aplicação Comum
ASTM B 117	Prática para operações em câmara salina	Alumínio, exposição marinha
ASTM B 368	Teste acelerado para cobre em ácido acético	Liga Cu-Ni-Cr para decoração
ASTM D 2247	Teste de revestimentos em 100% de umidade	Resistência à água
ASTM G 85	Ácido acético	Teste de esfoliação para ligas de alumínio
ASTM G 85	Teste em ciclos em câmara salina com atmosfera acidificada	Teste de esfoliação par ligas de alumínio
ASTM G 85	Teste em câmara salina utilizando água do mar sintética	Alumínio
ASTM G 85	Teste em câmara salina utilizando NaCl e SO ₂	Componentes de aeronaves
ASTM G 85	Teste em câmara salina utilizando ciclo úmido/seco	Manutenção de revestimentos
ASTM G 87/DIN 50018	Orvalho de SO ₂	Contatos elétricos e telhado
CCT IV	Novo teste de corrosão acelerada	
GM9540P/B	Novo teste de corrosão acelerada	
MIL H 6088G	Corrosão intergranular	Indústria aeronáutica
SAE J 2334	Novo teste cíclico de corrosão	

Um teste acelerado de corrosão é usualmente definido como qualquer método no qual os resultados são obtidos em um intervalo de tempo menor que a exposição natural da amostra. Especificamente, submete-se a amostra em uma cabine de teste, onde é exposta a determinadas condições ambientais em um determinado intervalo de tempo [Meade, 2000].

Após a exposição, a amostra é examinada em todos os aspectos possíveis quanto à ação corrosiva. Os testes de corrosão, em particular o definido pela ASTM B 117- teste de câmara salina (*salt spray*)- tem sido alvo de polêmica entre grupos industriais, devido às mudanças significativas ocorridas nos últimos 10 ou 15 anos na indústria de revestimentos. Como exemplo disso, devido às crescentes e punitivas regulamentações ambientais, exigindo a redução do nível de conteúdo orgânico volátil, metais pesados e ação tóxica de elementos (por exemplo, cromo VI), têm-se desenvolvido revestimentos que apresentam razoável resistência corrosiva em serviço, mas um desempenho insatisfatório quando submetido ao teste de câmara salina [Meade, 2000]. A exposição atmosférica é o melhor método de estudo da resistência corrosiva sob condições reais de trabalho de um material, mas a principal e maior desvantagem é o longo período para obtenção dos resultados e, devido à cinética do mercado e economia, isso pode resultar em grandes perdas.

4.2 Ensaio Eletroquímico

O desenvolvimento relativamente crescente de novos métodos de produção de componentes resistentes à corrosão requer testes que avaliem o desempenho dos materiais em um intervalo curto de tempo. Além disso, os testes acelerados de corrosão podem mascarar ou equivocar o real desempenho e resposta do material, devido à agressividade excessiva da solução. Citam-se, como exemplo, as ligas de alumínio, mais particularmente as ligas 2024 (Al-Cu-Mg), utilizadas na indústria aeronáutica, nas quais, devido à agressividade excessiva de íons de cloreto, pode-se mascarar o seu real desempenho [Conde & Damborenea, 1997]. Embora os testes de *salt spray* apresentem boa correlação

com os resultados reais, alguns pesquisadores consideram importante o uso das técnicas eletroquímicas devido à obtenção mais rápida das informações do comportamento contra corrosão do material em estudo [Almeida et al., 1998]. Ultimamente, as técnicas eletroquímicas têm sido mais utilizadas para avaliação do desempenho dos materiais frente ao fenômeno corrosivo [Murai et al., 1996; Conde & Damborenea, 1997; Almeida et al., 1998; Magaino et al., 1999; Silva, 2000; Beserra, 2001; Antoño-Lopez et al., 2002; Osório, 2004].

Entre as técnicas eletroquímicas mais conhecidas e utilizadas estão as **curvas de polarização de Tafel** [ASTM G59]. Quando esta técnica não traz informações suficientes ou explícitas, referentes à natureza e tipo do ataque, faz-se necessário o uso de outra técnica conhecida como **Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)** (*EIS – Electrochemical Impedance Spectroscopy*) [ASTM G106], que tem demonstrado aplicabilidade em uma ampla gama de trabalhos com soluções aquosas [Conde & Damborenea, 1997; Silva, 2000; Beserra, 2001; Antoño-Lopez et al., 2002; Osório, 2004]. Nesse método, aplica-se um potencial de corrente alternada ao invés de um potencial de eletrodo de corrente contínua. É também conhecido como **método de impedância AC** [Wolyneec, 1992]. Essas duas técnicas têm uma aceitação considerável nas investigações acadêmicas e em algumas aplicações industriais em que são utilizadas para avaliação da resistência à corrosão de recobrimentos de diversas naturezas.

4.2.1 Ensaio de Polarização

Os fenômenos de polarização promovem a aproximação dos potenciais das áreas anódicas e catódicas e produzem aumento na resistência ôhmica do circuito, limitando a velocidade do processo corrosivo. Graças à existência destes fenômenos, as taxas de corrosão observadas na prática são substancialmente inferiores às aquelas que ocorreriam caso as pilhas de corrosão funcionassem ativamente em todas as condições dos processos corrosivos. Quando as reações de corrosão são controladas predominantemente por polarização nas áreas anódicas, diz-se que a reação de corrosão é controlada anodicamente e que o eletrodo está sob o efeito de uma **polarização anódica**. Quando as reações de corrosão são controladas predominantemente por polarização nas áreas catódicas, diz-se que a reação é controlada catodicamente e que o eletrodo está sob o efeito de uma **polarização catódica**. Quando é controlada pelo aumento de resistência de contato das áreas anódicas e catódicas, diz-se que a reação é controlada ohmicamente. De modo geral tem-se um controle misto das reações de corrosão.

Pode-se dizer que a carga elétrica transferida na unidade de tempo da **reação anódica** é igual à carga elétrica absorvida na unidade de tempo pela **reação catódica**. Tal fato só é possível se a densidade de corrente catódica (i_c) da redução do hidrogênio for igual à densidade de corrente anódica (i_a) de dissolução do metal. Para tanto, o sistema assumirá um potencial de eletrodo intermediário entre os dois potenciais de equilíbrio, designado potencial misto e, no caso do fenômeno corrosivo, é chamado de **potencial de corrosão (E^*)**. Graficamente isso corresponde à intersecção da curva anódica do metal e catódica do hidrogênio ou oxigênio, que corresponderá a uma **densidade de corrente de corrosão** (taxa de corrosão ou velocidade de corrosão), em que $i^* = i_a = i_c$, como pode ser observado na Figura 4.1.

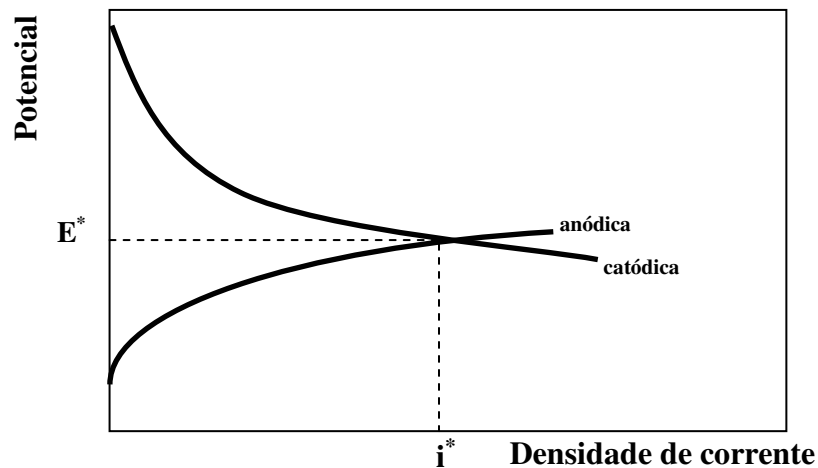


Figura 4.1 – Representação esquemática das curvas de polarização anódica e catódica, evidenciando o potencial de corrosão (E^*) e a densidade de corrente de corrosão (i^*) [Osório, 2004].

Esta representação esquemática corresponde a uma reação de corrosão em solução desaerada; porém, poderão existir casos em que a reação catódica é a reação de redução do oxigênio. Nesse caso, a solução é aerada e a taxa de corrosão dependerá da velocidade com que o oxigênio é transportado até a superfície do metal [Gentil, 1996].

A velocidade com que se processa a corrosão é dada pela massa de material deteriorado, em uma certa área, durante um certo tempo, ou seja, pela **taxa de corrosão** [ASTM G 102]. Representa-se a taxa de corrosão como função da massa deteriorada por unidade de área na unidade de tempo. A massa deteriorada pode ser calculada pela equação de Faraday. A conversão da taxa de corrosão obtida pelas técnicas eletroquímicas em unidades de densidade de corrente, normalmente em $A.cm^{-2}$ ou suas sub-unidades, $mA.cm^{-2}$ e $\mu A.cm^{-2}$. Para unidades de profundidade de penetração por unidade de tempo, $mm.ano^{-1}$ ou $mg.dm^{-2}.dia^{-1}$ (mdd), é empregada a norma ASTM G 102. Como exemplo, para a conversão

da taxa de corrosão medida na unidade de $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ em $\text{mm}\cdot\text{ano}^{-1}$, pode utilizar-se a relação dada pela Equação 4.1:

$$TC = \frac{K \cdot I_{\text{Corr.}} \cdot EW}{\rho} , \quad (4.1)$$

em que:

TC = taxa de corrosão em $\text{mm}\cdot\text{ano}^{-1}$;

$I_{\text{Corr.}}$ = densidade de corrente de corrosão em $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$;

$K = 3,27 \cdot 10^{-3} \text{ mm}\cdot\text{g}\cdot\mu\text{A}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{ano}^{-1}$;

EW = massa equivalente (massa atômica do elemento primário da liga dividido pelo número de elétrons envolvidos no processo de oxidação); e

ρ = massa específica do material em $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Um metal que sofre corrosão em uma determinada solução (meio aquoso), admitindo-se uma solução desaerada com elevada condutividade de modo que possam ser desprezados os efeitos de uma eventual queda ôhmica, apresenta para cada uma das reações um potencial de equilíbrio característico, designado como **potencial de corrosão** [Wolynec, 1992; Gentil, 1996]. Esse potencial é um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil determinação experimental e seu conhecimento pode fornecer informações valiosas, tanto em aplicações práticas de técnicas de proteção contra corrosão, quanto nas investigações de processos corrosivos. Como se trata de um potencial assumido pelo metal, é suficiente proceder à

medida direta desse potencial com relação a um eletrodo de referência (calomelano, prata-cloreto de prata e cobre-sulfato de cobre).

Para que ocorra corrosão é necessário que o potencial de equilíbrio da reação catódica seja maior que o da anódica. Assim, o valor da **tendência à corrosão** (ϵ) é a diferença entre o potencial de equilíbrio da reação catódica (E_c) e anódica (E_a) [Wolyneq, 1992]. O valor de tendência à corrosão é utilizado na previsão da possibilidade termodinâmica de ocorrência de corrosão. Assim:

- se $\epsilon \leq 0$, não ocorre corrosão; e
- se $\epsilon > 0$, existe a possibilidade da ocorrência do fenômeno corrosivo.

Salienta-se que a última condição não assegura a ocorrência da corrosão, mas apenas a possibilidade, uma vez que metais que se encontram passivados praticamente não sofrem corrosão.

4.2.2 Curvas de Polarização Experimentais

Conhecendo-se as curvas de polarização das reações envolvidas no processo corrosivo, pode-se calcular o valor do potencial e da taxa de corrosão. Entretanto, o método mais conveniente de fazê-lo consiste em utilizar inicialmente a solução gráfica a partir do diagrama monologarítmico $E = f(\log i)$. Para o levantamento das curvas de polarização, no intuito da determinação do potencial e taxa de corrosão de um determinado material, normalmente as amostras são preparadas para um ensaio que determina o comportamento eletroquímico

dessas amostras; nesse caso, não se consegue manter um controle desse potencial. Um controle adequado do potencial de eletrodo é conseguido com um potenciostato [Rooyen, 1979]. Com o auxílio desse equipamento mede-se a corrente de polarização como função do potencial, obtendo-se dessa forma as curvas de polarização experimentais, que representam a relação entre o potencial de eletrodo aplicado e a correspondente corrente medida no potenciostato. A polarização de um eletrodo por meio de um potenciostato conduz ao levantamento de uma curva de polarização, que não é mais representativa da polarização de uma única reação, mas sim do efeito global de todas as reações que ocorrem simultaneamente sobre o eletrodo.

Se o potencial aplicado for igual ao potencial de corrosão E^* , nenhuma corrente será detectada pelo potenciostato, pois nesse potencial a corrente anódica é totalmente neutralizada pela corrente catódica. Contudo, num potencial anódico (E_a) maior que E^* , a densidade de corrente anódica (i_a) supera em magnitude o valor da corrente catódica (i_c) e, nesse caso, o potenciostato supre e registra a diferença:

$$\Delta i_a = i_a - |i_c| > 0 \quad . \quad (4.2)$$

De forma análoga, num potencial catódico (E_c) menor que E^* , a densidade de corrente catódica (i_c) supera em magnitude o valor da corrente anódica (i_a) e, nesse caso, o potenciostato supre e registra a diferença:

$$\Delta i_c = i_a - |i_c| < 0 \quad . \quad (4.3)$$

Estendendo esse procedimento a uma faixa de potenciais, pode-se traçar um gráfico de E em função de Δi . As curvas de polarização podem ser levantadas a partir da técnica de Tafel, que consiste em uma análise de voltametria de dissolução anódica, utilizando-se um eletrólito, mais usualmente uma solução de cloreto de sódio, por exemplo, solução 3% NaCl e um potenciostato que registra os sinais elétricos gerados no ensaio devido à transferência de cargas. Na Figura 4.2, observa-se uma ilustração esquemática do arranjo experimental para o levantamento dessas curvas. No arranjo utiliza-se um eletrodo de referência de calomelano (ER), localizado dentro de um capilar de Luggin, um eletrodo de trabalho (ET), sendo a amostra e um contra-eletródo (CE) constituídos de uma placa fina de platina.

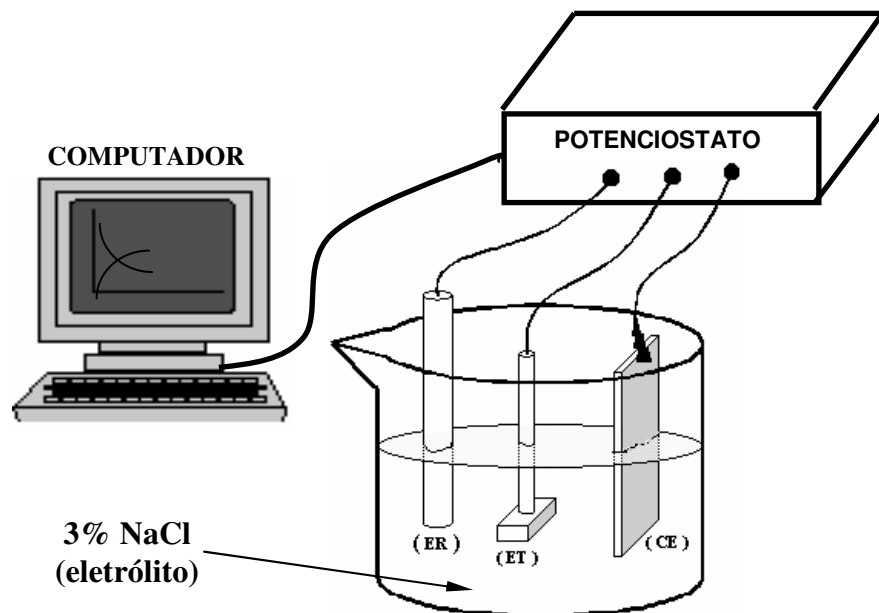


Figura 4.2 – Arranjo esquemático para levantamento de curvas de polarização, onde ER é o eletrodo de referência, ET é o eletrodo de trabalho (amostra) e CE é o contra-eletródo (platina), mergulhados em solução de 3% NaCl [Osório, 2004].

Esse ensaio fornece informações que, a partir de uma análise qualitativa e comparativa entre duas ou mais distintas curvas de matérias em condições diferentes, permite averiguar

aquele que possui um comportamento mais nobre ou ativo, apresentando uma melhor ou pior resposta ao fenômeno de corrosão. É possível determinar quantitativamente os valores do potencial e densidade de corrente de corrosão (taxa de corrosão). Como exemplo, observa-se na Figura 4.3 que o material correspondente à curva C apresenta um comportamento mais nobre em relação às curvas A e B e também exibe uma **menor taxa de corrosão**, além de um **potencial mais nobre**. Quanto às curvas A e B, observa-se que, apesar da curva A apresentar um potencial mais ativo em relação à curva B, ela exibe uma menor taxa de corrosão. Seguramente pode-se afirmar que os elementos correspondentes às curvas A e B podem funcionar como uma proteção catódica ao elemento da curva C.

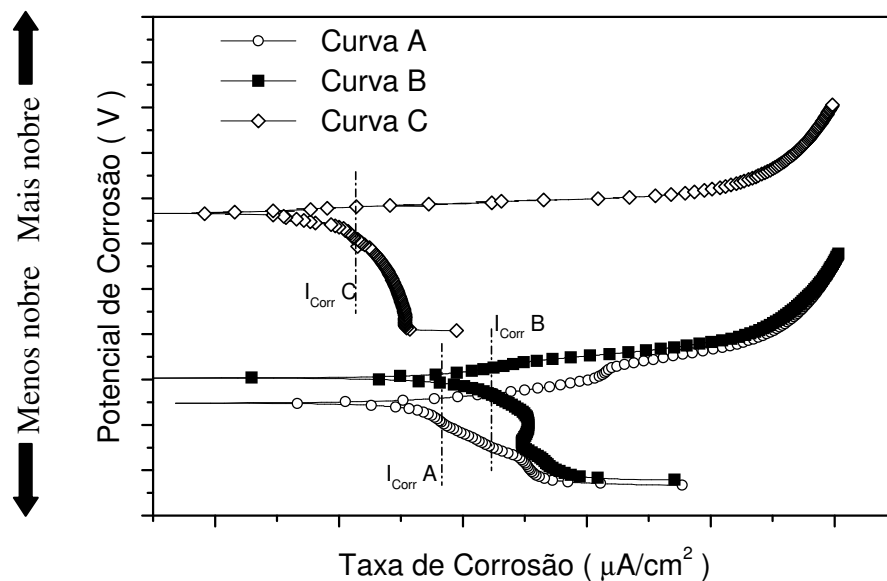


Figura 4.3- Curvas de polarização esquemáticas de três elementos, exibindo o comportamento mais nobre (curva C) e o mais ativo (curva B) [Osório, 2004].

4.2.3 Técnica de Impedância Eletroquímica

As medidas de impedância eletroquímica AC (corrente alternada) em sistemas eletroquímicos podem ser realizadas de acordo com o arranjo experimental representado na Figura 4.4.

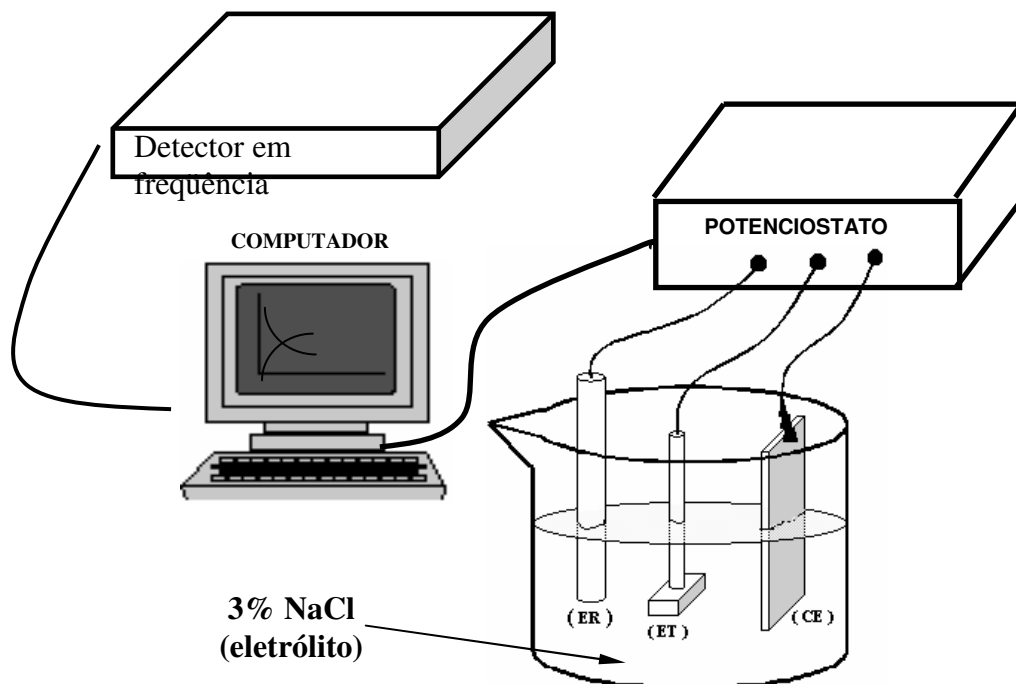


Figura 4.4 – Arranjo esquemático para medidas de impedância AC [Osório, 2004].

Na Figura 4.4 observa-se que a aplicação da corrente alternada à célula eletroquímica é feita através de um potenciostato. Uma dada frequência é programada pelo microcomputador e aplicada no eletrodo de trabalho (ET) por intermédio do potenciostato. A resposta do eletrodo é recebida pelo detector de resposta em frequência que encaminha os dados ao microcomputador para processamento. No primeiro caso, o microcomputador envia à célula um potencial alternado e a resposta recebida pelo detector é a corrente; enquanto que, no segundo caso, ocorre o inverso [Wolyneec, 1992].

4.2.4 Representação Gráfica da Impedância Eletroquímica

Uma visualização gráfica e análise dos resultados experimentais da técnica EIE podem ser conseguidas por intermédio das representações **Nyquist**, **Linear**, **Monologarítmica e Bode**. Contudo nesse trabalho opta-se na avaliação da representação gráfica na forma **Bode** e **Bode-Phase**, tornando-se necessária a consulta em literatura especializada [Wolyne, 1992] para entendimento e conhecimento das outras representações. A representação Bode e Nyquist são as mais utilizadas. Nas Figuras 4.5 e 4.6 têm-se a representação Bode para um sistema específico, como exemplo, que consiste em um diagrama de $\log Z$ (impedância) versus $\log \omega$ (frequência) e ângulo versus $\log \omega$ (frequência) como representação Bode-Phase, respectivamente.

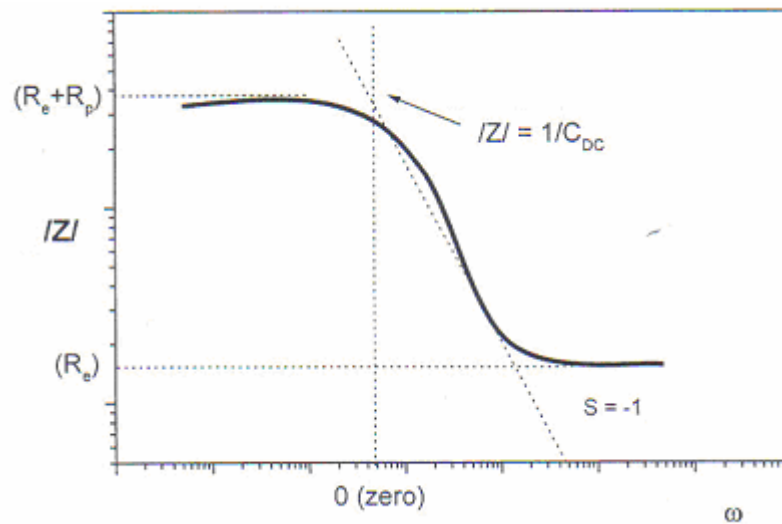


Figura 4.5 – Representação gráfica *Bode* para medidas de impedância AC (impedância versus frequência) - escalas logarítmicas [Osório, 2004].

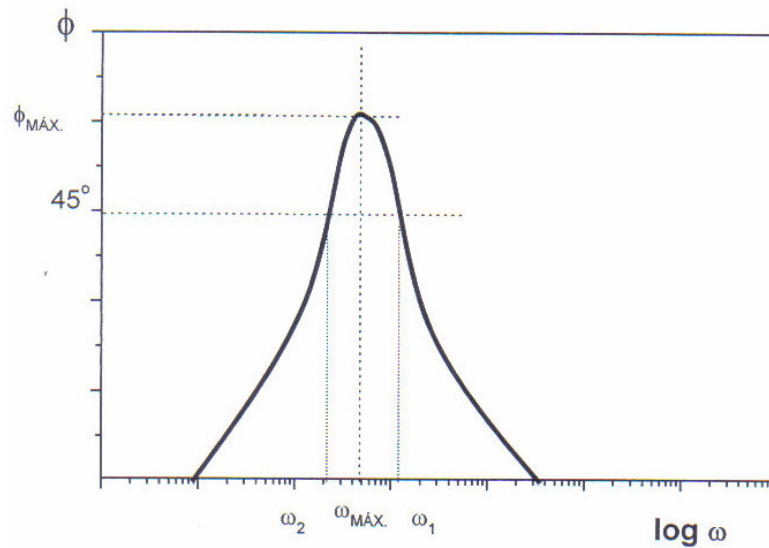


Figura 4.6 – Representação gráfica Bode para medidas de impedância AC (ângulo versus frequência) - escalas logarítmicas [Osório, 2004].

Os valores de R_p e R_e representam as resistências, para esse exemplo em caso específico de determinada amostra ensaiada e do eletrólito, respectivamente. Esses valores podem ser determinados a partir dos patamares horizontais observados na Figura 4.5. Isso significa que, em altas frequências, pode ser determinada a resistência do eletrólito, a partir do diagrama. Para frequências intermediárias a impedância (Z) é inversamente proporcional à frequência (ω), obtendo-se, na região de transição entre os patamares horizontais observados na Figura 4.5, uma reta com inclinação $s = -1$. A extrapolação dessa reta para frequência unitária ou $\log \omega = 0$, possibilita determinar o valor da capacitância da dupla camada (C_{DC}) de troca elétrica [Wolynec, 1992; Beserra, 2001], que é o inverso da impedância.

A representação da Figura 4.5 é a base do sistema de monitoramento de corrosão sugerido por Haruyama e Tsuru [Wolynec, 1992], que propõem a determinação da impedância a uma dada frequência em cada uma das partes horizontais do diagrama *Bode*.

Na Figura 4.6, o máximo ângulo de fase ($\Phi_{\text{máx.}}$) correlaciona-se a máxima frequência para um suposto caso específico utilizado como exemplo.

A impedância eletroquímica apresenta-se como uma ferramenta útil para o estudo, controle e investigação dos mecanismos e processos de corrosão. As curvas de polarização experimentais são altamente dependentes da microestrutura do material. Por exemplo, no trabalho desenvolvido por **West (1970)**, analisando curvas experimentais de polarização de aços inoxidáveis, identificou-se a influência da fase sigma e de carbonetos de cromo [**West, 1970**].

Dessa forma, através das curvas experimentais de polarização em conjunto com diagramas de impedância eletroquímica, podem-se obter alguns parâmetros necessários ao estudo e conhecimento do fenômeno corrosivo, constituindo uma importante ferramenta de investigação.

4.3 Tipos de Corrosão

Os processos corrosivos de natureza eletroquímica apresentam mecanismos idênticos uns aos outros, porque sempre constituirão áreas anódicas e catódicas, entre as quais circularão uma corrente de elétron e uma corrente de íons. Entretanto, a perda de massa e o modo de ataque sobre o material dar-se-ão por formas diferentes [**Slunder, 1971**].

4.3.1 Corrosão Uniforme

A corrosão uniforme consiste no ataque de toda a superfície metálica em contato com o meio corrosivo com a conseqüente diminuição da espessura. Este tipo de corrosão ocorre em geral devido a micropilhas de ação local e é provavelmente o mais comum dos tipos de corrosão, em particular nos processos corrosivos de estruturas expostas à atmosfera e outros meios que ensejam uma ação uniforme sobre a superfície metálica. A corrosão uniforme é uma forma de desgaste de mais fácil acompanhamento, em especial quando se trata de corrosão interna em equipamentos ou instalações, tendo em vista que a perda de espessura é aproximadamente a mesma em toda a superfície metálica [Slunder, 1971; Gentil, 1996].

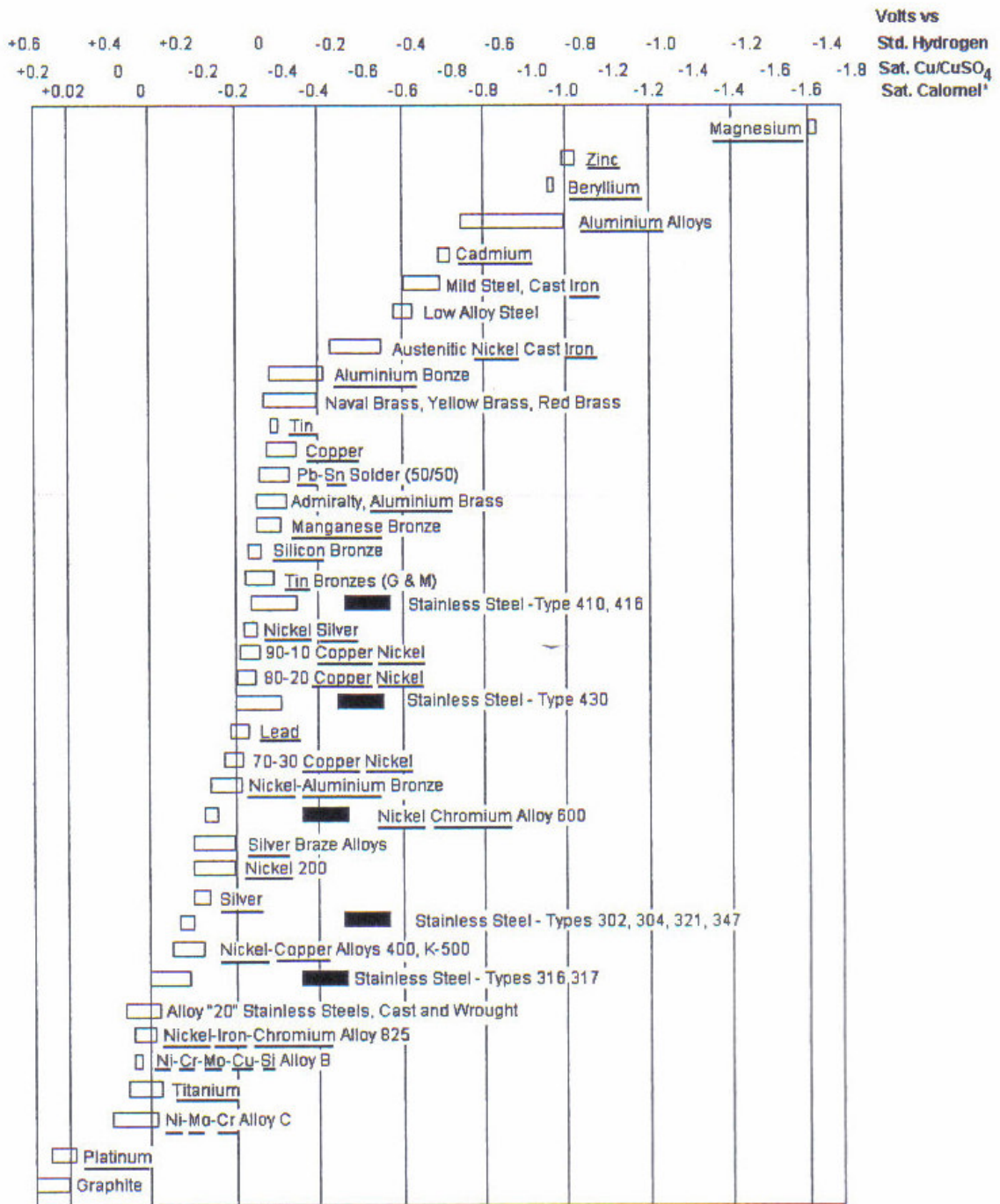
4.3.2 Corrosão por Pites

A corrosão por pites é uma forma de corrosão localizada que consiste na formação de cavidades de pequena extensão e razoável profundidade. Ocorre em determinados pontos da superfície, no entanto o restante pode permanecer praticamente sem ataque. É um tipo característico de corrosão de materiais metálicos formadores de películas de proteção e resulta, de modo geral, da atuação de sítios ativos-passivos em pontos nos quais a camada passiva é rompida. O mecanismo de formação dos pites inicia-se em pontos de fragilidade ou defeitos da película do filme de óxido passivante e o pH no interior do pite altera-se substancialmente no sentido ácido, o que dificulta a restituição da passivação inicial. Surge a pequena área ativa formada diante de uma grande área catódica provocando corrosão intensa e localizada [Gentil, 1996].

4.3.3 Corrosão Galvânica

Corrosão galvânica é o processo corrosivo resultante do contato elétrico de materiais diferentes. Esse mecanismo de corrosão é mais intenso quanto mais distantes são os materiais na tabela de potenciais eletroquímicos, ou seja, em termos de nobreza no meio considerado. Apresenta também grande influência a relação entre as áreas catódica e anódica. Na Tabela 4.2 exibe-se uma tabela de série galvânica [ASTM G 82].

Tabela 4.2- Série galvânica [ASTM G82].



Dentro da corrosão galvânica podem-se localizar as corrosões denominadas **grafítica** e a **dezincificação**. A primeira está relacionada ao processo corrosivo que ocorre nos ferros fundidos cinzentos e nos nodulares. A grafita é um material muito mais catódico que o ferro; assim os veios ou nódulos de grafita do ferro fundido funcionam como área catódica, enquanto o ferro tem o papel de área anódica, transformando-se em produto de corrosão. A corrosão por dezincificação está relacionada ao processo corrosivo que se observa nas ligas de zinco, especialmente nos latões, onde da corrosão resulta a destruição do zinco (material mais anódico), restando o cobre e produtos de corrosão [Wolyneec, 1992].

4.3.4 Corrosão Intergranular

Esse tipo de corrosão ocorre quando existe um caminho preferencial para a corrosão na região dos contornos de grão. Observa-se que os grãos vão sendo destacados à medida que a corrosão se propaga. O principal fator responsável pela diferença na resistência à corrosão da matriz (material no interior do grão) e do material vizinho ao contorno é a diferença na composição química nestes locais. Esse tipo de corrosão ocorre com maior frequência em aços inoxidáveis e ligas de alumínio. No caso das ligas alumínio-cobre, os precipitados Al_2Cu são mais nobres que a matriz, aparentemente agindo como catodos e acelerando a corrosão da região vizinha ao contorno de grão, empobrecida em cobre. Eliminando-se os precipitados, elimina-se a causa da corrosão intergranular. Entretanto, no caso das ligas de alumínio mencionadas, os precipitados são imprescindíveis para a elevação da resistência mecânica.

Os principais tipos de corrosão já foram mencionados anteriormente. Contudo, existem mecanismos de corrosão associados ao escoamento de fluidos podendo citar-se a corrosão-erosão [Wang et al., 1997], a corrosão com cavitação [Al-Hashem et al., 2001] e a corrosão por turbulência e tribo-corrosão [Bayer, 2002; Landolt & Mischler, 2002; Ponthiaux, 2002]. Além disso, existe a corrosão associada a uma tensão. A corrosão sob tensão acontece quando um material é submetido a tensões de tração em um meio corrosivo específico. As condições metalúrgicas do material como dureza, encruamento, fases presentes, são fatores decisivos. Nesse tipo de corrosão formam-se trincas no material, que podem assumir comportamento intergranular ou transgranular. A corrosão sob tensão intergranular ocorre preferencialmente nos contornos de grãos, geralmente em decorrência da precipitação de segundas fases nos contornos ou devido a fenômenos de segregação [Osório, 2004].

4.4 Técnicas de Melhorias da Resistência à Corrosão

Existem materiais que possuem melhores comportamentos eletroquímicos frente à corrosão que outros. No entanto, aqueles que não possuem um razoável desempenho frente à corrosão podem apresentar melhores resultados de resistência à corrosão pela utilização de métodos ou técnicas de proteção anticorrosiva que minimizam a ação e os efeitos corrosivos. A tecnologia hoje existente permite a utilização dos materiais em praticamente todos os meios corrosivos com uma durabilidade dentro de certos períodos desejados. Alguns materiais de elevado uso industrial possuem baixa resistência à corrosão na maioria dos meios. A resistência à corrosão desses materiais pode ser melhorada, utilizando-se técnicas ou métodos de proteção anticorrosiva que promovem a **apassivação** ou a **polarização** do material.

Regular a corrosão consiste em um razoável controle das **velocidades de corrosão** por intermédio da aplicação de inibidores, proteção catódica ou anódica, aplicação e desenvolvimento de revestimentos, modificação estrutural da superfície, modificações e controle do meio corrosivo como, por exemplo, o controle de pH.

Além da preocupação com as melhorias das propriedades mecânicas, existe também uma preocupação ainda maior no que diz respeito à proteção ou inibição da ação corrosiva. Uma variedade de peças de aços aplicada nos mais diversos setores industriais são revestidas para conferir melhor resistência à corrosão. De modo geral, os processos mais utilizados são: **galvanização por imersão a quente (*HDG – Hot Dip Galvanizing*)** ou por **eletrodeposição (ED)**. Existem ainda aqueles que utilizam o **laser** para atingir melhorias. Dentre as técnicas com aplicação do laser, destacam-se: as técnicas de ***LSM – Laser Surface Melting, LSA - Laser Surface Alloying*** e a ***Deposição Física a Vapor (Physical Vapor Deposition - PVD)*** [Watkins et al., 1997; Shih et al., 1998; Seré et al., 1999; Song et al., 1999; Conde et al., 2000].

4.5 Influência da Microestrutura na Resistência à Corrosão de Ligas Zn-Al

Em ordem cronológica, são discutidos nessa seção trabalhos reportados na literatura que evidenciam a influência da microestrutura na resposta ao fenômeno de corrosão para ligas metálicas Zn-Al (hipoeutéticas, eutética e hipereutéticas).

Baker et al. (2000)

É fato que o zinco e suas ligas têm sido utilizados amplamente para melhorar a resistência à corrosão de chapas de aço, utilizando-se o processo de galvanização por imersão à quente ou eletrodeposição. No entanto, processos alternativos podem ser utilizados, como no caso do trabalho desenvolvido por **Baker et al. (2000)**, que analisa as propriedades de corrosão do revestimento da liga Zn-5%Al (eutética) como função das morfologias obtidas pelo método *PVD*, que consiste de técnicas de evaporação e feixe de íons. Segundo os autores, esse processo exhibe algumas vantagens adicionais em relação aos processos convencionais. As vantagens apontadas são as seguintes:

1. o processo permite a deposição de qualquer tipo de liga sem restrições relativas às diferenças de potenciais eletroquímicos dos materiais de liga;
2. não existe possibilidade de fragilização do aço como consequência da evolução do hidrogênio durante o processo eletroquímico; e
3. o processo pode produzir microestruturas compactas, melhorando a resistência à corrosão e pode influenciar benéficamente nas propriedades de processamento das fitas de aço.

As desvantagens apresentadas pelos autores do trabalho ficam restritas à baixa taxa de deposição do processo, comparada aos métodos de deposição eletroquímica e imersão a quente. Como resultados, os autores obtiveram dois revestimentos com morfologias microestruturais diferentes. O revestimento de liga Zn-5%Al foi depositada sobre substrato de silício. Na Figura 4.7(a) apresenta-se a microestrutura tipo celular e, na Figura 4.7(b), uma microestrutura chamada pelos autores de microestrutura aberta na forma de um “emaranhado de lã”. Embora ambos revestimentos tenham sido depositados em um mesmo tipo de

experimento, apresentando uma mesma quantidade de átomos da liga Zn-Al por unidade de área (taxa de deposição de $1017 \text{ átomos.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$), suas espessuras foram de 3 e 30 μm , respectivamente. As diferenças observadas nas microestruturas foram atribuídas às diferentes temperaturas de crescimento. O modo de crescimento é usualmente como função da razão entre a temperatura do substrato onde será depositado o revestimento (T_s) e a temperatura de fusão do material de revestimento (T_m). No geral, se $T_s / T_m < 0,5$, o crescimento é de forma celular; caso contrário, a microestrutura é do tipo emaranhado de lã. Como exemplo, sendo o ponto de fusão do zinco de 693K e a temperatura do substrato de 281K (8°C), tem-se que $T_s / T_m = 0,405$, que é um valor abaixo do crítico. O filme depositado apresenta-se com uma estrutura celular.

As diferenças observadas nas microestruturas da Figura 4.7 são em decorrência da diferença de temperatura de crescimento dos filmes. Em consequência disso, existem diferenças significativas nas condições de transferência de calor nos substratos. Assume-se que se a razão $T_s/T_m < 0,5$, então existe um bom contato térmico e resulta em estrutura celular, como mencionado anteriormente.

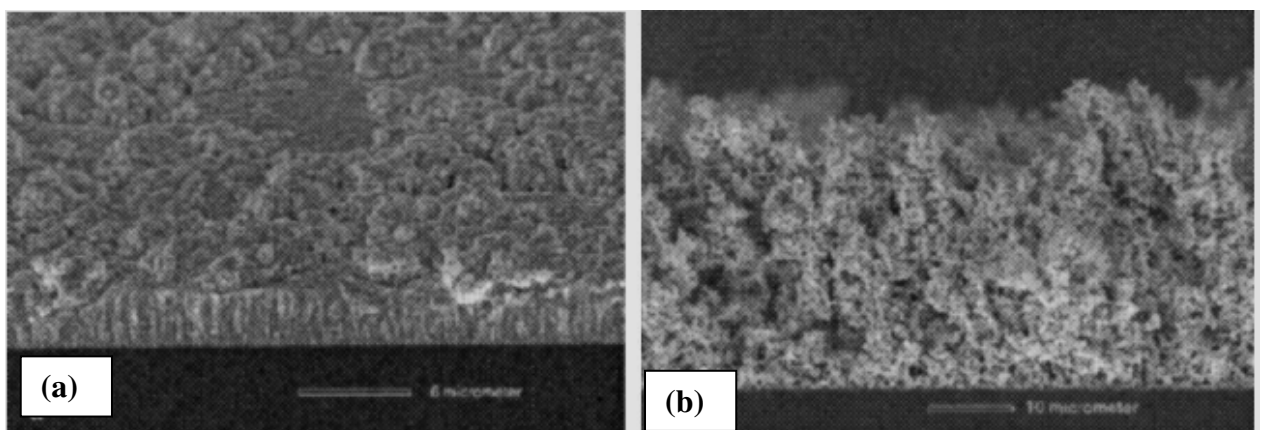


Figura 4.7- Observação transversal utilizando-se a técnica de microscopia eletrônica para análise da microestrutura do tipo (a) celular e (b) emaranhado de lã [Baker et al., 2000].

Em uma primeira hipótese, os autores sugerem que qualquer diferença na resposta ao fenômeno de corrosão é atribuída às diferenças microestruturais, em que a microestrutura chamada por eles de compacta (celular) apresenta a melhor resposta ao fenômeno da corrosão. No entanto, na observação dos resultados de um ensaio de potencial como função do tempo de ensaio, os autores concluem que o tempo de vida útil do revestimento é similar em ambos os tipos de microestruturas, que estão apresentadas na Figura 4.8. Os próprios autores alegam que isso é um resultado inesperado, pois geralmente, uma estrutura aberta (tipo “emaranhado de lã”) deveria exibir uma pior resposta à corrosão em decorrência de uma maior formação de poros. Por fim, concluem que os resultados obtidos podem estar relacionados ao número total de átomos de zinco por unidade de área depositada e não diretamente dependente da microestrutura formada.

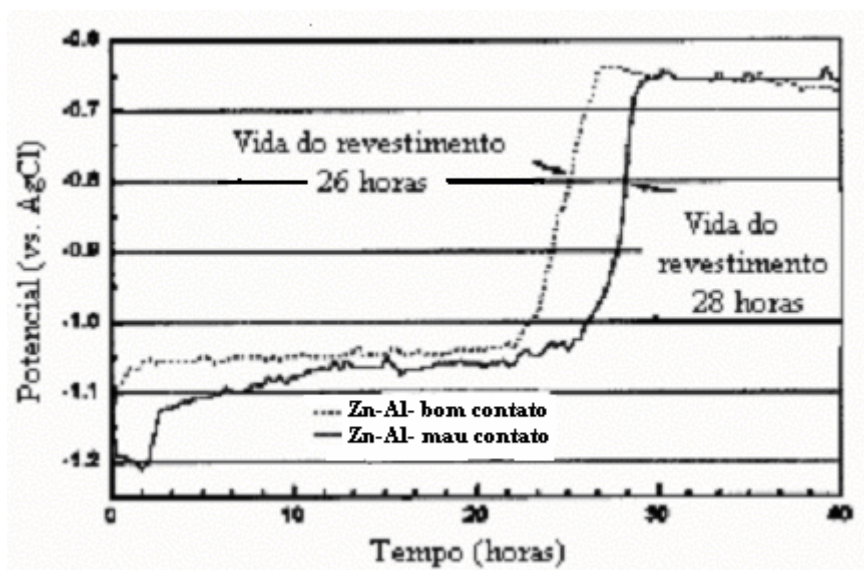


Figura 4.8- Resultado do ensaio de Potencial x Tempo para avaliar a vida útil de cada revestimento [Baker et al., 2000; Osório, 2004].

Osório et al. (2004)

O trabalho desenvolvido por Osório et al. (2004) avalia a influência da microestrutura, especificamente espaçamentos dendríticos secundários e a distribuição de soluto na resistência à corrosão de ligas Zn-Al hipo e hipereutéticas. As amostras foram obtidas através de um processo de solidificação unidirecional ascendente com refrigeração à água. Os ensaios de corrosão foram efetuados utilizando-se as técnicas de **Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)** e as curvas de **polarização de Tafel [ASTM G59]**. Alguns resultados dos ensaios podem ser visualizados nas Figuras 4.9, 4.10 e 4.11.

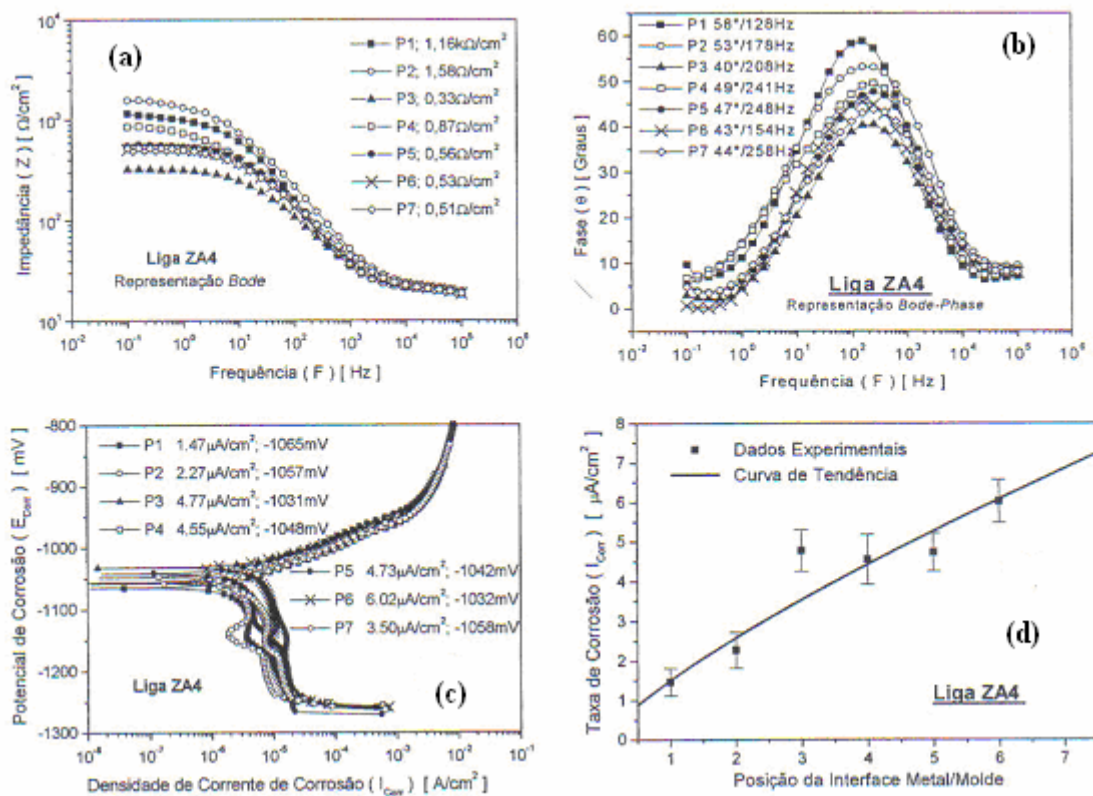


Figura 4.9- Resultados experimentais de EIE: *Bode* (a) e *Bode-Phase* (b) Resultados dos ensaios de polarização (c) e tendência da taxa de corrosão para liga ZA4 (hipoeutética) como função da posição da interface metal/molde (d) [Osório, 2004].

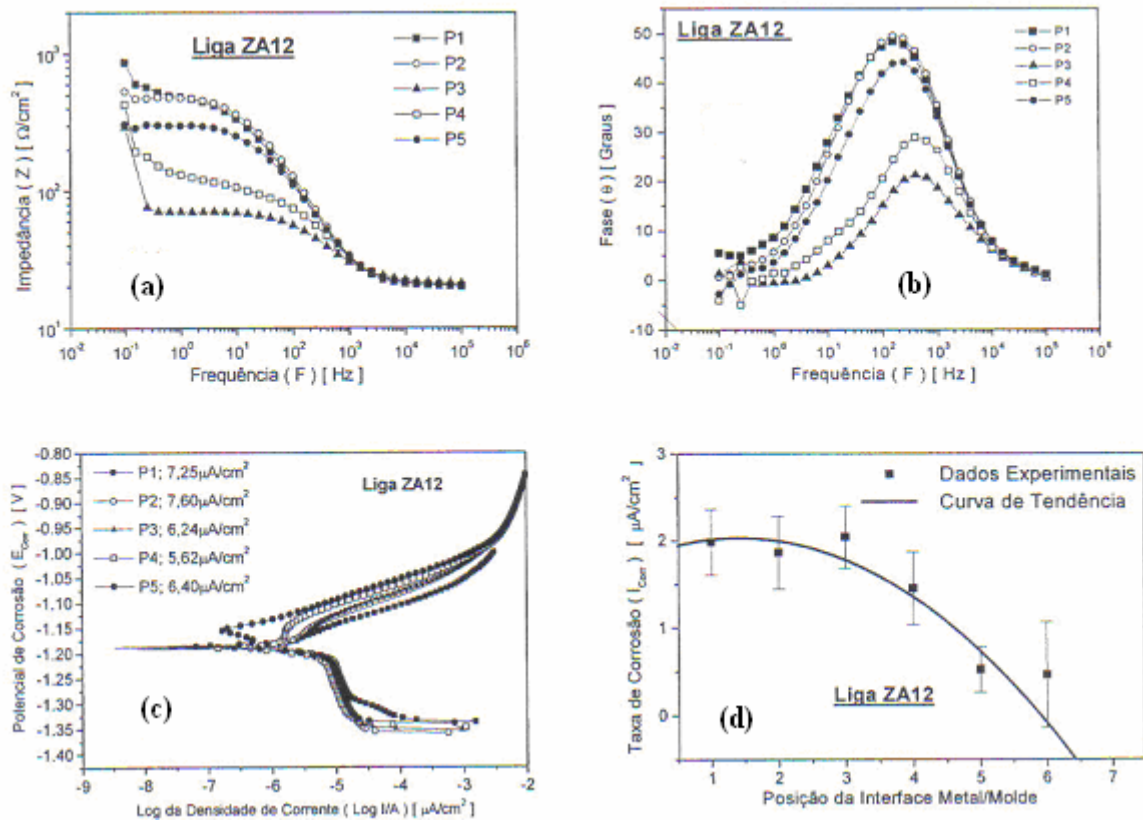


Figura 4.10- Resultados experimentais de EIE: *Bode* (a) e *Bode-Phase* (b) Resultados dos ensaios de polarização (c) e tendência da taxa de corrosão para liga ZA12 (hipereutética) como função da posição da interface metal/molde (d) [Osório, 2004].

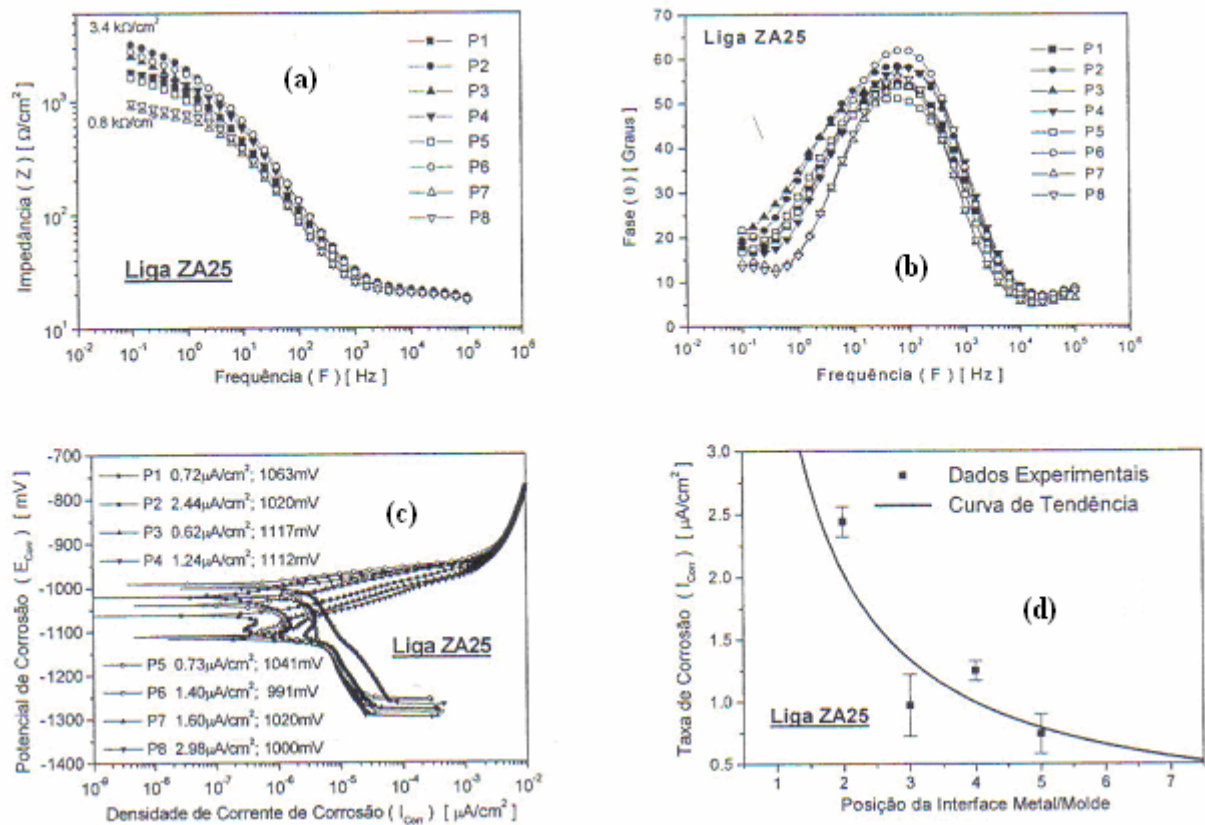
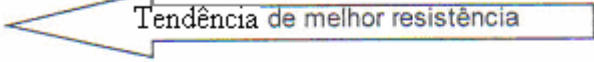
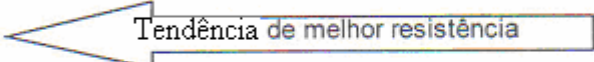

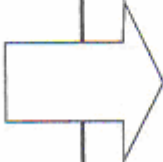


Figura 4.11- Resultados experimentais de EIE: *Bode* (a) e *Bode-Phase* (b) Resultados dos ensaios de polarização (c) e tendência da taxa de corrosão para liga ZA25 (hipereutética) como função da posição da interface metal/molde (d) [Osório, 2004].

Através dos experimentos, os autores constataam que para as ligas hipoeutéticas ($k_0 < 1$), os espaçamentos dendríticos secundários menores propiciam melhor resistência à corrosão; em contrapartida, as ligas hipereutéticas ($k_0 > 1$) apresentam comportamento inverso, ou seja, os espaçamentos dendríticos secundários maiores propiciam melhor resistência à corrosão. Vale ressaltar que na condição em que o coeficiente de redistribuição de soluto é menor que um ($k_0 < 1$), o soluto no caso o alumínio é rejeitado para os interstícios e contornos dendríticos; já na condição $k_0 > 1$, o solvente (Zn) é rejeitado para os interstícios e contornos dendríticos.

A Tabela 4.3 apresenta a influência da microestrutura (EDS) na tendência de resistência à corrosão de ligas hipoeutéticas, eutética e hipereutéticas do sistema Zn-Al.

Tabela 4.3- Síntese das tendências de resistência à corrosão das ligas estudadas em função de parâmetro estrutural e parâmetro de resistência à corrosão [Osório, 2004].

LIGA	PARÂMETRO	ESTRUTURA	
HIPOEUTÉTICA			
Zn 4% Al	Espaçamento	REFINADA $\lambda_2 = 35\mu\text{m}$	GROSSEIRA $\lambda_2 = 60\mu\text{m}$
	Taxa Corrosão	$1,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$	$6,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$
		 Tendência de melhor resistência	
EUTÉTICA			
Zn 5% Al	Espaçamento	REFINADA $\lambda_2 = \text{não estimado}$	GROSSEIRA $\lambda_2 = \text{não estimado}$
	Taxa Corrosão	$1,8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$	$4,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$
		 Tendência de melhor resistência	
HIPEREUTÉTICA			
Zn 12% Al	Espaçamento	REFINADA $\lambda_2 = 30\mu\text{m}$	GROSSEIRA $\lambda_2 = 45\mu\text{m}$
	Taxa Corrosão	$2,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$	$0,8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$
Zn 25% Al	Espaçamento	$\lambda_2 = 38\mu\text{m}$	$\lambda_2 = 55\mu\text{m}$
	Taxa Corrosão	$2,8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$	$1,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$
Zn 55% Al	Espaçamento	$\lambda_2 = 25\mu\text{m}$	$\lambda_2 = 55\mu\text{m}$
	Taxa Corrosão	$5,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$	$2,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$
Zn 80% Al	Espaçamento	$\lambda_2 = \text{não estimado}$	$\lambda_2 = \text{não estimado}$
	Taxa Corrosão	$8,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$	$5,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$
			

Conforme os resultados apresentados na Tabela 4.3, constata-se que o comportamento de resistência à corrosão é influenciado pelo coeficiente de redistribuição de soluto (k_0) nas ligas do sistema Zn-Al. Nas ligas hipoeutéticas ($k_0 < 1$) e na liga eutética, espaçamentos dendríticos secundários mais refinados oferecem uma melhor tendência de resistência à corrosão. Em contrapartida, os espaçamentos dendríticos secundários mais grosseiros oferecem uma melhor tendência de resistência à corrosão nas ligas hipereutéticas ($k_0 > 1$).

Capítulo 5

5 Materiais e Métodos

A análise experimental é representada pelo fluxograma apresentado na Figura 5.1.

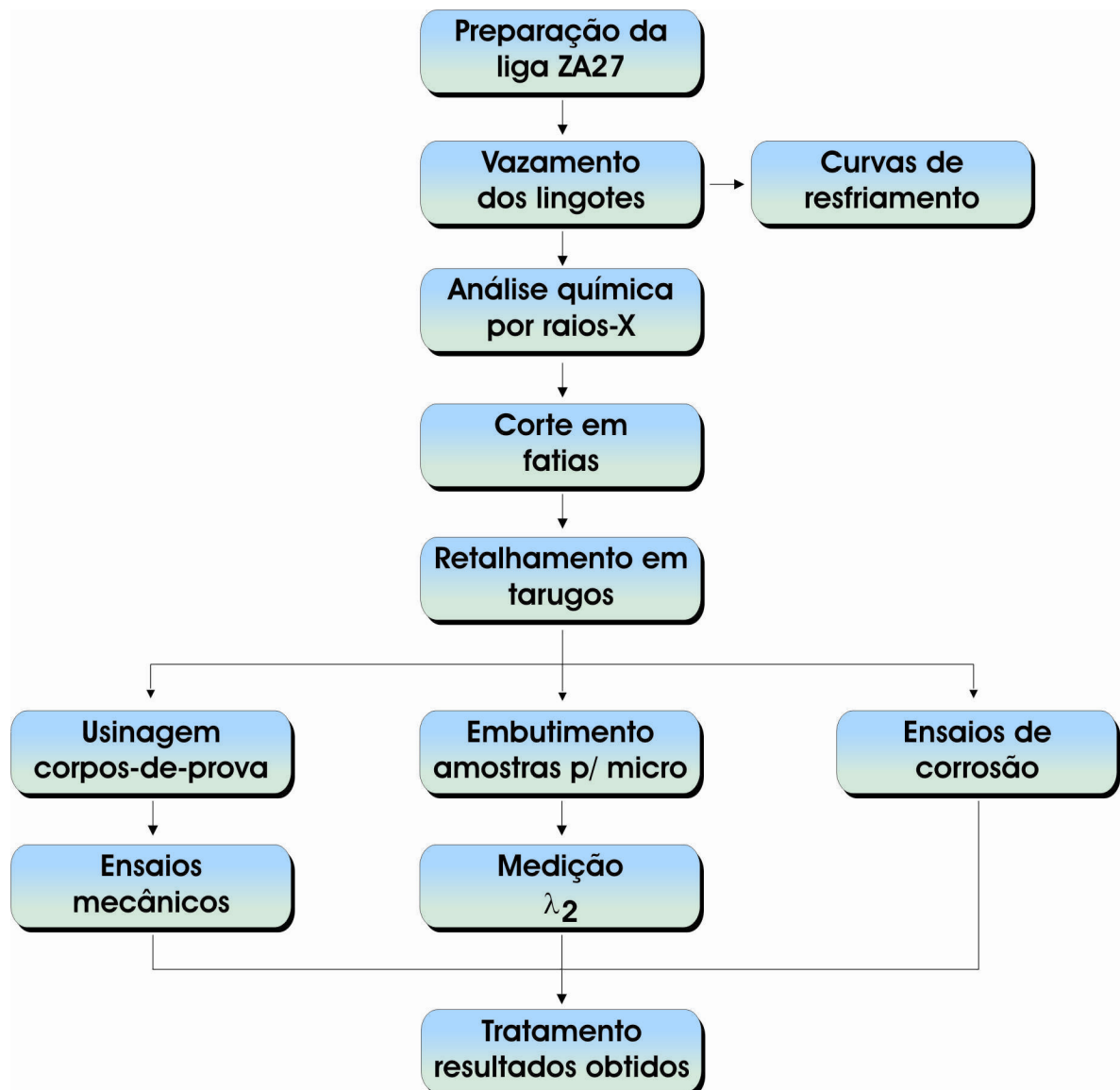


Figura 5.1 – Fluxograma da análise experimental.

A análise experimental deste trabalho é dividida em oito etapas:

1. Registro da curva de resfriamento da liga ZA27;
2. Determinação do tempo de passagem das isothermas *liquidus* e *solidus* nas posições específicas;
3. Análise da microestrutura e caracterização dos espaçamentos dendríticos secundários (EDS ou λ_2);
4. Determinação da equação experimental de $\lambda_2 = f(\text{posição})$;
5. Determinação do coeficiente de transferência de calor na interface metal/molde (h_i);
6. Determinação da equação experimental de $\lambda_2 = f(\text{velocidade de deslocamento da isoterma } liquidus)$;
7. Realização de ensaios de tração para determinação da relação entre limite de resistência à tração ($\sigma_{m\acute{a}x.}$), limite de escoamento (σ_e) e espaçamento dendrítico secundário (λ_2); e
8. Correlação entre espaçamentos dendríticos secundários, obtidos através de um processo de solidificação unidirecional, com a resistência à corrosão.

Para o desenvolvimento das etapas citadas, utilizou-se um aparato experimental comum descrito a seguir.

5.1 Aparato Experimental de Uso Comum

a) Acessórios e Equipamentos Para Fusão da Liga ZA27

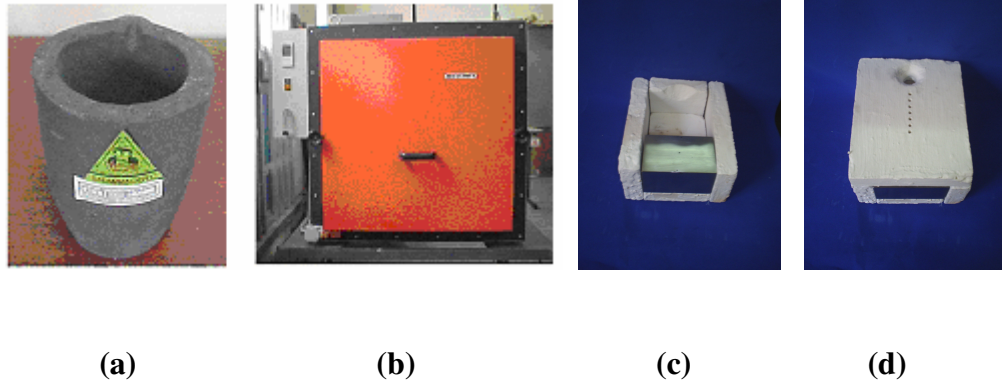


Figura 5.2- Cadinho (a); forno elétrico utilizado na fusão das ligas (b); cavidade de vazamento destinada a receber o metal líquido (c); e cavidade com a tampa contendo os furos utilizados para montagem dos termopares (d).

Cadinho de carbetto de silício (modelo AS6 da Carbosil) [Figura 5.2(a)]: posteriormente revestido internamente com camada consistente de cimento refratário sílico-aluminoso da Carburundum, para evitar uma eventual contaminação do banho de metal líquido que pudesse afetar as composições das ligas e os resultados pretendidos, além de preservá-lo por mais tempo.

Forno elétrico (marca Brasimet) [Figura 5.2(b)]: temperatura máxima de 1300°C, com interior revestido de placas refratárias e controle processado de temperatura.

Cavidade de vazamento [Figura 5.2(c)]: em sua montagem utilizou-se um molde de geometria regular, onde uma das paredes é constituída por um bloco de aço carbono (SAE 1010), material condutor que funciona como fonte de absorção da carga térmica liberada pelo metal líquido. As outras paredes são compostas de material isolante cerâmico à base de sílica,

proporcionando assim um fluxo de calor unidirecional, ou uma solidificação unidirecional do metal vertido nessa cavidade.

Molde de aço SAE 1010 [Figura 5.2(c)]: a escolha desse material foi para a construção da única parede do sistema que trabalha absorvendo a carga térmica dissipada pelo metal líquido. As outras paredes foram todas construídas com material isolante à base de placas de sílica para evitar perdas laterais de calor, garantindo a unidirecionalidade da solidificação.

A posição do orifício cônico na tampa superior, oposta à parede metálica, tem por finalidade minimizar a turbulência, causada pelo vazamento de metal líquido, que seria maior se o fluxo de metal líquido ocorresse mais próximo à parede metálica. A espessura utilizada para o molde foi de 60mm, com acabamento das superfícies externas obtido por usinagem com fresadora de topo e posterior acabamento por intermédio de lixas com 600 e 1200 granas por polegadas quadradas.

b) Acessórios e Equipamentos Para Controle das Temperaturas

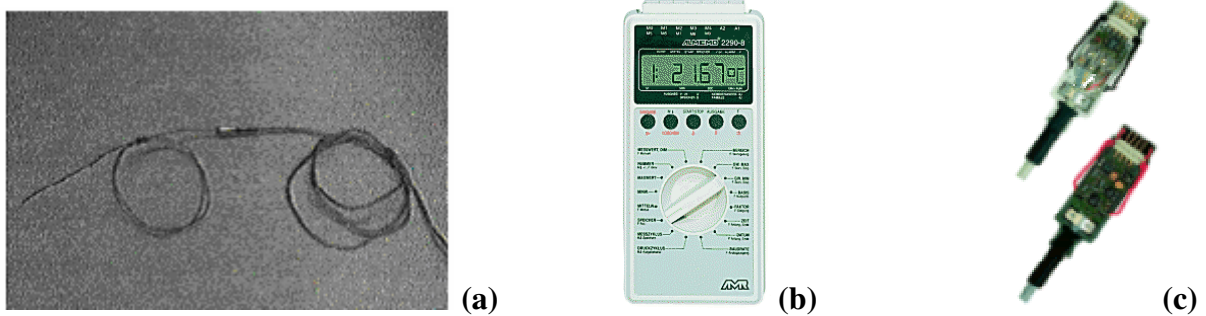


Figura 5.3 - Termopar (a); equipamento de aquisição de dados (b); e conectores (c) para interface entre dispositivos (a) com (b) para o registro das temperaturas envolvidas nos experimentos.

Termopares ou termoelementos [Figura 5.3(a)]: são identificados por letras segundo a I.S.A. (Instrument Society of America) e adotado como padrão norte-americano na norma ANSI C96 – 1964, mas podem ser encontrados em outras normas, como exemplo a norma DIN, sendo compatível à norma norte-americana.

As temperaturas foram registradas com o auxílio de termopares **tipo J**, apresentando um diâmetro variando entre 1,0 e 1,5mm com comprimento da haste variando entre 500 e 1000mm. Os termopares foram posicionados no cadinho com a liga já formada e ainda no estado líquido, para registro da curva de resfriamento da liga.

Tipo J: Ferro (+) - Constantan (-) ou Fe-CuNi

Faixa de utilização: $(-190 \text{ a } 870)^{\circ}\text{C} \equiv (-7,659 \text{ a } 49,989) \text{ mV}$

Potência termoelétrica: $(5,74 \text{ mV} / 100^{\circ}\text{C})$.

Equipamento de aquisição de dados [Figura 5.3(b)]: fabricado pela ALMEMO/AHLBORN, modelo 2290-8, armazena em cinco canais de medição a variação da temperatura em função do tempo de registro, com taxa de aquisição de 5 a 8 vezes por segundo. O equipamento apresenta no conjunto (equipamento de registro e termopares) uma incerteza de 0,05%(máx.). Os dados armazenados são importados para um software (Data-Control 4.1), também fornecido pela ALMEMO/AHLBORN, onde se pode executar a plotagem e interpretação dos gráficos apresentados ou utilizar outro software.

Conectores [Figura 5.3(c)]: fabricados pela ALMEMO/AHLBORN, fazem a interface entre o equipamento de aquisição e o termopar para efetiva medição em campo. O modelo de conector RS 232 executa a interface entre o equipamento de aquisição e um microcomputador, onde serão enviados os dados dos experimentos realizados para efetiva plotagem dos gráficos $T = f(t)$ (temperatura x tempo). Salienta-se a possibilidade de trabalhar monitorando os dados (*on-line*).

c) Utensílios Operacionais

Haste de aço inoxidável: revestida também com cimento refratário, para homogeneização do banho por agitação, procurando evitar que partículas do material da haste afetem a composição da liga por intermédio de corrosão galvânica.

Espátula de aço inoxidável: revestida com suspensão à base de alumina para retirada da camada de óxido formada na superfície livre do banho, quando na eminência do vazamento do metal na cavidade.

Garra metálica: utilizada para transporte dos cadinhos para dentro e fora do forno, durante as operações de vazamento do banho de metal líquido no molde.

5.2 Elaboração da Liga em Estudo

A liga ZA27 foi fabricada a partir de zinco eletrolítico, com pureza 99,995% e alumínio comercialmente puro, com pureza 99,92%, ambos materiais adquiridos com certificados de qualidade. Primeiramente, fundiu-se a massa de zinco, depois adicionaram-se pequenos pedaços de alumínio, agitando o banho líquido até a sua completa fusão. Em seguida, procurou-se homogeneizar ao máximo a liga confeccionada através de agitações repetitivas do banho líquido. A liga é chamada neste trabalho de liga ZA, pelo fato de pertencer à família zinco-alumínio, zinco (solvente) seguido do percentual de alumínio (soluto) contido na composição da liga. Por exemplo, a liga Zn-8%Al é nomeada de ZA8 e assim por diante. Optou-se pela análise da liga de composição hipereutética (Zn-27%Al), pois embora de aplicação comercial, no aspecto de caracterização mecânica e resistência à corrosão a literatura não apresenta estudos consistentes a respeito da sua solidificação.

5.3 Procedimentos para Obtenção da Curva de Resfriamento

Para obtenção da curva de resfriamento da liga ZA27, após a elaboração e homogeneização, ela foi levada a uma temperatura superior à temperatura *liquidus*, agitada novamente e vertida cuidadosamente dentro de um cadinho destinado exclusivamente a esta liga. O cadinho de carbetto de silício foi revestido internamente com cimento refratário e contendo uma vedação no bocal, feita de material refratário de sílica, no intuito de evitar ao

máximo a fuga de calor para o ambiente e com isso permitir uma solidificação mais lenta. Mergulhou-se um termopar (tipo J), previamente aferido, através de um pequeno orifício feito na vedação do bocal que revestia o cadinho, para possibilitar a monitoração e registro dos fenômenos térmicos que eventualmente pudessem ocorrer durante as transformações da liga. Assim, obteve-se o armazenamento dos dados pelo equipamento de aquisição, possibilitando uma posterior construção gráfica dos resultados obtidos que comprovam termicamente a composição química da liga em relação ao teor de soluto adicionado, através das temperaturas de transformações *liquidus* e *solidus*.

A Figura 5.4 apresenta a curva de resfriamento da liga.

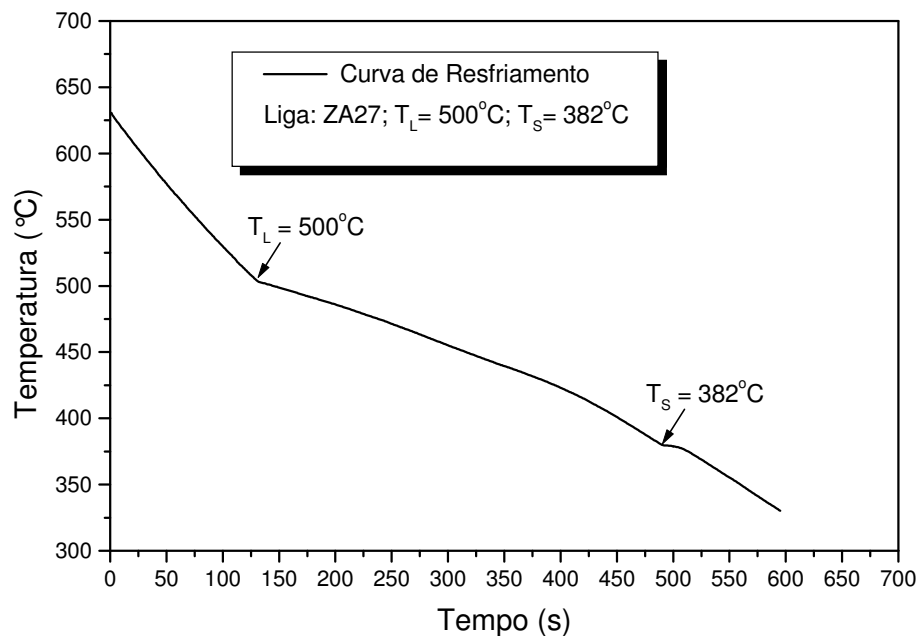


Figura 5.4 – Curva de resfriamento da liga hipereutética ZA27.

A Figura 5.5 apresenta o diagrama de fases do sistema Zn-Al [Hawkins, 1973] para observação das temperaturas de transformações da liga. As temperaturas de transformações *liquidus* e *solidus* são transcritas para a Tabela 5.1.

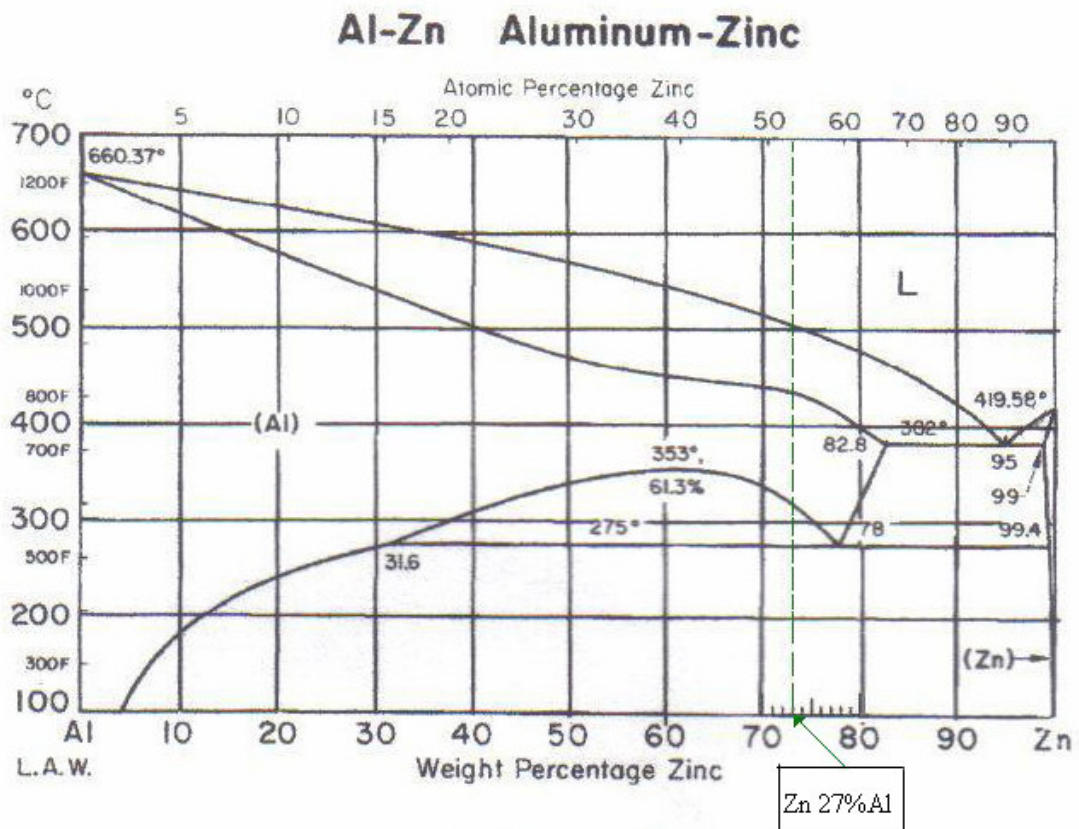


Figura 5.5 – Diagrama de fases completo do sistema Zinco-Alumínio [Hawkins, 1973].

Tabela 5.1 – Temperaturas *liquidus*, *solidus*, temperatura de vazamento e intervalo de solidificação da liga estudada.

Designação	Liga	T_L (°C)	T_S (°C)	T_V (°C)	Intervalo (°C)
ZA27	Zn- 27%Al	500	382	550	118

5.4 Procedimentos para Obtenção dos Tempos de Passagem das Isotermas por Posições Específicas

Nessa etapa, o objetivo foi determinar o tempo de passagem das isotermas *liquidus* e *solidus* pelas posições específicas do sistema experimental construído. A isoterma *liquidus* corresponde ao conjunto de pontos onde se localizam num determinado instante as pontas da dendritas formadas no metal líquido, devido à instabilidade criada na interface sólido/líquido. A isoterma *solidus*, por sua vez, irá caracterizar o conjunto de pontos que delimitam as raízes das dendritas, conforme apresentado na Figura 5.6.

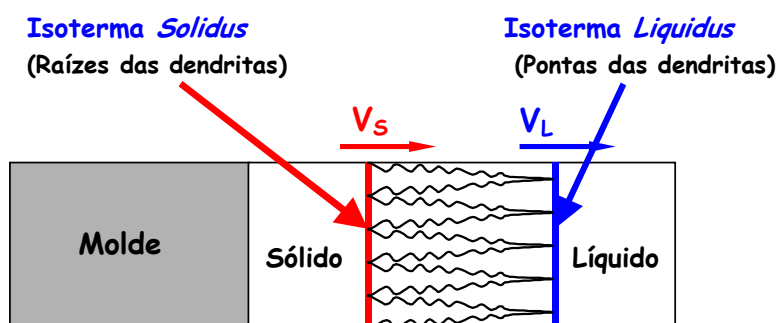


Figura 5.6 – Ilustração esquemática das isotermas *solidus* e *liquidus* em deslocamento, em que:

V_s = velocidade de deslocamento da isoterma *solidus*; e

V_L = velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*.

Para essa determinação foram adotados procedimentos formando uma sistemática para a repetibilidade dos experimentos de mesma natureza. Os procedimentos são os seguintes:

1. A liga foi levada ao forno e mantida a uma temperatura de 600°C.
2. Foi então retirada e agitada com a haste de aço inoxidável, revestida com cimento refratário, para sua efetiva homogeneização, e também para auxiliar na queda da temperatura do banho líquido até uma temperatura nominal de 10% acima das respectivas temperaturas *liquidus*. Com isso, fixou-se um superaquecimento de 10% para a liga em todos os vazamentos realizados. A escolha desse percentual, excedendo a temperatura *liquidus* da liga, deve-se ao fato de que tal superaquecimento é suficiente para evitar perdas térmicas até o momento do vazamento.
3. Foi realizada a injeção de argônio, com uma vazão de 2 L.min⁻¹, cuja finalidade foi a remoção de gases contidos na liga por aproximadamente 5 minutos. A injeção de argônio foi interrompida quando a temperatura da liga atingiu em torno de 5°C acima da temperatura prevista para o vazamento. A retirada da escória da superfície do banho foi feita com a espátula de aço inoxidável revestida com alumina.
4. Na eminência do vazamento, o equipamento de aquisição de dados foi ligado para o registro de fenômenos térmicos. Atendido o superaquecimento de 10%, a liga foi vertida na cavidade de vazamento do sistema experimental adotado (Figura 5.7) e obtendo-se os lingotes, conforme ilustrado na Figura 5.8.

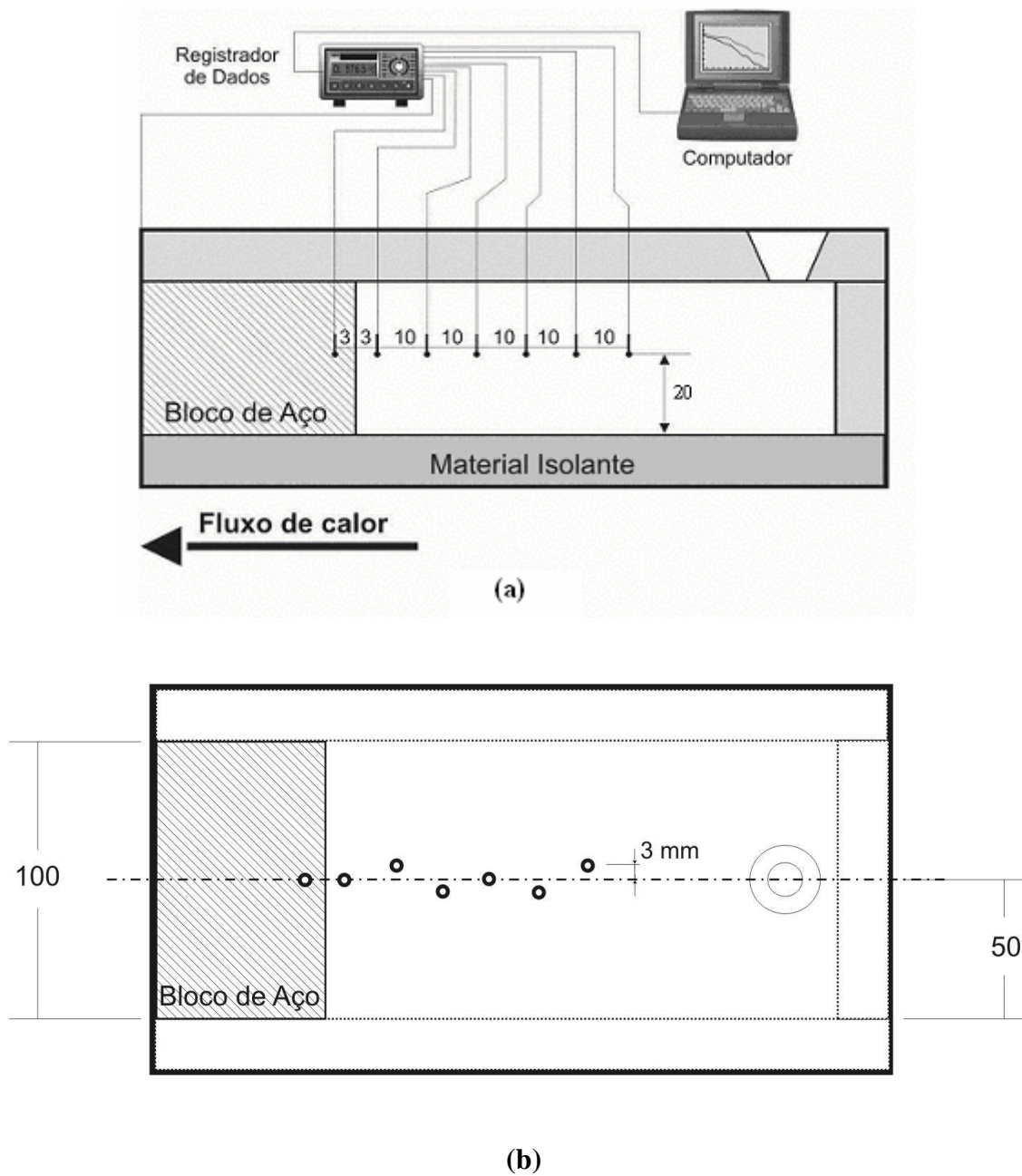


Figura 5.7 – Ilustração esquemática do sistema experimental em vista frontal (a) e vista superior (b) apresentando: componentes, cotas e posicionamento dos termopares (dimensões em milímetros).

É importante ressaltar que os termopares foram posicionados de maneira que não ficassem colineares [Figura 5.7(a)], isso com o objetivo de que eles tivessem a menor influência possível sobre a direção do fluxo de calor.

Alguns instantes antes do vazamento do metal líquido na cavidade, as superfícies do molde sempre foram levemente lixadas (lixas de 600 granas.pol⁻²) para garantir sempre a mesma emissividade [Holmam, 1983; Bejan, 1993; Osório, 2000; Goulart, 2005] em todos os experimentos. O furo localizado no molde também sempre foi limpo para evitar uma diferente emissividade das superfícies, devido a uma fina camada de oxidação formada no aquecimento do molde. A temperatura inicial do molde sempre foi mantida em torno da temperatura ambiente em todos os experimentos realizados.

Pouco antes do vazamento, o equipamento de aquisição de dados é ligado para o registro dos fenômenos térmicos. A partir do registro desses dados, obtiveram-se os perfis térmicos da liga, que podem ser vistos na Figura 6.1, da partição 1 do Capítulo 6. Da análise desses perfis térmicos, determinaram-se os tempos de passagem das isothermas *liquidus* e *solidus* da liga em função das respectivas temperaturas de transformações *liquidus* e *solidus*.

A partir dos resultados experimentais obtidos, a utilização de um software gráfico possibilitou a correlação entre as posições específicas e os tempos de passagem das isothermas características $P = f(t_L)$ e $P = f(t_S)$.

5.5 Obtenção da Correlação entre EDS e Posições Específicas

Nessa etapa, o sistema experimental foi o mesmo apresentado anteriormente na Figura 5.7, utilizando-se também dos mesmos utensílios e equipamentos já descritos. Os lingotes

foram obtidos a partir da cavidade de vazamento, de onde se retiraram amostras para análise metalográfica da microestrutura de solidificação. As amostras foram retiradas de posições apresentadas na Figura 5.8.

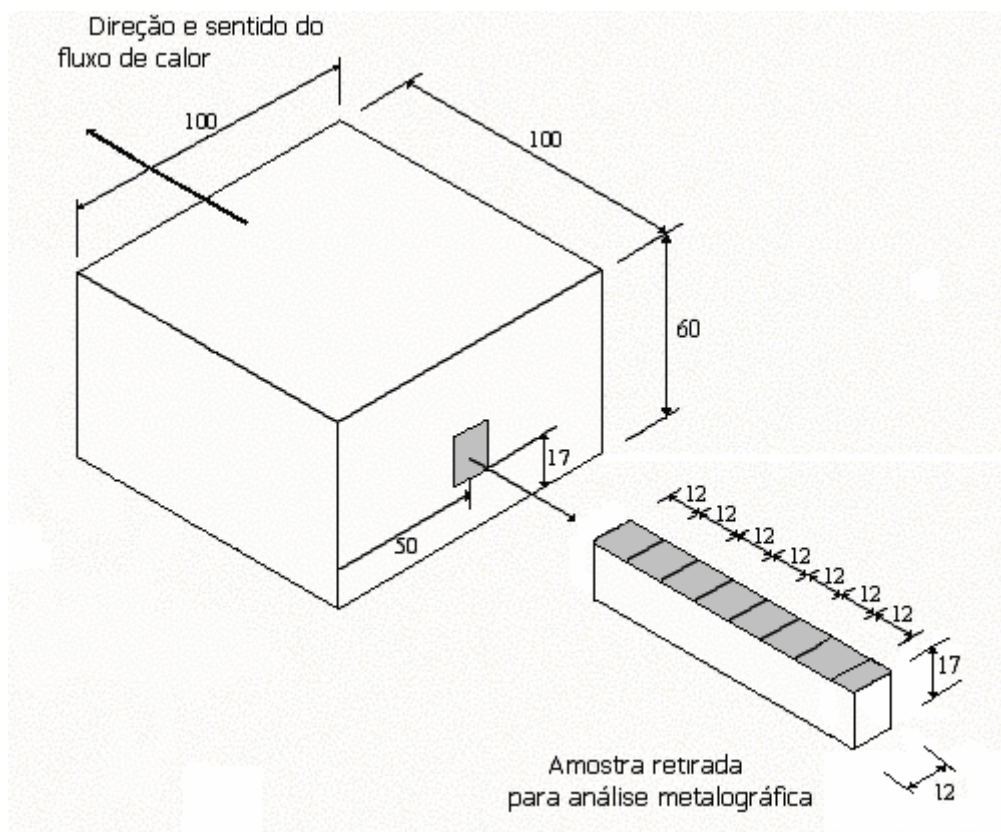


Figura 5.8 – Ilustração esquemática da retirada da amostra para análise metalográfica (dimensões em milímetros).

Os procedimentos para obtenção dos lingotes foram os mesmos daqueles descritos na partição anterior. A partir dos lingotes solidificados foram extraídas as amostras para as análises metalográficas. Estas amostras foram devidamente identificadas conforme as posições dentro do lingote a partir da interface metal/molde. Vale ressaltar que foram necessários cuidados especiais com a refrigeração durante o corte das amostras (utilizou-se água gelada como fluido de corte) e, além disso, elas foram embutidas a frio. Tais

peculiaridades são essenciais para evitar a recristalização das amostras, fato que impossibilita o estudo correto da microestrutura da liga. As amostras, após devidamente lixadas e polidas, foram atacadas por imersão em solução de 0,5% HF e 100 mL de água destilada com um tempo de reação de 5 a 15 segundos. Foram então observadas e examinadas em um microscópio óptico **Neophot-32, Zeiss/Gena**, utilizando-se do software **Q500 MC–Leica Cambridge Ltda** interconectado ao microscópio. Os espaçamentos dendríticos secundários foram “mapeados” ao longo do lingote, a partir da face em contato com molde até a extremidade final solidificada.

A técnica utilizada para a medição dos espaçamentos dendríticos é a que se emprega o critério de vizinhança que considera o valor do espaçamento dendrítico secundário (EDS ou λ_2) igual à distância média entre o centro geométrico das dendritas [Osório, 2000], cujo valor de EDS foi obtido da distância média entre três braços dendríticos, conforme apresentado na Figura 5.9.

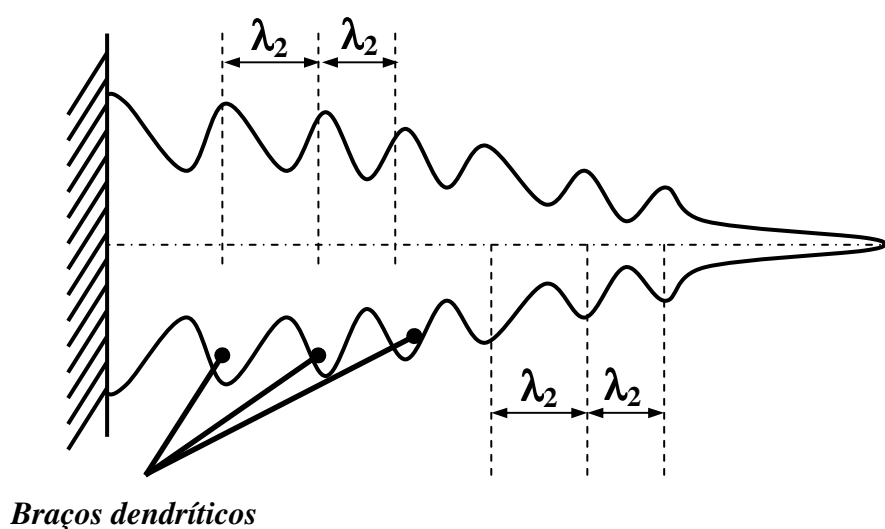


Figura 5.9 – Ilustração esquemática das medidas dos EDS (λ_2), utilizando a distância média entre os centros geométricos dos braços dendríticos [Osório, 2000].

Assim, as medidas executadas foram feitas de maneira sistemática e repetidas, padronizando-se todas as medições realizadas. Por exemplo, para a distância de 15 mm a partir da face do lingote em contato com o molde foram realizadas 20 medidas, das quais foi extraído um valor médio representativo.

5.6 Determinação do Coeficiente de Transferência de Calor entre Metal/Molde (h_i)

Na Figura 5.10, tem-se a ilustração do posicionamento dos termopares, um numa posição distante 3mm da interface metal/molde no molde, com intuito de registrar também a variação da temperatura do molde com o tempo e um outro, distante 13mm à direita da interface metal/molde, registrando a variação da temperatura em um ponto do metal.

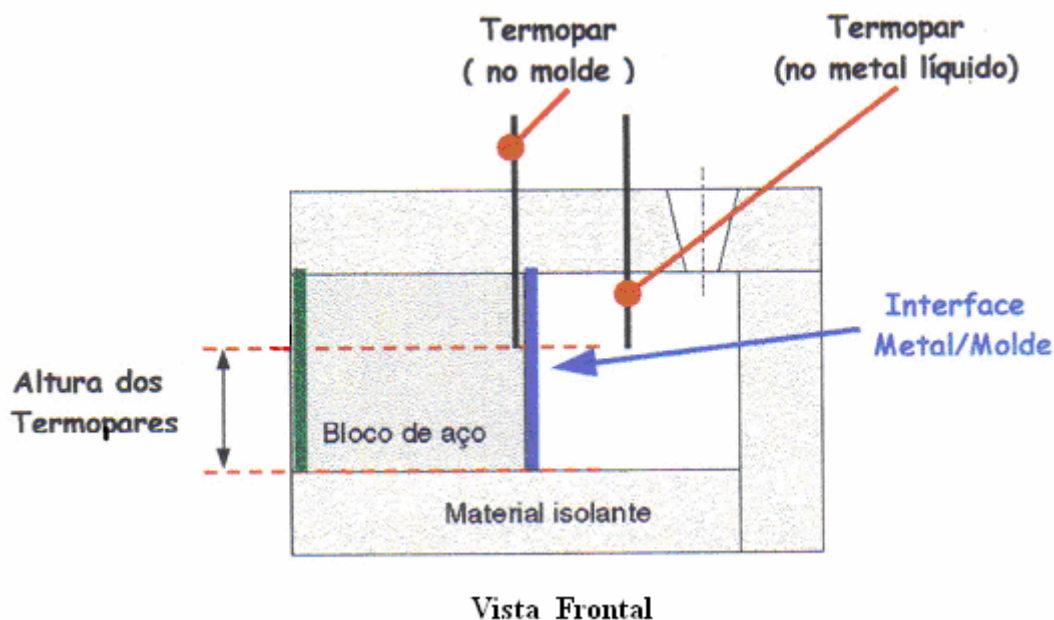


Figura 5.10 - Esquema ilustrativo do sistema metal/molde, em vista frontal dos termopares e interface para determinação de h_i [Osório, 2000].

Para a determinação do coeficiente h_i utilizou-se uma forma indireta que consiste em mapear experimentalmente as temperaturas em determinados pontos do molde e do metal ao longo da solidificação e, posteriormente, confrontar os perfis de temperatura ou curvas de resfriamento experimentais com as curvas teóricas simuladas através de um modelo numérico de solidificação, que tenha sido prévia e devidamente aferido. Na Figura 6.7 do capítulo seguinte, têm-se os perfis térmicos do metal líquido e molde, obtidos experimentalmente, e também os perfis térmicos teóricos, calculados utilizando-se de um microcomputador, por intermédio de um modelo numérico [Quaresma, 1999; Osório, 2000; Goulart, 2005]. É feita então uma superposição entre os perfis até que se consiga a melhor concordância, possibilitando a determinação de uma equação de h_i em função do tempo, que retrata as afinidades físicas e químicas apresentadas entre metal e molde, sendo esta equação fortemente dependente das propriedades termofísicas da liga estudada, apresentadas na Tabela 5.2.

Tabela 5.2- Características termofísicas dos materiais investigados [Touloukian, 1970; Smithells, 1976; Pehlke, 1982].

Propriedades	MATERIAIS INVESTIGADOS			
	Zn (Zinco)	ZA5 (Zn-5%Al)	ZA27 (Zn-27%Al)	Aço 1010
K_S [W.m ⁻¹ .K ⁻¹]	101,2	107,3	161,0	46,0
K_L [W.m ⁻¹ .K ⁻¹]	48,5	50,5	73,0	
ρ_S [kg.m ⁻³]	6597	6390	5000	7860
ρ_L [kg.m ⁻³]	6575	6366	4800	
C_{pS} [J.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	446	479,9	749,0	527
C_{pL} [J.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	480,0	510,6	773,0	
$\alpha_S (10^{-5})$ [m ² .s ⁻¹]	3,44	3,50	4,30	
$\alpha_L (10^{-5})$ [m ² .s ⁻¹]	1,53	1,56	1,97	
L [kJ.kg ⁻¹]	113	126,60	216,95	
$\Gamma (10^{-2})$ [K.mm]			1,10	
$D_L (10^{-3})$ [mm ² .s ⁻¹]			5,00	
m_L [K. % ⁻¹]			4,30	
k_0 [-----]		0,2	3,44	

Obs: As características termofísicas das ligas ZA27 foram estimadas a partir dos valores dos metais base em função da inexistência dessas propriedades na literatura especializada, exceto m_L e k_0 (calculados), e D_L e Γ obtidos do artigo de Tunca e Smith [Tunca & Smith, 1988].

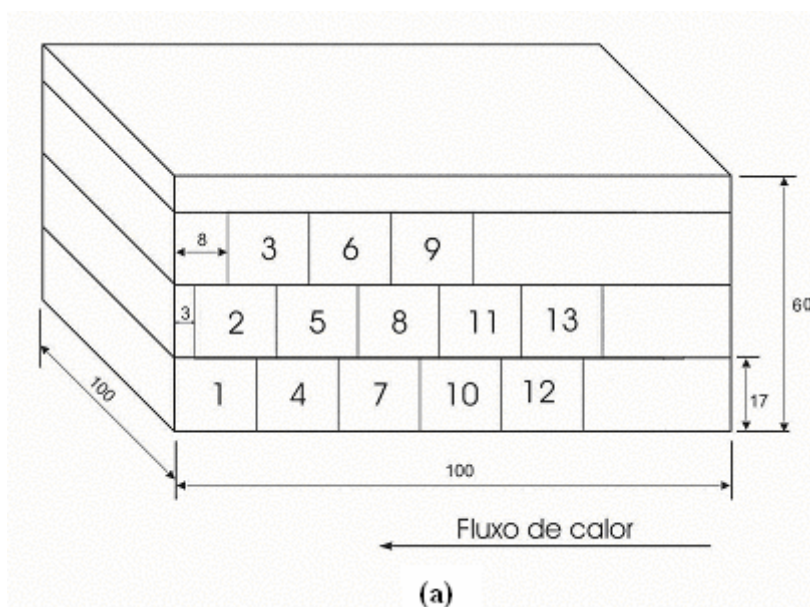
Para levar em conta a liberação de calor latente no modelo numérico aplica-se a formulação de Scheil [Kurz & Fisher, 1984], no caso de solidificação em condições fora de equilíbrio com mistura completa de soluto no líquido e movimento desprezível do soluto no

sólido, uma vez que soluto e solvente possuem raios atômicos de mesma grandeza (solução sólida substitucional). No caso de transformações invariantes, que ocorrem na solidificação de metais puros ou ligas com composições eutéticas, o tratamento da liberação de calor latente é feito em função do calor latente de fusão e calor específico, conforme propostas de Dussinbère [Dussinbère, 1949], Poirier e Poirier [Poirier & Poirier, 1994] e Quaresma [Quaresma, 1999].

5.7 Determinação da Relação entre EDS (λ_2), Limite de escoamento (σ_e ou LE) e Limite de Resistência à Tração ($\sigma_{m\acute{a}x.}$ ou LRT)

Nesta etapa, o objetivo é determinar uma correlação que possibilita prever quantitativamente a ordem de grandeza do limite de escoamento (ressaltando que $\sigma_e = 0,2\% \epsilon$ para a liga em estudo), em função dos espaçamentos dendríticos secundários (EDS ou λ_2). Além de trabalhar com o limite de escoamento, o objetivo é também determinar uma correlação que possibilite prever quantitativamente a ordem de grandeza do LRT em função dos espaçamentos dendríticos secundários (EDS ou λ_2). Para isso, as ligas foram fundidas e vertidas no sistema experimental apresentado na Figura 5.7. Obtendo-se os lingotes e procedendo de acordo com a enumeração da partição 3 desse mesmo Capítulo, de um lingote foram retirados corpos-de-prova para tração. Os ensaios de tração foram executados segundo as normas **NBR 6152** e **ASTM E 8M**, utilizando-se a máquina de ensaios **MTS – Test Star II**, do Departamento de Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP (DEMA-FEM-UNICAMP), com uma velocidade de ensaio em torno de 2mm.s^{-1} . Na Figura 5.11 são apresentadas, respectivamente, uma ilustração esquemática do

posicionamento para retirada dos corpos-de-prova (a) e a máquina de ensaio de tração (b). Na Tabela 5.3 é apresentada a relação entre o posicionamento dos corpos-de-prova e as posições específicas (distâncias relativas à interface metal/molde).



(b)

Figura 5.11- Esquema ilustrativo do posicionamento dos corpos-de-prova (a) para ensaio de tração e a máquina MTS – Test Star II (b).

Tabela 5.3 - Relação entre o posicionamento dos corpos-de-prova e a distância relativa à interface metal/molde.

Posição do Corpo-de-Prova*	Distância Relativa à Interface Metal/Molde
1	7,5 mm
2	10,5 mm
3	15,5 mm
4	22,5 mm
5	25,5 mm
6	30,5 mm
7	37,5 mm
8	40,5 mm
9	45,5 mm
10	52,5 mm
11	55,5 mm
12	67,5 mm
13	70,5 mm

*** Relacionar com Figura 5.11 (a).**

Para cada uma das treze posições indicadas na Tabela 5.3, foram retirados três corpos-de-prova para tração. Por exemplo, a **Posição 7** apresenta uma distância de 37,5mm a partir da interface metal/molde até o eixo do centro geométrico do corpo-de-prova. Depois das operações de usinagem, conforme preconizado pela norma **ASTM E 8M**, os corpos-de-prova adquiriram a forma esquemática apresentada na Figura 5.12. Para cada uma das treze

posições, foram utilizados três corpos-de-prova. Assim, os valores do limite de escoamento e limite de resistência à tração utilizados representam uma média dos valores obtidos nos ensaios em cada posição.

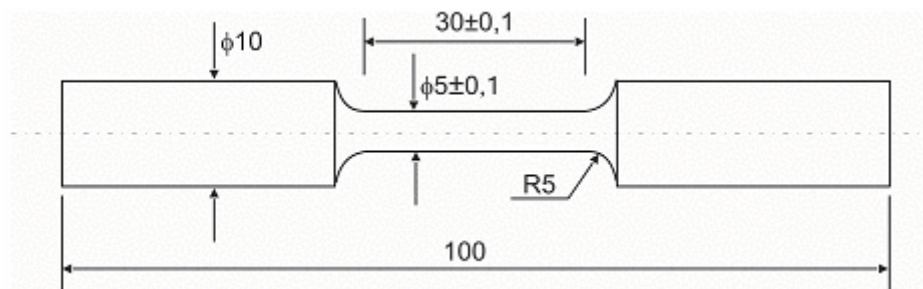
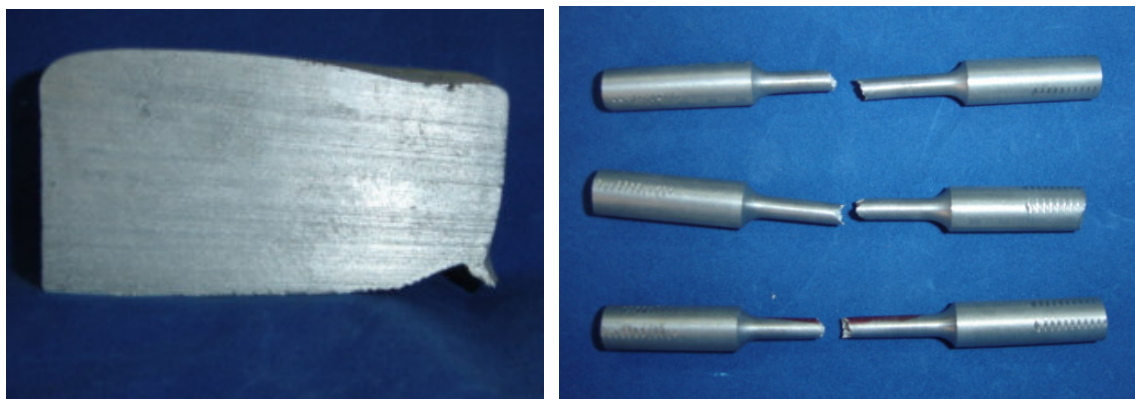


Figura 5.12 - Esquema ilustrativo dos corpos-de-prova conforme especificado pela Norma ASTM E 8M (dimensões em milímetros) [ASTM E 8M-1995 e ABNT- NBR 6152-1980].



(a)

(b)

Figura 5.13 - Foto ilustrativa de lingote em corte longitudinal (a) e corpos-de-prova fraturados (b).

Torna-se relevante adicionar que foi escolhido o ensaio de tração, devido à possibilidade de obtenção de um conjunto significativo de informações em relação ao comportamento mecânico do material estudado. Os resultados das cargas aplicadas e respectivas deformações até o rompimento do corpo-de-prova foram obtidos por intermédio de software interconectado à máquina de ensaios. Para determinação das deformações, utilizou-se um extensômetro de 10 mm de comprimento, aferido previamente.

5.8 Realização dos Ensaios de Corrosão (EIE e Polarização por Extrapolação Tafel)

Como foi mencionada no capítulo 4, a aplicação dos testes de corrosão acelerada, como o *salt spray* (névoa salina), tem sido utilizada em grande escala desde meados de 1900 para algumas situações particulares. No entanto, a agressividade excessiva da solução utilizada no ensaio pode equivocar o entendimento do real comportamento do material avaliado. Em sentido oposto, a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e o método de polarização Tafel foram escolhidos para o fornecimento de informações do comportamento eletroquímico da liga estudada [Conde et al., 2000; Antoño-Lopez et al., 2002].

Nesse trabalho, todos os testes de corrosão foram conduzidos sempre em um volume de 500mL de solução aquosa, 3% NaCl, em temperatura ambiente (25°C). Para realização dos ensaios de EIE utilizou-se um potenciostato da EG & G Princeton Applied Research, modelo 273A, conjugado a um analisador de frequência, Solartron modelo 1250, uma célula de vidro contendo o eletrodo de trabalho (amostra), um contra-eletrodo na forma de chapa fina de platina e eletrodo de referência padrão (SCE), conforme sugestões e descrições contidas na

norma ASTM G3/89. A amostra (Figura 5.14) foi exposta e ensaiada a partir de uma área superficial circular de 1cm^2 . A amplitude do potencial para os ensaios foi ajustada em 10mV em circuito aberto e a frequência ajustada entre 10mHz e 100kHz. A amostra ensaiada foi lixada (até a lixa de SiC com 600granas. pol^{-2}), lavada em água destilada/deionizada e seca para garantir uma superfície limpa. Todos experimentos foram realizados em duplicata e os valores médios estão reportados no capítulo referente aos resultados (Capítulo 6).

Os testes de polarização Tafel foram realizados com taxa de varredura de $0,2\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ de -250mV (SCE) para $+250\text{mV}$ (SCE), relativo a um potencial em circuito aberto. Por intermédio de um sistema de aquisição automática de dados, as curvas de polarização são expressas como função do logaritmo da densidade de corrente e potencial de eletrodo, de onde se obtêm, empregando o método de extrapolação Tafel, os valores da densidade de corrente de corrosão ($I_{\text{corr.}}$) e potencial de corrosão ($E_{\text{corr.}}$). Os testes de impedância foram sempre realizados antes dos ensaios de polarização e na mesma posição da amostra, pois a polarização promove suave degradação da amostra; tal fato exigiria uma nova preparação de amostra, o que a descaracterizaria e certamente ocorreria mudança da posição do ensaio. Os tempos dos ensaios foram, respectivamente, de 15 e 40 minutos. Salienta-se que, precedendo os ensaios, as amostras foram imersas no eletrólito por um tempo de 30 minutos para estabilização do potencial. O eletrólito foi trocado sempre no início de cada ensaio, com intuito de serem mantidos os valores iniciais do pH da solução, (na faixa de 6,3 a 6,7, na faixa de temperaturas de 24 a 26°C).

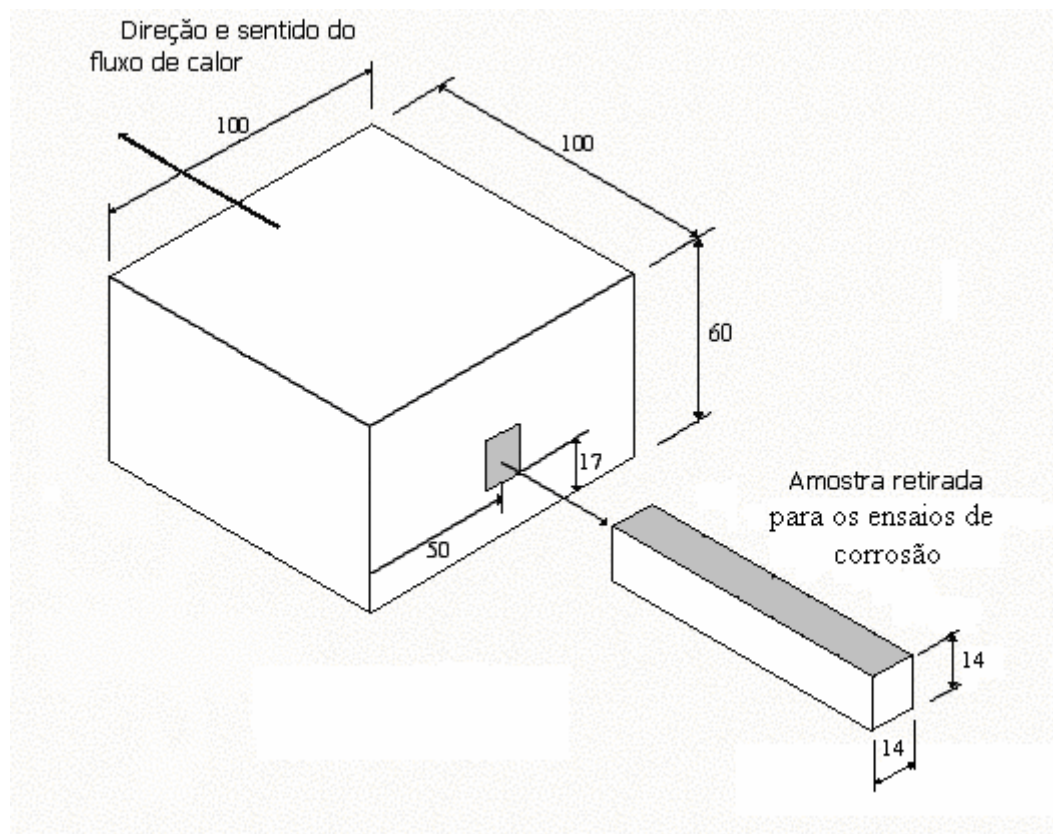


Figura 5.14 – Ilustração esquemática da retirada das amostras para os ensaios de corrosão (dimensões em milímetros).

Capítulo 6

6 Resultados e Discussões

6.1 Curva de Resfriamento da Liga

A Figura 6.1 apresenta os perfis térmicos ou curvas de resfriamento da liga ZA27, obtidos experimentalmente, por intermédio do vazamento e registro da variação da temperatura em função do tempo, utilizando-se equipamentos, sistema experimental e procedimentos citados no capítulo anterior. Em determinadas posições específicas da cavidade de vazamento foram posicionados os termopares, no propósito de se registrar o histórico térmico em cada uma dessas posições. No caso da Figura 6.1, exceto o termopar que está posicionado no molde a 3 mm antes da interface metal/molde, todos os outros estão posicionados a uma altura de 20 mm do fundo da cavidade de vazamento, e cada um com sua respectiva posição específica em relação à interface metal/molde.

A partir dos perfis térmicos, foi possível obter o tempo de passagem da isoterma *liquidus* (t_L) e da isoterma *solidus* (t_S) para a liga em cada posição específica. Observa-se, na Figura 6.1, que quanto mais distante da interface metal/molde estiver posicionado o termopar maior será o tempo por ele registrado, quanto à passagem da ponta da dendrita (t_L) e quanto à passagem da raiz da dendrita (t_S).

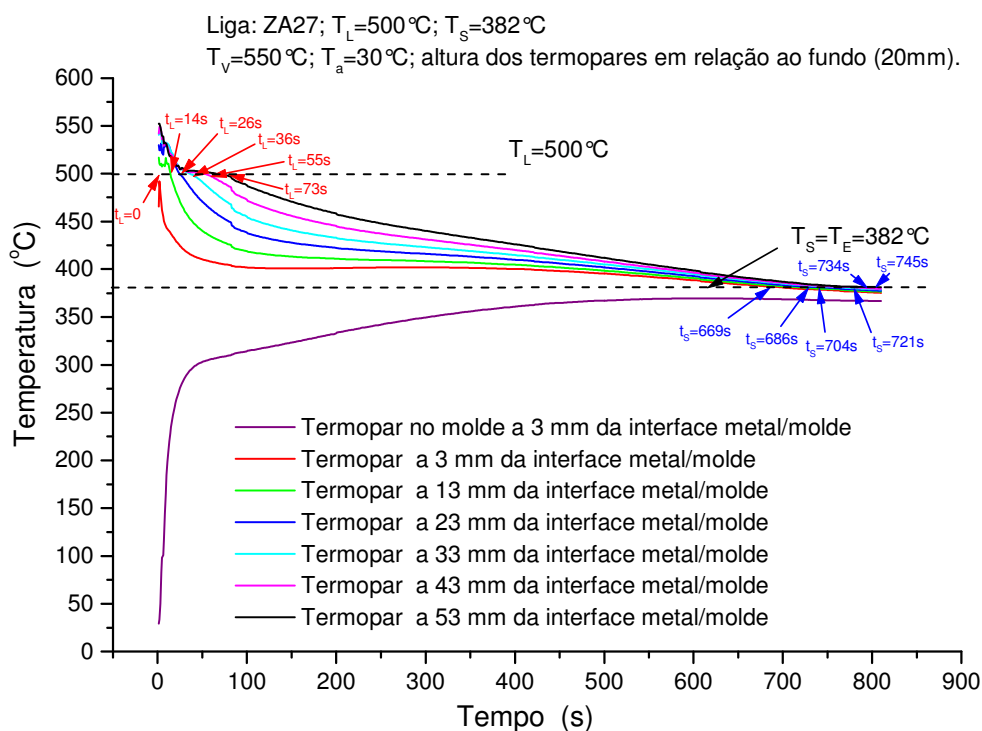


Figura 6.1 – Curvas de resfriamento da liga ZA27 nas posições específicas no metal e no molde.

A evolução esquemática das isothermas *liquidus* e *solidus* pode ser exemplificada, a partir da Figura 6.2, que em um instante inicial (t_0), imediatamente após o vazamento do metal líquido, tem na posição (P_0) a imediata formação da linha *liquidus* e início da extração de calor em direção ao molde. A partir deste instante, inicia-se o deslocamento da linha *liquidus* e a formação dendrítica. Num instante (t_1) maior que (t_0), na posição (P_1), distante (x_1) da interface metal/molde, observa-se o deslocamento das pontas das dendritas. Já em um tempo (t_2) maior que (t_1), ocorre o surgimento defasado da linha *solidus* que definirá o tempo de passagem das raízes dendríticas. No instante (t_3), maior que (t_2), tem-se a linha *liquidus*

numa posição (P_3) maior que (P_2) e a linha *solidus* numa posição (P_1') que demorou um tempo (t_1') para chegar até essa posição.

Assim, ao posicionar um termopar na posição (P_2), por exemplo, este registrará o tempo de passagem das isothermas *liquidus* e *solidus*, representando, respectivamente, os tempos de passagem das pontas e raízes das dendritas.

No geral, tem-se à direita da linha *liquidus* o metal ainda no estado líquido. À esquerda da linha *solidus* tem-se o metal no estado sólido, representado por uma camada de sólido (x'). Entre as linhas *solidus* e *liquidus* tem-se a região pastosa (*mushy zone*) e, na passagem dessa região pela posição monitorada pelo termopar, define-se o tempo local de solidificação (t_{SL}) da liga em estudo.

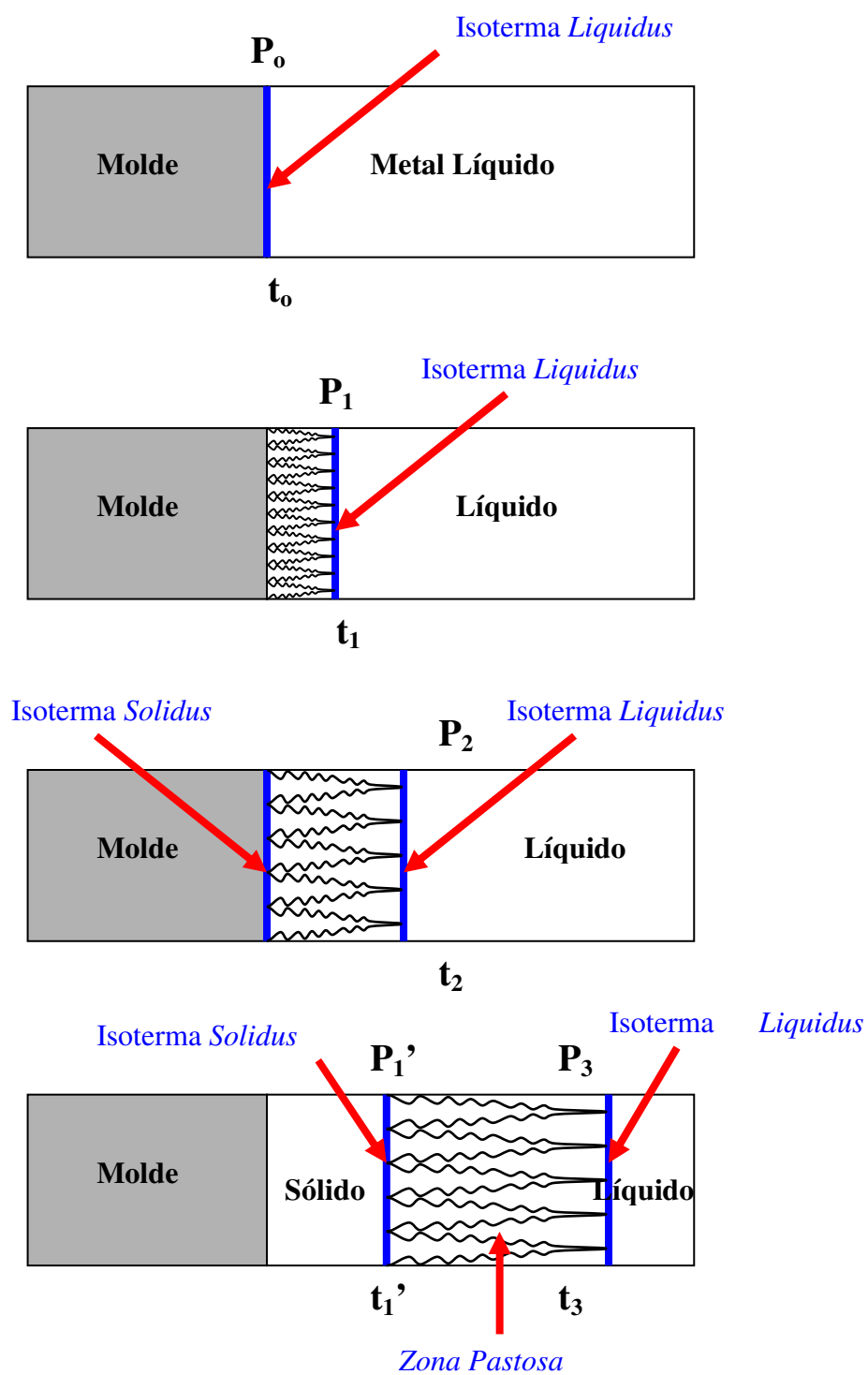


Figura 6.2 – Representação esquemática do deslocamento das isothermas *solidus* e *liquidus* ao longo da solidificação [Osório, 2000].

6.2 Tempo de Passagem das Isotermas *Liquidus* e *Solidus* em Relação às Posições Específicas

A partir dos registros das curvas de resfriamento apresentadas na Figura 6.1 deste capítulo, é possível determinar perfis que correlacionam o tempo de passagem da ponta e raiz da dendrita com as posições específicas, onde se encontram posicionados os termopares.

A condição inicial em que se encontra o molde traduz-se por velocidades mais altas de extração de calor. Pode ser observado na Figura 6.3 que a derivada do perfil das posições específicas em função do tempo corresponde à velocidade, que vai decaindo com o decorrer do tempo, mostrando assim a alta eficiência na extração de calor nos instantes iniciais. Nessa análise, tem que ser considerada também a influência do coeficiente de extração de calor da interface metal/molde, uma vez que, nos instantes iniciais da solidificação, esse coeficiente atua como um agente colaborador à extração da carga térmica. Além disso, existe uma melhor (maior) molhabilidade entre metal e molde.

Na Figura 6.3, obtêm-se leis que permitem a estimativa dos tempos de passagem das isotermas para a liga estudada em função das posições específicas. Essas leis são representadas por equações no formato exponencial:

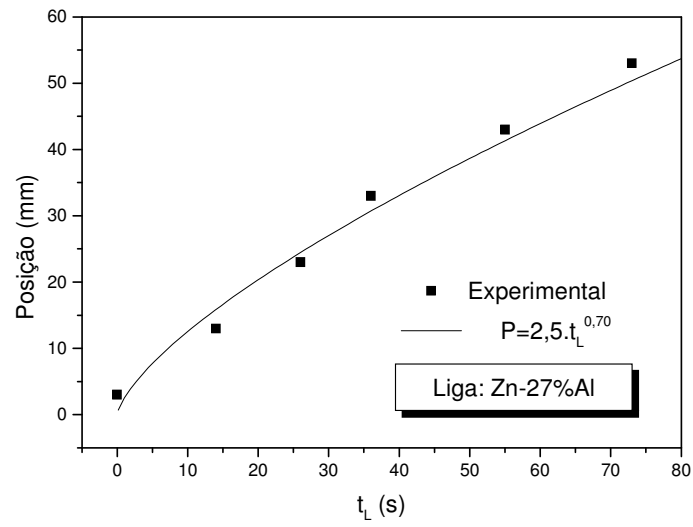
$$P = C \cdot (t_{S;L})^n \quad , \quad (6.1)$$

em que: **P** = posição específica em estudo [mm];

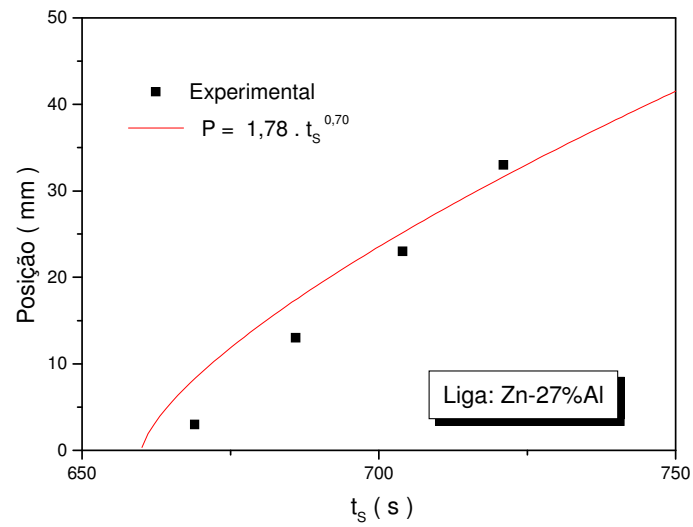
C = valor constante para a liga, resultante de coeficientes da equação;

t_{S;L} = tempo de passagem das isotermas *solidus* ou *liquidus* numa posição [s];e

n = expoente com valor sempre menor que 1.



(a)



(b)

Figura 6.3 - Tempo de passagem da isoterma *liquidus* (a) e da isoterma *solidus* (b) em função da posição para a liga ZA27.

Ainda na Figura 6.3, nota-se a concordância de caráter físico do fenômeno de deslocamento das isothermas, onde primeiramente a isoterma *liquidus* passa por uma determinada posição específica, sendo seguida pela isoterma *solidus*, deixando claro que a isoterma *liquidus* possui uma velocidade de deslocamento maior.

A Figura 6.4 apresenta o intervalo de solidificação, ou tempo local de solidificação (t_{SL}), para a liga estudada. A liga ZA27 apresenta intervalo de solidificação elevado; isso ocorre devido à grande diferença entre T_L e $T_S=T_E$ da liga.

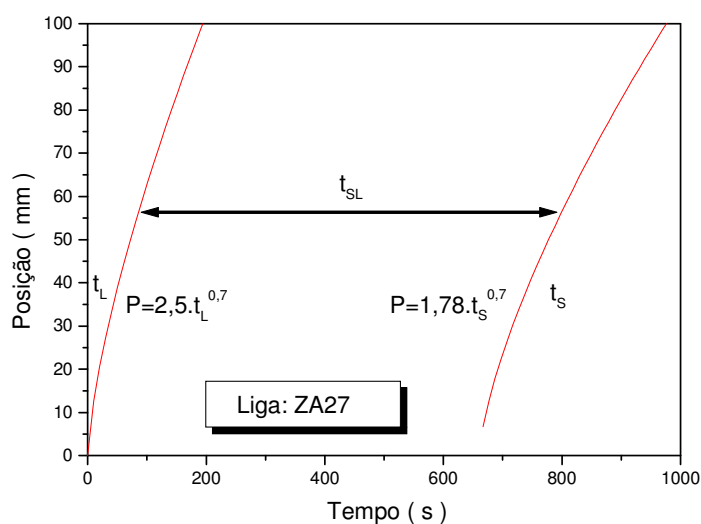


Figura 6.4 – Representação do tempo local de solidificação para a liga ZA27 com os termopares na altura de 20mm do fundo.

6.3 Correlação entre Espaçamento Dendrítico Secundário e Posição a Partir da Superfície do Lingote

A Figura 6.5 apresenta a equação experimental que correlaciona os espaçamentos dendríticos secundários e a posição relativa à interface metal/molde, de onde se obteve a lei experimental, determinada a partir de valores médios dentro de uma dispersão das medidas efetuadas para a liga estudada.

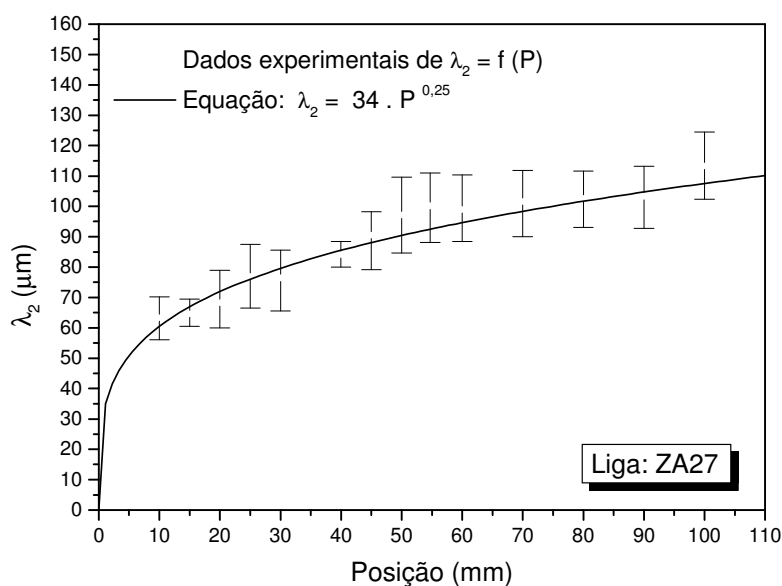
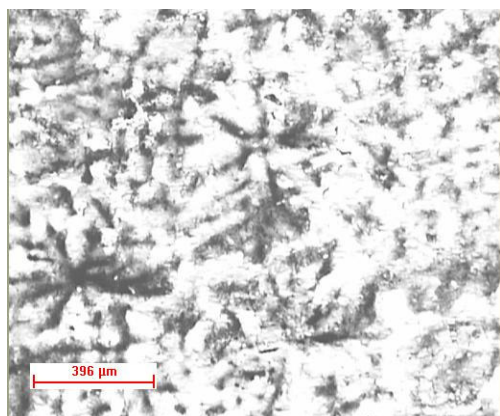
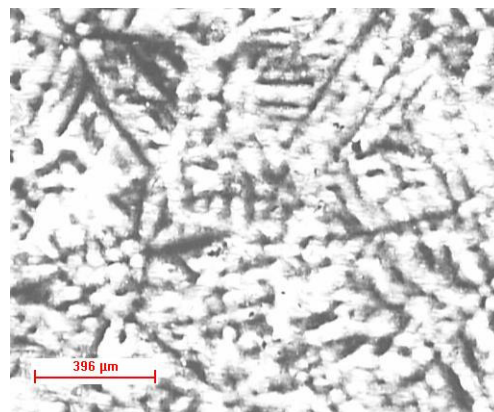


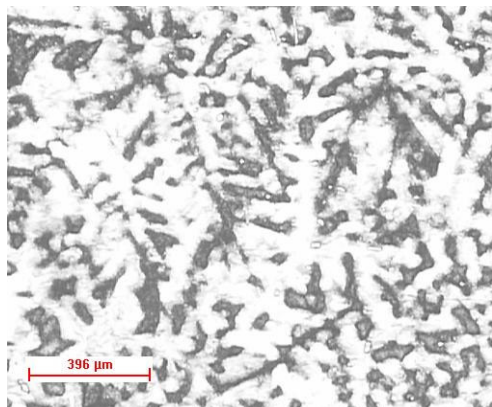
Figura 6.5 – Equação experimental de λ_2 em função da posição da interface metal/molde para a liga ZA27.



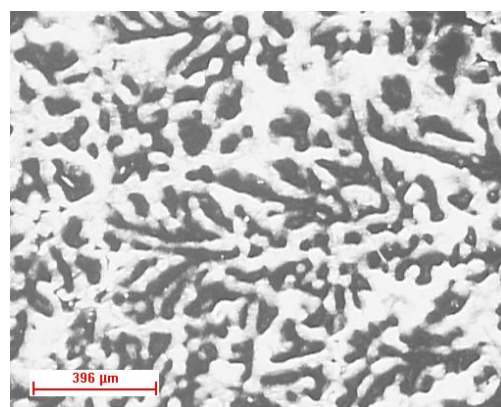
(Posição 10mm)



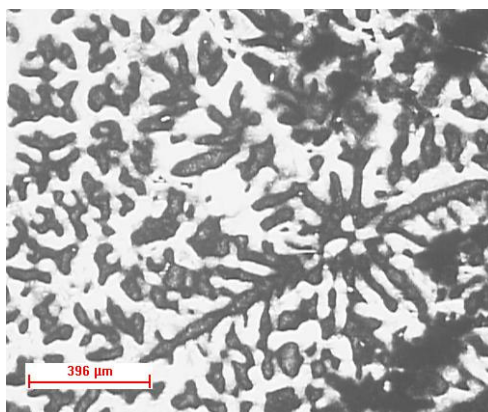
(Posição 20mm)



(Posição 30mm)



(Posição 60mm)



(Posição 80mm)

Figura 6.6 – Micrografias da liga ZA27 e respectivas posições relativas, com o mesmo aumento óptico (32 vezes), evidenciando o refino do espaçamento dendrítico secundário (barra de medida com 396μm).

As posições 0 e 5mm (a partir da interface metal/molde) não estão apresentadas na Figura 6.6, porque não permitem visualizações definidas dos espaçamentos dendríticos secundários e, conseqüentemente, suas medições são impossibilitadas.

6.4 Coeficiente de Transferência de Calor na Interface Metal/Molde (h_i)

A determinação desse coeficiente foi obtida por meio de registro do histórico térmico utilizando-se os termopares, um posicionado 3 mm à esquerda da interface metal/molde (localizado no molde), e outro, a 13 mm desta mesma interface (no metal). A Figura 6.7 apresenta as curvas de aquecimento do molde e resfriamento do metal, assim como a equação resultante determinada pelo método de comparação de perfis térmicos experimentais e simulados numericamente, discutido na partição 6 do Capítulo 5.

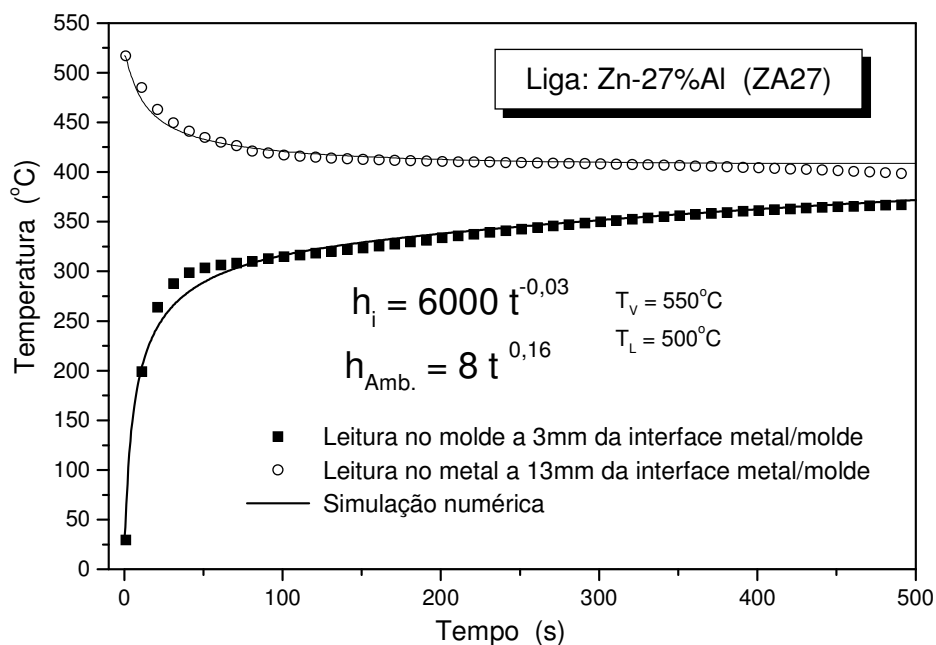


Figura 6.7 – Comparação dos perfis térmicos experimentais e numéricos para a liga ZA27.

Na comparação dos perfis térmicos experimentais com os resultados obtidos pelo método numérico, simulados via computador, nota-se que, nos instantes iniciais, existe uma certa discrepância entre os resultados, tanto no molde quanto no metal. No caso do metal, isso pode ser entendido pela presença das correntes de convecção no metal líquido, inerentes ao metal imediatamente vertido na cavidade. Essa convecção produz um certo nível de turbulência térmica nos instantes iniciais da solidificação, que pode ser detectado em todos ensaios realizados. No perfil gerado pelo modelo numérico isso não ocorre, pois ele apenas considera o preenchimento instantâneo da cavidade do molde. Por esse mesmo motivo e também pela cinética de aquecimento do molde, principalmente nos instantes iniciais, a simulação numérica e o resultado experimental no molde apresentam uma discrepância mais

considerável. Tal comportamento foi verificado em trabalhos anteriores [Quaresma, 1999; Osório, 2000; Goulart, 2005].

A Figura 6.8 apresenta a variação do coeficiente h_i em função do tempo, podendo ser observada uma maior queda dos valores de h_i nos instantes iniciais da solidificação, de valores elevados ($\cong 7500 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$) para valores mais baixos ($\cong 5240 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$) em 90 segundos, tempo que representa aproximadamente 18% do tempo total da solidificação para esta liga.

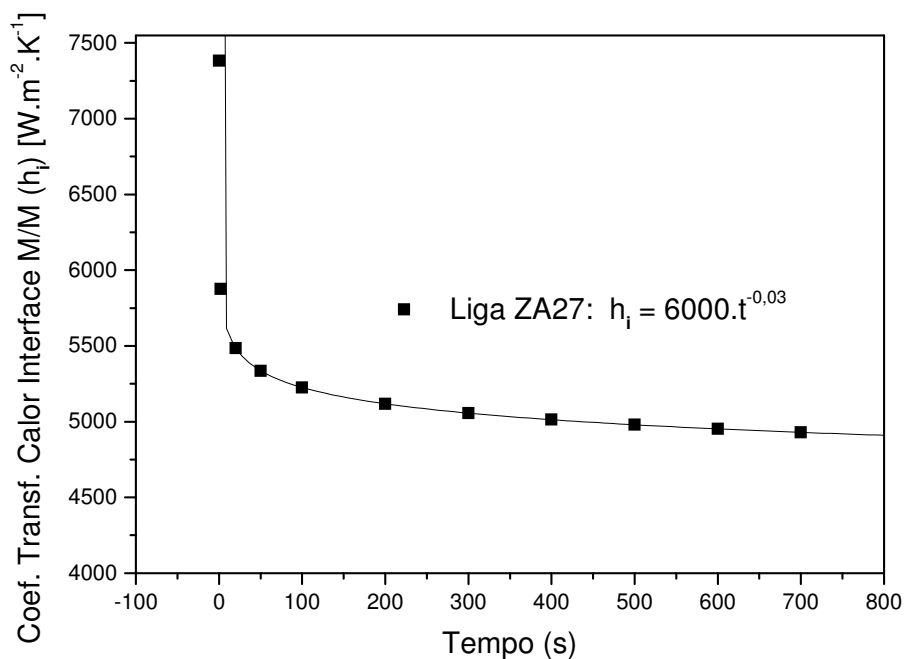


Figura 6.8 – Variação do coeficiente de transferência de calor metal/molde na solidificação unidirecional horizontal da liga ZA27.

A liga ZA27 apresenta grande intervalo de solidificação. Com ligas que apresentam este fenômeno, há maiores possibilidades de formação de canais interdendríticos mais longos que podem provocar movimento de fluido em sentido contrário ao da solidificação, ajudando

a melhorar o contato metal/molde, contribuindo para o transporte da carga térmica. Além disso, a contração volumétrica fica mais diluída para essas ligas, o que provoca a formação de um menor *gap* de ar e, em decorrência disso, gera perfis de evolução de h_i mais elevados que os observados para ligas de menor intervalo de solidificação. Algo análogo acontece com ligas do sistema Sn-Pb, após a concentração de 10% Pb até a concentração eutética, que também não apresentam variações muito significativas nos perfis de h_i [Quaresma, 1999].

De maneira geral, o coeficiente h_i apresenta, no início do processo de solidificação, uma queda brusca devido ao melhor contato térmico metal líquido e molde. Com a evolução da solidificação, e conseqüente formação do *gap*, os valores desse coeficiente decrescem mais lentamente.

Certamente, não se pode afirmar para todos os sistemas metálicos binários que, com o aumento do teor de soluto na liga ou do intervalo de solidificação, ocorre um decréscimo nos valores de h_i , pois é necessário o conhecimento da molhabilidade do material com o molde. É importante ainda lembrar que, tanto para o estudo ou averiguação da molhabilidade entre um metal e molde, quanto para a determinação dos coeficientes de transferência de calor, é de fundamental importância o conhecimento e a aferição das propriedades termofísicas das ligas a serem estudadas, uma vez que são diretamente dependentes dessas propriedades.

Alguns sistemas binários metálicos bastante investigados (Al-Cu, Al-Si) têm suas propriedades termofísicas retratadas por alguns autores [Quaresma, 1999; Rocha, 2003] e que, muitas vezes, possuem uma ampla dispersão dos valores dessas propriedades. Outros, entretanto, escassamente investigados, deixam uma lacuna em relação a essas informações e a única alternativa, consiste na estimativa das características termofísicas a partir daquelas exibidas pelos metais base.

Como exemplo de escassez de propriedades termofísicas, cita-se o sistema em estudo neste trabalho, quando as propriedades termofísicas da liga estudada foram determinadas utilizando-se uma ponderabilidade entre o material solvente e o soluto (Tabela 5.2), exceto m_L e k_o (calculados), e D_L e Γ obtidos do artigo de Tunca e Smith [Tunca & Smith, 1988]. A liga ZA27, com elevado teor de soluto, com a evolução do processo de solidificação passará a apresentar o líquido remanescente em composição eutética, na qual se desconhecem as propriedades termofísicas, podendo divergir apreciavelmente daquelas obtidas a partir das características dos dois metais base, o zinco e o alumínio. No entanto, os resultados mostraram-se satisfatórios e com aceitável dispersão ou discrepância entre experimental e calculado.

6.5 Correlação entre a Velocidade de Deslocamento da Isoterma *Liquidus* (V_L), Tempo de Passagem da Isoterma *Liquidus* (t_L), Posição em Relação à Interface Metal/Molde e Espaçamento Dendrítico Secundário (λ_2)

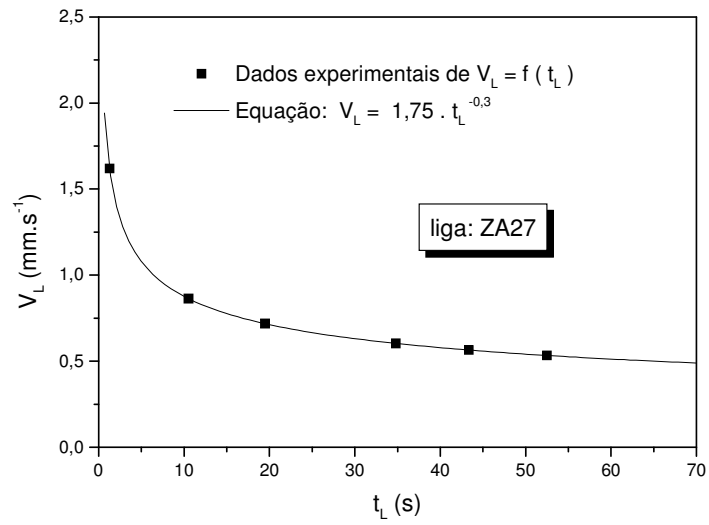
Admitindo-se que a temperatura da ponta da dendrita seja igual à temperatura *liquidus* (T_L), V_L será igual à velocidade da ponta da dendrita, ou seja, velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*.

As Figuras 6.9 (a) e (b) apresentam as relações $V_L=f(t_L)$ e $V_L=f(P)$, respectivamente, utilizando-se valores experimentais, frisando que os valores de V_L foram obtidos da seguinte equação:

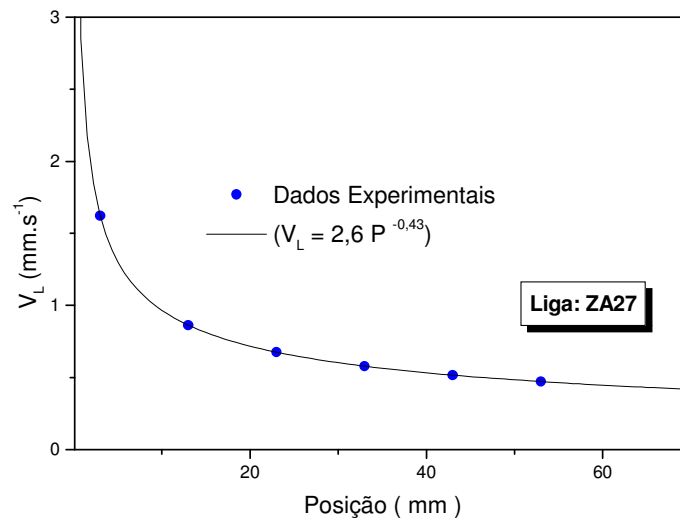
$$V_L = \frac{\partial P}{\partial t} \quad [\text{mm.s}^{-1}] \quad , \quad (6.2)$$

em que: ∂P = derivada da posição [mm]; e

∂t = derivada do tempo [s].



(a)



(b)

Figura 6.9 – Variação da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* (V_L) com: (a) o tempo e (b) a posição.

A Figura 6.10 apresenta uma comparação entre velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* (V_L) experimental e analítica, ambas em função da posição em relação à interface metal/molde. O valor de V_L calculado analiticamente é obtido em função das características termofísicas e do coeficiente de transferência de calor na interface metal/molde, e dado por [Garcia, 2001]:

$$V_L = \frac{2\alpha_{SL}\phi_2^2}{\left[\frac{2\kappa_S\phi_2(T_{sol} - T_o)}{n\sqrt{\pi}(T_{liq} - T_o)\exp(\phi_1^2)[M + \text{erf}(\phi_1)]h_i} \right] + S_L} \quad [\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}] \quad (6.3)$$

em que: α_{SL} = difusividade térmica da região pastosa (*mushy zone*) [$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$];

ϕ_1 e ϕ_2 = constantes de solidificação associadas ao deslocamento das isotermas *liquidus* e *solidus*;

K_S = condutividade térmica do sólido ou metal sólido [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$];

T_{sol} = temperatura de não-equilíbrio *solidus* [K];

T_o = temperatura ambiente [K];

T_{liq} = temperatura *liquidus* [K];

$n = \left(\frac{\alpha_S}{\alpha_{SL}} \right)^{1/2}$, que depende das difusividades térmicas do metal sólido e da região

pastosa (*mushy zone*);

$M = \left(\frac{\kappa_S c_S \rho_S}{\kappa_M c_M \rho_M} \right)^{1/2}$, que depende das difusividades térmicas do sólido e do material

do molde;

h_i = coeficiente de transferência de calor na interface metal/molde [$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$]; e

S_L = posição da isoterma *liquidus* em relação à interface metal/molde [mm].

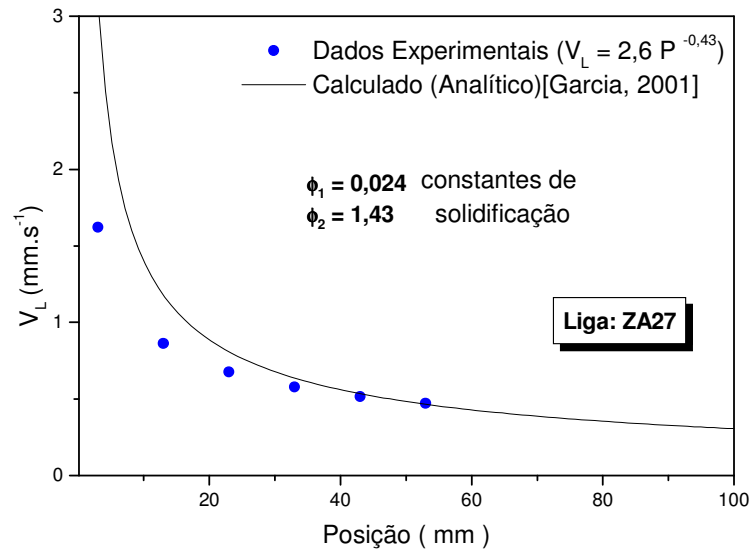


Figura 6.10– Comparação entre as velocidades de deslocamento da isoterma *liquidus* (V_L) experimental e analítica, com a posição.

Constata-se que há uma certa disparidade entre os resultados (experimental e analítico) principalmente para as posições próximas à interface metal/molde. Deve-se ressaltar que os valores das propriedades termofísicas foram estimados devido à ausência de dados na literatura especializada. Tais valores influenciam a simulação do coeficiente de transferência

de calor na interface metal/molde (h_i) e, conseqüentemente, a análise analítica $V_L=f(P)$, pois esta depende das propriedades termofísicas e de h_i da liga estudada. Além disto, correntes de convecção decorrentes do processo de vazamento influenciam a troca térmica nos instantes iniciais, o que não é previsto no modelo analítico.

A Figura 6.11 apresenta uma comparação entre espaçamento dendrítico secundário (λ_2) e velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* (V_L) experimental com valores de λ_2 e V_L obtidos pelo modelo teórico de Bouchard e Kirkaldy [Bouchard & Kirkaldy, 1997], descrito no capítulo 2 (partição 6.2.1), e que também depende das propriedades termofísicas do material.

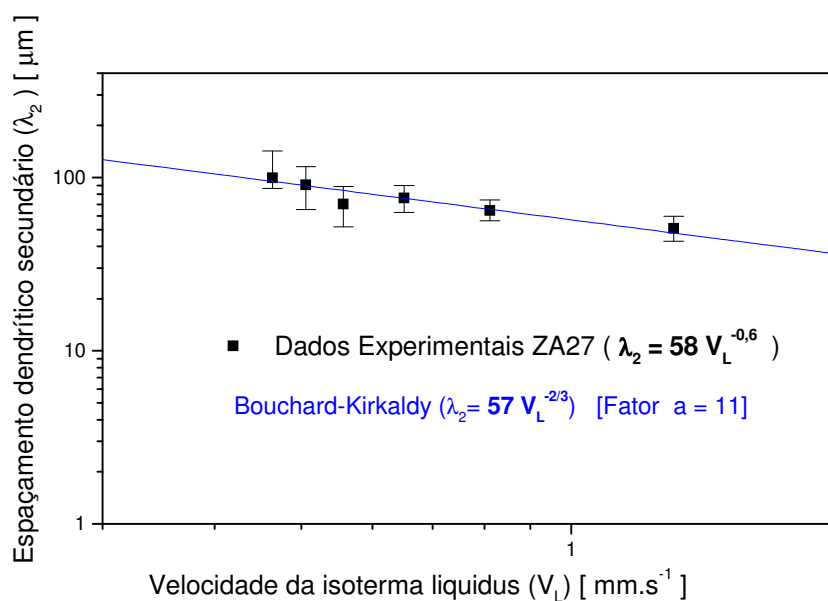


Figura 6.11 – Comparação entre $\lambda_2 = f(V_L)$ experimental e teórico.

Constata-se que há uma certa concordância entre os valores experimentais com os valores do modelo teórico, ambos elucidando $\lambda_2 = f(V_L)$. Vale ressaltar que Bouchard e Kirkaldy [Bouchard & Kirkaldy, 1997] recomendam o valor do fator de calibração (a) de 4

a 11. No caso da liga em estudo (ZA27), o fator de calibração que oferece melhor concordância é $a=11$, conforme apresentado na figura anterior.

6.6 Correlação entre os Espaçamentos Dendríticos Secundários (EDS), Limite de escoamento (LE ou σ_e) e o Limite de Resistência à Tração (LRT ou $\sigma_{m\acute{a}x.}$)

Para a determinação da relação entre os espaçamentos dendríticos secundários (EDS ou λ_2), o limite de escoamento (LE ou σ_e) e o limite de resistência à tração (LRT ou $\sigma_{m\acute{a}x.}$), primeiramente foi necessário conhecer o comportamento desses espaçamentos dendríticos ao longo das posições específicas, chegando-se aos perfis e equações que retratassem esse comportamento, conforme apresentados na partição 3 deste mesmo capítulo.

Determinada a correlação $\lambda_2=f(\text{Posição})$, foi providenciada a confecção de corpos-de-prova, destinados aos ensaios de tração. Esses corpos-de-prova foram retirados de posições específicas, nas quais se conheciam os valores dos espaçamentos dendríticos secundários. Tendo-se então os resultados do ensaio de tração para cada posição, representado pelo limite de escoamento, limite de resistência à tração e deformação do material e além também conhecendo-se também o arranjo microestrutural em cada uma dessas posições, foi possível correlacionar $\sigma_e=f(\lambda_2)$ e $\sigma_{m\acute{a}x.}=f(\lambda_2)$.

A Figura 6.12 apresenta os resultados dos ensaios de tração, aos quais foram submetidos os corpos-de-prova da liga ZA27 retirados de posições específicas. No caso, essas posições são identificadas como Posição 3, Posição 8 e Posição 13, representando as distâncias de 15,5; 40,5 e 70,5 mm a partir da interface metal/molde, respectivamente. Na

mesma figura também são apresentadas as microestruturas formadas, representando tais posições. Para melhor entendimento da relação entre as posições específicas e as distâncias, recomenda-se consultar o Capítulo 5 na partição 7, Figura 5.11(a) e Tabela 5.3.

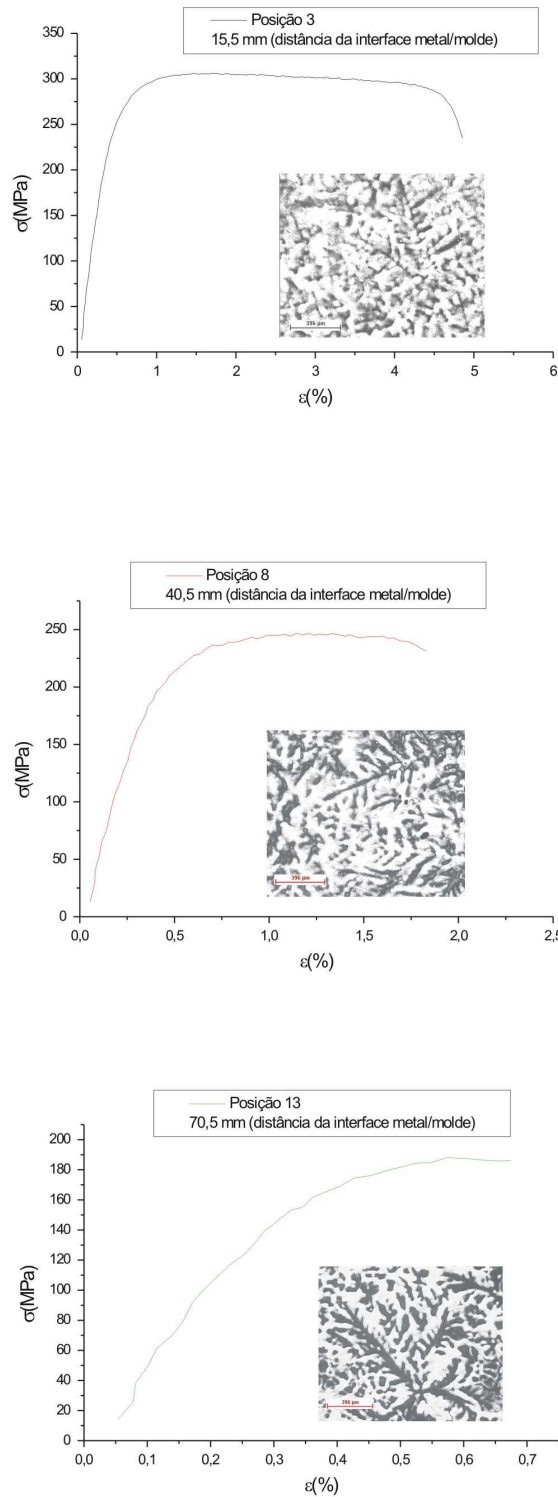


Figura 6.12– Curvas tensão–deformação (convencionais) para a liga ZA27, obtidas de corpos-de-prova retirados das posições identificadas e associadas à microestrutura.

A Figura 6.13 apresenta uma comparação entre os resultados experimentais da tensão de tração versus deformação para as três posições consideradas na figura anterior. Na Posição 3 são obtidos os maiores valores para o limite de resistência à tração e o limite de escoamento, por estar mais próxima à interface metal/molde, ou seja, a parede do molde que absorve mais rapidamente a carga térmica liberada pelo metal líquido, forçando um arranjo refinado dos braços dendríticos. Percebe-se que há uma grande influência na resistência mecânica da liga da posição com relação à interface metal/molde uma vez que, em um sistema de solidificação unidirecional, esta posição influenciará no arranjo microestrutural.

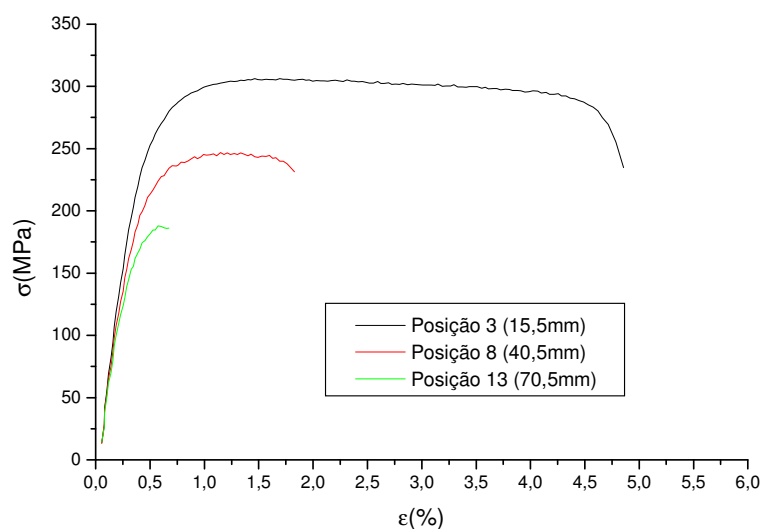


Figura 6.13– Comparação das curvas tensão–deformação (convencionais) para a liga ZA27, considerando as posições 3, 8 e 13 .

A Tabela 6.1 apresenta os valores de resistência mecânica (analisada considerando σ_e e $\sigma_{m\acute{a}x.}$) da liga ZA27, constata-se que há perda de resistência mecânica conforme distancia-se da interface metal/molde.

Tabela 6.1– Valores de σ_e e $\sigma_{m\acute{a}x.}$ e suas respectivas posições e distâncias em relação à interface metal/molde.

Posição em relação à interface metal/molde	Distância (mm)	σ_e (MPa)	$\sigma_{m\acute{a}x.}$ (MPa)
3	15,5	260	300
8	40,5	235	258
13	70,5	173	228

A Figura 6.14 apresenta uma correlação entre os resultados experimentais do limite de resistência à tração ($\sigma_{m\acute{a}x.}$) e os correspondentes valores médios de EDS medidos em cada corpo-de-prova.

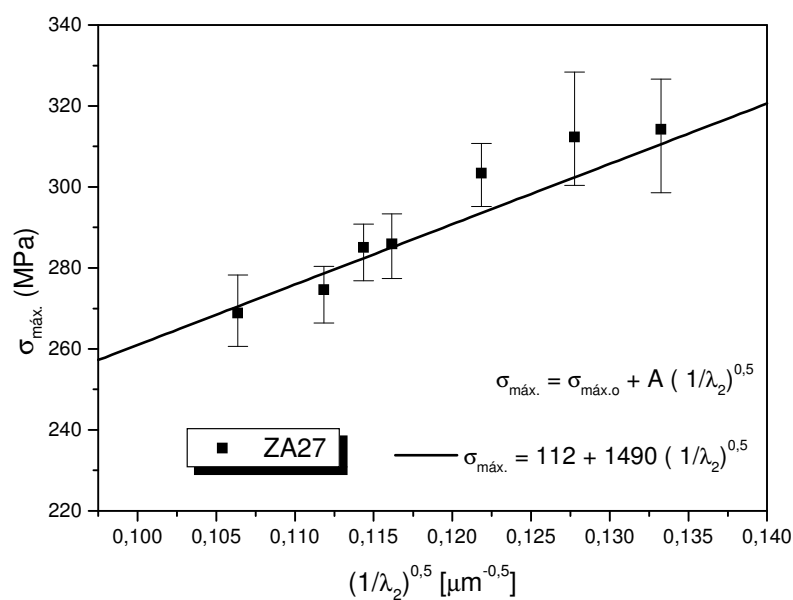


Figura 6.14 – Relação do limite de resistência à tração ($\sigma_{m\acute{a}x.}$) com espaçamentos dendríticos secundários (λ_2) para a liga ZA27.

Analisando-se a equação experimental de $\sigma_{\text{máx.}} = f(\lambda_2)$, verifica-se que $\sigma_{\text{máx.o}}$ representa um valor mínimo de resistência mecânica (considerando o limite de resistência à tração), mesmo o material apresentando elevados valores para os espaçamentos dendríticos secundários. Ainda analisando a equação experimental, apresentada na Figura 6.14, observa-se que o coeficiente **A** é o responsável pela inclinação da reta que define o perfil da equação experimental para a liga, o que retrata a maior ou menor influência de λ_2 sobre o limite de resistência à tração.

A Figura 6.15 apresenta uma correlação entre os resultados experimentais do limite de escoamento (σ_e) e os correspondentes valores médios de EDS medidos em cada corpo-de-prova. Vale ressaltar que a liga ZA27 não apresenta o patamar de escoamento nítido, tornando-se necessário utilizar o método da pré-deformação de 0,2%, conforme apresentado na Figura 3.4(a) do capítulo 3, partição 2.2.1.

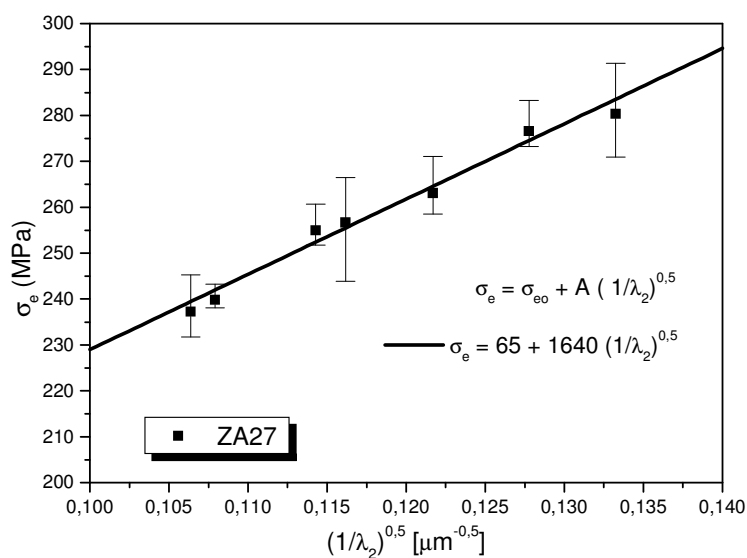


Figura 6.15 – Relação do limite de escoamento (σ_e) com espaçamentos dendríticos secundários (λ_2) para a liga ZA27.

Analisando-se a equação experimental de $\sigma_e = f(\lambda_2)$, verifica-se que σ_{e0} representa um valor mínimo de resistência mecânica (considerando o limite de escoamento), mesmo o material apresentando elevados valores para os espaçamentos dendríticos secundários. Ainda analisando a equação experimental apresentada na Figura 6.15, observa-se que o coeficiente **A** é o responsável pela inclinação da reta que define o perfil da equação experimental para a liga, o que retrata a maior ou menor influência de λ_2 sobre o limite de escoamento do material.

A Figura 6.16 apresenta uma comparação entre as duas relações: $\sigma_e = f(\lambda_2)$ e $\sigma_{m\acute{a}x.} = f(\lambda_2)$. Constata-se que, dependendo da posição adotada com relação à interface metal/molde, e conseqüentemente do arranjo microestrutural obtido, obtêm-se em posições muito distantes da interface metal/molde valores de limite de resistência à tração menores do que os valores de limite de escoamento para posições muito próximas desta interface. Por exemplo, a Posição 3 (a 15,5mm de distância da interface metal/molde) apresenta $\sigma_e \cong 260\text{MPa}$ e $\sigma_{m\acute{a}x.} \cong 300\text{MPa}$, e a Posição 13 (a 70,5mm da interface metal/molde) apresenta $\sigma_e \cong 173\text{MPa}$ e $\sigma_{m\acute{a}x.} \cong 228\text{MPa}$. Percebe-se uma variação entre σ_e e $\sigma_{m\acute{a}x.}$ de 13 a 15%.

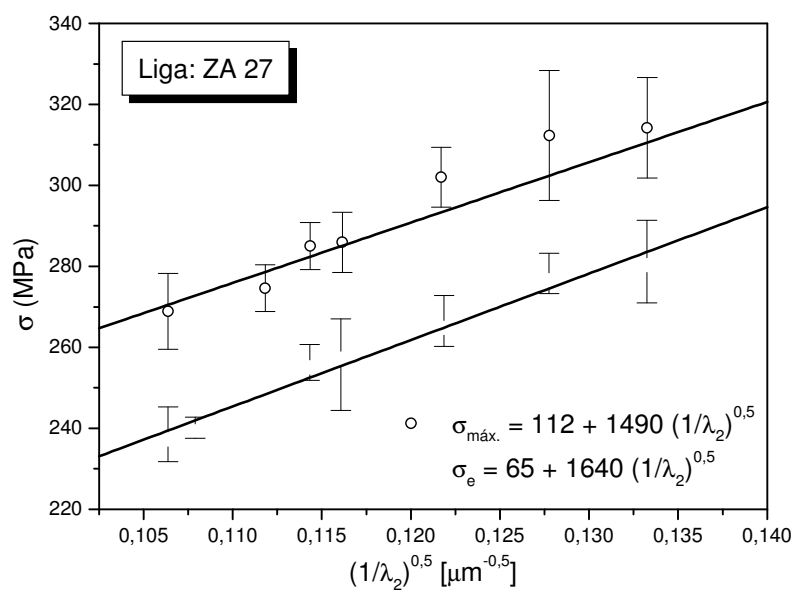


Figura 6.16 – Comparação entre as duas relações: $\sigma_e = f(\lambda_2)$ e $\sigma_{máx} = f(\lambda_2)$.

Alguns estudos utilizam modelos analíticos que descrevem os fenômenos de solidificação para determinar analiticamente equações que expressem os parâmetros térmicos envolvidos no fenômeno de solidificação [Garcia, 1984; Quaresma, 1999; Osório, 2000]. Também determinam analiticamente o arranjo microestrutural em função dos parâmetros térmicos [Tunca & Smith, 1988; Bouchard & Kirkaldy, 1997].

A expressão do limite de resistência à tração ($\sigma_{máx.}$) em função de EDS, obtida experimentalmente para a liga ZA27 apresentada anteriormente, se devidamente agregada às equações analíticas anteriormente citadas, permitem a determinação de caminhos para programação das propriedades mecânicas em função das características ou condições estabelecidas durante o processo de solidificação. A importância da interligação em série dessas expressões está exatamente na possibilidade de averiguação não só qualitativa, mas

também quantitativa de uma eventual modificação dos parâmetros de solidificação, para que um determinado nível de resistência mecânica seja alcançado.

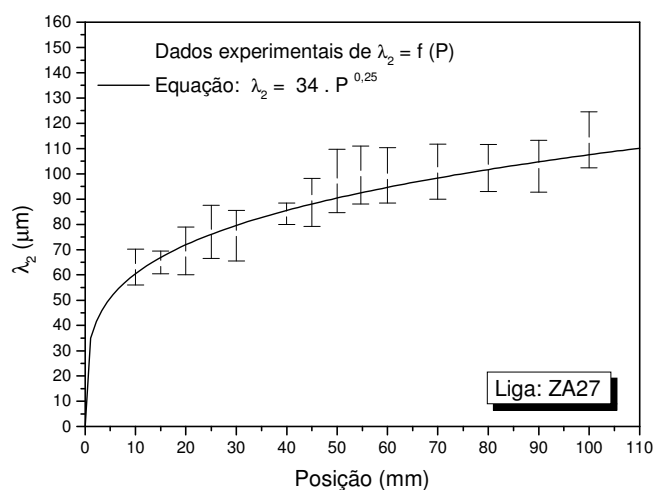
Um grande empecilho nesses estudos ocorre quando não se conhece a gama de propriedades referentes ao material estudado, principalmente as propriedades termofísicas, que possuem um elevado nível de sensibilidade nos resultados analíticos ou numéricos dos parâmetros térmicos e outros parâmetros dependentes dessas propriedades.

6.7 Influência Microestrutural na Resistência à Corrosão

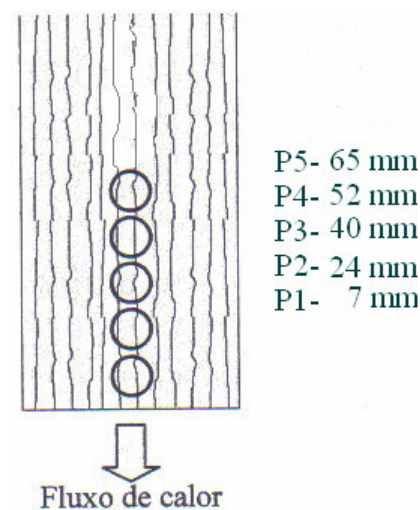
Tem sido reportado na literatura que espaçamentos dendríticos são muito mais susceptíveis às melhorias nos resultados de tendência de resistência à corrosão que a formação macromorfológica, seja colunar ou equiaxial. Observa-se isso, tratando-se de ligas, pois quando o estudo foca-se em metais puros o efeito do tipo e tamanho da macromorfologia apresenta uma maior influência no comportamento contra o fenômeno corrosivo [Osório et al., 2005].

Na Figura 6.17 (a) são apresentados exemplos típicos da evolução experimental dos espaçamentos dendríticos secundários como função da posição da interface metal/molde para a liga Zn-27%Al.

A lei experimental representada na Figura 6.17 (a) é obtida de valores médios de λ_2 . Os espaçamentos dendríticos secundários mostram-se em ordem de crescimento com o aumento da distância da interface metal/molde, devido à queda na eficiência na extração de calor relacionada à taxa de resfriamento.



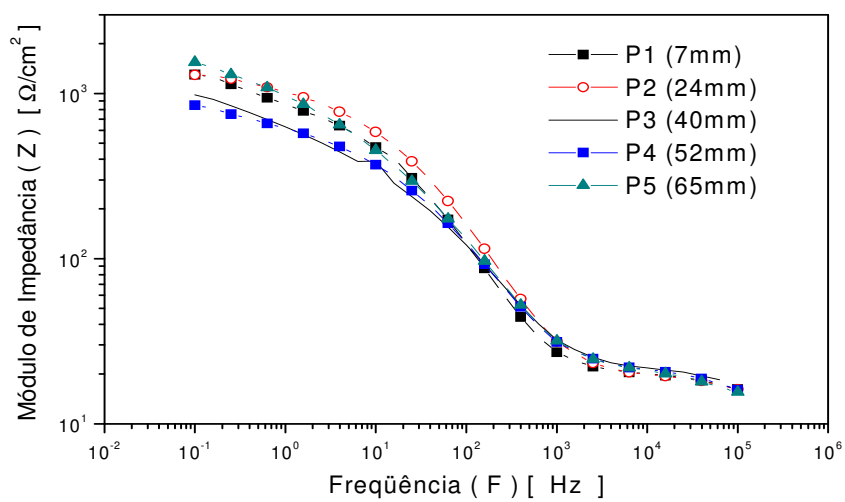
(a)



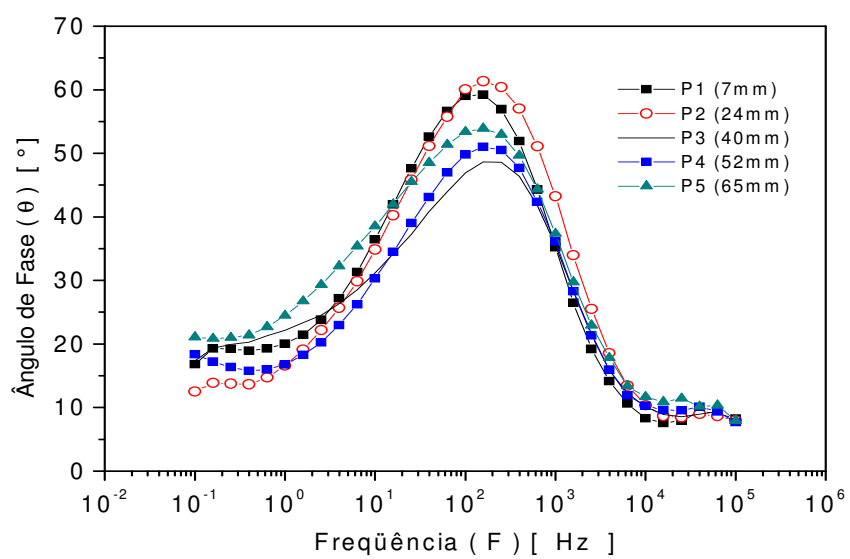
(b)

Figura 6.17 – (a) Análise experimental $\lambda_2 = f(P)$; e (b) representação das posições em relação à interface metal/molde consideradas na amostra para os ensaios de corrosão.

As Figuras. 6.18 (a) e (b) apresentam resultados de EIE nas representações *Bode* e *Bode-Phase* para a liga chamada ZA27 em diferentes posições da interface metal/molde. Cada posição está correlacionada a um determinado valor de λ_2 , conforme apresentado na Tabela 6.2.



(a)



(b)

Figura 6.18 – Resultados de EIE em representações: *Bode* (a) e *Bode-Phase* (b) para a liga ZA27.

Tabela 6.2– Representação esquemática entre as posições em relação à interface metal/molde e os espaçamentos dendríticos secundários.

Posição	Distância da interface metal/molde (mm)	λ_2 (μm)
1	7	55,30
2	24	75,25
3	40	85,50
4	52	91,30
5	65	96,54

Observação: Os valores de λ_2 foram obtidos pela lei experimental $\lambda_2 = 34.P^{0,25}$, apresentada na Figura 6.17 (a).

Uma comparação nos resultados experimentais de EIE (Espectroscopia de Impedância Eletroquímica), nas representações de *Bode* e *Bode-Phase*, entre as posições 1 e 2, permite observar que a posição 2 apresenta uma melhor tendência na resistência à corrosão que a posição 1. Atribui-se esse fato à formação microestrutural. Esse efeito está em concordância com o trabalho de Osório reportado para uma liga do mesmo sistema Zn-Al, com teor de alumínio de 25% [Osório et al., 2005]. No entanto, análises nas posições 3, 4 e 5 apresentam menores valores tanto para módulo de impedância (Z), quanto para ângulo de fase(θ). Isso atribui-se ao maior nível de porosidade que se encontra nas amostras obtidas nesse estudo, que se utilizou de um arranjo experimental em molde permanente (molde maciço), além da

situação de vazamento do metal líquido que inevitavelmente causa convecções e maior turbulência que os experimentos de solidificação utilizados por Osório e colaboradores. Estes últimos utilizaram molde refrigerado e não houve vazamento do metal líquido. Contudo, observaram-se nas últimas posições (exceto na posição 5), mesmo apresentando porosidade, que o aumento nos valores de espaçamentos dendríticos secundários (estrutura mais grosseira) proporciona uma melhor tendência de resistência à corrosão. A posição 5 apresenta um nível elevado de porosidades que compromete a resistência à corrosão da liga ZA27. Essa tendência é diferente daquela observada por Osório e colaboradores, quando se reportam às ligas hipoeutéticas, como por exemplo a liga Zn-4%Al [Osório et al., 2005].

A Figura 6.19 apresenta as curvas de polarização obtidas para a liga ZA27. A análise dessas curvas permite também concluir que uma estrutura mais grosseira apresenta melhor tendência de resistência à corrosão que a estrutura mais refinada. Esses resultados apresentam concordância com a análise qualitativa dos ensaios de EIE e também vêm ao encontro dos resultados reportados em literatura, conforme já relatado no Capítulo 4.

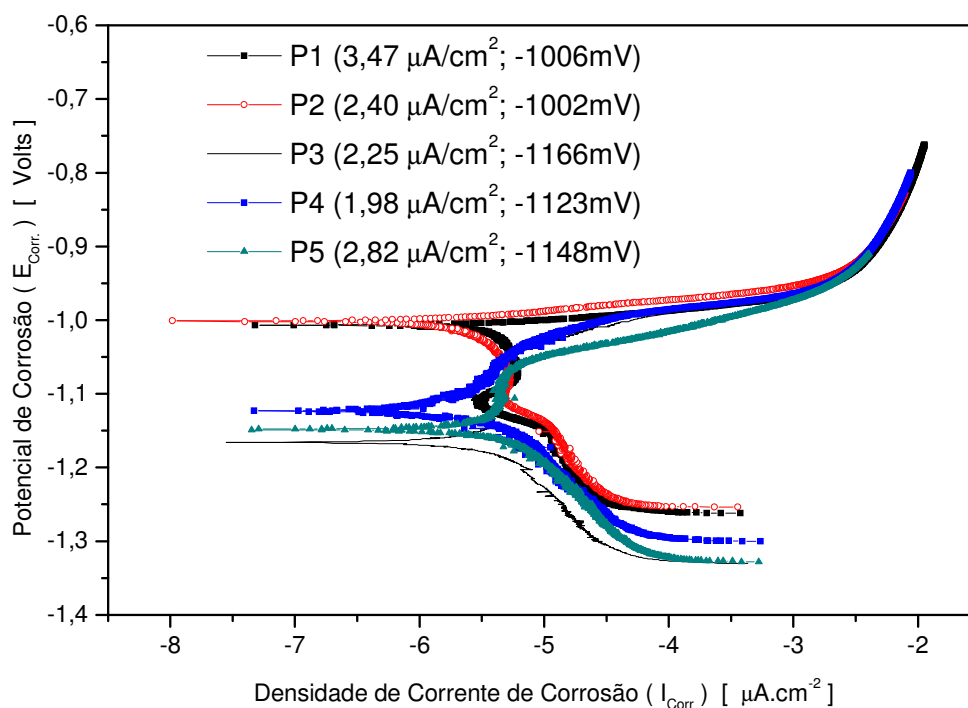


Figura 6.19 – Comparação das curvas de polarização para a liga Zn-27 % Al como função da posição da interface metal/molde.

A Figura 6.20 apresenta os valores de taxa de corrosão, obtidos das curvas de polarização por intermédio do método de extrapolação Tafel [Apud Osório, 2004], para a liga ZA27 como função da posição ou distância da interface metal/molde. Sabe-se que cada posição está correlacionada com diferentes valores medianos de espaçamentos dendríticos secundários (Tabela 6.2).

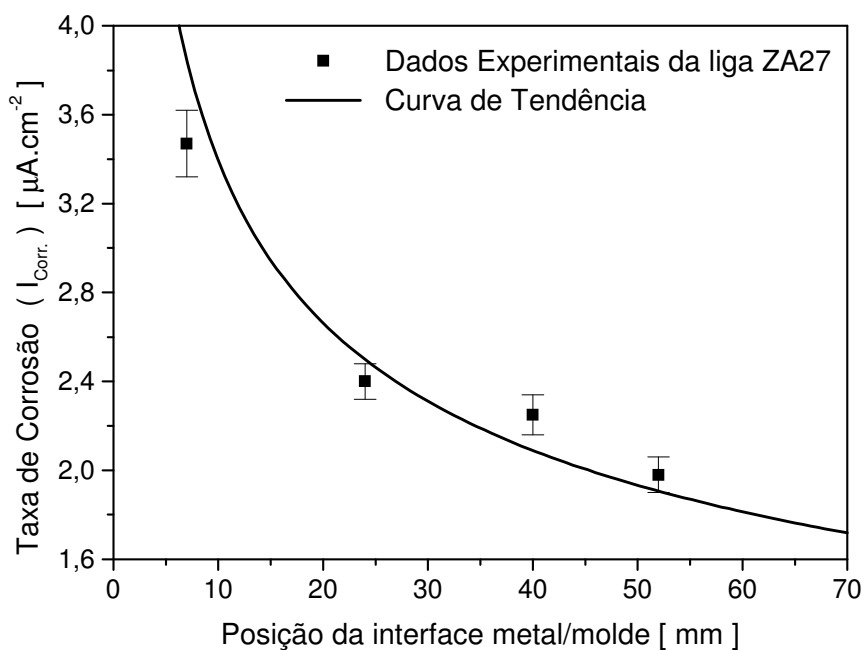


Figura 6.20 – Variação da taxa de corrosão como função da posição da interface metal/molde.

Assim, os resultados experimentais demonstram que a tendência de aumento na resistência à corrosão da liga hipereutética Zn-27%Al está correlacionada com espaçamentos dendríticos secundários mais grosseiros. Torna-se importante lembrar que o fenômeno de rejeição de soluto nessa liga é oposto ao fenômeno observado nas ligas hipoeutéticas, ou seja, a liga ZA27 apresenta $k_o > 1$.

Em decorrência do diferente comportamento anódico/catódico do alumínio e do zinco, estruturas dendríticas grosseiras e refinadas apresentam diferentes resultados em termos da resistência à corrosão [Osório et al., 2005]. A Figura 6.21 apresenta micrografias típicas para as ligas hipoeutética e hipereutética do sistema Zn-Al. A região escura está associada com uma solução sólida rica em alumínio e a região clara representa uma solução rica em zinco.

Desta forma, pode-se dizer que a matriz dendrítica para a liga Zn-4%Al é rica em zinco e a região interdendrítica, em alumínio. Por outro lado, observam-se nas microestruturas das ligas hipereutéticas regiões escuras associadas a uma solução rica em alumínio (matriz dendrítica) e as claras ao zinco (região interdendrítica), conforme apresentado na Figura 6.21 (b) e (c).

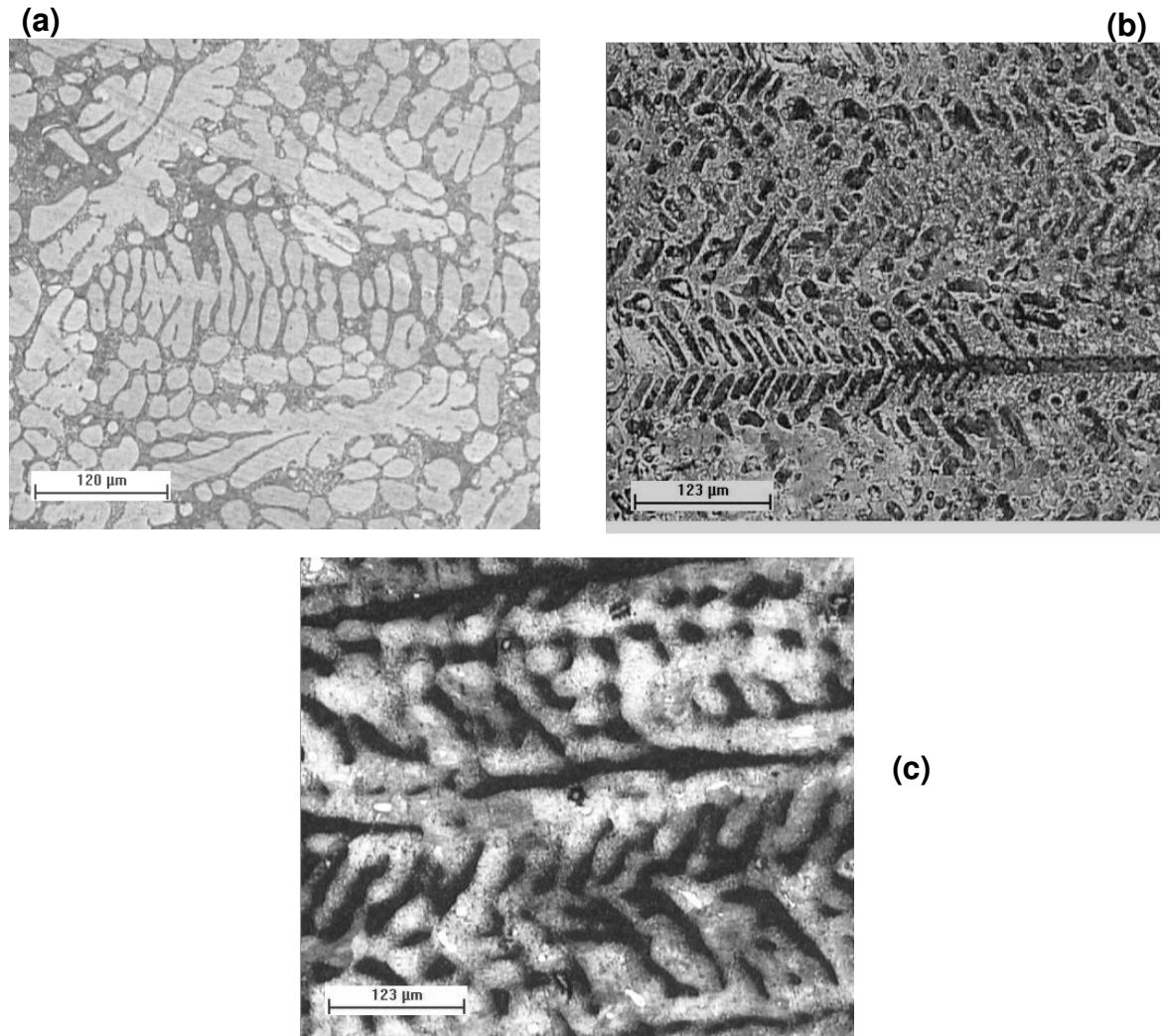


Figura 6.21 – Micrografias obtidas em microscópio óptico da liga hipoeutética Zn-4%Al (a) em que regiões claras e escuras são soluções ricas em zinco e alumínio, respectivamente, e ligas hipereutéticas Zn-12 % Al (b) e Zn-25 % Al (c), em que regiões escuras e claras são soluções ricas em alumínio e zinco, respectivamente. Ampliação: 100x; Ataque Químico: Palmerston [Osório et al., 2005].

Os resultados experimentais obtidos confirmam que os contornos dos grãos e o interdendrítico das ligas hipoeutéticas são ricos em alumínio e uma estrutura dendrítica mais refinada conduzem a resultados de maior resistência à corrosão que uma estrutura dendrítica grosseira. De outro modo, em uma estrutura dendrítica mais grosseira, melhores resultados de resistência à corrosão são obtidos para ligas hipereutéticas. Em geral, isso está correlacionado ao volume do elemento menos nobre, no caso o zinco, formando regiões mais propícias ao ataque corrosivo, ora compondo a matriz dendrítica (liga hipoeutética), ora disperso nos contornos e no interdendrítico (liga hipereutética) [Osório et al., 2005].

Baseando-se nos resultados experimentais apresentados nesse trabalho é possível concluir, para ligas na condição de fundido, que existe uma forte correlação entre a resistência à corrosão e a rede dendrítica resultante do processo de solidificação. Três importantes fatores afetam a resistência à corrosão:

- i) a taxa de resfriamento que define a rede dendrítica;
- ii) o fenômeno de redistribuição de soluto que depende do bi-metálico soluto/solvente de cada liga estudada; e
- iii) o comportamento anódico ou catódico do bimetálico.

Do ponto de vista eletroquímico, sabe-se que o alumínio apresenta um comportamento mais nobre que o zinco. Assim, ligas hipoeutéticas imersas em meio agressivo ativam as regiões ricas em alumínio como uma barreira anódica ao fenômeno corrosivo, protegendo a matriz rica em zinco. Em contrapartida, as regiões ricas em zinco funcionam como regiões de proteção catódica, nas ligas hipereutéticas em termos de resistência à corrosão. A

microestrutura levemente grosseira torna-se interessante, porém com uma menor porção possível de porosidade e defeitos [Osório et al., 2005].

Um outro importante aspecto a ser observado é que, no caso específico dessa liga Zn-27% Al, tem-se uma estrutura mais refinada contribuindo para melhoria na resposta mecânica, ao mesmo tempo em que a resistência à corrosão é diminuída (aumento na taxa de corrosão). Por outro lado, uma estrutura grosseira representa queda nos valores de resistência mecânica (conforme apresentado na partição 6 desse capítulo) e considerável melhoria na tendência de resistência de corrosão dessa liga (queda na taxa de corrosão). Considerando-se que a resistência à corrosão possa ser representada pelo inverso da taxa de corrosão, a Fig.6.22 apresenta a variação da resistência à corrosão e valores de limite de resistência à tração para a liga ZA27 como função da posição em relação à interface metal/molde. A partir da Fig. 6.22, permite-se afirmar que existe uma faixa de valores de espaçamentos dendríticos secundários, isto é, uma faixa de condições operacionais e variáveis de solidificação que possibilitam obter valores, em que se pode conciliar bons valores de resistência mecânica e de resistência à corrosão para o sistema de solidificação estudado (unidirecional, transitório e com molde maciço) para determinadas posições com relação à interface metal/molde.

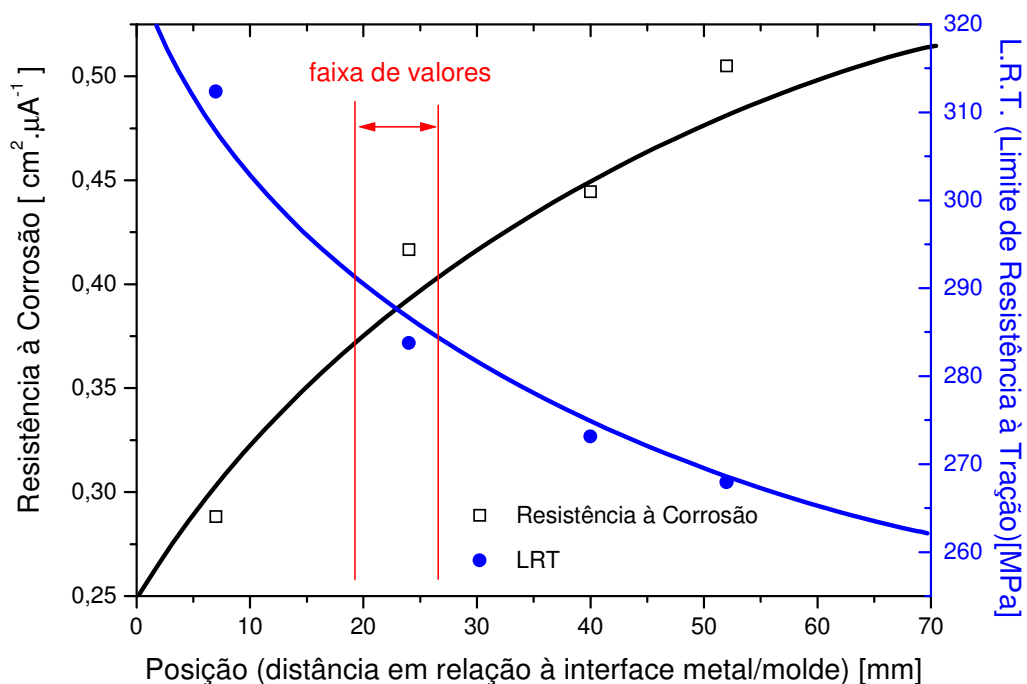


Figura 6.22 – Relação entre resistência à corrosão, LRT e posição em relação à interface metal/molde.

Constata-se que a faixa de valores (citada anteriormente) está entre as posições 19 e 26 mm, que representa uma faixa de EDS entre 70 e 85 μm aproximadamente, obtendo-se valores de LRT entre 280 e 295 MPa, respectivamente, e valores de resistência à corrosão entre 0,35 e 0,41 [$\text{cm}^2 \cdot \mu\text{A}^{-1}$]. Saliente-se que a resistência à corrosão é considerada como o inverso da taxa de corrosão ($I_{\text{Corr.}}$). Através do estudo realizado, torna-se possível obter determinados valores de resistência mecânica e de resistência à corrosão para a liga ZA27 em função do sistema de solidificação, adequando dessa forma as propriedades do material com a sua aplicação.

Capítulo 7

7 Conclusões e Propostas para Trabalhos Futuros

7.1 Conclusões

Os resultados experimentais obtidos e a correlação realizada entre os parâmetros térmicos de solidificação, microestrutura, resistência mecânica e resistência à corrosão permitem a extração das seguintes conclusões:

7.1.1 A análise microestrutural da liga estudada (ZA27) revela que os espaçamentos dendríticos secundários são mais refinados em distâncias mais próximas da interface metal/molde, o que concorda com trabalhos anteriores [Quaresma, 1999; Osório, 2000; Osório e Garcia, 2002; Goulart, 2005].

7.1.2 Das análises realizadas em amostras devidamente preparadas, monitorizando-se e medindo os espaçamentos dendríticos secundários (λ_2) em posições específicas distribuídas no comprimento total do lingote, obteve-se uma relação experimental que expressa λ_2 em função da distância relativa à interface metal/molde:

$$\lambda_2 = 34.P^{0,25} \quad [\mu\text{m}] \quad .$$

7.1.3 O deslocamento das isothermas *liquidus* e *solidus* em função da posição a partir da superfície do lingote fornece as seguintes relações experimentais:

$$P = 2,5 \cdot t_L^{0,7} \quad [\text{mm}] \quad ; \quad (\text{isoterma } liquidus) \quad ; e$$

$$P = 1,78 \cdot t_S^{0,7} \quad [\text{mm}] \quad ; \quad (\text{isoterma } solidus) \quad .$$

7.1.4 O método utilizado para a determinação do coeficiente de transferência de calor metal/molde (h_i), em função do tempo, emprega a superposição teórica/experimental de perfis de temperatura, demonstra-se confiável e conduz à seguinte expressão:

$$h_i = f(t) \quad h_i = 6000 \cdot t^{-0,03} \quad [\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}] \quad .$$

7.1.5 Por intermédio da correlação entre velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* (V_L), do tempo de passagem da isoterma *liquidus* (t_L), da posição em relação à interface metal/molde e do espaçamento dendrítico secundário (λ_2), são obtidas as seguintes relações experimentais:

$$V_L = f(t_L) \quad V_L = 1,75 \cdot t_L^{-0,3} \quad [\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}] \quad ;$$

$$V_L = f(P) \quad V_L = 2,6 \cdot P^{-0,43} \quad [\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}] \quad ; e$$

$$\lambda_2 = f(V_L) \quad \lambda_2 = 58 \cdot V_L^{-0,6} \quad [\mu\text{m}] \quad .$$

Conclui-se que a equação experimental $\lambda_2 = f(V_L)$ apresenta semelhança consistente e concordante com resultados constantes da literatura especializada para outros sistemas metálicos [Bouchard & Kirkaldy, 1997].

7.1.6 Na análise de resistência mecânica da liga ZA27, em função da microestrutura, executam-se correlações entre os limites de escoamento (σ_e), os limites de resistência à tração ($\sigma_{m\acute{a}x.}$) e os espaçamentos dendríticos secundários (λ_2), e verificam-se significativas influências de λ_2 sobre σ_e e $\sigma_{m\acute{a}x.}$, e que podem ser sintetizadas pelas seguintes relações experimentais:

$$\sigma_e = f(\lambda_2) \quad \sigma_e = \sigma_{e0} + A \cdot (1/\lambda_2)^{0,5} \text{ [MPa]} \quad \text{com: } A = 1640 \text{ e } \sigma_{e0} = 65 \quad ;$$

$$\sigma_{m\acute{a}x.} = f(\lambda_2) \quad \sigma_{m\acute{a}x.} = \sigma_{m\acute{a}x.0} + A \cdot (1/\lambda_2)^{0,5} \text{ [MPa]} \quad \text{com: } A = 1490 \text{ e } \sigma_{m\acute{a}x.0} = 112 \quad .$$

7.1.7 Os resultados de EIE e polarização Tafel permitem afirmar que, para a liga ZA27 - liga hipereutética do sistema Zn-Al ($k_0 > 1$) - espaçamentos dendríticos mais grosseiros oferecem melhor tendência de resistência à corrosão, desde que as porosidades geradas durante o processo de solidificação não comprometam tal comportamento. Por apresentar um coeficiente de redistribuição maior que a unidade, o solvente (zinco) é rejeitado e, dessa forma, têm-se os contornos e interstícios dendríticos mais ricos em zinco (menos nobre que o alumínio) e a matriz rica em alumínio. Espaçamentos dendríticos secundários maiores permitem um maior volume do elemento mais nobre (alumínio) que funciona como barreira anódica e, portanto, oferece maior resistência à corrosão.

7.1.8 Pelos resultados obtidos através da correlação entre taxas de corrosão, limites de resistência à tração e espaçamentos dendríticos secundários obtidos é possível preestabelecer condições de solidificação para adquirir propriedades em função da aplicação do material.

7.2 Propostas para Trabalhos Futuros

Em função dos resultados obtidos e pelas conclusões retiradas do presente trabalho, o autor sugere as seguintes propostas para trabalhos futuros:

- Estender as análises feitas nesse estudo, utilizando a mesma liga (ZA27), considerando taxas de resfriamento menores (moldes de areia) e maiores (moldes refrigerados), para a obtenção de formações morfológicas estruturais diferentes e, conseqüentemente, variações nas propriedades;

- Conduzir o mesmo estudo, utilizando sistema de resfriamento com moldes maciços para outras ligas comerciais do sistema Zn-Al (ZAMAK e família das ligas ZA); e

- Estender a análise feita neste trabalho para uma liga hipereutética do mesmo sistema com maior teor de zinco, estando dessa forma mais próxima do ponto eutético (com maior fração eutética), analisando o efeito do eutético sobre as variáveis de solidificação e propriedades investigadas.

Referências Bibliográficas

Artigos Técnicos

Almeida, E., Fedrizzi, L. and Diamantino, T.C.- **Oxidising Alternative Species to Chromium VI in Zinc-Galvanized Steel Surface Treatment. Part 2 – An Electrochemical Study**, Surface & Coatings Technology, vol. 105, pp. 97-101, 1998.

Al-Hashem, A., Abdullah, A., Riad, W. – **Cavitation Corrosion of Nodular Cast Iron in Seawater Microstructural Effects**, Materials Characterization, vol. 47, pp. 383-388, 2001.

Antoño-Lopez, R., Keddam, M. and Takenouti, H. – **Progress in EIS Investigations of Corroding Interfaces. New Data from the Frequency Response of Their Capacitance**, International Corrosion Congress, Granada, Spain, September 2002.

Baker, M.A., Gissler, W. Klose, S. Trampert, M. and Weber, F. – **Morphologies and Corrosion Properties of PVD Zn-Al Coatings**, Surface & Coatings Technology, vol. 125, pp. 207-211, 2000.

Birch, J. – **New Alloys for Zinc Castings**, Materials & Design, v. 11, pp. 83-87, 1990.

Boettinger, W. J., Corriell, S. R., Greer, A. L., Karma, A., Kurz, W., Rappaz M. and Trivedi, R. – **Solidification Microstructures: Recent Developments, Future Directions**, Acta Materialia, vol.48, pp. 43-70, 2000.

Bonora, P. L., Deflorian, F. Fedrizzi, L. – **Electrochemical Impedance Spectroscopy as a Tool for Investigating Underpaint Corrosion**, *Electrochimica Acta*, vol. 41, pp. 1073-1082, 1996.

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

Chien, K. and Kattamis, T. Z. – **Role of Dendritic Coarsening and Coalescence in the Establishment of Cast Microstructure**, *Zeitschrift für Metallkunde*, vol. 61, n. 6, pp. 475-479, 1970.

Conde, A. and Damborenea, J. – **An Electrochemical Impedance Study of a Natural Aged Al-Cu-Mg Alloy in NaCl**, *Corrosion Science*, vol. 39, pp. 295-303, 1997.

Conde, A., Colaço, R., Vilar, R. and Damborenea, J. – **Corrosion Behaviour of Steels After Laser Surface Melting**, *Materials & Design*, vol. 21, pp. 441-445, 2000.

Damborenea, J.-**Mejora de la Resistencia la Corrosión de Materiales Metálicos Mediante Tratamiento Láser**, *Revista Metalúrgica de Madrid*, pp. 63-67, 1999.

Durman, M. – **Microstructures and Hot Tensile Properties of Pressure – Die Cast and Gravity Cast Commercial Zinc- Based Alloys**, *Zeitschrift für Metallkunde*, vol. 6, pp. 417-423, 1998.

Eshelman, M. A., Seetharaman, V. and Trivedi, J. W. – **Cellular Spacings I: Steady State Growth**, *Acta Metallurgica*, vol. 36, n. 4, pp. 1165-1174, 1988.

Feurer, U. – **Influence of Alloy Composition and Solidification Conditions on Dendrite Arm Spacings, Feeding and Hot Tearing Properties of Aluminium Alloys.** In: Proceedings of the Symposium on Quality Control of Engineering Alloys, Delft, pp. 131-145, 1977.

Flemings, M. C., Poirier, D. R., Barone, R. V. and Broby, H. D. – **Microsegregation in Iron-Base Alloys,** Journal of the Iron and Steel Institute, vol. 208, n. 4, pp. 371-381, 1970.

Garcia, A. – **Mathematical Heat Transfer Model for Analysis of Solidification of Binary Alloys,** In: Multi-Phase Flow and Heat Transfer III- Part B: Applications, Elsevier Science Publishers, pp. 541-603, Amsterdam, 1984.

Huang, S. C. and Glicksman, M. E. – **Fundamentals of Dendritic Solidification. 1. Steady-State Tip Growth,** Acta Metallurgica, vol. 29, p. 701, 1981.

Hunt, J. D. – **Keynote Adress: Cellular and Primary Dendrite Spacings.** In: International Conference on Solidification and Casting of Metals, 1997, Sheffield, Proceedings, London, Metals Society, pp. 3-9, 1979.

Jacobi, H. and Pitsch, W. – **Investigation of the Crystallization Sequence During Solidification of Low Alloy Steels,** Archiv Eisenhüttenwes, vol. 46, p. 417, 1975.

Jacobi, H. and Schwerdtfeger, K. – **Dendrite Morphology of Steady-state Unidirectionally Solidified Steel,** Metallurgical Transactions A, vol. 4A, pp. 811-820, 1976.

Kirkwood, D. H. – **A Simple Model for Dendrite Arm Coarsening During Solidification,** Materials Science and Engineering, vol. 73, LI, 1985.

Kurz, W. and Fisher, D. J. – **Dendrite Growth at the Limit of Stability: Tip Radius and Spacing**, Acta Metallurgica, vol. 29, n. 1, pp. 11-20, 1981.

Landolt, D. and Mischler, S. – **Tribocorrosion and its Prevents: Chemical, Mechanical and Material Aspect**. In: International Corrosion Congress, Granada, Spain, Sept. 2002.

Magaino, S., Soga, M., Soube, K., Kawaguchi, A., Ishida, N. and Imai, H. – **Zinc Corrosion in Simulated Acid Rain**, Electrochimica Acta, vol. 44, pp. 4307-4312, 1999.

Meade, C. L. – **Accelerated Corrosion Testing**, Metal Finishing, vol. 98, pp. 540-542, 2000.

Mortensen, A. – **On the Rate of Dendrite Arm Coarsening**, Metallurgical Transactions A, vol.22A, pp. 569-674, 1991.

Murai, T., Isobe, T. and Mae, Y. – **Polarization Curves of Precipitates in Zirconium Alloys**, Journal of Nuclear Materials, vol. 230, pp. 178-180, 1996.

Napoleão, M.E.F., Sordi, V. – **Avaliação do Comportamento Superplástico de Um Aço Inoxidável**, Anais do 14º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECIMAT/2000, São Pedro, São Paulo, Brasil, 2000.

Okamoto, T., Matsuo, S. and Kishitake, K. – **Dendrite Arm Spacings in Iron-Carbon-Chromium Alloys**, Transactions of the Iron Steel Institute of Japan, Tokyo, v. 18, n. 5, pp. 289-294, 1978.

Osório, W. R., Quaresma, J. M. V., Neto, M. F. e Garcia, A. - **Estrutura Dendrítica e Parâmetros Térmicos na Solidificação de Ligas Zn-Al**, Anais do 13º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECIMAT/1998, Curitiba, Paraná, Brasil, 1998.

Osório, W. R and Garcia, A. – **Modeling Dendritic Structure and Mechanical Properties of Zn-Al Alloys as a Function of Solidification Conditions**, Materials Science and Engineering, vol. 325A, pp.103-111, 2002.

Osório, W. R., Santos, C. A., Quaresma, J. M. V. and Garcia, A. – **Mechanical Properties as a Function of Thermal Parameters and Microstructure of Zn-Al Castings**, Journal of Materials Processing Technology, vol.143-144, pp. 703-709, Dec. 2003.

Osório, W. R., Freire, C. M.A. and Garcia, A. – **The Effect of the Dendritic Microstructure on the Corrosion Resistance of Zn-Al Alloys**, Journal of Alloys and Compounds, vol.397, pp. 179-191, 2005.

Ponthiaux, P., Weger, F., Drees, D. and Celis, J. P. – **Electrochemical Techniques for Studing Tribocorrosion of AISI 316**. In: International Corrosion Congress, Granada, Spain, Sept. 2002.

Prasad, B. K., Patwardhan, A. K., Yenegneswaran, A. H. – **Microstructure-Property Characterization of Some Zn-Al Alloys: Effects of Heat Treatments Parameters**, Zeitschrift für Mettalkunde, vol. 12, pp. 967-971, 1996.

Quaresma, J. M. V., Santos, C. A. and Garcia, A. – **Correlation Between Unsteady-State Solidification Conditions, Dendrite Spacings and Mechanical Properties of Al-Cu Alloys**, Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 31A, pp. 3167-3178, 2000.

Rocha, O. L., Siqueira, C. A. and Garcia, A. – **Cellular/Dendritic Transaction During Unsteady-State Unidirectional Solidification of Sn-Pb Alloys**, Materials Science and Engineering, vol. 347A, pp. 59-69, 2003.

Rocha, O. L., Siqueira, C. A. and Garcia, A. – **Heat Flow Parameters Affecting Dendrite Spacings During Unsteady-State Solidification of Sn-Pb and Al-Cu Alloys**, Metallurgical and Materials Transactions, vol. 34A, pp. 995-1006, 2003B.

Santos, C. A., Quaresma, J. M. V. and Garcia, A. – **Determination of Transient Interfacial Heat Transfer Coefficients in Chill Mold Castings**, Journal of Alloys and Compounds, vol. 319, pp. 174-186, 2001.

Savas, M. A. and Altintas, S. – **The Microstructural Control of Cast and Mechanical Properties of Zinc-Aluminium Alloys**, Journal of Materials Science, vol. 28, pp. 1775-1780, 1993.

Seré, P. R., Culcasi, J. D., Elsner, C. I. and Di Sarli, A. R. – **Relationship Between Texture and Corrosion Resistance in Hot-Dip Galvanized Steel Sheets**, Surface and Coatings Technology, vol. 122, pp. 143-149, 1999.

Shih, J. K., Suh, J. H., Kim, J. S. and Kang, S. J. L. – **Effect of Laser Surface Modification on the Corrosion Resistance of Alloy 600**, Surface and Coatings Technology, vol. 107, pp. 94-100, 1998.

Snogan, F., Blanc, C., Mankowski and Péberè, N. – **Characterisation of Seale Anodic Films on 7050T74 and 2214T6 Aluminium Alloys**, Surface and Coatings Technology, vol. 154, pp. 94-103, 2002.

Song, G., Atrens, A., Wu, X. and Zhang, B. – **Corrosion Behaviour of AZ21, AZ501 and AZ91 in Sodium Chloride**, Corrosion Science, vol. 40, pp. 1769-1791, 1998.

Song, G., Atrens, A. and Dargush, M. – **Influence of Microstructure on the Corrosion of Diecast AZ91D**, Corrosion Science, vol. 41, pp. 249-273, 1999.

Trivedi, R.; Somboonsuk, K. and Mason, J.T. – **Interdendritic Spacing: Part I. Experiment Studies**, Metallurgical Transactions A, v. 15A, n. 6, pp. 967-975, 1984.

Trivedi, R. – **Interdendritic Spacing: Part II. A Comparison of Theory and Experiments**, Metallurgical Transactions A, v. 15A, n. 6, pp. 977-982, 1984.

Trivedi, R. and Somboonsuk, K. – **Pattern Formation During the Directional Solidification of Binary Systems**, Acta Metallurgica, v. 33, n. 6, pp. 1061-1068, 1985.

Tunca, N. and Smith, R. W. – **Variation of Dendrite Arm Spacing in Al- Rich Zn-Al Off-Eutectoid Alloys**, Journal of Materials Science, v. 23, pp. 111-120, 1988.

Viskanta, R. – **Heat Transfer During Melting and Solidification of Metals**, Journal of Heat Transfer, ASME, vol. 110, pp. 1205-1229, 1988.

Wang, L., Makhout, M. and Apelian, D. – **Aluminium Die Casting Alloys: Alloy Composition, Microstructure and Properties-Performance Relationships**, International Materials Reviews, vol.40, pp. 221-238, 1995.

Wang, P. Z., Yang, Y. S., Ding, G., Qu, J. X. and Shao, H. S. – **Laser Cladding Against Erosion-Corrosion Wear and Its Application to Mining Machine Parts**, Wear, vol.209, pp. 96-100, 1997.

Watkins, K. G., McMahon, M. A. and Steen, W. M. – **Microstructure and Corrosion Properties of Laser Surface Processed Aluminium Alloys: A Review**, Materials Science and Engineering, vol. 231A, PP. 55-61, 1997.

Teses

Beserra, A. A. F. – **Análise da Resistência à Corrosão do Aço Carbono Revestido com Al55-Zn Após Deformação Mecânica e Tratamento Térmico**, *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP-FEM-DEMA, Campinas (SP), 2001.

Goulart, P. R. – **Variáveis Térmicas de Solidificação, Microestrutura e Propriedades Mecânicas de Ligas Hipoeutéticas Al-Si**, *Tese de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP-FEM-DEMA, Campinas (SP), 2005.

Osório, W. R. R. – **Correlação entre Parâmetros da Solidificação, Microestrutura e Propriedades Mecânicas de Ligas Zn-Al**, *Tese de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP-FEM-DEMA, Campinas (SP), 2000.

Osório, W. R. R. – **Análise da Influência de Parâmetros Estruturais da Solidificação de Metais e Ligas na Resistência à Corrosão**, *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP-FEM-DEMA, Campinas (SP), 2004.

Quaresma, J. M. V. – **Correlação entre Condições de Solidificação, Microestrutura e Resistência Mecânica**, *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP-FEM-DEMA, Campinas (SP), 1999.

Silva, S. N. – **Estudo da Influência do Tratamento Térmico sobre a Resistência à Corrosão do Revestimento de Liga 55Al-Zn em Água do Mar Sintética**, *Tese de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP-FEM-DEMA, Campinas (SP), 2000.

Livros

Bayer, G. R. – **Wear Analysis for Engineers**, HNB Publishing, New York, 360 p., 2002.

Cabral, E. R. e Mannheimer, W. A. – **Galvanização. Sua aplicação em equipamento elétrico**, Livro Técnico S/A, CEPTEL - Centro de Pesquisas de Energia Elétrica, Rio de Janeiro, 1979.

Callister Jr, W. D. – **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**, LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., - 5ª ed., 2002.

Chalmers, B. – **Principles of Solidification**, McGraw-Hill Book Co., New York, 1964.

Dieter, G. E. – **Mechanical Metallurgy - SI Edition**, McGraw-Hill Book Co., 3rd ed., 1988.

Dusinbèrre, G. M. – **Numerical Analysis of Heat Flow**, McGraw-Hill Book Co., N. Y., 1949.

D. Van - **The Potentiast and its Application to Corrosion Studies**, In: SHREIR L. L., v. 2: Corrosion Control, Newnes-Butterworths, London, pp. 123-143, 1979.

Evans, U. R. – **An Introduction to Metallic Corrosion**, Edward Arnold, 3rd ed., London, 1981.

Flemings, M. C. – **Solidification Processing**, McGraw-Hill Book Co., New York, 1974.

Garcia, A. – **Solidificação: Fundamentos e Aplicações**, Editora da Universidade Estadual de Campinas - Unicamp, Campinas, 2001.

Garcia, A., Spim, J. A. e Santos, C. A. – **Ensaio dos Materiais**, LTC - Livros Técnicos e Científicos S.A., Rio de Janeiro, 2000.

Gentil, V. – **Corrosão**, 3^a ed., Ed. Guanabara, Rio de Janeiro, 1996.

Hawkins, D. T. and Hulterén, A. – **Diagrams of Binary Alloys Systems**, In: Metals Handbook, v. 8: Metallography, Structure and Phase Diagrams, American Society for Metals (ASM)/ASM Handbook Committee, p. 265, 1973.

Kurz, W. and Fisher, D. J. – **Fundamentals of Solidification**, TransTech Publications, Switzerland, 1984/ 86/ 89/ 92.

Nevison, D. C. – **Zinc and Zinc Alloys**, IN: Metals Handbook, v. 15: Casting, American Society for Metals (ASM)/ ASM Handbook Committee, pp. 786-797, 1988.

Pehlke, R. D. – **Summary of Thermal Properties for Casting Alloys and Mold Materials**, University of Michigan, 1982.

Poirier, D. R. and Poirier, E. J. – **Heat Transfer Fundamentals for Metals Casting**, The Minerals, Metals and Materials Society, 1994.

Scully, J. C. – **The Fundamentals of Corrosion**, Pergamon Press, 2nd ed., Oxford, p. 57, 1975.

Slunder, C. J. and Boyd, W. K. – **Zinc: Its Corrosion Resistance**, Battelle Memorial Institute, 1st ed., International Lead Zinc Research Organization, Inc., Ohio, p. 194, 1971.

Smithells, C. J. and Brandes, E. A. – **General Physical Properties** – The Physical Properties of Pure Metals In: Metals Reference Book, Butterworths, London/Boston, 5th ed., pp.943-951, 1976.

Touloukian, Y. S. – **Thermal Physical Properties of Matter**, v. 1, IFI/Plenum, New York, 1970.

West, J. M. – **Electrodeposition and Corrosion Processes**, Van Nostrand Reinhold, 2nd edition, London, pp. 100-103, 1970.

Wolyneć, S.- **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**, São Paulo: USP, 1992. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, São Paulo, 1992.

Normas

ABNT NBR-6152 — Determinação das Propriedades Mecânicas à Tração de Materiais Metálicos, **Associação Brasileira de Normas Técnicas**.

ASTM Standard E 8M-95a — **Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials, American Society for Testing and Materials**.

ASTM G3 — Standard Recommended Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing, **American Society for Testing and Materials**.

ASTM G15 — Standard Recommended Definitions of Terms Relating to Corrosion and Corrosion Testing, **American Society for Testing and Materials**.

ASTM G59 — Standard Recommended Practice for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements, **American Society for Testing and Materials**.

ASTM G82 — Standard Guide for Development and Use of a Galvanic Series for Predicting Galvanic Corrosion Performance, **American Society for Testing and Materials**.

ASTM G102 — Standard Recommended Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements, **American Society for Testing and Materials**

ASTM G106 — Standard Recommended Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements, **American Society for Testing and Materials**.

FOLHA DE REGISTRO DO DOCUMENTO

1. CLASSIFICAÇÃO/TIPO TM	2. DATA 06 de outubro de 2005	3. DOCUMENTO N° CTA/ITA-IEM/TM-012/2005	4. N° DE PÁGINAS 207
5. TÍTULO E SUBTÍTULO: Correlação entre microestrutura, resistência mecânica e resistência à corrosão da liga ZA27			
6. AUTOR(ES): Givanildo Alves dos Santos			
7. INSTITUIÇÃO(ÕES)/ÓRGÃO(S) INTERNO(S)/DIVISÃO(ÕES): Instituto Tecnológico de Aeronáutica. Divisão de Engenharia Mecânica-Aeronáutica – ITA/IEM			
8. PALAVRAS-CHAVE SUGERIDAS PELO AUTOR: Solidificação, Microestrutura, Propriedades mecânicas, Espaçamentos dendríticos secundários, Resistência à corrosão e Liga ZA27			
9. PALAVRAS-CHAVE RESULTANTES DE INDEXAÇÃO: Ligas de alumínio; Solidificação; Microestrutura; Propriedades mecânicas; Resistência à corrosão; Cristais dendríticos; Metalurgia; Engenharia de materiais			
10. APRESENTAÇÃO:		X Nacional	Internacional
ITA, São José dos Campos, 2005 207 páginas			
11. RESUMO: A imposição de uma série de condições operacionais na fundição e seus processos geram, como consequência direta, uma diversidade de estruturas de solidificação. Sabe-se que as propriedades mecânicas dependem destas estruturas. A literatura apresenta relações entre o limite de escoamento de materiais e tamanho de grão (equação de Hall-Petch), ou limite de resistência à tração e espaçamentos dendríticos secundários. Em geral, o comportamento corrosivo mostra-se depender fortemente da morfologia estrutural e da composição química. Um aço de baixo carbono foi utilizado para promover fluxo de calor unidirecional durante a solidificação e obter o arranjo da microestrutura. O objetivo deste trabalho é pesquisar a influência da microestrutura da liga ZA27 (Zn - 27%Al) na sua resistência mecânica e na sua resistência à corrosão. Resultados experimentais incluem coeficientes de transferência de calor metal/molde (h_i), espaçamentos dendríticos secundários (λ_2), tempo local de solidificação (t_{SL}), limite de resistência à tração ($\sigma_{m\acute{a}x.}$) e limite de escoamento (σ_e) em função das condições impostas pelo sistema metal/molde. Em ambos casos ($\sigma_{m\acute{a}x.}$ e $\sigma_e = 0,2\% \epsilon$), o arranjo dendrítico mais refinado apresenta maior resistência mecânica. O comportamento corrosivo foi analisado pela técnica de espectroscopia por impedância eletroquímica e o método de extrapolação de Tafel conduzidos em solução 3%NaCl em temperatura ambiente. Estruturas dendríticas mais grosseiras tendem a aumentar a resistência à corrosão da liga hipereutética ZA27.			
12. GRAU DE SIGILO: (X) OSTENSIVO () RESERVADO () CONFIDENCIAL () SECRETO			