



## CINÉTICA DE PRECIPITAÇÃO DE UMA LIGA Zn-Al HIPOEUTÉTICA COM ADIÇÕES DE Cu E Mg

Nayara A. N. da Silva<sup>1\*</sup>, Luana P. Silva<sup>1</sup>, Pedro H. R. Pereira<sup>2</sup>, Elaine C. S. Corrêa<sup>3</sup>,  
Maria T. P. Aguiar<sup>4</sup> e Paulo R. Cetlin<sup>1</sup>

1 – Departamento de Engenharia Mecânica (DEMEC), Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Av. Antônio Carlos, 6627, Belo Horizonte, CEP 31270- 901, MG.

2 - Departamento de Engenharia de Metalúrgica e de Materiais (DEMET), Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Av. Antônio Carlos, 6627, Belo Horizonte, CEP 31270- 901, MG.

3 - Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAT), Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG), Av. Amazonas, 5253, Belo Horizonte, CEP 30421-169, MG.

4 - Departamento de Engenharia de Materiais e Construção (DEMC), Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Av. Antônio Carlos, 6627, Belo Horizonte, CEP 31270- 901, MG.

nayaraneresgpc@yahoo.com.br

### RESUMO

A liga hipoeutética Zn-3,5%Al-2,0%Cu-0,39%Mg, comercialmente conhecida como Zamac 8 ou Zap, foi submetida a diferentes ciclos de tratamentos térmicos a fim de se avaliar a cinética de precipitação da fase  $\epsilon$  ( $\text{CuZn}_4$ ) rica em cobre, a qual pode aumentar a tendência de formação de trincas na região interdendrítica dessas ligas, mas também pode ser uma importante aliada no aumento da resistência do material. Quatro diferentes ciclos de tratamento térmico foram realizados variando-se a temperatura e o tempo de encharque. Primeiramente, todas as amostras foram homogeneizadas à 320°C por 24 h e resfriadas em água. Posteriormente três corpos de prova foram aquecidos a 350°C variando-se o tempo de permanência no forno para cada uma das condições entre 3, 24 e 48 h e também resfriadas em água. A evolução microestrutural das amostras tratadas foi analisada por microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) auxiliada por um sistema de energia dispersiva acoplado (EDS). Além disso, o comportamento mecânico desse material foi avaliado por ensaios de dureza. Verificou-se que a homogeneização realizada a 320°C durante 24 h eliminou a estrutura bruta de fusão, porém aumentou a concentração de precipitados  $\epsilon$  no interior da fase  $\eta$ -Zn primária aumentando a dureza da liga. Os tratamentos térmicos realizados a 350°C solubilizaram praticamente por completo os compostos intermetálicos  $\epsilon$ ; foi observado que a concentração de cobre na fase primária independe do tempo de encharque, sugerindo uma possível transformação da fase metaestável  $\epsilon$  em uma fase mais estável  $\tau$  que também contém cobre. Ademais, verificou-se mudança na morfologia do eutético e a eliminação de sua estrutura lamelar. Um maior tempo de encharque minimizou os efeitos do endurecimento promovido pela presença dos precipitados promovendo a redução nos valores de dureza.

**Palavras-chave:** Ligas Zn-Al, Endurecimento por precipitação, fase  $\epsilon$  ( $\text{CuZn}_4$ ).

### INTRODUÇÃO

As atrativas propriedades das ligas Zn-Al como boa resistência ao desgaste e à corrosão e suas

características superplásticas têm impulsionado o uso desses materiais para as aplicações em componentes eletrônicos e de engenharia <sup>(1-3)</sup>. Adições de Cu e Mg são comumente requeridas para que essas propriedades sejam melhoradas. Cobre, em geral, é adicionado para aumentar o desempenho da liga em termos de resistência mecânica, dureza e resistência ao desgaste, bem como seu comportamento sob fluência <sup>(4)</sup>. Ligas Zn-Al-Cu, frequentemente contendo 3-4% Al e 0-3% Cu, apresentam melhor desempenho em termos de resistência mecânica com o aumento do teor de Cu <sup>(5)</sup>. Pequenas quantidades de Mg também são importantes para inibir a corrosão intergranular pela formação da fase  $Mg_2Zn_{11}$  <sup>(6,7)</sup>, além de serem efetivas no aumento da dureza e resistência mecânica da liga <sup>(8)</sup> e refinamento das lamelas do constituinte eutetóide de ligas Zn-Al <sup>(9)</sup>. Contudo, a adição desses elementos pode também modificar as temperaturas de transformação de fases, as quantidades relativas e a composição química de cada uma delas, além de promover a precipitação de novas fases <sup>(9)</sup>. El-Kahir et al. <sup>(1)</sup> reportaram ainda a redução da temperatura eutética pela adição desses elementos. O alumínio possui solubilidade apreciável no zinco, formando uma fase eutética a 381°C e 5,1% de Al. As transformações de fase invariantes peritética e eutetóide ocorrem a 443°C e 28,4% de Al e 275°C e 22% de Al, respectivamente.

Por outro lado, o cobre possui baixa solubilidade em zinco, o que resulta em alta concentração de cobre no líquido eutético ao final da solidificação e, conseqüentemente, é possível a ocorrência do precipitado metaestável  $\epsilon$  ( $CuZn_4$ ) quando a concentração de cobre excede 1% em peso <sup>(11,12)</sup>. A formação deste componente intermetálico na forma de precipitado produz uma diminuição no teor de cobre da matriz, reduzindo o efeito de endurecimento por solução sólida <sup>(11)</sup>. Além disso, as partículas do precipitado  $\epsilon$  são mais duras e frágeis que a matriz, aumentando a dureza desta matriz e também, sua tendência ao trincamento <sup>(11)</sup>.

Liang et al. <sup>(12)</sup> obtiveram, por simulação, diagramas de equilíbrio de fases para ligas Zn-Al contendo Cu e Mg, onde para temperaturas mais baixas verifica-se a presença da fase ternária  $Al_5Cu_4Zn$ . No entanto, em geral, a fração desta fase é muito pequena e muitas vezes suas partículas dificilmente podem ser diferenciadas dos precipitados  $\epsilon$  ( $CuZn_4$ ). Para um teor de Mg acima de 0,02%, a 278°C nota-se a reação invariante de formação da fase  $Mg_2Zn_{11}$  <sup>(12)</sup>.

Neste contexto, o presente estudo buscou avaliar a cinética de precipitação de compostos de Cu para diferentes ciclos de tratamentos térmicos em uma liga Zn-Al hipoeutética com adições de cobre e magnésio e os principais efeitos da presença destes precipitados na microestrutura e no comportamento mecânico deste material.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Material

O material utilizado na investigação foi a liga comercial Zn-3,5%Al-2,0%Cu-0,39%Mg, adquirido em forma de lingote em estado bruto de fusão. Amostras do material foram cortadas em pequenos prismas para posterior tratamento térmico.

### Processamento térmico

Tratamentos térmicos de homogeneização foram realizados em todas as amostras a 320°C durante 24 h com o propósito de eliminar a estrutura bruta de fusão. Posteriormente, três diferentes ciclos de tratamentos foram realizados a fim de eliminar a precipitação da fase  $\epsilon$  ( $CuZn_4$ ). As condições de processamento térmico consistiram em aquecer o material a 350°C e deixá-lo nesta temperatura por diferentes tempos de encharque: 3, 24 e 48 h, seguidos de têmpera em água. As condições de tratamento escolhidas foram baseadas em relatos da literatura resumidos na Tabela 1 e considerando as temperaturas de transformação de fases.

Além disso, informações retiradas da curva TTT para a liga Zn-2%Cu de tamanho de grão médio de 90  $\mu\text{m}$  também foram levadas em consideração, visto que é comum a ocorrência dos precipitados compostos por Zn-Cu à temperatura ambiente.

Tabela 1: Tratamentos térmicos de solubilização encontrados na literatura.

Liga	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Tempo (h)	Resfriamento	Referência
Zn-21,2%Al-1,9%Cu	350	1	água	Negrete et al. <sup>(13)</sup>
Zn-22%Al-2%Cu	350	180	água	Villegas-Cardenas et al. <sup>(14)</sup>
Zn-21%Al-2%Cu	350	24	ar	Hernandez-Rivera et al. <sup>(15)</sup>
Zn-22%Al-0,3%Cu	380	48	água	Yang et al <sup>(16)</sup>

### Caracterização microestrutural e mecânica

Amostras dos corpos de prova tratados foram retiradas e sequencialmente embutidas, lixadas com lixas de granulometria 600 e 1200 mesh, polidas em pasta de diamante de 9, 3 e 1  $\mu\text{m}$  e atacadas quimicamente com solução de 20g de  $\text{CrO}_3$ , 1,5g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e 100ml de  $\text{H}_2\text{O}$  <sup>(17)</sup>. A caracterização microestrutural das amostras foi realizada por microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) com sistema de energia dispersiva acoplado (EDS). Ensaios de dureza foram realizados com o auxílio de um microdurômetro da marca Shimadzu modelo HMV-2T, com penetrador Vickers aplicando uma carga de 245 mN durante 15 s. Oito indentações foram realizadas em cada uma das condições obtendo-se a média e o desvio padrão.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização microestrutural

Na Figura 1 é apresentada a evolução microestrutural da liga Zn-3,5%Al-2,0%Cu-0,39%Mg a partir do estado bruto de fusão e para os diferentes ciclos de tratamento térmico impostos no material.

As fases foram identificadas pela morfologia e posteriormente mapeadas quanto a composição química por EDS. Nota-se que a estrutura bruta de fusão é composta por dendritas da fase primária,  $\eta$ , rica em Zn com precipitados finos dispersos na matriz, estrutura eutética na região interdendrítica composta por  $\eta$  mais ( $\eta + \alpha$ ) lamelar e da estrutura eutetóide ( $\eta + \alpha$ ) <sup>(9)</sup> (Figura 1a). Após homogeneização a 320 $^{\circ}\text{C}$  por 24h (Figura 1b) é possível observar o crescimento dos precipitados  $\epsilon$  no interior da matriz  $\eta$  e início de sua esferoidização, apresentando, portanto, dois tipos de morfologia, esferoidizada e de Widmannstätten, comportamento comum para este tipo de liga quando submetida ao envelhecimento a temperaturas próximas a 300 $^{\circ}\text{C}$  <sup>(18)</sup>. Mudanças na morfologia das estruturas eutética e eutetóide também podem ser observadas, resultando na eliminação da estrutura lamelar do eutético. Negrete et al. <sup>(13)</sup> ao estudar a liga Zn-21,2%Al-1,9%Cu tratada a 350 $^{\circ}\text{C}$  por 1 h verificou que o constituinte eutetóide adquiria uma forma granular resultante da decomposição espinoidal da fase  $\beta$  responsável também pela ocorrência da fase  $\tau'$  ( $\text{Al}_4\text{Cu}_3\text{Zn}$ ) na região dos contornos.

Para as amostras tratadas a 350 $^{\circ}\text{C}$  verifica-se que o tempo de encharque de 3 h não foi suficiente para eliminar completamente os compostos intermetálicos de cobre, todavia para 24 h e 48 h estes precipitados foram totalmente solubilizados e o tempo de permanência pareceu não interferir na concentração de cobre na matriz primária  $\eta$ -Zn (Figuras 1c, 1d e 1e), conforme pode ser confirmado pelo mapeamento químico obtido por EDS apresentado na Figura 2. Esse

fato sugere a transformação dos compostos  $\epsilon$  ( $\text{CuZn}_4$ ) em compostos mais estáveis à temperatura ambiente ( $\text{Al}_5\text{Cu}_4\text{Zn}$ ) como previsto pelos diagramas de Liang et al. <sup>(12)</sup>.

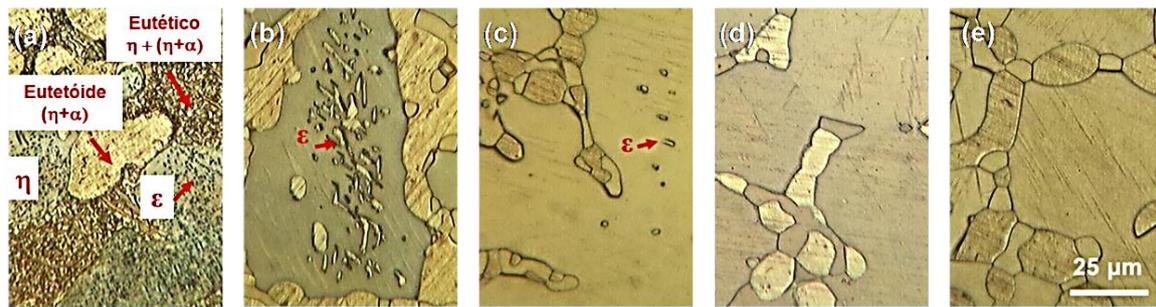


Figura 1: Evolução microestrutural da liga Zn-3,5%Al-2,0%Cu-0,39%Mg em a) estado bruto de fusão; b) após homogeneização a 320°C por 24h; c) após tratamento térmico a 350°C por 3 h; d) por 24 h e e) por 48 h.

### Comportamento mecânico

Resultados dos ensaios de dureza são apresentados na Figura 3. Nota-se que o crescimento dos precipitados  $\epsilon$  ( $\text{CuZn}_4$ ) após homogeneização a 320°C provocou pronunciada elevação na dureza em relação ao material no estado como recebido. A posterior solubilização realizada a 350°C por 3 h continuou a elevar os valores de dureza da liga. Contudo, a solubilização completa destes precipitados provocou redução nos valores de dureza com o aumento do tempo de tratamento. Neste sentido, o endurecimento por solução sólida foi menos pronunciado que aquele relacionado a presença de precipitados na matriz. Além disso, os precipitados finos dispersos nas dendritas da fase primária  $\eta$ -Zn do material em estado bruto de fusão parecem interferir de maneira bem menos proeminente na ductilidade da liga.

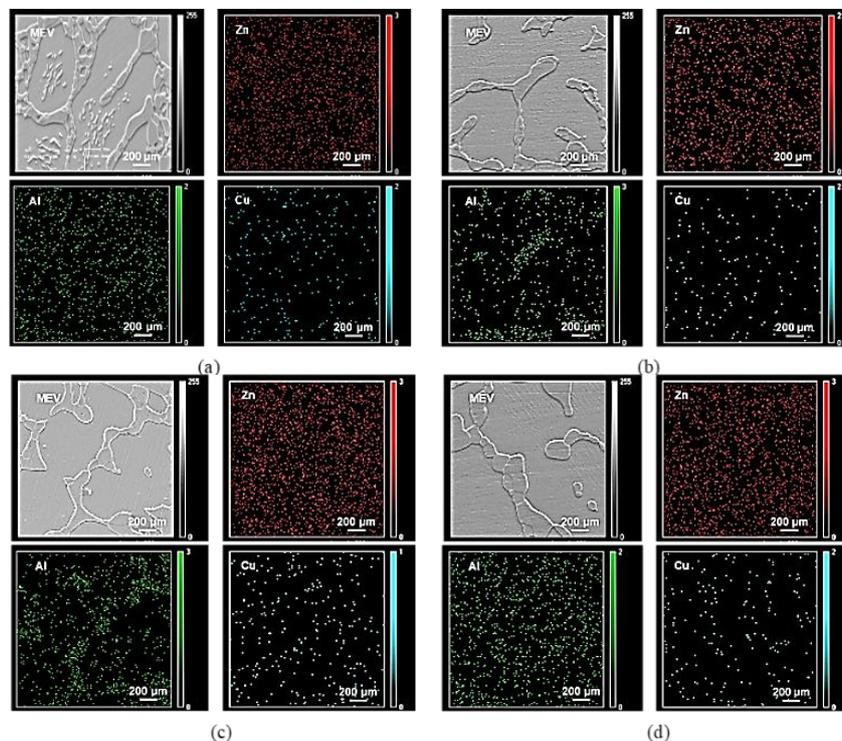


Figura 2: Mapeamento químico por EDS para (a) amostra homogeneizada a 320°C por 24 h; (b) 350°C por 3 h; (c) 350°C por 24 h e (d) 350°C por 48 h.

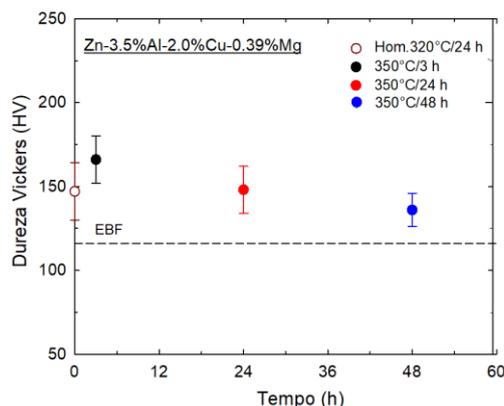


Figura 3: Valores de dureza Vickers para os diferentes ciclos de tratamentos térmicos.

## CONCLUSÕES

A liga hipoeutética Zn-3,5%Al-2,0%Cu-0,39%Mg foi submetida a diferentes ciclos térmicos para homogeneização dos precipitados ( $\text{CuZn}_4$ ). Foi observado que a homogeneização da liga a 350°C com tempo de enxarque superior a 24 h é suficiente para a solubilização dos precipitados  $\epsilon$  ( $\text{CuZn}_4$ ). No entanto, a morfologia das fases eutética e eutetóide também sofrem variação durante homogeneização. Neste contexto, verifica-se que a presença dos precipitados de cobre dispersos finamente sobre a matriz  $\eta$ -Zn presentes na liga em estado bruto de fusão promovem menos interferência na ductilidade do material quando comparado a seu estado homogeneizado, sendo esta condição preterida para quando se deseja submeter o material a processos de conformação mecânica.

## AGRADECIMENTOS

Esta pesquisa foi apoiada em parte pelo CNPq sob as Bolsas 301034/2013-3 e 443736/2018-9 e pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código Financeiro 001.

## REFERÊNCIAS

1. M. T. A. El-khair, A. Daoud, and A. Ismail: Effect of different Al contents on the microstructure, tensile and wear properties of Zn-based alloy. *Mater. Lett.* **58**, 1754 (2004).
2. M. M. Ahmed: Corrosion Behaviour of Zn-Al-Cu Alloy in HCl Solution and its Inhibition. *Port. Electrochim. Acta* **24**(1), 1 (2006).
3. M. Demirtas, G. Purcek, H. Yanar, Z. J. Zhang, and Z. F. Zhang: Improvement of high strain rate and room temperature superplasticity in Zn – 22Al alloy by two-step equal-channel angular pressing. *Mater. Sci. Eng. A* **620**, 233 (2015).
4. Y. H. Zhu, W. B. Lee, and S. To: Ageing characteristics of cast Zn-Al based alloy (ZnAl7Cu3). *J. Mater. Sci.* **38**(9), 1945 (2003).
5. L. H. Kallien and W. Leis: Ageing of Zinc Alloys. *Int. Foundry Res.* **64**(1), 2 (2011).
6. C. Yao, H. Lv, T. Zhu, W. Zheng, X. Yuan, and W. Gao: Effect of Mg content on microstructure and corrosion behavior of hot dipped Zn–Al–Mg coatings. *J. Alloys Compd.* **670**, 239 (2016).
7. Z. Wu, S. Sandlöbes, L. Wu, W. Hu, G. Gottstein, and S. Korte-kerzel: Mechanical behaviour of Zn – Al – Cu – Mg alloys: Deformation mechanisms of as-cast microstructures. *Mater. Sci. Eng. A* **651**, 675 (2016).
8. B. Krupińska, L. A. Dobrzański, Z. M. Rdzawski, and K. Labisz: Cooling rate influence on microstructure of the Zn-Al cast alloy. *Arch. Mater. Sci. Eng.* **43**(1), 13 (2010).
9. E. M. da Costa, C. E. da Costa, F. D. Veccia, C. Rick, M. Scherer, C. A. dos Santos, and B. A. Dedavid: Study of the influence of copper and magnesium additions on the microstructure formation of Zn – Al

- hypoeutectic alloys. *J. Alloys Compd.* **488**, 89 (2009).
10. A. Pola, M. Tocci, and F. E. Goodwin: Review of microstructures and properties of zinc alloys. *Metals (Basel)*. **10**(2), 1 (2020).
  11. T. Savaşkan and M. Ş. Turhal: Relationships between cooling rate, copper content and mechanical properties of monotectoid based Zn-Al-Cu alloys. *Mater. Charact.* **51**(4), 259 (2003).
  12. S. M. Liang, Z. Wu, S. Sandlöbes, S. Korte-Kerzel, and R. Schmid-Fetzer: Analysis of microstructure formation in cast Zn alloys derived from computational thermodynamics of the Zn-Al-Cu-Mg system. *J. Mater. Sci.* (2019).
  13. J. Negrete, A. Torres, and G. Torres-Villaseñor: Thermal treatments of as-extruded eutectoid Zn-21.2Al-1.9 wt%Cu alloy. *J. Mater. Sci. Lett.* **14**(15), 1092 (1995).
  14. J. D. Villegas-cardenas, M. L. Saucedo-muñoz, and V. M. Lopez-hirata: Effect of phase transformations on hardness in Zn – Al – Cu alloys. *Mater. Res.* **17**(5), 1137 (2014).
  15. J. L. Hernández-rivera, E. Elizabeth, M. Flores, E. Ramírez, J. Garcia, J. D. J. Cruz-rivera, and G. Torres-villase: Evaluation of hardening and softening behaviors in Zn – 21Al – 2Cu alloy processed by equal channel angular pressing. *J. Mater. Res. Technol.* **6**(4), 329 (2017).
  16. C. Yang, J. Pan, and T. Lee: Work-softening and anneal-hardening behaviors in fine-grained Zn – Al alloys. *J. Alloys Compd.* **468**, 230 (2009).
  17. ASM International: in *Metallogr. Microstruct. ASM Handb.* (2004), pp. 933–941.
  18. R. . Sharma and J. . Martin: Metallography of Phase  $\epsilon$ -phase Precipitation in Dilute Z i n c - C o p p e r Alloys. *Metallography* **14**, 99 (1981).

## PRECIPITATION KINETICS OF A HYPOEUTETIC Zn-Al ALLOY WITH ADDITIONS OF Cu AND Mg

### ABSTRACT

*The hypoeutectic alloy Zn-3.5%Al-2.0%Cu-0.39%Mg, commercially known as Zamac 8 or Zap, was submitted to different cycles of heat treatments to evaluate the precipitation kinetics of the phase  $\epsilon$  (CuZn<sub>4</sub>), which can increase the tendency of crack formation in the interdendritic region of these alloys but can also be an important ally in increasing the strength of the material. Four different heat treatment cycles were performed varying the temperature and holding time. First, all samples were homogenized at 320°C for 24 h and cooled in water. Subsequently, three specimens were heated to 350°C, varying the permanence time in the oven for each of the conditions between 3, 24 and 48 h and cooled in water. The microstructural evolution of the treated samples was analyzed by optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM) aided by a coupled energy dispersive system (EDS). In addition, the mechanical behavior of this material was evaluated by hardness tests. It was found that homogenization carried out at 320°C for 24 h eliminated the crude melt structure but increased the concentration of  $\epsilon$  precipitates within the primary  $\eta$ -Zn phase, increasing the hardness of the alloy. The heat treatments carried out at 350°C practically completely solubilized the  $\epsilon$  intermetallic compounds; it was observed that the copper concentration in the primary phase is independent of the holding time, suggesting a possible transformation of the metastable phase  $\epsilon$  into a more stable phase  $\tau$ , that also contains copper. Furthermore, there was a change in the morphology of the eutectic and the elimination of its lamellar structure. A longer holding time minimized the effects of hardening promoted by the presence of precipitates, promoting a reduction in hardness values.*

**Keywords:** Zn-Al alloys, Precipitation hardening,  $\epsilon$  phase (CuZn<sub>4</sub>).