



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto Politécnico

Cláudio José Carneiro de Carvalho


**Caracterização de uma liga de Zn-Al-Fe-Cu produzida por processo de  
fundição convencional em molde metálico**

Nova Friburgo

2018

Cláudio José Carneiro de Carvalho

**Caracterização de uma liga de Zn-Al-Fe-Cu produzida por processo de fundição  
convencional em molde metálico**



Dissertação apresentada, como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Física e Mecânica dos Materiais

Orientador: Prof. Dr. Norberto Cella

Orientador: prof. Dr. Luis César Rodríguez Aliaga

Nova Friburgo

2018

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/E

C331 Carvalho, Cláudio José Carneiro de.  
Caracterização de uma liga de Zn-Al-Fe-Cu produzida por processo de fundição convencional em molde metálico / Cláudio José Carneiro de Carvalho. - 2018.  
92 f. : il.

Orientadores: Norberto Cella e Luis César Rodríguez Aliaga.  
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto Politécnico.

1. Ligas de zinco - Teses. 2. Resistencia de materiais - Teses. 3. Liga metálica - Teses. 4. Caracterização de materiais - Teses. 5. Materiais - Testes de compressão - Teses. 6. Testes de dureza - Teses. 7. Materiais resistentes à corrosão - Teses. I. Cella, Norberto. II. Aliaga, Luis César Rodríguez. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico. IV. Título.

CDU 669.5:620.17

Bibliotecária: Sandra Mueller CRB7/3633

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

---

Assinatura

---

Data

Cláudio José Carneiro de Carvalho

**Caracterização de uma liga de Zn-Al-Fe-Cu produzida por processo de fundição convencional em molde metálico**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Física e Mecânica dos Materiais.

Aprovada em 16 de Fevereiro de 2018

Banca Examinadora:

---

Prof. Dr. Norberto Cella (Orientador)  
Instituto Politécnico - UERJ

---

Prof. Dr. Luis César Rodriguez Aliaga (Orientador)  
Instituto Politécnico - UERJ

---

Prof. Dr. Juan Manuel Pardal  
Universidade Federal Fluminense

---

Prof. Dr. Joaquim Teixeira de Assis  
Instituto Politécnico - UERJ

---

Prof. Dr. Eduardo Martins Sampaio  
Instituto Politécnico - UERJ

Nova Friburgo

2018

## **AGRADECIMENTOS**

Aos professores do Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais, e a meus orientadores Norberto Cella e Luis César Rodríguez Aliaga, pelo apoio, dedicação e incentivo.

Aos colegas de turma que me receberam de braços abertos e me apoiaram. Agradecimentos às empresas Stam Metalúrgica, Fechaduras Hela, Usinagem TMF, NFP Automotive e Votorantim Metais.

Agradecimento especial à minha família, à minha esposa, aos meus filhos e ao meu pai.

## RESUMO

CARVALHO, Cláudio José Carneiro de. Caracterização de uma liga de Zn-Al-Fe-Cu produzida por processo de fundição convencional em molde metálico. 2018. 92 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2018.

Os requisitos referentes à materiais abrangem uma vasta combinação de propriedades objetivando atender demandas específicas de utilização. Nesse sentido, este estudo baseia-se em modificações composicionais a partir da liga metálica Zamac 5, a qual apresenta como elementos de liga Zn, Al, Mg e Cu, buscando aliar as propriedades de dureza, resistência mecânica e baixa susceptibilidade à corrosão. A ideia original do trabalho foi modificar a composição da liga Zamac 5, adicionando um maior teor de Cu e Mg. Entretanto, durante o processamento da liga ocorreu um fenômeno não esperado, e modificou o objetivo desta dissertação. Esse fenômeno não esperado consistiu na observação da “brasagem” da liga com o cadinho, precisando se utilizar força mecânica excessiva para extrair a liga do cadinho. Portanto, a liga produzida foi Zn-Al-Fe-Cu-Mg com gradiente composicional por efeito de difusão dos elementos de liga e, também, pelo gradiente térmico do forno tipo mufla. A caracterização estrutural das ligas foi realizada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e difração de raios-x (DRX). A caracterização mecânica foi realizada através de ensaios de dureza e de compressão. A susceptibilidade à corrosão foi avaliada através de polarização potenciodinâmica. Os resultados mostram um gradiente composicional, que modifica a microestrutura, leva a uma modificação das propriedades de dureza e resistência mecânica da liga produzida. Além disso, houve um aumento significativo na resistência a corrosão da liga produzida em relação a liga comercial.

Palavras-Chaves: Ligas de zinco. Propriedades mecânicas. Corrosão. Microestrutura.

## ABSTRACTS

CARVALHO, Cláudio José Carneiro de. Caracterização de uma liga de Zn-Al-Fe-Cu produzida por processo de fundição convencional em molde metálico. 2018. 92 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2018.

Materials requirements encompass a broad combination of properties to meet specific demands. In this sense, this study is based on compositional modifications from commercial alloy Zamac 5, which presents Zn, Al, Mg and Cu as alloying elements, seeking to ally the properties of hardness, mechanical resistance and low susceptibility to corrosion. The original idea of this work was to modify the alloying composition of the Zamac 5 alloy, adding a higher content of Cu and Mg. However, during the processing of the alloy an unexpected phenomenon occurred and modified the objective of this dissertation. This unexpected phenomenon consisted in the observation of the "brazing" of the alloy with the crucible, needing to use excessive mechanical force to extract the alloy from the crucible. Therefore, the alloy produced was Zn-Al-Fe-Cu-Mg with compositional gradient by diffusion of the alloying elements and by the thermal gradient inside of the muffle furnace. The structural characterization of the alloys was performed by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD). The mechanical characterization was performed through hardness and compression tests. The susceptibility to corrosion was evaluated by potentiodynamic polarization. The results show that a compositional variation, which modifies the microstructure, leads to a modification of the properties of hardness and mechanical strength of the produced alloy. In addition, there was a significant increase in the corrosion resistance of the produced alloy relative to the commercial alloy.

Keywords: Zinc alloys. Mechanical properties. Corrosion. Microstructure.

.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de fases binário Zn-Al.....	19
Figura 2 - Diagrama de fases binário Fe-Zn.....	25
Figura 3 – Micrografias ópticas do par de difusão Fe-Zn após recozimento a 400 °C para tempos de recozimento . .....	26
Figura 4 - Diagrama de fases binário Fe-Al.....	27
Figura 5 - Micrografia óptica da liga A1 (Cu-25Zn-4Al) – Sem adição de ferro, mostrando uma estrutura em forma de agulhas.....	29
Figura 6 - Micrografia óptica da liga A2, com 0,1% de ferro, mostrando uma estrutura refinada com grãos aproximadamente equiaxiais .....	29
Figura 7 - mostrando (a) Perda de massa para as ligas base Cu-Zn-Al e as ligas adicionadas de ferro, imersas em solução de NaCl a 3,5%, e (b) Taxa de corrosão para as ligas base Cu-Zn-Al, e para as ligas adicionadas de ferro imersas em solução 3,5% NaCl.....	32
Figura 8 - (a) Perda de massa para as ligas base Cu-Zn-Al e as ligas com adição de ferro expostas por imersão em solução de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,3M, e (b) Taxa de corrosão para as ligas base Cu-Zn-Al e para as ligas com adição de ferro imersas em solução de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,3M. ....	33
Figura 9 - Desenho esquemático de uma célula dendríticas, mostrando o espaçamento $\lambda_2$ e o posicionamento de um intermetálico.....	34
Figura 10 - Curvas de polarização de Zn-3Al-2Mg (ZAM2) em soluções de NaCl com diferentes concentrações e pH.....	36
Figura 11 - Curvas polarização das ligas ZM6 e ZM16, e dos metais zinco e alumínio simulando fases puras em 10 mM NaCl at pH 7.....	38
Figura 12 – Molde construído em aço 1020.....	41
Figura 13 – Corpo de prova utilizado no ensaio de compressão: h = 21,40 mm; L = 6,49 mm. .....	43
Figura 14 - Corpo de Prova para Ensaio de Tração da Liga Zamac 5 – comercial. Dimensões (mm: ): G = 45.0 ± 0,1; D = 9,0± 0,1; R = 8,0 ; A = 54,0; C = 20,0; B = 25,0	44
Figura 15 - fotografia do corpo de prova após usinagem .....	44



Figura 16 - a) Célula para condução de um ensaio de polarização potenciodinâmica, b) Desenho esquemático para determinação de potencial de circuito aberto (potencial de corrosão - $E_{corr}$ ).....	46
Figura 17 - Desenho esquemático de uma curva de polarização.....	46
Figura 18 - Micrografia da liga Zamac 5 comercial conforme recebida. ....	48
Figura 19 - Curva da variação da temperatura em função do tempo durante o resfriamento da amostra COM. ....	49
Figura 20 - Micrografia da liga Zamac 5 comercial após fusão a 500 °C por duas horas. ....	50
Figura 21 – Microscopia óptica da amostra Zn-Al-Fe-Cu processada em cadinho de aço 1020 .....	51
Figura 22 – Desenho esquemático mostrando a direção de difusão dos elementos de liga, no resfriamento e solidificação. ....	51
Figura 23. Diagramas de fases ternário do sistema Zn-Al-Cu .....	53
Figura 24 - Micrografia de MEV em modo EBSD da amostra SUP, indicando que o topo da amostra está em contato com a atmosfera (ar) do forno.....	55
Figura 25 - Micrografia de MEV em modo BSE da amostra INTER .....	56
Figura 26 - Partículas da fase matriz em processo de coalescência e não coalescência.....	57
Figura 27 - Micrografia de MEV em modo BSE. Detalhe da região de transição INTER para INF.....	58
Figura 28 – Micrografias de MEV em modo de BSE correspondente à amostra INF. ....	60
Figura 29. Mapeamento de raios-x da região de transição entre a zonas INTER e INF. - Folha destinada a figura do mapeamento ser introduzida em outro formato .....	62
Figura 30 - Micrografia de MEV da região de transição INTER-INF para determinar as composições das fases presentes via EDS. ....	63
Figura 31 – Diagrama de DRX das amostras em estudo .....	65
Figura 32 - Diagramas de DRX das amostras .....	66
Figura 33 - Diagramas de DRX das amostras .....	67
Figura 34 - Diagramas de DRX das amostras .....	67
Figura 35 - Diagramas de DRX das amostras .....	68
Figura 36 - Diagramas de DRX das amostras .....	68
Figura 37 - Gráficos do ensaio de tração de uma liga Zamac 5 comercial .....	70
Figura 38 - Curva de Ensaio de Tração de liga tipo Zamac 5. ....	71
Figura 39 – Gráficos tensão vs. deformação, em compressão, das ligas em estudo: (a) amostra SUP (b) amostra INTER, (c) amostra INF e (d) amostra COM. ....	72

Figura 40 - Corpos de prova confeccionados para o ensaio de corrosão .....	77
Figura 41 - Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras Zamac-5 comercial e, das diferentes composições das ligas em estudo a 25 °C.....	78

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição (%p) das ligas de Zinco (Zamac) segundo a Norma ASTM B-240. Teor de Ferro limitado a 0,075%; isento de Níquel, exceto na liga Zamac 7 que é fixada uma concentração de 0,005%-0,020%. Os valores para o Zinco são determinados pelo balanço.....	17
Tabela 2 - Composição das ligas de Zinco (Zamac) segundo a Norma ASTM B-86. O teor de Níquel deverá estar isento, exceto no Zamac 7 que é fixada uma concentração de 0,005%-0,020%. Os valores para o Zinco são determinados pelo balanço. ....	17
Tabela 3 – Composição das ligas de Zn-Al, ZA-8, ZA-12 e ZA-27. Os valores da concentração de Zinco são determinados pelo balanço .....	18
Tabela 4 – Propriedades Mecânicas das ligas de Zinco.....	20
Tabela 5 - Microdureza Vickers HV em função das condições de resfriamento .....	20
Tabela 6 – Dureza HR B em função do tempo de envelhecimento.....	22
Tabela 7 -Variações nas composições das ligas base Cu-Zn-Al com adições de ferro .....	28
Tabela 8 - Valores de Dureza HR C .....	30
Tabela 9 - Valores de Resistência à Tração .....	30
Tabela 10 - Valores de Resistência à Fratura .....	31
Tabela 11 - Resultados dos ensaios mecânicos de tração realizados a uma taxa de deformação nominal de $7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .....	35
Tabela 12 – Frações volumétricas das fases presentes nas ligas Zn-Al-Mg. ....	36
Tabela 13 - Potencial de circuito aberto das ligas em solução de NaCl em diferentes concentrações e pH. Nota do autor: Desvio padrão de três ensaios não disponível .....	37
Tabela 14 – Perda de massa após quatro semanas de imersão em 4,6M NaCl a pH 7 e a 20 °C. ....	38
Tabela 15 – Composição nominal da liga Zamac 5 - Norma ASTM B240.....	39
Tabela 16- Especificação da composição do Zinco HG. ....	40
Tabela 17 - Massa e % peso dos elementos processados.....	40
Tabela 18 - Composição nominal do aço carbono 1020 comercial do cadinho.....	41
Tabela 19 - Composição em % peso das ligas metálicas produzidas. ....	52
Tabela 20 - % atômica dos elementos presentes em cada fase mostrada na micrografia da Figura 30. ....	64

Tabela 21 – Tensão de escoamento das amostras em estudo.....	73
Tabela 22 - Dureza HRG das ligas com a correspondente dureza Vickers (HV) .....	74
Tabela 23 –Valores de dureza das amostras após tratamento térmico.....	75
Tabela 25 - Parâmetros de corrosão determinados pelo teste de polarização potenciodinâmica. .....	77

## SUMÁRIO

	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	13
1	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	15
2	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	39
2.1	<b>Materiais</b> .....	39
2.1.1	Processamento da Liga Zamac 5 Comercial .....	39
2.1.2	Processamento da Liga Zn-Al-Fe-Cu .....	39
2.2	<b>Material do Cadinho</b> .....	41
2.3	<b>Preparação metalográfica das ligas</b> .....	42
2.4	<b>Caracterização da microestrutura</b> .....	42
2.5	<b>Estimativa de densidade das ligas produzidas</b> .....	43
2.6	<b>Ensaio mecânicos</b> .....	43
2.7	<b>Determinação da dureza</b> .....	45
2.8	<b>Determinação do potencial e corrente de corrosão</b> .....	45
3	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	48
3.1	<b>Microestrutura de amostras COM</b> .....	48
3.2	<b>Microestrutura de amostras Zn-Al-Cu-Fe</b> .....	50
3.2.1	Análise da microestrutura da amostra SUP .....	54
3.2.2	Análise da microestrutura da amostra INTER .....	55
3.2.3	Análise da microestrutura da amostra INF .....	59
3.3	<b>Análise de difração de raios-X das amostras em estudo</b> .....	64
3.4	<b>Densidade das ligas estudadas</b> .....	69
3.5	<b>Ensaio mecânicos</b> .....	70
3.6	<b>Comportamento de corrosão</b> .....	76
	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS</b> .....	80
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	82
	<b>Anexo A - Lectures on Electrochemical Corrosion, Marcel Pourbaix, 1974</b> .....	85
	<b>Anexo B - Lectures on Electrochemical Corrosion, Marcel Pourbaix, 1974</b> .....	86
	<b>Anexo C - Lectures on Electrochemical Corrosion, Marcel Pourbaix, 1974</b> .....	87
	<b>Anexo D - Lectures on Electrochemical Corrosion, Marcel Pourbaix, 1974</b> .....	88

<u>          </u>	<b>Anexo E</b> - Diagrama de Fases Zinco – Cobre, Alloy Phase Diagram, ASM Handbook, v. 3 .....	89
<u>          </u>	<b>Anexo F</b> - Diagrama de Fases Alumínio – Cobre, Alloy Phase Diagram, ASM Handbook, v. 3 .....	90
<u>          </u>	<b>Anexo G</b> - Lectures on Electrochemical Corrosion, Marcel Pourbaix, 1974.....	91
<u>          </u>	<b>Anexo H</b> - Lectures on Electrochemical Corrosion, Marcel Pourbaix, 1974.....	92

## INTRODUÇÃO

O polo metal mecânico de Nova Friburgo é composto de aproximadamente 30 empresas. Dentre elas, muitas utilizam como matéria prima, a liga a base de zinco denominada comercialmente como ZAMAC, para produção de componentes tais como puxadores de portas, fechaduras e cadeados. A liga utilizada para estes fins é geralmente a denominada Zamac 5.

Em visitas às indústrias, tanto a produtora de Zamac quanto as consumidoras, vários problemas foram relatados, principalmente relacionados ao controle composicional na produção da liga e ao processamento dos componentes.

Com relação ao controle composicional na produção da liga, há necessidade da redução da perda de magnésio, tendo em vista a sua concentração na liga ser muito baixa, da ordem de 0,04 % em peso e, desta forma, qualquer perda trará uma significativa alteração nas propriedades mecânicas da liga. Além disso, a utilização do magnésio apresenta restrições no seu uso devido ao controle militar de sua distribuição e comercialização quando comparado com o ferro.

Do ponto de vista do controle composicional, durante o processamento dos componentes, foi relatado uma concentração de alumínio relativamente baixa a ponto de afetar a fluidez da liga no momento da injeção nos moldes, principalmente na injeção de peças com formatos complexos. Um segundo problema, está relacionado à qualidade do produto final, que consiste na oclusão de gases no interior do material. Esses gases se formam durante o processamento, sendo originário provavelmente do uso de agentes fluxantes tal como o cloreto de amônio. Desses gases pode-se excluir o oxigênio, tendo em vista a sua reatividade com os metais presentes no meio. Entretanto, existe a possibilidade de que a redução química do cloreto de amônio, produzindo hidrogênio e amônia e, tendo o cloreto (Cl) como ativador desse processo seja o responsável de fornecer o hidrogênio no interior do material.

Outro fenômeno comum ao Zamac é a sua instabilidade dimensional (*WU et al. 2016*) e mecânica a longo prazo, ocorrendo aí um processo de envelhecimento mesmo a temperatura ambiente que conduz a uma modificação das propriedades.

Do acima exposto, o presente trabalho visa a oportunidade de estudar a substituição do magnésio nas ligas Zamac por adições de quantidades adequadas de ferro, onde espera-se contornar os problemas de controle composicional na produção, eliminando o problema da

perda de magnésio durante o processamento. Além disso, com a substituição do magnésio por ferro, espera-se eliminar a instabilidade dimensional e mecânica a longo prazo, para a utilização da liga em temperatura ambiente.

O presente estudo tem como ponto de partida a liga metálica Zamac 5, normalizada pela norma ASTM B 86, sob o código AC41A, com as seguintes faixas de composição em porcentagem (%) em peso: 3,5-4,3Al, 0,03-0,08Mg, 0,075-1,25Cu, 0,1Fe<sub>máx.</sub>, 0,05Pb<sub>máx.</sub>, e 0,4Cd<sub>máx.</sub> e tem por objetivo a substituição do magnésio (Mg) pelo ferro (Fe) nas ligas Zn-Al-Mg-Cu, na busca por propriedades mecânicas diferenciadas, tais como baixa taxa de deformação com boa tensão de escoamento e dureza, propriedades conferidas principalmente devido a formação de fases intermetálicas tanto do sistema Fe-Al como do sistema Fe-Zn.

O processo de fragilização das ligas de zinco envelhecidas naturalmente, tem sido relatado como relacionado a várias transformações de fases, especificamente, a decomposição da fase solução sólida, dando origem a fases intermetálicas do tipo Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub>, Zn<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>, sendo  $x \geq 0,7$  e, CuZn<sub>4</sub> (SANDLÖBES et al. 2016).

A presente dissertação aborda sequencialmente no Capítulo 1 uma curta introdução e os objetivos; no Capítulo II se descreve a revisão da literatura dando ênfase no estado da arte e, no Capítulo III são apresentados os materiais e métodos seguidos para estudar as ligas correspondentes. No Capítulo IV são apresentados os resultados obtidos e sua discussão, para finalmente no Capítulo V serem relatadas as conclusões do trabalho realizado e as sugestões para trabalhos futuros.



## 1 REVISÃO DA LITERATURA

Geralmente as ligas metálicas são compostas de um elemento principal, o metal base, e outros elementos destinados a um propósito específico, buscando sempre alcançar as propriedades requeridas, seja sob ponto de vista mecânico ou de resistência à corrosão (ARES, 2012). As ligas metálicas são denominadas com referência ao elemento principal, trazendo um referencial de composição de percentual em peso (%p), ou atômica, sendo esta última mais usada no ambiente acadêmico e a primeira no âmbito industrial. Assim, uma liga de zinco pode ser denominada como ZA27, indicando 27% de Al, sendo este o elemento de liga.

Em termos de microestrutura definem-se dois tipos de ligas metálicas: monofásicas e multifásicas. As ligas monofásicas são compostas por cristais com a mesma estrutura cristalina e composição química. Elas são formadas por dissolução de um elemento (soluto) no metal base (solvente) formando uma solução sólida. Assim, é de se prever que a estrutura cristalina da solução sólida formada é normalmente a do metal base. Os átomos do soluto se juntam ao solvente através de um processo de difusão substitucional ou intersticial. No primeiro caso, os átomos do soluto e do solvente seguem as regras de Hume-Rothery (HUME-ROTHERY, 1969) para formar a solução sólida, onde o tamanho atômico é extremamente importante e são aproximadamente iguais, enquanto que no segundo caso, os átomos de soluto devem ser suficientemente pequenos para ocupar posições entre os interstícios dos átomos do solvente (metal base) (*Ciência e Engenharia dos Materiais, Callister Jr, 5ª Ed, 2002*).

A produção de uma solução sólida sempre busca alcançar um efeito desejado em muitas propriedades da liga. Por exemplo, a resistência mecânica e a dureza aumentam com a presença de soluto presente (ASM, 1992b).

As ligas multifásicas são misturas de pelo menos duas fases sendo que ao menos uma seja solução sólida e as outras fases intermediárias. As fases individuais que compõem a liga geralmente são diferentes entre si, tanto com relação à composição quanto à microestrutura.

No campo dos materiais de engenharia, as ligas multifásicas são muito mais empregadas que as ligas monofásicas, principalmente porque proporcionam maior combinação de propriedades, pois muitos fatores contribuem para isso, tais como: composição das fases individuais, possibilidade de variações nas concentrações das diferentes fases e na possibilidade de formação de uma grande variedade de morfologias microestruturais. Dentre muitas ligas multifásicas, se listam algumas das principais utilizadas: o aço carbono

( $\alpha$ Fe/Fe<sub>3</sub>C, 6,7%C), a liga ferro silício, Fe/FeSi (34%Si), a liga Al-Cu/CuAl<sub>2</sub> (fase  $\Theta$ , Cu ~50%) e a liga Al-Mg/Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub> (Mg ~37%) (ASM, 1992b) entre outras.

Uma das ferramentas importantes no estudo de ligas metálicas são os diagramas de fases, os quais são utilizados geralmente em situações como: no desenvolvimento e fabricação de novas ligas para aplicações específicas; na definição de procedimentos de tratamentos térmicos objetivando produzir principalmente características mecânicas específicas; solucionar problemas que surjam com relação ao desempenho da liga metálica, por exemplo, susceptibilidade à corrosão. Os diagramas de fases, portanto, são construídos para mostrar as relações entre as várias fases que compõem o sistema sob condições de equilíbrio. Desta forma se visualiza a fase líquida, as regiões de formação de soluções sólidas, compostos intermediários, além da variação das frações volumétricas em função da temperatura.

Durante muitas décadas os aços foram usados na maior parte das aplicações tecnológicas. Contudo, durante as últimas décadas os aços vem sendo substituídos por ligas metálicas alternativas nos mais variados tipos de aplicações, tais como componentes utilizados pela indústria naval, automotiva e de aviação. Grandes esforços tem sido direcionados no sentido de se obter ligas metálicas com combinações nas composições dos elementos de liga que resultem em microestruturas que forneçam as melhores propriedades. Como os elementos de liga devem ser adicionados à liga para atender a um propósito específico, suas propriedades devem ser bem conhecidas.

Antes de se introduzir as ligas a base de zinco, tema central desta dissertação, é importante se conhecer um pouco deste elemento. O zinco, no estado puro, é um metal branco azulado com densidade específica de 7,13 g/cm<sup>3</sup>, e baixo ponto de fusão de 420 °C. O metal comercialmente puro tem uma resistência à tração de aproximadamente 62 MPa com alongamento de 1%, e quando encruado tem uma resistência de 165 MPa com alongamento de 35% e, raramente é usado no estado puro, exceto quando para aplicações em revestimentos.

O zinco pode ser ligado a outros elementos que o endurecem. Além de suas formas de metal e liga, o zinco também prolonga a vida de outros materiais por exemplo, em determinadas aplicações de revestimento (em imersão a quente ou eletrolítica) do aço, em borrachas e plásticos (como inibidor de envelhecimento e como ativadores e estabilizadores) e madeira (em tintas). O zinco também é usado para produzir bronze e outras ligas, as quais podem ser moldadas, para fornecimento, em chapas, tiras e bobinas. Além disso, o zinco é usado para baterias elétricas, calhas e peças estampadas e conformadas. O metal é mais resistente que o latão, e uma placa electrodepositada tem uma dureza Vickers de

cerca de 45. O zinco também é usado para fabricação de muitos produtos químicos e farmacêuticos, tal como óxido de zinco. No que se relaciona às propriedades do material, com foco em inúmeras aplicações de engenharia, muita atenção tem sido dispensada às ligas de zinco, principalmente nos estudos de suas microestruturas e respectivas propriedades mecânicas (WU et al., 2016, HARDING et al., 2015).

As ligas de zinco são processadas em moldagens por gravidade, podendo ser utilizados moldes de grafite ou gesso e, sob pressão (altas ou baixas pressões), usando moldes de aço. As ligas de zinco possuem boa resistência à corrosão para a maioria das aplicações, em atmosferas convencionais (ambiente) e na presença de umidade (ASM, 1992a), no entanto, nas ligas endurecidas por precipitação o envelhecimento a longo prazo pode causar prejuízos a suas propriedades mecânicas, cuja extensão varia de liga para liga. Contudo, estas ligas possuem excelente tolerância a operações de laminação e boa resistência ao desgaste (ASM, 1992a).

As ligas de zinco, de um modo geral, têm baixos pontos de fusão, não requerem meios fluxantes ou de proteção do banho e não são poluentes. Entretanto, à taxa de resfriamento rápido, uma característica da fundição de zinco, resulta em prejuízos para as propriedades mecânicas e acarretam alterações dimensionais com o tempo (ASM, 1992a).

Entre as principais ligas a base de Zn, as ligas denominadas comercialmente como Zamac merecem destaque devido as suas aplicações industriais. Duas normas definem as composições nominais para essas ligas: a Norma ASTM B-240 para produtos na forma de lingotes, e a Norma ASTM B-86 para produtos fundidos sob pressão, cujas composições estão apresentadas das nas Tabelas 1 e 2, respectivamente.

Tabela 1 – Composição (%p) das ligas de Zinco (Zamac) segundo a Norma ASTM B-240

Liga	Composição (%p)					
Zamac	Cu	Al	Mg	Pb	Cd	Sn
3	0,10 max	3,9-4,3	0,025-0,05	0,004	0,003	0,002
7	0,10 max	3,9-4,3	0,010-0,02	0,002	0,002	0,001
5	0,75-1,25	3,9-4,3	0,03-0,06	0,004	0,003	0,002
2	2,6-2,9	3,9-4,3	0,025-0,05	0,004	0,003	0,002

Notas: Teor de Ferro limitado a 0,075%; isento de Níquel, exceto na liga Zamac 7 que é fixada uma concentração de 0,005%-0,020%. Os valores para o Zinco são determinados pelo balanço

Fonte: ASM, 1992a.

Tabela 2 - Composição das ligas de Zinco (Zamac) segundo a Norma ASTM B-86

Liga	Composição (%p)						
	Cu	Al	Mg	Fe	Pb	Cd	Sn
3	0,25max	3,5-4,3	0,02-0,05	0,100	0,005	0,004	0,003
7	0,25 max	3,5-4,3	0,005-0,020	0,075	0,003	0,002	0,001
5	0,075-1,25	3,5-4,3	0,03-0,08	0,100	0,005	0,004	0,003
2	2,5-3,0	3,5-4,3	0,02-0,05	0,100	0,005	0,004	0,003

Notas: O teor de Níquel deverá estar isento, exceto no Zamac 7 que é fixada uma concentração de 0,005%-0,020%. Os valores para o Zinco são determinados pelo balanço

Fonte: ASM, 1992a.

Ligas de Zn-Al também possuem elevada utilização em materiais de engenharia. Onde destacam-se as ligas de fundição sob pressão (*die-casting*) ZA-8, ZA-12 e ZA-27, com as seguintes composições, estabelecidas pela Norma ASTM B 791, mostradas na Tabela 3, cujas impurezas estão limitadas: Fe<sub>max</sub> 0,075%, Pb<sub>max</sub> 0,006%; Cd<sub>Max</sub> 0,006; Sn<sub>max</sub> 0,003%.

Tabela 3 – Composição das ligas de Zn-Al, ZA-8, ZA-12 e ZA-27

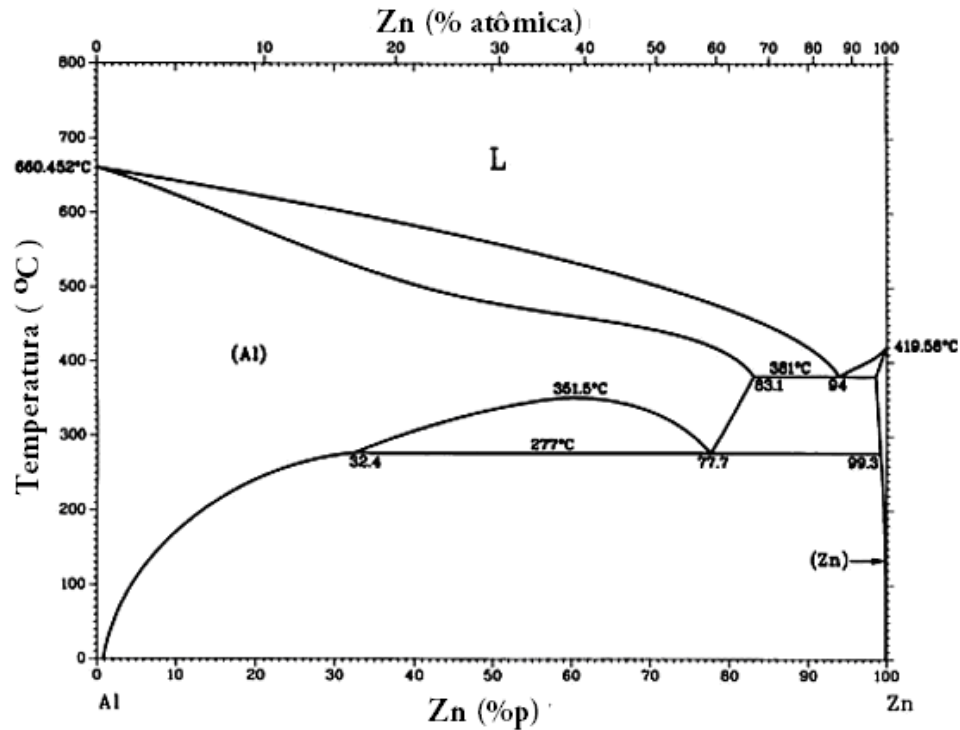
Designação	Al	Cu	Mg
ZA-8	8,0-8,8	0,8-1,3	0,015-0,030
ZA-12	10,5-11,5	0,5-1,2	0,015-0,03
ZA-27	25,0-28,0	2,0-2,5	0,010-0,020

Nota: Os valores da concentração de Zinco são determinados pelo balanço

Fonte: ASM, 1992a.

As ligas de zinco processadas por fundição sob pressão possuem microestruturas dendríticas eutéticas. As ligas hipoeutéticas, de acordo ao diagrama de fases Zn-Al, apresentado na Figura 1, solidificam com dendritas ricas em zinco ( $\eta$ ), enquanto as ligas hipereutéticas se solidificam com dendritas ricas em alumínio. As ligas ZA-8 e ZA-12 solidificam com  $\beta$  dendritas, enquanto a ZA-27 solidifica com  $\alpha$ -dendritas. Essas ligas “*die-casting*” devido à sua alta fluidez podem ser moldadas em paredes finas quando tolerâncias dimensionais mais rígidas forem exigidas. Alterações nas composições das ligas trazem variadas microestruturas e propriedades mecânicas também distintas.

Figura 1 - Diagrama de fases binário Zn-Al



Fonte: ASM, 1992b.

Traçando um panorama comparativo entre as diversas ligas tem-se: O Zamac 2 (die-casting) possui a maior resistência à tração, e dureza de todas as ligas Zamac na série hipoeutética. O alto teor de cobre (3,0% de Cu) causa alguma instabilidade dimensional a longo prazo (muitos anos). O Zamac 3 possui a melhor combinação de resistência e estabilidade dimensional. Já o Zamac 5 possui resistência mais elevada que o Zamac 3, no entanto, esta melhoria das propriedades mecânicas ocorre com conseqüente prejuízo da ductilidade. A liga Zamac 7 possui maior ductilidade entre as ligas hipoeutéticas e, devido ao seu baixo teor de magnésio, possui uma elevada facilidade de produção de peças com superfícies complexas.

O mesmo tipo de comparação pode ser feito entre as ligas Zn-Al. Assim, a liga ZA-8 possui maior resistência à tração e fluência que o Zamac 2, sendo também uma liga dimensionalmente estável e com menor densidade. A liga ZA-12 possui capacidade de laminação a frio inferior à ZA-8, mas tem excelentes resistência ao desgaste e alta capacidade de trefilação. Já a liga ZA-27 é a mais leve, mais dura que todas as ligas de zinco, mas tem ductilidade e, com relação às ligas ZA-8 e ZA-12, possui resistência ao impacto mais baixa. Entretanto, possui a melhor propriedade de fluidez que todas as outras ligas de zinco.

Em relação às propriedades mecânicas, dessas ligas de Zinco, ressalta-se que as mesmas são afetadas pela temperatura de operação e pelo tempo. Estão mostradas na Tabela 4 as propriedades: tensão de escoamento, resistência à tração, tensão de compressão, energia de impacto, dureza e densidade (ASM, 1992a).

Tabela 4 – Propriedades Mecânicas das ligas de Zinco

	Tensão de Escoamento (MPa) 0,2%	Resistência a Tração (MPa)	Resistência compressão (MPa)	Energia de Impacto (J) charpy	Dureza (HB)	Densidade 21°C (g/cm <sup>3</sup> )
Zamac 3	221	283	414	56	82	6,0
Zamac 7	221	283	414	58	80	6,0
Zamac 5	269	328	600	65	91	6,7
Zamac 2	283	358	641	47	100	6,6
ZA-8	290	374	252	42	103	6,30
ZA-12	320	404	269	29	100	6,03
ZA-27	371	424	359	12	119	5,00

Fonte: ASM, 1992a.

Durante muitos anos, as ligas à base de Zn-Al são as mais comumente utilizadas em diversas aplicações industriais e de engenharia, bem como, as mais investigadas de todas as ligas de zinco, devido às suas atraentes propriedades mecânicas e de processamento, tal como boa fluidez no processo de injeção bem como menor consumo de energia, tendo em vista seu baixo ponto de fusão. O estudo, publicado por Agapie e Varga (2015), apresenta a influência do resfriamento durante o processamento nas propriedades mecânicas de um liga e Zn22%Al. Dentre as propriedades estudadas se destaca a microdureza Vickers HV (Tabela 5), onde se considerou a fase eutética da liga, sob três diferentes condições de processamento: resfriada em molde de aço com taxa de resfriamento de 38,4 °C/min; resfriada em molde de cerâmica vermelha (argila) 7,4 °C/min; e resfriada por resfriamento rápido.

Tabela 5 - Microdureza Vickers HV em função das condições de resfriamento

Carga	Condições de resfriamento / Vickers HV		
	molde aço	molde cerâmica	resfriamento rápido
1,0 gf	35	25	25

Fonte: AGAPIE; VARGA, 2015.

O autor, Agapie e Varga, (2015), apresenta os dados da Tabela 5, no entanto, não se observa uma coerência entre os valores de dureza citados, com os meios de resfriamento estudados por ele, pois tem-se que a taxa de resfriamento em um processo de “*quenchng*” é maior que o resfriamento em molde de aço que, por sua vez, é maior que em um molde de cerâmica. Desta forma, espera-se uma inversão destes valores, onde a maior dureza será referente à liga sob o processo de resfriamento tipo “*quenching*”.

As adições de elementos de liga produzem modificações na microestrutura produzindo as propriedades desejadas para a liga. Como influência dos elementos na liga Zamac (Zn-Al-Mg-Cu), com relação ao alumínio, a adição do mesmo aumenta a fluidez da liga fundida (GOODWIN, 2009). A adição do Magnésio aumenta a resistência da liga e a dureza, (WU et al., 2016). O cobre como elemento de liga aumenta a resistência mecânica e a dureza da liga e, quando presente em teores de até 1% em peso, o cobre permanece em solução sólida e em teores superiores desse valor se precipita como uma fase metaestável na região interdendrítica (composto intermetálico  $CuZn_4$ ) (ASM, 1992c). O ferro aparece na microestrutura como um composto intermetálico contendo aproximadamente 6% em peso. Nas ligas Zn-Al está presente como partículas de  $FeAl_3$ , que podem reduzir significativamente a ductilidade. (ASM, 1992c).

Com relação a uma liga Zn-4Al, em virtude da fragilidade do zinco, pode-se afirmar que o material é de baixa ductilidade, e apresenta redução drástica da resistência mecânica à temperaturas elevadas (WU et al., 2016). A liga metálica Zamac, então, foi desenvolvida para solucionar estes problemas através da adição dos elementos de liga magnésio (Mg) e cobre (Cu). Assim, o Mg é adicionado para aumentar a dureza e a resistência das ligas de Zn-Al (Wu et al., 2016), sendo o Cu responsável por aumentar a dureza e a resistência mecânica à tração além de manter a ductilidade (ASM, 1992c).

Dentre outras funções como elemento de liga, o cobre possui a propriedade de conferir dureza às ligas Zn-Al-Mg. Estudos realizados por Fang, et al., (2012), mostram uma evolução nos valores de dureza Rockwell B frente a diferentes concentrações de Cu para as ligas envelhecidas a 140 °C. A Tabela 6 mostra os valores de dureza HR B em função do tempo de envelhecimento. Observa-se, no estudo, que dois fatos sobressaíram: Durante todo o tempo de tratamento térmico utilizado no estudo a liga com 2,98% de Cu apresentou os maiores valores de dureza e, a partir do tempo de 1.200 min, houve decréscimo nos valores de dureza.

Tabela 6 – Dureza HR B em função do tempo de envelhecimento

%p de Cu na liga	Dureza HR B em função do tempo de envelhecimento (min)		
	30	100	1200
0,0	120	140	170
2,04	150	160	186
2,98	170	180	195
3,92	165	168	182

Fonte: FANG et al., (2012).

Ressalta-se aqui o estudo realizado por Wu et al., (2016), no qual três ligas (Zn-4,3Al-0,59Cu) foram produzidas por fundição tipo gravidade, com variação da porcentagem em peso de magnésio de 0,04%, 0,021% e 0,031%. Estas três ligas ainda tiveram seus resultados de resistência mecânica comparados com uma liga comercial (Zn-4,32Al-0,55Cu-0,04Mg), produzida por injeção sob pressão (“*die-casting*”). Foi relatado, portanto, que o melhor desempenho, com relação à tensão de escoamento à temperatura ambiente, foi da liga (Zn-4,3Al-0,58Cu-0,31Mg) com de 232,3 MPa. É de se mencionar que o aumento do teor de Mg leva à formação de precipitados finos do composto intermetálico  $Mg_2Zn_{11}$  na região eutetóide.

É importante salientar que, com relação às taxas de deformação aplicadas nos ensaios de resistência mecânica à tração, à temperatura ambiente, taxas de deformação elevadas ( $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ) conduzem a um endurecimento por encruamento, contudo as ligas fragilizam mostrando baixo nível de ductilidade. Convertendo essa taxa de deformação para um corpo de prova com 50 mm de comprimento útil tem-se uma velocidade de deformação de 0,0250 mm/s, o que segundo Wu, et al., 2016, é elevada para este tipo de liga.

Objetivando a adequação do material ao processamento, estudos também são realizados procurando composições com melhores características de fluidez da liga metálica no estado líquido, o que vem favorecer os processos de produção de peças e artefatos por injeção sob pressão em moldes complexos com espessuras finas de paredes das peças (menores que 1,0 mm).

Nesse sentido, Goodwin et al., (2009), relatam que uma liga desenvolvida, com aproximadamente 4,5 %p de alumínio e 0,006 %p de magnésio, apresentou um aumento de 40% da fluidez quando comparada com a liga Zamac 7. Tendo apresentado valores de resistência à tração e alongamento à ruptura bastante próximos da liga Zamac 7 ( $\sigma = 321 \text{ MPa}$  e  $\epsilon = 9,26 \%$ ), de  $\sigma = 310 \text{ MPa}$  e  $\epsilon = 12,6 \%$ .

Aspectos relativos de resistência à corrosão também tem sido estudados e resultados mostram que sob determinadas condições ambientais, bem como a própria aplicação e



instalação das ligas de Zn-Al, cuidados devem ser tomados. Ares et al., 2012, realizaram importantes estudos sobre a capacidade das ligas de Zn-Al sofrerem ataques corrosivos. Uma das conclusões, utilizando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), é que os resultados mostraram que, à medida que o teor de alumínio aumenta, a taxa de formação de produtos de corrosão nas ligas também aumenta. Silva et al., (2012), cita em seu estudo do “Comportamento Eletroquímico do Revestimento Zn-55Al” que em ambos os meios, Cloreto e Sulfato de sódio, o revestimento de Zn-55Al, apresenta um potencial de corrosão menor ( $\sim -0,20$  V) em relação ao revestimento de Zn puro. Entretanto, uma observação se faz necessária e Silva et al., (2012), enfatiza que a liga Zn-55Al apresenta no faixa anódica, da curva de polarização, um comportamento característico de formação de filme de passivação o que confere uma maior resistência à corrosão, mesmo que este revestimento apresente um potencial mais susceptível à corrosão.

Nos processos de corrosão de materiais metálicos, a morfologia do grão e das dendritas cumprem um importante papel. Propriedades dependentes dos contornos de grão tais como fraturas e corrosão intergranular tem sido relatados como fortemente dependente da natureza cristalográfica dos contornos de grãos (ARES et al., 2012). Processos de corrosão de ligas de zinco tem sido um sério problema na fundição sob pressão e tem sido associado com a presença de alumínio com impurezas tais como chumbo e cádmio. (ARES et al., 2012).

Com relação à dureza, Harding et al., (2015), em seus estudos de caracterização de propriedades mecânicas de ligas Al-Zn 7075, utilizaram a técnica de “*shot peening*” a qual consiste em um processo para produzir uma camada de tensão residual compressiva através do bombardeamento da superfície com pequenas esferas (metálicas, vítreas ou de cerâmicas), com força suficiente para criar a deformação plástica. Dessa forma relatam um aumento na dureza da liga Al 7075 atingindo valores entre 82 a 86,5 HRB (157 a 163 HV).

Excetuando tratamentos térmicos de ligas e aumento de resistência por trabalho a frio, os compostos intermetálicos (CIM), sendo processados de forma que atinjam uma distribuição homogênea na liga, agem como obstáculos ao movimento das discordâncias, endurecendo fortemente a liga. Estes compostos dispersos na liga (fases do tipo  $Fe_yZn_x$  e  $Fe_yAl_x$ ) são muito estudados em processos de galvanização a quente do aço com ligas Zn-Al fundidas a temperaturas da ordem de 450 °C (WANG et al., 2012).

Os compostos intermetálicos, dependendo do tipo, concentração e morfologia devido à elevada dureza e fragilidade, afetam fortemente as propriedades mecânicas das ligas metálicas. Desta forma, estes três parâmetros são exaustivamente estudados. Estes estudos

tem como prioridade o sistema Fe–Al devido a existência, nesse sistema binário, de cinco fases diferentes de CIM as quais são:  $\text{FeAl}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ ,  $\text{FeAl}_2$ ,  $\text{FeAl}$  e  $\text{Fe}_3\text{Al}$  (YANG, 2015).

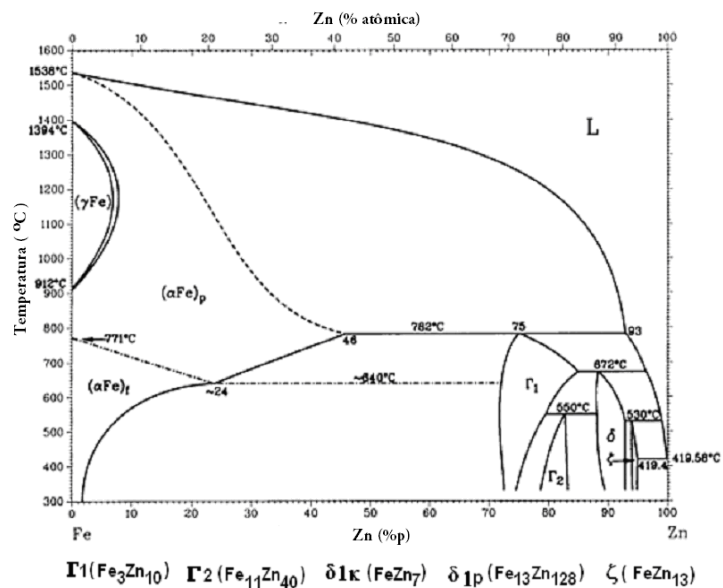
A conclusão do estudo de Yang (2015), gera interesse, pois, a partir da adição de zinco ao sistema Fe-Al, ocorre uma mudança nos CIM, passando o  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  em camadas e  $\text{FeAl}_3$  como agulha para  $(\text{Fe}_2\text{Al}_5)_x\text{Zn}_x$  com o CIM  $\text{FeZn}_{10}$  disperso. Consequentemente, a força da junção (brasagem na interface) aumenta de 730,80 kN para 1.230,80 kN. O aumento da força deve-se principalmente a formação do  $\text{FeZn}_{10}$ . A melhoria da resistência da solda por  $\text{FeZn}_{10}$  é atribuída à sua baixa dureza e fragilidade, dispersa coerentemente na matriz  $(\text{Fe}_2\text{Al}_5)_x\text{Zn}_x$ .

Por outro lado, Okamoto et al., (2015), estudam as fases  $\Gamma$  pois consideram indispensável o conhecimento sobre a estrutura cristalina, microestrutura e propriedades mecânicas tais como deformação (elasto-plástica) e tipos de fratura para cada um dos compostos intermetálicos:  $\Gamma_1(\text{Fe}_3\text{Zn}_{10})$ ,  $\Gamma_2(\text{Fe}_{11}\text{Zn}_{40})$ ,  $\delta_{1k}$  ( $\text{FeZn}_7$ ),  $\delta_{1p}$  ( $\text{Fe}_{13}\text{Zn}_{126}$ ) e  $\xi$  ( $\text{FeZn}_{13}$ ). O diagrama de fases binário Fe-Zn, apresentado na Figura 2 (ASM, 1992b), mostra as fases  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$ ,  $\delta$  e  $\xi$  com seus respectivos campos de composição e temperaturas.

Na produção de ligas de Zn-Al-Fe-Cu é importante estudar a formação de compostos intermetálicos, tanto do tipo Fe-Zn quanto do tipo Fe-Al. O Alumínio possui uma interação termodinâmica negativa com ferro, (-11 KJ / mol átomos) ou seja, tem uma alta afinidade com o ferro, maior que a afinidade Fe-Zn, (+4 KJ / mol átomos) de modo que o fluxo difusivo de ferro aumenta na fase  $\delta_p$ , que possui o maior concentração de alumínio (SYAHBUDDIN et al., 1999).

Relatos do comportamento da interdifusão sólido-sólido, em pares de difusão Fe: Zn e pares de difusão Fe:Zn+Al à temperatura de 400 °C, foram feitos por Syahbuddin et al. (1999). Segundo o diagrama de fases de equilíbrio Fe-Zn (Figura 2), reações de interdifusão entre ferro e zinco em 400 °C, durante o intervalo de tempo entre 10 e 40 min levou à formação dos seguintes compostos intermetálicos  $\Gamma_1$ - $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ ,  $\Gamma_2$ - $\text{Fe}_{11}\text{Zn}_{40}$ ,  $\delta_p$ - $\text{FeZn}_{10}$  e  $\xi$ - $\text{FeZn}_{13}$ , como mostrado na Figura 3, apenas  $\delta_k$ - $\text{FeZn}_7$  não foi encontrado nas análises de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura (SEM), no tempo de estudo. Além disso foi observado que a partir de 40 min não existe alteração das fases.

Figura 2 - Diagrama de fases binário Fe-Zn

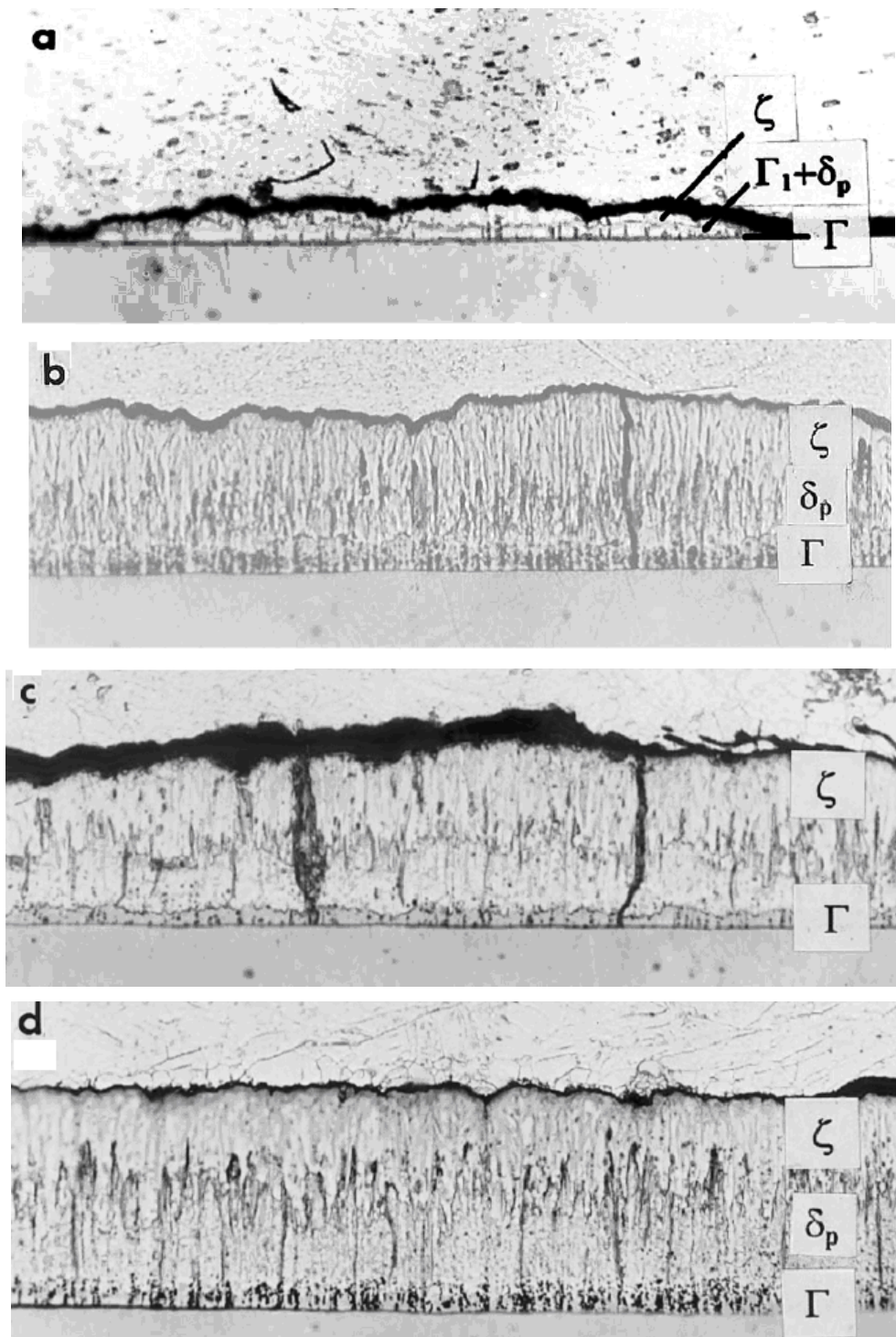


Fonte: ASM, 1992b.

Considerando o par de difusão Fe:Zn-Al, a adição de 0,1 e 0,2% em peso de alumínio ao zinco afetaram significativamente a formação de intermetálicos Fe-Zn, no processo de difusão em 400 °C pelo tempo de até 50 min. Os resultados mostram que as adições de alumínio de 0,1 e 0,2% em peso ao zinco inibem reações de interdifusão entre ferro e zinco. Syahbuddin et al., 1999, citam que, provavelmente, isto ocorre devido à formação de uma camada rica em Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>, tal como observada por outros pesquisadores (YAN et al., 2006). Além disso, estes pesquisadores citam ainda que para todos os pares de interdifusão estudados houve um espessamento da zona de interdifusão influenciado pela maior concentração de alumínio.

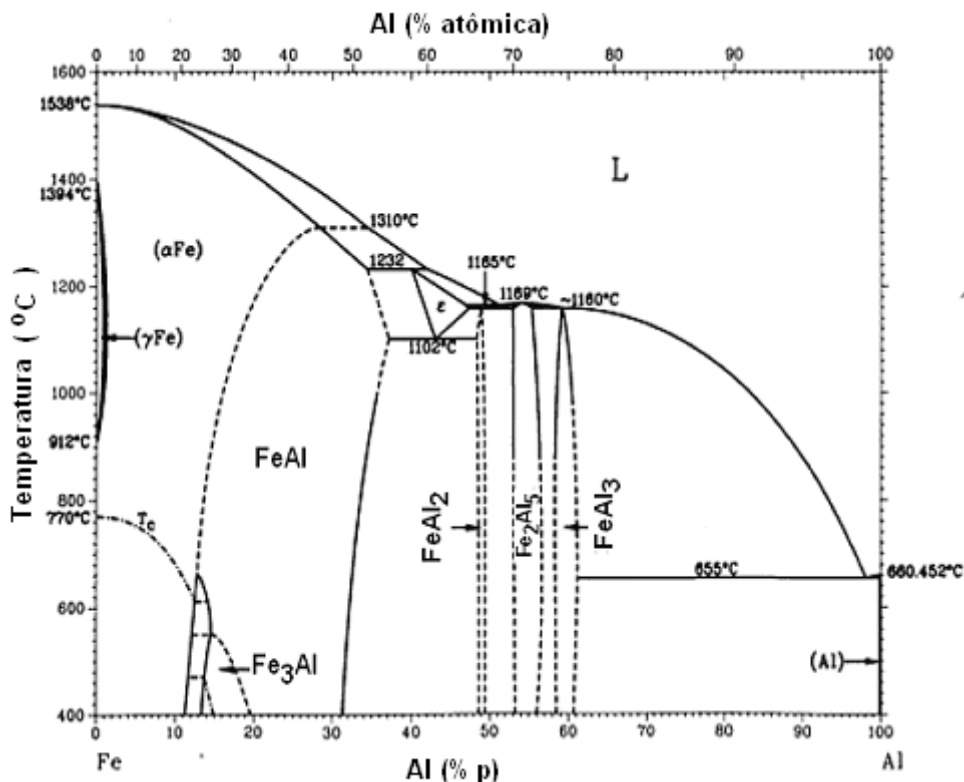
Por outro lado, a aparentemente alta solubilidade do Fe no Al líquido, diminui bruscamente na solidificação, como mostra o diagrama de fases Fe-Al da Figura 4, onde se observa uma região quase nula de solução sólida Al-Fe, dando passo a formação de diversos compostos intermediários. Em geral, as partículas desses compostos são prejudiciais às propriedades mecânicas das ligas, inclusive problemas causados por corrosão, pois o Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub> é catódico para a matriz de alumínio e, quando presentes na superfície, promove um ataque corrosivo da superfície, quando na presença de um eletrólito (SHA et al., 2010).

Figura 3 – Micrografias ópticas do par de difusão Fe-Zn após recozimento a 400 °C para tempos de recozimento



Legenda: Tempos de recozimento de: (a) - 10 min; (b) - 20 min; (c) - 30 min; (d) - 40 min .  
Fonte: SYAHBUDDIN et al., 1999.

Figura 4 - Diagrama de fases binário Fe-Al



Fonte: ASM, 1992b.

Com relação à fragilidade da liga, Sha et al., (2010) citam ser necessário controlar o tamanho, morfologia e distribuição de compostos intermetálicos Al-Fe durante a solidificação, pois pequenas partículas com um tamanho menor que 100 nm aparentemente favorecem à resistência à fratura das ligas. A obtenção de partículas nessa faixa de tamanho é extremamente difícil, entretanto, técnicas de deformação plástica severa podem ser eficientes no refinamento de partículas grosseiras.

As partículas do composto intermetálico,  $\text{FeAl}_3$  apresentam, em geral, baixa densidade (Sha et al., 2010), devido à sua estrutura cristalina monoclinica com parâmetros de rede  $a = 1,549 \text{ nm}$ ,  $b = 0,808 \text{ nm}$ ,  $c = 1,248 \text{ nm}$  e  $\beta = 107,72^\circ$  (SWEET et al., 2011), portanto, com o volume da célula unitária de  $1,562 \text{ nm}^3$ . A morfologia do  $\text{FeAl}_3$  se caracteriza por longas plaquetas que se estendem através dos grãos.

Além disso, também ocorre a formação da fase  $\text{Fe}_2\text{Al}_{5-x}\text{Zn}_x$  ( $\text{Fe}_8\text{Zn}_8\text{Al}_4$ ) (Okamoto et al., 2015) com volume da célula unitária cúbica de  $5,868 \text{ nm}^3$ .

Com relação às ligas Zn-Al-Cu contendo ferro, Alaneme et al., (2013), apresentam um estudo sobre adições de ferro a uma liga base Cu-Zn-Al com variações nas composições

segundo a Tabela 7. O comportamento mecânico bem como a resistência à corrosão das ligas base Cu-Zn-Al e das ligas modificadas através da adição de ferro foram investigadas. Ligas Cu-Zn-Al contendo 20 e 25%p Zn foram produzidas com e sem adição de ferro. As ligas foram submetidas a ensaio de tração, resistência à fratura, ensaios de dureza, testes de corrosão e análise microestrutural.

Tabela 7 - Variações nas composições das ligas base Cu-Zn-Al com adições de ferro

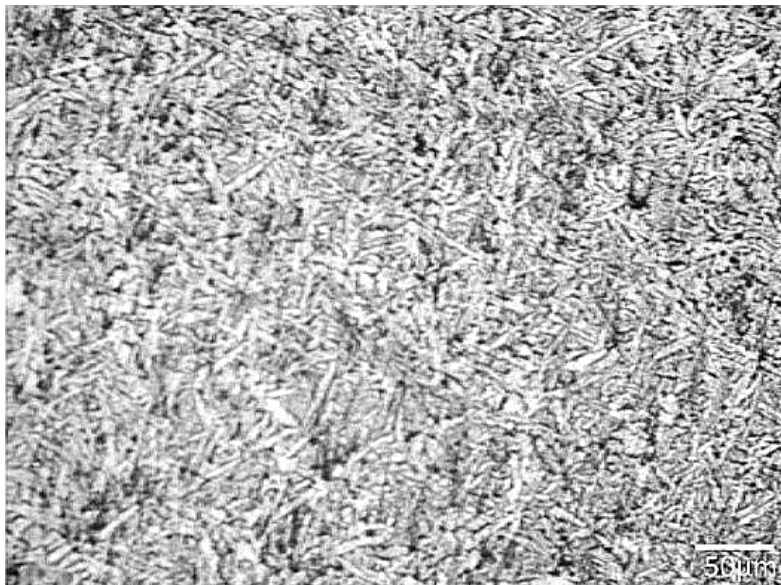
Amostras	Elementos de Liga			
	Cu	Zn	Al	Fe
A1	71,01	25,03	3,96	-
A2	70,91	25,03	3,96	0,1
B1	75,94	20,05	4,01	-
B2	75,84	20,05	4,01	0,1

Fonte: ALANEME; SULAIMON; OLUBAMBI, 2013.

Microestrutura - Foi observada uma microestrutura em forma de agulhas na liga não modificada (A1), mostrada na Figura 5, enquanto que na liga com adição de 0,1%Fe (A2) observou-se uma estrutura refinada com grãos aproximadamente equiaxiais, com pequenas evidências de estrutura tipo agulha, mostrada na Figura 6. Observou-se modificação semelhante na estrutura de grãos para a liga Cu-Zn-Al não modificada (B1) e para a liga modificada com ferro (B2).

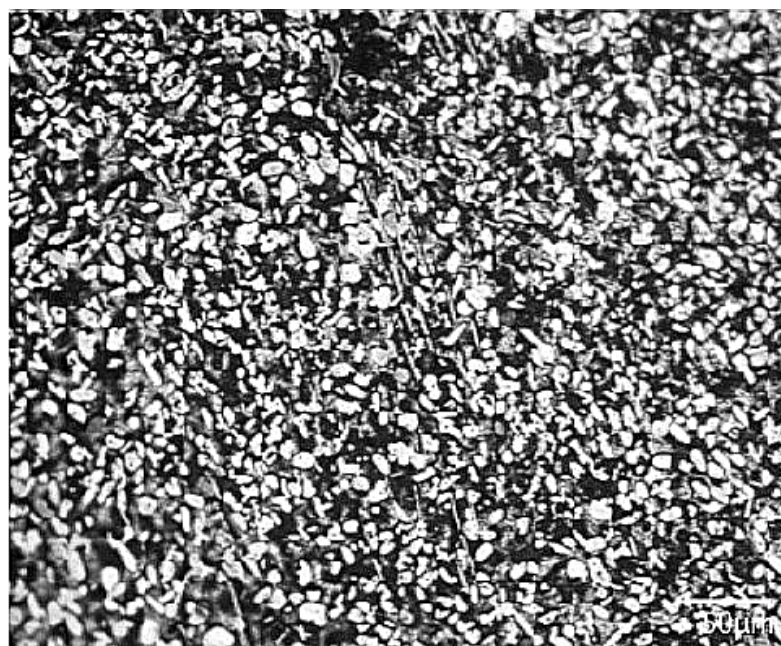
Esta é uma clara evidência de que a adição de ferro altera não somente a morfologia do grão mas também atua como elemento de refino de grão nas ligas Cu-Zn-Al. Uma modificação estrutural semelhante, que se caracteriza pelo refinamento de grãos, foi relatada pelo uso de alguns outros micro-elementos, principalmente boro e titânio, no entanto, o ferro continua sendo um excelente elemento, considerando seu menor custo e disponibilidade.

Figura 5 - Micrografia óptica da liga A1 (Cu-25Zn-4Al) – Sem adição de ferro, mostrando uma estrutura em forma de agulhas



Fonte: ALANEME; SULAIMON; OLUBAMBI, 2013.

Figura 6 - Micrografia óptica da liga A2, com 0,1% de ferro, mostrando uma estrutura refinada com grãos aproximadamente equiaxiais



Fonte: ALANEME; SULAIMON; OLUBAMBI, 2013.

Dureza – Estando os valores mostrados na Tabela 8, a determinação de dureza HR C foi com carga de 100 gf, não sendo observado uma diferença significativa entre as durezas das ligas. No caso das ligas B1 e B2 o aumento da concentração de cobre fez a diferença.

Tabela 8 - Valores de Dureza HR C

Amostras	Dureza HR-C
A1	24,40 ± 2%
A2	23,80 ± 2%
B1	25,35 ± 2%
B2	25,75 ± 2%

Fonte: ALANEME; SULAIMON;  
OLUBAMBI, 2013.

O autor cita uma carga de 100 g aplicada no ensaio de dureza HR C, entretanto, deve ter cometido um engano pois, a carga indicada para esse ensaio é de 150 kgf. É possível que tenha usado uma carga de 100 kgf com um penetrador de diamante cone 120° para a faixa de valores constantes da Tabela 8.

Resistência a Tração – os valores mostrados na Tabela 9, correspondentes aos testes realizados com a velocidade de deformação de 0,030 mm/s, levou à constatação que entre A1 e A2 ocorreu um pequeno aumento do valor de resistência à tração, a qual deve ser computada exclusivamente à adição de ferro pois, a concentração de cobre foi reduzida. O mesmo ocorreu entre B1 e B2, onde constata-se um aumento significativo no valor de resistência à tração, a qual deve ser computada exclusivamente à adição de ferro, pois, as concentrações dos elementos da liga base permaneceram inalteradas.

Tabela 9 - Valores de Resistência à Tração

Amostras	Resistência à tração (MPa)
A1	323±11,3
A2	335±11,8
B1	350±13,0
B2	363±13,0

Fonte: ALANEME; SULAIMON; OLUBAMBI,  
2013.

Tensão na fratura (Resistência à Fratura) - Também é observada melhoria com a adição de ferro, estando os dados apresentados na Tabela 10. Os incrementos de tensão para as ligas A2 e B2 foram obtidos com adição de ferro às ligas Cu-Zn-Al. Este é um indicador



claro de que a capacidade das ligas Cu-Zn-Al para sustentar a deformação plástica e, por extensão, a facilidade de trabalho a frio, melhora com a adição do ferro.

Tabela 10 - Valores de Resistência à Fratura

Amostras	Resistência à Fratura (MPa)
A1	366,0±0,63
A2	392,0±0,75
B1	399,4±0,58
B2	423,0±0,76

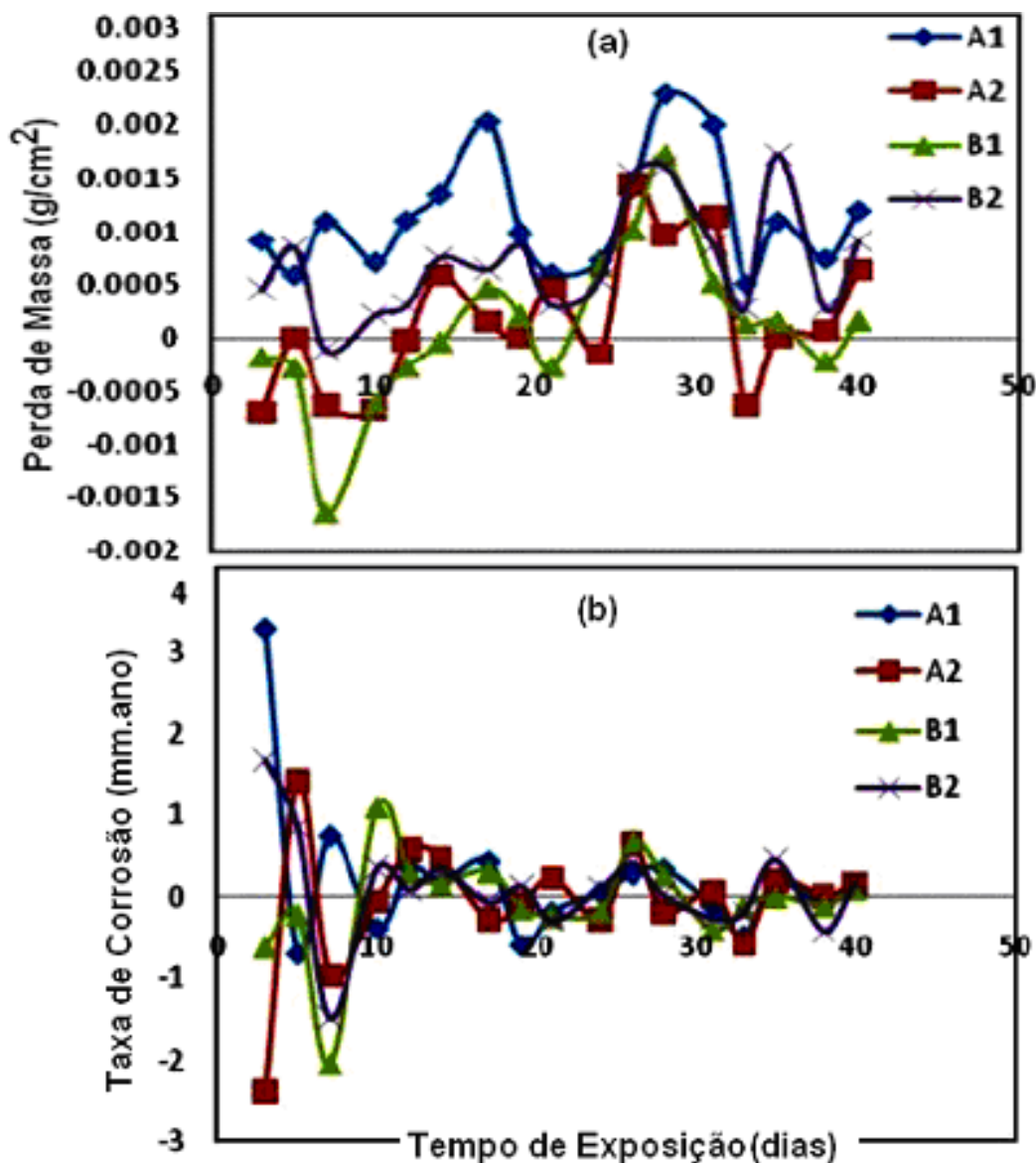
Fonte: ALANEME; SULAIMON; OLUBAMBI, 2013.

Testes de Corrosão - Foram conduzidos testes nas soluções 3,5% NaCl e 0,3M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, e em cada solução foram avaliadas a perda de massa (g.cm<sup>-2</sup>) no processo corrosivo e a taxa de corrosão em “mm-ano”.

A partir da Figura 7(a) observa-se que a perda em massa de todas as ligas Cu-Zn-Al foi muito baixa (< 0,0025 g/cm<sup>2</sup>). Observa-se que a susceptibilidade à corrosão flutua com o tempo de exposição, sinalizando uma contínua formação de filme passivo, dissolução do filme e repassivação, fato explicado pelo aumento e diminuição intermitente da perda de massa de todas as amostras. É evidente também que a adição de ferro às ligas de Cu-Zn-Al (A2 e B2) não aumentou a tendência à corrosão das ligas em solução de NaCl a 3,5% p. Os gráficos da taxa de corrosão, Figura 7(b), corroboram com as observações da Figura 7(a), visto que as taxas de corrosão foram muito baixas (exceto no período inicial de imersão).

A partir da Figura 8(a) observa-se que a perda de massa das ligas base Cu-Zn-Al é baixa na solução de 0,3 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (<0,012 g/cm<sup>2</sup>); o que mostra que as ligas de Cu-Zn-Al possuem boa resistência à corrosão em meio do ácido sulfúrico e podem ser usadas em tais ambientes. Note-se que a perda de massa aumenta com o tempo de exposição, embora a taxa diminua bruscamente com o tempo de exposição (Figura 8b).

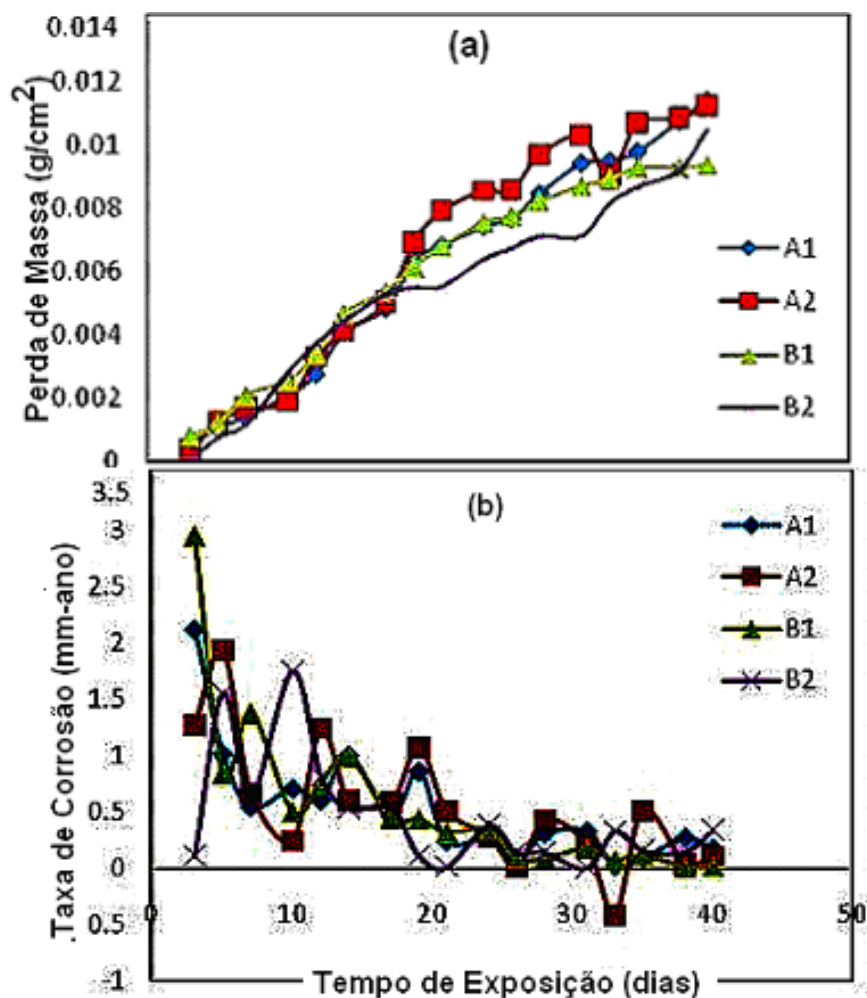
Figura 7 - Perda de massa e Taxa de corrosão para as ligas Cu-Zn-Al, em NaCl 3,5%.



Legenda: (a) - Perda de massa para as ligas base Cu-Zn-Al e as ligas adicionadas de ferro, imersas em solução de NaCl a 3,5%; (b) - Taxa de corrosão para as ligas base Cu-Zn-Al, e para as ligas adicionadas de ferro imersas em solução 3,5% NaCl.

Fonte: ALANEME; SULAIMON; OLUBAMBI, 2013.

Figura 8 - Perda de massa e Taxa de corrosão para as ligas base Cu-Zn-Al, em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,3M.



Legenda: (a) Perda de massa para as ligas base Cu-Zn-Al e as ligas com adição de ferro expostas por imersão em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,3M, e (b) Taxa de corrosão para as ligas base Cu-Zn-Al e para as ligas com adição de ferro imersas em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,3M.

Fonte: ALANEME; SULAIMON; OLUBAMBI, 2013.

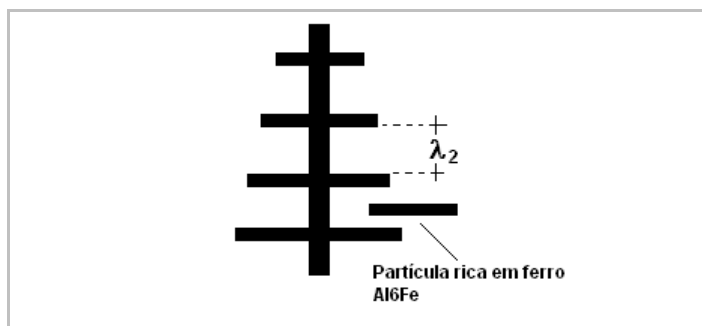
Apesar da importância da etapa de solidificação, existe falta de estudos com vista a correlacionar propriedades mecânicas com características microestruturais de ligas de Al-Fe (GOULART et al., 2010).

Nesse sentido, parâmetros de solidificação, microestrutura e resistência mecânica das ligas de Al-Fe, foram estudados por Goulart et al., (2010). Foram realizados experimentos de solidificação direcional vertical ascendente com: Al e composições hipoeutéticas de Al-0,5%Fe, Al-1,0%Fe e Al-1,5%Fe.

As ligas foram investigadas por microscopia e verificou-se que a resistência à tração e o alongamento aumentaram com a diminuição do espaçamento celular, o que foi conseguido com alta velocidade de solidificação, em molde refrigerado a água pelo fundo, induzindo a uma solidificação vertical ascendente. Este processo resultou numa microestrutura mais refinada ( $Al_6Fe$ ) possuindo uma maior resistência à tração para a liga A-1,5%Fe e, como era de se esperar, o alongamento diminuiu com o aumento do teor de Ferro (soluto). Os intermetálicos grosseiros na mistura eutética ( $Al+Al_3Fe$ ) podem ser prejudiciais às propriedades mecânicas.

O estudo de Goulart et al., (2010), também relatam a relação entre os espaçamentos dos braços das dendritas ( $\lambda_2$ ) e comprimento das placas ricas em ferro (Figura 9), isto é, como  $\lambda_2$  se reduz com a rápida solidificação resultado na fase  $Al-Al_6Fe$ , por conseguinte, as placas se tornam menores. Como consequência, a resistência mecânica e a dureza, proporcionalmente, aumentam. Assim, os resultados dos testes de tração, mostrados na Tabela 11, foram correlacionados ao espaçamento das células.

Figura 9 - Desenho esquemático de uma célula dendrítica, mostrando o espaçamento  $\lambda_2$  e o posicionamento de um intermetálico



Fonte: o autor, 2018.

É importante ressaltar que o estudo cita que o eutético  $Al-Al_6Fe$  prevaleceu em todas as experiências analisadas e, também nas condições experimentais, as velocidades de solidificação (isoterma) foram superiores a  $0,6 \text{ mm.s}^{-1}$  e, quando essa velocidade ultrapassa  $0,6 \text{ mm.s}^{-1}$ , apenas as fibras eutéticas intermetálicas  $Al_6Fe$  podem ser encontradas.

Tabela 11 - Resultados dos ensaios mecânicos de tração realizados a uma taxa de deformação nominal de  $7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

Alumínio comercial puro			Al-0,5% Fe			Al-1,0% Fe			Al-1,5% Fe		
$\sigma_T$	$\sigma_e$	$\epsilon(\%)$	$\sigma_T$	$\sigma_e$	$\epsilon(\%)$	$\sigma_T$	$\sigma_e$	$\epsilon(\%)$	$\sigma_T$	$\sigma_e$	$\epsilon(\%)$
64,1	45,5	37,5	80,1	46,3	33,1	97,1	97,1	28,9	103,4	50,8	20,7

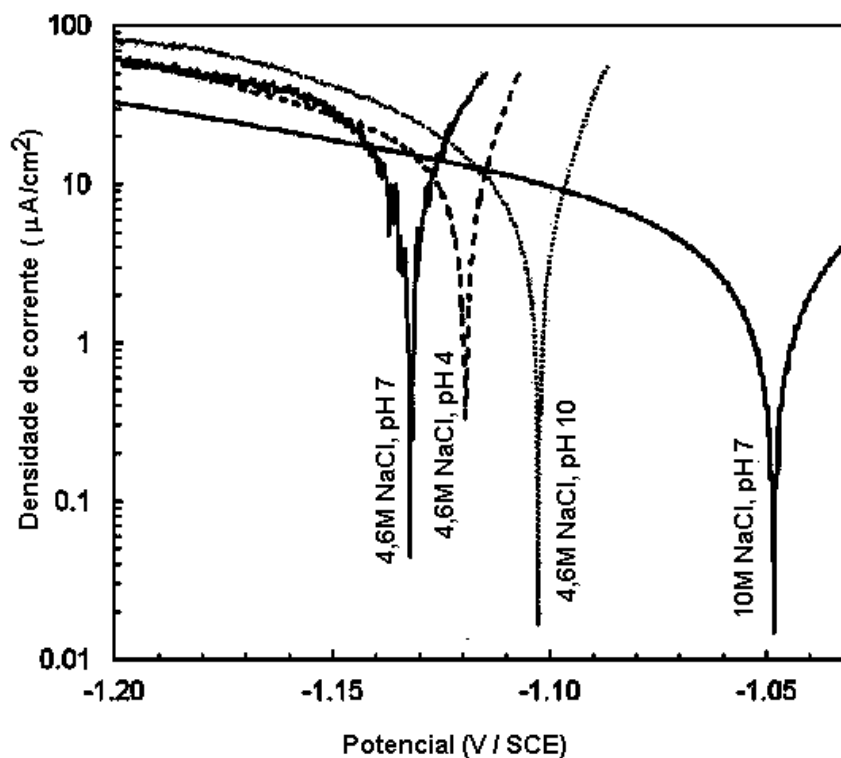
Fonte: Goulart, (2010).

Na Tabela 11,  $\sigma_T$  refere-se à resistência à tração,  $\sigma_e$  a tensão de escoamento e  $\epsilon$  (%) a deformação. Observa-se o excelente caráter dúctil das ligas estudadas por Goulart et al., (2010).

No que se refere a ligas de zinco com adições de ferro os estudos são escassos, porém pode ser citada a liga “Hartzink” (BRADY et al., 2002) com Zn-5%Fe- 2% a 3%Pb, dura e quebradiça, porém com adições de cobre a fragilidade é reduzida.

As pesquisas nas indústrias produtoras de ligas metálicas estão direcionadas à produção, isto é, condições de processo que levam a obtenção de melhores propriedades mecânicas e resistências à corrosão. Proseka et al., (2016), reportou o estudo da influência da microestrutura na corrosão de ligas Zn-Al e Zn-Al-Mg, sob condições atmosféricas, ou seja, expostas ao ar livre e umidade. As amostradas foram produzidas sob a taxa de resfriamento de aproximadamente  $3 \text{ K.s}^{-1}$ . Os ensaios de corrosão foram realizados em três condições de pH 4, 7 e 10, como se observa na Figura 10, procurando correlacionar as frações volumétricas das fases encontradas nos ligas como comportamento de corrosão.

Figura 10 - Curvas de polarização de Zn-3Al-2Mg (ZAM2) em soluções de NaCl com diferentes concentrações e pH.



Fonte: PROSEKA, et al. (2016).

A Tabela 12 apresenta o resumo das frações volumétricas das fases presentes nas ligas Zn-Al-Mg, também como o tamanho médio do grão.

Tabela 12 – Frações volumétricas das fases presentes nas ligas Zn-Al-Mg.

Códigos da ligas	Tamanho médio (µm)	Dendritas primárias fases $\alpha/\beta$ (%vol)	Dendritas primárias fase $\eta$ (%vol)	Fases secundárias $\alpha/\beta$ (%vol)	Fase eutética		
					fase $\eta$ (%vol)	$Mg_2Zn_{11}$ (%vol)	fases $\alpha/\beta$ (%vol)
ZA 1	2 - 4	3	20 - 25	77 - 72			
ZA 2	5 - 10	3	25	72			
ZA 3	10 - 15	1	25	74			
ZAM1	15		30		25	35	10
ZAM2	20		40		33	18	9
ZAM3	20		55		25	14	6

Fonte: PROSEKA et al. (2016).

A Tabela 13 apresenta o potencial de corrosão das ligas. Após a determinação dos potenciais de corrosão ( $E_{corr}$ ), as curvas de polarização foram plotadas numa varredura de  $0,2 \text{ mV s}^{-1}$ , cobrindo uma faixa de  $-1,2 \text{ V}$  até  $-0,85 \text{ V}$  com eletrodo de calomelano saturado (SCE) e estão apresentadas na Figura 10.

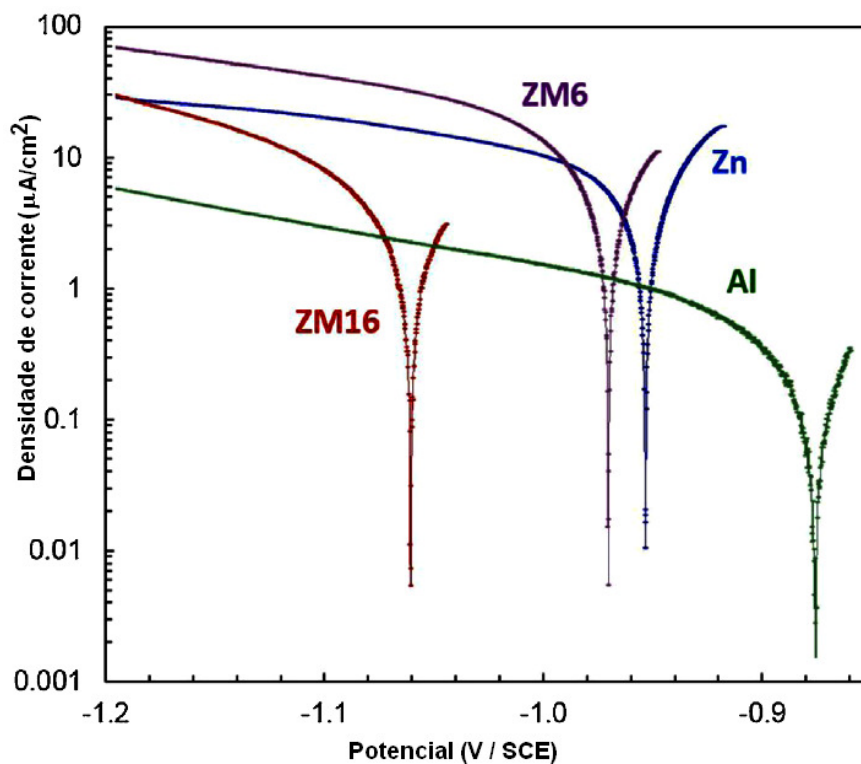
Tabela 13 - Potencial de circuito aberto das ligas em solução de NaCl em diferentes concentrações e pH. Nota do autor: Desvio padrão de três ensaios não disponível

Material	Potencial de circuito aberto - $E_{CORR}$ [V vs. SCE]			
	4.6 M NaCl, pH 4	4.6 M NaCl, pH 7	4.6 M NaCl, pH 10	10mM NaCl, pH 7
ZA1	-1,11	-1,12 ± 0,01	-1,11	-0,99
ZA2	-1,13	-1,13 ± 0,01	-1,11	-1,06
ZA3	-1,12	-1,13± 0,01	-1,12	-1,05
ZAM1	-1,10	-1,13 ± 0,02	-1,10	-1,04
ZAM2	-1,12	-1,13 ± 0,01	-1,10	-1,05
ZAM3	-1,11	-1,12 ± 0,02	-1,10	-1,04
Zn	-1,10	-1,12 ± 0,00	-1,10	-0,94
ZM6	-1,11	-1,12 ± 0,02	-1,10	-0,97
ZM16	-1,13	-1,12± 0,01	-1,11	-1,07
Al	-0,93	-1,21± 0,14	-1,24	-0,88

Fonte: PROSEKA et al. (2016).

Nas condições do ensaio, as curvas de polarização da Figura 11, mostram que o zinco e o alumínio possuem maiores resistências à corrosão (ver Anexos A e B) do que o magnésio (Anexo C) das ligas ZM6 e ZM16. O Mg nessas condições de pH e potencial, está em uma região de intensa corrosão. Portanto, as ligas de maiores perdas de massa são as que possuem maiores teores de magnésio ou seja a ZAM6 e a ZAM16 como se observa na Tabela 14.

Figura 11 - Curvas polarização das ligas ZM6 e ZM16, e dos metais zinco e alumínio simulando fases puras em 10 mM NaCl at pH 7



Fonte: PROSEKA et al. (2016).

Tabela 14 – Perda de massa após quatro semanas de imersão em 4,6M NaCl a pH 7 e a 20 °C.

Ligas	Perda de massa (g/m <sup>2</sup> )
ZA1	0,5 ±0,6
ZA2	1,0±0,0
ZA3	1,0±0,0
ZAM1	2,7±0,1
ZAM2	2,3±0,0
ZAM3	1,6±0,4
ZM6	12,7±0,3
ZM16	13,6±1,0
Zn	8,7±0,2
Al	0,6±0,1

Fonte: PROSEKA, et al. (2016).



## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Materiais

#### 2.1.1 Processamento da Liga Zamac 5 Comercial

A liga metálica Zamac 5 comercial, denominada neste estudo como liga COM, foi tomada como referência. As amostras, em forma de tarugos, foram doadas pelas empresas Stam Metalúrgica e Metalúrgica Hela, ambas de Nova Friburgo, RJ. A Tabela 15 apresenta a composição nominal da liga Zamac 5, segundo definido na norma ASTM B240.

Tabela 15 – Composição nominal da liga Zamac 5 - Norma ASTM B240

% peso							
Pb	Cd	Fe	Cu	Al	Mg	Sn	Zn
0,0040máx.	0,0030 máx.	0,035 máx.	0,7a1,1	3,9a4,3	0,03a0,06	0,0015máx.	Bal.

Fonte: BRADY, G. S. (2002).

A partir desses tarugos a liga foi refundida utilizando um forno elétrico tipo mufla, de marca JUNG, modelo 7012, nº ref. 5290, ano 2007. As etapas de processamento foram de: 1) aquecimento até 500 °C; 2) permanência nesta temperatura de 2 horas e, 3) resfriamento dentro de forno fechado e desligado.

#### 2.1.2 Processamento da Liga Zn-Al-Fe-Cu

Foram utilizados para produção desta liga, metais eletrolíticos de alta pureza: Zinco HG (*high grade*) com pureza 99,995% (Tabela 16); Alumínio com 99,90%, obtidos através de doação da empresa Votorantim Metais, Juiz de Fora, MG; o Cobre eletrolítico (99,90% mín.).

Tabela 16- Especificação da composição do Zinco HG

% peso dos elementos presentes no Zn						
Pb	Cd	Fe	Cu	Al	Sn	Zn
0,0016	0,0001	0,0018	0,0003	0,0001	0,0001	99,996

Fonte: o autor, 2018.

O processamento foi realizado segundo as porcentagens em peso e massas conforme especificados na Tabela 17. A disposição dos materiais no cadinho foi montada de acordo com as temperaturas de fusão dos elementos sendo os elementos com menor temperatura de fusão colocados em contato com o cadinho e os de maior temperatura de fusão na parte superior afim de se eliminar as perdas de massa dos elementos com menor ponto de fusão.

A etapa de aquecimento foi realizada até a temperatura de 700 °C, com tempo de permanência a essa temperatura de aproximadamente 6 horas, para se obter uma boa homogeneização química no líquido.

A solidificação foi realizada à taxa de resfriamento de 1,5 °C/min, taxa relativamente baixa próxima ao equilíbrio termodinâmico para permitir o gradiente térmico composicional através da difusão dos elementos de liga.

Tabela 17 - Massa e % peso dos elementos processados

Discriminação	Zn	Al	Mg	Cu
% peso	94,37	4,30	0,08	1,25
Massas (g)	1660,9	75,68	1,41	22,00

Fonte: o autor, 2018.

A ideia original do trabalho foi modificar a composição da liga Zamac 5, adicionando uma maior teor de Cu e Mg. Entretanto, durante o processamento da liga ocorreu um fenômeno não esperado, e modificou o objetivo desta dissertação. Esse fenômeno não esperado consistiu na observação da “brasagem” da liga com o cadinho, precisando se utilizar força mecânica excessiva para extrair a liga do cadinho, portanto, a liga produzida foi Zn-Al-Fe-Cu-Mg com gradiente composicional por efeito de difusão dos elementos de liga e, também, pelo gradiente térmico do forno.

Desta única liga produzida foram extraídas três amostras de diferentes regiões com diversas composições Zn-Al-Fe-Mg-Cu. As amostras foram nomeadas como SUP, INTER e INF, para indicar que correspondem a parte **superior**, em contato com a atmosfera, **intermediária** e **inferior**, em contato com o cadinho de aço.

## 2.2 Material do Cadinho

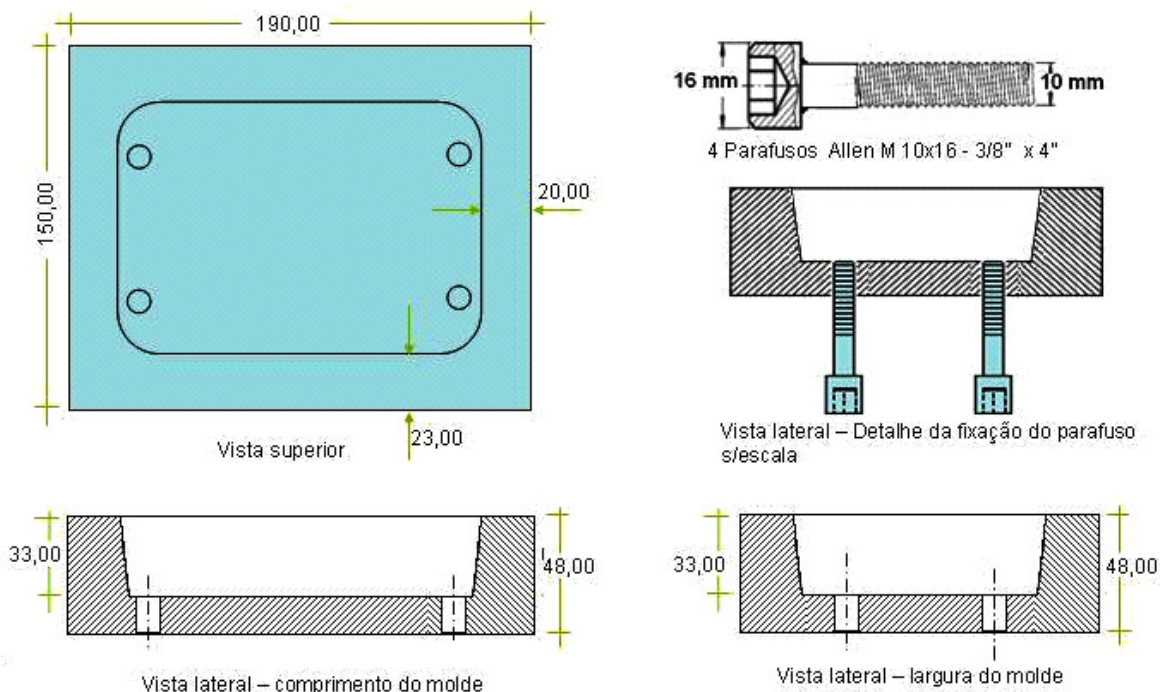
O cadinho para o processamento das ligas foi construído em aço 1020 com composição química nominal dada na Tabela 18, que foi doado pela NFP Automotive, Nova Friburgo, RJ. As dimensões do cadinho em “mm” são as seguintes: Espessura de parede: 23,0; Comprimento: 190,0; Largura: 150,0; altura útil: 33,0 como se observa na representação esquemática da Figura 12.

Tabela 18 - Composição nominal do aço carbono 1020 comercial do cadinho

% peso Elementos				
Fe	Mn	C	P	S
99,43 a 99,08	0,30 a 0,60	0,18 a 0,23	0,04 máx.	0,05 máx.

Fonte: BRADY, (2002).

Figura 12 – Molde construído em aço 1020



Notas: 1 - O molde possui uma inclinação interna para facilitar a retirada do "lingote": No comprimento: 23 mm x 27 mm (fundo); Na largura: 20 mm x 24 mm (fundo); 2 - Medidas em milímetros (mm); 3 - Volume do molde = 485 cm<sup>3</sup>; 4 - Escala 1:2

Fonte: o autor, 2018.

### 2.3 Preparação metalográfica das ligas

A preparação metalográfica das ligas foi realizada seguindo as técnicas convencionais de lixamento com lixas d'água na faixa granulométrica de 320 até 1200. O polimento foi realizado em politriz utilizando abrasivos de emulsão de Alumina ( $Al_2O_3$ ) com granulometria de 1,0  $\mu m$ . A revelação da microestrutura foi feita por ataque químico com Nital 10% (10 % em volume de  $HNO_3$  em etanol absoluto).

### 2.4 Caracterização da microestrutura

A caracterização microestrutural das ligas foi realizada por diversas técnicas tais como: microscopia óptica (MO); microscopia eletrônica de varredura (MEV); espectroscopia de dispersão de energia (EDS); e difração de raios-X (DRX). Na análise micrográfica por MEV e composicional foi utilizado o microscópio FEI Inspect S 50. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Os ensaios de DRX à taxa de 1  $^\circ/min$  na faixa angular,  $\theta$ , de 5 a 45 graus foram realizados no difratômetro de Raios-X XRD-6100 SHIMADZU do departamento de física da UFSCar.

A MO foi feita utilizando um microscópio óptico Olympus CX 31 com fonte de luz Olympus TH4-10 e câmera acoplada Olympos SC30, com software analySIS getIT 5.1 para processamento de imagens, do Laboratório de Corrosão (LabCor) do IPRJ, após ataque químico com Nital 10% por 5 seg.

O tamanho médio de grão foi determinado segundo a Norma ASTM E – 112, utilizando o método das interseções relacionadas com o tamanho da linha teste. A equação utilizada para o cálculo do tamanho de grão foi:

$$\Phi = LT / P \times M \quad (1)$$

onde

$\Phi$  = (tamanho de grão)

LT = comprimento da linha teste = 201,6 mm

P = número de interceptos = 14

M = aumento = 100

## 2.5 Estimativa de densidade das ligas produzidas

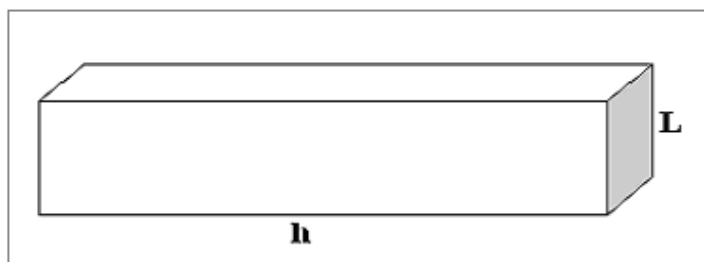
As densidades das ligas produzidas foram estimadas através da medida das massas dos corpos de prova utilizando uma balança analítica de precisão (0,0001g), marca GEHAKA, modelo AG200. As dimensões das amostras foram medidas através de um micrômetro marca Starret de precisão  $\pm 1 \mu\text{m}$ .

## 2.6 Ensaio mecânico

### 2.6.1 Ensaio mecânico de resistência à compressão para as liga SUP, INTER, INF e COM

Os ensaios de compressão foram realizados segundo a Norma ASTM E9-09, utilizando o equipamento SHIMADZU, N° I33005002187, modelo AG-X, com dispositivo de compressão tipo placa provida de sistema moto redutor por engrenagens e controle de carga e velocidade, do laboratório de polímeros (LabPol) do IPRJ. Os corpos de provas, uma para cada amostra (devido a escassez de material), foram usinados atendendo o paralelismo exigido pela Norma ASTM E9-09, nas dimensões apresentadas na Figura 13.

Figura 13 – Corpo de prova,  $h = 21,40 \text{ mm}$ ;  $L = 6,49 \text{ mm}$ , utilizado no ensaio de compressão:

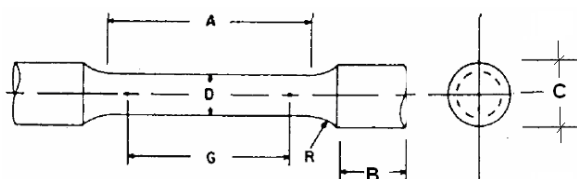


Fonte: O autor, 2018.

## 2.6.2 Ensaio mecânico de tração da liga Zamac 5 comercial

Os ensaios de tração foram realizados utilizando o equipamento SHIMADZU, N° I33005002187, modelo AG-X, com dispositivo de compressão tipo placa provida de sistema moto redutor por engrenagens e controle de carga e velocidade, do LabPol. A taxa de deformação utilizada foi de  $9,4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  ( $\sim 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ). A Figura 14 mostra a representação esquemática do corpo de prova tipo 2 - 5D, conforme a NORMA ASTM E8/E8M-9.

Figura 14 - Corpo de prova para ensaio de tração da liga Zamac 5 – comercial



**Nota:** Dimensões (mm):  $G = 45,0 \pm 0,1$ ;  $D = 9,0 \pm 0,1$ ;  $R = 8,0$ ;  $A = 54,0$ ;  $C = 20,0$ ;  $B = 25,0$ .

Fonte: O autor, 2018.

A Figura 15 mostra a fotografia de um dos corpos de prova após usinagem realizada na oficina mecânica do IPRJ.

Figura 15 - fotografia do corpo de prova após usinagem



Fonte: O autor, 2018.

## 2.7 Determinação da dureza

Os ensaios de dureza das amostras foram realizados através do método Rockwell, escala G ( $\Phi 1/16''$ ; 150 kgf), segundo a Norma ASTM E18 e Norma ISO 6508-1, utilizando o aparelho de marca Mitutoyu modelo DUROTWIN DT10, do laboratório de ensaios mecânicos e metrologia (LEMEC) do IPRJ. Entretanto, para a amostra COM foi realizado o ensaio de microdureza segundo a norma ASTM E384-16, utilizando um microdurômetro de marca “Wilson Hardness Testers”, modelo TUKON 1102 do LEMEC.

A determinação de dureza pelo método Rockwel, é uma medição direta, possibilitando várias combinações diferentes de penetradores e cargas, o que permite o uso deste ensaio em praticamente todas as ligas metálicas. Os penetradores incluem esferas fabricadas em aço de elevada dureza, com diâmetros de  $1/16''$  (1,5875 mm),  $1/8''$  (3,175 mm),  $1/4''$  e  $1/2''$ , assim como cones de diamante, utilizados nos materiais de elevada dureza.

Neste sistema, a dureza é obtida através da diferença entre a profundidade de penetração resultante da aplicação de uma carga inicial de 10 kgf, seguida por outra de maior intensidade, sendo esta selecionada de acordo com a dureza esperada para o material.

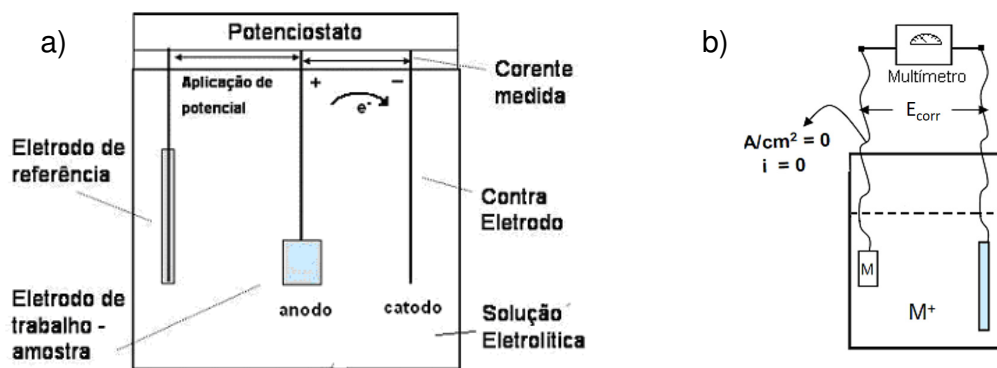
## 2.8 Determinação do potencial e corrente de corrosão

O comportamento das ligas em ambiente de alta salinidade foi analisado através de ensaios eletroquímicos conduzidos em soluções aquosas de cloreto de sódio 3,5% m/v, à temperatura de 25 °C. Para realização dos ensaios eletroquímicos utilizou-se o potenciostato da marca Gamry Instruments, modelo Reference 600, do laboratório de corrosão (LabCor) do IPRJ. O eletrodo de calomelano saturado (ECS) foi utilizado como referência e um fio de platina em espiral como contra eletrodo (CE).

As reações eletroquímicas (anódicas e catódicas) foram estudadas explorando a relação existente entre o potencial aplicado e a corrente gerada por estas reações. A técnica utilizada neste estudo, executada em uma aparelhagem como mostrada no desenho esquemático da Figura 16(a), foi a polarização potenciodinâmica, a qual realiza a varredura do potencial  $E$  a partir do conhecimento prévio do potencial de corrosão determinado pela medida do potencial de circuito aberto (Figura 16(b)). A varredura, portanto, tem início em

potenciais onde predominam reações catódicas (região de potenciais menores que o potencial de corrosão).

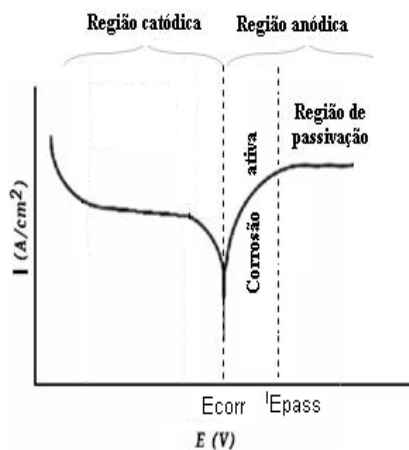
Figura 16 - Célula para condução de um ensaio de polarização potenciodinâmica .



Legenda: a) - Célula para condução de um ensaio de polarização potenciodinâmica; b) - Desenho esquemático para determinação de potencial de circuito aberto (potencial de corrosão -  $E_{corr}$ ).  
Fonte: o autor, 2018.

Com o registro dos potenciais e correntes resultantes da varredura de potencial são obtidas as curvas de polarização como esquematizada na Figura 17. A corrente eletroquímica gerada no ensaio é mostrada na curva de polarização dividida pela área do corpo de prova exposta às reações, o que constitui a densidade de corrente ( $A/cm^2$ ). A curva é dividida em região catódica e anódica, onde identifica-se principalmente a região de corrosão ativa, e região de passivação.

Figura 17 - Desenho esquemático de uma curva de polarização.



Fonte: o autor, 2018.



Os processos catódico e anódico são simultâneos estabelecendo as correntes anódicas e catódicas e levando a um potencial de equilíbrio: Potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ), ponto no qual a taxa de oxidação é exatamente igual à taxa de redução, e onde se inicia o processo de corrosão metálica. Percorrendo a curva visualiza-se que no ponto do potencial de corrosão ( $E_{\text{cor}}$ ) a corrente catódica e anódica são iguais resultando a corrente de corrosão ( $i_{\text{cor}}$ ).

Seguindo a curva a partir de  $E_{\text{corr}}$ , observa-se na Figura 17 que a medida que aumenta o valor do potencial, a densidade de corrente também aumenta (aumentando proporcionalmente a taxa de corrosão) até ser atingido o valor de potencial de passivação. Nesta região ocorre a reação de corrosão originando posteriormente um revestimento passivo de  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  segundo as reações representadas pelas equações (2) e (3) (ver também o diagrama de Pourbaix apresentado no Anexo D).

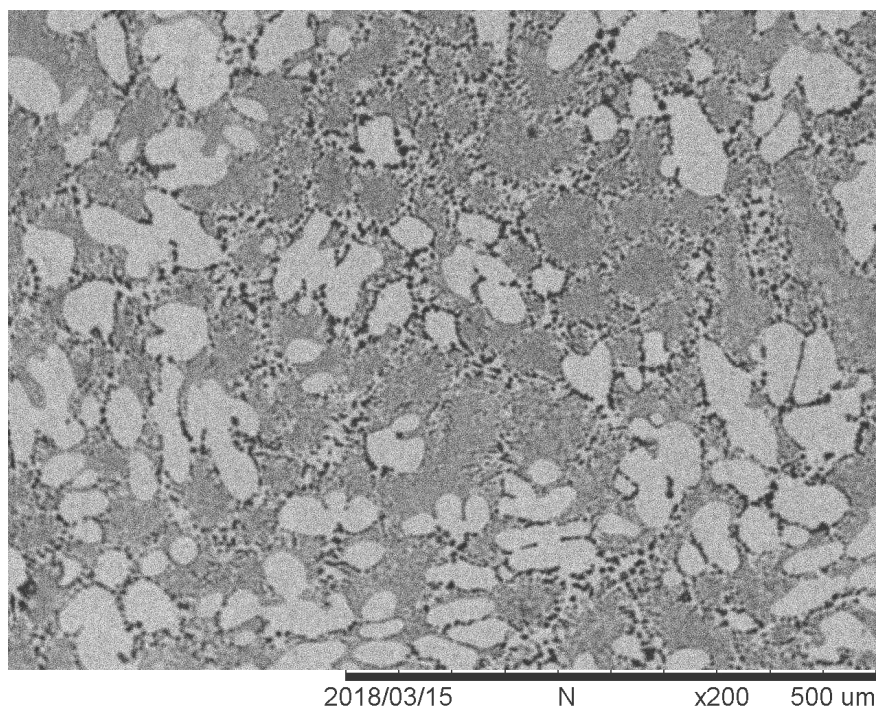


### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1 Microestrutura de amostras COM

Como mencionado no capítulo de materiais e métodos, a liga COM foi recebida das empresas doadoras para sua caracterização estrutural inicial e, posteriormente refundidas para se produzir amostras para os ensaios de tração. A Figura 18 apresenta a imagem de MEV da amostra COM, como recebida, a uma magnificação de 200X. Observa-se uma morfologia de grão razoavelmente equiaxial com tamanho médio de grão de 50  $\mu\text{m}$ . Entretanto, mostra uma variação granulométrica na faixa de 25 a 98  $\mu\text{m}$ .

Figura 18 - Micrografia da liga Zamac 5 comercial conforme recebida

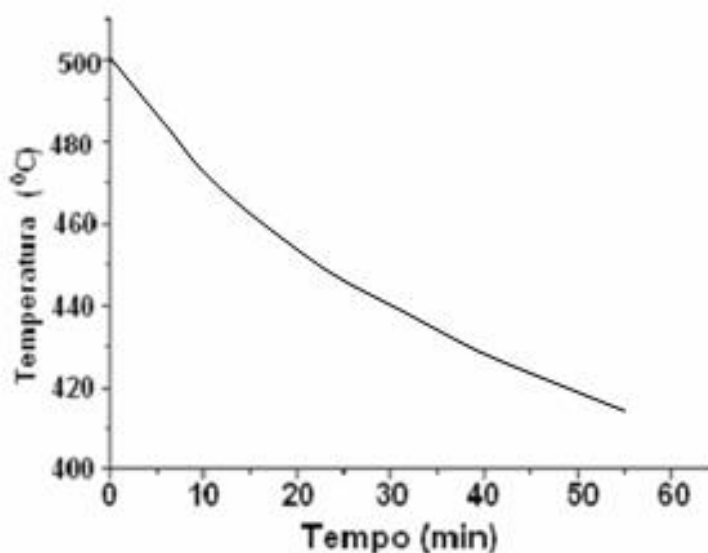


Fonte: o autor, 2018.

A liga com a microestrutura apresentada na Figura 18 foi fundida em cadinho de aço 1020 à temperatura de 500 °C durante duas horas. O processo de solidificação foi realizada a forno desligado conduzindo à taxa de resfriamento relativamente pequena, que muda em função do tempo da solidificação, como mostrado na Figura 19. Para o início do resfriamento,

até 10 minutos, observa-se que há um comportamento linear, entretanto, houve uma diminuição da taxa de modo que em uma hora a variação foi de aproximadamente 90 °C.

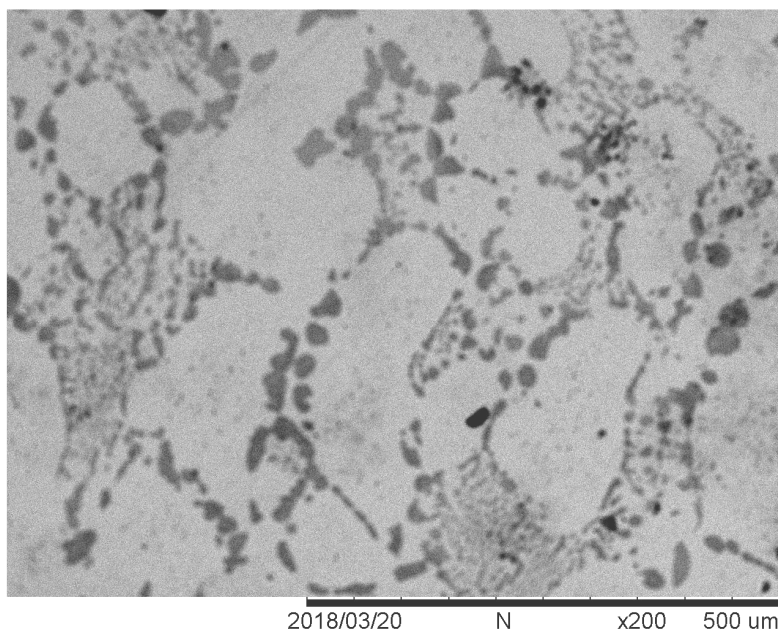
Figura 19 - Curva da variação da temperatura em função do tempo durante o resfriamento da amostra COM



Fonte: o autor, 2018.

A Figura 20 mostra a microestrutura, da liga refundida a uma magnificação de 200X, em que se observa uma mudança significativa com respeito a microestrutura da liga como recebida (Figura 18). É importante mencionar, que o forno utilizado no processamento da liga, é do tipo mufla que apresenta um gradiente térmico dentro da câmara de fusão. Esta característica, do forno, permite um processo de resfriamento, na solidificação, um tanto similar com a solidificação direcional. Isto permitiu a obtenção de uma microestrutura predominantemente vertical, formando uma estrutura colunar dos grãos conforme mostrado na Figura 20.

Figura 20 - Micrografia da liga Zamac 5 comercial após fusão a 500 °C por duas horas



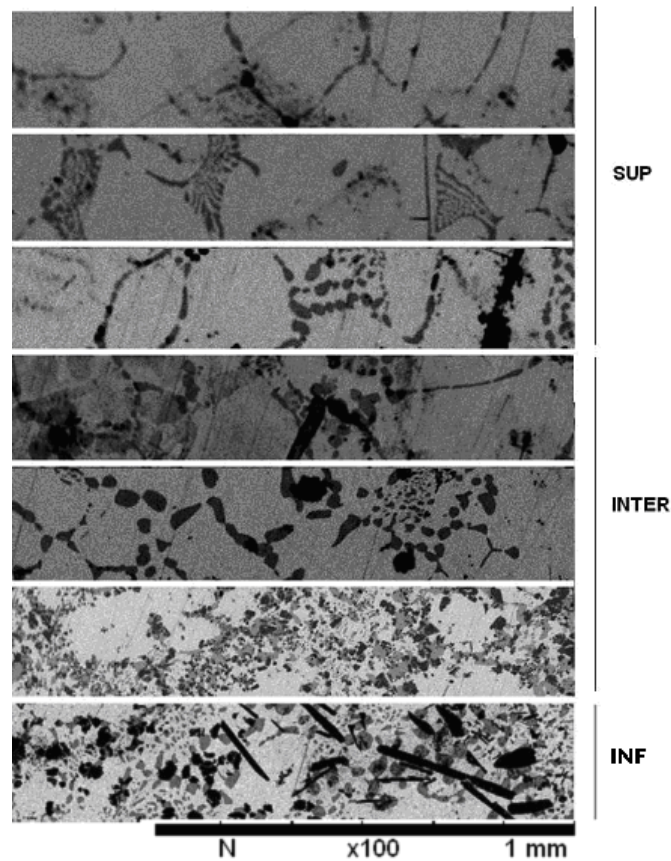
Fonte: o autor, 2018.

### 3.2 Microestrutura de amostras Zn-Al-Cu-Fe

Como descrito anteriormente no item 3.1.2, foi produzido um lingote único para as ligas Zn-Al-Fe-Cu o qual, através da inspeção por MEV, em baixas ampliações, da seção transversal, foi observado uma diferença na microestrutura do lingote como se observa nas micrografias da Figura 21. Esta imagem apresenta a montagem, de uma pequena parte das micrografias originais.

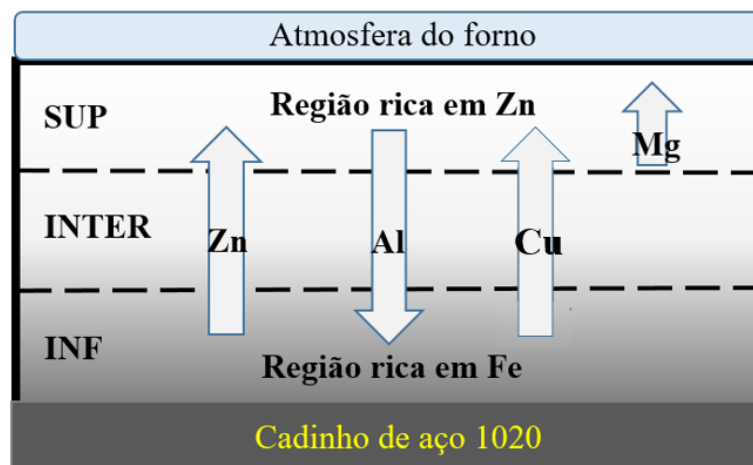
É possível observar que cada parte da seção transversal da amostra possui características microestruturais diferentes. Embora existe uma mudança contínua na microestrutura, para este trabalho, decidiu-se a separação em somente três regiões distintas, denominadas como: SUP, INTER e INF. Relembrando, esta denominação significa, respectivamente, a parte **superior** da amostra em contato com a atmosfera do forno, a porção **intermediária** e a parte **inferior** em contato com a parede do fundo do cadinho de aço, como se observa na representação esquemática da Figura 22.

Figura 21 – Microscopia óptica da amostra Zn-Al-Fe-Cu processada em cadinho de aço 1020



Fonte: o autor, 2018.

Figura 22 – Desenho esquemático mostrando a direção de difusão dos elementos de liga, no resfriamento e solidificação



Fonte: o autor, 2018.

É importante ressaltar que, embora os estudos relatam que temperatura de produção da liga é de 605 °C (HARDING et al., 2015), foi adotada, neste estudo, uma temperatura de 700 °C de modo a possibilitar a difusão adequada dos elementos de liga.

Para determinar as composições globais das diversas amostras (SUP, INTER e INF), estas foram submetidas à análise de espectroscopia por dispersão de energia (EDS). A Tabela 19 mostra as composições determinadas com uma incerteza inferior ao 5% inerente à esta técnica de caracterização.

Tabela 19 - Composição em % peso das ligas metálicas produzidas

Código	Composição em % peso				
	Zinco	Alumínio	Ferro	Magnésio	Cobre
SUP	93,06	4,91	0,12	0,11	1,76
INTER	90,05	7,37	0,17	0,00	1,46
INF	68,93	24,04	5,87	0,00	1,17

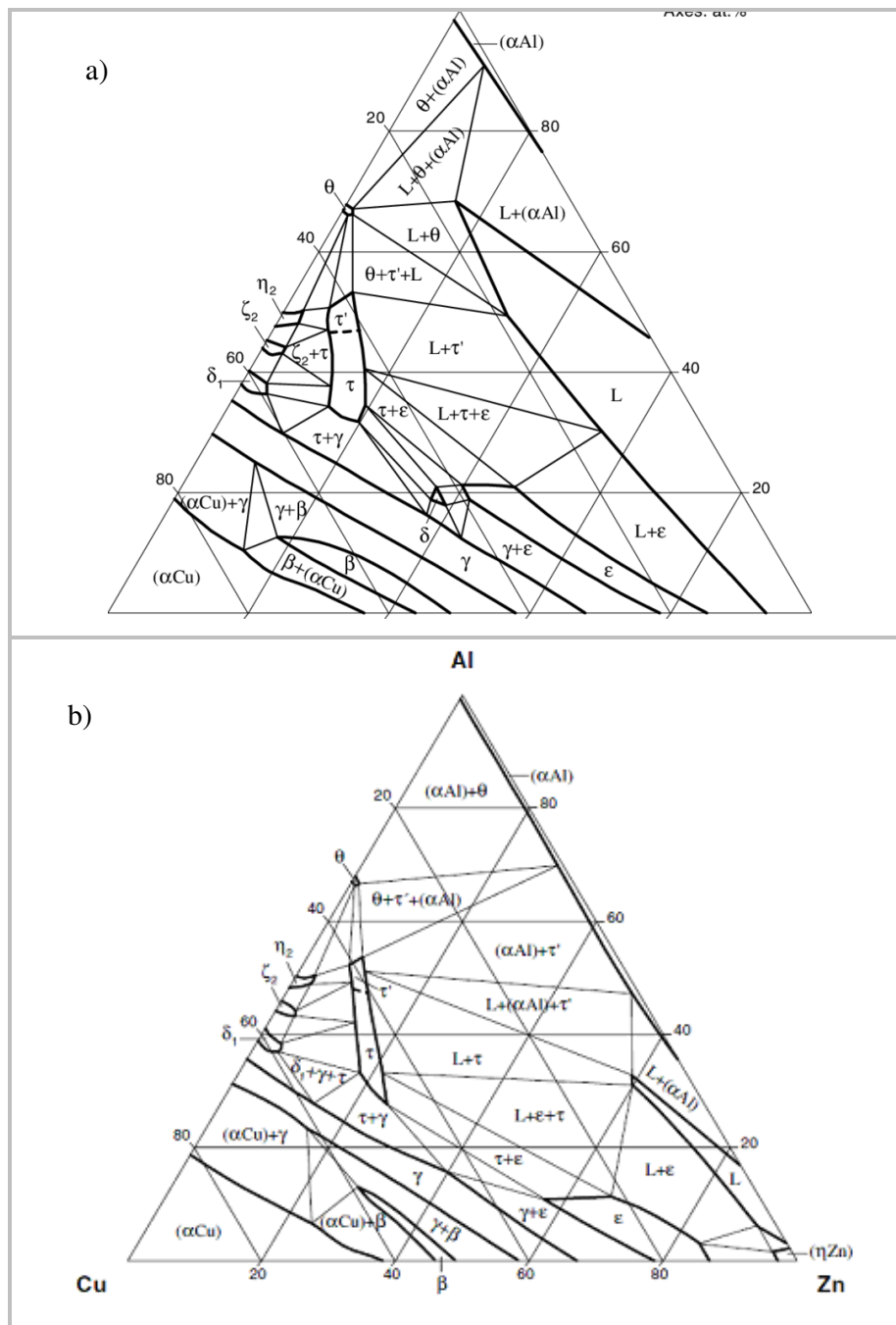
Fonte: o autor, 2018.

A partir destes dados pode-se observar que globalmente existe uma marcante diferença entre as composições das três amostras. Na amostra superior predomina claramente o zinco com teores de Al, Cu e Zn em porcentagens dentro do esperado das ligas Zamac, entretanto, há também um teor de Fe relativamente pequeno porém representativo. Este elemento pode estar alocado como elemento de solução sólida no Zn ou ainda como elemento de solução sólida nas fases secundárias presentes na amostra. É possível perceber que todo magnésio da liga migra para a parte superior. Na amostra que corresponde a parte intermediária se observa uma diminuição do teor de Zn porém há um aumento no teor de Al com uma ligeira redução do teor de Cu, não se observa a presença de Mg e há também a presença de ferro. Na amostra da parte inferior se observa uma grande diminuição do teor de Zn, em comparação com as outras amostras, no entanto, há um grande aumento no teor de Al, com uma ligeira redução do teor de cobre, e não se observa a presença de Mg, de forma similar à região intermediária. Nesta região inferior é observada um elevado teor de ferro.

Analisando separadamente os diagramas de fases (Nakano *et al.*, 2007) dos sistemas Fe - Zn e Fe - Al, Figura 1 e 2, respectivamente, observa-se que existirá uma fase líquida apenas a 600 °C para o sistema Zn-Fe. Já para o sistema Fe-Al a fase líquida (fusão) se inicia por volta de 750 °C. Entretanto, de acordo com os diagramas de fases ternários, apresentado na Figura 23 (GHOSH et al., 1992) a solidificação da liga se inicia entre 500 e 400 °C. Por

outro lado, considerando que a liga INF apresenta um teor de 5,87% em peso de Fe esta liga deve apresentar uma temperatura *liquidus* maior.

Figura 23 - Diagramas de fases ternário do sistema Zn-Al-Cu



Legenda: . a) - Isotherma a 500 °C; b) - isoterma a 400 °C.

Fonte: Gautam Ghosh et al., (1992)

### 3.2.1 Análise da microestrutura da amostra SUP

Como foi mencionado anteriormente, cada amostra estudada apresenta composições relativamente diferentes. É importante, portanto, determinar como estes elementos presentes nessas amostras estão distribuídos e, quais são as fases formadas, sua distribuição e geometria. Com esta finalidade, foi realizada análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em modo de elétrons retroespalhados (EBSD) para, assim, se obter um contraste químico entre as diversas fases presentes nas amostras.

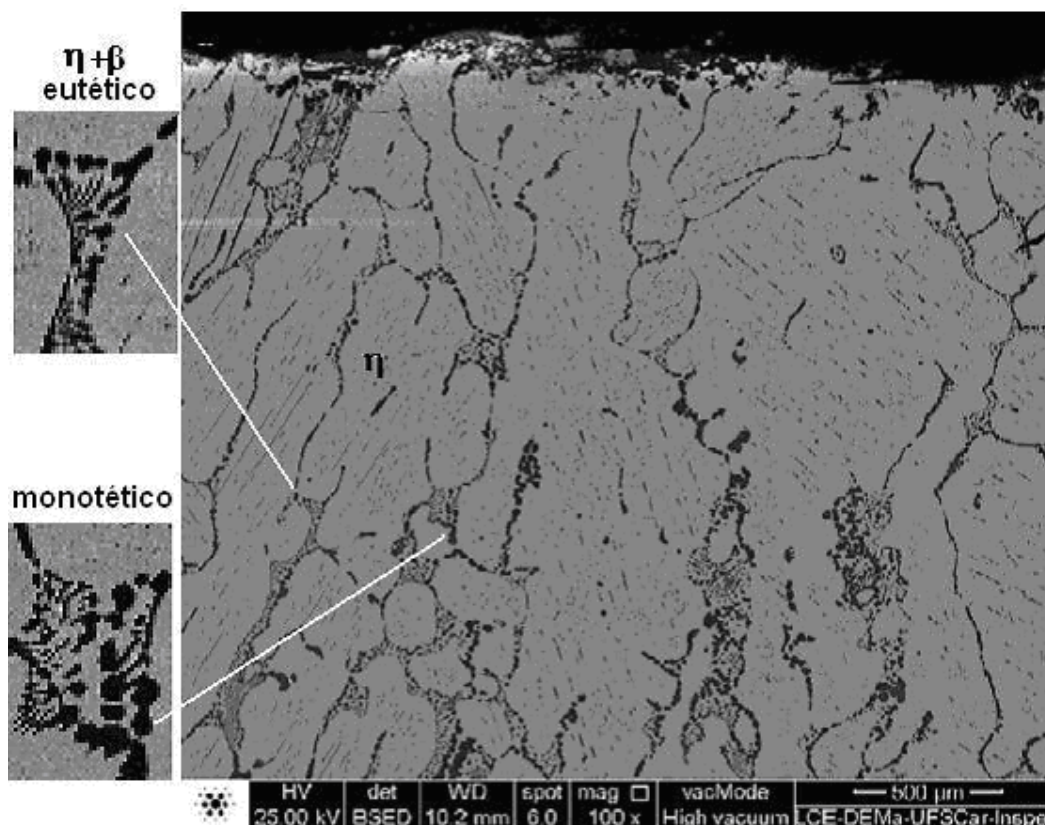
A Figura 24 apresenta a micrografia de MEV da amostra SUP. Observa-se, através da imagem, que existe uma fase na cor cinza claro (fase  $\eta$ , rica em Zn) predominante e ao menos uma fase na cor preta localizada nos contornos da fase matriz (fase  $\epsilon$ ). Além disso, é possível observar umas pequenas partículas em cinza escuro localizadas no interior da matriz, que de acordo aos diagramas de fases correspondem à fase  $\alpha$ , rica em Al. Também se observam regiões da amostra com características do tipo eutética ( $\alpha + \eta_1$ ) e monotética (KOROJY. et al., 2009) com as fases cinza claro e a cinza escuro. É importante mencionar que estas regiões de transformação eutética e monotética ficam mais pronunciadas a medida que se caminha para o interior da amostra, isto é quando o Al aumenta seu teor composicional. Esta formação de microestrutura está de acordo com o diagrama de fases Al-Zn (Figura 1) onde se observa uma região de formação de estrutura eutética no início da solidificação e uma ampla região de composições onde existe a formação de microestrutura monotetoide que corresponde a transformação de um fase sólida  $\gamma_1$  para um sólido com fases  $\gamma_2$  e  $\epsilon$  com outra composição, em menores temperaturas, segundo a relação:



Importante mencionar que as transformações eutéticas / eutetoides fornecem uma microestrutura em formatos de lamelas de ambas as fases, no entanto, as transformações do tipo monotéticas / monotetoides fornecem microestruturas em que uma fase apresenta um formato circular (esférico) imerso na outra fase.



Figura 24 - Micrografia de MEV em modo EBSD da amostra SUP, indicando que o topo da amostra está em contato com a atmosfera (ar) do forno



Fonte: o autor, 2018.

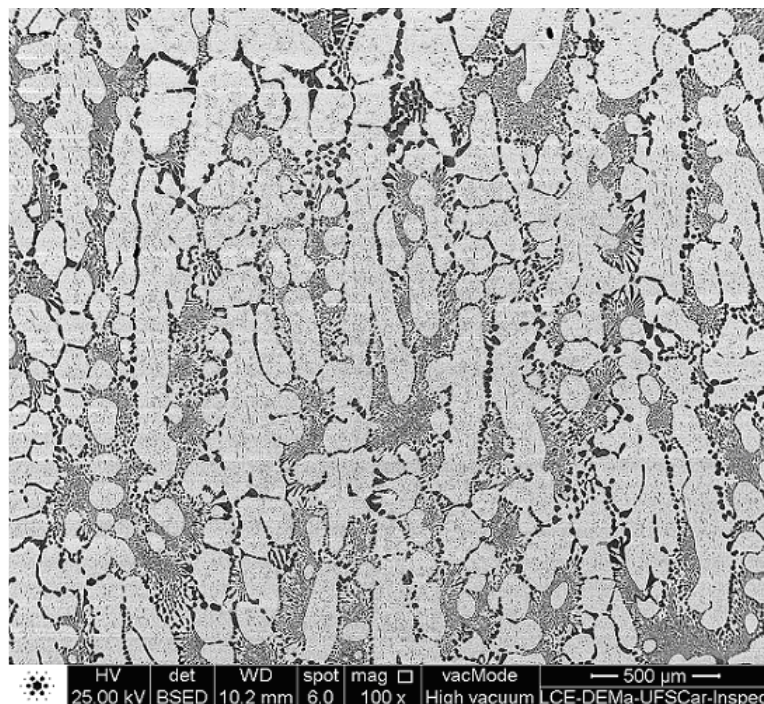
### 3.2.2 Análise da microestrutura da amostra INTER

De forma similar com a amostra SUP, a amostra INTER foi analisada através de MEV em modo EBSD. A Figura 25 apresenta a micrografia correspondente, onde pode ser observado que existe uma grande diferença microestrutural com respeito à amostra SUP. Entre as diferenças fundamentais, fica evidente que o tamanho da fase matriz, representada em cinza claro, é muito inferior em relação à matriz da amostra SUP.

A fase matriz nesta amostra apresenta um formato relativamente alongado com tamanhos que oscilam entre 500 e 1500  $\mu\text{m}$ . Além disso, também se observam regiões em que a matriz possui um formato relativamente esférico (formato circular na imagem), devido ao caráter superficial da análise, que pode ser devido à formação primária desta fase, nucleada de

forma aleatória no volume do líquido, e que não teve tempo de realizar a coalescência com os cristais vizinhos, como se destaca na imagem da Figura 26.

Figura 25 - Micrografia de MEV em modo BSE da amostra INTER

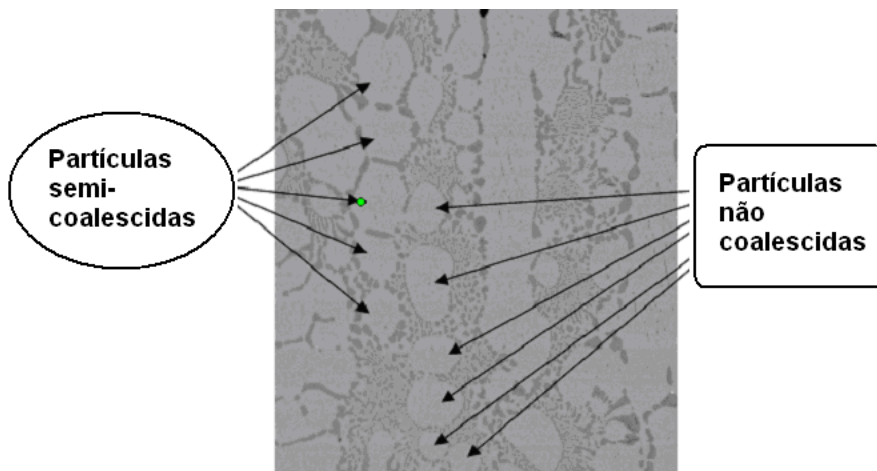


Fonte: o autor, 2018.

Pode-se afirmar que o formato alongado da fase matriz foi formado devido a coalescência de diversas regiões esféricas formadas de forma primária e, à medida que foi ocorrendo a solidificação, estas regiões foram se unindo através de um processo difusional. Desta análise, pode-se dizer que, se uma taxa de resfriamento relativamente maior for aplicada, seria possível inibir a coalescência dos cristais da matriz conduzindo a uma melhora nas propriedades mecânicas do material, devido ao menor tamanho dos grãos da fase matriz.

Outra característica importante a se destacar nesta amostra, além da similaridade com a amostra SUP, em possuir a distribuição da microestrutura monotética em maior fração volumétrica, é a presença de regiões com microestrutura do tipo eutético irregular (CAMPBELL, 2012), também, em maior proporção volumétrica. O aumento da fração volumétrica da microestrutura monotética é devido ao maior teor de Al que, de acordo com o diagrama de fases Zn-Al (Figura 1), ocorre com teores de Al entre 22,3 e 67,6 % em peso.

Figura 26 - Partículas da fase matriz em processo de coalescência e não coalescência



Fonte: o autor, 2018.

A presença da fração volumétrica da microestrutura do tipo eutético já não é tão simples de se inferir. Uma análise dos diagramas de fases binários dos principais elementos de liga, isto é Zn-Al (Figura 1), Zn-Cu (Anexo E), Al-Cu (Anexo F) e Al-Fe (Figura 4) mostram poucas possibilidades de formação de eutéticos / eutetoides.

O sistema Zn-Al apresenta um eutético a 419,6 °C, entretanto esta microestrutura é estável até 277 °C onde se transforma para Al- $\alpha$  e Zn- $\alpha$ , com características diferentes a microestrutura eutética. O sistema Zn-Cu não apresenta nenhuma composição eutética e os sistemas Al-Cu e Al-Fe fornecem possibilidades de formação de eutéticos Al+Al<sub>2</sub>Cu à temperatura de aproximadamente 548 °C, e os eutéticos Al + FeAl<sub>3</sub> a 665 °C e FeAl<sub>2</sub> + Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> de alta temperatura. É importante mencionar que, devido à taxa de solidificação relativamente baixa, a formação das fases, acima mencionadas, podem terem sido formadas. Uma análise mais detalhada é preciso ser realizada para determinar com exatidão quais as fases formadas nessas microestruturas, além disso, o diagrama ternário, para as composições de ligas em estudo, mostra que há possibilidade destas transformações ocorrer para baixas temperaturas.

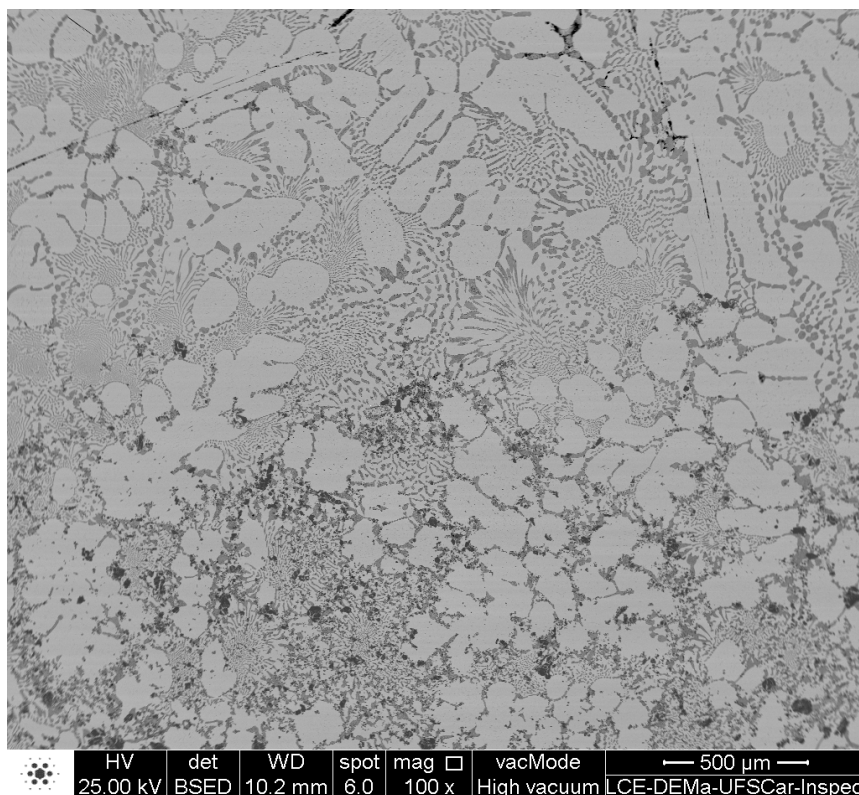
Como foi descrito anteriormente, neste trabalho foi produzida uma peça única da qual foram extraídas três amostras com microestrutura diferentes. Essas diferenças microestruturais foram obtidas através do processo de resfriamento lento no forno do tipo mufla utilizado no processamento da peça.

Os fornos tipo mufla apresentam dimensões variadas da câmara de processamento. E no presente caso, a câmara foi relativamente grande com distribuição de calor não

homogênea, apresentando um gradiente térmico a partir do centro da câmara para as partes laterais gerando, deste modo, um processo um tanto similar à solidificação direcional (Kim, T. B., et al., 2010), porém de uma forma muito grosseira. No processo de solidificação direcional, a liga é fundida totalmente dentro de um cadinho e a solidificação se dá gradualmente, movendo o material da zona quente para uma zona fria do forno com uma determinada velocidade, controlada, permitindo determinados fenômenos físicos como a geração de um gradiente composicional, importante na purificação de materiais.

No presente trabalho, não foi utilizado exatamente o processo de solidificação direcional, porém, foi um processo que gera um gradiente térmico que permite a modificação microestrutural em função da taxa de resfriamento como vem sendo apresentado. A Figura 27 apresenta uma micrografia que mostra com maiores detalhes este fenômeno. É possível observar, nessa Figura, a região de transição entre as regiões INTER e INF onde fica claramente definidas as diversas formas microestruturais de ambas as regiões.

Figura 27 - Micrografia de MEV em modo BSE. Detalhe da região de transição INTER para INF



Fonte: o autor, 2018.

Na região INTER é possível ver que há uma diminuição do tamanho das partículas da fase matriz e um aumento relativamente grande da microestrutura do tipo eutético e a não se observa a microestrutura monotética, o que significa que no processo de solidificação as taxas relativamente maiores conduzem a formação de estrutura monotética, e à medida que diminui essa taxa, a solidificação muda para o tipo eutética devido ao maior tempo de difusão dos elementos de liga.

É importante destacar que um processo de solidificação é relativamente complexo e depende de fatores tais como taxa de resfriamento e composição. Neste estudo fica evidente que uma maior taxa de resfriamento limita os processos difusionais, modificando o modo da formação das fases correspondentes a cada região da amostra. De acordo com a micrografia, pode se dizer que a fase clara que anteriormente, na amostra SUP, era a fase matriz passa a se formar primariamente para, em seguida, dar origem a formação do eutético com um aumento significativo na fração volumétrica desta microestrutura (WU et al., 2016).

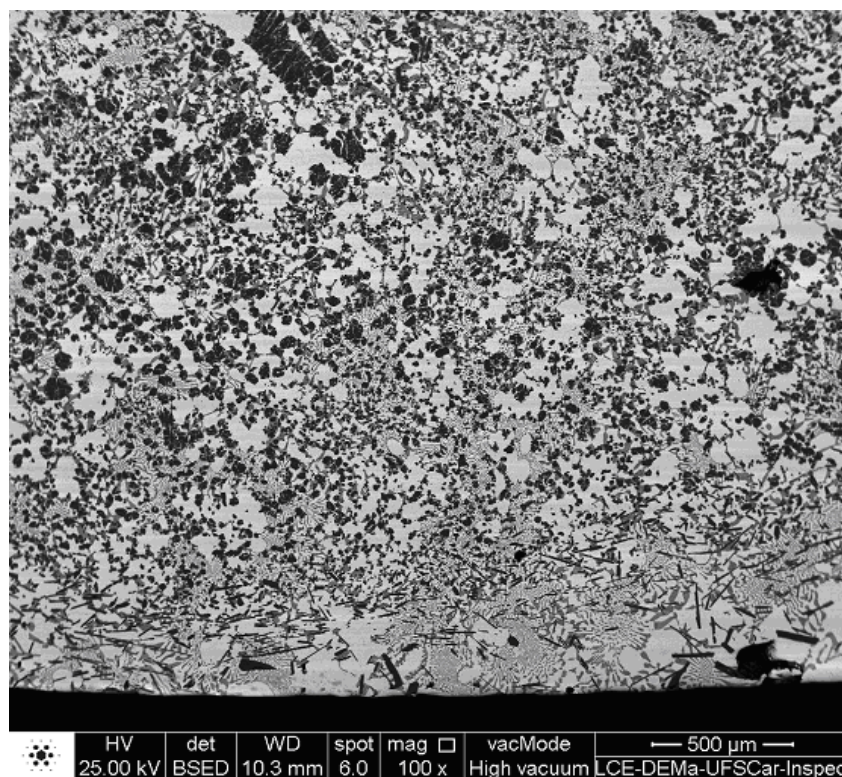
### **3.2.3 Análise da microestrutura da amostra INF**

Nesta região ainda se observa que prevalece a formação da fase primaria (matriz) em cinza claro, porém sua forma geométrica muda para uma forma de rosetas, com tamanho médio de aproximadamente 250  $\mu\text{m}$  e diminui à medida que se aproxima à parte inferior do cadinho de aço 1020.

Por outro lado, se observa a formação de pelo menos uma nova fase, em cor preto que indica que esta fase é formada por elementos mais pesados, possivelmente ferro. Esta hipótese será confirmada através dos resultados de difração de raios-x (DRX).

Na Figura 28, pode ser observado que, nas regiões próximas do contato com o cadinho, a microestrutura fica refinada onde as partículas da matriz tem um tamanho que varia entre 50 a 200  $\mu\text{m}$ . Além disso, pode ser visto que a fase em cor preta aumenta sua fração volumétrica e as partículas aumentam em tamanho, também como a fase em cor cinza escuro está presente em maior quantidade, contudo, nesta dissertação, não se fez uma análise quantitativa das frações volumétricas das fases presentes. Entretanto, a região de interface com o cadinho, a microestrutura muda para o tipo agulhas.

Figura 28 – Micrografias de MEV em modo de BSE correspondente à amostra INF



Fonte: o autor, 2018.

Como a região de transição INTER – INF contém a maior quantidade de fases presentes na liga Zn-Al-Fe-Cu, uma análise de mapeamento de raios-x foi realizada para observar a distribuição dos elementos presentes nessas fases.

A Figura 29 apresenta a região de mapeamento junto com os respectivas distribuições de elementos químicos presentes. Pode-se observar que não existe magnésio presente nessa região da amostra, como já foi determinado através da análise de EDS, e apresentado na Tabela 19 a qual apresenta as composições globais. As fases em cor preta correspondem aquelas ricas em ferro confirmando a premissa feita com base na análise de EDS. O zinco está distribuído uniformemente em toda a amostra em análise, no entanto, sua presença nas regiões ricas em Fe é escassa ou ainda nula. Já o Al está presente em forma majoritária nas regiões ricas em Fe, indicando que as fases em cor preta são formadas principalmente por Al e Fe. Por outro lado, se observa que o cobre está distribuído quase que homogeneamente em toda a amostra com uma leve diminuição nas regiões que correspondem as fases ricas em Al e Fe, isto é, o cobre estaria sendo dissolvido como solução sólida nas matriz rica em zinco e apenas com uma pequena fração atômica nas fases ricas em Fe e Al.

Adicionalmente, uma varredura contínua de fluorescência de raios-X foi realizada ao longo de uma linha que atravessa a seção transversal da amostra no sentido SUP para a INF. Os resultados mostram boa concordância com o apresentado na Figura 29. A distribuição dos elementos Zn e Cu diminuem gradativamente a partir da parte SUP para a INF, embora o Zn tem uma diminuição mais acentuada. Por outro lado, o Fe apresenta uma alta distribuição localizada numa região estreita entre a parte inferior da INTER e a INF. A distribuição do Al aumenta gradativamente a partir da parte SUP para a INF e o Mg está presente apenas numa faixa muito estreita da região SUP.

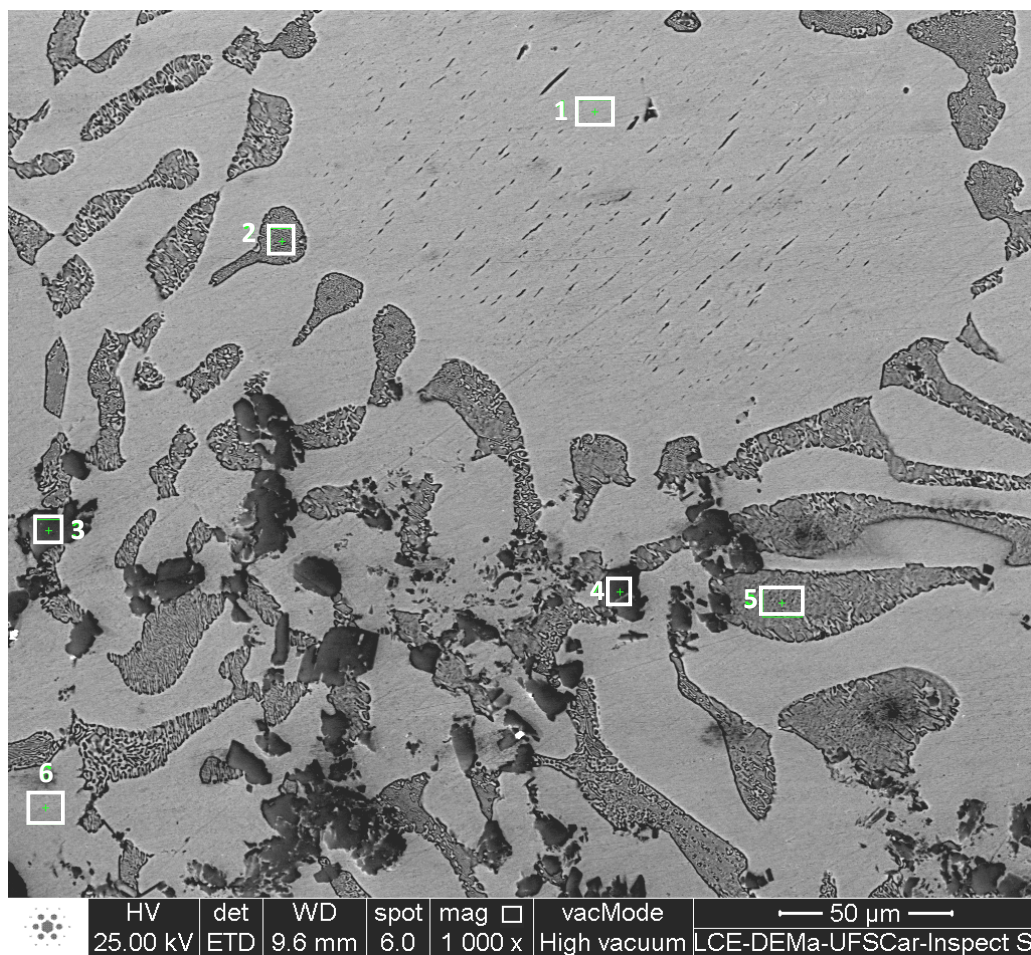
Figura 29 - Mapeamento de raios-x da região de transição entre a zonas INTER e INF

*Folha destinada a figura do mapeamento ser introduzida em outro formato*



Além disso, foi realizada uma análise de EDS para se ter uma aproximação das composições de algumas das fases formadas nessa região de interface INTER - INF. A Figura 30 apresenta uma micrografia contendo diversas fases que foram analisadas. Pode ser observado que foram analisadas 6 diferentes regiões com tonalidades de cor diferentes. Tais regiões foram nomeadas com os números de 1 a 6 e as frações atômicas dos elementos correspondentes a cada fase em análise são apresentadas na Tabela 20. As regiões analisadas estão indicadas na Figura 30 pelos retângulos verdes, enumerados de 1 a 6.

Figura 30 - Micrografia de MEV da região de transição INTER-INF para determinar as composições das fases presentes via EDS



Fonte: o autor, 2018.

Tabela 20 - % atômica dos elementos presentes em cada fase mostrada na micrografia da Figura 30

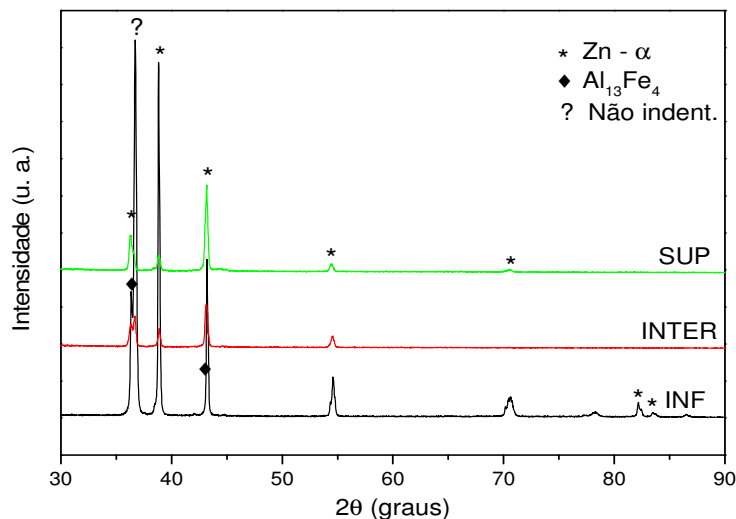
Fases	% atômica dos elementos químicos presentes			
	Zn	Al	Cu	Fe
1	95,89	2,30	1,69	0,10
2	49,66	49,69	0,58	0,07
3	5,87	72,76	0,44	20,61
4	8,22	71,89	0,60	19,00
5	55,78	43,01	0,71	0,33
6	95,68	2,15	1,83	0,33

Fonte: o autor, 2018.

### 3.3 Análise de difração de raios-X das amostras em estudo

A Figura 31 apresenta os diagramas de DRX das amostras SUP, INTER e INF. As fases plenamente identificadas correspondem à solução sólida Zn- $\alpha$  (ficha PDF2 # 00-004-0831) e ao composto Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub> (ficha PDF2 # 00-050-0797). Não foi possível identificar um dos principais picos da difração das amostras, ao ser comparado com as diversas fichas catalográficas das fases presentes na base de dados PDF-2 (ICCD, 2003) de DRX nem com os diagramas presentes na base de dados ICSD (ICSD, 2017), entretanto, conforme será visto na Figura 32, esta indeterminação pode ser interpretada em função da distorção da rede, devido a influência dos elementos de liga. Por outro lado, os picos da fase Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub> ficam dentro da largura dos picos da fase Zn- $\alpha$  com rede distorcida.

Figura 31 – Diagrama de DRX das amostras em estudo

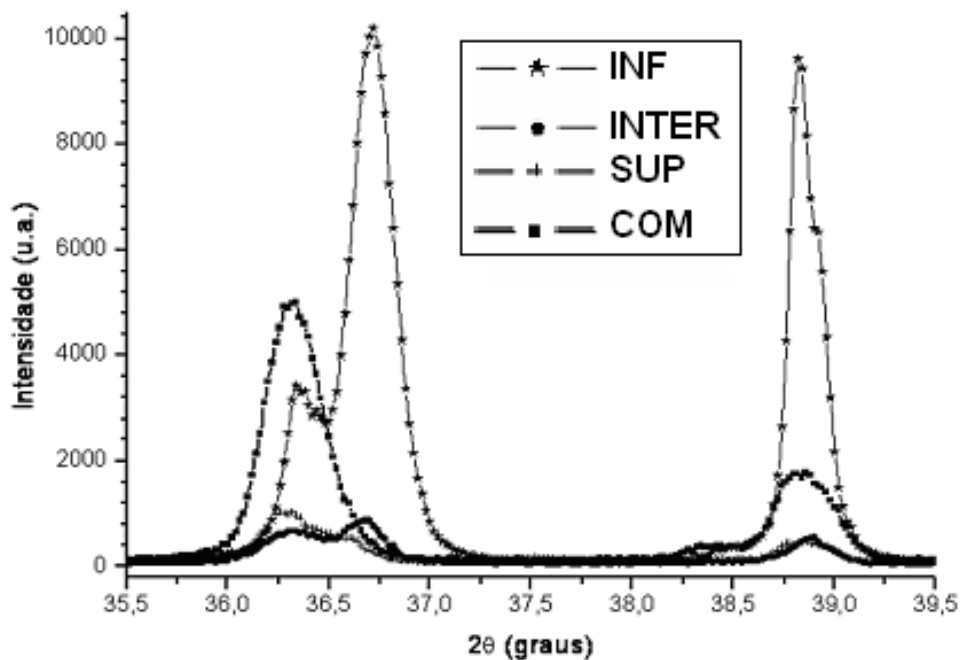


Fonte: o autor, 2018.

É importante ressaltar que os picos de difração da solução sólida encontram-se um tanto deslocados, porém, muito próximos dos ângulos correspondentes ao Zn puro. Além disso, não foi possível identificar diversos picos pequenos e estudos mais aprofundados devem ser realizados para que se possa determinar a que fases correspondem. Entretanto, este tema está fora do escopo desta dissertação.

Analisando qualitativamente os picos de difração entre os ângulos  $36^\circ$  e  $39^\circ$  (Figura 32) pode-se perceber dois picos de difração nas amostras SUP, INTER, e INF. Analisando as intensidades dos picos, percebe-se que os primeiros picos (que aproximadamente coincidem com o pico da amostra COM em  $36,4^\circ$ ) possuem intensidade que estão de acordo com a quantidade de Fe presente nas ligas. Já os segundos picos ( $36,7^\circ$ ) possuem intensidades que estão de acordo com a quantidade de Al nas ligas.

Figura 32 - Diagramas de DRX das amostras

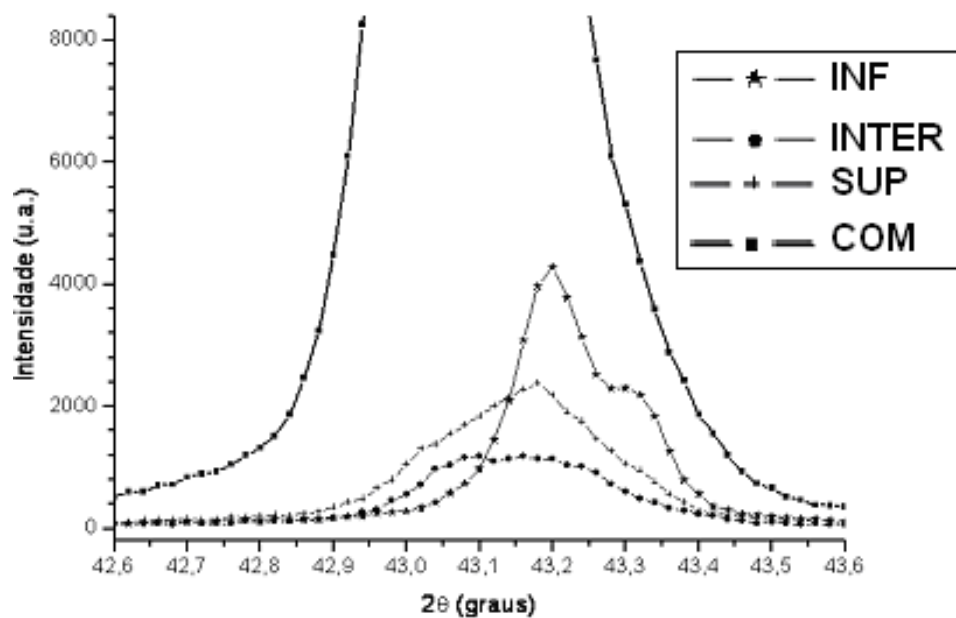


Fonte: o autor, 2018.

O deslocamento destes dois picos das amostras SUP, INTER, e INF, com relação ao único pico amostra COM, possuem deslocamentos de ângulos diferentes. A difusão substitucional de Al na matriz Zn, provoca um deslocamento maior do que a substituição do Zn pelo Fe, em relação aos picos da amostra COM.

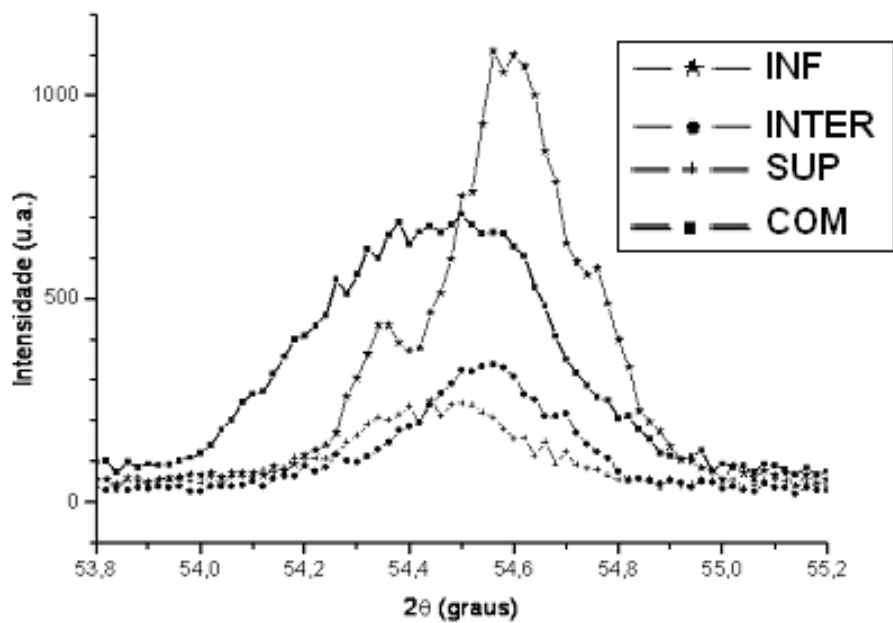
Observando os outros picos de difração para ângulos maiores (Figuras 33 e 34), pode ser identificado o pico com relação a quem está predominando na substituição, devido às intensidades dos mesmos. Na Figura 33 parece dominar a substituição do Zn pelo Fe, e na Figura 34 parece dominar a substituição do Zn pelo Al. Isto está baseado no diagrama da amostra INF, a qual exibe boa redução entre os dois picos. As amostras SUP e INTER exibem apenas o pico dominante. Ainda, para ângulos maiores do que  $70^\circ$  (Figuras 35 e 36) as amostras SUP e INT não apresentam picos, pois possuem baixa intensidade de Al e Fe em suas composições. Por outro lado, a amostra INF continua a apresentar os dois picos nas proximidades.

Figura 33 - Diagramas de DRX das amostras



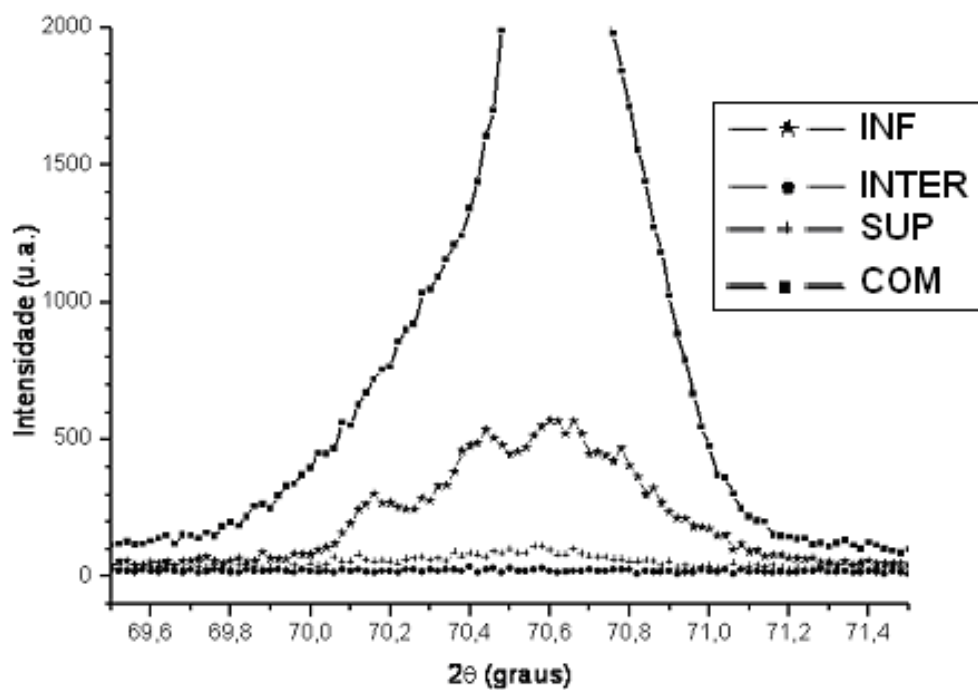
Fonte: o autor, 2018.

Figura 34 - Diagramas de DRX das amostras



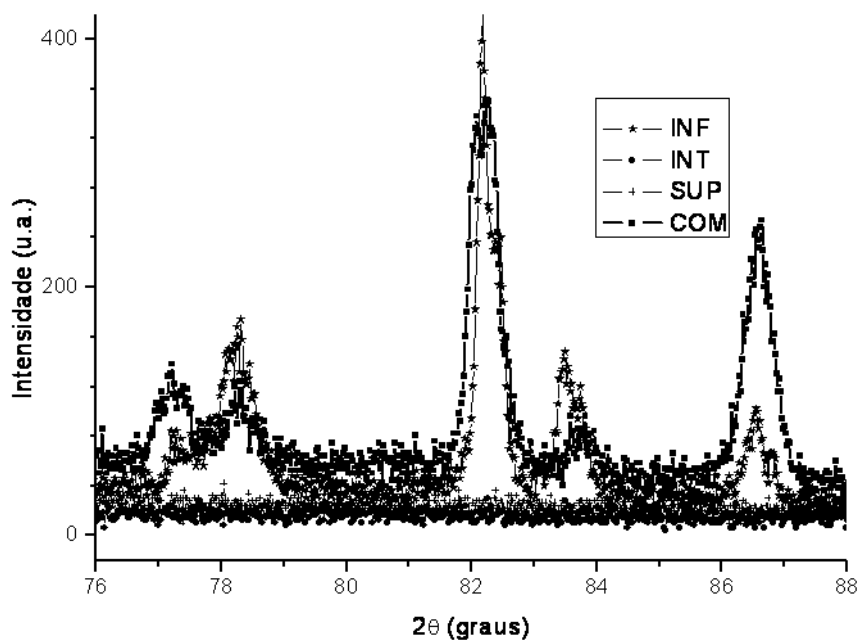
Fonte: o autor, 2018.

Figura 35 - Diagramas de DRX das amostras



Fonte: o autor, 2018.

Figura 36 - Diagramas de DRX das amostras



Fonte: o autor, 2018.

A partir da análise microestrutural das amostras, foi identificada a amostra com um potencial campo de aplicações, qual seja, a liga INTER. Esta liga foi processada utilizando o mesmo procedimento das ligas anteriores de acordo com a composição química determinada através de EDS (Tabela 19).

Observou-se durante o processamento da liga, um aumento significativo de volume, a ponto de exceder o volume do cadinho. Provavelmente isto ocorreu devido à formação da fase  $\text{FeAl}_3$ , (SWEET et al., 2011) de estrutura cristalina monoclínica com os parâmetros de rede  $a = 1.549 \text{ nm}$ ,  $b = 0.808 \text{ nm}$ ,  $c = 1.248 \text{ nm}$ , e  $\beta = 107.72^\circ$ . Estes parâmetros de rede são relativamente grandes produzindo um volume de célula unitária de  $1,562 \text{ nm}^3$ . A morfologia do  $\text{FeAl}_3$  se caracteriza por longas plaquetas que se estendem através dos grãos bem como devido também a formação da fase matriz  $\text{Fe}_2\text{Al}_{5-x}\text{Zn}_x$  ( $\text{Fe}_8\text{Zn}_87\text{Al}_4$  – Okamoto *et al.*, 2015) com volume da célula unitária cúbica de  $5,868 \text{ nm}^3$ . Dessa forma, a justificativa para o aumento de volume observado no experimento pode estar nos volumes dessas fases que, comparando com o volume de  $0,0853 \text{ nm}^3$  da célula hexagonal compacta (HC) do zinco, estas fases têm seus volumes até 68,8 vezes maiores. Entretanto, esta amostra não chegou a ser analisada devido à diversas dificuldades de acesso aos equipamentos correspondentes, para cada uma das caracterizações. Seu estudo fica como sugestão para trabalhos futuros.

### 3.4 Densidade das ligas estudadas

Os valores das densidades, em  $\text{g/cm}^3$ , determinados para as ligas SUP, INTER, INF e COM foram, 6,701, 6,653, 5,943 e 6,617, respectivamente

Os valores das densidades medidas para as ligas metálicas em estudo, mostram uma relação entre a baixa densidade para a liga INF e o alto valor na concentração de ferro e alumínio, o que indica a formação de altos teores das fases do sistema Fe-Al cujas fases apresentam estruturas cristalinas relativamente abertas.

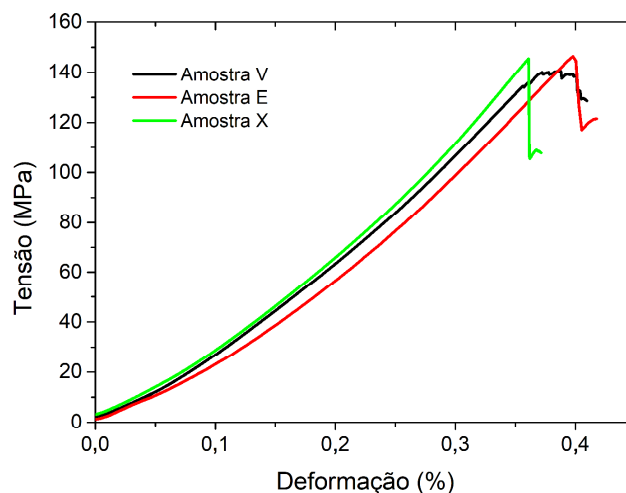
### 3.5 Ensaios mecânicos

#### 3.5.1 Ensaios mecânicos de tração da liga Zamac 5 comercial

Como descrito anteriormente, foi fundido um lingote de 1760 g da liga Zamac 5 – comercial (COM), com tempo de permanência de 2 horas à 500 °C no cadinho / molde de aço 1020, cujo resfriamento (solidificação), até temperatura ambiente, foi a forno fechado.

Do lingote obtido, três corpos de prova foram produzidos e nomeados com os códigos E, X e V. Os gráficos dos ensaios de tração a taxa de deformação de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  são mostrados na Figura 37. O valor médio de resistência à tração é de  $143,53 \pm 3,1 \text{ MPa}$ , valor que é coerente com o ensaio de compressão ( $\sigma_{0,2} = 140 \text{ MPas}$ ). Também se observa que o material rompeu praticamente no valor de tensão equivalente à tensão de escoamento demonstrando um comportamento totalmente frágil.

Figura 37 - Curvas do ensaio de tração de uma liga Zamac 5 comercial

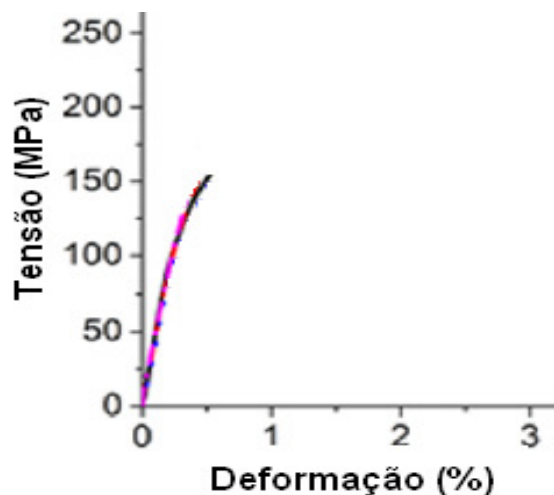


Fonte: o autor, 2018.

Wu et al. (2016), realizaram um estudo através de ensaios de tração na liga tipo Zamac 5 (Zn-4,32Al-0,04Mg-0,55Cu) à temperatura ambiente com taxa de deformação de  $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , obtendo uma tensão de escoamento de 153,5 MPa com deformação de 0,5%, (Figura 38) valores que estão próximos aos obtidos neste estudo.



Figura 38 - Curva de ensaio de tração de liga tipo Zamac 5.



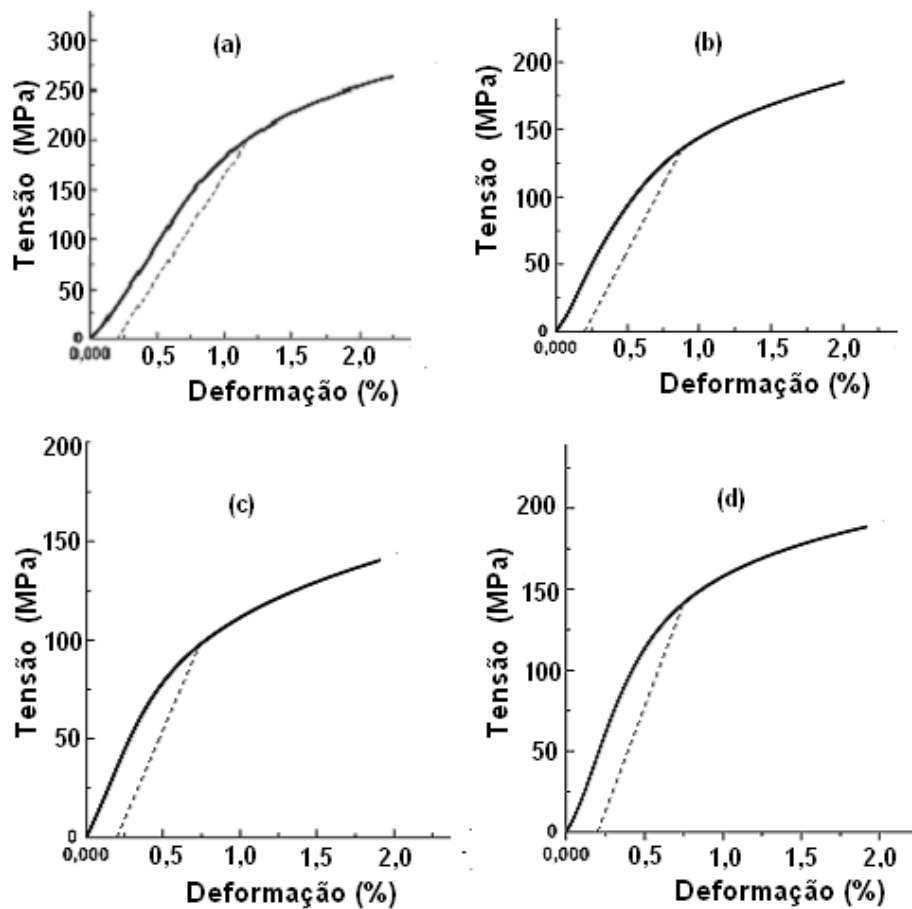
Fonte: WU et al., 2016

Os fatores que contribuem para essa reduzida resistência mecânica da liga Zamac 5 – comercial estudada são a baixa velocidade de solidificação com o resfriamento natural a forno fechado, bem como deficiência de elemento de liga tal como o cobre, podendo inclusive conter alto teor de magnésio.

### 3.5.2 Ensaio mecânicos de compressão

Três corpos de prova da nova liga metálica Zn-Al-Fe-Cu foram preparados, de códigos INF, INTER e SUP, bem como um corpo de prova de código COM, extraído de uma amostra de Zamac-5 comercial (a mesma do ensaio de tração). Os corpos de prova foram confeccionados com seção transversal retangular, com área de  $42 \pm 2 \text{ mm}^2$  e altura de  $2,0 \pm 0,1 \text{ cm}$ . A Figura 39 apresenta as curvas tensão em função da deformação obtidas para essas amostras.

Figura 39 – Gráficos da tensão em função da deformação, em compressão, das ligas em estudo



Legenda: (a) - amostra SUP; (b) - amostra INTER; (c) - amostra INF; (d) - amostra COM.  
Fonte: o autor, 2018.

Os resultados das tensões de escoamento a 0,2 % de deformação, obtidos (mostrados nos gráficos como os pontos de interseção da reta auxiliar tracejada com a curva), são apresentados na Tabela 21 e evidenciam o nível de tensão no qual um material deixa de se comportar elasticamente. Com relação a esse aspecto, a liga SUP se destaca das demais. Em contrapartida, a liga INF, por conter um maior teor de compostos intermetálicos (fases) do sistema Fe-Al apresenta uma menor tensão de escoamento (97,33 MPa). Vale ressaltar que os resultados correspondem a uma única amostra para cada liga.

Obviamente que, além da busca de resistência mecânica pela existência de compostos intermetálicos imersos na matriz de Zn, também é possível obter um incremento de resistência baseado no tamanho de grão. Para isso, a escolha e execução de uma taxa de resfriamento adequada se faz necessário. No presente trabalho, a taxa de resfriamento média estimada é de

1,5 °C/min, contudo como mostrado anteriormente, este valor foi sendo modificado ao longo do processo de resfriamento, sendo um tanto inferior ao longo de todo o processo.

Como é amplamente conhecido, um refinamento do grão conduz a se obter resultados expressivos de aumento de resistência mecânica. Para uma liga metálica Zn-Al-Cu ocorrerá a uma taxa de resfriamento de 0,1 a 1,0 °C.s<sup>-1</sup> (KRUPINSKI et al., 2014).

Tabela 21 – Tensão de escoamento das amostras em estudo

Amostras	Tensão de escoamento ( $\sigma_{0,2}$ - MPa)
SUP	201,42
INTER	135,41
INF	97,33
COM	140,69

Fonte: o autor, 2018.

A adição de cobre, (SAVASKAN *et al.*, 2003), traz aumento na dureza e na resistência mecânica da liga. Estudos citam que a dureza aumenta até uma concentração de 5 % em peso, enquanto a resistência a tração aumenta até um máximo de 2 %p Cu. Baseado nesse princípio, voltando à Tabela 19, pode-se observar que as concentrações de cobre estão coerentes com as tensões de escoamento determinadas no presente estudo (Tabela 21). Com relação à liga Zamac 5, comercial (COM) os valores determinados para a tensão de escoamento, neste trabalho, estão em bom acordo com estudos publicados por Wu et al., (2015).

### 3.5.3 Dureza

A dureza reflete a resistência à deformação plástica permanente e está diretamente relacionada com a microestrutura do material. Podem ser encontrados na literatura trabalhos como o do Harding et al. (2015), que mostram que um processo mecânico pode aumentar a dureza da liga Al-Zn7075 para valores em torno de 160 HV. Estes altos valores de dureza são devidos, no entanto, ao encruamento realizado pelo trabalho mecânico. Entretanto, no presente estudo não foi realizado nenhum trabalho de deformação plástica das amostras para o aumento de resistência mecânica.

A Tabela 22 apresenta os resultados de dureza Rockwell G e Vickers das ligas como processadas. Estes resultados representam a média de três medidas em cada amostra.

Tabela 22 - Dureza HRG e Vickers (HV)  
das ligas estudadas.

Liga	HRG	HV
SUP	39,5 ± 1,5	137,7 ± 0,9
INTER	41,9 ± 1,2	140,4 ± 2,1
INF	41,2 ± 1,1	139,1 ± 1,9
COM	-	91,9 ± 6,1

Fonte: o autor, 2018.

Buscando um aumento de dureza das ligas produzidas foi realizado o tratamento térmico de solubilização e precipitação das ligas INF, INTER, SUP e COM. O tratamento escolhido foi o T6. A fase de solubilização, foi conduzido à temperatura de 355 °C, durante um tempo de 40 minutos. A etapa de precipitação ou envelhecimento, foi realizada na temperatura de 180 °C pelo tempo de 90 minutos, seguido de um resfriamento rápido em água a temperatura de aproximadamente 0°C.

A etapa de solubilização consiste em aquecer o material, a uma temperatura adequada, manter a liga nessa temperatura por tempo suficiente para que os átomos de soluto se difundam de modo que se dissolvam na matriz. Este processo de aquecimento é seguido de resfriamento rápido (*quenching*) o que mantém os elementos de liga dissolvidos formando em geral uma solução sólida supersaturada. A solubilização, portanto, é um processo difusional (dependente do tempo) onde um elemento de liga deve possuir uma solubilidade significativa no outro, de modo formar uma solução sólida supersaturada.

No caso específico das ligas Zn-Al, o estudo do diagrama de fase (Figura 1) mostra que a zona de solubilidade é relativamente baixa, com um valor muito pequeno de Al na solução sólida do Zn também como um valor relativamente pequeno do Zn na solução sólida do Al.

O endurecimento por precipitação, em algumas ligas metálicas se dá pela formação de compostos estequiométricos, que no presente caso são do tipo  $Zn_xAl_y$ , cujas ligações químicas são uma combinação (caráter) de ligações metálicas, iônicas e/ou covalentes.

Estes compostos devem estar presentes na fase matriz de forma homogênea para evitar tensões internas na liga em condições de trabalho. Essa homogeneidade requerida é um dos

fatores que justificam o longo tempo nesta etapa do tratamento térmico. Outro fator que justifica esse longo tempo é a cinética de formação desses compostos do tipo  $Zn_xAl_y$  (precipitados).

Este tratamento térmico de solubilização e envelhecimento artificial recebe o código T6, o qual aplica-se à materiais que não são trabalhados a frio após solubilização, ou seja, o trabalho a frio não produz efeitos nas suas propriedades mecânicas.

De forma similar as amostras como processadas, as amostras submetidas ao tratamento térmico, foram analisadas pelos ensaios de dureza. A Tabela 23 apresenta as novas medidas de dureza.

Tabela 23 –Valores de dureza das amostras após tratamento térmico

Liga	HRG	HV
SUP	48,0±2,6	150,2±3,6
INTER	47,9±3,4	150,2±5,2
INF	47,2±1,9	148,9±2,7

Fonte: o autor, 2018.

Constata-se, portanto, um aumento significativo nos valores de dureza, sendo de 21,52% para SUP, 14,32% para INTER e 14,56% para INF, após tratamento térmico. Esse aumento de dureza está relacionado à distribuição homogênea de compostos intermetálicos dos sistemas Fe-Al e Fe-Zn e, possivelmente, à formação de alguns precipitados metaestáveis. Para os intermetálicos do sistema Fe-Al são identificados como fases e citados na literatura (Harding *et al.*, 2015):  $FeAl_3$ ,  $Fe_2Al_5$ ,  $FeAl_2$ ,  $FeAl$  e  $Fe_3Al$ . Na presença de zinco, entretanto, o  $Fe_2Al_5$  e  $FeAl_3$  passam para uma matriz  $Fe_2Al_{5-x}Zn_x$  com o intermetálico  $FeZn_{10}$  disperso nesta. Contudo, é amplamente conhecido que os processos de solubilização e precipitação conduzem a um aumento de resistência mecânica (dureza) dos materiais devido a formação de precipitados em tamanhos nanométricos (HARDING *et al.*, 2015). Entretanto, neste presente estudo não foram identificadas essas fases binárias, contudo é possível que a fase ternária esteja sendo parte da microestrutura das amostras INTER e INF devido ao alto teor dos elementos Fe e Al.

A partir da análise de dureza e da microestrutura dos materiais pode-se dizer que teores mais elevados de Fe e Al melhoram as propriedades da liga, tendo em vista que são de elevada dureza e de baixa fragilidade. Por exemplo, a nanodureza do intermetálico  $FeZn_{10}$

medida experimentalmente (YANG et al., 2015) foi de  $314,0 \pm 19$  HV, enquanto que para a fase  $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{-xZn}_x$  foi de  $1.139 \pm 11$  HV valor 3 vezes superior ao intermetálico binário  $\text{FeZn}_{10}$ , evidenciando a forte influência do Al no aumento da dureza da liga ternária. Confrontando essa nanodureza da fase  $\text{FeZn}_{10}$  com fases do sistema Fe-Al, por exemplo,  $\text{FeAl}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , se observa que as nanodurezas medidas por Yang et al. (2015), de  $879 \pm 23$  HV e  $1.018 \pm 57$  HV, são relativamente superiores. Isto reforça a tese de que o Fe deve estar presente junto ao Al no desenvolvimento de novas ligas a base de Zn quando se busca melhores propriedades. Entretanto, o teor deste elemento não pode ser superior ao 0,2% em peso para não formar grandes frações volumétricas de compostos intermetálicos que fragilizam o material.

Para o sistema Fe-Zn (sem a presença de alumínio) estudos (YANG *et al.*, 2015) apresentam cada um dos cinco compostos intermetálicos identificados como fases em um diagrama Fe-Zn, os quais são:  $\acute{1}$ 1 ( $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ ),  $\acute{1}$ 2 ( $\text{Fe}_{11}\text{Zn}_{40}$ ),  $\delta$ 1k ( $\text{FeZn}_7$ ),  $\delta$ 1p ( $\text{Fe}_{13}\text{Zn}_{126}$ ) e  $\xi$  ( $\text{FeZn}_{13}$ ) (NAKANO et al., 2007).

A alta tendência de formação de pares Al-Fe devido a entalpia de mistura negativa ( $\Delta H_{\text{Fe-Al}} = -11$  KJ/mol) (SYAHBUDDIN et al., 1999), aumenta a difusão de ferro nas fases mais ricas em alumínio e, dessa forma inibe a formação de intermetálicos do sistema Fe-Zn que apresentam uma entalpia de mistura positiva ( $\Delta H_{\text{Fe-Zn}} = +4$ ) indicativo de uma baixa tendência à formação de pares Fe-Zn.

### 3.6 Comportamento de corrosão

A Tabela 24 mostra os valores de densidade de corrente e potencial de corrosão determinados através de ensaios de polarização potenciodinâmica, utilizando corpos de prova tal como mostrados na Figura 40. Os potenciais padrão de oxidação indicam a tendência relativa de oxidação de uma espécie química. Para os elementos de liga estudados tem-se + 0,04 V para o ferro, + 0,76 V para o zinco, + 1,66 V para o alumínio e + 2,36 V para o magnésio. Portanto, é de se esperar que a depender das concentrações dos elementos de liga, iram influenciar mais ou menos em um potencial de corrosão. Estudos realizados por Choudhury *et al.* (2005), citam para uma liga ZA127, valores para o potencial de corrosão e densidade de corrente de  $-1009$  mV e  $0.006289$  mA/cm<sup>2</sup>, respectivamente. Portanto, muito semelhante a amostra “INTER”, como mostrado na Tabela 20. Vale ressaltar que os resultados correspondem a uma única amostra para cada liga.

Figura 40 - Corpos de prova confeccionados para o ensaio de corrosão



Fonte: o autor, 2018.

Tabela 24 - Parâmetros de corrosão determinados pelo teste de polarização potenciodinâmica

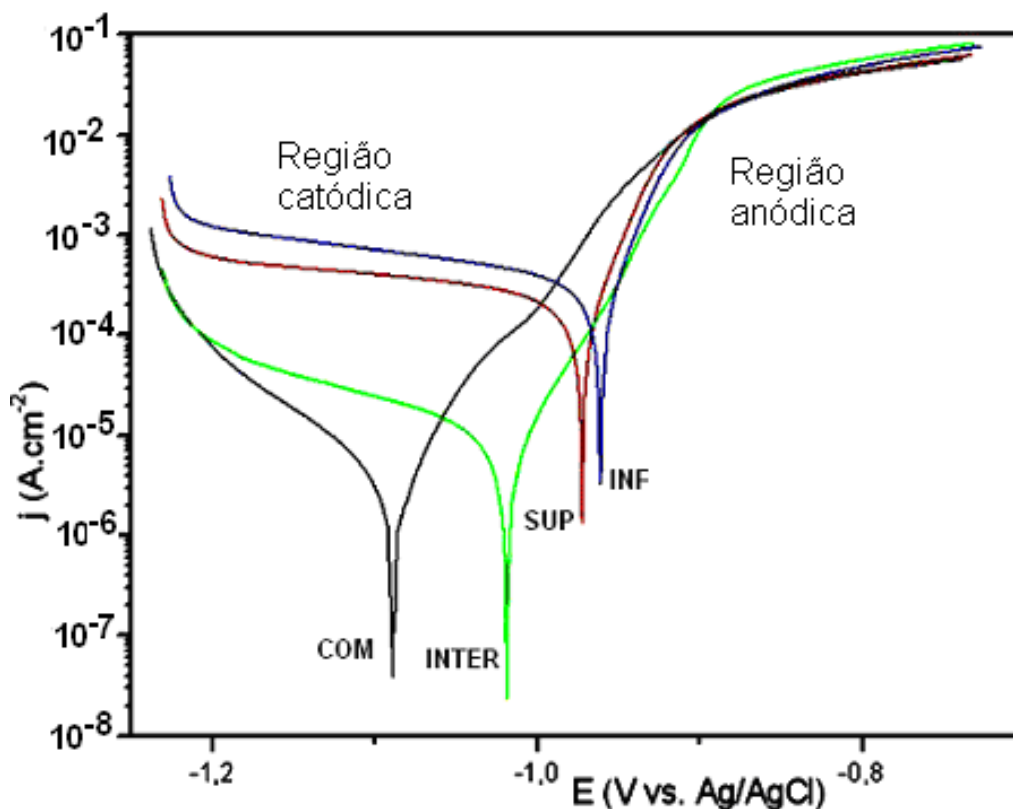
Amostras	$I_{\text{corr}}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	E (mV)
SUP	0,0610	- 970
INTER	0,0035	-1020
INF	0,0960	- 960
COM	0,0019	-1090

Fonte: o autor, 2018.

Utilizando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), estudos realizados por Ares et al. (2012), mostraram que, à medida que o teor de alumínio aumenta, a taxa de formação de produtos de corrosão nas ligas também aumenta. Entretanto, enfatiza que a liga apresenta no ramo anódico, da curva de polarização, um comportamento característico de formação de filme de passivação o que impedirá a continuidade do processo corrosivo. Estas afirmações vêm fortalecer os resultados deste estudo, mostrados na Tabela 24.

Portanto, as ligas INF, INTER e SUP apresentaram potenciais de corrosão mais altos que a liga COM devido as altas concentrações de cobre bem como, devido aos elevados teores de ferro, notadamente na liga INF. A liga COM (Zamac 5 comercial) com cerca de 4 % de alumínio aliado ao teor de magnésio da ordem de 0,04% está numa posição coerente, provavelmente possui um teor de cobre muito aquém de 1%;

Figura 41 - Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras Zamac-5 comercial e, das diferentes composições das ligas em estudo a 25 °C



Fonte: o autor, 2018.

Observa-se na região anódica (Figura 41) que as quatro ligas metálicas estudadas apresentam uma tendência de passivação em alta densidade de corrente em torno de  $10^{-1}$  A.cm<sup>-2</sup>. Entretanto, fica evidente que as curvas na região catódica das ligas INTER, SUP e INF já mostram um efeito resistivo, o que significa uma baixa taxa de corrosão. Com relação à liga COM observa-se uma acentuada e longa região de corrosão ativa, percorrendo uma grande faixa de potencial até entrar em processo de passivação. Esta liga apresentou o menor potencial ( $E_{corr} = -1,09V$ ), significando a maior suscetibilidade à corrosão dentre as quatro ligas analisadas.

Para efeito de comparação cita-se, Melo, (2009), que mostra o potencial de corrosão do cromo duro em ( $\sim$ )-0,350 V, um dos mais resistentes e usados revestimentos anti-corrosivos.

O efeito resistivo observado, na faixa de potencial menor que -0,83V, se dá pela intensa liberação de hidrogênio com a alcalinização do meio, devido à redução eletroquímica



dos íons  $H^+$  em solução. A equação de redução eletroquímica da água exemplifica este fenômeno, ou seja:



Estão relacionados desta forma, os teores de alumínio e ferro das três ligas, com a intensidade deste efeito resistivo observado.

Para entendimento de todo esse processo, tanto o que origina o efeito resistivo como o processo de passivação, este iniciando com potencial acima de  $-0,9$  V, serão analisados os diagramas de equilíbrio potencial em função do pH para os sistemas de cada elemento de liga em água a  $25$  °C. Esta análise será feita, portanto, nas condições do ensaio de polarização potenciodinâmica, ou seja,  $25$  °C, pH = 5,5 e potenciais abaixo de  $-0,96$  V.

Iniciando pela análise do comportamento do zinco o diagrama de Pourbaix de equilíbrio potencial em função do pH (Anexo A) mostra que o metal está numa região de imunidade podendo, entretanto, sofrer uma oxidação de magnitude não significativa tendo em vista o potencial ( $-0,96$  V) da liga INF.

Para o ferro verifica-se que, nas condições do ensaio de polarização potenciodinâmica, está em posição de imunidade em uma larga faixa de pH (  $0$  a  $\sim 9,0$ ), como mostra o diagrama de equilíbrio potencial em função do pH (Anexo G).

Com relação ao comportamento da água ( $H_2O$ ), observa-se que nestas condições realmente ocorre a reação catódica (2) como mostrado no diagrama de equilíbrio potencial em função do pH (Anexo H) e, essa reação será mais intensa quanto mais intensa for a reação anódica ( $M \rightarrow M^{x+} + xe^-$ ).

Para a análise do comportamento do alumínio utilizando o diagrama de equilíbrio potencial em função do pH, mostrado no Anexo B, vê-se que, para o caso da liga INF, com potencial de  $-0,96V$ , o alumínio pode ter sofrido uma proteção catódica, ou seja, objetivando mudar seu potencial para um potencial de imunidade. Com relação às condições do ensaio de polarização (pH = 5,5), verifica-se para todas as ligas uma condição de total passivação.

## CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Foram processadas através de fundição com gradiente térmico as ligas Zamac 5 modificadas com teores de ferro em diversas frações volumétricas. As ligas apresentam características microestruturais diferentes em função do conteúdo de ferro. A liga SUP apresenta uma alta fração volumétrica de solução sólida, com tamanho de grão relativamente grande e, com baixa concentração de fases secundárias. A amostra INTER apresenta ainda uma alta concentração volumétrica de solução sólida com menor tamanho de fases e precipitados e uma maior região de microestrutura do tipo monotética e, a amostra INF apresenta uma menor fração de solução sólida e uma maior fração de compostos intermetálicos devido ao maior teor de ferro.

De acordo com a caracterização mecânica através dos ensaios de dureza e compressão observou-se que as ligas SUP e INTER possuem as propriedades de dureza e tensão de escoamento dentro de valores que possam despertar interesse no campo da engenharia de materiais. Da mesma forma, a liga INF possui as propriedades de “leveza” com uma dureza elevada.

Com relação à liga COM constata-se que o material possui a menor corrente de corrosão,  $I_{\text{corr}}$ , e tendo em vista a longa faixa de potencial percorrida até a região de passivação, faz supor que o teor de alumínio esteja significativamente menor que 4,0 % em peso. Também pode ser observado a não existência de forte efeito resistivo (região catódica), pois, face a intensa corrosão sofrida pela liga COM, metais oxidados foram depositados (reduzidos) no catodo (contra eletrodo), impedindo assim a formação de hidrogênio.

Pode-se, então, afirmar que as ligas metálicas estudadas podem ser empregadas em componentes de máquinas e equipamentos.

A caracterização potenciodinâmica, mostrou que as ligas SUP, INTER e INF são mais resistentes à corrosão que a liga COM (Zamac 5 comercial). É fato também, que esses materiais sofrem passivação pela formação de um filme de óxidos que se forma na superfície do metal, cessando o processo de corrosão. Tal resistência a corrosão também corrobora para aplicabilidade, no campo de engenharia, das ligas SUP, INTER e INF em máquinas e equipamentos.

Como perspectivas futuras deste trabalho, ficam como sugestões:

- Reproduzir a liga SUP, mantendo inicialmente as composições apresentadas nesse estudo, retirando 0,11% de Mg.
- Reproduzir as ligas INTER e INF mantendo as composições apresentadas nesse estudo.
- Realizar os ensaios mecânicos e de corrosão das ligas reproduzidas.
- Realizar os processamentos em cadinho de grafite ou alumina.
- Determinar a composição química das ligas por espectrometria de absorção atômica ou técnicas equivalentes.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGAPIE, M.; VARGA, B. Influence of Processing Conditions on Structure and Mechanical Properties of Eutectoid Zn Al alloy. The Scientific Bulletin of VALAHIA University – Materials and Mechanics, v. 13, n. 10, 2015.

ALANEME, K. K.; SULAIMON, A. A.; OLUBAMBI, P. A. Mechanical and Corrosion Behavior of Iron Modified Cu-Zn-Al Alloys. Acta Metallurgica Slovaca, v. 19, n. 4, p. 292-301, 2013.

ARES, A. E.; GASSA, L. M. Corrosion susceptibility of Zn–Al alloys with different grains and dendritic microstructures in NaCl solutions. Corrosion Science, v. 59, p 290-306, 2012.

ASM. ASM Handbook, vol. 2: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials. [s.l.]: ASM International, 1992a.

ASM. ASM Handbook, vol. 3: Alloy Phase Diagrams. [s.l.]: ASM International, 1992b.

ASM. ASM Handbook, vol. 9: Metallography and Microstructures. [s.l.]: ASM International, 1992c.

BRADY, G. S.; CLAUSER, H. H.; VACCARI, J. A. Materials Handbook. 15.ed. New York: McGraw-Hill, 2002.

CALLISTER, W. D., Jr. Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução. 5.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

CHOUDHURY, P.; DAS, S. Effect of microstructure on the corrosion behavior of a zinc-aluminium alloy. Journal of Materials Science, v. 40, p. 805–807, 2005.

CAMPBELL, F. C. Phase Diagrams: Understanding the Basics. [s.l.]: ASM international, 2012.

FANG, X. et al. Effects of Cu Content on the Precipitation Process of Al–Zn–Mg Alloys. Journal of Materials Science, v. 47, p. 8174–8187, 2012.

PETZOW, G.; EFFENBERG, G. (Eds.). Ternary Alloys: A Comprehensive Compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase Diagrams, vol. 5. Weinheim :Wiley-VCH, 1992.

GOODWIN, F. E. et al. Desenvolvimento de Ligas de Zinco com Propriedade de Fluidez Melhorada. Fundação e Serviços, p. 20-31, jun. 2010.

GOULART, P. R. et al. The effects of cell spacing and distribution of intermetallic fibers on the mechanical properties of hypoeutectic Al–Fe alloys. Materials Chemistry and Physics, v. 119, p. 272–278, 2010.

- HARDING, M. D. et al. -Characterization of the microstructure, mechanical properties, and shot peening response of an industrially processed Al–Zn–Mg–Cu PM alloy. Journal of Materials Processing Technology, v. 221, p. 31–39, 2015.
- HUME-ROTHERY, W. Atomic Theory for Students of Metallurgy. London: The Institute of Metals, 1969.
- ICCD. Base data PDF-2. International Centre for Diffraction Data, 2003.
- ICSD. Disponível em: <https://icsd.fiz-karlsruhe.de/search/basic.xhtml>. Acesso em: 20 dec. 2017.
- KRUPINSKI, M. et al. Influence of cooling rate on crystallization kinetics on microstructure of cast zinc alloys. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 118, p.1361–1367, 2014.
- KOROJY, B.; EKBOM, L.; FREDRIKSSON, H. Microsegregation and Solidification Shrinkage of Copper-Lead Base Alloys. Advances in Materials Science and Engineering, p. 1-9, 2009.
- KIM, T. B.; SUZUKI, S.; NAKAJIMA, H. Effect of Conditions of Unidirectional Solidification on Microstructure and Pore Morphology of Al-Mg-Si Alloys. Materials Transactions, v. 51, p. 496–502, 2010.
- MELO, R. L. Eletrodeposição, Caracterização e Estudos de Corrosão de Camadas de Ni-Mo-P. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) - Universidade Federal do Ceará, CE, 2009.
- NAKANO, J. et al. Full Thermodynamic Optimization of the Zn–Fe–Al system within the 420–500 °C temperature range. Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, v. 31, p. 125–40, 2007.
- OKAMOTO, N. L. et al. Crystal structure determination of the C2 phase in the Fe–Zn–Al system by single-crystal synchrotron X-ray diffraction combined with scanning transmission electron microscopy. Journal of Alloys and Compounds, v. 644, p. 287–296, 2015.
- PROSEKA, T. et al. Effect of the microstructure of Zn-Al and Zn-Al-Mg model alloys on corrosion stability. Corrosion Science, CS-6731, 2016.
- SANDLÖBES, S. et al. Precipitation and Decomposition Phenomena in a Zn-Al-Cu-Mg Alloy. Materials Letters, v. 175, n.15, p. 27-31, 2016.
- SAVAŞKAN, T.; PÜRÇEK, G.; HEKIMOĞLU, A. Effect of Copper Content on the Mechanical and Tribological Properties of ZnAl27-Based Alloys. Tribology Letters, v. 15, p. 257-263, 2003.
- SHA, G. et al. Microstructural evolution of Fe-rich particles in an Al–Zn–Mg–Cu alloy during equal-channel angular pressing. Materials Science & Engineering: A, v. 527, n. 18-19, p. 4742–4749, 2010.

SILVA, P. S. G.; COSTA, A. N. C.; NETO, P. L. Estudo do Comportamento Eletroquímico do Revestimento Zn-55Al. In: CONFERÊNCIA SOBRE TECNOLOGIA DE EQUIPAMENTOS, 6., 2002, Salvador. Anais do 6º COTEQ Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos, 22º CONBRASCORR–Congresso Brasileiro de Corrosão. Salvador, Bahia, de 19 a 21 de Agosto de 2002.

SWEET, L. et al. The Effect of Iron Content on the Iron-Containing Intermetallic Phases in a Cast 6060 Aluminum Alloy. Metallurgical and Materials Transactions A, v. 42, n. 7, p. 1737–1749, 2011.

SYAHBUDDIN, P. R.; MUNROE, P. R.; GLEESON, B. The development of Fe–Zn intermetallic compounds in solid Fe:Zn and Fe:Zn–Al diffusion couples during short-term annealing at 400°C. Materials Science & Engineering: A, v. 264, p. 201–209, 1999.

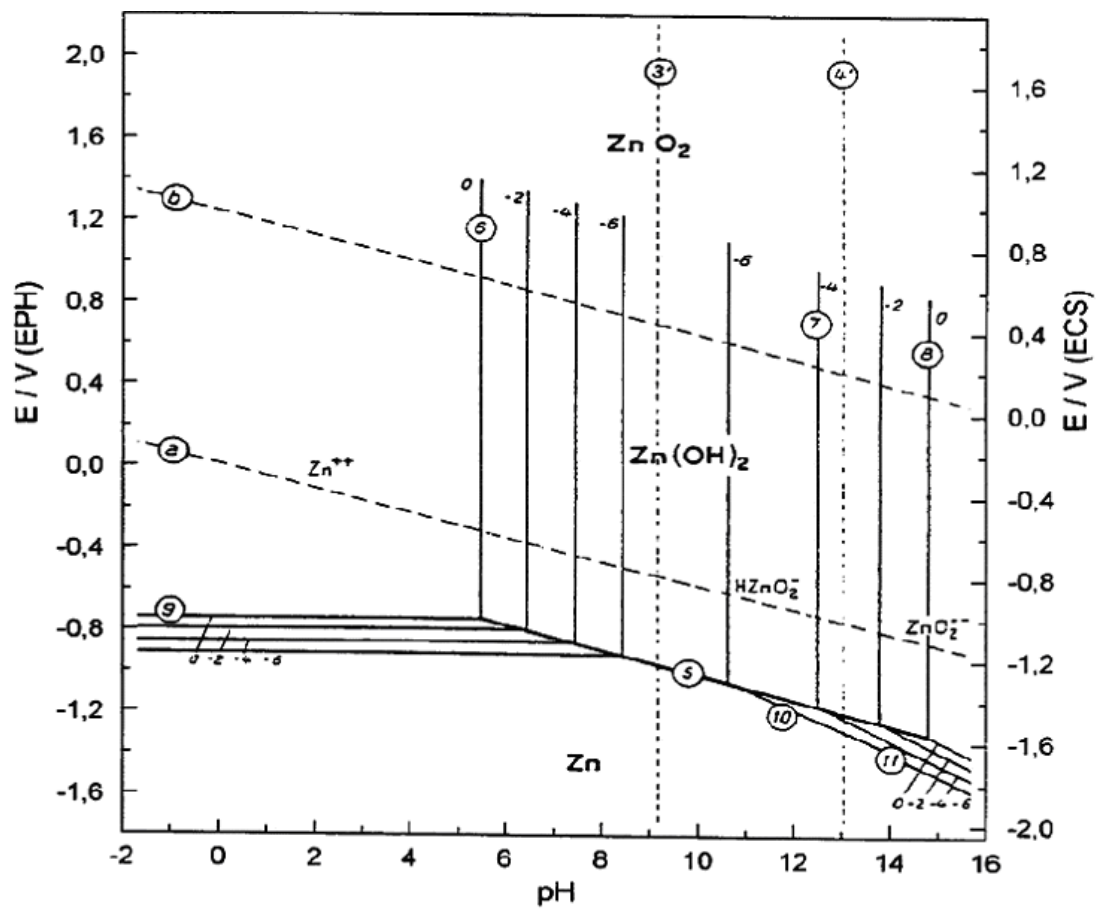
YANG, J. et al. Control of interfacial intermetallic compounds in Fe–Al joining by Zn addition. Materials Science & Engineering: A, v. 645, p. 323–327, 2015.

YAN, D. et al. The corrosion behavior of plasma sprayed Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> coating in molten Zn. Surface & Coatings Technology, v. 201, p. 2662–2666, 2006.

WANG, J. et al. The zinc-rich corner of the Zn–Fe–Al–P quaternary system at 450 °C. Calphad, v. 38, p. 122–126, 2012.

WU, Z. et al. Mechanical behaviour of Zn–Al–Cu–Mg alloys: deformation mechanisms of as-cast microstructures. Materials Science & Engineering: A, v. 651, p. 675–68, 2016.

## Anexo A - Lectures on Electrochemical Corrosion, Marcel Pourbaix, 1974



1 Diagrama de equilíbrio potencial – pH para o sistema zinco – água, a 25°C

Anexo B - Lectures on Electrochemical Corrosion, Marcel Pourbaix, 1974

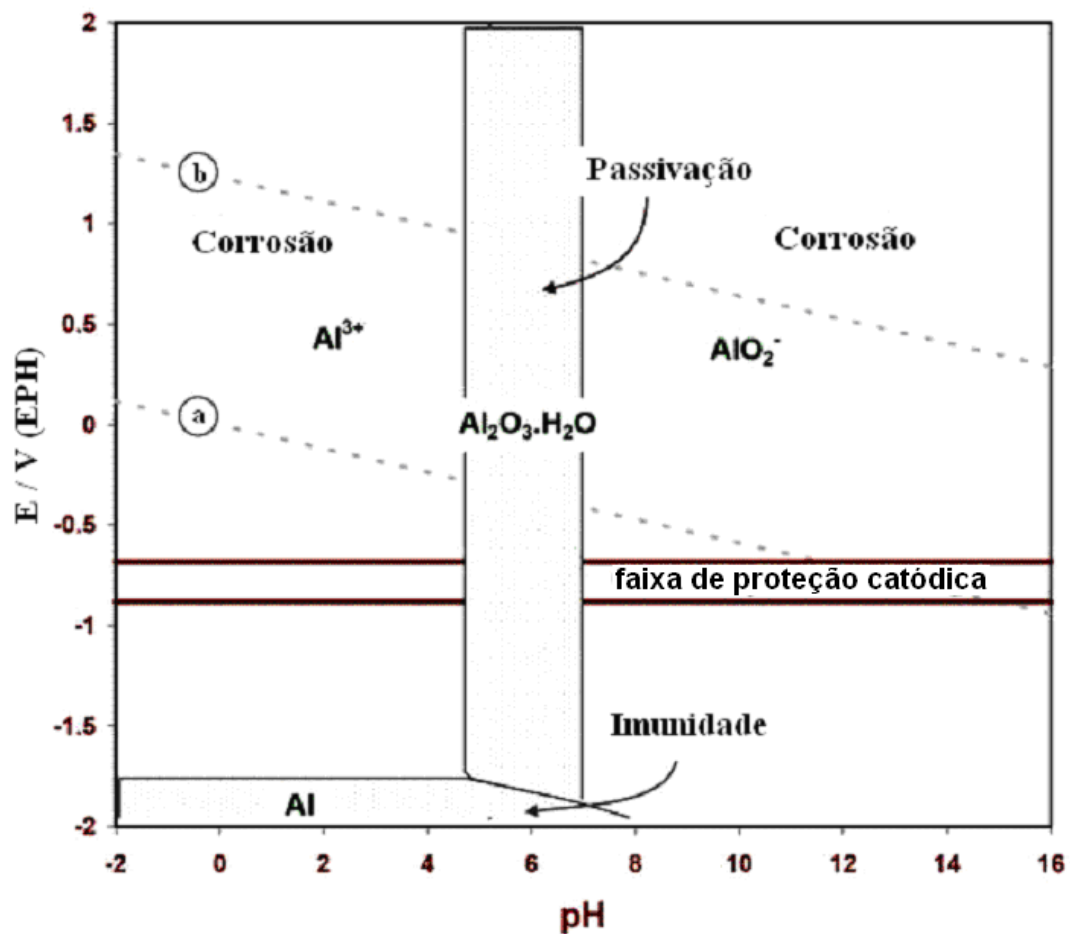


Diagrama de equilíbrio potencial - pH para o sistema alumínio água a 25 °C



## Anexo C - Lectures on Electrochemical Corrosion, Marcel Pourbaix, 1974

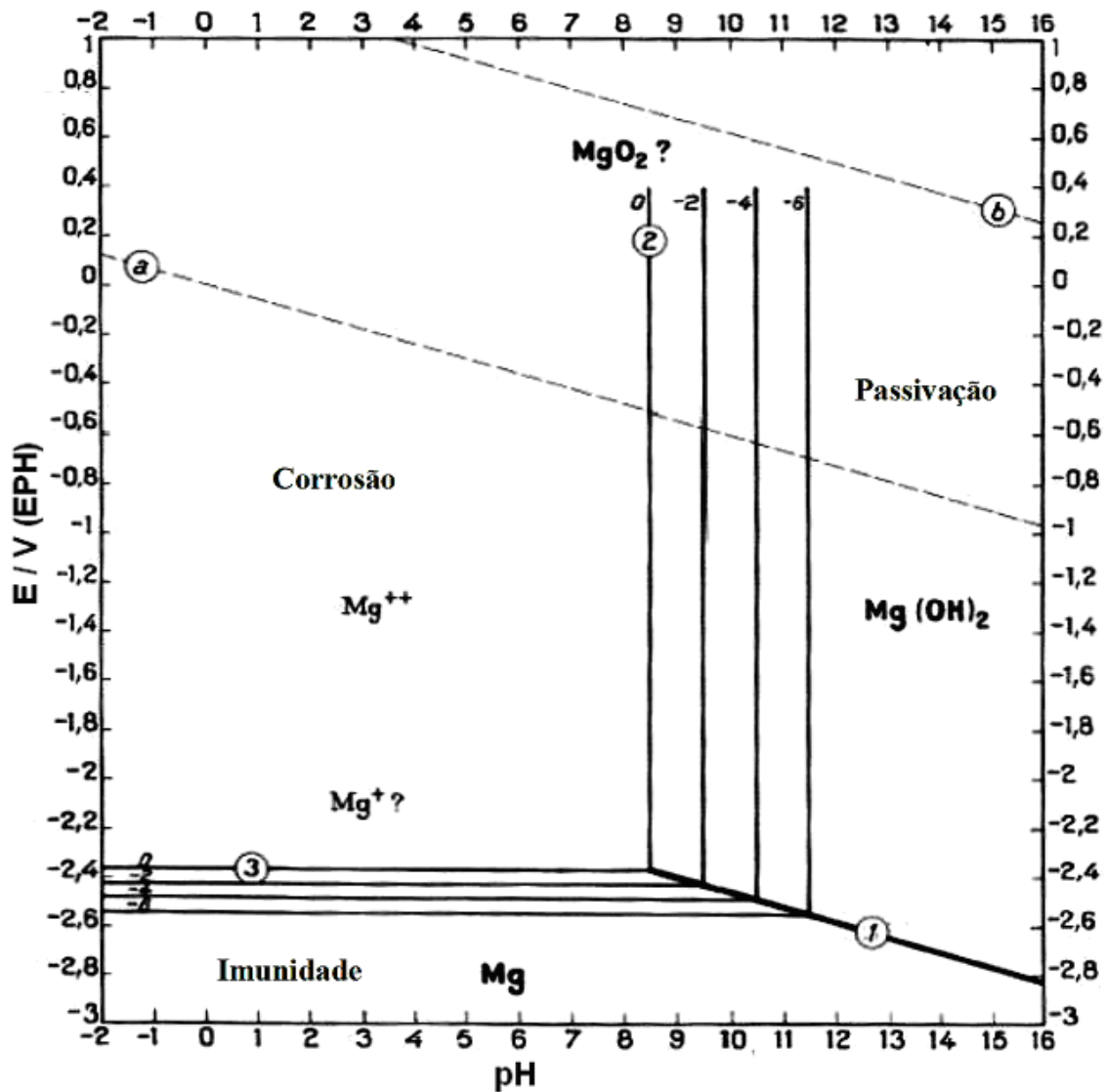


Diagrama de equilíbrio potencial – pH para o sistema magnésio – água, a 25°C.

Anexo D - Lectures on Electrochemical Corrosion, Marcel Pourbaix, 1974

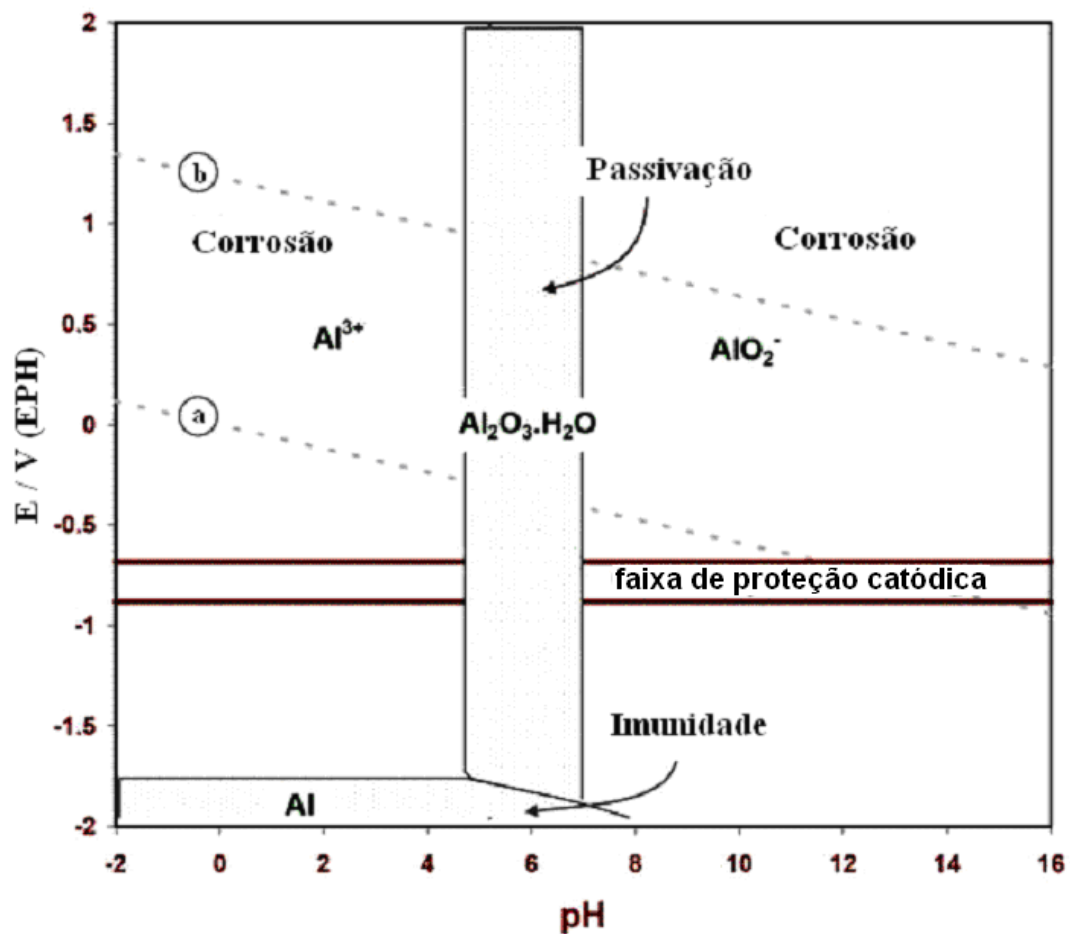
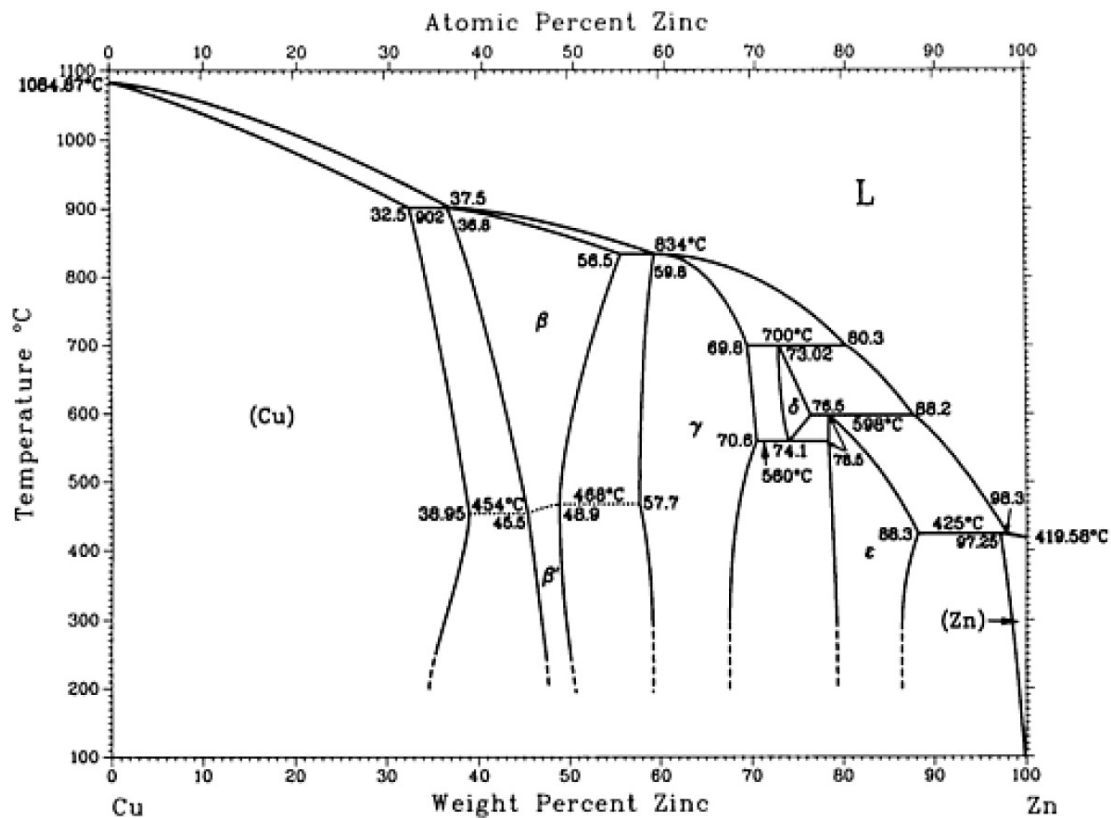
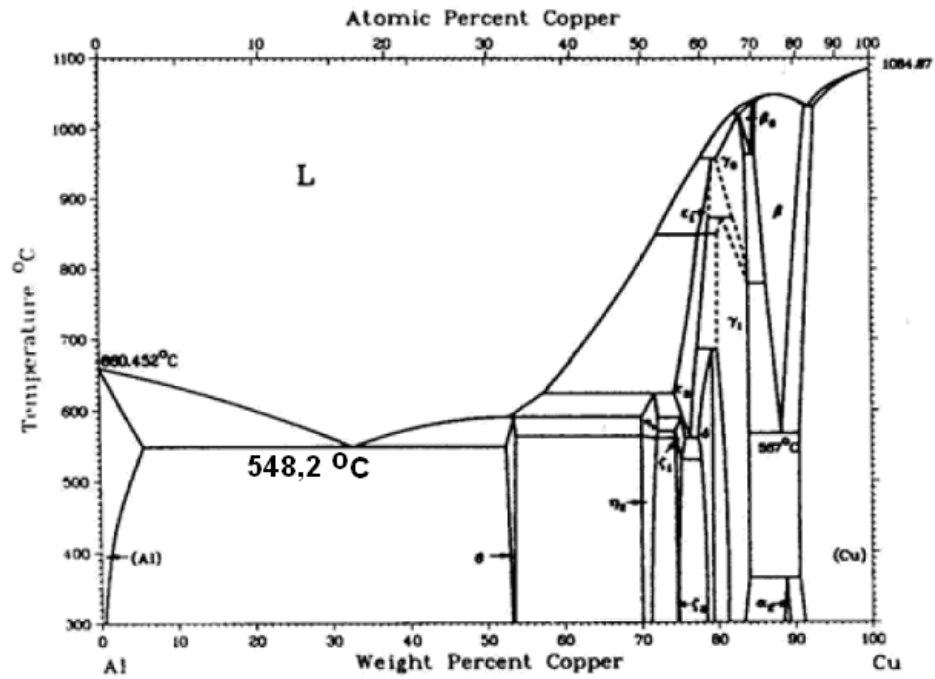


Diagrama de equilíbrio potencial - pH para o sistema alumínio água a 25 °C

Anexo E - diagrama de Fases Zinco – Cobre, Alloy Phase Diagram, ASM Handbook, v. 3



**Anexo F** - Diagrama de Fases Alumínio – Cobre, Alloy Phase Diagram, ASM Handbool, v. 3

## Anexo G - Lectures on Electrochemical Corrosion, Marcel Pourbaix, 1974

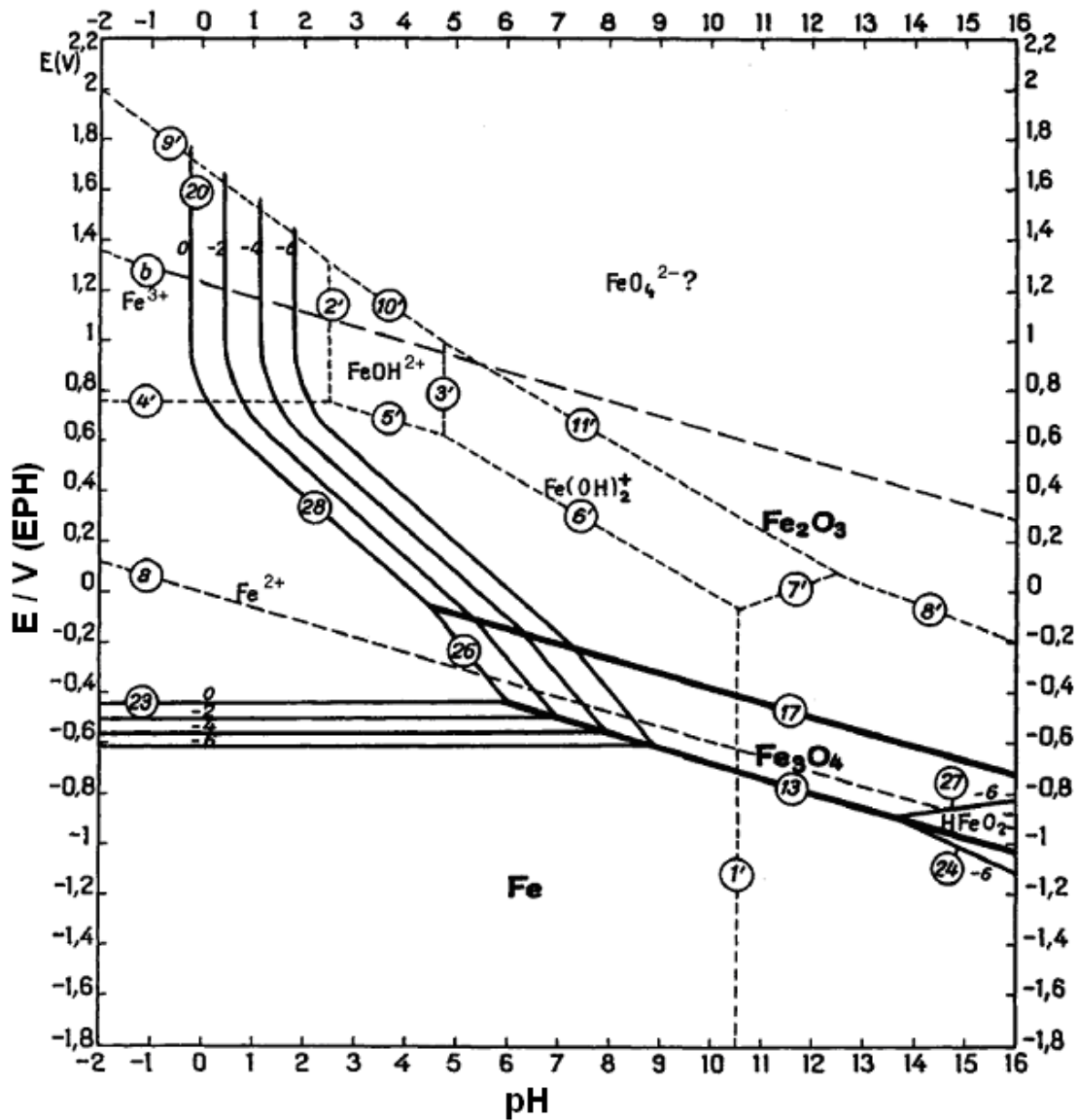
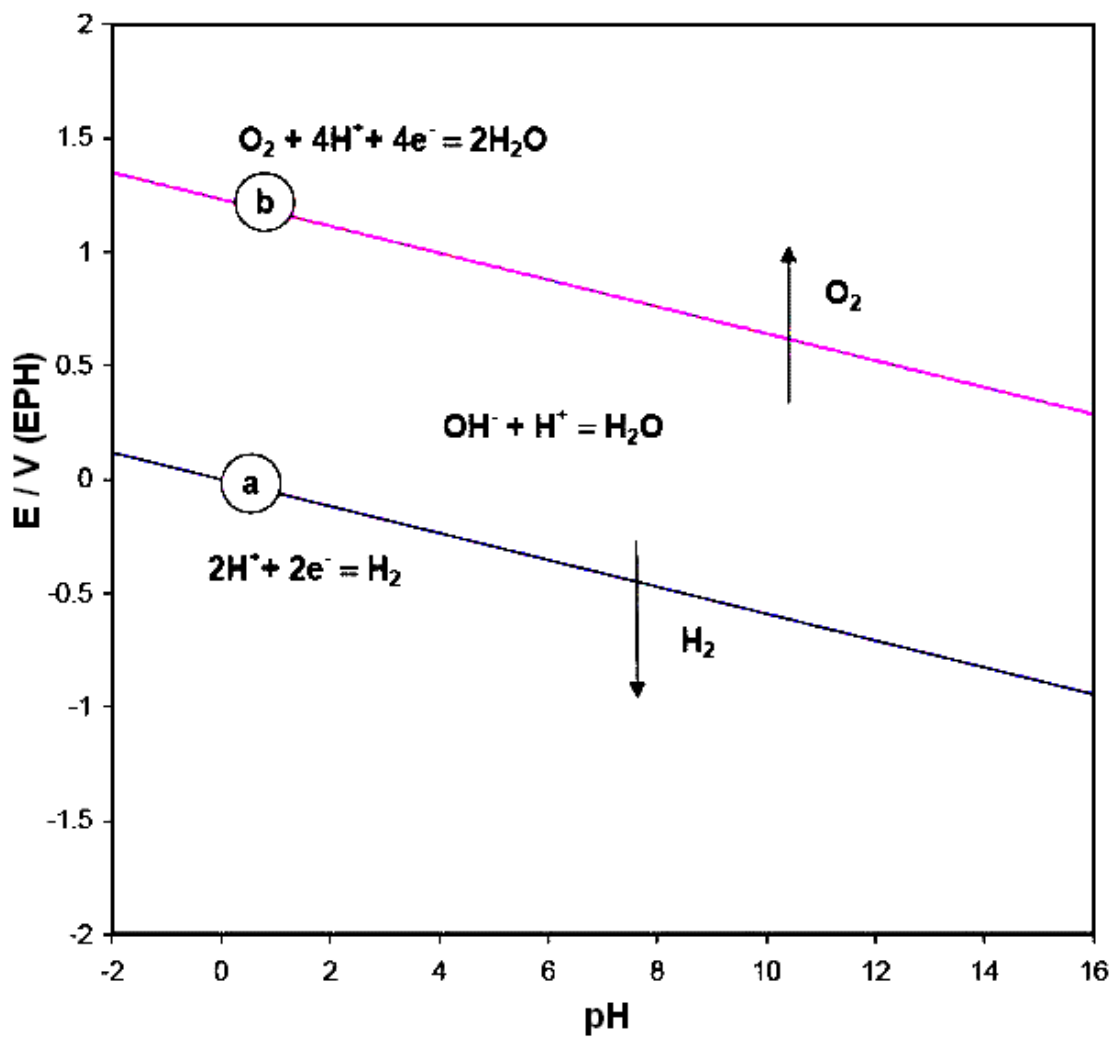


Diagrama de equilíbrio potencial – pH para o sistema ferro – água, a 25°C

## Anexo H - Lectures on Electrochemical Corrosion, Marcel Pourbaix, 1974

Diagrama de equilibrio potencial - pH para H<sub>2</sub>O a 25 °C