

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

DEMIAN BOAROLI

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DO INOCULANTE TiB_2 E DA TAXA DE
RESFRIAMENTO NA MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES MECÂNICAS DA
LIGA ZAMAC 5**

Porto Alegre

2020

DEMIAN BOAROLI

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DO INOCULANTE TiB₂ E DA TAXA DE
RESFRIAMENTO NA MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES MECÂNICAS DA
LIGA ZAMAC 5**

Trabalho realizado dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), Área de concentração: Processos de Fabricação, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Orientador: Prof. Dr. Vinicius Karlinski de Barcellos (PPGE3M – UFRGS)

Porto Alegre

2020

DEMIAN BOAROLI

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DO INOCULANTE TiB₂ E DA TAXA DE RESFRIAMENTO
NA MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES MECÂNICAS DA LIGA ZAMAC 5

Esse trabalho foi julgado adequado para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Processos de Fabricação e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Prof. Dr. Vinicius Karlinski de Barcellos – Orientador

Prof. Dr. Afonso Reguly – Coordenador do PPGE3M

Aprovado em: ____/____/____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Alexandre Pitol Boeira

Prof. Dr. Eduardo Luis Schneider

Prof. Dr. Fábio Luis Knewitz

AGRADECIMENTOS

Manifesto os sinceros agradecimentos às seguintes pessoas e instituições pela valiosa colaboração na execução deste trabalho: Ao Professor e Orientador Dr. Vinicius Karlinski de Barcellos pela orientação, ensinamentos, apoio e estímulo proporcionado.

Ao IFRS, UFRGS e CAPES pelo fomento e apoio à pesquisa e toda infraestrutura e condições cedidas para sua realização.

Aos colegas do IFRS – Campus Erechim, Professor Dr. Fábio Luis Knewitz e Professor MSc. Luciano Aparecido Kempski, pelo grande auxílio nos experimentos, orientação e indicação de fontes de pesquisa. Ao Professor Dr. Luiz Gustavo de Moura da Silva Barbosa, por conseguir a utilização do microscópio eletrônico de varredura da PUC-RS, pelas orientações e conselhos. Ao Professor Dr. Alisson Dalsasso Correa de Souza pela orientação e ajuda com o sistema de aquisição de dados. Ao Professor MSc. Daniel Pires Nunes, pelo apoio e conselhos.

Aos servidores do Laboratório de Fundação da UFRGS, em especial ao MSc. Eng. Regis Fabiano do Amaral pelas contribuições técnicas e na utilização de equipamentos.

Às empresas Nexa Recursos Minerais S. A. e Eberle-Mundial S. A., em especial a Eng^a. Karine Parise pelo auxílio com a doação de materiais imprescindíveis para esta pesquisa.

Ao Professor MSc. Alexandre Mendes de Castro pelo apoio e auxílio com o transporte de materiais.

Ao Graduando de Engenharia Mecânica do IFRS – Campus Erechim, João Vítor Benka Stormovski, pelo auxílio e trabalho técnico empregado para encaminhamento e preparação de amostras experimentais.

A minha família, especialmente minha esposa Rosangela T. Oldra, pelo apoio, compreensão e paciência.

A minha psicóloga Marine Angheben, sem o seu auxílio profissional, esse trabalho não teria sido concluído a tempo.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento, gratidão e o meu respeito.

RESUMO

As ligas hipoeutéticas de Zn-Al possuem qualidades promissoras como baixo ponto de fusão, resistência ao desgaste e boa usinabilidade, porém apresentam baixa resistência a tração e fratura frágil. Poucos estudos foram realizados visando melhorar as propriedades mecânicas destas ligas usando TiB_2 . Este trabalho buscou determinar a influência da adição do inoculante TiB_2 , sobre a microestrutura e propriedades mecânicas da liga Zamac 5, vazada em um molde de ferro fundido, por gravidade. Também buscou avaliar o efeito da taxa de resfriamento sobre a microestrutura e espaçamento dendrítico secundário (λ_2). Um molde de ferro fundido cinzento foi concebido na forma de quatro seções prismáticas, com valores crescentes dos módulos de solidificação. A aquisição e análise das curvas de resfriamento foram realizadas através de um sistema de aquisição de dados. A análise da microestrutura foi realizada com o auxílio de microscópio eletrônico de varredura (MEV), equipado com EDS e microscopia óptica com programa dedicado de análise de imagens. As propriedades mecânicas foram obtidas através de máquina de ensaios universal e microdurômetro Vickers. Os resultados indicam eficiência do TiB_2 no refinamento das lamelas da microestrutura eutética ($\alpha+\eta$) e na modificação da morfologia das fases da liga Zamac 5 e no aumento da resistência a tração com valor máximo de 257,17 MPa e a microdureza máxima para 105 HV (carga 100 g) da liga, com 0,8% em massa de TiB_2 . Também foi possível verificar que maiores taxas de resfriamento causam a redução no espaçamento dendrítico secundário (λ_2), de 21,4 μm para 11,3 μm , da fase primária η -Zn (rica em zinco) do Zamac 5.

Palavras-chave: Zamac 5, TiB_2 , Microestrutura, Propriedades Mecânicas, Taxa de Resfriamento.

ABSTRACT

Hypoeutectic Zn-Al alloys have promising qualities such as low melting point, wear resistance and good machinability, but have low tensile strength and fragile fracture. Few studies have been carried out to improve the mechanical properties of these alloys using TiB₂. This work aims to determine the influence of the addition of the TiB₂ inoculant, on the microstructure and mechanical properties of the Zamac 5 alloy, cast in a cast iron mold, by gravity. It also sought to evaluate the effect of cooling rate on the microstructure and secondary dendritic spacing (λ_2). A gray cast iron mold was designed in the form of four prismatic sections of different thicknesses, with increasing values of solidification modules. The acquisition and analysis of the cooling curves were carried out through a data acquisition system. The microstructure analysis was performed with the aid of a scanning electron microscope (SEM), equipped with EDS and optical microscopy with dedicated image analysis program. The mechanical properties were obtained using a universal testing machine and a Vickers microdurometer. The results indicate efficiency of TiB₂ in the refinement of lamellae of eutectic microstructure ($\alpha + \eta$) and in the modification of phase morphology of Zamac 5 alloy and in the increase of tensile strength with maximum value of 257.17 MPa and maximum microhardness to for 105 HV (load 100 g) of the alloy, with 0.8 wt% TiB₂. It was also possible to verify that higher cooling rates cause a reduction in secondary dendritic spacing (λ_2), from 21.4 μm to 11.3 μm , of primary phase η -Zn (rich in zinc) of Zamac 5.

Key words: Zamak 5, TiB₂, Microstructure, Mechanical Properties, Cooling Rate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama zinco-alumínio.....	14
Figura 2 – Detalhe do diagrama Al-Zn destacando a região hipoeutética.....	15
Figura 3 – Micrografia eletrônica de varredura e EDS da liga Zamac 5.....	16
Figura 4 – Diagramas ternários Al-Cu-Zn.....	17
Figura 5 – Representação esquemática de uma microestrutura de solidificação.....	19
Figura 6 – Representação esquemática da variação da energia livre com a temperatura para um elemento puro.....	21
Figura 7 – Evolução da variação total da energia livre com o raio do núcleo.....	23
Figura 8 – Representação esquemática da energia livre interfacial e sua relação com a molhabilidade.....	25
Figura 9 – Nucleação de um grão sobre uma partícula nucleante, mostrando o desajuste da estrutura entre elas.....	26
Figura 10 – Modelo de crescimento livre desenvolvido por Greer.....	27
Figura 11 – Fluxograma experimental.....	30
Figura 12 – Molde de ferro fundido cinzento.....	31
Figura 13 – Desenho e peça real.....	32
Figura 14 – Desenho esquemático e foto do experimento.....	33
Figura 15 – Sino de imersão.....	34
Figura 16 – Desenho esquemático mostrando a posição dos termopares e plano de corte das amostras metalográficas.....	35
Figura 17 – Molde cilíndrico para obtenção dos corpos de prova.....	36
Figura 18 – Corpos de prova.....	37
Figura 19 – Cálculo do espaçamento dendrítico secundário (λ_2).....	38
Figura 20 – Mapa de composição da química liga Zamac 5 inoculada com 0,8% de TiB_2	39
Figura 21 – Micrografias de Zamac 5 sem e com a adição de TiB_2	40
Figura 22 – Imagens obtidas através de MEV.....	41
Figura 23 – EDS da liga Zamac 5 sem TiB_2	43
Figura 24 – Gráfico de tensão máxima e alongamento da liga Zamac 5, para várias concentrações de TiB_2	44
Figura 25 – Percentual da microestrutura eutética.....	44
Figura 26 – Valores de microdureza para diferentes concentrações de TiB_2	45
Figura 27 – Valores de microdureza para diferentes microconstituintes.....	46
Figura 28 – Identação de microdureza Vickers na matriz eutética.....	46
Figura 29 – Curvas de resfriamento da liga no molde escalonado.....	47
Figura 30 – Micrografia da liga Zamac 5 sem TiB_2 mostrando os comprimentos de dendritas da fase η -Zn.....	49
Figura 31 – Espaçamento dendrítico secundário (λ_2).....	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Composição liga Zamac 5.....	16
Tabela 2.2 – Propriedades da liga Zamac 5.....	17
Tabela 4.1 – Composição da liga Zamac 5 sem TiB ₂	43
Tabela 4.2 – Módulo de solidificação.....	47
Tabela 4.3 – Taxa de resfriamento.....	48

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ASTM: *American Society for Testing and Materials*;

T_v: Temperatura de vazamento;

T_f: Temperatura de fusão;

ΔT_v: Superaquecimento;

G: Energia livre de Gibbs;

G_L: Energia livre de Gibbs da fase líquida;

G_S: Energia livre de Gibbs da fase sólida;

ΔT_R: Super-resfriamento;

r_c: Raio crítico;

γ_{sl}: Energia livre na interface sólido/líquido;

γ_{st}: Energia interfacial entre sólido e partícula nucleante;

γ_{lt}: Energia interfacial entre líquido e partícula nucleante;

L: Calor latente de fusão;

CS: Super-resfriamento constitucional;

S/L: Solute segregado na frente da interface sólido/líquido;

Q: Fator de restrição de crescimento;

m_i: Inclinação da linha *liquidus*;

c_{o,i}: Concentração inicial de cada elemento i;

k_i: Coeficiente de partição;

ΔT_{fg}: Sub-resfriamento de crescimento livre;

EPMA: Microanalisador de sonda eletrônica;

CNC: Comando numérico computadorizado;

λ₂: Espaçamento dendrítico secundário;

l: Distância de centro a centro da ramificação secundária;

n: Número de ramificações;

MEV: Microscópio eletrônico de varredura;

EDS: Espectroscopia por energia dispersiva.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	10
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
2.1 LIGAS DE ZINCO.....	12
2.1.1 Diagrama Zinco-Alumínio.....	13
2.1.2 Liga Zamac 5.....	15
2.2 TAXA DE RESFRIAMENTO.....	18
2.3 SOLIDIFICAÇÃO, CRESCIMENTO DE GRÃO E MICROESTRUTURA.....	20
2.4 INOCULANTES.....	23
2.4.1 Características de Refinadores de Grãos Eficazes.....	23
2.4.2 Refinamento de Zinco e Suas Ligas.....	27
2.4.3 Refinador Diboreto de Titânio (TiB₂).....	28
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
3.1 FLUXOGRAMA DE ATIVIDADES EXPERIMENTAIS.....	30
3.2 DIMENSIONAMENTO DO MOLDE.....	31
3.3 PREPARAÇÃO DA LIGA E OBTENÇÃO DAS CURVAS DE RESFRIAMENTO..	32
3.4 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS.....	35
3.5 ENSAIOS E ANÁLISES REALIZADOS.....	37
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	39
4.1 EFEITO DO TiB ₂ NA MICROESTRUTURA DA LIGA ZAMAC 5.....	39
4.2 EFEITO DO TiB ₂ NA RESISTÊNCIA E ALONGAMENTO DA LIGA ZAMAC 5.....	43
4.3 EFEITO DA TAXA DE RESFRIAMENTO NA MICROESTRUTURA DA LIGA ZAMAC 5.....	47
5 CONCLUSÃO.....	50
6 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	52
REFERÊNCIAS.....	53
APÊNDICE A.....	58

1 INTRODUÇÃO

As ligas de zinco, principalmente as hipoeutéticas contendo alumínio, cobre e magnésio (Zamac), tem recebido especial atenção nos últimos anos, este fato se deve às características deste grupo de ligas como o baixo ponto de fusão, baixo consumo de energia, boa fundibilidade e fluidez, alta resistência ao desgaste e boa usinabilidade, entre outras. Essas características tornam estas ligas atrativas para substituir outros materiais como as ligas de alumínio, ferros fundidos ou ligas de cobre em várias aplicações de engenharia^[1,2,3].

No entanto, as ligas de zinco também apresentam baixa resistência à tração e fratura frágil. A microestrutura final das ligas hipoeutéticas de zinco-alumínio explica essas propriedades inferiores. Ela se apresenta na forma de dendritas primárias grosseiras η -Zn (rica em zinco) formadas no início da solidificação do líquido, e estão envolvidas pela matriz eutética ($\alpha+\eta$), formada na solidificação do líquido remanescente, constituída de lamelas da fase α -Al (rica em alumínio) e da fase η -Zn eutética. As ligas de zinco ainda possuem a desvantagem de limitada ductilidade atribuída à sua estrutura cristalina hexagonal compacta (HCP), como resultado, suas extensas aplicações em engenharia são seriamente limitadas^[2].

Para atender à crescente demanda por peças fundidas de alta qualidade e desempenho, uma série de ligas para fundição sob pressão de engenharia à base de Zn foi desenvolvida seguindo a norma ASTM B86-18^[4], incluindo a liga AG-40A, AC-41A e AC-43A. Dentre estas ligas, a AC-41A, também conhecida como Zamac 5, possui resistência à tração, resistência à fluência e dureza somente inferiores que a liga Zamac 2, o que a torna uma opção interessante para projetistas em peças de maior responsabilidade^[5].

Visando melhorar as propriedades mecânicas destas ligas algumas medidas podem ser tomadas nesse sentido, como os tratamentos térmicos, o aumento das taxas de resfriamento, o uso de inoculantes, etc. Sobre a taxa de resfriamento, Garcia^[6] diz o seguinte: “a influência da taxa de resfriamento sobre a microestrutura

resultante, indica a possibilidade de obtenção de estruturas refinadas com o aumento dessas taxas, até o limite da formação de estruturas metálicas vítreas ou amorfas”.

Outra importante medida para a melhoria das propriedades mecânicas das ligas metálicas é a utilização de inoculantes. O refinamento de grãos não apenas tem influências positivas no refinamento microestrutural (isto é, transição de microestrutura colunar para equiaxial) e na fundibilidade, mas também na melhoria das propriedades mecânicas (ou seja, ductilidade e resistência) de materiais metálicos fundidos/forjados^[2]. É bem conhecido que o refinador de grão adequado é a chave para conseguir um refinamento eficiente. Nos últimos anos, as partículas de diboreto de titânio (TiB_2) têm recebido muita atenção devido ao seu potencial como reforçador e refinador de grão eficiente para ligas de fundição de alumínio^[1].

Apesar das características promissoras das ligas de zinco e da possibilidade de melhorar suas propriedades mecânicas através dos mecanismos supracitados, poucas pesquisas sobre o refino de grão nas ligas de zinco foram realizadas quando comparadas às inúmeras pesquisas e estudos sobre ligas à base de alumínio, magnésio ou cobre^[2,7]. É neste sentido que o presente trabalho busca contribuir para o avanço das pesquisas sobre melhorias das propriedades mecânicas e microestruturais das ligas de zinco e tem como principal objetivo analisar a influência da adição do inoculante TiB_2 nas propriedades mecânicas da liga Zamac 5 e comparar o efeito refinador do inoculante TiB_2 com o efeito refinador da taxa de resfriamento sobre a microestrutura da liga. Além disso, o inoculante TiB_2 vem sendo utilizado nos últimos anos como um eficiente refinador de grãos para ligas de alumínio^[1], nesse sentido, também é objetivo deste trabalho verificar se o inoculante TiB_2 pode ser utilizado como um refinador de grão eficiente para as ligas hipoeutéticas de zinco-alumínio, o que ressalta a importância da pesquisa como contribuição nesta área de estudo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 LIGAS DE ZINCO

As ligas de zinco são utilizadas em muitas aplicações em engenharia, principalmente em fundição sob pressão. São materiais competitivos para substituir ligas de alumínio, bronzes, ferros fundidos e aços, devido principalmente a sua elevada resistência ao desgaste, elevada capacidade de amortecimento, excelente moldabilidade e usinabilidade. Contudo, sua baixa resistência à tração e ao impacto, principalmente em produtos fundidos, limitam seu uso^[3]. As ligas de zinco são usadas na forma de revestimentos, peças fundidas, chapas laminadas, fios trefilados, forjados e extrudados^[5].

As ligas à base de zinco-alumínio usadas para fundição podem ser classificadas em dois grupos, o das ligas chamadas Zamac e o das ligas ZA (ligas de zinco-alumínio). As ligas Zamac foram desenvolvidas em 1920 para uso em fundição sob pressão, e as ligas ZA em 1970 para uso em fundição por gravidade e a partir de 1980 começaram a ser usadas também em fundição sob pressão^[5].

As ligas Zamac são assim denominadas pelos elementos que a constituem: zinco, alumínio, magnésio e cobre, são ligas hipoeutéticas de zinco com percentual de alumínio variando de 3,5 a 4,3% em massa. As principais ligas deste grupo são: Zamac 2, Zamac 3, Zamac 5 e Zamac 7^[5].

Zamac 2: Possui boas propriedades de rolamento, é a liga hipoeutética com a maior resistência a tração e deformação. Devido ao seu elevado teor de cobre (3,0% de Cu) ela apresenta instabilidade dimensional^[5].

Zamac 3: É liga mais utilizada na produção de peças em fundição sob pressão. Apresenta a melhor combinação de resistência, fundibilidade, estabilidade dimensional, acabamento e custo^[5].

Zamac 5: As peças produzidas a partir desta liga são mais duras e resistentes que aquelas produzidas com liga Zamac 3. No entanto, ocorre a perda de ductilidade devido ao percentual mais elevado de cobre (0,70 a 1,20% em massa). Sua resistência a fluência só é menor que a da liga Zamac 2^[5].

Zamac 7: Uma versão de maior pureza da liga Zamac 3, com menor teor de magnésio (0.005 a 0.020% em massa) apresenta melhor reprodução de detalhes na superfície de peças fundidas. É a liga com maior ductilidade entre as ligas hipoeutéticas^[5].

Todas as ligas de zinco possuem excelentes propriedades de usinagem, com longa vida útil da ferramenta, baixas forças de corte, bom acabamento superficial, baixo desgaste da ferramenta e pequena formação de cavacos. Embora as ligas de zinco tenham boa resistência natural à corrosão, camadas de revestimento proporcionam proteção adicional em ambientes corrosivos mais severos^[5].

A fundição em ligas de zinco é uma ótima escolha para inúmeras aplicações, desde as funcionais às decorativas. O zinco é um metal relativamente denso, que apresenta excelente durabilidade^[8]. A dureza e a estabilidade dimensional das ligas de zinco as tornam adequadas para o trabalho em componentes mecânicos, como engrenagens, que durariam menos se fossem moldadas em polímeros^[8]. O zinco pode ser fundido a baixas temperaturas, proporcionando economia de energia e processamento em relação aos outros metais e ligas de engenharia^[8].

2.1.1 Diagrama Zinco-Alumínio

Segundo Callister^[9], o conhecimento e compreensão dos diagramas de fases, está relacionado ao projeto e ao controle dos procedimentos dos tratamentos térmicos, pois algumas propriedades dos materiais são funções de suas microestruturas. Ainda segundo Callister^[9], as características do diagrama possuem

uma forte correlação com o desenvolvimento da microestrutura, além disso, fornecem informações sobre fusão, fundição e cristalização.

Conforme pode ser observado no diagrama de fases Al-Zn, Figura 1, a solubilidade máxima do alumínio no zinco a 382 °C, é de aproximadamente 1% em massa. Zinco e alumínio formam um eutético quando a concentração em massa de alumínio é de aproximadamente 5% a 382 °C, formam também um eutetóide quando a concentração de alumínio é de aproximadamente 22% a 275 °C. Além dessas reações, uma reação peritética ocorre com 28,4% em massa de Al a 443 °C, conforme podemos observar no diagrama de fases.

No ponto eutético, o líquido se solidifica e ocorre a formação da microestrutura eutética constituída de lamelas da fase β -Al, rica em alumínio, intercaladas com lamelas da fase η -Zn, rica em zinco. Com a continuação do processo de resfriamento ao atingir a temperatura de 275 °C a fase β -Al sofre reação eutetóide se transforma nas fases α -Al e η -Z e assim permanece até a temperatura ambiente.

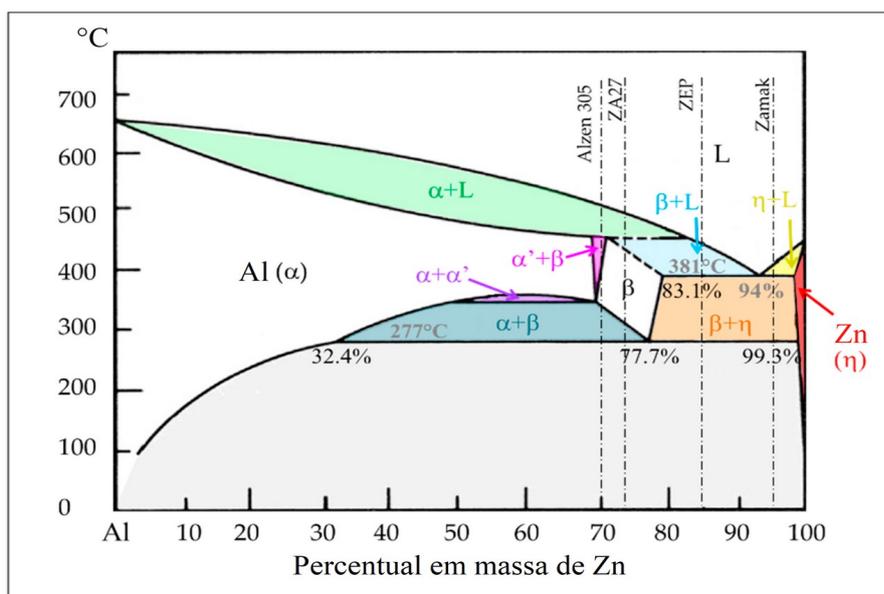


Figura 1 – Diagrama zinco-alumínio. Adaptado de Pola, Tocci e Goodwin^[10].

As ligas conhecidas como Zamac possuem percentual de alumínio em torno de 4% em massa, ou seja, são hipoeutéticas. Ao serem resfriadas a partir do líquido e atingirem a temperatura de aproximadamente 386 °C (linha *liquidus*), inicia-se a formação e crescimento de dendritas da fase primária η -Zn, prosseguindo com o resfriamento ao atingir a temperatura de 382 °C o líquido remanescente solidifica na microestrutura eutética constituída de lamelas das fases β + η . Continuando com o resfriamento, a 275 °C a fase β -Al sofre reação eutetóide se transforma nas fases α -Al e η -Z. A microestrutura final é constituída de dendritas da fase primária η -Zn envolvidas pelo microconstituente eutético α + η , Figura 2.

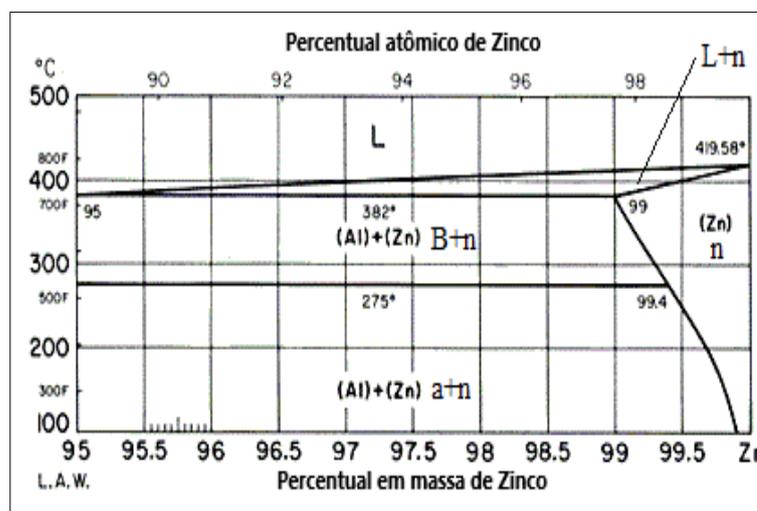


Figura 2 – Detalhe do diagrama Al-Zn destacando a região hipoeutética. Adaptado de Infomet^[11].

2.1.2 Liga Zamac 5

A liga Zamac 5, é uma liga de zinco-alumínio com densidade de 6,7 g/cm³ e composição química, conforme Tabela 2.1. Devido ao teor de cobre presente na liga, sua resistência a tração é maior que a da liga Zamac 3, o que a torna uma opção interessante para peças de maior responsabilidade, apesar de apresentar resistência a tração a fluência menor que a liga Zamac 2, pois sua estabilidade dimensional é maior que esta última^[5].

Algumas propriedades da liga Zamac 5 estão listadas na Tabela 2.2.

Nome Comercial	Nome ASTM	Elementos [% em massa]								
		Al	Mg	Cu	Fe	Pb	Cd	Sn	Ni	Zn
Zamac 5	AG41A	3,7 – 4,3	0,02 – 0,06	0,7 – 1,2	0,05	0,0050	0,0040	0,002	----	Bal.

Tabela 2.1 – Composição liga Zamac 5. Adaptado de ASTM B86-18^[4].

A liga apresenta uma microestrutura dendrítica envolta por uma matriz eutética, Figura 3 a) e também um microconstituente eutetóide, conforme a Figura 3 b).

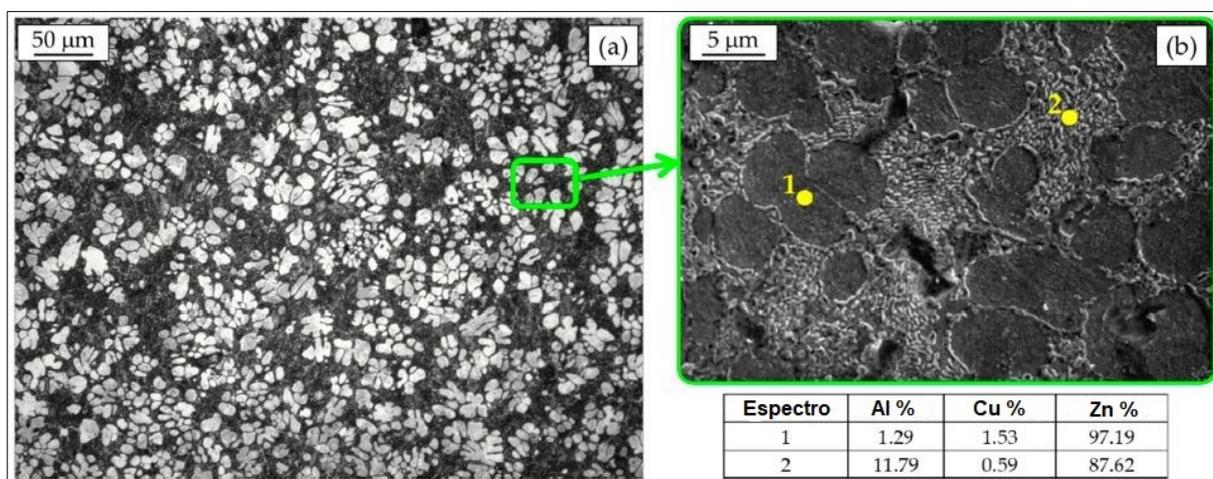


Figura 3 – Micrografia eletrônica de varredura e EDS da liga Zamac 5. Adaptado de Pola, Tocci e Goodwin^[10].

Conforme Pola, Tocci e Goodwin^[10]:

“[...] a análise metalográfica de uma peça de Zamac 5 fundida em molde metálico após o ataque com Nital 2% é um exemplo das ligas hipoeutéticas de zinco-alumínio. Dendritas da fase primária rica em Zn (branca) circundadas pela matriz eutética ($\alpha+\eta$) podem ser distinguidas. A microestrutura com maior aumento (Figura 3 b) revela que o eutetóide consiste em plaquetas da fase rica em Al dispersas em uma fase rica em Zn. Como mostrado pelo microscópio eletrônico de varredura com microanálise de espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS), o cobre está retido em solução sólida.”

Propriedade	Valor	Unidade
Resistência à tração	328	MPa
Alongamento	7	%
Dureza	91	HB
Resistência ai impacto	65	J

Devido ao baixo teor presente na liga Zamac 5 (0,7 a 1,2% em massa), o cobre em sua maioria está em solução sólida^[10], influenciando no aumento da resistência e da dureza das peças fundidas. Neste caso, a utilização do diagrama de fases binário torna a análise mais simples.

Em ligas hipoeutéticas Zn-4Al, muito semelhantes as Zamac, alguns estudos utilizaram estrôncio (Sr)^[2] e zircônio (Zr)^[3] como inoculantes obtendo bons resultados na redução do tamanho de grão e melhoria das propriedades mecânicas. O Zr reduziu a fração da fase η -Zn e aumentou a fração da microestrutura lamelar eutética ($\alpha+\eta$). A identificação das fases das ligas foi confirmada pela análise dos padrões de difração de raios-X^[3]. Os melhores resultados foram obtidos quando a concentração de Zr é de 0.1% em massa, a resistência à tração, o alongamento, a resistência ao impacto e a dureza HB das ligas de Zn-Al4 aumentaram em relação à liga sem inoculante fundida e vazada nas mesmas condições, atingindo 231 MPa, 4,80%, 70,37 J/cm² e 85,19 kgf/mm², respectivamente^[3]. As propriedades mecânicas das ligas de zinco dependem principalmente de dois fatores: as condições de fundição e a composição química da liga^[10].

2.2 TAXA DE RESFRIAMENTO

Segundo Garcia^[6], estudo das taxas de resfriamento é de grande importância na solidificação de materiais e ligas, pois a estrutura que se forma após a solidificação determina as propriedades do produto final, seja ele uma peça fundida ou lingotes que sofrerão outros processos, Figura 5. Ainda segundo Garcia^[6], a influência das taxas de resfriamento sobre a microestrutura, possibilita a obtenção de estruturas mais refinadas com o aumento destas taxas.

Segundo Garcia^[6], a solidificação de materiais pode ser considerada fundamentalmente um processo de transferência de calor em regime transitório. A análise da transferência de calor na solidificação apresenta essencialmente dois objetivos: a determinação da distribuição de temperaturas no sistema material/substrato e a determinação da cinética de solidificação^[6].

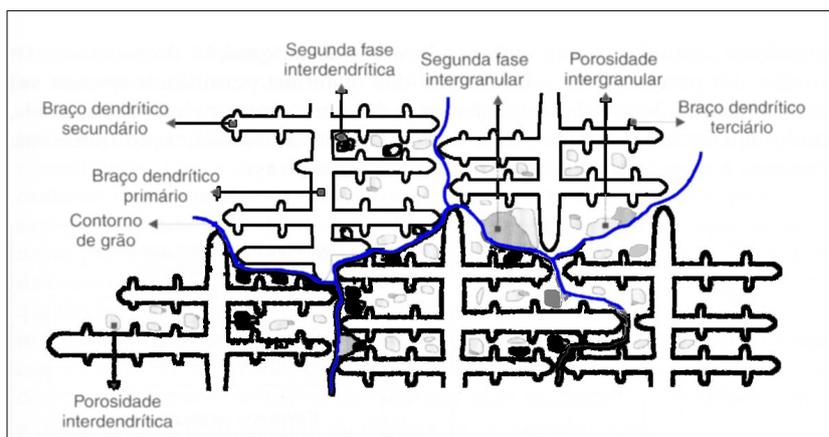


Figura 5 – Representação esquemática de uma microestrutura de solidificação. Adaptado de Garcia^[6].

Segundo Garcia^[6], para que o metal líquido se acomode à geometria do molde é necessário que sua temperatura de vazamento (T_v) esteja acima da temperatura de fusão (T_f), a essa diferença ($T_v - T_f$) dá-se o nome de superaquecimento (ΔT_v).

A principal função de um molde metálico é propiciar uma boa extração de calor, ou seja, que possibilite altas taxas de resfriamento, o que é de grande importância para que a mudança de fase ocorra sem a introdução de defeitos ou imperfeições e de maneira que a transferência de calor possibilite a solidificação completa do metal líquido no interior do molde^[6].

Partindo do ponto de vista que uma nucleação mais intensa ocorre quando são aplicadas altas taxas de resfriamento, o que provoca uma rápida diminuição local da temperatura, o super-resfriamento que proporciona o crescimento dos primeiros grãos cristalinos e, conseqüentemente, o desenvolvimento desses pequenos grãos, resulta em uma fina camada dos mesmos junto à parede do molde proporcionando uma microestrutura mais refinada^[12].

Estudo realizado em coquilha metálica^[13], mostra os efeitos da taxa de resfriamento na influência das propriedades mecânicas da liga. Demonstrando que quanto maiores as taxas de resfriamento, o processo de crescimento dos cristais

poderia ser inibido, acarretando uma melhora das propriedades mecânicas da liga Zamac 5^[13].

Além disso, Führ^[14] em estudo realizado acerca do resfriamento em molde metálico na fundição sob pressão para a liga Zamac 5, a fim de verificar a influência na solidificação da liga e nas propriedades mecânicas, injetou diversas peças a diferentes temperaturas do molde. Posteriormente, analisando-se os resultados referentes à gama de temperatura do molde, verificou-se que as peças com mais porosidade, foram as peças em que o molde se encontrava com uma maior temperatura. Com isso, essas peças fundidas apresentaram menor microdureza, uma vez que os defeitos da fundição comprometem a resistência mecânica da liga^[14].

2.3 SOLIDIFICAÇÃO, CRESCIMENTO DE GRÃO E MICROESTRUTURA

A solidificação e a fusão são transformações que ocorrem entre estados cristalinos (sólido) e não-cristalinos (líquido/gasoso) de um metal ou liga^[15]. Segundo Garcia^[6], elementos puros ou compostos podem existir tanto na forma de sólido ou líquido a uma mesma temperatura T_f , onde ambos, sólido e líquido são estáveis. Estas transformações são a base de conhecimento para a aplicação na produção de lingotes, fundição em moldes, lingotamento contínuo, crescimento de monocristais para semicondutores, solidificação direcional de ligas compósitas, etc,^[15].

Segundo Porter^[15], se um líquido é resfriado abaixo da sua temperatura fusão (T_f), existe uma força motriz ($G_L - G_S$) para a solidificação e poderia ser esperado que a fase líquido se solidificasse espontaneamente, onde G_L é a energia livre de Gibbs da fase líquida e G_S é a energia livre de Gibbs da fase sólida. No entanto, não é isso que ocorre frequentemente. Ainda segundo Garcia^[6] e Porter^[15], é admissível que se considere que o líquido inicie a transformação em sólido quando atinge a temperatura de equilíbrio entre as duas fases, na prática, o que se observa é o surgimento de partículas de sólido a temperaturas inferiores a T_f . Essa diferença de temperatura é chamada de super-resfriamento (ΔT_R).

Nucleação homogênea: a nucleação pode ser definida como a formação de uma nova fase a partir de outra, em posições específicas e caracterizada por contornos definidos que a separam do meio que a gerou^[6]. Ainda segundo Garcia^[6], quando o sólido é formado dentro do próprio líquido sem nenhum tipo de estímulo energético externo, diz-se que a nucleação é homogênea.

Termodinamicamente, existe uma única temperatura em que a substância no estado líquido possa coexistir no estado sólido. Nessa temperatura (temperatura de fusão) as energias livres das duas fases são iguais^[7,16]. Um núcleo deve alcançar um raio mínimo, além do qual, ele é estável e tem condições de crescer dentro da fase líquida, pois favorece o decréscimo da energia livre do sistema, a esse raio mínimo, chamamos de raio crítico (r_c) que é dado por:

$$r_c = \frac{2\gamma_{sl}T_f}{L\Delta T_R} \quad \text{onde, } \gamma_{sl} \text{ é a energia livre na interface sólido/líquido, } T_f \text{ é a}$$

temperatura de fusão, L é o calor latente de fusão e ΔT_R o super-resfriamento.

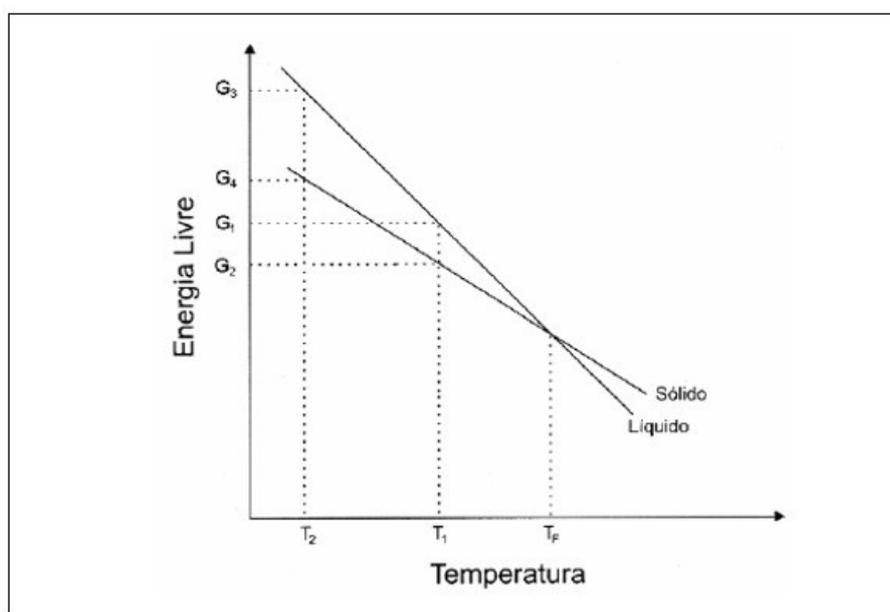


Figura 6 – Representação esquemática da variação da energia livre com a temperatura para um elemento puro. Adaptado de Garcia^[6].

A energia livre (G) em função da temperatura decresce com o aumento da temperatura, porque para que a nucleação ocorra de fato, o núcleo solidificado e o líquido devem possuir a mesma energia livre, e isso acontece quando as retas das

energias livre da fase sólida e da fase líquida coincidem, Figura 6. Portanto, a nucleação homogênea ocorre com base em uma abordagem energética, e a criação de um núcleo crítico pode ser considerada a partir de um processo de ativação térmica. Ainda segundo Garcia^[6], a variação total da energia livre é uma função do raio da partícula (r), pois está ligada diretamente a um componente positivo, referente à energia livre de superfície da partícula e outro negativo, referente à energia livre do volume da partícula. A soma desses dois componentes resulta numa curva que passa por um valor máximo, que pode ser entendido como a energia de ativação^[6], Figura 7. Esse valor precisa ser alcançado para a formação de um núcleo estável que continuará a crescer.

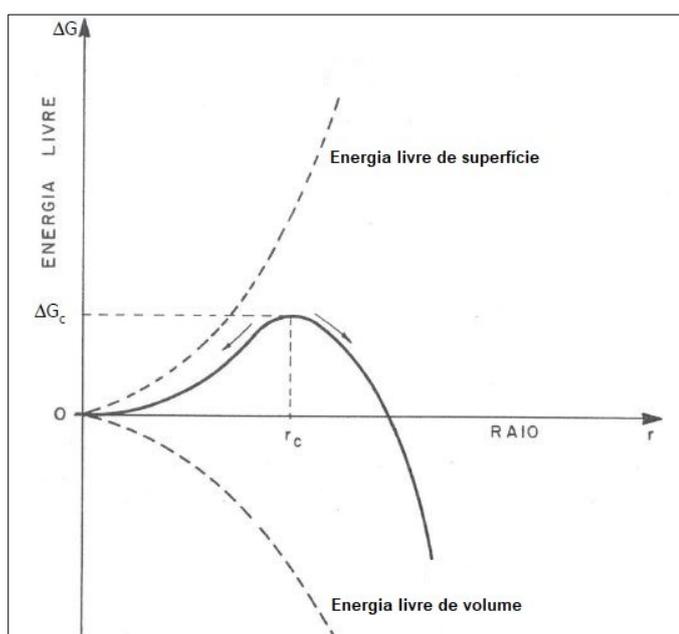


Figura 7 – Evolução da variação total da energia livre com o raio do núcleo. Adaptado de Garcia^[6].

Porem, como é impossível evitar a ocorrência de impurezas ou a influência das rugosidades das paredes do molde, na prática a nucleação homogênea raramente ocorre^[15].

Nucleação heterogênea: a presença de agentes diversos ao líquido podem agir como catalisadores para a formação núcleos de tamanho crítico. Esses agentes podem ser tanto partículas sólidas em suspensão, paredes do molde, películas de óxidos na superfície do líquido ou até agentes introduzidos propositalmente^[6]. Ainda

segundo Garcia^[6], a nucleação inicia nestas partículas “estranhas” à liga que atuam como facilitadores energéticos do processo, que é denominado nucleação heterogênea. Este processo tem grande relação com a molhabilidade entre a partícula e líquido, o que será visto a seguir.

2.4 INOCULANTES

O refinamento de grãos tem sido amplamente utilizado em pesquisa e indústria para alcançar estruturas de grãos equiaxiais (ou quase-equiaxiais) uniformemente distribuídas^[17,18]. O refinamento de grãos não apenas tem influências positivas no refinamento microestrutural e fundibilidade (isto é, transição de microestrutura colunar para equiaxial), mas também melhora nas propriedades mecânicas (ou seja, ductilidade e resistência) de materiais metálicos fundidos/forjados^[19]. O processo de inoculação é amplamente praticado na indústria, alcança o refinamento de grãos através da adição de refinadores de grãos eficientes no metal fundido. Quando um sub-resfriamento crítico é alcançado, o potencial de partículas nucleadas induzirá o refinamento do grão por uma nucleação heterogênea melhorada^[20-22]. Essas partículas nucleantes podem ser liberadas dos refinadores de grãos ou se formar in loco durante a solidificação^[23-26].

2.4.1 Características de Refinadores de Grãos Eficazes

Molhabilidade das partículas: Em um sistema de refino de grãos, uma configuração de molhabilidade favorável entre o líquido, as partículas e os grãos é essencial porque permite a estimulação para obter a nucleação heterogênea. Em um estado estável, o equilíbrio de forças imposto em uma junção tripla líquido/partículas/grãos deve satisfazer:

$$\gamma_{sl} \cos(\theta) + \gamma_{st} - \gamma_{tl} = 0$$
 onde, γ_{tl} , γ_{st} , γ_{sl} e θ , denotam a energia interfacial entre líquido e partícula nucleante, a energia interfacial entre sólido e partícula nucleante, a energia interfacial entre sólido e líquido e θ é o ângulo de molhamento, respectivamente^[17], Figura 8.

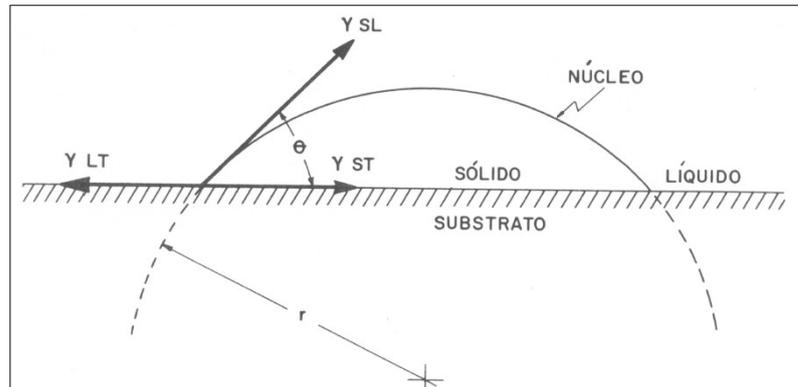


Figura 8 – Representação esquemática da energia livre interfacial e sua relação com a molhabilidade. Adaptado de Garcia^[6].

Se o ângulo de molhamento for muito grande, a eficiência é reduzida. Uma forte interação positiva entre uma partícula molhada e um grão em formação pode produzir um pequeno ângulo de contato partícula/grão^[20]. Quando o ângulo de molhamento é próximo de zero ocorre forte reação^[26]. No entanto, essa situação encurtará a vida útil ativa da partícula. Para diminuir a energia interfacial total entre partícula e grão, uma configuração de molhabilidade favorável precisa satisfazer $\gamma_{sl} > \gamma_{st}$.

Segregação de soluto: Por causa da solidificação de não-equilíbrio, a segregação de soluto inevitavelmente sempre ocorre durante a solidificação. A segregação do soluto contribui para o refinamento do grão de duas maneiras. Uma é o super-resfriamento constitucional (CS), que fornece uma força motriz termodinâmica adicional para novas nucleações na zona de super-resfriamento^[28]. O outro é o soluto segregado na frente da interface sólido/líquido (S/L), que restringe o crescimento dos grãos previamente formados^[18,30].

Correspondência cristalográfica preferencial: A incompatibilidade da rede (ou desajuste) geralmente ocorre entre um grão da matriz e uma partícula nucleante, levando a um deslocamento na interface entre a matriz e a partícula, conforme indicado na Figura 9. Se nenhuma reação ocorrer em sua interface, tanto a matriz quanto a partícula serão estáveis e preservarão suas estruturas individuais da rede^[31]. Se o deslocamento for muito pequeno, a rede matricial é então capaz de se combinar coerentemente com a rede de partículas através da ligação interatômica.

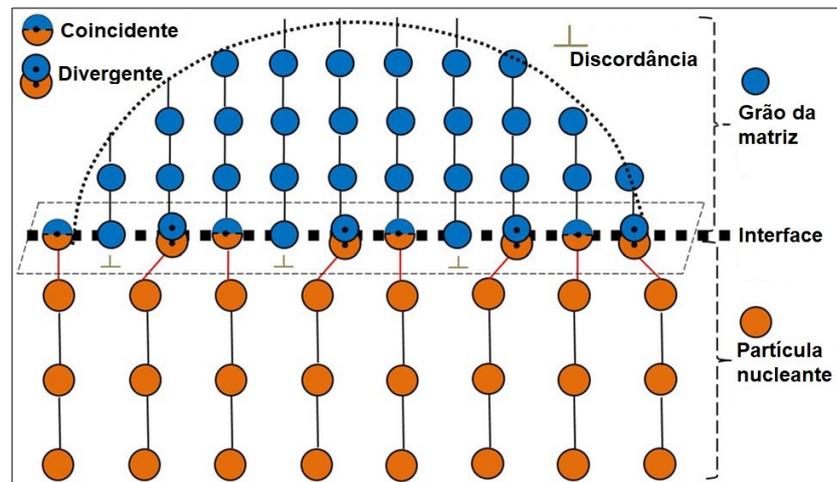


Figura 9 – Nucleação de um grão sobre uma partícula nucleante, mostrando o desajuste da estrutura entre elas. Adaptado de Liu^[7].

Este processo é denominado de tensão elástica. Infelizmente, a presença de tensão elástica pode induzir uma barreira de energia que deve ser superada durante a nucleação. Portanto, uma maior correspondência entre a rede cristalina da matriz e da partícula pode melhorar a nucleação. Glicksman e Childs^[32] descobriram que: (a) a correspondência da rede afeta a nucleação, e (b) os substratos metálicos são mais potentes que os substratos não-metálicos. O termo “potência” é usado para descrever a capacidade de nucleação de uma partícula que serve como um local de nucleação.

Características geométricas: As características geométricas das partículas nucleantes eficazes geralmente incluem tamanho, distribuição e morfologia destas partículas. O modelo desenvolvido por Maxwell e Hellawell^[33] para explicar o refinamento do grão em ligas peritéticas à base de Al mostra que apenas algumas das partículas nucleantes (presentes nos fundidos) são ativadas. Isto é atribuído ao (a) o calor latente libertado dos grãos em crescimento ao redor e (b) as características geométricas de partículas nucleantes, que neutralizam o super-resfriamento para a iniciação de outros grãos^[20,33,34]. O modelo de crescimento livre desenvolvido por Greer et al.^[17,35] é um avanço para a compreensão dessa questão. No modelo de crescimento livre:

$\Delta T_{fg} = 4\gamma_{sl}/\Delta S_v d$ onde, ΔT_{fg} , γ_{sl} , ΔS_v e d representam o super-resfriamento de crescimento livre, energia interfacial sólido/líquido, entropia de fusão e tamanho da partícula, respectivamente^[35], Figura 10 a).

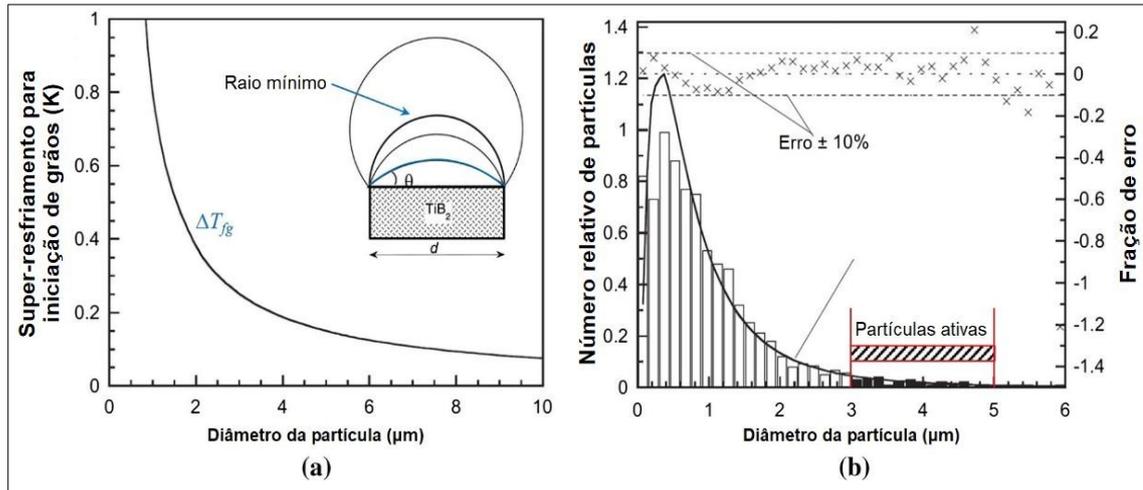


Figura 10 – Modelo de crescimento livre desenvolvido por Greer. (a) a curva sólida em negrito mostra o super-resfriamento de crescimento livre (ΔT_{fg}) disponível para o início do grão. b) a distribuição de tamanho de partículas nucleantes de TiB_2 em refinadores comerciais Al-5Ti-1B. Adaptado de Liu^[7].

Quando ΔT_{fg} é maior do que o super-resfriamento para nucleação, novos grãos começam a se formar e crescer em um estado estável. Em relação ao efeito do tamanho de partícula no refinamento do grão, Greer et al.^[17,20], Figura 10 b), Qian et al.^[36] e Qiu et al.^[25] sugeriram que as faixas de tamanhos de partículas nucleantes efetivas são de 3 a 5 μm em Al/ TiB_2 , 1 a 5 μm em Mg/Zr e 6 a 6,5 μm em sistemas de nucleação de Mg/ Al_2Y , respectivamente. Entretanto, tem sido bem documentado que apenas 1 a 2% de todas as partículas nucleantes potenciais contribuem para o refinamento de ligas de Al^[35,37] e Mg^[25]. Essa porcentagem permanece quase constante mesmo quando a quantidade de partículas no fundido aumenta, e aumentar a taxa de resfriamento só aumenta esse valor em até 4%^[38].

No entanto, este ponto pode ser controverso termodinamicamente, porque algumas partículas nucleantes em nanoescala (5 a 20 nm) foram relatadas recentemente por atuar como locais de nucleação heterogênea^[39]. Além disso, Lazaridis et al.^[40] desenvolveu um modelo para partículas nucleantes com morfologia não uniforme, que previu que o modelo uniforme convencional subestima a taxa de

nucleação em várias ordens de grandeza. Para as partículas nucleantes efetivas observadas nas ligas de Al, Mg e Zn, suas morfologias relatadas variam consideravelmente, incluindo as morfologias faceta,^[41] disco/agulha,^[42] esférica,^[43] e dendrita^[44].

2.4.2 Refinamento de Zinco e Suas Ligas

O zinco e suas ligas possuem propriedades atraentes, como baixa temperatura de fusão, alta resistência à corrosão e fácil reciclagem. Como materiais de engenharia, eles são amplamente utilizados nas indústrias de transporte, eletrônica e mineração^[45]. No entanto, os grãos grosseiros dos produtos de zinco fundido geralmente limitam sua aplicação porque não satisfazem os requisitos de uniformidade, resistência e ductilidade^[44]. Atualmente, há pouco trabalho exclusivamente no refinamento das ligas hipoeutéticas de Zn-Al. Pollard et al.^[46] estudou o refinamento de grãos de ligas de Zn-Al (contendo 7 a 24% em massa de Al) por Ti. Eles atribuíram o refinamento efetivo do grão da fase α -Al à presença de algumas pequenas partículas cúbicas, que serviram como locais de nucleação heterogênea.

Usando análise térmica, metalografia e microanalisador de sonda eletrônica (EPMA), Leone, Niessen e Kerr^[47] investigaram o mecanismo de refino de grãos das ligas Zn-Ti e Zn-Ti-Cu. Seus resultados experimentais sugeriram que as partículas de Zn-Ti-O atuaram como locais de nucleação heterogênea no metal fundido. Considerando os resultados da EPMA e da literatura disponível, as partículas de Zn-Ti-O foram identificadas como óxido de espinélio Zn_2TiO_4 . Além disso, Kurz, Giovanola e Trivedi^[48], relataram que as ligas mestras Ti-Al-Zn refinaram as ligas de zinco através da melhoria da nucleação heterogênea por Al_3Ti/Zn_3Ti .

Recentemente Liu, et. al.^[7,22,44,45,49,50,51], realizaram uma série de investigações sistemáticas sobre o refinamento de grãos de Zn fundido e suas ligas. Com base nas teorias/modelos de refinamento de grãos disponíveis atualmente para as ligas de Al e Mg, quatro novos refinadores de grão (ligas mestras) foram identificadas

para o Zn fundido, incluindo Zn-10%Ag, Zn-18%Cu, Zn-60%Mg e Zn-6%Al. Testes de fundição mostraram que esses quatro refinadores de grãos podem induzir considerável refinamento de grãos em Zn fundido.

2.4.3 Refinador Diboreto de Titânio (TiB_2)

Por muito tempo, o refinamento de grão da fase α -Al foi obtido pela introdução no metal líquido de uma adição controlada de compostos intermetálicos do tipo: Al_3Ti , TiB_2 , $\text{TiC}^{[1]}$. Atualmente as partículas de TiB_2 têm recebido atenção devido ao seu potencial como reforço e refinadores de grãos eficientes para ligas de alumínio. Apesar de um grande volume de trabalho na área de refinamento de grãos, uma explicação dos mecanismos pelos quais o TiB_2 refina os grãos ainda não foi determinada^[1]. É especulado que átomos de Ti segregados na interface líquido/ TiB_2 formam uma camada de solução sólida de Al-Ti sobre o TiB_2 . Essa camada de solução sólida, também chamada de pseudocristais, pode se estabilizar acima da temperatura de fusão do Al. Então, os grãos de α -Al podem nuclear nesses pseudocristais com um superresfriamento muito pequeno.

Os refinadores de grãos diferem uns dos outros no valor da razão de conteúdo Ti/B. Isso está relacionado à forma que os boretos presentes nesses refinadores costumam assumir. Em termos de estequiometria, a razão de titânio para boro em um composto TiB_2 é de 2,2:1^[10].

A presença na liga de elementos como Cr, Zr, V faz com que sejam absorvidos pela superfície do TiB_2 , o que provoca o chamado “envenenamento” do efeito de refino. Outro efeito observado durante o tratamento de refino é o enfraquecimento do refinamento do grão. É comumente assumido que o tempo durante o qual os refinadores baseados em TiB_2 podem ser eficazes é de cerca de 40 minutos^[10].

Na prática industrial, o resultado mais importante é o efeito final do tratamento de refinamento do grão, ou seja, o tamanho do grão finalmente obtido.

No entanto, embora a adição do refinador tenha sido determinada corretamente para as condições existentes e para a tecnologia aplicada, muitas vezes pode acontecer que o efeito obtido seja diferente do esperado^[10]. A suscetibilidade de várias ligas ao efeito de refinação também difere em grande medida. Depende não apenas do tipo de elementos de liga e do teor de impurezas, mas também da quantidade e do tipo de refinador utilizado^[10].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados e a metodologia seguida para a realização dos experimentos.

3.1 FLUXOGRAMA DE ATIVIDADES EXPERIMENTAIS

Esta etapa tem como propósito definir a sequência de eventos necessária para realização das práticas experimentais propostas por este trabalho.

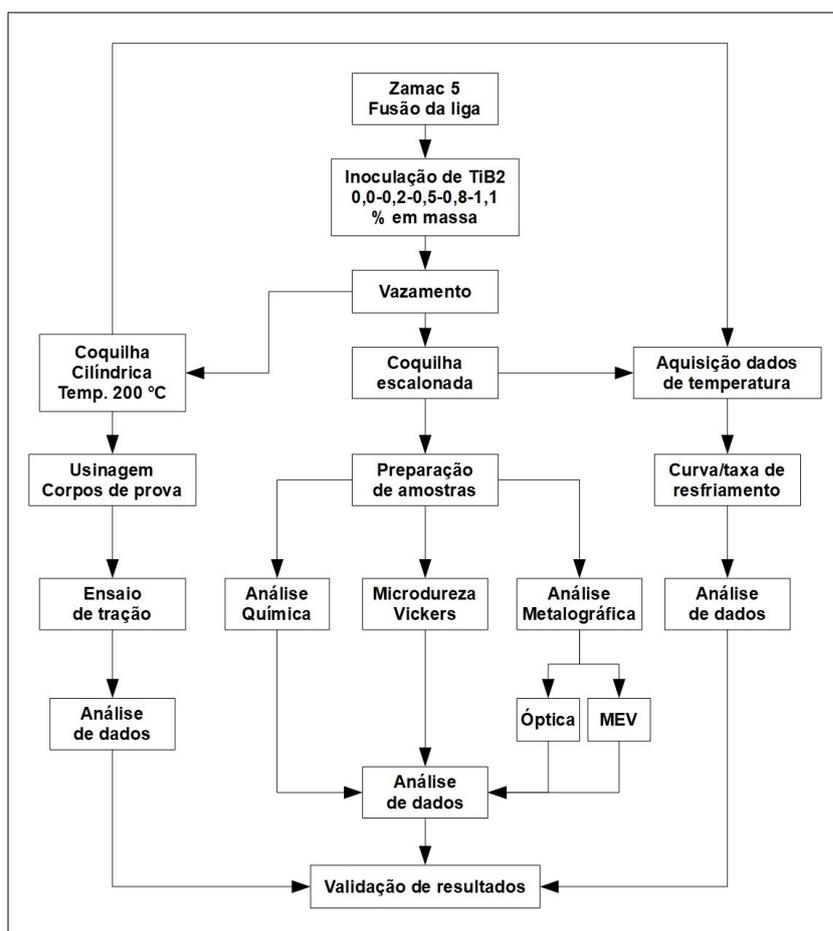


Figura 11 – Fluxograma experimental. Fonte: o autor.

A Figura 11, exibe o fluxograma sumarizado da sequência de eventos utilizada na preparação, tratamento, análise e validação do experimento realizado.

3.2 DIMENSIONAMENTO DO MOLDE

O molde escalonado foi projetado para que a influência ou não das taxas de resfriamento pudesse ser verificada nas análises. Foi definido que o molde seria de ferro fundido cinzento e teria quatro seções prismáticas escalonadas, cada uma com módulo de solidificação, (relação entre o volume a área de resfriamento: V/A)^[52], aproximadamente 30% maior que a anterior. A escolha do ferro fundido cinzento se deu em função da disponibilidade do material e de ser um material de ótima usinabilidade com condutividade térmica de aproximadamente $46,0 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ a $205 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[53]. Em comparação o aço AISI H13, que segundo Braga^[54], é o mais utilizado para a fabricação de moldes de injeção de Zamac, possui condutividade térmica de $16,5 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ a $215 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[53]. A condutividade térmica é uma propriedade física dos materiais que descreve a habilidade destes de conduzir calor, para o caso em estudo, uma maior condutividade térmica, indica maior extração de calor e maiores taxas de resfriamento, conseqüentemente, espera-se maior refinamento de grãos. Este trabalho não tem por objetivo avaliar as propriedades dos materiais do molde, o aço AISI H13 é mais utilizado para fundição de Zamac por outras características que o tornam mais vantajoso que o ferro fundido cinzento, como durabilidade, resistência a oxidação, etc^[54].

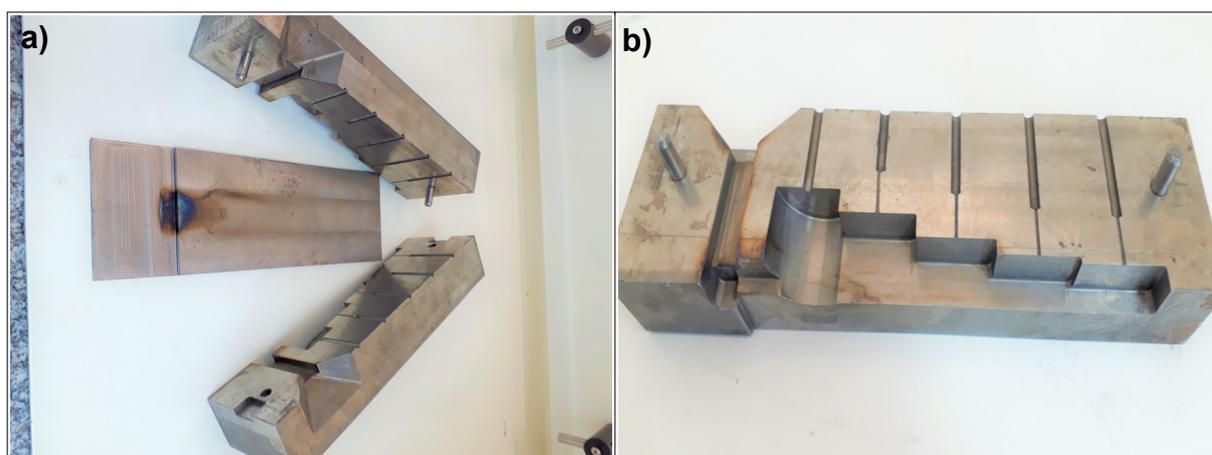


Figura 12 – Molde de ferro fundido cinzento. a) Molde completo. b) Lateral esquerda do molde. Fonte: o autor.

Também foram dimensionados o massalote e o canal de vazamento. O molde é composto de três partes: lateral esquerda, lateral direita e fundo, conforme Figura 12 a) e 12 b).

Todas as seções do molde possuem a mesma largura e comprimento (40 mm), mas alturas diferentes, conforme Figura 13 a). Na seção da extremidade foi adotada a altura de 10 mm, e o módulo de solidificação foi calculado em 3,64 mm e serviu de base para o cálculo das alturas das seções subsequentes. Com o valor do módulo da primeira seção foi possível determinar as alturas das demais seções em 12,80 mm, 19,10 mm e 29,30 mm e os respectivos módulos de solidificação: 4,72 mm, 6,14 mm e 7,88 mm. Os cálculos de dimensionamento do massalote e do canal de vazamento foram baseados na regra dos módulos. Na Figura 13 b) pode ser observada uma peça fundida em Zamac 5, após extração do molde e remoção do massalote e canal de alimentação.

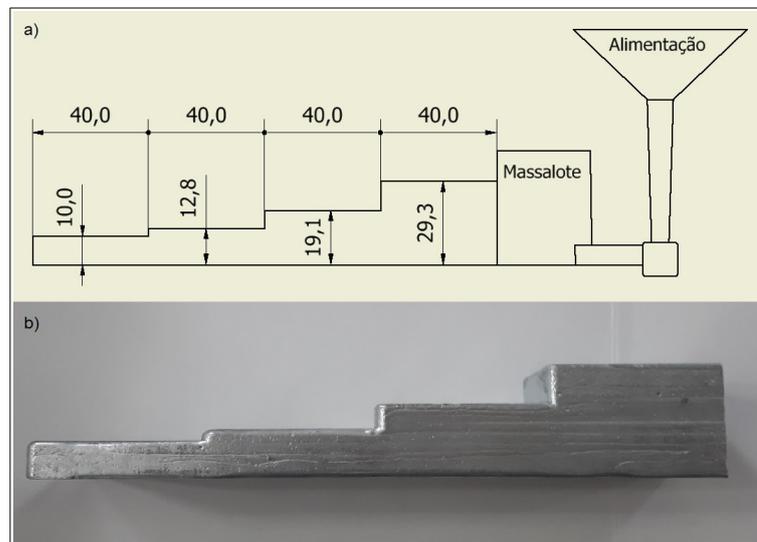


Figura 13 – Desenho e peça real. a) dimensões e partes principais da peça. b) Peça fundida em Zamac 5. Fonte: o autor.

3.3 PREPARAÇÃO DA LIGA E OBTENÇÃO DAS CURVAS DE RESFRIAMENTO

Para a realização dos experimentos sem o inoculante TiB_2 , foi utilizada uma liga comercial de Zamac 5 com composição conforme a norma ASTM B86-18^[4]. A composição da liga foi verificada com a utilização de espectrômetro de emissão

óptica por centelhamento, da marca Bruker®, Modelo Q2 ION, o equipamento indicou as médias de três medições.

A liga foi fundida em um forno resistivo até atingir a temperatura de 550 °C, ou seja, um superaquecimento de aproximadamente 160 °C (a temperatura de fusão da liga situa-se na faixa de 380 a 386 °C). A liga foi transferida para um cadinho de grafite, pré aquecido a 550 °C, e vazada no molde a temperatura ambiente (entre 20 e 25 °C), conforme Figura 14.

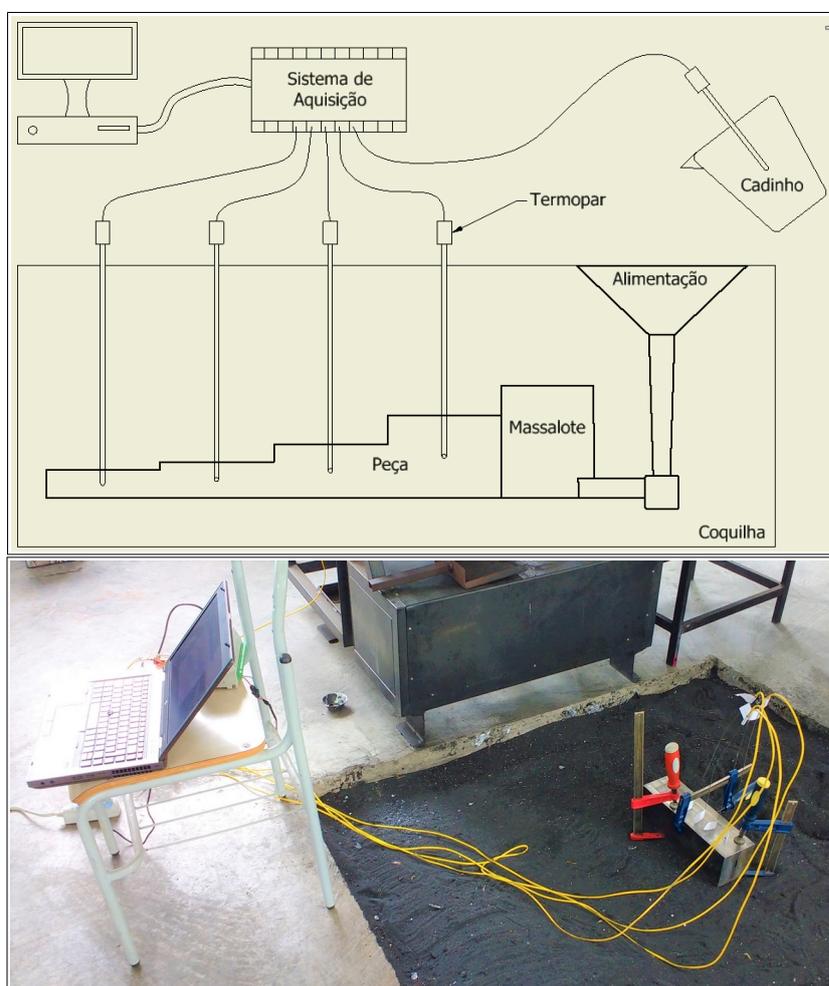


Figura 14 – Desenho esquemático e foto do experimento. Fonte: o autor.

Para a obtenção das curvas de resfriamento, em cada uma das seções foram instalados termopares tipo K, com bainha de aço inoxidável com isolamento mineral, acoplados a um sistema de aquisição de dados, da *National Instruments*®, modelo NI USB-6212 e a interface com o computador foi realizada através do

software *LabView*[®]. O intervalo de tempo entre cada medição foi definido em 5 ms. A extremidade de cada um dos termopares foi posicionada para que ficasse o mais próximo possível do centro geométrico de cada seção. Também foi incluído um termopar para medir a temperatura do metal líquido no cadinho antes do vazamento, a Figura 14 apresenta uma representação esquemática do experimento e uma foto. Foram realizados experimentos para a condição sem inoculante.

Para os experimentos com o inoculante, foi utilizada a mesma liga, após a fusão o inoculante TiB_2 foi adicionado à mesma na proporção de 0,2 – 0,5 – 0,8 e 1,1% em massa, através de um inoculador fabricado em aço inoxidável AISI 304 (sino de imersão), para evitar a contaminação do banho, Figura 15.



Figura 15 – Sino de imersão. Fonte: o autor.

O inoculante foi incorporado ao Zamac fundido através de agitação mecânica por 10 minutos, seguido de repouso de 5 minutos para homogeneização do banho. Segundo Zamkotowicz^[55], o tempo efetivo de atuação de refinadores a base de TiB_2 é em torno de 40 minutos, desta forma, para garantir o efeito refinador do inoculante, foi determinado que o tempo máximo desde procedimento até o vazamento da liga seria de 20 minutos. Logo após a incorporação do inoculante na liga, o procedimento de vazamento ocorreu seguindo a mesma metodologia descrita para a liga sem inoculante. A composição química foi verificada pelo mesmo

procedimento da liga sem inoculante. Assim como na condição sem inoculante, foram realizados dois experimentos para cada concentração de TiB_2 .

Os dados obtidos, foram analisados com auxílio do *software OriginPro 8*[®]. As curvas de resfriamento foram plotadas e a taxas de resfriamento de cada seção da peça escalonada, foram calculadas por regressão linear das curvas no intervalo de temperatura compreendido entre 391 e 375 °C (intervalo de solidificação \pm 5 °C). Os valores são as médias de três medições com os respectivos desvios padrão.

3.4 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS

A partir da peça escalonada, obtida após o vazamento, foram cortadas amostras em cada uma das quatro seções, Figura 16, preferencialmente no plano central de cada seção. Cada amostra foi embutida em baquelite e submetida a lixamento mecânico, com lixas de granulação progressivamente menor: 220, 320, 400, 600 e 1200. Após o lixamento as amostras foram polidas em uma máquina de polimento com disco de feltro com abrasivo alumina com granulometria de 1 μ m, até obtenção de uma superfície espelhada.

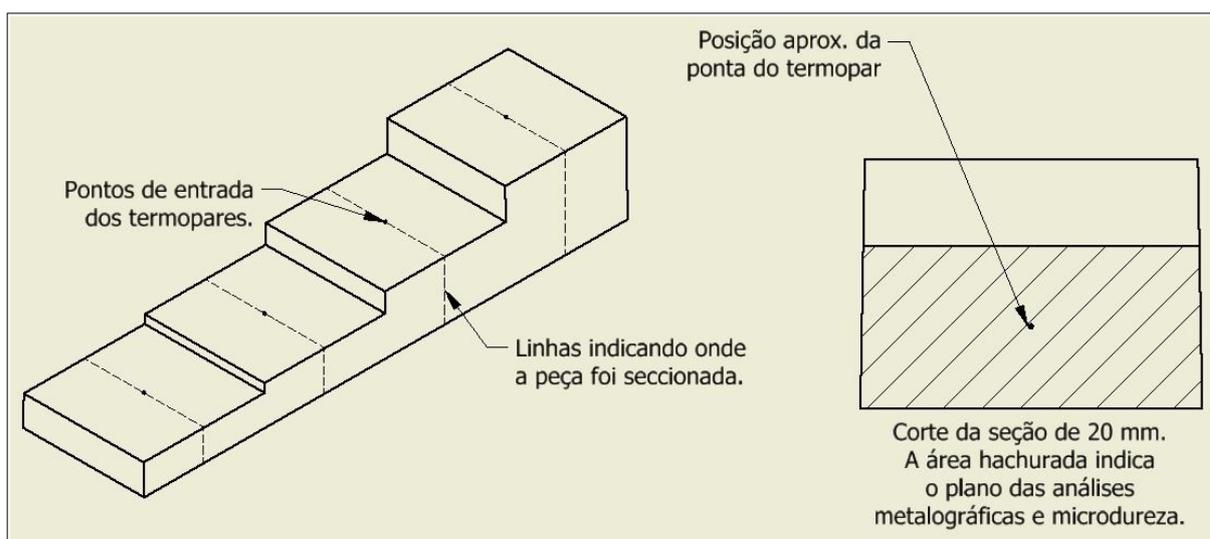


Figura 16 – Desenho esquemático mostrando a posição dos termopares e plano de corte das amostras metalográficas. Fonte: o autor.

As amostras polidas sofreram ataque com Nital 2%^[10] por 3 a 4 s e a verificação da efetividade do ataque foi realizada através de microscópio óptico.

A liga também foi vazada em um segundo molde de ferro fundido cinzento contendo quatro cavidades na forma de cilindros com 13 e 100 mm de diâmetro e comprimento, Figura 17, respectivamente. Este vazamento ocorreu no mesmo momento do vazamento no molde escalonado, para evitar diferença de composição. Estes cilindros foram produzidos com o objetivo de obtenção de corpos de prova para ensaio de tração. O molde foi pré-aquecido e mantido a temperatura de 200 °C, através de um sistema composto de resistências elétricas, controlador programável, relé eletromecânico e termopar. O objetivo de manter o molde nesta temperatura é não ocorrer influência da variação da taxa de resfriamento nas amostras para os corpos de prova. As curvas de resfriamento deste molde foram obtidas com o mesmo sistema da aquisição de dados utilizado para o molde escalonado dentro dos mesmos intervalos de temperatura (375 a 390 °C). Os termopares foram posicionados conforme indicado na Figura 17 a). A taxa de resfriamento obtida é a média de cinco medições com respectivo desvio padrão.

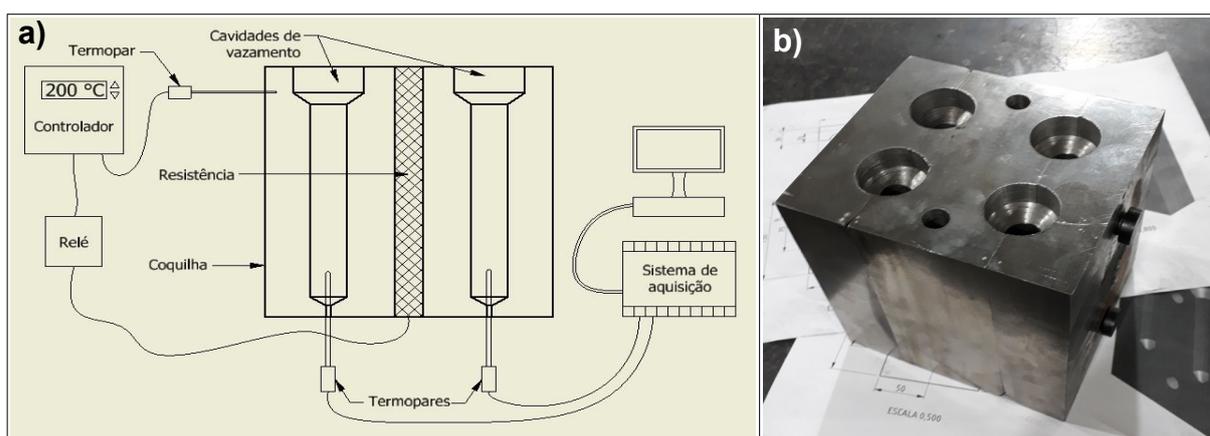


Figura 17 – Molde cilíndrico para obtenção dos corpos de prova. a) Desenho esquemático da aquisição de dados do molde cilíndrico. b) Imagem do molde. Fonte: o autor.

Para cada condição de concentração do inoculante foram produzidos 8 cilindros, Figura 18 a), que foram usinados em torno CNC na forma de corpos de prova conforme a norma ASTM E8-13a^[56], Figura 18 b).

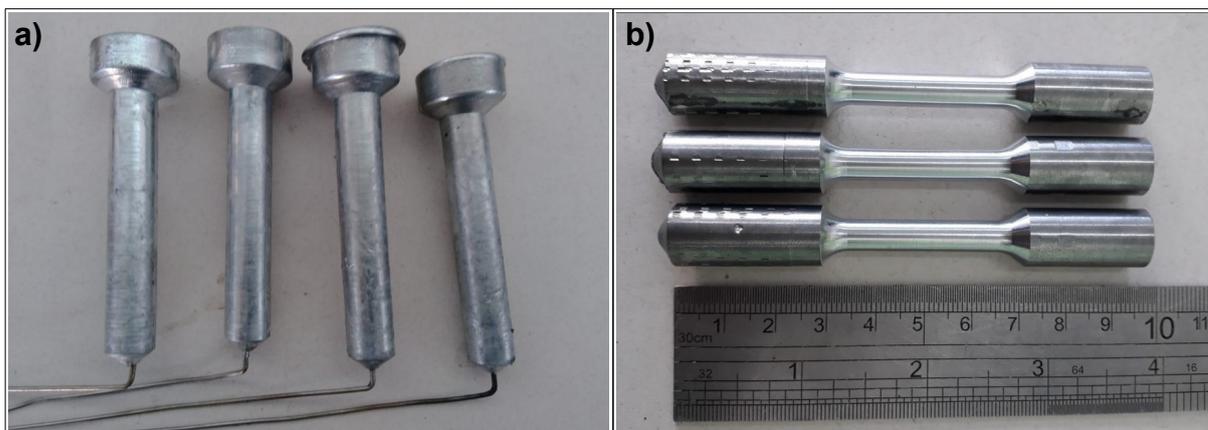


Figura 18 – Corpos de prova. a) Após a desmoldagem. b) Após a usinagem em torno CNC. Fonte: o autor.

3.5 ENSAIOS E ANÁLISES REALIZADOS

Nas amostras retiradas da peça escalonada foram realizados ensaios de microdureza Vickers, foi realizado em todas as concentrações, na seção de 30 mm, com carga de 100 g, na matriz e espaçamento mínimo entre medições de 0,50 mm, os resultados obtidos são as médias de cinco medições com os respectivos desvios padrão A microdureza de fases foi realizada nas amostras com 0,8% de TiB_2 , na seção de espessura 30 mm, com carga de 25 g e espaçamento mínimo entre medições de 0,50 mm, os resultados obtidos são as médias de quatro medições com os respectivos desvios padrão. Todas medições de microdureza foram aleatórias, realizadas em áreas centrais das amostras longe das bordas.

Nas mesmas amostras metalográficas foram calculados, com auxílio do software *ImageJ*[®], o percentual de microestrutura eutética e os espaçamentos dendríticos secundários (λ_2), dado por:

$$\lambda_2 = \frac{l}{n-1} \text{ onde, } l \text{ é a distância de centro a centro da ramificação}$$

secundária e n é o número de ramificações^[67], conforme Figura 19. Os valores obtidos para λ_2 são a média de dez medições com os respectivos desvios padrão. O resultado do percentual da microestrutura eutética é a média de 5 medições.

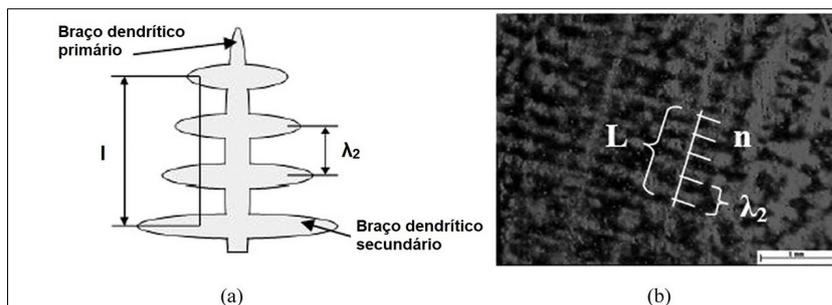


Figura 19 – Cálculo do espaçamento dendrítico secundário (λ_2).
Adaptado de Santos^[57].

Foram obtidas imagens de grande ampliação com a utilização de microscópio eletrônico de varredura (MEV), operando com tensão de 20,0 kV, equipado com espectroscopia por energia dispersiva (EDS), também foram obtidas imagens com a composição de fases e mapas de composição de elementos. Os mapas foram gerados durante 15 minutos de exposição. As imagens foram obtidas em amostras metalográficas 0,0% e 0,8% de TiB_2 todas na seção de espessura 30 mm.

Os corpos de prova cilíndricos foram ensaiados até a fratura em máquina de ensaios universal a velocidade 10 mm/min e temperatura ambiente (entre 20 e 25 °C), conforme norma ASTM E8-13a^[56]. Os resultados de resistência à tração e alongamento obtidos, são as médias de oito medições para cada experimento com os respectivos desvios padrão.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 EFEITO DO TiB_2 NA MICROESTRUTURA DA LIGA ZAMAC 5

Na Figura 20, podemos observar um mapa de composição gerado no MEV, para verificar a incorporação do TiB_2 na liga Zamac 5 com 0,8% em massa de TiB_2 , como pode ser visto nas imagens o Ti (vermelho), Figura 20 c), está disperso homogeneamente em toda a liga, evidenciando a incorporação do inoculante no Zamac 5.

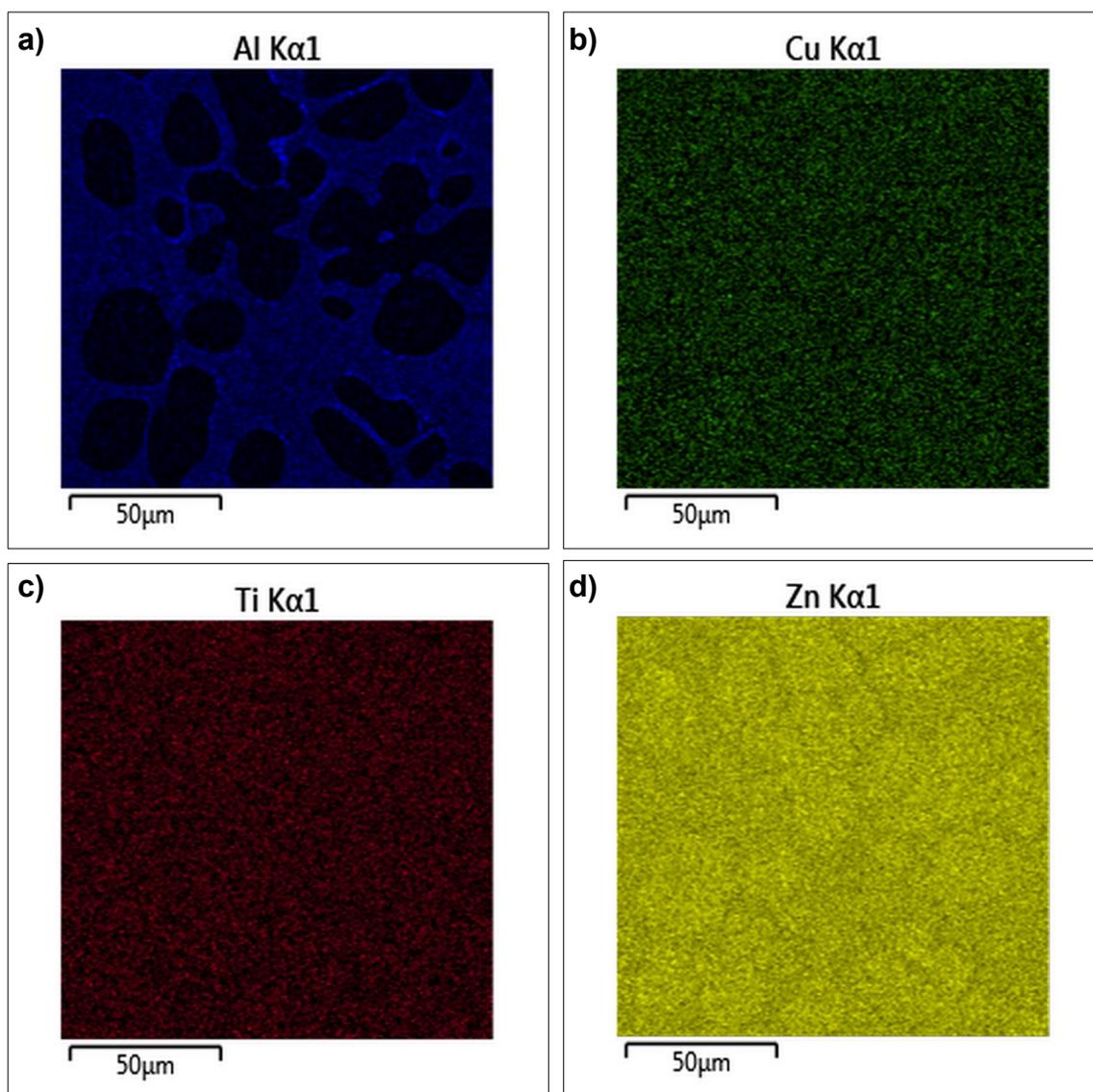


Figura 20 – Mapa de composição da química liga Zamac 5 inoculada com 0,8% de TiB_2 . a) Alumínio. b) Cobre. c) Titânio. d) Zinco. Fonte, o autor.

Ainda na Figura 20 a), é possível perceber que o Al (azul) está presente principalmente na microestrutura eutética. O Cu, Figura 20 b), assim como o Ti, está distribuído homogeneamente em toda liga, demonstrando que está em solução sólida, o que é condizente com a literatura.

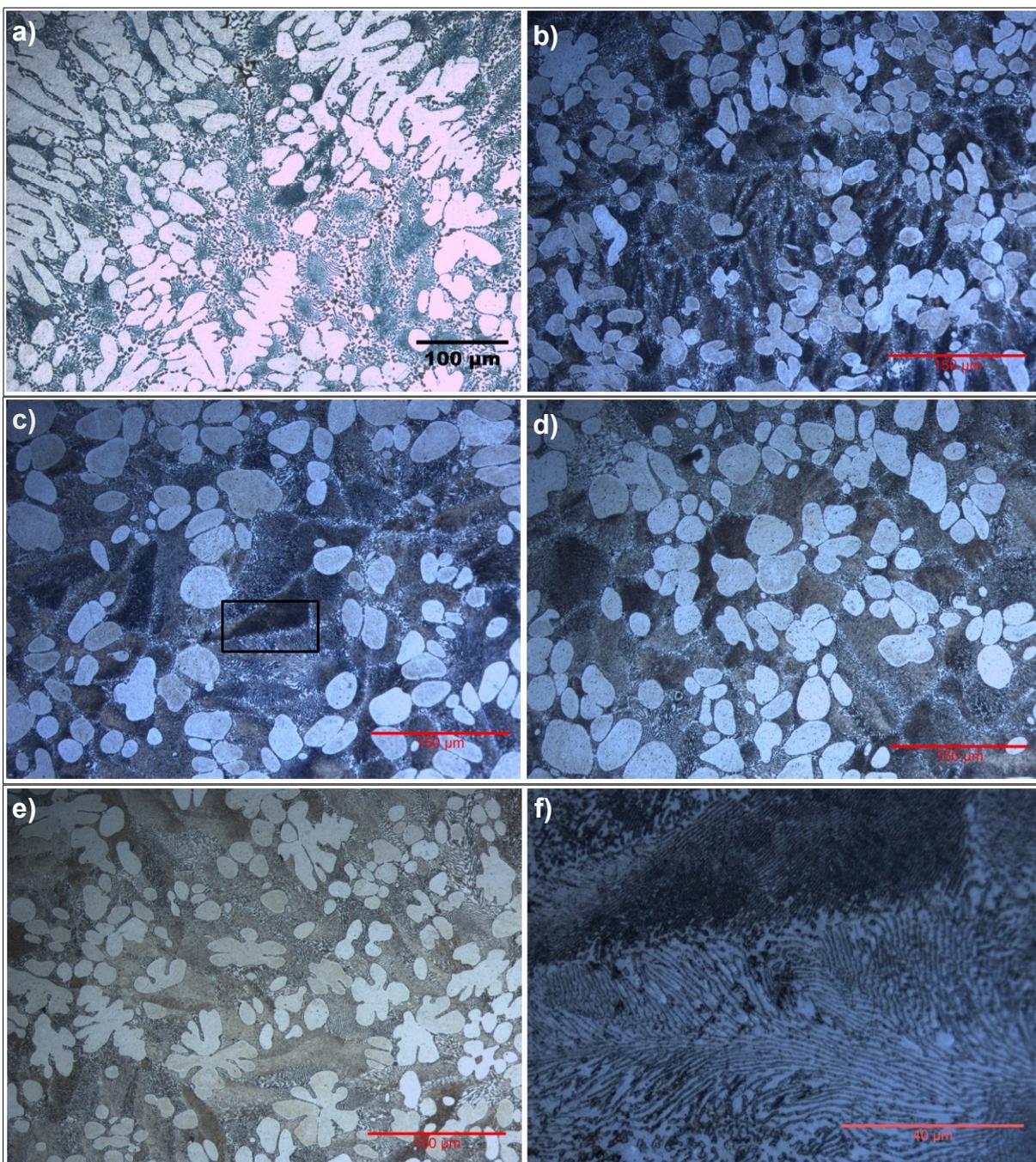


Figura 21 – Micrografias de Zamac 5 sem e com a adição de TiB_2 . (a) Zamac 5 (b) Zamac 5 + 0,2% TiB_2 (c) Zamac 5 + 0,5% TiB_2 (d) Zamac 5 + 0,8% TiB_2 (e) Zamac 5 + 1,1% TiB_2 , ampliação de 200x. (f) Ampliação de 1000x da região indicada em (c). Adaptado de Boaroli^[58]

Na Figura 21 a), é possível ver a microestrutura da liga Zamac 5 sem a adição de TiB_2 . Pode-se observar que ela é constituída de dendritas primárias da fase η -Zn, rica em zinco, que começam a se formar quando a temperatura do metal líquido atinge o valor correspondente a temperatura *liquidus*, indicada na região (L+ η) do diagrama de equilíbrio de fases Al-Zn, Figura 1. Também pode ser vista a matriz eutética (α + η), constituída de lamelas da fase eutética η -Zn intercaladas com lamelas da fase α -Al, rica alumínio, ela se forma da transformação da fase eutética (β + η) à 275 °C. A microestrutura eutética se forma da solidificação do líquido remanescente, quando este atinge a temperatura da linha *solidus*, Figura 1.

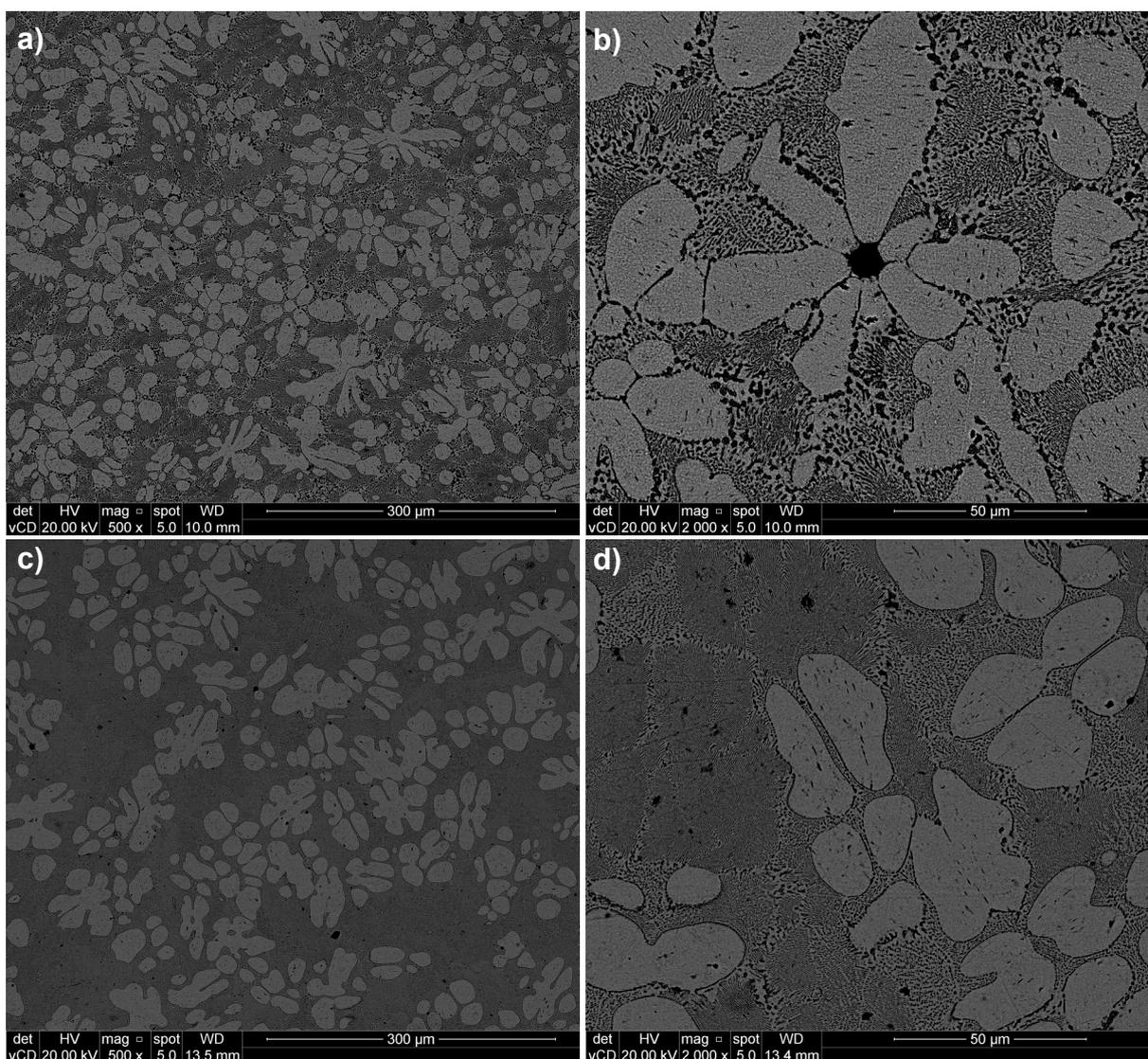


Figura 22 – Imagens obtidas através de MEV. a) Liga Zamac 5 sem TiB_2 , aumento 500x. b) Liga Zamac 5 sem TiB_2 , aumento 2000x. c) Liga Zamac 5 com 0,8% de TiB_2 , aumento 500x. d) Liga Zamac 5 com 0,8% de TiB_2 , aumento 2000x. Fonte: o autor.

Na Figura 21 b), observa-se a liga Zamac 5 com a adição de 0,20% de TiB_2 , nota-se uma mudança significativa na microestrutura, a fase primária η -Zn apresenta morfologia do tipo roseta. Além disso, a matriz eutética apresenta regiões com lamelas mais finas e outras que ainda apresentam lamelas mais espessas, como na liga sem TiB_2 , morfologia originada devido a solidificação dos eutéticos secundários nos contornos de células eutéticas.

Quando a quantidade de TiB_2 é aumentada para 0,50 e 0,80% na liga Zamac 5, Figura 21 c) e 21 d) respectivamente, observa-se que a fase primária η -Zn também não apresenta mais a forma dendrítica e a microestrutura eutética ($\alpha+\eta$) é na sua quase totalidade formada pela microestrutura eutética refinada, principalmente quando a adição em massa de TiB_2 é de 0,80%. A Figura 21 f) mostra uma ampliação da área destaca na Figura 21 c), onde é possível observar as lamelas refinadas da microestrutura eutética. Na ampliação de 1000x, é nítida a visualização das lamelas mais espessas na parte inferior da imagem, enquanto na parte superior é possível distinguir a existência de lamelas muito finas, o que corresponde aos resultados obtidos por Liu^[2], Li^[3] e Boaroli^[58] em seus experimentos. Na Figura 21 e), é mostrada a microestrutura da liga Zamac 5 com a adição em massa de 1,10% de TiB_2 , é possível observar que a fase primária η -Zn começa a apresentar novamente a forma de dendritas. Além disso, a microestrutura eutética ($\alpha+\eta$) apresenta várias regiões com lamelas grossas, o que também foi observado nas pesquisas de Liu^[2] e Li^[3].

Na Figura 22, nas imagens obtidas com o auxílio de MEV, é possível observar as diferenças entre a morfologia da liga sem TiB_2 , Figura 22 a) e 22 b) e com 0,8% de TiB_2 , Figura 22 c) e 22 d). A microestrutura eutética com a adição de TiB_2 , torna-se visivelmente refinada, formada de lamelas muito finas das fases η -Zn e α -Al. Na Figura 23, é possível observar no EDS 1 uma área escura, provavelmente um composto intermetálico de Al-Zn-Si-Fe. No EDS 2, na Figura 23, pode indicação de uma estrutura no contorno de grão com composição Zn-29Al, mas devido à tensão aplicada na análise (20 kV), o volume analisado é grande e a conclusão pode ser equivocada. Já no EDS 3, podemos verificar a fase primária η -Zn.

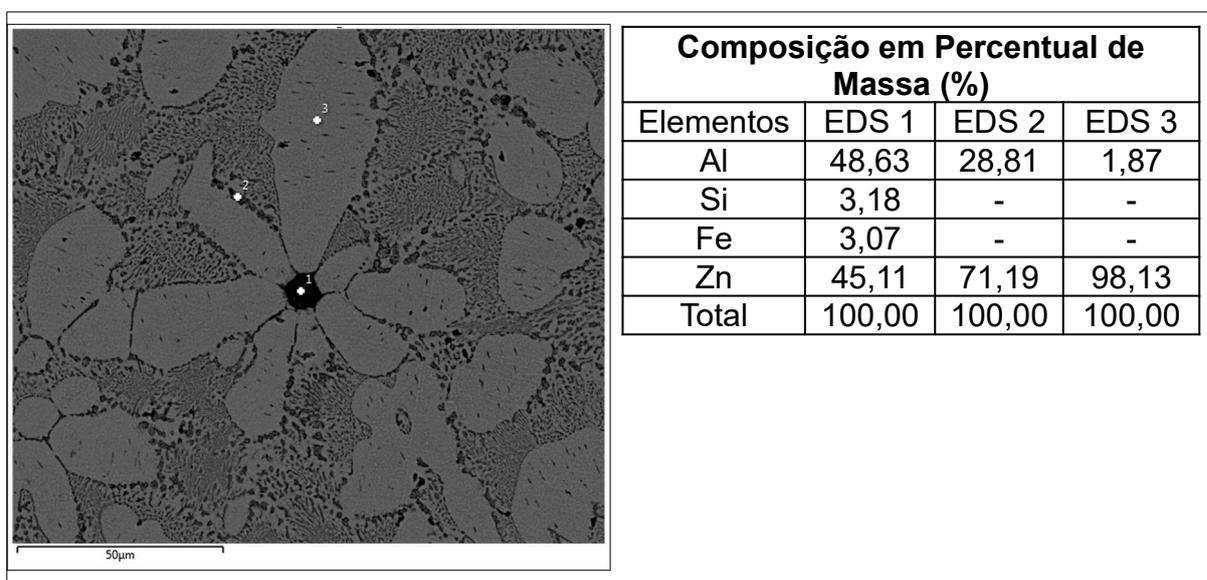


Figura 23 – EDS da liga Zamac 5 sem TiB_2 . O EDS 1, mostra provável composto intermetálico. O EDS 2, mostra a composição da fase peritética, composição Zn-28Al. O EDS 3, mostra a composição da fase primária η -Zn. Fonte: o autor

A composição química da liga, determinada com espectrômetro de emissão óptica por centelha, está listada na Tabela 4.1, como pode ser observado, a composição está dentro das especificações da Norma ASTM B86-18.

Nome Comercial	Nome ASTM	Elementos [% em massa]								
		Al	Mg	Cu	Fe	Pb	Cd	Sn	Ni	Zn
Zamac 5	AG41A	3,96	0,05	0,76	0,023	<0,0005	<0,0005	<0,003	<0,002	Bal.

Tabela 4.1 – Composição da liga Zamac 5 sem TiB_2 . Amostra retirada da peça. Fonte: o autor.

4.2 EFEITO DO TiB_2 NA RESISTÊNCIA E ALONGAMENTO DA LIGA ZAMAC 5

A Figura 24, apresenta o gráfico com as tensões médias máximas e alongamentos médios da liga Zamac 5 para várias concentrações de TiB_2 . A liga Zamac 5 apresenta comportamento frágil, desta forma não são apresentados valores para tensão de escoamento deste material. Pode-se observar que os valores médios de tensão máxima apresenta uma tendência de aumentar com o aumento do conteúdo de TiB_2 , com o valor máximo de 257,17 MPa quando a quantidade em massa de TiB_2 é de 0,80%. Porém na liga sem inoculante e nas ligas com 0,2 e 0,5 % em massa, o desvio padrão é elevado e seria necessário mais ensaios e análises.

Com a adição de 1,10% em massa de TiB_2 , ocorre uma redução no valor da tensão máxima para 242,73 MPa. Os valores de alongamento aumentaram nas ligas com adições de TiB_2 em relação a liga sem adição. No entanto, a dispersão dos resultados de alongamento nas ligas com TiB_2 não permitiu uma análise de forma conclusiva a respeito do efeito da variação do TiB_2 .

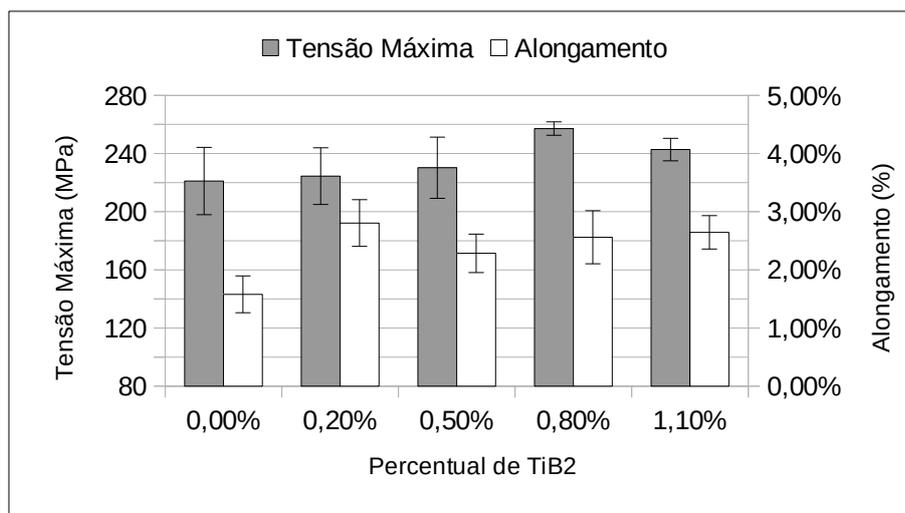


Figura 24 – Gráfico de tensão máxima e alongamento da liga Zamac 5, para várias concentrações de TiB_2 . Adaptado de Boaroli^[58].

Nos trabalhos desenvolvidos por Liu^[2], Li^[3] e Boaroli^[58], a resistência a tração também apresentou comportamento semelhante, houve aumento da resistência a tração até uma determinada concentração do inoculante e, após mais um acréscimo na concentração do inoculante, houve uma redução no valor da resistência a tração, como apresentado na Figura 24.

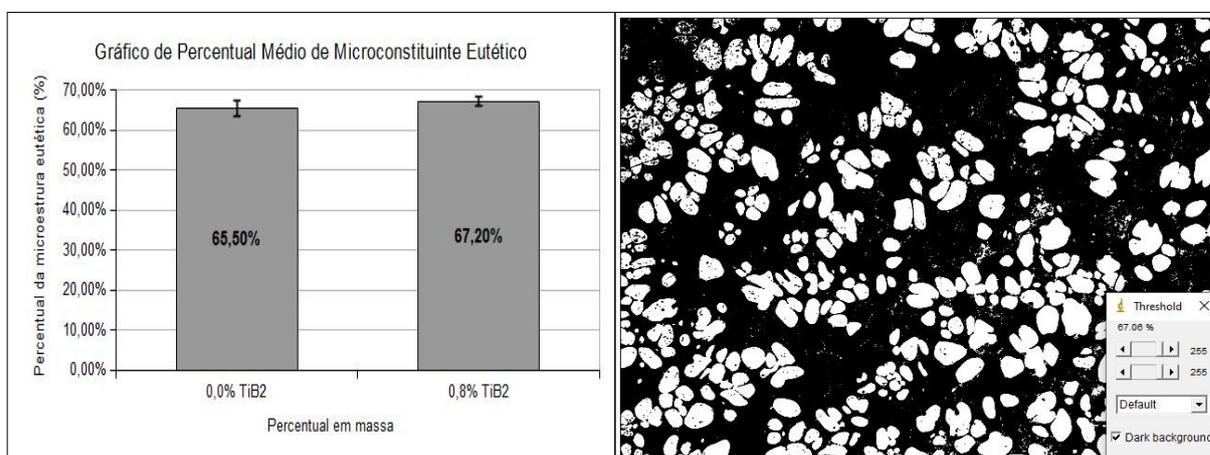


Figura 25 – Percentual da microestrutura eutética. Fonte: o autor.

Uma das explicações apresentadas é a redução da espessura das lamelas da microestrutura eutética ($\alpha+\eta$)^[2,3], este fenômeno também pode ser observado com a adição de TiB₂, conforme Figura 21b), 21c) e 21d).

Além disso, Liu^[2] e Li^[3], relataram uma redução da quantidade da fase primária dendrítica η -Zn e aumento da quantidade da microestrutura eutética ($\alpha+\eta$)^[2,3], como a fase α -Al, rica em alumínio, apresenta maior resistência a tração que a fase η -Zn^[2,3], isso justificaria o aumento da resistência a tração nos trabalhos realizados. Entretanto, no caso do presente trabalho, não foi observado alteração nas quantidades da fase primária e da microestrutura eutética, Figura 25. Um terceiro fator, que pode explicar o aumento da resistência a tração, é a mudança na forma da fase primária η -Zn de dendrítica grossa, para uma forma aproximadamente globular/oval, Figura 21b), 21c) e 21d), que apresenta menos concentradores de tensão.

Isso também explica a redução do valor de tensão máxima quando a concentração de TiB₂ é de 1,10% em massa, Figura 21e), visto que, a microestrutura novamente apresenta a fase primária η -Zn com a forma quase dendrítica. Segundo Faria^[59], em estudo a respeito da correlação entre variáveis térmicas, microestrutura e propriedades mecânicas das ligas Al-4Cu e Al-4Cu-4Ag solidificadas em regime transitório, o arranjo microestrutural tem influência nos valores de tensão de escoamento, de resistência à tração e alongamento

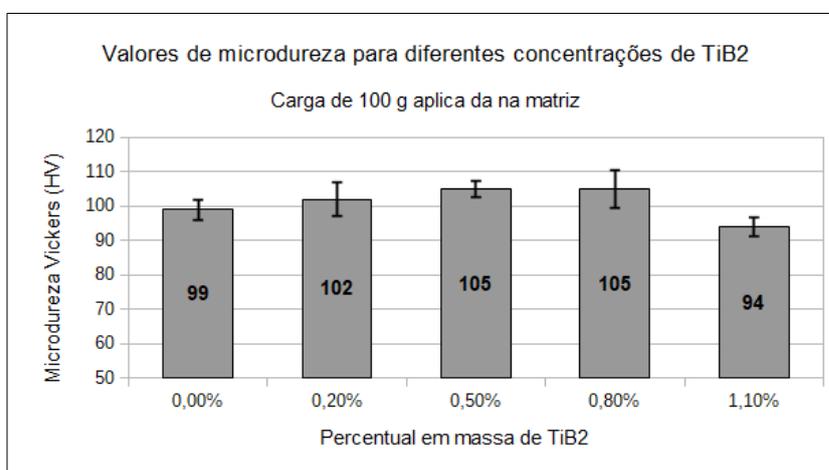


Figura 26 – Valores de microdureza para diferentes concentrações de TiB₂. Fonte: o autor.

Em relação à microdureza, houve um pequeno aumento nos valores da matriz com até 0,8% em massa de TiB_2 , porém, quando a concentração de TiB_2 é 1,1% observamos uma redução no valor da microdureza, Figura 26.

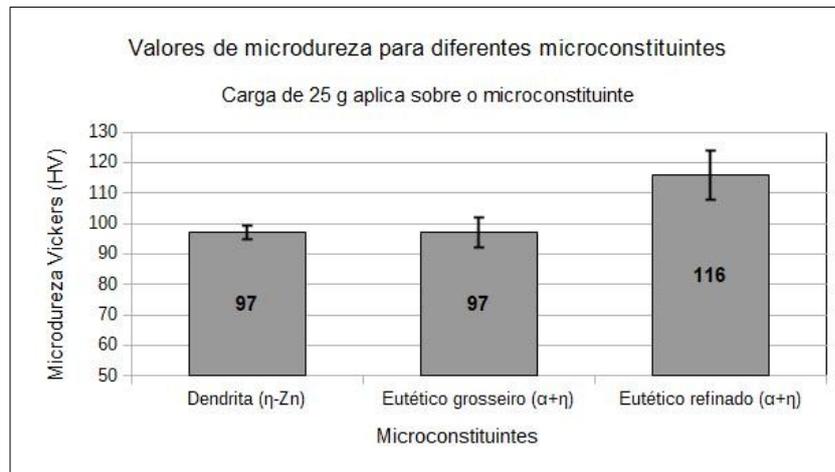


Figura 27 – Valores de microdureza para diferentes microconstituintes. Fonte: o autor.

É interessante perceber que a fase primária e o eutético grosseiro possuem praticamente o mesmo valor de dureza, enquanto que o eutético refinado possui uma aproximadamente 20% maior que as outras fases, Figura 27. Isso pode explicar o porquê das ligas com 0,5% e 0,8% de TiB_2 terem obtidos os maiores valores de microdureza geral. Além disso, pode ser uma explicação para os resultados de resistência a tração apresentados na Figura 24.

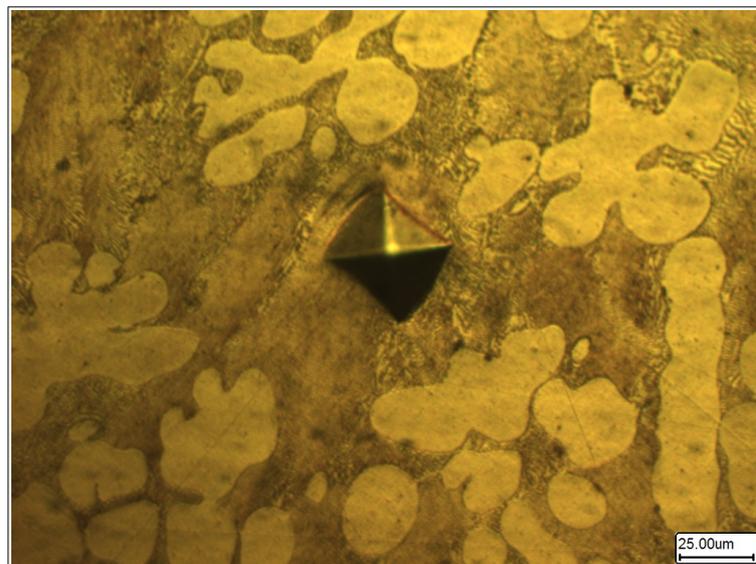


Figura 28 – Identação de microdureza Vickers na matriz eutética. Ampliação de 400x. Fonte: o autor.

No entanto, mais análises devem ser realizadas para que a relação entre a espessura das lamelas da microestrutura eutética possa ser relacionada com o aumento da resistência à tração. Na Figura 28, vemos uma micrografia de Zamac 5 com 1,1 % em massa de TiB_2 , seção de 30 mm, onde pode ser vista a indentação para determinação da microdureza na matriz eutética.

4.3 EFEITO DA TAXA DE RESFRIAMENTO NA MICROESTRUTURA DA LIGA ZAMAC 5

Na Tabela 4.2 podem ser verificados os módulos de solidificação para cada seção do molde (os valores de espessura das seções foram arredondados nas tabelas e gráficos para facilitar a compreensão). A espessura de cada seção foi calculada para que o valor do seu módulo de solidificação seja aproximadamente 30% maior que o da seção adjacente de menor espessura.

Módulo de Solidificação das Seções do Molde (V/A)				
Espessura da seção [mm]	10	13	20	30
Módulo [mm]	3,64	4,72	6,14	7,88
Percentual de aumento do módulo com o aumento da espessura da seção		29,67%	30,08%	28,34%

Tabela 4.2 – Módulo de solidificação. Fonte: o autor.

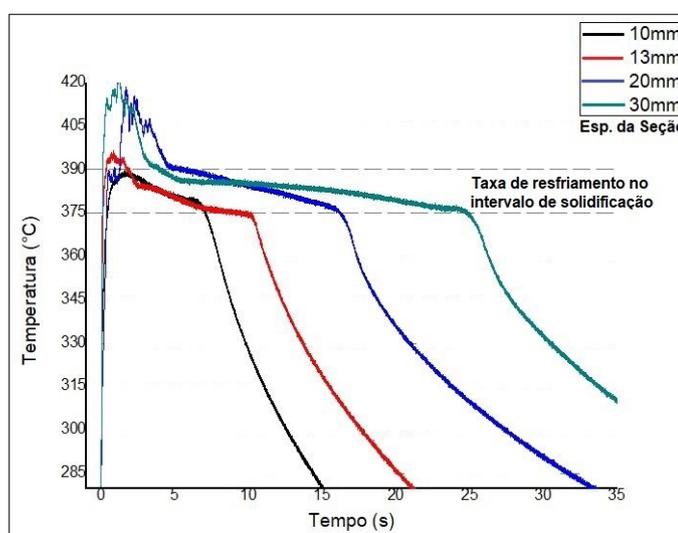


Figura 29 – Curvas de resfriamento da liga no molde escalonado. Fonte: o autor.

Na Figura 29, são apresentadas as curvas de resfriamento para cada seção do molde e intervalo de temperatura utilizado para calcular as taxas de resfriamento.

A partir das curvas de resfriamento obtidas foi possível calcular, por regressão linear, as taxas de resfriamento na solidificação para cada seção do molde conforme Tabela 4.3:

Taxas de Resfriamento na Solidificação por Seção do Molde				
Espessura da seção [mm]	10	13	20	30
Taxa [°C/s]	2,322	1,596	1,067	0,714
Desvio padrão	0,380	0,159	0,203	0,011
Percentual de redução da taxa com o aumento da espessura da seção		31,25%	33,18%	33,09%

Tabela 4.3 – Taxa de resfriamento. Fonte: o autor

Como pode ser verificado na Tabela 4.3, a taxa de resfriamento diminui com o aumento do módulo, e essa redução é proporcional ao aumento do módulo de solidificação, conforme podemos observar comparando os percentuais de aumento dos módulos de solidificação com o percentual de redução das taxas de resfriamento.

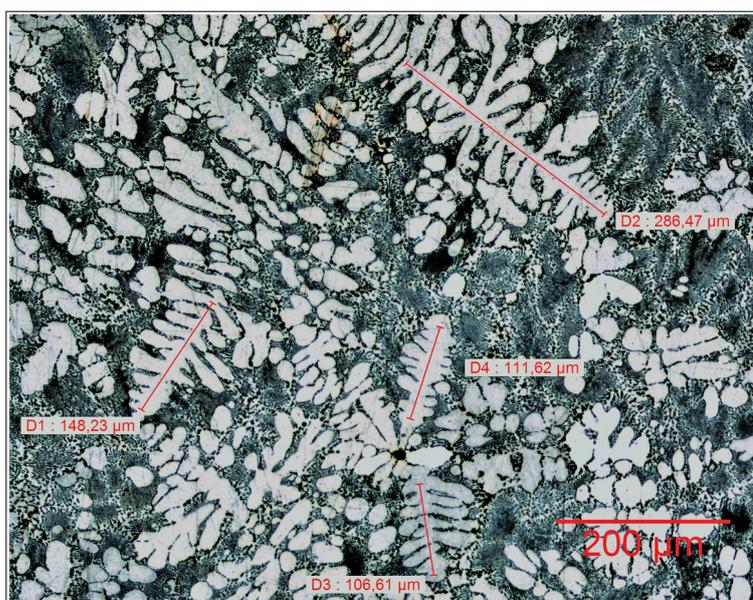


Figura 30 – Micrografia da liga Zamac 5 sem TiB_2 mostrando os comprimentos de dendritas da fase η -Zn. Ampliação 100x. Fonte: o autor.

Um dos objetivos do presente trabalho, era verificar a variação do espaçamento dendrítico secundário λ_2 com a variação da taxa de resfriamento e com a adição de diferentes concentrações de TiB_2 . No entanto, como foi apresentado no item 4.1, com a adição de TiB_2 , a morfologia da fase primária $\eta\text{-Zn}$ não se apresenta na forma de dendritas, o que impossibilita a comparação. Apesar disso, foi realizada a determinação do espaçamento dendrítico secundário λ_2 , Figura 30, em cada seção da peça fundida com Zamac 5 sem adição de TiB_2 . A Figura 31 apresenta o resultado da análise.

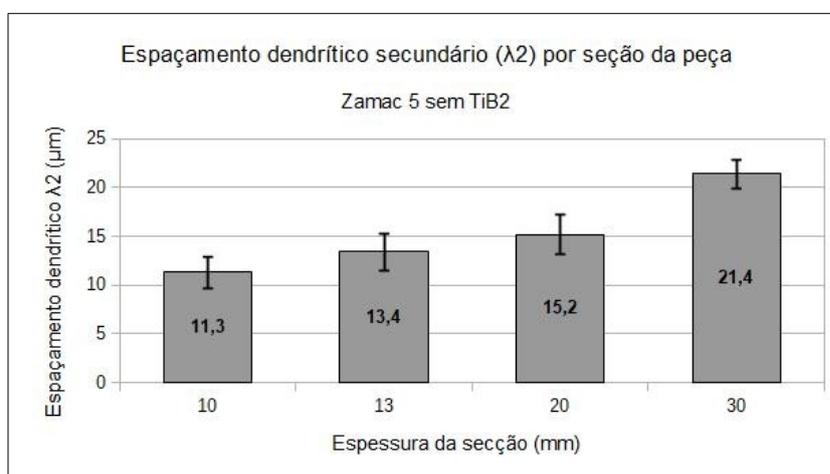


Figura 31 – Espaçamento dendrítico secundário (λ_2). Fonte: o autor.

É possível observar que com o aumento da taxa de resfriamento, λ_2 diminui. Vários estudos apontam a relação entre taxa de resfriamento, microestrutura e propriedades mecânicas na solidificação de ligas metálicas^[59-62], principalmente o aumento da resistência à tração e do alongamento. No Apêndice A, estão os dados das medições com os valores de n (número de braços) das dendritas medidas.

A taxa de resfriamento média do molde cilíndrico, calculada a partir de cinco aquisições, é 2,50 °C/s com desvio padrão de 0,15 °C/s. Mesmo com o molde aquecido a temperatura de 200 °C, a taxa é maior que a da seção de 10 mm do molde escalonado. Isso pode ser consequência do diâmetro pequeno dos cilindros (13 mm).

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho o efeito da adição de TiB_2 na microestrutura e resistência a tração, alongamento e microdureza da liga Zamac 5 foram investigados, e também a influência da taxa de resfriamento sobre a microestrutura e espaçamento dendrítico secundário (λ_2).

A liga Zamac 5 é composta de uma fase primária dendrítica η -Zn e uma microestrutura eutética lamelar ($\alpha + \eta$). Com o aumento da concentração de TiB_2 na liga, a forma de roseta da fase primária η -Zn foi alterada para uma forma globular/oval, enquanto que na microestrutura eutética ($\alpha + \eta$) ocorreu redução significativa na espessura das lamelas, conforme observado nas micrografias, isso é compatível com resultados encontrados na literatura. A resistência a tração teve uma tendência de aumento com o aumento da concentração de TiB_2 , com o valor médio máximo de 257,17 MPa quando a concentração em massa atingiu 0,80%. Isso pode ser resultado do refinamento da microestrutura eutética, conforme observado nas análises com MEV. Os dados de alongamento obtidos correspondem a um aumento percentual médio de 62,9%, mas estes resultados não permitiram chegar a conclusões similares às encontradas na literatura.

A microdureza, aumentou com o aumento da concentração de TiB_2 , com valores máximos de 105,0 HV_{100g} e 104,8 HV_{100g} nas ligas inoculadas com TiB_2 nas concentrações de 0,5% e 0,8% respectivamente. Já microdureza de fases, o eutético refinado ($\alpha + \eta$), apresentou o maior valor de dureza, 116,8 HV_{25g} , que é 20% maior que a da fase primária η -Zn e eutético grosseiro ($\alpha + \eta$), que apresentaram praticamente o mesmo valor de microdureza.

A taxa de resfriamento, conforme pode ser verificado, reduz o espaçamento dendrítico secundário (λ_2), quanto maior a taxa, menor é o valor de λ_2 , com o valor de 11,31 μm quando a taxa máxima foi de 2,322 $^{\circ}C/s$, mostrando uma tendência compatível com resultados da literatura.

O TiB_2 , pode ser utilizado como inoculante em Zamac 5, sendo que a concentração de 0,8% apresentou melhores resultados em termos da resistência mecânica.

6 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados e conclusões obtidos com este trabalho, são propostas os seguintes trabalhos para realização futura:

1) Realizar a inoculação da liga com outros agentes nucleantes com parâmetros cristalográficos com correspondências mais próximas aos elementos da liga e verificar se podem refinar a liga Zamac 5.

2) Realizar ensaios com amostras da liga Zamac 5 com TiB_2 variando a taxa de resfriamento e verificar se há modificações nas propriedades mecânicas.

3) Realizar os mesmos procedimentos experimentais deste estudo com outras ligas da família Zamac, como por exemplo a liga Zamac 3, e verificar se o TiB_2 produz ou não os mesmos resultados obtidos com a liga Zamac 5.

REFERÊNCIAS

- [1] CHEN, F. et al. **Real Time Investigation of the Grain Refinement Dynamics in Zinc Alloy by Synchrotron Microradiography.** Journal of Alloys and Compounds, Dorchester, UK, v. 630, p. 60-67, mai. 2015.
- [2] LIU, Y. et al. **Effect of Sr Addition on Microstructure Evolution and Mechanical Properties of Zn-4%Al Hypoeutectic Alloy.** Journal of Alloys and Compounds, Dorchester, UK, v. 695, p. 443-451, fev. 2016.
- [3] LI, H. et al. **Effect of Zirconium on the Microstructure and Mechanical Properties of Zn-4%Al Hypoeutectic Alloy.** Journal of Alloys and Compounds, Dorchester, UK, v. 592, p. 127-134, abr. 2014.
- [4] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM B86-18:** Standard Specification for Zinc and Zinc-Aluminum (ZA) Alloy Foundry and Die Castings. West Conshohocken, 2018.
- [5] METALS HANDBOOK. **Properties and Selection:** Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials. Editora ASM. Vol.2, 1992.
- [6] GARCIA, A. **Solidificação:** Fundamentos e Aplicações. 2 ed. Campinas, SP: UNICAMP, 2007. 399 p.
- [7] LIU, Z. **Review of Grain Refinement of Cast Metals Through Inoculation:** Theories and Developments. The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International, Brisbane, AU. 2017.
- [8] VOTORANTIM METAIS. **Manual de Ligas de Zinco Para Fundição.** Disponível em: <<http://www.icz.org.br/biblioteca-digital.php?codProdCategoria=9#titulo-31>>. Acesso em: 12/08/2020.
- [9] CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais:** Uma Introdução. 8. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2012. 821 p.
- [10] Pola, A; Tocci, M; Goodwin, F. E. **Review of Microstructures and Properties of Zinc Alloys.** Journal Metals 2020. disponível em <<https://www.mdpi.com/2075-4701/10/2/253>> acesso em: 18/09/2020.
- [11] INFOMET. **Infomet:** Diagrama de fases. Disponível em: <<https://www.infomet.com.br/site/diagrama-de-fases-ver.php?cod=60>>. Acesso em: 22 de Abril de 2019.
- [12] MAGER, B. R. G. **Comportamento Microestrutural da Liga Eutetóide Zn-22%Al em Relação à Taxa de Solidificação e ao Envelhecimento.** 2008. 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

- [13] CARVALHO, C. J. C de; CELLA, N; ALIAGA, L. C. R. **Caracterização Microestrutural da Liga Zn94, 37Al4, 30Cu1, 25Mg 0,08 Produzida por Fundição em Coquilha de Aço-1020**. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 23., 2018, Foz do Iguaçu. p. 5895-5906.
- [14] FÜHR, L.T. et al. **Effects of Mould Temperature in Squeeze Casting of Zamak 5**. Materials Science Forum, [s.l.], v. 775-776, p.729-732, jan. 2014.
- [15] PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E. **Phase Transformation in Metals and Alloys**. 2ª ed. London: Chapman & Hall, 1992.
- [16] BESKOW, A. B. **Estudo da Solidificação Unidirecional Ascendente Para a Obtenção de Estruturas Colunares Grosseiras**. 2008. 135 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.
- [17] GREER, A. L. et. al. **Grain Refinement of Aluminium Alloys by Inoculation**. Adv. Eng. Mater., 2003, vol. 5, pp. 81-91.
- [18] ST JOHN, D. H.; QIAN, M.; EASTON, M. A.; CAO P. **The Interdependence Theory: The Relationship Between Grain Formation and Nucleant Selection**. Acta Mater., 2011, vol. 59, pp. 4907-4921.
- [19] MURTY, B. S.; KORI, S. A.; CHAKRABORTY, M. **Grain Refinement of Aluminium and Its Alloys by Heterogeneous Nucleation and Alloying**. Int. Mater. Rev., 2002, vol. 47, pp. 3-29.
- [20] GREER, A. L. et. al. **Modelling of Inoculation of Metallic Melts: Application to Grain Refinement of Aluminium By Al-Ti-B**. Acta Mater., 2000, vol. 48, pp. 2823-35.
- [21] ZHAN, M. X.; KELLY, P. M.; QIAN, M.; TAYLOR, J. A. **Crystallography of Grain Refinement in Mg-Al Based Alloys**. Acta Mater., 2005, vol. 53, pp. 3261-3270.
- [22] POLMEAR, I.; ST JOHN, D. H.; NIE, J. F.; QIAN, M. **Light Alloys: Metallurgy of the Light Alloys**, 5th ed., Butterworth-Heinemann, 2017.
- [23] CAO, P.; QIAN, M.; ST JOHN, D. H. **Native Grain Refinement of Magnesium Alloys**. Scripta Mater., 2005, vol. 53, pp. 841-844.
- [24] LIU, Z. L. et. al. **Crystallography of Grain Refinement in Cast Zinc-Copper Alloys**. J. Appl. Cryst., 2015, vol. 48, pp. 890-900.
- [25] QIU, D.; ZHANG, M. X. J. **Effect of Active Heterogeneous Nucleation Particles on the Grain Refining Efficiency in an Mg-10 Wt.% Y Cast Alloy**. Alloys Compd., 2009, vol. 488, pp. 260-264.

- [26] WANG, F.; ESKIN, D. G.; MI, J. W.; MOUNIB, M. **A Refining Mechanism of Primary Al₃Ti Intermetallic Particles by Ultrasonic Treatment in the Liquid State.** Acta Mater., 2016, vol. 116, pp. 354-363.
- [27] GLICKSMAN, M. E. **Principles of Solidification: An Introduction to Modern Casting and Crystal Growth Concept**, Springer, New York, 2011.
- [28] WANG, F. et. al. **The Influence of the Effect of Solute on the Thermodynamic Driving Force on Grain Refinement of Al Alloys.** Metall. Mater. Trans. A, 2015, vol. 46A, pp. 505-515.
- [29] EASTON, M. A.; ST JOHN, D. H. **Grain Refinement of Aluminum Alloys: Part I. The Nucleant and Solute Paradigms-A Review of the Literature.** Metall. Mater. Trans. A, 1999, vol. 30, pp. 1613-1623.
- [30] JOHNSON, M. **Grain Refinement of Aluminium Studied by Use of a Thermal Analytical Technique.** Thermochemica Acta, 1995, vol. 256, pp. 107-121.
- [31] IQBAL, N. **Real-Time Investigation of Grain Nucleation and Growth During Liquid to Solid Phase Transformation of Aluminum Alloys**, PhD thesis, Delft University of Technology, The Netherlands, 2005.
- [32] GLICKSMAN, M. E.; CHILDS, W. J. **Nucleation catalysis in supercooled liquid tin Catalyse de germination dans l'etain liquide surfondu.** Acta Metall., 1962, vol. 10, pp. 925-33.
- [33] MAXWELL, I.; HELLAWELL, A. **A Simple Model For Grain Refinement During Solidification.** Acta Metall., 1975, vol. 23, pp. 229-37.
- [34] QUESTED, T. E.; GREER, A. L. **The effect of the size distribution of inoculant particles on as-cast grain size in aluminium alloys.** Acta Mater., 2004, vol. 52, pp. 3859-3868.
- [35] GREER, A. L. **Grain refinement of alloys by inoculation of melts.** Phil. Trans. Royal Soc. A-Math. Phy. Eng. Sci., 2003, vol. 361, pp. 479-494.
- [36] QIAN, M.; ST JOHN, D. H.; FROST, M. T. **Heterogeneous Nuclei size in Magnesium-Zirconium Alloys.** Scripta Mater., 2004, vol. 50, pp. 1115-1119.
- [37] PEREPEZKO, J. H.: **Metals Handbook**, ASM, New York, Metals Park, 1988.
- [38] EASTON, M. A.; ST JOHN, D. H. **Improved prediction of the grain size of aluminum alloys that includes the effect of cooling rate.** Mater. Sci. Eng. A, 2008, vol. 486, pp. 8-13.
- [39] ZHANG, Y., et. al. **Cluster-Assisted Nucleation Of Silicon Phase In Hypoeutectic Al-Si Alloy With Further Inoculation.** Acta Mater., 2014, vol. 70, pp. 162-173.

- [40] LAZARIDIS, M.; KULMALA, M.; GORBUNOV, B. Z. **Binary Heterogeneous Nucleation at a Non-Uniform Surface.** *J. Aer. Sci.*, 1992, vol. 23, pp. 457-466.
- [41] QIU, D.; ZHANG, M. X. **The Nucleation Crystallography And Wettability Of Mg Grains On Active Al₂y Inoculants In An Mg–10 Wt% Y Alloy.** *J. Alloy Compd.*, 2013, vol. 586, pp. 39–44.
- [42] LI, W. B.; EASTERLING, K. E. **The Influence Of Particle Shape On Zener Drag.** *Acta Metall. Mater.*, 1990, vol. 38, pp. 1045-1052.
- [43] QIAN, M. **Heterogeneous Nucleation on Potent Spherical Substrates During Solidification.** *Acta Mater.*, 2007, vol. 55, pp. 943-953.
- [44] LIU, Z. L., et. al. **The Grain Refining Mechanism of Cast Zinc Through Silver Inoculation.** *Acta Mater.*, 2014, vol. 79, pp. 315-326.
- [45] LIU, Z. L., et. al. **The Effect of Solute Elements on the Grain Refinement of Cast Zn.** *Metall. Mater. Trans. A*, 2013, vol. 44, pp. 4025-4030.
- [46] POLLARD, W. A.; et. al. **The Grain Refinement of Zinc-Aluminum Alloys By Titanium.** *Can. Metall. Q.*, 2013, vol. 13, pp. 535-543.
- [47] LEONE, G.; NIESSEN, P.; KERR, H. **The Mechanism of Grain Refinement During Solidification of Zn-Ti Base Alloys.** *Metall. Mater. Trans. B*, 1975, vol. 6, pp. 503-511.
- [48] KURZ, W.; GIOVANOLA, B.; TRIVEDI, R. **Theory Of Microstructural Development During Rapid Solidification.** *Acta Metall.*, 1986, vol. 34 (5), pp. 823-830.
- [49] LIU, Z. L., et. al. **Grain Refinement of Cast Zinc Through Magnesium Inoculation: Characterisation And Mechanism.** *Mater. Charact.* 2015, vol. 106, pp. 1-10.
- [50] LIU, Z. L., et. al. **Effects of Al Addition on the Structure And Mechanical Properties Of Zn Alloys.** *J. Alloy Compd.* 2016, vol. 687, pp. 885-892.
- [51] LIU, Z. L., et. al. **Effect of Grain Refinement on Tensile Properties of Cast Zinc Alloys.** *Mater. Trans. A.* 2016, vol. 47 (2), pp. 830-841.
- [52] WLODAWER, R. **Directinal Solidification of Steel Castings.** 1 ed. London, UK: Pergamon Press Ltd, 1966. 242 p.
- [53] METALS HANDBOOK. **Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys.** 2^a ed. Editora ASM. Vol.1, 1993.

- [54] BRAGA, E. M. G. F. **Otimização do Processo de Injeção de Zamak**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Instituto Superior de Engenharia do Porto, Porto, PT. 261 f. 215.
- [55] ZAMKOTOWICZ, Z. et al. **Investigation of Grain Refinement Fading in Hypoeutectic Aluminium-Silicon Alloys**. Light Metals 2004. Edited by Alton T. Tabereaux TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2004.
- [56] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E8-13a: Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials**. ASTM International, West Conshohocken, USA, 2013.
- [57] SANTOS, V. L. G. D. et al. **Microstructural Analysis of the Special Steels Produced by Continuous Casting Process**. Materials and Manufacturing Processes, London, UK, v. 27, n. 11, p. 1198-1207, out. 2012. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10426914.2012.663131?journalCode=lmmp20&quickLinkVolume=27&quickLinkIssue=11&quickLinkPage=1198&selectedTab=citation&volume=27>>. Acesso em: 03 mai. 2019.
- [58] BOAROLI, D.; et. al. **Influência da Adição de TiB₂ na Microestrutura, Refinamento de Grão e Resistência à Tração na Liga Zamac 5**. in: 8º Seminário de Inovação e Tecnologia do IFSul, 2019, Sapucaia do Sul. pp. 228 – 236, 2019.
- [59] FARIA, J. D. **Correlações Entre Variáveis Térmicas, Microestrutura e Propriedades Mecânicas das Ligas Al-4%Cu e Al-4%Cu-4%Ag Solidificadas em Regime Transitório**. 2015. 144 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2015.
- [60] AKHIL, K. T.; ARUL, S.; SELLAMUTHU, R. **The Effect of Section Size on Cooling Rate, Microstructure and Mechanical Properties of A356 Aluminium Alloy in Casting**. Procedia Materials Science, [s.l.], v. 5, p.362-368, 2014.
- [61] GOBIEN, J. M. et al. **Mechanical Behavior of Bulk Ultra-Fine-Grained Zn–Al Die-Casting Alloys**. Materials Science And Engineering A, [s.l.], v. 518, n. 1-2, p.84-88, ago. 2009.
- [62] LIMA, D. F. **Análises Macro e Microestrutural e Correlação com a Microdureza de Ligas Zn-Al Solidificadas no Processo de Squeeze Casting**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa. 86 f. 2017.

APÊNDICE A

Dados de Medição do Espaçamento Dendrítico Secundário (λ_2) do Zamac 5 sem TiB_2

Seção de 10 mm			
Medição	Comprimento [μm]	n	λ_2 [μm]
1	56,58	7	9,4
2	39,11	5	9,8
3	71,01	8	10,1
4	93,93	10	10,4
5	65,58	7	10,9
6	58,48	6	11,7
7	131,93	12	12,0
8	235,58	19	13,1
9	39,52	4	13,2
10	171,79	13	14,3
Média		9,1	11,3
Desvio padrão		4,53	1,64

Seção de 13 mm			
Medição	Comprimento [μm]	n	λ_2 [μm]
1	49,49	6	9,9
2	86,73	9	10,8
3	71,07	7	11,8
4	172,18	15	12,3
5	52,41	5	13,1
6	54,5	5	13,6
7	96,68	8	13,8
8	146,7	11	14,7
9	73,63	6	14,7
10	78,71	6	15,7
Média		7,8	13,4
Desvio padrão		3,16	1,84

Seção de 20 mm			
Medição	Comprimento [μm]	n	λ_2 [μm]
1	101,52	8	14,5
2	73,63	6	14,7
3	132,55	10	14,7
4	44,42	4	14,8
5	45,61	4	15,2
6	45,79	4	15,3
7	238,27	15	17,0
8	73,55	5	18,4
9	152,76	9	19,1
10	138,96	8	19,9
Média		7,3	15,2
Desvio padrão		3,50	2,05

Seção de 30 mm			
Medição	Comprimento [μm]	n	λ_2 [μm]
1	69	5	17,3
2	61,32	4	20,4
3	123,03	7	20,5
4	83,95	5	21,0
5	148,45	8	21,2
6	194,43	10	21,6
7	173,55	9	21,7
8	108,95	6	21,8
9	219,37	11	21,9
10	224,67	11	22,5
Média		7,6	21,4
Desvio padrão		2,59	1,46