

ISABELLA ESPARRÉ DUCHÊNE

**VIABILIDADE TÉCNICA DO USO DE LIGAS HIPOEUTÉTICAS
DE ZINCO NA PRODUÇÃO DE MOLDES PERMANENTES PARA
INJEÇÃO DE POLÍMEROS**

SÃO PAULO

2020

ISABELLA ESPARRE DUCHÊNE

**VIABILIDADE TÉCNICA DO USO DE LIGAS DE ZINCO
HIPOEUTÉTICAS NA PRODUÇÃO DE MOLDES PERMANENTES
PARA INJEÇÃO DE POLÍMEROS**

Monografia apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do Título de Engenheiro.

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Prof. Cesar R F Azevedo

São Paulo

Dezembro de 2020

AGRADECIMENTOS

À Nexa Resources, que me introduziu profissionalmente no campo da mineração e metalurgia, e incentivou cada etapa deste trabalho. Em especial, à Juliana Michele Turco, que me convidou a estudar o tema e à Camile Paula Theodoro que acompanhou e apoiou meu desenvolvimento técnico acerca das aplicações e metalurgia das ligas de zinco para fundição.

Ao SENAI, que se dispôs a apoiar e dar continuidade ao estudo deste tema, bem como sugeriu a ideia da inserção das ligas de zinco no mercado dos moldes permanentes.

Ao IZA (*International Zinc Association*) que apoiou este estudo com materiais e informações técnicas e segue presente no desenvolvimento do mercado do zinco.

À Escola Politécnica e ao orientador Professor Cesar R. F. Azevedo, que esteve presente em cada etapa deste desenvolvimento.

Finalmente, aos meus pais, Rosana e Marcos, e meu irmão, Fernando, que me apoiam não só neste, mas em cada ciclo que se inicia e se conclui em minha formação.

RESUMO

O mercado tradicional das ligas de zinco para fundição ainda apresenta alto potencial de desenvolvimento dadas as propriedades notáveis destas ligas frente a um mercado cada vez mais diverso em termos de necessidades e aplicações. Este trabalho busca expandir o mercado das ligas de zinco para fundição discutindo a viabilidade da aplicação destas ligas dentro de um mercado ocupado pelos aços: o mercado dos moldes metálicos para injeção de polímeros. Por meio de uma revisão teórica da metalurgia e propriedades das ligas comerciais de zinco, seguida de uma revisão acerca dos aços ferramenta e principais mecanismos de falhas em moldes metálicos para processos de injeção, o objetivo deste estudo é fomentar uma discussão acerca dos principais pontos potencialmente favoráveis ou desfavoráveis das ligas de zinco-alumínio nesta aplicação e indicar sugestões para um estudo prático desta viabilidade. Conclui-se que as tradicionais ligas de zinco para fundição apresentam algumas propriedades que poderiam reduzir o desempenho de um molde permanente, tais quais a maior susceptibilidade ao desgaste superficial por erosão e possivelmente por fadiga térmica quando comparado aos aços, apesar de seus limites elásticos estarem abaixo do intervalo de pressões máximas usuais de injeção. Por outro lado, estas ligas poderiam contribuir com a redução dos ciclos de injeção e, portanto, com a produtividade. Além disso, o baixo ponto de fusão e boa usinabilidade das ligas de zinco em geral sugerem uma possível redução no tempo de usinagem e produção de moldes mais complexos. Assim sendo, o estudo aponta possíveis oportunidades, mas alguns pontos de atenção no desenvolvimento deste mercado para as ligas de zinco. Por fim, sugere-se a realização de ensaios focados no entendimento do efeito do desgaste por erosão e fadiga decorrente da ciclagem térmica dos ciclos de injeção, bem como o aprofundamento do entendimento da usinabilidade das ligas de zinco. Sugere-se, também, ampliar este estudo não só para as ligas tradicionais hipoeutéticas (ligas Zamac), mas também de ligas com teores mais elevados de alumínio.

ABSTRACT

Zinc alloys' traditional market exhibits high potential for development given the remarkable properties of these alloys towards an increasingly diverse market in terms of needs and applications. This work will study the feasibility of expanding the cast zinc alloys market as polymer injection permanent mould material. A review of the metallurgy and properties of commercial zinc alloys and tool steels and the main failure mechanisms in moulds for injection processes are presented in this paper. The objective of the study is to promote a discussion about the main issues of zinc-aluminium alloys regarding this application and indicate suggestions for further studies. The traditional cast zinc alloys feature some properties that could reduce the performance of permanent moulds such as the greater susceptibility to surface wear by erosion and thermal fatigue. On the other hand, these alloys could contribute to the reduction of injection cycles and, therefore, to increased productivity. Besides, the low melting point and good machinability of zinc alloys suggest a possible reduction in machining time and the possibility of producing more complex moulds. Therefore, the study points out potential opportunities and risks in the development of this market for cast zinc alloys. Finally, further investigations are suggested to assess the viability of cast Zn alloys as a metallic mould material: understanding the effect of erosion and fatigue wear resulting from the thermal variation of injection cycles; deepening the understanding of the machinability of zinc alloys; development of hypereutectic cast Zn alloys.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	vi
ÍNDICE DE FIGURAS	2
ÍNDICE DE TABELAS	4
1. INTRODUÇÃO	5
1.1 O mercado do zinco	6
1.2 Usos do zinco	8
2. LIGAS DE ZINCO PARA FUNDIÇÃO	10
2.1 Microestruturas das ligas do sistema Zn-Al.....	12
2.1.1 Ligas hipoeutéticas	14
2.1.2 Ligas hipereutéticas e hipereutetóides	17
2.2 Propriedades e desempenho.....	20
2.2.1 Influência dos elementos de liga	20
2.2.2 Influência do processo de fundição	28
3. MOLDES METÁLICOS PARA INJEÇÃO DE POLÍMEROS.....	32
3.1 Aços para ferramentas e matrizes	37
3.2 Principais mecanismos de falha em moldes metálicos	43
3.2.1 Fadiga térmica	45
3.2.2 Exemplos de falhas em moldes para injeção de polímeros	48
4. DISCUSSÃO SOBRE A VIABILIDADE TÉCNICA DO USO DE LIGAS DE ZINCO NA PRODUÇÃO DE MOLDES PERMANENTES DE INJEÇÃO DE POLÍMEROS	51
5. CONCLUSÕES	57
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	58
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Demanda e produção global de zinco (em kt) (International Lead and Zinc Study Group: Lead and Zinc Statistics., 2020).....	6
Figura 2 - Consumo setorial de zinco no mundo (IBRAM, 2012).....	7
Figura 3 - Produção brasileira de aço (Instituto Aço Brasil, 2019).....	8
Figura 4 - Diagrama de fases tradicional do sistema Zn-Al indicando a composição de algumas ligas de zinco (Merkley, 2016).....	12
Figura 5 - Diagrama de fases do sistema Zn-Al indicando a composição de algumas ligas de zinco. Este diagrama diferencia os diferentes campos para as fases CFC β e α (Porter, 1994).....	13
Figura 6 - Microestrutura de liga hipoeutética de Zn-Al apresenta dendritas primárias η ricas em Zn, rodeadas pelo eutético $\beta+\eta$. (ICZ - Instituto de Metais Não Ferrosos, 2020).....	15
Figura 7 - Microestrutura de liga hipoeutética de Zn-Al em maior aumento. Dendritas primárias η ricas em Zn, rodeadas pelo eutético $\beta+\eta$ (ICZ - Instituto de Metais Não Ferrosos, 2020).	16
Figura 8 - Microestrutura típica de uma liga hipereutética de Zn-Al (Goodwin, 2020)	18
Figura 9 - Microestrutura típica de uma liga hipereutética de Zn-Al em maior aumento (Goodwin, 2020).....	18
Figura 10 - Microestrutura típica de uma liga hipereutetóide de Zn-Al (Goodwin, 2020).....	19
Figura 11 - Microestrutura típica de uma liga de Zn-Al hipereutetóide ZA-30, indicando as dendritas β parcialmente transformadas no eutetóide $\alpha+\eta$ (Onur Tan & Savaskan, 2020).....	19
Figura 12 - Micrografias do efeito do desgaste na superfície do (a) Zamac 2, (b) ZnAl15Cu1 e (c) ZA27 após ensaio de resistência ao desgaste (Pola, Montesano, Gelfi, & La Vecchia, 2016).	22
Figura 13 - Moldes fabricados com Zamac 2 (Kirksite) (IZA: International Zinc Association, 2020)	23

Figura 14 - Curva volume de desgaste versus distancia de desgaste no ensaio mecânico ilustrando o efeito endurecedor do cobre na fase β (Onur Tan & Savaskan, 2020).....	26
Figura 15 - Efeito da adição de cobre na resistência à tração e alongamento de diferentes ligas de zinco (Paliwa, 1981).....	26
Figura 16 - Ilustração de injetora típica utilizada em processos de fundição sob pressão a câmara quente (Moro & Auras, 2007).....	29
Figura 17 - Ilustração de injetora típica utilizada em processos de fundição sob pressão a câmara fria (Moro & Auras, 2007)	29
Figura 18 - Esquema representativo de uma máquina injetora (Rosato & Rosato, 2001)	33
Figura 19 - Configuração básica de um molde para injeção de polímeros (Rosato & Rosato, 2001).....	34
Figura 20 – Esquema ilustrativo de um molde para injeção de polímeros (BIPLAS Injeção e Ferramenta, 2020)	35
Figura 21 - Exemplo de molde para injeção de termoplásticos (Juntec Injeção Plástica, 2020).....	36
Figura 22 - Molde de aço P-20 projetado para injeção de polímeros (Indiamart, 2020)	42
Figura 23 - Interpretação simplificada do mecanismo de desgaste por fadiga térmica (Buckstegge, Gehricke, & Reichel, 2010).....	46
Figura 24 - Superfície de aço H13 contendo uma rede de trincas térmicas após ser submetida a 4000 ciclos de aquecimento e resfriamento (700°C) (Buckstegge, Gehricke, & Reichel, 2010).	47
Figura 25 - Aspecto geral da vista lateral do molde (a); detalhe do furo utilizado para a montagem (b); detalhe da área de resfriamento (c); detalhe da face do molde (d) (Papageorgiou, Medrea, & Kyriakou, 2013).	49
Figura 26 - Danos superficiais macroscópicos típicos observados nas diferentes zonas (a), (b) e (c) nas falhas do molde de fundição. (a) Zona A; (b) zona B; (c) zona C (Mellouli, Haddar, Köster, & Ayedi, 2012)	50

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades mecânicas de diferentes ligas para fundição sob pressão (Paliwa, 1981).....	10
Tabela 2 - Composição das ligas mais comuns no mercado (norma ASTM B86) (Goodwin, 2020).....	11
Tabela 3 - Trecho da Norma B240-17 descrevendo a composição das ligas Zamac	14
Tabela 4 - Tabela comparativa com as composições das ligas Zamac 3 e 5	16
Tabela 5 - Composições de algumas ligas de zinco para fundição (*Outros: Sn, Si, Cd) (Paliwa, 1981) (Goodwin, 2020)	20
Tabela 6 - <i>Tabela comparativa de diferentes propriedades mecânicas de ligas de zinco sob diferentes processos de fundição (Goodwin, 2020)</i> P: Fundição sob pressão. A: Fundição em areia verde. G: Fundição em molde permanente por gravidade (IZA: International Zinc Association, 2020). L.E.: Limite de escoamento. L.R.: Limite de resistência. A: Alongamento. K: Condutividade térmica. M. E.: Módulo de Elasticidade. D: Dureza (Brinell)	31
Tabela 7 - Exemplos de aços ferramentas e respectivas composições (% em peso) segundo a norma ABNT (à exceção dos teores normais de P: máx. 0,035%; S: máx. 0,040%; Mn: máx. 1,05%; e Si: máx. 0,35%).....	40
Tabela 8 - Características gerais dos aços geralmente utilizados em moldes (Rosato & Rosato, 2001).....	41
Tabela 9 - Propriedades física e mecânicas da alguns tipos de aços ferramenta (Klobcár, 2011) (Edupack, 2019).....	42

1. INTRODUÇÃO

O zinco é um elemento metálico do grupo dos não ferrosos em abundância na crosta terrestre, sendo encontrado sob a forma de minérios sulfetados ou oxidados. É um metal caracterizado pelo potencial de redução relativamente baixo e consequente facilidade de oxidação, justificando sua principal aplicação como proteção anticorrosiva. Além disso, é um metal maleável, com baixo ponto de fusão (419°C) e relativamente dúctil. Suas propriedades lhe conferem importância tecnológica em diversos setores, desde a indústria de base até aplicações nas áreas de saúde e fertilizantes. Suas propriedades anticorrosivas viabilizam sua principal aplicação na galvanização de aços, a fim de prolongar o ciclo de vida de diversos produtos dos setores automobilísticos, de infraestrutura e construção civil e eletrodomésticos. Suas propriedades mecânicas e facilidade de combinação com outros metais, entretanto, também colocam o zinco como um elemento muito utilizado em ligas como latões, bronzes e ligas de fundição, como o Zamac (ASM, 1990).

O zinco apresenta o estado de oxidação +2, reagindo com ácidos não oxidantes, e passível de dissolução em ácido acético. Sendo assim, o zinco também é aplicável na sua forma oxidada, em diversos setores industriais, como na indústria têxtil, cerâmica, de fertilizantes e cosméticos. Além disso, outros compostos de zinco como cloretos, sulfatos e o zinco dietílico são aplicáveis em produtos farmacêuticos como xampus desodorantes ou também em tintas e explosivos (ASM, 1990). Apesar de todas estas aplicações tecnológicas, o zinco apresenta um papel biológico muito importante, sendo essencial para o sistema imunológico humano e utilizado, desta maneira, na indústria farmacêutica (Prasad, 2020). Além dessa imensa variedade de aplicações e usos, o zinco metálico puro era desconhecido até meados do século XVI. Entretanto, o zinco já era utilizado em ligas de bronze e latão desde os tempos do Império romano, e há vestígios de sua produção em larga escala na Índia datada do ano de 1200 d.C. (Goodwin, 2020).

1.1 O mercado do zinco

Por suas aplicações que variam desde proteções anticorrosivas até componentes nutricionais, o zinco contribui com cerca de U\$ 40 bilhões ao ano para a economia mundial (ICZ - Instituto de Metais Não Ferrosos, 2020) e a demanda mundial de zinco refinado alcançou 13,7 kt de zinco em 2019 (**Figura 1**) (International Lead and Zinc Study Group: Lead and Zinc Statistics, 2020).

O mercado que comprehende este metal é principalmente impulsionado pelas indústrias automobilística, construção civil e de eletrodomésticos, tendo em vista que sua principal aplicação é a utilização para revestimentos metálicos contra a corrosão, principalmente o aço. Na forma de compostos químicos, contudo, o zinco é amplamente empregado também nos setores agrícolas, cerâmicos, têxteis e de cosméticos. Esta variada gama de aplicações se dá pelo caráter abundante deste elemento na crosta terrestre, com reservas que ultrapassam 480 milhões de toneladas dentre os cinco continentes suas propriedades anticorrosivas e facilidade de combinações com outros metais. Em 2019, a maior parte da demanda mundial de zinco concentrou-se na China, sendo os maiores produtores em termos de volume a China, Austrália, Peru, Estados Unidos e Canadá (Neves, 2007).

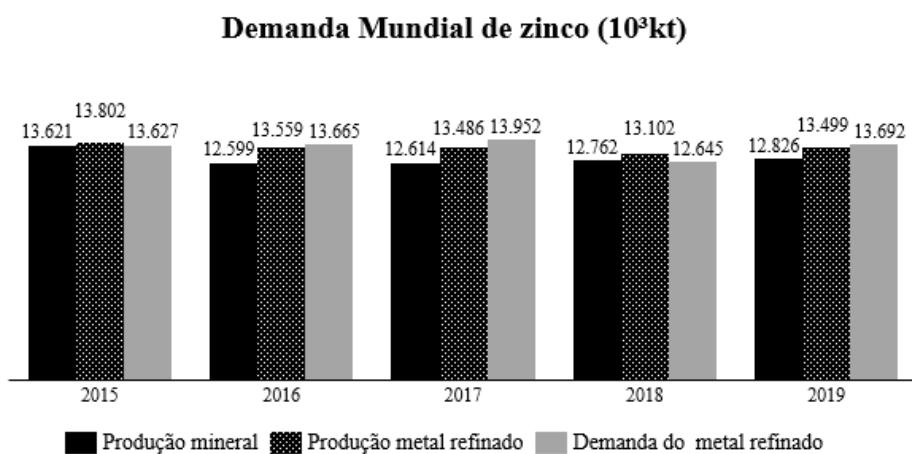


Figura 1 - Demanda e produção global de zinco (em kt) (International Lead and Zinc Study Group: Lead and Zinc Statistics., 2020)

As reservas de zinco no Brasil alcançam 6,5 milhões de toneladas, a maioria no Estado de Minas Gerais, mas também distribuídas entre Mato Grosso, Paraná e Pará. O mercado interno de zinco no país sofreu forte crescimento até meados de 2010, quando a crise econômica afetou setores importantes da economia atrelados à demanda de zinco e manteve a demanda relativamente estável desde então. Em 2011, o consumo aparente de zinco no país alcançou o patamar de 256 mil toneladas (IBRAM, 2012).

A aplicação mais relevante do zinco em termos de volume é como revestimento protetor para galvanização de aços, seguida de aplicações em ligas de zinco, bronze e latão, como esquematizado na **Figura 2**. Além disso, o zinco pode ser também utilizado nas indústrias químicas, agro e cerâmica. Outro aspecto relevante industrialmente do zinco é seu caráter reciclável. Cerca de 30% da produção mundial deste metal provém da reciclagem sucatas. O zinco pode ser reciclado de resíduos industriais e sucatas de fundição, rebarbas, sucatas de usinagem ou produtos descartados (Neves, 2007).

Consumo setorial de zinco no mundo

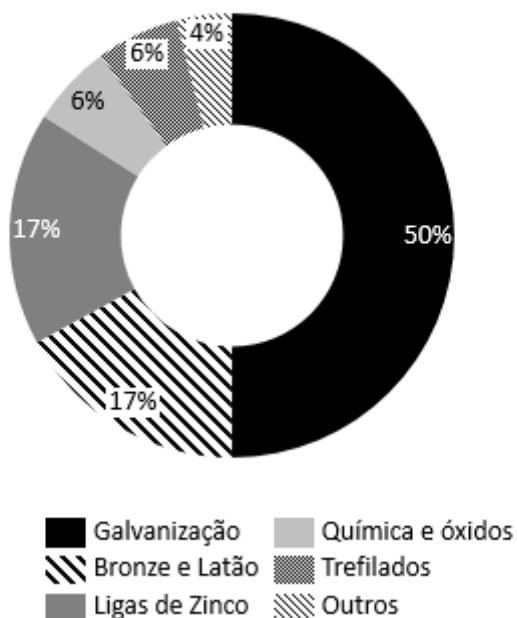


Figura 2 - Consumo setorial de zinco no mundo (IBRAM, 2012)

1.2 Usos do zinco

A galvanização é um processo de revestimento metálico para proteção catódica comumente utilizado em aços, obtido por meio da imersão ou eletrodeposição. A demanda de zinco para esta aplicação específica não só é a mais relevante em termos de volume, como também apresenta alto potencial de crescimento. Essa correlação existe principalmente pois a galvanização é um processo ligado ao desenvolvimento de importantes setores econômicos, como o da construção civil, infraestrutura e automobilístico, responsáveis pela maior parte do consumo de chapas galvanizadas.

Especificamente no caso do Brasil, a indústria siderúrgica, que alimenta parte importante destes setores, passou por um crescimento desde a década de 1970 e hoje contribui significativamente para o PIB brasileiro. A venda de produtos galvanizados em 2018 representou cerca de 30% das vendas domésticas de produtos siderúrgicos (Instituto AçoBrasil, 2019). O gráfico mostrado na **Figura 3** ilustra o crescimento da produção brasileira de aço bruto, desde 1970.

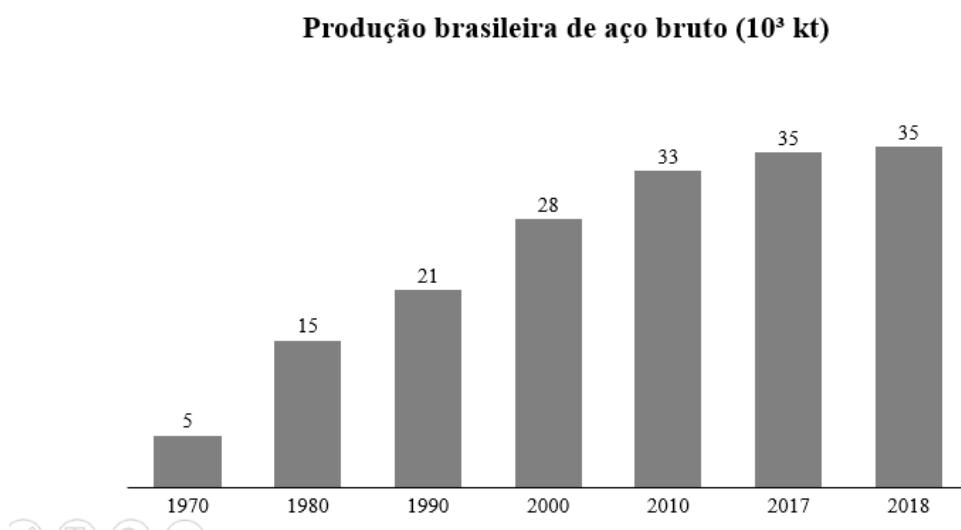


Figura 3 - Produção brasileira de aço (Instituto Aço Brasil, 2019).

A segunda aplicação mais relevante do zinco em termos de volume é em ligas de latões e bronzes, aplicáveis na fabricação de tubos, conexões, torneiras, fechaduras, cadeados e

diversos outros utensílios, conferindo ductilidade, maleabilidade e propriedades anticorrosivas à liga (ASM, 1990).

Ademais, o zinco é aplicável principalmente em ligas de zinco para fundição sob pressão. As ligas mais utilizadas para fundição sob pressão são comercialmente denominadas Zamac (ligas de zinco, alumínio, cobre e magnésio). Propriedades de alta fluidez, baixo ponto de fusão (385°C) e facilidade de serem revestidas por eletrodeposição (cobreção, cromação e niquelação) incentivam esta aplicação. Além disso, as ligas de zinco não poluem (ASM, 1990). Devido à sua alta fluidez, em paredes muito mais finas do que outras ligas de fundição sob pressão e sob tolerâncias dimensionais mais restritas (ASM, 1990).

Por fim, o zinco é aplicado industrialmente também na forma não metálica, como óxido, cloreto ou sulfeto. Na forma de óxido de zinco, uma aplicação importante deste elemento é na vulcanização da borracha na fabricação de pneumáticos. Também é empregado na indústria cerâmica no acabamento superficial de cerâmicos, potencializando propriedades como brilho e resistência. Além disso, é aplicável como micronutriente em fertilizantes e na nutrição animal, na indústria agropecuária.

No entanto, o mercado tradicional das ligas de zinco para fundição ainda apresenta alto potencial de desenvolvimento dadas as propriedades notáveis destas ligas frente a um mercado cada vez mais diverso em termos de necessidades e aplicações. O presente trabalho busca expandir o mercado das ligas de zinco para fundição discutindo a viabilidade da aplicação destas ligas dentro de um mercado ocupado pelos aços: o mercado dos moldes metálicos para injeção de polímeros. O próximo capítulo reúne uma introdução teórica sobre as ligas de zinco mais comuns a fim de prover insumos para a discussão final.

2. LIGAS DE ZINCO PARA FUNDIÇÃO

As ligas de zinco começaram a ganhar espaço no mercado por volta da década de 1940, com a criação e popularização das ligas Zamac 3 e 5, ambas ligas com aproximadamente 4%Al com diferentes teores de cobre. Durante a 2^a guerra, a utilização destas ligas se difundiu devido à escassez de cobre como um substituto do bronze na manufatura de rolamentos. De fato, as ligas apresentavam propriedades mecânicas notáveis, afinidade com os lubrificantes utilizados nos rolamentos e baixo coeficiente de atrito (Paliwa, 1981). Até meados da década de 60, as ligas de zinco eram fundamentalmente utilizadas nos EUA na fundição sob pressão com as ligas Zamac, dividindo este mercado com outras ligas de alumínio, magnésio ou cobre, já que exibiam propriedades mecânicas notáveis em comparação com outras ligas. A **Tabela 1** mostra algumas propriedades mecânicas de duas ligas de zinco-alumínio (Zamac 3 e Zamac 5) em comparação com as propriedades das ligas mais comuns de alumínio, magnésio e cobre.

Propriedade	Zamac 3	Zamac 5	Ligas de Al	Ligas de Mg	Ligas de Cu
Limite de resistência (MPa)	283	324	228-331	214-234	379-586
Alongamento (%)	10	7	2,5-9	31-34	55-85
Dureza Brinell	82	91	50-80	63	120-160
Resistencia ao impacto, Charpy (J)	58,3	65	2,7-11,3	2,7	54-95

Tabela 1 - Propriedades mecânicas de diferentes ligas para fundição sob pressão (Paliwa, 1981).

No entanto, na década de 60 o crescimento do mercado de injeção de termoplásticos tomou parte do mercado atendido por estas ligas. Desta maneira, se iniciou uma série de investimentos a fim de manter a competitividade no mercado de termoplásticos, a fim de viabilizar melhores propriedades em altas temperaturas, acabamento e geometrias mais refinadas, além de um intenso mapeamento e otimização dos parâmetros dos processos de fundição sob pressão. Na tentativa de obter ligas com propriedades de fluênciia melhores, surgiu a liga ZA-12 com teores mais elevados de Al (10.5-11.5%). Apesar desta liga não apresentar propriedades de fluênciia notáveis quando comparada com as ligas Zamac tradicionais, seus teores mais elevados de alumínio favorecem as propriedades

mecânicas, além de ser propícia para fundição por gravidade. Outras ligas semelhantes surgiram em seguida, como as ligas ZA-8 e ZA-27. (Paliwa, 1981)

Atualmente existem mais de 25 ligas de zinco utilizadas para fundição e especificadas com normas internacionais, sendo 11 delas especificamente para fundição sob pressão. A tabela abaixo lista as composições de alumínio, cobre e magnésio das principais ligas de zinco para fundição, de acordo com a norma ASTM B86 (Goodwin, 2020). Importante comentar que estes não são os únicos elementos normatizados para estas ligas, que também apresentam quantidades de ferro, chumbo, cádmio, estanho, níquel, cromo e silício em diferentes composições minoritárias a depender da liga. Os elementos mais relevantes em termos de composição, contudo, são os listados abaixo na **Tabela 2**.

	Al%	Cu%	Mg%
Zamac 2	3,7-4,3	2,6-3,3	0,02-0,6
Zamac 3	3,9-4,3	<0,1	0,03-0,06
Zamac 5	3,9-4,3	0,7-1,2	0,02-0,8
Zamac 7	3,7-4,6	<0,1	0,005-0,02
ZA8	8,0-08,8	0,8-1,3	0,01-0,03
ZA12	10,5-11,5	0,5-1,2	0,01-0,02
ZA27	25-28	2,2,5	0,02-0,05
ACuZinc5	2,5-3,3	5,0-6,0	0,02-0,05
ACuZinc10	2,5-3,4	10,0-11,0	0,02-0,05
ALZEN 305	30	5	0,01-0,02
ALZEN 501	50	1	0,01-0,02
ZEP	14-16	0,8-1,2	0,025-0,035

Tabela 2 - Composição das ligas mais comuns no mercado (norma ASTM B86) (Goodwin, 2020).

2.1 Microestruturas das ligas do sistema Zn-Al

O efeito positivo da adição de alumínio foi comprovado desde o início do desenvolvimento das ligas de zinco por aumentar a fluidez da liga, o refinamento do grão e as propriedades mecânicas (Paliwa, 1981). A fluidez da liga é a capacidade do metal líquido de preencher as cavidades do molde, portanto é uma propriedade muito relevante para ligas desenvolvidas por fundição. Desta maneira, grande parte das propriedades das ligas comerciais de zinco são baseadas no sistema Zn-Al, além de outras menores adições de elementos como o cobre ou magnésio, usualmente. Para aplicações muito específicas envolvendo necessidades maiores de resistência a fluência, por exemplo, algumas destas ligas ainda recebem adições de outros elementos como cromo ou titânio (Paliwa, 1981). Para compreender a maneira como o alumínio influencia uma liga de zinco, é importante entender o diagrama de fases binário Zn-Al (vide **Figura 4**).

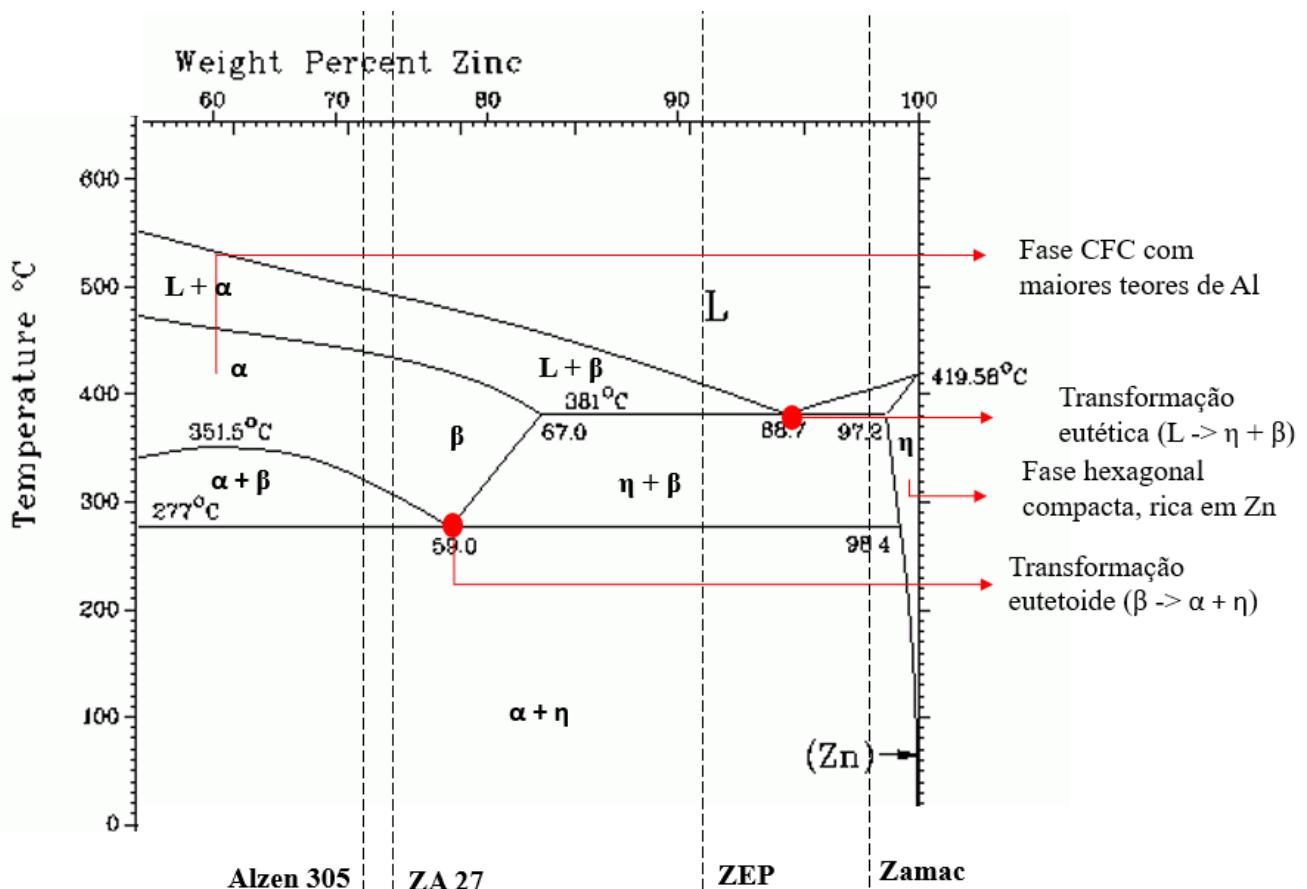


Figura 4 - Diagrama de fases tradicional do sistema Zn-Al indicando a composição de algumas ligas de zinco (Merkley, 2016).

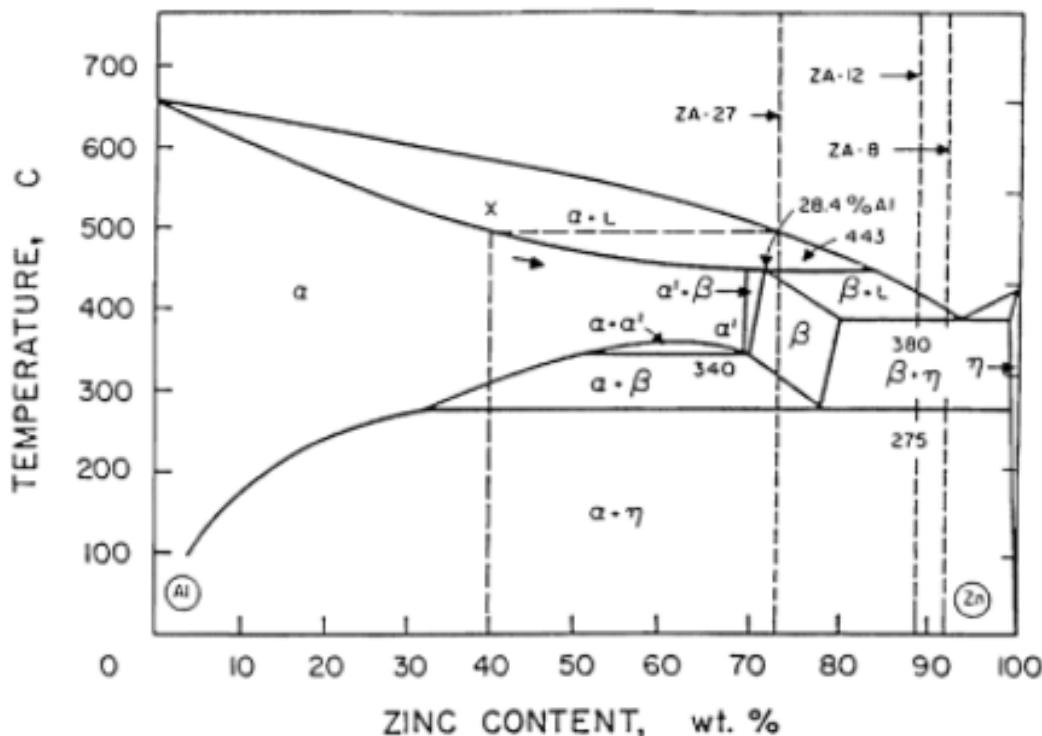


Figura 5 - Diagrama de fases do sistema Zn-Al indicando a composição de algumas ligas de zinco. Este diagrama diferencia os diferentes campos para as fases CFC β e α (Porter, 1994).

Basicamente, existem três tipos de soluções no diagrama de fases Zn-Al (vide **Figura 4**): a fase líquida, a solução sólida de Zn-Al cúbica de faces centradas (CFC) e a solução sólida hexagonal compacta (HC), rica em Zn (Chen & Chang, 1993). Na literatura, entretanto, existem algumas divergências quanto à nomenclatura e classificações da fase CFC. A maioria dos artigos mais atuais classificam a fase CFC em α e β , sendo α a fase com teores mais elevados de alumínio. O diagrama acima (vide **Figura 4**), retirado de um artigo mais tradicional sobre o sistema Zn-Al, não adota essa divisão e inclui ambas as fases CFC dentro do mesmo campo. Algumas fontes, inclusive, citam mais um campo, α' , com uma composição intermediária entre α e β (vide **Figura 5**). É um consenso, contudo, que o sistema zinco-alumínio sofre uma transformação eutética: a 381°C e 6% de Al no sistema Zn-Al (Goodwin, 2020). Os produtos desta transformação são:

- **Fase η :** rica em Zn, esta fase hexagonal compacta tem composição de 1% Al na temperatura eutética.
- **Fase β :** de estrutura CFC e composição 17,2% Al na temperatura eutética, esta fase é instável abaixo de 275°C. Neste ponto, a fase β sofre uma transformação eutetóide, em condições de equilíbrio. Os produtos desta transformação formam

uma mistura fina e lamelar de uma microestrutura α (rica em alumínio, CFC) + η , cuja composição é similar à eutética.

Desta maneira, as ligas de zinco podem ser classificadas de acordo com a sua composição de alumínio em:

- Ligas hipoeutéticas (ZAMAC)
- Ligas hipereutéticas (ZA12, ZEP)
- Ligas hipereutetóides (ZA27, Alzen)

2.1.1 Ligas hipoeutéticas

As ligas hipoeutéticas de zinco para fundição são as mais comuns comercialmente. Conhecidas como as ligas Zamac, são geralmente ligas utilizadas em processos de fundição sob pressão a câmara quente. Este tipo de processo de fundição confere alta precisão e tolerâncias dimensionais às peças, além de ciclos reduzidos de injeção quando comparados aos processos de injeção a câmara fria (IZA: International Zinc Association, 2020). Como nota-se na **Tabela 3**, as ligas Zamac encontram-se na parte hipoeutética do diagrama de fases do Zn-Al (**Figura 4**), ao passo que as ligas ZA-8, ZA-12 e ZA-27 apresentam teores de alumínio superiores à composição eutética. Dentre as ligas Zamac, o teor de alumínio se mantém. O teor de cobre, por sua vez, varia conforme a liga Zamac; apresentando menores teores no Zamac 3 e maiores no Zamac 2. A composição da liga Zamac 7, por sua vez, se diferencia do Zamac 3 e 5 por seu nível mais baixo de magnésio na composição.

	Alloy 3 ^{A,B,C,D} Zamac 3 (AG40A) (Z33524)	Alloy 7 ^{A,B,C,D} Zamac 7 (AG40B) (Z33526)	Alloy 5 ^{A,B,C,D} Zamac 5 (AC41A) (Z35532)	Alloy 2 ^{A,B,C,D} Zamac 2 (AC43A) (Z35544)	ZA-8 ^{B,C,E} ZA-8 (Z35637)	ZA-12 ^{B,C,E} ZA-12 (Z35632)	ZA-27 ^{B,C,E} ZA-27 (Z35842)
Color Code ^F	None	Brown	Black	Green	Blue	Orange	Purple
Element							
Aluminum	3.9-4.3	3.9-4.3	3.9-4.3	3.9-4.3	8.2-8.8	10.8-11.5	25.5-26.0
Magnesium	0.03-0.06	0.010-0.020	0.03-0.06	0.025-0.05	0.02-0.03	0.02-0.03	0.012-0.020
Copper	0.10 max	0.10 max	0.7-1.1	2.7-3.3	0.9-1.3	0.5-1.2	2.0-2.5
Iron, Max	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.05	0.07
Lead, Max	0.0040	0.0030	0.0040	0.0040	0.005	0.005	0.005
Cadmium, Max	0.0030	0.0020	0.0030	0.0030	0.005	0.005	0.005
Tin, Max	0.0015	0.0010	0.0015	0.0015	0.002	0.002	0.002
Nickel	---	0.005-0.020	---	---	---	---	---
Zinc ^G	Remainder	Remainder	Remainder	Remainder	Remainder	Remainder	Remainder

Tabela 3 - Trecho da Norma B240-17 descrevendo a composição das ligas Zamac

Como explicitado no diagrama de fases Zn-Al (**Figura 4**), o **teor de alumínio** das ligas Zamac tem uma faixa de composição em torno de 4%, ou seja, ligeiramente abaixo da composição eutética à 6% Al. Este eutético está relacionado a um aumento da fluidez da liga e a redução da temperatura de fusão, características muito importantes na fundição (Goodwin, 2020). Desta maneira, a composição típica de uma liga Zamac geralmente

apresenta dendritas primárias η ricas em Zn, rodeadas pelo eutético lamelar interdendrítico. Nas **Figuras 6 e 7**, a análise metalográfica de uma liga Zamac 5, que foi atacada com Nital 2%, evidencia as dendritas primárias da fase hexagonal rica em Zn, em branco, rodeadas pelo “eutético interdendrítico $\beta+\eta$ ”. No entanto, com a decomposição eutetóide da fase β , formam-se “plquetas” mais finas de uma fase rica em alumínio (α , CFC) rodeadas de uma matriz rica em zinco (η , HC) (Goodwin, 2020). A literatura (El-khair, 2003) (Paliwa, 1981) (Goodwin, 2020) apresenta algumas interpretações divergentes da microestrutura interdendrítica, uma vez que qualquer solidificação fora do equilíbrio não segue necessariamente a composição e sequência de solidificação e de decomposições no estado sólido proposta no diagrama de fases. Sendo assim, alguns autores (Goodwin, 2020) se referem à microestrutura interdendrítica como o eutético $\beta + \eta$, outros ao eutetóide $\alpha + \eta$ (El-khair, 2003), ou frações volumétricas de ambos, como será apresentado adiante.

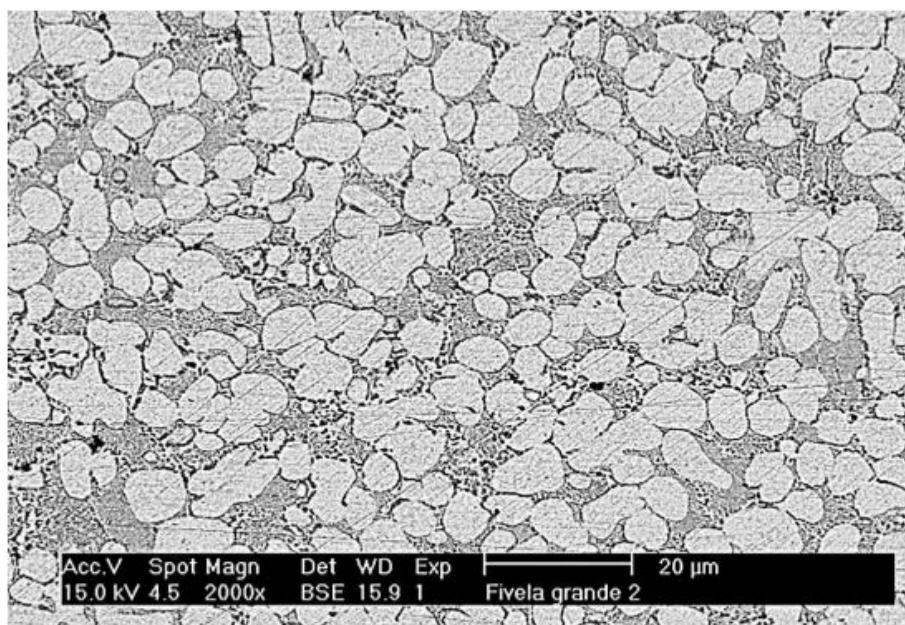


Figura 6 - Microestrutura de liga hipoeutética de Zn-Al apresenta dendritas primárias η ricas em Zn, rodeadas pelo eutético $\beta+\eta$. (ICZ - Instituto de Metais Não Ferrosos, 2020)

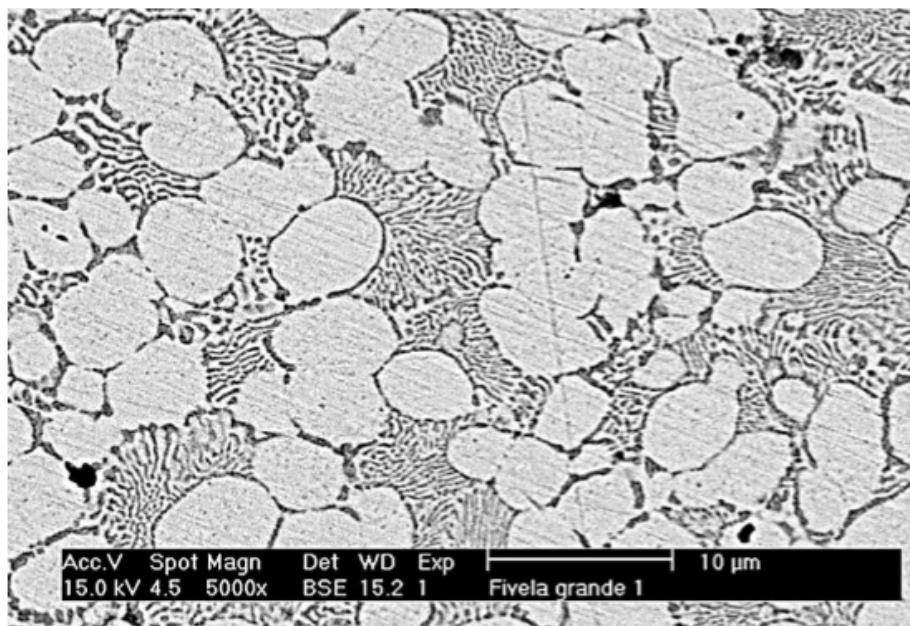


Figura 7 - Microestrutura de liga hipoeutética de Zn-Al em maior aumento. Dendritas primárias η ricas em Zn, rodeadas pelo eutéctico $\beta+\eta$ (ICZ - Instituto de Metais Não Ferrosos, 2020).

Como já mencionado, o alumínio está relacionado com o aumento de fluidez da liga. Entretanto, ao ultrapassar os 4,3% em sua composição, o teor de alumínio pode começar a prejudicar as propriedades de resistência ao impacto da liga (ICZ - Instituto de Metais Não Ferrosos, 2020), por isso as ligas hipoeutéticas mais usuais se encontram nesta faixa de composição, como ilustrado no diagrama da **Figura 4**. Além do alumínio, outro importante elemento das ligas Zamac é o cobre. De fato, a grande diferença entre as ligas Zamac mais comuns comercialmente (ligas 3 e 5) é o teor de cobre em sua composição (**Tabela 3; Tabela 4**).

Elemento (%)	Zamac 3		Zamac 5	
	mín	máx	mín	máx
Zinco (Zn)	95,5	-	94,5	-
Alumínio (Al)	3,9	4,3	3,9	4,3
Magnésio (Mg)	0,03	0,06	0,03	0,06
Cobre (Cu)	-	0,1	0,7	1,1
Ferro (Fe)	-	0,035	-	0,035
Chumbo (Pb)	-	0,004	-	0,004
Cádmio (Cd)	-	0,003	-	0,003
Estanho (Sn)	-	0,0015	-	0,0015

Tabela 4 - Tabela comparativa com as composições das ligas Zamac 3 e 5

O aumento do **teor de cobre** nas ligas de Zn-Al é responsável por melhorar a resistência à tração, desempenho de fluência, dureza e resistência ao atrito da liga. Estas são as propriedades nas quais o Zamac 5 supera o Zamac 3. Entretanto, este aumento também exerce um efeito negativo na ductilidade da liga Zamac 5 em comparação com o Zamac 3. Na composição da microestrutura da fase eutética de uma liga Zamac, é possível notar que cobre permanece em solução sólida na fase primária η . Assim que a % de Cobre na liga supera os 2%, é possível identificar precipitados de CuZn4. Este é o caso da liga Zamac 2, cuja principal característica é o alto teor de cobre (ICZ - Instituto de Metais Não Ferrosos, 2020). O efeito do teor de alumínio e cobre em ligas de zinco será explorado em detalhes no próximo capítulo. Por fim, o magnésio é elemento de liga minoritário nas ligas hipoeutéticas. Suas principais contribuições são no aumento da resistência à corrosão, neutralização de impurezas e melhora na resistência à impactos e dureza. É importante, contudo, que o teor de magnésio não exceda 0.05%, pois pode reduzir a fluidez da liga de maneira prejudicial (ICZ - Instituto de Metais Não Ferrosos, 2020).

2.1.2 Ligas hipereutéticas e hipereutetóides

A microestrutura de uma liga hipereutética Zn-Al, diferentemente de uma liga hipoeutética, apresenta dendritas ricas em alumínio rodeadas pelo eutético $\beta+\eta$ e/ou o eutetóide $\eta + \alpha$, a depender do equilíbrio da solidificação, como pode-se entender pela sequência de solidificação do diagrama na **Figura 4**. Na **Figura 8**, pode-se observar as dendritas (cinza escuro) rodeadas pelo eutético (cinza claro). As dendritas β , por sua vez, sofrem uma transformação eutetóide em uma fina microestrutura lamelar $\eta + \alpha$, que pode ser observada no ponto 2 da **Figura 9**. Quando comparadas as microestruturas de ligas hipereutéticas do sistema Zn-Al, como as ligas ZA-8 e ZA-12, nota-se que a grande diferença entre elas é a proporção da fase dendrítica β , maior conforme o teor de alumínio aumenta na liga (Goodwin, 2020). Importante comentar que dependendo da velocidade de solidificação da liga, a fase β poderá sofrer decomposição eutetóide. Ligas com teores mais elevados de alumínio (como a ZA-27) apresentam como microestrutura típica dendritas primárias ricas em alumínio, com filmes interdendríticos do eutético/eutetóide cada vez mais finos quanto maior o teor de alumínio. A coloração esbranquiçada na microestrutura mostrada na **Figura 8** é maior conforme o teor de alumínio aumenta, mais rico no centro das dendritas (Goodwin, 2020). Além disso, alguns estudos citam que o aumento do teor de alumínio implica no refinamento da fase η resultante da decomposição

eutética, como ilustrado na **Figura 11** (El-khair, 2003). O mesmo estudo também diferencia a microestrutura de ligas com teores de alumínio maiores de 30% uma vez que estes apresentam dendritas α ricas em alumínio, em vez da a fase majoritariamente β suscetível à reação eutetóide.

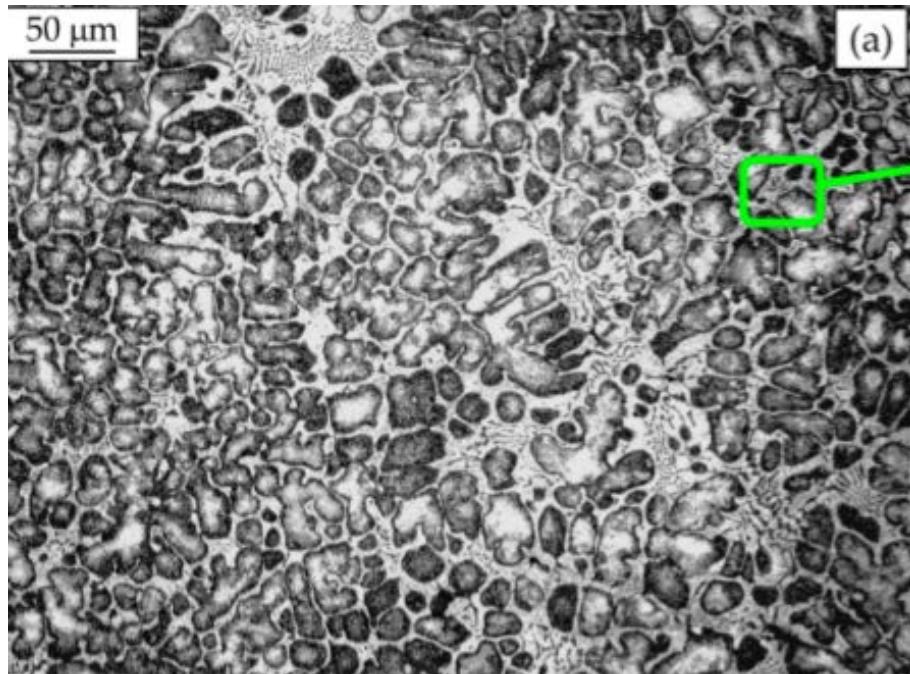


Figura 8 - Microestrutura típica de uma liga hipereutética de Zn-Al (Goodwin, 2020)

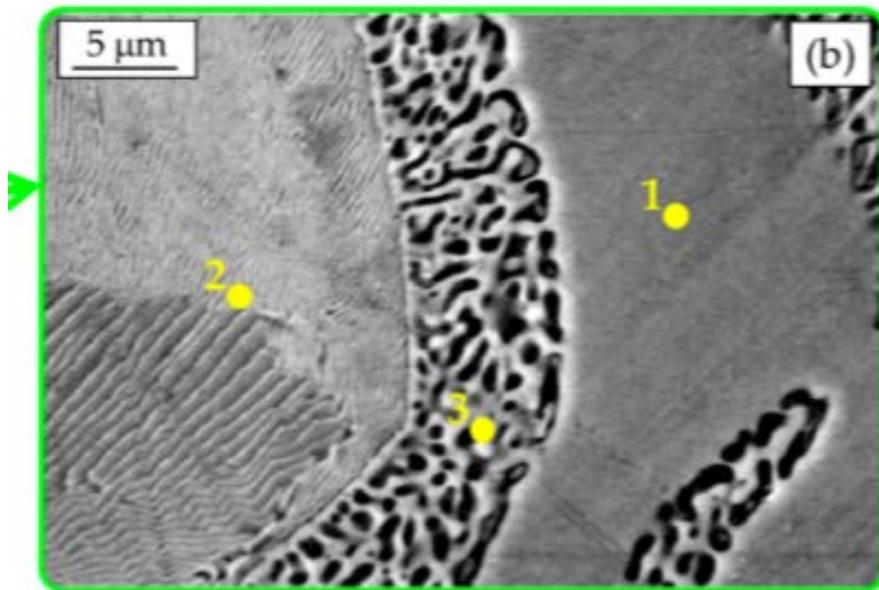


Figura 9- Microestrutura típica de uma liga hipereutética de Zn-Al em maior aumento (Goodwin, 2020)

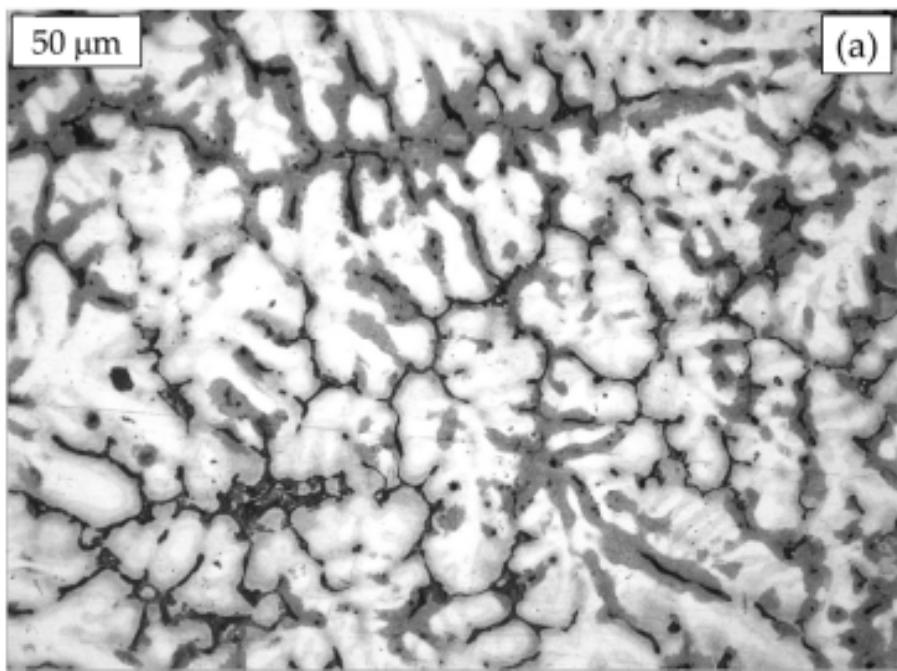


Figura 10 - Microestrutura típica de uma liga hipereutetóide de Zn-Al (Goodwin, 2020).

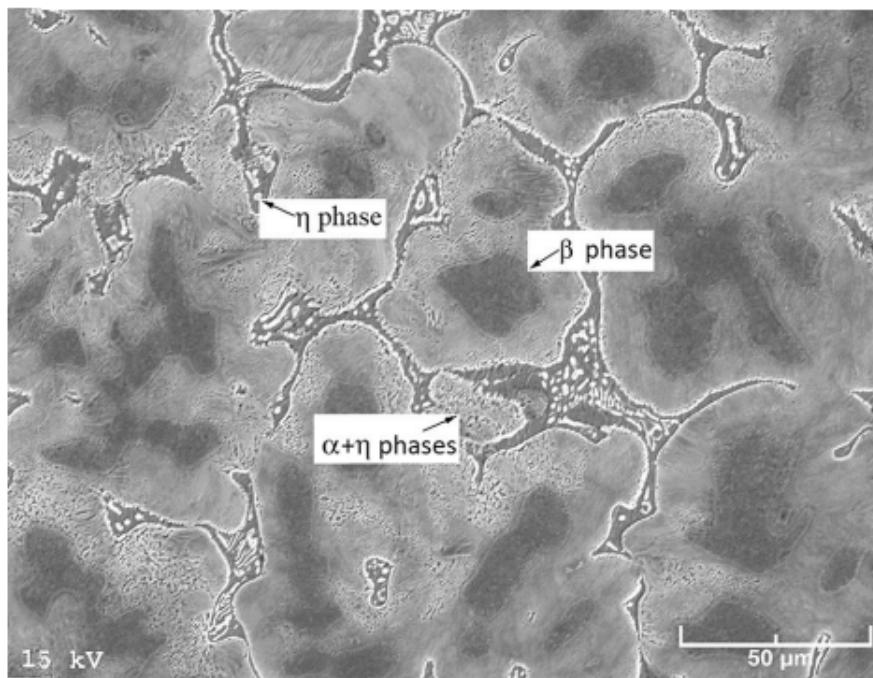


Figura 11 - Microestrutura típica de uma liga de Zn-Al hipereutetóide ZA-30, indicando as dendritas β parcialmente transformadas no eutetóide $\alpha+\eta$ (Onur Tan & Savaskan, 2020)

2.2 Propriedades e desempenho

2.2.1 Influência dos elementos de liga

Como já mencionado, tradicionalmente as ligas de Zinco eram utilizadas em processo de fundição sob pressão, principalmente as ligas hipoeutéticas Zamac 3 e 5. Estas ligas apresentam teores de Alumínio mais baixos, em torno de 3.9% a 4.3%, e teores de cobre variantes entre si. Estes teores de alumínio mais baixos permitem o seu processamento em fundição sob pressão à câmara quente, conferem boa resistência ao impacto, mas também pioram o desempenho de algumas propriedades como o desgaste superficial e desempenho em temperaturas elevadas (ICZ - Instituto de Metais Não Ferrosos, 2020). Desta maneira, uma série de desenvolvimentos com o intuito de melhorar as propriedades de fluência de ligas de Zn para fundição sob pressão foi iniciada. Por volta da metade da década de 1960, ligas como a nº 14 e a nº 16 contendo teores mais elevados de cobre, titânio e cromo, e baixíssimos teores de alumínio (**Tabela 5**). De fato, a liga nº 16 apresenta propriedades mecânicas interessantes e atualmente ainda é utilizada em aplicações cujas propriedades de resistência à fluência são desejáveis. As ligas nº 8, 12 e 27, por sua vez, apresentam teores mais elevados de alumínio, em ordem crescente, e situam-se no lado hipereutético/hipereutetóide do diagrama de fases Zn-Al. Todas apresentam em sua microestrutura dendritas ricas em Al, proporcionalmente mais representativas ao nível de teor de alumínio em suas ligas (Paliwa, 1981).

Liga	Al%	Cu%	Mg%	Cr%	Ti%	Fe%	Pb%	Ni%	Outros * %
Zamac 2	3,7-4,3	2,6-3,3	0,02-0,6	-	-	<0,005	<0,005	-	<0,006
Zamac 3	3,7-4,4	<0,1	0,02-0,7	<0,02	-	<0,005	<0,005	<0,02	<0,041
Zamac 5	3,7-4,5	0,7-1,2	0,02-0,8	<0,02	-	<0,005	<0,005	<0,02	<0,041
Zamac 7	3,7-4,6	<0,1	0,005-0,02	<0,02	-	<0,005	<0,003	0,005-0,02	<0,040
ZA8	8,0-08,8	0,8-1,3	0,01-0,03	<0,01	-	<0,0075	<0,006	<0,01	<0,012
ZA12	10,5-11,5	0,5-1,2	0,01-0,02	<0,01	-	<0,0075	<0,006	<0,01	<0,018
ZA27	25-28	2,2,5	0,02-0,05	<0,01	-	<0,0075	<0,006	<0,01	<0,012
Alloy n •16	0,01-0,04	1,0-1,5	<0,02	0,10-0,20	0,15-0,25	<0,04	<0,005	-	<0,009

Tabela 5- Composições de algumas ligas de zinco para fundição (*Outros: Sn, Si, Cd) (Paliwa, 1981) (Goodwin, 2020)

À exceção da liga nº16, que apresenta teores muito baixos de alumínio, muitas das propriedades mecânicas e térmicas das ligas Zn-Al estão relacionadas o efeito da adição

de alumínio em sua microestrutura. O **alumínio** está relacionado com o aumento de fluidez da liga e redução da temperatura de fusão, características desejáveis em ligas para fundição. Entretanto, ao ultrapassar os 4.3% em sua composição, o teor de alumínio pode começar a prejudicar as propriedades de resistência ao impacto da liga, por isso é recomendado que ligas para fundição sob pressão hipoeutéticas não ultrapassem essa composição de alumínio (ICZ - Instituto de Metais Não Ferrosos, 2020). Basicamente, pode-se entender que independentemente de a liga ser hipoeutética ou hipereutética, uma melhora nas propriedades mecânicas da liga pode ser obtida com um aumento do teor de alumínio (Goodwin, 2020).

No caso das ligas hipereutéticas/hipereutetóides, maiores teores de alumínio significam melhores propriedades mecânicas uma vez que significam maiores frações de fases dendrítica β , cuja dureza é maior que as fases ricas em Zn. Alguns estudos mostram que ligas de zinco com teores de 5-20% tinham suas propriedades mecânicas (dureza e resistência à fratura) melhoradas com a adição de alumínio, enquanto a resistência ao impacto era prejudicada como uma consequência do aumento da fração volumétrica das dendritas de fase β , cuja dureza é maior (Hekimoglu & Savaskan, 2014). No caso de ligas hipoeutéticas, mostrou-se que também pode-se estabelecer uma relação entre a adição de alumínio e algumas propriedades mecânicas das ligas, como dureza, alongamento e tensão máxima de cisalhamento. De acordo com o estudo, maiores teores de alumínio proporcionam mecanismos de endurecimento como o refinamento dos grãos, e endurecimento resultante da formação do eutético. (Liu, Li, Jiang, Li, & Zhang, 2016).

Os teores de alumínio e a microestrutura correspondente no sistema Zn-Al também tem grandes influências nas propriedades tribológicas das ligas de zinco. Apesar da resistência ao desgaste não ser uma propriedade intrínseca do material, dependendo dos fatores tribológicos do sistema, diversos autores concordam em alguns pontos relacionados a estas propriedades (Goodwin, 2020). Primeiramente, quanto às ligas com baixos teores de alumínio (hipoeutéticas) as ligas Zamac 2 e 3 já foram estudadas em frente a outras ligas com maiores teores de alumínio a fim de entender este tipo de característica. Em termos de desempenho da resistência ao desgaste, no mesmo sistema, a liga Zamac 3 apresentou resultado inferior devido à baixa dureza da fase primária rica em Zn, em comparação com a liga Zamac 2, cuja dureza é mais elevada em decorrência do teor mais alto de cobre em sua composição. Por outro lado, as ligas com teores mais elevados de alumínio, como a liga ZA-27, apresentaram desempenho superior ao Zamac 2, uma vez

que a formação de óxidos ao longo da superfície onde ocorreu o desgaste abrasivo acabou servindo de proteção mecânica. Estes óxidos podem ser observados nas **Figuras 12-a** a **12-c** (Pola, Montesano, Gelfi, & La Vecchia, 2016).

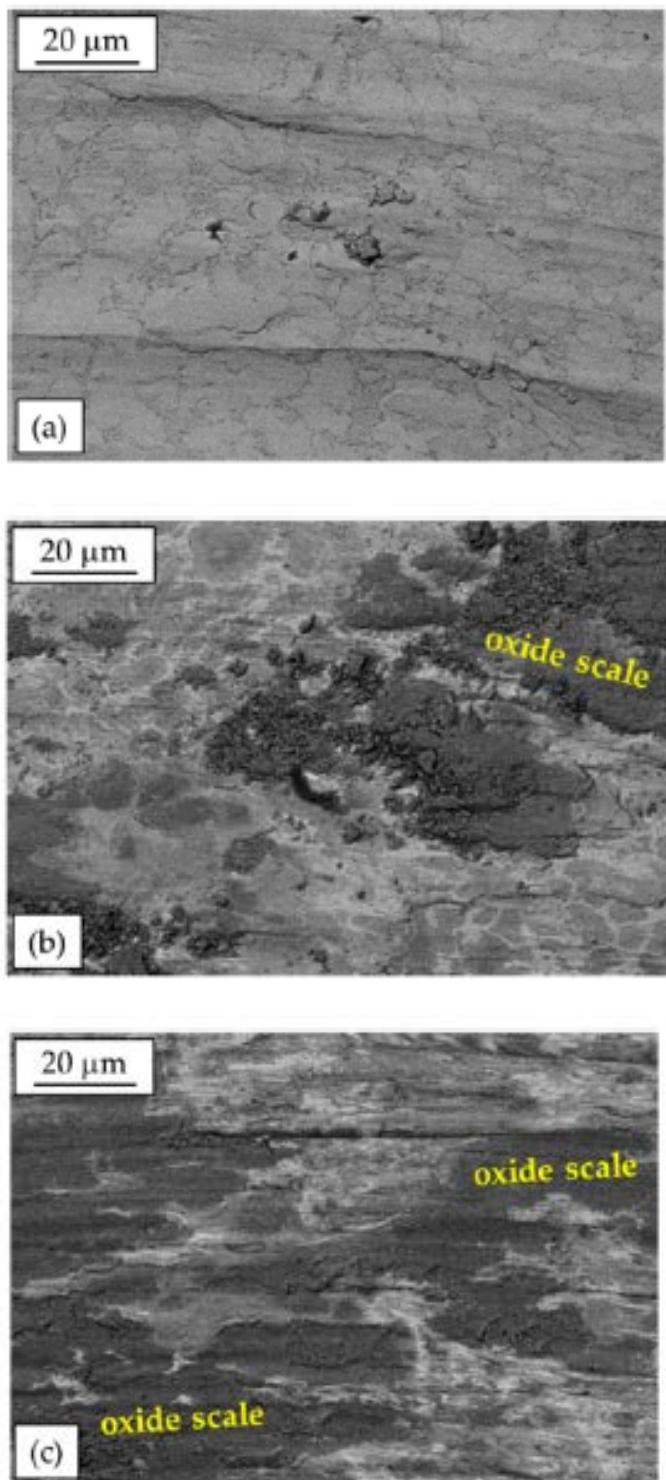


Figura 12 - Micrografias do efeito do desgaste na superfície do (a) Zamac 2, (b) ZnAl15Cu1 e (c) ZA27 após ensaio de resistência ao desgaste (Pola, Montesano, Gelfi, & La Vecchia, 2016).

As excelentes propriedades mecânicas do Zamac 2 em comparação com as demais ligas hipoeutéticas fazem com que esta liga seja utilizada na confecção de várias peças de engenharia tais como: partes de moldes de injeção de polímeros, e peças para estampagem de chapas metálicas. Comercialmente, a liga Zamac 2 também é chamada de *Kirkosite*. Apesar de não ser muito expressivo, existe um mercado, principalmente nos Estados Unidos, de moldes de injeção de polímeros de *Kirkosite*, fabricados via fundição por gravidade (vide **Figura 13**) (IZA: International Zinc Association, 2020).

No entanto, além do mercado reduzido desta liga no Brasil e do custo elevado em decorrência do teor de cobre em sua composição, o Zamac 2 não apresenta uma boa estabilidade dimensional com o tempo, além de apresentar maior tendência à formação de trincas dada a precipitação de fases ϵ ($CuZn_4$) interdendríticas, apesar da dureza ser consideravelmente maior (Goodwin, 2020). Sendo assim, algumas ligas acabam substituindo o Zamac 2 nestas aplicações como o ZA-8, apesar da maior susceptibilidade ao desgaste superficial (Goodwin, 2020).



Figura 13 - Moldes fabricados com Zamac 2 (*Kirkosite*) (IZA: International Zinc Association, 2020)

Especificamente entre as ligas com teores mais elevados de alumínios (hipereutéticas e hipereutetóides), estudos (El-khair, 2003) apontaram que os maiores teores de alumínio contribuem para o aumento da resistência ao desgaste superficial, e que a liga ZA-27 conseguiu melhor desempenho na resistência ao desgaste em comparação com as ligas ZA-12 e ZA-8. O estudo mostrou que a fase α rica em alumínio, em maiores quantidades na liga ZA-27 foi responsável pelo melhor desempenho. O estudo atribui o resultado à mudança na microestrutura entre estas três ligas. A liga ZA-12, em comparação com a ZA-8, apresenta maiores frações volumétricas dendritas primárias β , e menores frações volumétricas da fase rica em zinco (η). Em outras palavras, na liga ZA-12 o eutetóide é mais representativo em termos fração volumétrica, e a fase η se apresenta com uma microestrutura lamelar mais fina. Desta maneira, um aumento de 8% para 12% de alumínio na composição da liga contribuiu para um aumento de cerca de 32% na dureza. Quanto à liga ZA-27, a fase primária é a fase α , rica em alumínio e com a uma dureza consideravelmente maior que a fase rica em zinco. Sendo assim o aumento no teor de alumínio de 12% a 27% causa um acréscimo de 24% na dureza da liga, impactando diretamente o desgaste superficial (El-khair, 2003).

A maior dureza da liga ZA-27 em relação a outras ligas de Zn-Al chama a atenção de diversos pesquisadores por se equiparar ao desempenho de ligas de bronze, à menores custos. No entanto, os produtos desta liga também apresentam certa instabilidade dimensional devido à presença de cobre, o que levou vários pesquisadores a estudarem a possibilidade de substituição do cobre por silício (Lee, Savaskan, & Laufer, 1987) ou antimônio (Haroan & Jiaji, 1999). Esta instabilidade está associada à conversão de fases ricas em cobre metaestáveis à temperatura ambiente após o resfriamento fora de equilíbrio (Murphy, Savaskan, & Wheeldon, 1981)

Um outro estudo (M.D., Carter, & M.S., 1997) conduziu uma análise comparativa das propriedades tribológicas de ligas de Zn-Al e Zn-Cu em um sistema composto pelas ligas de zinco e aço AISI 1144. Quanto ao resultado experimental entre as ligas de Zn-Al, o estudo concluiu que de fato existe uma relação entre a microestrutura decorrente do teor de alumínio na liga e a taxa de desgaste na amostra, defendendo que a liga ZA-27 possui como fase primária a fase β (com maiores teores de Al), enquanto as ligas hipoeutéticas apresentam majoritariamente a fase η , rica em Zn em sua microestrutura. O estudo (Lee, Savaskan, & Laufer, 1987) inclusive, determina experimentalmente o desempenho de ligas Zn-Al com teores mais elevados de Al (37,2%) e teores de Cu em torno de 5,2%,

concluindo que o desempenho é superior ao bronze SAE 660. Entretanto, não é possível admitir como regra que a adição de alumínio será benéfica para melhorar o desempenho das ligas de Zn-Al em termos de resistência ao desgaste (Yan, et al., 2010). Do contrário, estudos apontam que um aumento de mais de 40% no teor deste elemento pode ser prejudicial, uma vez que estas ligas apresentam um nível de porosidades mais elevado em decorrência do maior intervalo de solidificação associado ao teor de alumínio mais elevado.

Apesar das ligas de Zn-Al apresentarem boa resistência à corrosão em diversos ambientes, há um consenso na literatura (Goodwin, 2020) acerca do melhor desempenho das ligas ZA versus as ligas Zamac em termos de resistência à corrosão. Este resultado está relacionado ao efeito protetor e anticorrosivo dos óxidos de alumínio formados (Porter, 1994). Por isso, os focos de corrosão se concentram primariamente na fase rica em Zn, em detrimento das fases ricas em Al. Inclusive, em ligas ZA-27 a taxa de corrosão é de, em média, 1/3 em relação a outras ligas de zinco-alumínio (CHOWDHURY & DAS, 2005).

No caso de ligas hipoeutéticas de zinco, a literatura mostra que a taxa de corrosão é inversamente proporcional ao teor de alumínio da liga. Ao se aproximar da composição eutética, a microestrutura torna-se fator determinante na resistência à corrosão, que acaba sendo mais resistente em dendritas mais finas em comparação às mais robustas. Esta relação é inversa em ligas hipereutéticas (Osório & Spinelli, 2006). No entanto, as ligas Zn-Al apresentam boa resistência à corrosão em diferentes atmosferas, apesar de serem altamente influenciadas pela microestrutura e condições de solidificação (Goodwin, 2020)

Existe um consenso na literatura quanto ao efeito do **cobre** de potencializar a dureza e a resistência à tração das ligas de Zn-Al. (Goodwin, 2020). Este endurecimento se dá pelo mecanismo de endurecimento por solução sólida, até o início da precipitação (Onur Tan & Savaskan, 2020). Sabe-se, contudo, que acima de 2%, ocorre a formação da fase intermetálica CuZn₄ nas regiões interdentríticas do ternário Zn-Al-Cu. A formação desta fase aumenta a dureza, reduz a tenacidade, facilita a nucleação de trincas, piora a estabilidade dimensional em teores elevados. O gráfico abaixo (**Figura 14**), retirado de um estudo acerca do efeito da adição de cobre em uma liga hipereutetóide de Zn-Al, mostra como as ligas com teores mais elevados de cobre apresentaram menor volume de desgaste no ensaio (Onur Tan & Savaskan, 2020). O gráfico representado na **Figura 15**,

também ilustra o mesmo efeito da adição de cobre na resistência à tração e alongamento de diferentes ligas de zinco.

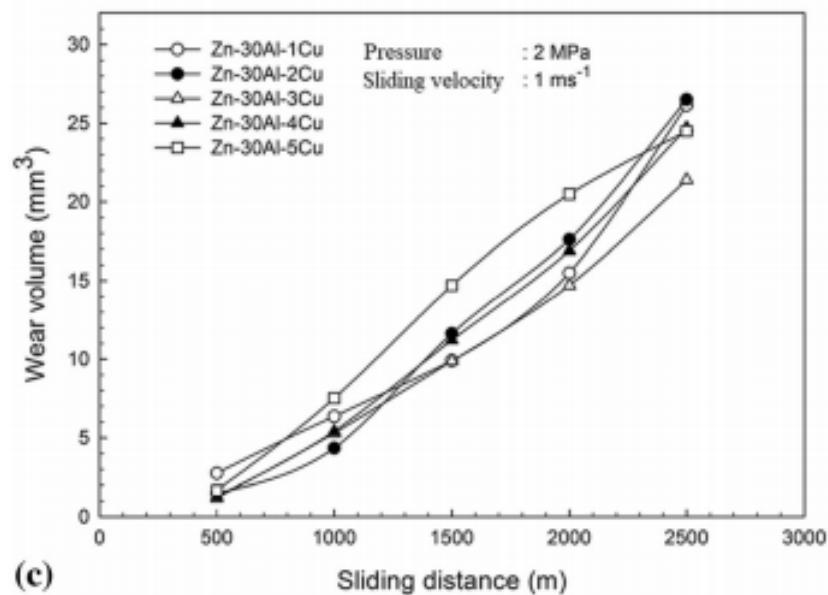


Figura 14 - Curva volume de desgaste versus distância de desgaste no ensaio mecânico ilustrando o efeito endurecedor do cobre na fase β (Onur Tan & Savaskan, 2020).

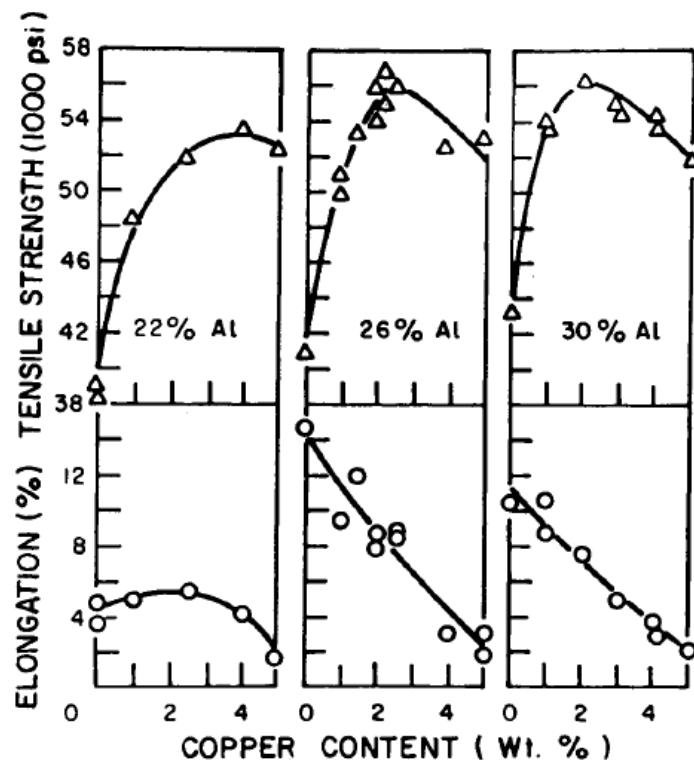


Figura 15 - Efeito da adição de cobre na resistência à tração e alongamento de diferentes ligas de zinco (Paliwa, 1981).

Assim como o cobre contribui para a resistência mecânica e dureza das ligas de Zn, o aumento de seu teor até 2% também é benéfico para a resistência à abrasão. Os estudos que documentam este efeito são focados em ligas com maiores teores de alumínio (ZA-27 e ZA-40). O teor máximo de 2% foi explicado pelo limite no qual o cobre endurece por solução sólida a fase α , uma vez que acima deste valor outras fases são formadas e não mais favorecem o mecanismo de endurecimento. O estudo citado anteriormente (M.D., Carter, & M.S., 1997) comparou o desempenho de ligas de Zn-Al e ligas de Zn-Cu em termos de resistência à abrasão. O resultado foi conclusivo quanto ao melhor desempenho das ligas de Zn-Cu, e das ligas de Zn-Al com maiores teores de cobre. Além disso, foi estabelecida uma relação entre a microestrutura das ligas e este resultado experimental, sob o argumento de que a fase primária é presente nas ligas Zn-Cu (solução sólida rica em CuZn₅) de fato apresentava microdureza mais elevada que as fases presentes nas ligas Zamac e ZA-27 testadas, respectivamente. Além disso, sabe-se que o cobre contribui para melhorar a resistência à corrosão e desempenho em fluência (Paliwa, 1981).

Alguns estudos acerca de como adições de outros elementos de ligas podem influenciar a resistência ao atrito das ligas de zinco revelaram que a adição de chumbo e cádmio influenciaram positivamente na resistência ao atrito de ligas como a ZA-8 (Goodwin, 2020). O silício tem sido cogitado como alternativa ao cobre para melhorar as propriedades de resistência à abrasão das ligas de zinco (Lee, Savaskan, & Laufer, 1987), por reduzirem a instabilidade dimensional característica do sistema Zn-Al-Cu. Foi demonstrado que a expansão no sistema Zn-Al-Cu é devida à conversão de fases metaestáveis ricas em cobre formadas durante a fundição para as fases de equilíbrio. Por outro lado, sabe-se que elementos como o chumbo, estanho e cádmio podem propiciar corrosão intergranular em ligas de Zn-Al, reduzindo suas propriedades mecânicas. Os limites destes elementos são especificados na norma ASTM B86 (Porter, 1994). Pequenos teores de magnésio são usualmente adicionados para mitigar a corrosão intergranular. Este elemento também contribui para o endurecimento das ligas Zn-Al, redução do alongamento e retarda a reação eutetóide (Paliwa, 1981).

2.2.2 Influência do processo de fundição

As ligas de zinco podem ser processadas por diferentes tipos de fundição. A fundição sob pressão é um tipo de processamento usual para as ligas de zinco, no qual o metal fundido é injetado em um molde permanente com alta pressão e velocidade, auxiliando no preenchimento do molde e no acabamento da peça. A fundição sob pressão pode ser à câmara quente ou fria (Moro & Auras, 2007). A principal diferença entre os dois processos é o fato de que na fundição sob pressão à câmara quente (**Figura 16**) o cilindro de injeção está conectado diretamente ao forno, motivo pelo qual as ligas de menor ponto de fusão são mais utilizadas neste tipo de processamento, que é o caso das ligas Zamac, dado o teor mais baixo de alumínio. Na fundição sob pressão em câmara fria (**Figura 17**), o metal fundido é vazado em uma câmara não aquecida, e em seguida injetada. Ou seja, o forno é uma unidade anexa (Moro & Auras, 2007). Como as ligas de zinco são ligas de baixo ponto de fusão, cerca de 90-95% delas são processadas via fundição sob pressão em câmara quente (**Figura 16**). A maior adição de elementos de liga pode aumentar o ponto de fusão da liga ou propiciar reações químicas com sistema de injeção. Por isso, algumas ligas como a ZA-27 e a ACuZinc 10 são geralmente processadas via fundição sob pressão à câmara fria (Goodwin, 2020).

As vantagens da fundição sob pressão são a alta precisão dimensional das peças, alta taxa e volume de produção. Uma grande desvantagem é o custo inicial associado à compra da injetora (IZA: International Zinc Association, 2020). Em menor escala, algumas ligas de zinco também são processadas via fundição por gravidade. Diferentemente da fundição sob pressão, a força que é responsável pelo preenchimento do molde é puramente a força gravitacional. Usualmente, este tipo de processamento é utilizado para ligas de zinco como a ZA-12, ZA-8 e o Zamac 2 (também conhecido como Kirksita) para a produção componentes de moldes e peças para estampagem (Goodwin, 2020). Geralmente, são utilizados moldes permanentes de aço, ferro fundido, ou até mesmo moldes de grafita. No entanto, dado baixo custo, algumas peças são fundidas em moldes de areia, geralmente utilizando ligas ZA-12 (IZA: International Zinc Association, 2020).

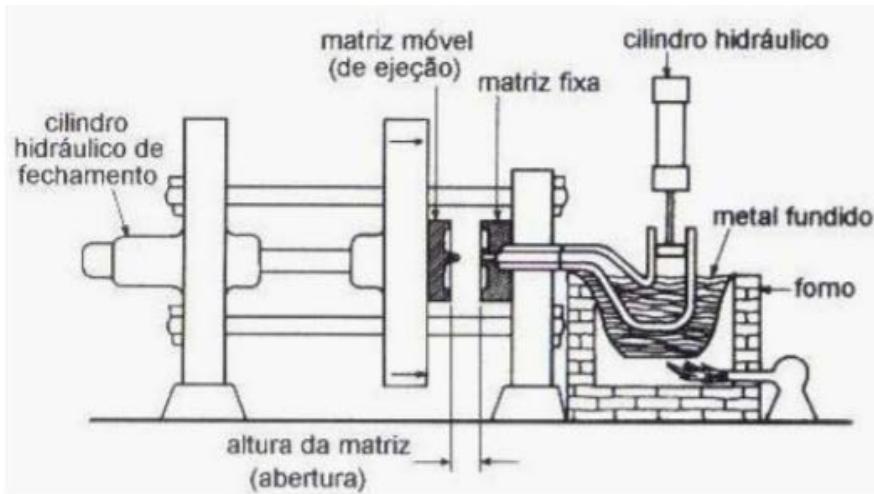


Figura 16 - Ilustração de injetora típica utilizada em processos de fundição sob pressão a câmara quente (Moro & Auras, 2007).

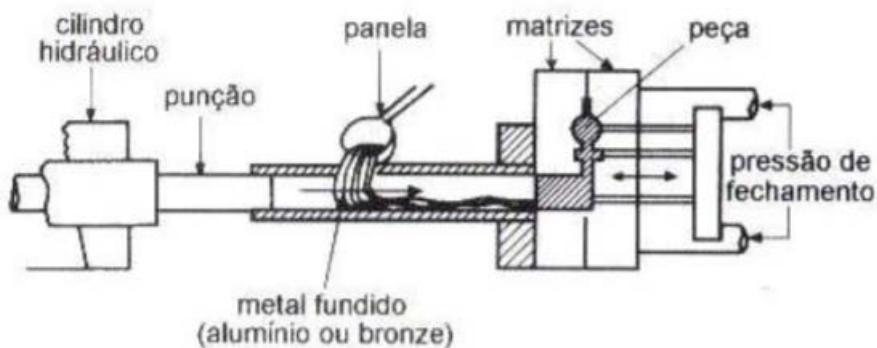


Figura 17 - Ilustração de injetora típica utilizada em processos de fundição sob pressão a câmara fria (Moro & Auras, 2007).

Na fundição por centrifugação, um molde de borracha é preenchido por meio de uma força centrífuga, e também é utilizado para o processamento de alguns produtos de zinco devido ao baixo ponto de fusão da maioria das ligas. Este processo é particularmente mais rápido e barato do que os descritos acima (Goodwin, 2020), utilizado para confecção de protótipos e peças pequenas em menor escala. Um dos fatores devido ao qual as ligas de Zn-Al são muito utilizadas em processos de fundição sob pressão são os limites dimensionais e de massa, viabilizando a produção de peças maiores e mais finas ao mesmo tempo, em comparação com outras ligas para fundição sob pressão (Paliwa, 1981). O tipo de processamento tem significativa influência nas propriedades mecânicas do produto final. No caso das ligas de zinco, cada tipo de fundição descrito acima é caracterizado por uma taxa de resfriamento específica que afeta, por exemplo, a

microestrutura. Uma característica da fundição sob pressão é o rápido resfriamento e solidificação em comparação com a fundição por gravidade, tanto em molde permanente ou em molde de areia verde. O resfriamento mais lento resulta em microestruturas menos refinadas, e, portanto, tendem a apresentar menores limites de escoamento e limites de resistência (Goodwin, 2020). A **Tabela 6** exemplifica esta relação, e como uma mesma liga processada via fundição sob pressão adquire propriedades mecânicas superiores (maiores limites de escoamento e resistência) à processada via fundição por gravidade.

No que se refere à fluênci, as ligas de zinco apresentam uma perda significativa de suas propriedades sob efeito do tempo e da temperatura. Este fenômeno é comum em ligas de fundição com sua solidificação fora do equilíbrio e condições de resfriamento, que induz a transformações no estado sólido à estados mais estáveis. Estas transformações são ainda mais pronunciadas com o aumento da temperatura (Goodwin, 2020).

Liga	L.E. (MPa)	L.R. (MPa)	A (%)	K (W/m°C)	C (ppm/°C)	M.E. (GPa)	D
Zamac 2 (P)	360 ¹	358	7	104	27	84	130
Zamac 3 (P)	276 ¹	283	10	113	27	84	97
Zamac 5 (P)	295 ¹	331	7	108	27	84	114
Zamac 7 (P)	221 ¹	283	13	113	27	84	80
ZA-8 (A)	200	248-276	1-2	144	-	85	110
ZA-8 (G)	207	221-255	1-2	144	23	85	85-90
ZA-8 (P)	290	372	6-10	144	27	82	95-110
ZA-12 (A)	207	276-317	1-3	116	-	-	89-105
ZA-12 (G)	207	310-345	1-3	116	24	82	89-105
ZA-12 (P)	317	400	4-7	116	-	-	95-115
ZA-27 (A)	365	400-440	3-6	125	-	-	110-120
ZA-27 (G)	365	421-427	1	125	26	77	90-110
ZA-27 (P)	365	421	1-3	125	-	-	105-125
ACuZn 5 (P)	339	407	0,4	106	24	-	115
ACuZn 5 (G)	-	297	5	-	-	-	115

Tabela 6 - Tabela comparativa de diferentes propriedades mecânicas de ligas de zinco sob diferentes processos de fundição (Goodwin, 2020) P: Fundição sob pressão. A: Fundição em areia verde. G: Fundição em molde permanente por gravidade (IZA: International Zinc Association, 2020). L.E.: Limite de escoamento. L.R.: Limite de resistência. A: Alongamento. K: Condutividade térmica. M. E.: Módulo de Elasticidade. D: Dureza (Brinell)

3. MOLDES METÁLICOS PARA INJEÇÃO DE POLÍMEROS

Os dois métodos de processamentos de polímeros mais importantes são a extrusão e a injeção. O processamento por injeção tem como objetivo moldar um determinado polímero com formatos variados forçando-o sob pressão dentro de uma cavidade (molde). É um processo muito importante industrialmente que permite alta produtividade e riqueza de detalhes, a depender do material (Dangel, 2019). O processamento é realizado em máquinas injetoras (*IMMs – Injection Molding Machines*) (vide **Figura 19**). Basicamente, as injetoras têm três componentes básicos: a unidade da injeção, o molde e o sistema de fixação/fechamento (Rosato & Rosato, 2001). A unidade de injeção é responsável por preparar o polímero fundido e realizar a transferência ao molde. O sistema de fechamento basicamente é a estrutura que abre e fecha o molde. As injetoras, em geral, têm algumas funções essenciais:

- 1 – Aquecer e fundir o plástico na unidade de injeção
- 2 – Injetar o fundido dentro de determinada pressão e volume controlado dentro do molde
- 3 – Manter o material sob determinada pressão por um tempo especificado para prevenir o “retorno” do material pela compensação de volume durante a contração.
- 4 – Caso o material seja um termoplástico, resfriar o polímero até que esteja suficientemente rígido para retirada. Caso o material, por sua vez, seja um termo fixo, aquecer o polímero até que esteja suficientemente rígido para retirada
- 5 – Abertura do molde e ejeção da peça. Fechamento do molde para início de novo ciclo.

Atualmente, existe uma enorme diversidade de moldes disponíveis no mercado para os mais diferentes requisitos de cada projeto de peça ou produto final. Alguns, inclusive, são extremamente sofisticados, com cavidades e partes móveis que permitem reconfigurar sua estrutura e versatilidade (Dangel, 2019). As **Figuras 19 – 21** ilustram alguns moldes e partes móveis.

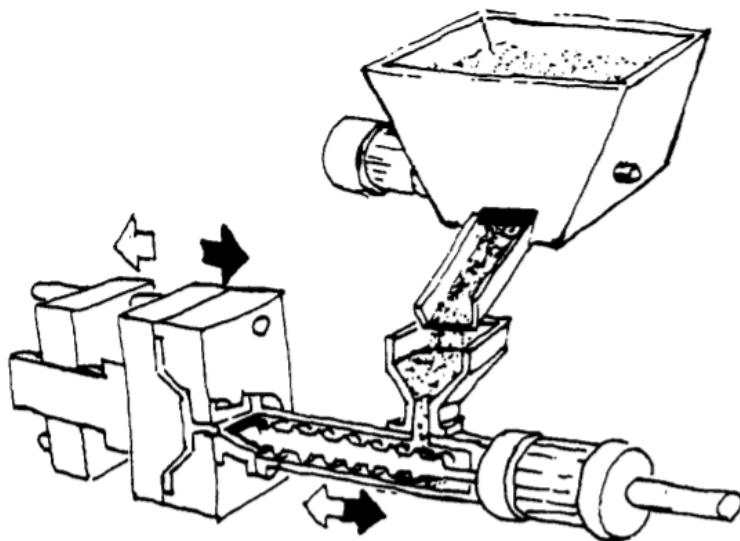
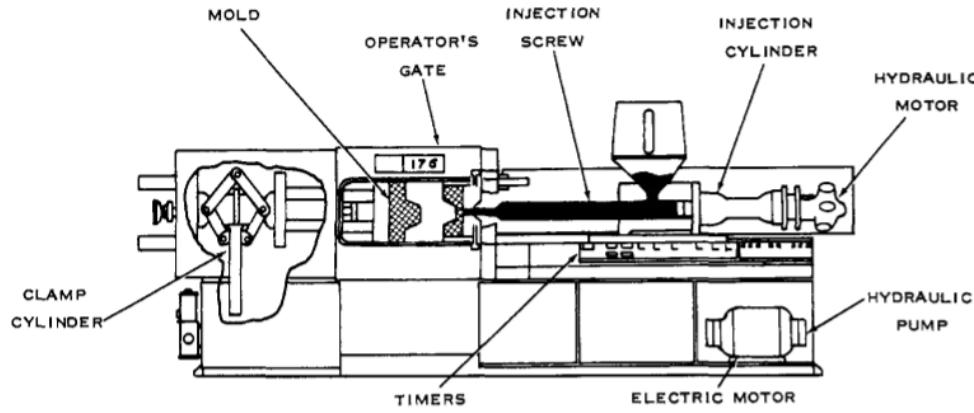


Figura 18 - Esquema representativo de uma máquina injetora (Rosato & Rosato, 2001)

A função de um molde é intuitiva: garantir a forma e a solidificação correta do material injetado. Basicamente, um molde é composto de dois sistemas de componentes: as cavidades e a base do molde, com uma metade móvel e outra fixa onde o polímero é de fato injetado (Dangel, 2019). O molde determina o tamanho, a forma, as dimensões, o acabamento e também tem grande influência nas propriedades físicas do produto final. É preenchido por um canal de alimentação central cônico. Em moldes de cavidade única, a alimentação se dá diretamente na cavidade do molde, enquanto em moldes de múltiplas cavidades alimenta o polímero fundido para um sistema de “corredores” (aquecidos ou não).

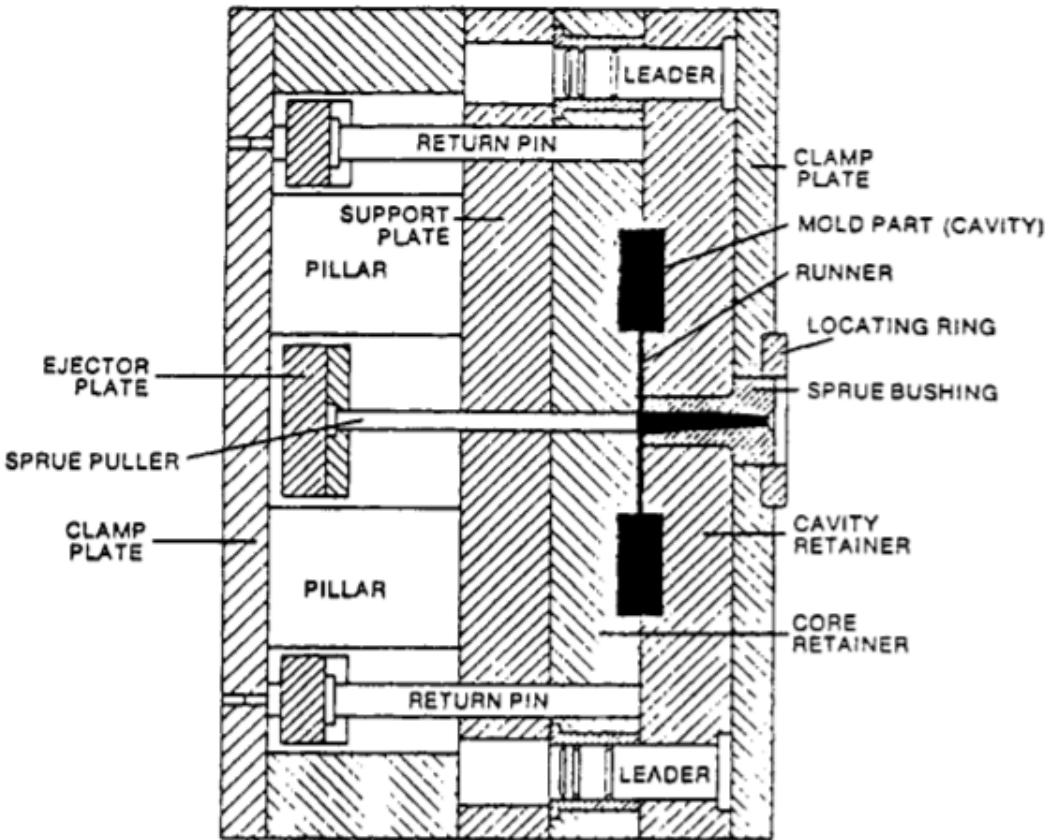


Figura 19 - Configuração básica de um molde para injeção de polímeros (Rosato & Rosato, 2001).

A grande parte dos moldes permanentes utilizados em processos de injeção de polímeros são de aço laminado P20, aceito por sua boa usinabilidade e polibilidade, seguido dos aços H13. Muitos autores categorizam os tipos de aços e suas propriedades em termos das suas aplicações típicas em moldes para injeção de polímeros (Rosato & Rosato, 2001). Uma avaliação detalhada das propriedades dos aços utilizados em moldes metálicos será feita no próximo capítulo. Importante salientar que os materiais utilizados em moldes permanentes não se limitam à aços, apesar de serem a grande parte deste mercado. O alumínio, por exemplo, historicamente era considerado como sendo um material com baixa resistência e durabilidade limitada, além de acabamento superficial insuficiente. Contudo, desenvolvimento de ligas de alumínio tem superado muitas destas preocupações e algumas oportunidades principalmente na indústria automobilística tem surgido para a utilização de moles de alumínio, geralmente em volumes de produções mais baixas. Uma grande vantagem das ligas de alumínio é a alta condutividade térmica deste material em comparação aos aços, reduzindo os tempos de ciclos de injeção, e, portanto, custos. A

característica de alta condutividade térmica também torna atrativas ligas de cobre-berílio em partes de moldes e suas cavidades (Rosato & Rosato, 2001).

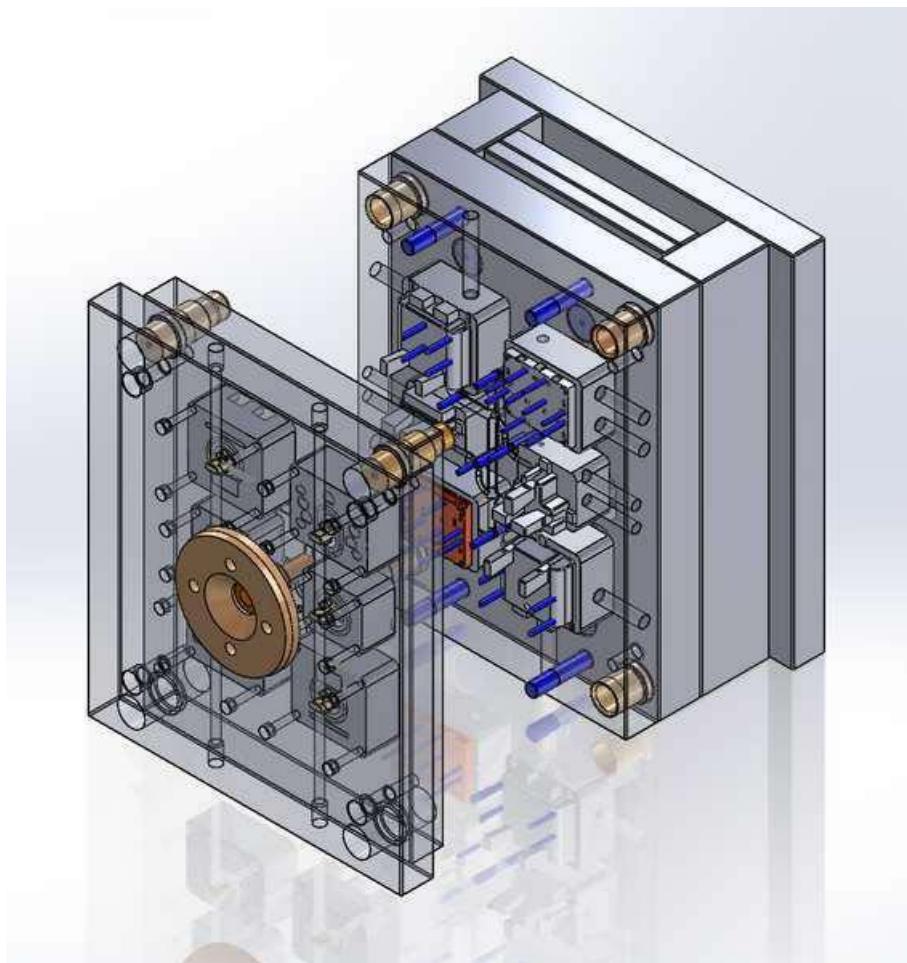


Figura 20 – Esquema ilustrativo de um molde para injeção de polímeros (BIPLAS Injeção e Ferramenta, 2020)

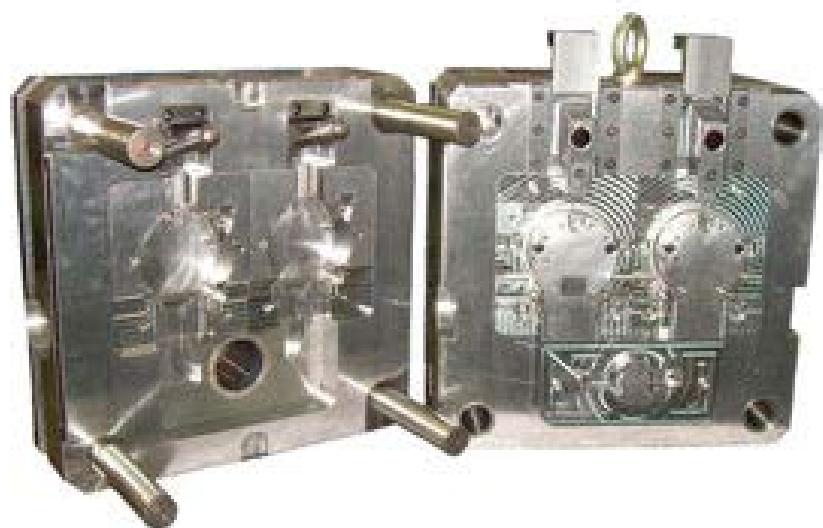


Figura 21 - Exemplo de molde para injeção de termoplásticos (Juntec Injeção Plástica, 2020)

Por fim, existem uma pequena parcela do mercado de injeção, principalmente nos Estados Unidos, que utilizam Zamac 2, ou Kirksita, (**Figura 13**) para moldes em processos de injeção com baixas pressões e volume baixo de produção, como explicado no capítulo anterior (IZA: International Zinc Association, 2020). A excelente fundibilidade desta liga permite que a peça seja moldada por fundição à relativamente baixas temperaturas (427°C), viabilizando que o molde reproduza detalhes finos da peça final com menor necessidade de usinagem, além de serem geralmente mais baratas que os aços e alumínios empregados nesta aplicação. Entretanto, desvantagens como instabilidade dimensional são citadas na literatura. Geralmente, ciclos de injeção em moldes de Kirksita são bem menores que os de aços, porém mais longos que os de alumínio (Rosato & Rosato, 2001).

3.1 Aços para ferramentas e matrizes

Os aços são os materiais mais utilizados na produção de ferramentas e matrizes (Jhavar, Paul, & Jain, 2013). Em sua definição mais simples, aço é uma liga de ferro cujo teor de carbono não ultrapassa 2,15%C em peso (BRUNATTO, 2016). Os aços ferramenta, especificamente, são os aços projetados para serem utilizados em matrizes, ferramentas de corte ou moldes. Estes aços apresentam propriedades específicas a fim de atender as solicitações de serviço. Geralmente, estas propriedades envolvem elevada resistência, dureza (à temperatura ambiente ou à quente) e resistência ao choque (D'Oliveira, 2016). Estas propriedades serão exploradas a seguir.

A **dureza à temperatura ambiente** é uma característica importante uma vez que esta propriedade deve ser superior à dureza da peça sobre a qual será exercida ação de corte, usinagem ou conformação. Esta característica é mais importante para ferramentas de corte, estampagem ou conformação. No caso de moldes (matrizes para deformação à quente) esta propriedade não é colocada como requisito essencial para seleção do tipo de aço como nos casos anteriores. No entanto, a **dureza à quente**¹, por estar relacionada com a resistência ao desgaste em temperaturas elevadas e por garantir a manutenção da forma da matriz durante o serviço torna-se uma característica apreciável em moldes metálicos para injeção de polímeros. A composição química do aço é fator determinante. Geralmente, os elementos adicionados são o tungstênio, molibdênio, cobalto, cromo ou vanádio com o intuito de melhorar a dureza a quente dos aços (INFOMET, 2020).

A **resistência ao desgaste** também constitui um requisito muito importante, uma vez que é uma causa comum de falhas em ferramentas e é influenciada por diversos fatores, internos e externos ao material. Os fatores mais influentes são geralmente o teor de carbono do aço (dada a formação de carbonetos), a susceptibilidade de endurecer na superfície por encruamento, a resistência mecânica, a lubrificação do sistema, o tipo de operação e esforços solicitados (INFOMET, 2020). Importante comentar que o desgaste não é uma característica intrínseca do material, mas sim um resultado da interação entre duas ou mais superfícies (ASM Handbook, 2017). Alguns mecanismos de desgaste serão explicados em detalhes a seguir.

¹ Propriedade que os aços podem apresentar de reter alta dureza a temperaturas elevadas (da ordem de 600 graus °C para os aços rápidos) (INFOMET, 2020)

A **tenacidade** é a propriedade que define a capacidade de um material absorver energia sem fraturar ao sofrer deformação (NDT Resource Center, 2020). Está relacionada, no caso dos aços, com tensões internas decorrentes de tratamentos térmicos como a têmpera ou reaquecimento muito drástico. Geralmente, um tratamento térmico de revenimento² é uma alternativa para aliviar estas tensões e contribuir para um aumento da tenacidade do aço (INFOMET, 2020). Apesar de alguns autores (Jhavar, Paul, & Jain, 2013) associarem a tenacidade como uma propriedade importante que evita a formação de trincas térmicas em moldes, outros autores (Buckstegge, Gehricke, & Reichel, 2010) defendem que não existem indícios dessa correlação, e as trincas térmicas decorrem muito mais de propriedades como: limite de escoamento³, condutividade térmica⁴, módulo de Young⁵ e coeficiente de expansão térmica.

Um aço com elevada **resistência mecânica** geralmente apresenta altos limites de escoamento e limites de resistência, que são propriedades desejáveis em aços ferramenta. No caso dos aços para moldes, por exemplo, é importante que o molde não sofra esforços cujas tensões excedam o limite de escoamento do material do molde para que ele não se deforme plasticamente e afete a forma da peça final a ser conformada (Arieta, 2019).

A **temperabilidade** é capacidade de endurecimento ou a capacidade que o aço possui de obter estrutura martensítica⁶ a um resfriamento brusco a partir do campo austenítico⁷ (tratamento térmico de têmpera). Esta característica define a penetração e uniformidade da dureza resultante do tratamento térmico, logo é uma propriedade importante na seleção

² Tratamento térmico caracterizado pelo reaquecimento abaixo da zona crítica que normalmente é realizado sempre após o tratamento térmico da têmpera, tendo como objetivo básico aliviar as tensões internas e diminuir a fragilidade da martensita, eliminando a maioria dos inconvenientes produzidos por esta; além de aliviar ou remover as tensões internas, corrige a excessiva dureza do material, aumentando a ductibilidade e a resistência ao choque (Marchionni, 2010).

³ O limite elástico é a tensão máxima que um material elástico pode suportar sem sofrer deformações permanentes (plásticas).

⁴ A condutividade térmica é a propriedade intrínseca de um material que relaciona sua capacidade de conduzir calor. A transferência de calor por condução envolve a transferência de energia dentro de um material sem nenhum movimento do material como um todo. A condução ocorre quando existe um gradiente de temperatura em um meio sólido (ou fluido estacionário) (NDT Resource Center, 2020).

⁵ O Módulo de Young é uma propriedade mecânica que mede a rigidez de um material sólido. Define a relação entre tensão (força por unidade de área) e deformação (deformação proporcional) em um material no regime de elasticidade linear de uma deformação uniaxial. (Hessel, Freschi, Rosado, & Barreiro, 2016)

⁶ Solução sólida supersaturada de carbono no Ferro, apresentando estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado (TCC), na temperatura ambiente, elevadíssima dureza. (BRUNATTO, 2016)

⁷ Austenita ou Fe-γ: solução sólida de carbono no ferro, apresentando estrutura CFC, a qual admite elevados teores de carbono em solução, apresentando ainda um limite de solubilidade máximo em torno de 2,14% C à temperatura de 1147°C (Figuras 24 e 25). Nos aços-carbonos comuns esta fase só é estável acima de 727°C. Caracteriza-se por grãos poligonais irregulares. Possui boa resistência mecânica, apreciável tenacidade e é não-magnética. (BRUNATTO, 2016)

de aços ferramenta. Ela é facilitada com a adição de elementos de liga como o cromo (BRUNATTO, 2016).

Por fim, é interessante aos aços ferramenta que se consiga aliar todas as propriedades de resistência mecânica, dureza, tenacidade à uma **boa usinabilidade**, o que acaba sendo um desafio geralmente (BRUNATTO, 2016). A usinabilidade é uma propriedade que depende da interação do metal com a operação de usinagem. Quanto maior a usinabilidade do material da peça e a resistência ao desgaste do material da ferramenta, maiores podem ser os avanços e as velocidades de corte. (Baptista, Aspectos metalúrgicos na avaliação da usinabilidade de aços, 2002).

No entanto, no caso dos aços ferramenta, sabe-se que a usinabilidade geralmente é menor quanto maior o teor de carbono e elementos de ligas, pela maior formação de carbonetos com este aumento e o consequente aumento na dureza do material, dificultando a usinagem (INFOMET, 2020). No entanto, é importante que a dureza seja mínima a fim de evitar a formação de defeitos como as arestas postiças de corte, ou seja, o molde não pode ser muito dúctil. Este tipo de defeito geralmente ocorre em moldes mais dúcteis, como moldes de alumínio. É necessário um equilíbrio entre dureza e ductilidade (Prado, 2012).

Apesar da usinabilidade ser uma propriedade difícil de mensurar, uma vez que depende de diversos fatores desde o próprio processo de usinagem (velocidade, avanço, profundidade do corte, ferramentas), aspectos do material da peça tem grande influência na determinação da usinabilidade. Um destes fatores é a microestrutura. Microconstituintes aciculares como a bainita e a martensita podem dificultar a usinagem por exercerem um efeito abrasivo sobre a ferramenta. Além disso, em uma microestrutura de grãos mais refinados menores são as fronteiras intergranulares e maiores são os contatos de natureza química e eletrostática, melhorando o comportamento frente às solicitações mecânicas impostas no trabalho de usinagem (Baptista, Aspectos metalúrgicos na avaliação da usinabilidade de aços, 2002). Quanto às propriedades mecânicas do aço, alguns autores apontam a elevada dureza como um fator prejudicial na usinabilidade de um aço, sendo interessante equilibrar uma baixa dureza e uma baixa ductilidade (CHIAVERINI, 1988). De acordo com a *American Iron and Steel Institute* (AISI), os aços ferramenta são classificados nas seguintes categorias:

- W: aços temperáveis em água;
- O: aços temperáveis em óleo;
- A: aços temperáveis ao ar;
- S: aços resistentes ao impacto;
- T: aço rápido ao W;
- M: aço rápido ao Mo;
- H: aço indeformável para trabalho a quente;
- D: aço indeformável para trabalho a frio;
- L: aço para uso especial em baixa liga;
- F: aço para uso especial contendo C e W
- P: aplicações em moldes para plásticos

No Brasil, a ABNT se baseia nas normas da AISI para a classificação destes aços. A **Tabela 7** abaixo, exemplifica alguns aços ferramentas de alta liga e suas respectivas composições. A **Tabela 8** exemplifica os tipos mais comuns de aços para moldes de injeção, avaliando suas propriedades caso a caso e a **Tabela 9** resume propriedades mecânicas e térmicas de alguns destes aços. A **Figura 20** exemplifica um típico molde para injeção de polímeros de aço P-20 encontrado no mercado.

	C	Cr	W	Mo	V	Si	Mn	Ni	Co
ABNT H21	0,3	2,65	8,5	-	0,35	-	-	-	-
ABNT H12	0,35	5	1,35	1,5	0,25	1	-	-	-
ABNT H13	0,4	5	-	1,5	1	1	-	-	-
ABNT H11	0,38	5	-	1,35	0,4	1	-	-	-
ABNT P20	0,36	1,8	-	0,2	-	-	0,6	1	-

Tabela 7 - Exemplos de aços ferramentas e respectivas composições (% em peso) segundo a norma ABNT (à exceção dos teores normais de P: máx. 0,035%; S: máx. 0,040%; Mn: máx. 1,05%; e Si: máx. 0,35%)

AISI – Classificação	Características gerais	Tenacidade	Estabilidade dimensional ao tratamento térmico	Usinabilidade	Polimento	Aplicações típicas
P-20	Carbono (0,30%), Cromo (1,65%).	10	7	9	8	Excelente equilíbrio das propriedades para injeção, alta diversidade de tamanhos de moldes
H-13	Molde de aço para trabalho a quente; 5% de cromo.	9	8	9	9	Dureza superior a P-20; Boa tenacidade e capacidade de polimento. Usado para resistência à abrasão e bom acabamento superficial
A-2	Aço de molde para trabalho a frio, alto carbono (1,0%) 5% de cromo.	8	9	8	7	Alta dureza para resistente à abrasão, longa durabilidade. Limitado a tamanhos pequenos
414	Aço inoxidável; 12% cromo, 2% Ni, 1% Mn, baixo carbono (0,03%).	10	10	9	9	"versão inoxidável" do P-20; propriedades e usos semelhantes.

Tabela 8 - Características gerais dos aços geralmente utilizados em moldes (Rosato & Rosato, 2001)

	H11	H13	P20
Módulo de elasticidade (GPa)	210	210	210
Limite de Resistência (MPa)	1410	1430	1294
Limite de escoamento (MPa)	1170	1230	1070
Coeficiente de expansão térmica 20-400°C (10⁻⁶ mm/mm°C)	13.2	12.5	12.5
Condutividade térmica 20°C (W/m °C)	25	25	-
Condutividade térmica 100°C (W/m °C)	-	-	34
Condutividade térmica 500°C (W/m °C)	28.5	28.5	-
Condutividade térmica 600°C (W/m °C)	29.3	29.3	-
Dureza (Brinell)	-	-	270-310

Tabela 9 - Propriedades físicas e mecânicas de alguns tipos de aços ferramenta (Klobcár, 2011) (Edupack, 2019)

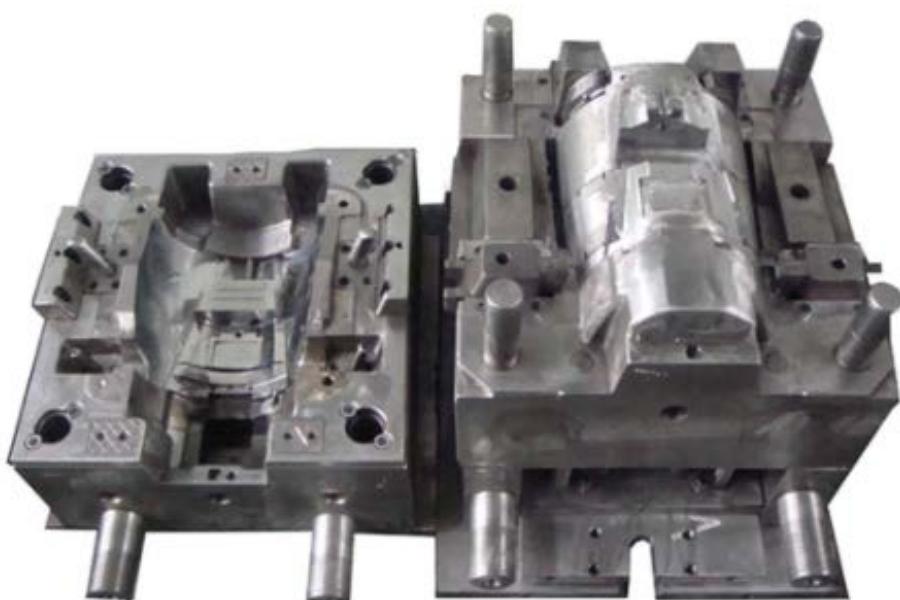


Figura 22 - Molde de aço P-20 projetado para injeção de polímeros (Indiamart, 2020)

3.2 Principais mecanismos de falha em moldes metálicos

O ciclo de vida de um molde utilizado na injeção de polímeros é determinado pelo tempo que o molde consegue suportar os repetidos ciclos de injeção, com as respectivas variações de temperatura e esforços de compressão mantendo sua geometria e aspecto superficial a fim de cumprir os requisitos da peça final. Logo, a seleção do material do molde é essencial para garantir suas propriedades e ciclo de vida viável em termos de custo. Com o desenvolvimento da indústria de injeção de polímeros, o estudo do ciclo de vida e da falha de moldes vem ganhando cada vez mais espaço. Geralmente, as principais causas de falhas de moldes de aço estão relacionadas com desgaste e trincas superficiais. Contudo, existem muitas origens que podem levar um molde à falha. Na literatura, existe uma categorização das causas de falhas em moldes de injeção em três grupos (Jhavar, Paul, & Jain, 2013), explicados em detalhes a seguir:

- 1 - Falhas catastróficas
- 2 - Falhas ligadas à manufatura dos moldes
- 3 - Falhas relacionadas ao serviço do molde

As **falhas catastróficas** de moldes metálicos são geralmente oriundas de erros no design, má conduta de estoque, transporte ou aplicação de força excessiva durante o uso. Este tipo de falha normalmente pode ser evitado se a usinagem dos moldes for feita corretamente, atentando-se para cantos vivos. Geralmente o uso de softwares para avaliar as dimensões do molde é recomendado. Além disso, é importante atentar-se ao local de armazenamento do molde e possíveis contatos com outros materiais reagentes ou corrosivos. Por fim, o transporte inadequado é uma das causas comuns de falhas, suscetibilizando o molde a possíveis estresses físicos, impactos ou quedas (Jhavar, Paul, & Jain, 2013). Falhas em decorrência da própria **manufatura** são oriundas da não conformidade do processo produtivo ou do procedimento pós usinagem para o material especificado. Alguns exemplos são tratamentos térmicos pós-usinagem ou polimento realizados incorretamente, podendo levar a formação de trincas. Um tratamento térmico realizado incorretamente pode alterar algumas propriedades do molde, tais como redução da tenacidade ou da resistência à fadiga. Sendo assim, essa redução associada com qualquer desalinhamento durante o uso do molde pode concentrar tensões no molde tal que leve à falha. Existe também a possibilidade da falha ser oriunda de condutas incorretas da própria manufatura do molde. Um exemplo é a usinagem, que a depender

do molde pode ser complexa e multiaxial, podendo concentrar tensões em pontos críticos. O polimento incorreto também é um fator prejudicial à peça, uma vez que pode formar micro trincas na superfície (Jhavar, Paul, & Jain, 2013).

No entanto, geralmente as causas de falhas de moldes metálicos para injeção estão relacionadas ao próprio uso do molde em serviço. Na literatura, são denominadas “**“falhas operacionais”**”. Em sua maioria, as causas são:

- Fadiga térmica
- Fadiga mecânica
- Desgaste e abrasão
- Deformação plástica
- Corrosão (principalmente em moldes de trabalho a quente)

Apesar da categorização de (Jhavar, Paul, & Jain, 2013) , todos os mecanismos categorizados acima, no entanto, estão relacionados e geralmente não acontecem isolados. O livro “Friction, Lubrication and Wear Technology” (ASM Handbook – Volume 18), inclusive descreve todos estes processos como mecanismos de desgaste.

Desgaste define-se como a perda progressiva de material devido ao movimento relativo entre a superfície e a substância com a qual entra em contato. O desgaste de moldes e matrizes é um fenômeno influenciado principalmente pelo projeto da matriz (molde), material da matriz (molde), tratamento térmico, lubrificação, tratamentos de superfície e revestimentos e condições de processamento (ASM Handbook, 2017). Alguns dos principais mecanismos de falha associados ao desgaste em moldes e matrizes são categorizados da seguinte maneira (ASM Handbook, 2017):

- Desgaste por adesão: a alta pressão local resultante da fricção entre superfícies em contato resulta em deformação plástica, adesão e, consequentemente, a formação de pequenas junções localmente. O deslizamento relativo entre as superfícies de contato causa a ruptura dessas junções e geralmente a transferência de material de uma superfície para a outra. Este mecanismo é mais representativo em matrizes de trefilação, engrenagens, rolamentos e ferramentas de corte (Gahr, 1987).
- Desgaste por abrasão: deslocamento de material causado pela presença de partículas duras (ou protuberâncias) entre as superfícies em deslizamento. Esta partícula pode ser um produto do processamento ou de uma das superfícies endurecidas pelo trabalho, ou até uma partícula accidental de fora do tribossistema.

Os sistemas mais sujeitos a este tipo de mecanismo são calhas, sistemas hidráulicos com sujeira, extrusores, trituradores de rocha, matrizes em metalurgia do pó (Gahr, 1987).

- Desgaste por erosão: remoção de material pelo impacto na superfície de partículas sólidas presentes em um determinado fluído, muitas vezes classificado como uma subcategoria do desgaste por abrasão (Gahr, 1987). Mecanismo identificado também em processos de injeção (ASM Handbook, 2017).
- Desgaste por corrosão: perda de material por uma combinação dos mecanismos de desgaste descritos acima. Resulta da afinidade química entre o material que flui e as matrizes (ASM Handbook, 2017).
- Desgaste por fadiga: de acordo com a norma ASTM E1823-96 o desgaste por fadiga “é o processo de mudança localizada, permanente e progressiva na estrutura, que ocorre no material sujeito a flutuações de tensões e deformações que pode culminar em trincas ou completa fratura depois de um número suficiente de flutuações”. Em outras palavras, é a perda de material decorrente de carregamentos cíclicos, que podem ter origem mecânica ou térmica. A fadiga mecânica é mais comum em processos sujeitos à ciclagem mecânica, como em matrizes de estampagem, rolos para laminação, engrenagens, etc. Já a fadiga térmica é apontada como a razão mais comum de falha e descarte de moldes e matrizes para fundição dada a formação de trincas térmicas, que serão explicadas em detalhes no próximo tópico (ASM Handbook, 2017).

3.2.1 Fadiga térmica

O mecanismo de falha mais comum em moldes e matrizes é a formação de uma rede de trincas na superfície das matrizes causadas pelo aquecimento e resfriamento cíclico da superfície da cavidade durante injeção do material líquido, o resfriamento e solidificação, a ejeção e o resfriamento por spray da superfície. (Buckstegge, Gehricke, & Reichel, 2010).

O mecanismo de falha pode ser explicado pelos ciclos de expansão e contração de uma superfície em decorrência dos diversos ciclos térmicos. Uma interpretação simplificada deste comportamento pode ser explicada pela “Teoria - Kindbom” (esquematizada na **Figura 23**). De acordo com este modelo, a superfície sofre uma expansão térmica

decorrente do aquecimento ao contato com o fluido fundido e se contrai após o resfriamento. A teoria explica que a expansão é primordialmente unidirecional, uma vez que as partes vizinhas à superfície são fixas. No entanto, a contração é multidirecional, gerando deformações e, nos piores cenários, trincas. A figura esquematiza uma situação de uma superfície contínua, e outra de superfícies de corpos distintos, unidos e em contato mecânico, cuja realidade é mais próxima dos moldes para injeção e seus diversos componentes (Buckstegge, Gehricke, & Reichel, 2010).

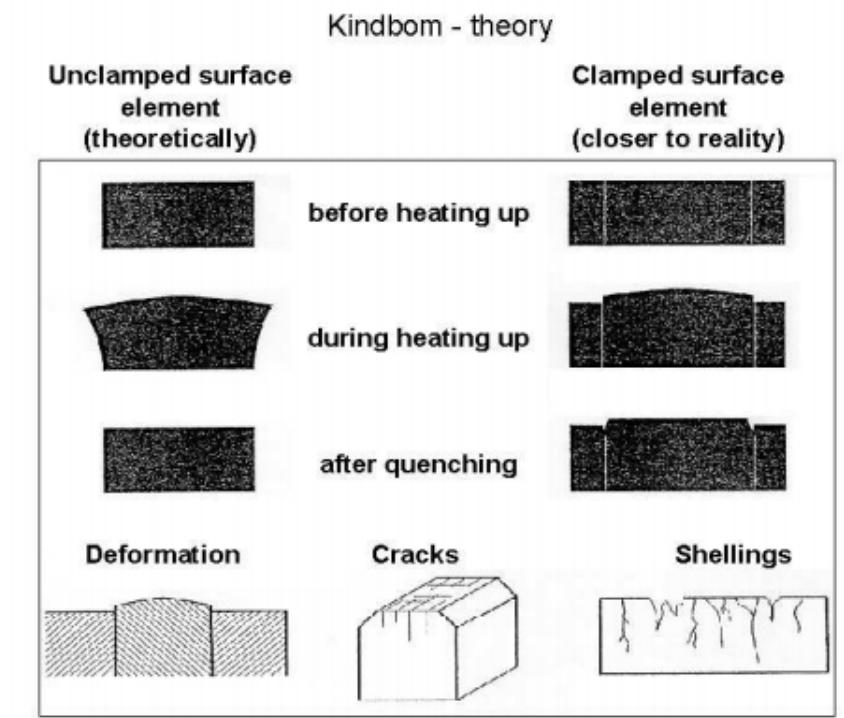


Figura 23 - Interpretação simplificada do mecanismo de desgaste por fadiga térmica (Buckstegge, Gehricke, & Reichel, 2010).

Atualmente, as fórmulas que descrevem o comportamento da fadiga térmica incluem propriedades como:

- Limite de resistência
- Condutividade térmica
- Módulo de Young
- Coeficiente de expansão térmica

Um dos estudos que investigou a formação de trincas térmicas no aço H13 sob diferentes tipos de tratamentos térmicos encontrou uma correlação entre o limite de resistência de cada amostra e a densidade de trincas térmicas formadas. De acordo com o estudo, os aços com maior limite de resistência apresentaram uma maior densidade de trincas, enquanto os aços com menores limites de resistência apresentaram trincas mais profundas e esparsas. O mesmo estudo ainda sugere que uma tenacidade à fratura mais elevada é responsável por frear a propagação das trincas, portanto contribuindo para a resistência à fadiga térmica (Klobc̄ar, 2011). De acordo com (Klobc̄ar, 2011), aços com melhores condutividades térmicas, menores coeficientes de expansão térmica e menores módulos de Young estão suscetíveis a menores esforços térmicos e tem melhores resistências à fadiga térmica.

A **Figura 24** exemplifica uma superfície de aço H13 submetida a 4000 ciclos de aquecimento e resfriamento (700°C) para analisar a formação desta rede de trincas térmicas.

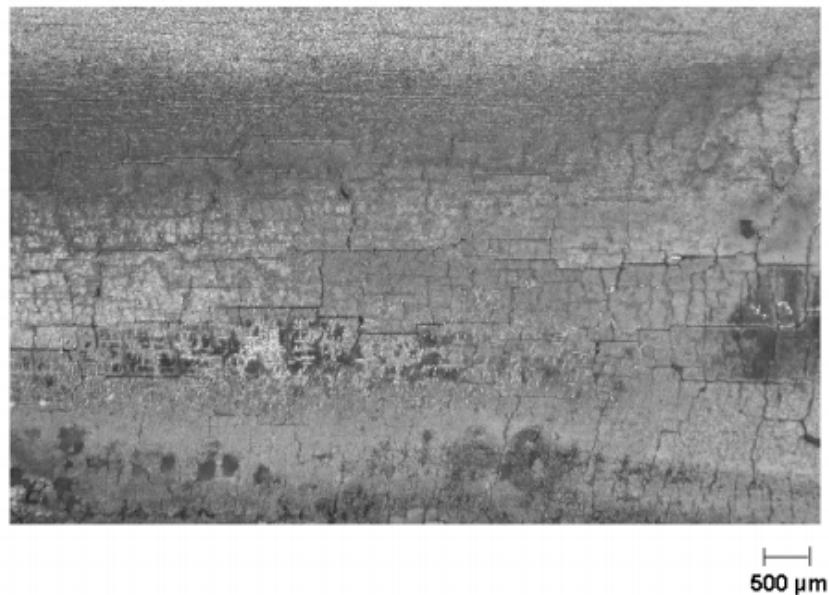


Figura 24- Superfície de aço H13 contendo uma rede de trincas térmicas após ser submetida a 4000 ciclos de aquecimento e resfriamento (700°C) (Buckstegge, Gehricke, & Reichel, 2010).

Comumente observa-se a formação de óxidos nessas trincas, se tornando importantes concentradores de tensão e viabilizando processos de erosão, oxidação e corrosão. O

controle da temperatura de trabalho é um fator preponderante nestes mecanismos e, portanto, na definição da vida útil de um molde (Jhavar, Paul, & Jain, 2013).

Apesar de não ser citado como um mecanismo importante de falhas em moldes pelas fontes mais tradicionais (ASM Handbook, 2017), alguns autores (Jhavar, Paul, & Jain, 2013) apontam a fadiga mecânica também como um mecanismo importante, iniciado em defeitos de superfície, como inclusões, poros e óxidos, e outros concentradores de tensão.

3.2.2 Exemplos de falhas em moldes para injeção de polímeros

Apesar da categorização acima descrita, é importante salientar que geralmente a falha destes moldes é uma sequência diferentes mecanismos inter-relacionados. Um exemplo (Papageorgiou, Medrea, & Kyriakou, 2013) é o estudo conduzido acerca de molde metálico de aço H13, utilizado em processamentos de injeção de termoplásticos, descartado após a formação de uma série de desgastes e trincas superficiais e alterações dimensionais que inviabilizaram seu uso. No estudo citado, a água utilizada na refrigeração do molde levou a um início de um processo corrosivo, que contribuiu para que a superfície do molde ficasse irregular. Sendo assim, o fluxo do líquido refrigerante (água) começou a ser afetado ao passo que a refrigeração do molde se tornou insuficiente em alguns pontos. Nestes locais, o material ficou suscetível a variações térmicas e cujas contrações e expansões volumétricas propiciaram a formação de trincas térmicas. Sendo assim, ambos os processos coexistiram e causaram a falha da ferramenta. A corrosão intensificou a rugosidade da superfície, dificultou o fluxo regular de água, e propiciou choques térmicos mais intensos reduzindo localmente a resistência e formando trincas.

Um segundo estudo (Mellouli, Haddar, Köster, & Ayedi, 2012) foi conduzido a fim avaliar os mecanismos de falha também em um molde de aço H13. Este molde, contudo, era utilizado em processos de injeção de para fundição de latão, a fim de produzir puxadores de janelas. A **Figura 26** mostra uma visão macroscópica da superfície do molde e das falhas. O mecanismo de falha prevalente neste estudo de caso foi a formação de trincas por fadiga térmica, encontradas substancialmente nos vértices dos moldes, como pode-se observar na **Figura 27**. Inspeções macroscópicas ainda revelaram a penetração de latão solidificado nestas trincas, cujo crescimento perpendicular à superfície atingiu até 2,5mm de profundidade. Uma análise da superfície destas trincas revelou a presença de uma camada oxidada (principalmente de óxido de ferro, mas

também de zinco e chumbo). O crescimento inicial destas trincas provavelmente foi facilitado por um ataque de oxidação na superfície das trincas. Além disso, a presença de latão e óxidos nestas trincas aumentou a tensão de compressão e deformação plástica durante a fase de aquecimento do ciclo térmico, dada a diferença no coeficiente de expansão térmica dos materiais. Sendo assim, a tensão subsequente gerada no resfriamento favorece ainda mais a propagação destas trincas, que acabam se tornando canais de entrada de mais oxigênio. Em outras palavras, o estudo concluiu que a ciclagem térmica excessiva foi a causa da nucleação destas trincas, mas a consequente propagação foi motivada pela penetração do material fundido nas trincas e aumento das tensões em seu interior.

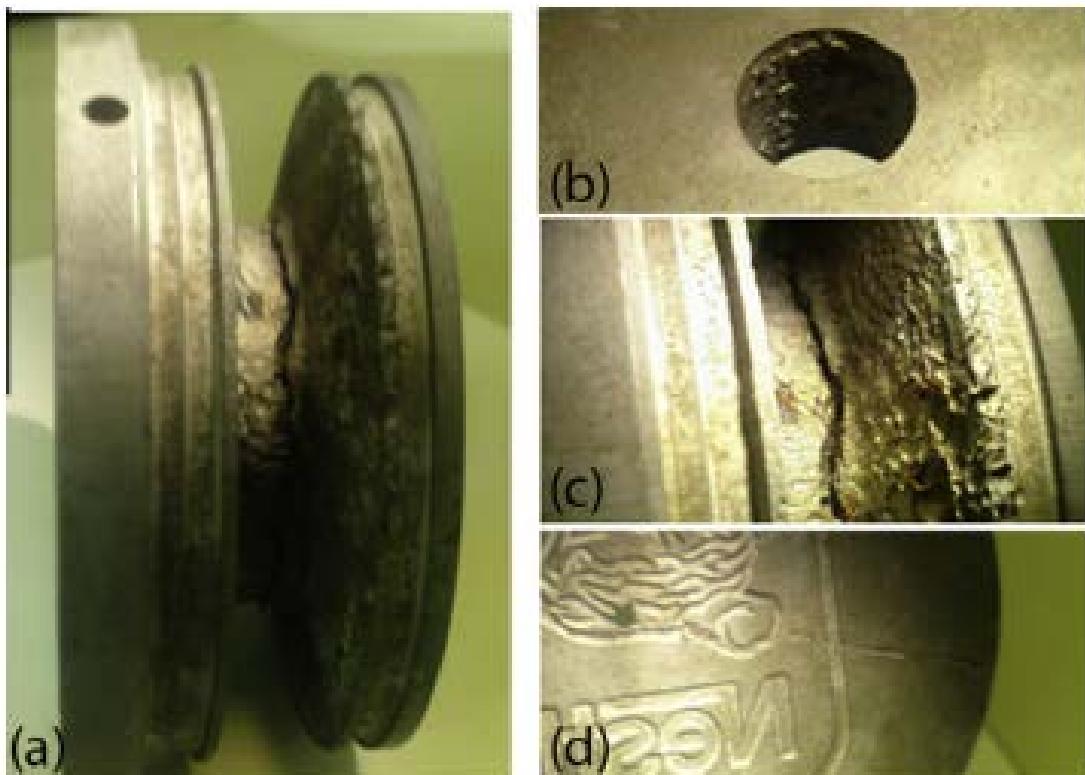


Figura 25- Aspecto geral da vista lateral do molde (a); detalhe do furo utilizado para a montagem (b); detalhe da área de resfriamento (c); detalhe da face do molde (d) (Papageorgiou, Medrea, & Kyriakou, 2013).

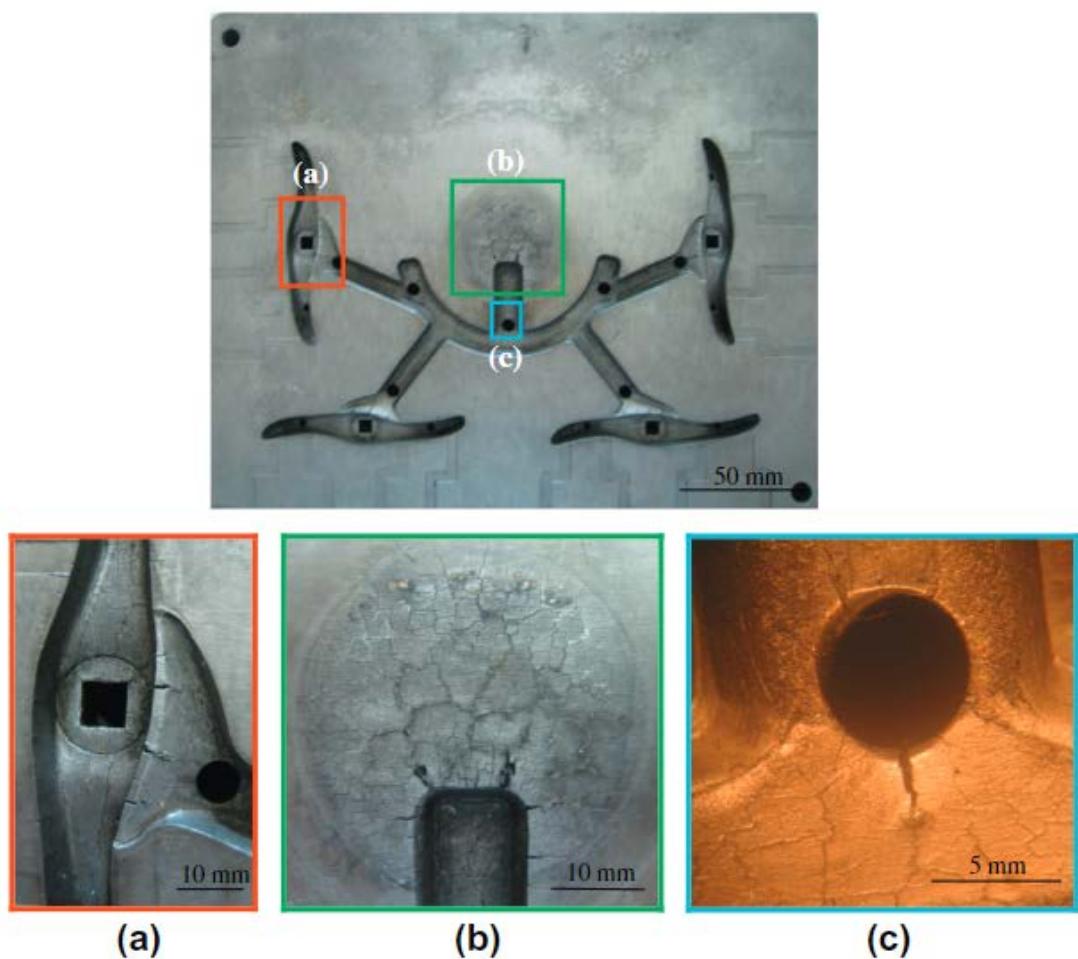


Figura 26- Danos superficiais macroscópicos típicos observados nas diferentes zonas (a), (b) e (c) nas falhas do molde de fundição. (a) Zona A; (b) zona B; (c) zona C (Mellouli, Haddar, Köster, & Ayedi, 2012)

4. DISCUSSÃO SOBRE A VIABILIDADE TÉCNICA DO USO DE LIGAS DE ZINCO NA PRODUÇÃO DE MOLDES PERMANENTES DE INJEÇÃO DE POLÍMERO

Atualmente, os aços P20 e H13 estão entre os aços mais comuns utilizados para a fabricação de moldes, dada sua ampla disponibilidade no mercado e propriedades interessantes como facilidade de usinagem e possibilidade de um longo ciclo de vida, após centenas de milhares de injeção (**Tabela 8**). Estes aços, endurecidos com elementos de liga como Cr e Mo (**Tabela 7**), atendem suficientemente aos requisitos de resistência ao desgaste, boa usinabilidade e resistência à fadiga térmica discutidos no capítulo 3.2 diante dos esforços exercidos em ciclos de injeção de polímeros (INFOMET, 2020). No entanto, a indústria de termoplásticos injetados tem se desenvolvido em diferentes setores para além das tradicionais embalagens plásticas, diversificando um mercado cada vez mais exigente em termos de produtividade, e incentivando a investigação de novos parâmetros de processo a fim de reduzir custos e aumentar a produtividade (Arieta, 2019). Como discutido, a seleção do material do molde é essencial para o controle da taxa de resfriamento do molde e tempo do ciclo de injeção (Rosato & Rosato, 2001) (Arieta, 2019). Por exemplo, muitos moldes são fabricados com aço H13, a fim de garantir propriedades como resistência ao desgaste e tenacidade, no entanto, em partes específicas do molde são utilizadas ligas de cobre-berílio a fim de aumentar a transferência de calor e, por consequência, reduzir o ciclo de injeção mínimo (Dangel, 2019) (Rosato & Rosato, 2001).

Alguns aspectos do processo de injeção, portanto, estão sendo revistos, como por exemplo a possibilidade de reduzir os ciclos de injeção ao fim de aumentar a produtividade. Nesse sentido, um ponto interessante das ligas Zamac é a sua alta condutividade térmica (**Tabela 6**) em comparação com os aços mais utilizados em moldes de injeção, cerca de 4x mais alta (**Tabela 9**). A relação entre condutividade térmica e tempos de ciclo de injeção é importante (PRUST, 2018), uma vez que moldes que conduzam melhor energia térmica propiciam uma taxa de resfriamento maior dos polímeros e, como consequência, reduzem o tempo do ciclo de injeção. Esta é uma característica interessante industrialmente, uma vez que possibilita maior produtividade (Arieta, 2019).

No entanto, apesar da condutividade térmica interessante do ponto de produtividade e redução dos ciclos de escoamento, algumas propriedades são mandatórias para que um molde cumpra sua função. Uma destas é que o molde não sofra esforços cujas tensões excedam seu limite de escoamento, de forma que as dimensões do molde se preservem ao maior número de ciclos possível minimizando deformações elásticas. Para a maioria dos polímeros, as pressões de injeção variam entre 70-140 MPa, sendo que o limite elástico dos aços P20 e H13 variam entre 1070MPa e 1230 MPa, respectivamente (**Tabela 9**) (Edupack, 2019). Sendo assim, os tipos de aço mais comuns utilizados para a fabricação de moldes de injeção apresentam limites de escoamento consideravelmente elevados, cerca de 10x as pressões máximas exercidas em processamentos de injeção. Alguns autores, inclusive, levantam uma questão no que se refere à necessidade ou não de produzir moldes de aço de altíssima durabilidade e resistência para a produção de polímeros e a possibilidade de incrementar investimentos no entendimento e desenvolvimento de ligas de metais não ferrosos como a liga de alumínio 7075 T6 (Arieta, 2019), cujas resistências mecânicas, durezas e custos seriam mais baixos. O tipo de fundição também tem influência nas propriedades finais do material por controlar a microestrutura das ligas fundidas de zinco (Goodwin, 2020). A **Tabela 6** também exemplifica a forma como os tipos de fundição cujo resfriamento é mais rápido tendem a refinar a microestrutura e melhorar as propriedades mecânicas (limite de escoamento e de resistência). Entretanto, entende-se pelos valores listados na tabela as pressões máximas exercidas em processos de injeção de polímeros não tendem a ultrapassar os limites de escoamento das ligas de zinco em geral. Dado que a estabilidade dimensional do molde é um requisito muito importante durante o serviço, é mandatório, portanto, que as pressões exercidas no molde durante o processamento do polímero não excedam o limite de escoamento do material com uma boa margem de segurança. Como listado na **Tabela 6**, os limites de escoamento das ligas de zinco variam de 200 a 360 MPa. Dentre elas, as ligas com teores de alumínio acima da composição eutética (ZA-12) e eutetoide (ZA-27) apresentam no geral limites de escoamento mais elevados, proporcionais ao teor de alumínio em sua composição. Esta diferença tem sua origem na proporção de fases ricas em alumínio com maior dureza na microestrutura e do efeito do refinamento de grão proporcionado pela elevação no teor de alumínio (Hekimoglu & Savaskan, 2014), (Liu, Li, Jiang, Li, & Zhang, 2016). Dentre as ligas Zamac mais utilizadas comercialmente no mercado brasileiro (ligas 3 e 5), o Zamac 5 seria interessante sob essa ótica, dado o limite de escoamento mais elevado principalmente em decorrência dos teores mais elevados de

cobre em comparação ao Zamac 3 (**Tabela 5**). Este endurecimento se dá pelo mecanismo de endurecimento por solução sólida, até o início da precipitação (Onur Tan & Savaskan, 2020).

Outro aspecto importante dos materiais utilizados para fabricação de moldes é o acabamento superficial e, portanto, o desgaste do molde, uma vez que este será refletido na superfície da peça a ser moldada (INFOMET, 2020). A relevância desta característica varia. Na fabricação de peças decorativas, o acabamento superficial do molde geralmente é essencial, e é interessante que a resistência mecânica e dureza da superfície do molde sejam elevadas a fim de garantir o menor desgaste superficial possível para aumentar o ciclo de vida do molde. No caso da injeção de peças, como protótipos ou ferramentas, o acabamento pode não ser tão importante em termos de requisitos para seleção dos materiais. No entanto, existe um consenso sobre a relevância de se avaliar a susceptibilidade ao desgaste superficial em moldes de injeção (Rosato & Rosato, 2001). De fato, os aços ferramenta utilizados em moldes (H13 e P20, em sua maioria) apresentam elementos de liga endurecedores (Cr, Mo) a fim de melhorar também a resistência ao desgaste (INFOMET, 2020). Há uma tendência entre as ligas de Zn-Al de melhorar as propriedades tribológicas do sistema com o aumento do teor de alumínio, o que faz com que as ligas Zamac, hipoeutéticas, apresentem um desempenho inferior às ligas ZA-8, ZA-12 e ZA-27 (Goodwin, 2020) em termos de susceptibilidade ao desgaste superficial. Dentre estas últimas, a liga ZA-27, com os teores mais elevados de alumínio (hipereutetoides), apresenta o melhor desempenho dada a formação de óxidos na superfície (**Figura13**).

Entre as ligas Zamac, nota-se que a liga Zamac-2 apresenta desempenho mais próximo às ligas com maiores teores de alumínio, devido aos teores mais elevados de cobre em sua composição (**Tabela 5**). De fato, as excelentes propriedades mecânicas do Zamac 2 fazem com que esta liga já seja utilizada em peças de engenharia tais como partes de moldes de injeção de polímeros, e peças para estampagem de chapas metálicas (Goodwin, 2020) (**Figura 14**). Comercialmente, a liga Zamac 2 também é chamada de *Kirkosite*. Apesar de ser pouco expressivo, existe um mercado, principalmente nos Estados Unidos, de moldes de injeção de polímeros de *Kirkosite*, fabricados via fundição por gravidade. No entanto, além do mercado reduzido desta liga no Brasil e do custo mais elevado em decorrência do teor de cobre em sua composição, o Zamac 2 não apresenta uma boa estabilidade dimensional com o tempo (Goodwin, 2020). Sendo assim, algumas ligas

acabam substituindo o Zamac 2 nestas aplicações como o ZA-8, apesar da maior susceptibilidade ao desgaste superficial.

Tratando-se das ligas hipoeutéticas Zamac 3 e 5, com maior circulação no mercado brasileiro, a maior susceptibilidade ao desgaste superficial em decorrência principalmente da fase primária rica em Zn de menor dureza e estrutura hexagonal compacta (Pola, Montesano, Gelfi, & La Vecchia, 2016) pode ser uma desvantagem em termos de aplicabilidade para a fabricação de moldes de injeção. Por outro lado, existem alternativas de endurecimento superficial facilmente encontradas no mercado que conseguiriam aliar a utilização de moldes em Zamac 5 mais complexos geometricamente e com tolerâncias dimensionais mais restritas, com possibilidade de ciclos de injeção mais curtos, com uma melhora na resistência ao desgaste. Um exemplo seria o revestimento eletrolítico em cromo duro (Bolelli, Cannillo, & Lusvarghi, 2004). Outra alternativa seria incluir insertos metálicos de aço ou outro material de propriedades mecânicas mais elevadas nos pontos críticos e concentradores de tensões, tais quais os vértices e curvaturas do molde. O revestimento superficial eletrolítico de peças de zinco por cromo fabricadas via fundição sob pressão geralmente já é contabilizado como parte essencial do seu processamento (ASM, 1990), para finalizar seu aspecto superficial e reduzir a porosidade característica do Zamac. Contudo, a literatura acerca do efeito de endurecimento superficial com cromo duro especificamente em uma superfície de Zamac é escassa. No entanto, este processo eletrolítico geralmente incrementa significativamente as propriedades mecânicas e anticorrosivas da superfície (Ibrahima & Berndt, 2006). Este processo é eficaz até elevadas temperaturas, 400°C, portanto não sendo um impedimento no caso do recobrimento de um molde de Zamac para fins de injeção e polímeros, cujas temperaturas da superfície do molde giram em torno dos 50-60°C. Entretanto, deve-se atentar a como a aderência do revestimento ao substrato irá se comportar com as oscilações de temperatura dos ciclos de injeção, principalmente pelo fato da superfície do Zamac ser geralmente porosa.

Quanto aos demais principais mecanismos de falha em moldes de injeção discutidos e nos exemplos subsequentes apresentados, entende-se que a fadiga térmica apresenta papel crucial na determinação do ciclo de vida de um molde (Buckstegge, Gehricke, & Reichel, 2010). De acordo com (Klobčar, 2011), aços com melhores condutividades térmicas, menores coeficientes de expansão térmica e menores módulos de Young estariam suscetíveis a menores esforços térmicos e tem melhores resistências à fadiga térmica.

Além de que a tenacidade à fratura é uma propriedade importante para reduzir a propagação de trincas. De fato, o módulo de elasticidade das ligas hipoeutéticas de zinco é de 84 GPa (**Tabela 6**), cerca de metade do valor atribuído aos aços H (Klobc̄ar, 2011) (**Tabela 9**). A condutividade térmica (108 W/m.ºC para o Zamac 3), também é consideravelmente mais alta em comparação ao aço H13 (25 W/m.ºC) e a tenacidade à fratura das ligas Zamac (até 60 MPa/m² no caso do Zamac 5) é consideravelmente mais alta em comparação à do aço P20 (até 41 MPa/m²) (Edupack, 2019), o que poderia dificultar a propagação de trincas térmicas. No entanto, não se pode afirmar sem os devidos ensaios mecânicos que as ligas de zinco apresentariam um desempenho mais interessante sujeitos a ciclagem térmicas, uma vez que seu coeficiente de expansão térmica é cerca de duas vezes maior (em comparação ao aço H13). Entende-se que a suscetibilidade à fadiga térmica seria um ponto de atenção na aplicação de ligas de zinco para fabricação de moldes sujeitos à ciclagem térmica.

Por fim, é interessante aos aços ferramenta que se consiga aliar todas as propriedades de resistência mecânica, dureza, tenacidade à uma boa usinabilidade (BRUNATTO, 2016). Geralmente, materiais com uma microestrutura mais fina, com grãos menos aciculares facilitam a usinagem. Além disso, materiais com elevada dureza podem dificultar este processo (Baptista, Aspectos metalúrgicos na avaliação da usinabilidade de aços, 2002). Como as principais aplicações de ligas de zinco para fundição envolvem a fabricação de peças automobilísticas, válvulas e utensílios (ASM, 1990) que dispensam processos de usinagem dada a excelente fundibilidade das ligas Zamac, a literatura não dispõe de muitos estudos acerca da facilidade de usinagem das ligas de zinco hipoeutéticas, o que indica a necessidade de elaborar ensaios específicos para se avaliar a usinabilidade das ligas de zinco. No entanto a dureza de 144 Brinell das ligas Zamac 5 (**Tabela 6**) é consideravelmente mais baixa que a faixa dos aços P20 (270-310, **Tabela 9**). Esta propriedade pode ser um indicativo de maior facilidade no processo de usinagem, mas é importante salientar que existem outras variáveis que influenciam no processo de usinagem. Outro ponto seria o efeito da microestrutura. Alguns parâmetros de processo, como a taxa de resfriamento comentada tem importante influência sobre a microestrutura do material. Uma taxa de resfriamento mais elevada tende a refinar os grãos da microestrutura final, e, portanto, poderiam surtir um efeito de facilitar o processo de usinagem da peça (Baptista, 2002). Um liga Zamac, portanto, com uma microestrutura mais refinada decorrente de uma taxa de resfriamento mais elevada ou de algum elemento

de liga que dificulte o crescimento de grãos tende a ser usinada com maior facilidade. No estudo de Gryzinski, no qual um molde-protótipo de Zamac-8 para injeção de polímeros foi usinado e submetido à processos de injeção e ensaios mecânicos, conclui-se que a utilização de Zamac reduziu em 34% o tempo de usinagem em comparação com a usinagem tradicional em aço 1045, apesar de citar a necessidade de se aprofundar o conhecimento dos parâmetros de usinagem de ligas de zinco. Além disso, conseguiu-se uma redução de 71% dos custos de material dado o preço mais elevado do aço (GRYZINSKI, 2011).

As tradicionais ligas de zinco para fundição apresentam, portanto, algumas propriedades que poderiam reduzir o desempenho de um molde permanente, tais quais a maior susceptibilidade ao desgaste superficial (à exceção do Zamac 2) por erosão e possivelmente por fadiga térmica quando comparado aos aços, apesar de seus limites elásticos estarem abaixo do intervalo de pressões máximas usuais de injeção. Por outro lado, estas ligas poderiam contribuir com a redução dos ciclos de injeção e, portanto, com a produtividade. Além disso, o baixo ponto de fusão e usinabilidade das ligas de zinco em geral sugerem uma possível redução no tempo de usinagem e produção de moldes mais complexos. Assim sendo, identifica-se possíveis oportunidades, mas alguns pontos de atenção no desenvolvimento deste mercado para as ligas de zinco.

5. CONCLUSÕES

- A excelente fundibilidade de ligas de Zn-Al confere uma série de possibilidade de aplicação em engenharia, dado que é possível combinar um processamento com alta produtividade e tolerâncias dimensionais com boas propriedades mecânicas e de resistência ao desgaste e corrosão, viabilizando a expansão do mercado de ligas fundidas de zinco.
- Apesar de moldes permanentes para injeção de polímeros serem historicamente feitos de aços ferramenta usinados, a crescente necessidade do mercado por alterações nos parâmetros de processamento dos polímeros a fim de garantir maiores produtividades e menores custos permite o questionamento dos materiais tradicionais e coloca em pauta a utilização de ligas não ferrosas disponíveis no mercado.
- Algumas características das ligas hipoeutéticas de zinco-alumínio são potencialmente prejudiciais ao desempenho do molde e, portanto, ao seu ciclo de vida, tais quais a susceptibilidade ao desgaste superficial por erosão e possivelmente à fadiga térmica.
- Por outro lado, as ligas hipoeutéticas de zinco-alumínio apresentam algumas características favoráveis para a fabricação de moldes (ou partes de moldes) permanentes para injeção de polímeros, como a condutividade térmica, usinabilidade interessante, baixo ponto de fusão e limites elásticos abaixo do intervalo de pressões máximas usuais de injeção.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realização de ensaios de simulação de degradação (desgaste, corrosão e fadiga térmica) de ligas comerciais para comprovação de viabilidade técnica em processos de injeção com polímeros.
- Aprofundar estudos acerca da usinabilidade das ligas de zinco comerciais.
- Sugere-se aprofundar o estudo e desenvolvimento de ligas hipereutéticas de Zn-Al, como ZA-12 e ZA-27.
- Aprofundar a viabilidade comercial e de mercado das ligas de zinco no mercado de moldes.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMARO, J. P. (1982) Desenvolvimento de aços baixa-liga de construção mecânica com usinabilidade melhorada.
- Arieta, F. G. (2019) Aplicação de ligas de alumínio em moldes para injeção de termoplásticos. *Revista Ferramental*.
- ASM Handbook (1990) Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials
- ASM Handbook. (2017). Introduction and Basic Theory of Wear.
- Baptista, A. L. (2002). Aspectos metalúrgicos na avaliação da usinabilidade de aços.
- Bolelli, G., Cannillo, V., & Lusvarghi, L. (2004). Mechanical and tribological properties of electrolytic hard chrome and HVOF-sprayed coatings.
- Brunatto, S. F. (2016). Introdução ao estudo dos aços.
- Buckstegge, J., Gehricke, B., & Reichel, U. (2010). Correlation between heat-checking and impact bending energy of hot-work tool steel din 1.2344.
- Chen, S.-L., & Chang, Y. A. (1993). A thermodynamic analysis of the al-zn system.
- Chiaverini, v. (1988). Aços e ferros fundidos.
- Choudhury, P., & Das, s. (2005). Effect of microstructure on the corrosion behavior.
- Dangel, R. (2019). Injection Moulds for Beginners.
- D'Oliveira, A. S. (2016). Aços ferramenta. U.F.P.R.
- Edupack. (2019).
- El-khair, M. A. (2003). Effect of different Al contents on the microstructure, tensile and wear properties of Zn-based alloy.

- Gahr, K.-H. Z. (1987). Microstructure and Wear of Materials, Volume 10.
- Goodwin, F. E. (2020). Review of Microstructures and Properties.
- Gryzinski, I. (2011). Aplicação de zamac-8 em molde-protótipo.
- Haroan, G., & Jiaji, M. (1999). Alloying of Zn-27% Al with antimony.
- Hekimoglu, A., & Savaskan, T. (2014). Structure and mechanical properties of Zn-(5–25) Al alloys.
- Hessel, R., Freschi, A. A., Rosado, E. C., & Barreiro, L. A. (2016). Determinação do módulo de Young em sólidos a partir da medida da velocidade do som pelo método do tempo de voo.
- Ibrahima, A., & Berndt, C. (2006). Fatigue and deformation of HVOF sprayed WC–Co.
- IBRAM. (2012). Informações e análises da Economia Mineral Brasileira - 7 edição.
- Indiamart. (07 de 11 de 2020). Fonte: <https://www.indiamart.com/proddetail/p20-mold-steel-9366121233.html>
- Instituto AçoBrasil. (2019). Mini Anuário 2019.
- IZA: International Zinc Association. (2020). Engineering in Zinc, Today's Answer. International Zinc Association.
- Jhavar, S., Paul, C., & Jain, N. (2013). Causes of failure and repairing options for dies and molds:.
- Klobc̄ar, D. (2011). Thermo fatigue cracking of die casting dies.
- Lee, P., Savaskan, T., & Laufer, E. (1987). Wear resistance and microstructure of Zn-Al-Si and Zn-Al-Cu alloys.
- Lee, P., Savaskan, T., & Laufer, E. (1987). Wear resistance and microstructure of Zn-Al-Si and Zn-Al-Cu alloys.

Liu, Z., Li, R., Jiang, R., Li, X., & Zhang, M. (2016). Effects of Al addition on the structure and mechanical properties of Zn. *Journal of Alloys and Compounds*.

M.D., H., Carter, J., & M.S., R. (1997). Sliding wear and friction characteristics of six Zn-based die-casting alloys.

Mager, B., Stella, S., Dedavid, B. A., & Santos, C. A. (2015). Influência da taxa de solidificação na morfologia das fases da liga eutetóide Zn-22%Al.

Marchionni, L. (2010). Tipos de revestimento . *SENAI / CETEMP* .

MatevzˇFazarinc, Muhicˇ, T., Kuglera, G., & Terc, M. (2011). Thermal fatigue properties of differently constructed functionallygraded materials aimed for refurbishing of pressure-die-casting dies.

Mellouli, D., Haddar, N., Köster, A., & Ayedi, H. F. (2012). Thermal fatigue failure of brass die-casting dies.

Merkley, B. (2016). The effect of zinc on cold rolling textures in cast aluminum.

Moro, N., & Auras, A. P. (2007). *Processos De Fabricação - Fundição*. Santa Catarina: Centro Federal De Educação Tecnológica De Santa Catarina.

Murphy, S., Savaskan, T., & Wheeldon, J. K. (1981). *Casting and Foundry Technology*, paper 7.

Ndt Resource Center. (07 de 11 de 2020). fonte: ndt resource center: <https://www.ndt-ed.org/educationresources/communitycollege/materials/mechanical/toughness.htm>

Neves, C. A. (2007). Zinco. pp. Departamento Nacional de Produção Mineira, http://sistemas.dnpn.gov.br/publicação/mostra_imagem.asp (acedido em Setembro 2010).

Onur Tan, H., & Savaskan, T. (2020). Determination of Dry Wear Properties of Zn-30Al-Cu.

Osório, W. R., & Spinelli, J. (2006). The Role of Macrostructural and Microstructural Morphologies on the Corrosion Resistance of Zn and a Zn-4% Al Alloy.

Paliwa, D. a. (1981). Casting with Zinc Alloys. *Journal of Metals*.

Papageorgiou, D., Medrea, C., & Kyriakou, N. (2013). Failure analysis of H13 working die used in plastic injection.

Pola, A., Montesano, L., Gelfi, M., & La Vecchia, G. (2016). Comparison of the sliding wear of a novel Zn alloy with that of two commercial Zn alloys against bearing steel and leaded brass.

Porter, P. F. (1994). Corrosion Resistance of Zinc and Zinc Alloys.

Prado, W. d. (2012). Usinabilidade dos Materiais.

Prasad, A. H. (2020). Zinc and immune function: the biological basis of altered resistance to infection.

PRUST, R. (2018). Influência do material das placas de refrigeração do molde no tempo do ciclo de injeção para diferentes polímeros. Universidade Federal De Santa Catarina.

Rosato, D. V., & Rosato, M. G. (2001). Injection Molding Handbook.

Yan, S., Xie, J., Liu, Z., Wang, W., Wang, A., & Li, J. (2010). Influence of different Al contents on microstructure, tensile.

(2020) Fonte: ICZ - Instituto de Metais Não Ferrosos.

(2020) Fonte: International Lead and Zinc Study Group: Lead and Zinc Statistics.

(07 de 11 de 2020) Fonte: INFOMET: <https://www.infomet.com.br/site/acos-e-ligas-conteudo-ler.php?codConteudo=88>

(11 de 2020) Fonte: BIPLAS Injeção e Ferramenta: <https://www.biplas.com.br/molde-injecao-plastico>

(11 de 2020) Fonte: Juntec Injeção Plástica: <http://www.juntec.com.br/moldes-para-injecao-plastica.php>