

**Optimização do processo de produção de bobines laminadas
de uma liga ZnCuTi**



KME LOCSA, S.A.

Vasco Manuel Moura Ramos

Relatório de Dissertação do MIEMM

Orientador na FEUP: *Professor Doutor Manuel Vieira*

Orientador na KME LOCSA, S.A.: *Engenheiro José Maria Jurado*



Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

FEUP

**Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
Mestrado Integrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais**

Porto, Julho de 2011

<i>CANDIDATO</i>	Vasco Manuel Moura Ramos	<i>Código</i>	970508041
<i>TÍTULO</i>	Optimização do processo de produção de bobines laminadas de uma liga de ZnCuTi		
<i>DATA</i>	07 de Outubro de 2011		
<i>LOCAL</i>	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto - Sala F103- 14h00		
<i>JÚRI</i>	<i>Presidente</i>	Professor Doutor Fernando Jorge Mendes Monteiro	DEMM/FEUP
	<i>Arguente</i>	Professor Doutor Aníbal José Reis Guedes	DEM/EEUM
	<i>Orientador</i>	Professor Doutor Manuel Fernando Gonçalves Vieira	DEMM/FEUP

Agradecimentos

Ao Professor Doutor Manuel Vieira, agradeço toda a sua disponibilidade, críticas, sugestões e ensinamentos, sem os quais seria impossível a realização deste trabalho e, especialmente, o apoio e incentivo que me deu.

Agradeço à KME LOCSA, S.A. pela disponibilização de material, de pessoas e meios que me permitiram realizar este trabalho. Gostaria de agradecer ao Engº Tomás Garcia por me ter dado a oportunidade de ter realizado o estágio na KME LOCSA, S.A. onde fui tratado de forma irrepreensível. Em especial, gostaria de agradecer ao meu orientador na empresa, Engº José Maria Jurado, o apoio e ajuda que me deu, facilitando bastante o meu trabalho, a grande ajuda na integração na empresa onde a barreira da língua foi particularmente complicada de início e também pela forma como sempre me recebeu. Queria agradecer de igual forma ao Engº Julio González e ao Engº José Jimenez por toda a disponibilidade e transmissão de conhecimentos durante a minha estadia na KME LOCSA, S.A. Agradeço também a todos os funcionários da KME LOCSA, S.A. com os quais tive o privilégio de privar, pela sua simpatia e amizade.

Aos meus amigos que tive a felicidade de fazer ao longo do curso, pela amizade, ajuda e pelos momentos especiais que me proporcionaram.

Gostaria de aproveitar para agradecer ao meu irmão, Engº António Ramos por toda a ajuda, apoio, disponibilidade e amizade durante e após a minha estadia em Córdoba, a qual foi bastante importante para a realização deste trabalho.

Quero aproveitar para agradecer também à minha esposa, Drª Ariana Martins por me ter apoiado nos bons e nos maus momentos durante a realização deste trabalho e ao nosso filho pela sensação maravilhosa de felicidade que me proporciona todos os dias com o seu sorriso.

Por fim, um agradecimento muito especial aos meus pais, pelo apoio e carinho que me dão todos os dias.

Resumo:

De entre as diversas ligas de zinco, a liga de zinco-cobre-titânio é reconhecida pela sua elevada resistência à fluência e à corrosão, sendo por isso utilizada na construção civil, nomeadamente no fabrico de materiais usados em coberturas assim como caleiras, tubos de queda de água e revestimentos de telhados. A liga tem de ser processada da melhor forma de modo a obter as propriedades exigidas pelo, cada vez mais, exigente mercado. Para obter as melhores propriedades possíveis das bobines laminadas da liga ZnCuTi é preciso garantir que se forme o composto intermetálico $TiZn_{16}$ nas fronteiras dendríticas da peça fundida. Este composto vai diminuir o tamanho de grão do zinco fundido e restringir o seu crescimento durante a laminagem a quente. Nas bobines laminadas, as partículas do composto $TiZn_{16}$ são alongadas paralelamente à direcção de laminagem, sendo o crescimento do grão do zinco limitado ao espaço entre as fileiras do composto. O tamanho e a distribuição destas bandas de $TiZn_{16}$ influencia consideravelmente a resistência mecânica da liga de ZnCuTi.

A composição química e os parâmetros do processo têm uma grande influência nas propriedades finais das bobines laminadas. Este trabalho foi elaborado em grande parte nas instalações da empresa especializada no fabrico de bobines laminadas da liga de ZnCuTi e ligas Cu: KME–LOCSA, S.A. Com os procedimentos adoptados, procurou-se optimizar o processo de laminagem da liga de ZnCuTi de maneira a que se conseguisse obter as propriedades mecânicas exigidas. Para atingir esse objectivo efectuaram-se alterações na composição química da liga e nas condições de laminagem, nomeadamente a eliminação do “skin-pass” que era efectuado de forma a aumentar a resistência mecânica da liga em detrimento da ductilidade. Deste modo conseguiu-se determinar os métodos de processamento e composições químicas que permitiram obter os resultados mecânicos exigidos pelo mercado.

Abstract:

Among the various zinc alloys, the zinc-copper-titanium alloy is recognized for its high creep and corrosion resistance, therefore is mostly used in construction, namely roofing as well as guttering, downpipes and water roof coatings. The alloy has to be processed in the best way to obtain the required properties by the increasingly demanding market. For the best possible properties of the ZnCuTi rolled coils you should ensure that the intermetallic TiZn_{16} compound is formed in the dendritic casting boundaries. This compound will reduce the grain size of the molten zinc and restrict its growth when hot-rolled. In rolled coils, particles of the TiZn_{16} compound are elongated along the rolling direction and the grain growth is limited to the space between the rows of the compound. The size and distribution of these TiZn_{16} bands lead to a considerable increase in mechanical strength of the ZnCuTi alloy.

The chemical composition and process parameters have a great influence on the final properties of the rolled coils. This work was mostly elaborated at a specialized company in ZnCuTi alloy rolled coils and Cu alloys manufacturing: KME-LOCSA, SA. With the used procedures, we tried to optimize the rolling process of the ZnCuTi alloy in order to get the mechanical properties required. To achieve this goal, were carried out changes in the chemical composition of the alloy and the conditions of rolling, including the elimination of skin-pass which was used to increase the mechanical strength of the alloy at the expense of ductility. Thus it was possible to determine the processing methods and chemical compositions that allowed to obtain the mechanics results demanded by the market.

ÍNDICE

1.	INTRODUÇÃO	1
1.1	Motivação para o estágio na KME	1
1.2	Ligas de Zinco	3
1.2.1	Classificação e designação das ligas de Zinco	3
1.2.2	Constituição e propriedades das ligas de zinco trabalhadas	3
1.3	Liga ZnCuTi	5
1.4	Efeito dos elementos de liga na liga ZnCuTi	5
1.4.1	Cobre	7
1.4.2	Titânio	8
1.5	Processo de recristalização do zinco (ZnCuTi)	9
2.	APLICAÇÕES DO ZINCO	10
3.	LAMINAGEM	11
3.1	Visão geral do processo de laminagem	11
3.2	Tipos de laminadores	11
3.3	Laminagem a quente	13
3.4	Laminagem a frio	13
4.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	14
4.1	Fundição	14
4.1.1	Ordem da carga	15
4.2	Laminagem a quente das bobinas Zn0.22Cu0.12Ti, Zn0.18Cu0.15Ti e Zn0.30Cu0.12Ti	18
4.3	Laminagem a frio das bobinas Zn0.22Cu0.12Ti, Zn0.18Cu0.15Ti e Zn0.30Cu0.12Ti	19
4.3.1	Laminador Alcoa	20
4.3.2	Laminador Quadri	20
5.	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA	22
6.	ANÁLISE MICROESTRUTURAL	23
7.	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS	24
7.1	Amostra Zn0.22Cu0.12Ti – análise microestrutural	26
7.2	Amostra Zn0.18Cu0.15Ti – análise microestrutural	29
7.3	Amostra Zn0.30Cu0.12Ti – análise microestrutural	31
7.4	Amostra Zn0.81Cu0.06Ti – análise microestrutural	32
7.5	Amostra Zn0.65Cu0.08Ti – análise microestrutural	37
7.6	Análise da alteração de composição nas propriedades mecânicas	37
8.	CONCLUSÕES	39
9.	BIBLIOGRAFIA	40

1. INTRODUÇÃO

1.1. Motivação para o estágio na KME

A KME-LOCSA, S.A. é uma empresa espanhola, com sede em Barcelona, produtora de ligas de cobre e zinco. O problema que motivou este trabalho estava a acontecer no fabrico das bobinas da liga de zinco da fábrica de Córdoba. O procedimento adoptado pela KME, que se encontra descrito posteriormente, originava frequentemente bobinas de zinco que chegavam ao final da linha de produção com valores de resistência mecânica inferiores aos desejados, tendo em conta a composição química e os processos adoptados. No entanto, bobinas produzidas por processos de fabrico idênticos e com composições químicas semelhantes apresentavam os valores de resistência mecânica esperados. Estas bobinas de zinco eram fabricadas segundo a norma europeia UNE-EN 988 /97 que exige valores de resistência à tracção (Rm) superiores a 150 MPa. No entanto, um elevado número de clientes exigiam valores de Rm superiores a 175 MPa.

Deste modo a KME criou uma referência para produção de ligas macias ($175 \text{ MPa} > R_m \geq 150 \text{ MPa}$) e duras ($R_m \geq 175 \text{ MPa}$) que serão designadas como ZnCuTi **M** e ZnCuTi **D**, respectivamente (ver tabela 1). A Norma UNE EN / 988 não prevê diferentes estados de dureza para as respectivas ligas mas o mercado dos clientes da KME, como referido, assim exigia.

Tabela 1 - Composição química de referência definida pela KME-LOCSA para o fabrico de bobinas no estado duro e macio e valores exigidos pela norma UNE EN 988/97

Ligas de Zinco	Constituintes Principais (%)							
	Zn	Cu		Ti		Al		Pb
		min.	máx.	min.	máx.	min.	máx.	máx.
ZnCuTi EN 988	Restante (*)	0.08	1.0	0.06	0.2	-	0.015	
ZnCuTi Macio	Restante (*)	0.15	0.40	0.06	0.14	0.003	0.010	0.003
ZnCuTi Duro	Restante (*)	0.40	0.65	0.06	0.14	0.003	0.010	0.003

(*) Fabricado a partir de Zn SHG, com 99,995%

Na tentativa de resolver o problema da baixa resistência à tracção e garantir que as bobinas eram produzidas com o estado de dureza pretendido para as encomendas adjudicadas para esse lote, ou seja DURO ($R_m > 175 \text{ MPa}$), foi feito na empresa um aumento considerável

do teor de cobre e, em algumas bobinas, era efectuado um skin-pass, garantindo desse modo uma liga com maior resistência à tracção.

No entanto, como se pode observar pelos resultados na tabela 2, continuaram a existir bobinas que saíram da linha de produção com o estado de dureza MACIO quando se exigia o estado DURO, o que implicou a não colocação no mercado destas bobinas, com todos os custos associados a não poder satisfazer as encomendas.

Num. Bobina	%Cu	%Ti	Processo laminagem	Resist. Tracção (MPa)
Zn0.44Cu0.08Ti	0,44	0,076	Skin-pass	169
Zn0.65Cu0.08Ti	0,65	0,077	Directo	157

Tabela 2 – Exemplos de bobinas com baixa resistência à tracção, tendo em conta a composição química utilizada segundo os valores de referência usados na KME-LOCSA.

O que me foi proposto investigar foi controlar os vários parâmetros do processo de laminagem de modo a tentar perceber o que pudesse estar a afectar a dispersão de valores de resistência mecânica das bobinas da liga de ZnCuTi produzidas. O objectivo era encontrar uma forma de controlar a produção de modo a que se conseguisse obter melhores valores de resistência mecânica, e com valores mais constantes, optimizando desse modo o processo de laminagem. Foi também solicitado não aumentar os valores de cobre para evitar o aumento dos custos da liga. Com o controlo da produção pretendia-se também evitar que se tivesse de efectuar um skin-pass cada vez que se quisesse garantir uma melhor resistência mecânica e, deste modo, aumentar a produtividade do processo.

Outro problema no laboratório de qualidade da KME-LOCSA era não conseguir encontrar um ataque químico eficaz (composição da solução química de ataque correcta) de modo a conseguirem observar a microestrutura da liga. Este foi também um dos problemas que me foi proposto resolver.

Para responder às solicitações da empresa, foi decidido estudar as variáveis do processo de laminagem que pudessem afectar as propriedades mecânicas:

- Taxa de redução de laminagem em cada passo, assim como velocidades de deformação;
- Teores de cobre e titânio da liga de ZnCuTi;
- Temperaturas de laminagem (controlar a temperatura de entrada e saída na laminagem a quente e a frio).

Os resultados deste estudo seriam analisados e comparados com a (escassa) bibliografia sobre laminagem de zinco que suportasse as modificações estruturais observadas durante o processo de laminagem, desde o estado em que sai da fundição, passando pelo laminagem a quente e posterior laminagem a frio.

1.2. Ligas de Zinco

Nesta introdução será feita uma breve referência às ligas de zinco e às suas propriedades mais relevantes.

Uma das características mais importantes do zinco é a sua resistência à corrosão em qualquer ambiente atmosférico (devido à formação de um óxido protector à temperatura ambiente), que permite que este seja utilizado na protecção contra a corrosão por diferentes processos de revestimento de peças e estruturas de aço, ferros fundidos e ligas de alumínio.

O zinco não é utilizado para fins estruturais devido à sua baixa resistência mecânica. No entanto, algumas ligas de zinco podem ter resistência mecânica suficientemente elevada para algumas aplicações específicas. A ductilidade do zinco, acima de 100°C, é bastante elevada, permitindo que a conformação plástica seja relativamente fácil na obtenção de formas laminadas ou extrudidas. Este material pode ser encontrado na forma de placas, lingotes, chapas e pós.

O ponto de fusão do zinco é baixo e, associado a outras características, permite a sua utilização em processos de fundição injectada. As ligas zinco-alumínio com pequenas adições de outros elementos, são utilizadas em fundição injectada [1].

1.2.1. Classificação e designação das ligas de Zinco

Os tipos de zinco obtidos classificam-se segundo a norma ASTM em função do seu grau de pureza:

- SHG, Special High Grade (99,99%)
- HG, High Grade (99,90%)
- PWG, Prime Western Grade (98%)

A norma EN 1179 considera cinco níveis (Z1 a Z5) com teores de zinco entre 99,995% e 98,5%, existindo normas equivalentes no Japão e Austrália. Para harmonizar todas as normas a ISO publicou em 2004 a norma ISO 752 regulando a classificação e requisitos necessários em relação ao zinco [2].

O zinco e suas ligas podem ser classificados em duas categorias: zinco e ligas de zinco trabalhadas; e ligas de zinco para fundição. A Tabela 3 apresenta as designações e composições do zinco e suas ligas, de acordo com as categorias.

1.2.2. Constituição e propriedades das ligas de zinco trabalhadas:

As ligas de zinco utilizadas na forma de produtos semi-manufacturados (chapas, tiras, arames) apresentam características de fabricação de elevada conformabilidade plástica (via estampagem, extrusão, trefilagem, etc.), de razoável soldabilidade (em geral, soldagem com metais de baixo ponto de fusão) e de elevada resistência à corrosão.

As propriedades mecânicas dessas ligas são determinadas a partir de provetes retirados no sentido longitudinal (L) e transversal (T) da direcção de trabalho mecânico (laminagem), para as condições de trabalho mecânico a quente e a frio. A Tabela 4 apresenta alguns valores típicos para seis das principais ligas [3].

Tabela 3 – Classificação e designação para o zinco e suas ligas [3]

Designação	Composição
Zinco e ligas de zinco trabalhadas	
Zinco laminado comercial	Zn – 0,08 Pb
Zinco laminado comercial	Zn – 0,06 Pb – 0,06 Cd
Zinco laminado comercial	Zn – 0,3 Pb – 0,06 Cd
Zinco laminado endurecido com cobre	Zn – 1 Cu
Zinco de liga laminada	Zn – 1 Cu – 0,010 Mg
Liga de zinco – cobre – titânio	Zn – 0,8 Cu – 0,15 Ti
Liga de zinco superplástica	–
Ligas de zinco para fundição injectada	
Zamac 3	Liga de zinco Zn – 4 Al – 0,04 Mg
Zamac 5	Liga de zinco Zn – 4 Al – 1 Cu – 0,04 Mg
Ligas de zinco para fundição por gravidade	
Liga de zinco	Zn – 4,75 Al – 0,25 Cu
Liga de zinco	Zn – 5,5 Al
Liga de zinco	Zn – 11 Al
Lizro 16	Zn – 1,2 Cu

Tabela 4 – Propriedades mecânicas para algumas ligas de Zinco trabalhadas [3]

Ligas	LAMINADO A QUENTE				LAMINADO A FRIO			
	Tensão de rotura à tracção (Rm)		Extensão após rotura (A)		Tensão de rotura à tracção (Rm)		Extensão após rotura (A)	
	L	T	L	T	L	T	L	T
Zinco laminado comercial Zn - 0,08 Pb	134	159	65	50	145	186	50	40
Zinco laminado comercial Zn - 0,06 Pb - 0,06 Cd	150	170	52	30	150	200	40	30
Zinco laminado comercial Zn - 0,3 Pb - 0,3 Cd	160	200	50	32	170	210	45	28
Zinco laminado endurecido com cobre Zn - 1Cu	170	210	50	35	210	280	40	25
Ligas de zinco laminada Zn - 1Cu - 0,010Mg	200	270	20	10	248	317	25	10
Liga zinco - cobre - titânio Zn - 0,8Cu - 0,15Ti	221	290	38	21	200	260	44	60

Obs.: L – Longitudinal; T – Transversal; Tiras de 0,6 mm de espessura.

1.3. Liga ZnCuTi

Os principais elementos da liga de ZnCuTi são o cobre e o titânio. Até teores de 1%, o cobre é completamente dissolvido na matriz da estrutura cristalina do zinco, formando a solução sólida α -Zn, enquanto o titânio reage com o zinco, formando uma fase intermetálica dura, designada por $TiZn_{16}$. Durante a laminagem, esta fase intermetálica forma umas bandas que são alongadas e distribuídas segundo a direcção de laminagem. O tamanho e a distribuição destas bandas de $TiZn_{16}$ levam a um aumento considerável da resistência mecânica da liga de ZnCuTi [4].

A tabela 5 apresenta as principais características de uma liga ZnCuTi comercial.

1.4 Efeito dos elementos de liga na liga ZnCuTi

Os elementos frequentemente encontrados no zinco são:

- Chumbo,
- Cádmiio,
- Ferro,
- Cobre,
- Alumínio,
- Titânio,
- Magnésio
- Estanho.

As ligas de zinco convencionais possuem baixa resistência à fluência, e para aplicações onde essa propriedade de resistência é importante os elementos de liga indicados são o cobre e o titânio. Os efeitos destes elementos de liga na liga ZnCuTi são descritos mais abaixo.

O chumbo, cádmio, estanho e ferro são impurezas naturais do zinco e são igualmente adicionados ao zinco de modo a desenvolver propriedades desejadas.

O chumbo é adicionado nas ligas convencionais porque reduz a velocidade de corrosão em aplicações como, por exemplo, nos recipientes de pilhas eléctricas. O chumbo não entra praticamente em solução com o zinco e permanece, na solidificação, nos contornos de grãos. O cádmio entra em solução sólida no zinco elevando a temperatura de recristalização, as resistências mecânica e à fluência. Os elementos contidos como impurezas podem causar efeitos adversos quando ultrapassam o limite especificado; o ferro reduz a ductilidade, o estanho causa fragilidade a quente e o alumínio promove a corrosão intergranular; o cádmio apesar de adicionado em algumas ligas puras para elevar a resistência mecânica, causa redução da ductilidade [1].

No entanto, para a liga em estudo, os elementos de liga mais relevantes são o cobre e o titânio. Passo a descrever os efeitos na microestrutura gerados por esses elementos de liga.

Liga de Zn-0.8Cu-0.15Ti

Tabela 5 – Características e propriedades da liga de Zn-0.8Cu-0.15Ti [1]

Especificações		ASTM.B69 / UNS. Z41320	
Composição química		0.50-1.50 Cu; 0.12-0.50 Ti; 0.10 máx Pb; 0.012 máx Fe; 0.05 máx Cd; 0.001 máx Al; 0.01 máx Sn; restante Zn	
Consequências de exceder os limites de impurezas		Fe e Cd aumentam a dureza e diminuem a ductilidade. A liga torna-se frágil a altas temperaturas, sujeita à corrosão intergranular	
Aplicações típicas		coberturas onduladas para telhados, calhas, goteiras, produtos que requerem máxima resistência à fluência	
Precauções no uso		Resistência à fluência diminui com o aumento da temperatura de utilização. Deve ser tratada termicamente após trabalhada a frio para obter máxima resistência à fluência	
Propriedades Mecânicas	Tensão	laminado a quente	resistência à tracção: 221 a 290 MPa; tensão cedência: 125 a 177 MPa; módulo elástico: 63,5 a 88,0 GPa
		laminado a frio	resistência à tracção: 200 a 260 MPa
	Dureza	a quente	61 HB
		a frio	80 HB
Tensão Corte		138 a 152 MPa	
Densidade		7,17 g/cm ³ a 21°C	
Propriedades Térmicas	Temperatura Liquidus	422°C	
	Temperatura Solidus	419°C	
	Coefficiente expansão térmica	24 µm/m.K	
Propriedades Químicas	Comportamento à corrosão	Esta liga possui excelente resistência à corrosão atmosférica	
Características de fabrico	Temperatura recozimento	Elevada resistência à fluência pode ser restaurada após trabalho a frio através de recozimento de 45 min. a 250°C	
	Temperatura trabalho a quente	150°C a 300°C. A fragilidade a quente ocorre entre 300°C e 420°C	

1.4.1. Cobre – Quando presente no zinco em quantidades aproximadas a 1%, encontra-se em solução sólida na estrutura fundida (figura 1) e resulta numa estrutura zonada. Durante a laminação a quente, aproximadamente a 200°C, o cobre é retido numa solução sólida sobressaturada. No arrefecimento, a solubilidade do cobre no zinco diminui e parte da fase ϵ precipita nas fronteiras dos grãos recristalizados. Durante estágios prolongados próximos da temperatura ambiente, a fase ϵ continuará a precipitar nas fronteiras de grão e, por fim, no interior dos grãos. Quando laminada a frio, a fase ϵ precipita rápida e abundantemente na estrutura trabalhada a frio.

A precipitação da fase ϵ , e conseqüente diminuição do cobre na solução sólida (Zn), resulta num amaciamento e melhor formabilidade mas com diminuição da resistência à fluência e da dureza [4].

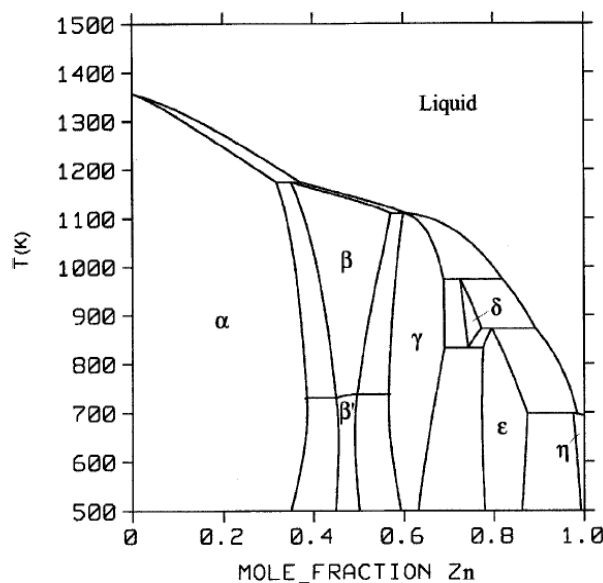
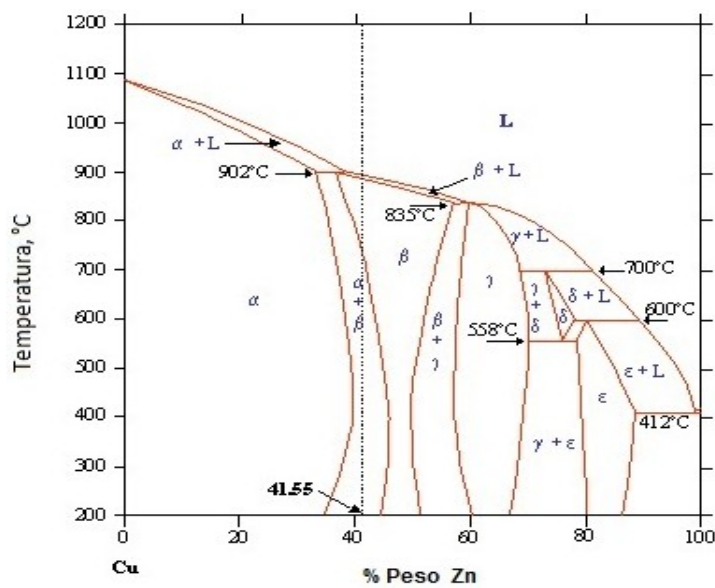


Figura 1 – Diagrama binário Cu-Zn [5,6].

1.4.2. Titânio – No estado sólido, a solubilidade do titânio no zinco é muito limitada. Com aproximadamente 0.12% de titânio, forma-se uma estrutura lamelar, composta por zinco e $TiZn_{16}$ (4,66%Ti). Esta fase forma-se nas fronteiras dendríticas numa peça fundida. O composto $TiZn_{16}$ diminui o tamanho de grão do zinco fundido e restringe o crescimento do tamanho de grão no zinco durante a laminagem a quente. Em chapas laminadas, as partículas do composto são alongadas na direcção da laminagem. O crescimento de grão do zinco é limitado ao espaço entre as fileiras do composto [5].

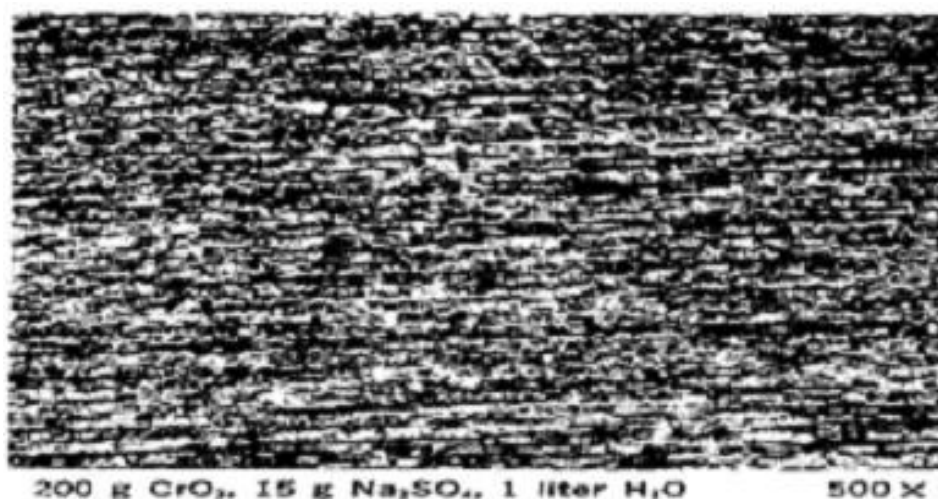


Figura 2 - Liga Zn-0.6Cu-0.14Ti, laminada a frio. Partículas finas da fase ϵ na matriz de Zinco, entre as fileiras do composto $TiZn_{15}$ ¹ [4].

Estudos efectuados reivindicaram que existe uma considerável evidência a favor da existência de um eutético a 0.12% Ti [4]. A composição da fase intermédia formada a 485°C foi dada como 4.7% Ti, que corresponde a $TiZn_{16}$ [4.66 (6.25 at.) % Ti] [7,8]. A composição da segunda fase intermédia, 6.9% Ti, vai corresponder à fase $TiZn_{10}$ [6.81 (9.09 at.) % Ti]. A solubilidade sólida do titânio no zinco é entre 0.007 e 0.015% Ti a 300°C.

O diagrama de fases Ti-Zn (figura 3) foi desenhado com sete compostos intermediários (Ti_2Zn , $TiZn$, $TiZn_2$, $TiZn_3$, $TiZn_5$, $TiZn_{10}$, $TiZn_{16}$).

¹ Em trabalhos anteriores a 2004 este composto era referido como $TiZn_{15}$ [4] mas estudos mais recentes indicam que a fase presente é $TiZn_{16}$ [7,8].

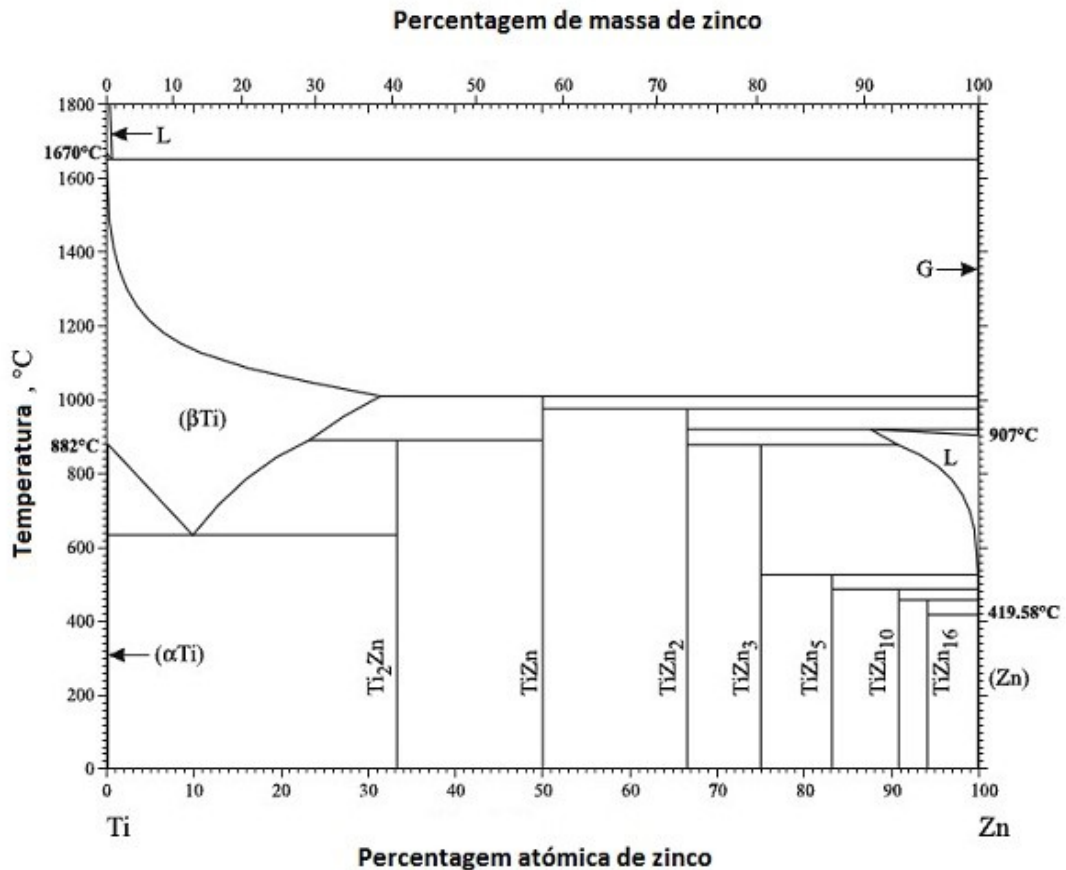


Figura 3 – Diagrama binário Ti-Zn [8]

1.5. Processo de recristalização do zinco (ZnCuTi)

A temperatura de fusão do zinco é de 420°C (693K), o que determina o desenvolvimento do processo de recristalização do zinco a temperaturas da ordem dos 75°C (248K).

O processo de recristalização do zinco inclui uma grande variedade de transformações estruturais e, no fim, providencia a remoção total do encruamento do material metálico.

A presença de impurezas e elementos de liga, em pequenas concentrações, provoca o aumento da temperatura de recristalização e incrementa as suas características mecânicas.²

O grau de endurecimento após deformação a frio é influenciado pela pureza do zinco, temperatura de deformação, grau de deformação e é eliminado através de um tratamento térmico de recozimento. Assim sendo, as chapas laminadas a frio de zinco, com pequenas reduções de espessura em cada passagem, têm uma estrutura de deformação típica até ao reaquecimento. Após o reaquecimento, até temperaturas de 100°C, o zinco sofre recristalização [9–14].

No caso das chapas laminadas “a frio” com elevado grau de deformação, o extenso efeito de calor, resultante da deformação, tem como resultado a elevação da temperatura para valores que promovem a recristalização dinâmica.

² Estudos realizados na KME-Locsa indicam que a temperatura de recristalização da ZnCuTi é de 100°C.

2. APLICAÇÕES DO ZINCO

O zinco pode ser encontrado na forma de mineral, no solo, na água e no ar, sendo considerado um elemento essencial à saúde e bem-estar do Homem, dos animais e das colheitas agrícolas.

O zinco, sendo um material versátil, desempenha um papel fundamental numa grande variedade de produtos e aplicações industriais. Uma das principais aplicações do zinco verifica-se na protecção do aço contra a corrosão, tornando-o mais resistente, logo com um maior tempo de vida útil; menor corrosão implica também menores custos e menor impacto ambiental derivada da manutenção. Protegendo o aço da corrosão, o zinco desempenha um papel inestimável: ajuda a poupar recursos naturais ao prolongar significativamente produtos em aço e investimentos capitais, tais como casas, carros, pontes, instalações portuárias, instalações energéticas e de abastecimento de água, telecomunicações e transporte.

No fim do seu tempo de vida útil, os produtos de zinco podem ser reciclados, e o conteúdo de zinco pode ser recuperado sem perda de qualidade e das propriedades.

Estas características inerentes do zinco (natural, essencial, durável, reciclável) fazem dele um material desejável para uma variedade de aplicações, desde transporte a infra-estruturas, produtos consumíveis e na indústria de produção alimentar. Devido à elevada durabilidade e capacidade de reciclagem, o zinco pode ser útil na preservação de recursos naturais e na melhoria do desempenho de sustentabilidade.

Mundialmente, acima de onze milhões de toneladas de zinco são produzidas anualmente. Aproximadamente 50% desta quantidade é utilizada na galvanização para proteger o aço da corrosão. Cerca de 17% é utilizado para produzir latão e outros 17% são utilizados na produção de ligas de zinco, sobretudo utilizadas na indústria de fundição injectada. Uma quantidade significativa é igualmente utilizada em compostos, tais como o óxido de zinco e o sulfato de zinco, e as aplicações de chapas de zinco incluem coberturas, calhas, caleiras e goteiras [15].

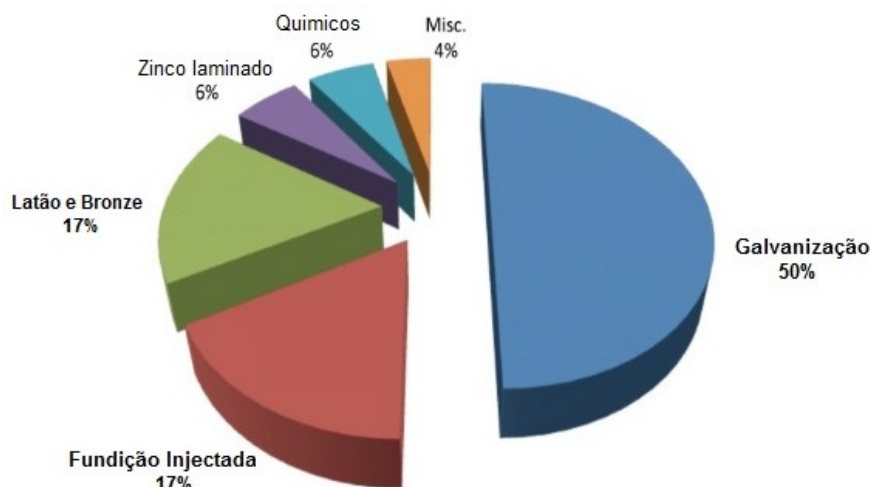


Figura 4 – Principais utilizações do zinco [15]

3. LAMINAGEM

3.1. Visão geral do processo de laminagem

A laminagem é um processo tecnológico de obtenção de semi-produtos, de secção recta praticamente constante (espessura pequena comparativamente às restantes dimensões), por deformação plástica do material entre rolos em movimento. Através da laminagem pode-se obter produtos em chapa ou folha [16].

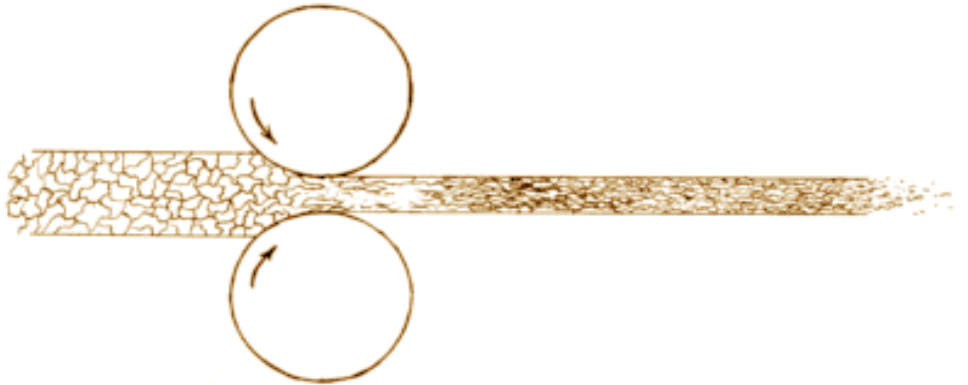


Figura 5 - Esquema do processo de laminagem [17]

A laminagem é o processo de conformação de metais mais utilizado a nível mundial porque conjuga uma elevada produção com um rigoroso controlo do produto final. Deformando o metal entre rolos, este é sujeito a altas tensões de compressão, por acção da compactação dos rolos, e de tensões de corte superficiais, como resultado da fricção entre os rolos e o metal. As forças de fricção são também responsáveis por puxar o metal nos rolos [16].

Na figura 6 pode observar-se um esquema de vários processos de laminagem, consoante o produto inicial a produzir.

3.2. Tipos de laminadores

Um laminador consiste basicamente em rolos, rolamentos, um alojamento para conter estas partes, e uma unidade para aplicar potência aos rolos e controlar a sua velocidade. As forças envolvidas na laminagem podem facilmente atingir muitas toneladas. Então, é necessária uma construção muito sólida e são exigidos motores muito grandes para debitem a potência necessária [16].

Os laminadores podem ser classificados convenientemente com respeito ao número e arranjo dos rolos. O mais comum e simples tipo de rolo de laminagem é o laminador duo (figura 7 a). Rolos de igual tamanho giram apenas numa direcção. O metal é colocado à entrada dos rolos para posterior redução de espessura que é efectuada manualmente por um operador ou através de uma plataforma. Uma melhoria óbvia na produtividade pode resultar do uso do laminador duo reversível, no qual o metal pode passar através dos rolos de um lado para o

outro e vice-versa invertendo a direcção de rotação (figura 7 b). Este é o laminador utilizado na laminagem a quente da liga de ZnCuTi na KME.

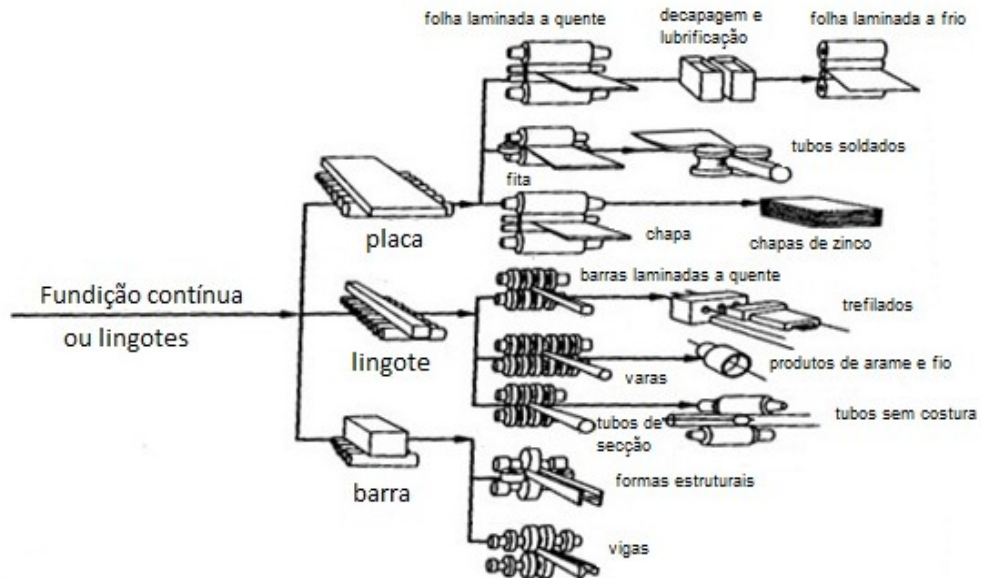


Figura 6 – Esquema de vários processos de laminagem [18]

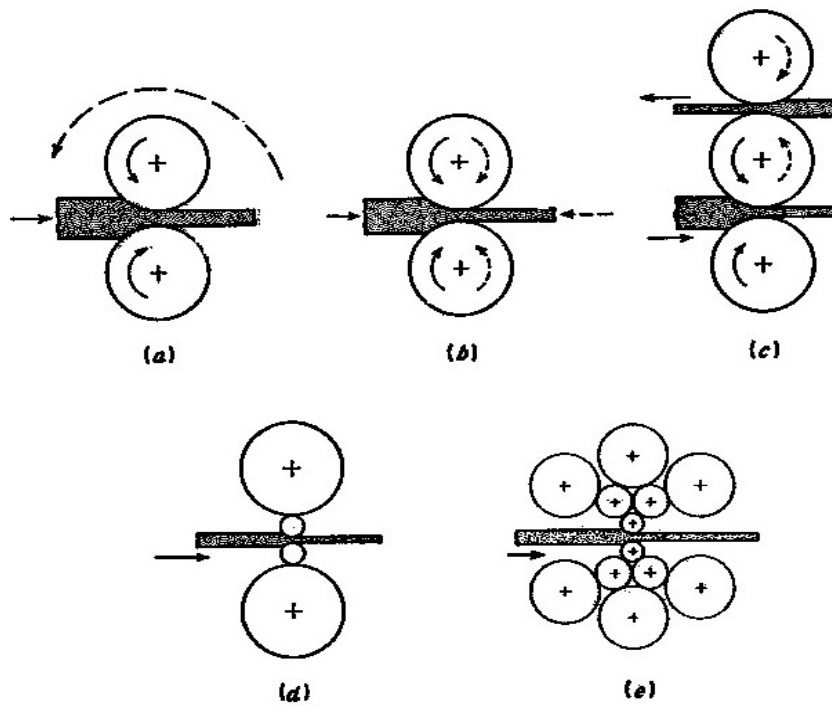


Figura 7 - Arranjos típicos de rolos para laminadores. (a) Laminador duo, irreversível; (b) Laminador duo, reversível; (c) Laminador trio; (d) Laminador quadri; (e) Laminador múltiplo [16].

A utilização de rolos com menor diâmetro provoca uma diminuição significativa da potência necessária à operação de laminagem. Contudo, os rolos de menor diâmetro têm menor força e rigidez que os rolos de maior diâmetro e têm de ser suportados por rolos maiores, que se encontram localizados posteriormente a eles. O rolo mais simples deste tipo é o laminador quadri (figura 7 d). Folhas metálicas muito finas podem ser laminadas a tolerâncias muito apertadas numa laminadora com rolo de diâmetro pequeno. O laminador quadri é o usado na laminagem a frio na KME. [17]

3.3. Laminagem a quente

A laminagem a quente de lingotes para chapa é a que se efectua primeiro porque, quando o metal está quente é possível conseguir maiores reduções de espessura em cada um dos passos de laminagem. Antes da laminagem a quente, os lingotes para chapa são pré-aquecidos a temperaturas elevadas (tratamento de recozimento) num forno.

A laminagem a quente deve processar-se enquanto a temperatura do bloco for superior àquela abaixo da qual a laminagem se torna demasiado difícil. A laminagem a quente prossegue-se até que a espessura da banda seja suficiente pequena para permitir que seja cortada e enrolada numa bobina [19].

3.4. Laminagem a frio

A laminagem a frio é utilizada para obtenção de folhas e chapas metálicas com superior acabamento superficial e tolerância dimensional quando comparado com a chapa laminada a quente. Além disso, o encruamento resultante da redução a frio pode ser utilizado para conferir uma maior resistência.

Laminadores quadri de alta velocidade com três a cinco postos são utilizados na laminagem a frio de chapas de aço, alumínio e ligas de cobre.

A redução total de espessura alcançada geralmente na laminagem a frio varia entre 50 a 90%. Ao estabelecer a redução em cada passo ou em cada posto, é desejável distribuir o trabalho uniformemente sempre que possível através dos diversos passos sem que se diminua demasiado a redução para cada passo. Geralmente a mais baixa percentagem de redução é concretizada no último passo de modo a permitir um melhor controlo de espessura e acabamento de superfície. [17]

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão abordados os procedimentos adotados antes e após as modificações sugeridas para a otimização da produção da liga de ZnCuTi produzida na KME-LOCSA. Serão também referidas as técnicas e processos utilizados para caracterizar a mecânica e microestruturalmente a respectiva liga.

4.1. Fundição

A liga de ZnCuTi, com a designação Zn0.22Cu0.12Ti, assim como as ligas em estudo neste trabalho, foi produzida pela KME-LOCSA, sob a forma de bobina laminada, em conformidade com a Norma Europeia UNE-EN 988 de Janeiro de 1997.

O processo de fundição da liga ZnCuTi é standard para todas as bobinas e pode ser descrito da seguinte forma (ver imagem do processo na figura 8):

A constituição da carga com aproximadamente 18 toneladas é composta por 50% de retornos e 50% da liga de Zn SHG (Special High Grade) com alto grau de pureza 99,995% Zn.

Os retornos são fundamentalmente sucata composta por bobinas não conformes ou devolvidas pelos clientes devido a qualquer defeito, as extremidades das placas que são cortadas antes da laminagem e limalhas.

Nos 50% da carga compostos pela liga de Zn SHG estão incorporados 5% da liga de ZnTi (98/2), o que vai dar a composição de titânio final desejada, e 0,5% da liga de alumínio puro

Para se obter 0,1% de Ti na composição final da liga de ZnCuTi a relação é a seguinte:

Para 1 tonelada de Zn adiciona-se 50kg da liga de ZnTi (98%Zn 2%Ti) (por cada 50kg desta liga tem-se 49kg de Zn e 1kg de Ti), deste modo 0,1% de Ti na composição final da liga de ZnCuTi.

Deste modo, como a percentagem de Ti pretendida na liga de ZnCuTi era de 0,12%Ti, então adicionou-se 60kg da liga de ZnTi por cada tonelada de Zn.



Figura 8 – Vazamento da liga fundida de ZnCuTi

4.1.1. Ordem da carga

Cada carga contém 18.000Kg, que é o peso correspondente às 2 placas que são vazadas no molde após fundição.

A carga é constituída por 9.000Kg de retornos, 9.000Kg de Zn SHG (contém 45kg de ZnTi e 4,5kg de Al) e é adicionada em 4 passos³.

1º Passo:

São adicionadas 2.000 Kg de retornos / 2.000 Kg da liga ZnSHG / toda a quantidade da liga de ZnTi (figura 9) de modo a termos a percentagem de titânio desejada na composição final da liga / toda a quantidade de alumínio.

A quantidade de titânio que se deseja obter na composição final da liga de ZnCuTi é calculada de forma a ser adicionada no 1º passo da carga da fundição devido às grandes diferenças de temperaturas de fusão do zinco e da liga ZnTi (98/2). Caso a liga ZnTi fosse adicionada num passo mais tarde poderia acontecer que a liga não tivesse uma composição homogénea.



Figura 9 - Lingotes de ZnTi (98/2)

Toda a quantidade de alumínio que se pretenda obter também é adicionado nesta primeira carga devido ao motivo referido para o titânio (apesar das diferenças de temperatura de fusão serem muito menores). No entanto, caso seja necessário corrigir valores do teor em alumínio, este pode ser adicionado no 3º passo da carga, que é quando se colhe uma amostra do banho metálico de modo a controlar os teores dos elementos de liga associados. Neste caso o alumínio é adicionado na forma de uma liga de ZnAl (85/15) (figura 10).

O teor de alumínio é adicionado de modo a evitar a oxidação do zinco, sendo o alumínio oxidado preferencialmente. No entanto, caso existam quantidades elevadas de Al (~ 0,15%) pode ocorrer o risco de a liga fracturar quando laminada a quente.

³ KME-LOCSA, procedimento interno, 2008



Figura 10 - Liga de ZnAl (85/15)

2º Passo:

Neste passo adicionam-se 7.000 kg de retornos (figura 11), sendo colocados no forno aproximadamente 2.000 kg de cada vez em intervalos espaçados.



Figura 11 – Sucata e restos de bobinas da liga ZnCuTi

3º Passo:

Neste são adicionados ao banho 3.000 kg da liga de Zn SHG (figura 12) e retira-se uma amostra do banho metálico de modo a controlar a composição química do banho.

No caso do teor em titânio ser inferior ao pretendido, ele pode ser corrigido neste passo adicionando lingotes da liga de ZnTi (98/2), mas só se consegue obter um rendimento de cerca de 80% devido a perdas associadas às elevadas diferenças de temperatura de fusão do Ti e Zn.

Tal como no 2º passo, o teor de alumínio pode-se aumentar adicionando a liga de ZnAl (85/15)

Neste passo é que se controlava se a liga de ZnCuTi iria ser dura ou macia consoante o teor de cobre final da liga. Este era o procedimento adoptado pela KME-LOCSA para controlar a “dureza” da liga, visto ser esta a solução adoptada na altura para decidir a resistência mecânica da liga. Mas o que acontecia era que nem sempre as bobinas com teores de cobre elevados saíam com a resistência mecânica desejada.

A composição química do banho fundido era determinada através de uma amostra que era recolhida do banho para posterior observação no espectrómetro de emissão.

O cobre era adicionado nesta fase em forma de limalha de Cu DHP. É de notar que nesta fase a KME controlava a dureza da liga unicamente através do teor em cobre da liga e não se dava importância ao teor de titânio, que apenas era adicionado para cumprir os mínimos exigidos pela Norma Europeia UNE-EN 988.



Figura 12 – liga de Zn SHG (Special High Grade) com alto grau de pureza 99,995% Zn.

4º passo:

Neste último passo é adicionada a quantidade restante da liga de Zn SHG, ou seja, os 4.000 Kg que restavam juntar ao banho metálico de modo a completar a carga total. Nesta fase do processo era retirada uma amostra do banho fundido do modo a poder determinar a composição química final no espectrómetro de emissão. O provete usado para amostra na observação no espectrómetro de emissão era efectuado de acordo com a norma EN 12019.



Figura 13 – placa da liga de ZnCuTi

4.2. Laminagem a quente das bobinas Zn0.22Cu0.12Ti, Zn0.18Cu0.15Ti e Zn0.30Cu0.12Ti

As placas de zinco, provenientes da fundição, são aquecidas no forno de pré-aquecimento. Este forno possui três zonas, sendo possível ajustar a temperatura em cada uma dessas zonas. As temperaturas das três zonas foram programadas de modo a que a temperatura no forno aumentava à medida que a placa se aproximava da zona de saída. A temperatura pretendida para a placa ser laminada a quente, no *Laminador Duo*, era entre 320-350°C.

Nesta fase do processo as placas, com uma espessura de 220mm, sofrem uma redução de espessura considerável em 23 passos de laminagem transformando-se em bobinas com espessuras entre 13 a 15 mm (figura 14).



Figura 14 – Fotografia da placa na laminagem a quente (laminador Duo)

A placa, no final da laminagem a quente, à medida que avança no trem de laminagem, passa por um túnel de arrefecimento com cerca de 15m de comprimento, onde é arrefecida com água e ar (figura 15) para de seguida passar por um enrolador, onde a placa laminada a quente agora com uma espessura entre 13 a 15 mm, é enrolado e transformado em bobina.

Em seguida as bobinas passam na fresadora para tirar os óxidos e/ou eventuais defeitos superficiais gerados na laminagem a quente (figura 16). Nesta etapa, as placas sofrem uma redução de espessura de aproximadamente 1mm.



Figura 15 – Fotografia da placa no laminador Duo a entrar no túnel de arrefecimento



Figura 16 – Fresadora a retirar camadas superficiais à bobina

4.3. Laminagem a frio das bobinas Zn0.22Cu0.12Ti, Zn0.18Cu0.15Ti e Zn0.30Cu0.12Ti

Após a passagem pela fresadora, a bobina seguiu para o laminador Alcoa⁴, onde vai sofrer o processo de laminagem a frio.

Nesta fase do processo todas as 22 bobinas, que são produzidas em simultâneo, são sujeitas a laminagem a frio. Estas 22 bobinas de ZnCuTi eram o resultado da produção semanal na KME e eram todas sujeitas ao processo de laminagem a quente e a frio em série, o que resultava em “tempos de espera” muito diferentes das bobinas antes de entrarem no laminador Alcoa. As bobinas saíam da laminagem a quente com temperaturas a rondar os 120°C e ficavam a aguardar entrada no laminador Alcoa várias horas. Esta espera poderia causar o início do processo de recristalização para as bobinas e conseqüente amaciamento, visto que a temperatura de recristalização do zinco é na ordem dos 75°C. Esta é uma questão que vai ser discutida mais à frente.

⁴ O laminador duo da laminagem a frio passará a ser designado por laminador Alcoa para o distinguir do laminador duo usado na laminagem a quente

4.3.1. Laminador Alcoa

No laminador Alcoa, as bobinas em estudo foram sujeitas a três passos de laminagem com uma redução de espessura dos 13 a 15mm (após laminagem a quente) até 2,95mm (figura 17).



Figura 17 – Bobina a ser laminada a frio no laminador Alcoa

A temperatura de entrada das bobinas no laminador Alcoa varia entre 50 a 70°C e a de saída é de cerca de 100°C. Até esta fase o processo é standard para todas as bobinas de zinco. Desta etapa em diante as bobinas podem sofrer diferentes processos de laminagem mediante as espessuras finais pedidas pelos clientes.

4.3.2. Laminador Quadri

Após o laminador Duo, as bobinas seguem directamente para o laminador Quadri, onde estas são laminadas a frio até atingir a espessura final pedida pelo cliente, ou seja, são laminadas desde a espessura de 2,95mm até á espessura final. No caso das bobinas analisadas neste trabalho a espessura final era de 0,68mm.

A temperatura de entrada da bobina no laminador Quadri era entre 40-50°C e a de saída era cerca de 100°C, correndo o “risco” da liga começar a sofrer o processo de recristalização.

Nesta fase do processo optavam por fazer um skin-pass⁵, com o objectivo de obter melhores propriedades mecânicas, dependendo da espessura final, fazia-se a redução da espessura no laminador Quadri desde 2,95mm (espessura de entrada no Quadri) até uma espessura intermédia. De seguida deixa-se a bobina arrefecer ao ar e depois voltava a ser laminada até se atingir a espessura pretendida. Por exemplo:

1. *Quando a espessura final é 0,77mm:*

2,95mm → 0,87mm → Arrefecimento ao ar → 0,77

2. *Quando a espessura final é 0,7mm / **0,68mm** / 0,65mm:*

2,95mm → 0,755mm → Arrefecimento ao ar → 0,7mm / **0,68mm** / 0,65mm

3. *Quando a espessura final é 0,64mm / 0,635mm / 0,60mm:*

2,95mm → 0,69mm → Arrefecimento ao ar → 0,64mm / 0,635mm / 0,60mm

Após o skin-pass as bobinas passavam na linha de decapagem, seguiam para a linha de corte e posterior embalamento de modo a ficarem prontas para expedição.

Nesta fase do processo era recolhida uma amostra de chapa para serem produzidos provetes de tracção de modo a serem determinadas as propriedades mecânicas da bobina em questão.

Para as bobinas em estudo, foram recolhidas amostras em todas as fases do processo, ou seja, fusão (apenas para a amostra Zn0.22Cu0.12Ti), laminagem a quente e laminagem a frio. Estas amostras foram analisadas no microscópio óptico na FEUP e também no microscópio electrónico de varrimento equipado com um sistema de microanálise por raio-X SEM/EDX (*FEI Quanta 4000 FEG ESEM/EDAX Pegasus X4M*), disponível no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP).

⁵ A designação skin-pass utilizada na empresa resulta da semelhança com o tratamento dado a algumas chapas de aço.

5. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

O comportamento mecânico do material foi caracterizado por ensaios de tracção.

Para a realização dos ensaios de tracção foram fabricados provetes cortados paralelamente à direcção de laminagem na KME-LOCSA. A forma do provete estava de acordo com a norma EN 10002-1:1990 de modo a realizar os ensaios de tracção e determinar as propriedades mecânicas obtendo valores para a tensão limite convencional de proporcionalidade a 0,2% (Rp0.2), tensão máxima (Rm) e alongamento A (%).

Estes ensaios foram efectuados a uma temperatura de 20 (+/- 2) °C. Os ensaios mecânicos foram todos realizados na KME-LOCSA.

Na KME-LOCSA os ensaios foram efectuados numa máquina de tracção *Instron Corporation, series IX Automated Materials Testing System 8.30.00*, com uma célula de carga de 50kN. Os valores de tensão limite convencional de proporcionalidade a 0,2% (Rp0.2), tensão máxima (Rm) e alongamento A (%) eram imediatamente determinados por um software e registados num computador logo após o ensaio.

6. ANÁLISE MICROESTRUTURAL

A análise microestrutural foi efectuada na totalidade na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. No laboratório de qualidade da KME-LOCESA não faziam análise microestrutural dos provetes devido a não conseguirem efectuar um ataque químico que permitisse observar a microestrutura da liga de ZnCuTi.

Para a análise das microestruturas, as amostras recolhidas nas várias fases do processo foram desbastadas com lixas de 240, 600 e 1000 mesh. Foram depois polidas em panos de polimento com suspensões de diamante de $6\mu\text{m}$ e $1\mu\text{m}$.

Foram realizados diversos ataques químicos na tentativa de revelar a microestrutura, mas apenas um dos métodos é que permitiu observar a microestrutura da liga. Neste método foram usadas duas soluções químicas de ataque sendo:

Solução 1 – 20g CrO_3 , 1,5g Na_2SO_4 , 100mL água destilada.

Solução 2 – 20g CrO_3 , 100mL água destilada.

O ataque era efectuado em duas etapas. Primeiro efectuou-se o desbaste da amostra com uma lixa de 240 mesh e de seguida com uma lixa de 600 mesh. A seguir atacou-se a amostra com a solução 1 durante 3 minutos. Depois voltou-se a desbastar a amostra com uma lixa de 1000 mesh até retirar o ataque químico. Em seguida voltou-se a atacar a amostra com a solução 1 mas desta vez somente durante 1 minuto. Volta-se a desbastar a amostra com a lixa de 1000 mesh até sair o excesso do ataque e depois levou-se a amostra aos panos de polimento. A amostra deve ser atacada logo em seguida ao polimento, enquanto ainda estiver molhada. Mergulhou-se a amostra durante 1-5 segundos na solução 1 e logo a seguir na solução 2, de modo a evitar manchas, lavou-se em água abundantemente e depois mergulhou-se em etanol para de seguida ser seca a quente [20].

7. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Segundo a Norma Europeia UNE-EN 988/97, as bobinas têm de corresponder à composição química apresentada na tabela 6 e às propriedades mecânicas apresentadas na tabela 7.

Tabela 6 – composição química para bobinas laminadas de ligas de zinco – cobre – titânio segundo a Norma Europeia EN 988

Ligas de Zinco EN 988	Constituintes Principais (%)							
	Zn	Cu		Ti		Al		Pb
		min.	máx.	min.	máx.	min.	máx.	
ZnCuTi	Restante (*)	0.080	1.0	0.06	0.2	-	0.015	0,010

Tabela 7 – Estado das propriedades mecânicas segundo a norma EN 988 para bobinas de zinco laminadas.

Propriedades mecânicas EN 988	Rp _{0,2} (MPa) min.	A (%) min.	Rm (MPa) min.
ZnCuTi	100	35	150

É de referir que a minha estadia na KME-LOCSA em Córdoba foi de Março até Julho de 2008, altura em que desenvolvi todo o trabalho divulgado nesta tese e, como já foi referido várias vezes neste trabalho, a norma usada na KME para a produção de bobinas da liga de ZnCuTi era na altura a Norma Europeia UNE-EN 988/97 que exigia um teor mínimo de titânio de 0,06%.

Na tabela 8 estão apresentados os valores das propriedades mecânicas de uma selecção de 10 bobinas produzidas na KME-LOCSA. É de referir que todas as bobinas produzidas satisfaziam os requisitos mínimos exigidos pela Norma mas, no entanto, para os pedidos dos clientes que exigiam uma resistência à tracção elevada (> 175 MPa), existia uma quantidade considerável de bobinas que não satisfaziam essas características.

Tabela 8 – Propriedades mecânicas e composição química da selecção de amostras com propriedades mecânicas abaixo das exigidas pelos clientes.

Nº Amostra	Rp _{0,2} (MPa)	A (%)	Rm (MPa)	%Cu	%Ti
Zn0.65Cu0.08Ti	126,9	46,0	156,6	0,65	0,077
Zn0.81Cu0.06Ti	93,6	58,0	155,6	0,81	0,064
Zn0.83Cu0.09Ti	145,1	61,0	191,5	0,83	0,085
Zn0.69Cu0.10Ti	160,6	59,0	200,1	0,69	0,097
Zn0.62Cu0.10Ti	172,4	60,4	206,4	0,62	0,104
Zn0.36Cu0.09Ti	108,1	44,0	155,7	0,36	0,090
Zn0.42Cu0.09Ti	126,2	59,0	162,5	0,43	0,090
Zn0.41Cu0.09Ti	126,8	61,0	165,6	0,42	0,090
Zn0.33Cu0.06Ti	116,2	46,0	156,6	0,33	0,060
Zn0.69Cu0.09Ti	126,6	61,0	158,5	0,69	0,097

Estas bobinas eram todas produzidas nas mesmas condições de processamento e não se conseguiu encontrar uma sugestão (aceite pela empresa) para atenuar as variações observadas. É evidente que se nota um efeito da composição, em particular, do teor em cobre, nas propriedades mecânicas mas existiam bobinas macias mesmo com os teores em cobre mais elevados (>0,8%).

Foi sugerido incrementar o teor em titânio para valores entre 0,1 e 0,15% e verificar o efeito nas propriedades mecânicas. Após as modificações de composição química sugeridas, ou seja, o aumento do teor de titânio em detrimento do teor de cobre, os resultados obtidos foram bastante satisfatórios, como podemos observar pelos resultados apresentados na tabela 9, resultantes de uma selecção de 10 amostras,.

Tabela 9 – Propriedades mecânicas e composição química da selecção de amostras após modificações sugeridas.

Nº Amostra	Rp _{0,2} (MPa)	A (%)	Rm (MPa)	%Cu	%Ti
Zn0.22Cu0.12Ti	149,6	62,0	189,4	0,222	0,120
Zn0.18Cu0.15Ti	157,7	62,0	189,2	0,179	0,146
Zn0.30Cu0.12Ti	162,9	59,0	191,3	0,298	0,124
Zn0.19Cu0.13Ti	145,9	48,0	180,6	0,198	0,131
Zn0.21Cu0.12Ti	148,8	59,0	178,0	0,212	0,126
Zn0.26Cu0.13Ti	161,0	61,0	190,2	0,261	0,133
Zn0.27Cu0.12Ti	160,4	58,0	191,6	0,278	0,123
Zn0.24Cu0.13Ti	147,7	60,0	182,1	0,240	0,132
Zn0.24Cu0.12Ti	137,5	58,0	183,4	0,244	0,129
Zn0.18Cu0.12Ti	148,6	59,0	189,8	0,183	0,127

Das dezenas de bobinas analisadas foram seleccionadas cinco para um estudo mais detalhado. Três delas são o resultado das alterações de composição sugeridas e as outras

duas referentes a duas bobinas com um teor de cobre consideravelmente elevado mas em que as propriedades mecânicas não foram as desejadas.

As amostras que vão ser objecto de estudo neste trabalho encontram-se detalhadas na tabela 10, sendo as amostras Zn0.22Cu0.12Ti, Zn0.18Cu0.15Ti e Zn0.30Cu0.12Ti referentes às bobinas após as modificações propostas para optimização das propriedades mecânicas e as amostras Zn0.81Cu0.06Ti e Zn0.65Cu0.08Ti referentes às bobinas produzidas na KME antes das modificações propostas.

Tabela 10. – Composição química das amostras seleccionadas para estudo

Liga de ZnCuTi	Constituintes Principais (%)				
	Zn	Cu	Ti	Al	Pb
Zn0.22Cu0.12Ti	Restante (*)	0,22	0,12	0,0054	0,0076
Zn0.18Cu0.15Ti	Restante (*)	0,18	0,15	0,0041	0,0032
Zn0.30Cu0.12Ti	Restante (*)	0,30	0,12	0,0032	0,0027
Zn0.81Cu0.06Ti	Restante (*)	0,81	0,064	0,0043	0,0039
Zn0.65Cu0.08Ti	Restante (*)	0,65	0,077	0,0069	0,0075

7.1. Amostra Zn0.22Cu0.12Ti – análise microestrutural

Através da análise da microestrutura da amostra Zn0.22Cu0.12Ti após fundição (figura 18), é possível observar a formação da fase lamelar composta por zinco e $TiZn_{16}$ (4.66%Ti) junto das fronteiras dendríticas na peça fundida. Como é referido em alguma bibliografia [5], este composto $TiZn_{16}$ diminui o tamanho do grão do zinco e vai restringir o crescimento do tamanho de grão do zinco quando laminado a quente.

Na figura 19 está apresentada a microestrutura da liga após laminagem a quente onde podemos observar os filamentos do composto $TiZn_{16}$ a limitar o crescimento dos grãos do zinco. O que acontece nesta fase de laminagem, segundo a bibliografia [5,9], é que as partículas do composto intermetálico vão ser alongadas na direcção de laminagem, restringindo o crescimento do grão entre as fileiras do composto durante a recristalização do zinco.

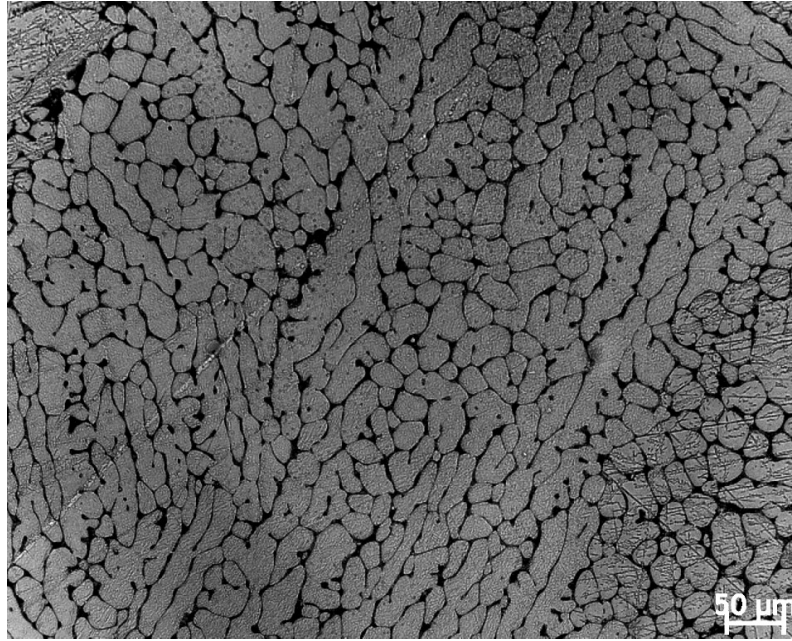


Figura 18 – Microestrutura da liga Zn-0.22Cu-0.12Ti, após fundição.

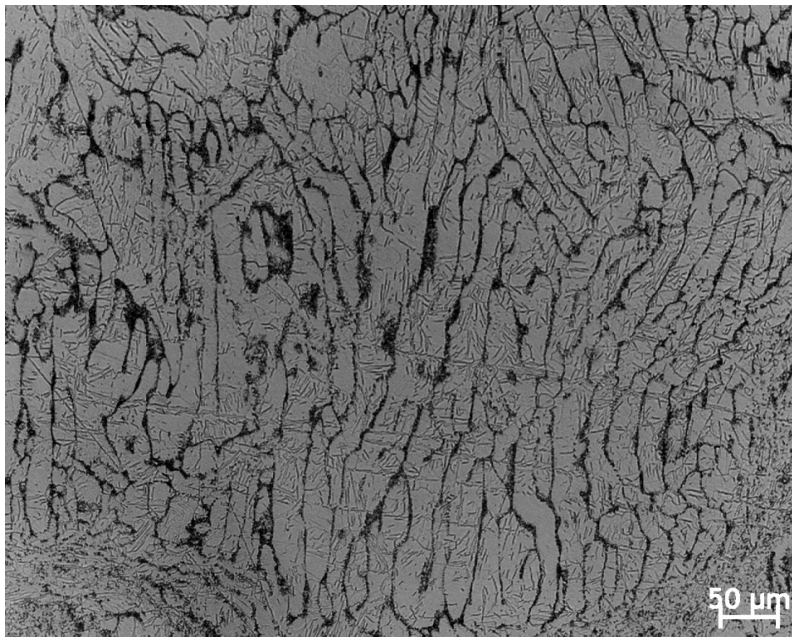


Figura 19 – Microestrutura da liga Zn-0.22Cu-0.12Ti, após laminagem a quente.

Na figura 20 podemos observar a microestrutura da liga após a última fase de laminagem. Podemos também observar nesta imagem o composto $TiZn_{16}$ a delimitar os grãos de zinco (representado a negro na imagem). É de notar que não houve aumento de tamanho de grão, pelo contrário, o que vem confirmar o facto do composto $TiZn_{16}$ restringir o crescimento do grão durante a recristalização.

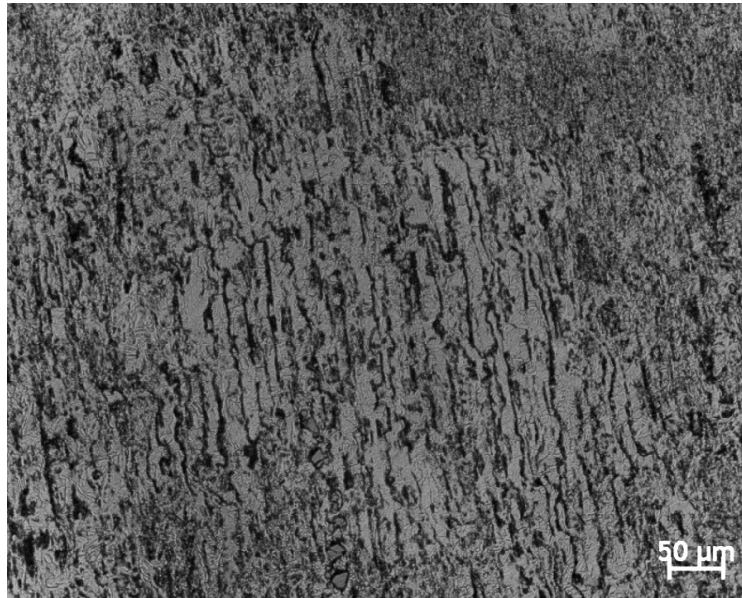


Figura 20 – Microestrutura da liga Zn-0.22Cu-0.12Ti, após laminagem a frio.

Através da análise SEM/EDX (figuras 21 e 22), podemos concluir que realmente o precipitado que se forma nas fronteiras de grão é muito mais rico em titânio e deverá corresponder ao composto de $TiZn_{16}$, como é referido na bibliografia [5,9]. É de referir que este composto também dissolve, aparentemente, um teor em cobre semelhante ao da matriz.

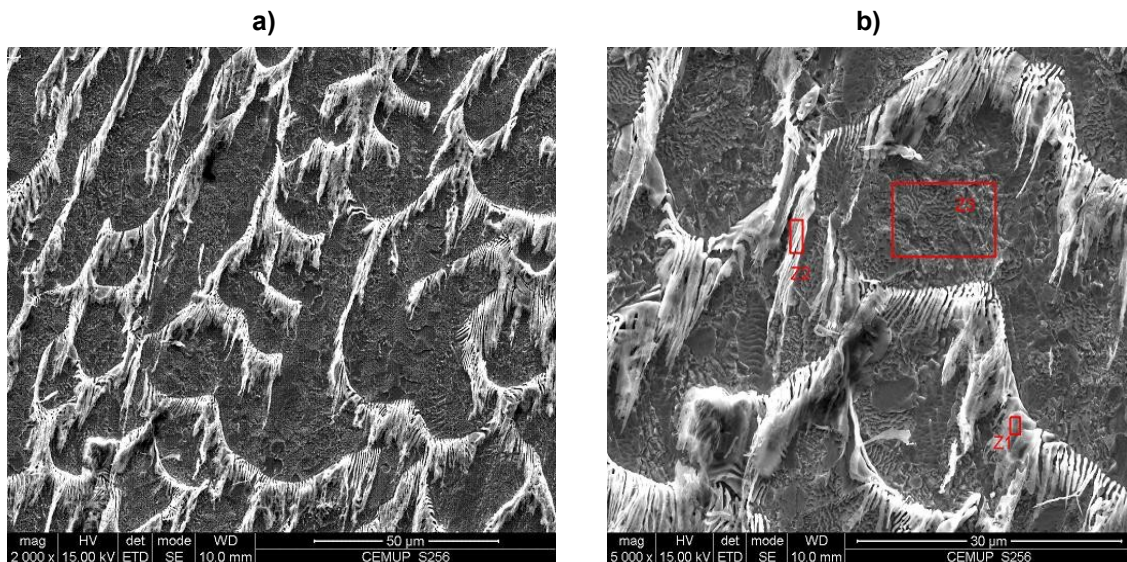


Figura 21 – Imagens SEM da amostra (Zn0.22Cu0.12Ti), após laminagem a frio – a) matriz e composto $TiZn_{16}$ delimitando os grãos; b) ampliação de a). Estão assinaladas a vermelho as zonas 1, 2 e 3 nas quais foram realizadas análises químicas (apresentadas na figura 22).

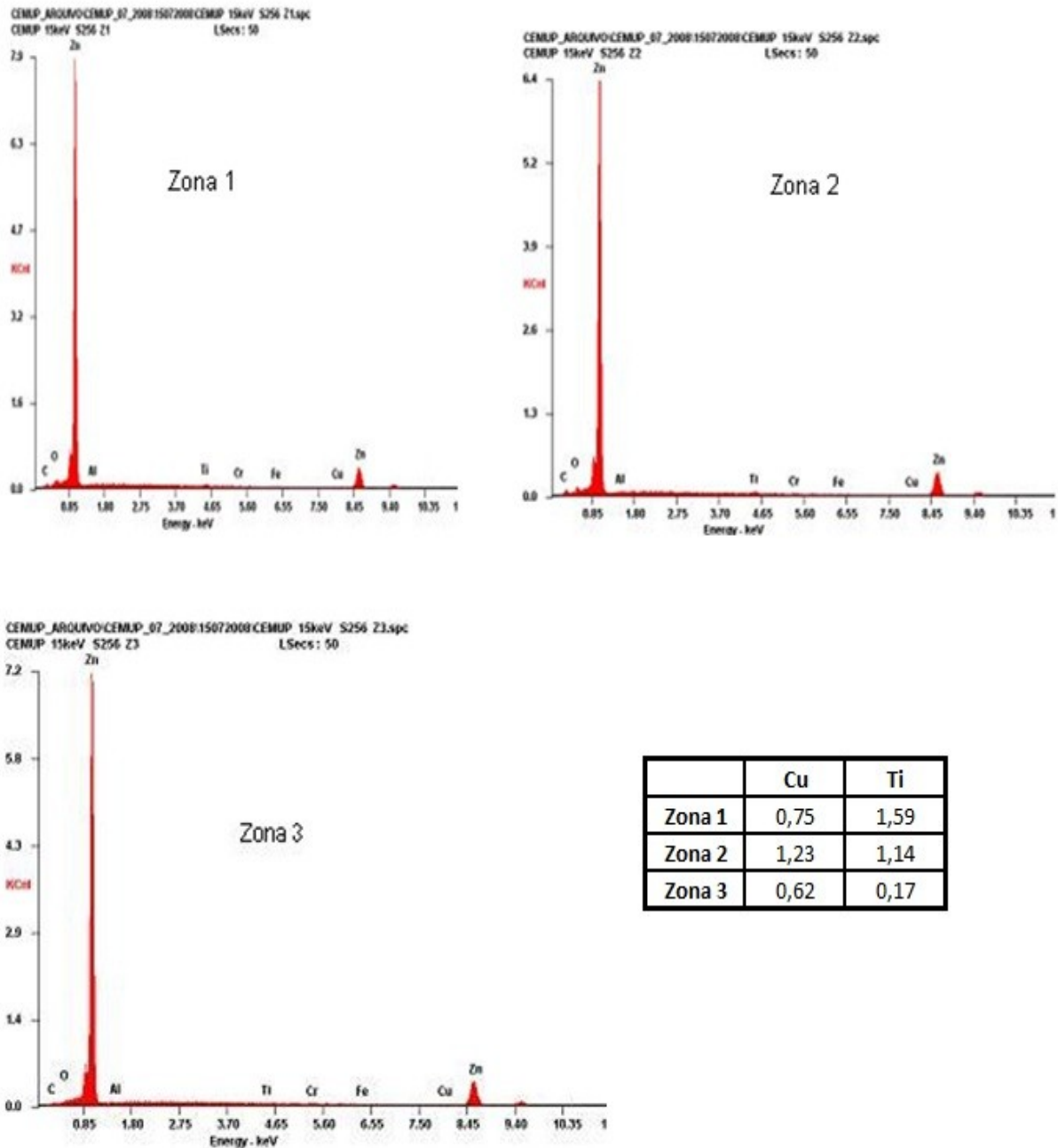


Figura 22 – Análise EDX realizada na amostra (Zn_{0.22}Cu_{0.12}Ti), após laminagem a frio nas zonas 1, 2 e 3 assinaladas na figura 21 b). Z1 e Z2 –composto TiZn₁₆; Z3 – Matriz de zinco.

7.2. Amostra Zn_{0.18}Cu_{0.15}Ti – análise microestrutural

No caso da amostra Zn_{0.18}Cu_{0.15}Ti, não foi possível obter uma amostra após fundição, nesse caso só podemos observar a evolução da microestrutura após laminagem a quente e posterior laminagem a frio.

Na figura 23 pode-se observar a microestrutura da liga de ZnCuTi correspondente à amostra Zn_{0.18}Cu_{0.15}Ti após laminagem a quente e, como se observa, o tipo de microestrutura é semelhante à da amostra Zn_{0.22}Cu_{0.12}Ti, ou seja, conseguimos ver os filamentos do composto TiZn₁₆ (representados a negro na imagem) e os grãos alongados paralelamente à direcção de laminagem.

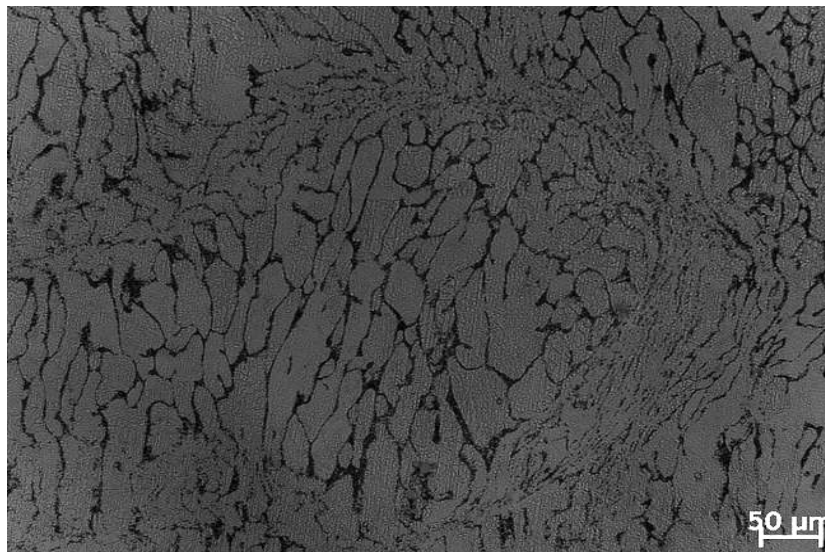


Figura 23 –

Microestrutura da liga Zn-0.18Cu-0.15Ti, após laminagem a quente.

Na figura 24, está apresentada a microestrutura da amostra após laminagem a frio. É possível realçar que a distância entre bandas de $TiZn_{16}$, e conseqüentemente o tamanho de grão, diminui consideravelmente quando comparado com o da estrutura laminada a quente (figura 23). Como foi dito anteriormente, a temperatura de recristalização do zinco é na ordem dos 75°C portanto, se após laminagem a frio a bobina sai com temperaturas a rondar os 120°C, é certo que esta sofreu recristalização. No entanto, devido ao efeito das bandas do composto $TiZn_{16}$, o tamanho do grão não sofreu um aumento significativo porque este restringe o crescimento do grão do zinco. Devido a este efeito, associado ao endurecimento por segunda fase, a liga de ZnCuTi apresenta melhores propriedades mecânicas (tabela 9).

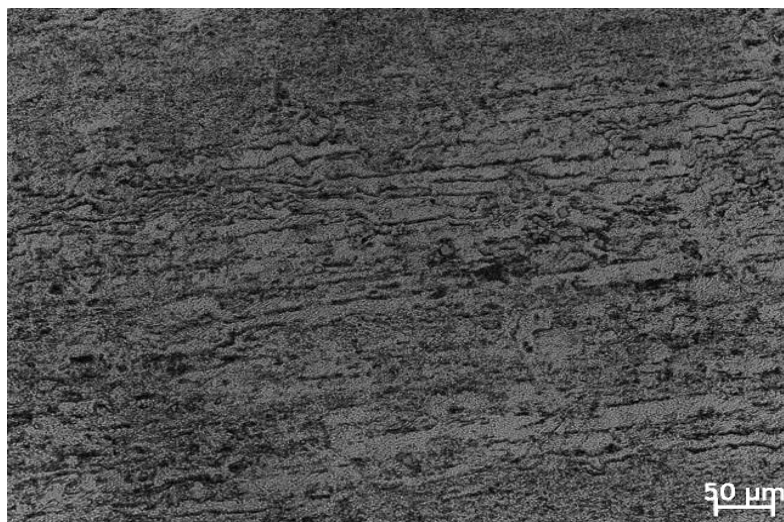
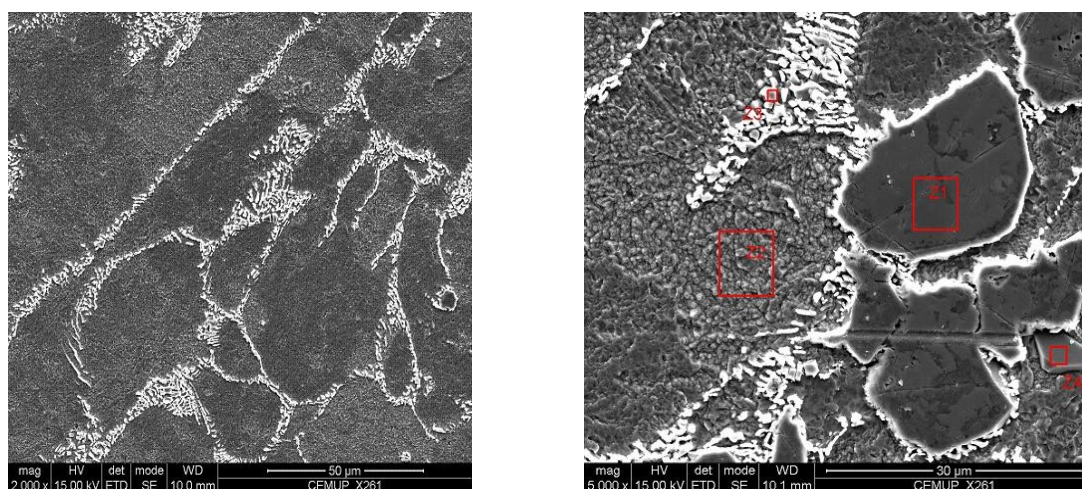


Figura 24 – Microestrutura da liga Zn-0.18Cu-0.15Ti, após laminagem a frio.

Através da análise SEM/EDX (figuras 25 e 26), conseguimos concluir, com mais clareza do que com a amostra Zn0.22Cu0.12Ti, que o composto formado nas fronteiras de grão, corresponde ao que é referido na bibliografia [5,9]. A elevada percentagem de titânio desta liga parece favorecer a formação de precipitados grosseiros de $TiZn_{16}$ (zonas 1 e 4). Nestas zonas,

em que este composto é maior e a análise é menos afectada pela matriz, o valor de titânio é já superior a 3,5%.



a)

b)

Figura 25 – Imagens SEM da amostra Zn_{0.22}Cu_{0.12}Ti, após laminagem a frio – a) microestrutura típica; b) Pormenor dos precipitados e da matriz de zinco. Estão assinaladas a vermelho as zonas 1, 2, 3 e 4 nas quais foram realizadas análises químicas (apresentadas na figura 26).

7.3. Amostra Zn_{0.30}Cu_{0.12}Ti – análise microestrutural

No caso da amostra Zn_{0.30}Cu_{0.12}Ti só foi analisada a microestrutura após laminagem a frio, figura 27.

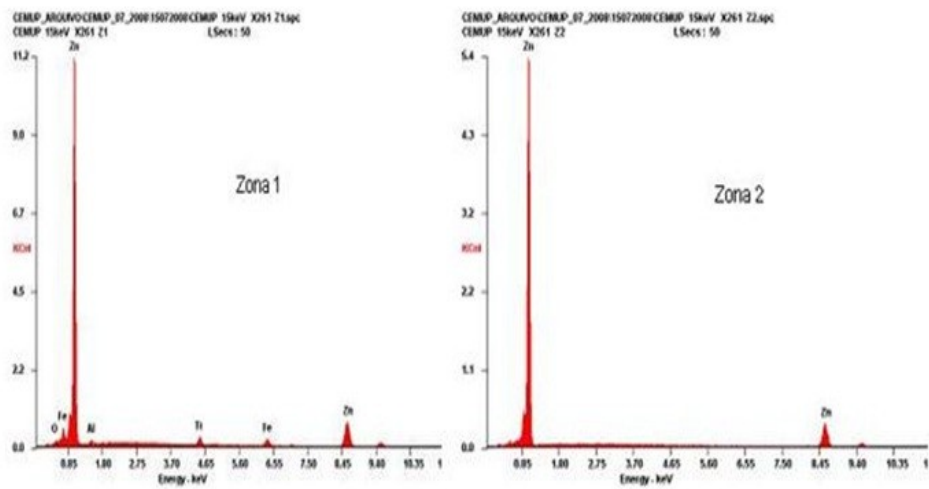
É possível observar que a microestrutura da amostra Zn_{0.30}Cu_{0.12}Ti (figura 27) é bastante similar às microestruturas das amostras Zn_{0.22}Cu_{0.12}Ti (figura 20) e Zn_{0.18}Cu_{0.15}Ti (figura 24) após laminagem a frio.

Aparentemente a distribuição das bandas de TiZn₁₆ não é afectada pelo teor de cobre inicial (pelo menos dentro da variação tratadas neste trabalho).

7.4. Amostra Zn_{0.81}Cu_{0.06}Ti – análise microestrutural

Nesta amostra também não foi possível recolher uma amostra após fundição, portanto podemos apenas estudar a evolução da microestrutura após laminagem a quente e posterior laminagem a frio.

Como podemos observar na figura 28 a microestrutura da amostra Zn_{0.81}Cu_{0.06}Ti após laminagem a quente, é a de uma estrutura recristalizada. Podemos reparar que as fronteiras de grão do zinco contêm alguns precipitados mas estes estão muito dispersos e não estão a restringir o crescimento de grão, nem a delimitar as fronteiras de grão como, podíamos observar nas amostras anteriores. Como resultado dos grãos não estarem delimitados pelo precipitado TiZn₁₆, podemos ver que o tamanho dos grãos é grande, equiaxial e muito variável, aliás típico de uma estrutura após recristalização. Esta estrutura vai resultar numa resistência mecânica reduzida quando comparada com as microestruturas das amostras anteriores.



	Cu	Ti
Zona 1	0,59	3,36
Zona 2	1,19	0,27
Zona 3	0,66	1,68
Zona 4	1,35	3,51

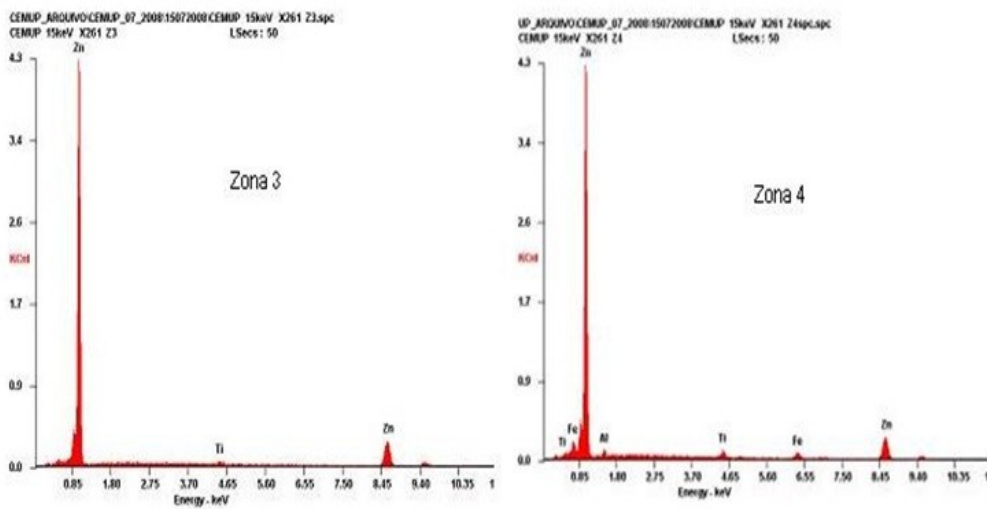


Figura 26 – Análise EDX realizada na amostra Zn_{0.22}Cu_{0.12}Ti, após laminação a frio nas zonas 1, 2, 3 e 4 assinaladas na figura 25 b). Z1, Z3, Z4 – composto TiZn₁₆; Z2 – Matriz de zinco.

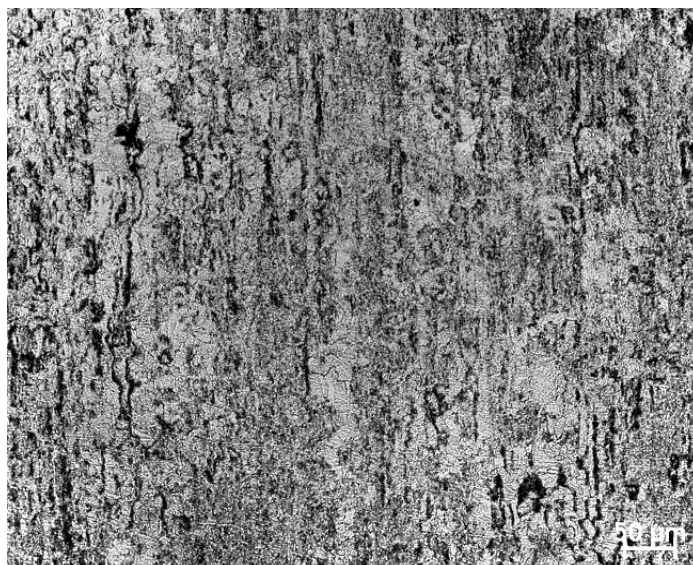


Figura 27 – Microestrutura da liga Zn-0.30Cu-0.12Ti, após laminagem a frio.

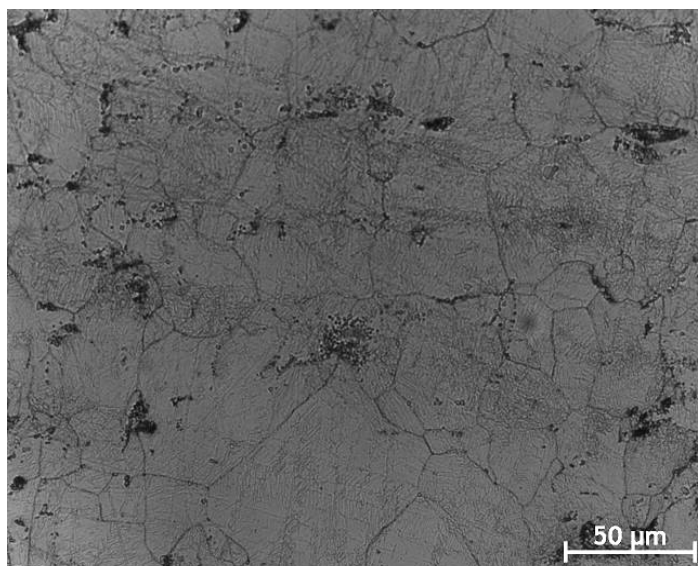


Figura 28 – Microestrutura da amostra Zn-0.81Cu-0.06Ti, após laminagem a quente.

Na figura 29 observamos a microestrutura da amostra Zn0.81Cu0.06Ti após o último passo de laminagem a frio. É notório que o tamanho de grão é inferior quando comparado ao da estrutura laminada a quente. No entanto, reparamos que não houve um controlo do crescimento do tamanho de grão durante a laminagem a frio e no caso das bobinas sujeitas a elevado grau de deformação o extenso efeito de calor provocado por essa deformação tem como resultado uma estrutura recristalizada. A bobina entra no laminador Quadri com uma espessura de 2,95mm que, em três passos de laminagem, é reduzida para 0,65mm, sendo a temperatura de entrada aproximadamente 60°C (que é a temperatura ambiente na linha de laminagem) e a de saída próxima de 100°C. Com estas condições podemos assumir que a bobina vai sofrer recristalização dinâmica. Como os grãos não estão delimitados pelo $TiZn_{16}$ não vai haver um controlo do tamanho de grão o que, provavelmente, provocou o amaciamento da bobina.

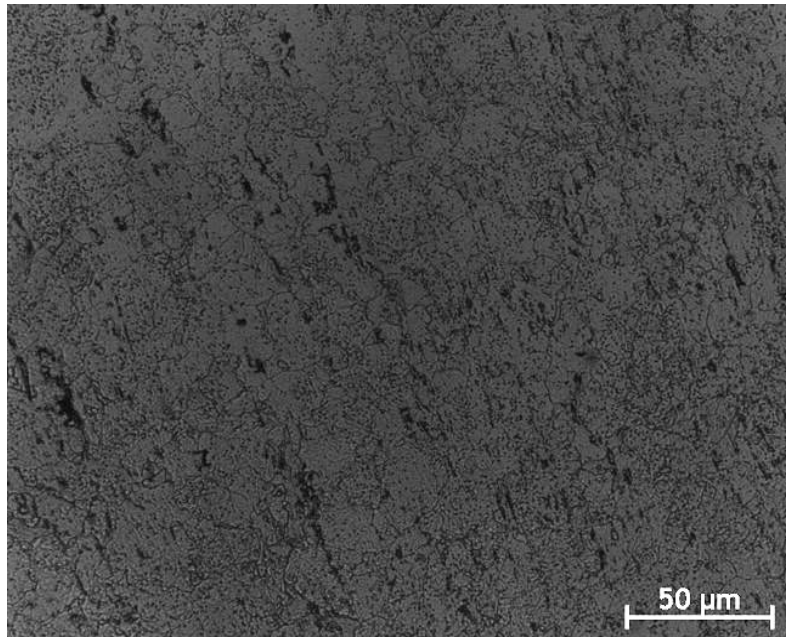


Figura 29 – Microestrutura da amostra Zn-0.81Cu-0.06Ti, após laminagem a frio.

Após análise SEM (figura 30), podemos observar a microestrutura da amostra e notamos que existe muito pouco composto nas fronteiras de grão. De referir que a imagem SEM que observamos na figura 30 é referente à amostra Zn0.81Cu0.06Ti após laminagem a frio, ou seja, é da microestrutura após o laminador Alcoa. Nesta fase a bobina foi laminada em 3 passos de laminagem com uma espessura inicial entre 13 a 15mm e uma espessura final de aproximadamente 3mm.

Segundo a bibliografia [5,9], a aproximadamente 0,12% titânio, forma-se uma fase lamelar, composta por zinco e $TiZn_{16}$ (4.66%Ti), que se vai formar nas fronteiras dendríticas numa peça fundida e se vai alongar segundo a direcção de laminagem mas delimitando sempre o crescimento do grão entre os filamentos do composto. No entanto, este composto só se forma a partir de 0,12% Ti e, como a nossa amostra só tem 0,064%Ti, não podemos assumir que é este o composto que está precipitado nas fronteiras de grão que observamos na figura 30.

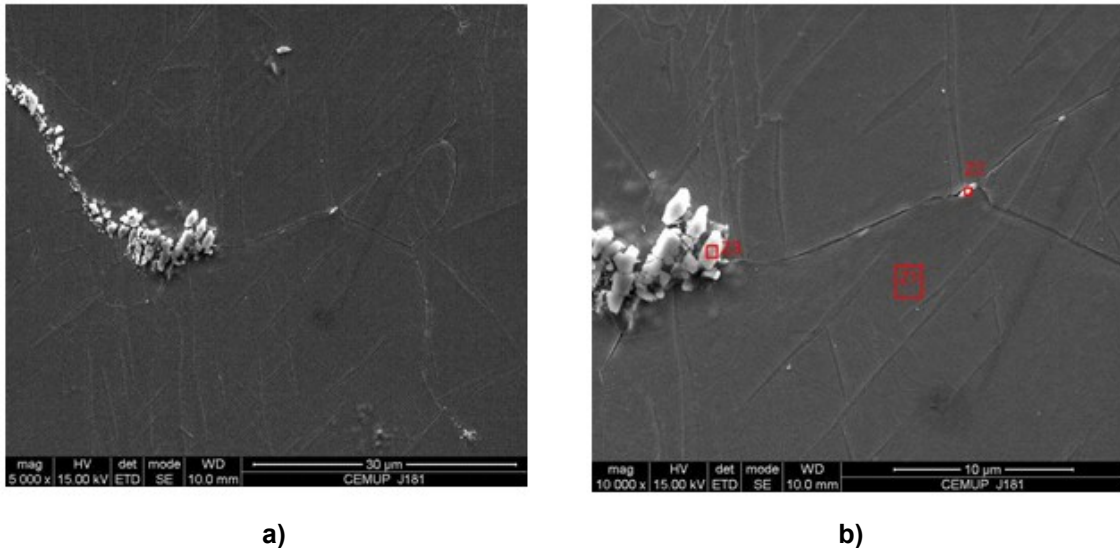


Figura 30 – Imagens SEM da amostra Zn_{0.81}Cu_{0.06}Ti, após laminação a frio – a) microestrutura e precipitados nas fronteiras de grão; b) Pormenor dos precipitados e da matriz de zinco. Estão assinaladas a vermelho as zonas 1, 2 e 3 nas quais foram realizadas análises químicas (apresentadas na figura 31).

A elevada percentagem de cobre presente nos precipitados (Z2 e Z3), a análise semi-quantitativa indica que a composição é cerca de 6%, sugere que seja a fase ϵ do Zn-Cu que precipita nas fronteiras de grão. Esta conclusão é coerente com a hipótese acima enunciada de que a quantidade de titânio na amostra em estudo (0,064%Ti) não é suficiente para formar o composto $TiZn_{16}$. Aparentemente a formação da fase ϵ não é relevante para causar efeitos significativos na alteração da microestrutura e nas propriedades mecânicas.

Segundo a bibliografia [1], o cobre quando presente no zinco em quantidades aproximadas a 1%, encontra-se em solução sólida na estrutura fundida e resulta numa estrutura zonada. Durante a laminação a quente, aproximadamente a 205°C (na KME-LOCSA, as placas eram laminadas a quente a temperaturas a rondar os 300°C), o cobre é retido numa solução sólida sobressaturada. No arrefecimento, parte da fase ϵ do Zn-Cu precipita nas fronteiras de grão recristalizado. Durante estágios prolongados próximos da temperatura ambiente, a fase ϵ continuará a precipitar nas fronteiras de grão e por fim no interior dos grãos. Quando laminada a frio, a fase ϵ precipita rápida e abundantemente na estrutura trabalhada a frio. Esta precipitação, e a consequente saída do cobre da solução sólida sobressaturada, resulta num amaciamento com perda da dureza e resistência mecânica. Estes resultados suportam as observações microestruturais e os resultados mecânicos obtidos neste trabalho.

Como já foi referido anteriormente, as bobinas de ZnCuTi que estavam na linha de produção frequentemente ficavam largos tempos à espera após a laminação a quente devido à taxa de ocupação do laminador Alcoa. Isto porque na KME-LOCSA também se produziam bobinas de cobre ETP e DHP assim como diversas ligas de cobre; se existissem outros pedidos mais urgentes o que acontecia era que a campanha de bobinas de ZnCuTi que estavam para ser laminadas teria de aguardar. Portanto, poderia ter sido esta a causa para que as bobinas Zn_{0.81}Cu_{0.06}Ti e Zn_{0.65}Cu_{0.08}Ti tivessem uma resistência mecânica relativamente baixa tendo em conta as suas composições químicas, nomeadamente o teor de

cobre (0,81% e 0,65%); outras bobinas de ZnCuTi com teores de cobre elevado obtinham valores de resistência à tracção bastante razoáveis, como se pode observar na tabela 8 para as amostras Zn_{0.83}Cu_{0.09}Ti; Zn_{0.69}Cu_{0.10}Ti e Zn_{0.62}Cu_{0.10}Ti que obtiveram uma resistência à tracção de respectivamente 191, 200 e 206 MPa.

No entanto, existem variáveis que não são possíveis de alterar ou mesmo controlar, como sejam factores que envolvem os imprevistos do dia-a-dia na produção ou pedidos urgentes de determinados clientes.

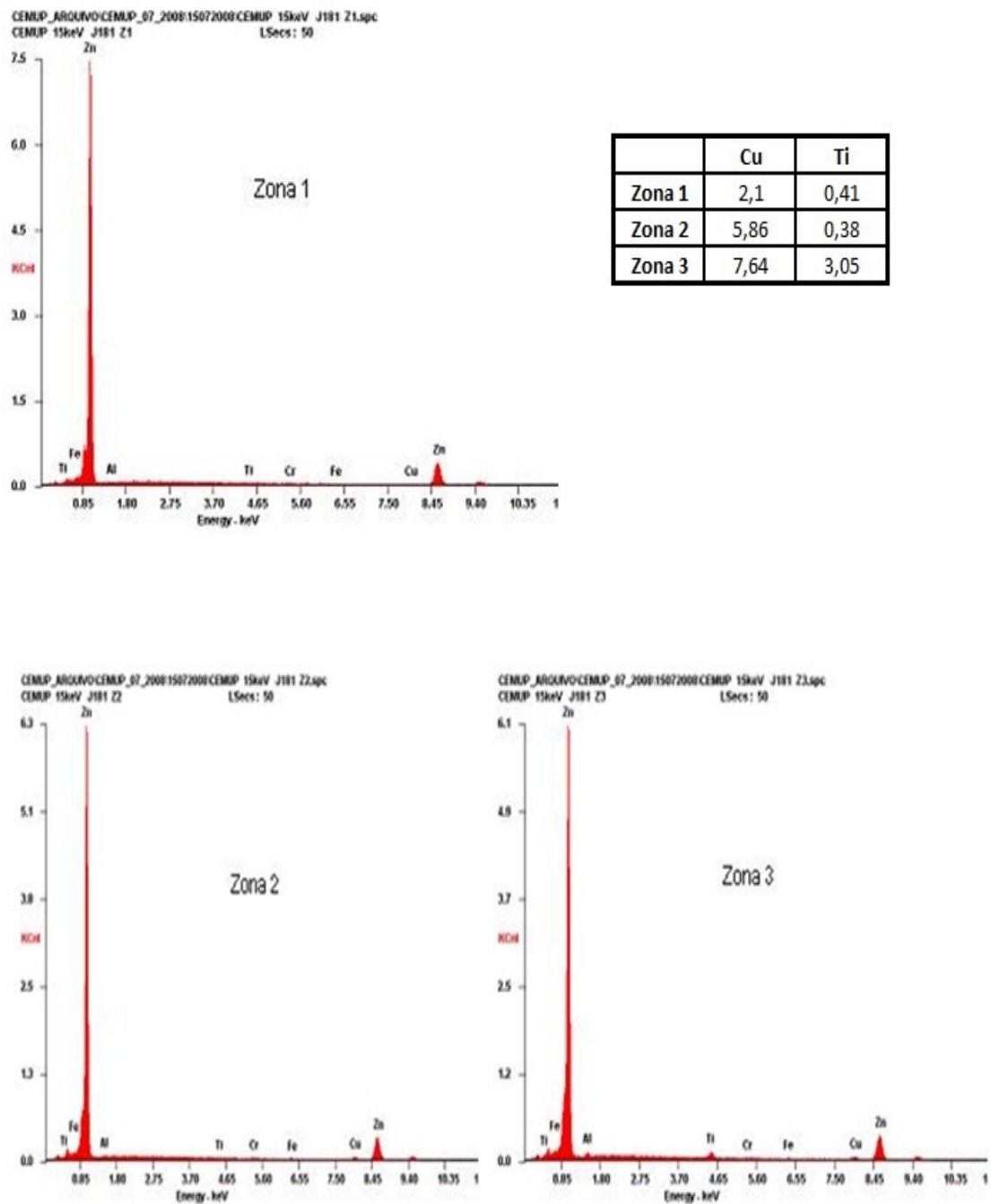


Figura 31 – Análise EDX realizada na amostra 0.81Cu0.06Ti, após laminagem a frio nas zonas 1, 2 e 3 assinaladas na figura 30 b. Z1 – Matriz de zinco; Z2 e Z3 – precipitados nas fronteiras de grão.

7.5. Amostra Zn_{0.65}Cu_{0.08}Ti – análise microestrutural

No caso da amostra Zn0.65Cu0.08Ti acontece o mesmo do que com a amostra Zn0.30Cu0.12Ti, ou seja, só foi analisada no microscópio óptico uma amostra na fase final do processo (após laminagem a frio no laminador Quadri).

Através da observação da microestrutura da amostra Zn0.65Cu0.08Ti, evidenciada na figura 32, podemos observar que esta estrutura é muito semelhante à estrutura da amostra Zn0.81Cu0.06Ti. Portanto podemos assumir que o composto que está formado nas fronteiras de grão é referente à fase ϵ do Zn-Cu, segundo indica o diagrama de fases Cu-Zn, visto que a percentagem de cobre nesta amostra é de 0,65%.

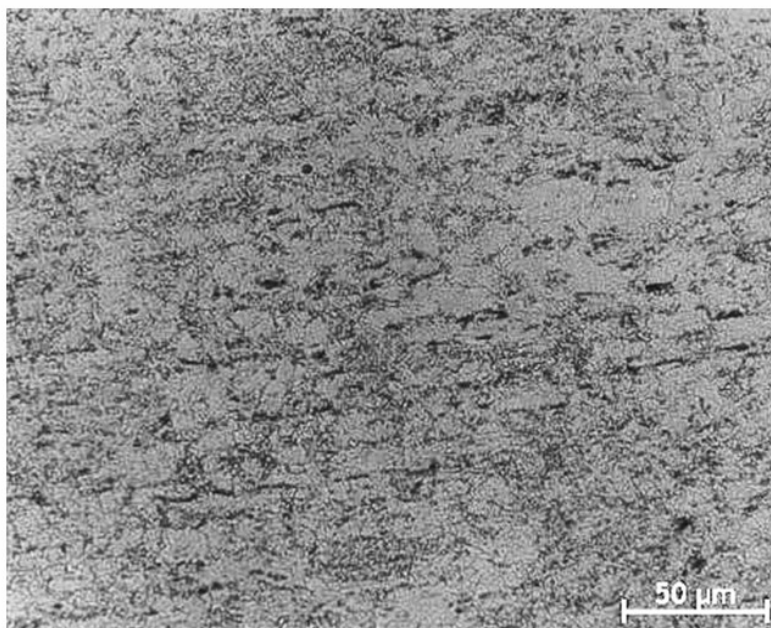


Figura 32 – Microestrutura da liga Zn-0.65Cu-0.08Ti, após laminagem a frio.

Como a solubilidade do titânio no zinco é muito reduzida, podemos presumir que existe alguma quantidade de titânio nesses precipitados. No entanto, como a quantidade de titânio da amostra Zn0.65Cu0.08Ti é de 0.08% também neste caso não é suficiente para formar o composto intermetálico $TiZn_{16}$.

7.6. Análise da alteração de composição nas propriedades mecânicas

A análise das propriedades mecânicas das ligas com baixo titânio analisadas (tabela 8), e considerando a composição química das ligas, podemos assumir que as bobinas Zn0.65Cu0.08Ti e Zn0.81Cu0.06Ti sofreram a recristalização durante a laminagem a frio⁶ devido ao extenso efeito de calor causado pelo elevado grau de deformação que estas estão sujeitas nesta etapa de laminagem, visto que em três passos de laminagem as bobinas sofrem uma redução de espessura de 2,95mm para 0,65mm e a temperatura de entrada no laminador Quadri é de aproximadamente 60°C, a temperatura que se sente na linha de laminagem, e a

⁶ É evidente que o termo “laminagem a frio” deveria ser substituído por “laminagem a quente” nestes casos. Tal não é feito para permitir continuar a situar esta fase como a última etapa do processo de laminagem.

temperatura de saída rondava os 100°C. Ora, como a temperatura de recristalização da liga de ZnCuTi é na ordem dos 75°C é seguro podermos afirmar que a bobina Zn_{0.65}Cu_{0.08}Ti sofreu a recristalização e conseqüente amaciamento.

Outra das variáveis que seria interessante ter estudado, e que poderia justificar os valores reuzidos de R_m observados em algumas bobinas, é o número de passagens no laminador Alcoa, visto que as bobinas entravam com uma espessura entre 13 a 15mm e em três passos de laminagem elas sofriam uma elevada redução de espessura, saindo com aproximadamente 3mm de espessura. Ora, como foi referido anteriormente, o extenso efeito de calor associado à redução de espessura que se fazia nos 3 passos de laminagem, resultava que as bobinas saíssem da linha de laminagem com temperaturas a rondar os 120°C, não evitando que a liga sofresse recristalização e conseqüente amaciamento. No entanto, não foi possível experimentar mudar essa variável, devido à diferença de produtividade que iria resultar na empresa, visto que a taxa de ocupação dos laminadores era bastante elevada devido ao facto da KME-LOCSA produzir também bobinas de cobre e outras ligas.

Uma das alterações que se efectuou no processo de produção das bobinas laminadas da liga de ZnCuTi foi a eliminação do “skin-pass” que era efectuado antes do último passo de laminagem no laminador Quadri, como se encontra descrito no procedimento experimental. O objectivo deste era melhorar as propriedades mecânicas, numa altura em que a empresa não conseguia garantir a resistência à tracção pretendida só com o aumento do teor em cobre. Esta etapa é desnecessária após as melhorias observadas com as alterações efectuadas na composição química com o aumento do teor de titânio. A eliminação do “skin-pass” contribuiu para a melhoria da produtividade (tempo de produção mais reduzido) do processo de fabrico das bobinas da liga de ZnCuTi.

É de referir que as sugestões para a alteração da composição química da liga de ZnCuTi, aumento do teor de titânio e diminuição do teor de cobre, não significaram um aumento do custo de produção da liga. Em 2008 a liga de titânio era ligeiramente mais cara que o cobre mas como as alterações de composição significaram uma significativa redução do teor de cobre e um aumento menos significativo do titânio, o custo de produção da liga com estas modificações não é praticamente alterado. No entanto, é preciso referir que concentrações de cobre abaixo de 0,6% inibem a formação e estabilidade do filme passivo, o que significa que esta redução do teor de cobre vai diminuir a resistência à corrosão das ligas de ZnCuTi [20]. Por isso, a composição final destas ligas deve ser a seguinte: Zn_{0,60}Cu_{0,12}Ti.

Curiosamente, após este trabalho, saiu a norma ASTM B69/2008 para o fabrico de bobinas laminadas de ligas de zinco, que refere que as quantidades mínimas de titânio são 0,12% e o máximo de 0,50%, ou seja, exactamente o valor de referência indicado neste trabalho para que as propriedades da liga de ZnCuTi, produzida na KME-LOCSA, fossem optimizadas.

8. CONCLUSÕES

O problema que a KME-LOCSA enfrentava no fabrico das bobinas da liga de ZnCuTi era a produção de bobinas com propriedades mecânicas inferiores ao exigido, nomeadamente resistência à tracção. O procedimento adoptado, quando se exigia bobinas com resistência à tracção elevada, era aumentar o teor de cobre, de modo promover o endurecimento por solução sólida e, efectuar um skin-pass. No entanto, através deste método nem sempre as bobinas obtinham as propriedades mecânicas desejadas.

O objectivo deste trabalho foi analisar quais as variáveis que se podiam alterar de modo a garantir a resistência mecânica desejada.

A análise dos resultados obtidos com as amostras $Zn_{0.22}Cu_{0.12}Ti$; $Zn_{0.18}Cu_{0.15}Ti$ e $Zn_{0.30}Cu_{0.12}Ti$ permitiu concluir que este objectivo se alcança aumentando o teor de titânio para 0,12%. Com este teor de titânio vai-se formar o composto $TiZn_{16}$ nas fronteiras de grão do zinco; este composto vai delimitar e restringir o crescimento dos grãos, promovendo o aumento da resistência mecânica.

Deste modo as alterações efectuadas pela empresa foram aumentar o teor de titânio para cerca de 0,12% e reduzir o teor de cobre, já que o aumento do teor de cobre não garantia que se conseguisse obter as propriedades desejadas.

9. BIBLIOGRAFIA

- [1] Metals Handbook, Vol. 2 - Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals 2004
- [2] <http://anigermetais.com.br>, acessado em Julho 2011
- [3] Bresciani Filho, E., Seleção de Metais Não Ferrosos, Editora da Unicamp, Campinas, SP, 1997.
- [4] ASM Metals Handbook Volume 09 - Metallography And Microstructures, 9th edition, 2004
- [5] <http://pwatlas.mt.umist.ac.uk/internetmicroscope/components/plug/earth-pin/phase.html>
- [6] N. David, J-M. Fiorani, M. Vilasi, and J. Hertz, Thermodynamic Reevaluation of the Cu-Zn System by Electromotive Force Measurements in the Zinc-Rich Part, Journal of Phase Equilibria 24 (2003) 204
- [7] G.P. Vassilev, X.J. Liu, and K. Ishida, Reaction Kinetics and Phase Diagram Studies in the Ti Zn system, J. Alloys Compd., 375 (2004) 162
- [8] H. Okamoto, Ti-Zn (Titanium-Zinc), J. Phase Equilib. Diffusion, 29 (2008) 211
- [9] E. Cazimirovici, Bazele teoretice ale deformarii plastice, Editura BREN, Bucuresti 2002
- [10] G. Cosmeleata, M. Faur, M. Roman, B. Ghiban, Corelatia între factorii de material, calitatea vietii si performantele unei tehnologii avansate pentru obtinerea tablei de zinc utilizata în constructia cladirilor cu utilitate publica si valoare de patrimoniu, Raport de cercetare, Programul National de Cercetare *RELANSIN 2001-2003*
- [11] B. Tihonov, Laminarea zincului, Moscova 1963
- [12] M. Philippe, Modeling of texture evolution for materials of hexagonal symmetry-application to zinc alloys, Acta Metallurgica et Materialia 42 (1994) 239
- [13] N. Geru, Metalurgie fizica, Editura Didactica si Pedagogica, Bucuresti, 1981
- [14] C. Mathewson, Zinc the Science and Technology of the Metal its Alloys and Compounds, Chemical Society Monograph Series, 1960
- [15] <http://www.zinc.org>, acessado em Julho 2011
- [16] Mechanical Metallurgy, George E. Dieter, Metric Editions Materials Science & Metallurgy
- [17] <http://www.efunda.com>, acessado em Julho 2011
- [18] <http://www.roll-forming.com>, acessado em Julho 2011
- [19] William F. Smith Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais, terceira edição,
- [20] C. van den Bos, H.C. Schnitger, X. Zhang, A. Hovestad, H. Terry, J. H. W. de Wit, Influence of alloying elements on the corrosion resistance of rolled zinc sheet, Corrosion Science 48 (2006) 1483-1499