THIAGO PIRES NAGASIMA

Refino de grão de ligas do sistema Cobre-Zinco

São Paulo
(2017)

THIAGO PIRES NAGASIMA

Refino de grão de ligas do sistema Cobre-Zinco

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Ciências

Orientador: Prof. Livre Docente
Marcelo de Aquino Martorano

São Paulo
(2017)

THIAGO PIRES NAGASIMA

Refino de grão de ligas do sistema Cobre-Zinco

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Ciências

Área de concentração: Engenharia
Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Prof. Livre Docente
Marcelo de Aquino Martorano

São Paulo
(2017)

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catlogação-na-publicação

Nagasima, Thiago

Refino de grão de ligas do sistema Cobre-Zinco / T. Nagasima -- versão corr. -- São Paulo, 2017.
143 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.solidificação 2.nucleação 3.metalurgia física 4.fundição de não-ferrosos
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

A meu pai, pela vida, pelos
ensinamentos e por ser o
modelo de homem que almejo
ser.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe Marta Pires Nagasima e irmão Denis Marcel Pires Nagasima, por estarem sempre ao meu lado.

À Ilana P. Marques, por todo apoio, pelo carinho, conversas e todo o companheirismo.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marcelo de Aquino Martorano, por me acolher, pelas discussões, pelo apoio que tive sempre que precisei, pela confiança e pela amizade.

Aos Professores Dr. Angelo Fernando Padilha e Dr. Mário Boccalini Júnior, pela ajuda, incentivo, discussões e sugestões durante a elaboração deste trabalho.

Aos professores do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Prof. Dr. Cyro Takano, Prof. Dr. Augusto Camara Neiva, Prof. Dr. Eduardo Franco de Monlevade, Prof. Dr. Sergio Duarte Brandi, pelos ensinamentos, pelas conversas de corredor e acima de tudo, pela amizade criada.

Ao Prof. Dr. Waldemar Alfredo Monteiro, do IPEN, pelos ensinamentos e pelas conversas.

À Érica Ata e sua família por acolherem minha família tão bem. À Letícia Ata em especial pela ajuda com as traduções dos artigos em alemão.

Ao meu amigo Dr. Juan Marcelo Rojas Arango, pela amizade, por tudo que me foi ensinado e pela paciência em me ajudar sempre.

Ao Mestre Moyses Leite de Lima, pelo auxílio e produção da liga-mãe no Instituto de Pesquisas Tecnológicas.

À Dra. Marycel Elena Barboza Cotrim do IPEN, pelo estudo das análises químicas.

Aos colaboradores do Laboratório de Corrosão e Proteção do IPT, Juliana Pereira Flor, Fabiano Raymundo dos Santos e Bruno de Barros Andrade pelas análises WDS realizadas.

Ao colega Victor Caso Moreira pelas análises químicas realizadas na Paranapanema S.A.

Ao grande amigo Valmir Bussola Martins, pelo apoio incondicional sempre, pela amizade e por toda ajuda para realizar o presente trabalho.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo: Gilberto Martins, Clélia Lourdes Lara Meguerditchian, Antonio Lívio da Silva Nunes, José Veríssimo S. dos Santos, Danilo Augusto de Almeida Filho, José Rubens B. do Carvalho, Rafael Rocha Maia, Suellen C. Cardozo Nappi, Vera Lúcia dos Santos e Patrícia dos Santos.

A Prof. Dra. Izabel Machado e ao amigo Raphael Oliveira Ferreira, pelo auxílio e análises no Microscópio Eletrônico de Varredura.

Aos companheiros de laboratório: André da Silva Fernandes, Rodrigo Maciel, Marcelo Tirelli, Rafael da Paz, Denir Paganini Nascimento e Ygor Regados.

Aos meus queridos amigos: Perseu da Costa Cestari, Leandro N. Haragushiku, Arthur C. Rupp, Fernando Takashi M. R. Silva, Franco A. L. Ramunno, Rafael Pimenta, Miguel Varanda, Clarindo Bibiano, Natalia Forato, Hugo Hashimoto, Luzia Valenzza, Felipe Bertin, Leonardo Shun Komorita, Leidy Hernández, Dany Centeno, Ana Cecília P. Rodrigues, Gustavo Suto, Maíra Andrade, Thiago Andrade, Lucas Marchesi, Bruna Fernandes, Júlia Brümmer, Ana Beatriz Cyrino, Vanessa Takagi, Bruno Pereira da Silva, Daniel Lima, Karina Gomes e Patrícia Cezarini.

À CAPES pela bolsa de estudos concedida e ao suporte financeiro da FAPESP (processo no. 2013/08723-1).

Às empresas Paranapanema S. A. e Termomecânica São Paulo S.A. pelo fornecimento das ligas especiais.

RESUMO

As propriedades mecânicas, de corrosão e a condutividade térmica e elétrica, aliadas à relativa facilidade de fundir atribuem grande relevância ao cobre e suas ligas. Algumas destas propriedades podem ser significativamente melhoradas com a diminuição do tamanho de grão da estrutura bruta de solidificação a partir do tratamento de inoculação do banho líquido. Este tratamento aumenta o número de núcleos sólidos, diminuindo assim o tamanho médio de grão. Neste trabalho, foi realizado um estudo do refino de grão da estrutura bruta de solidificação a partir da inoculação com adições de C, P e Zr a ligas do sistema Cu-Zn com teores de até 30% de Zn. Três séries de experimentos principais foram realizadas. Na primeira, o teor de Zr na liga Cu-30%Zn foi gradativamente aumentado até 0,4% para mostrar o efeito do Zr. Na segunda, o teor de Zr foi mantido constante em 0,08%, enquanto o teor de Zn foi elevado gradativamente até 30% para mostrar o efeito do Zn. Na terceira foram testadas adições isoladas e conjuntas de C, P e Zr para verificar o efeito de cada elemento no refinamento de grãos. As amostras foram caracterizadas e analisadas por diferentes técnicas: (a) observação da macroestrutura de grãos; (b) análise química; (c) análise térmica; (d) microscopia óptica; (e) microscopia eletrônica de varredura; (f) microanálise EDS; g) microanálise WDS e h) difração de raios X. Os resultados mostram que o tamanho médio de grão diminui significativamente nas ligas do sistema Cu-Zn ($6\% \leq \text{Zn} \leq 30\%$) quando Zr e P são adicionados simultaneamente. Isoladamente, estes elementos quando adicionados, não reduzem significativamente o tamanho de grão. Nota-se também que o tamanho de grão é cada vez menor à medida que o teor de Zn aumenta de 0 a 30% com a adição de 0,08%Zr, porém não se observa uma correlação entre tamanho de grão e teor de Zn quando Zr não é adicionado. Uma análise da microestrutura dos lingotes utilizando as técnicas mencionadas mostra que a diminuição do tamanho médio de grão a partir de adições de Zr e P coincide com o aparecimento de precipitados facetados ricos em Zr e P. Esta análise indica que um possível mecanismo de inoculação dos latões é a nucleação heterogênea da fase sólida Cu- α , com estrutura cristalina cúbica de faces centradas, sobre partículas sólidas de ZrP, com estrutura hexagonal compacta, formadas no banho líquido após as adições de Zr e P.

Palavras-Chave: Refino de grão. Inoculação. Ligas de cobre. Solidificação.

ABSTRACT

Good mechanical and corrosion properties, large thermal and electrical conductivities, as well as relatively large castability are characteristics that contribute to the importance of copper and copper alloys. Some of these properties are enhanced when the average grain size of the as-cast structure decreases by inoculation of the melt. The inoculation treatment increases the number of solid nuclei, causing a reduction in the average grain size. In the present work, an investigation of the grain refinement by inoculation with Zr and P additions to Cu-Zn melts with contents of Zn up to 30%(mass) was carried out. Three series of experiments were conducted. In one the Zr content of the Cu-30%Zn alloy was gradually increased up to 0.4% to reveal the effects of Zr, while in the second series, the concentration of Zr was constant, equal to 0.08%, but the Zn content was gradually increased to 30% to show the effect of Zn. The third one was to test separate and conjunct addition of C, P and Zr in order to understand each elements effect on grain refinement. The resulting samples were characterized and analyzed by several techniques: (a) visual observation of the grain macrostructure; (b) chemical analysis; (c) thermal analysis; (d) optical microscopy; (e) scanning electron microscopy; (f) EDS microanalysis; (g) WDS microanalysis; and (h) X-Ray diffraction. The results show that the average grain size of the Cu-Zn alloys ($6\% \leq \text{Zn} \leq 30\% \text{ mass}$) decreases significantly when Zr and P are both added to the melt. Nevertheless, average grain size is not reduced significantly when either Zr or P are added separately to the melt. When 0.08%Zr is added, the average grain size decreases as the concentration of Zn increases from 0 to 30%Zn, but without Zr additions, the Zn content and the average grain size are uncorrelated. The microstructural analysis with the techniques listed before show that the decrease in average grain size caused by Zr and P additions coincide with the observation of faceted precipitates rich in Zr and P. This analysis indicates that the inoculation mechanism is probably the heterogeneous nucleation of solid Cu- α , of face-centered-cubic lattice structure, on solid particles of ZrP, with hexagonal compact structure, formed in the melt after Zr and P additions.

Keywords: Grain refinement. Inoculation. Copper alloys. Solidification.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Diagrama de fases binário do sistema Cu-Zn. Adaptado de ASM INTERNATIONAL (ASM INTERNATIONAL, 1994).	20
Figura 2 - Diagrama de fases binário do sistema Cu-P. Adaptado de Okamoto (OKAMOTO, 2014).	21
Figura 3 - Nucleação e crescimento equiaxial: a) metais puros; b) ligas eutéticas. (KURZ; FISHER, 1989).	24
Figura 4 - Variação da energia livre de um núcleo esférico de sólido, em função do raio. (Adaptado de ARANGO, 2016)	25
Figura 5 - Variação da taxa de nucleação em função do super-resfriamento, para materiais líquidos não viscosos, como os metais. (Adaptado de GARCIA, 2007).	26
Figura 6 - Formação de uma calota esférica de sólido em um substrato plano e suas forças. (Adaptado de GARCIA, 2007)	28
Figura 7 - Interface semi-coerente entre dois cristais. Adaptado de Fredriksson e Akerlind (FREDRIKSSON, et al., 2012)	30
Figura 8 - Detalhe do peritético do diagrama Al-Ti. (EASTON; STJOHN, 1999).	32
Figura 9 - Detalhe do peritético do diagrama Cu-Fe (Adaptado de PATCHETT; ABBASCHIAN, 1985).	32
Figura 10 - Representação esquemática de uma estrutura de grãos da seção transversal de um lingote. Adaptada de Flemings (FLEMINGS, 1974).	34
Figura 11 - Representação esquemática da estrutura equiaxial dendrítica. Adaptado de Dantzig e Rappaz (DANTZIG; RAPPAZ, 2009).	35
Figura 12 - Crescimento de um cristal após nucleação sobre um substrato, apresentando um raio mínimo de curvatura limitado pelo diâmetro da partícula. Adaptado de Greer (GREER, et al., 2000).	36
Figura 13 - Variação do tamanho médio de grãos para fundidos de Ni em função do parâmetro P. Adaptado de Tarshis (TARSHIS, et al., 1971).	37
Figura 14 - Variação do diâmetro médio de grãos para fundidos de Al comercialmente puro em função do parâmetro Q. Adaptado de Greer <i>et al.</i> (GREER, <i>et al.</i> , 2000).	38

Figura 15 – Dados experimentais de tamanho de grão em função do parâmetro Q na inoculação de Al. Adaptado de Easton e St.John (EASTON; ST.JOHN, 1999).....	39
Figura 16 – Valores dos Parâmetros P e Q dos elementos Zn e Sn adicionados ao Cu.	40
Figura 17 - Tamanho médio de grão e fração de grãos equiaxiais em função da temperatura de vazamento e temperatura do molde metálico, para uma liga Cu-30%Zn sem adição de inoculante. Adaptado de Reif e Weber (REIF; WEBER,1987).....	44
Figura 18 - Tamanho médio de grão e fração de grãos equiaxiais em função da % em massa de Zr adicionado na forma de Cu-7,5%Zr, para uma liga Cu-36%Zn. Adaptado de Reif e Weber (REIF; WEBER,1987).....	44
Figura 19 - Tamanho de grão em função do Q para diferentes teores de Zn, Fe e P. Adaptado de Cziegler e Schumacher (CZIEGLER; SCHUMACHER, 2016).	48
Figura 20 - Macroestrutura de amostras de Cu-8%(massa)Sn. a) Sem adição de Zr; b) Com adição de 0,16% Zr. (ARANGO, 2016).....	50
Figura 21 - Curva de tamanho médio de grão (intercepto) para diferentes teores nominais de Zr em liga Cu-8%Sn. (ARANGO, 2016)	50
Figura 22 - Curva de tamanho médio de grão (intercepto) para diferentes teores nominais de Sn, para bronzes inoculados com 0,08% de Zr. (ARANGO, 2016)	51
Figura 23 - Espectro de energia dispersiva de raios X da partícula e imagem típica encontrada nas amostras de bronze inoculadas com Zr por Arango (ARANGO, 2016).	51
Figura 24 - Espectro de energia dispersiva de raios X e imagem da fase encontrada em amostra com teor nominal de Zr de 0,4% (ARANGO, 2016)...	52
Figura 25 - Lingote da liga-mãe Cu-30%Zn.....	54
Figura 26 - Forno do tipo mufla utilizado na fusão das amostras.	55
Figura 27 - a) Folha laminada de cobre puro contendo adição; b) Detalhe da ferramenta de grafite utilizada para colocar o pacote com as adições no banho líquido de metal. (ARANGO, 2016)	55
Figura 28 - Desenho esquemático do Carbontip utilizado para vazamento das amostras. (ARANGO, 2016).....	56

Figura 29 - Detalhe do molde de vazamento e dos termopares utilizados.....	57
Figura 30 - Sistema de solidificação e aquisição de dados.	57
Figura 31 - Desenho esquemático do sistema de solidificação e aquisição de dados. (ARANGO, 2016)	58
Figura 32 – Detalhe esquemático da retirada de amostras para análise microestrutural.	65
Figura 33 – Processo de filtração utilizado na extração de precipitados: a) solução da extração de uma amostra em processo de filtração a vácuo; b) bomba de vácuo.	67
Figura 34 – Separação do resíduo sólido após dissolução: a) filtro obtido após extração química de precipitados; b) material raspado do filtro e à ser analisado por difração de raios X.	68
Figura 35 – Macrografias para análise do efeito global dos elementos C, P e Zr. (a) Cu ₃₀ Zn-C+P-Zr; (b) Cu ₃₀ Zn-C+P+0,16Zr; (c) Cu ₃₀ Zn+C-P; (d) Cu ₃₀ Zn+C-P+0,16Zr.	73
Figura 36 – Macrografias para análise do efeito global dos elementos C, P e Zr. (a) Cu ₃₀ Zn-C+P-Zr; (b) Cu ₃₀ Zn-C+P+0,08Zr; (c) Cu ₃₀ Zn+C-P-Zr; (d) Cu ₃₀ Zn+C-P+0,08Zr; (e) Cu ₃₀ Zn-C-P-Zr; (f) Cu ₃₀ Zn-C-P+0,08Zr.....	74
Figura 37 - Série de variação do teor de Zr em uma liga Cu-30%Zn. Acima, amostras sem adição de Zr e abaixo com as adições.	77
Figura 38 - Tamanho do intercepto médio dos grãos em mm, para a série de variação do Zr.	78
Figura 39 - Série de variação do teor de Zn. Acima, amostras sem adição de Zr e abaixo com adição de 0,08% em massa de Zr.	80
Figura 40 - Tamanho do intercepto médio dos grãos em mm, para a série de variação do Zn, sem adição de Zr.	82
Figura 41 - Tamanho do intercepto médio dos grãos em mm, para a série de variação do Zn, com adição de 0,08% de Zr em massa.	82
Figura 42 - Tamanho do intercepto médio dos grãos em mm, para a série de variação do Zn, com e sem adição de 0,08% em massa de Zr e seus respectivos erros, pelo método do Intercepto Circular.....	83
Figura 43 - Série de variação do teor de Zn, sem adição de Zr. Acima, amostras da série original e abaixo com controle da temperatura de vazamento do metal.	85

Figura 44 - Tamanho do intercepto médio dos grãos em mm das séries de variação do teor de Zn sem adição de Zr, cuja série em que foi controlada a temperatura de vazamento foi nomeada de “nova”.	86
Figura 45 - Micrografia da amostra Cu ₃₀ Zn _{0,16} Zr, com adição de 0,16% de Zr. Microscopia óptica.	87
Figura 46 - a) Imagem de precipitado facetado de Zr encontrado na inoculação de bronzes e seu EDS; b) Imagem de precipitado em formato de bastão de Zr encontrado na inoculação de bronzes e seu EDS (ARANGO, 2016).	88
Figura 47 – Precipitados encontrados pelo MEV, modo de elétrons retroespalhados, nas amostras da Série de Variação do Zr e seus EDS: a) Cu ₃₀ Zn _{0,02} Zr; b) Cu ₃₀ Zn _{0,04} Zr; c) Cu ₃₀ Zr _{0,08} Zr; d) Cu ₃₀ Zn _{0,12} Zr; e) Cu ₃₀ Zn _{0,16} Zr. Pontos de medição marcados em vermelho.	90
Figura 48 – Micrografia da amostra da série de Zr Cu ₃₀ Zn _{0,40} Zr. Detalhe das fases alongadas e de pontas finas citadas no texto. Microscopia óptica.	91
Figura 49 - a) Imagem em MEV, modo de elétrons retroespalhados, da amostra Cu ₃₀ Zn _{0,28} Zr; b) EDS do ponto 01; c) EDS do ponto 02.	92
Figura 50 – Imagens em MEV, modo de elétrons retroespalhados e EDS da amostra Cu ₃₀ Zn _{0,4} Zr: a) Partículas de Zr; b) Partículas de Zr de diferentes tonalidades em elétrons retroespalhados; c) EDS da partícula da imagem a; d) Fase encontrada na amostra; e) EDS da fase encontrada na letra d),	93
Figura 51 - Imagem em MEV-FEG, modo de elétrons retroespalhados, de precipitado da amostra Cu ₁₂ Zn _{0,08} Zr e seu respectivo espectro EDS em linha.	94
Figura 52 - Imagem em MEV-FEG, modo de elétrons retroespalhados, de precipitados da amostra Cu ₁₂ Zn _{0,08} Zr e seus respectivos espectros EDS.	95
Figura 53 - Micrografia em microscópio óptico da amostra Cu ₃₀ Zn _{0,02} Zr. Detalhe da formação de morfologia diferente em relação aos precipitados da Figura 46.	96
Figura 54 - a) Imagem em MEV-FEG de uma das amostras Cu ₃₀ Zn e seu EDS, sem adição de Zr; b) Imagem em MEV-FEG de outra amostra Cu ₃₀ Zn e seu EDS, sem adição de Zr; c) Imagem em MEV da amostra Cu ₃₀ Zn _{0,02} Zr e seu EDS. Pontos de medição indicados em vermelho.	98

Figura 55 - Imagem em MEV-FEG, modo de elétrons retroespalhados, de amostra Cu ₁₂ Zn, sem adição de Zr e seu respectivo espectro EDS. Ponto de medição do EDS em vermelho.....	99
Figura 56 - Imagem em MEV-FEG, modo de elétrons retroespalhados, da amostra Cu ₁₂ Zn, sem adição de Zr e seu respectivo espectro EDS. Ponto de medição do EDS em vermelho.....	100
Figura 57 - Micrografia de uma amostra Cu ₃₀ Zn atacada. Microscopia óptica.	100
Figura 58 - Micrografia de uma amostra Cu ₃₀ Zn atacada com detalhe para a partícula de P encontrada. Microscopia óptica.	101
Figura 59 - Micrografia de uma amostra Cu ₃₀ Zn atacada: 1) EDS da partícula; 2) EDS da fase “escura”; 3) EDS da matriz. MEV-FEG, modo de elétrons secundários.....	102
Figura 60 - a) Amostra Cu ₃₀ ZnC-P+0,16Zr e seu EDS; b) Amostra Cu ₃₀ ZnC-P+0,08Zr e seu EDS. Pontos de medição em vermelho. MEV em modo de elétrons retroespalhados.....	104
Figura 61 - a) Imagem da amostra Cu ₃₀ ZnC+P-0,16Zr e seu EDS; b) Imagem da amostra Cu ₃₀ ZnC+P-0,08Zr e seu EDS. c) Imagem da amostra Cu ₃₀ ZnC-P-0,08Zr e seu EDS. Pontos de medição indicados em vermelho. MEV em elétrons retroespalhados.....	106
Figura 62 - a) Imagem da amostra Cu ₃₀ Zn+C-P+0,16Zr e seu EDS; b) Imagem da amostra Cu ₃₀ Zn+C-P+0,08Zr e seu EDS; c) Imagem da amostra Cu ₃₀ Zn-C-P+0,08Zr e seu EDS.	109
Figura 63 – Imagens das áreas onde foram analisados precipitados por WDS. a) Imagem da amostra Cu ₃₀ Zn _{0,08} Zr; b) Imagem da amostra Cu ₃₀ Zn _{0,16} Zr.	111
Figura 64 – Imagem em MEV-FEG das partículas isoladas por extração química de precipitados e seu EDS. Amostra Cu ₃₀ Zn _{0,08} Zr.....	115
Figura 65 – Imagem em MEV-FEG das partículas isoladas por extração química de precipitados e seu EDS. Amostra Cu ₃₀ Zn _{0,16} Zr.....	116
Figura 66 – Difratograma identificado dos planos cristalográficos da fase β-ZrP da amostra Cu ₃₀ Zn _{0,08} Zr.	119
Figura 67 – Difratograma identificado dos planos cristalográficos da fase β-ZrP da amostra Cu ₃₀ Zn _{0,16} Zr.	119

Figura 68 – Difratoograma identificado dos planos cristalográficos da fase α -Cu-Zn da amostra Cu ₃₀ Zn.	122
Figura 69 – Orientação relativa entre os reticulados: a) (0001) β -ZrP II (100) α -Cu-Zn; b) (0001) β -ZrP II (110) α -Cu-Zn; c) (0001) β -ZrP II (111) α -Cu-Zn	125
Figura 70 - Curvas de resfriamento para a série de variação do Zr. a) Curvas completas; b) Detalhe da região da recalescência.	127
Figura 71 - Curvas de resfriamento da série de variação do Zn, sem adição de Zr. a) Curvas completas; b) Detalhe das curvas.....	128
Figura 72 - Curvas de resfriamento da série de variação do Zn, com adição de Zr. a) Curvas completas; b) Detalhe das curvas.....	129
Figura 73 - Curvas de resfriamento da série de variação do Zn, sem adição de Zr e com temperatura de vazamento controlada. a) Curvas completas; b) Detalhe das curvas.	130

SUMÁRIO

RESUMO	6
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	8
1. INTRODUÇÃO.....	16
2. OBJETIVOS	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1. Latões	19
3.2. Refino de grãos da estrutura bruta de solidificação	21
3.3. Teoria da Nucleação	23
3.3.1. Nucleação Homogênea	24
3.3.2. Nucleação Heterogênea	27
3.3.3. Adição de Partículas-Substratos	29
3.4. Crescimento de grão na solidificação	33
3.4.1. Crescimento equiaxial	34
3.4.2. Restrição do crescimento de grãos	36
3.5. Refino de Grãos do Cobre e suas Ligas	42
4. MATERIAIS E MÉTODOS	53
4.1. Obtenção da liga-mãe	53
4.2. Obtenção das Amostras Fundidas	54
4.2.1. Fusão e Tratamento de Desoxidação	54
4.2.2. Sistema de Solidificação e Coleta das Curvas de Resfriamento	55
4.2.3. Experimentos para Análise do Efeito do Teor de Zr	58
4.2.4. Experimentos para Análise do Efeito do Teor de Zn	59
4.2.5. Experimentos para Análise do Efeito das adições de C e de P	60
4.2.6. Resumo das condições experimentais	61
4.3. Análise química.....	63
4.4. Preparação metalográfica	63
4.4.1. Revelação da Macroestrutura	64
4.4.2. Medida de Tamanho Médio de Grão	64
4.4.3. Microscopia Óptica.....	65
4.4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura	65
4.5. Extração de precipitados e difração de raios X	66

4.5.1. Extração de precipitados por dissolução química.....	66
4.5.2. Difração de raios X	67
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
5.1. Análise Química	69
5.2. Efeito da adição dos elementos C e P	72
5.3. Tamanho médio de grão na série de variação do Zr	75
5.4. Tamanho Médio de Grão na Série de Variação do Zn	79
5.5. Análise Microestrutural	87
5.5.1. Séries de Variação do Zr e Zn.....	87
5.5.2. Série do efeito da adição de C e P.....	103
5.5.3. Análise por WDS.....	109
5.5.4. Síntese dos resultados de Microestruturas.....	112
5.6. Partículas extraídas	114
5.6.1. Microscopia eletrônica de varredura.....	114
5.6.2. Difração de raios X e cálculo dos parâmetros da rede cristalina	116
5.7. Difração de raios X de amostra Cu ₃₀ Zn	121
5.8. Análise dos desajustes entre os reticulados	123
5.9. Análise térmica	126
6. CONCLUSÕES.....	131
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	132
APÊNDICE A – Exemplo de figura ampliada para leitura de tamanho de grão	138
APÊNDICE B – Cálculo detalhado dos parâmetros de rede a e c da célula hexagonal	139
ANEXO A – Ficha cristalográfica da fase β-ZrP	142
ANEXO B – Ficha cristalográfica da fase α-Cu-Zn.....	143

1. INTRODUÇÃO

A relativa facilidade para fundição das ligas de Cu aliada à combinação de propriedades como a resistência mecânica, a resistência à corrosão e alta condutividade térmica e elétrica, faz com que esses materiais sejam utilizados em diferentes aplicações, como materiais hidráulicos, artigos decorativos, componentes eletrônicos, buchas, engrenagens e rolamentos, materiais expostos a ambiente marítimo e equipamentos nucleares (ASM INTERNATIONAL, 2001; JOSEPH, G., 2001).

Diferentemente do caso do Al e suas ligas, para as quais existem até inoculantes comerciais disponíveis (CIBULA, 1949; BACKERUD, 1971; MCCARTNEY, 1989; SPITTLE, 2006; FAN, Z. *et al.*, 2015), no caso das ligas de Cu os mecanismos de inoculação ainda são pouco conhecidos.

O refino de grão é necessário para atender às necessidades de melhores propriedades mecânicas e de fundição, entre outras. Em ligas de Cu, o refinamento de grãos aumenta os limites de resistência e de escoamento, aumenta a fluidez do metal para a fundição e diminui a ocorrência de trincas à quente (COUTURE; EDWARDS, 1973; SADAYAPPAN, *et al.*, 2004).

O processo de inoculação consiste em realizar adições ao banho de metal líquido para aumentar o número de núcleos de grãos que se formam no início da solidificação e consequentemente reduzir o tamanho de grão médio final. Os poucos estudos sobre inoculação em ligas de Cu são em maioria de caráter tecnológico. Nestes estudos são muitas vezes realizadas adições simultâneas, impedindo a observação do efeito isolado dos elementos e dificultando o entendimento dos mecanismos de inoculação.

Nos trabalhos como o de Reif e Weber (REIF; WEBER, 1987), Romankiewicz *et al.* (ROMANKIEWICZ, *et al.*, 1987; ROMANKIEWICZ, *et al.*, 1994), Fasoyinu *et al.* (FASOYINU, *et al.*, 1998) e Bustos *et al.* (BUSTOS, *et al.*, 1999) foi estudado o refino de grãos em latões, porém seus mecanismos não foram investigados com profundidade.

Martorano e Capocchi (MARTORANO, 1998; MARTORANO; CAPOCCHI, 2000) conduziram experimentos onde foi mostrado um refino de grão significativo de uma liga Cu-8%Sn a partir da adição de uma liga Cu-50%Zr. No entanto, este efeito refinador não foi explorado e não foi investigado quanto aos

mecanismos fundamentais de inoculação. Baseado nesse e em outros resultados da literatura, Arango (ARANGO, 2016) conduziu um estudo onde foram realizados experimentos nos quais foram adicionadas diferentes quantidades da liga Cu-50%Zr a bronzes ao estanho (de diferentes composições). Neste estudo foi possível verificar com maiores detalhes o efeito de refino do Zr, bem como permitiu identificar o principal mecanismo de refino de grão como sendo a nucleação heterogênea sobre partículas de ZrC formadas ainda no banho líquido.

Estes trabalhos apresentam fortes evidências do efeito de refinamento de grãos a partir de adições de Zr a banhos líquidos de ligas de Cu. O presente trabalho objetiva analisar o efeito de refino de grão do Zr em latões, bem como identificar os mecanismos atuantes no refino.

2. OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho é estudar o efeito de diferentes elementos (Carbono, Fósforo e Zircônio) no refino de grão da estrutura bruta de solidificação de ligas do sistema Cu-Zn com teores de até 30% em massa de Zn: pretende-se verificar o efeito isolado causado pela adição de cada um dos elementos (C na forma de grafite em pó e P na forma de liga Cu-15%P) e o efeito causado pela adição de diferentes quantidades de Cu-50%Zr. Pretende-se caracterizar as amostras utilizando-se microscopia óptica e eletrônica, análise química, análise térmica e extração de precipitados seguida de difração de raios X.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nessa seção será apresentado brevemente o referencial teórico necessário para entendimento do presente trabalho. Primeiro serão mostradas informações sobre os latões, seus diagramas de fase e algumas propriedades. Posteriormente, as teorias sobre nucleação, crescimento de grãos, inoculação e o estado da arte sobre refinamento de grãos de ligas de Cu serão apresentados. Ao longo de todo o texto, exceto quando especificado, todos os teores serão apresentados em porcentagem em massa.

3.1. Latões

As ligas de Cu em que o elemento Zn é o principal elemento de liga são denominadas de latão. A relativa facilidade da fundição dos latões aliada às propriedades mecânicas e de corrosão, assim como o relativo baixo custo, tornam o latão a liga de Cu mais utilizada nos processos de fundição.

Uma das classificações dada aos latões diz respeito à sua cor e quantidade de Zn em sua composição. As ligas com teores de Zn até 8% são latões vermelhos. Entre 8% e 15% são os latões semi-vermelhos e entre 20% e 40% são os latões amarelos. Entre os latões amarelos estão latões com microestruturas compostas essencialmente pela fase Cu- α até latões com quantidades altas de fase β . A fase β é um potente endurecedor, porém causa uma leve diminuição da ductilidade à temperatura ambiente. Em temperaturas próximas à *solidus*, a fase β causa melhorias na ductilidade do material (ASM INTERNATIONAL, 2001).

O diagrama de fases binário do sistema Cu-Zn é mostrado na Figura 1. O diagrama é experimental, obtido por Hansen (HANSEN, 1936) e modificado por Miodownik (ASM INTERNATIONAL, 1994).

Observa-se no diagrama que até o teor de 30% de Zn em massa (teor máximo de zinco utilizado nesse trabalho) encontra-se apenas fase Cu- α (Cúbica de Faces Centradas – CFC). Em condições de equilíbrio a fase β apareceria apenas em teores acima de 31,9% atômico de Zn (aproximadamente 32,5% em massa), porém, devido à segregação de Zn durante a solidificação ela pode surgir em teores menores. A fase β (Cúbica de Corpo Centrado – CCC) é estabilizada em teores acima de 39,5% de Zn,

Figura 2 - Diagrama de fases binário do sistema Cu-P. Adaptado de Okamoto (OKAMOTO, 2014).

3.2. Refino de grãos da estrutura bruta de solidificação

Em grande parte das aplicações de produtos brutos de fundição, é desejável uma estrutura de grãos equiaxiais, por causa da maior isotropia de suas propriedades mecânicas. O refinamento de grãos causa melhorias em grande parte das propriedades mecânicas e das propriedades de fundição. Há três rotas para refinamento de grãos da estrutura bruta de solidificação:

- 1) Rota Térmica: Envolve o controle da nucleação através das condições de transferência de calor. Podem-se obter estruturas com grãos refinados através da solidificação com taxas de resfriamento relativamente altas e gradientes térmicos relativamente baixos. Para obtenção destas condições, em alguns processos utilizam-se desde baixas temperaturas de vazamento do metal, até resfriamentos forçados com água, gelo ou gelo seco (GARCIA, 2007; DANTZIG; RAPPAZ, 2009);

- 2) Rota Mecânica: Consiste da utilização de métodos físicos para movimentação do banho líquido. O movimento induz o rompimento de braços de dendritas, criando fragmentos de sólido, reduzindo assim o tamanho médio de grãos. Entre as práticas possíveis estão a vibração, a agitação mecânica, agitação eletromagnética ou ultrassom (MÜLLER, 2002; GARCIA, 2007);
- 3) Rota Química: Denominada de inoculação, esta rota aumenta o número de partículas sólidas sobre as quais ocorre a nucleação heterogênea. A inoculação é promovida pela adição de partículas sólidas e/ou de elementos que formam partículas sólidas ou aumentam a ação de partículas já existentes no banho líquido. É praticada em diferentes metais e ligas, tendo práticas e adições diferentes para cada liga (DANTZIG; RAPPAPAZ, 2009).

O tamanho de grão final é reduzido, causando o refino de grão, quando uma maior quantidade de núcleos sólidos surge e cresce. Segundo a rota química, este aumento pode ser obtido aumentando-se o número de partículas-substratos para a nucleação heterogênea ou permitindo que as partículas já existentes possam causar a nucleação antes de serem englobadas por um grão em crescimento. Para acionar o primeiro mecanismo, pode-se adicionar as partículas-substratos diretamente ao banho líquido ou elementos formadores destas partículas, enquanto que para o segundo mecanismo, pode-se restringir a velocidade de crescimento dos grãos a partir da adição de alguns elementos especiais. Este efeito é chamado de restrição ao crescimento de grão.

Para o caso da inoculação que é objeto de estudo do presente trabalho, um bom agente inoculante (partículas sólidas) deve apresentar as seguintes características (FLEMINGS, 1974; GARCIA, 2007; FREDRIKSSON; AKERLIND, 2012):

- Não deve dissolver-se ou fundir-se no banho líquido;
- Deve estar disperso uniformemente no metal líquido e, portanto, apresentar densidade próxima à do metal;
- Deve estar em quantidade suficiente para aumentar significativamente o número de núcleos sólidos formados;

- Não deve haver um período excessivo entre a adição do inoculante e o início da solidificação, pois pode ocasionar *fading*¹;
- Deve apresentar um ângulo de contato relativamente baixo com a fase que nucleará, o que está usualmente associado a uma energia de interface partícula-sólido relativamente baixa.

A Tabela 1 mostra alguns inoculantes típicos na fundição de algumas ligas.

Tabela 1: Inoculantes típicos utilizados em metais e ligas (STEFANESCU, 2009)

Metais ou ligas	Inoculantes
Ferro fundido	FeSi, SiCa, grafite
Ligas de Mg	Zr, carbono
Ligas de Cu	Fe, Co, Zr
Ligas Al-Si	Ti, B, P
Ligas de Pb	As, Te
Ligas de Zn	Ti

3.3. Teoria da Nucleação

A transformação de fase do estado líquido para o estado sólido é chamada de solidificação. A solidificação ocorre a partir de um processo de nucleação e crescimento de grãos da fase sólida em meio ao líquido. A nucleação nesse processo consiste na formação de uma estrutura de sólido estável no interior do líquido (SHEWMON, 1969). A estabilidade dessa formação necessita de um decréscimo na energia livre do sistema (RIOS; PADILHA, 2007).

O crescimento ocorre após a nucleação a partir da transferência de átomos da fase líquida para a sólida, através da interface sólido-líquido. Na maioria dos processos de fundição, esta interface tem um formato complexo, conhecido como formato dendrítico, apresentando inúmeras ramificações. Toda estrutura sólida (incluindo as suas ramificações) que surgiu de um mesmo núcleo formará um único grão na macroestrutura final. Durante a solidificação, um

¹ *Fading* é a diminuição da eficiência do inoculante com o tempo, que pode ser causada pela dissolução do inoculante no banho metálico ou por diferenças gravimétricas entre o inoculante e o metal líquido (MOHANTY, GRUZLESKI, 1994).

grão que cresce no interior do líquido com velocidades aproximadamente iguais em todas as direções é chamado de equiaxial, apresentando o formato mostrado na Figura 3.

Figura 3 - Nucleação e crescimento equiaxial: a) metais puros; b) ligas eutéticas.
(KURZ; FISHER, 1989)

3.3.1. Nucleação Homogênea

A formação de núcleos de sólido isoladamente no interior do líquido, ou seja, sem uma interface com alguma outra fase é chamada de nucleação homogênea (FLEMINGS, 1974; RIOS; PADILHA, 2007). A teoria clássica da nucleação homogênea está baseada na variação na energia livre de Gibbs (ΔG) resultante da formação de um embrião sólido no interior do líquido. Durante a formação do embrião de sólido, existe uma parcela de energia

associada à variação de energia volumétrica ($\Delta G_v = G_s - G_l$), que é dada pela diferença de energia livre no estado sólido (G_s) e no estado líquido (G_l) e uma outra parcela, associada à formação da interface sólido/líquido (σ_{SL}), proporcional à energia desta interface por unidade de área. Para que a nucleação seja termodinamicamente possível, o termo ΔG_v deve ser necessariamente negativo. Considerando-se um embrião sólido esférico de raio r , a variação de energia livre pode ser dada por: (GARCIA, 2007)

$$\Delta G(r) = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma_{SL} \quad (2)$$

A Figura 4 ilustra a variação da energia livre total e as parcelas desta energia na formação desse embrião esférico. A energia livre cresce com o aumento do raio do embrião sólido e atinge um valor máximo para o raio r^* , denominado como raio crítico. Para um tamanho maior que o raio crítico, o embrião torna-se um núcleo de sólido estável e passa a crescer.

Figura 4 - Variação da energia livre de um núcleo esférico de sólido, em função do raio. (Adaptado de ARANGO, 2016)

Através da derivação da expressão do $\Delta G(r)$ em função de r , pode-se calcular o raio crítico r^* , determinado por:

$$r^* = -\frac{2\sigma_{SL}}{\Delta G_v} \quad (3)$$

Substituindo r^* na expressão de $\Delta G(r)$, obtém-se a energia livre (ΔG^*) para um embrião de raio crítico dada por:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma_{SL}}{3\Delta G_v^2} \quad (4)$$

Turnbull e Fisher (TURNBULL; FISHER, 1949) estudaram a cinética da nucleação homogênea e determinaram a expressão que define a taxa de nucleação homogênea (I) com o tempo, por unidade de volume, dada por: (GARCIA, 2007)

$$I = C_L \cdot \frac{D}{a^2} \cdot \frac{4\pi r^{*2}}{a^2} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{kT}\right) \quad (5)$$

onde C_L é o número de átomo por unidade de volume no líquido, D é o coeficiente de difusão dos átomos do líquido, a é o espaçamento entre dois átomos do líquido, k é a constante de Boltzmann ($k=1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K) e T é a temperatura de nucleação.

Na Figura 5, nota-se que ΔG^* é dependente do super-resfriamento, definido como $\Delta T = T_f - T$ (sendo T_f a temperatura de fusão). Logo, a taxa de nucleação varia bruscamente com o super-resfriamento do líquido, possibilitando a definição de uma temperatura de nucleação (T_N) que é mostrada na figura associada a um super-resfriamento crítico para nucleação (ΔT_c). (GARCIA, 2007)

Figura 5 - Variação da taxa de nucleação em função do super-resfriamento, para materiais líquidos não viscosos, como os metais. (Adaptado de GARCIA, 2007)

O super-resfriamento crítico, necessário para haver nucleação homogênea, foi estudado experimentalmente em diferentes metais sendo aproximadamente

0,18.T_f. A Tabela 2 (FLEMINGS, 1974) mostra os super-resfriamentos máximos obtidos experimentalmente para alguns metais antes da ocorrência do início da solidificação.

Tabela 2: Super-resfriamento máximo para metais (FLEMINGS, 1974)

Metal	Super-resfriamento máximo (°C)
Alumínio	195
Manganês	308
Ferro	295
Cobalto	310
Níquel	319
Cobre	236
Paládio	332
Prata	227
Platina	370
Ouro	230
Chumbo	80
Gálio	76
Germânio	227
Estanho	118
Antimônio	135
Mercúrio	77
Bismuto	90

3.3.2. Nucleação Heterogênea

Na grande maioria dos casos, o núcleo sólido forma-se preferencialmente sobre interfaces presentes no líquido em menores super-resfriamentos do que os observados quando a formação ocorre isoladamente (nucleação homogênea). Este tipo de nucleação é denominado nucleação heterogênea. A presença dessas interfaces aumenta a quantidade de embriões com tamanho crítico para um dado super-resfriamento, aumentando a cinética de nucleação. Essas interfaces que facilitam a nucleação estão geralmente associadas a

partículas sólidas já presentes no líquido, paredes do molde, películas de óxido na superfície do líquido e outras partículas inseridas propositadamente. (FLEMINGS, 1974)

Considerando que o núcleo sólido é uma calota esférica sobre a partícula, como mostra a Figura 6, há forças causadas pelas tensões interfaciais que se igualam no equilíbrio mecânico do ponto triplo (GARCIA, 2007).

Figura 6 - Formação de uma calota esférica de sólido em um substrato plano e suas forças. (Adaptado de GARCIA, 2007)

Sendo σ_{LT} a energia superficial líquido/substrato, σ_{ST} a do sólido/substrato, σ_{SL} a do sólido/líquido e θ o ângulo de molhamento entre o embrião e o substrato, o balanço de forças para o substrato é dado por:

$$\sigma_{LT} - \sigma_{ST} = \sigma_{SL} \cdot \cos \theta \quad (6)$$

No caso da nucleação heterogênea, a variação da energia livre de Gibbs para a formação do embrião é dada por: (KURZ; FISHER, 1989)

$$\Delta G(r) = \left(\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \Delta G_v + 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \sigma_{SL} \right) \cdot f(\theta) \quad (7)$$

onde $f(\theta)$ é o fator de forma, relacionado com o ângulo de molhamento do substrato, e portanto do formato da calota esférica, que é dado por:

$$f(\theta) = \frac{(2 - \cos \theta) \cdot (1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (8)$$

Nota-se que a variação de energia livre na nucleação heterogênea está relacionada com o valor da variação da energia livre na nucleação homogênea, ou seja, $\Delta G_{het}(r) = \Delta G_{hom}(r) \cdot f(\theta)$. Nota-se também ao derivarmos a expressão de

$\Delta G_{\text{het}}(r)$ em função de r , que r^* é igual tanto na nucleação homogênea, como na nucleação heterogênea.

De modo semelhante também ao cálculo da taxa de nucleação homogênea, calcula-se a taxa de nucleação heterogênea por:

$$I = C_L \cdot \frac{D}{a^2} \cdot \frac{(4\pi \cdot r^{*2}) \cdot (1 - \cos \theta)}{a^2} \cdot \exp \left(\frac{-(\Delta G^*) \cdot f(\theta)}{kT} \right) \quad (9)$$

Uma análise desta taxa em função da temperatura mostra que a temperatura de nucleação T_N diminui com o decréscimo do fator de forma, que diminui com a diminuição da energia interfacial entre o sólido que nucleia e o substrato, deslocando a curva da Figura 5 para a esquerda.

3.3.3. Adição de Partículas-Substratos

As partículas a serem adicionadas para funcionarem como substratos para nucleação heterogênea devem possibilitar a nucleação heterogênea sobre elas em super-resfriamentos relativamente pequenos. Super-resfriamentos menores para a nucleação estão associados a uma energia relativamente reduzida da interface sólido-substrato. Por outro lado, a energia reduzida está relacionada a um melhor acoplamento entre os reticulados do sólido do núcleo e do substrato na região da interface. Este melhor acoplamento, quando existe, ocorre entre planos cristalinos e direções cristalográficas específicas dos reticulados do núcleo e do substrato, ou seja, existe uma relação especial entre as orientações dos reticulados cristalinos do núcleo e do substrato para a qual a nucleação heterogênea é mais favorável (ocorre em super-resfriamentos menores).

Idealmente, a estrutura cristalina do substrato e da fase sólida nucleada deveria ser a mesma para que a energia de superfície entre o sólido formado e a partícula fosse a menor possível. Essa seria a condição de isomorfismo. Na realidade, as estruturas podem não ser parecidas, mas o substrato deve ter um ou mais planos com espaçamento atômico e distribuição atômica próximos a um dos planos do sólido a ser nucleado. Turnbull e Vonnegut (TURNBULL; VONNEGUT, 1952) propuseram o parâmetro de desajuste (δ) para quantificar a potencialidade dos substratos em promover a nucleação heterogênea. Esse parâmetro é definido por:

$$\delta = \frac{a_T - a_S}{a_S} \quad (10)$$

onde a_T e a_S são os parâmetros da rede cristalina do substrato inoculante e do sólido a ser formado para os principais planos compactos. A Figura 7 ilustra uma interface semi-coerente entre dois cristais. Repara-se que as interfaces coerentes distorcidas são interrompidas por discordâncias.

Figura 7 - Interface semi-coerente entre dois cristais. Adaptado de Fredriksson e Akerlind (FREDRIKSSON, et al., 2012)

Marcantonio e Mondolfo (MARCANTONIO; MONDOLFO, 1970) estudaram a inoculação em Al através da utilização de substratos de compostos intermetálicos. Para os compostos eficientes em causar a nucleação heterogênea, os autores demonstraram que há pelo menos uma relação de orientação entre o substrato e o sólido formado que proporciona valores de desajuste relativamente baixos.

Bramfitt (BRAMFITT, 1970) indicou que a equação de Turnbull-Vonnegut do desajuste (modelo linear) é limitada, pois apenas planos de arranjo atômico parecido são considerados. Assim, propôs uma equação modificada (modelo planar) e mais geral para o parâmetro de desajuste é dada por:

$$\delta (\%) = \frac{\delta_1 + \delta_2 + \delta_3}{3} \times 100 \quad (11)$$

onde δ_1 , δ_2 e δ_3 são os desajustes calculados entre as três direções de baixo índice de Miller com ângulo de 90° com o quadrante dos planos do sólido nucleado e do substrato. A forma específica da equação é dada por:

$$\delta(\%)_{(hkl)_n}^{(hkl)_s} = \sum_i^3 \frac{\left[\frac{(d_{[uvw]_s}^i \cdot \cos \theta) - d_{[uvw]_n}^i}{d_{[uvw]_n}^i} \right]}{3} \times 100 \quad (12)$$

onde:

- $(hkl)_s$ = plano de baixo índice do substrato;
- $[uvw]_s$ = direção de baixo índice no $(hkl)_s$;
- $(hkl)_n$ = plano de baixo índice no sólido nucleado;
- $[uvw]_n$ = direção de baixo índice no $(hkl)_n$;
- $d[uvw]_n$ = espaçamento interatômico a longo da $[uvw]_n$;
- $d[uvw]_s$ = espaçamento interatômico a longo da $[uvw]_s$;
- θ é o ângulo entre $[uvw]_s$ e $[uvw]_n$.

O autor então aplicou a nova equação para calcular o desajuste entre diferentes partículas adicionadas e o reticulado do Fe- δ , que nucleia sobre estas partículas, obtendo uma boa correlação entre o este desajuste e o super-resfriamento observado para a nucleação.

No caso específico das ligas de Al, a inoculação a partir de adição de partículas presentes em ligas-mãe do sistema Al-Ti-B é bastante consagrada. Neste caso, a matriz das ligas-mãe dissolvem-se no banho líquido de Al, liberando partículas intermetálicas que funcionam como substratos eficientes para a nucleação heterogênea da fase Al- α . A caracterização física e química das ligas-mãe e as possíveis reações com o banho líquido ainda são objetos de estudos e discussão. Algumas teorias foram formuladas e com base nestes estudos serão apresentadas a seguir (MCCARTNEY, 1989).

Crossley e Mondolfo (CROSSLEY; MONDOLFO, 1951) observaram uma diminuição de tamanho de grão ao adicionar ligas-mãe do sistema Al-Ti ou Al-Ti-C em banhos líquidos do sistema Al-Si até atingir teores de Ti acima de 0,15% em massa. Estes resultados foram explicados pela teoria do peritético. Segundo esta teoria, nestes teores de Ti existem partículas de Al_3Ti estáveis no banho (Figura 8), que participarão de uma reação peritética com este banho após a diminuição da temperatura, resultando na formação de Al- α com 1,15% de Ti. A boa eficiência deste mecanismo é explicada pelo desajuste relativamente baixo entre a partícula de Al_3Ti e o Al- α .

Analogamente, no sistema Cu-Fe existe uma reação peritética (Figura 9), que é utilizada para explicar o efeito inoculante da adição de partículas de Fe- γ ao banho de Cu líquido. Neste caso, ocorre a nucleação heterogênea de Cu- α sobre as partículas de Fe.

Figura 8 - Detalhe do peritético do diagrama Al-Ti. (EASTON; STJOHN, 1999).

Figura 9 - Detalhe do peritético do diagrama Cu-Fe (Adaptado de PATCHETT; ABBASCHIAN, 1985).

Cibula (CIBULA, 1949) propôs que o mecanismo que causa a inoculação de ligas de alumínio seria a nucleação heterogênea sobre carbonetos (adição de ligas do sistema Al-Ti com carbono residual no banho) ou boretos (adição de ligas do sistema Al-Ti-B). Esses carbonetos e boretos são praticamente insolúveis no banho, mas o desajuste entre seus reticulados e o reticulado do

Al- α não é considerado baixo o suficiente para promoverem a nucleação heterogênea em super-resfriamentos pequenos.

Bäckerud (BÄCKERUD, 1971) introduziu a teoria da nucleação dúplex para eliminar essas inconsistências. O Ti do líquido teria tendência a se concentrar na interface entre as partículas de TiB_2 e o líquido promovendo a nucleação de uma camada superficial de Al_3Ti sobre a qual nuclearia Al- α .

Para caracterização microestrutural dos precipitados das ligas-mãe para inoculação de ligas de Al, foram realizados trabalhos utilizando técnicas de microscopia e de difração de raios X. As fases analisadas são principalmente de Aluminetos, como o TiAl_3 , e de boretos, como o AlB_2 e o TiB_2 . Entre os trabalhos de caracterização temos o de St.John e Hogan (ST.JOHN; HOGAN, 1979), de Arnberg *et al.* (ARNBERG, *et al.*, 1981), de Blake e Smith (BLAKE; SMITH, 1983), de Hadlet *et al.* (HADLET, *et al.*, 1986), de Kiusalaas (KIUSALAAS, 1986) e de GUZOWSKI *et al.* (GUZOWSKI, *et al.*, 1987) de Arnberg *et al.* (ARNBERG, *et al.*, 1981) e de Kiusalaas e Bäckerud (KIUSALAAS; BÄCKERUD 1988). Técnicas semelhantes serão utilizadas ao longo do presente trabalho.

3.4. Crescimento de grão na solidificação

Cada estrutura de sólido originária de um mesmo núcleo é denominada grão que pode ou não evoluir para uma estrutura dendrítica, dependendo das condições térmicas e químicas da solidificação. Um lingote fundido pode apresentar até três estruturas de grãos bem definidas: zona coquilhada, zona colunar e zona equiaxial. Dependendo das condições, até duas dessas zonas podem ser suprimidas. A Figura 10 (FLEMINGS, 1974) mostra um desenho esquemático das estruturas.

Figura 10 - Representação esquemática de uma estrutura de grãos da seção transversal de um lingote. Adaptada de Flemings (FLEMINGS, 1974).

A zona coquilhada apresenta grãos equiaxiais relativamente pequenos com formato arredondado, próximos à parede do molde e parecem surgir de uma situação de intensa nucleação. A zona colunar por sua vez, apresenta grãos alongados, orientados aproximadamente na direção da extração de calor. A zona equiaxial está presente no centro do lingote, com grãos de formatos arredondados e de tamanho maior que o dos grãos da zona coquilhada (BOCCALINI JÚNIOR, 1989).

3.4.1. Crescimento equiaxial

No crescimento equiaxial em metais e ligas metálicas, o núcleo sólido cresce em meio ao líquido super-resfriado, então a extração do calor se dá pelo líquido. O gradiente de temperatura no líquido próximo à interface com o grão sólido deve então ser negativo. No caso específico das ligas, há também a presença de um campo de concentração de soluto ao redor do grão. A Figura 11 mostra a representação da estrutura equiaxial dendrítica durante crescimento na solidificação (ARANGO, 2016).

Figura 11 - Representação esquemática da estrutura equiaxial dendrítica. Adaptado de Dantzig e Rappaz (DANTZIG; RAPPAZ, 2009).

Greer e seus colaboradores (GREER, *et al.*, 2000) propuseram um modelo chamado de “modelo de crescimento livre” (“*free-growth*”) para explicar o crescimento inicial de um grão que nucleou heterogeneamente sobre uma partícula de substrato sólido. Inicialmente foi considerado que o sólido nucleia sobre o substrato na forma de um disco de diâmetro d . A calota esférica então cresce lateralmente, até cobrir a face do disco. Posteriormente, conforme o sólido cresce, ocorre uma diminuição do raio de curvatura da calota (Figura 12). O crescimento deve parar caso esse raio decresça abaixo do raio crítico para a nucleação (r^*). A geometria do sistema mostra que o menor raio de curvatura possível de ser atingido será igual ao raio do disco ($d/2$). Portanto, a partir do raio do disco, pode-se determinar qual será o super-resfriamento mínimo necessário para que o raio da calota não atinja r^* , podendo crescer livremente. Desta forma, esta condição pode ser expressa matematicamente como $d/2 > r^*$. Desta expressão e da equação para o raio crítico (r^*), é possível calcular o super-resfriamento para o crescimento livre (ΔT_{fg}) como:

$$\Delta T_{fg} \geq \frac{4\sigma}{\Delta S_V \cdot d} \quad (13)$$

onde σ é a energia de interface entre o sólido e o líquido e ΔS_V é a entropia de fusão por unidade de volume.

Figura 12 - Crescimento de um cristal após nucleação sobre um substrato, apresentando um raio mínimo de curvatura limitado pelo diâmetro da partícula.

Adaptado de Greer (GREER, et al., 2000).

3.4.2. Restrição do crescimento de grãos

Durante a solidificação de uma liga, geralmente os elementos se acumulam no líquido, junto à interface sólido-líquido. Estes elementos devem então se difundir da interface para o interior do líquido para que esta interface continue avançando e a solidificação ocorrendo. Quanto maior a quantidade de elementos que devem difundir-se, maior o tempo necessário e, portanto, menor a velocidade da interface sólido-líquido. Logo, o líquido remanescente torna-se cada vez mais super-resfriado, causando também a nucleação heterogênea sobre substratos que precisam de maior super-resfriamento para serem ativados. Portanto, ocorre um aumento do número de grãos nucleados, resultando na diminuição do tamanho de grão médio final. Esse efeito de refino de grão foi nomeado de efeito de restrição de crescimento (JOHNSSON; BÄCKERUD, 1996).

Tarshis e seus colaboradores (TARSHIS, *et al.*, 1971) avaliaram a relação entre a estrutura bruta de solidificação e determinados parâmetros como a inclinação da linha *liquidus* (m_L), o coeficiente de partição do soluto (k) e a concentração de soluto média C_0 . O estudo foi conduzido com a solidificação de ligas binárias à base de Ni em um molde padronizado, com superaquecimento do metal líquido de 50°C. Definiu-se então um parâmetro de super-resfriamento constitucional definido como:

$$P = \frac{(-m_L) \cdot (1 - k_0) \cdot C_0}{k} \quad (14)$$

onde k_0 é o coeficiente de partição de soluto e m_L a inclinação da linha *liquidus*.

Observou-se uma boa relação entre o tamanho de grão médio e o parâmetro P: altos valores de P apresentaram uma estrutura de grãos finos equiaxiais e baixos valores de P corresponderam a maiores tamanhos de grão e estruturas com grãos colunares. Essa relação é ilustrada na Figura 13.

Figura 13 - Variação do tamanho médio de grãos para fundidos de Ni em função do parâmetro P. Adaptado de Tarshis (TARSHIS, et al., 1971).

Maxwell e Hellawell (MAXWELL; HELLAWEEL, 1975) apresentaram o parâmetro Q, nomeado de parâmetro de restrição de crescimento (GREER, *et al.*, 2000) dado por:

$$Q = m_L \cdot (k - 1) \cdot C_0 \quad (15)$$

Os índices P e Q mostram que elementos de liga apresentam diferentes efeitos de restrição do crescimento de grãos, relacionados com o coeficiente de

partição (k) e com a inclinação da linha liquidus (m_L). Para um sistema multicomponente sem interação entre os diferentes solutos, os parâmetros P ou Q do sistema podem ser estimados pela soma dos parâmetros P ou Q de cada elemento (GREER, *et al.*, 2000).

Greer *et al* (GREER, *et al.*, 2000) mostraram com dados experimentais de Spittle e Sadli (SPITTLE; SADLI, 1995) que as medidas de tamanho de grão parecem se correlacionar melhor com o parâmetro Q do que com o P . A Figura 14 (GREER, *et al.*, 2000) mostra o tamanho de grão medido por Spittle e Sadli (SPITTLE; SADLI, 1995) em função do parâmetro Q , utilizando um refinador de Al-5Ti-1B.

Figura 14 - Variação do diâmetro médio de grãos para fundidos de Al comercialmente puro em função do parâmetro Q . Adaptado de Greer *et al.* (GREER, *et al.*, 2000).

Easton e StJohn (EASTON; STJOHN, 1999) analisaram (Figura 15) o efeito do Si e Ti em solução no tamanho de grão médio utilizando diferentes resultados da literatura (SPITTLE; SADLI, 1995; JOHNSON, 1995). A análise mostra a existência de um ponto de mínimo no tamanho do grão em função do parâmetro Q ao redor do valor $Q=20$. Segundo Johnson (JOHNSON, 1995), quando $Q < 20$, este aumento de concentração resulta em uma maior quantidade de soluto que deve difundir-se no líquido a partir da ponta

dendrítica, diminuindo a velocidade de crescimento (efeito de restrição). Quando $Q > 20$, o aumento de concentração causa também uma diminuição significativa do raio de curvatura na ponta dendrítica, facilitando o transporte lateral e causando um aumento de velocidade de crescimento. Esta descrição explicaria o ponto de mínimo no tamanho de grão observado na Figura 15. No entanto esse comportamento não parece geral e não foi observado, por exemplo, no sistema Al-Zn (SPITTLE, *et al*, 1997) indicando que o fator Q pode não ser adequado para uma descrição geral do efeito dos elementos em solução sobre o tamanho de grão final.

Figura 15 – Dados experimentais de tamanho de grão em função do parâmetro Q na inoculação de Al. Adaptado de Easton e St.John (EASTON; ST.JOHN, 1999).

Arango (ARANGO, 2016) calculou os parâmetros P e Q para diferentes elementos adicionados ao Cu (Tabela 3). O Sn apresenta valores maiores de restrição de crescimento que o Zn para uma mesma condição em % massa. Elementos como Pb e P, comumente encontrados nas ligas de Cu, apresentaram valores relativamente altos, relacionados à solubilidade reduzida desses elementos no Cu- α .

Na tabela 4 e Figura 16 são apresentados os valores calculados de P e Q para o elemento Zn e para o elemento Sn em relação ao Cu (teores usados por Arango), com os teores de Zn utilizados no presente trabalho.

Figura 16 – Valores dos Parâmetros P e Q dos elementos Zn e Sn adicionados ao Cu.

Tabela 3: Fatores P e Q de restrição ao crescimento de grão, para diversos elementos dissolvidos no cobre líquido e seus fatores utilizados para cálculo. (ARANGO, 2016)

Elemento de soluto	m (°C/% massa)	K	C ₀ (%massa)	P (°C)	Q (°C)	C ₀ (%massa)	P (°C)	Q (°C)	C ₀ (%massa)	P (°C)	Q (°C)	C ₀ (%massa)	P (°C)	Q (°C)
Sn	-11,3	0,5	1,00	10,0	5,3	3,0	30,0	15,9	8,0	80,0	42,4	20,0	200,0	106,0
Fe	3,6	1,3	0,30	0,2	0,3	0,5	0,4	0,6	1,0	0,9	1,1	2,0	1,7	2,3
Al	3,3	0,9	1,00	0,3	0,3	3,0	1,0	0,9	6,0	2,1	1,9	8,0	2,8	2,5
Zn	-4,9	0,9	10,00	7,5	6,5	20,0	15,0	13,0	30,0	22,5	19,5	36,0	27,0	23,4
Zr	-13,2	0,0	0,08	62,1	1,0	0,2	116,5	1,9	0,4	310,7	5,2	0,8	621,5	10,4
Ti	-10,7	0,3	1,00	24,0	7,4	6,0	144,0	44,5	12,0	287,9	88,9	17,0	407,9	126,0
B	-28,7	0,0	0,00	28,2	0,6	0,1	70,4	1,4	1,0	1408,0	28,2	2,0	2817,0	56,3
Pb	-3,5	0,0	0,00	130,0	0,0	0,1	649,2	0,2	0,1	1298,0	0,3	0,5	6491,0	1,7
Mn	-8,7	0,7	1,00	4,4	2,9	2,0	8,9	5,9	3,0	13,3	8,8	4,0	17,7	11,7
Cr	7,3	0,4	0,30	3,0	1,3	0,6	6,0	2,5	1,0	10,0	4,2	1,5	15,0	6,3
P	-45,2	0,2	0,30	51,2	10,7	1,0	170,8	35,7	2,0	341,7	71,5	3,0	512,5	107,0
S	-23,5	0,0	0,00	17,6	0,3	0,1	131,9	2,1	0,3	439,7	6,9	0,7	1026,0	16,2

Tabela 4: Fatores P e Q de restrição ao crescimento de grão para o elemento Zn e o elemento Sn em relação ao Cu.

%Zn	P	Q	%Sn	P	Q
0	0	0	0	0	0
6	4,57	3,96	2	22,6	11,3
12	9,15	7,93	4	45,2	22,6
18	13,72	11,89	6	67,8	33,9
24	18,29	15,86	8	90,4	45,2
30	22,87	19,82	12	135,6	67,8

3.5. Refino de Grãos do Cobre e suas Ligas

Um dos primeiros trabalhos realizados em refinamento de grão de Cu e suas ligas foi o de Cibula (CIBULA, 1953). Neste trabalho, o autor estudou o refinamento de grão de bronzes com adições de Zr, Ti, Fe, Cr, Ni, Mn, Co e B ao banho líquido. Obteve-se refinamento significativo com Zr, Ti e Fe. Obteve-se um refinamento médio com Cr e nenhum refinamento após a adição de Ni, Mn e Co. A adição de B ajudou o refinamento com Ti, Fe, Co, Mn e Ni, porém atrapalhou o refinamento com Zr e Cr. O autor não obteve resultados satisfatórios a partir de adições de Zr-B a latões α - β mas obteve refino em latões β .

Wallace e Kissling (WALLACE; KISSLING, 1963) obtiveram refino de grão moderado de Cu puro e latão amarelo a partir de adições de pó de Fe (0,05% a 0,07%). Os autores relacionaram o efeito de refino ao mecanismo do peritético do sistema Cu-Fe, descrito no item 3.3.3. Também obtiveram refino com adições de Li e Bi ao Cu puro. Gould *et al.* (GOULD, *et al.*, 1980) mostraram que o efeito inoculante do Fe (0,02%) existe para baixos superaquecimentos do banho líquido e confirmaram o efeito refinador das adições de Li e Bi ao Cu puro.

Couture e Edwards (COUTURE; EDWARDS, 1973) avaliaram o efeito do refino de grão em bronzes com adições de Zr, notando uma diminuição do tamanho médio de grão significativa após desoxidação com P. Houve melhorias no limite de resistência, limite de escoamento, fluidez do banho líquido e na ocorrência de trincas a quente mas o alongamento foi reduzido.

Yarwood (YARWOOD, 1975) publicou uma patente para refino de grão de ligas de Cu baseada na adição de P e de um metal de transição como o Zr, Ti, V, Cr, Mn e Hf, sendo o Zr a adição mais indicada. A patente indica uma adição entre 0,002% a 0,5% de P seguida de uma adição de 0,002 a 1% de metais de transição. O autor sugere como resultado um lingote fundido com boa uniformidade de tamanhos de grãos 100% equiaxiais e refinados.

Patchett e Abbaschian (PATCHETT; ABBASCHIAN, 1985) avaliaram o efeito de adições de Fe entre 0,57% e 7,5% no tamanho de grão de Cu de alta pureza solidificado em forma de gotas levitando por campos eletromagnéticos. Houve decréscimo no tamanho de grão com adições de até 2,8% de Fe. Para maiores adições de Fe, o tamanho médio de grão não apresentou variação.

Reif e Weber (REIF; WEBER, 1987) estudaram o refino de grão de latões. Foram estudados os efeitos da temperatura de vazamento e do molde metálico sem adição de inoculante (Figura 17) e de adições de elementos como Zr, Mg, Fe e P. A figura mostra que o aumento da temperatura de vazamento, bem como o aumento da temperatura do molde causam o aumento do tamanho médio de grão e diminuição fração de grãos equiaxiais. Para a liga Cu-36%Zn, a adição dos elementos citados (0,04%Zr, 0,02%Fe, 0,02%P, 0,02%Mg e 0,01%B) causou um refinamento de grãos efetivo, porém a adição de B foi prejudicial ao refinamento. O efeito das refusões e do tempo de espera foi avaliado para a mesma liga com adições de Zr, Mg, Fe e P: o aumento da temperatura de vazamento com a adição do inoculante (composto por Zr, Fe, P e Mg) não causou aumento dos grãos, o diâmetro médio de grão variou de 40µm para 55µm aumentando o tempo de espera para vazamento de 5 minutos para 15 horas e as refusões também não causaram maiores diferenças no tamanho de grão. Os resultados obtidos no refino de grão da liga Cu-36%Zn adição de Zr são mostrados na Figura 18, onde também é avaliado o efeito do tempo após as adições: nota-se que o aumento do teor de Zr em massa até 0,15% diminui o tamanho médio de grão e que o aumento do tempo entre a adição dos refinadores e o vazamento do metal líquido aumenta de modo relativamente pequeno o tamanho médio dos grãos.

Figura 17 - Tamanho médio de grão e fração de grãos equiaxiais em função da temperatura de vazamento e temperatura do molde metálico, para uma liga Cu-30%Zn sem adição de inoculante. Adaptado de Reif e Weber (REIF; WEBER,1987)

Figura 18 - Tamanho médio de grão e fração de grãos equiaxiais em função da % em massa de Zr adicionado na forma de Cu-7,5%Zr, para uma liga Cu-36%Zn. Adaptado de Reif e Weber (REIF; WEBER,1987)

Romankiewicz *et al.* (ROMANKIEWICZ, *et al.*, 1987) estudaram o refino de grão de latões em moldes de areia e metálicos, utilizando adições de Zr. As ligas estudadas foram Cu-30%Zn e Cu-15%Zn-4%Si, desoxidadas com P a adição de 0,5% de P e o refinamento de grão das ligas foi feito com a adição de 0,1% de Zr. Em ambos os processos (molde metálico e molde de areia) e ligas houve refinamento dos grãos. Em moldes metálicos o tamanho de grão encontrado foi menor, o que confirma que a taxa de resfriamento influi no tamanho de grão. Em ambas as ligas houve melhora da fluidez do metal líquido com a adição de Zr, além de melhoras significativas das tensões de escoamento e ruptura.

Romankiewicz *et al.* (ROMANKIEWICZ, *et al.*, 1994) publicaram outro estudo em refinamento de ligas de Cu evidenciando que nucleantes com baixa coerência com o parâmetro de rede do Cu podem se tornar bons nucleantes pela rotação mútua do Cu e dos nucleantes para ter melhor coerência entre seus planos cristalográficos. Além disso, mostrou que a presença de soluto (constituintes de liga) reduz o parâmetro de rede da liga, tornando mais próximo dos parâmetros dos nucleantes, aumentando a eficiência do refinamento. Foram testadas adições de Zr, B e P. Os materiais testados foram Cu₁₀Sn, Cu₄Sn₇Zn₆Pb (superaquecidos a 1150°C), Cu₃₉Zn₂Pb, Cu₁₆Zn₄Si e Cu₃₀Zn₃Al (superaquecidos a 1050°C). O Cu₁₀Sn e o Cu₄Sn₇Zn₆Pb tiveram refino com 0,08% de Zr e melhorado com a adição de 0,02% de P. Para o Cu₁₆Zn₄Si o refino de grão foi suficiente com 0,04% de Zr. Para o Cu₃₉Zn₂Pb e o Cu₃₀Zn₃Al bastaram 0,02% de Zr. No caso da adição de B nos dois últimos, foram suficientes 0,04% de B para o Cu₃₉Zn₂Pb e 0,02% de B para o Cu₃₀Zn₃Al.

Bustos *et al.* (BUSTOS, *et al.*, 1999) publicaram um trabalho com refino de grão em latões 70/30 e 63/37. Em seu estudo, as amostras foram solidificadas em molde metálico e foi utilizado um filtro de espuma cerâmica para reduzir o conteúdo de inclusões, permitindo melhorias na qualidade do fundido. O banho líquido foi desgaseificado com Ar e as adições feitas foram de 0,06% de Zr (600ppm), 0,02% de P (200ppm) e 0,02% de Mg (200ppm). Para o latão 70/30, o tamanho médio de grão medido pelo autor foi de 0,27mm. O autor analisou a microestrutura da amostra por microscopia eletrônica de varredura e encontrou

uma partícula facetada. O autor supôs ser o ZrP cúbico de faces centradas, porém o parâmetro de rede deste seria muito maior (45%) que o parâmetro de rede do Cu, o que dificultaria a ação do ZrP como nucleante. Outros possíveis nucleantes à base de Zr seriam o ZrC e o ZrN.

Sadayappan *et al.* (SADAYAPPAN, *et al.*, 2002) estudaram o refino de grão em latão Cu-36%Zn. Primeiro foram testados Sn, Al e Pb como elementos de liga e a utilização ou não de B como refinador de grão: 0,3% de Sn diminuiu a quantidade de B necessária para o refino de 260ppm para 30ppm, 0,25% de Al refinou a liga contendo 0,35% de Sn, e 1% Pb, mesmo sem adição de B resultou em uma macroestrutura refinada. Depois, testaram Bi, que reduziu o tamanho de grão sozinho ou na presença de outros elementos (Sn, Al, Zr). Por fim, testaram-se refinadores como Cu-2%B, Cu-50%Zr e Cu-9%Zr-9%Mg em diferentes latões comerciais; refinadores com Zr mostraram-se mais efetivos, para todas as ligas testadas.

Em 2015, Balart e seus colaboradores (BALART, *et al.*, 2015A) publicaram um estudo com refino de grãos de Cu de pureza comercial desoxidado com P (Cobre DHP – “*deoxidised high phosphorus*”). O teor de P para este material está na faixa entre 0,015% a 0,04% além do teor residual de Ag de até 0,015%. O objetivo do trabalho foi de refinar os grãos da estrutura bruta de fundição através da adição *in situ* de óxidos de Zr, Ti, Nb, La, Ce, Gd e Nd, de adições de WC e NbB₂ e de adições combinadas de Ti+B, Zr+B, Al+B e Ca+B, para formação de boretos. O molde de vazamento foi pré aquecido a 250°C e resfriado em água após o vazamento do metal líquido. Uma proteção de C em pó foi colocada apenas 30 minutos depois da introdução das partículas. A análise química das amostras com TiO₂, La₂O₃, Ge₂O₃, Nd₂O₃, ZrO₂, NbO, CeO₂, WO₃ e NbB₂ apresentaram baixa concentração dos elementos, indicando baixo molhamento e/ou perda por diferenças gravimétricas com o banho líquido. Houve melhores resultados em relação à quantidade de P e Ag adicionados com quantidades residuais dos elementos Ti, Zr, Al, Ca e B.

Balart e seus colaboradores (BALART, *et al.*, 2015B) também publicaram no mesmo ano um trabalho com o mesmo Cu DHP. O banho líquido foi coberto com C e realizaram-se adições de P, Ag, B, Mg, Ca, Ti, e Zr, na faixa de 0,085% a 0,5%. Para haver super-resfriamento constitucional na ponta da dendrita é necessária a existência de um soluto para ter rejeição de soluto. A

adição de 300ppm de P em diferentes sistemas binários (Cu-Ag, Cu-B, Cu-Mg, Cu-Ti e Cu-Zr), mantém as temperaturas *liquidus* praticamente iguais e diminui as temperaturas *solidus*, aumentando o intervalo de solidificação para os sistemas. Foi reportado que as temperaturas de vazamento sob uma adição de 300ppm de P influi na macroestrutura, de modo a apresentar grãos colunares a 1150°C, CET (*Colunar-Equiaxial Transition*), traduzida como Transição Colunar-Equiaxial, a 1130°C e grãos equiaxiais finos a 1100°C. O molde de vazamento foi pré aquecido a 250°C e resfriado em água após o vazamento do metal líquido. Com referência à temperatura de 1150°: Foi visível a CET nos experimentos que combinaram 0,1% de Ag com 0,069% de P, 0,4% de Zr com 0,039% de P e para uma adição individual de 0,5% de B; A transição ocorreu em menor extensão nos experimentos com adição individual de 0,1% de P, 0,4% de prata com 0,030% de P e no experimento que combinou 0,085% de Ti com 0,039% de P; Adições separadas de Mg, Ca e Zr não causaram efeito de refino; Ti em 0,4%, Boro até 0,17% ou P com 0,5% não causaram efeito de refino. Os resultados então sugerem que a máxima adição de P e de Ag seriam de 400ppm e 150ppm, respectivamente, para ter um controle adequado do tamanho de grão.

Em 2016, Chen *et al.* (CHEN, *et al.*, 2016) publicaram um estudo de refinamento de grão de uma liga Cu-10Sn-2Zn-0,5Co com adições de Fe entre 1 e 3%. O Co foi adicionado junto ao Fe no banho a 1350°C e o tempo de residência foi de 30min. O banho então foi vazado num molde de grafite a 1200° e centrifugado a 300rpm. Devido ao Cu e o Fe terem estruturas parecidas em altas temperaturas, é razoável assumir que o Fe é bom nucleante para o Cu. As nanopartículas encontradas foram analisadas em MEV e MET. As partículas encontradas são de tamanho da ordem de dezenas a centenas de nanômetros em diâmetro e ricas em Fe. A diminuição do tamanho médio de grão foi expressiva até o conteúdo de cerca de 1,5% em Fe.

Czigler e Schumacher (CZIEGLER; SCHUMACHER, 2016) estudaram preliminarmente o efeito de restrição de crescimento de grão, causado por diferentes elementos como P, Be, Li, Ca, Fe, Sr, Zr, Ti, Sn, Co, Bi, Pb, Ag, Cr, Zn e Al. Os autores apresentaram uma tabela com valores calculados de Q e apresentaram como dados experimentais o efeito de adições de Zn, Fe e P no tamanho de grão do Cu puro (99,9% Cu), mostrados na Figura 19. O

vazamento do metal líquido foi feito à temperatura de 1150°C transferido para a água após o vazamento do metal líquido. Observa-se que não há correspondência direta entre o aumento de Q e a diminuição do tamanho de grão. Os autores publicaram outro estudo (CZIEGLER; SCHUMACHER, 2017) onde calcularam o parâmetro Q de modo mais preciso (pois o m e o k não são constantes), através de derivações do diagrama de fases de sistemas binários com o auxílio de programas como o FactSage e o Thermo-Calc. Os resultados foram então testados experimentalmente com amostras dos sistemas Cu-P, Cu-Zr e Cu-Ni. Para o P (maior Q entre os elementos testados) e o Zr houve uma redução substancial do tamanho de grão, porém houve aumento do mesmo em altos teores de P. Finalmente, para o Ni, há uma redução do tamanho de grão contínua em relação ao aumento do teor. Assim, os autores não conseguiram correlacionar o parâmetro Q adequadamente ao tamanho de grão obtido.

Figura 19 - Tamanho de grão em função do Q para diferentes teores de Zn, Fe e P.

Adaptado de Cziegler e Schumacher (CZIEGLER; SCHUMACHER, 2016).

Arango (ARANGO, 2016) realizou um estudo sobre os mecanismos de refinamento de grão em ligas do sistema Cu-Sn. O refinamento foi realizado com Zr, na presença de C em pó em ligas desoxidadas com 0,025% de P. Foram estudadas diferentes condições, sendo as principais uma série de variação do teor de Zr em uma liga Cu-8%Sn e uma série de variação do teor de Sn na liga (de 0 a 12%), fixando o teor de 0,08% de Zr. Avaliou-se então o tamanho de grão das amostras através das macroestruturas (Figura 20), tirou-se os parâmetros de resfriamento das curvas de resfriamento e fez-se uma caracterização das amostras e precipitados. O presente trabalho baseou-se em muitas práticas realizadas no trabalho de Arango, podendo assim, comparar diversos resultados da inoculação de bronzes do autor, com a inoculação de latões realizada. Os tamanhos de grão medidos pelo autor são mostrados no gráfico da Figuras 21 e 22. O autor então caracterizou os precipitados das amostras em microscopia eletrônica de varredura, no modo de elétrons retroespalhados, utilizando EDS. Nas amostras onde foi utilizado o Zr como inoculante foram encontrados precipitados facetados típicos nas amostras, concentrados em Zr. A Figura 23 mostra um deles e seu EDS. Na amostra com adição de 0,4% de Zr (a mais concentrada), ocorreu o aparecimento de uma nova fase, rica em Zr, que o autor sugeriu ser um intermetálico Cu_9Zr_2 . Essa fase é mostrada na Figura 24. O autor isolou uma partícula de Zr e cortou utilizando um MEV-FIB (*Focused Ion Beam*) e analisou-a em Microscopia Eletrônica de Transmissão, concluindo que o precipitado é de ZrC .

O objetivo do presente trabalho, que o diferencia dos trabalhos realizados anteriormente é estudar com maior profundidade o efeito de cada elemento (C, P, Zn e Zr) no refinamento de grãos de ligas do sistema Cu-Zn, bem como entender o mecanismo desse refinamento através da caracterização microestrutural e cristalina das amostras. O ponto de partida do presente trabalho é dado pelas evidências de outros autores de que adições de P e Zr causam o refinamento em latões (ROMANKIEWICZ, *et al.*, 1987; BUSTOS, *et al.*, 1999).

Figura 20 - Macroestrutura de amostras de Cu-8%(massa)Sn. a) Sem adição de Zr; b) Com adição de 0,16% Zr. (ARANGO, 2016)

Figura 21 - Curva de tamanho médio de grão (intercepto) para diferentes teores nominais de Zr em liga Cu-8%Sn. (ARANGO, 2016)

Figura 22 - Curva de tamanho médio de grão (intercepto) para diferentes teores nominais de Sn, para bronzes inoculados com 0,08% de Zr. (ARANGO, 2016)

Figura 23 - Espectro de energia dispersiva de raios X da partícula e imagem típica encontrada nas amostras de bronze inoculadas com Zr por Arango (ARANGO, 2016).

Figura 24 - Espectro de energia dispersiva de raios X e imagem da fase encontrada em amostra com teor nominal de Zr de 0,4% (ARANGO, 2016).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção, serão apresentadas as técnicas utilizadas na obtenção da liga-mãe e na obtenção das amostras fundida. Além disso, serão apresentados os procedimentos metalográficos e os empregados para extração de precipitados.

A liga-mãe de composição nominal Cu-30%Zn foi obtida para ser utilizada como matéria-prima na maior parte dos experimentos e garantir uma melhor reprodutibilidade no teor de Zn final de cada amostra.

Os principais ensaios deste trabalho podem ser divididos em dois grupos, um onde se adicionou Zr (série do Zr) em teores crescentes a banhos de Cu-30%Zn e outro onde se adicionou Zn (série do Zn) em teores crescentes a banhos de Cu-0,08%Zr. A série do Zr teve como objetivo avaliar o possível efeito do Zr na formação de partículas que funcionam como substratos para nucleação heterogênea e a série do Zn teve o objetivo de analisar um possível efeito de restrição ao crescimento de grão causado por este elemento. Nas duas séries, os efeitos correspondentes, caso existam, resultam no refino de grão. Experimentos foram também conduzidos para mostrar os efeitos isolados do P, C e Zr no tamanho de grão final das amostras.

4.1. Obtenção da liga-mãe

As amostras do presente trabalho foram obtidas a partir da fusão de uma liga-mãe de composição nominal Cu-30%Zn. A liga-mãe foi obtida através da mistura de 24,49 kg de Cobre “*oxygen free*” (Cu-OF), denominada no mercado de liga 102 (99,95% Cu mínimo) com 10,49 kg de Zn eletrolítico (Zn SHG 99,99% de pureza mínima). A Tabela 5 mostra a composição química dos materiais, fornecida pelos fabricantes. Foi utilizado um forno de indução no Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) com injeção de 10L/min de Ar de pureza comercial sobre o banho para evitar oxidação excessiva. O Cu foi fundido primeiro e o Zn foi então adicionado. A liga líquida foi homogeneizada e vazada em lingoteiras de aço pintadas com tinta isolante refratária à temperatura de 1067°C na forma de 8 lingotes (Figura 25), totalizando 33,66 kg de material.

Tabela 5: Composição química (em massa) fornecida pelos fabricantes dos metais utilizados neste trabalho: Cobre “*oxygen free*” (OF) e Zinco Eletrolítico (Zn SHG).

Composição química (% em massa)							
	%Cu	%Zn	%Sn	%Fe	%O	%Pb	Outros
Cu-OF	99,95	-	-	-	≤10 ppm	-	residual
Zn SHG	≤0,001	≥99,995	≤0,001	≤0,002	-	≤0,003	≤0,004

Figura 25 - Lingote da liga-mãe Cu-30%Zn.

4.2. Obtenção das Amostras Fundidas

4.2.1. Fusão e Tratamento de Desoxidação

Em cada experimento das séries realizadas no presente trabalho, os processos de fusão e desoxidação foram realizados de modo semelhante. Foram colocados em cada experimento aproximadamente 1,5 kg de material metálico em um cadinho de grafita coberto por grafite em pó. O cadinho foi então posicionado no interior de um forno à resistência (Kanthal), mostrado na Figura 26. Para a série de variação do Zr, a carga é da liga-mãe. Para a série de variação do Zn a carga de liga-mãe foi diluída com o uso do Cu-OF. Em cada experimento, a liga permaneceu no forno por 40 minutos e após isso foi desoxidada através da adição de uma liga Cu-15%P em grãos colocada em uma folha laminada de Cu puro, fixada em uma lança de grafite (Figura 27) para obtenção de uma liga com teor final de 0,025%P. O cadinho então voltou ao forno-mufla e teve sua temperatura homogeneizada novamente por 35 minutos.

Figura 26 - Forno do tipo mufla utilizado na fusão das amostras.

(a)

(b)

Figura 27 - a) Folha laminada de cobre puro contendo adição; b) Detalhe da ferramenta de grafite utilizada para colocar o pacote com as adições no banho líquido de metal. (ARANGO, 2016)

4.2.2. Sistema de Solidificação e Coleta das Curvas de Resfriamento

O sistema de solidificação utilizado em todos os experimentos consiste em:

- a) Um copo descartável para vazamento do tipo Carbontip, fabricado pela Ecil Met Tec, de volume 37mm^3 e com as dimensões mostradas na Figura 28.

b) Dois termopares reutilizáveis (utilizados em todos experimentos das séries de variação do Zr e do Zn) colocados com junta de medida posicionada no centro do copo (Figura 29).

c) Um sistema de aquisição de dados, que converte dados analógicos em digitais, registrando tensões emitidas pelo termopar e convertendo em temperatura, mediante a compensação de junta fria realizada a partir de um termistor instalado nas placas de condicionamento do sinal.

Para cada vazamento os termopares foram pintados com uma tinta refratária Firit 5 BD (isolante) seguido da tinta condutora de grafite Dycote 11 (que permite a retirada do termopar da amostra), ambas fabricadas pela Foseco. Essa foi uma prática desenvolvida por Arango (ARANGO, 2016) para que os termopares fossem reutilizados em todos os experimentos, de modo a diminuir erros de medidas de temperatura de um termopar para outro. Uma fotografia e um desenho esquemático do sistema são mostrados nas Figuras 30 e 31.

Figura 28 - Desenho esquemático do Carbontip utilizado para vazamento das amostras. (ARANGO, 2016)

Figura 29 - Detalhe do molde de vazamento e dos termopares utilizados.

Figura 30 - Sistema de solidificação e aquisição de dados.

Figura 31 - Desenho esquemático do sistema de solidificação e aquisição de dados.
(ARANGO, 2016)

4.2.3. Experimentos para Análise do Efeito do Teor de Zr

Para a análise do poder inoculante do Zr no latão, a liga-mãe foi refundida do modo descrito no item 4.2.1, utilizando o forno-mufla a uma temperatura de 1060°C. Para cada corrida, foi realizado o vazamento de um lingote sem adição de Zr além de uma amostra para análise química. Esse lingote foi obtido para controle do tamanho do grão de cada experimento, para que se tenha a convicção de que o Zr causou o refino dos grãos. O cadinho com o restante do material voltou ao forno por mais 35 minutos.

Após o vazamento da amostra sem Zr, as amostras foram pesadas e esse valor foi descontado da massa inicial para cálculo da quantidade de Zr a ser adicionada. A adição foi feita através da utilização de uma liga Cu-50%Zr. A composição química das ligas Cu-15%P e Cu-50%Zr é dada na Tabela 6. Após a adição da liga Cu-50%Zr, o cadinho foi colocado novamente no forno por mais 35 minutos a 1060°C e depois foi vazado um segundo lingote, uma segunda amostra para análise química e outro lingote com o restante do material. Os teores nominais de Zr objetivados nas adições foram: 0,02%, 0,04%, 0,08%, 0,12%, 0,16%, 0,28% e 0,4%.

Tabela 6: Composição química (% massa) fornecida pelos fabricantes das ligas Cu-15%P e Cu-50%Zr

Composição química (% em massa)								
	%Cu	%Zn	%Zr	%Fe	%Si	%Pb	%P	Outros
Cu-15%P	84,98	-	-	0,051	-	-	14,9	0,07
Cu-50%Zr	49,28	0,05	50,3	0,05	0,05	0,03	-	≤0,23

4.2.4. Experimentos para Análise do Efeito do Teor de Zn

Experimentos foram conduzidos para avaliar o efeito de restrição do crescimento de grão causada pelo Zn nos latões. O teor de Zr foi mantido fixo em 0,08% nestes ensaios, pois este teor causou um refino significativo na liga Cu-30%Zn. A liga-mãe foi diluída com a utilização de Cu-OF em 5 corridas com diferentes teores nominais de Zn: 0% (Cu puro), 6%, 12%, 18% e 24%. De forma análoga à série de variação do Zr, foi vazada uma amostra sem adição de Zr em cada experimento, 35 minutos após a desoxidação. Após o vazamento da amostra sem Zr, as amostras foram pesadas e esse valor foi descontado da massa inicial para cálculo da quantidade de Zr a ser adicionada. Adicionou-se Cu-50%Zr para se obter ligas com 0,08% de Zr no restante do banho, que teve temperatura homogeneizada por mais 35 minutos para o vazamento da segunda amostra. Para cada liga, adotou-se o superaquecimento de 100°C no forno em relação à temperatura *liquidus* de cada liga ou à temperatura de fusão do Cu, no caso do cobre puro. Sendo assim, as temperaturas utilizadas foram: 1185°C para o cobre puro, 1170°C para o latão 94-6, 1150°C para o latão 88-12, 1120°C para o latão 82-18 e 1085°C para o latão 76-24.

Devido aos possíveis erros experimentais entre os experimentos, provavelmente nas temperaturas de vazamento, foi fundida uma nova série de amostras (nos teores de 0% de Zn até 30% de Zn) na tentativa de avaliar o efeito de restrição de crescimento dos grãos, sem a adição de Zr, com controle da temperatura de vazamento do metal, utilizando-se de um termopar diretamente no cadinho. Para essa série o superaquecimento do forno foi de 125°C em relação à temperatura *liquidus* de cada liga (ou à temperatura de fusão do Cu no caso do Cu puro) para permitir um melhor controle de

temperatura, sem que o banho fosse vazado a uma temperatura muito reduzida. Sendo assim, as temperaturas utilizadas foram: 1210°C para o cobre puro, 1195°C para o latão 94-6, 1175°C para o latão 88-12, 1145°C para o latão 82-18, 1110°C para o latão 76-24 e 1085°C para o latão 70-30. As temperaturas de vazamento medidas pelo termopar foram: 1195°C para o cobre puro, 1175°C para o latão 94-6, 1149°C para o latão 88-12, 1130°C para o latão 82-18, 1090°C para o latão 76-24 e 1070°C para o latão 70-30.

4.2.5. Experimentos para Análise do Efeito das adições de C e de P

Para avaliação do efeito da adição ou não de C e/ou P na inoculação, foram realizados experimentos com e sem a adição de P e/ou C na cobertura do banho líquido conforme a tabela 7. O objetivo é entender isoladamente o efeito de cada um dos elementos na inoculação dos latões.

Para os experimentos onde não houve adição de C foi utilizada uma barra de sílica vítrea para agitar o banho e adicionar o P e/ou Zr. A temperatura do forno foi fixada em 1085°C para todos os experimentos, porém foram realizados sem a utilização de termopares para medidas das temperaturas. Os tempos de residência do cadinho no forno foram os mesmos adotados nos experimentos anteriores, exceto para experimentos onde não houve adição de P, que tiveram seu primeiro vazamento de metal imediatamente após os 40 minutos de fusão.

Tabela 7: Experimentos para avaliação do efeito do C e do P no refino de grãos.

Nomenclatura	%Zr	C	%P
Cu30Zn-C+P-Zr	0,00%	Não	0,025%
Cu30Zn-C+P+0,16Zr	0,16%	Não	0,025%
Cu30Zn+C-P-Zr	0,00%	Sim	0,00%
Cu30Zn+C-P+0,16Zr	0,16%	Sim	0,00%
Cu30Zn-C+P-Zr	0,00%	Não	0,025%
Cu30Zn-C+P+0,08Zr	0,08%	Não	0,025%
Cu30Zn+C-P-Zr	0,00%	Sim	0,00%
Cu30Zn+C-P+0,08Zr	0,08%	Sim	0,00%
Cu30Zn-C-P-Zr	0,00%	Não	0,00%
Cu30Zn-C-P+0,08Zr	0,08%	Não	0,00%

4.2.6. Resumo das condições experimentais

Para facilitar a leitura e entendimento do presente trabalho, a tabela 8 mostra um resumo das condições de cada experimento (com teores nominais em massa) e dá uma nomenclatura para cada amostra que facilita a identificação. Nota-se que experimentos com condições iguais terão mesma nomenclatura e caso seja necessário diferenciar, será citado no texto.

Tabela 8: Composição química nominal, condições experimentais e nomenclatura dos experimentos realizados no presente trabalho

Série	Nomenclatura	Zr	Zn	C	P	T (forno)
Efeito do Zr	Cu30Zn	0	30%	Sim	0,025%	1060°C
	Cu30Zn0,02Zr	0,02%	30%	Sim	0,025%	1060°C
	Cu30Zn0,04Zr	0,04%	30%	Sim	0,025%	1060°C
	Cu30Zn0,08Zr	0,08%	30%	Sim	0,025%	1060°C
	Cu30Zn0,12Zr	0,12%	30%	Sim	0,025%	1060°C
	Cu30Zn0,16Zr	0,16%	30%	Sim	0,025%	1060°C
	Cu30Zn0,28Zr	0,28%	30%	Sim	0,025%	1060°C
	Cu30Zn0,40Zr	0,40%	30%	Sim	0,025%	1060°C
Efeito do Zn	Cu-puro	0,00%	0%	Sim	0,025%	1185°C
	Cu0,08Zr	0,08%	0%	Sim	0,025%	1185°C
	Cu6Zn	0,00%	6%	Sim	0,025%	1170°C
	Cu6Zn0,08Zr	0,08%	6%	Sim	0,025%	1170°C
	Cu12Zn	0,00%	12%	Sim	0,025%	1150°C
	Cu12Zn0,08Zr	0,08%	12%	Sim	0,025%	1150°C
	Cu18Zn	0,00%	18%	Sim	0,025%	1120°C
	Cu18Zn0,08Zr	0,08%	18%	Sim	0,025%	1120°C
	Cu24Zn	0,00%	24%	Sim	0,025%	1085°C
	Cu24Zn0,08Zr	0,08%	24%	Sim	0,025%	1085°C
	Cu30Zn	0,00%	30%	Sim	0,025%	1060°C
	Cu30Zn0,08Zr	0,08%	30%	Sim	0,025%	1060°C
	Cu-puroT	0,00%	0%	Sim	0,025%	1210°C
	Cu6ZnT	0,00%	6%	Sim	0,025%	1195°C
	Cu12ZnT	0,00%	12%	Sim	0,025%	1175°C
	Cu18ZnT	0,00%	18%	Sim	0,025%	1145°C
	Cu24ZnT	0,00%	24%	Sim	0,025%	1110°C
	Cu30ZnT	0,00%	30%	Sim	0,025%	1085°C
Efeito do C e do P	Cu30Zn-C+P-Zr	0,00%	30%	Não	0,025%	1085°C
	Cu30Zn-C+P+0,16Zr	0,16%	30%	Não	0,025%	1085°C
	Cu30Zn+C-P-Zr	0,00%	30%	Sim	0,00%	1085°C
	Cu30Zn+C-P+0,16Zr	0,16%	30%	Sim	0,00%	1085°C
	Cu30Zn-C+P-Zr	0,00%	30%	Não	0,025%	1085°C
	Cu30Zn-C+P+0,08Zr	0,08%	30%	Não	0,025%	1085°C
	Cu30Zn+C-P-Zr	0,00%	30%	Sim	0,00%	1085°C
	Cu30Zn+C-P+0,08Zr	0,08%	30%	Sim	0,00%	1085°C
	Cu30Zn-C-P-Zr	0,00%	30%	Não	0,00%	1085°C
	Cu30Zn-C-P+0,08Zr	0,08%	30%	Não	0,00%	1085°C

4.3. Análise química

A maior parte das análises químicas foram realizadas no laboratório Falcão Bauer. Os teores de C e S foram medidos em um analisador de C e S de marca Leco, modelo CS 200 e os elementos Zn, Zr e P foram analisados em Espectômetro de Emissão em Plasma (ICP) de marca Varian, modelo Vista-MPX. Algumas amostras tiveram o elemento P medido por colorimetria na empresa Paranapanema S.A.

Cada amostra a ser analisada teve cerca de 20g de material retirado na forma de cavaco por uma furadeira de bancada. Nas amostras onde foi analisada a presença de Zr a solução para dissolução da amostra foi de 75mL de Água Régia (H_2O deionizada + HCl P.A. + HNO_3 P.A. 1:1:1 em volume) + 5mL de HF P.A. (após resfriamento da solução). Nas amostras onde o Zr não foi analisado a presença de Zr, a solução utilizada foi de Água Régia.

Para melhor entendimento das técnicas de dissolução das amostras e o teor de Zr obtido na análise no ICP, foi feito um estudo com a amostra contendo 0,08% de teor nominal de Zr e 30% de teor nominal de Zn, no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). A amostra foi aberta e depois analisada no ICP seguindo as seguintes metodologias de abertura:

- Água Régia;
- Água Régia + Ácido Fluorídrico;
- Água Régia + Ácido Fluorídrico + Filtração;
- Água Régia + Abertura em sistema de micro-ondas;
- Água Régia + Ácido Fluorídrico + Abertura em sistema de micro-ondas.

4.4. Preparação metalográfica

A seguir serão apresentados os procedimentos metalográficos realizados para revelação da macro e microestrutura das amostras obtidas e das medidas de tamanho médio de grão final.

4.4.1. Revelação da Macroestrutura

Para observação da macroestrutura. Foi feito um corte longitudinal em cada lingote. Uma metade de cada amostra foi lixada em lixas de granulometria 80, 180, 400, 600, 1200 e 2500.

Os ataques químicos utilizados foram 30% de HNO_3 em água (BOCCALINI JÚNIOR, 1989) para todas amostras de latão 70-30, 76-24 e 82-18 (latões amarelos). Para as amostras de cobre puro, latão 94-6 e 88-12 (latões vermelhos) foi utilizado um ataque de composição Etanol 500mL, FeCl_3 25g e HCl 15mL (ARANGO, 2016). A imersão foi feita até a obtenção de um contraste desejado e a amostra foi então mergulhada numa solução de bicarbonato de sódio para neutralização. Depois disso, a amostra foi lavada em água corrente e pintada com verniz fosco incolor (para evitar oxidação e aumentar o contraste). As imagens foram obtidas através de digitalização em Scanner de marca HP, modelo Scanjet G4050 com resolução mínima de 1200dpi.

4.4.2. Medida de Tamanho Médio de Grão

A leitura do tamanho médio de grão foi conduzida segundo a norma ASTM E-112-96 (ASTM INTERNATIONAL, 2004) na macroestrutura pelos métodos do intercepto circular e pelo método planimétrico, em campos aleatórios. Para cada contagem foi calculado o tamanho de intercepto médio, foi feita uma média aritmética e calculado o desvio padrão dos tamanhos medidos para cada amostra.

Para o método planimétrico, a conversão de área do grão ($A_{\text{grão}}$) para tamanho de intercepto é dada por:

$$\text{Tamanho de intercepto} = \sqrt{\left(\frac{\pi}{4} \cdot A_{\text{grão}}\right)} \quad (16)$$

Para leitura do tamanho de grão, ampliações das imagens das amostras com escala foram impressas e os contornos de grão foram marcados à caneta para deixar evidente o posicionamento dos contornos de grão. Círculos de tamanho conhecido foram sobrepostos à imagem e o tamanho médio de intercepto medido. Um exemplo de folha impressa com esse fim é mostrado no apêndice A.

4.4.3. Microscopia Óptica

As amostras analisadas em microscópio óptico foram obtidas através de um corte transversal nos lingotes, esquematizado na Figura 32. As amostras foram lixadas com lixas de granulometria 80, 180, 400, 600, 1200 e 2500, polidas com suspensão de diamante de granulometrias 9 μ m, 3 μ m e 1 μ m e com sílica coloidal (0,05 μ m) em alguns casos.

Figura 32 – Detalhe esquemático da retirada de amostras para análise microestrutural.

Para visualização dos precipitados não foi necessário ataque químico. Para visualizar a microestrutura foi utilizado um ataque constituído por 5g de FeCl_3 , 100mL de etanol e 5mL de HCl. As amostras ficaram imersas no ataque por um período de 20 a 30 segundos.

4.4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

As amostras preparadas para análise microestrutural sem ataque químico foram analisadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) com canhão de emissão de campo (FEG) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (FEI Inspect 50) e no microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6010LA do Departamento de Engenharia Mecatrônica, ambos da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. As análises WDS foram feitas num MEV-FEG FEI QUANTA 400, no Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT).

Os precipitados das amostras foram caracterizados utilizando microanálise por espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) e de comprimento de onda (WDS).

4.5. Extração de precipitados e difração de raios X

4.5.1. Extração de precipitados por dissolução química

A técnica de extração de precipitados tem como principal objetivo isolar os precipitados e a matriz para facilitar ou viabilizar análises posteriores dos precipitados. No presente trabalho, a análise posterior foi principalmente a difração de raios X. Um dos métodos mais importantes para a extração de precipitados é o método químico, onde um reagente é selecionado para lixiviar ou dissolver a matriz com mínima alteração dos precipitados (PADILHA, 1983). Após dissolução da matriz, a solução é filtrada e o resíduo sólido contendo os precipitados coletado.

Uma das etapas cruciais para o desenvolvimento deste método é a seleção do reagente adequado. Atualmente não existe um reagente padronizado para a extração de precipitados das ligas do presente trabalho. A dissolução com Água Régia ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ 1:3 molar) e filtração em papel de filtro (Marca FITEC, qualitativo, redondo de gramatura 80g/m^2 e porosidade 3 micras) não forneceu uma quantidade satisfatória de resíduo sólido com precipitados que permitisse a análise difração de raios X. Logo, foram testadas experimentalmente diversas condições de extração, com diferentes sistemas de filtração e diferentes soluções. Com base em diversas tentativas e no trabalho de Semboshi *et al.* (SEMBOSHI, *et al.*, 2013), que extraiu precipitados de Cu_4Ti de uma matriz metálica de Cu-Ti, a dissolução foi feita com 15g da amostra em uma solução de HNO_3 7M por 2 horas. A filtração foi realizada à vácuo com filtro de membrana PTFE de $0,2\mu\text{m}$ durante 2 horas. A extração de precipitados foi conduzida em duas amostras e o resíduo analisado por difração de raios X. A figura 33 mostra o aparato utilizado para filtração a vácuo.

Figura 33 – Processo de filtração utilizado na extração de precipitados: a) solução da extração de uma amostra em processo de filtração a vácuo; b) bomba de vácuo.

4.5.2. Difração de raios X

Os filtros obtidos da filtração (Figura 34a) foram secos e raspados. O pó resultante dessa raspagem (Figura 34b) foi então levado para a análise por difração de raios X. O equipamento utilizado é de marca Philips, modelo X'Pert Pro PW 3040, instalado no Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas da Escola Politécnica da USP. Os parâmetros utilizados na análise foram:

- Radiação: Cu-K α ($\lambda_{\text{médio}} = 1,5418\text{\AA}$);
- Tensão (kV/mA): 45-40;
- Passo de varredura: 0,02°;
- Faixa de varredura: 5 a 90°;
- Tempo por passo: 400s por passo.

Figura 34 – Separação do resíduo sólido após dissolução: a) filtro obtido após extração química de precipitados; b) material raspado do filtro e à ser analisado por difração de raios X.

Para a análise por difração de raios X da amostra de Cu-30%Zn o equipamento utilizado foi de marca Philips, modelo X'Pert Pro PW 3040, instalado no Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas da Escola Politécnica da USP. Os parâmetros utilizados na análise foram:

- Radiação: Cu-K α ($\lambda_{\text{médio}} = 1,5418\text{\AA}$);
- Tensão (kV/mA): 45-40;
- Passo de varredura: $0,02^\circ$;
- Faixa de varredura: 10 a 120° ;
- Tempo por passo: 100s por passo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados os seguintes resultados obtidos no presente trabalho: análise química, efeito da adição de C e P nas macroestruturas brutas de solidificação, tamanho médio de grão na série do Zr, tamanho médio de grão na série do Zn, análise por microscopia óptica, análise por microscopia eletrônica de varredura e microanálise (EDS e WDS), difração de raios X e por fim as curvas de resfriamento.

5.1. Análise Química

A Tabela 10 apresenta as composições nas análises químicas realizadas no laboratório do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) da amostra com a composição nominal 0,08% Zr e 30% Zn. Nota-se que a utilização do HF aumenta a dissolução do Zr na solução de abertura de 0,0167% para 0,0378% (aumento de 126%). Isso tornaria as medidas feitas com a dissolução em Água Régia muito imprecisa. A utilização do sistema de micro-ondas para abertura da amostra apresenta aumento da dissolução do Zr de 0,0390% para 0,0503% (aumento de 29%), porém em menor proporção em relação à diferença que o HF causou na dissolução. A Tabela 9 apresenta os valores obtidos nas análises químicas realizadas no laboratório do Grupo Falcão Bauer e da Paranapanema S.A.

Tabela 9: Análise química do elemento Zr com diferentes metodologias de abertura da amostra, no laboratório do IPEN. Amostra Cu30Zn0,08Zr.

Teores em massa (%)		Desvio Padrão
Valor Nominal	0,08	-
Água Régia	0,0167	0,0017
Água Régia + HF	0,0378	0,0025
Água Régia + HF + Filtração	0,0390	0,0024
Água Régia + abertura em sistema de microondas	0,0266	0,0071
Água Régia + HF + abertura em sistema de microondas	0,0503	0,0029

Tabela 10: Análise química dos elementos Zn, Zr, P, C e S nos experimentos realizados no trabalho. Valores em % massa ².

Série	Amostra	Zn	Zr	C	P	S
Liga-mãe	Liga-mãe 1	27,355	-	-	0,0012 ³	-
	Liga-mãe 4	28,855	-	-	0,0011 ³	-
Efeito do Zr	Cu30Zn (3 amostras da série)	28,570	0	0,0030	0,0176	-
		28,190	0	-	0,0168	-
		28,390	0	0,0023	0,0167	-
	Cu30Zn0,02Zr	28,570	0,0038	0,0031	-	-
	Cu30Zn0,04Zr	28,195	0,0140	0,0041	-	-
	Cu30Zn0,08Zr	27,550	0,0372	0,0039	-	-
	Cu30Zn0,12Zr	27,690	0,0392	0,0051	-	-
	Cu30Zn0,16Zr	28,255	0,0510	0,0023	-	-
	Cu30Zn0,28Zr	27,920	0,1854	0,0030	-	-
	Cu30Zn0,40Zr	27,785	0,1202	0,0033	-	-
Efeito do Zn	Cu-puro	-	-	0,0027	0,0193	-
	Cu0,08Zr	-	0,0092	0,0028	-	-
	Cu6Zn	6,141	-	-	-	-
	Cu6Zn0,08Zr	5,535	0,0228	0,0019	-	-
	Cu12Zn	10,785	0,0000	0,0023	0,0163	-
	Cu12Zn0,08Zr	10,710	0,0347	0,0023	-	-
	Cu18Zn	19,025	-	-	-	-
	Cu18Zn0,08Zr	16,325	0,0308	0,0030	-	-
	Cu24Zn	22,245	0,0000	0,0023	0,0158	-
	Cu24Zn0,08Zr	21,300	0,0260	0,0023	-	-
	Cu30Zn	28,190	0,0000	-	0,0168	-
	Cu30Zn0,08Zr	27,550	0,0372	0,0039	-	-
	Cu-puroT	-	-	-	-	-
	Cu6ZnT	5,416	-	-	-	-
	Cu12ZnT	11,040	-	-	-	-
	Cu18ZnT	16,150	-	-	-	-
	Cu24ZnT	22,310	-	-	-	-
	Cu30ZnT	28,065	-	-	-	-
Efeito do C e do P	Cu30Zn-C+P-Zr	-	-	-	-	-
	Cu30Zn-C+P+0,16Zr	-	0,0207	0,0026	0,0067 0,0257 ³	-
	Cu30Zn+C-P-Zr	-	-	-	-	-
	Cu30Zn+C-P+0,16Zr	-	0,0459	0,0041	0,0111 0,0030 ³	-
	Cu30Zn-C+P-Zr	-	-	-	-	-
	Cu30Zn-C+P+0,08Zr	25,075	0,0213	0,0051	0,0115 0,0333 ³	-
	Cu30Zn+C-P-Zr	-	-	-	-	-
	Cu30Zn+C-P+0,08Zr	26,560	0,0307	0,0029	0,0112 0,0032 ³	-
	Cu30Zn-C-P-Zr	-	-	-	-	-
	Cu30Zn-C-P+0,08Zr	25,975	0,0159	0,0059	0,0112 0,0035 ³	0

² Nota-se que os valores que estão com valor 0 estão abaixo do limite de detecção do aparelho e os valores não medidos estão com um -.

³ Analisado na Paranapanema S.A.

As medidas de teor de Zr foram feitas com a utilização do HF na abertura da amostra, porém sem a utilização do sistema de abertura em micro-ondas. Esta metodologia foi escolhida após o estudo no IPEN para não haver uma perda excessiva de teor de Zr medido, porém salienta-se que (devido à não utilização do sistema de abertura em micro-ondas) os teores de Zr podem ser maiores que os teores apontados na tabela.

As amostras da liga-mãe de Cu-30%Zn mostram que há perda de Zn no processo de fabricação e fundição da liga. Isso se deve provavelmente à alta pressão de vapor do Zn, que vaporiza visivelmente, além de uma tendência maior a oxidar que o Cu.

Para as amostras das séries de variação do Zr e do Zn:

- Há a tendência a apresentarem menos Zn que o valor nominal em todas amostras menos as amostras de 6% e 18% de Zn em massa, sem adição de Zr. Não houve uma maior perda de Zn na nova série de variação do Zn, mesmo com ligeiro aumento da temperatura do forno (que poderia causar maior vaporização do Zn);
- Sobre os teores de Zr encontrados, ele variou entre 19% a 66% do valor nominal nos latões. A amostra de Cu puro apresentou um baixo teor de Zr (cerca de 11% do valor nominal), o que pode mostrar que há uma certa dificuldade em incorporar Zr em amostras de Cu puro. Esse comportamento foi visto em amostra análoga no trabalho de Arango (ARANGO, 2016), que encontrou teores ainda menores de Zr na amostra de Cu puro, e adição de 0,08% de Zr;
- Os teores de P e C encontrados foram bastante semelhantes entre si, mostrando repetitividade experimental. Os valores de P encontrados foram entre 63% e 77% do valor nominal em massa adicionado. A quantidade de P perdida nesse caso pode ser justificada como a quantidade de P que oxidou, para desoxidação do banho líquido. O óxido formado sobe para a escória, assim não fazendo parte do fundido analisado (ASM INTERNATIONAL, 2001). Os valores de C encontrados variaram entre 0,0019% e 0,0051% em massa, mostrando serem todos de mesma ordem de grandeza.

Para as amostras das séries de avaliação do efeito do C e do P na inoculação:

- Houve um pouco mais de perda de Zn em relação às amostras anteriores, possivelmente devido à maior temperatura do forno usada nestes experimentos;
- As quantidades de Zr encontradas estão entre 13 e 38% do valor nominal (valores menores que os encontrados anteriormente em outras séries);
- Mesmo sem a adição de C em pó, os valores de C encontrados foram da mesma ordem de grandeza aos encontrados nas outras séries, que poderiam ser justificados como C já previamente dissolvido no banho, lembrando que a liga-mãe foi preparada em um cadinho de grafite puro;
- Os teores de P medidos pela Falcão Bauer foram menores que os encontrados anteriormente (outras séries). Onde houve a adição de P pode ter havido uma perda maior de P devido à não adição de C no banho; o P seria perdido assim por oxidação. Onde não houve a adição de P, essa quantidade poderia ser justificada por quantidades de P vindas já das ligas utilizadas para confecção da liga-mãe;
- As análises realizadas pela Paranapanema S.A. apresentaram valores condizentes aos esperados: a liga-mãe apresentou teores de P da ordem de 10ppm, que podem ser considerados como residuais; as amostras que não houve adição de P (Cu30Zn+C-P+0,16Zr, Cu30Zn+C-P+0,08Zr e Cu30Zn-C-P+0,08Zr) apresentaram teores da ordem de 30ppm, que ainda poderiam ser considerados residuais; as amostras com adição de P (Cu30Zn-C+P+0,16Zr e Cu30Zn-C+P+0,08Zr) apresentaram teores de 257ppm e 333ppm, próximos ao teor nominal adicionado.

5.2. Efeito da adição dos elementos C e P

A figura 35 mostra as macrografias dos ensaios dos efeitos globais do C, P e Zr na inoculação do latão 70/30. Um refinamento de grãos significativo ocorre apenas quando são adicionados simultaneamente P e Zr. Um resultado importante é que após a adição de Zr e C não há um efeito notável de refinamento de grão. Arango (Arango, 2016), por outro lado, no refinamento de

ligas do sistemas Cu-Sn observou um significativo refino de grão apenas para adições simultâneas de Zr e C, não observando refino quando apenas P e Zr foram adicionados. Os tamanhos de grão medidos são mostrados na tabela 11.

A figura 36 mostra as macrografias de novos ensaios, semelhantes ao anterior, porém diminuindo a quantidade de Zr adicionado para 0,08%. Além disso, foi realizado um ensaio para observar o efeito de uma adição isolada de Zr, sem adições de P ou C. Observa-se novamente que não há refino dos grãos sem a adição de P (além do Zr). Os tamanhos de grão medidos são mostrados na tabela 12. Observa-se que com a adição de uma menor quantidade de Zr (0,08%) houve uma menor redução do tamanho de grão que na amostra com 0,16%.

Figura 35 – Macrografias para análise do efeito global dos elementos C, P e Zr. (a) Cu₃₀Zn-C+P-Zr; (b) Cu₃₀Zn-C+P+0,16Zr; (c) Cu₃₀Zn+C-P; (d) Cu₃₀Zn+C-P+0,16Zr.

Tabela 11: Tamanho médio dos interceptos (mm) e seus desvios padrões das amostras para avaliação do efeito do C e do P. *T Int. circ.* é o tamanho do intercepto pelo método do intercepto circular, *DP* os desvios-padrões e *T. Plan.* o tamanho do intercepto pelo método planimétrico.

Amostra	T int.		T. Plan.	DP
	circ.	DP		
Cu ₃₀ Zn-C+P-Zr	3,04	1,09	3,29	0,92
Cu ₃₀ Zn-C+P+0,16Zr	0,66	0,11	0,68	0,06
Cu ₃₀ Zn+C-P-Zr	3,59	1,29	3,55	0,95
Cu ₃₀ Zn+C-P+0,16Zr	1,98	0,33	2,55	0,39

Figura 36 – Macrografias para análise do efeito global dos elementos C, P e Zr. (a) Cu₃₀Zn-C+P-Zr; (b) Cu₃₀Zn-C+P+0,08Zr; (c) Cu₃₀Zn+C-P-Zr; (d) Cu₃₀Zn+C-P+0,08Zr; (e) Cu₃₀Zn-C-P-Zr; (f) Cu₃₀Zn-C-P+0,08Zr.

Tabela 12: Tamanho médio dos interceptos (mm) e seus desvios padrões das amostras para avaliação do efeito do C e do P. *T Int. circ.* é o tamanho do intercepto pelo método do intercepto circular, *DP* os desvios-padrões e *T. Plan.* o tamanho do intercepto pelo método planimétrico.

Amostra	T int. circ.	DP	T. Plan.	DP
Cu30Zn-C+P-Zr	3,50	2,18	3,22	0,94
Cu30Zn-C+P+0,08Zr	1,09	0,18	1,11	0,08
Cu30Zn+C-P-Zr	2,45	0,37	2,64	0,48
Cu30Zn+C-P+0,08Zr	2,06	0,46	2,33	0,21
Cu30Zn-C-P-Zr	2,45	0,62	2,84	0,50
Cu30Zn-C-P+0,08Zr	1,92	0,29	2,39	0,40

Amostras em que não houve adições de P, mas com adições de Zr (Cu30Zn+C-P+0,16Zr, Cu30Zn+C-P+0,08Zr e Cu30Zn-C-P+0,08Zr) apresentaram tamanhos de grão de ordens de grandeza semelhante (aproximadamente 2mm), que seria uma sensível diferença em relação às amostras sem Zr em mesmas condições, não caracterizando assim um refinamento de grãos.

5.3. Tamanho médio de grão na série de variação do Zr

A Figura 37 apresenta as macrografias das amostras da série de variação do Zr. Pode-se observar que nas amostras sem adição de Zr houve variação do tamanho médio de grão, porém em todas as situações são grãos maiores que os encontrados nas amostras com adição de Zr. Essa variação indica o nível de reprodutibilidade dos experimentos e permite que se observe o que realmente pode ser considerado um efeito de adições planejadas. Como a temperatura de vazamento não foi controlada (e sim apenas o superaquecimento no forno), conforme o trabalho de Reif e Weber (REIF; WEBER. 1987) variações de temperatura de vazamento da ordem de 100°C poderiam causar variação do diâmetro médio de grão próximas de 1mm, para o caso dos ensaios sem adição de inoculante. A Tabela 13 mostra os valores medidos de tamanho médio de grão na série de variação do Zr. O valor adotado para o tamanho na amostra sem Zr é o valor da média do tamanho de todas as amostras sem adição de Zr.

Observa-se que o tamanho médio de grão (TG) teve queda substancial entre 0,02% e 0,08% de Zr, mantendo-se em patamares parecidos em teores maiores.

Observa-se também que o refinamento do tamanho de grão é visível na amostra Cu30Zn-C+P+0,16Zr (série de avaliação do efeito do C e do P no refino de grãos), mas não se atingiu o mesmo grau de refino em relação à amostra Cu30Zn0,16Zr (série de variação do Zr). Quando o C em pó não é adicionado à superfície do banho líquido, a formação de óxidos ou outros compostos químicos pode afetar a inoculação.

Tabela 13: Tamanho médio dos interceptos da série de variação do Zr

Teor Zr (% massa)	Intercepto		Intercepto		n (nº de campos medidos)
	(mm) - Método do Intercepto	Desvio Padrão (mm)	(mm) - Método Planimétrico	Desvio Padrão (mm)	
	Circular				
0	2,62	0,83	2,81	0,66	41
0,02	0,86	0,12	1,08	0,11	6
0,04	0,71	0,12	0,85	0,13	6
0,08	0,33	0,06	0,40	0,05	8
0,12	0,33	0,06	0,40	0,07	8
0,16	0,19	0,03	0,20	0,02	6
0,28	0,42	0,07	0,50	0,05	8
0,4	0,38	0,07	0,42	0,03	8

Figura 37 - Série de variação do teor de Zr em uma liga Cu-30%Zn. Acima, amostras sem adição de Zr e abaixo com as adições.

Para melhor comparação e visualização dos resultados de medição pelo método do intercepto circular e pelo método planimétrico, a Figura 38 apresenta um gráfico com os valores de tamanho médio de intercepto de acordo com o teor de Zr. Nota-se que os resultados se assemelham bastante entre os métodos, tornando assim as medidas mais confiáveis.

Figura 38 - Tamanho do intercepto médio dos grãos em mm, para a série de variação do Zr.

O comportamento da curva de tamanho de intercepto de grão em relação ao teor de Zr encontrada na inoculação do latão 70/30 é semelhante ao encontrado na inoculação da liga Cu-8%Sn por Arango (ARANGO, 2016): O tamanho de grão teve queda substancial até a adição do teor de 0,08% de Zr. O tamanho de grão atingiu um valor mínimo da ordem de 200µm assim como no trabalho de Arango (ARANGO, 2016) e depois, em teores maiores de Zr (0,28% no latão e 0,24% nos bronzes de Arango) houve um ligeiro aumento do tamanho médio de grão (para valores da ordem de 400µm).

5.4. Tamanho Médio de Grão na Série de Variação do Zn

A Figura 39 apresenta as macrografias das amostras da série de variação do Zn. Nas amostras sem adição do Zr não se observou um efeito claro de diminuição do tamanho de grão, geralmente atribuído à restrição de crescimento, como visto em alguns ensaios em bronzes (ARANGO, 2016). A ausência de uma clara tendência de variação de tamanho de grão em função do teor de Zn pode estar relacionada a erros experimentais associados ao controle da temperatura de vazamento. Nesta série de ensaios, esta temperatura foi monitorada apenas pelo termopar de controle do forno. Reif e Weber (REIF; WEBER, 1987) mostraram em latões 70/30 que o diâmetro médio de grão pode variar cerca de 1mm para uma variação de temperatura de vazamento da ordem de 100°C.

A Tabela 14 mostra o valor medido de tamanho médio de grão na série de variação do Zn sem e com adição de Zr respectivamente. Para melhor visualização e comparação entre os métodos de leitura de tamanho médio de grão os dados foram colocados em um gráfico de tamanho médio de intercepto em função do teor de Zr, mostrado nas Figuras 40 e 41. O gráfico da Figura 42 apresenta os tamanhos de grão pelo método do intercepto circular com seu desvio padrão. Novamente os resultados dos dois métodos de medida de tamanho de grão são consistentes,

Figura 39 - Série de variação do teor de Zn. Acima, amostras sem adição de Zr e abaixo com adição de 0,08% em massa de Zr.

Tabela 14: Tamanho médio dos interceptos da série de variação do Zn

Teor (%)	Intercepto (mm) - Método do Intercepto Circular (com Zr)		Intercepto (mm) - Método Planimétrico (com Zr)		n (n° de campos medidos)
	DP (mm)		DP (mm)		
30	0,33	0,06	0,4	0,05	8
24	0,98	0,17	1,2	0,15	6
18	0,74	0,13	0,94	0,22	6
12	1,04	0,18	1,38	0,27	6
6	1,29	0,39	1,51	0,35	6
0	1,37	0,47	1,40	0,21	6

Teor (%)	Intercepto (mm) – Método do Intercepto circular (Sem Zr)		Intercepto (mm) - Método planimétrico (sem Zr)		n (n° de campos medidos)
	DP (mm)		DP (mm)		
30	3,54	0,59	3,71	0,85	5
24	1,37	0,21	1,97	0,21	6
18	2,51	0,71	3,06	0,69	6
12	3,83	1,24	3,84	0,54	6
6	2,78	0,97	3,27	0,32	6
0	0,97	0,23	1,31	0,41	6

Figura 40 - Tamanho do intercepto médio dos grãos em mm, para a série de variação do Zn, sem adição de Zr.

Figura 41 - Tamanho do intercepto médio dos grãos em mm, para a série de variação do Zn, com adição de 0,08% de Zr em massa.

Figura 42 - Tamanho do intercepto médio dos grãos em mm, para a série de variação do Zn, com e sem adição de 0,08% em massa de Zr e seus respectivos erros, pelo método do Intercepto Circular.

A adição de Zr em cada latão causou a redução do tamanho médio de grão. Neste caso, pode-se observar que em maiores teores de Zn, os tamanhos de grão são menores e observa-se uma tendência à redução do tamanho de grão com o aumento do teor de Zn. Neste caso a tendência pode estar associada à restrição de crescimento do grão, causada pelo Zn. Os resultados mostram que possíveis variações de temperatura de vazamento não afetam o tamanho de grão final quando o Zr é adicionado.

No caso específico do Cu puro, que também foi mostrado no trabalho de Arango (ARANGO, 2016), não houve refino associado à adição de Zr. Este resultado reforça a necessidade da presença de Zn para que o refino dos grãos ocorra, assim como Arango (Arango, 2016) notou a necessidade da presença de Sn.

A série de fundidos sem adição de Zr e temperatura de vazamento controlada é apresentada junto à série original para comparação visual na figura 43. Os tamanhos de grão são mostrados na tabela 15 e são comparados com a série original no gráfico da figura 44. Nota-se que as medidas de tamanho de grão de ambas as séries apresentaram concordância, exceto pela amostra com 24% de Zn. Observa-se novamente que o efeito de restrição de crescimento que era esperado, não aconteceu. Comparativamente, em relação ao trabalho de Arango (ARANGO, 2016),

que observou esse efeito de restrição de crescimento, pode-se justificar que as variações do Q para o Sn no Cu (Q para o teor de 4% de Sn é 22,6) são muito maiores que as variações de Q para o Zn no Cu (Q para 30% de Zn é 19,82), assim sendo, as variações de tamanho de grão seriam mais sensíveis e mais passíveis de variações a pequenos erros experimentais.

Tabela 15: Tamanho médio dos interceptos da série de variação do Zn com a temperatura de vazamento controlada.

Teor (%)	Intercepto (mm) – Método do Intercepto circular (Sem Zr)		Intercepto (mm) - Método planimétrico (sem Zr)		n (n° de campos medidos)
	DP (mm)	DP (mm)	DP (mm)	DP (mm)	
30	3,74	1,42	3,64	0,90	6
24	4,09	2,43	3,79	1,35	6
18	3,01	0,66	3,56	0,35	6
12	3,55	1,24	3,42	0,76	6
6	2,99	0,79	3,35	0,49	6
0	1,69	0,56	1,69	0,40	6

Figura 43 - Série de variação do teor de Zn, sem adição de Zr. Acima, amostras da série original e abaixo com controle da temperatura de vazamento do metal.

Figura 44 - Tamanho do intercepto médio dos grãos em mm das séries de variação do teor de Zn sem adição de Zr, cuja série em que foi controlada a temperatura de vazamento foi nomeada de “nova”.

Boccalini Júnior (BOCCALINI JUNIOR, 1989) realizou experimentos em latões com teores de 2 a 45% de Zn, duas temperaturas de vazamento (70 e 120°C acima da liquidus) e dois tipos de molde diferentes (areia e metálico). Assim como obtido pelo autor, a zona coquilhada não foi encontrada nas amostras do presente trabalho nas amostras sem adição do refinador de grãos. Os moldes utilizados pelo autor tinham paredes espessas (2,5cm) e as dimensões das amostras eram maiores (4cm de diâmetro e 8cm de altura). As menores dimensões do molde utilizado no presente trabalho, bem como menores dimensões da amostra e consequente diferença na transferência de calor entre o molde e amostra, podem ser explicações para algumas divergências entre os resultados. Com o superaquecimento de 70°C em molde de areia (condições próximas aos experimentos realizados), nos teores de 5% a 35% de Zn, o autor não encontrou também uma evidência clara de maior nucleação para teores maiores de Zn (medido pelo autor em forma de fração de zona colunar). Porém, abaixo dos 5% (2%) e acima dos 35% de Zn (40 e 45%), o autor encontrou grãos mais espessos.

5.5. Análise Microestrutural

5.5.1. Séries de Variação do Zr e Zn

Todas amostras das duas séries com adições de Zr apresentaram precipitados visíveis em microscopia óptica. Um exemplo de tais precipitados pode ser visto na Figura 45. A figura apresenta a amostra que visualmente continha a maior quantidade de precipitados e que também apresentou maior refinamento dos grãos.

Figura 45 - Micrografia da amostra Cu30Zn0,16Zr, com adição de 0,16% de Zr. Microscopia óptica.

As amostras foram então analisadas em microscópio eletrônico de varredura. Em todas amostras onde houve adição de Zr (inclusive o Cu puro) foram encontrados precipitados de formato parecido com os encontrados por Arango (ARANGO, 2016) na inoculação de bronzes, mostrados na figura 46. Os precipitados foram caracterizados por espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS).

A figura 47 apresenta os precipitados de Zr nas amostras de latão 70/30 do presente trabalho com teores de 0,02% a 0,16% de Zr. Nota-se que as morfologias facetadas assemelham-se às dos precipitados encontrados nos bronzes por Arango (ARANGO, 2016), assim como seus espectros de EDS.

Figura 46 - a) Imagem de precipitado facetado de Zr encontrado na inoculação de bronzes e seu EDS; b) Imagem de precipitado em formato de bastão de Zr encontrado na inoculação de bronzes e seu EDS (ARANGO, 2016).

Figura 47 – Precipitados encontrados pelo MEV, modo de elétrons retroespalhados, nas amostras da Série de Variação do Zr e seus EDS: a) $\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{0,02}\text{Zr}$; b) $\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{0,04}\text{Zr}$; c) $\text{Cu}_{30}\text{Zr}_{0,08}\text{Zr}$; d) $\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{0,12}\text{Zr}$; e) $\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{0,16}\text{Zr}$. Pontos de medição marcados em vermelho.

Nota-se que alguns espectros de EDS (Figuras 47-b, 47-c, 47-d e 47-e), onde a detecção automática de elementos foi utilizada, apresentam junto ao pico de Zr um pico de P. Os picos do P K α (2,013keV) e do Zr L α (2,042keV) (NEWBURY, 2009) são muito próximos, e sua diferença está abaixo da resolução de 150eV do EDS dada pela literatura (MONTEIRO; BUSO, 2004). Uma alternativa para diferenciação desses picos seria a utilização da técnica de espectroscopia de raios X por dispersão de comprimento de onda (*“Wavelength Dispersion Spectrometry”*, WDS) que tem resolução da ordem de 10eV a 6,4keV. Newbury (NEWBURY, 2009) considerou teores abaixo de 10% como minoritários e que em valores menores a detecção automática do EDS pode apresentar ainda mais erros.

As amostras com adição de Zr de 0,28% e 0,4% apresentaram, além dos precipitados usuais, uma fase, mais alongada e de pontas mais finas. Arango (ARANGO, 2016) encontrou formações parecidas na amostra com 0,4% de Zr no bronze Cu-8%Sn. O autor sugeriu a possibilidade de ser o intermetálico Cu₉Zr₂ devido à proporção entre Cu e Zr encontrados no EDS da fase. A Figura 48 mostra exemplos dessas formações. As figuras 49 e 50 caracterizam por EDS os precipitados e as fases alongadas encontradas nas amostras Cu₃₀Zn_{0,28}Zr e Cu₃₀Zn_{0,40}Zr, respectivamente. Reparou-se também que existem contrastes diferentes de partículas em elétrons retroespalhados (Figura 50b). Isso pode indicar composições químicas diferentes.

Figura 48 – Micrografia da amostra da série de Zr Cu₃₀Zn_{0,40}Zr. Detalhe das fases alongadas e de pontas finas citadas no texto. Microscopia óptica.

Figura 49 - a) Imagem em MEV, modo de elétrons retroespalhados, da amostra $\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{0,28}\text{Zr}$; b) EDS do ponto 01; c) EDS do ponto 02.

Figura 50 – Imagens em MEV, modo de elétrons retroespalhados e EDS da amostra $\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{0.4}\text{Zr}$: a) Partículas de Zr; b) Partículas de Zr de diferentes tonalidades em elétrons retroespalhados; c) EDS da partícula da imagem a; d) Fase encontrada na amostra; e) EDS da fase encontrada na letra d),

Uma partícula da amostra $\text{Cu}_{12}\text{Zn}_{0,08}\text{Zr}$ da série de variação do Zn foi analisada por microanálise EDS em linha (Figura 51). Nota-se que a partícula apresentou principalmente Zr e/ou P em seu EDS.

Figura 51 - Imagem em MEV-FEG, modo de elétrons retroespalhados, de precipitado da amostra $\text{Cu}_{12}\text{Zn}_{0,08}\text{Zr}$ e seu respectivo espectro EDS em linha.

Conforme comentado sobre a figura 50, há também contrastes diferentes encontrados entre as partículas ricas em Zr. O sistema de detecção automática do EDS tende a apontar a não existência de P nas partículas de contraste mais escuro. Assim, o contraste poderia apontar uma diferença de composição entre as partículas. A Figura 52 mostra partículas com contrastes diferentes e seus respectivos espectros EDS.

Figura 52 - Imagem em MEV-FEG, modo de elétrons retroespalhados, de precipitados da amostra $\text{Cu}_{12}\text{Zn}_{0.08}\text{Zr}$ e seus respectivos espectros EDS.

As amostras sem adição de Zr e a amostra com adição de 0,02% de Zr apresentaram uma formação de morfologia diferente da dos precipitados (que tem formatos facetados), mostrada na Figura 53.

Figura 53 - Micrografia em microscópio óptico da amostra Cu₃₀Zn_{0,02}Zr. Detalhe da formação de morfologia diferente em relação aos precipitados da Figura 46.

Formações ricas em P foram encontradas em todas amostras sem adição de Zr e na amostra com 0,02%. Algumas dessas fases ricas em P foram encontradas junto a pequenos pontos de S (mais escuros) e pequenos pontos de Pb (mais brancos). Nota-se, pelos EDS das Figuras 54a, 54b e 54c a presença de Cu, P e O. Há a possibilidade dessas formações de P serem o fosfato cuproso ($\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$), cuja formação no tratamento de desoxidação é mostrada na Equação (1). Em todas amostras onde não houve adição de Zr foram encontrados alguns precipitados de S e/ou Pb. A Figura 55 ilustra um deles e mostra seu espectro EDS.

Figura 54 - a) Imagem em MEV-FEG de uma das amostras Cu₃₀Zn e seu EDS, sem adição de Zr; b) Imagem em MEV-FEG de outra amostra Cu₃₀Zn e seu EDS, sem adição de Zr; c) Imagem em MEV da amostra Cu₃₀Zn_{0,02}Zr e seu EDS. Pontos de medição indicados em vermelho.

Figura 55 - Imagem em MEV-FEG, modo de elétrons retroespalhados, de amostra Cu₁₂Zn, sem adição de Zr e seu respectivo espectro EDS. Ponto de medição do EDS em vermelho.

Nas amostras Cu₆Zn e Cu puro, a fase contendo P foi encontrada com dificuldade. Isso pode ser explicado pela solubilidade do P no Cu, embora o Cu₂O.P₂O₅ tenha tendência a flutuar para a escória (ASM INTERNATIONAL, 2001). Como visto no diagrama binário Cu-P (Figura 2), o limite de solubilidade do P no Cu é de 3,5% atômico. A presença do elemento de liga Zn poderia facilitar a formação de uma segunda fase de P, já que com o aumento da quantidade de Zn nas ligas foi mais fácil encontrar as formações de P. As partículas de P encontradas nas amostras de Cu₆Zn, Cu₁₂Zn, Cu₁₈Zn, Cu₂₄Zn e Cu₃₀Zn foram semelhantes às encontradas na série de variação do Zr. A Figura 56 mostra uma delas e seu respectivo espectro EDS.

Figura 56 - Imagem em MEV-FEG, modo de elétrons retroespalhados, da amostra Cu12Zn, sem adição de Zr e seu respectivo espectro EDS. Ponto de medição do EDS em vermelho.

As amostras de latão 70/30 em que foram feitos ataques químicos apresentaram um leve escurecimento localizado. A Figura 57 mostra uma imagem da microestrutura do latão 70/30 não inoculado com Zr.

Figura 57 - Micrografia de uma amostra Cu30Zn atacada. Microscopia óptica.

Em maiores aumentos, pode-se perceber que na maioria dos pontos escurecidos ocorreram partículas que foram caracterizadas anteriormente como sendo ricas em P. A Figura 58 mostra uma delas:

Figura 58 - Micrografia de uma amostra Cu₃₀Zn atacada com detalhe para a partícula de P encontrada. Microscopia óptica.

Para analisar a parte escura (mais atacada), uma amostra foi levada para o Microscópio eletrônico de varredura em elétrons secundários e foi feito um EDS (Figura 59) da fase. Notou-se que a fase é mais concentrada em Zn, mas a segregação não é formação de fase β .

Figura 59 - Micrografia de uma amostra Cu₃₀Zn atacada: 1) EDS da partícula; 2) EDS da fase "escura"; 3) EDS da matriz. MEV-FEG, modo de elétrons secundários.

5.5.2. Série do efeito da adição de C e P

Nas amostras da série de avaliação do efeito do C e do P na inoculação em que foram feitas adições de Zr, isto é, Cu₃₀Zn-C+P+0,16Zr, Cu₃₀Zn+C-P+0,16Zr, Cu₃₀Zn-C+P+0,08Zr, Cu₃₀Zn+C-P+0,08Zr e Cu₃₀Zn-C-P+0,08Zr foram encontrados precipitados de mesma morfologia aos encontrados nas amostras anteriores. Cabe salientar que nas amostras onde não houve adição de P eles foram encontrados em menor quantidade e distribuídos geralmente de modo localizado em alguma parte da amostra apenas.

Nas amostras Cu₃₀Zn-C+P+0,16Zr e Cu₃₀Zn-C+P+0,08Zr, de condições parecidas, porém com teores diferentes de Zr, foram encontrados precipitados em abundância e os mesmos foram caracterizados por EDS. A Figura 60 mostra as imagens das partículas e seus EDS. Assim como os EDS mostrados anteriormente, o pico do P foi acusado pela detecção automática microanálise junto ao Zr. Novamente, não é possível determinar com exatidão se há ou não P junto às partículas, embora o resultado de não inoculação em amostras que não se adicionou P dê indícios de que o P seria importante para o mecanismo de inoculação.

As amostras sem adição de P (Cu₃₀Zn+C-P+0,16Zr, Cu₃₀Zn+C-P+0,08Zr e Cu₃₀Zn-C-P+0,08Zr) apresentaram fases que possivelmente são intermetálicos, mostrados na Figura 61, apresentados juntos a seus EDS.

Figura 60 - a) Amostra Cu₃₀ZnC-P+0,16Zr e seu EDS; b) Amostra Cu₃₀ZnC-P+0,08Zr e seu EDS. Pontos de medição em vermelho. MEV em modo de elétrons retroespalhados.

Figura 61 - a) Imagem da amostra Cu₃₀ZnC+P-0,16Zr e seu EDS; b) Imagem da amostra Cu₃₀ZnC+P-0,08Zr e seu EDS. c) Imagem da amostra Cu₃₀ZnC-P-0,08Zr e seu EDS. Pontos de medição indicados em vermelho. MEV em elétrons retroespalhados.

As amostras sem adição de P (Cu₃₀ZnC+P-0,16Zr, Cu₃₀ZnC+P-0,08Zr e Cu₃₀ZnC-P-0,08Zr) também apresentaram precipitados facetados, mostrados na Figura 62, apresentados juntos a seus EDS.

Cabe salientar, que diferentemente de todos precipitados dessa morfologia encontrados até então, estes apresentaram espectros EDS diferentes, apresentando S além do Zr em alguns precipitados e O em outros. Os primeiros poderiam ser constituídos de sulfetos ou carbo-sulfetos de Zr e os outros poderiam ser constituídos de ZrO₂. A Figura 62 mostra as imagens e os EDS dessas partículas. Contando que formaram-se fases supostamente intermetálicas mesmo em teores que não foram formadas quando se adicionou P no banho e que o refinamento de grão não ocorreu nessas amostras, implica-se que possivelmente os precipitados que causam o refinamento de grão possam ter P ou necessitam de P para formarem-se. Lembra-se também que os níveis de S da amostra Cu₃₀ZnC-P+0,08Zr estão abaixo do nível de detecção do aparelho, o que pode fazer com que

estes se associem esses precipitados a níveis de impureza das ligas utilizadas neste trabalho.

Figura 62 - a) Imagem da amostra Cu₃₀Zn+C-P+0,16Zr e seu EDS; b) Imagem da amostra Cu₃₀Zn+C-P+0,08Zr e seu EDS; c) Imagem da amostra Cu₃₀Zn-C-P+0,08Zr e seu EDS.

5.5.3. Análise por WDS

Devido a fortes evidências mostradas por Arango (Arango, 2016) de que os precipitados que causam a inoculação de bronzes são de ZrC e do fato que os precipitados encontrados nas amostras do presente trabalho tem morfologia muito parecida com as de Arango, havia uma grande possibilidade que os precipitados do presente trabalho fossem de ZrC. Porém, como em grande parte das análises por EDS realizadas o pico do P foi acusado junto com o Zr, ficou a dúvida se realmente seriam precipitados de ZrC. Nota-se que os picos do P K α (2,013keV) e do Zr L α (2,042keV) (NEWBURY, 2009) são muito próximos, podendo causar erros no processo de detecção automática.

A técnica de microanálise por WDS tem resolução suficiente para distinguir os elementos Zr e P, além de permitir a análise *in situ* dos precipitados da amostra, o que não é possível através da técnica de extração química (que poderia dissolver alguns precipitados) seguida de difração de raios X. Por último, a outra vantagem da

técnica é poder fazer uma análise quantitativa de cada elemento, podendo assim dar uma previsão estequiométrica da composição dos precipitados.

Microanálises por WDS foram conduzidas sobre as partículas facetadas das amostras com adições de 0,08% e 0,16%Zr (amostras Cu₃₀Zn_{0,08}Zr e Cu₃₀Zn_{0,16}Zr). Uma calibração cuidadosa dos elementos Zr, P, Cu, Zn e S foi conduzida para obtenção da análise quantitativa. O elemento S não foi detectado e as concentrações dos outros elementos para alguns precipitados examinados estão apresentadas na Tabela 16. A figura 63 mostra uma área de cada amostra onde foram analisados diferentes precipitados. Com o auxílio de WDS foi possível verificar a presença tanto do Zr como do P no precipitado. Nota-se que a soma de todas as concentrações de cada análise totaliza aproximadamente 100%, indicando consistência. Verifica-se que em todas as análises, o teor em massa de Zr é aproximadamente três vezes o teor de P, correspondendo aproximadamente à fórmula estequiométrica do ZrP, que é uma possível fase resultante da combinação de Zr e P.

Irani e Gingerich (IRANI; GINGERICH, 1963) analisaram em seu artigo o β -ZrP (hexagonal) e o α -ZrP (cúbico de faces centradas). O α -ZrP seria formado apenas em temperaturas acima de 1425°C. Logo, acredita-se que este precipitado seja a fase β -ZrP, formada pelas adições de Cu-15%P (desoxidação) e de Cu-50%Zr, e que a inoculação da solução sólida de Cu-Zn ocorreu sobre estas partículas, causando o refino do tamanho médio de grão final. Esta evidência confirma a hipótese sugerida por Bustos (BUSTOS, *et al.*, 1999) de que os precipitados poderiam ser de ZrP.

Figura 63 – Imagens das áreas onde foram analisados precipitados por WDS. a) Imagem da amostra Cu30Zn0,08Zr; b) Imagem da amostra Cu30Zn0,16Zr.

Tabela 16. Teores em % massa de Cu, Zn, Zr, P e a soma de todas estas concentrações obtidas por microanálise WDS sobre os precipitados facetados encontrados nas amostras com adição de 0,08% e 0,16%Zr.

Adição de Zr	%Cu	%Zn	%Zr	%P	Soma
0,08%Zr	8,840	4,174	67,112	20,734	100,860
0,08%Zr	7,866	2,792	71,180	20,274	102,112
0,08%Zr	11,594	5,082	69,679	20,080	106,435
0,16%Zr	4,291	1,749	77,485	22,365	105,891
0,16%Zr	5,133	1,925	76,953	22,590	106,602
0,16%Zr	4,614	1,776	77,756	22,715	106,862

5.5.4. Síntese dos resultados de Microestruturas

Para sintetizar os resultados de microestruturas encontradas no presente trabalho, a Tabela 17 apresenta as diferentes morfologias encontradas, os elementos encontrados e as respectivas amostras. Observa-se que as amostras sem Zr da série de avaliação do efeito do C e do P não foram analisadas e portanto não estão apresentadas na tabela.

Tabela 17. Resumo das microestruturas encontradas nas amostras e seus elementos.

Morfologia Típica	Elementos encontrados (EDS)	Amostras
Zr, P, C, O, S, Cu, Zn	Cu30Zn0,02Zr
		Cu30Zn0,04Zr
		Cu30Zn0,08Zr
		Cu30Zn0,12Zr
		Cu30Zn0,16Zr
		Cu30Zn0,28Zr
		Cu30Zn0,40Zr
		Cu0,08Zr
		Cu6Zn0,08Zr
		Cu12Zn0,08Zr
		Cu18Zn0,08Zr
		Cu24Zn0,08Zr
		Cu30Zn0,08Zr
		Cu30Zn-C+P+0,16Zr
		Cu30Zn-C+P+0,08Zr
Zr, Cu, Zn, C, O	Cu30Zn0,28Zr
		Cu30Zn0,4Zr
S, Pb, P, Cu, Zn, C, O	Cu30Zn0,02Zr
		Cu-puro
		Cu6Zn
		Cu12Zn
		Cu18Zn
		Cu24Zn
Zr, S, O, C, Cu, Zn	Cu30Zn+C-P+0,16Zr
		Cu30Zn+C-P+0,08Zr
		Cu30Zn-C-P+0,08Zr
Cu, Zn, Zr, C, O	Cu30Zn+C-P+0,16Zr
		Cu30Zn+C-P+0,08Zr
		Cu30Zn-C-P+0,08Zr

5.6. Partículas extraídas

Parte das partículas extraídas no filtro de membrana foi recoberta com grafite e analisada no microscópio eletrônico de varredura e a outra parte raspada para a difração de raios X. As imagens e EDS serão mostrados no item 5.6.1., o difratograma, bem como sua interpretação e cálculos dos parâmetros de rede a e c , serão mostrados no item 5.6.2.

5.6.1. Microscopia eletrônica de varredura

As partículas isoladas foram observadas no MEV-FEG do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Os formatos encontrados são facetados como o das partículas observadas na matriz metálica e apresentam espectros de EDS semelhantes. As Figuras 64 (amostra $\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{0,08}\text{Zr}$) e 65 (amostra $\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{0,16}\text{Zr}$) mostram uma imagem e o espectro EDS das partículas.

Observa-se que as partículas da Figura 64 ($\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{0,08}\text{Zr}$) foram aparentemente mais atacadas pelo ácido que dissolveu a matriz metálica. Vale reparar também que as partículas da amostra com maior teor de Zr ($\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{0,16}\text{Zr}$) são maiores também, o que aumentaria a superfície de contato das partículas da amostra $\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{0,08}\text{Zr}$ com o reagente.

Figura 64 – Imagem em MEV-FEG das partículas isoladas por extração química de precipitados e seu EDS. Amostra $\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{0,08}\text{Zr}$.

Figura 65 – Imagem em MEV-FEG das partículas isoladas por extração química de precipitados e seu EDS. Amostra $\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{0,16}\text{Zr}$.

5.6.2. Difração de raios X e cálculo dos parâmetros da rede cristalina

Utilizando-se do programa Search-Match e sua base de dados, uma das fases prováveis encontradas no difratograma é a do ZrP hexagonal. Para confirmação desse resultado, foram calculados os espaçamentos interplanares (d) e a seguir os parâmetros de rede a e c .

Para cada pico, inicialmente foram calculados os espaçamentos interplanares (d) através da lei de Bragg, mostrada a seguir (CULLITY, 1978):

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (16)$$

onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda da radiação ($\lambda_{\text{médio}} = 1,5418 \text{ \AA}$ para o $\text{Cu-K}\alpha$) e θ é o ângulo de Bragg.

A ficha cristalográfica pode ser vista no Anexo A (IRANI; GINGERICH, 1963). Assim, através dos valores de 2θ do difratograma e do λ dado para o Cu-K α foram calculados os d's, que puderam ser associados a planos cristalográficos mostrados na ficha.

Os valores dos d's calculados e os respectivos planos cristalográficos da amostra Cu₃₀Zn_{0,08}Zr são mostrados na tabela 18.

Tabela 18: Espaçamentos interplanares calculados e seus respectivos planos cristalográficos. Amostra Cu₃₀Zn_{0,08}Zr.

2θ (°)	d(Å)	h	k	l
28,03	3,181	0	1	0
28,62	3,116	0	0	4
28,94	3,082	0	1	1
31,55	2,834	0	1	2
35,47	2,528	0	1	3
40,42	2,230	0	1	4
46,11	1,967	0	1	5
49,45	1,842	1	1	0
58,22	1,583	1	1	4
59,19	1,560	0	0	8
62,23	1,490	0	2	3
65,61	1,422	0	2	4

Os valores dos d's calculados e seus respectivos planos cristalográficos da amostra Cu₃₀Zn_{0,16}Zr são mostrados na Tabela 19.

O difratograma da amostra Cu₃₀Zn_{0,08}Zr com os planos identificados é mostrado na Figura 66. O difratograma da amostra Cu₃₀Zn_{0,16}Zr com os planos identificados é mostrado na Figura 67.

Tabela 19: Espaçamentos interplanares calculados e seus respectivos planos cristalográficos. Amostra Cu₃₀Zn_{0,16}Zr.

2θ	d	h	k	l
27,78	3,208	0	1	0
28,40	3,140	0	0	4
28,72	3,106	0	1	1
31,42	2,845	0	1	2
35,25	2,544	0	1	3
40,21	2,241	0	1	4
45,89	1,976	0	1	5
49,24	1,849	1	1	0
58,06	1,587	1	1	4
58,98	1,565	0	0	8
62,02	1,495	0	2	3
65,58	1,422	0	2	4

Conhecidos os valores dos espaçamentos interplanares e os planos cristalográficos, pode-se calcular os parâmetros de rede a e c da célula unitária hexagonal utilizando a relação (CULLITY, 1978):

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \cdot \left(\frac{h^2 + h \cdot k + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (17)$$

onde d  o espaçamento interplanar, h, k e l são os componentes do plano cristalino.

Figura 66 – Difratoograma identificado dos planos cristalográficos da fase β -ZrP da amostra Cu₃₀Zn_{0,08}Zr.

Figura 67 – Difratoograma identificado dos planos cristalográficos da fase β -ZrP da amostra Cu₃₀Zn_{0,16}Zr.

Para resolver a equação 17 e obter os parâmetros a e c , foi utilizada uma linearização para funções de duas variáveis (HELENE; VANIN, 1981), descrita a seguir:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3.a^2} \cdot (h^2 + h.k + k^2) + \frac{1}{c^2} \cdot l^2 + p_0 \quad (18)$$

Considerando $y = \frac{1}{d^2}$, $p_1 = \frac{4}{3.a^2}$, $x = (h^2 + hk + k^2)$, $p_2 = \frac{1}{c^2}$ e $z = l^2$, tem-se:

$$y = p_0 + p_1 \cdot x + p_2 z \quad (19)$$

onde x e z são variáveis independentes, y uma variável dependente e p_0 , p_1 e p_2 são parâmetros.

A linearização proposta na equação 19 pode ser vista com detalhes no Apêndice B. Na tabela 20 os resultados obtidos no cálculo dos parâmetros de rede são comparados com os resultados da literatura (IRANI; GINGERICH, 1963):

Tabela 20: Valores dos parâmetros de rede a e c .

Resultados	Parâmetros de Rede		Razão
	a (Å)	c (Å)	c/a
Cu ₃₀ Zn _{0,08} Zr	3,683	12,472	3,387
Cu ₃₀ Zn _{0,16} Zr	3,695	12,528	3,391
Cu ₃₀ Zn _{0,16} Zr (principais picos)	3,699	12,558	3,395
Irani e Gingerich	3,684	12,554	3,408

Assim, pode-se concluir que a fase β -ZrP foi encontrada nas duas amostras analisadas, de forma inequívoca. Os demais picos não foram identificados, porém os mesmos não correspondem ao ZrC, que seria um outra possível hipótese para a fase das partículas observadas. Entre as possibilidades estariam óxidos de Zr, nitretos, sulfetos ou carbo-sulfetos. A tabela 21 mostra a comparação de valores dos espaços interplanares calculados pelos difratogramas com os resultados apresentados por Irani e Gingerich (IRANI; GINGERICH, 1963).

Os valores desses espaçamentos d apresentam variações com a literatura que poder ter surgido por diferenças no alinhamento das amostras durante os ensaios de difração de raios X ou por diferentes deformações mecânicas nas amostras. A

análise de difração de raios X é suficientemente sensível para identificar variações como essas.

Tabela 21: Valores dos espaços interplanares.

Plano (hkl)	Cu ₃₀ Zn _{0,08} Zr	Cu ₃₀ Zn _{0,16} Zr	Irani e Gingerich
	d (Å)	d (Å)	d (Å)
(010)	3,181	3,208	3,20
(004)	3,116	3,140	3,13
(011)	3,082	3,106	3,10
(012)	2,834	2,845	2,85
(013)	2,529	2,544	2,523
(014)	2,230	2,241	2,226
(015)	1,967	1,976	1,963
(110)	1,842	1,849	1,837
(114)	1,583	1,587	1,583
(008)	1,560	1,565	1,558
(023)	1,491	1,495	1,487
(024)	1,422	1,422	1,420

5.7. Difração de raios X de amostra Cu₃₀Zn

O difratograma da amostra Cu₃₀Zn (Figura 68) foi analisado para confirmação da fase formadora da matriz (Cu- α) de estrutura cúbica. Primeiramente o espaçamento interplanar foi calculado com auxílio da ficha cristalográfica com os picos encontrados, através da equação 16. Os valores de d e seus respectivos planos (hkl) são mostrados na tabela 22.

Tabela 22: Espaçamentos interplanares calculados e seus respectivos planos cristalográficos. Amostra Cu₃₀Zn.

2θ	d	h	k	l
42,59772	1,138044	1	1	1
49,63572	1,010944	2	0	0
72,58572	0,807282	2	2	0
88,00472	0,770748	3	1	1
93,05372	0,771376	2	2	2
113,2667	0,838469	4	0	0

Figura 68 – Difratoograma identificado dos planos cristalográficos da fase α-Cu-Zn da amostra Cu₃₀Zn.

Sendo uma célula unitária cúbica, a equação que relaciona o espaçamento interplanar d , os planos (hkl) e o parâmetro de rede a é dada por:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (20)$$

Para cada plano (hkl) o parâmetro de rede foi obtido, possibilitando a comparação com os valores da ficha cristalográfica (VONCKEN; VERKROOST,

1997), mostrada no Anexo B, na tabela 23. Conclui-se então que o latão analisado é constituído apenas da fase α -Cu-Zn.

Tabela 23 Valores dos parâmetros de rede a

2 θ	a
42,59772	3,673
49,63572	3,670
72,58572	3,681
88,00472	3,678
93,05372	3,677
113,2667	3,689
Voncken e Verkroost	3,696

5.8. Análise dos desajustes entre os reticulados

Conforme mostrado no item 3.3.3., um bom acoplamento entre os reticulados do sólido a ser nucleado e do substrato é necessário para que este substrato seja um bom inoculante, facilitando a nucleação heterogênea. Um modo de mensurar a potencialidade dos substratos em promover a nucleação heterogênea é o parâmetro de desajuste entre os reticulados, δ . O parâmetro δ linear (Equação 11) proposto por Turnbull e Vonnegut (TURNBULL; VONNEGUT, 1952) quantifica o desajuste para duas células unitárias cúbicas, com suas arestas posicionadas paralelamente. Bramfitt (BRAMFITT, 1970) propôs um cálculo de δ mais elaborado (Equação 12), onde considera-se o desajuste entre planos e direções específicas dos dois reticulados, possibilitando assim o cálculo de desajuste para células unitárias diferentes, como é o caso do β -ZrP (hexagonal) e do Cu-Zn- α (cúbico de faces centradas). Diferentes autores (TURNBULL; VONNEGUT, 1952; BRAMFITT, 1970; CAO; CAMPBELL, 2003) afirmam que desajustes menores que 15% indicam um bom substrato para nucleação heterogênea.

Foi realizado o cálculo do δ entre o plano basal (0001) da estrutura hexagonal compacta do β -ZrP e os planos (100), (110) e (111) da estrutura cúbica de faces centradas do Cu-Zn- α . Os resultados são apresentados na Tabela 24. A Figura 69

apresenta a orientação relativa entre os reticulados, definindo os ângulos entre as direções cristalográficas utilizadas nos cálculos.

Os valores de δ calculados para os planos escolhidos estão na faixa entre 10,64 a 22,74%. O valor mínimo de 10,64%, que representa o melhor ajuste entre os reticulados, ocorre para os planos (0001) do β -ZrP e (100) do α -Cu-Zn. Este valor satisfaz o critério de $\delta < 15\%$, e portanto representa uma evidência teórica da potencialidade do β -ZrP como centro de nucleação heterogênea da solução sólida do sistema Cu-Zn.

Tabela 24: Cálculo do desajuste planar (δ). segundo Bramfitt (BRAMFITT, 1970), entre o plano (0001) do β -ZrP e os planos (100), (110) e (111) da estrutura do Cu-Zn- α

	[hkl]s	[hkl]n	d[hkl]s	d[hkl]n	θ (rad)	d[hkl]s.cos θ	δ
(0001) β -ZrP II							
(100) α -Cu-Zn	[-12-10]	[010]	3,684	3,696	0	3,684	10,64
	[-1100]	[011]	6,381	5,227	0,262	6,163	
	[-2110]	[001]	3,684	3,696	0,524	3,190	
(0001) β -ZrP II							
(110) α -Cu-Zn	[-12-10]	[-110]	3,684	5,227	0	3,684	16,41
	[-1100]	[-111]	6,381	6,402	0,092	6,354	
	[-2110]	[-112]	3,684	4,527	0,092	3,668	
(0001) β -ZrP II							
(111) α -Cu-Zn	[-12-10]	[-110]	3,684	5,227	0	3,684	22,74
	[-1100]	[-211]	6,381	5,844	0	6,381	
	[-2110]	[-101]	3,684	5,227	0	3,684

a)

b)

c)

Figura 69 – Orientação relativa entre os reticulados: a) (0001) β -ZrP || (100) α -Cu-Zn; b) (0001) β -ZrP || (110) α -Cu-Zn; c) (0001) β -ZrP || (111) α -Cu-Zn

5.9. Análise térmica

A Figura 70 mostra as curvas de resfriamento para a série de variação do Zr. Observa-se que o superaquecimento do banho líquido foi relativamente baixo para que informações importantes fossem extraídas das curvas de resfriamento, no trecho onde a solidificação estava ocorrendo ao redor do termopar. Em algumas destas curva, o aumento de temperatura inicial termina na região do patamar onde a solidificação ocorre. Desta forma, quando o termopar terminou de ser aquecido pelo metal, a solidificação já estava ocorrendo. Porém é possível observar que há uma tendência à diminuição ou até não ocorrência da recalescência para os casos onde existiu o refinamento de grãos por inoculação, assim sugerido por Arango (ARANGO, 2016).

Figura 70 - Curvas de resfriamento para a série de variação do Zr. a) Curvas completas; b) Detalhe da região da recalescência.

As curvas de resfriamento das amostras da série de variação do Zn também iniciaram diretamente na região da recalescência. Isso impede que parâmetros térmicos relacionados à nucleação e solidificação sejam extraídos. A Figura 71 mostra as curvas da série de variação do Zn, sem adição de Zr. A Figura 72 mostra as curvas da série de variação do Zn, com adição de Zr.

A figura 73 mostra as curvas da repetição da série de variação do Zn, sem adição do Zr, com temperatura de vazamento controlada.

Em todas as curvas de resfriamento, o patamar onde ocorre o início da solidificação está aproximadamente no esperado da *liquidus* conforme estimado no diagrama de fases.

Figura 71 - Curvas de resfriamento da série de variação do Zn, sem adição de Zr. a) Curvas completas; b) Detalhe das curvas.

Figura 72 - Curvas de resfriamento da série de variação do Zn, com adição de Zr. a) Curvas completas; b) Detalhe das curvas.

(a)

(b)

Figura 73 - Curvas de resfriamento da série de variação do Zn, sem adição de Zr e com temperatura de vazamento controlada. a) Curvas completas; b) Detalhe das curvas.

6. CONCLUSÕES

As principais conclusões extraídas do presente trabalho são:

1. Adições de Zr em teores nominais na faixa de 0 e até 0,4% a banhos líquidos de Cu-30%Zn desoxidados com 0,025%P causam uma diminuição na faixa entre 67,2% (0,02%Zr) e 92,7% (0,16%Zr) do tamanho médio dos grãos na estrutura bruta de solidificação.
2. Variações do teor de Zn na faixa entre 0 a 30%(massa) em banhos desoxidados com 0,025%P sem adição de Zr não resultam em uma tendência clara de diminuição ou aumento do tamanho médio dos grãos na estrutura bruta de solidificação.
3. Um aumento do teor de Zn na faixa entre 0 e 30%(massa) em banhos líquidos de Cu-Zn com teor nominal de 0,08%Zr, desoxidados com 0,025%P, resulta na diminuição do tamanho médio de grão da estrutura bruta de solidificação de 1,37mm a 0,33mm.
4. A diminuição do tamanho de grão médio causada pela adição de Zr a banhos líquidos do sistema Cu-Zn desoxidados com 0,025%P coincide com o aparecimento de precipitados facetados e ricos em Zr de acordo com as microanálises.
5. Microanálises por espectroscopia de dispersão de comprimento de onda (WDS) indicam que os precipitados hexagonais são ZrP.
6. Uma análise dos difratogramas do resíduo de dissolução de algumas amostras obtidas indica claramente a presença da fase ZrP e a ausência da fase ZrC.
7. As medidas de tamanho de grão médio das amostras pelo método do intercepto circular e pelo método planimétrico apresentaram excelente concordância, embora os valores fornecidos pelo método planimétrico sejam quase sempre maiores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARANGO J.M.R. **Refino de grão das ligas do sistema cobre-estanho**. Tese de doutoramento apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de “Doutor em Ciências”. São Paulo, 2016.
- ARNBERG, L., BÄCKERUD, L., KLANG, H. Intermetallic particles in Al-Ti-B-type master alloys for grain refinement of aluminium. **Metals Technology**. 1982. Vol. 9 – p.7-13.
- ASM INTERNATIONAL. **ASM Specialty Handbook – Copper and Copper Alloys**. 1ª Edição. Materials Park – OH: ASM International, 2001. ISBN 0-87170-726-8.
- ASM INTERNATIONAL. **Phase diagrams of binary copper alloys**, 1ª Edição, Materials Park – OH: ASM International, 1994. ISBN 0-87170-484-6.
- ASTM INTERNATIONAL. **E 112 - 96 (Reapproved 2004)**: Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. - 2004.
- BACKERUD, L. Grain refining mechanism in Al-Ti-B Alloys. **Jernkontorets Annaler** 155, 1971 – p. 421.
- BACKERUD, L., GUSTAFSON, P., JOHNSON, M. Grain refinement mechanism in Aluminum as result of additions of titanium and boron, part II. **Aluminum**. 1991, Vol. 67, n. 9-p.910-915.
- BALART, M.J., PATEL, J.B., FAN, Z. Grain refinement of DHP copper by particle inoculation. **International Journal of Cast Metals Research**, V.28, n.4, 2015A – p.242-247.
- BALART, M.J., PATEL, J.B., GAO, F., FAN, Z. Grain refinement of DHP copper by elemental additions. **International Journal of Cast Metals Research**, V.28, n.4, 2015B – p.248-256.
- BLAKE, N.W., SMITH, R.W. Grain refining of aluminium by addition of commercial master alloys. **Solidification Technology in the Foundry and Cast House, Proceedings of an International Conference**. 1983 – p.83-88.
- BOCCALINI JÚNIOR, M. **Aspectos macro e microestruturais de ligas Cu-Zn binárias brutas de fundição**. Dissertação de mestrado apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de “Mestre em Engenharia”. São Paulo, 1989.
- BRAMFITT, B.L. The effect of carbide and nitride additions on the heterogeneous nucleation behavior of liquid iron. **Metallurgical Transactions**. Vol. 1, 1970 – p. 1987-1995.

- BUSTOS, O., MANNHEIM, R., CRUZ, L. Estudio de la combinación de los procesos de afinamento de grano de colada y filtrado em latones. **Revista de Metalurgia Madrid** 35(4), 1999 – p. 222-232.
- CAO, X., CAMPBELL, J. The nucleation of Fe-Rich phases on oxide films in Al-11.5Si-0.4Mg cast alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**. 2003. Vol.34 – p.1409-1420.
- CHARBONNIER J. Microprocessor assisted thermal analysis of aluminum alloy structures. **AFS Transactions**. 133, 1984 – p.907-922.
- CHEN, K., CHEN, X., DING, D., SHI, G., WANG, Z. Heterogeneous nucleation effect of in situ iron-rich nanoparticles on grain refinement of copper alloy. **Materials letters**. 168 – p.188-191.
- CIBULA, A. Mechanism of grain refinement of sand castings in aluminum alloys. **J. Inst. Met.** 76, 1949 – p. 361-376.
- CIBULA, A. Grain-refinement additions for cast copper alloys. **J. Inst. Met.**, 1953. - p. 513.
- COUTURE, A.; EDWARDS, J. O. Grain Refinement of Sand Cast Bronzes And Its Influence on Their Properties. **AFS Transactions**, 1973 - p. 453.
- CROSSLEY, F.A., MONDOLFO, L.F. Mechanism of grain refinement in aluminum alloys. **Transactions of the AIME**. 1951, V. 191, n. 12-p.1143-1148.
- CULLITY, B.D. **Elements of X-ray diffraction**. 2ª Edição. Editora Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1978. ISBN: 0-201-01174-3.
- CZIEGLER, A.K.; SCHUMACHER, P. Preliminary Investigation of the grain refinement mechanism in Cu alloys. **Shape Casting: 6th International Symposium**. - TMS, 2016.
- CZIEGLER, A.K.; SCHUMACHER, P. Investigation of the correlation between growth restriction and grain size in Cu alloys. **International Journal of Cast Metals Research**. 2017 – p.1-5,
- DANTZIG, J.A., RAPPAZ, M. **Solidification**. 1ª Edição.Lausanne: EPFL Press, 2009. ISBN: 978-2-940222-17-9.
- EASTON, M; STJOHN, D. Grain refinement of aluminum alloys: Part I. The nucleant and solute paradigms – a review of literature. **Metallurgica and Materials Transactions A – Physical Metallurgy and materials science**. 1999, V.30, n.6 – p.1613-1623.

FAN, Z., WANG, Y., ZHANG, Y., QIN, T., ZHOU, X.R., THOMPSON, G.E., PENNYCOOK, T., HASHIMOTO, T. Grain refinement mechanism in the Al/Al-Ti-B system. **Acta Materialia** 84, 2015. - p. 292-304.

FASOYINU, F.A., SADAYAPPAN, M., COUSINEAU, D., ZAVADIL, R., SAHOO, M. Effects of grain refinement on hot tear resistance and shrinkage characteristics of permanent cast yellow brass (C85800). **AFS Transactions**. 1998, Vol. 106 – p.327-337.

FLEMINGS, M.C. **Solidification processing**. New York: McGraw-Hill, 1974. ISBN: 0-07-021283-x.

FREDRIKSSON, H., AKERLIND, U. **Solidification and Crystallization Processing** in metals and alloys. 1ª Edição, West Sussex: John Wiley and Sons, 2012. ISBN: 978-1-119-99305-6.

GARCIA, A. **Solidificação: Fundamentos e aplicações**. 2ª Edição, Campinas: Editora da Unicamp, 2007. ISBN: 978-85-268-0782-2.

GOULD, G. C.; FORM, G. W.; WALLACE, J. F. Grain Refinement of Copper. **Modern Castings**, 1980. - p. 60.

GREER, A.L., BUNN, A.M., TRONCHE, A., EVANS, P.V., BRISTOW, D.J. Modelling of inoculation of metallic melts: application to grain refinement of aluminum by Al-Ti-B. **Acta Materialia**, 48, 2000 – p. 2823-2835.

GUZOWSKI, M.M., SIGWORTH, G.K., SENTNER, D.A. The role of boron in the grain refinement of aluminium with titanium. **Metallurgical Transactions A**. 1987. Vol.18A – p.603-619.

HADLET, D., MCCARTNEY, D.G., THISTLETHWAITE, S.R. Influence of microstructures of Al-Ti master alloys on their grain refining properties. **Aluminium Technology '86, Proceedings of the International Conference**. 1986 – p.125-132.

HANSEN, M. **Handbook of Binary Alloys**, Berlim: Springer-Verlag OHG, 1936 – p. 652-672.

HELENE, O.A.M., VANIN, V.R. **Tratamento estatístico de dados em física experimental**. 1ª edição. Editora Edgard Blücher, 1981. ISBN: 8521200064.

IRANI, K.S., GINGERICH, K.A. Structural transformation of zirconium phosphide. **J. Phys. Chem. Solids**. 1963. Vol.24 – p.1153-1158.

JOHNSSON, M. Grain refinement of aluminium studied by use of a thermal analytical technique. **Thermochimica Acta**. 1995. Vol.256 – p.107-121.

- JOHNSSON, M. BACKERUD, L. The influence of composition on equiaxed crystal growth mechanisms and grain size in Al Alloys. **Zeitschrift fur metallkunde**. 1996, V. 87 – p-216-220.
- JOSEPH, G. **Copper**: Its trade, Manufacture, Use, and Enviromental Status. 2ª Edição. Materials Park – OH: ASM International, 2001. ISBN: 0-87170-656-3.
- KIUSALAAS, R. Relation between phases present in master alloys of the Al-Ti-B type. **Chemical Communications, University of Stockolm**. 1986, nº 1.
- KIUSALAAS, R., BACKERUD, L. Influence of production parameters on performance of Al-Ti-B master alloys. **Solidification processing**. 1987 – p.137-140.
- KURZ, W., FISHER, D.J. **Fundamentals of solidification**. 3ª Edição. Aedermannsdorf: Trans Tech Publications, 1989. ISBN: 0-87849-522-3.
- MARCANTONIO, J.A., MONDOLFO, L.F. Nucleation of aluminum by several intermetallic compounds. **Journal of the institute of metals**. 1970. Vol. 98 – p.23-27.
- MARTORANO, M.A. **Efeitos de algumas variáveis de processo na microsegregação da liga Cu-8%Sn**. . Tese de doutoramento apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de “Doutor em Ciências”. São Paulo, 1998.
- MARTORANO, M.A., CAPOCCHI, J.D.T. Dendrite structure control in directionally solidified bronzes. **International Journal of Cast Metals Research**, 2000 – p. 49-57.
- MAXWELL, I., HELLAWELL, A. A simple model for grain refinement during solidification. **Acta Metallurgica**. 1975, V. 23 – p.229.
- MCCARTNEY, D.G. Grain refining of aluminium and its alloys using inoculants. **International materials reviews**. 1989. Vol.34-p.247-260.
- MOHANTY, P.S., GRUZLESKI, J.E. Mechanism of grain refinement in Aluminum. **Acta metallurgica et materialia**, 1994. Vol. 43 – p.2001-2012.
- MONTEIRO, W.A., BUSO, S.J. **Caracterização de materiais por métodos físicos: Técnicas Experimentais e Aplicações Práticas**, apostila de curso de pós-graduação, 2004.
- MÜLLER, A. **Solidificação e análise térmica dos metais**. 1ª Edição, Porto Alegre: Editora da UFRGS, 2002. ISBN: 85-7025-631-0.

NEWBURY, D.E. Mistakes encountered during automatic peak identification of minor and trace constituents in electron-excited energy dispersive X-Ray microanalysis.

Scanning, 31, 2009 – p.91-101

OKAMOTO, H. Supplemental Literature Review of Binary Phase Diagrams: Ag-Sn, Al-Pd, Ba-Gd, Ba-Pr, Cu-P, Dy-Ni, Ga-Mn, Gd-Sb, Gd-Zr, Ho-Te, Lu-Sb, and Mn-Nb.

Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 2014. Vol. 35, p. 105-116.

PADILHA, A.F. Utilização da extração de precipitados na identificação de constituintes microestruturais. **XXXVIII Congresso Anual da ABM**. 1983 – p.299-313.

PATCHETT, J.A., ABBASCHIAN, G.J. Grain refinement of copper by the addition of iron and by electromagnetic stirring. **Metallurgical Transactions B**. 1985, Vol. 16B – p. 505-511.

REIF, W.; WEBER, G. A new grain refiner for copper-zinc alloys containing 25-42% Zinc. **Metallwissenschaft Technik**, 1987. - p. 1131.

RIOS, P.R., PADILHA, A.F. **Transformações de fase**. 1ª Edição, São Paulo: Artliber Editora, 2007. ISBN: 85.88098-369-9.

ROMANKIEWICZ, F., ELLERBROK, R., ENGLER, S. Einfluß einer Kornfeinung mit Zirkonium auf Erstarrungsmorphologie, Speisungsvermögen und Festigkeitseigenschaften von Messing CuZn30 und Siliciummessing CuZn15S14. **Giessereiforschung**, 1987, V.39, n.1 p-25-33.

ROMANKIEWICZ, F., GLAZOWSKA, I., RYBAKOWSKI, M. Kornfeinung von Kupferlegierungen. **Metallwissenschaft und technik**. 1994, 48 (11), 865-871.

SADAYAPPAN M., COUSINEAU, D., ZAVADIL, R., SAHOO, M., MICHELS, H. Grain refinement of permanent mold cast copper-base alloys. **AFS Transactions**, 2002.

SADAYAPPAN, M., THOMSON, J.P., ELBOUJDANI, M., PING GU, G., SAHOO, M. Grain refinement of permanent mold cast copper base alloys – Final Report. **US Department of Energy**, 2004.

SEMBOSHI, S., ISHIKURO, M., SATO, S., WAGATSUMA, K., TAKASUGI, T. Extraction of precipitates from age-hardenable Cu-Ti alloys. **Materials Characterization**. 2013. Vol.82-p.23-31.

SHEWMON, P.G. **Transformations in metals**. New York: McGraw-Hill, 1969. ISBN: 978-0070566941.

SPITTLE, J.A. Grain refinement in shape casting of aluminum alloys. **International Journal of Cast Metals Research**, 2006. – p. 210-222.

- SPITTLE, J.A., KEEBLE, J.M., AL MESHEDANI, A. The grain refinement of Al-Si foundry alloys. **Technical Session on Light Metals 1997 – 126th TMS Annual Meeting**. 1997 – p.795-800.
- SPITTLE, J.A., SADLI, S. Effect of alloy variables on grain refinement of binary aluminium alloys with Al-Ti-B. **Materials Science and Technology**. 1995. Vol. 11- p.533-537.
- STEFANESCU, D.M. **Science and Engineering of Casting Solidification**. 2^a Edição. New York: Springer, 2009. ISBN: 978-0-387-74609-8.
- TARSHIS, L.A., WALKER, J.L., RUTTER, J.W. Experiments on the solidification structure of alloy castings. **Metallurgical Transactions**. 1971, V. 2 – p. 2589.
- ST.JOHN, D.H., HOGAN, L.M. Metallography and growth crystallography of Al₃Ti in Al-Ti alloys up to 5 wt% Ti. **Journal of Crystal Growth**. 1979. V.46 – p.387-398.
- TURNBULL, D., FISHER, J.C. Rate of nucleation of condensed systems, **The Journal of Chemical Physics**. 1949, V. 17 – p.71-73.
- TURNBULL, D., VONNEGUT, B. Nucleation catalysis. **Industrial and engineering chemistry**. 1952, V. 44 – p.1292-1298.
- VONCKEN, J.H.L., VERKROOST, T.W. Powder diffraction of cubic alpha-brass. **Powder diffraction**. 1997. V.12 – p.228-229.
- WALLACE J. F. e KISSLING R. J. Grain Refinement of Copper-Alloy Castings. **Foundry**, 1963.
- YARWOOD, J.C. **Grain Refinement of copper alloys by phosphide inoculation**. US Patent – US3928028. 1975.

APÊNDICE A – Exemplo de figura ampliada para leitura de tamanho de grão

APÊNDICE B – Cálculo detalhado dos parâmetros de rede a e c da célula hexagonal

A partir da linearização apresentada pelas equações 18 e 19, obtém-se um sistema de equações descrito na forma matricial a seguir:

$$\begin{pmatrix} \sum \frac{1}{\sigma^2} & \sum \frac{x_i}{\sigma^2} & \sum \frac{z_i}{\sigma^2} \\ \sum \frac{x_i}{\sigma^2} & \sum \frac{x_i^2}{\sigma^2} & \sum \frac{x_i \cdot z_i}{\sigma^2} \\ \sum \frac{z_i}{\sigma^2} & \sum \frac{x_i \cdot z_i}{\sigma^2} & \sum \frac{z_i^2}{\sigma^2} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} p_0 \\ p_1 \\ p_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{y_i}{\sigma^2} \\ \frac{x_i \cdot y_i}{\sigma^2} \\ \frac{z_i \cdot y_i}{\sigma^2} \end{pmatrix}$$

onde σ^2 é o desvio padrão de y, elevado ao quadrado.

Para a resolução deste sistema matricial basta calcular todos os somatórios mencionados e substituir os valores. Através dos valores p_1 e p_2 , calcula-se os parâmetros de rede a e c.

Detalhando os cálculos realizados, para as amostras $\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{0,08}\text{Zr}$ e $\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{0,16}\text{Zr}$:

Amostra Cu30Zn0,08Zr		X	Z	Y	X ²	Z ²	X.Z	X.Y	Z.Y
2θ	d (Å)	h ² +h.k+k ²	l ²	1/d ²					
28,027	3,181	1	0	0,099	1	0	0	0,099	0,000
28,622	3,116	0	16	0,103	0	256	0	0,000	1,648
28,945	3,082	1	1	0,105	1	1	1	0,105	0,105
31,546	2,834	1	4	0,125	1	16	4	0,125	0,498
35,473	2,529	1	9	0,156	1	81	9	0,156	1,408
40,420	2,230	1	16	0,201	1	256	16	0,201	3,218
46,115	1,967	1	25	0,259	1	625	25	0,259	6,463
49,447	1,842	3	0	0,295	9	0	0	0,884	0,000
58,219	1,583	3	16	0,399	9	256	48	1,197	6,382
59,188	1,560	0	64	0,411	0	4096	0	0,000	26,307
62,231	1,491	4	9	0,450	16	81	36	1,800	4,051
65,614	1,422	4	16	0,495	16	256	64	1,979	7,916
		ΣX	ΣZ	ΣY	ΣX ²	ΣZ ²	ΣX.Z	ΣX.Y	ΣZ.Y
		20	176	3,097	56	5.924	203	6,805	57,996

$$\sigma^2=0,0219667$$

$$\begin{vmatrix} 45,523398 & 910,467970 & 8012,118133 \\ 910,467970 & 2549,310315 & 9241,249892 \\ 8012,118133 & 9241,249892 & 269680,612615 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} p_0 \\ p_1 \\ p_2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 140,996477 \\ 309,789958 \\ 2640,158952 \end{vmatrix}$$

$$p_0=-0,00024238$$

$$p_1=0,098302$$

$$p_2=0,00642859$$

$$a = 3,6829 \text{ e } c = 12,4722$$

Amostra Cu30Zn0,16Zr		X	Z	Y	X ²	Z ²	X.Z	X.Y	Z.Y
2θ	d (Å)	h ² +h.k+k ²	l ²	1/d ²					
27,785	3,208	1	0	0,097	1	0	0	0,097	0,000
28,397	3,140	0	16	0,101	0	256	0	0,000	1,622
28,72	3,106	1	1	0,104	1	1	1	0,104	0,104
31,423	2,845	1	4	0,124	1	16	4	0,124	0,494
35,248	2,544	1	9	0,154	1	81	9	0,154	1,390
40,212	2,241	1	16	0,199	1	256	16	0,199	3,187
45,89	1,976	1	25	0,256	1	625	25	0,256	6,404
49,239	1,849	3	0	0,292	9	0	0	0,877	0,000
58,062	1,587	3	16	0,397	9	256	48	1,191	6,351
58,98	1,565	0	64	0,408	0	4096	0	0,000	26,139
62,023	1,495	4	9	0,447	16	81	36	1,789	4,026
65,576	1,422	4	16	0,494	16	256	64	1,977	7,908
		ΣX	ΣZ	ΣY	ΣX ²	ΣZ ²	ΣX.Z	ΣX.Y	ΣZ.Y
		20	176	3,075	56	5.924	203	6,769	57,625

$$\sigma^2=0,0219282$$

$$\begin{vmatrix} 45,603364 & 912,067271 & 8026,191988 \\ 910,467970 & 2553,788360 & 9257,482805 \\ 8026,191988 & 9257,482505 & 270154,325786 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} p_0 \\ p_1 \\ p_2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 140,234158 \\ 308,687069 \\ 2627,907603 \end{vmatrix}$$

$$p_0=0,000302482 \quad p_1=0,097669183 \quad p_2=0,006371577$$

$$a = 3,6848 \text{ e } c = 12,5278$$

ANEXO A – Ficha cristalográfica da fase β -ZrP

Card Information

Names: Zirconium Phosphide
Formula: Zr P
PDF Number: 16-34
Quality: unknown
Subfiles: inorganic alloy

Cell and Symmetry Information

System: hexagonal **Space Group:** P63/mmc (no. 194)
a: 3.684 **c:** 12.554
Z: 4

Instrument Information

Radiation: CuK α **Wavelength:** 1.5418 **Filter:** Ni
Instrument(d): unknown
Instrument(l): visual estimate **I type:** unknown

Comments and Additional Information

Deleted by: Deleted by 33-1484.
General: Also known as beta-ZrP. Transforms at 1425 degrees to f.c.c.
General: At 1245 C a=3.729, c#o=12.669, c=3.397.

Literature References

General: Irani, Gingerich. *J. Phys. Chem. Solids* **24** 1153 (1963)

PeakList

h	k	l	d	I
1	0	0	3.2000	30
0	0	4	3.1300	15
1	0	1	3.1000	30
1	0	2	2.8500	15
1	0	3	2.5230	100
1	0	4	2.2260	50
1	0	5	1.9630	40
1	1	0	1.8370	80
2	0	1	1.5830	40
1	0	7	1.5580	40
2	0	3	1.4870	25
2	0	4	1.4200	10
2	0	11	0.9270	20
2	2	0	0.9210	20
3	0	8	0.8800	40
3	1	3	0.8660	40
2	1	11	0.8280	60
2	2	8	0.7940	80

ANEXO B – Ficha cristalográfica da fase α -Cu-Zn

Card Information

Names: Copper Zinc
 alpha-brass
Formula: Cu_{0.64} Zn_{0.36}
PDF Number: 50-1333
Quality: star
Subfiles: inorganic alloy

Cell and Symmetry Information

System: cubic **Space Group:** Fm-3m (no. 225)
a: 3.69612
Density (Dm): 8.430 **Density (Dx):** 8.440 **Z:** 4

Instrument Information

Radiation: CuK α 1 **Wavelength:** 1.5406 **Filter:** Ni
Instrument(d): diffractometer **Cut Off:** 8.8 **Standard:** Si
Instrument(l): diffractometer **I type:** unknown

Comments and Additional Information

Preparation: Commercially available Cu₆₄-Zn₃₆ was abraded to produce powder, then milled and annealed under nitrogen at 300 C for 2 hours.
Analysis: Chemical analysis (wt.%): Cu 63.44, Zn 36.45.

Literature References

General: Voncken, J., Verkroost, Th. *Powder Diffraction* **12** 228 (1997)

PeakList

h	k	l	d	I
1	1	1	2.1337	100
2	0	0	1.8478	38
2	2	0	1.3067	17
3	1	1	1.1144	15
2	2	2	1.0670	5
4	0	0	0.9239	2
3	3	1	0.8480	6
4	2	0	0.8266	6