

## ESTUDO DO REFINO DE GRÃO DA ESTRUTURA BRUTA DE SOLIDIFICAÇÃO DA LIGA CU-8%SN\*

Juan Marcelo Rojas Arango<sup>1</sup>  
Marcelo Aquino Martorano<sup>2</sup>  
Angelo Fernando Padilha<sup>2</sup>

### Resumo

O refino de grão da estrutura bruta de solidificação da liga Cu-8%Sn com a adição de Cu-50%Zr (inoculante) foi estudado utilizando análise térmica e metalografia quantitativa. Os efeitos da adição de Cu-50%Zr foram analisados nas curvas de resfriamento, no tamanho do grão médio e no calor latente liberado durante a solidificação. Os resultados mostram que as curvas de resfriamento sofrem uma alteração significativa na região da recalescência com a adição do inoculante. Observou-se que adições que resultam em um teor de 0,009% de Zr na liga causaram uma redução do tamanho médio de grão de até 90%. Algumas evidências parecem indicar que o mecanismo de inoculação causado pela adição de Cu-50%Zr é o surgimento no banho líquido de partículas de ZrC, sobre as quais ocorre a nucleação heterogênea da fase Cu- $\alpha$ .

**Palavras-chave:** Refino de grão; Inoculação de ligas de cobre; Análise térmica.

### STUDY OF THE GRAIN REFINEMENT OF THE AS-CAST STRUCTURE OF A Cu-8%Sn ALLOY

#### Abstract

Grain refinement of the as-cast macrostructure of a Cu-8%Sn alloy by the addition of Cu-50%Zr (inoculant) was examined using thermal analysis and quantitative metallography. The effects of inoculant addition on the cooling curves, grain size, and latent heat of solidification were investigated. The results show that the cooling curves change significantly with the inoculant addition in the recalescence region. Additions of 0.009% Zr causes a decrease in the average grain size of up to 90%. Some evidence seems to indicate that the inoculation mechanism is the precipitation in the liquid bath of ZrC particles, on which heterogeneous nucleation of Cu- $\alpha$  phase occurs.

**Keywords:** Grain refinement; Copper alloys inoculation; Thermal analysis.

<sup>1</sup> Professor do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade de Antioquia, Medellín, Colômbia.

<sup>2</sup> Professor, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

Os mecanismos que causam o refino de grão da estrutura bruta de solidificação após o tratamento de inoculação estão bem estabelecidos para ligas de alumínio [1]. Segundo estes mecanismos, após a adição de ligas-mãe ao banho líquido, uma quantidade significativa de partículas sólidas que funcionam como potentes sítios (substratos) para nucleação heterogênea do sólido é dispersa no banho. No entanto, os estudos de inoculação de ligas de cobre são escassos, de caráter tecnológico e muitas vezes inconclusivos. Os poucos trabalhos científicos existentes são, na sua maioria, de caráter tecnológico, onde várias adições de elementos são testadas e a ocorrência ou não do refino de grão verificada. Não se observa uma investigação mais profunda para esclarecer os mecanismos fundamentais, dificultando o desenvolvimento de inoculantes comerciais para ligas de cobre.

O objetivo principal do tratamento de inoculação em metais líquidos é incrementar o número de núcleos de grãos no interior do líquido e conseqüentemente, diminuir ou refinar o tamanho de grão médio final [2]. Existem diversos benefícios na prática de refinamento de grão, como o aumento da resistência mecânica, acabamento superficial uniforme, distribuição homogênea dos constituintes da liga e a diminuição de tensões residuais resultantes da solidificação [3,4]. As propriedades de fundição das ligas de cobre, particularmente aquelas do sistema Cu-Sn-Zn, são também melhoradas através da inoculação do banho líquido. Entre estas propriedades, deve-se mencionar o desaparecimento das trincas a quente e o aumento da fluidez [5].

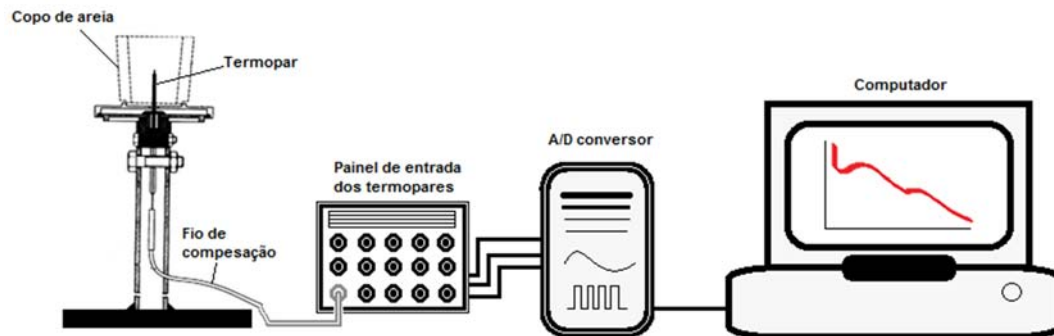
Durante a nucleação e crescimento dos núcleos de sólido, o calor latente de transformação sólido-líquido é liberado. A quantidade de energia liberada depende da quantidade de cristais e da sua velocidade de crescimento [6]. Estes eventos energéticos associados à solidificação podem ser analisados a partir das curvas de resfriamento obtidas experimentalmente no interior do metal durante a solidificação. Esta técnica é conhecida como análise térmica [7].

O presente trabalho tem como objetivo identificar e estudar a partir da análise térmica e metalografia quantitativa os mecanismos fundamentais de inoculação e refinamento de grão da estrutura bruta de solidificação da liga Cu-8%Sn com adições da liga Cu-50%Zr.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Uma liga de composição nominal Cu-8%Sn foi produzida utilizando cobre eletrolítico (99,9%Cu) e estanho eletrolítico grau A (99,92%). As cargas foram colocadas em cadinhos de grafite e fundidas em forno de resistências tipo mufla com atmosfera controlada de N<sub>2</sub>. Posteriormente o metal líquido foi desoxidado com a liga Cu-15%P para atingir um teor nominal de 0,025%P. Foram realizados dois experimentos, um sem adição e outro com adição do Cu-50%Zr ao banho líquido objetivando um teor nominal de Zr de 0,08% (8). O líquido foi mantido a uma temperatura de 1200 °C e logo vazado num sistema de solidificação, constituído basicamente de um molde no formato de copo (diâmetro 31mm, comprimento 53mm) produzido em areia-shell (Ecil – Carbontip K), contendo no seu centro um termopar do tipo K (Cromel-Alumel) com a junta de medida exposta. O termopar foi conectado a um sistema de aquisição de dados para registrar a curva de resfriamento durante o experimento (Figura 1). Os lingotes cilíndricos obtidos nos experimentos foram cortados longitudinalmente e a seção foi preparada a partir de procedimentos metalográficos tradicionais. Esta seção foi utilizada para: revelar a macroestrutura dos grãos e

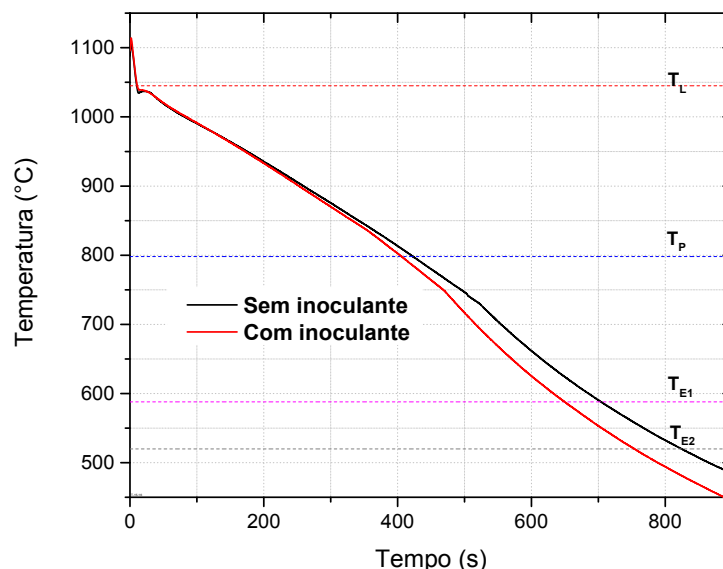
medir o tamanho médio a partir dos procedimentos constando da norma ASTM E112-73.



**Figura 1.** Sistema de solidificação composto por um molde de areia-shell com uma cavidade cilíndrica e um sistema de aquisição de dados de temperatura.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

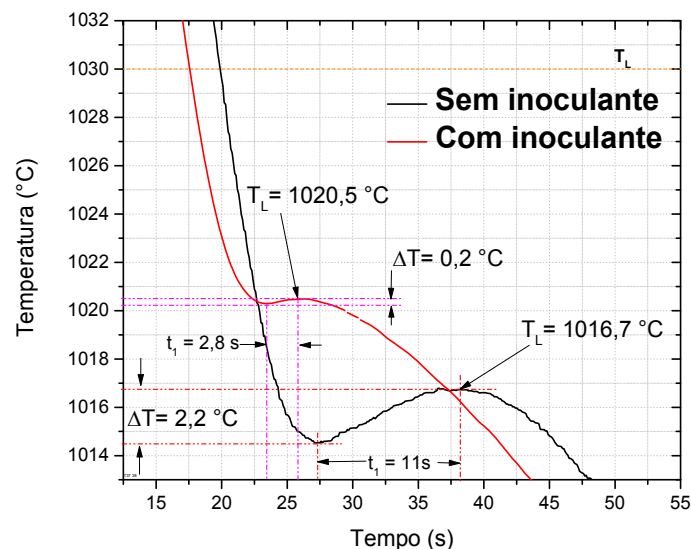
As curvas de resfriamento obtidas através da metodologia descrita no item anterior foram analisadas. A Figura 2 apresenta as curvas de resfriamento obtidas no ensaio sem e com a adição de Cu-50%Zr (inoculante). Nas curvas estão indicadas as temperaturas: *liquidus* ( $T_L$ ), peritética ( $T_P$ :  $\alpha + L = \beta$ ), eutetóides ( $T_{E1}$ :  $\beta = \alpha + \gamma$ ) e ( $T_{E2}$ :  $\gamma = \alpha + \delta$ ). As curvas mostram uma queda de temperatura inicial seguida de um pequeno patamar (recalescência) que indica o início da solidificação da fase primária (Cu- $\alpha$ ). Percebe-se a existência posterior de diversos desvios muito suaves de inclinação após ~500 s que não parecem indicar claramente algum outro tipo de evento.



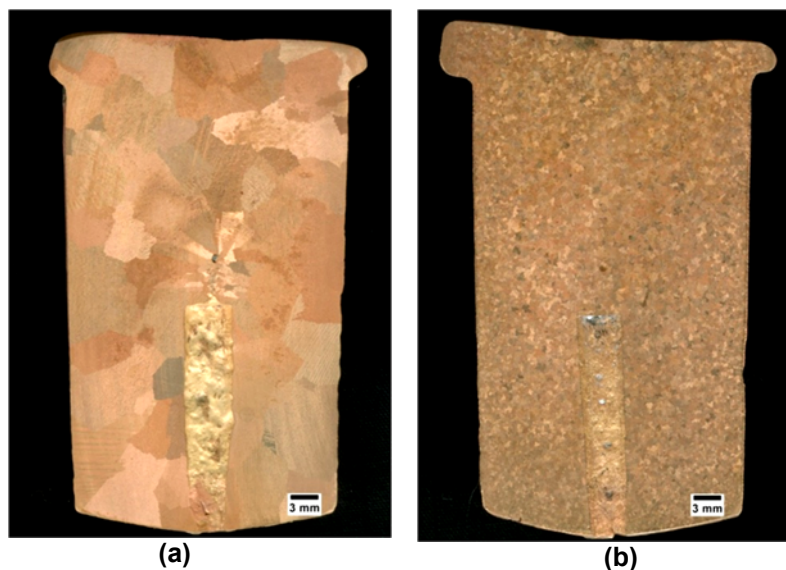
**Figura 2.** Curvas de resfriamento medidas no centro dos lingotes cilíndricos.

A recalescência, definida como o aumento da temperatura observado nas curvas de resfriamento, pode ser vista na Figura 3. O período da recalescência ( $t_1$ ) e o super-resfriamento aparente ( $\Delta T$ ), este último definido como a diferença entre a temperatura máxima e mínima de recalescência, também estão apresentados. As curvas da Figura 3 mostram que a adição de Cu-Zr ao banho causou alteração da

recalescência, evidenciada por uma diminuição do superesfriamento aparente ( $\Delta T$ ) de  $\sim 2^\circ\text{C}$ . Este efeito foi observado por Charbonnier (9) para ligas de alumínio e por [8, 10-12] para ligas de cobre. Os autores notaram que, nos primeiros estágios da solidificação dendrítica, a forma da curva de resfriamento oferece informação relacionada ao tamanho de grão. Quando se adiciona o inoculante, a curva de resfriamento aparece muitas vezes sem a recalescência. Nota-se também que a adição de zircônio elevou a temperatura onde a recalescência tem início. Quando a taxa de resfriamento é mantida constante ( $R$  na Tabela 1), a temperatura onde a recalescência ocorre geralmente aumenta devido a uma maior liberação de calor latente resultante do maior número de grãos em crescimento. O aumento do número de grãos pode ser confirmado nas macrografias da Figura 4. A adição do inoculante (Figura 4 (b)) reduziu o tamanho médio do grão em 90% (Tabela 2). Estes resultados mostram evidências de que a adição de Cu-50%Zr ao banho líquido de Cu-8%Sn causa uma inoculação significativa. Este efeito também foi observado por [8, 10-12].



**Figura 3.** Ampliação das curvas de resfriamento da liga Cu-8%Sn mostrando: a recalescência, o super-resfriamento ( $\Delta T$ ), o período de super-resfriamento ( $t_1$ ) e a temperatura liquidus.



**Figura 4.** Macroestruturas da seção longitudinal das amostras do experimento: a) sem inoculante e b) com inoculante (0,08%Zr). Reagente: Etanol 500ml, FeCl<sub>3</sub> 25g, HCl 15ml.

Nos dois experimentos, a taxa média de resfriamento foi aproximadamente igual a 0,6 °C/s, indicando condições experimentais reproduzíveis. A Tabela 1 reúne os parâmetros obtidos a partir das curvas de resfriamento e as curvas de derivada primeira (inclinação) das curvas de resfriamento. Estão apresentadas: as temperaturas liquidus ( $T_{L\ Qca}$ ) para os teores de Sn de 8,45% e 8,3% obtidos por análise química (espectroscopia de emissão óptica), a temperatura máxima da recalcência ( $T_L$ ) e taxa de resfriamento médio com seu desvio padrão de medida. Os tempos de início de solidificação podem ser determinados no momento em que a curva derivada apresenta um aumento abrupto [7], como mostra a Figura 5b. A taxa de resfriamento decresceu (em módulo) devido ao surgimento de uma nova fase que libera calor latente diminuindo o decréscimo de temperatura. Este critério de determinação da temperatura de início de solidificação, quando aplicado ao experimento sem inoculante indica 1072,5 °C (Figura 5), porém a temperatura liquidus obtida a partir da composição analisada é 1021 °C. Um comportamento similar foi observado para o experimento com inoculante (Tabela 1). Logo, o critério proposto por Barlow e Stefanescu [7] parece indicar um momento anterior ao início da solidificação, onde as temperaturas ainda eram maiores do que as fornecidas pelo diagrama de fases.

**Tabela 1.** Dados extraídos das curvas de resfriamento: taxa de resfriamento médio (R); super-resfriamento aparente ( $\Delta T$ ); período de recalcência ( $t_i$ ); início e fim da solidificação ( $T_s$  e  $T_f$ ), temperatura liquidus obtidas do diagrama de fases Cu-Sn para os teores de Sn observados nas análises químicas ( $T_{L\ Qca}$ ) e a temperatura liquidus obtida a partir da temperatura máxima da recalcência ( $T_L$ ).

Parâmetros	Sem Inoculante	Com Inoculante
$R(^{\circ}C/s)$	$0,60 \pm 0,15$	$0,68 \pm 0,14$
$\Delta T (^{\circ}C)$	2,2	0,2
$t_i (s)$	11	2,8
$T_s (^{\circ}C)$	1072,5	1072
$T_f (^{\circ}C)$	727	745,1
$T_{L\ Qca} (^{\circ}C)$	1021	1024
$T_L (^{\circ}C)$	1016,7	1020,5

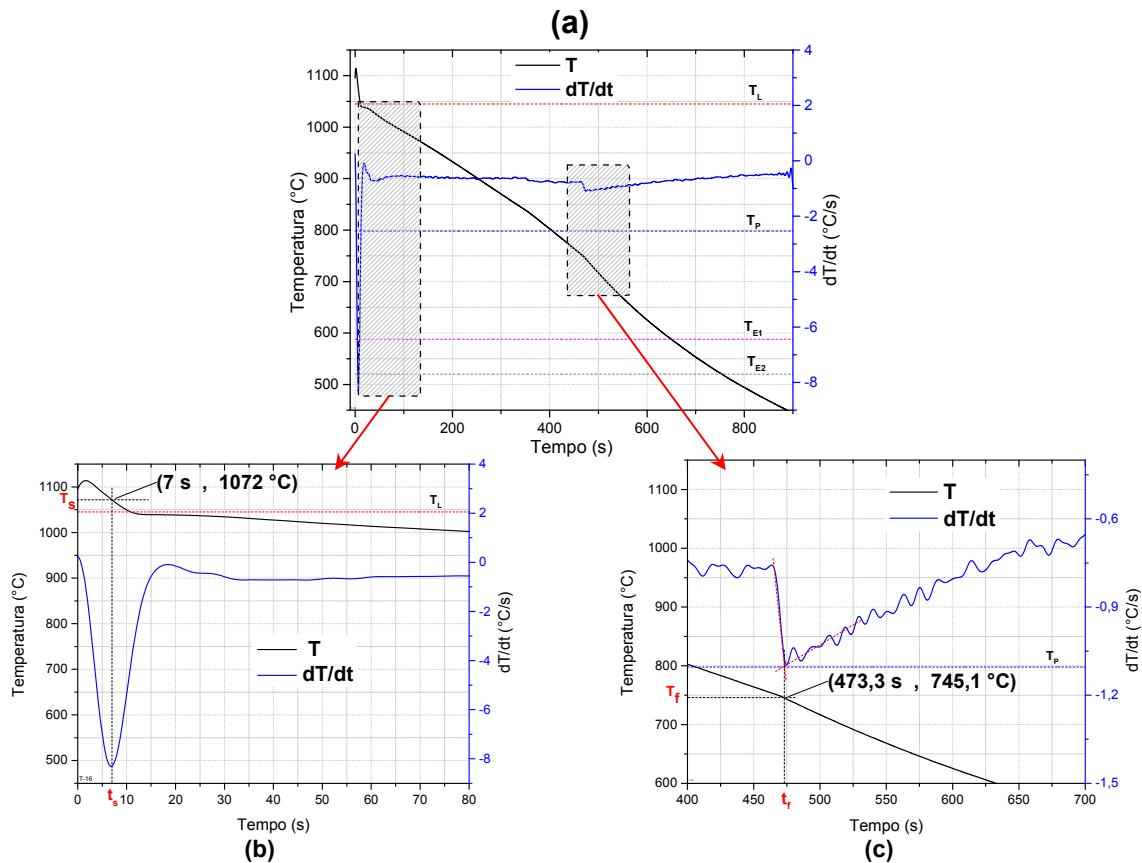
**Tabela 2.** Tamanho de grão medido (TG) e desvio padrão de medida para os lingotes obtidos no presente trabalho. O número de campos (N) medidos também está indicado.

Experimento	TG (mm)	N
Sem Inoculante	$4,1 \pm 0,8$	18
Com Inoculante	$0,48 \pm 0,04$	19

Uma tentativa de identificar os estágios apresentados por Barlow e Stefanescu (7) nas curvas de taxa de resfriamento foi realizada no presente trabalho e está exemplificada na Figura 6(a) para o experimento sem inoculante. Foi possível identificar: (a) o estágio 1, definido como a nucleação e crescimento inicial rápido das dendritas primárias; (b) o estágio 2, como sendo o crescimento dendrítico da parede do molde em direção ao centro; (c) o estágio 3, onde ocorre o espessamento dos braços dendríticos e (d) o estágio 7, onde a solidificação termina. Não foram procuradas outras evidências que comprovassem a existência destes estágios nos experimentos do presente trabalho. Um aspecto da curva de taxa de resfriamento que não apareceu nas curvas apresentadas por Barlow e Stefanescu (7) é um ponto de mínimo entre o estágio 2 e 3, indicados em detalhe na Figura 6(b). Este ponto de mínimo na curva derivada representa um ponto de inflexão na curva de temperatura, ou seja, a concavidade desta curva muda de negativa para positiva.

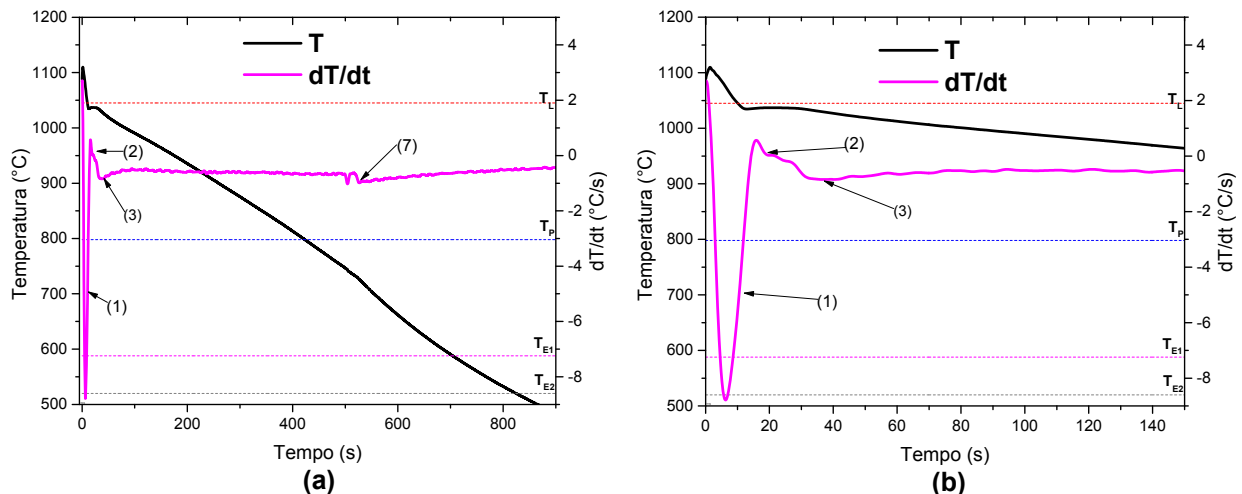


A Figura 7 apresenta uma micrografia obtida em contraste de elétrons retroespalhados no microscópio eletrônico de varredura das amostras extraídas da seção transversal dos lingotes. A imagem evidencia o crescimento dendrítico da fase primária Cu- $\alpha$  nas regiões mais escuras, e as regiões mais claras são ricas no elemento de maior número atômico, ou seja, o Sn.

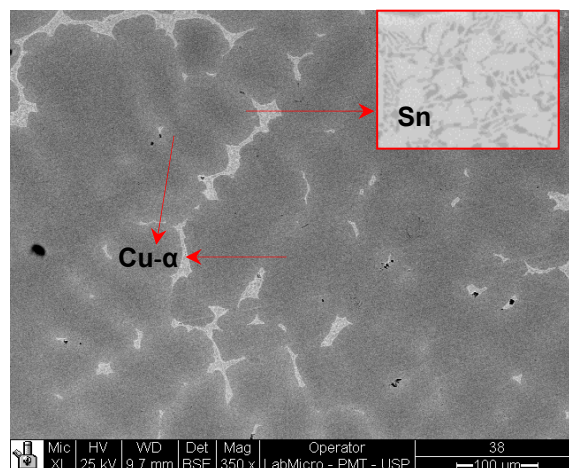


**Figura 5.** (a) Curvas de resfriamento (T) e sua taxa de resfriamento (dT/dt) da liga Cu-8%Sn com inoculante. (b) Aumento do trecho inicial das curvas mostrando a determinação da temperatura de início da solidificação ( $T_s=1072^\circ\text{C}$ ). (c) Aumento do trecho final das curvas mostrando a possível temperatura de final da solidificação ( $T_f=745^\circ\text{C}$ ).

Nas amostras com a adição de inoculante, quando se utilizam maiores aumentos, percebe-se a presença também de algumas partículas de dimensões da ordem de 3  $\mu\text{m}$  ou menores, com formato facetado que não são formadas pelas fases  $\alpha$  ou  $\delta$  do sistema Cu-Sn. Estas partículas podem ser vistas na Figura 8. Numa tentativa de identificar possíveis partículas, foi feita uma análise termodinâmica simples do sistema Cu-Sn com adições de Zr na presença de uma fonte de C. Para os teores de Zircônio de 0,009% encontrados no experimento inoculado, a possível fase poderia ser  $\text{Cu}_9\text{-Zr}_2$  ou ZrC. O espectro de EDS mostra a presença de Zr e Cu, na proporção atômica 1Cu:4Zr, que não pode representar a fase ser  $\text{Cu}_9\text{-Zr}_2$ . Logo, a partícula poderia ser ZrC e o cobre da análise poderia ser um efeito da matriz Cu- $\alpha$ , explicando também o aparecimento de Sn no espectro. A formação do ZrC não é possível ser confirmada pelos espectros de EDS, já que o elemento C não pode ser detectado com precisão por este sistema de microanálises.



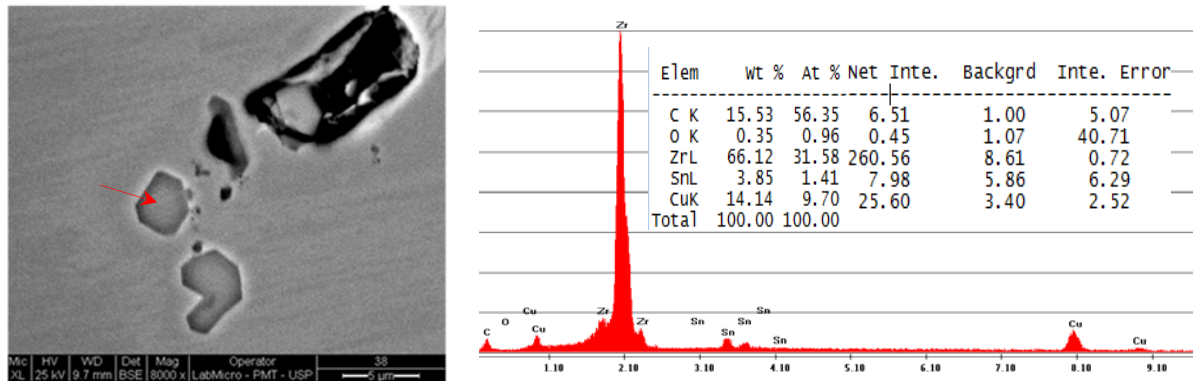
**Figura 6.** Curvas de resfriamento ( $T$ ) sobreposta à curva de taxa de resfriamento ( $dT/dt$ ) do experimento sem inoculante: a) estágios de solidificação apresentados por Barlow e Stefanescu (7), b) aumento do trecho inicial das curvas mostrando em detalhe os estágios de solidificação.



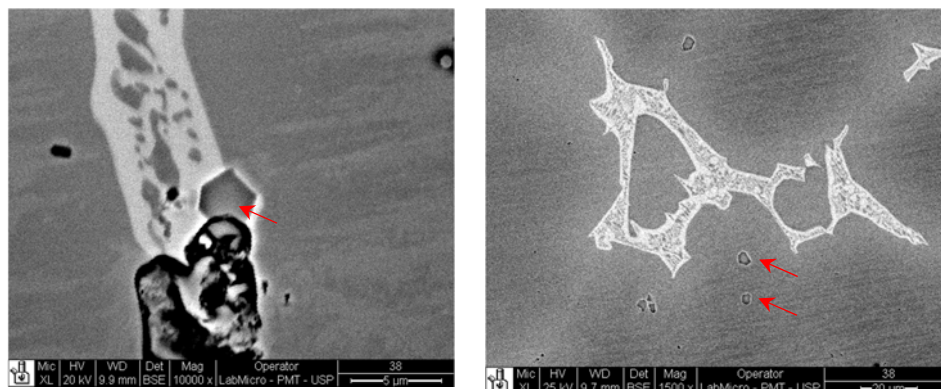
**Figura 7.** Microestrutura obtida em MEV-FEG (contraste de elétron retroespalhados) das seções transversais dos lingotes do experimento EN2-Inoc. Polimento até 0,05  $\mu\text{m}$  com sílica, sem ataque químico.

Diante das evidências obtidas até o momento, considera-se que a hipótese das partículas observadas serem constituídas de ZrC. Estas partículas não foram adicionadas ao banho, mas podem ter sido formadas a partir do Zr dissolvido no banho após a adição de Cu-50%Zr e uma fonte de carbono, que no caso do experimento foi uma cobertura de pó de grafita sobre o banho líquido. Os precipitados de ZrC podem ter funcionado como um substrato para a nucleação heterogênea da fase Cu- $\alpha$ , que é basicamente uma solução sólida de Cu e Sn. Uma evidência que poderia ser utilizada para identificar se uma dada partícula causou a nucleação heterogênea seria o seu posicionamento relativo na estrutura de grãos [14]. Partículas que aparecem no contorno de grão ou na região interdendrítica (Figura 9a) têm pouca probabilidade de terem sido centros de nucleação. Elas podem ter se formado como resultado do acúmulo de soluto na região interdendrítica (microsegregação), mas podem ter se formado no líquido, antes do início da solidificação, e terem sido empurradas para a região de contorno de grão e interdendríticas por porções microscópicas da interface sólido-líquido. Stefanescu [13] mostrou a existência de uma velocidade crítica da interface sólido-

líquido abaixo da qual a partícula é empurrada e acima da qual a partícula é encapsulada no sólido em crescimento. Nas micrografias da amostra inoculada, as partículas facetadas mencionadas anteriormente apareceram no interior do grão (Figura 9b). Estas partículas podem ter funcionado como substrato para a nucleação heterogênea, ou podem simplesmente terem sido encapsuladas durante a solidificação de um grão que nucleou sobre outro tipo de substrato.



**Figura 8.** Fotomicrografia obtida por MEV FEG (contraste de elétron retroespalhados) dos precipitados na liga inoculada. Polimento até 0,05µm com sílica, sem ataque químico (esquerda). Espectros de energia dispersiva de raios-X (EDS) na posição assinalada com a seta.



**Figura 9.** Microestruturas do experimento com inoculante, as imagens apresentam partículas hexagonais na região rica em estanho (a). Partículas no interior do grão, longe dos contornos e da região interdendrítica (b). Imagem obtida no MEV com contraste de elétron retroespalhados. Polimento até 0,05µm com sílica, sem ataque químico.

## 4 CONCLUSÃO

A partir dos resultados do presente trabalho, foi possível concluir que:

1. A adição da liga Cu-50%Zr, obtendo-se um teor final de 0,009%Zr, a um banho líquido de Cu-8%Sn resulta em uma diminuição do tamanho médio de grão da estrutura bruta de solidificação de aproximadamente 90%.
2. Esta adição de Zr resulta também em um desaparecimento da recalescência e em uma redução do super-resfriamento aparente nas curvas de resfriamento medidas durante a solidificação.
3. A determinação da temperatura de início de solidificação a partir das curvas de taxas de resfriamento fornece valores maiores do que as temperaturas *liquidus* dadas pelo diagrama de fases para as ligas examinadas.



## Agradecimentos

Os autores agradecem a bolsa de estudos concedida pela CAPES, ao suporte financeiro da FAPESP (processo nº 2013/08723-1), ao CNPq (processo 311206/2014-0) e à Termomecânica S.A. pelo fornecimento das ligas especiais.

## REFERÊNCIAS

- 1 Spittle JA. Grain refinement in shape casting of aluminium alloys. *International Journal of Cast Metals Research*. 2006;19(4):210-22.
- 2 Maxwell I, Hellawell A. Simple Model for Grain Refinement During Solidification. *Acta Metallurgica*. 1975;23(2):229-37.
- 3 Cibula A, Ruddle RW. The Effect of Grain-Size on the 10-Sile Properties of High-Strength Cast Aluminium Alloys. *Journal of the Institute of Metals*. 1949;76(4):361-76.
- 4 Mondolfo LF. Grain-Refinement in the Casting of Non-Ferrous Alloys. *Jom-J Min Met Mat S*. 1982;34(8):7-.
- 5 Sadayappan M, Cousineau D, Zavadil R, Sahoo M, Michels HT. Grain refinement of permanent mold cast copper base alloys. *AFS Transactions*. 2002;110:505-14.
- 6 Sparkman D, Kearney A. Breakthrough in Aluminum Alloy Thermal Analysis Technology for Process Control. 2001.
- 7 Barlow JO, Stefanescu DM. Computer-Aided Cooling Curve Analysis Revised. *AFS Transactions*. 1997;105(4):349-54.
- 8 Martorano MA, Capocchi JDT. Dendrite structure control in directionally solidified bronze castings. *Int J Cast Metal Res*. 2000;13(1):49-57.
- 9 Charbonnier J. Microprocessor assisted thermal analysis of aluminum alloy structures. *AFS Transactions*. 1984(133):907-22.
- 10 Cibula A. Grain-Refining Additions for Cast Copper Alloys. *J I Met*. 1954;82(11):513-24.
- 11 Couture A, Edwards J, O. Grain refinement of sand cast bronzes and its influence on their properties. *AFS Transactions*. 1973;82:453-61.
- 12 Sadayappan M, Thomson JP, Elboudjaini M, Ping Gu G, Sahoo M. Grain Refinement of Permanent Mold Cast Copper Base Alloys. US Department of Energy, 2005.
- 13 Stefanescu D. Solidification in the presence of a third phase. *Science and Engineering of Casting Solidification, Second Edition*: Springer US; 2009. p. 1-33.
- 14 Cissé J, Kerr HW, Bolling GF. The nucleation and solidification of Al-Ti alloys. *Metall Trans*. 1974;5(3):633-41.
- 15 Backerud SL, Sigworth GK. Recent developments in thermal analysis of aluminum casting alloys. *AFS Transactions*. 1989;64:459-64.