

# INOCULAÇÃO DE BRONZES A PARTIR DE ADIÇÕES DE ZIRCÔNIO\*

Juan Marcelo Rojas Arango<sup>1</sup>  
Thiago Pires Nagasima<sup>2</sup>  
Marcelo de Aquino Martorano<sup>3</sup>  
Angelo Fernando Padilha<sup>3</sup>

## Resumo

O refino de grão da estrutura bruta de solidificação da liga Cu-8%Sn com a adição de Zr foi estudado através da análise térmica e da observação da macro e microestrutura. Os resultados macro e microestruturais mostram que a adição de Zr causa a diminuição do tamanho médio de grão em até 90%. A diminuição do super-resfriamento da recalescência e do período da recalescência, medidos nas curvas de resfriamento, estão correlacionados com a diminuição do tamanho médio de grão causado pela crescente adição de Zr, indicando uma possibilidade de controle do tamanho de grão a partir da análise térmica. A análise da microestrutura das amostras em conjunto com a técnica de extração de precipitados por réplica mostra evidências de que o mecanismo de inoculação é a nucleação heterogênea da fase Cu- $\alpha$  sobre as partículas de ZrC formadas no banho líquido a partir das adições de Zr.

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

## INOCULATION OF BRONZES BY ZIRCONIUM ADDITIONS

### Abstract

Grain refinement of the as-cast macrostructure of a Cu-8%Sn alloy by the addition of Cu-50%Zr (inoculant) was examined by using thermal analysis techniques and macrostructure and microstructure metallography. The results show that the Zr addition causes grain refinement until a 0,16%Zr content. Decreases of the recalescence supercooling and recalescence period were noted, being directly correlated with the grain refinement caused by Zr additions, showing a possibility of grain size control by the cooling curves. The analysis of the microstructure of the inoculated samples and the Replication and Extraction of precipitates technique showed that there is evidence that the inoculation mechanism of Cu-50%Zr addition is the creation of ZrC particles on which occurs heterogeneous nucleation at Cu- $\alpha$  phase.

**Keywords:** Grain refinement; Copper alloy inoculation; Thermal analysis; Heterogeneous nucleation.

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

<sup>2</sup> Engenheiro Metalurgista, Estudante de mestrado no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.

<sup>3</sup> Professor do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

Projetos de engenharia modernos necessitam crescentemente de materiais metálicos com melhores propriedades. Existem diversos benefícios às propriedades na prática de refinamento de grão de ligas metálicas, como o aumento da resistência mecânica, acabamento superficial uniforme, distribuição homogênea dos constituintes da liga e a diminuição de tensões residuais resultantes da solidificação (1), (2). Em ligas do sistema Cu-Sn-Zn, o refino de grão também resulta em uma maior fluidez para fundição e na diminuição das trincas a quente (3). Entre as alternativas para o refino de grão está a inoculação, que visa incrementar o número de núcleos de grãos no interior do metal líquido e assim diminuir o tamanho de grão médio final (4).

Os mecanismos que causam a diminuição do tamanho médio de grão da estrutura bruta de solidificação após o tratamento de inoculação de ligas de alumínio estão bem estabelecidos (5). Segundo estes mecanismos, após a adição de determinadas adições ao banho líquido, uma quantidade significativa de partículas sólidas que funcionam como potentes sítios (substratos) para a nucleação heterogênea do sólido é introduzida. No caso das ligas de cobre há poucos estudos, a maioria de caráter tecnológico, onde várias adições de elementos são testadas (muitas vezes simultaneamente) e a ocorrência ou não do refino é verificada. Assim, os mecanismos básicos da inoculação de ligas de cobre são pouco conhecidos, dificultando o desenvolvimento de inoculantes.

A transformação de fase sólido-líquido (nucleação e crescimento de núcleos de sólido) libera calor latente. A quantidade de energia liberada desta forma depende da quantidade de cristais e da velocidade de seu crescimento (6). Através da técnica conhecida como análise térmica essa liberação de energia pode ser analisada a partir das curvas de resfriamento obtidas experimentalmente durante a solidificação (7). Alguns parâmetros quantitativos podem ser extraídos das curvas e teoricamente poderiam ser correlacionados com o tamanho de grão médio. Novamente, não há trabalhos na literatura que examinaram esta correlação para ligas de cobre.

O presente trabalho tem como objetivo estudar o refinamento de grão a partir de adições de Zr a banhos líquidos de uma liga de composição nominal Cu-8%Sn. As amostras obtidas após a solidificação desta liga serão caracterizadas por meio das macroestruturas, de imagens de microscopia óptica e eletrônica e de microanálises. O processo de solidificação das amostras será acompanhado por análise térmica das curvas de resfriamento.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Ligas de composição nominal Cu-8%Sn foram produzidas utilizando cobre eletrolítico (99,9%Cu) e estanho eletrolítico grau A (99,92%Sn). As cargas foram colocadas no interior de um cadinho de grafita, com tampa de grafita, cobertura de grafite em pó de alta pureza (99,9%C) e fundidas em um forno do tipo mufla, com uma atmosfera protetora de argônio. As cargas já fundidas foram então desoxidadas com a adição de 0,025%P a partir de uma liga Cu-15%P. Em cada carga, com o banho líquido a uma temperatura de 1250°C, foi feito um vazamento parcial de um lingote para análises química e metalográfica no sistema de solidificação que será descrito a seguir. Ao restante da carga fundida, foi adicionada uma liga de Cu-50%Zr para se atingir o teor nominal de Zr desejado, conforme a tabela 1. Após adição, esta carga foi mantida no forno por aproximadamente 35 minutos para atingir

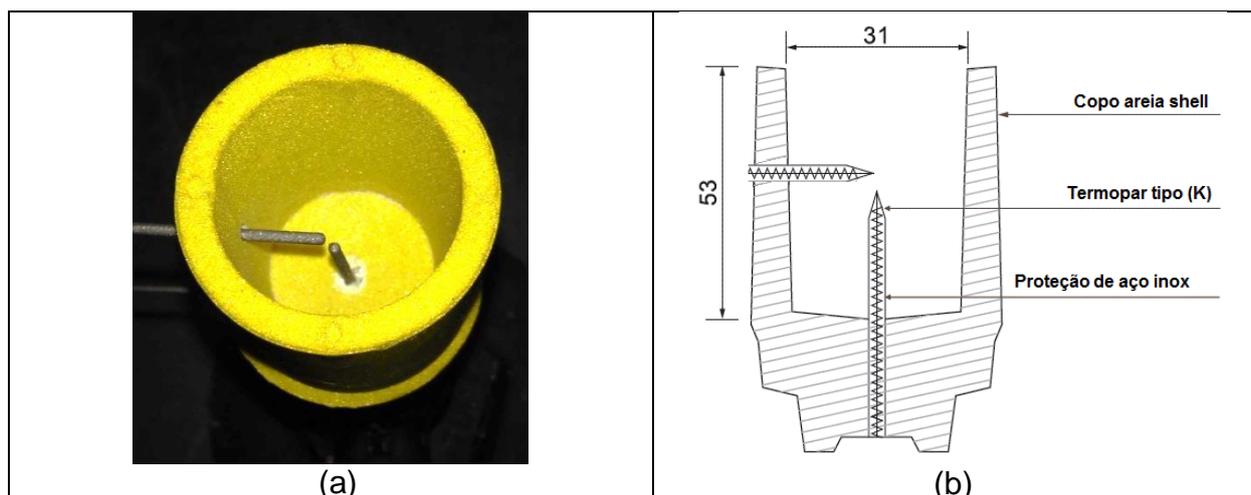
novamente 1250°C. Finalmente, o banho foi agitado vigorosamente com a utilização de uma barra de grafite e vazado no sistema de solidificação.

O sistema de solidificação (figura 1) foi constituído por um copo cilíndrico de areia-shell descartável (Ecil – Carbontip K), contendo em seu centro dois termopares do tipo K (Cromel-Alumel) com isolamento mineral e protegido por uma bainha de aço inox 310, de diâmetro igual a 1,5mm. Os termopares foram protegidos com duas camadas de tinta: uma camada isolante de tinta Firit 5 e a outra de tinta de grafite Dycote 11, ambas produzidas pela Foseco.

**Tabela 1.** Teores nominais de Sn, Zr e P de cada experimento e suas siglas

Sigla	%Sn	%Zr	%P
Cu8Sn0Zr	8	-	0,025
Cu8Sn0,04Zr	8	0,04	0,025
Cu8Sn0,08Zr	8	0,08	0,025
Cu8Sn0,12Zr	8	0,12	0,025
Cu8Sn0,16Zr	8	0,16	0,025
Cu8Sn0,24Zr	8	0,24	0,025
Cu8Sn0,32Zr	8	0,32	0,025
Cu8Sn0,40Zr	8	0,40	0,025

Condições das séries de experimentos com as respectivas siglas de identificação, contendo os teores nominais de Sn, Zr e P.



**Figura 1.** Sistema de solidificação: (a) Copo de areia shell descartável posicionado sobre a base do pedestal; (b) Representação esquemática do copo descartável e os termopares. Medidas em mm.

O sistema de aquisição de dados, mostrado na figura 2 (8), é composto por um computador com o software LabView (National Instruments) instalado, uma placa de conversão analógico-digital com resolução de 16 bits (National Instruments) e de um condicionador de sinais. Os dois termopares foram conectados ao sistema de aquisição por meio de fios de compensação blindados com trança metálica. O sistema registrou os sinais de tensão emitidos pelo termopar, posteriormente convertidos para temperatura, a uma taxa de 10 medidas por segundo.

Os lingotes cilíndricos obtidos nos experimentos foram cortados longitudinalmente e uma das metades preparada através de técnicas metalográficas tradicionais e posteriormente atacadas para revelar a macroestrutura (500mL de etanol; 25g de FeCl<sub>3</sub>; 15mL de HCl). A medida do tamanho médio de grão foi conduzida através do método do intercepto circular segundo a norma ASTM E112-73.

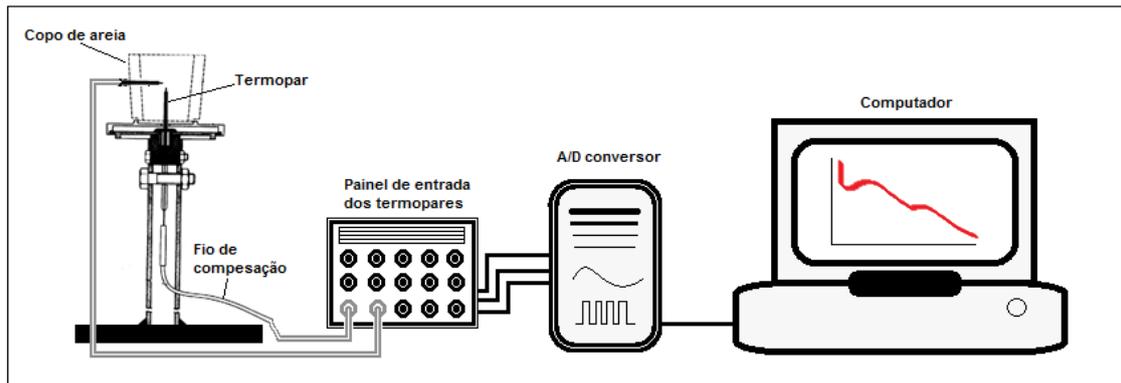


Figura 2. Desenho esquemático do sistema de solidificação e o sistema de aquisição de dados.(8).

As amostras para observação em microscópio foram preparadas através de técnicas metalográficas tradicionais, sem a utilização de ataque químico. Para análise dos precipitados observados na estrutura, foi também utilizada a técnica de extração de precipitados por réplica com filme de carbono (9).

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Efeito das adições de Zircônio na Macroestrutura de Grãos do Cu-8%Sn

A figura 3 apresenta as macroestruturas de grãos das amostras dos experimentos descritos na tabela 1. Pode-se verificar que a adição de Zr diminuiu o tamanho médio de grão e que, quanto maior a adição, menor este tamanho de grão.

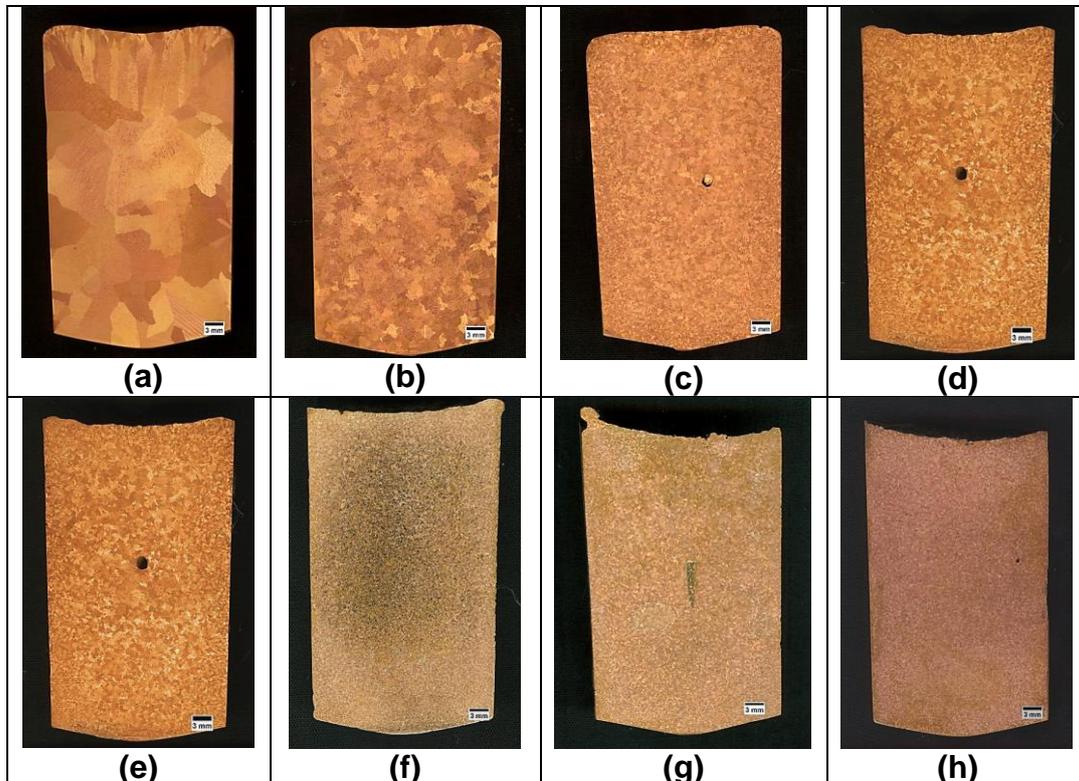


Figura 3. Macroestruturas da seção transversal da série dos experimentos com adição crescente de Zr: a) Cu8Sn0Zr, (b) Cu8Sn0,04Zr, (c) Cu8Sn0,08Zr, (d) Cu8Sn0,12Zr, (e) Cu8Sn0,16Zr, (f) Cu8Sn0,24Zr, (g) Cu8Sn0,32Zr e (h) Cu8Sn0,4Zr.

A figura 4 mostra as medidas de tamanho de grão médio em função do teor nominal de Zr, também indicando a redução de tamanho mencionada. Nota-se que não há mudanças na ordem de grandeza do tamanho médio de grão para adições acima de 0,08%Zr.

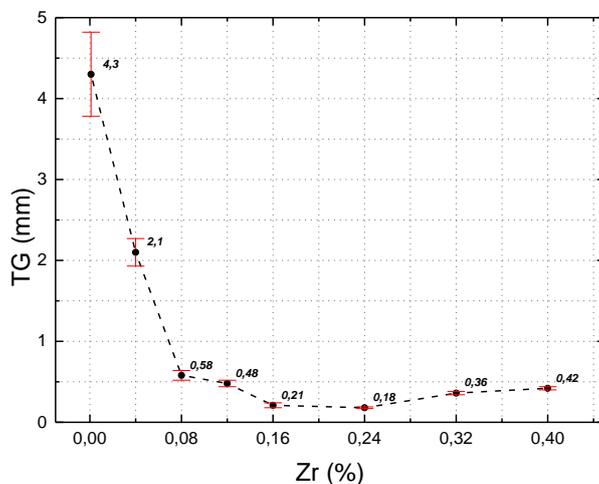


Figura 4. Curva de tamanho de grão médio para diferentes adições nominais de Zr.

### 3.2 Análise Térmica

A figura 5 mostra as curvas de resfriamento do termopar central (figura 1a) para cada experimento com diferentes adições de Zircônio. Nas curvas há a indicação das seguintes temperaturas de transformação do sistema binário Cu-Sn: liquidus ( $T_L$ ), peritético ( $T_P$ :  $\alpha + L = \beta$ ) e eutetóides ( $T_{E1}$ :  $\beta = \alpha + \gamma$ ) e ( $T_{E2}$ :  $\gamma = \alpha + \delta$ ). As curvas apontam que inicialmente a temperatura decresce rapidamente, seguida de um pequeno patamar, que indica o início da solidificação da fase  $\alpha$  (primária).

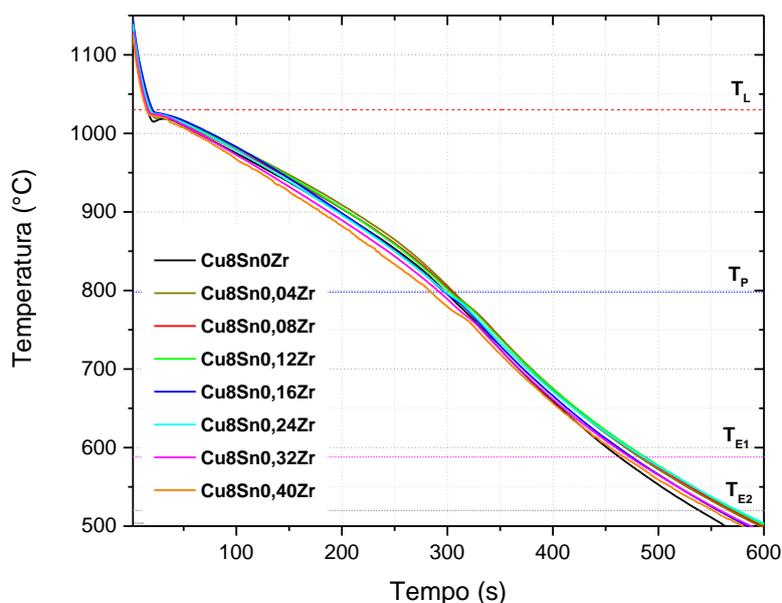
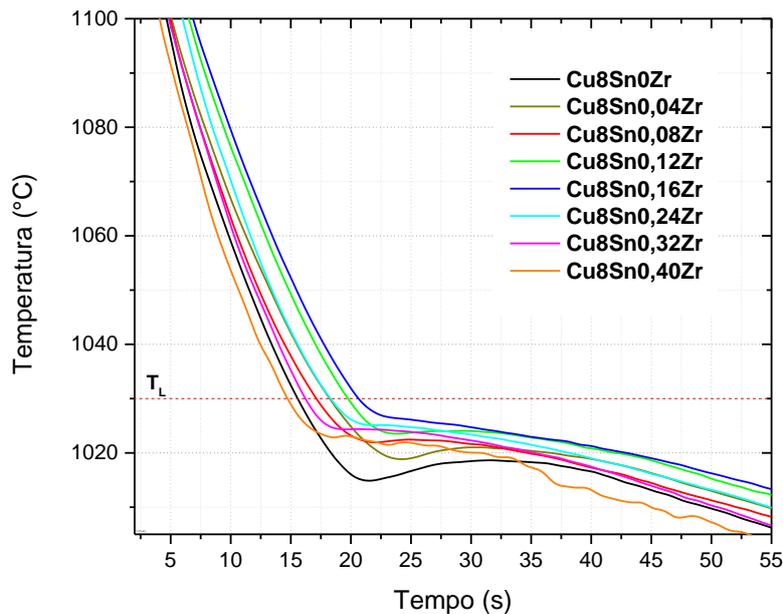


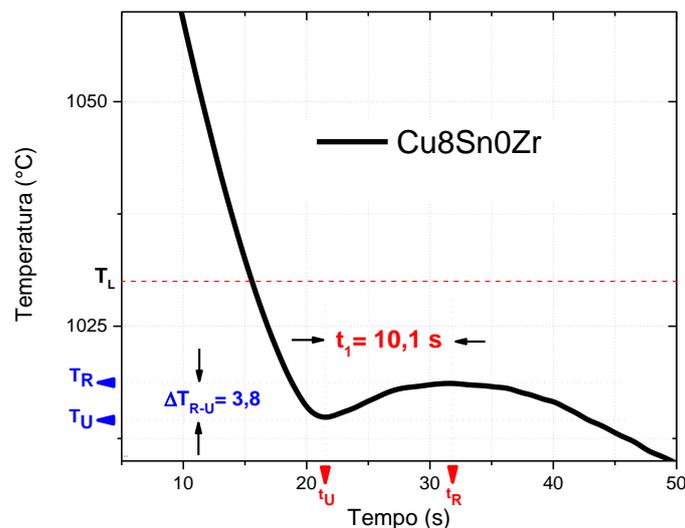
Figura 5. Curvas de resfriamento.

A figura 6 mostra em detalhes as curvas de resfriamento na região da recalescência, que é definida como o aumento de temperatura observado em curvas de resfriamento. Nota-se que a adição de Zr elevou a temperatura de início da recalescência. O aumento no número de grãos resultante da adição de Zr ocasiona uma maior taxa de liberação de calor latente com o tempo, elevando a temperatura de mínimo. Charbonnier (11) obteve resultados semelhantes em ligas de alumínio, associando a redução do tamanho da recalescência com a diminuição do tamanho de grão. Alguns autores (12-15) observaram que, nos primeiros estágios da solidificação dendrítica, a forma da curva de resfriamento pode ser relacionada com o tamanho de grão.



**Figura 6.** Recalescência observada nas curvas de resfriamento.

A figura 7 apresenta a curva de recalescência do experimento Cu8Sn0Zr em detalhe, esquematizando como foram extraídos os parâmetros apresentados na tabela 2. Nesta figura foram definidos: o período de recalescência ( $t_1$ ); o tamanho da recalescência ( $\Delta T_{R-U}$ ), dado pela diferença entre as temperaturas de máxima ( $T_R$ ) e de mínimo ( $T_U$ ). Além disso, também estão apresentados  $R_L$ , que é a taxa de resfriamento antes do início da recalescência, na temperatura líquida, e o parâmetro  $R_m$ , que é a taxa de resfriamento média entre a temperatura líquida  $T_L$  e a temperatura do peritético  $T_P$ . Observa-se que a taxa de resfriamento  $R_m$  é aproximadamente  $0,8^\circ\text{C/s}$  para todos os experimentos, sugerindo então que os experimentos apresentam reprodutibilidade.



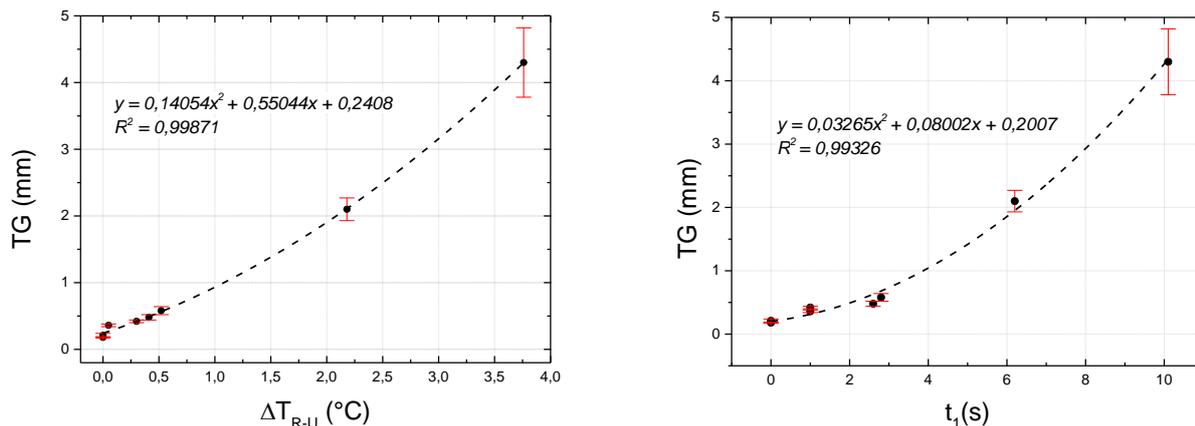
**Figura 7.** Ampliação da curva de resfriamento na região da recalescência do experimento Cu8Sn0Zr, mostrando o super-resfriamento da recalescência ( $\Delta T_{R-U}$ ), o período da recalescência ( $t_1$ ) e a temperatura líquida,  $T_L$ .

**Tabela 2.** Parâmetros extraídos da ampliação das curvas de resfriamento

Parâmetro	Cu8Sn 0Zr	Cu8Sn 0,04Zr	Cu8Sn 0,08Zr	Cu8Sn 0,12Zr	Cu8Sn 0,16Zr	Cu8Sn 0,24Zr	Cu8Sn 0,32Zr	Cu8Sn 0,40Zr
$R_m$ (°C/s)	-0,82	-0,81	-0,81	-0,82	-0,84	-0,83	-0,84	-0,86
$R_L$ (°C/s)	-4,14	-3,34	-3,24	-2,98	-2,35	-2,76	-3,41	-3,32
$T_U$ (°C)	1014,9	1018,9	1021,9	1023,5	1026,5	1025,1	1024,3	1022,9
$T_R$ (°C)	1018,6	1021,0	1022,5	1023,9	0	0	1024,4	1023,1
$\Delta T_{R-U}$ (°C)	3,8	2,2	0,5	0,4	0	0	0,1	0,3
$t_1$ (s)	10,1	6,2	2,8	2,6	0	0	1	1

Parâmetros extraídos da ampliação das curvas de resfriamento obtidas nos experimentos de refinamento mostrando: o super-resfriamento aparente ( $\Delta T$ ) e o período de recalescência ( $t_1$ ) e a temperatura.

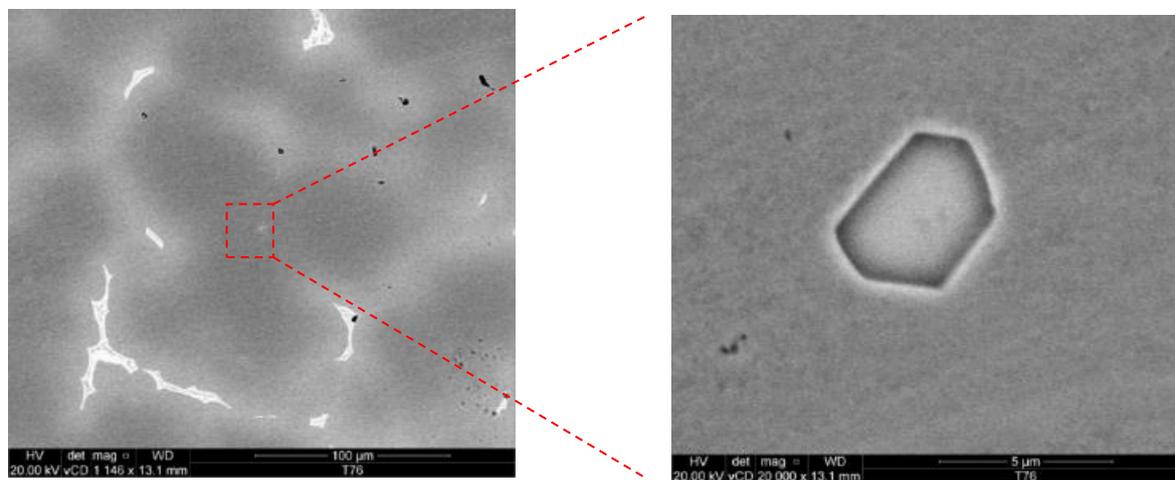
O tamanho da recalescência ( $\Delta T_{R-U}$ ) e o período de recalescência ( $t_1$ ) foram graficados conjuntamente com o tamanho de grão médio correspondente ao ensaio em que as curvas de resfriamento foram coletadas e estão mostrados na figura 8. Nota-se claramente que uma diminuição de  $\Delta T_{R-U}$  e de  $t_1$  indicam uma diminuição do tamanho de grão. Pode-se verificar também que a correlação entre o tamanho de grão e estes parâmetros é excelente ( $R^2 > 0,99$ ), indicando a possibilidade do controle do tamanho de grão a partir da análise térmica, que é uma prática muito utilizada na indústria de fundição de ligas de Al. Verifica-se que o tamanho da recalescência indicado por aumento da quantidade de Zr adicionado diminuiu o tamanho da recalescência, indicado por ( $\Delta T_{R-U}$ ) e ( $t_1$ ), praticamente é nulo para os menores tamanhos médios de grão. Um comportamento semelhante foi observado por Sadayappan et al. (14) com adição de B para refinamento do grão em ligas Cu-36%Zn-0,3%Sn-1,5%Pb.



**Figura 8.** Tamanho de grão médio em função de parâmetros extraídos da recalescência da curva de resfriamento.

### 3.3 Análise Microestrutural

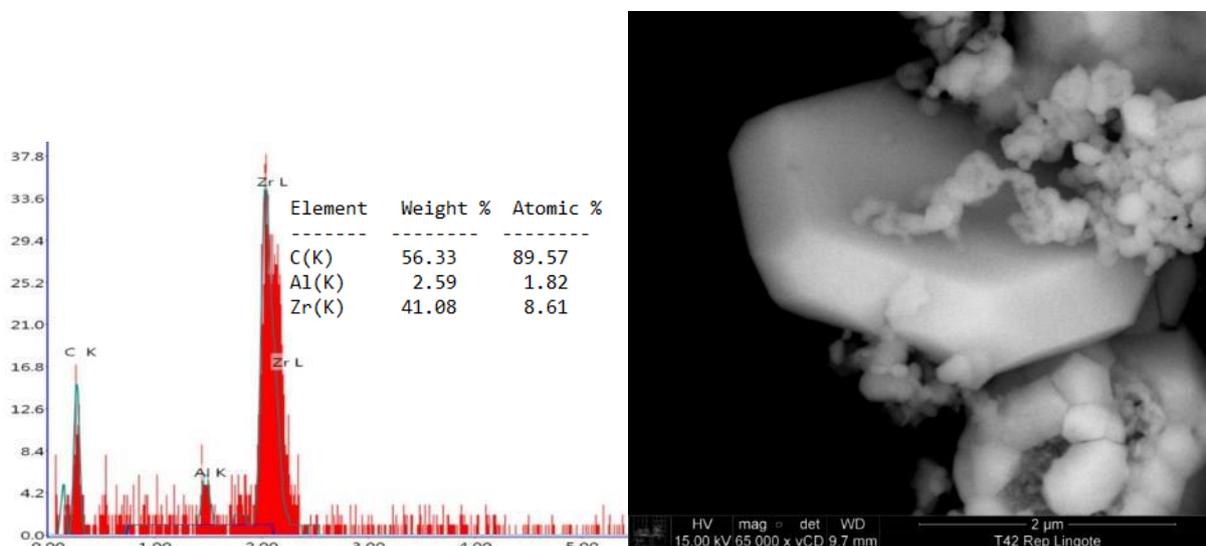
Na microestrutura das amostras onde houve a adição de Zr, ocorreu o aparecimento de precipitados facetados, em sua maioria com formato de disco hexagonal. A figura 9 apresenta um formato típico de precipitado encontrado nas amostras. O aumento da adição de Zr ao banho não parece causar diferenças significativas na forma ou tamanho dos precipitados. A análise dos espectros de microanálise por dispersão de energia (EDS) mostrou que o Zr é o elemento preponderante nestes precipitados, porém aparecem também os picos das energias características do Cu e/ou C.



**Figura 9.** Microestruturas do experimento Cu8Sn0,08Zr mostrando uma partícula no interior do grão, longe dos contornos e da região interdendrítica e uma partícula na região interdendrítica. Imagem obtida em MEV-FEG com contraste de elétrons retroespalhados.

A energia dos fótons do C é detectada com dificuldade pelos detectores do equipamento de microanálise utilizado, sendo então inconclusivo. O Cu também detectado pode ser um efeito da matriz, devido ao tamanho reduzido dos precipitados. Para tentar eliminar o efeito da matriz, uma amostra do experimento Cu8Sn0,08Zr foi submetida ao processo de extração por réplica em filme de carbono, sendo o resultado mostrado na figura 10. O espectro de EDS apresentado ao utilizar essa técnica apresenta partículas ricas em Zr, porém sem a presença de Cu, dando uma forte evidência de que o Cu apresentado nos espectros de

microanálise anteriores era proveniente da matriz. Ainda nada pode ser concluído sobre a presença de C, pois o pico relativo à energia deste elemento pode ser originário do filme de carbono utilizado na técnica de extração por réplica. Entretanto, uma hipótese formulada é a de que os precipitados sejam formados de ZrC. Uma análise mais detalhada está sendo conduzida para uma melhor identificação do material deste precipitado. Acredita-se que este precipitado seja o responsável pela inoculação das ligas quando o Zr foi adicionado, pois o seu aparecimento sempre coincidiu com o efeito de refino de grão. O mecanismo proposto no presente trabalho para a inoculação observada é a nucleação heterogênea da fase  $Cu\alpha$  sobre as partículas de ZrC formadas a partir do Zr adicionado e do C presente na cobertura do banho líquido. Em experimentos preliminares notou-se que o refino de grão não ocorria com a adição de Zr quando a cobertura de pó de grafita não era utilizada, sugerindo o mecanismo que está sendo proposto neste trabalho.



**Figura 11.** Precipitados na superfície do filme de carbono. Imagem eletrônica e espectro de energia dispersiva de raios-X (EDS). Experimento  $Cu_8Sn_{0,08}Zr$ .

#### 4 CONCLUSÃO

A partir dos resultados e discussões apresentados, as seguintes conclusões foram obtidas:

- 1) A adição de Zr na faixa entre 0,04% e 0,4% na presença de carbono na forma de grafita em pó sobre banhos líquidos de composição nominal  $Cu-8\%Sn$  causa a diminuição do tamanho médio de grão em até 90%.
- 2) Obteve-se um teor ótimo nominal de 0,08% de Zr para se refinar uma liga de composição nominal de  $Cu-8\%Sn$  na presença de C, resultando um tamanho médio de grão de 210 $\mu m$ .
- 3) A adição de Zr resulta em uma diminuição do super-resfriamento da recalescência ( $\Delta T_{R-U}$ ) e do período da recalescência ( $t_1$ ) nas curvas de resfriamento medidas durante a solidificação de ligas  $Cu-8\%Sn$ .
- 4) A diminuição do super-resfriamento da recalescência ( $\Delta T_{R-U}$ ) e do período da recalescência ( $t_1$ ) indica uma diminuição do tamanho médio do grão causado pela

crescente adição de Zr à liga Cu-8%Sn, correlação que pode ser utilizada para controlar o tamanho de grão a partir da análise térmica.

5) A análise da microestrutura das amostras inoculadas e de seus precipitados, além da análise do precipitado utilizando a técnica de extração por réplica em filme de carbono, mostram indícios de que o mecanismo de inoculação é a nucleação heterogênea da fase  $Cu\alpha$  sobre precipitados contendo teores significativos de Zr.

## 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), à Termomecânica S.A. e à Paranapanema S.A. pelas ligas fornecidas.

## REFERÊNCIAS

- 1 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.
- 2 Mondolfo LF. Grain-Refinement in the Casting of Non-Ferrous Alloys, *Jom-J Min Met Mat S*. 1982;34(8):7-.
- 3 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.
- 4 Maxwell I, Hellawell A. Simple Model for Grain Refinement During Solidification. *Acta Metallurgica*. 1975;23(2):229-37.
- 5 Spittle JA. Grain refinement in shape casting of aluminium alloys. *International Journal of Cast Metals Research*. 2006;19(4):210-22.
- 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 Arango JMR, Martorano MA, Padilha AF. Estudo do refino de grão da estrutura bruta de solidificação da liga Cu-8%Sn. 70º Congresso Anual da ABM – Internacional.
- 9 Williams DB, Carter CB. *Transmission electron microscopy: A textbook for materials science*. 2ª Edição. New York: Springer; 2009.
- 10 Jones GP, Pearson J. Factors affecting grain refinement of aluminium using titanium and boron additives. *Metallurgical Transactions B-Process Metallurgy*. 1976;7(2):223-34.
- 11 Charbonnier J. Microprocessor assisted thermal analysis of aluminum alloy structures. *AFS Transactions*. 1984(133):907-22.
- 12 Cibula A. Grain-Refining Additions for Cast Copper Alloys. *J I Met*. 1954;82(11):513-24.
- 13 Couture A, Edwards J, O. Grain refinement of sand cast bronzes and its influence on their properties. *AFS Transactions*. 1973;82:453-61.
- 14 Sadayappan M, Thomson JP, Elboudjaini M, Ping Gu G, Sahoo M. Grain Refinement of Permanent Mold Cast Copper Base Alloys. US Department of Energy, 2004.
- 15 Martorano MA, Capocchi JDT. Dendrite structure control in directionally solidified bronze castings. *Int J Cast Metal Res*. 2000;13(1):49-57.