FERNANDO TAKASHI MASSUCADO RODRIGUES DA SILVA

INFLUÊNCIA DO C, Zr e P NO REFINO DE GRÃO DE LIGAS DE COBRE

SÃO PAULO
2019

FERNANDO TAKASHI MASSUCADO RODRIGUES DA SILVA

INFLUÊNCIA DO C, Zr e P NO REFINO DE GRÃO DE LIGAS DE COBRE

SÃO PAULO
2019

FERNANDO TAKASHI MASSUCADO RODRIGUES DA SILVA

INFLUÊNCIA DO C, Zr e P NO REFINO DE GRÃO DE LIGAS DE COBRE

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. Dr. Marcelo de Aquino Martorano

SÃO PAULO

2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catalogação-na-publicação

Silva, Fernando Takashi Massucado Rodrigues da
INFLUÊNCIA DO C, Zr e P NO REFINO DE GRÃO DE LIGAS DE COBRE / F. T. M. R. Silva -- São Paulo, 2019.
132 p.

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

1.Inoculação 2.Cobre 3.Bronze 4.Estanho 5.Refino de Grão I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, professor Doutor Marcelo de Aquino Martorano, pela orientação e paciência para que este trabalho fosse desenvolvido.

Ao corpo técnico do Departamento de Metalurgia e de Materiais, aos professores de outros laboratórios, aos professores de outros departamentos e aos pós-graduandos, em especial os do Grupo de Pesquisa em Soldagem e Junção ao me permitir o uso dos equipamentos (projeto Petrobrás 0050.0086316.13.9) e LAREX, por tornar possível e viável a execução de todas as etapas dos experimentos. Ao Dr. Daniel Luiz Rodrigues Junior pelo tempo e ajuda disponibilizado no MEV.

À empresa Dacota Cabos Elétricos, em especial ao Luís Castilho, Mário Castilho e Família, pela doação de material para a conclusão deste trabalho de pesquisa, e por acreditar na pesquisa e, principalmente no valor da pesquisa.

Aos queridos amigos próximos, principalmente o Valmir B. Martins pela paciência, apoio, ajuda e suporte para que este texto fosse concluído, no auxílio com os experimentos e, claro, em todo o processo acadêmico pelo qual estou passando.

Em especial à Patricia dos Santos Cezarini pelo apoio, desde o início deste mestrado, auxiliando, acreditando em minha pessoa e oferecendo suporte para seguir em frente.

RESUMO

As ligas de cobre são amplamente utilizadas devido a diversas propriedades como: excelentes condutividades térmica e elétrica; alta resistência à corrosão; boa resistência mecânica; resistência à fadiga e facilidade na fabricação. Algumas propriedades mecânicas e de fundição dessas ligas podem ser otimizadas com o controle da estrutura bruta de solidificação por meio da inoculação e do refino de grão dos materiais fundidos. Estudos prévios mostraram que as ligas Cu-Sn podem ser refinadas com a adição de Zr, C e P ao banho líquido, pois esses elementos são capazes de formar partículas facetadas que agem como núcleo para a nucleação heterogênea. Nas ligas Cu-Sn, acredita-se que as partículas responsáveis pela inoculação é o ZrC, entretanto nas ligas Cu-Zn, outras partículas foram encontradas, porém com composição ZrP, as quais foram consideradas responsáveis pelo refino dessas ligas. Dessa forma, a ação do elemento fósforo, que é utilizado como desgaseificante em ambas as ligas de cobre nos estudos citados, requer uma maior atenção. Com o intuito de verificar a influência dos elementos carbono, zircônio e fósforo no refino de grão da Cu-8%Sn, foram realizadas corridas com diferentes combinações desses elementos. Nos resultados obtidos através de análise no MEV, não foram encontradas partículas de ZrP mesmo com excesso de fósforo na liga Cu-8%Sn, na ausência de Carbono. Verificou-se a formação de novas e diferentes fases contendo P, além de sensível diminuição da *liquidus* da liga Cu-8%Sn, fato que permitiu observar as correntes de convecção no líquido após o vazamento. O elemento zircônio, sem a adição dos outros elementos testados, não apresenta efeitos sensíveis no refino da estrutura bruta de solidificação. Há a clara necessidade da presença de uma fonte de carbono para a formação das partículas de ZrP em ligas do tipo Cu-8%Sn. A utilização de cadinho de grafite-argila é necessária para evitar a presença de C pelo desprendimento de átomos de carbono do cadinho. A utilização de cadinho de carbono ligado a grafite gera fonte de carbono suficiente para que ocorra o refino na liga estudada. A identificação e caracterização desses precipitados nessas corridas será conduzida com a Difração de Raios X. A presença de ZrP nos ensaios foi reportada, apesar de acreditar-se anteriormente serem partículas de ZrC.

Palavras-chave: Cobre. Estanho. Bronze. Ligas de cobre. Inoculação. Refino de grão. Zircônio. Fósforo. Carbono. ZrP. ZrC.

ABSTRACT

Copper alloys are widely used due to various properties such as: excellent thermal and electrical conductivities; high corrosion resistance; good mechanical strength; resistance to fatigue and ease of manufacture. Some mechanical and casting properties of these alloys can be optimized by controlling the as cast structure by inoculating and refining the cast materials. Previous studies have shown that Cu-Sn alloys can be refined with the addition of zirconium, carbon and phosphorous to the liquid bath which could be able to produce faceted particles responsible to heterogenous nucleation. In Cu-Sn alloys, the particle responsible for inoculation are believed to be ZrC, however, in Cu-Zn alloys, other particles were found, formulated as ZrP, which were considered responsible for the refinement of these alloys. Thus, the action of the phosphorus element, which is used as a degasser in both copper alloys in the mentioned studies, requires a greater attention. In order to verify the influence of the carbon, zirconium and phosphorus elements in the grain refining of Cu-8%Sn, tests were performed with different combinations of these elements. Early results, made in SEM, no ZrP particles were found even with excess phosphorus into the alloy. It was verified, however, the formation of new and different phases containing P, besides a significant decrease in *liquidus* temperature of the Cu-8%Sn alloy, fact that allowed to observe the convection currents in the liquid after the pouring. The zirconium element, without the addition of any other elements tested, has no significant effects on the grain-refinement of the cast structure. There is a clear need for the presence of a carbon source for the formation of ZrP particles in Cu-8%Sn alloys. The use of graphite-clay crucible is necessary to avoid the presence of C by the detachment of carbon atoms from the crucible. The use of graphite-bonded crucible generates sufficient carbon source to occur refinement of the cast structure in the alloy studied. The identification and characterization of these precipitates in these casts will be done with X-ray diffraction. The presence of ZrP in the casts has been reported, although previously believed to be ZrC particles.

Keywords: Copper. Tin. Bronze. Copper alloys. Inoculation. Grain refinement. Zirconium. Phosphorus. Carbon. ZrP. ZrC.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 7
2. OBJETIVO 10
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 11
3.1. Nucleação 11
3.1.1. Nucleação Homogênea 12
3.1.2. Nucleação Heterogênea 14
3.2. Crescimento de grãos 17
3.3. Refino por inoculação 20
3.4. Inoculação de Ligas de Cobre 22
3.5. Diagramas de fases pertinentes 27
4. MATERIAIS E MÉTODOS 32
4.1. Sistema e Solidificação 33
4.2. Obtenção de Amostras 35
4.2.1. Preparo e fusão do banho para vazamento das amostras 35
4.2.2. Vazamento e Solidificação 37
4.2.3. Coleta de dados 38
4.3. Caracterização Macro e Microestrutural 39
4.4. Dissolução e Extração de Partículas 41
4.5. Difração de Raios X 42
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES 44
5.1. Macrografias 44
5.2. Curvas de resfriamento 52
5.3. Micrografias e Microanálises 55
5.4. Análise das partículas extraídas 86
5.4.1. Difração de Raios X 98
6. CONCLUSÕES 112
7. APÊNDICE 114
7.1. Cálculo detalhado dos parâmetros de rede da célula hexagonal .. 114
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 115
9. ANEXOS 121

1. INTRODUÇÃO

A aplicação do cobre e de suas ligas remonta a 8.700 a.C. Evidências das primeiras reduções do minério de cobre foram encontradas em algumas cidades no Oriente Médio (*Catal Huyuk* e *Cayonu*, atual Turquia, *Timma*, em Israel e *Kition*, no Chipre) (JOSEPH, 1999). Por volta do quinto milênio antes de Cristo, a fusão do metal se desenvolveu propiciando a fabricação de pontas de lanças fundidas, machados e outras armas simples. A fundição por cera perdida foi desenvolvida nesse período (ASM-HANDBOOK, 1990). O uso de utensílios domésticos de cobre é relatado desde o período Calcolítico (aproximadamente 3300 a 1200 a.C.) (COPPER, 2017; FOLHA DE S. PAULO, 1995; JOSEPH, 1999).

Durante a Antiguidade, na América do Sul, o povo mochicha (litoral do Peru, 100-800 d.C.) já trabalhava com cobre e suas ligas deixando um pequeno legado de refinados objetos como estátuas, enfeites e ornamentos em máscaras mortuárias (DONNAN, 2001). Em diversos outros sítios arqueológicos, a fundição foi um dos primeiros métodos de manufatura do metal e de suas ligas como o bronze (cobre e estanho) e o latão (cobre e zinco). Os caldeireiros já utilizavam moldes de argila e de madeira que, com o passar dos anos, receberam melhorias como canais de vazamento e alimentação, massalotes e respiros (ASM-HANDBOOK, 1990; COPPER, 2017; FOLHA DE S. PAULO, 1995; JOSEPH, 1999).

Na idade Média, em especial na Europa, o bronze foi utilizado na fabricação de canhões, sinos, utensílios de cozinha e decoração (como ânforas, jarras e vasos) e ornamentos em alto-relevo como os das portas da Catedral de Florença. No Oriente, especificamente, Índia, China e Japão, diversos Budas de diferentes tamanhos mostram a evolução que os fundidos de cobre e bronze tiveram ao longo desses séculos. Ainda no Japão, sinos conhecidos como *dotaku*, são evidências de uma desenvolvida indústria de cobre no país. Nas Américas, desde o século XII, o cobre e suas ligas serviram para a confecção de anzóis, agulhas, tenazes, picaretas, formões, molduras de espelho entre outros artefatos. (COPPER, 2017; JOSEPH, 1999).

A revolução industrial proporcionou um grande aumento na demanda por cobre e suas ligas. Alguns dos desenvolvimentos técnicos da época que propiciaram esse crescimento do uso do cobre e suas ligas foram: bombas a vapor; prensas de estampagem; diversas aplicações elétricas como fios de transmissão, para-raios,

bateria de Alessandro Volta (1799), dínamo criado por Siemens (1866) e a descoberta da indução eletromagnética por Faraday (1831) (COPPER, 2017; JOSEPH, 1999).

Atualmente, as ligas de cobre são amplamente utilizadas devido às suas propriedades, tais como: excelentes condutividades térmica e elétrica; alta resistência à corrosão; boa resistência mecânica; resistência à fadiga e facilidade na fabricação (ASM-HANDBOOK, 1990; COPPER, 2017; JOSEPH, 1999). Essas propriedades das ligas de cobre são diretamente afetadas pela composição química, quantidade e posicionamento de seus constituintes (como por exemplo, diferentes fases presentes, partículas de segunda fase e inclusões) e pela estrutura e tamanho de seus grãos (ARANGO, 2016; ASM-HANDBOOK, 1990; COPPER, 2017; JOSEPH, 1999; LAPORTE; MORTENSEN, 2009).

Algumas propriedades mecânicas e de fundição dessas ligas podem ser otimizadas com a inoculação e o refino de grão da estrutura bruta de solidificação. A inoculação visa aumentar o número de núcleos propícios à nucleação durante a solidificação da liga (ARANGO, 2016; MAXWELL; HELLAWELL, 1975). A presença desses núcleos favorece a diminuição do tamanho de grão final da liga e o refino de grãos grosseiros em grãos equiaxiais com tamanhos da ordem de centenas de micrômetros (ordens de grandeza menores que os grãos grosseiros sem a adição de inoculantes). A mudança no tamanho dos grãos presentes nos fundidos favorece a reprodutibilidade nos processos de produção e causa a melhoria de algumas propriedades mecânicas e do acabamento superficial, entre outras vantagens (ARANGO, 2016; CIBULA; RUDDLE, 1949).

Dessa forma, é essencial conhecer os mecanismos da inoculação nas ligas de cobre e seus efeitos no refino de grão. Alguns estudos prévios já verificaram a inoculação de ligas de bronze e latão com adições de carbono e Cu-50%Zr (ARANGO, 2016; MARTORANO; CAPOCCHI, 2000; NAGASIMA, 2017). As evidências obtidas nessas pesquisas do refino gerado por partículas de ZrC (ARANGO, 2016; MARTORANO; CAPOCCHI, 2000) e ZrP (NAGASIMA, 2017) levantaram questionamentos sobre a possibilidade do refino de ligas de cobre por adições de carbono, zircônio e fósforo.

Considerando as pesquisas citadas anteriormente, as de Laporte e Mortensen (LAPORTE; MORTENSEN, 2009) e os estudos de Balart *et al.* (BALART *et al.*, 2015, 2016; BALART; PATEL; FAN, 2015, 2014), o presente estudo tem o objetivo de analisar os efeitos desses elementos de liga no refino de grão de ligas de cobre com estruturas brutas de solidificação.

2. OBJETIVO

Este trabalho tem por objetivo principal verificar a influência dos elementos carbono, zircônio e fósforo no refino de grão de ligas do sistema Cu-Sn-Zn brutas de solidificação. Pretende-se analisar em mais detalhes os efeitos das adições de P em ligas binárias Cu-Zn, Cu-Sn e ternárias Cu-Sn-Zn, procurando identificar os efeitos de adições e suas influências relacionados à inoculação.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A solidificação de metais e ligas metálicas é definida como uma alteração de fase com mudança de estado, na qual uma fase líquida transforma-se numa fase sólida mais estável, ou seja, que possui menor energia livre naquela temperatura. A solidificação ocorre devido aos fenômenos da nucleação e do crescimento de partículas sólidas dispersas na fase líquida (GARCIA, 2007; SANTOS, 2006). Assim, é importante entender os mecanismos envolvidos nessas etapas de nucleação e crescimento de partículas.

3.1. Nucleação

Nos metais, a transformação de um líquido em um sólido (solidificação) segue dois passos básicos: o da nucleação, em meio à fase líquida, e o do crescimento da fase sólida formada. Durante a transformação de líquido em sólido, podem surgir embriões que são arranjos característicos de uma estrutura sólida. Esses embriões podem, ou não, iniciar a estrutura de solidificação dependendo de alguns fatores que serão discutidos posteriormente. Quando na fase líquida surgirem embriões, estes podem crescer e o seu desenvolvimento gera uma organização base para a solidificação prosseguir, porém, quando o equilíbrio energético não for favorável, esta estrutura não se desenvolverá, desaparecendo em meio à fase líquida do meio.

Os embriões formados acima da temperatura de fusão serão prontamente desfeitos pelo fato do líquido ser mais estável que o sólido nessa temperatura. Podem ocorrer casos onde na presença de um embrião, mesmo em uma região que localmente está em uma temperatura abaixo da de fusão, o seu desenvolvimento não progrida e, segundo Shewmon, ele se desmancha voltando ao estado anterior e se incorporando novamente ao líquido (SHEWMON, 1969), tal fato decorrente da energia livre do líquido ainda ser menor que a do sólido em formação.

3.1.1. Nucleação Homogênea

A chamada nucleação homogênea ocorre quando a fase sólida se forma em meio ao líquido na ausência de interfaces quaisquer como: a parede do molde, contato com termopares, contato com elementos ou substâncias sólidas presentes (ARANGO, 2016; KURZ, W.; FISHER, 1998). Quando ocorre este tipo de nucleação, a solidificação se dá quando os embriões tornam-se estáveis o suficiente para que seu crescimento seja viável e favorável, incluindo tamanho e condições térmicas e energéticas favoráveis.

Segundo a teoria clássica, a formação de uma estrutura sólida a partir desse embrião pode ser expressada de acordo com a equação (3-1) (ARANGO, 2009; SHEWMON, 1969; WINEGARD, 1964).

A formação de um embrião com estrutura sólida, segundo a teoria clássica (ARANGO, 2009; SHEWMON, 1969; WINEGARD, 1964), envolve dois tipos de energia conforme a equação a seguir:

$$\Delta G = \Delta G_l + \Delta G_v \qquad (3\text{-}1)$$

A energia livre resultante ΔG é composta da energia de transformação do líquido no sólido denominada energia volumétrica, ΔG_v, sendo liberada pelo sistema e a outra parcela chamada de energia de superfície e identificada por ΔG_l. A primeira parte da equação (3-1) é referente a energia que se faz necessária para a criação da interface sólido/líquido, que é consumida no processo de criação e, por esse motivo, acaba atuando como um impedimento para a criação dessa interface e, consequentemente, dificuldade no sucesso do desenvolvimento da fase sólida no meio líquido.

Quando se analisa a equação (3-1), pode-se assumir, de maneira a simplificar seu estudo, a forma do embrião (volume) como uma esfera de raio *r.* Portanto, $\Delta G_v \propto r^3$ e, consequentemente, $\Delta G_l \propto r^2$, pois a energia associada refere-se à área superficial da esfera embrionária, e tal superfície é coerente com a interface formada entre o sólido e o líquido desta entidade.

Na Figura 1 observa-se um máximo na curva $\Delta G \times r$, indicado pela intersecção de r^0 com ΔG^0, corresponde ao chamado raio crítico, r^0. Sabendo-se que

naturalmente todo sistema busca diminuir sua energia livre, pode-se analisar por meio da curva definida pela Figura 1 que o embrião irá seguir dois caminhos distintos e opostos definidos pelas seguintes condições: se o embrião apresentar tamanho menor que r^0, ele terá menor probabilidade de crescimento, então seu curso natural e o mais provável será o da extinção; se o embrião apresentar tamanho maior que r^0, ele terá maior probabilidade de prosperar, devido ao aumento de sua estabilidade e consequente crescimento. Considerando esses dois casos, pode-se ver que o comportamento do sistema caminha sempre para um estado de menor energia livre.

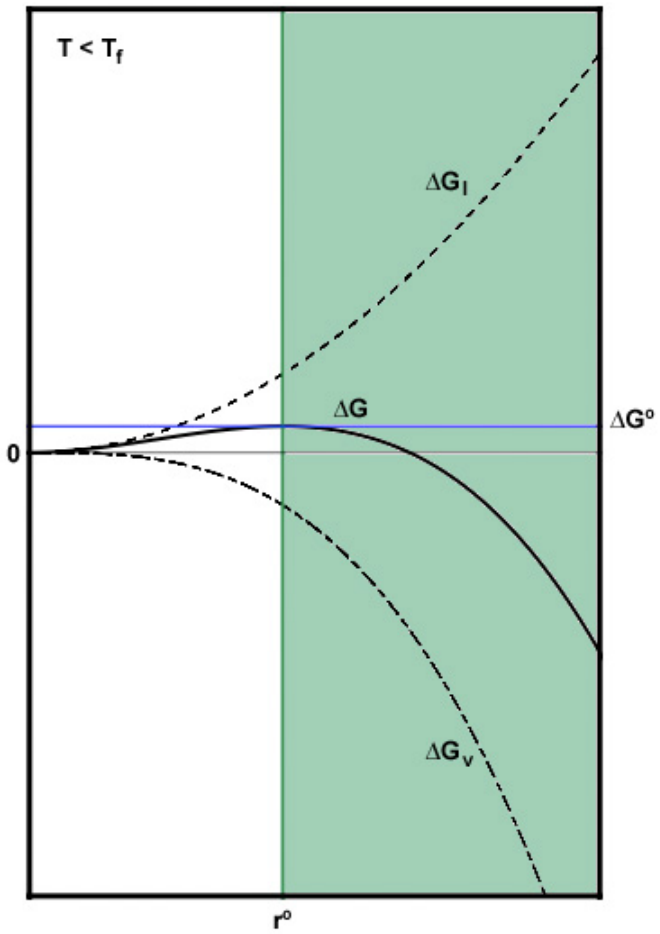


Figura 1: Variação de energia livre em função do raio do embrião, com: T_f = temperatura de fusão; ΔG^0 energia livre na formação do embrião de raio r^0. Adaptado de Kurz (KURZ, W.; FISHER, 1998).

Ao desenvolver a equação (3-1), Kurz *et al.* (KURZ, W.; FISHER, 1998) obtiveram duas expressões para o valor do raio crítico r^0 e do valor da energia livre ΔG^0.

$$r^0 = -\frac{2\cdot\sigma_{sl}}{\Delta G_v} = -\frac{2\cdot\sigma_{sl}\cdot T_f}{\Delta H_f\cdot(T-T_f)} \tag{3-2}$$

$$\Delta G^0 = \frac{16\cdot\pi\cdot\sigma_{sl}^3}{3\cdot\Delta G_v^2} = \frac{16\cdot\pi\cdot\sigma_{sl}^3\cdot T_f^2}{3\cdot\Delta H_f^2\cdot(T-T_f)^2} \tag{3-3}$$

onde: σ_{sl} = energia de interface sólido/líquido;

ΔH_f = entalpia de formação;

Ao considerar as duas equações acima (3-2) e (3-3), nota-se que o comportamento ocorre de maneira semelhante quando temos um aumento do super-resfriamento térmico, $\Delta T = (T - T_f)$, ocasionando assim a diminuição dos seus valores r^0 e ΔG^0, respectivamente (SHEWMON, 1969).

Ao considerar o desenvolvimento feito por Perepezko (ASM-HANDBOOK, 1992) sobre a taxa de nucleação I na equação (3-4), pode-se notar que o super-resfriamento, indicado por $(T - T_f)$, tem uma parcela importante no cálculo do valor da taxa de nucleação, onde em valores abaixo de um super-resfriamento chave, seu valor permanece mínimo, porém com um valor igual ou acima desse super-resfriamento, há um aumento exponencial.

$$I = \left(\frac{D_L}{a^2}\right)\cdot\left(\frac{4\cdot\pi\cdot r_0^2}{a^2}\right)\cdot c_l\cdot exp\left(-\frac{16\cdot\pi\cdot\sigma_{sl}^3\cdot T_f^2}{3\cdot k\cdot\Delta H_f^2\cdot T\cdot(T-T_f)^2}\right) \tag{3-4}$$

onde: c_l = número de átomos por metro cúbico;

D_L = difusividade no líquido;

a = distância entre átomos.

3.1.2. Nucleação Heterogênea

Quando o surgimento de núcleos ocorre sobre uma interface sólido-líquido existente, este processo recebe o nome de nucleação heterogênea. As interfaces que podem ser consideradas para a nucleação são as paredes do molde, ou mesmo

superfícies de inclusões como as de óxidos, carbonetos, ou nitretos para citar algumas. Quando em contato com as interfaces, há a diminuição da energia livre de formação dos embriões, pois há o favorecimento da nucleação. (ARANGO, 2016; KURZ, W.; FISHER, 1998)

O ângulo formado entre o embrião e o substrato da interface líquido-substrato recebe o nome de ângulo de molhamento, θ. O conceito de molhamento, ilustrado na Figura 2, é de grande importância na criação dos embriões, pois permite explicar o fracasso ou o sucesso da ocorrência da nucleação heterogênea. (ARANGO, 2016; SHEWMON, 1969; WINEGARD, 1964)

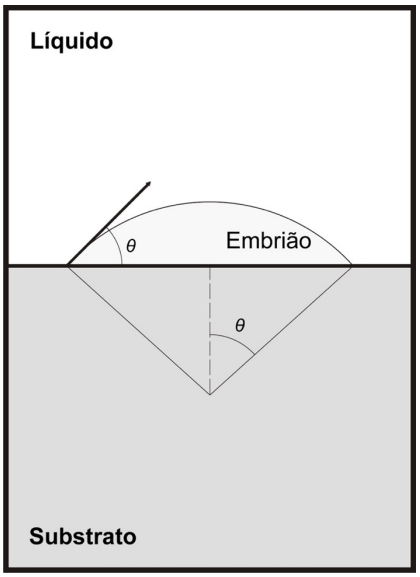


Figura 2: Esquema de formação de um embrião sobre um substrato onde é indicado θ, o ângulo de molhamento. Adaptado de Kurz (KURZ, W.; FISHER, 1998).

As equações para definir a variação da energia livre de formação ΔG_{het}, considerando o conceito do grau de molhamento, estão mostradas abaixo (ARANGO, 2016):

$$\Delta G_{het} = \Delta G \cdot f(\theta) \tag{3-5}$$

onde $f(\theta)$ é o fator de forma definido por Kurz como (KURZ, W.; FISHER, 1998):

$$f(\theta) = \left({}^{1}/_{4}\right) \cdot (2 + \cos\theta) \cdot (1 - \cos\theta)^2 \tag{3-6}$$

Por meio do fator de forma por Kurz definido, pode-se concluir que a função terá um valor menor, quanto menor for o ângulo de molhamento θ. Consequentemente, menor será o valor da energia livre, facilitando assim a nucleação, a sobrevida e o crescimento do embrião.

Quando comparam-se as nucleações homogênea e heterogênea em relação a energia livre, a nucleação heterogênea é a que apresenta a menor energia livre associada, tornando sua ocorrência mais provável. Analisando a equação (3-3) na sua parte relativa à energia livre, tem-se que quanto maior o super-resfriamento para a formação do núcleo, menor será a energia livre associada a ele, garantindo um sucesso ao desenvolvimento do embrião.

Analogamente ao caso da nucleação homogênea, Perepezko (ASM-HANDBOOK, 1992) inclui o termo do fator de forma na equação (3-7) que dita a taxa de nucleação I_{het}. Assim como na análise da nucleação homogênea, a parcela do super-resfriamento tem influência, porém comparando os dois casos, globalmente, o caso da nucleação heterogênea ocorre antes, devido ao fator de forma $f(\theta)$, conforme a equação (3-6). A Figura 3 mostra o comportamento da taxa de nucleação heterogênea e homogênea.

$$I_{het} = \left(\frac{D_L}{a^2}\right) \cdot \left(\frac{2 \cdot \pi \cdot r_0^2 \cdot (1 - cos\theta)}{a^2}\right) \cdot c_a \cdot exp\left[\left(-\frac{16 \cdot \pi \cdot \sigma_{sl}^3 \cdot T_f^2}{3 \cdot k \cdot \Delta H_f^2 \cdot T \cdot (T - T_f)^2}\right) f(\theta)\right] \qquad (3\text{-}7)$$

onde: c_a = número de átomos da calota por unidade de volume;

D_L = difusividade no líquido;

a = distância entre átomos.

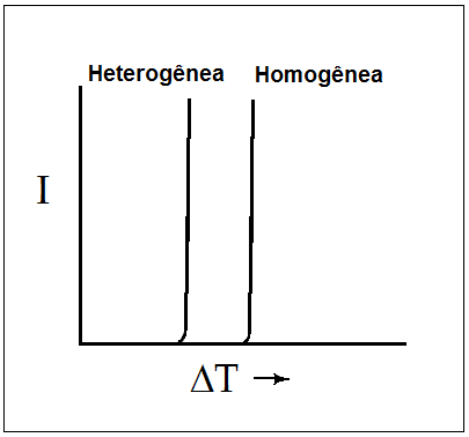


Figura 3: Taxa de nucleação em função do super-resfriamento $\Delta T = (T - T_f)$, para os casos de nucleação homogênea e heterogênea. Adaptado de Flemings (FLEMINGS, 1974).

3.2. Crescimento de grãos

Com uma bem-sucedida etapa de nucleação, ou seja, com o início de uma estrutura bruta de solidificação, dá-se início um novo estágio da solidificação: o crescimento dos embriões descritos anteriormente para a formação de grãos. A estrutura formada será definida pela disputa entre a nucleação (geração de grãos) e seu crescimento. Muitas vezes essa estrutura formada resultante já é o suficiente para a definição final das propriedades do produto de fundição (GARCIA, 2007).

A estrutura bruta de solidificação é, basicamente, constituída de três tipos de zonas ilustradas na Figura 4. A presença de uma determinada zona é condicionada pelas variáveis e pelo processo de fundição em si. As zonas da estrutura bruta de solidificação típica são: a zona coquilhada, situada na periferia do lingote fundido junto à parede do molde, possuindo orientação aleatória e formada por grãos equiaxiais; zona colunar, formada por grãos alongados com direções cristalográficas que muitas vezes seguem a direção perpendicular à parede e paralela à direção de extração de calor e, zona equiaxial, situada na região central do lingote e é formada por grãos equiaxiais com tamanho maior que os localizados na zona coquilhada.

Próximo as paredes do molde, devido à alta nucleação proveniente do elevado super-resfriamento, há a formação de uma grande quantidade de grãos equiaxiais. O coeficiente de transferência de calor na interface metal/molde (quanto maior, maior será a velocidade de nucleação devido ao aumento do super-resfriamento (BOCCALINI JÚNIOR, 1989)) e a temperatura de vazamento (quanto mais alta, menor a probabilidade de se obter uma zona grande coquilhada devido à possível refusão dos grãos (OHNO, 1987)) são grandes influências na formação da zona coquilhada.

Após a zona coquilhada, encontra-se a zona colunar, composta usualmente por grãos, provenientes do crescimento dendrítico, orientados paralelamente à direção de extração de calor (BOCCALINI JÚNIOR, 1989). O crescimento da zona colunar ocorre até que a nucleação e o crescimento dos grãos equiaxiais se torne mais favorável (ARANGO, 2009; OHNO, 1987).

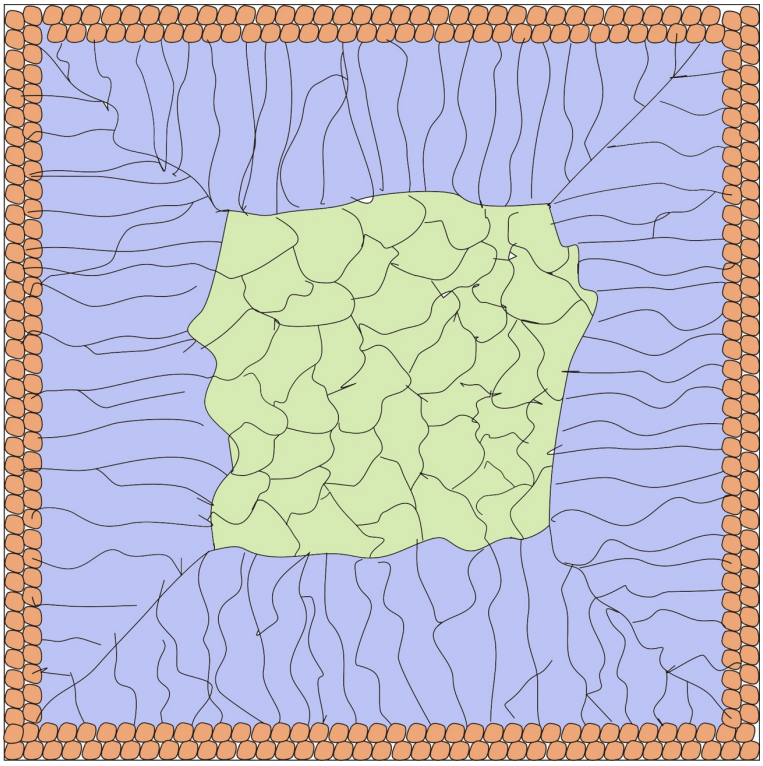


Figura 4: Representação esquemática das zonas tipicamente presentes em um lingote de fundição: Zona coquilhada (laranja); zona colunar (azul); e zona equiaxial (verde). Adaptado de Boccalini (BOCCALINI JÚNIOR, 1989).

Na região mais interna da Figura 4 temos a zona equiaxial, que se assemelha à zona coquilhada por possuir grãos equiaxiais, mas sua teoria não se aplica a esta zona devido à menor taxa de resfriamento do sistema (ARANGO, 2009). Portanto, algumas teorias foram desenvolvidas para seu entendimento:

- a Teoria do Super-resfriamento Constitucional relaciona o surgimento de uma zona equiaxial devido ao crescimento de grãos equiaxiais à frente dos colunares por conta da existência de uma zona super-resfriada constitucionalmente, favorecendo então a nucleação e crescimento desses grãos equiaxiais e, bloqueando o crescimento de grãos colunares, formando essa zona equiaxial (WINEGARD, 1964);
- a Teoria dos Grãos Coquilhados Livres proposta por Chalmers (CHALMERS, 1967), associa o surgimento da zona equiaxial a partir dos núcleos formados oriundos da parede do molde e posteriormente dispersos no meio líquido (núcleos esses também responsáveis pela formação da zona coquilhada);
- a Teoria da Refusão Parcial dos Braços Dendríticos sugere que a região dos grãos equiaxiais surge a partir de pedaços dos braços dendríticos que

se destacam de braços secundários e terciários das dendritas formadas, gerando uma espécie de núcleo para a formação dos grãos equiaxiais da zona equiaxial. A quebra desses braços de dendrita seria devido às forças de convecção do líquido e/ou refusão local e, de acordo com Arango (ARANGO, 2009) e Jackson *et al.* (JACKSON *et al.*, 1966), a solidificação ocorre com um sólido formando-se inicialmente com composição com menor teor de soluto, crescendo com forma de braço primário de dendrita. Consequentemente, o entorno dessa dendrita primária apresenta-se rico em soluto e um novo sólido é formado como um braço secundário do sólido inicial. Esta junção dos braços de dendrita gera um ponto mais fraco e, devido a diferença de composição local, havendo uma variação de temperatura, pode ocasionar a fusão e o destacamento do braço. Entretanto, mesmo nessa teoria, o crescimento dos grãos da zona equiaxial se dá devido a presença de uma zona super-resfriada constitucionalmente;

- a Teoria dos Cristais Cadentes associa a formação da zona equiaxial ao surgimento dos núcleos formados na camada superior do lingote. Esses núcleos, formados devido à perda térmica, decantariam ao interior do lingote, cresceriam e impediriam o desenvolvimento de outras estruturas. Southin (SOUTHIN, 1967) apresenta os grãos em formas de cometas, com uma extremidade dendrítica e uma cauda de estrutura colunar;
- a Teoria da Separação propõe que a zona equiaxial é constituída pelos grãos formados na interface parede/molde que se descolaram, antes da formação da casca sólida, devido a efeitos mecânicos, principalmente durante o vazamento com sua grande agitação do metal líquido, como também pelos próprios movimentos convectivos do líquido. A diferença dessa teoria para a dos Grãos Coquilhados Livres é que na Teoria da Separação, a nucleação, ocorre na parede do molde e no dos Grãos Coquilhados Livres, na parede próximo ao molde.

Independente da teoria do surgimento da zona equiaxial, pode-se ver que a nucleação é essencial para seu surgimento, com exceção à Teoria da Refusão Parcial (ARANGO, 2009).

Quando assume-se que a formação de grãos equiaxiais está ligada ao evento único de nucleação, pode-se citar dois exemplos, como a nucleação espontânea e a que ocorre sobre um substrato, inoculante, que tem a função de ser uma superfície

que oferece um baixo super-resfriamento em sua interface. Greer *et al.* apresentam um modelo chamado de '*free-growth*' onde, durante o refino, a nucleação ocorre sobre um substrato nucleante super-resfriado (de tamanho mínimo $d = r^0$) formando assim a casca esférica de baixo ângulo de contato. Conforme a Figura 5 abaixo, o substrato do estudo de Greer *et al.* (GREER *et al.*, 2000) é representado por TiB_2 e, conforme estudos de (TRIVEDI; KURZ, 1994) e (RAPPAZ; DANTZIG, 2009), a composição do soluto e o super-resfriamento controlam a taxa de crescimento das dendritas.

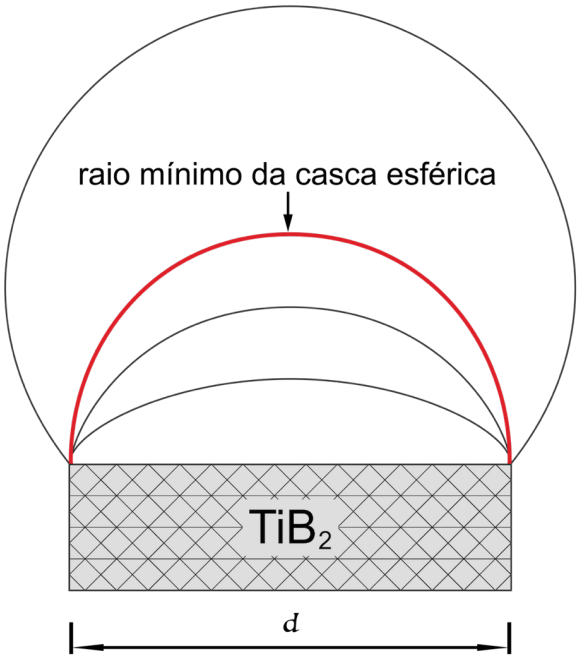


Figura 5: Nucleação sobre um substrato de TiB_2 de um cristal esférico com a representação de um raio mínimo limitado pelo diâmetro da partícula do substrato. Adaptado de Greer *et al.* (GREER *et al.*, 2000).

3.3. Refino por inoculação

Refino de ligas consiste no processo de aprimorar a estrutura bruta de solidificação de modo a se obter uma estrutura mais homogênea considerando o tamanho, a forma e a distribuição dos grãos. No caso desse estudo, procura-se verificar o efeito dos elementos de liga na obtenção de uma estrutura refinada de pequenos grãos equiaxiais.

Um dos processos de refino de grão da estrutura bruta de solidificação pode ser executado por meio da adição de componentes com ação inoculante. O efeito de

inoculação consiste em forçar pelo acréscimo de elementos o surgimento de um número maior de núcleos para o início da formação do sólido (descrito anteriormente no item ***3.1.2***). Assim, gerar-se-ia uma maior quantidade de embriões de fase sólida e, como consequência, um maior número de grãos sólidos com menor tamanho, quando comparado com a estrutura de solidificação sem o refino, coibindo o crescimento de grãos colunares (MAXWELL; HELLAWELL, 1975). O efeito nas propriedades do material, normalmente, resulta na melhora: do aumento da fluidez; da dispersão de segunda fase; do acabamento superficial; da usinabilidade e em algumas propriedades mecânicas (ARANGO, 2009; CIBULA; RUDDLE, 1949; MAXWELL; HELLAWELL, 1975; MONDOLFO, 1983). Em alguns casos, como descritos por Laporte e Mortensen, certos inoculantes podem causar tanto o refino como a fragilização no contorno de grão de ligas de cobre enquanto outros elementos de liga não apresentam esse efeito deletério (LAPORTE; MORTENSEN, 2009).

Arango (ARANGO, 2009) cita algumas condições para um nucleante ser considerado eficiente (MURTY; KORI; CHAKRABORTY, 2002) como: ter ponto de fusão maior que o do metal base; promover nucleação com baixo super-resfriamento; estar disperso de forma homogênea no banho e possuir o tamanho de partícula maior que um valor crítico que é relacionado com o super-resfriamento.

O inoculante age como a superfície de um substrato que favorece a ocorrência da já descrita nucleação heterogênea. Então, quanto maior a interação entre o substrato e o núcleo, maior será o êxito da ocorrência da nucleação e, assim, seu crescimento (ARANGO, 2009; STURZ *et al.*, 2005).

Os mecanismos que controlam a inoculação nas ligas estudadas por Kim e Cantor, Mohanty e Gruzleski incluíam os efeitos dos tipos de substrato na nucleação heterogênea e o super-resfriamento (KIM; CANTOR, 1992, 1994; MOHANTY; GRUZLESKI, 1995). Além dos efeitos dos tipos de substrato e o super-resfriamento, os pesquisadores Bramfitt, Cibula, Ruddle, Davies, Dennis, Hellawell, Maraşli e Hunt levaram em conta a influência dos efeitos das orientações cristalográficas na interface entre o substrato e o núcleo gerado (BRAMFITT, 1970; CIBULA; RUDDLE, 1949; DAVIES; DENNIS; HELLAWELL, 1970; MARAŞLI; HUNT, 1998).

Quando considerada a interação entre o substrato e o núcleo gerado, pode-se ter três tipos distintos de interface: a coerente; a semi-coerente e a incoerente. No estudo de Turnbull e Vonnegut (TURNBULL; VONNEGUT, 1952), o desajuste entre o substrato e o núcleo é correlacionado com o parâmetro de rede, resultando em um

valor ∂ que quantifica a relação de orientação cristalográfica entre os cristais do substrato e do núcleo formado. O menor valor do desajuste é o da interface coerente, seguido pelo da interface semi-coerente até o maior valor de desajuste calculado para a interface incoerente.

3.4. Inoculação de Ligas de Cobre

Os trabalhos de pesquisa sobre a inoculação do cobre e suas ligas são limitados e muitas vezes inconclusivos. Mondolfo (MONDOLFO, 1983) fez um levantamento, a partir de outros estudos, de algumas adições como possíveis agentes nucleantes para ligas de cobre, identificando o seu efeito no refino de grão conforme pode ser visto na Tabela 1 abaixo. Cibula (CIBULA, 1954) apresentou um conjunto de inoculantes de ligas de cobre (Tabela 2). O autor sugere que os elementos adicionados devem ter estrutura cristalina compatível com o metal-base, assim como comentado anteriormente sobre coerência cristalográfica. De forma geral, autores citam que o maior desajuste possível para o elemento ser utilizado como um bom inoculante é menor que 30% (CIBULA, 1954).

Tabela 1: Adições e seus efeitos no refino de grão reportado. Adaptado de Mondolfo (MONDOLFO, 1983)

Adição	Efeito no refino	Adição	Efeito no refino
Ag	Não	Nb	Sim
B	Sim	Ni	Sim
Be	Sim	Te	Sim
Co	Sim	Ti	Sim
CoB_2	Sim	Ti-Be+Cr	Sim
Cr	Sim	TiB_2	Sim
Fe	Sim	V	Sim
Fe+Mn	Sim	W	Sim
FeB_2	Sim	Zr	Sim
Mo	Sim	ZrB_2	Sim

Tabela 2: Nucleantes propostos por Cibula e seus respectivos desajustes em comparação aos parâmetros de rede do Cu puro CFC, adaptado de Cibula (CIBULA, 1954).

Nucleante	TiC	TiN	TiB_2	VC	VN	VB_2	CrB_2	FeB	MnB
Desajuste [%]	20	17	19	15	14	18	16	18	18
Nucleante	ZrC	ZrN	ZrB_2	NbC	NbN	NbB_2	Mo_2C	MoC	$MoB_{2.5}$
Desajuste [%]	30	28	24	23	21	21	17	13	18
Nucleante	WC	W_2C	$WB_{2.5}$	AlB_2					
Desajuste [%]	13	17	17	18					

Para verificar os efeitos de adições no cobre puro, Cibula (CIBULA, 1954) desenvolveu um estudo sobre a presença de Sn em teores entre 10 a 15% em massa[1] (diagrama de fases, Figura 6) e não observou nenhum efeito notável sobre o tamanho médio de grãos. Wallace e Kissling (KISSLING; WALLACE, 1963) adicionaram 1% em massa de alumínio, notando algum refino no cobre, ao contrário das adições de zinco que não tiveram efeito algum. Quando os autores adicionaram ao cobre teores extremamente baixos de Fe (0,05% a 0,07% em massa), houve refino moderado.

Na pesquisa realizada por Gould *et al.* (GOULD; FORM; WALLACE, 1960), a adição de partículas de ferro (0,02%) ao cobre líquido com superaquecimento baixo (<50°C) também resultou em um refino, atribuído à formação de precipitados da reação peritética Fe-Cu. Entretanto com o aumento do superaquecimento, os autores notaram o desaparecimento deste efeito de refino, possivelmente devido à dissolução das partículas de ferro antes do início da solidificação, impossibilitando a nucleação heterogênea sobre estas partículas. Nas duas condições as causas não foram investigadas. Outros pesquisadores como Patchett e Abbaschian (PATCHETT; ABBASCHIAN, 1985) estudaram a adição de ferro no cobre puro em teores entre 0,57% a 7,5%. Concluíram que o tamanho de grão decresceu para adições em teores até 2,8%Fe, acima do qual houve uma queda brusca, possivelmente relacionada à presença de partículas/precipitados de Fe-α e da formação de Cu-α pela reação peritética com o cobre líquido. Cibula (CIBULA, 1954), em uma liga Cu-10%Sn, fez estudos com adição de Fe onde foi observado um refino moderado com teores de até 1,6%Fe. Quando adicionados Zr e B simultaneamente, foi obtido um refino significativo. O autor levantou a hipótese que partículas de ZrB_2 foram formadas e

[1] No presente trabalho, todas as menções de composição de liga estão em porcentagem mássica a menos que seja indicado de outra forma.

serviram de substrato para a nucleação heterogênea, mas tais partículas não foram identificadas.

Reif e Weber (REIF; WEBER, 1987) realizaram pesquisas com ligas do sistema Cu-Zn (teor de zinco variando de 30 a 36%) e não detectaram refino com adição somente de B, ou mesmo de B com Fe. Entretanto, numa outra etapa do estudo, apesar de não notarem efeito significativo com a adição de Cu-Zr-B, perceberam que adições crescentes de Zr geravam um refino de grão expressivo na presença dos seguintes elementos e teores 0,02%Mg, 0,02%Fe, 0,02%P e 0,01%B.

Sadayappan *et al.* (SADAYAPPAN *et al.*, 2002, 2004) observaram um leve refino com adição de ferro e boro em uma liga Cu-Zn contendo estanho e chumbo. Os autores notaram também que, na presença de alumínio ou chumbo, a ação do B como inoculante foi mais pronunciada, porém em ambos os estudos não foram investigados os motivos para explicar o refino.

Quando Cibula (CIBULA, 1954), nos seus experimentos com a liga Cu-10%Sn, adicionou o Zr em presença de carbono, ele notou um elevado refino de grão mesmo para teores tão pequenos quanto 0,01%Zr. Foi sugerido que houve a formação de partículas de ZrC e que estas serviriam de substratos para a nucleação heterogênea. Todavia, ele verificou que a adição de B gerava também um refino em menor escala, levando-o a concluir que há a formação de ZrB_2 preferencialmente à formação de ZrC, mas que o ZrB_2 não era tão eficiente em diminuir o tamanho de grão quanto o ZrC. Os mecanismos não foram estudados pelo autor (CIBULA, 1954).

Alguns autores também confirmaram o efeito de refino de grão causado pela adição de Zr ao banho fundido de ligas Cu-Sn-x, onde x pode ser diferentes elementos. Dentre estes autores, pode-se citar: Couture e Edwards (COUTURE; EDWARDS, 1974), com as ligas Cu-10%Sn-2%Zn, Cu-10%Sn-10%Pb e Cu-5%Sn-5%Zn-5%Pb, e Martorano e Capocchi (MARTORANO; CAPOCCHI, 2000) em ligas Cu-8%Sn com adição de 0,08%Zr. Em um estudo mais recente, Sadayappan *et al.* (SADAYAPPAN *et al.*, 2004), após adicionarem Zr a uma liga de Cu-14%Zn-4,5%Si, observaram o refino mesmo sem a presença do estanho. A partir dos dados coletados por Reif e Weber (REIF; WEBER, 1987), foi proposta uma liga contendo Zr-Mg-Fe-P sem B para ser utilizada como adição para provocar o refino nas ligas Cu-Zn.

Em estudos recentes, Balart *et al.*, Cziegler e Schumacher analisaram o refino de grão no cobre puro (BALART; PATEL; FAN, 2014) e em ligas de cobre (CZIEGLER;

SCHUMACHER, 2016) com o objetivo de entender os mecanismos que levam as adições a atuarem no refino da estrutura bruta de solidificação. No estudo de Balart *et al.* (BALART; PATEL; FAN, 2014), na presença de grafite no banho, cobre desoxidado com fósforo foi fundido a 1200°C em cadinho de grafite-argila. Dentre as situações testadas, tem-se separadamente a adição de: MgO sem adição de P ou B; B (na forma de uma liga Cu-B) e Ti (na forma de liga Cu-Ti) para a tentativa de se gerar TiB_2 e, por último, Al (pó de alumínio) na tentativa de formação de AlB_2. Suas conclusões foram que o refino cresce quanto maior for a taxa de resfriamento e quanto menor o superaquecimento e que a adição de B, Mg, Ti e Al com o objetivo de formar MgO, TiB_2 e AlB_2 não se mostrou eficiente para obter uma estrutura refinada.

Balart *et al.* (BALART; PATEL; FAN, 2015) tentaram sem sucesso refinar o grão da estrutura bruta de solidificação do cobre puro com a introdução de boretos, por meio da adição dos pares dos elementos a seguir Ti + B, Zr + B, Al + B e Ca + B na tentativa da formação desses boretos *in situ* no banho e também com adições de WC e NbB_2. Em todos os casos o refino de grão não foi significativo, sendo menor que o efeito de redução do superaquecimento do banho líquido antes do vazamento.

Em outro estudo, Balart *et al.* (BALART *et al.*, 2015) apresentaram um caso em que foi adicionado P e 0,017%Zr ao Cu puro, não sendo observada mudanças significativas na estrutura de grãos. Entretanto, ao aumentar o teor das adições de P e de Zr para 0,04% e 0,37%, respectivamente, houve refino notável, alterando de uma estrutura de grãos colunares para equiaxiais.

Balart *et al.* (BALART *et al.*, 2016) estudaram o comportamento do P e Zr como adição para o refino de grão do Cu puro e a presença de partículas contendo Zr no caso de refino. Na comparação entre as estruturas brutas de solidificação com 0,1%P e 0,5%P sem Zr, houve refino tímido, porém perceptível. Entretanto houve também a diminuição da temperatura de superaquecimento do banho entre as duas amostras e, baseando-se em estudos anteriores de diversos autores, a diminuição do superaquecimento promove o refino de grão, portanto não se pode afirmar a real atuação do P neste caso levantado por Balart *et al* (BALART *et al.*, 2016) sem uma comparação das estruturas sob o mesmo superaquecimento. Quando adicionado 0,4%Zr sem P, a estrutura formada não apresentou refino algum, mas devido ao fato de não se ter uma corrida sem a presença de nenhum dos dois elementos, não há como inferir sobre o real efeito da adição de Zr. Quando adicionado 0,04%P à corrida com 0,4%Zr, houve um claro refino de grão, mas ao comparar com o resultado de

Cu-0,4%Zr-0,15%P o efeito de refino desaparece. Ao ser analisado no microscópio eletrônico de varredura (MEV), na amostra Cu-0,4%Zr-0,15%P foram encontrados precipitados facetados, mas no caso de Cu-0,4%Zr-0,04%P não foram claros. Ao comparar diretamente os dois últimos casos mostrados, ocorre uma redução no refino de grão ao se aumentar a adição de P, os autores não explicam qual o motivo para esse comportamento, apenas levantam a hipótese de que o P serve para retirar o oxigênio do banho e que essa retirada acaba eliminando o efeito de restrição de crescimento que o O desempenha, todavia acaba não explicando o porquê no caso da adição de Cu-0,4%Zr-0,04%P obteve-se refino e no caso Cu-0,04%Zr (ausência de P) não (BALART *et al.*, 2016).

Analisando os estudos de Balart *et al.* (BALART *et al.*, 2015, 2016; BALART; PATEL; FAN, 2015), nota-se que o efeito do P quando adicionado isoladamente ao cobre puro, causa a perda de refino que pode ser explicada pela retirada do elemento oxigênio do banho e sua influência no mecanismo de restrição de crescimento, diminuindo-o. O efeito do Zr quando adicionado sozinho, mostra semelhante efeito na estrutura visto no caso anterior, e com sua presença, o refino diminuiu possivelmente devido à formação de óxidos que foram observadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) por meio de partícula ricas em Zr não facetadas.

Considerando os trabalhos de Balart *et al.* em sua totalidade, pode-se notar que ao adicionar P e Zr ao cobre puro, houve uma diminuição na nucleação se comparado à solidificação obtida do cobre puro sem esses elementos, mesmo quando a adição de Zr chegou a 0,17%Zr. Quando fixada a adição de Zr em 0,4% e variando-se a adição de P, observou-se que em valores de 0,04%P, o efeito de refino foi notado, porém ao elevar esse percentual para 0,15%P foi observado, pelos autores, a ocorrência de partículas facetadas. Entretanto não foi observado o efeito de refino de grão nessa situação, não havendo uma explicação para tal fato, podendo-se apenas supor que esse fato decorre da ausência: do zinco e/ou de uma restrição de crescimento.

No trabalho de Arango (ARANGO, 2016), observou-se que, com adições de Zr em teores entre 0,04 e 0,4% a liga Cu-8%Sn, ocorre o refino de grão significativo na estrutura bruta de solidificação somente na presença de uma fonte de carbono. O refino coincide com o surgimento de partículas facetadas que acredita ser de composição ZrC, que parecem ser os substratos sobre os quais a nucleação da fase

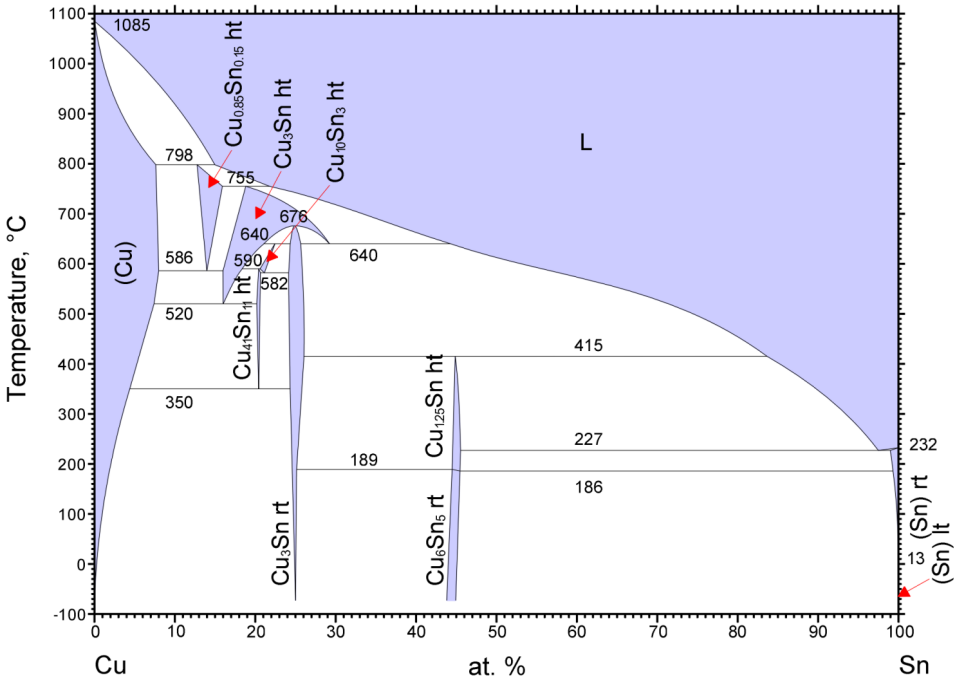
Cu-α ocorre. Sem uma fonte de C, mesmo com a adição de Zr e P, o refino e partículas facetadas não foram observadas.

Nagasima (NAGASIMA, 2017), seguindo a metodologia de Arango (ARANGO, 2016), realizou adições de Zr em teores entre 0,08%Zr e 0,16%Zr a liga Cu-30%Zn e também obteve refino de grão, que coincidiu com o aparecimento de partículas facetadas de ZrP. No entanto, não foram observadas partículas de ZrC, como observado por Arango (ARANGO, 2016) em seu estudo. Mesmo na presença de C e Zr, o refino e a presença de partículas facetadas não foram observadas quando o P não foi adicionado.

Com estas evidências, surge um questionamento sobre a falta de refino de grão em ligas Cu-Sn com adições somente de P e Zr, apesar destas adições causarem o refino nas ligas Cu-Zn. Além disso, não se entende por que as adições somente de C e Zr causam o refino de ligas Cu-Sn, mas não refinam as ligas Cu-Zn. Um outro aspecto não compreendido é a ausência de partículas de ZrP e presença de ZrC nas ligas Cu-Sn e a ausência de partículas de ZrC e presença de ZrP nas ligas Cu-Zn para as mesmas adições de Zr, P e C conforme apontam os estudos de Arango e Nagasima. (ARANGO, 2016; NAGASIMA, 2017)

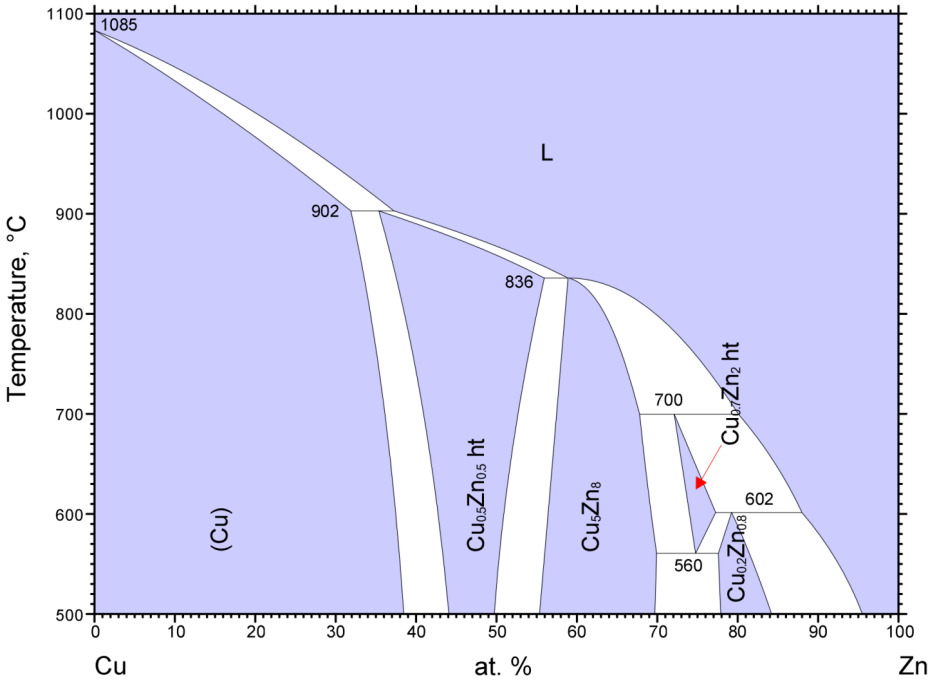
3.5. Diagramas de fases pertinentes

Os diagramas de fase disponíveis na literatura e pertinentes a este trabalho estão apresentados neste item para facilitar uma análise das possíveis fases a serem formadas na presença das adições consideradas. Os diagramas inclusos são: os binários Cobre-Estanho (Figura 6); Cobre-Zinco (Figura 7); Cobre-Zircônio (Figura 8); Cobre-Fósforo (Figura 9); Carbono-Zircônio (Figura 10) e os ternários Cobre-Estanho-Zircônio (Figura 11); Cobre-Zircônio-Fósforo (Figura 12) e Cobre-Estanho-Zinco (Figura 13).



© ASM International 2014. Diagram No. 107082

Figura 6: Diagrama binário Cu-Sn (ASM INTERNATIONAL, 2018)



© ASM International 2011. Diagram No. 104111

Figura 7: Diagrama binário Cu-Zn (ASM INTERNATIONAL, 2018)

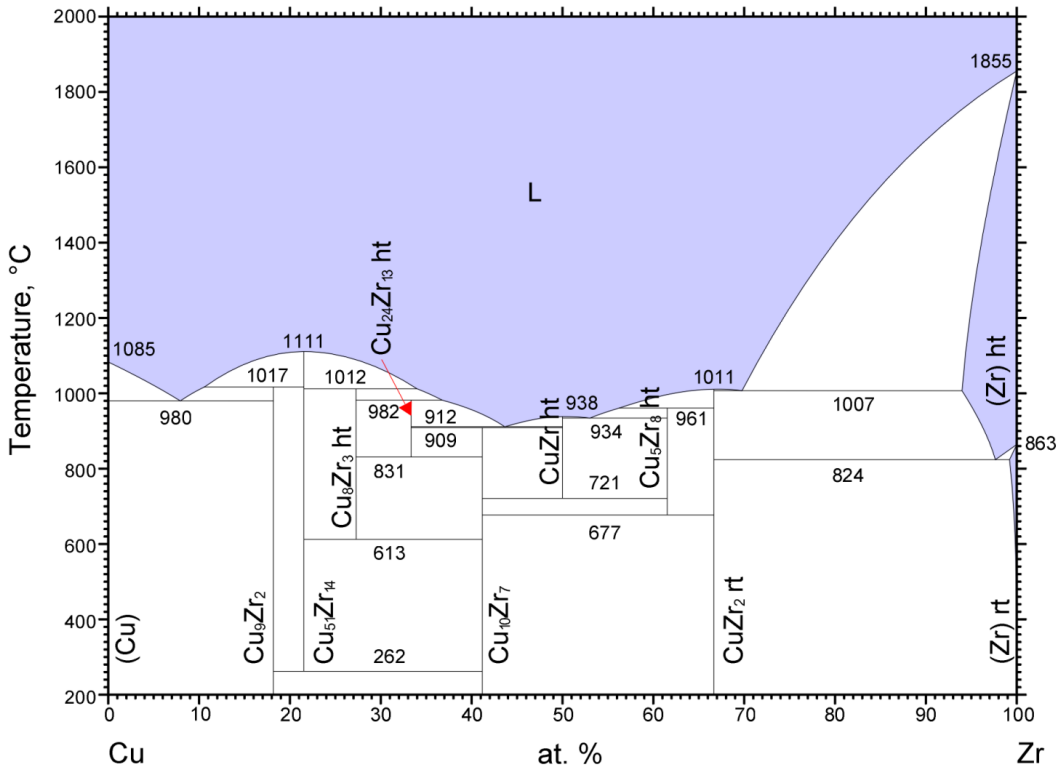


Figura 8: Diagrama binário Cu-Zr (ASM INTERNATIONAL, 2018)

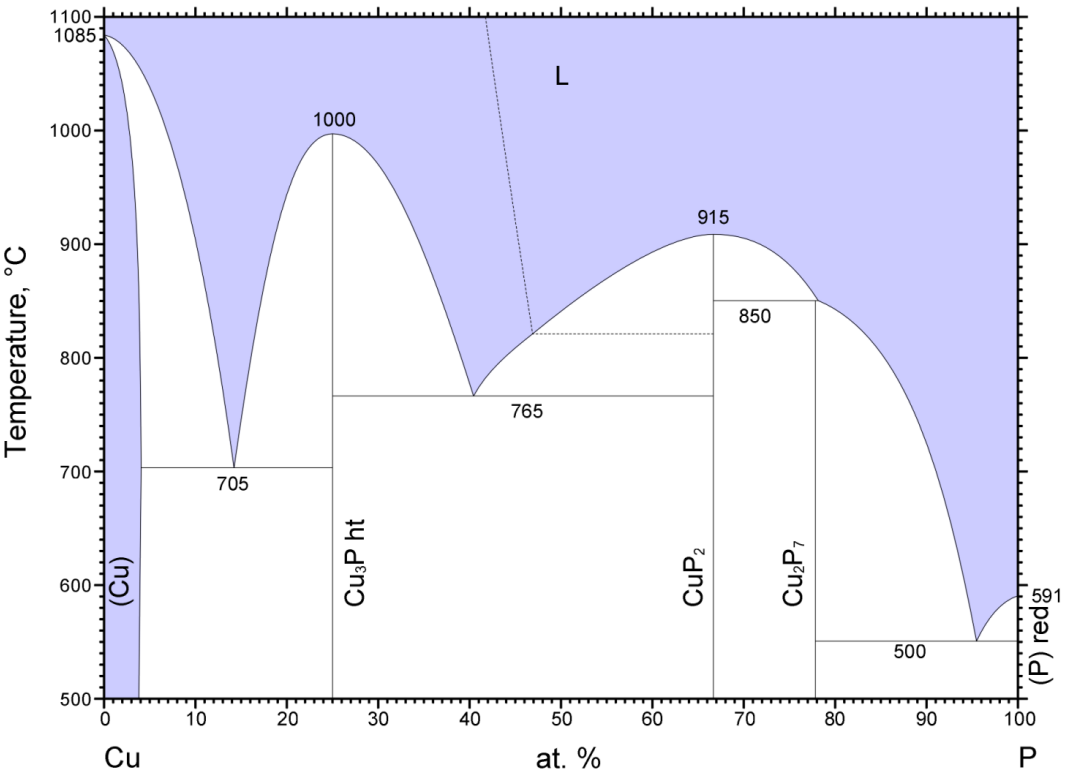


Figura 9: Diagrama binário Cu-P (ASM INTERNATIONAL, 2018)

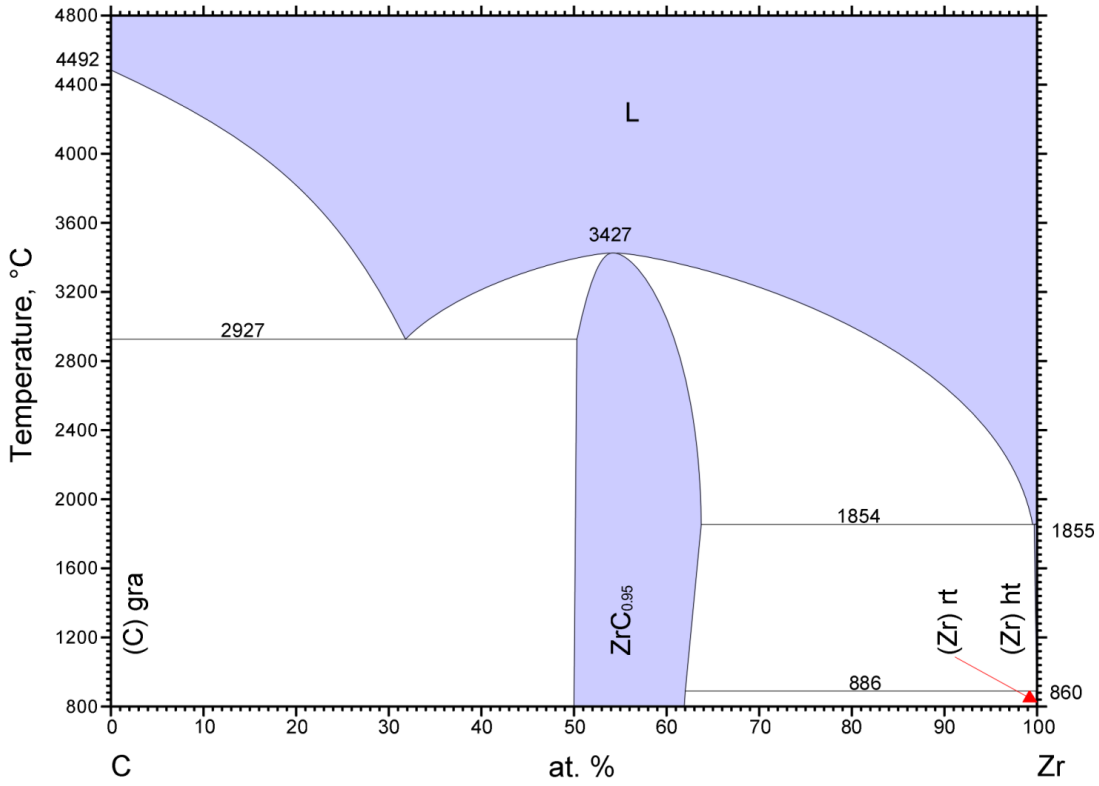


Figura 10: Diagrama binário C-Zr (ASM INTERNATIONAL, 2018)

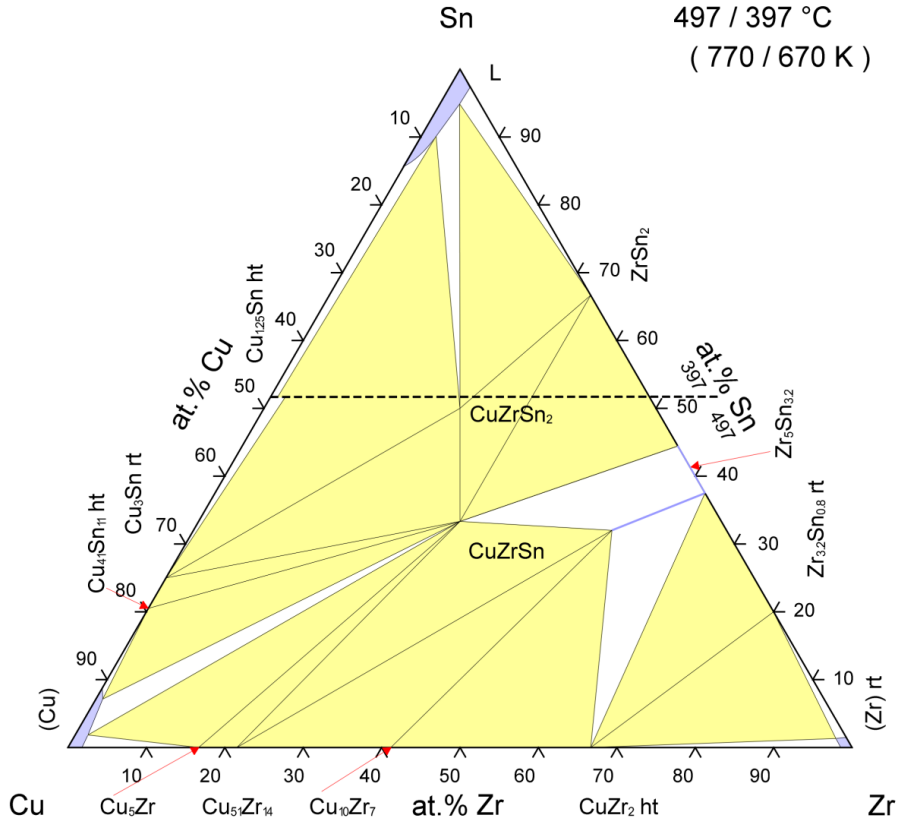


Figura 11: Diagrama ternário Cu-Sn-Zr (ASM INTERNATIONAL, 2018)

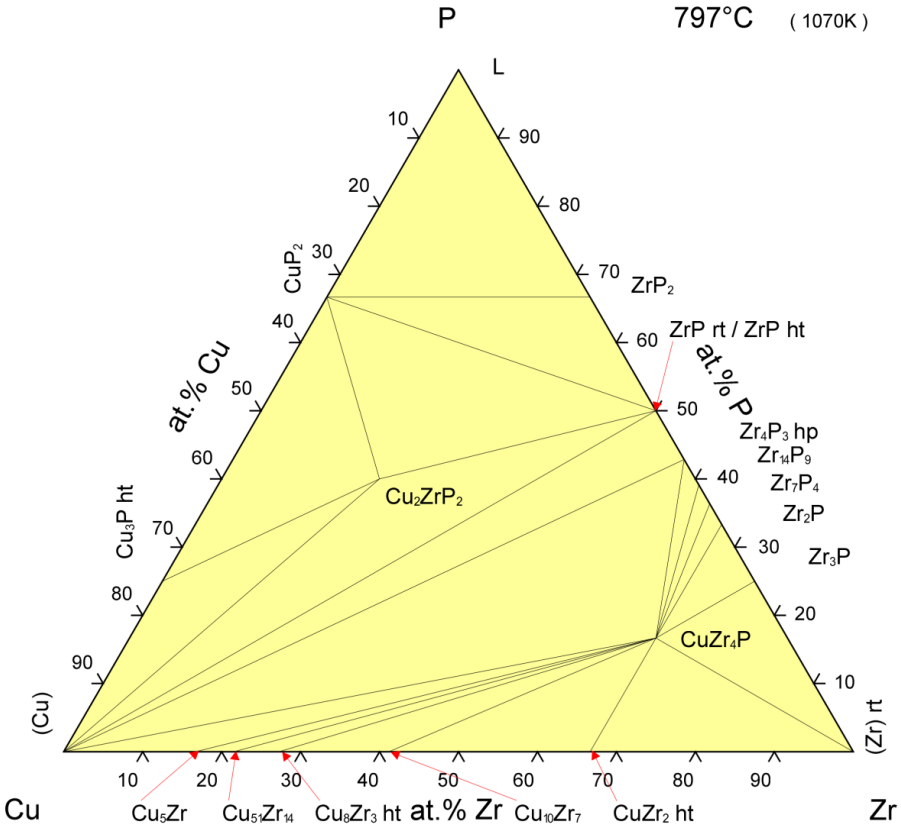


Figura 12: Diagrama ternário Cu-P-Zr (ASM INTERNATIONAL, 2018)

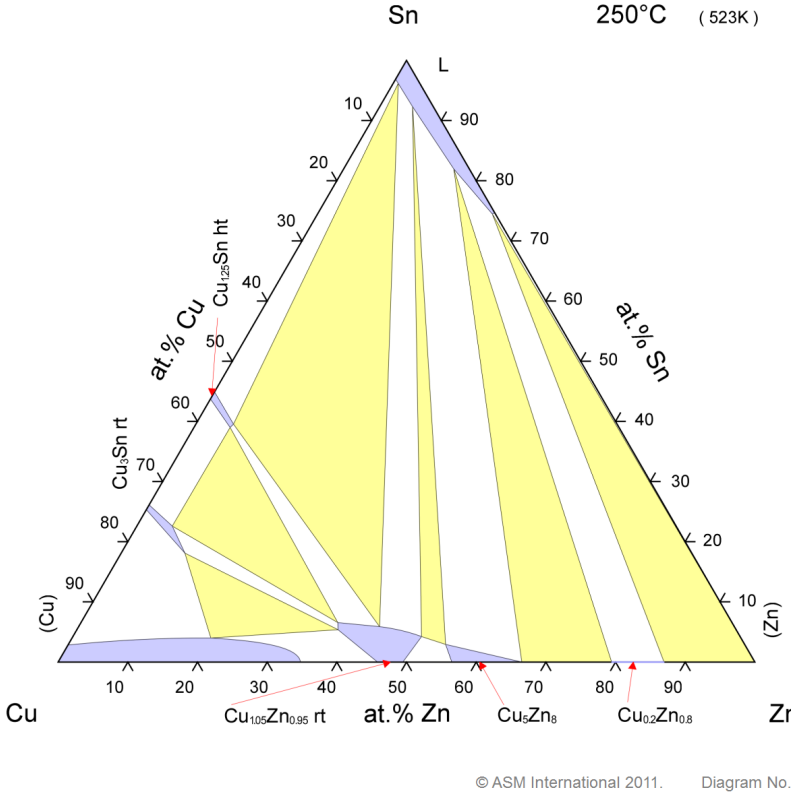


Figura 13: Diagrama ternário Cu-Sn-Zn (ASM INTERNATIONAL, 2018)

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos executados neste trabalho buscaram verificar a influência dos elementos C, Zr e P no refino de grão da liga Cu-8%Sn inicialmente. Porém com o decorrer do estudo, viu-se a necessidade de expandir o estudo para as ligas do sistema Cu-Zn e Cu-Sn-Zn. Todos os ensaios realizados utilizaram a metodologia criada e aperfeiçoada por Arango (ARANGO, 2016) e seguida por Nagasima (NAGASIMA, 2017) para a fundição das ligas e posterior análise dos resultados.

Neste estudo foram produzidas e analisadas ligas de cobre com 8% de estanho (com diversas combinações das adições de zircônio, fósforo e carbono – Carbono na forma de cobertura de pó de grafite), ligas de cobre com 30% de zinco e uma liga intermediária entre as duas citadas (de cobre com 4% de estanho e 15% de zinco), conforme descritas na Tabela 3, para avaliar possíveis influências nos produtos. Foi selecionado também um ensaio para ser feito com tomadas de temperatura para observarmos os efeitos das adições nas curvas de resfriamento que serão apresentados à frente neste estudo.

Tabela 3: Composição nominal das corridas.

	Copo _1		Copo _2	
		Carbono		Carbono
FT_12	Cu – 8%Sn – 0,3%P	–	Cu – 8%Sn – 0,3%P – 0,08%Zr	–
FT_13	Cu – 8%Sn – 0,3%P	–	Cu – 8%Sn – 0,3%P – 0,08%Zr	–
FT_14	Cu – 8%Sn – 0,03%P	–	Cu – 8%Sn – 0,03%P – 0,08%Zr	–
FT_15	Cu – 8%Sn – 0,3%P	Sim	Cu – 8%Sn – 0,3%P – 0,08%Zr	Sim
FT_16	Cu – 8%Sn – 0,3%P	–	Cu – 8%Sn – 0,3%P – 0,08%Zr	Sim
FT_17	Cu – 8%Sn – 3%P	–	Cu – 8%Sn – 3%P – 0,08%Zr	–
FT_23	Cu – 8%Sn – 0,03%P – 0,08%Zr	–	Cu – 8%Sn – 0,03%P – 0,016%Zr	–
FT_99	Cu – 8%Sn – 0%P	–	Cu – 8%Sn – 0%P – 0,08%Zr	–
FT_40	Cu – 8%Sn – 0,03%P	Sim	Cu – 8%Sn – 0,03%P – 0,08%Zr	Sim
FT_35	Cu – 8%Sn – 0,03%P	Sim	Cu – 8%Sn – 0,03%P – 0,16%Zr	Sim
FT_21	Cu – 30%Zn – 0,03%P	Sim	Cu – 30%Zn – 0,03%P – 0,08%Zr	Sim
FT_24	Cu – 30%Zn – 0,03%P	–	Cu – 30%Zn – 0,03%P – 0,08%Zr	–
FT_26	Cu – 30%Zn – 0,03%P	–	Cu – 30%Zn – 0,03%P – 0,08%Zr	–
FT_25	Cu – 4%Sn – 15%Zn – 0,03%P	Sim	Cu – 4%Sn – 15%Zn – 0,03%P – 0,08%Zr	Sim

As matérias-primas utilizadas foram: cobre eletrolítico (denominado Cu-CP) com composição de 99,9%Cu; estanho eletrolítico grau A (denominado Sn-GA) com composição de 99,92%Sn e ligas para adição de Zr, P e Zn, sendo elas a: Cu-50%Zr; Cu-15%P; Cu-26,8%Zn e Zn puro, respectivamente. A análise química das matérias-primas está mostrada na Tabela 4.

Tabela 4: Análise química das matérias-primas utilizadas nos ensaios para obtenção dos lingotes fundidos.

	%Cu	%Sn	%Zn	%Zr	%S	%Fe	%Si	%Pb	%P	%Outros
Cu - CP	99,900	0,009	–	–	–	0,0260	0,002	–	0,0090	0,070
Sn - GA	0,005	99,927	–	–	0,0005	0,0026	–	0,0412	0,0059	0,023
Cu - 50%Zr	49,280	0,050	–	50,300	–	0,0500	0,050	0,0300	–	0,23 MAX
Cu - 15%P	84,980	–	–	–	–	0,0510	–	–	14,900	0,070
Cu - 26,8%Zn	73,200	–	26,800	–	–	–	–	–	–	–

4.1. Sistema e Solidificação

Como ponto de partida para a confecção das amostras analisadas e discutidas neste trabalho, foi utilizada a metodologia descrita na tese de doutoramento de Arango (ARANGO, 2016), que pode ser sintetizada no fluxograma da Figura 14 que será explicada em detalhes no item 4.2 à frente. Os experimentos foram definidos e identificados conforme a Tabela 3. Os valores de Zr, P e a presença ou não de Carbono[2] também foram mostrados para evidenciar as adições.

As primeiras séries de amostras (FT_01 até FT_11) foram confeccionadas para validar a parte experimental feita nesta pesquisa e garantir a reprodutibilidade (FT_16) dos experimentos-base conduzidos por Arango (ARANGO, 2016), entretanto elas não serão apresentadas neste estudo por tratar-se de séries preliminares e de ajustes de condições de estudo. As séries seguintes foram confeccionadas com variações dos elementos C, Zr, P e Zn, com o intuito de analisar e confrontar seus efeitos na liga estudada. Neste trabalho, as séries consideradas e utilizadas para as análises são FT_12 e posteriores e indicadas na Tabela 3.

[2] Quando citado a presença, adição ou supressão do elemento C (Carbono) neste texto, entende-se que é o elemento Carbono na forma de “pó de grafita” presente ou não no banho líquido do fundido.

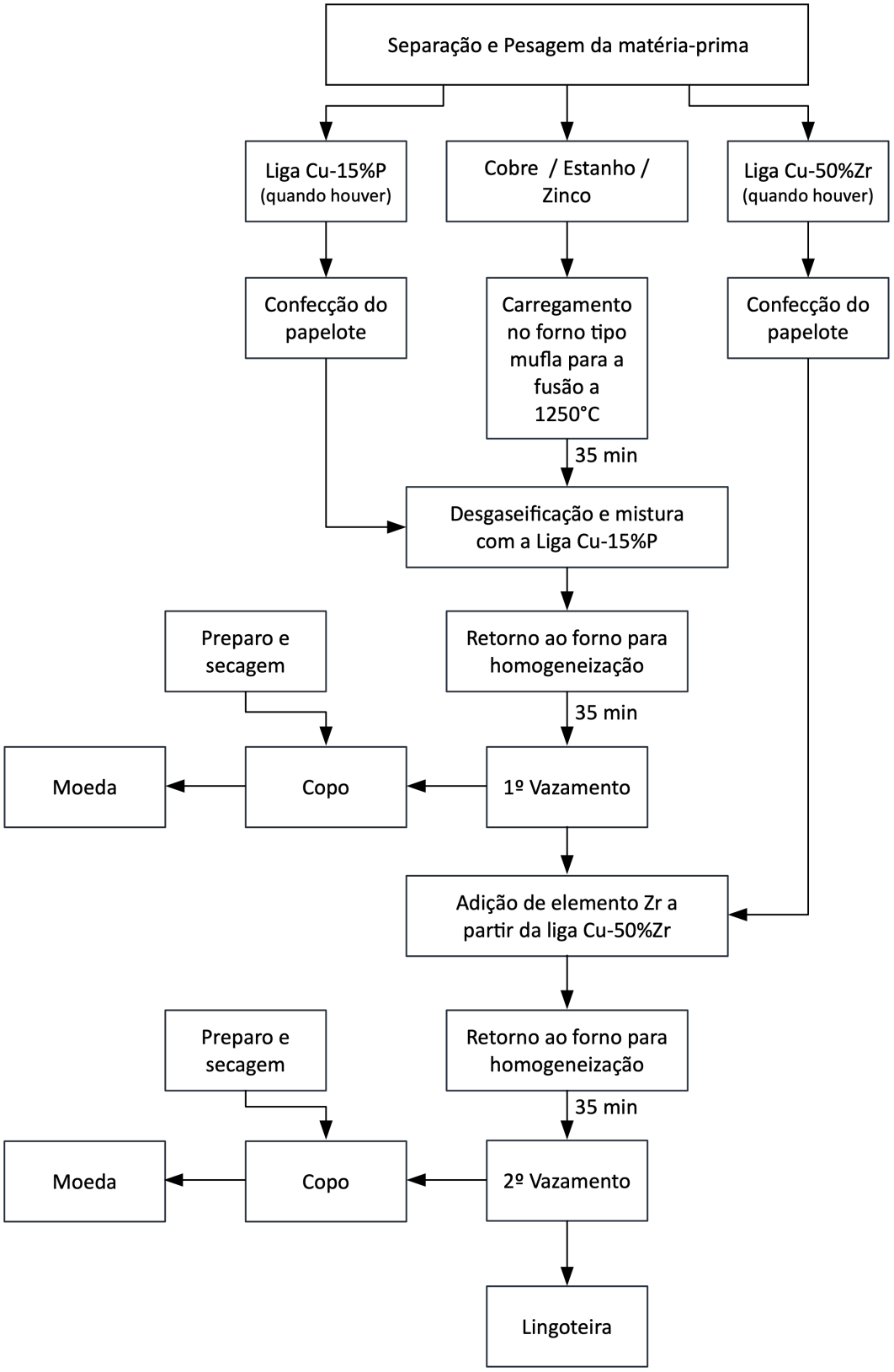


Figura 14: Fluxograma da confecção das corridas deste estudo.

4.2. Obtenção de Amostras

Os passos a seguir indicam, de forma detalhada, os procedimentos adotados neste estudo.

4.2.1. Preparo e fusão do banho para vazamento das amostras

O preparo que antecede a fusão se deu com pesagem dos elementos químicos e das adições necessárias na forma de Cu-CP, Sn-GA, Cu-15%P, Cu-50%Zr, Cu-26,8%Zn e Zn puro para a obtenção da composição em peso conforme a Tabela 3. Em seguida, essas matérias-primas eram depositadas dentro do cadinho de grafite-argila (após queima recomendada pelo fabricante) na sequência mostrada pela Figura 14 em um forno tipo mufla com elevador (diagrama do forno representado pela Figura 15) na temperatura ajustada a 1250°C e previamente aquecido, com a temperatura estabilizada com no mínimo 1h antecedente ao início da fusão. A base de cálculo de todas as corridas eram de 1,5kg de material. Quando da necessidade na corrida da presença de carbono, este era adicionado em forma de grafite em pó juntamente com o material a ser fundido.

Após 35 minutos da sua colocação no forno, o cadinho, contendo a carga já fundida da liga a ser estudada (conforme Tabela 3), foi retirado para a adição do desgaseificante (Cu-50%P) com a massa necessária para a corrida utilizando-se de: uma barra de sílica vítrea limpa (primeiramente em solução química e posterior limpeza mecânica e seca em forno mufla) quando não havia a presença na corrida de Carbono no formato de grafite em pó; ou com uma barra de grafite limpa (limpeza mecânica e seca em forno mufla) nos casos de presença de Carbono na corrida, no caso excepcional do experimento FT_99 a etapa de adição do desgaseificante foi suprimida, efetuando somente a agitação do banho. As adições tanto de fósforo como de zircônio ao banho fundido foram feitas através de um envelope feito de folha de cobre puro contendo em seu interior o elemento de adição na forma de pó (ilustrado pela Figura 16). Logo após a adição, agitou-se o banho com a barra de sílica vítrea ou de grafite e, em seguida, o cadinho foi devolvido ao forno para adicionais 35 minutos. No caso do experimento FT_23, nesta etapa foram adicionados concomitantemente tanto o elemento P quanto o Zr.

Durante o primeiro tempo de homogeneização, foi preparado o copo de areia para o vazamento que consistiu em posicionar o copo de areia *shell* previamente seco no suporte e na colocação dos termopares quando necessário. Em cada corrida, sempre foram executados dois vazamentos de parte da carga: o primeiro sem e o segundo com a adição de Zr (com exceção da corrida identificada por FT_23).

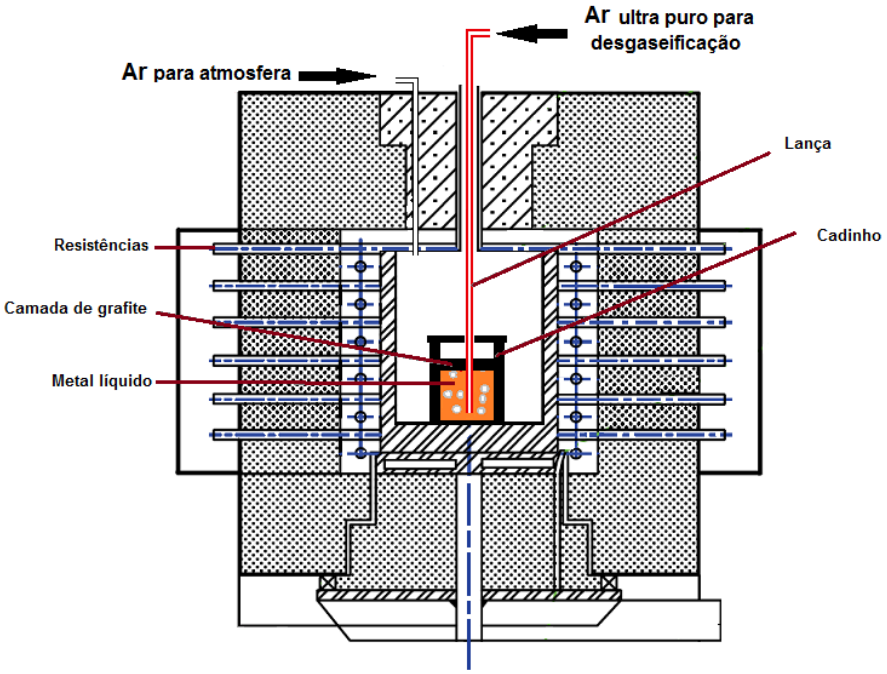


Figura 15: Diagrama esquemático do forno elevador utilizado, esquema de Arango (ARANGO, 2016).



Figura 16: Envelope feito de folha de cobre, com a adição necessária em formato de pó, para a introdução dentro do banho líquido. Foto de Arango (ARANGO, 2016).

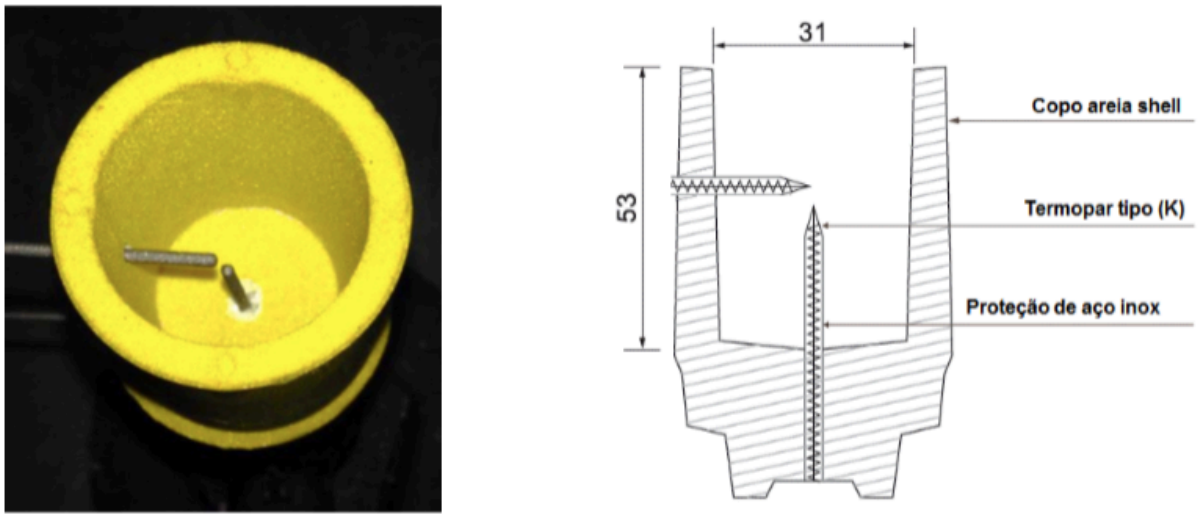
Para a preparação do segundo vazamento, o procedimento foi idêntico ao aplicado no primeiro. Com o metal ainda líquido após o primeiro vazamento, foi adicionado zircônio na proporção descrita para cada ensaio na Tabela 3 ao banho fundido, na forma da liga Cu-50%Zr em pó contido em um envelope feito de cobre puro, seguido de agitação do banho com a barra de sílica vítrea ou de grafite e posterior retorno do cadinho ao forno para a segunda homogeneização com o segundo vazamento feito no tempo apropriado explicado no fluxograma na Figura 14.

4.2.2. Vazamento e Solidificação

O vazamento foi feito manualmente em duas etapas, conforme fluxograma apresentado (Figura 14) e ambos utilizando um copo de areia *shell* (tec-tip® Ecil), sem o termopar original para evitar efeitos na solidificação (Figura 17 (a)). Quando indicado, foram utilizados dois termopares do tipo K com bainha de aço inoxidável de 1,5 mm de diâmetro, recoberto com tinta refratária (Foseco - Firit 5®) e posteriormente com tinta à base de grafite (Foseco - Dycote 11). O posicionamento dos termopares está indicado na Figura 17 (b). Esse procedimento de pintura foi necessário para conseguir o reaproveitamento dos termopares em todos os ensaios apontados (metodologia utilizada visando manter uma melhor reprodutibilidade). Os termopares foram conectados a um sistema de aquisição de dados por meio de fios de compensação blindados com trança metálica para minimizar a captação de ruídos eletrônicos.

Em todas as corridas, após o vazamento para o copo de areia, o metal líquido foi vazado em uma coquilha metálica com o intuito de obter-se uma amostra, no formato de uma moeda, para posterior análise quando necessário (identificado como Moeda no fluxograma da Figura 14).

Após o primeiro vazamento, adicionaram-se ao banho os elementos necessários para a segunda parte da corrida, seguindo o mesmo procedimento descrito no fluxograma da Figura 14. Ao final, o restante da carga de metal líquido ainda presente no cadinho foi vazado em uma lingoteira. A solidificação de todas as amostras se deu ao ar, sem auxílio de quaisquer recursos para seu resfriamento.



(a) (b)

Figura 17: Copo de areia utilizada no experimento, neste caso com os termopares inclusos (a); e esquema do corte transversal do copo de areia utilizado (b), com termopar posicionado pela base e outro posicionado pela lateral. Retirado de Arango (ARANGO, 2016).

Para validação e visando a reprodutibilidade do procedimento adotado, executou-se a corrida com a seguinte composição: Cu-8%Sn-0,03%P e Cu-8%Sn-0,03%P-0,08%Zr (identificadas por FT40-1 e FT40-2); e, Cu-8%Sn-0,03%P e Cu-8%Sn-0,03%P-0,16%Zr (identificadas por FT35-1 e FT35-2), todas com cobertura de carbono, que foram comparadas com os resultados de Arango (ARANGO, 2016) onde nota-se que o resultado foi semelhante, validando a metodologia utilizada e as macrografias podem ser vistas na Figura 24.

As amostras FT_12 e FT_13 (Figura 22) são semelhantes e foram feitas para testar o método de limpeza do cadinho entre uma corrida e outra. Como os resultados foram semelhantes, o método de limpeza foi aplicado em todas as demais corridas. Tal resultado demonstrou que após a limpeza, a influência das adições ou não de Carbono e Zircônio, não compromete as corridas seguintes, pois para minimizar variáveis do estudo, utilizou-se o mesmo cadinho nas diferentes corridas quando possível.

4.2.3. Coleta de dados

A coleta de dados, quando apontada, foi realizada com o sistema de aquisição da National Instruments de 16-bits de resolução formado por um condicionador e uma placa conversora para o software LabView® distribuído pela própria empresa e instalado em um computador pessoal conectado ao sistema. O esquema da coleta de

dados está representado na Figura 18. Os dados obtidos a partir dos termopares são processados e os resultados gerados são de temperatura em função do tempo, com dados coletados a cada 0,1s aproximadamente. Tais resultados foram então importados e tratados no software Microsoft Excel® a fim de se obter uma curva de resfriamento.

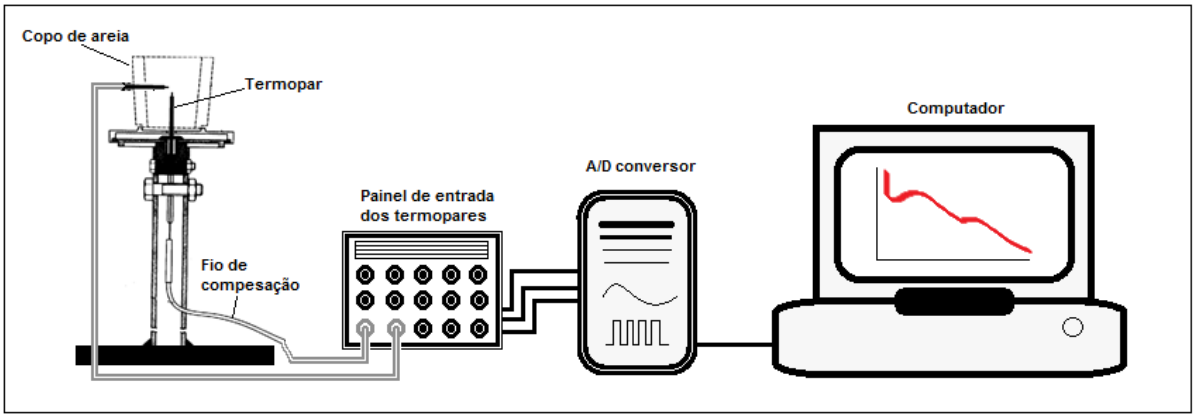


Figura 18: Esquema do sistema de aquisição de dados que foi utilizado para os experimentos, retirado de Arango (ARANGO, 2016).

4.3. Caracterização Macro e Microestrutural

Para uma melhor análise dos lingotes obtidos e da estrutura bruta de solidificação, neste item serão descritos os procedimentos utilizados no presente estudo para a preparação e análise das macros e microestruturas, assim como, o método de preparação utilizado na amostra para a obtenção de imagens utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

Os lingotes obtidos nas corridas possuem formato aproximado de um cilindro com 31mm de diâmetro por 53mm de altura (Figura 19). Eles foram cortados ao meio no plano transversal conforme ilustrado na Figura 19 (b).

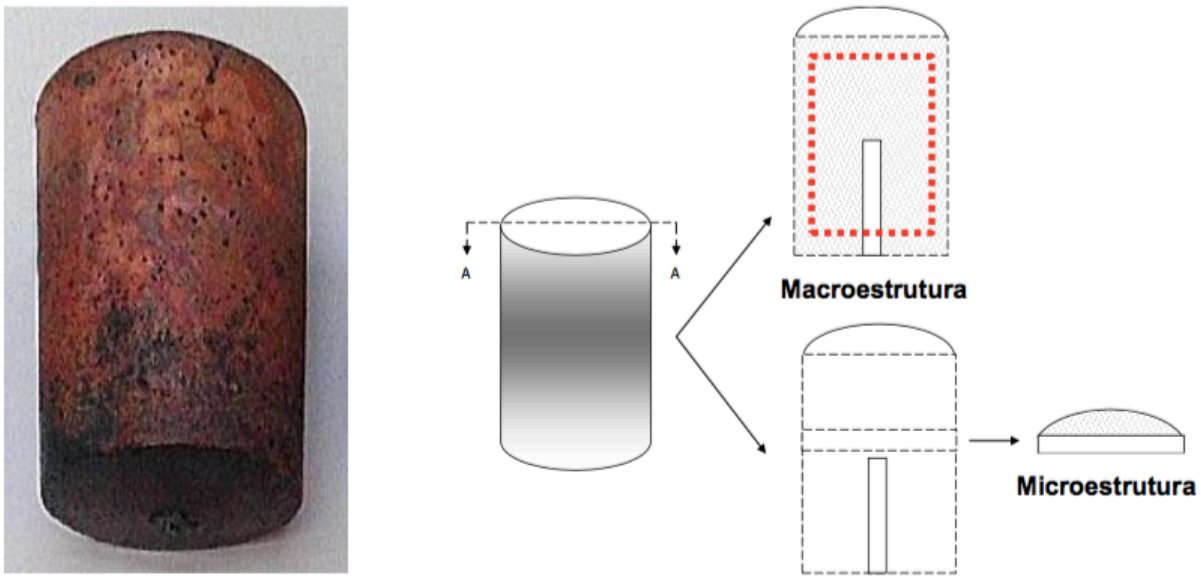
A partir de um dos lados do lingote, executou-se o lixamento e posterior ataque químico para a revelação da macroestrutura de grãos. A aquisição das imagens da macroestrutura deu-se com um scanner de mesa tipo "*flat-bed*" em "*wet-mount*[3]" para

[3] *wet-mount*: Técnica de obtenção de imagens a partir de um vidro em que um líquido fica entre o espécime e o vidro, garantindo assim a minimização de efeitos físicos ópticos que diminuiriam a qualidade da imagem obtida por ter um espaço entre o vidro e o espécime.

evidenciar e obter a melhor definição possível da imagem da estrutura presente nos lingotes.

Com o outro lado do lingote, fez-se um corte na direção radial a uma altura aproximada de 25mm da base, Figura 19 (b), e nesta face cortada, executou-se o lixamento e polimento. Os procedimentos de lixamento e ataque estão descritos na Tabela 5. Para a obtenção das imagens da microestrutura no MEV, após o polimento não foi efetuado nenhum ataque, somente uma limpeza em ultrassom para preservar a superfície para a obtenção das imagens e das microanálises. Para análise no MEV, utilizou-se o aparelho da PhenomWorld modelo Phenom ProX em alguns ensaios e o aparelho da FEI modelo Inspect F50 no restante, e quando necessário foi feita a Espectroscopia por Energia de Dispersão (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*, EDS) do ponto ou da região de interesse indicada.

O preparo das amostras para a análise microestrutural no MEV se deu em dois passos, primeiramente fez-se o embutimento e, então, em uma Politriz da marca Struers modelo Tegramin 25, executou-se o lixamento seguido de polimento em suspensões de diamante e finalizado com uma suspensão de sílica coloidal. Para seu acabamento, fez-se a limpeza da amostra em ultrassom mergulhada em Etanol para a retirada dos resíduos do polimento.



(a) (b)

Figura 19: Lingote obtido na corrida (a); diagrama esquemático dos cortes utilizados para a obtenção das amostras para a macro e microanálises (b). Foto de Arango (ARANGO, 2016).

Para a micrografia fez-se o uso de um Microscópio Óptico (M.O.). Para tanto a mesma amostra encaminhada ao MEV, foi atacada com o mesmo ataque da revelação da macroestrutura, porém com um tempo bem menor, visando somente conseguir diferenciar as estruturas no microscópio óptico.

Tabela 5: Procedimentos feitos para a caracterização macro e microestrutural. Adaptado de Arango (ARANGO, 2016).

Tipo de análise	Lixamento/Polimento	Ataque	Procedimento
Macroestrutura	Lixas: #100; #180; #220; #320; #400; #600; #1200	(1) Etanol: 500ml $FeCl_3$: 25g HCl: 15ml	Lixamento e posterior ataque por 15s ou até obter contraste desejado. Aquisição de imagens.
Microestrutura	Lixas: #180; #320; #800; #1200; #4000 Polimento: 6µm; 3µm; 1µm; sílica coloidal 0.05µm	Sem ataque	Limpeza em ultrassom. Imagens MEV.
		(1) Etanol: 500ml $FeCl_3$: 25g HCl: 15ml	Limpeza em ultrassom. Imagens M.O.

Para o cálculo do tamanho de grão de cada amostra obtida neste estudo, utilizou-se a norma ASTM E112–13 pelo método do intercepto circular (ASTM, 2013) com diâmetro de 17,5mm e quantidade de medições de 20 unidades. Por meio do cálculo descrito na norma, foi obtido o tamanho de grão médio (TG) e seu desvio padrão (σ).

4.4. Dissolução e Extração de Partículas

Um meio pertinente para se analisar as partículas presentes em uma determinada matriz, seria por meio do seu isolamento. No caso metalográfico, a extração de partículas e precipitados pode ser aplicada, onde o objetivo final é a separação dessas partículas da matriz que o envolve. No caso de partículas muito pequenas, menores que 10µm, pode-se fazer essa separação por meio de uma dissolução química, com o intuito de dissolver a matriz e preservar as partículas, e posterior separação mecânica, como através de filtragem por exemplo. (PADILHA, 1983)

Com o objetivo de determinar e caracterizar o tipo de partícula presente nos ensaios em que houve inoculação, aplicou-se um método de extração das partículas

citado no parágrafo acima e com os procedimentos aperfeiçoados para a liga deste estudo proveniente de uma pesquisa de pós-doutoramento em andamento de Marcelo Tirelli explicado adiante.

Nos ensaios identificados com a estrutura bruta de solidificação refinada, na posse da Moeda obtida relativo ao lingote inoculado (normalmente o segundo lingote da corrida), foi retirada cerca de 15g de material dessa Moeda por meio de furos executados com a ajuda de uma broca de aço rápido (HSS) a fim de se obter carepas do material fundido.

Após a obtenção do material fragmentado, foi preparada uma solução de Água-Régia[4] com volume total de 400mL. Em um béquer foi colocado o material cominuído e então foi adicionada essa solução preparada de Água-Régia para que a reação de dissolução da matriz fundida ocorresse. Aguardou-se cerca de três a quatro horas, onde utilizou-se de agitação em vários momentos para garantir uma melhor reação, com o objetivo de se obter uma dissolução completa da matriz fundida.

De posse da solução obtida executou-se a filtração, utilizando-se de um filtro de membrana feito de PTFE (Politetrafluoretileno - Teflon®) com poros de 0,2μm e com o auxílio de vácuo proveniente de um aspirador de vidro movido à água. A filtragem foi feita de modo cuidadoso para não romper os poros da membrana filtrante, consumindo cerca de três a quatro horas para ser executada. Ainda com o equipamento montado (Figura 20) foi feita uma lavagem do resíduo retido no filtro com Etanol. Após a secagem do filtro obteve-se um retido em formato de pó com coloração preta (Figura 21).

Uma parcela deste pó foi encaminhada para análise no MEV, onde este pó foi recoberto com Ouro ou Carbono para sua análise. A parcela restante do pó obtido na filtragem foi encaminhada para a análise de difração de raios X discutida a seguir.

4.5. Difração de Raios X

De posse do resíduo obtido na filtração da solução da dissolução, este foi enviado para o Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT-USP), vinculado ao Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da USP,

[4] Água-Régia: Solução aquosa de Ácido Clorídrico e Ácido Nítrico na proporção de 3:1 (três partes de HCl para uma parte de HNO_3).

para a análise por Difração de Raios X (DRX) onde utilizou-se o equipamento Philips Panalytical X'Pert PRO PW 3040/00, com as configurações: tubo de Cu $K\alpha$. ($\lambda = 1{,}5406\text{Å}$); tensão de 45kV; corrente de 40mA; ângulo de varredura entre 5,0~110,0º; passo angular de 0,02º; e tempo de 300 segundos por passo.

Enviou-se para análise de DRX somente as amostras com precipitados extraídos e provenientes de ensaios onde ocorreu refino da estrutura bruta de solidificação.



Figura 20: Equipamento de filtragem utilizado neste estudo.

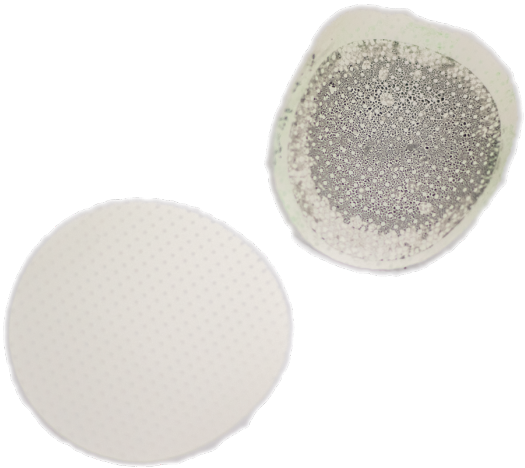


Figura 21: Filtro de PTFE antes (esquerdo) e com o resíduo após filtragem (direito).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Macrografias

As macrografias dos lingotes obtidos nas ligas de bronze de composição Cu-8%Sn estão apresentadas na Figura 22 e na Figura 23. Nesta composição foram variadas as adições do elemento P, Zr e a presença ou não de Carbono conforme a Tabela 3. Uma pequena série para a liga de latão de composição Cu-30%Zn, com valores de adições fixos de 0,03%P e 0,08%Zr, foi feita somente com a variação da presença ou não do elemento Carbono e pode ser vista na Figura 25. Por último, um ensaio com composição mista, liga Cu-4%Sn-15%Zn, com a presença do elemento Carbono está mostrado na Figura 26.

No início dos trabalhos experimentais deste estudo, foram conduzidos alguns ensaios com diferentes tipos de cadinhos (foram comparados Cadinhos de Grafite ligado a Carbono, Carberto de Silício e Grafite-Argila) para analisar seus efeitos e influências nas corridas. Foi descoberto que cadinhos de Grafite ligado a Carbono, são fontes do elemento Carbono para o líquido fundido, portanto ele não poderia ser utilizado neste estudo. Entretanto os cadinhos de Carbeto de Silício e Grafite-Argila não demostraram ter influência como fonte de Carbono ao banho fundido, então o cadinho escolhido para este estudo foi o de Grafite-Argila. Essa diferenciação foi importante, pois havia a necessidade de isolar a presença do elemento Carbono no banho fundido, a fim de comparar o efeito do Carbono na estrutura final bruta de fundição.

Em um primeiro momento, após evidências da presença de diferentes partículas inoculantes presente nas diferentes ligas de dois estudos encontradas por Arango (partícula considerada como ZrC) (ARANGO, 2016) e encontrada por Nagasima (partícula entendida ser ZrP) (NAGASIMA, 2017), foi então feito uma série com variação do percentual do elemento P na corrida, porém sem a presença de Carbono. O objetivo com a supressão de carbono era verificar se, em sua ausência, e com a presença somente do elemento P, haveria formação de ZrP, partícula formada na liga de latão. Para tanto os ensaios foram executados mantendo a adição de Zr ao banho (após o primeiro vazamento) em 0,08%Zr e foi alterada a quantidade

adicionada de fósforo, nos valores de 0,03%, 0,3% e 3%, como indicado na Tabela 3 e mostrados seus resultados por meio da Figura 22 itens (e) até (l).

Seguindo os experimentos iniciais e, ao analisar as corridas comparativas identificadas por FT_40 e FT_35, com as da sequência de Cu-8%Sn / Cu-8%Sn-0,08%Zr / Cu-8%Sn-0,16%Zr desgaseificado com fósforo e com cobertura de carbono de Arango (Figura 24) (ARANGO, 2016), surgiu a dúvida se haveria necessidade do elemento Carbono estar presente no banho fundido desde seu início, antes mesmo da incorporação de Zr. Dessa forma foi realizada duas corridas nomeadas FT_15 e FT_16, onde o Carbono foi inserido logo após a adição de Zr no caso de FT_16, e mantendo o procedimento padrão no caso de FT_15 (com a presença de Carbono desde a fusão) explicado no item 4.2 anteriormente. Notou-se (Figura 22, (a), (b), (c) e (d)) que o mesmo resultado obtido na corrida FT_15, é também obtido na FT_16, o que demonstra, portanto, que a colocação prévia da cobertura de Carbono não é necessária desde o início, mas somente previamente à adição de Zr ao banho, para que possam ser formadas partículas de ZrC identificadas por Arango em seu estudo (ARANGO, 2016) durante o momento de homogeneização do banho. Optou-se por, quando houver a presença de Carbono na corrida, adicionar o elemento no início da fusão, a fim de facilitar a execução dos procedimentos.

Com os resultados mostrados das estruturas das macrografias apresentadas na Figura 22, pode-se notar que, no caso da liga de bronze, a presença de Carbono é condição necessária para o processo de refino e consequente processo de formação de partículas alvo deste estudo. Se compararmos as corridas FT_15 / 16 (Figura 22 (a) a (d)) e FT_40 / 35 (Figura 23 (e) a (h)) com as corridas FT_14 / 12 / 13 / 17 (Figura 22 (e) a (l)) e FT_23/99 (Figura 23 (a) a (d)) podemos notar que sem a adição de Carbono, não há o refino na estrutura bruta de solidificação.

A sequência de experimentos conduzida com a variação da adição de fósforo foi feita sem a presença de carbono, partindo-se de 0,03%P, depois 0,3%P e, por último, 3%P. As macrografias referentes a essa série correspondem aos experimentos nomeados FT_14, FT_13 e FT_17, respectivamente (presentes na Figura 22). Esse estudo com o aumento do percentual de fósforo adicionado ao banho foi realizado, conforme mencionado no terceiro parágrafo desta seção, para investigar se adições de maiores teores de P simultaneamente a adições de Zr em teor fixo proposto de 0,08% poderiam causar a inoculação de ligas Cu-8%Sn a partir da formação de partículas de ZrP, como ocorre nos latões, e a posterior nucleação heterogênea.

Nestes experimentos, procurou-se garantir uma escassez de C para evitar a formação de ZrC (mencionado por Arango (ARANGO, 2016) em seu estudo) e o posterior refino, o que impediria alguma conclusão sobre o efeito do P e Zr como inoculantes nesta liga de Bronze estudada. Essa busca por mitigar a formação supostamente de ZrC em prol de ZrP foi motivada pelo aparecimento de partículas já mencionadas anteriormente de ZrP no trabalho de Nagasima (NAGASIMA, 2017) na liga de Cu-Zn e a essas partículas foi creditadas a justificativa da ocorrência do refino da estrutura bruta de solidificação.

Analisando o incremento da adição de fósforo nas amostras, pode-se determinar que, entre cada amostra de uma mesma corrida, não houve refino aparente. Mesmo quando observado os efeitos entre os pares sem e com adição de zircônio, com a variação de adição de fósforo, porém sem a presença de carbono, é observado que não há significativa diferença no tamanho médio de grão. Mesmo com o aumento em duas ordens de grandeza da adição de P, não houve mudanças significativas na estrutura bruta de solidificação ou sequer indício de refino.

Durante o decorrer deste estudo, e em uma análise mais profunda da partícula mencionada por Arango em seu estudo (ARANGO, 2016), para um artigo ainda não finalizado, houve indícios de que a partícula encontrada no lingote de composição Cu-8%Sn-0,03%P-0,16%Zr com a adição de Carbono, poderia ser ZrP. Portanto, foram feitas as corridas compreendidas na Figura 23 e denominadas FT_23 / FT_99 e comparadas com as clássicas e básicas deste estudo, as FT_40 / FT_35, onde o objetivo foi verificar, no caso do FT_23 (que foi adicionado 0,08%Zr ao primeiro lingote e 0,16%Zr ao segundo), o efeito da maior adição de Zr sem a presença de Carbono, a fim de se obter refino com a formação de partículas de ZrP e, no caso do FT_99 (onde não se adicionou o elemento P tão pouco Carbono), se a falta de P e se a presença apenas de Zr produziria algum efeito sobre a estrutura bruta de solidificação.

Pode-se verificar a partir dos resultados obtidos por meio das estruturas das macrografias (Figura 23) que, para FT_23, mesmo com a presença do elemento P e Zr, independentemente do teor (0,08-0,16%Zr) não houve o refino da estrutura bruta de solidificação e, para FT_99 a falta dos elementos P e Carbono, fez com que o Zr adicionado para a obtenção do segundo lingote da corrida, funcionasse como desgaseificante (observadas no lingote com a diminuição de bolhas do segundo lingote fundido). Portanto o entendimento, a partir desses resultados, é que para ligas de Cu-8%Sn, para o elemento Zr ter efeito na formação de partículas necessárias

para ocorrer nucleação heterogênea, independentemente dos indícios encontrados de partículas de ZrP (no caso o teor de 0,16%Zr nessa liga), o elemento Carbono desempenha algum papel mesmo se houver formação de ZrP. Assim, é necessária a sua presença, bem como a presença do elemento P para desgaseificação, durante a corrida para se obter refino a partir do elemento Zr adicionado para a formação da partícula estudada.

A minissérie feita para o Latão com composição básica de Cu-30%Zn, e com resultado apresentado na Figura 25, teve por objetivo mostrar que no Latão não há a dependência do Carbono, assim como ocorre com o Bronze, para o objetivo de refino a partir de partículas provenientes da adição do elemento zircônio. Dessa maneira, pode-se concluir que para o Latão, a partícula produzida e responsável ao efeito da inoculação heterogênea, é o ZrP (fato corroborado pela semelhança de estrutura dos pares analisados com e sem a presença de Carbono – FT_21-1 / FT_24-1 e FT_21-2 / FT_24-2).

Por último, um ensaio de uma liga de cobre mista de estanho e zinco, com composição Cu-4%Sn-15%Zn e, com os mesmo teores de adições presentes nas ligas referências deste estudo de, 0,03%P e 0,08%Zr, com cobertura de Carbono tem-se suas macroestruturas apresentadas na Figura 26. A presença de Carbono neste ensaio teve por objetivo proporcionar o meio necessário para a formação tanto da partícula ZrC quanto ZrP, visto que, como demonstrado nos ensaios anteriores, é necessário a presença deste elemento para que ocorra o refino da estrutura bruta de solidificação na liga de Bronze estudada.

De posse das macrografias, pode-se executar os cálculos dos tamanhos médios de grãos para cada lingote. Os resultados estão compilados na Tabela 6 e com esses dados consegue-se inferir uma relação do tamanho médio desses grãos para as estruturas brutas de solidificação antes e depois. Considera-se que a estrutura bruta de solidificação sofreu refino quando, significativamente, obteve-se uma redução no tamanho médio dos grãos do segundo lingote quando comparado ao primeiro lingote de cada ensaio.

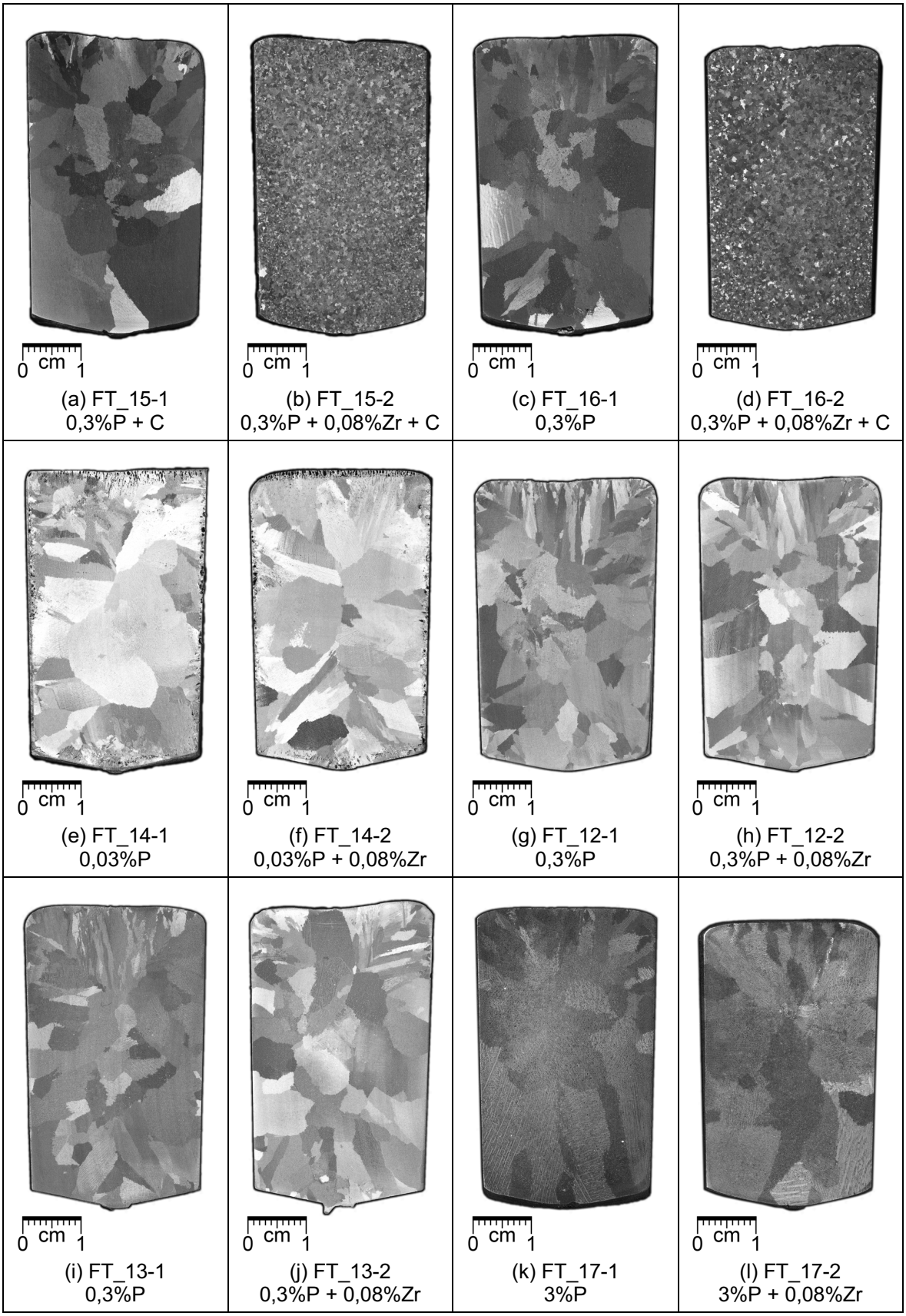


Figura 22: Macrografias obtidas da liga Cu-8%Sn, com as adições indicadas.

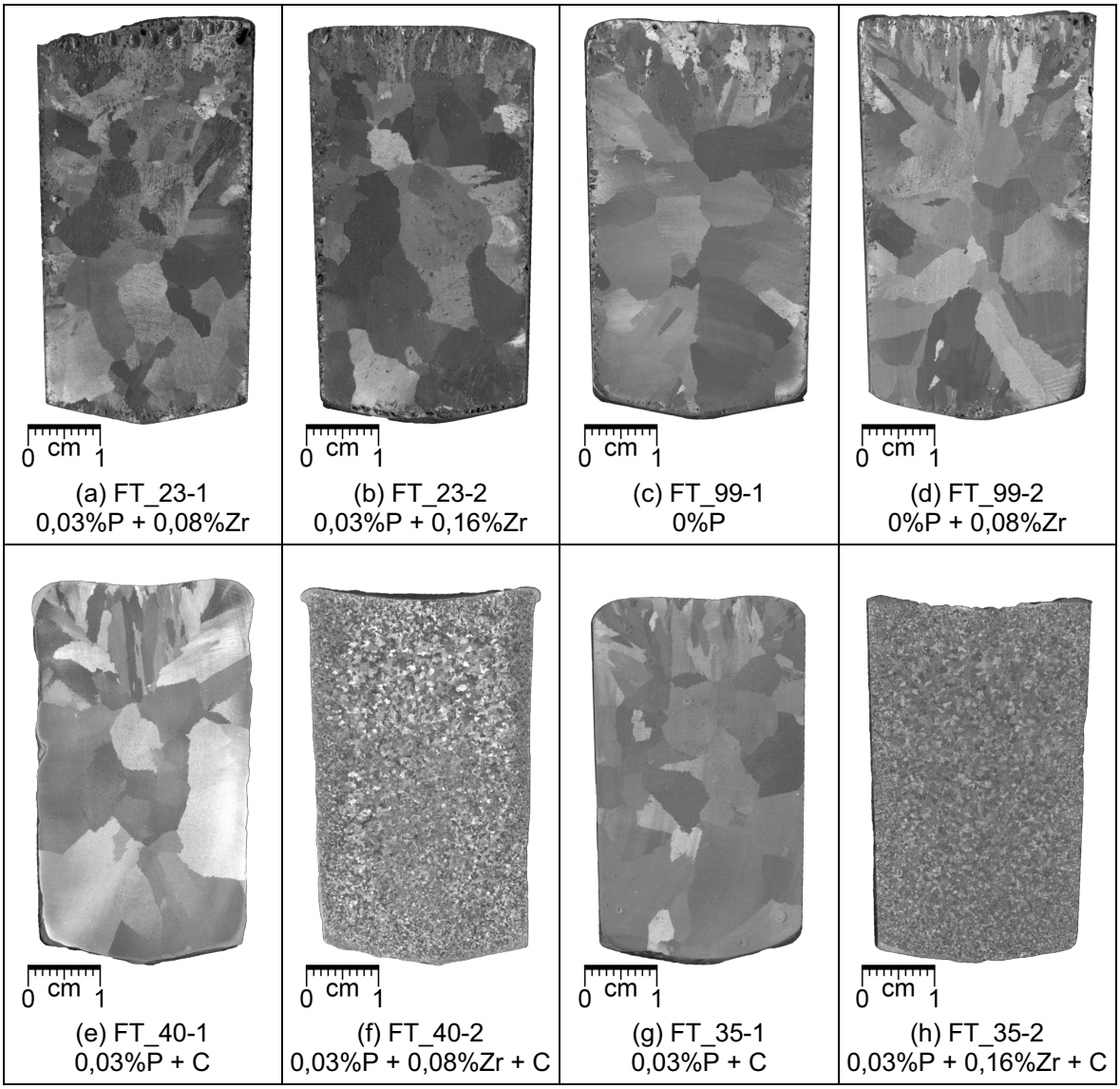


Figura 23: Macrografias obtidas da liga Cu-8%Sn, com as adições indicadas.

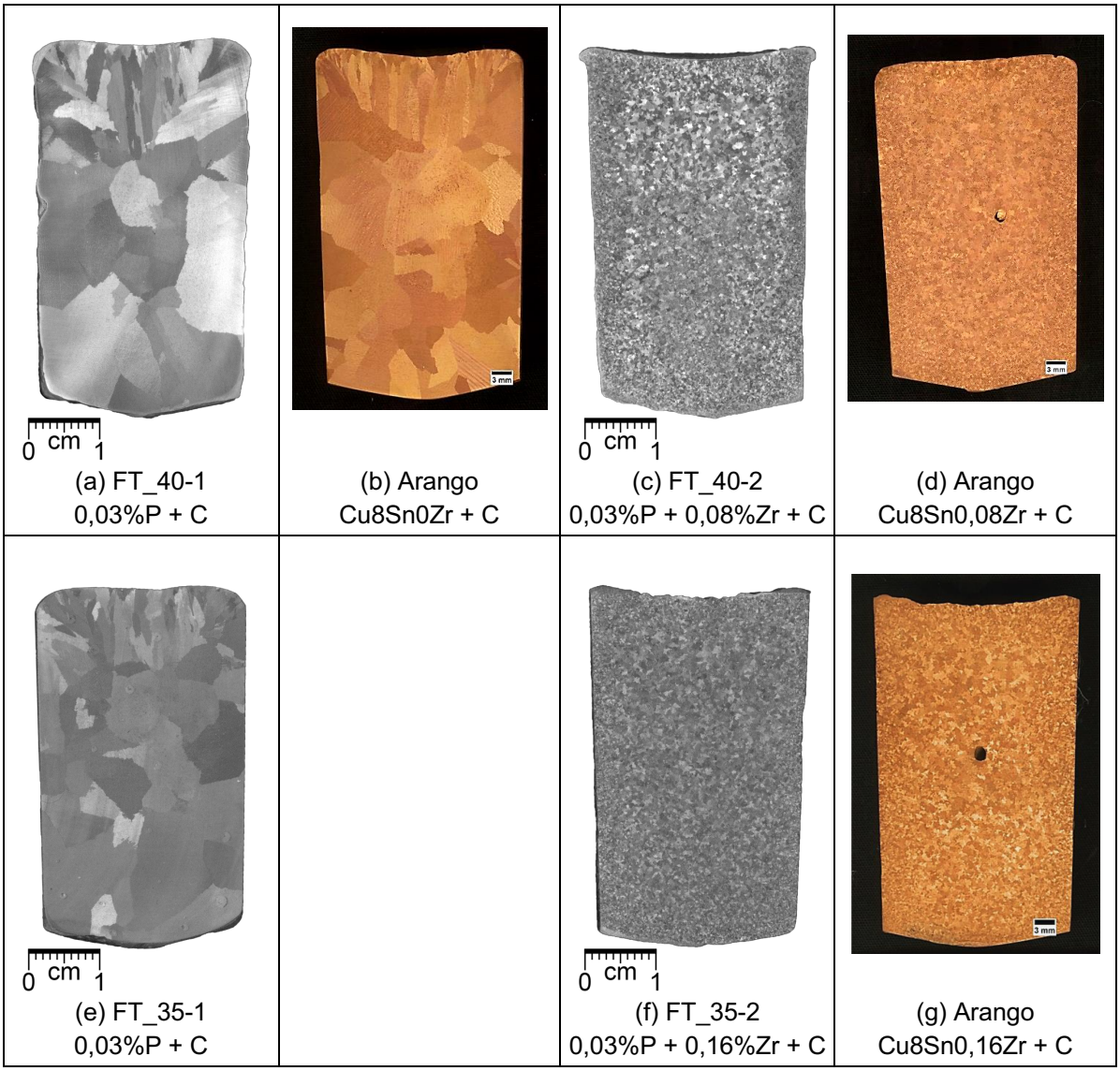
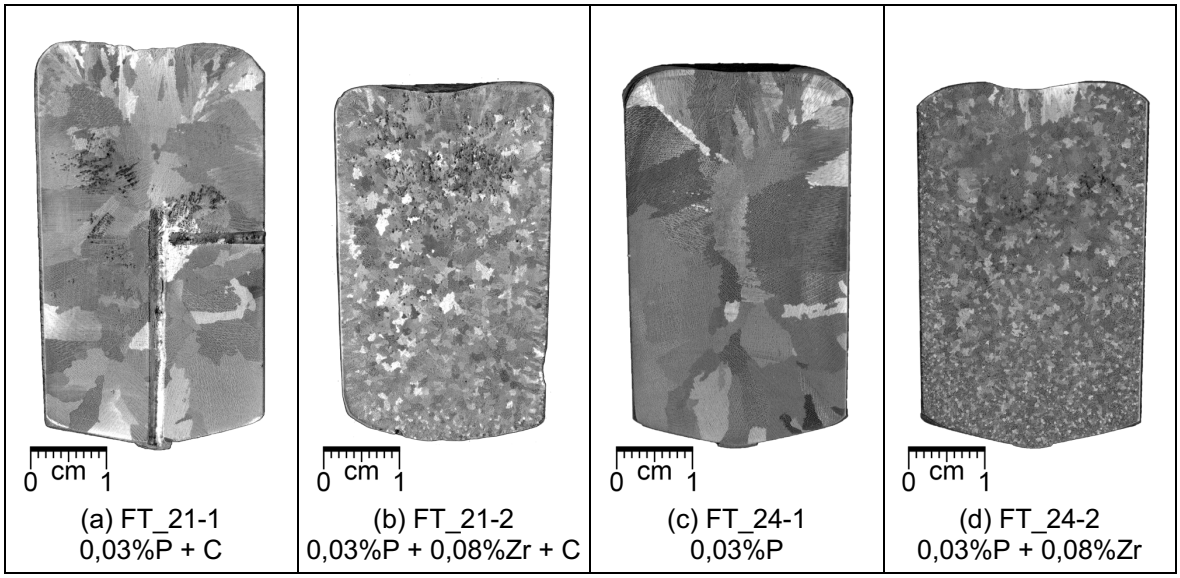


Figura 24: Comparação das amostras da corrida base, comparando as amostras obtidas neste estudo com as feita por Arango (ARANGO, 2016).

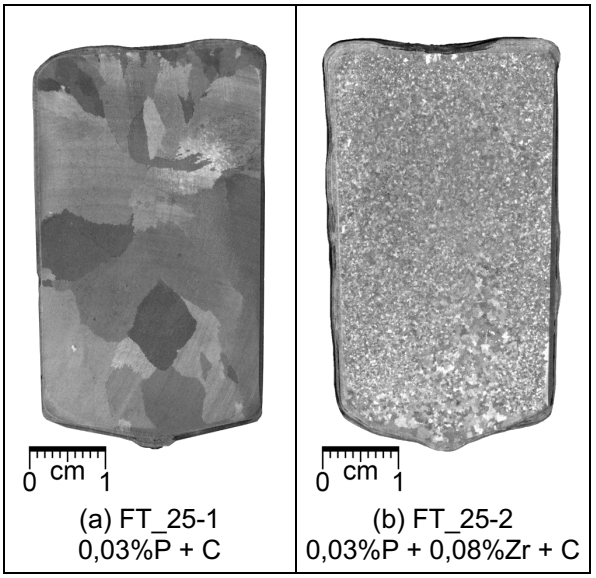
Quando se faz a comparação do tamanho de grão obtido nos lingotes da Figura 24, notamos que o valor obtido condiz com o valor levantado por Arango, no caso (b) 4,30±0,52mm, (d) 0,58±0,06mm e (g) 0,21±0,03mm (ARANGO, 2016).

Como será visto mais à frente, a presença de partículas é inerente ao refino da estrutura bruta de solidificação. Os detalhes, particularidades e análises dessas partículas presentes nos ensaios serão apresentados à frente.



(a) FT_21-1 0,03%P + C | (b) FT_21-2 0,03%P + 0,08%Zr + C | (c) FT_24-1 0,03%P | (d) FT_24-2 0,03%P + 0,08%Zr

Figura 25: Macrografias obtidas da liga de Latão Cu-30%Zn, com as adições indicadas.



(a) FT_25-1 0,03%P + C | (b) FT_25-2 0,03%P + 0,08%Zr + C

Figura 26: Macrografias obtidas da liga mista Cu-4%Sn-15%Zn, com as adições indicadas.

Tabela 6: Tamanho médio de grão medido (TG) e desvio padrão (σ) para cada lingote.
(Cobre em massa complementar na composição)

Lingote	Composição [%]					$TG \pm \sigma\ [mm]$
	Sn	Zn	P	Zr	C	
FT_15-1	8	—	0,3	—	SIM	3,883 ± 1,367
FT_15-2	8	—	0,3	0,08	SIM	0,304 ± 0,055
FT_16-1	8	—	0,3	—	SIM	3,368 ± 0,775
FT_16-2	8	—	0,3	0,08	SIM	0,358 ± 0,037
FT_14-1	8	—	0,03	—	—	4,853 ± 3,064
FT_14-2	8	—	0,03	0,08	—	3,725 ± 0,683
FT_12-1	8	—	0,3	—	—	2,638 ± 0,537
FT_12-2	8	—	0,3	0,08	—	3,013 ± 0,631
FT_13-1	8	—	0,3	—	—	3,047 ± 0,965
FT_13-2	8	—	0,3	0,08	—	3,396 ± 0,762
FT_17-1	8	—	3	—	—	4,522 ± 0,928
FT_17-2	8	—	3	0,08	—	4,627 ± 1,525
FT_23-1	8	—	0,03	0,08	—	3,340 ± 1,194
FT_23-2	8	—	0,03	0,16	—	3,704 ± 1,265
FT_99-1	8	—	—	—	—	4,951 ± 1,512
FT_99-2	8	—	—	0,08	—	3,494 ± 0,822
FT_40-1	8	—	0,03	—	SIM	4,034 ± 1,333
FT_40-2	8	—	0,03	0,08	SIM	0,226 ± 0,017
FT_35-1	8	—	0,03	—	SIM	4,021 ± 1,231
FT_35-2	8	—	0,03	0,16	SIM	0,262 ± 0,017
FT_21-1	—	30	0,03	—	SIM	2,590 ± 0,624
FT_21-2	—	30	0,03	0,08	SIM	0,766 ± 0,065
FT_24-1	—	30	0,03	—	—	3,553 ± 0,980
FT_24-2	—	30	0,03	0,08	—	0,723 ± 0,130
FT_25-1	4	15	0,03	—	SIM	4,923 ± 1,297
FT_25-2	4	15	0,03	0,08	SIM	0,229 ± 0,014

5.2. Curvas de resfriamento

As curvas de resfriamentos obtidas pelos dois termopares inseridos no copo de areia em um experimento semelhante ao FT_15 estão mostradas na Figura 27 até a Figura 29, onde nota-se a diminuição da recalescência no experimento que apresenta refino da estrutura. Seu valor tende a zero, observando que poder-se-ia identificar o mecanismo do refino da estrutura bruta de solidificação tão somente com uma análise da curva de resfriamento de um ponto central do lingote (evitando-se efeitos de borda e de superfícies inerentes à extração de calor).

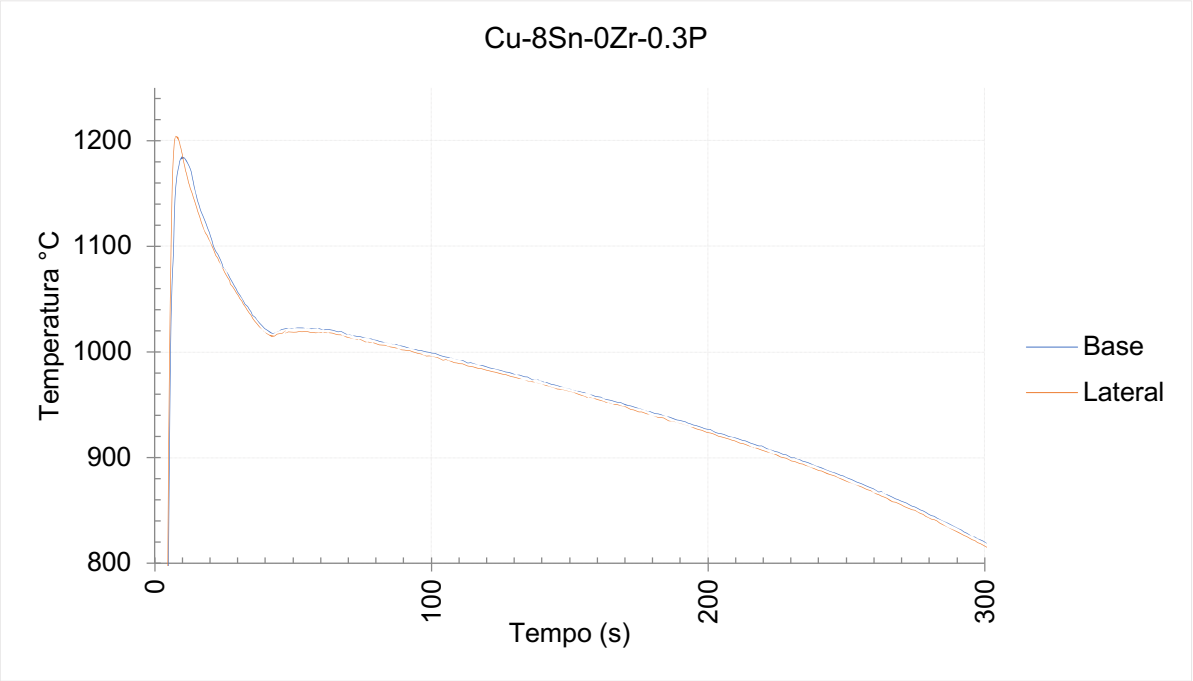


Figura 27: Curva de resfriamento de uma corrida nas mesmas condições de FT_15-1, com a presença de carbono, porém sem adição de Zr.

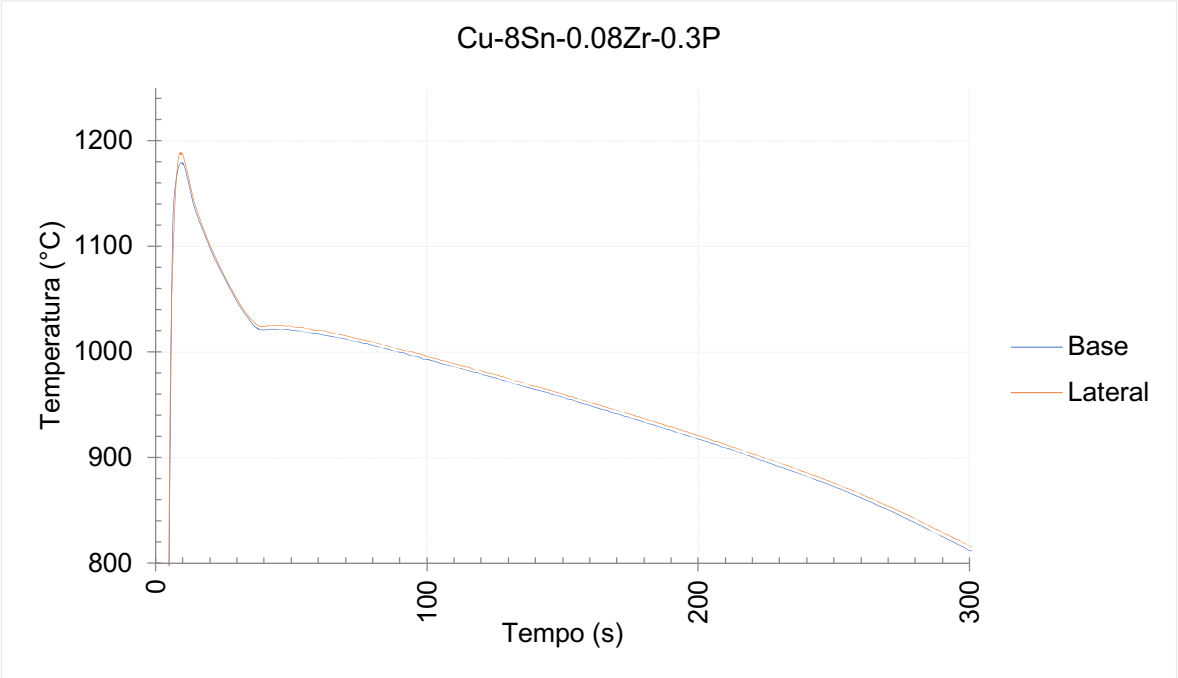


Figura 28: Curva de resfriamento de uma corrida nas mesmas condições de FT_15-2, com a presença de carbono e com a adição de Zr.

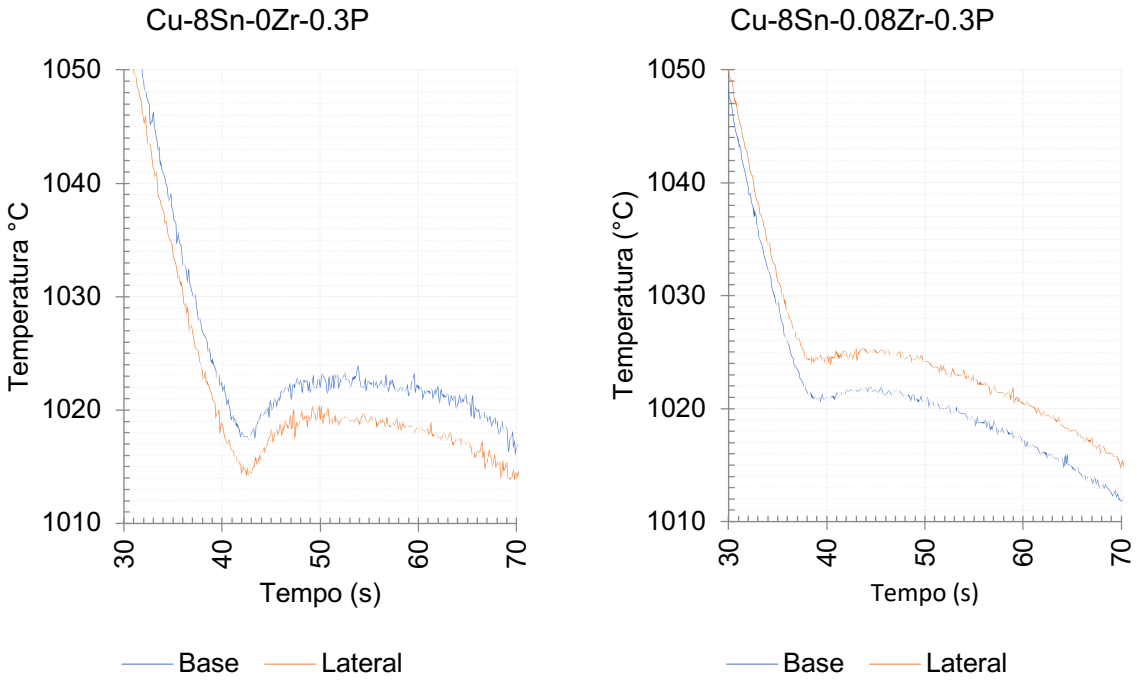


Figura 29: Detalhe da curva de resfriamento da Figura 27 (a) e Figura 28 (b), evidenciando a recalescência.

Quando compara-se os casos do ensaio da Figura 30 (caso sem refino) e Figura 31 (caso onde houve refino) com os obtidos por Arango (ARANGO, 2016) por meio das curvas em cinza claro (Cu8Sn0Zr e Cu8Sn0,08Zr respectivamente em cada figura), percebe-se uma grande semelhança entre ambos, comprovando as condições igualitárias dos testes deste estudo com os executados por Arango.

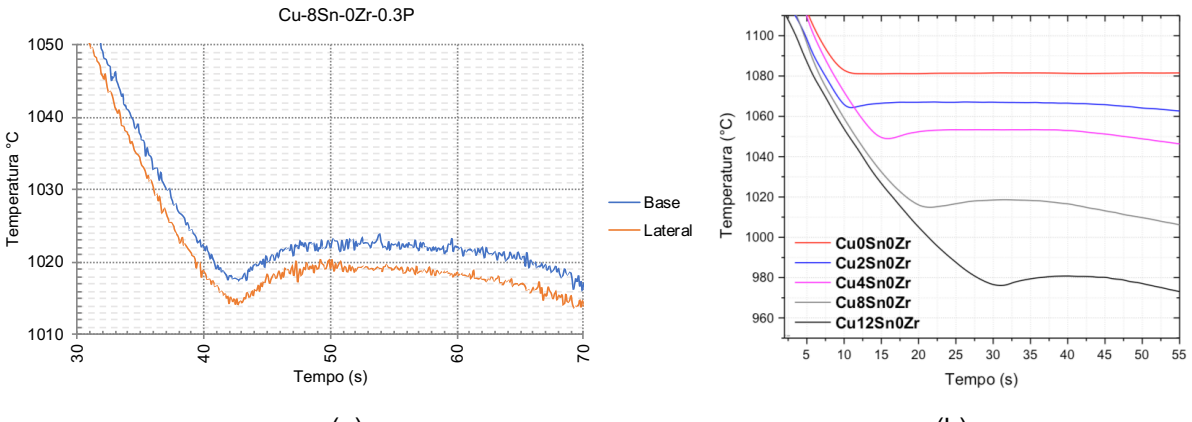
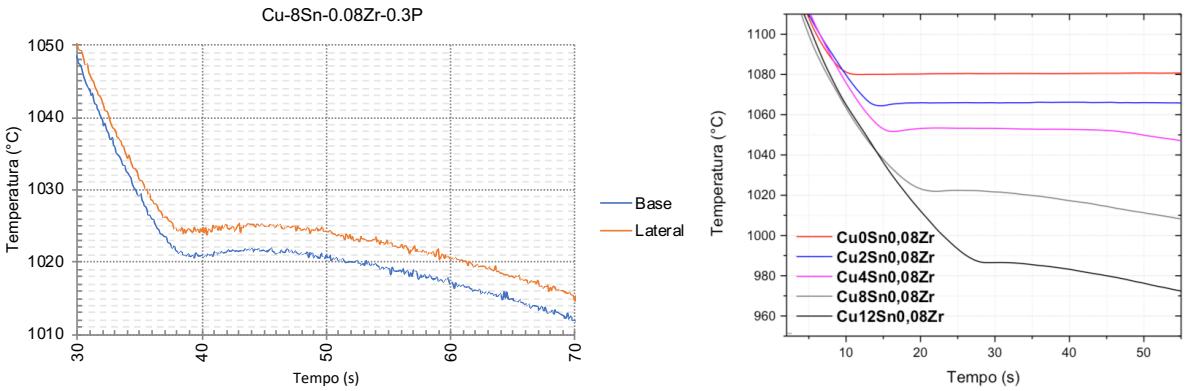


Figura 30: Comparação entre as curvas obtidas neste estudo (a) e curvas obtidas por Arango (b) (ARANGO, 2016), demonstrando a ocorrência da recalescência, onde não houve refino da estrutura bruta de solidificação.



(a) (b)

Figura 31: Comparação entre as curvas obtidas neste estudo (a) e curvas obtidas por Arango (b) (ARANGO, 2016), para o caso onde houve refino da estrutura bruta de solidificação.

5.3. Micrografias e Microanálises

Com o microscópio óptico, obteve-se as imagens compreendidas pela Figura 32 até a Figura 42, que são as micrografias do segundo lingote de cada corrida. Essas imagens correspondem à presença de zircônio no lingote a fim de verificar sua influência na estrutura bruta de solidificação.

Essas imagens foram agrupadas sequencialmente de acordo com sua composição e resultado, tornado mais fácil o seu entendimento, portanto:

- Figura 32, Figura 33 e Figura 34 – Compreendem as corridas onde houve refino do tamanho de grão para a liga Cu-8%Sn;
- Figura 35, Figura 36 e Figura 37 – Compreendem as corridas onde sondou-se a influência do elemento P, com sua variação, na ausência do elemento Carbono para a liga Cu-8%Sn;
- Figura 38 – Corresponde a corrida onde quisera-se verificar se era possível a ocorrência de ZrP, devido à indícios descobertos posteriormente em outro estudo concomitante a este estudo, na ausência do elemento Carbono para a liga Cu-8%Sn;
- Figura 39 – Corresponde a corrida onde há ausência de P e C, com somente a presença de Zr na liga Cu-8%Sn;
- Figura 40 e Figura 41 – Compreendem as corridas onde indagou-se a real necessidade da presença do elemento Carbono para efeito de refino de grão da estrutura bruta de solidificação na liga Cu-30%Zn e,

- Figura 42 – Corresponde a corrida feita com composição intermediária e com a presença do elemento Carbono na liga Cu-4%Sn-15%Zn.

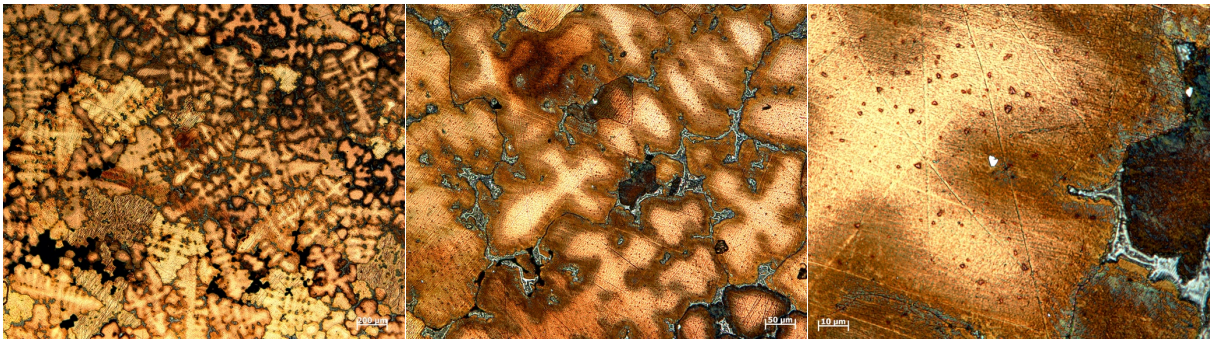
Para a amostra FT_16-2 (Figura 32) pode-se notar já no primeiro aumento, de 50x, um esboço dos contornos de grão que o ataque revelou e sua estrutura dendrítica, esperado quando do refino da macroestrutura e, como visto anteriormente, chamada de zona equiaxial. Observa-se também que não há braços dendríticos primários paralelos, indicando uma estrutura equiaxial refinada típica. Em aumentos maiores, é verificada a presença de alguns pontos mais claros dentro dos grãos. Ao atingir o aumento de 1000x, identifica-se uma partícula com cantos facetados, semelhante às partículas de ZrC reportadas por Arango (ARANGO, 2016).

O mesmo ocorre com as amostras FT_40-2 e FT_35-2 (Figura 33 e Figura 34), onde a presença da estrutura dendrítica, com as mesmas características acima mostradas, está presente na estrutura analisada. Percebe-se também a existência de pontos mais claros no interior dos grãos e, novamente com o aumento de 1000x, consta-se as partículas facetadas como aquelas apreciadas na amostra FT_16, acreditando-se ser partículas de ZrC.

Nas imagens das corridas FT_14, FT_12 e FT_17 (Figura 35, Figura 36 e Figura 37), onde não houve refino, é possível notar, em baixos aumentos e em todas as imagens, que há a presença de uma estrutura dendrítica mais alongada e persistente, característica de grãos grandes, com dendritas longas e paralelas em uma mesma direção. Quando se aproximam as imagens, nota-se que o ataque evidenciou a presença de diferentes fases, que reagem de maneira diferente ao ataque químico, e também a rejeição de soluto que ocorre durante a solidificação (mostrado pela ausência de material orientado de formas diferentes em regiões distintas).

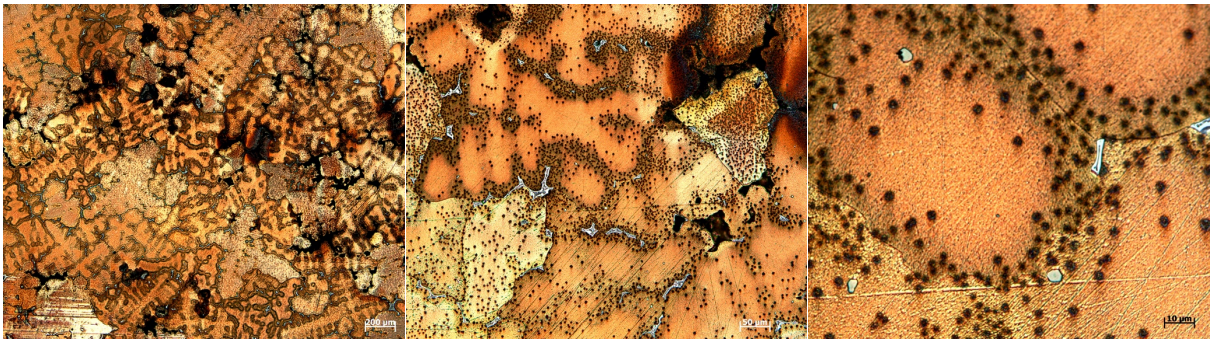
Mesmo analisando as amostras com zelo, não foram identificadas partículas com estrutura semelhante (facetadas e que no M.O. mostram-se como pontos mais claros) às encontradas nos casos mostrados acima, quando houve refino, crê-se que a partícula alvo deste estudo não esteja presente e tão pouco foi formada.

Com os dados apresentados acima, na série de variação do elemento fósforo e ausência do elemento Carbono, atesta-se que, mesmo com excesso de P, sem carbono não há a formação das partículas presumidas como responsáveis pelo efeito inoculante, nem a ZrC sequer ZrP.



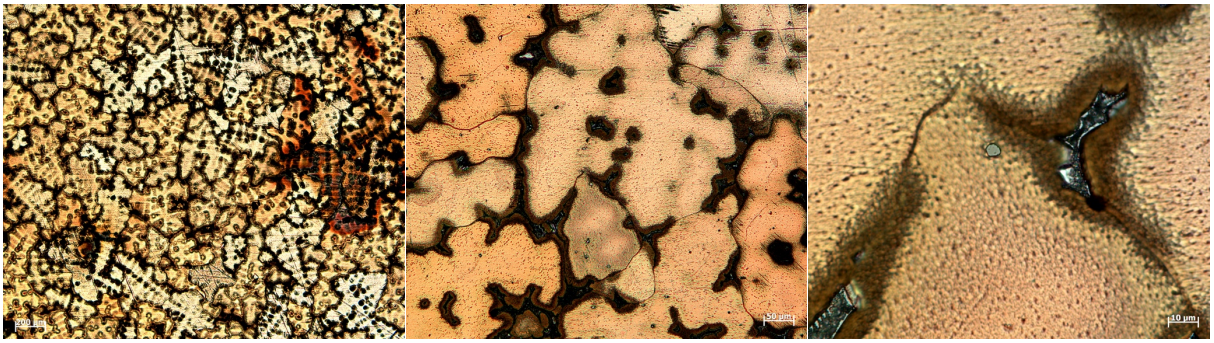
(a) (b) (c)

Figura 32: Imagens obtidas por microscopia óptica nos aumentos: 50x (a); 200x (b) e 1000x (c) da amostra FT_16-2.



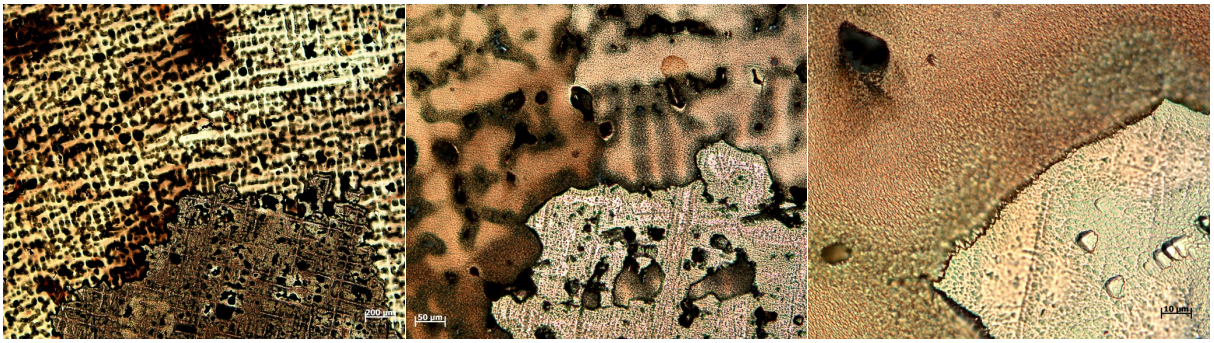
(a) (b) (c)

Figura 33: Imagens obtidas por microscopia óptica nos aumentos: 50x (a); 200x (b) e 1000x (c) da amostra FT_40-2.



(a) (b) (c)

Figura 34: Imagens obtidas por microscopia óptica nos aumentos: 50x (a); 200x (b) e 1000x (c) da amostra FT_35-2.



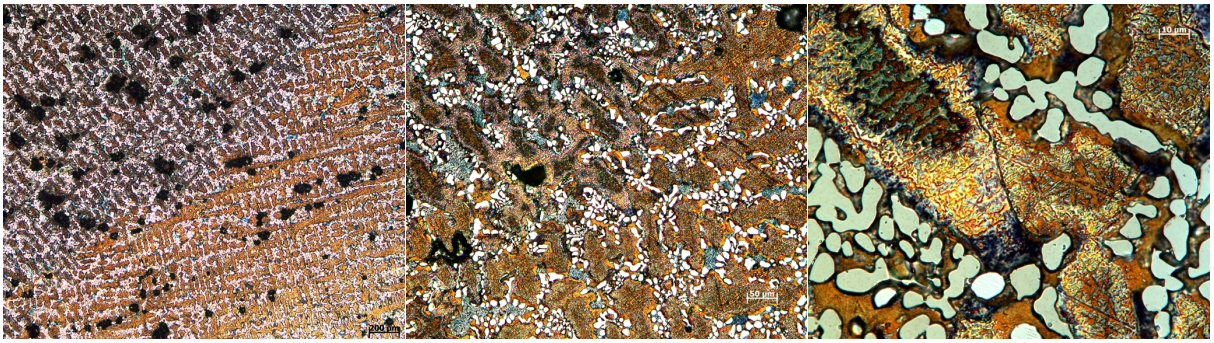
(a) (b) (c)

Figura 35: Imagens obtidas por microscopia óptica nos aumentos: 50x (a); 200x (b) e 1000x (c) da amostra FT_14-2.



(a) (b) (c)

Figura 36: Imagens obtidas por microscopia óptica nos aumentos: 50x (a); 200x (b) e 1000x (c) da amostra FT_12-2.



(a) (b) (c)

Figura 37: Imagens obtidas por microscopia óptica nos aumentos: 50x (a); 200x (b) e 1000x (c) da amostra FT_17-2.

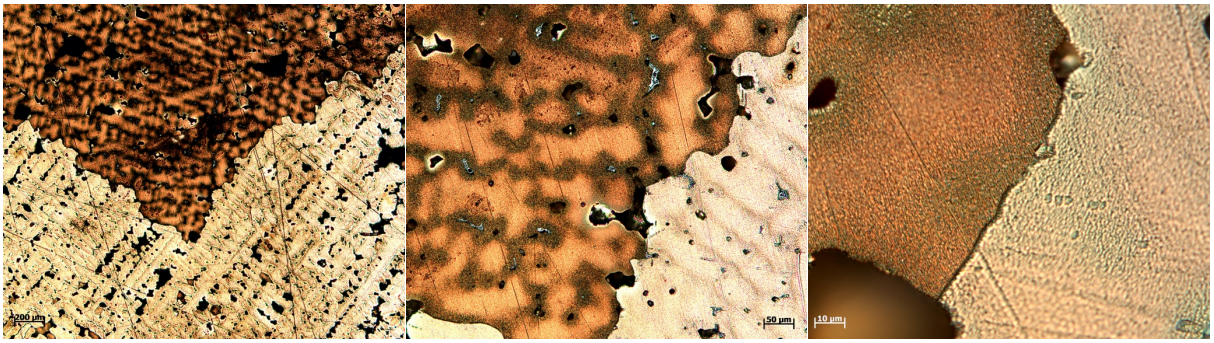
Surgiu-se então a dúvida sobre o efeito do elemento fósforo nos ensaios, e se o tempo de homogeneização, após ser adicionado o P, até a adição do Zr seria capaz de obstruir qualquer mecanismo de formação das partículas de ZrP. Assim foi feito o ensaio FT_23 e, nos seus dois resultados (apresentado apenas o segundo lingote, FT_23-2 pois a estrutura ficou muito semelhante no primeiro lingote) nota-se que não foi formado nenhum tipo de partícula análoga às já encontradas nos casos de refino. Demais características estruturais seguem às apresentadas nos casos de não refino da estrutura bruta de solidificação apresentadas anteriormente.

Para dispor de uma análise mais completa sobre o efeito do P, foi feito o ensaio FT_99 e, avaliando as micrografias (Figura 39), novamente observa-se a semelhança da estrutura com as encontradas nos casos de lingotes sem a presença de refino e não encontrou-se nenhuma partícula que remete às de características facetadas já vistas.

Nas imagens das corridas com Latão (Figura 40 e Figura 41), verifica-se os contornos de grão, com baixíssima revelação das estruturas dendríticas, onde distingue-se algumas partículas com características semelhantes às encontradas por Arango e Nagasima em seus estudos (ARANGO, 2016; NAGASIMA, 2017). Devido ao fato da estrutura bruta de solidificação estar refinada, era esperado o encontro de partículas com tais características e foram encontradas facilmente na microestrutura mostrada nas figuras mencionadas.

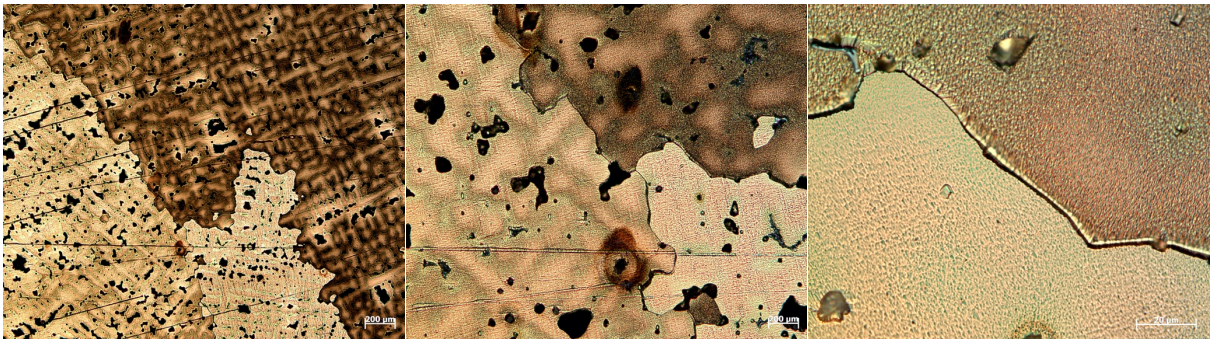
As imagens da Figura 42 nos mostram um ataque intermediário ao ocorrido entre as ligas de Bronze e Latão, com substancial desbaste nos contornos de grão e com uma revelação maior das estruturas dendríticas. Pode-se associar ao ataque esse desgaste diferenciado quando há a presença de Estanho na matriz. Novamente, com uma certa facilidade, encontram-se dispersas na microestrutura partículas facetadas típicas de casos onde ocorreu refino das ligas.

Devido às características construtivas de um Microscópio Óptico e, considerando a reduzida dimensão das partículas, não é possível observar com definição suficiente as partículas por esta técnica. As partículas serão apresentadas em detalhes por meio do MEV, sendo assim exequível analisar seu formato e tamanhos característicos.



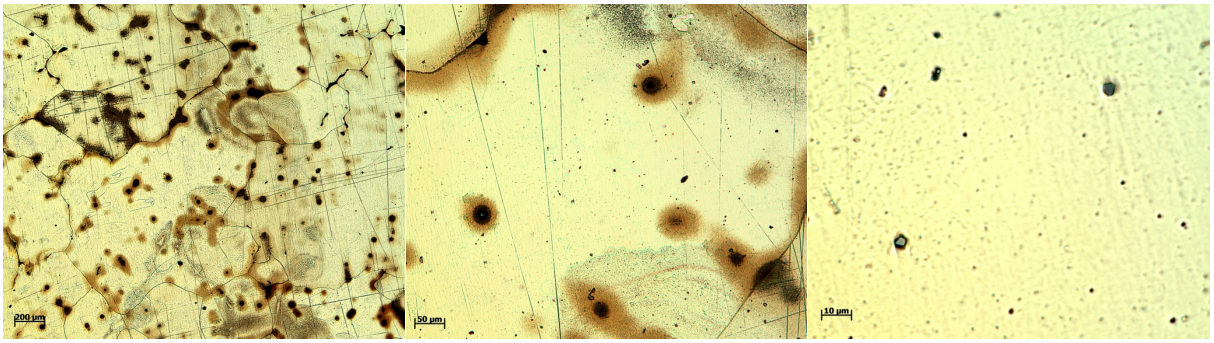
(a) (b) (c)

Figura 38: Imagens obtidas por microscopia óptica nos aumentos: 50x (a); 200x (b) e 1000x (c) da amostra FT_23-2.



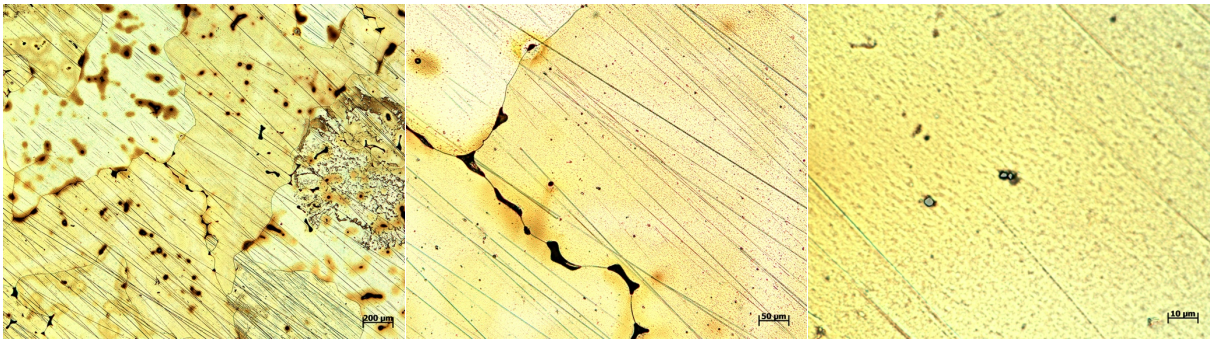
(a) (b) (c)

Figura 39: Imagens obtidas por microscopia óptica nos aumentos: 50x (a); 200x (b) e 1000x (c) da amostra FT_99-2.



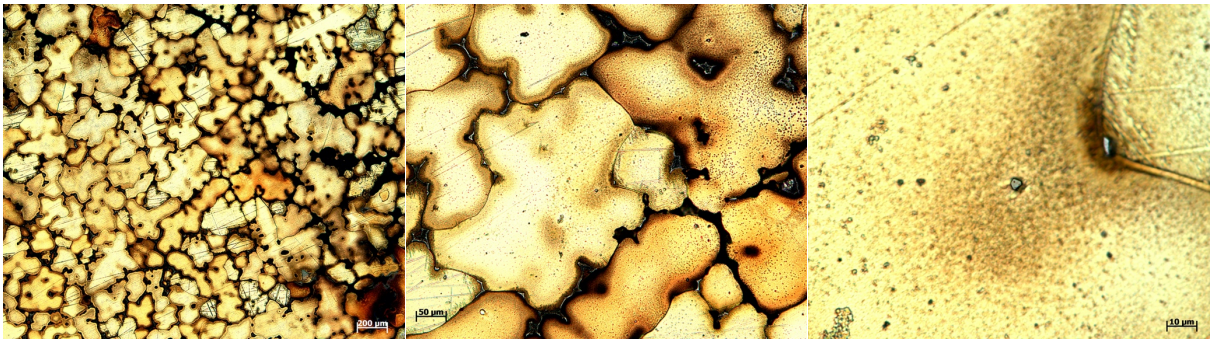
(a) (b) (c)

Figura 40: Imagens obtidas por microscopia óptica nos aumentos: 50x (a); 200x (b) e 1000x (c) da amostra FT_21-2.



(a) (b) (c)

Figura 41: Imagens obtidas por microscopia óptica nos aumentos: 50x (a); 200x (b) e 1000x (c) da amostra FT_24-2.



(a) (b) (c)

Figura 42: Imagens obtidas por microscopia óptica nos aumentos: 50x (a); 200x (b) e 1000x (c) da amostra FT_25-2.

Todos os lingotes que possuíam a adição de Zr mencionados na Tabela 3 foram analisados por meio do MEV. Em todas essas imagens, o objetivo principal foi a busca de partículas facetadas semelhantes às encontradas por Arango (ARANGO, 2016), apontadas como ZrC, ou partículas de ZrP, semelhantes às encontradas por Nagasima (NAGASIMA, 2017) em seus respectivos estudos. Quando encontrados indícios dessas partículas, um EDS foi feito para uma análise semi-quantitativa. Efetuou-se também o EDS de algumas partículas encontradas para aferir sua natureza, porém não serão expostas por não se tratar do escopo deste estudo.

As imagens (Figura 43 a Figura 49) são referentes à amostra FT_16-2 e nela foram identificadas partículas facetadas dispersas aleatoriamente na secção analisada. Realizou-se o EDS de algumas partículas, mostrando que eram ricas em Zr. A diferenciação da presença de P não pode ser feita com exatidão nestes casos, pois os picos do EDS para os elementos Zr e P são muito próximos e o aparelho não possuía resolução suficiente para tal diferenciação. Na Figura 43, pode-se identificar

a presença de algumas partículas facetadas na matriz (3 partículas analisadas) e fases diferentes que serão identificadas por meio do espectro de EDS e a análise semi-quantitativa da composição.

Quando analisadas, as composições das partículas facetadas presentes nesta região da imagem (identificadas na Figura 44 (a) (b) e (c)) são semelhantes, contendo além da morfologia, composições bem parecidas, o que permite inferir que se tratam de partículas de mesma natureza.



Figura 43: Imagem obtida no MEV Phenom de uma região da amostra FT16-2 contendo partículas facetadas e diferentes fases.

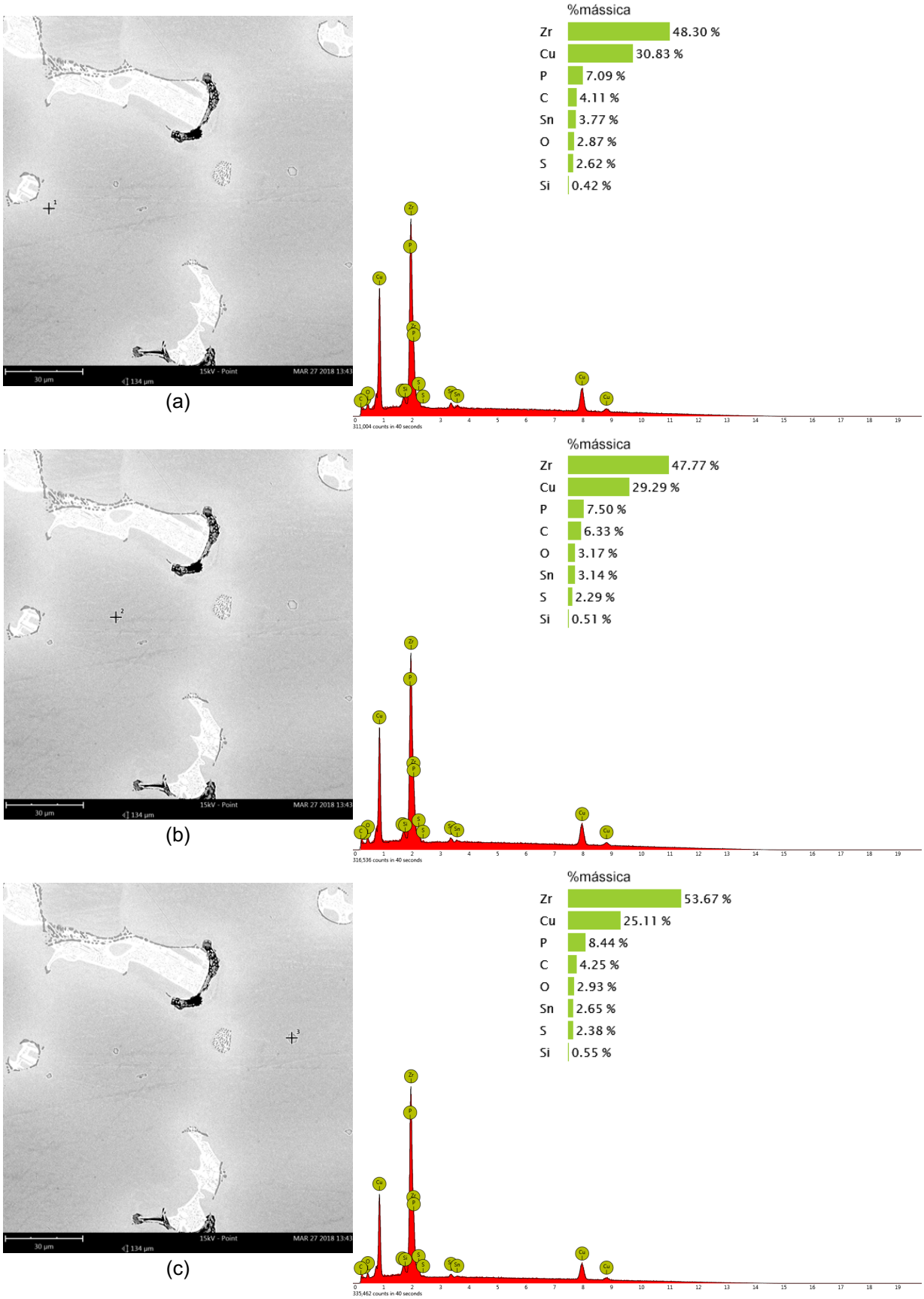


Figura 44: Imagem obtida no MEV Phenom por elétrons secundários. Detalhe para o EDS do ponto 1, 2 e 3 com suas respectivas Tabelas de composições químicas identificadas (a), (b) e (c) respectivamente.

A Figura 45 abaixo, mostra as variações de composição dos componentes das fases presentes na matriz na região analisada. Pode-se verificar pelas figuras uma fase rica em Cu (a), outra rica em Sn (b) e uma fase contendo Cu-Sn-P (c).

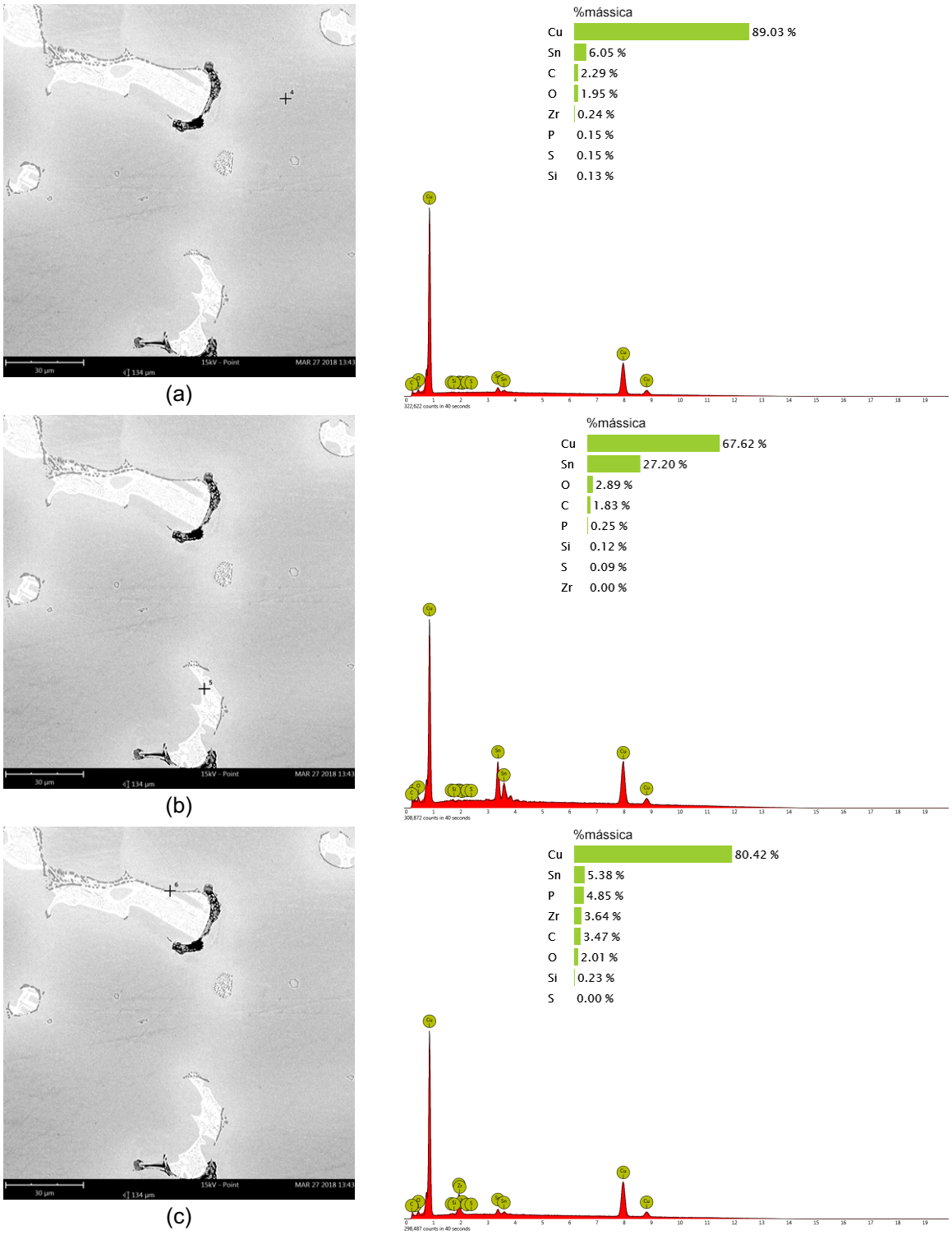


Figura 45: Composição química das três fases (a), (b) e (c) presente na matriz via EDS.

Na Figura 46, uma nova região da mesma amostra FT_16-2 é analisada, com um aumento maior em relação à Figura 43. Percebe-se novamente que a composição das partículas facetadas é muito semelhante entre si (Figura 47), juntamente com as partículas encontradas na região compreendida pela Figura 44. Isso evidencia, novamente, que são da mesma natureza.

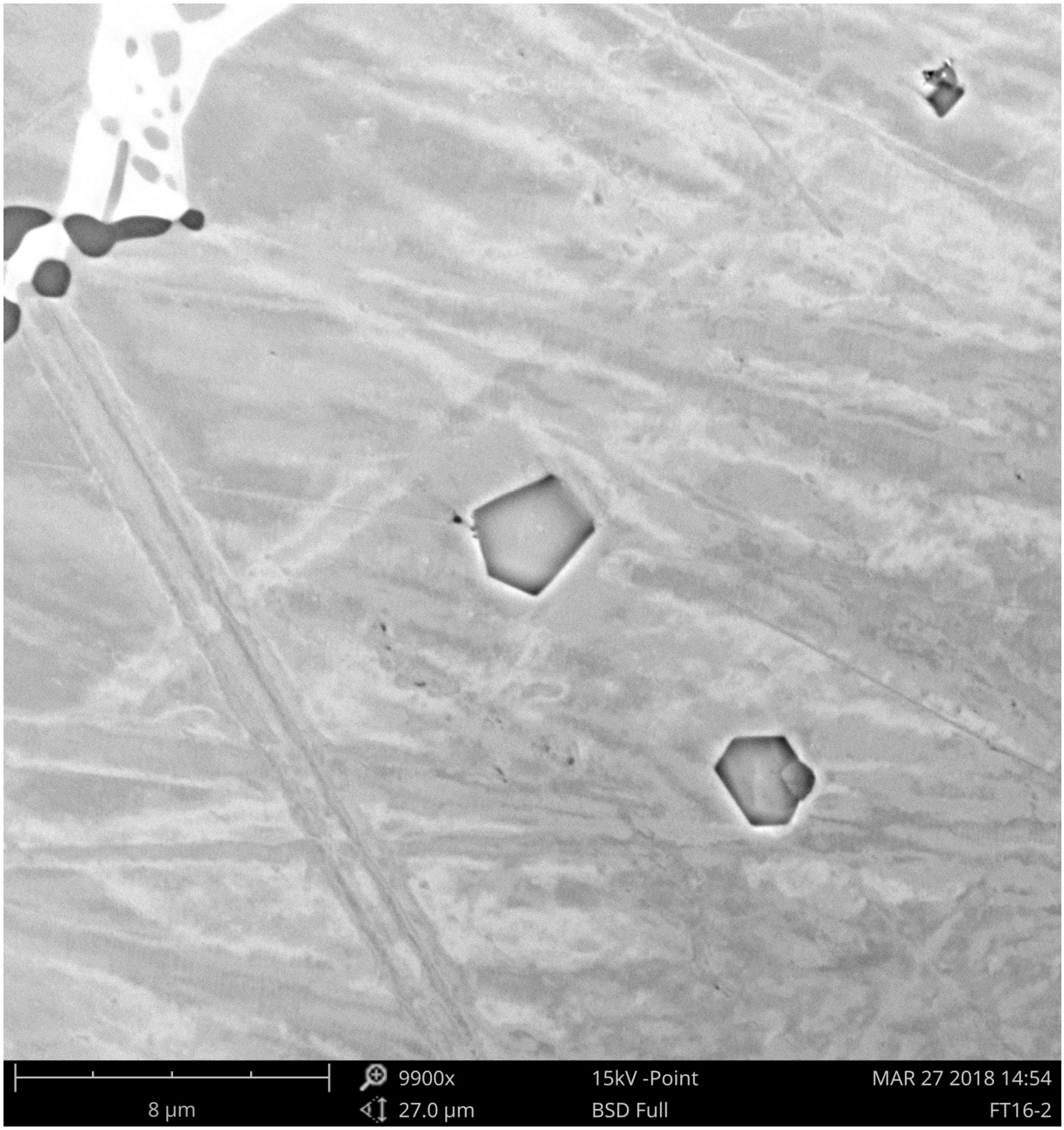


Figura 46: Imagem obtida no MEV Phenom de uma região diferente da anterior da amostra FT16-2 contendo, em evidência, as partículas facetadas.

As partículas encontradas nesta amostra podem ser comparadas com as obtidas por Arango (Figura 48) e possuem características físicas semelhantes, como

as faces facetadas e tamanhos próximos de 2 a 5µm (ARANGO, 2016). Portanto as partículas podem ser identificadas como equivalentes às de Arango, considerando que a liga é semelhante à empregada por ele.

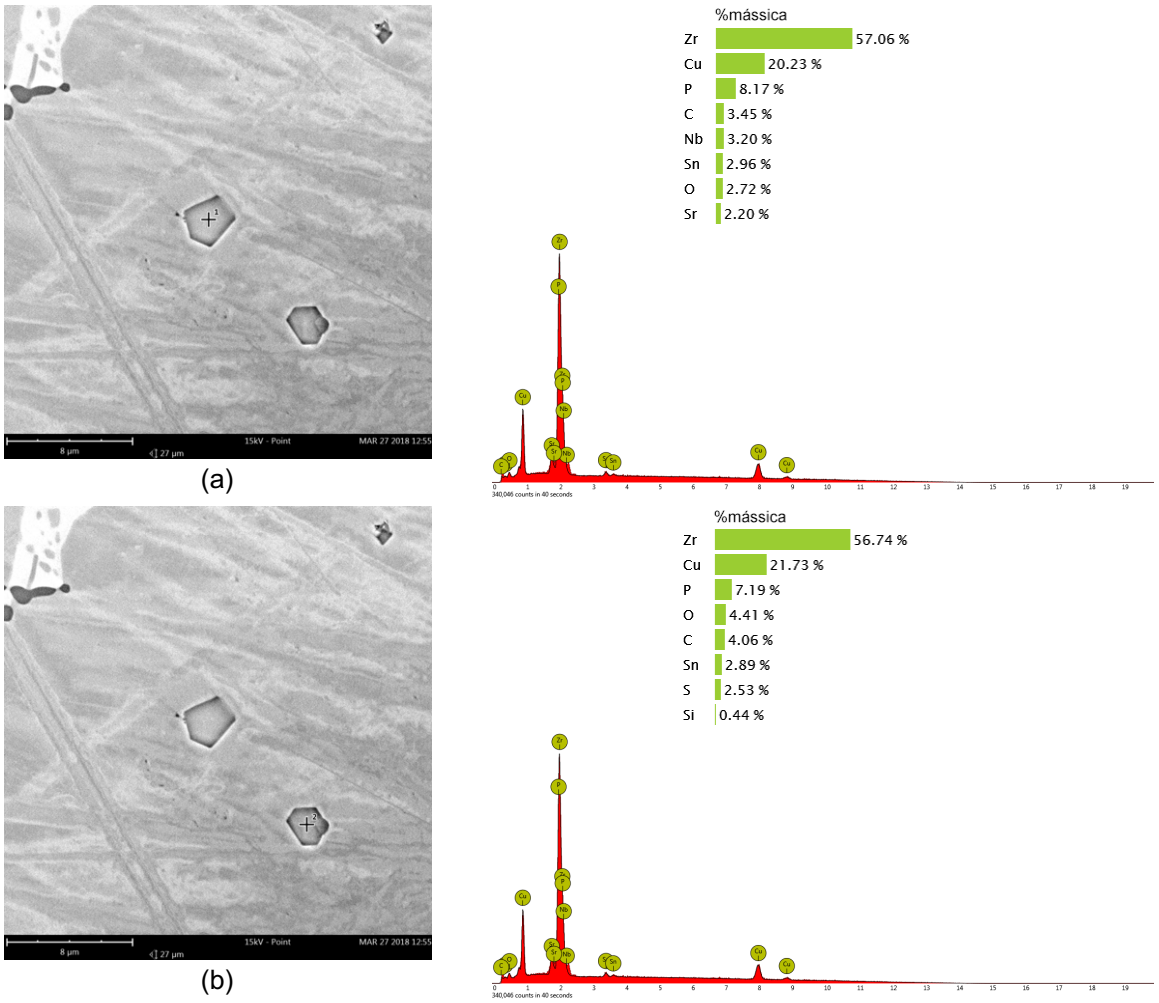


Figura 47: Imagem obtida no MEV Phenom por elétrons secundários. Detalhe para o EDS do ponto 1 e 2 com suas respectivas Tabelas de composições químicas identificadas (a) e (b) respectivamente.

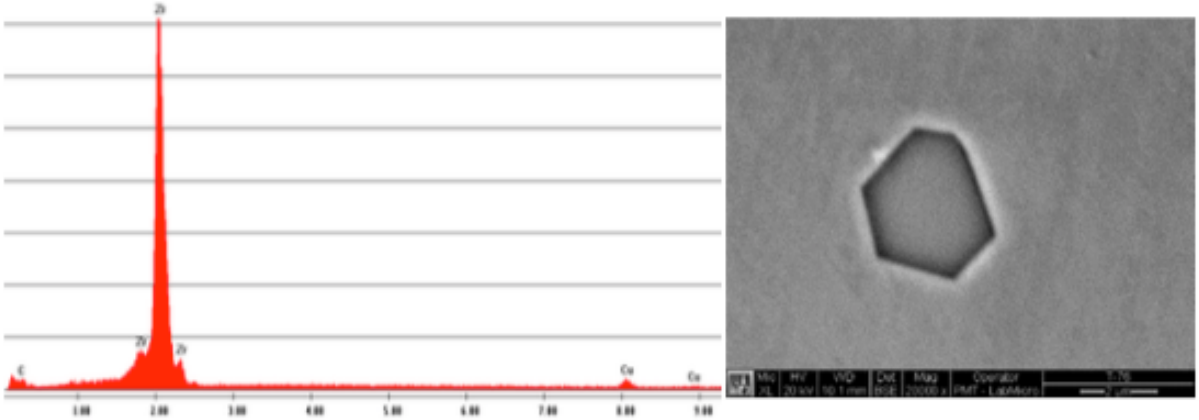


Figura 48: Imagem retirada da Figura 68 (c) de Arango onde mostra-se a partícula facetada encontrada e analisada seu estudo (ARANGO, 2016).

A seguir (Figura 49), é mostrado uma região mais ampla, com menor aumento, mostrando as estruturas de fases presentes na liga fundida da amostra FT_16-2. Pode-se perceber, pelo gradiente de cor na matriz, que há um zoneamento de Sn do centro para as bordas dos braços dendríticos.

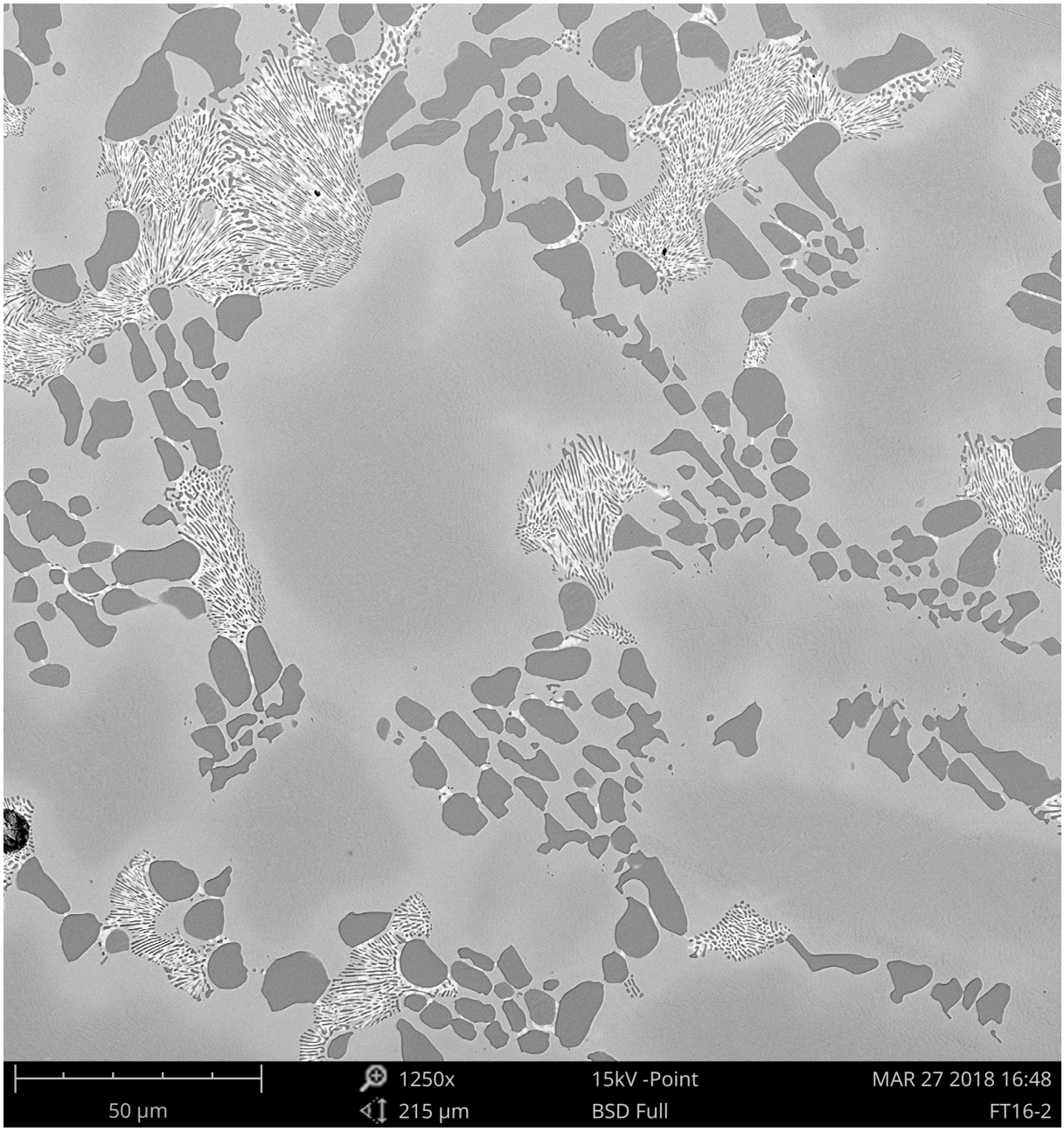


Figura 49: Imagem obtida no MEV Phenom da amostra FT16-2, com menor magnificação, apresentando as três fases presentes.

As imagens, compreendidas pela Figura 50 até a Figura 52, são referentes à amostra FT_17-2 com excesso de fósforo. Nesta amostra efetuou-se uma varredura minuciosa por toda a sua extensão a procura de partículas que assemelhariam às

encontradas ou por Arango (ARANGO, 2016) ou por Nagasima (NAGASIMA, 2017), com lados facetados e de tamanho médio próximo a 5μm, porém não foi encontrado nenhum indício das mesmas.

Novamente, para cada região analisada, elaborou-se o EDS de cada fase presente com a finalidade de identificar sua composição química.

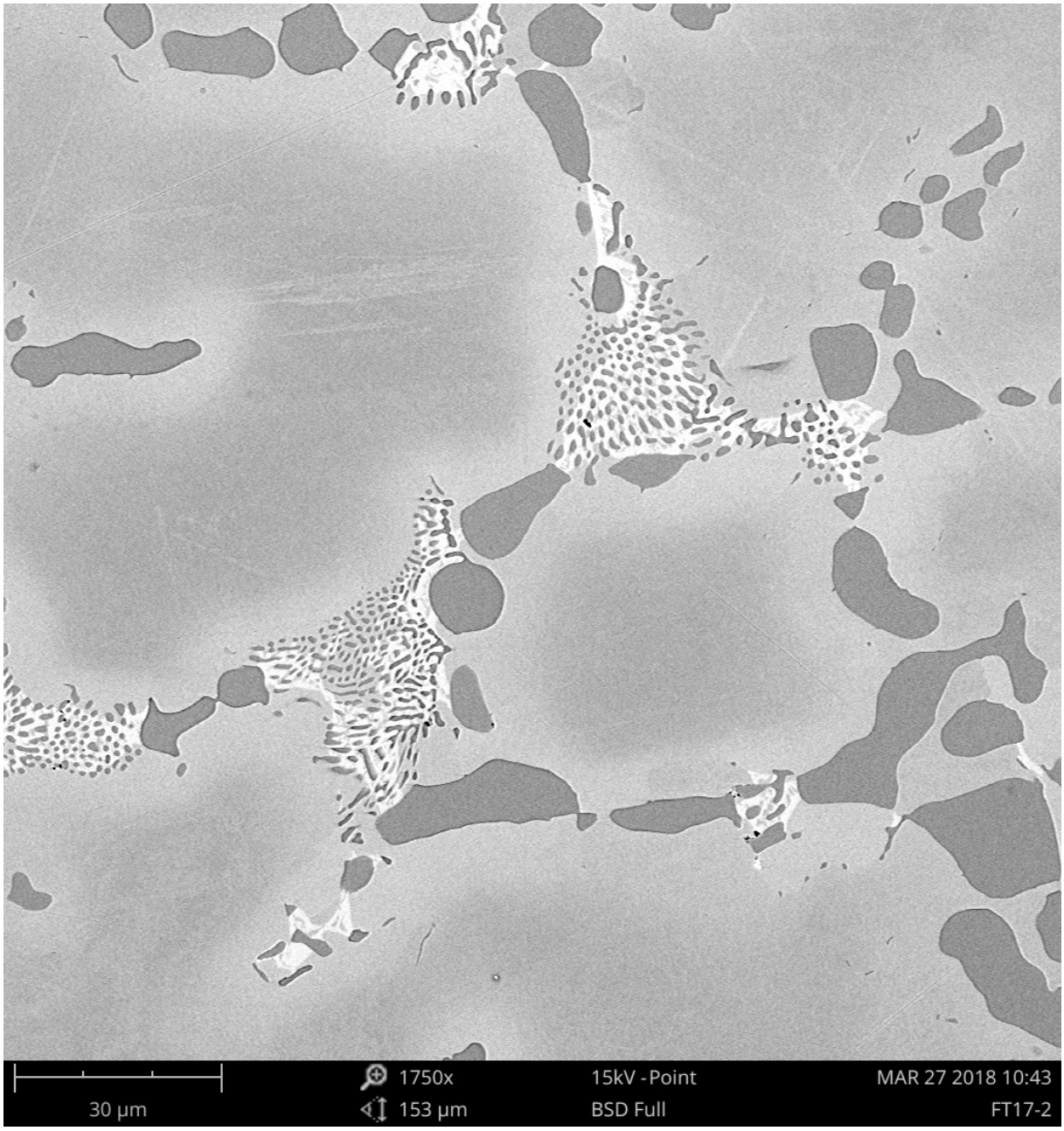
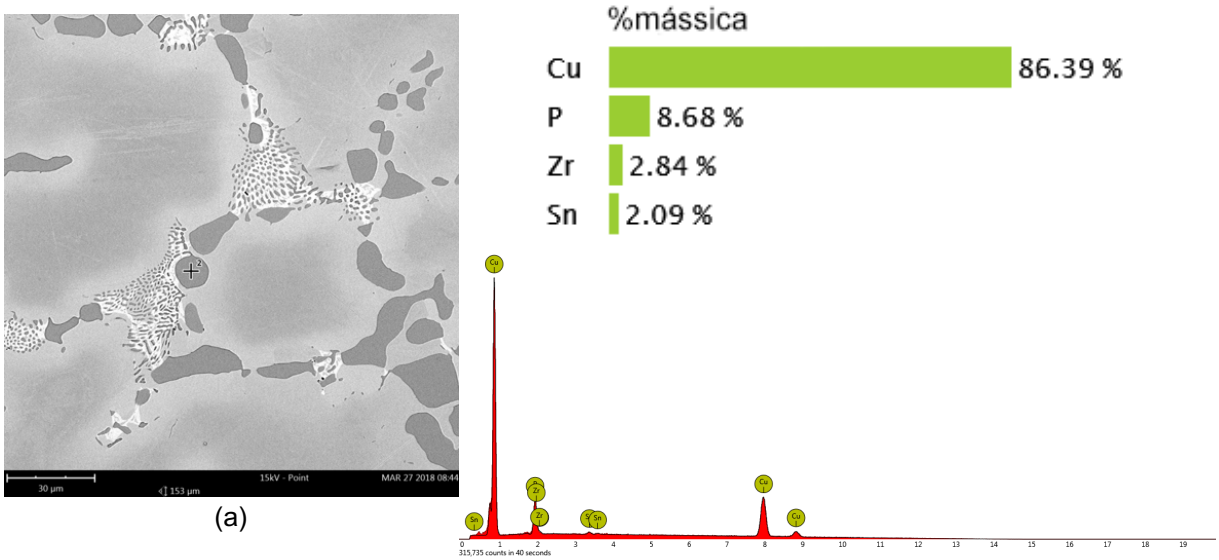
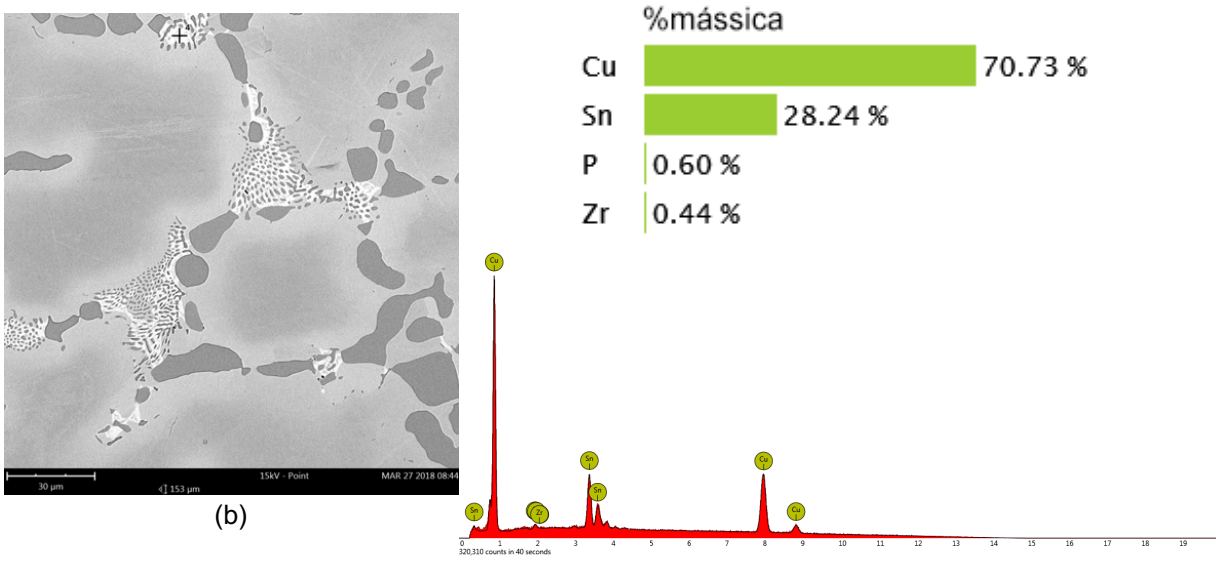


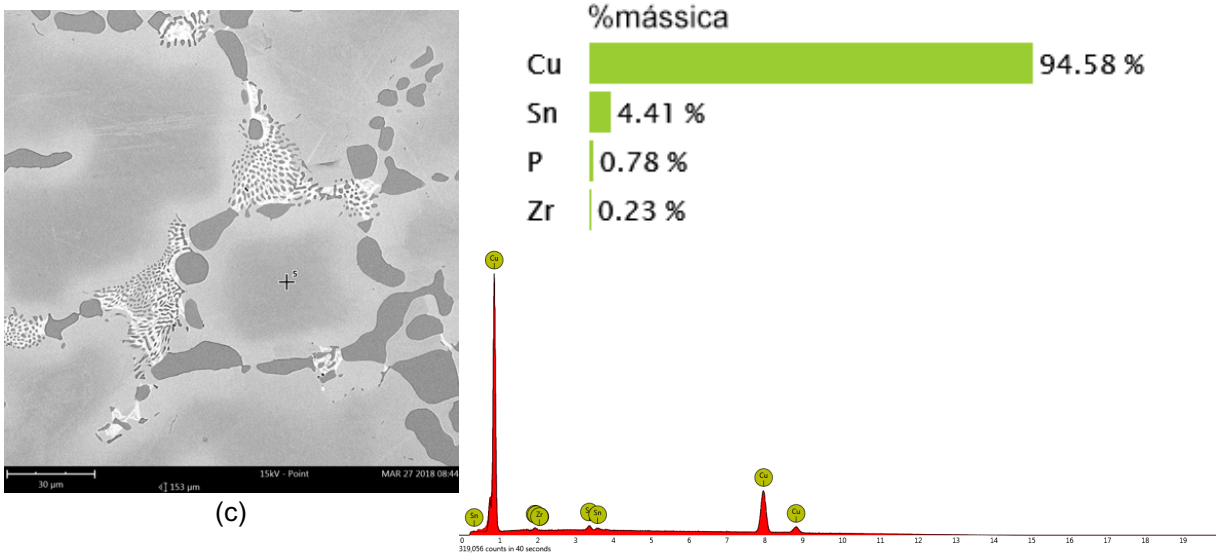
Figura 50: Imagem obtida no MEV Phenom da amostra FT17-2, apresentando as fases presentes encontradas.



(a)



(b)



(c)

Figura 51: Composição química das três fases (a), (b) e (c) presente na matriz via EDS.

As três fases presentes na amostra FT_17-2 são bem distintas e verifica-se a presença de uma fase rica em fósforo e em Cu (a mais escura nas imagens), portanto, aparentemente uma fase Cu-P foi formada. Mesmo na presença dessa fase, não houve indícios de alguma partícula ou região rica em zircônio, igual à mostrada no caso anterior da amostra FT_16-2, apesar da adição de Zr.

A análise semi-quantitativa da matriz / fases só foi feita nestas duas amostras, para ser possível compará-las entre si e verificar que mesmo com excesso de P, a matriz muda suas características, apresentando fases diferentes

Depois da varredura completa e apurada da seção, a presença de elementos facetados foi descartada, entretanto, serão apresentadas outras partículas encontradas na secção analisada (Figura 52), porém em todos os casos a forma facetada não foi observada e não serão apresentados os EDS das respectivas partículas e estruturas (compostas em sua maioria de fases já mostradas, poros, óxidos, silicatos, inclusões adversas).

Percebe-se após essas análises que, na presença de C e Zr, ocasionando o refino, há a presença de partículas facetadas, análogas às encontradas por Arango em seu estudo (ARANGO, 2016), reforçando a hipótese que partículas inoculantes são formadas nesta liga com a presença de Zr e C. Já na ausência de carbono, mesmo com excesso do elemento fósforo, não se encontrou nenhuma partícula facetada nesta liga de Cu-8%Sn, tal como vistas por Nagasima em seu estudo (NAGASIMA, 2017) com a liga Cu-Zn. Aparentemente o zinco influi na atividade do Zr na liga Cu-Zn e, assim, possivelmente propicia a formação das partículas de ZrP verificadas por Nagasima (NAGASIMA, 2017).

As imagens compostas pela Figura 53 até a Figura 55 são a continuação da série de adição de fósforo, FT_14-2 e FT_12-2 e, novamente, podemos determinar pelas imagens e pelos EDSs dos pontos interessantes vistos nas amostras (Figura 54 e Figura 56) que, apesar de chamar a atenção pelo contraste e suas quase-formas apresentadas no MEV, essas partículas não possuem de fato a forma facetada verificada nos trabalho de Arango e Nagasima (ARANGO, 2016; NAGASIMA, 2017), sequer possuem em suas composições traços do elemento Zr.

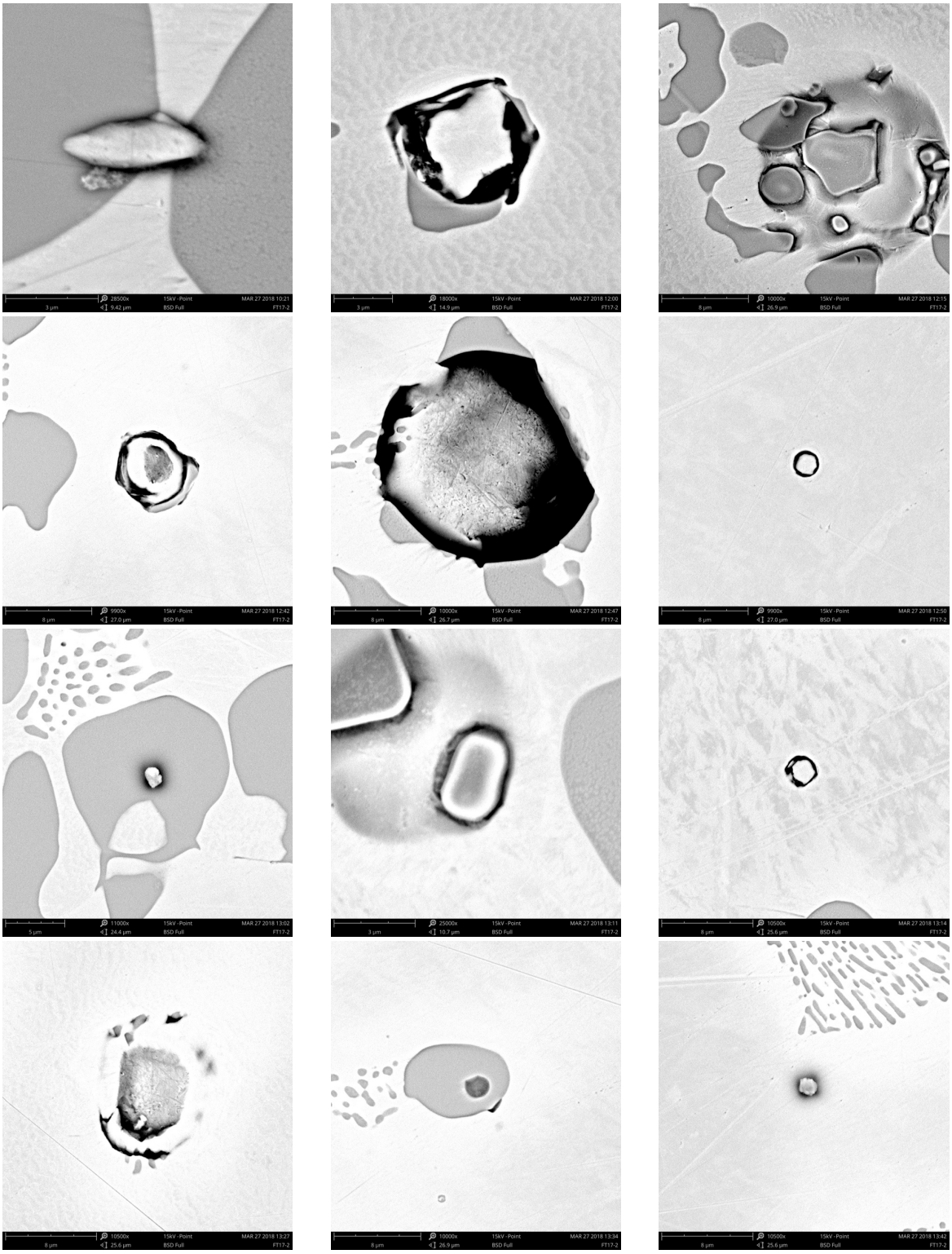


Figura 52: Partículas encontradas na secção analisada da amostra FT_17-2, que na sua maioria são óxidos, silicatos ou componentes de ligas Cu-Sn, Cu-P, onde não há partículas facetadas identificadas.

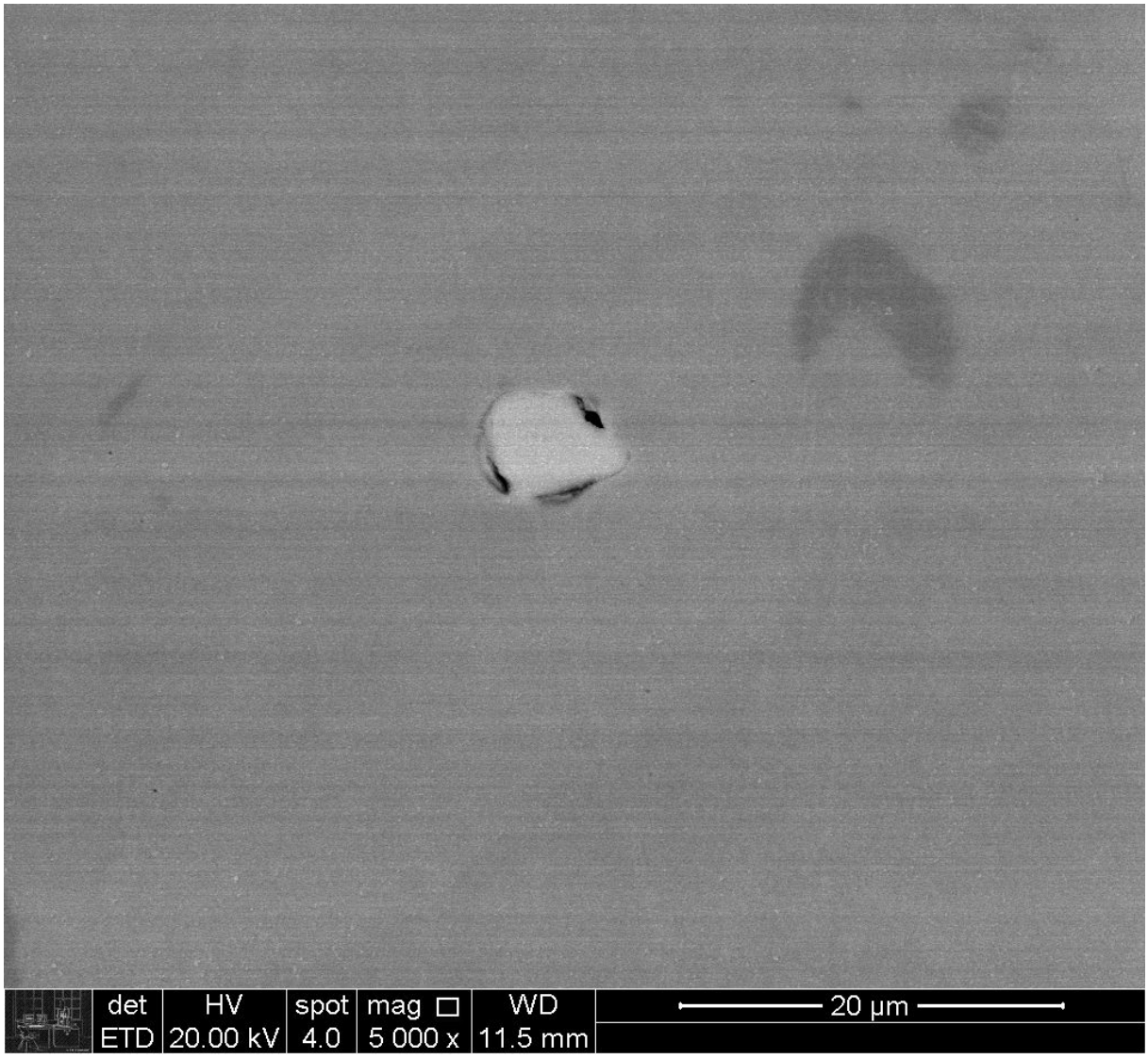
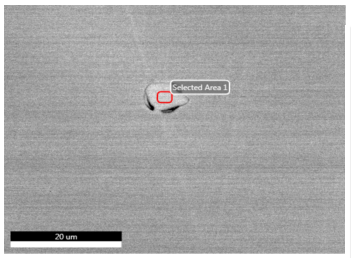


Figura 53: Imagem obtida no MEV FEI da amostra FT_14-2 de uma partícula encontrada com morfologia que lembra as de interesse.



Elemento	%wt.
O K	10.94
SiK	0.50
SnL	83.18
CuK	5.38

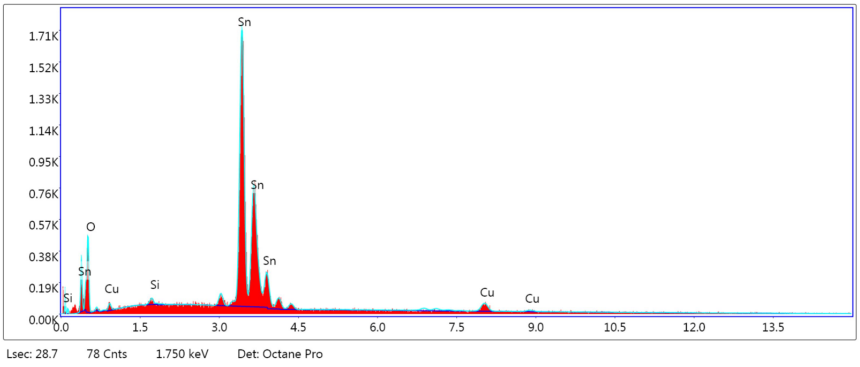


Figura 54: Análise de EDS obtida no MEV FEI do ponto de interesse da amostra FT_14-2 da Figura 53 acima.

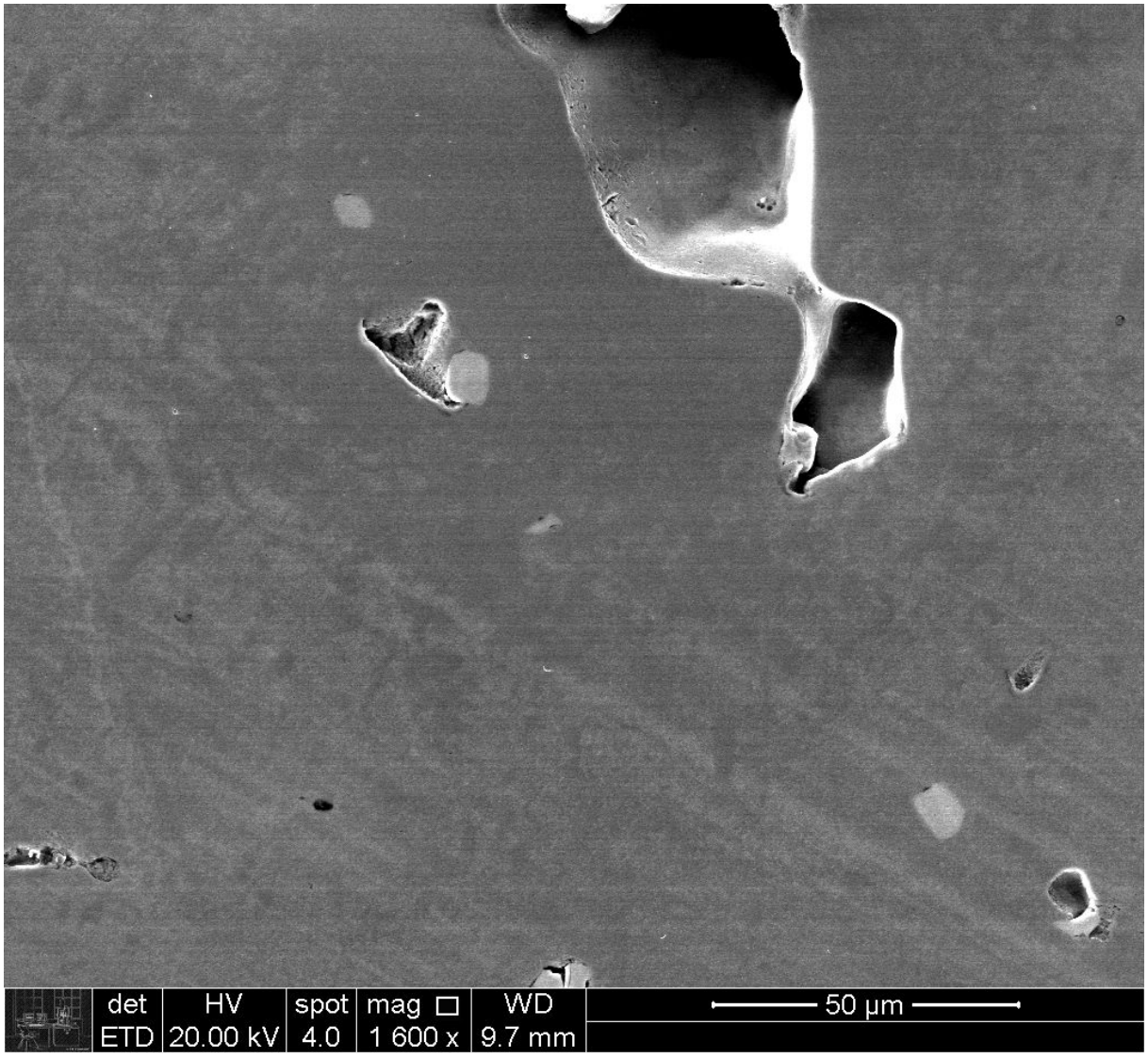
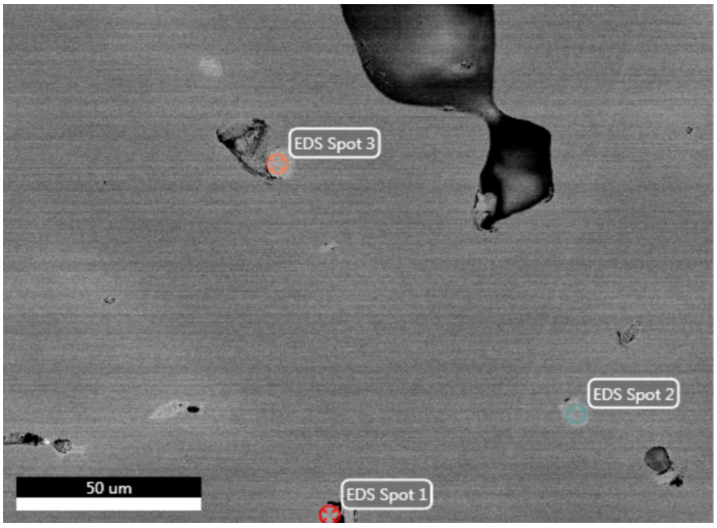


Figura 55: Imagem obtida no MEV FEI da amostra FT_12-2 de partículas encontrada com morfologia que lembra as de interesse.

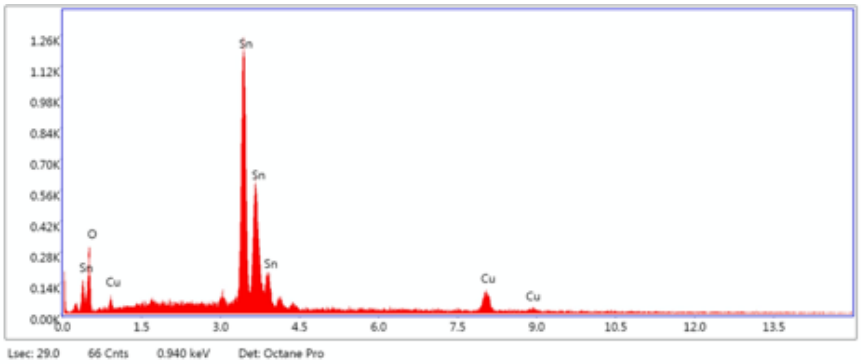
Em ambas as amostras dos lingotes obtidos com 0,03%P e 0,3%P com 0,08%Zr, as partículas encontradas são ricas em Estanho, provavelmente são partículas de SnO_2, portanto não há a presença de partículas que estão sendo estudadas e que são ricas em Zircônio.

A mesma falta de partículas de Zircônio foi percebida nas imagens das amostras FT_23-1 e 2 e FT_99-2, que podem ser vistas nas imagens e análises compreendidas pela Figura 57 até a Figura 62, onde as partículas encontradas foram óxidos, silicatos ou fases que não são de interesse.



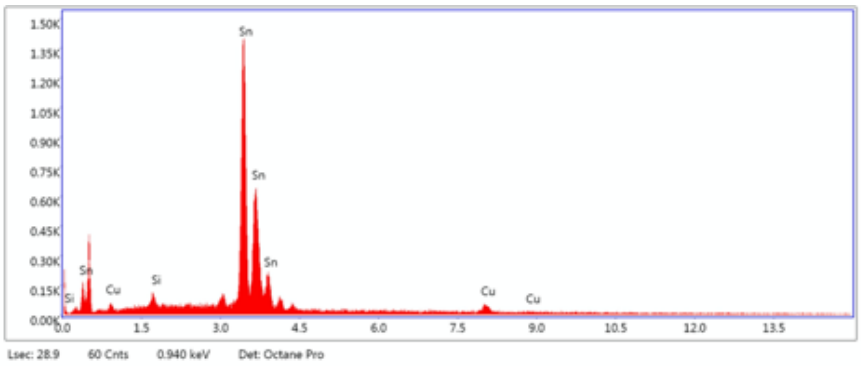
(a)
EDS Spot 1

Elemento	%wt.
O K	10.09
SnL	77.65
CuK	12.26



(b)
EDS Spot 2

Elemento	%wt.
CuL	4.29
SiK	1.52
SnL	94.20



(c)
EDS Spot 3

Elemento	%wt.
O K	11.28
SnL	84.57
CuK	4.15

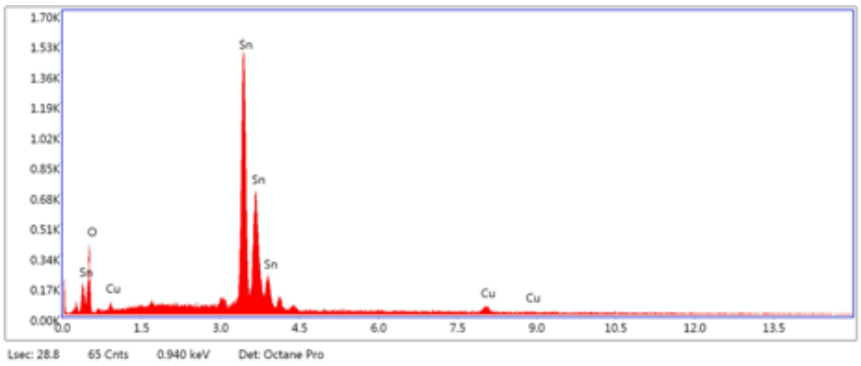


Figura 56: Análise de EDS obtida no MEV FEI dos pontos de interesse da amostra FT_12-2 da Figura 55.

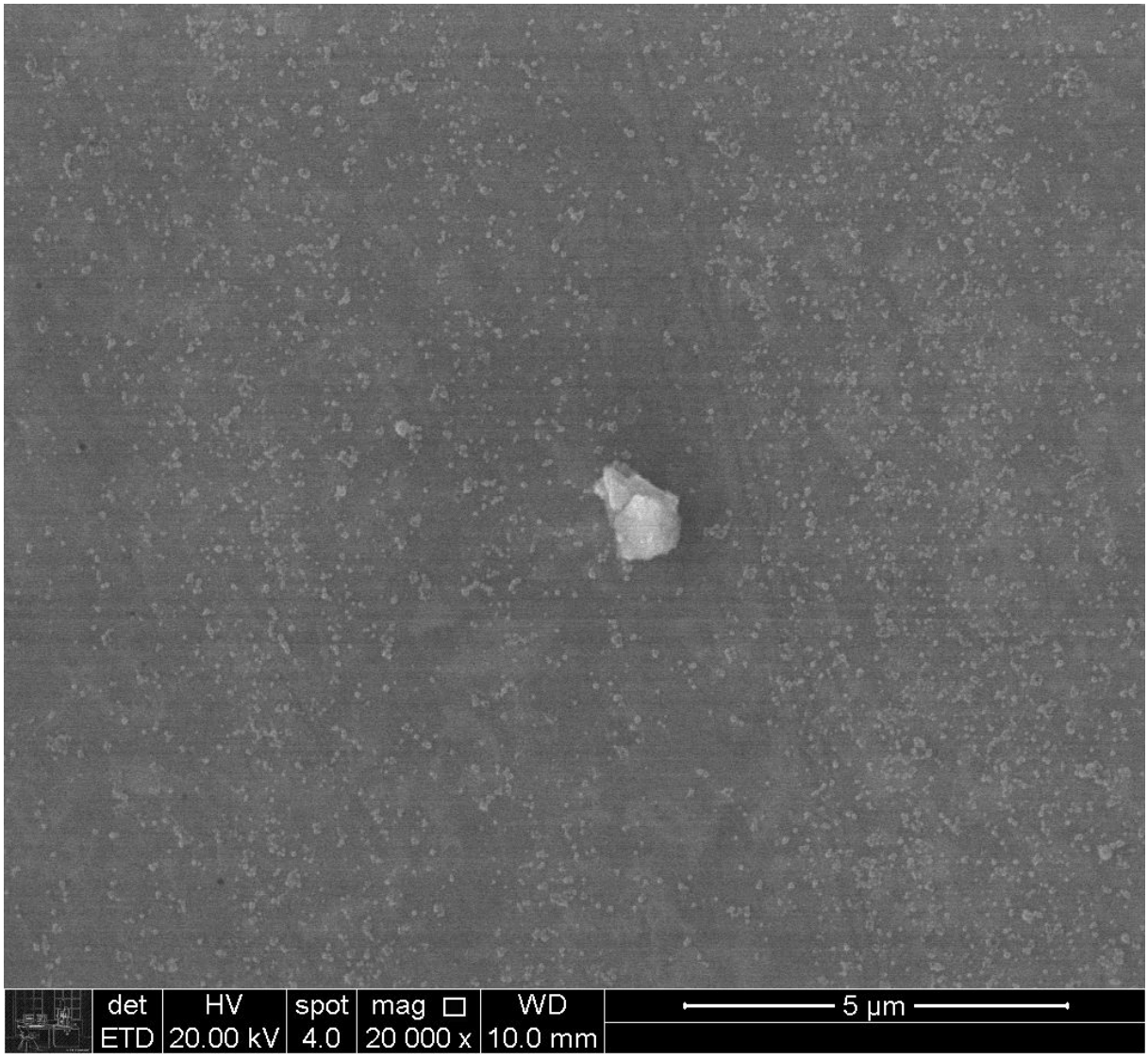
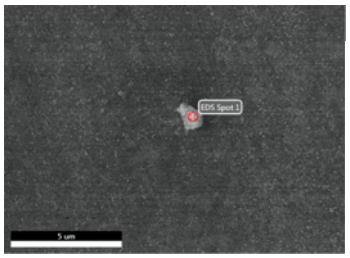


Figura 57: Imagem obtida no MEV FEI da amostra FT_23-1 de uma partícula encontrada com morfologia que lembra as de interesse.



Elemento	%wt.
C K	10.07
O K	14.23
SnL	3.62
CaK	6.74
CuK	65.34

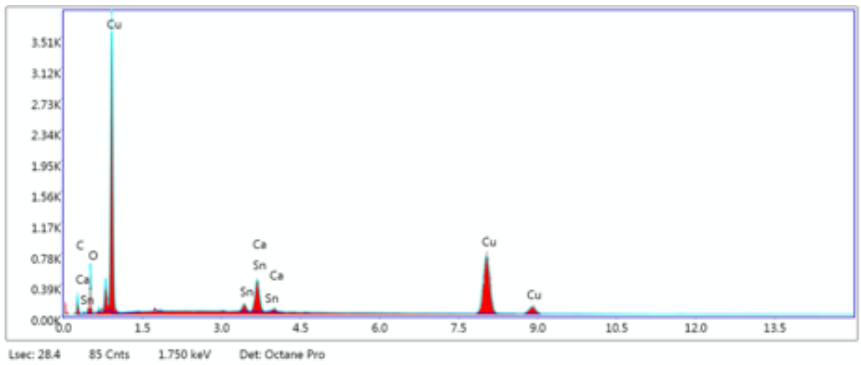


Figura 58: Análise de EDS obtida no MEV FEI do ponto de interesse da amostra FT_23-1 da Figura 57 acima.

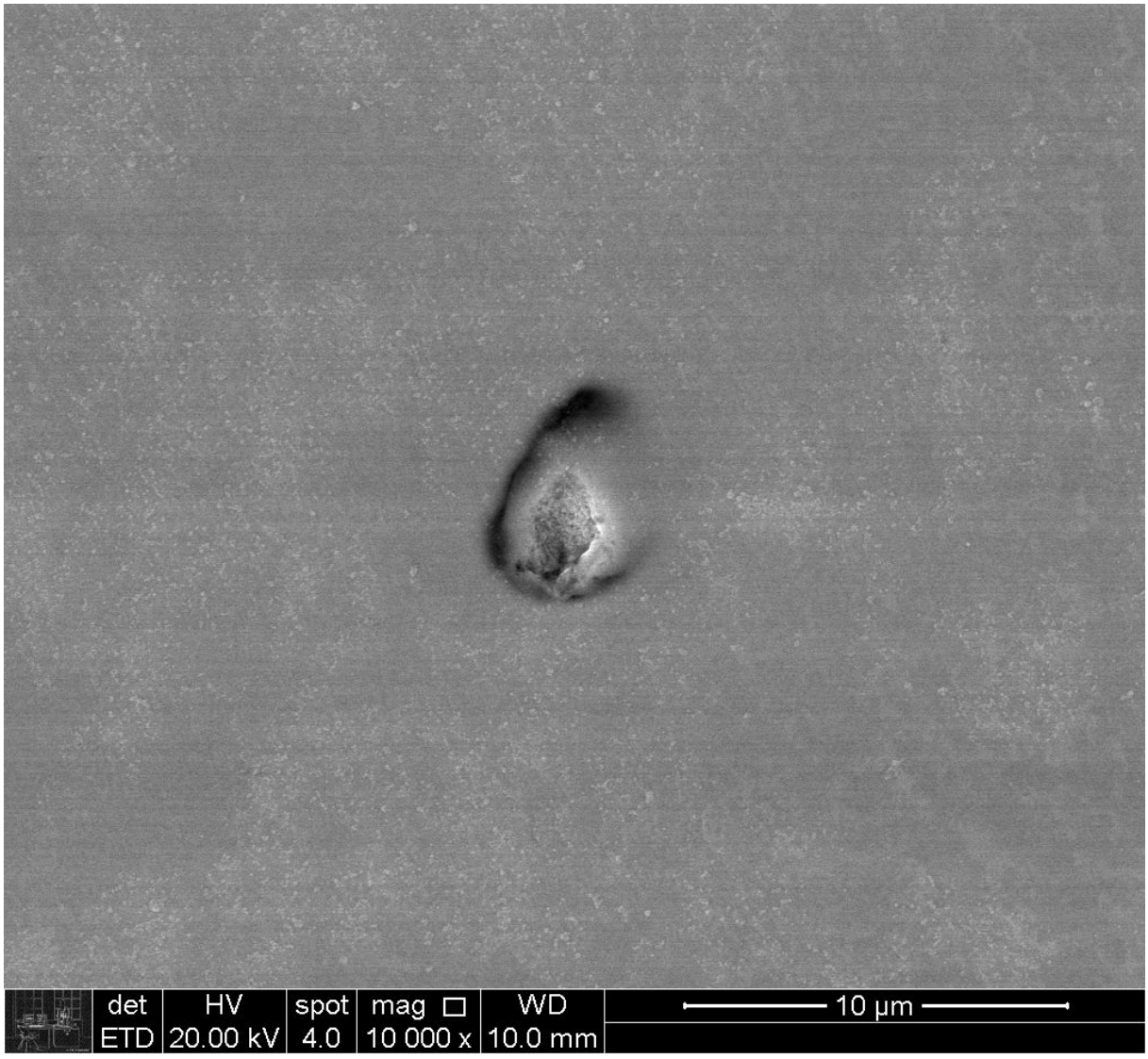
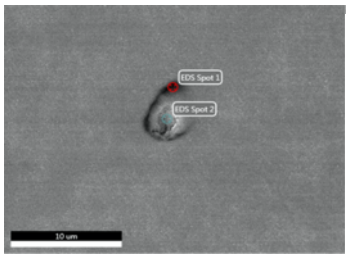


Figura 59: Imagem obtida no MEV FEI da amostra FT_23-2 de uma partícula encontrada com morfologia que lembra as de interesse.



EDS Spot 2

Elemento	%wt.
SnL	7.18
CuK	92.82

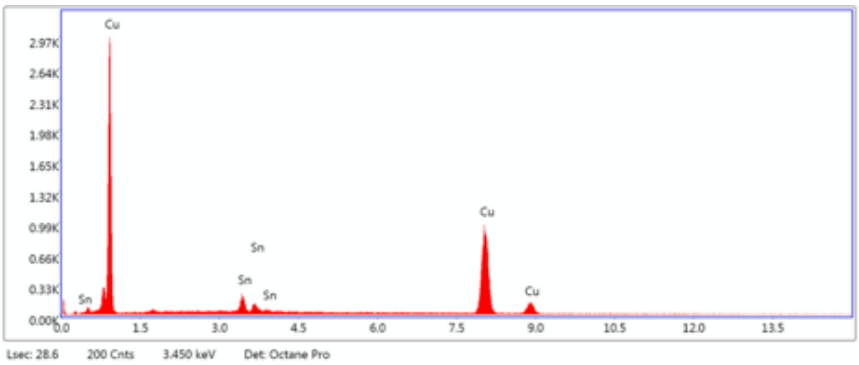


Figura 60: Análise de EDS obtida no MEV FEI do ponto de interesse da amostra FT_23-2 da Figura 59 acima.

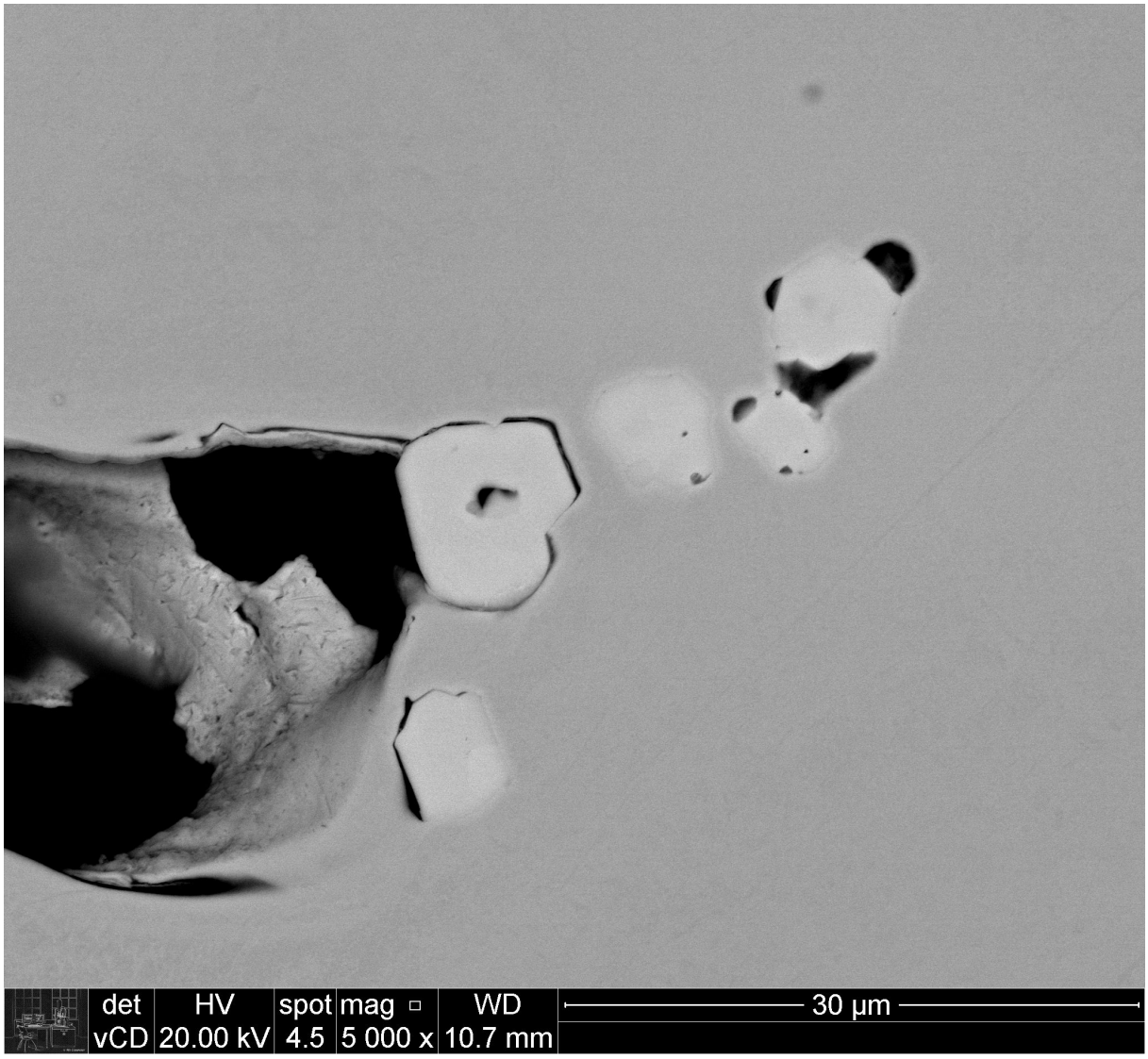
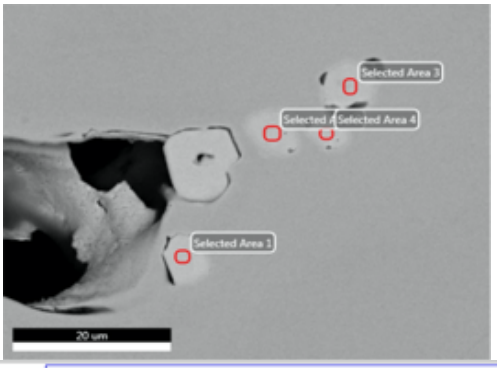


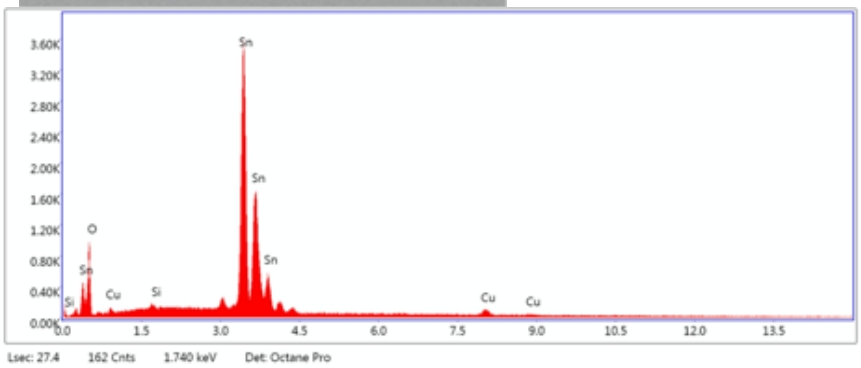
Figura 61: Imagem obtida no MEV FEI da amostra FT_99-2 de uma partícula encontrada com morfologia que lembra as de interesse.

Apesar de as análises de EDS mostrarem traços de Zr em algumas das partículas (Figura 62 (b) e (c)), esses valores são insignificantes se comparados aos obtidos nas partículas encontradas onde houve refino da estrutura e, acredita-se, serem partículas de ZrO_2.



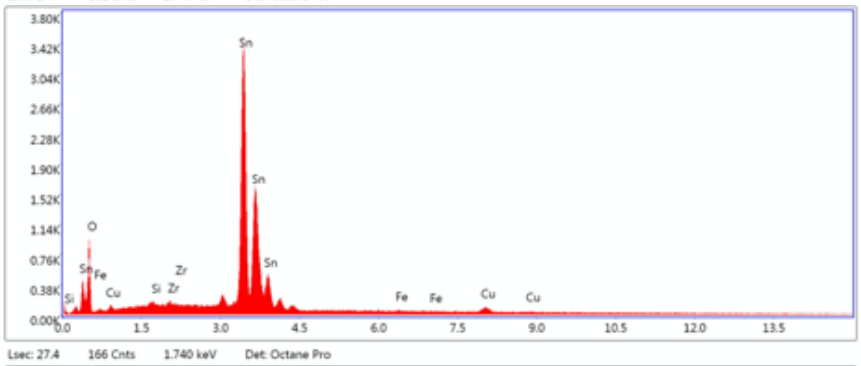
(a)
EDS Area 1

Elemento	%wt.
O K	11.85
SiK	0.27
SnL	84.25
CuK	3.64



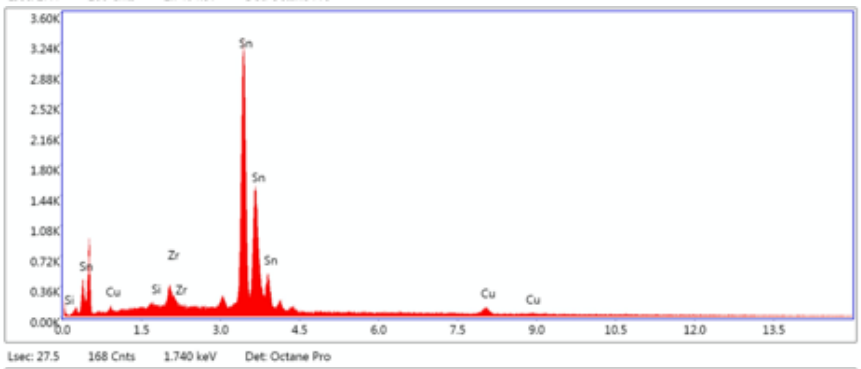
(b)
EDS Area 2

Elemento	%wt.
O K	11.61
SiK	0.27
ZrL	0.75
SnL	83.01
FeK	0.57
CuK	3.78



(c)
EDS Area 3

Elemento	%wt.
SiK	0.27
ZrL	4.77
SnL	90.60
CuK	4.36



(d)
EDS Area 4

Elemento	%wt.
O K	11.60
SiK	0.28
SnL	84.05
CuK	4.07

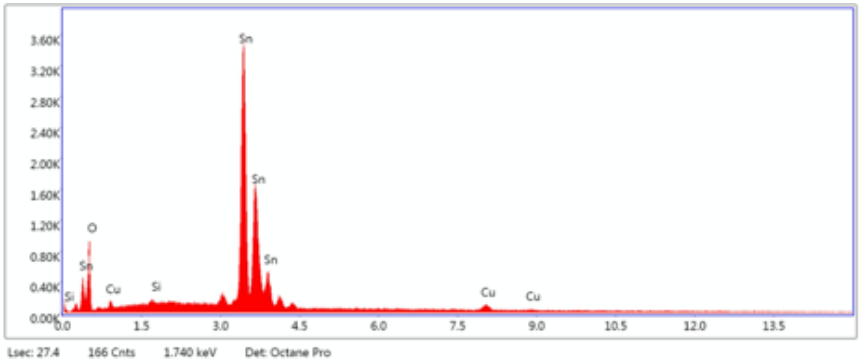


Figura 62: Análise de EDS obtida no MEV FEI dos pontos de interesse da amostra FT_99-2.

Quando se contrapõe os resultados obtidos até agora, com os resultados apresentados à frente, na Figura 63 até a Figura 66, de dois casos já caracterizados por Arango em seu estudo (Figura 48) (ARANGO, 2016) e repetidos neste estudo (ensaios FT_40 e FT_35), pode-se verificar que se trata da mesma partícula estudada por ele, com características físicas compatíveis. Algo a se notar nos EDS feitos, é que, apesar de conter o elemento P, o equipamento não possui resolução suficiente para diferenciar picos de P K_α e Zr L_α, portanto o ajuste automático foi empregado para que, visualmente pelo software, combinasse o melhor perfil àquele levantado no equipamento e software do MEV FEI utilizado (Figura 64 e Figura 66). Significando que não é determinante para a decisão quanto à natureza da partícula, tanto ZrC ou ZrP, mas definitivo quanto à constituição dessa partícula rica do elemento Zircônio.

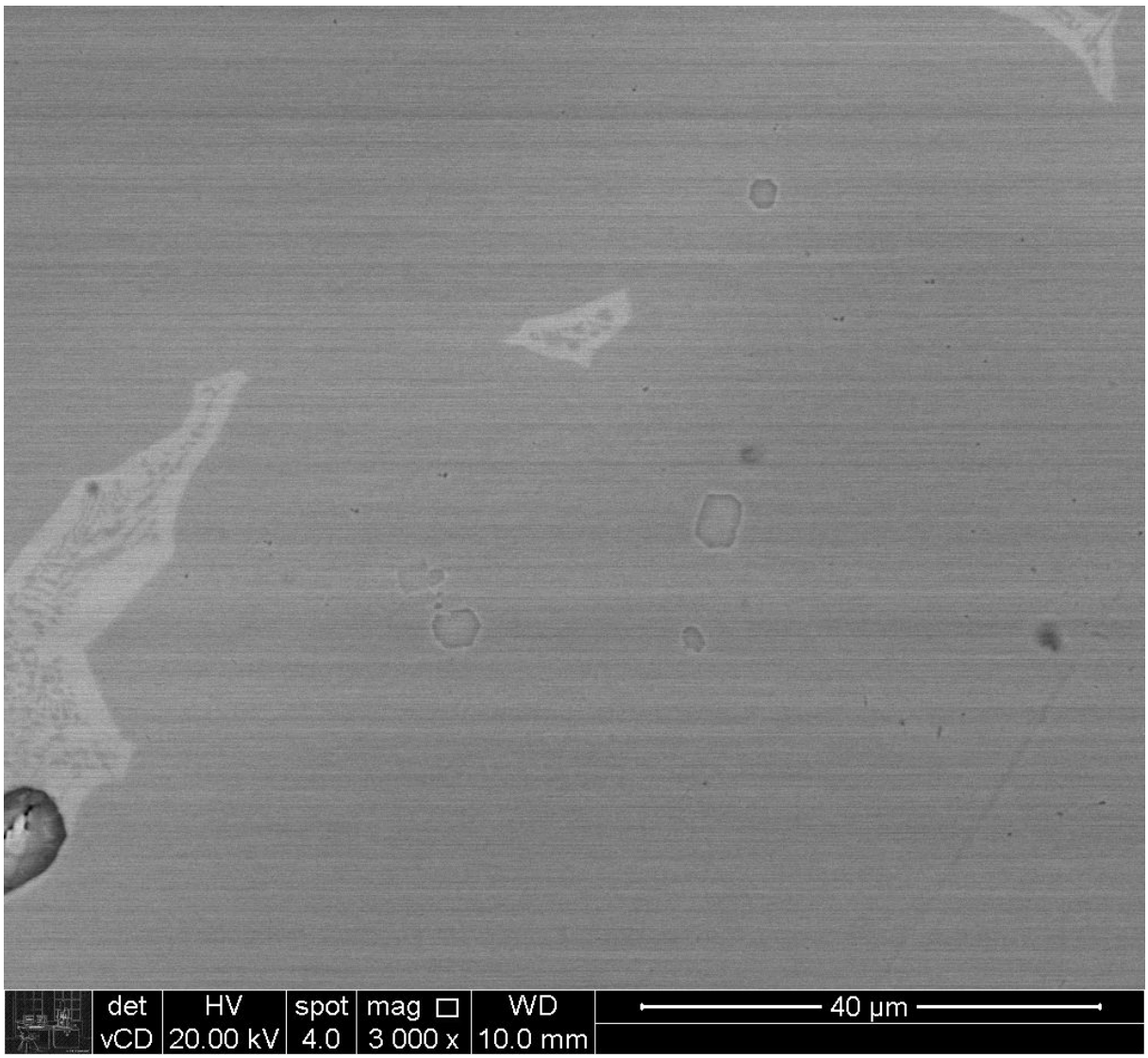
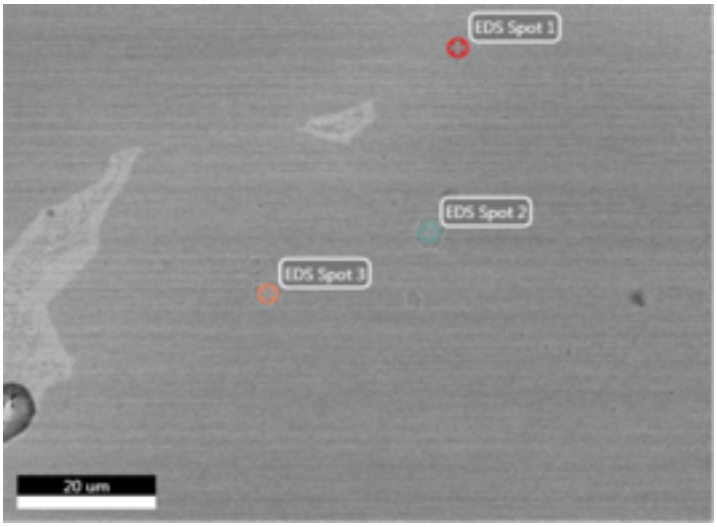
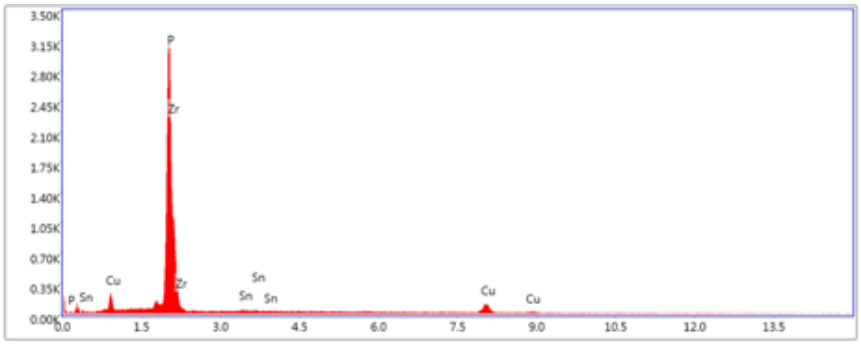


Figura 63: Imagem obtida no MEV FEI da amostra FT_40-2 de uma partícula encontrada com morfologia que lembra as de interesse.

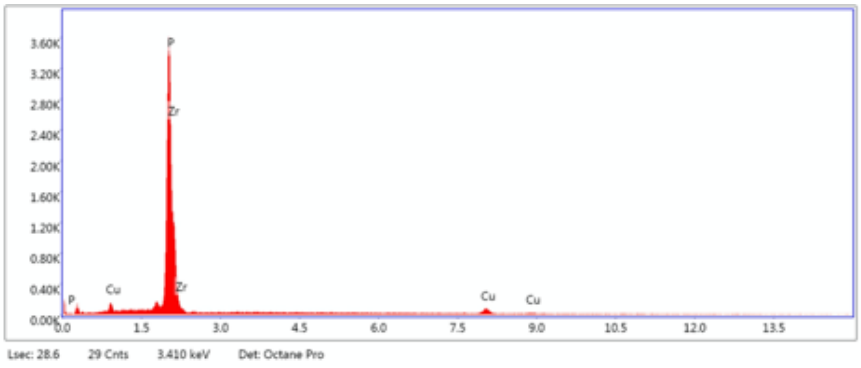


(a)
EDS Spot 1



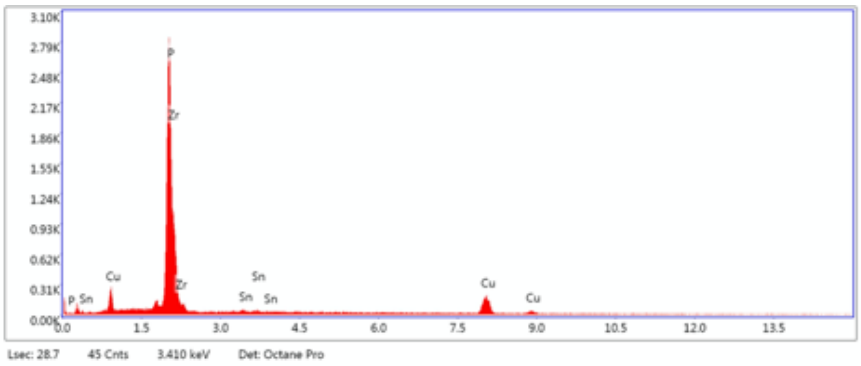
Elemento	%wt.
P K	21.81
ZrL	64.59
SnL	1.13
CuK	12.47

(b)
EDS Spot 2



Elemento	%wt.
P K	22.37
ZrL	73.27
CuL	4.36

(c)
EDS Spot 3



Elemento	%wt.
P K	15.80
ZrL	60.70
CuK	21.68
SnL	1.83

Figura 64: Análise de EDS obtida no MEV FEI dos pontos de interesse da amostra FT_40-2 da Figura 63.

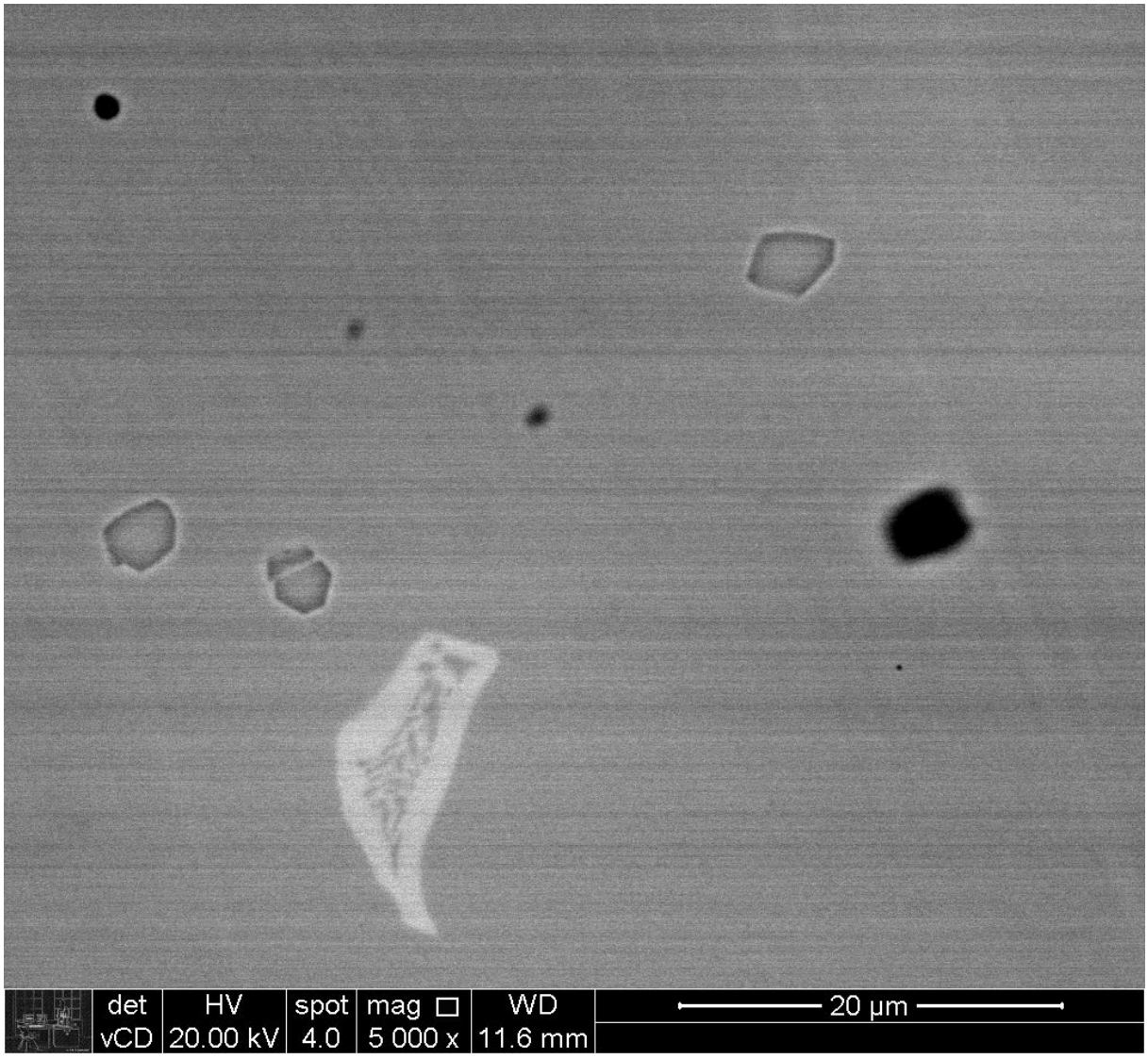
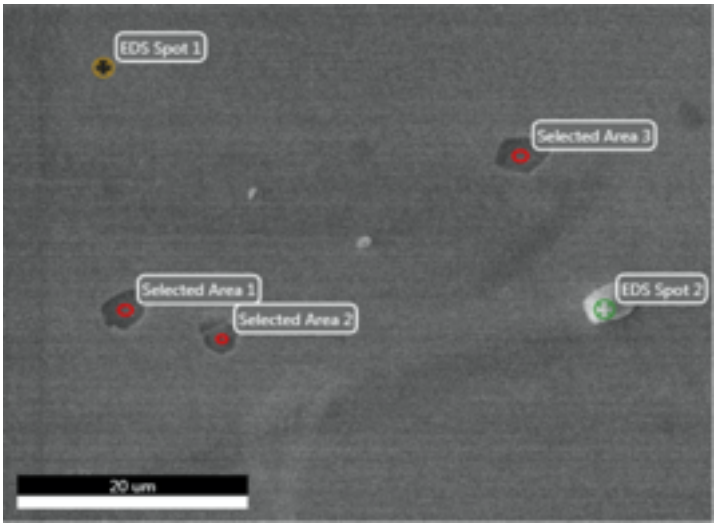


Figura 65: Imagem obtida no MEV FEI da amostra FT_35-2 de uma partícula encontrada com morfologia que lembra as de interesse.

Nas imagens que englobam a Figura 67 até a Figura 72, temos as partículas presentes na Liga de latão e a partícula presente na Liga mista de Estanho e Zinco.

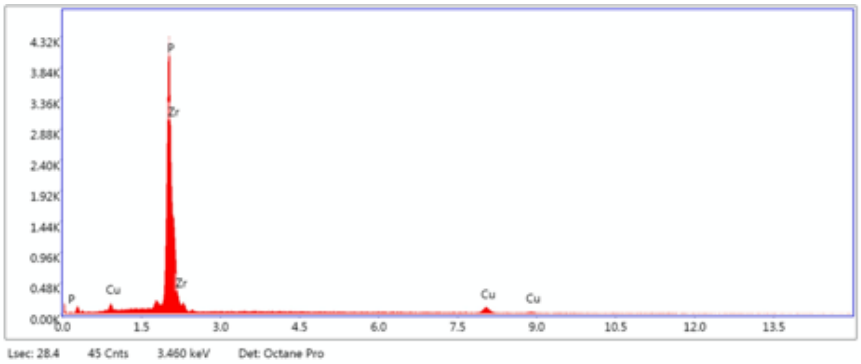
No caso dos resultados dos ensaios FT_21-2 e FT_24-2, a diferença, entre a presença ou não do elemento Carbono, não prejudicou em nada a busca pela partícula nas amostras, tampouco o formato físico facetado das mesmas foi alterado. Logo, é viável acreditar que se trata de uma partícula de mesma natureza, e devido ao fato de não possuir o elemento Carbono em uma das corridas, é possível sim conjecturar que a partícula é de composição ZrP pela lógica.

Já no caso da corrida mista, FT_25-2, não se pode inferir sobre a natureza ser ZrC ou ZrP, apesar da grande semelhança entre as análises de EDS das amostras FT_21-2, FT_24-2 e FT_25-2.



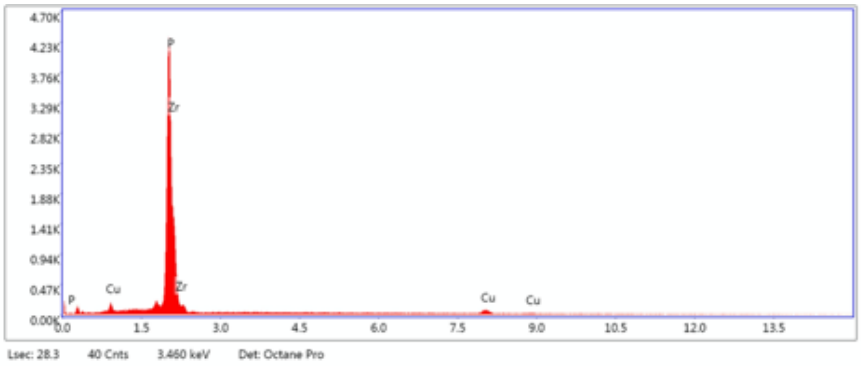
(a)
EDS Area 1

Elemento	%wt.
P K	19.73
ZrL	72.08
CuK	8.18



(b)
EDS Area 2

Elemento	%wt.
P K	19.52
ZrL	74.29
CuK	6.19



(c)
EDS Area 3

Elemento	%wt.
P K	20.34
ZrL	67.01
CuK	12.65

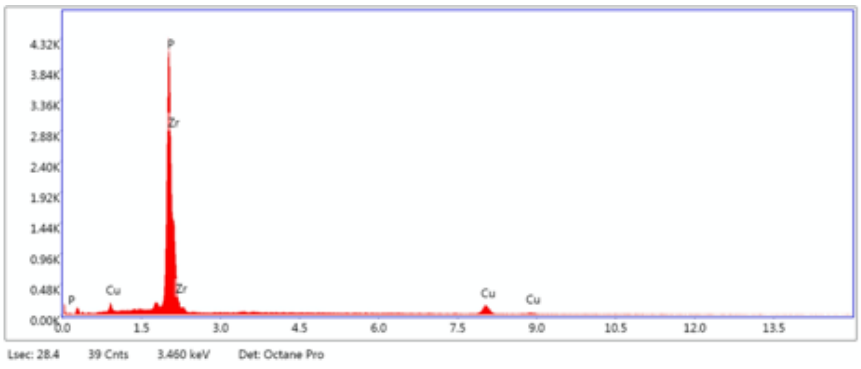


Figura 66: Análise de EDS obtida no MEV FEI dos pontos de interesse da amostra FT_35-2 da Figura 65.

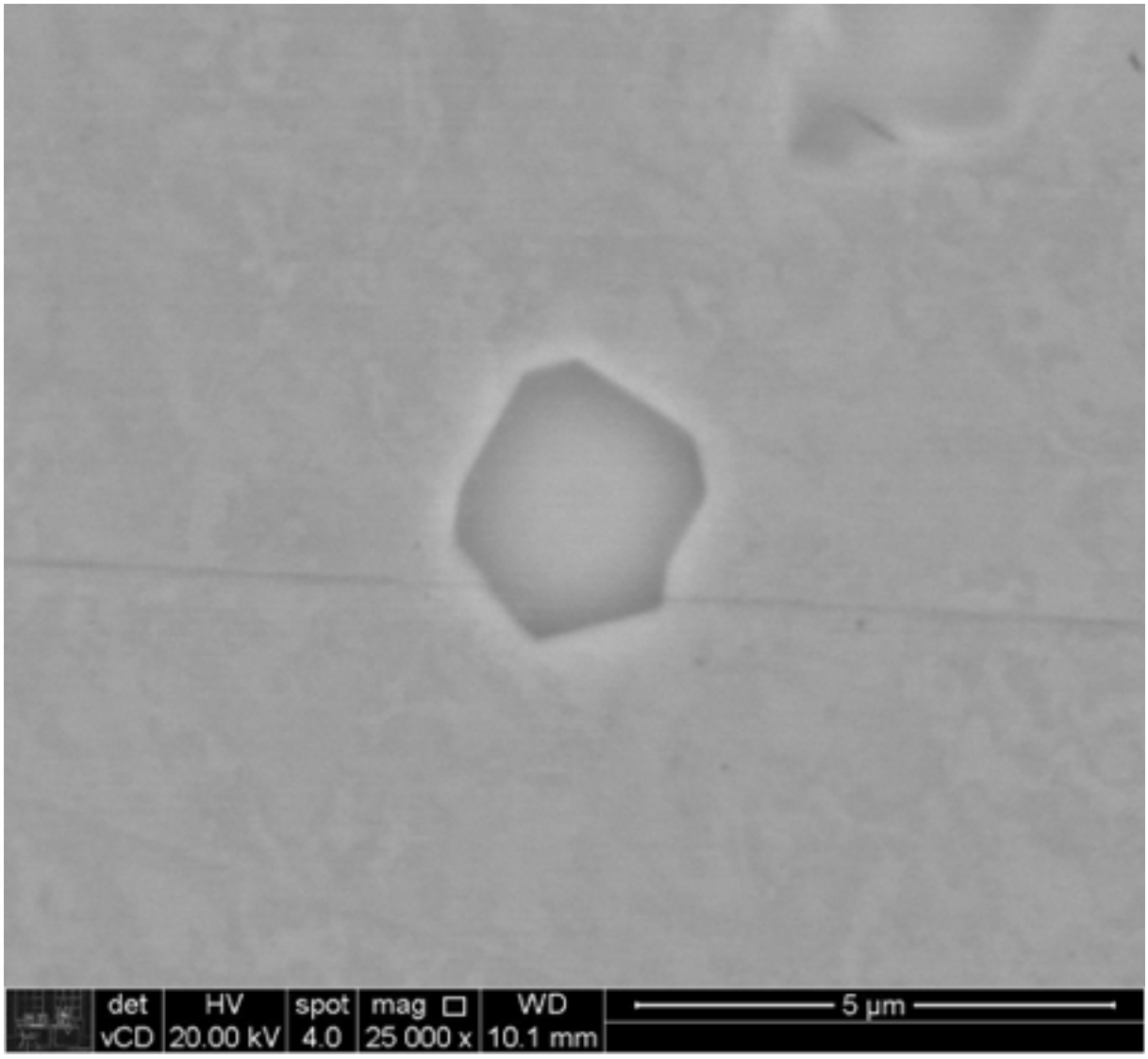
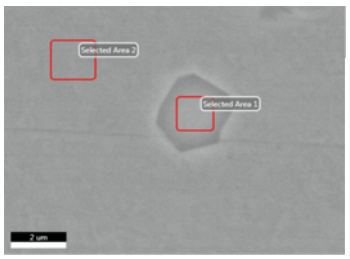
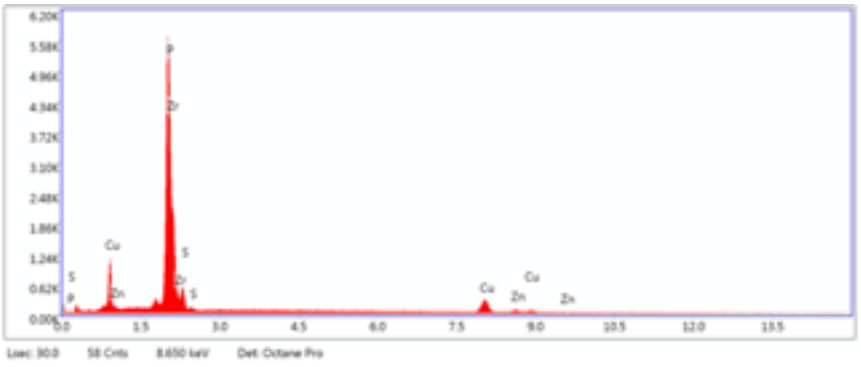


Figura 67: Imagem obtida no MEV FEI da amostra FT_21-2 de uma partícula encontrada com morfologia que lembra as de interesse.





EDS Area 1

Elemento	%wt.
P K	15.57
ZrL	59.82
CuK	6.68
S K	15.00
ZnK	2.92

Figura 68: Análise de EDS obtida no MEV FEI dos pontos de interesse da amostra FT_21-2 da Figura 67.

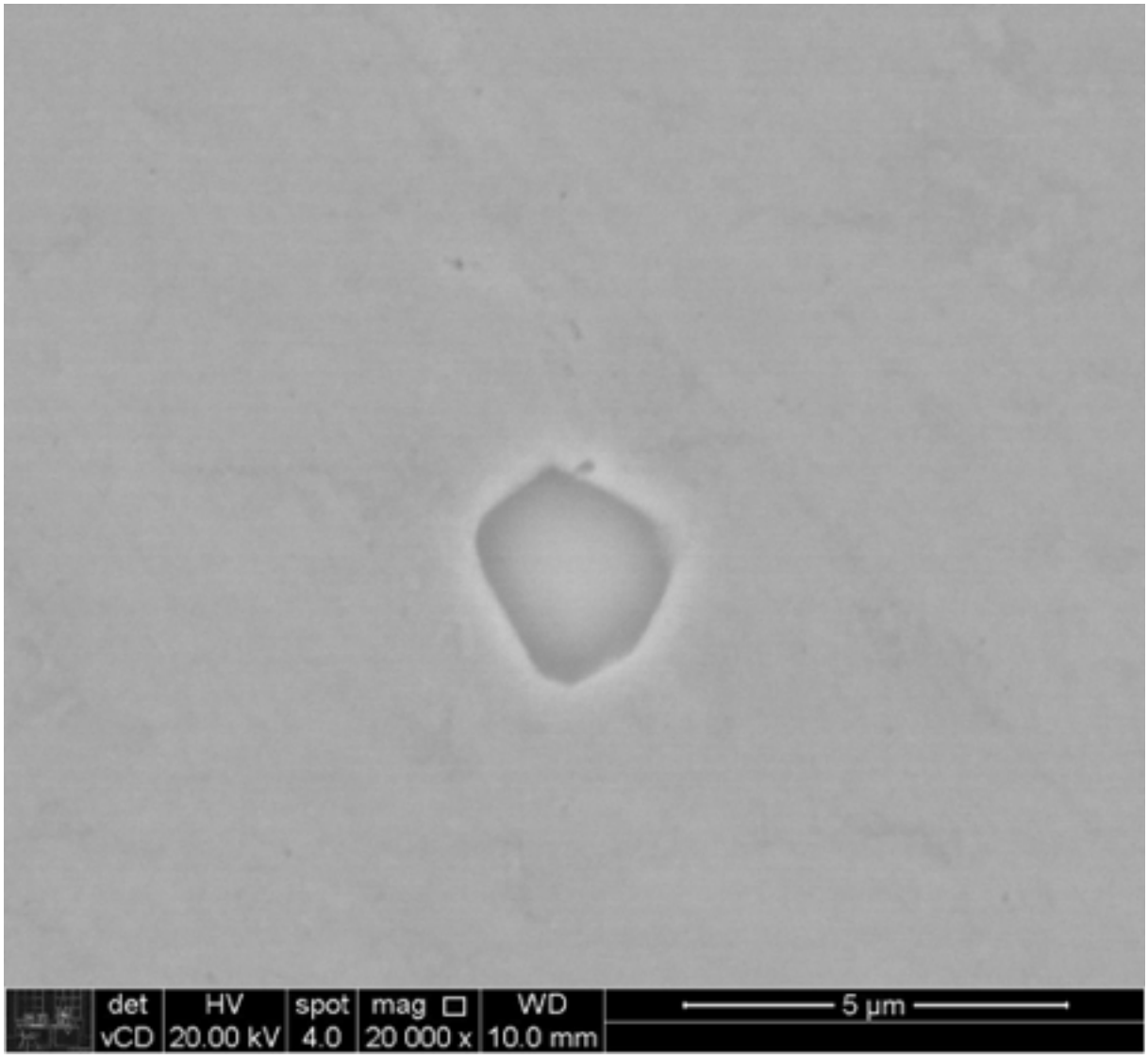
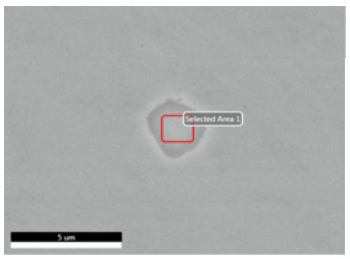
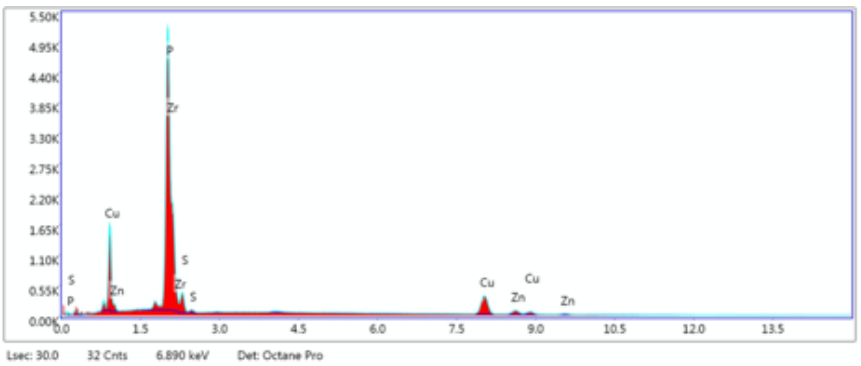


Figura 69: Imagem obtida no MEV FEI da amostra FT_24-2 de uma partícula encontrada com morfologia que lembra as de interesse.





EDS Area 1

Elemento	%wt.
P K	15.26
ZrL	55.08
CuK	19.91
S K	4.39
ZnK	5.35

Figura 70: Análise de EDS obtida no MEV FEI do ponto de interesse da amostra FT_24-2 da Figura 69.

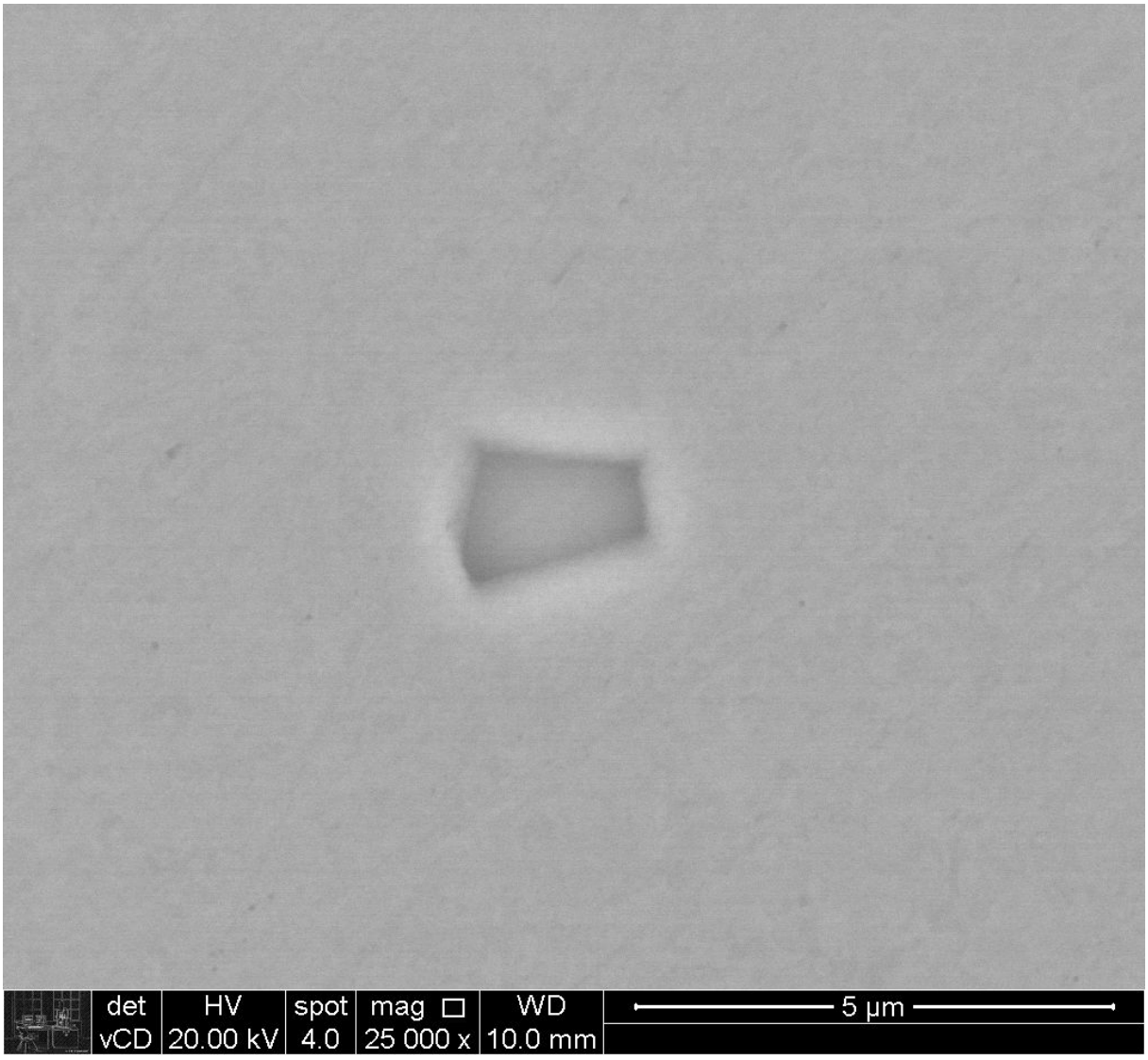
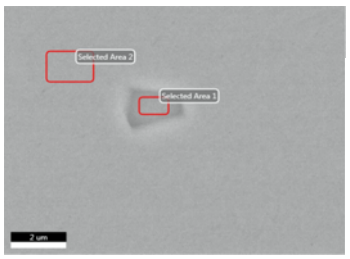


Figura 71: Imagem obtida no MEV FEI da amostra FT_25-2 de uma partícula encontrada com morfologia que lembra as de interesse.



EDS Area 1

Elemento	%wt.
P K	15.02
ZrL	67.34
CuK	14.92
S K	2.72

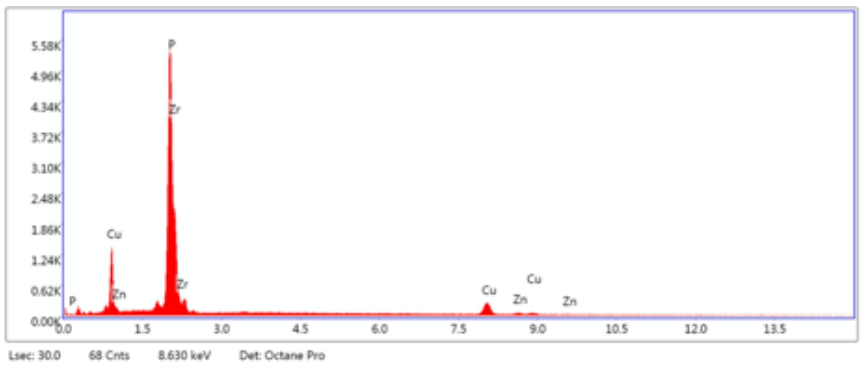


Figura 72: Análise de EDS obtida no MEV FEI do ponto de interesse da amostra FT_25-2 da Figura 71.

5.4. Análise das partículas extraídas

De posse do produto da dissolução das corridas em que houve refino da estrutura bruta de solidificação (FT_16-2, FT_40-2, FT_35-2, FT_21-2, FT_24-2 e FT_25-2), fez-se uma análise por imagem no MEV juntamente com seus EDS nas partículas encontradas e suas imagens são apresentadas na Figura 73 até a Figura 84. Normalmente, deparava-se facilmente com diversas partículas portando as características facetadas buscadas, então, o método de extração foi efetivo ao isolar de modo satisfatório as partículas da matriz.

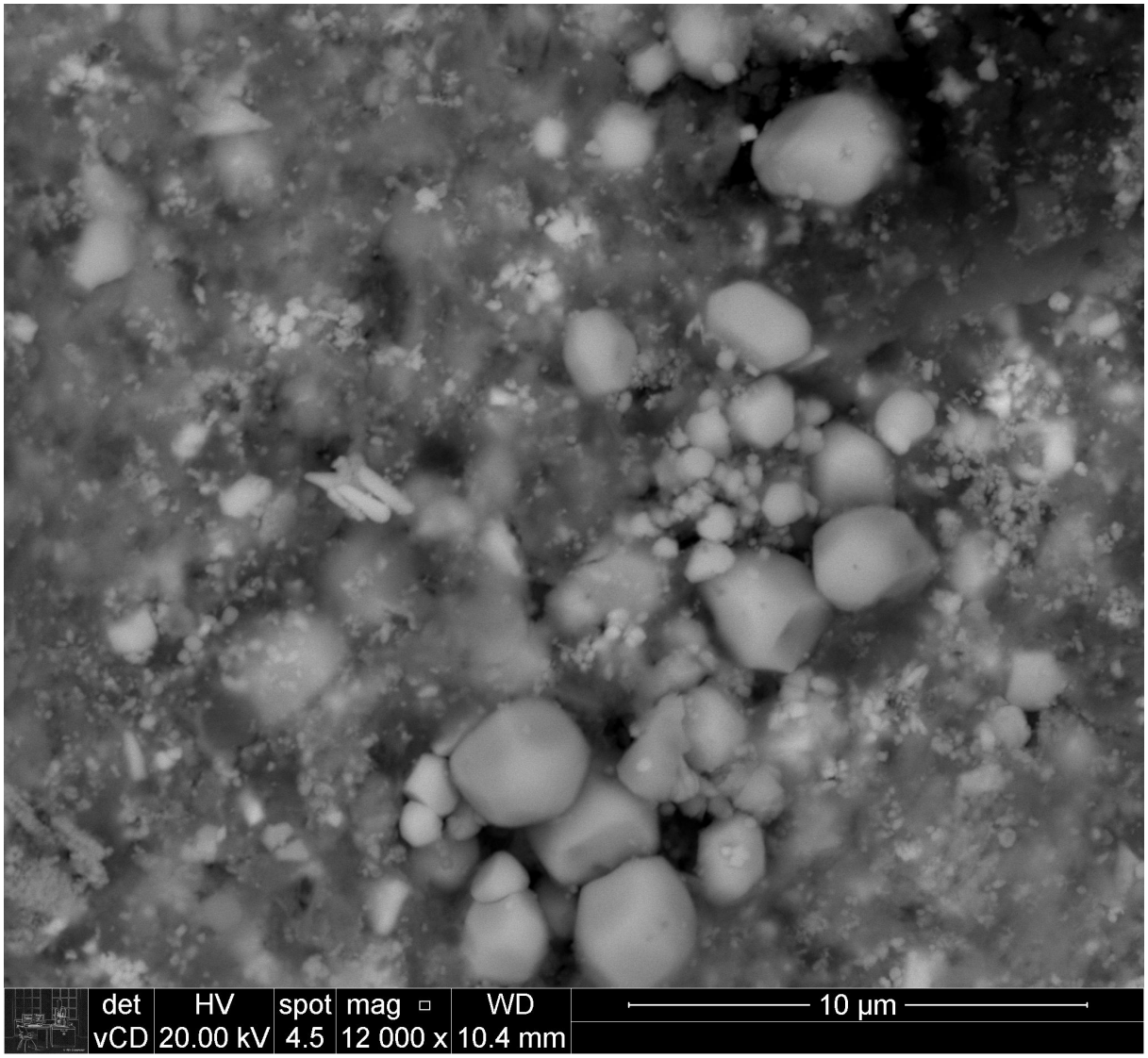
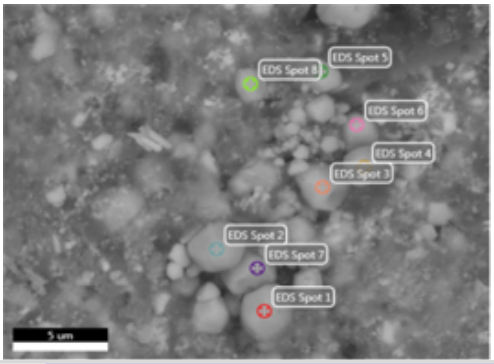
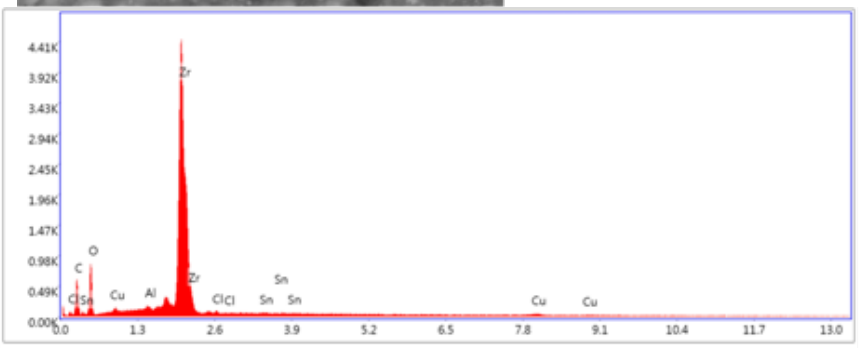


Figura 73: Imagem obtida no MEV FEI do pó proveniente da extração de partículas da amostra FT_16-2.



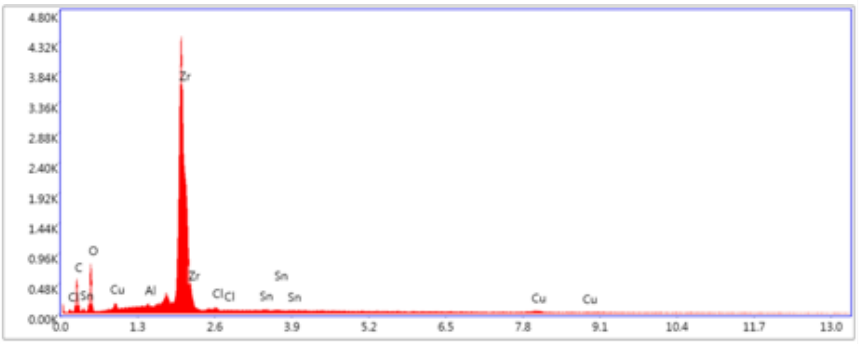
(a)
EDS Spot 1

Elemento	%wt.
C K	28.27
O K	23.57
CuL	1.75
Al K	0.48
ZrL	45.47
ClK	0.20
SnL	0.26



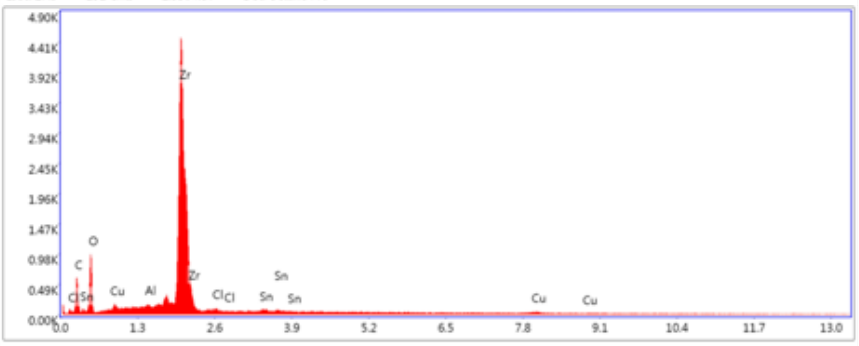
(b)
EDS Spot 2

Elemento	%wt.
C K	27.90
O K	23.13
CuK	1.93
Al K	0.34
ZrL	46.06
ClK	0.34
SnL	0.31



(c)
EDS Spot 3

Elemento	%wt.
C K	26.76
O K	25.59
CuK	1.51
Al K	0.45
ZrL	44.62
ClK	0.31
SnL	0.76



(d)
EDS Spot 5

Elemento	%wt.
C K	26.80
O K	23.06
CuK	1.89
Al K	0.60
ZrL	46.12
ClK	0.52
SnL	1.02

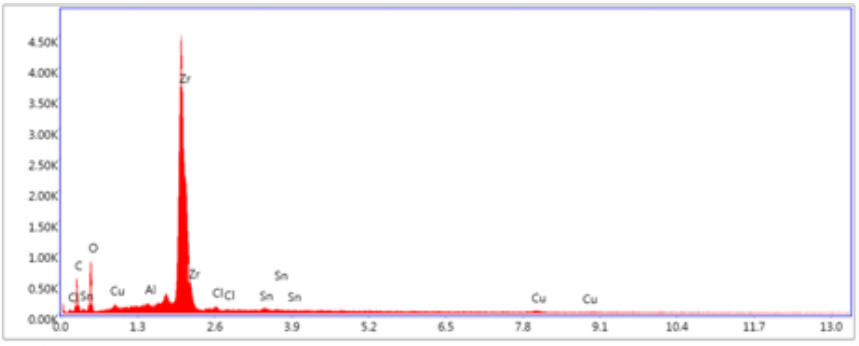


Figura 74: Análise de EDS obtida no MEV FEI das partículas encontradas na dissolução da amostra FT_16-2.

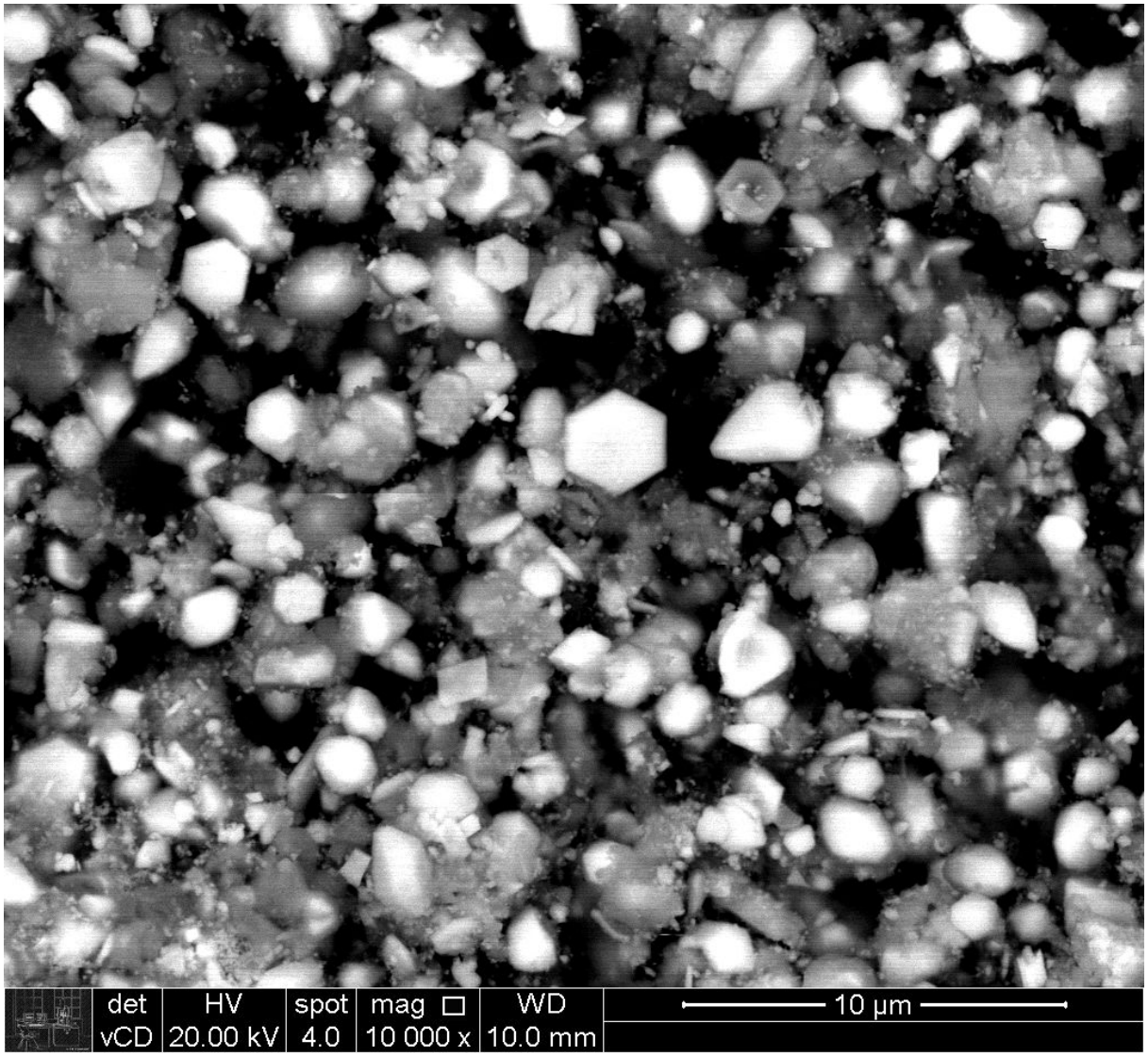
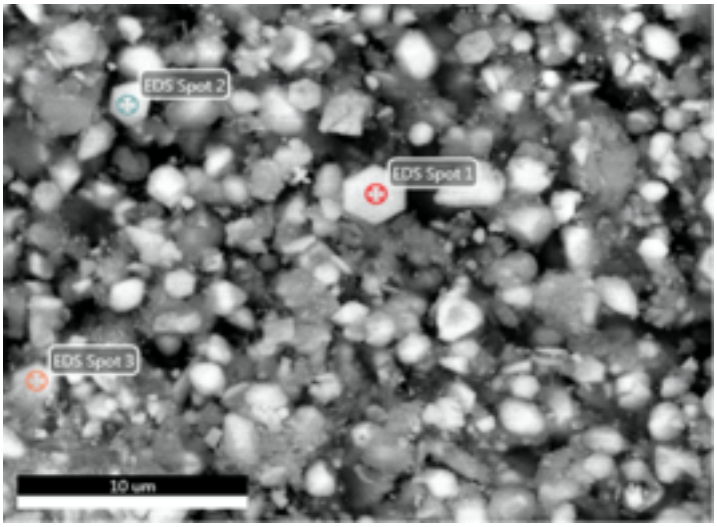


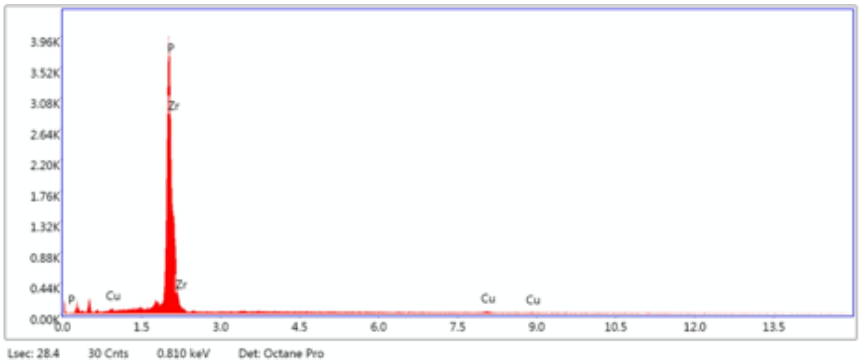
Figura 75: Imagem obtida no MEV FEI do pó proveniente da extração de partículas da amostra FT_40-2.

Em todas as análises de EDS feitas pelo MEV, o auto ajuste foi utilizado, em algumas vezes o melhor ajuste se deu com a indicação do elemento P presente, outras não, porém tal fato não pode ser usado para determinar definitivamente se há a presença de P ou não, pois o equipamento não possui resolução suficiente para efetuar uma precisa diferenciação entre os picos de P e Zr. Dessa forma, é prudente não acreditar na presença ou não de P nestas análises, entretanto, a presença de zircônio nas partículas é nítida.



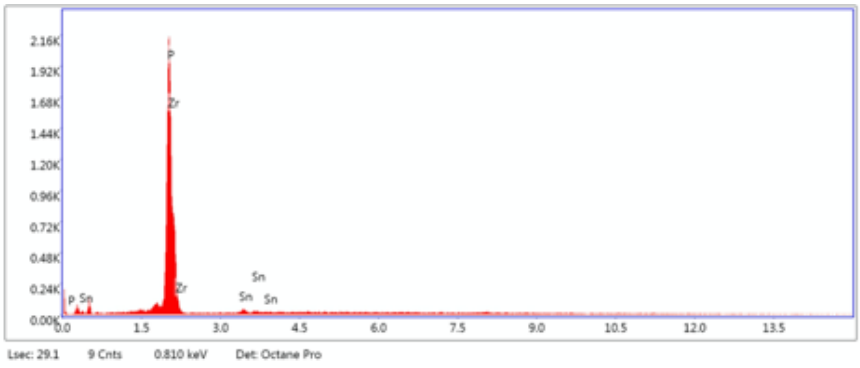
(a)
EDS Spot 1

Elemento	%wt.
CuL	0.66
P K	22.18
ZrL	77.16



(b)
EDS Spot 2

Elemento	%wt.
SnL	3.66
P K	21.79
ZrL	74.55



(c)
EDS Spot 3

Elemento	%wt.
CuL	3.41
P K	21.55
ZrL	72.49
SnL	2.54

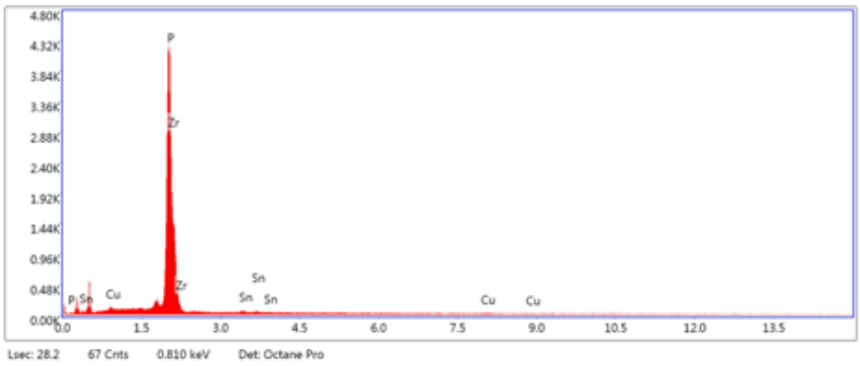


Figura 76: Análise de EDS obtida no MEV FEI das partículas encontradas na dissolução da amostra FT_40-2.

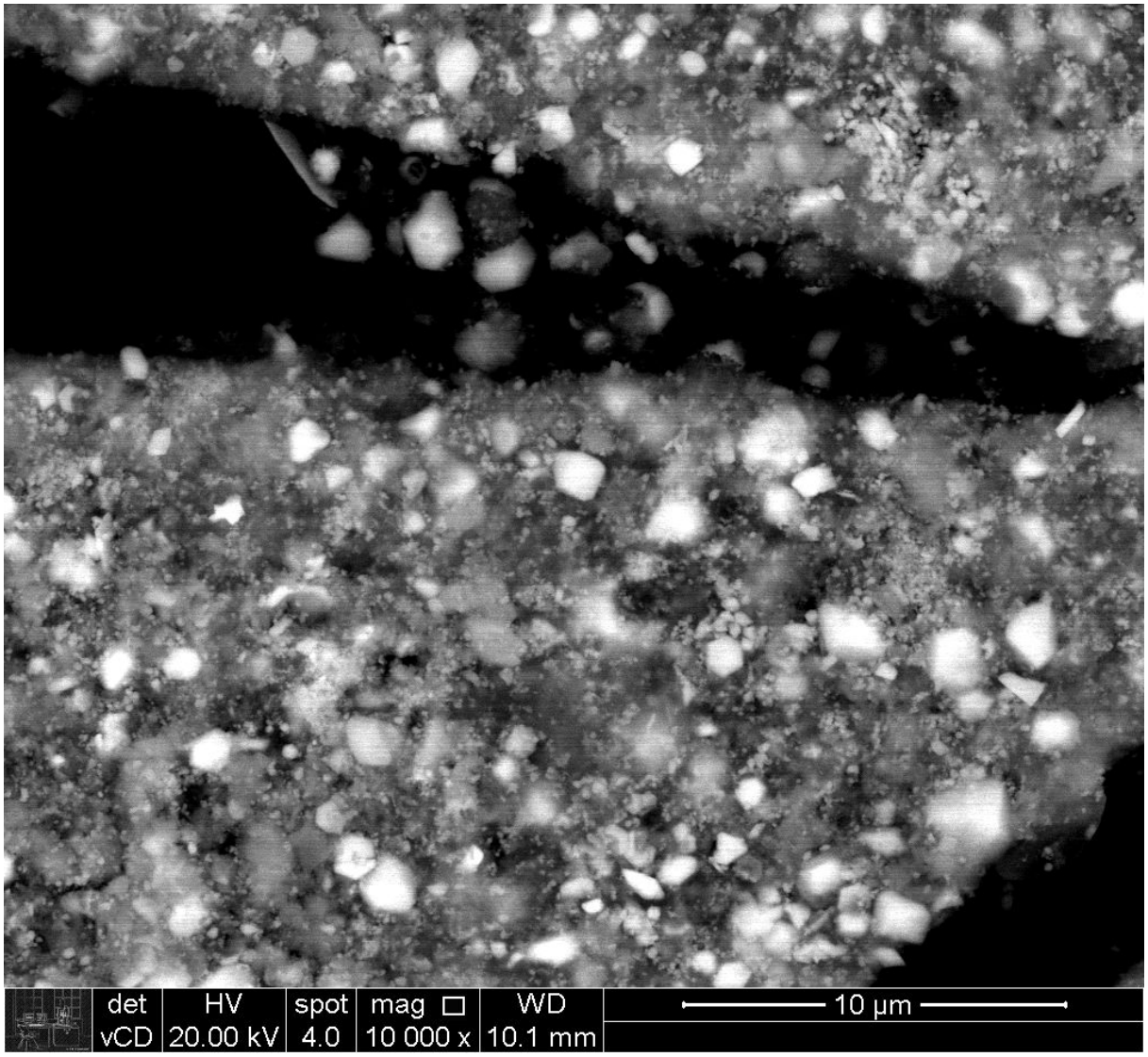
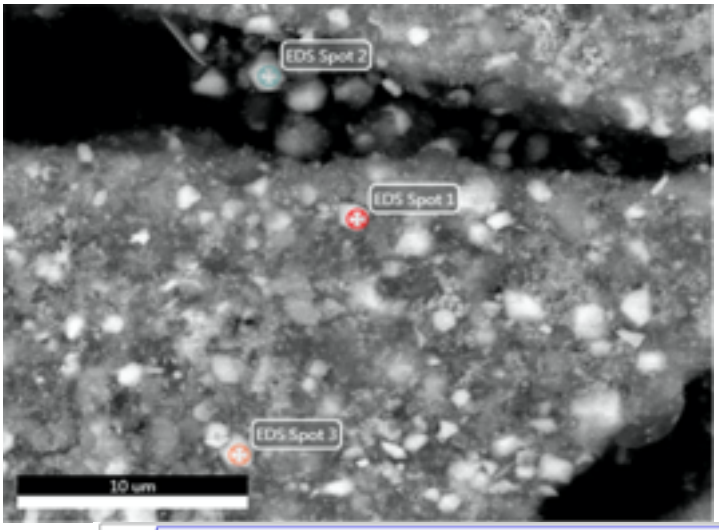


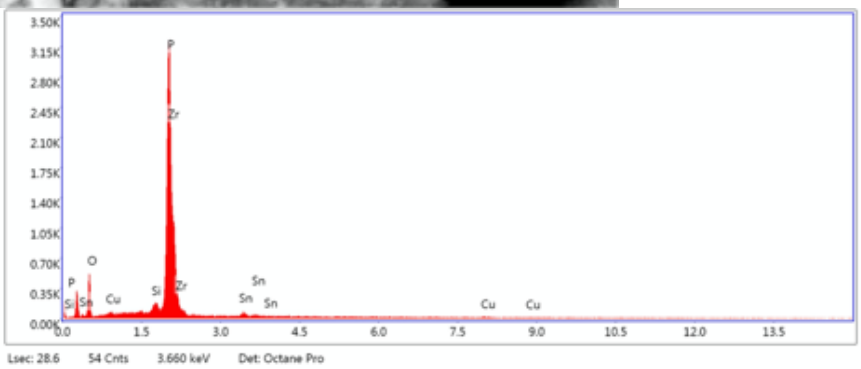
Figura 77: Imagem obtida no MEV FEI do pó proveniente da extração de partículas da amostra FT_35-2.

Ao analisarmos com mais cuidado as partículas de Zr presentes, percebe-se que há partículas facetadas mais achatadas e, também, algumas mais esferoidizadas. Tais formas podem ser vistas em todos os resultados de MEV das partículas extraídas, sem uma clara separação ou preferência quanto à forma em quaisquer um dos ensaios executados e analisados.



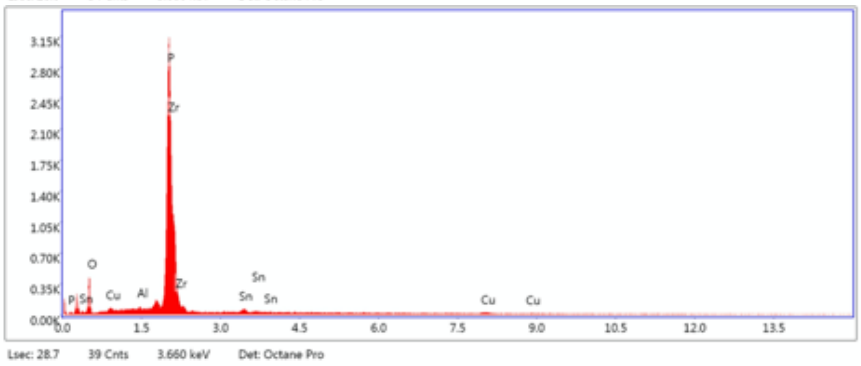
(a)
EDS Spot 1

Elemento	%wt.
O K	27.11
CuL	1.43
SiK	0.64
P K	15.75
ZrL	52.92
SnL	2.14



(b)
EDS Spot 2

Elemento	%wt.
O K	23.75
CuL	1.83
AlK	0.36
P K	14.28
ZrL	57.56
SnL	2.21



(c)
EDS Spot 3

Elemento	%wt.
O K	19.52
CuL	1.37
AlK	0.78
P K	15.85
ZrL	59.60
SnL	2.88

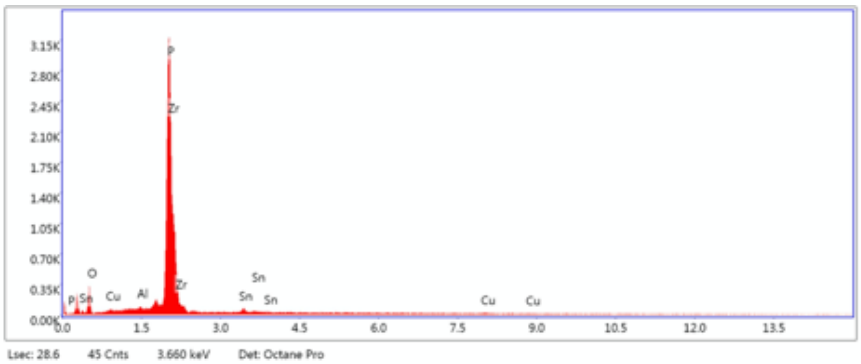


Figura 78: Análise de EDS obtida no MEV FEI das partículas encontradas na dissolução da amostra FT_35-2.

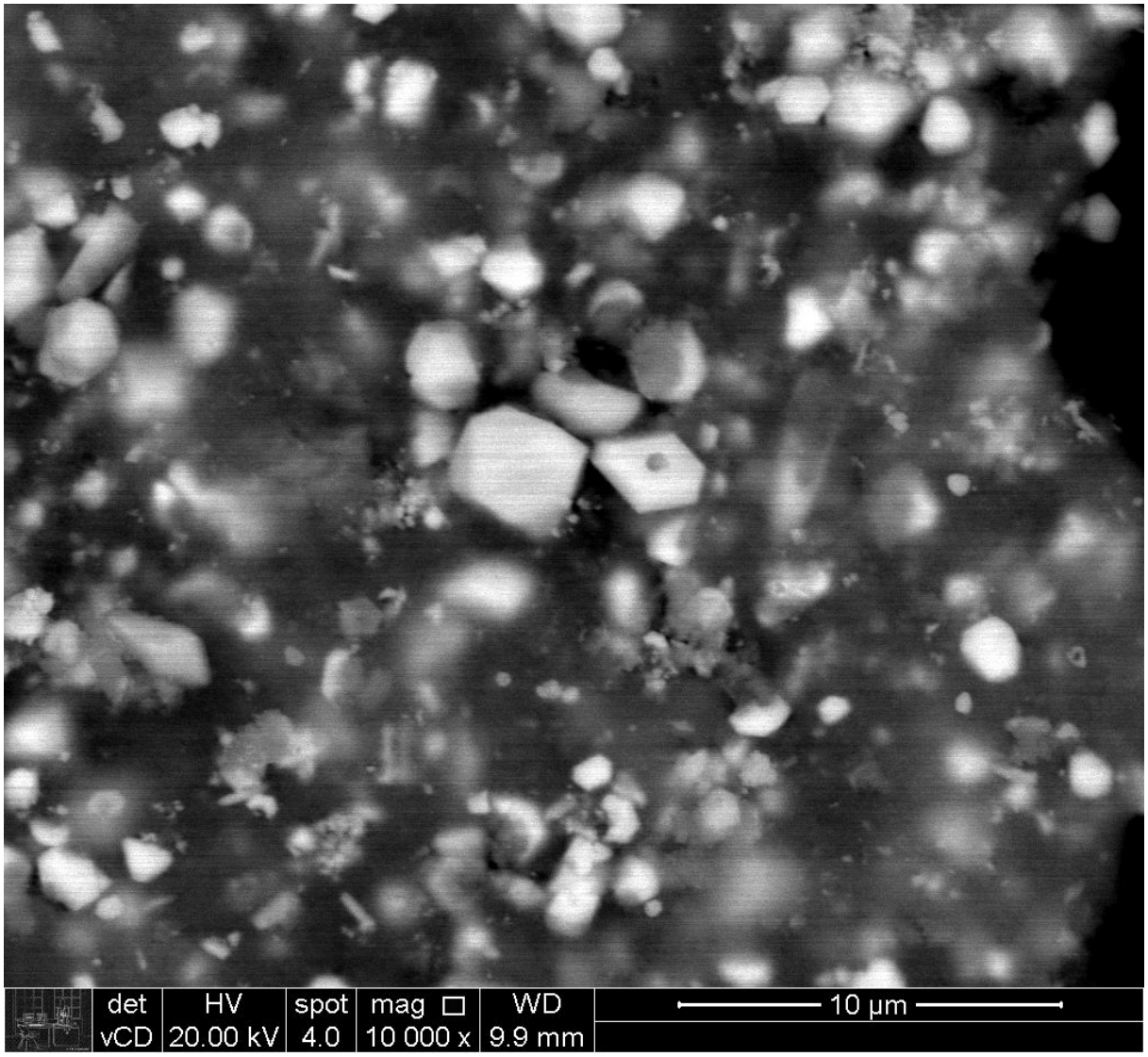
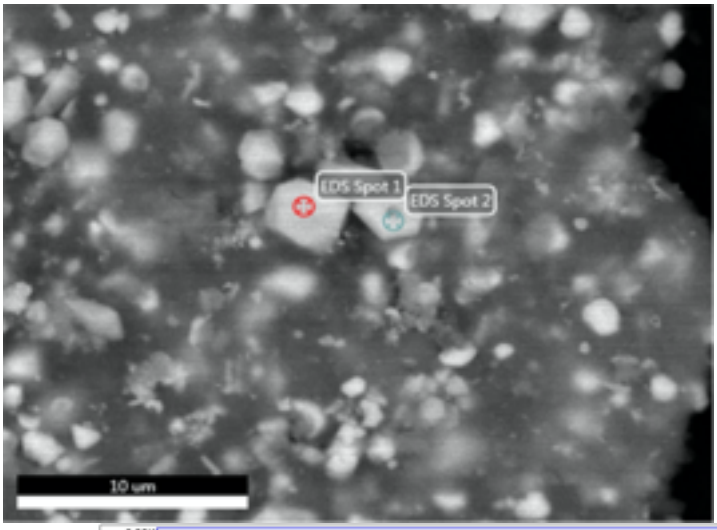
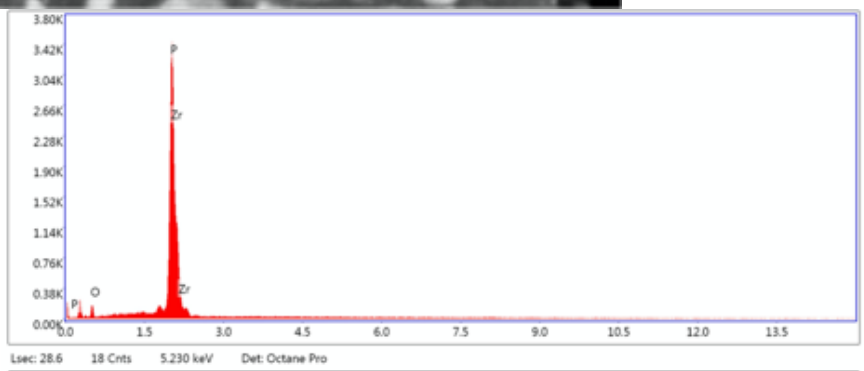


Figura 79: Imagem obtida no MEV FEI do pó proveniente da extração de partículas da amostra FT_21-2.

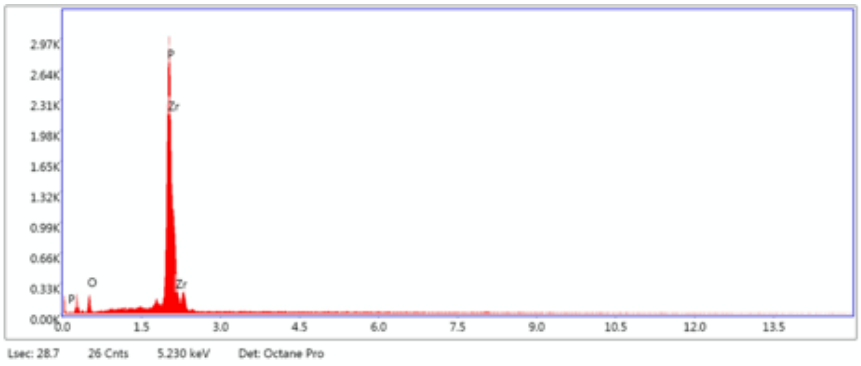


(a)
EDS Spot 1



Elemento	%wt.
O K	14.24
P K	17.42
ZrL	68.34

(b)
EDS Spot 2



Elemento	%wt.
O K	17.18
P K	13.88
ZrL	68.94

Figura 80: Análise de EDS obtida no MEV FEI das partículas encontradas na dissolução da amostra FT_21-2.

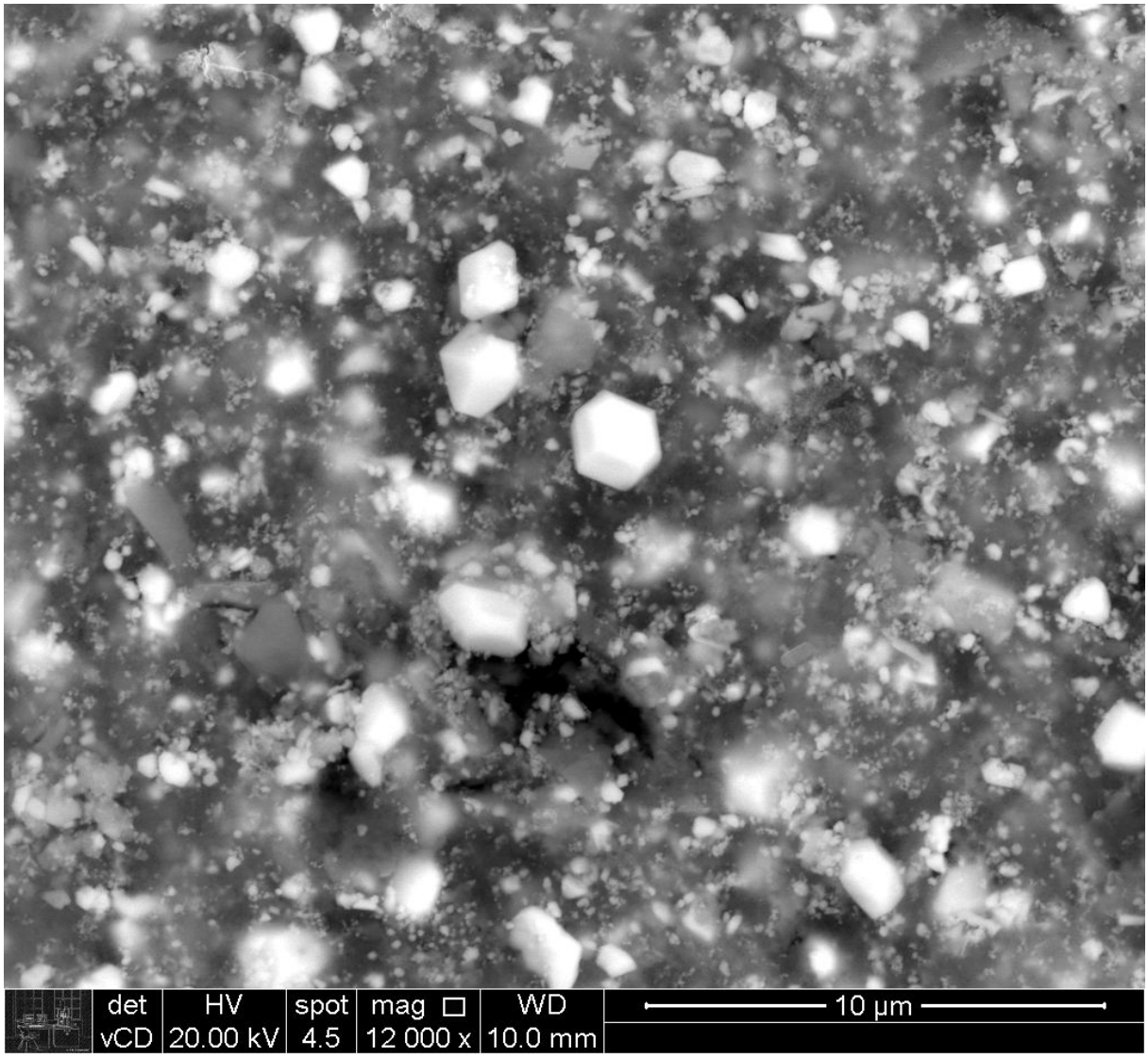
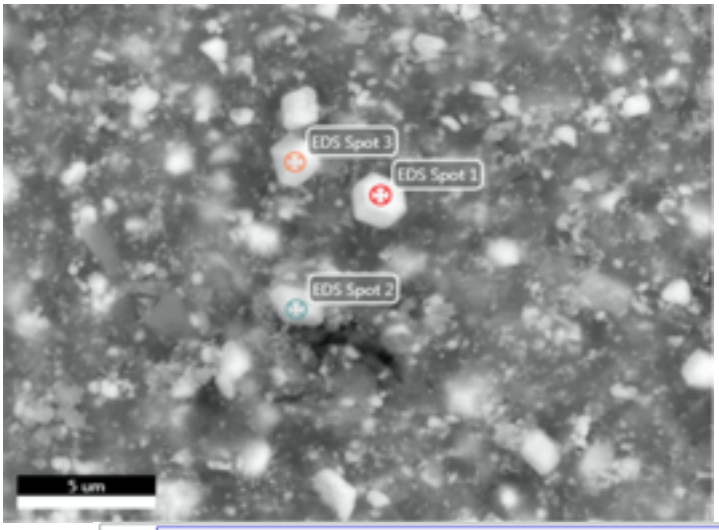
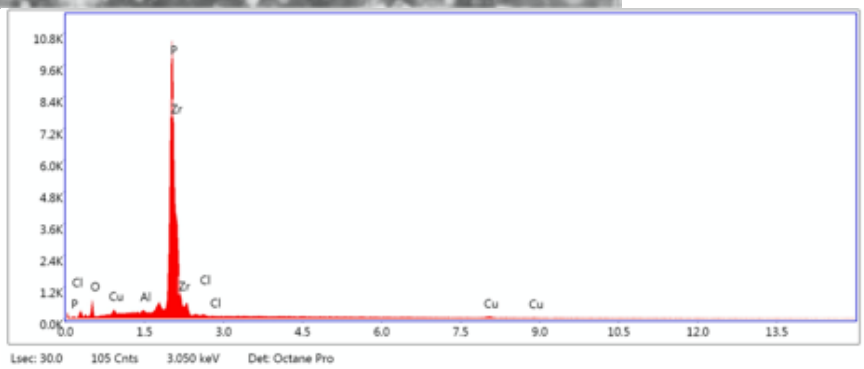


Figura 81: Imagem obtida no MEV FEI do pó proveniente da extração de partículas da amostra FT_24-2.



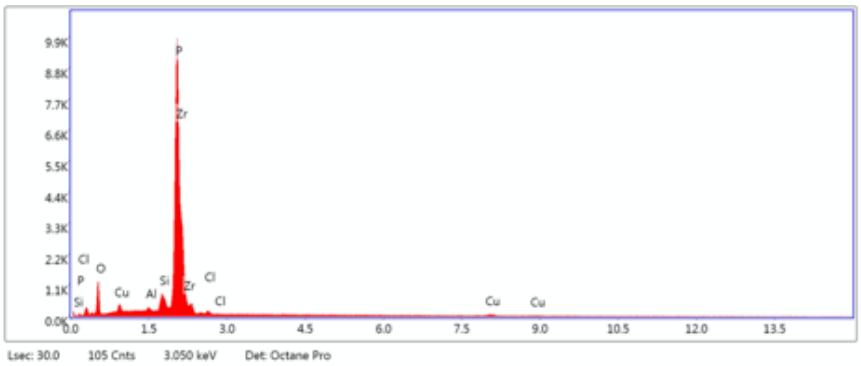
(a)
EDS Spot 1

Elemento	%wt.
O K	15.16
CuL	2.61
AlK	0.64
P K	14.84
ZrL	65.90
ClK	0.85



(b)
EDS Spot 2

Elemento	%wt.
O K	25.22
CuK	1.18
AlK	0.69
P K	14.90
ZrL	55.27
ClK	0.96
SiK	1.78



(c)
EDS Spot 3

Elemento	%wt.
O K	19.62
CuL	2.76
AlK	0.53
P K	15.75
ZrL	59.28
ClK	0.71
SiK	1.35

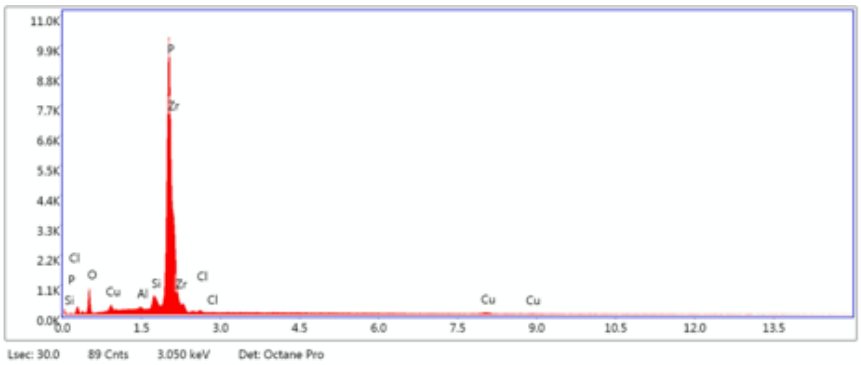


Figura 82: Análise de EDS obtida no MEV FEI das partículas encontradas na dissolução da amostra FT_24-2.

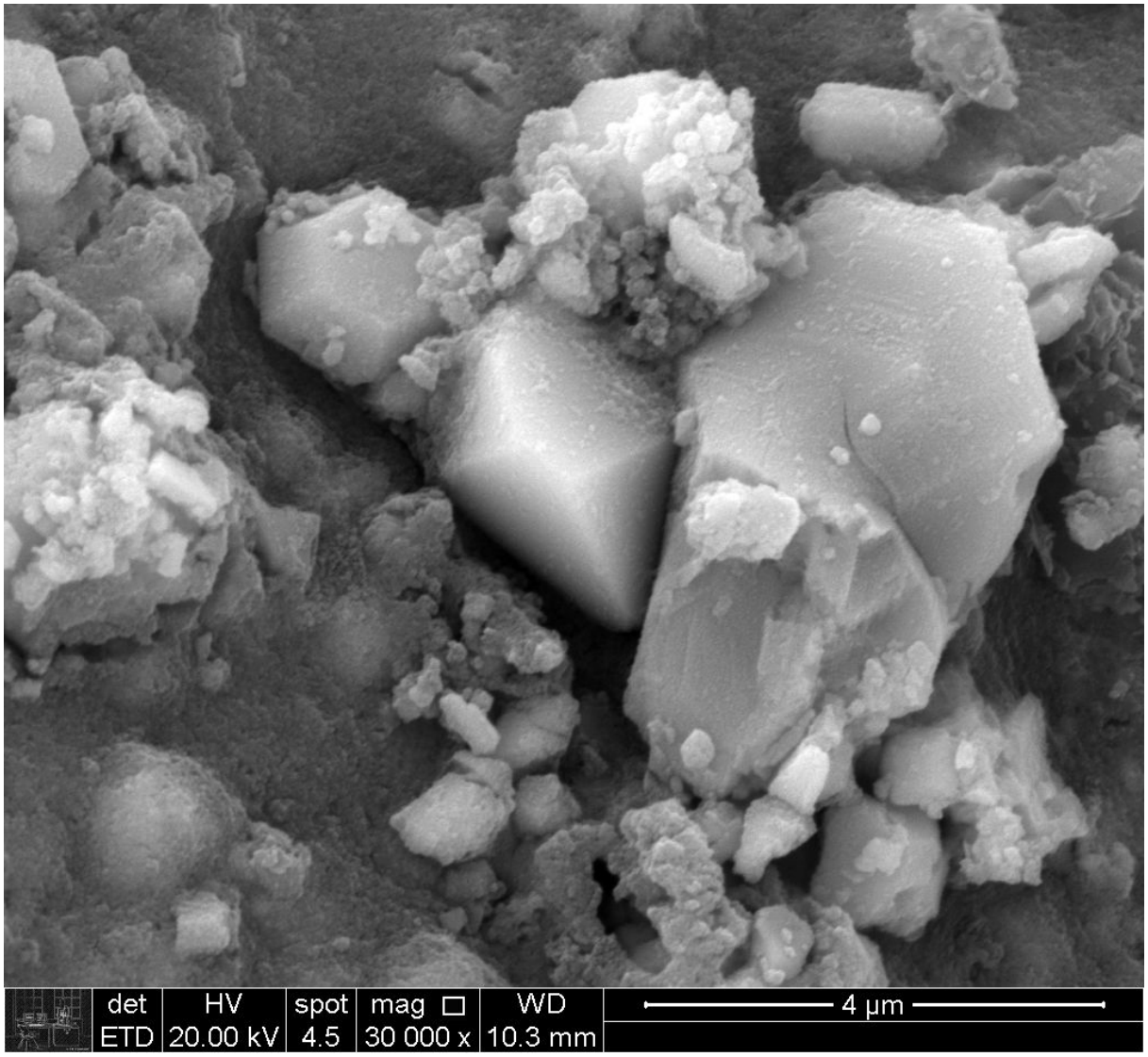
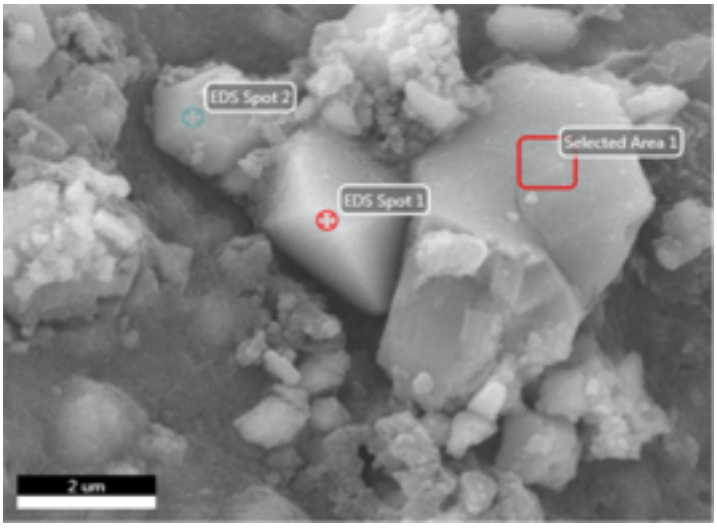


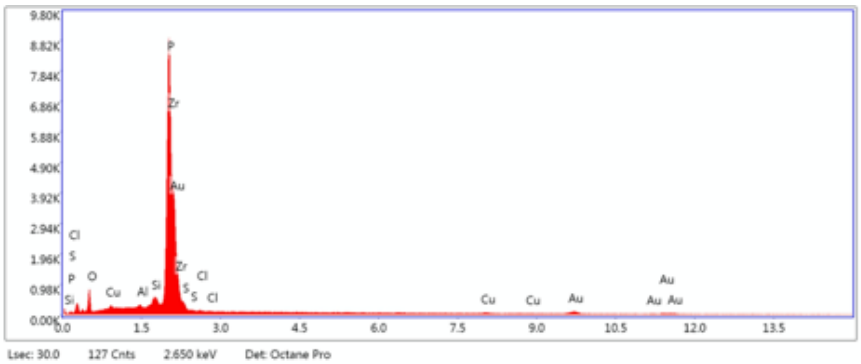
Figura 83: Imagem obtida no MEV FEI do pó proveniente da extração de partículas da amostra FT_25-2.

Em todas as análises de EDS das partículas encontradas provenientes da dissolução, visualiza-se uma grande semelhança quanto à resposta do EDS e, juntamente com as evidências das imagens, há uma inclinação a afirmar que se trata de partículas semelhantes, senão de mesma natureza. O ensaio utilizado para a identificação dessas partículas é a Difração de Raios X, cujos resultados são comentados a seguir.



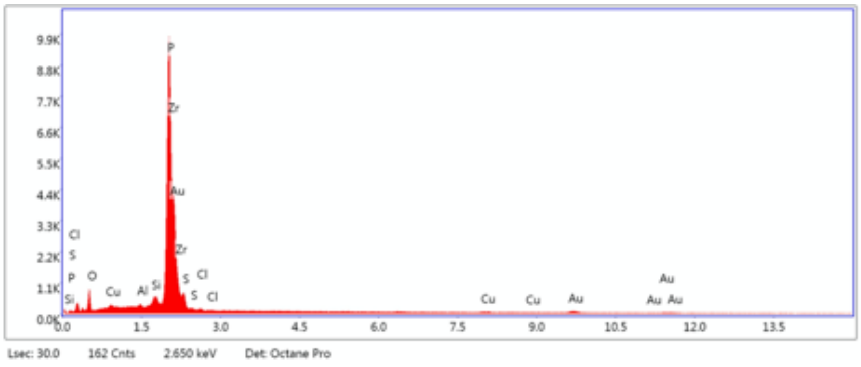
(a)
EDS Spot 1

Elemento	%wt.
O K	16.70
CuL	2.38
AlK	0.63
SiK	0.90
P K	16.10
ZrL	45.85
S K	2.30
ClK	0.53
AuL	14.61



(b)
EDS Spot 2

Elemento	%wt.
O K	17.10
CuL	2.35
AlK	0.46
SiK	0.76
P K	15.73
ZrL	47.78
S K	4.59
ClK	0.73
AuL	10.50



(c)
EDS Area 1

Elemento	%wt.
O K	35.00
AlK	0.75
SiK	0.60
P K	2.63
ZrL	51.99
ClK	0.30
AuL	8.72

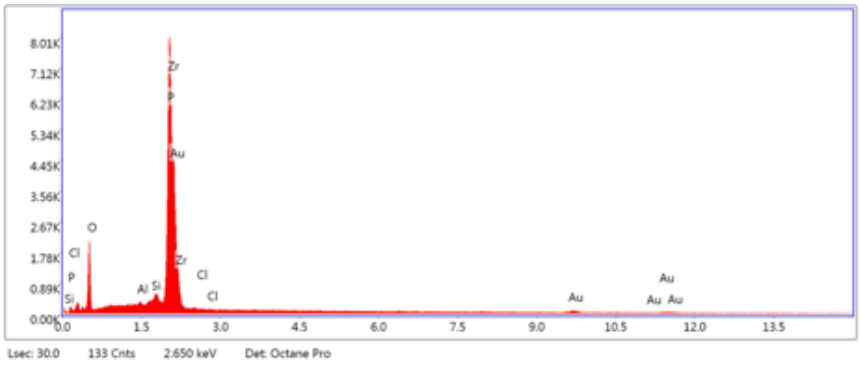


Figura 84: Análise de EDS obtida no MEV FEI das partículas encontradas na dissolução da amostra FT_25-2.

5.4.1. Difração de Raios X

Os resultados das análises de Raios X são mostrados na Figura 85 e Figura 86. Pode-se notar uma semelhança muito grande com relação aos posicionamentos dos picos cristalográficos, porém com algumas diferenças em relação às suas amplitudes. Há uma diferença significativa nas amplitudes do difratograma identificado por FT_16-2, contudo as diferenças entre os outros difratogramas são pequenas.

Para a análise, foram verificados compostos que possuíam os elementos presentes nas ligas. Os que apresentaram melhor ajuste com os difratogramas obtidos são mostrados a seguir. Suas fichas cristalográficas foram obtidas em um banco de dados do *Materials Project (JAIN et al.*, 2013), e são elas:

- ZrC – id:mp-2795 (PERSSON, 2015a)
- ZrP – id:mp-11345 (PERSSON, 2015b)
- ZrO_2 – id:mp-2858 (PERSSON, 2016)
- SnO_2 – id:mp-856 (PERSSON, 2014)

A partir de comparações dos difratogramas com as fichas selecionadas, foi analisada a possibilidade da presença, ou não, das partículas ZrP e ZrC. Vale ressaltar que, segundo Padilha, Cullity e Fultz (CULLITY, 1978; FULTZ; HOWE, 2008; PADILHA; AMBROZIO, 2004) as intensidades medidas nos ensaios podem apresentar diferenças, assim como os valores de espaçamento interplanares devido a diferenças no alinhamento das amostras e/ou às tensões internas do material, podendo causar deslocamento nos picos de difração (variação no ângulo 2θ) e no número de contagens (ou um alargamento dos picos). Todos os difratogramas apresentados neste estudo foram normalizados pelo maior pico para facilitar a comparação entre eles.

Para a análise, um cálculo a partir do próprio difratograma para cada amostra pôde ser feito por meio da lei de Bragg e mostrada na equação (5-1) (CULLITY, 1978) e seus resultados podem ser vistos na Tabela 10 até a Tabela 15.

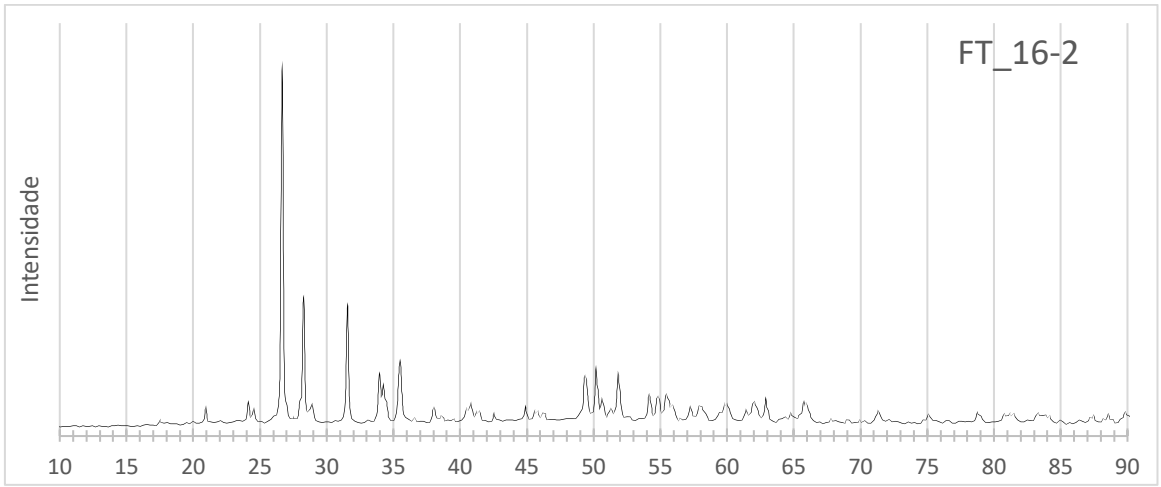
$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot sen\theta \tag{5-1}$$

onde: n = número inteiro ($n = 1$);

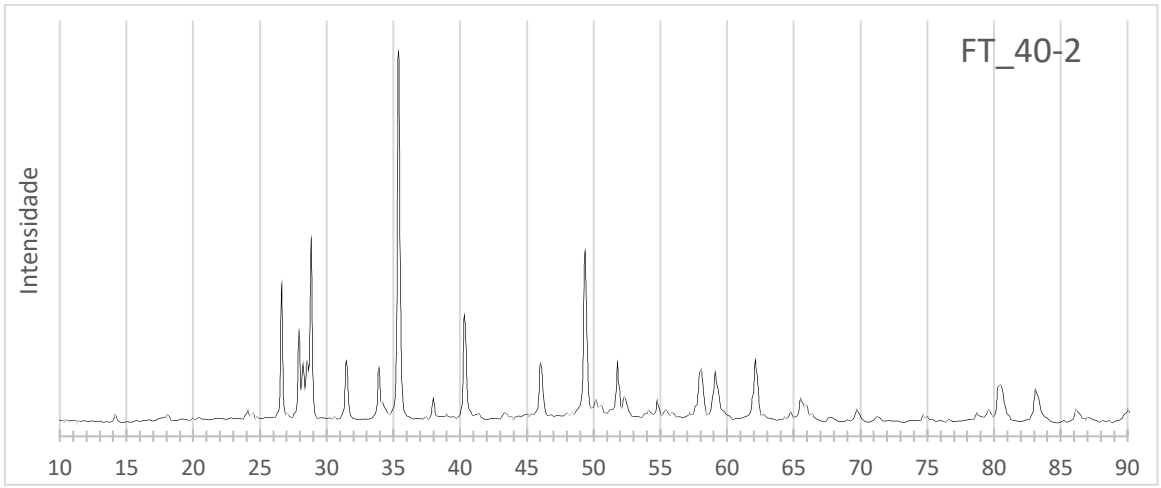
λ = comprimento de onda (1,5406Å);

d = espaçamento interplanar;

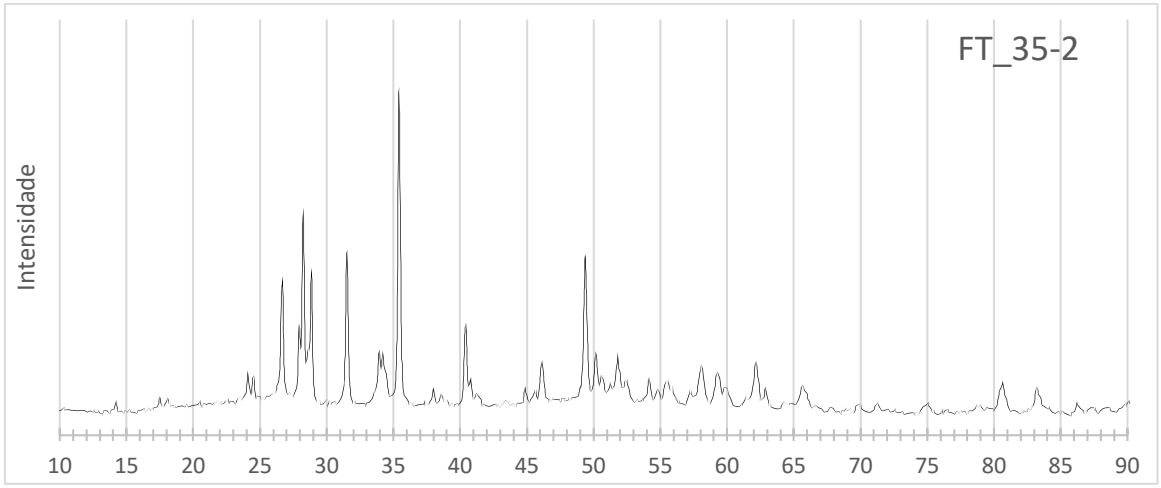
θ = ângulo de incidência.



(a)

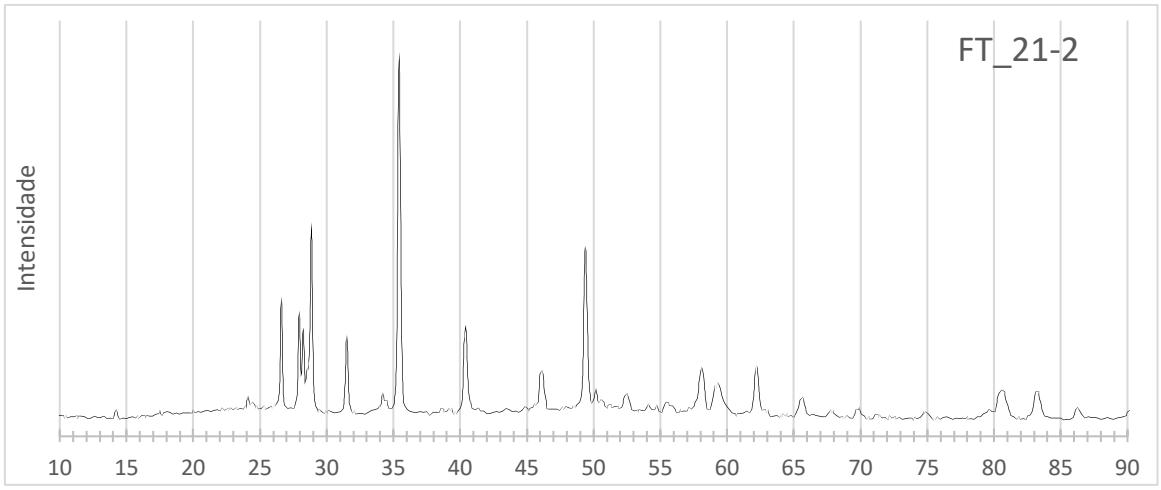


(b)

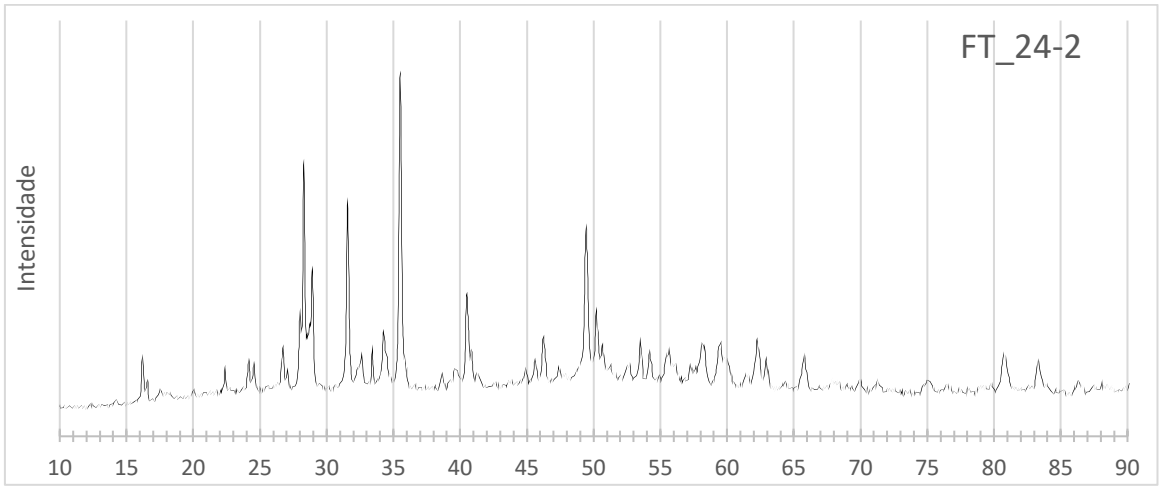


(c)

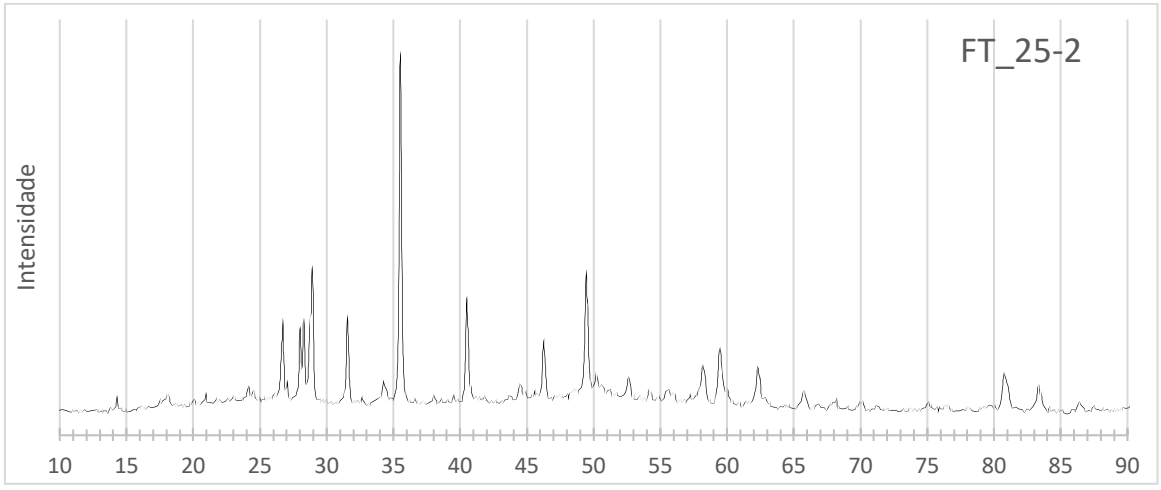
Figura 85: Difratogramas ($intensidade \times 2\theta$) das amostras FT_16-2 (a), FT_40-2 (b) e FT_35-2 (c) com as intensidades normalizadas.



(a)



(b)



(c)

Figura 86: Difratogramas ($intensidade \times 2\theta$) das amostras FT_21-2 (a), FT_24-2 (b) e FT_25-2 (c) com as intensidades normalizadas.

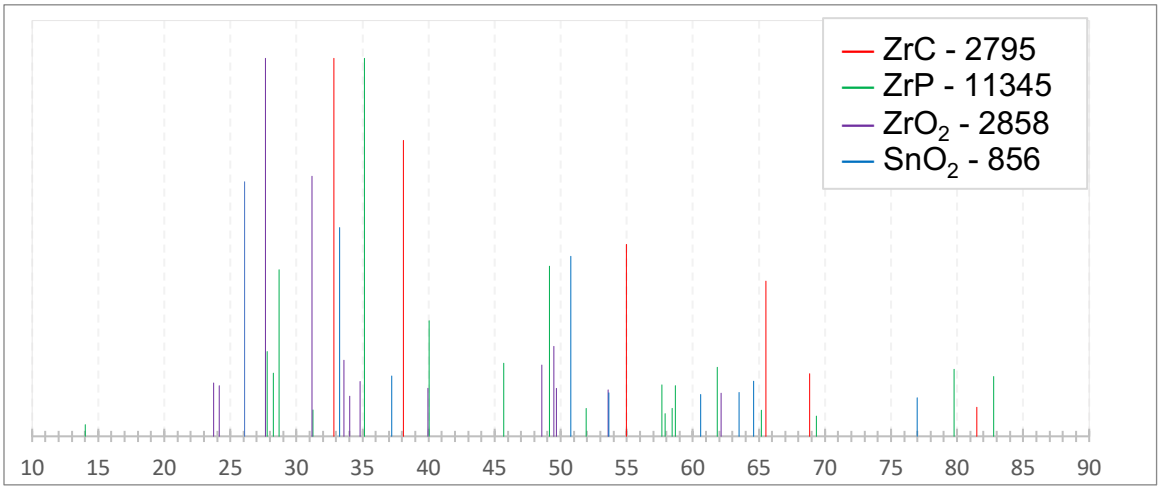


Figura 87: Posicionamento dos picos das fases prováveis com as intensidades normalizadas.

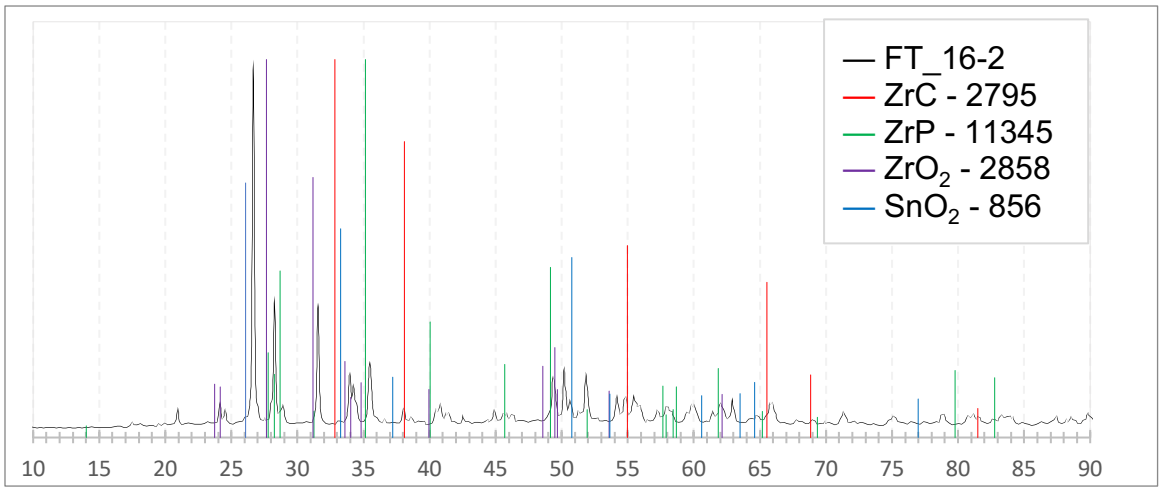
Na Figura 87 está a comparação dos picos das fases melhor ajustadas nos difratogramas em estudo com base nas fichas utilizadas. A Figura 88 e Figura 89 apresentam as análises dos difratogramas de acordo com as análises pré-selecionadas, os planos identificados nas figuras correspondem as fases de interesse do estudo, os demais picos não identificados correspondem à óxidos, silicatos e outros compostos que estão presentes na liga fundida mas sua identificação não faz parte do escopo deste trabalho.

Para obter-se uma quantificação das fases presentes nos difratogramas, utilizou-se do programa *Match! 3* da *Crystal Impact* (CRYSTAL IMPACT GBR, [s.d.]), juntamente com as fichas cristalográficas apresentadas anteriormente, onde os valores aferidos pelo programa encontram-se compilados na Tabela 7.

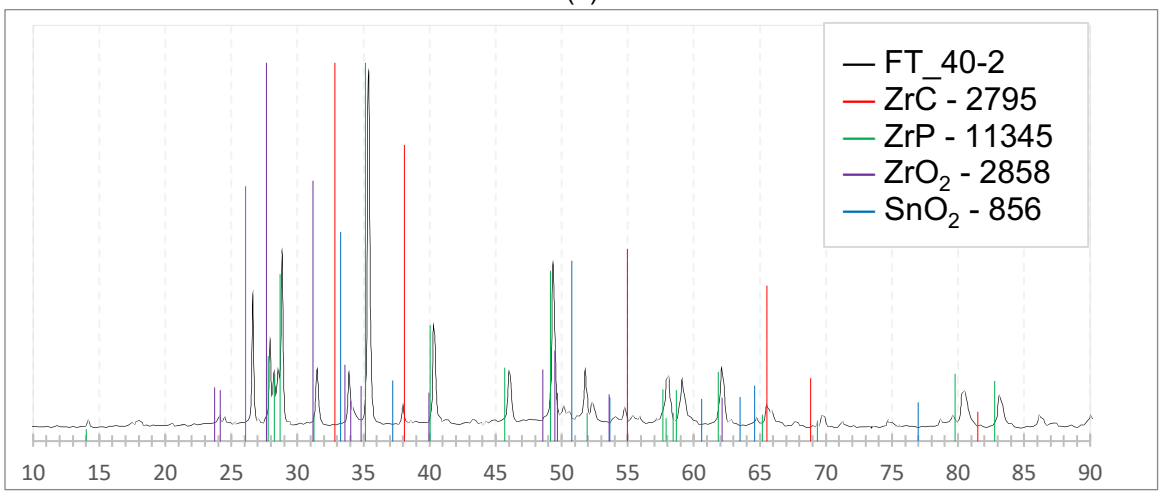
Tabela 7: Valores das fases de interesse quantificadas pelo software *Match! 3*.

Lingote	Composição [%]			
	ZrP	ZrC	SnO_2	ZrO_2
FT_16-2	14,4	2,7	22,2	60,6
FT_40-2	78,7	0,3	0,7	20,3
FT_35-2	61,0	1,5	3,6	33,9
FT_21-2	79,5	0,2	1,3	19,1
FT_24-2	58,1	2,1	2,0	37,7
FT_25-2	68,7	0,2	2,1	28,9

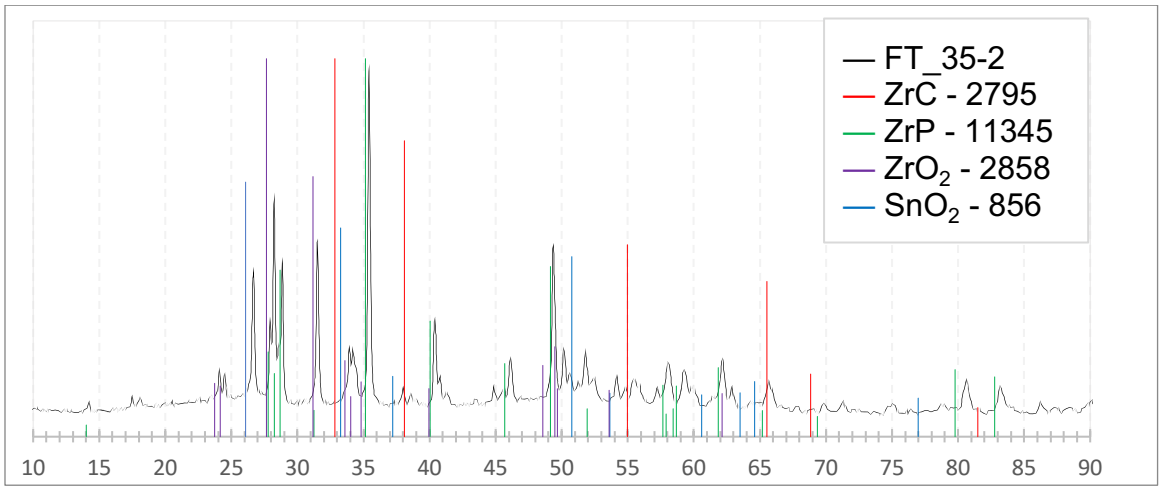
Pode-se notar que a presença de ZrC não é muito evidenciada em nenhuma das análises, até mesmo quando vemos o percentual indicado de 2,1% ZrC no ensaio FT_24-2, onde não há a presença de carbono nesta corrida, o que nos leva a crer na improbabilidade de se possuir tal partícula com esta fase neste estudo.



(a)

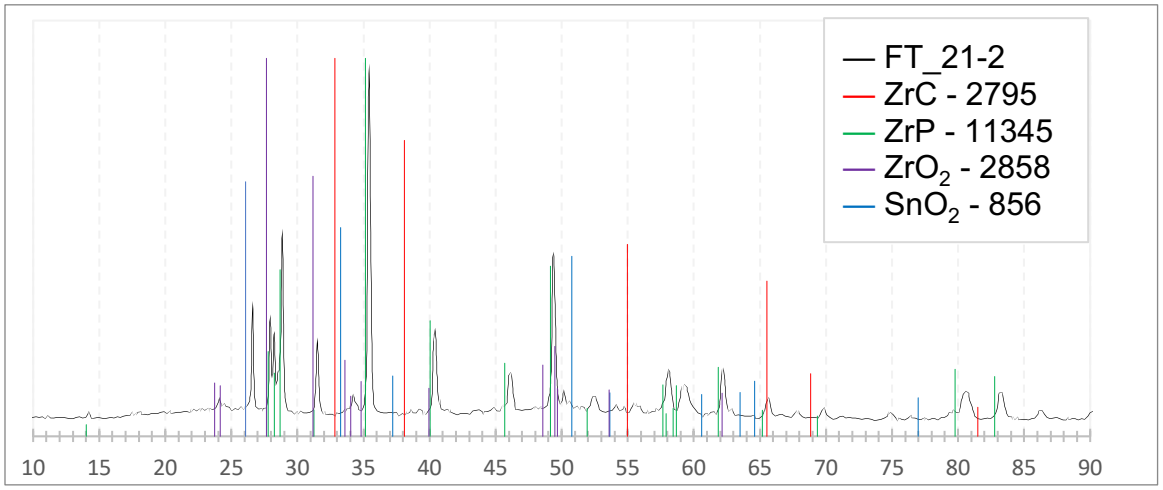


(b)

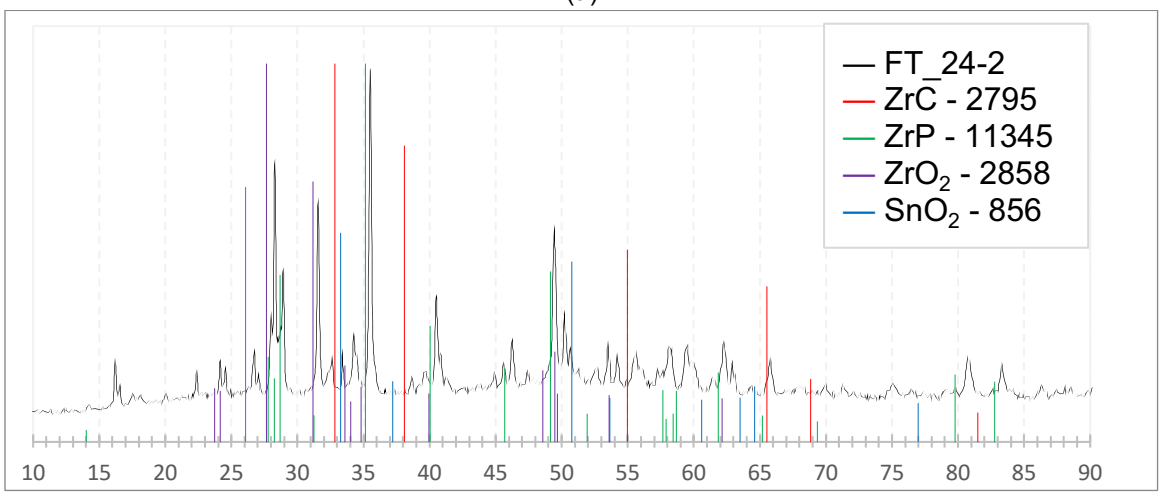


(c)

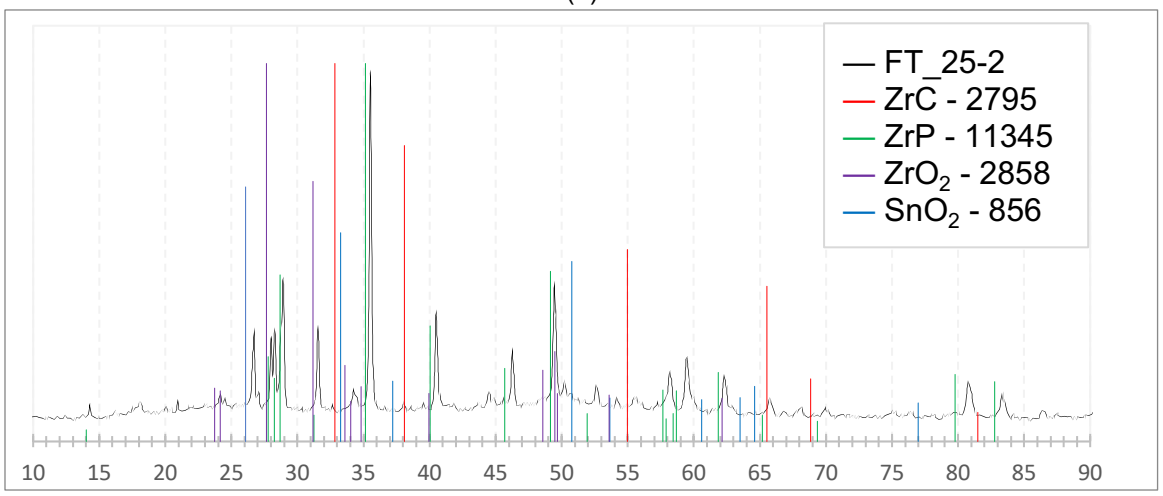
Figura 88: Análise dos difratogramas obtidos de FT_16-2 (a), FT_40-2 (b) e FT35-2 (c) com as intensidades normalizadas.



(a)



(b)



(c)

Figura 89: Análise dos difratogramas obtidos de FT_21-2 (a) e FT_24-2 (b) e FT25-2 (c) com as intensidades normalizadas.

Uma particularidade é vista no ensaio FT_16-2 no qual os picos mais significativos (com relação à amplitude da contagem) se dão para a presença de fases compostas por ZrO_2 e SnO_2. Tal presença pode justificar os traços do elemento O, Sn e Zr encontrados nas análises de EDS do produto da dissolução como visto na Figura 74. Porém, é possível encontrar sim traços do ZrP neste ensaio, e sua presença é suportada pelos cálculos feitos adiante.

Nas demais análises dos difratogramas (FT_40-2, FT_35-2, FT_21-2, FT_24-2 e FT_25-2) há a presença de fases ZrO_2 e SnO_2 (com pouca presença), contudo a sua maior parcela é composta por ZrP.

Os planos cristalográficos para cada pico de cada difratograma referência podem ser vistos na Figura 90 (a) e (b).

Como o alvo deste estudo são as presenças de partículas de ZrC e ZrP e, como pode ser visto na Figura 88 e na Figura 89, o pico do plano basal do ZrC não está presente em nenhuma análise obtida e como há, na melhor das hipóteses, uma ligação de somente um pico (o quarto relativo à intensidade) em relação à seis apresentados pela ficha cristalográfica de ZrC com os difratogramas, este foi descartado da análise neste estudo. Perdurará então a análise somente do ZrP.

A não presença de partículas de ZrC gerou a indagação sobre o processo de extração da partícula. Teria o processo comprometido a análise ou destruído de alguma forma as partículas de ZrC? Para garantir que o procedimento não apresentava falhas, pó industrializado de ZrC foi dissolvido em Água-Régia da mesma maneira que os precipitados foram extraídos nas ligas de interesse. Posteriormente, o difratograma dessa dissolução foi obtido (Figura 91 (a)) e, também, o do pó de ZrC como fornecido (Figura 91 (b)). Pode-se notar que ambos os difratogramas são praticamente idênticos e encaixam-se à ficha utilizada sem problemas (considerando um desvio relacionado ao ângulo já abordado no 3º parágrafo desta seção). Dessa maneira, foi verificado que o procedimento de dissolução das amostras não ocasionou a perda dessas partículas de ZrC.

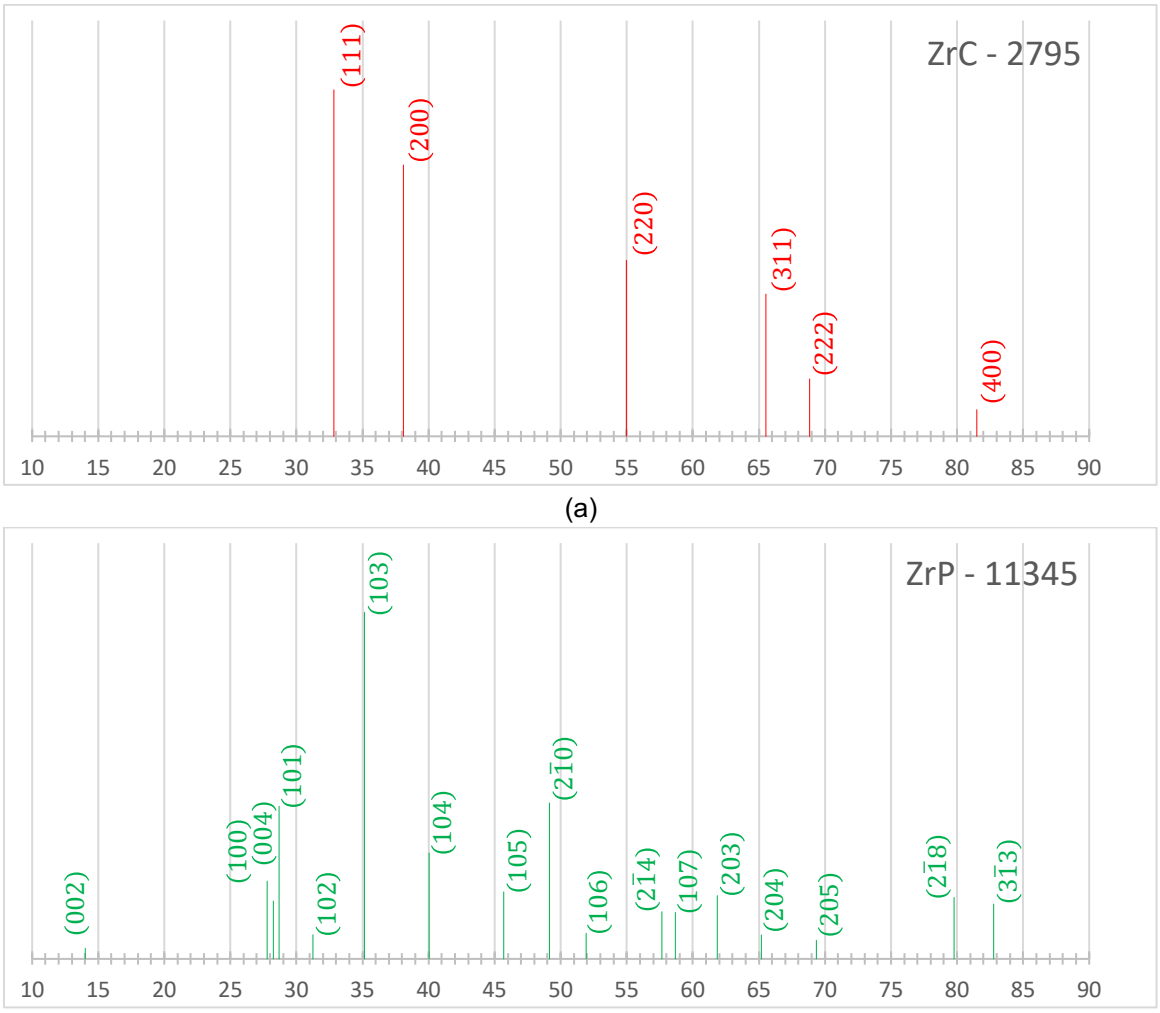


Figura 90: Difratogramas referências para ZrC (a) e ZrP (b) com os respectivos planos cristalográficos indicados com as intensidades normalizadas.

A partir dos valores dos espaçamentos interplanares calculados por meio da lei de Bragg e dos planos cristalográficos, pode-se calcular os parâmetros de rede da célula unitária da fase presente na partícula. No caso de uma estrutura dita hexagonal como o ZrP, candidata como possível partícula inoculadora, utiliza-se a equação (5-2) a seguir:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \cdot \left(\frac{h^2 + h \cdot k + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \qquad (5\text{-}2)$$

onde: d = espaçamento interplanar;

h, k, l = índices de Miller;

a e c = parâmetros de rede da célula unitária hexagonal.

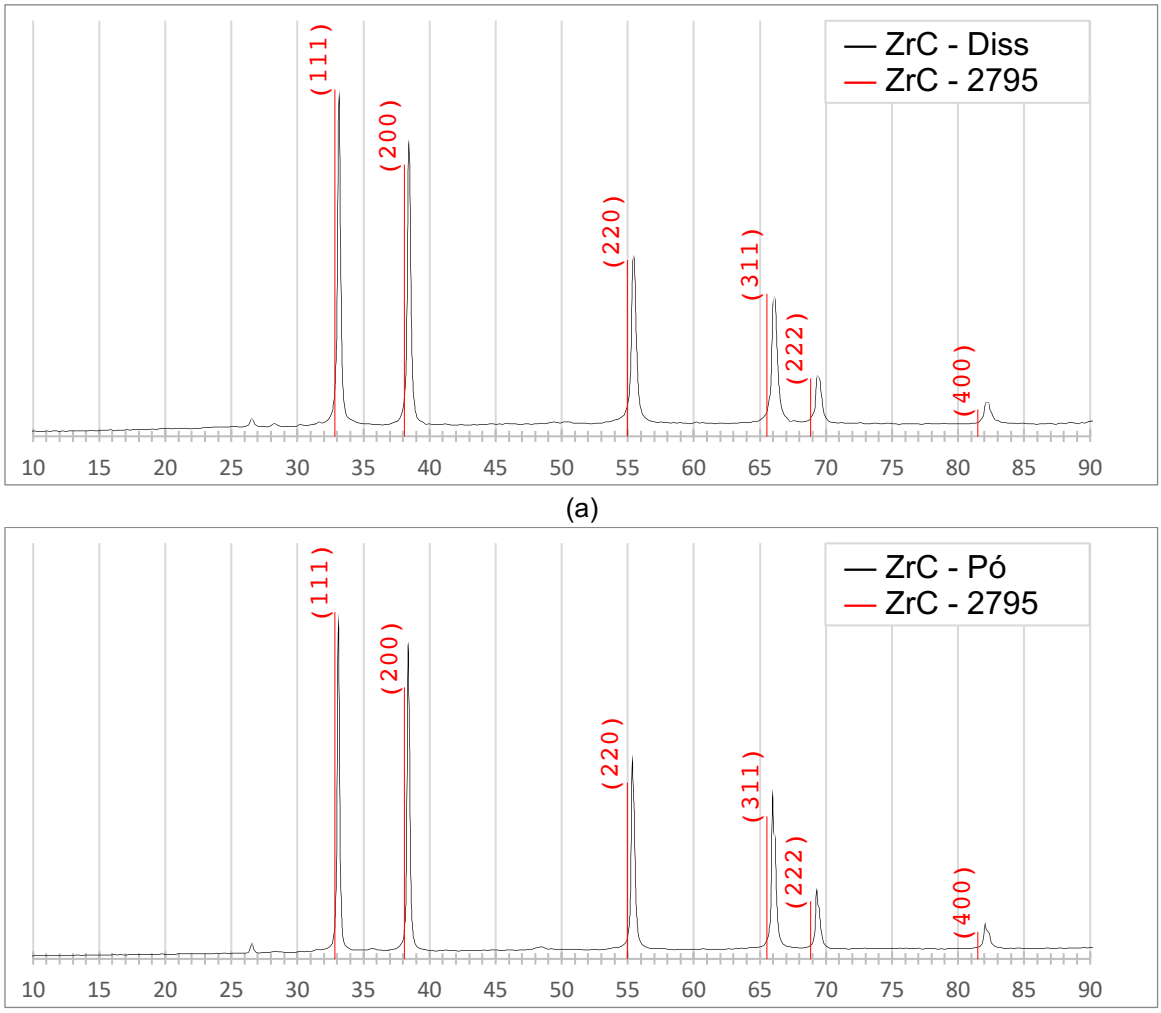


Figura 91: Difratogramas relativos ao pó industrial de ZrC quando após dissolução (a) e como recebido (b) com as intensidades normalizadas.

A equação anterior (5-2) relaciona o espaçamento interplanar com os parâmetros de rede a e c e os respectivos índices de Miller. Para a encontrar a solução dessa equação, faz-se necessário a utilização de uma linearização como a proposta por (HELENE; VANIN, 1981). Essa linearização pode ser vista na equação (5-3).

$$\underbrace{\frac{1}{d^2}}_{y} = \underbrace{\frac{4}{3 \cdot a^2}}_{p_1} \cdot \underbrace{\left(h^2 + h \cdot k + k^2\right)}_{x} + \underbrace{\frac{1}{c^2}}_{p_2} \cdot \underbrace{l^2}_{z} + p_0 \qquad (5\text{-}3)$$

$$y = p_0 + p_1 \cdot x + p_2 \cdot z$$

onde: x e z = variáveis independentes;

y = variável dependente;

p_0, , p_1 e p_2 = parâmetros de ajuste.

A seguir, os valores de espaçamentos interplanares e os parâmetros de rede, calculados a partir dos difratogramas da Figura 88 e Figura 89, são mostrados na Tabela 10 até a Tabela 15. Os cálculos foram feitos seguindo procedimento do apêndice A segundo Martins (MARTINS, 2013).

Os valores de referência com relação ao ângulo / intensidade e os parâmetros de rede para ZrC e ZrP podem ser vistas na Tabela 8 e Tabela 9.

Tabela 8: Tabela referência para ZrC - 2795 (PERSSON, 2015a).

	2θ (graus)	I	h	k	l	Parâmetros de rede
1	32,84	100,0	1	1	1	a = 3,341 Å
2	38,10	78,3	2	0	0	c = 3,341 Å
3	54,97	50,8	2	2	0	Razão $\frac{c}{a}$ = 1
4	65,53	41,1	3	1	1	
5	68,84	16,6	2	2	2	
6	81,49	7,7	4	0	0	

Tabela 9: Tabela referência para ZrP - 11345 (PERSSON, 2015b).

	2θ (graus)	I	h	k	l	Parâmetros de rede
1	14,02	3,08	0	0	2	a = 3,707 Å
2	27,79	22,43	1	0	0	
3	28,25	16,71	0	0	4	
4	28,69	44,07	1	0	1	
5	31,25	6,97	1	0	2	
6	35,15	100,00	1	0	3	c = 12,635 Å
7	40,04	30,57	1	0	4	
8	45,69	19,34	1	0	5	
9	49,15	45,01	2	-1	0	
10	51,93	7,38	1	0	6	
11	57,66	13,61	2	-1	4	
12	58,68	13,40	1	0	7	Razão $\frac{c}{a}$ = 3,408
13	61,85	18,26	2	0	3	
14	65,19	6,91	2	0	4	
15	69,35	5,35	2	0	5	
16	79,77	17,73	2	-1	8	
17	82,77	15,82	3	-1	3	

Tabela 10: Identificação dos picos da fase hexagonal ZrP e cálculo dos parâmetros de rede correspondente, amostra FT16-2.

	2θ (graus)	I	d (Å)	h	k	l	Parâmetros de rede
1	14,33	3,1	6,1752	0	0	2	
2	26,66	100,0	3,3414	1	0	0	
3	27,98	9,4	3,1860	0	0	4	a = 3,692 Å
4	28,27	37,8	3,1541	1	0	1	
5	31,55	35,7	2,8332	1	0	2	
6	35,50	20,6	2,5269	1	0	3	
7	40,48	8,2	2,2267	1	0	4	
8	45,61	7,1	1,9873	1	0	5	c = 12,488 Å
9	49,33	16,9	1,8457	2	-1	0	
10	51,83	17,6	1,7624	1	0	6	
11	57,90	8,6	1,5913	2	-1	4	
12	59,84	9,5	1,5443	1	0	7	
13	62,03	9,3	1,4949	2	0	3	
14	65,99	9,8	1,4144	2	0	4	Razão
15	68,97	4,9	1,3605	2	0	5	$\frac{c}{a}$ = 3,382
16	80,75	6,2	1,1891	2	-1	8	
17	83,30	6,3	1,1591	3	-1	3	

Tabela 11: Identificação dos picos da fase hexagonal ZrP e cálculo dos parâmetros de rede correspondente, amostra FT40-2.

	2θ (graus)	I	d (Å)	h	k	l	Parâmetros de rede
1	14,16	5,9	6,2489	0	0	2	
2	26,62	40,8	3,3456	1	0	0	
3	27,91	28,4	3,1936	0	0	4	a = 3,696 Å
4	28,82	52,3	3,0958	1	0	1	
5	31,48	19,9	2,8392	1	0	2	
6	35,36	100,0	2,5363	1	0	3	
7	40,31	32,1	2,2357	1	0	4	
8	45,99	19,3	1,9720	1	0	5	c = 12,583 Å
9	49,35	48,9	1,8451	2	-1	0	
10	51,78	20,0	1,7640	1	0	6	
11	58,09	17,8	1,5866	2	-1	4	
12	59,09	17,3	1,5621	1	0	7	
13	62,10	20,3	1,4934	2	0	3	
14	65,52	10,2	1,4236	2	0	4	Razão
15	69,70	7,2	1,3480	2	0	5	$\frac{c}{a}$ = 3,404
16	80,50	13,7	1,1922	2	-1	8	
17	83,10	13,0	1,1614	3	-1	3	

Tabela 12: Identificação dos picos da fase hexagonal ZrP e cálculo dos parâmetros de rede correspondente, amostra FT35-2.

	2θ (graus)	I	d (Å)	h	k	l	Parâmetros de rede
1	14,23	10,06	6,2192	0	0	2	
2	26,69	45,61	3,3372	1	0	0	
3	27,91	32,15	3,1936	0	0	4	a = 3,698 Å
4	28,22	65,40	3,1597	1	0	1	
5	31,52	53,14	2,8362	1	0	2	
6	35,41	100,00	2,5328	1	0	3	
7	40,43	32,46	2,2294	1	0	4	
8	46,17	21,74	1,9645	1	0	5	c = 12,585 Å
9	49,35	51,90	1,8451	2	-1	0	
10	51,78	23,80	1,7640	1	0	6	
11	58,07	20,82	1,5871	2	-1	4	
12	59,31	18,89	1,5568	1	0	7	
13	62,20	21,51	1,4912	2	0	3	
14	65,67	9,14	1,4206	2	0	4	Razão
15	69,87	9,17	1,3451	2	0	5	$\frac{c}{a}$ = 3,404
16	80,63	15,66	1,1906	2	-1	8	
17	83,23	14,35	1,1598	3	-1	3	

Tabela 13: Identificação dos picos da fase hexagonal ZrP e cálculo dos parâmetros de rede correspondente, amostra FT21-2.

	2θ (graus)	I	d (Å)	h	k	l	Parâmetros de rede
1	14,26	5,9	6,2044	0	0	2	
2	26,61	40,8	3,3477	1	0	0	
3	27,95	28,4	3,1898	0	0	4	a = 3,698 Å
4	28,22	52,3	3,1597	1	0	1	
5	31,50	19,9	2,8377	1	0	2	
6	35,45	100,0	2,5304	1	0	3	
7	40,39	32,1	2,2312	1	0	4	
8	46,16	19,3	1,9651	1	0	5	c = 12,466 Å
9	49,37	48,9	1,8445	2	-1	0	
10	52,52	20,0	1,7409	1	0	6	
11	58,12	17,8	1,5858	2	-1	4	
12	59,38	17,3	1,5552	1	0	7	
13	62,22	20,3	1,4908	2	0	3	
14	65,65	10,2	1,4209	2	0	4	Razão
15	69,29	7,2	1,3549	2	0	5	$\frac{c}{a}$ = 3,371
16	80,67	13,7	1,1902	2	-1	8	
17	83,28	13,0	1,1593	3	-1	3	

Tabela 14: Identificação dos picos da fase hexagonal ZrP e cálculo dos parâmetros de rede correspondente, amostra FT24-2.

	2θ (graus)	I	d (Å)	h	k	l	Parâmetros de rede
1	14,34	5,9	6,1726	0	0	2	a = 3,694 Å
2	26,75	40,8	3,3302	1	0	0	
3	27,99	28,4	3,1853	0	0	4	
4	28,28	52,3	3,1534	1	0	1	
5	31,56	19,9	2,8327	1	0	2	
6	35,52	100,0	2,5253	1	0	3	c = 12,488 Å
7	40,52	32,1	2,2246	1	0	4	
8	46,25	19,3	1,9615	1	0	5	
9	49,43	48,9	1,8425	2	-1	0	
10	52,57	20,0	1,7394	1	0	6	
11	58,11	17,8	1,5861	2	-1	4	
12	59,54	17,3	1,5514	1	0	7	Razão $\frac{c}{a}$ = 3,388
13	62,26	20,3	1,4900	2	0	3	
14	65,80	10,2	1,4182	2	0	4	
15	69,21	7,2	1,3563	2	0	5	
16	80,74	13,7	1,1892	2	-1	8	
17	83,32	13,0	1,1588	3	-1	3	

Tabela 15: Identificação dos picos da fase hexagonal ZrP e cálculo dos parâmetros de rede correspondente, amostra FT25-2.

	2θ (graus)	I	d (Å)	h	k	l	Parâmetros de rede
1	14,29	5,9	6,1945	0	0	2	a = 3,694 Å
2	26,71	40,8	3,3344	1	0	0	
3	27,99	28,4	3,1853	0	0	4	
4	28,28	52,3	3,1534	1	0	1	
5	31,54	19,9	2,8342	1	0	2	
6	35,50	100,0	2,5265	1	0	3	c = 12,455 Å
7	40,57	32,1	2,2219	1	0	4	
8	46,25	19,3	1,9615	1	0	5	
9	49,44	48,9	1,8419	2	-1	0	
10	52,60	20,0	1,7384	1	0	6	
11	58,15	17,8	1,5852	2	-1	4	
12	59,47	17,3	1,5530	1	0	7	Razão $\frac{c}{a}$ = 3,371
13	62,31	20,3	1,4889	2	0	3	
14	65,83	10,2	1,4176	2	0	4	
15	69,09	7,2	1,3583	2	0	5	
16	80,79	13,7	1,1886	2	-1	8	
17	83,39	13,0	1,1580	3	-1	3	

De posse dos dados anteriores, nota-se que há uma semelhança muito grande entre os índices calculados a partir dos ensaios e a referência, pode-se então dizer que há a presença de partículas com composição ZrP contida nos ensaios feitos. Contudo, não há indício de partículas de composição ZrC presentes como teorizado inicialmente. Há a presença de outras fases presentes no particulado obtido, em especial à presença de ZrO_2, juntamente com uma presença menos significante de SnO_2, que pelas análises de EDS no particulado do ensaio FT_16-2 (Figura 74) mostra-se bastante presente e com características morfológicas semelhantes aos alvos deste estudo. Todavia, como identificado nas análises por EDS via MEV, nas partículas presentes dos ensaios FT_12-2 e FT_99-2, sua presença na estrutura bruta de solidificação não gera refino dessa estrutura, logo, indica-se que a possibilidade de partículas dessa natureza também servirem de substrato para a inoculação das ligas de Bronze não é aceita.

6. CONCLUSÕES

As conclusões para este estudo são:

- Cadinhos de Grafite ligado a Carbono, são fontes do elemento Carbono para o líquido fundido, porém os cadinhos de Carbeto de Silício e Grafite-Argila não demostraram ter influência como fonte de Carbono ao banho fundido;
- A adição de Zr à liga Cu-8%Sn sem a adição de C causa o refino de grão significativo e resulta no aparecimento de partículas facetadas ricas em Zr quando o cadinho é feito de grafita, mas não causa refino e nem o aparecimento destas partículas quando o cadinho é de grafite-argila;
- A presença desde o início da cobertura de Carbono não é necessária, mas somente previamente à adição de Zr ao banho, para que possam gerar inoculação na liga de Bronze Cu-8%Sn;
- A adição simultânea de Zr e C e P à liga Cu-8%Sn causa refino de grão significativo;
- A adição simultânea de Zr e P até teores de 3%P à liga Cu-8%Sn, mas sem a presença de C não causa refino de grão;
- Na liga de Bronze Cu-8%Sn com a presença de Zr, mas mesmo com excesso de P, porém sem C, não há a formação de partículas de ZrP;
- Não foram encontradas partículas de ZrP na liga de bronze (Cu-8%Sn) mesmo com adições de Zr e P até teores de 3%, mostrando um comportamento diferente do mesmo tipo de adição às ligas Cu-30%Zn;
- Para ligas de Cu-8%Sn, para o elemento Zr ter efeito na formação de partículas necessárias para ocorrer nucleação heterogênea, mesmo com os indícios encontrados de serem partículas de ZrP e não ZrC, o elemento Carbono desempenha algum papel na formação de ZrP, então é necessária a sua presença, bem como a presença do elemento P para desgaseificação, durante a corrida para se obter refino a partir do elemento Zr adicionado;
- Na liga de latão Cu-30%Zn, não há a dependência à presença de Carbono, assim como ocorre com o Bronze da liga estudada, para que ocorra o refino da estrutura bruta de solidificação a partir de partículas provenientes da adição de Zr;

- Partículas de ZrO_2 e SnO_2 não efetuam papel de inoculantes, pois foram encontrados em amostras onde não houve inoculação e,
- A partícula responsável pela inoculação é de composição ZrP e não ZrC como acreditava-se.

7. APÊNDICE

7.1. Cálculo detalhado dos parâmetros de rede da célula hexagonal

De posse da equação da Lei de Bragg (5-1), os espaçamentos interplanares (d) são calculados e, em conjunto com o conhecimento dos planos cristalográficos (hkl), pode-se calcular por meio da equação (5-2), os parâmetros de rede da célula unitária hexagonal a e c. (CULLITY, 1978; PADILHA; AMBROZIO, 2004)

A equação descrita em (5-2) pode ser resolvida por meio de uma linearização mostrada já mencionada na equação (5-3) e descrita por Helene *et al.* (HELENE; VANIN, 1981)

Com os dados de espaçamento interplanar calculados e os planos cristalográficos, é possível montar o sistema de equações abaixo em sua forma matricial a seguir:

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

onde: σ^2 = desvio padrão elevado ao quadrado.

Com o auxílio de uma calculadora que resolve sistemas lineares, podemos obter os valores de p_1 e p_2 e, por consequência, podemos calcular os parâmetros de rede a e c desejados através da equação (5-3) apresentada anteriormente.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARANGO, D. A. P. **Efeito da inoculação na macroestrutura de grãos de ligas Al-Si obtidas por solidificação unidirecional**. [s.l.] Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2009.

ARANGO, J. M. R. **Refino de Grão das Ligas do Sistema Cobre-Estanho**. [s.l.] Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2016.

ASM-HANDBOOK. **ASM Handbook. Vol 2 Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose**. [s.l.] ASM International, 1990. v. 2

ASM-HANDBOOK. ASM Handbook - Casting. In: STEFANESCU, D. M. et al. (Eds.). . **ASM Handbook - Volume 15**. ASM Handbook. 10th. ed. Metals Park, OH: ASM International, 1992. v. 15p. 217–222.

ASM INTERNATIONAL. **ASM Alloy Phase Diagrams Database**. Disponível em: <https://www.asminternational.org/materials-resources/online-databases/-/journal_content/56/10192/15469013/DATABASE>. Acesso em: 22 jun. 2018.

ASTM. ASTM E112-13: Standard test methods for determining average grain size. **ASTM International**, 2013.

BALART, M. J. et al. Grain refinement of DHP copper by elemental additions. **International Journal of Cast Metals Research**, v. 28, n. 4, p. 248–256, 16 ago. 2015.

BALART, M. J. et al. Grain Refinement of Deoxidized Copper. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 47, n. 10, p. 4988–5011, out. 2016.

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, p. 242–247, 4 ago. 2015.

BALART, M. J.; PATEL, J. B.; FAN, Z. Y. Grain Refinement of Phosphorus Deoxidised Copper. **Materials Science Forum**, Materials Science Forum. v. 790–791, p. 161–166, maio 2014.

BOCCALINI JÚNIOR, M. **Aspectos macro e microestruturais de ligas Cu-Zn binárias de fundição**. [s.l.] Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1989.

BRAMFITT, B. L. The effect of carbide and nitride additions on the heterogeneous nucleation behavior of liquid iron. **Metallurgical Transactions**, v. 1, n. 7, p. 1987, 1970.

CHALMERS, B. **Principles of Solidification**. [s.l.] Wiley, 1967.

CIBULA, A. Grain-refining additions for cast copper alloys. **Journal of the Institute of Metals**, v. 82, n. 11, p. 513–524, 1954.

CIBULA, A.; RUDDLE, R. W. The effect of grain-size on the tensile properties of high-strength cast aluminum alloys. **Journal of the Institute of Metals**, v. 76, n. 4, p. 361–376, 1949.

COPPER. **COPPER**. Disponível em: <https://www.copper.org>. Acesso em: 30 abr. 2018.

COUTURE, A.; EDWARDS, J. O. **GRAIN REFINEMENT OF SAND CAST BRONZES AND ITS INFLUENCE ON THEIR PROPERTIES.** [s.l: s.n.]. v. 81

CRYSTAL IMPACT GBR. **MATCH! - Phase Identification from Powder Diffraction**. Disponível em: <http://www.crystalimpact.com/match/download.htm>. Acesso em: 1 nov. 2019.

CULLITY, B. D. Elements of X-ray diffraction, 2nd edition. **Addison-Wesley Publishing Co. Reading MA**, p. 100- 105,277-279, 1978.

CZIEGLER, A. K. K.; SCHUMACHER, P. Preliminary Investigation of the Grain Refinement Mechanism in Cu Alloys. In: TIRYAKIO\VGLU, M.; JOLLY, M.; BYCZYNSKI, G. (Eds.). . **Shape Casting: 6th International Symposium**. Cham: Springer International Publishing, 2016. p. 159–166.

DAVIES, I. G.; DENNIS, J. M.; HELLAWELL, A. The nucleation of aluminum grains in alloys of aluminum with titanium and boron. **Metallurgical Transactions**, v. 1, n. 1, p. 275, 1970.

DONNAN, C. B. **A herança secreta dos mochichasNational Geographic. Vol. 1, n. 11**Editora Abril S.A., , mar. 2001.

FLEMINGS, M. C. Solidification processing. **Metallurgical Transactions**, v. 5, n. 10, p. 2121–2134, 1974.

FOLHA DE S. PAULO. **Atlas da História do Mundo**. 1st. ed. [s.l.] Empresa Folha da Manhã S.A., 1995.

FULTZ, B.; HOWE, J. M. **Transmission electron microscopy and diffractometry of materials**. [s.l: s.n.].

GARCIA, A. **Solidificação: Fundamentos e aplicações**. 2. ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2007.

GOULD, G. C.; FORM, G. W.; WALLACE, J. F. Grain Refinement of Copper. **Modern Casting**, p. 144–153, 1960.

GREER, A. L. et al. Modelling of inoculation of metallic melts: application to grain refinement of aluminium by Al–Ti–B. **Acta Materialia**, v. 48, n. 11, p. 2823–2835, 30 jun. 2000.

HELENE, O. A. M.; VANIN, V. R. **Tratamento Estatístico de Dados em Física Experimental**. 1ª ed. [s.l.] Edgard Blücher, 1981.

JACKSON, K. A. et al. On Origin of Equiaxed Zone in Castings. **Transactions of the Metallurgical Society of Aime**, v. 236, n. 2, p. 149-, 1966.

JAIN, A. et al. **The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation**. Disponível em: <http://link.aip.org/link/AMPADS/v1/i1/p011002/s1&Agg=doi>. Acesso em: 2 nov. 2019.

JOSEPH, G. **Copper: Its Trade, Manufacture, Use, and Environmental Status**. [s.l.] ASM International, 1999.

KIM, W. T.; CANTOR, B. Solidification behaviour of Pb droplets embedded in a Cu matrix. **Acta Metallurgica Et Materialia**, v. 40, n. 12, p. 3339–3347, 1992.

KIM, W. T.; CANTOR, B. Heterogeneous nucleation of Al2Cu in AlCu eutectic liquid droplets embedded in an al matrix. **Acta Metallurgica Et Materialia**, v. 42, n. 9, p. 3045–3053, 1994.

KISSLING, R. J.; WALLACE, J. F. Grain Refinement of Copper Alloy Castings. **Foundry**, v. June-July, p. 54–57, 1963.

KURZ, W.; FISHER, D. J. **Fundamentals of solidification**. Fourth Rev ed. Switzerland: Trans Tech Publications, 1998.

LAPORTE, V.; MORTENSEN, A. Intermediate temperature embrittlement of copper alloys. **International Materials Reviews**, 2009.

MARAŞLI, N.; HUNT, J. D. The use of measured values of surface energies to test heterogeneous nucleation theory. **Journal of Crystal Growth**, v. 191, n. 3, p. 558–562, 1998.

MARTINS, V. B. **Estudo da fase hexagonal do sistema Pb-Bi**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2013.

MARTORANO, M. A.; CAPOCCHI, J. D. T. Dendrite structure control in directionally solidified bronze castings. **International Journal of Cast Metals Research**, 2000.

MAXWELL, I.; HELLAWELL, A. A simple model for grain refinement during solidification. **Acta Metallurgica**, v. 23, n. 2, p. 229–237, 1 fev. 1975.

MOHANTY, P. S.; GRUZLESKI, J. E. Mechanism of grain refinement in aluminium. **Acta Metallurgica Et Materialia**, v. 43, n. 5, p. 2001–2012, 1995.

MONDOLFO, L. F. Grain Refinement in the Castings of Non-Ferrous Alloys. In: ABBASCHIAN, G. J. et al. (Eds.). . **Grain Refinement in Castings and Welds: Proceedings of a Symposium**. Conference proceedings (Metallurgical Society of AIME). [s.l.] The Society, 1983. p. 3–50.

MURTY, B. S.; KORI, S. A.; CHAKRABORTY, M. Grain refinement of aluminium and its alloys by heterogeneous nucleation and alloying. **International Materials Reviews**, v. 47, n. 1, p. 3–29, 2002.

NAGASIMA, T. P. **Refino de grão de ligas do sistema Cobre-Zinco**. [s.l.] Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2017.

OHNO, A. **Solidification: the separation theory and its practical applications**. [s.l.] Springer-Verlag, 1987.

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

PADILHA, A. F.; AMBROZIO, F. F. **Técnicas de Análise Microestrutural**. 1ª ed. [s.l.] Hemus, 2004.

PATCHETT, J. A.; ABBASCHIAN, G. J. Grain refinement of copper by the addition of iron and by electromagnetic stirring. **Metallurgical Transactions B**, v. 16, n. 3, p. 505–511, 1985.

PERSSON, K. **Materials Data on SnO2 (SG:136) by Materials Project**. Disponível em: <https://materialsproject.org/materials/mp-856/>. Acesso em: 2 nov. 2019.

PERSSON, K. **Materials Data on ZrC (SG:225) by Materials Project**. Disponível em: <https://materialsproject.org/materials/mp-2795/>. Acesso em: 2 nov. 2019a.

PERSSON, K. **Materials Data on ZrP (SG:194) by Materials Project**. Disponível em: <https://materialsproject.org/materials/mp-11345/>. Acesso em: 2 nov. 2019b.

PERSSON, K. **Materials Data on ZrO2 (SG:14) by Materials Project**. Disponível em: <https://materialsproject.org/materials/mp-2858/>. Acesso em: 2 nov. 2019.

RAPPAZ, M.; DANTZIG, J. A. **Solidification**. [s.l.] EFPL Press, 2009.

REIF, W.; WEBER, G. **NEW GRAIN REFINER FOR COPPER-ZINC ALLOYS CONTAINING 25-42% ZINC.** [s.l: s.n.]. v. 41

SADAYAPPAN, M. et al. **GRAIN REFINEMENT OF PERMANENT MOLD CAST COPPER BASE ALLOYS**. [s.l: s.n.].

SADAYAPPAN, M. et al. **GRAIN REFINEMENT OF PERMANENT MOLD CAST COPPER BASE ALLOYS**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc781743/>.

SANTOS, R. G. DOS. **Transformações de fases em materiais metálicos**. 1. ed. Campinas: Editora Unicamp, 2006.

SHEWMON, P. G. **Transformations in metals**. New York, N.Y.: McGraw-Hill, 1969.

SOUTHIN, R. T. Nucleation of Equiaxed Zone in Cast Metals. **Transactions of the Metallurgical Society of Aime**, v. 239, n. 2, p. 220-, 1967.

STURZ, L. et al. Influence of grain refinement on the columnar-to-equiaxed transition in binary Al alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 413–414, p. 379–383, 2005.

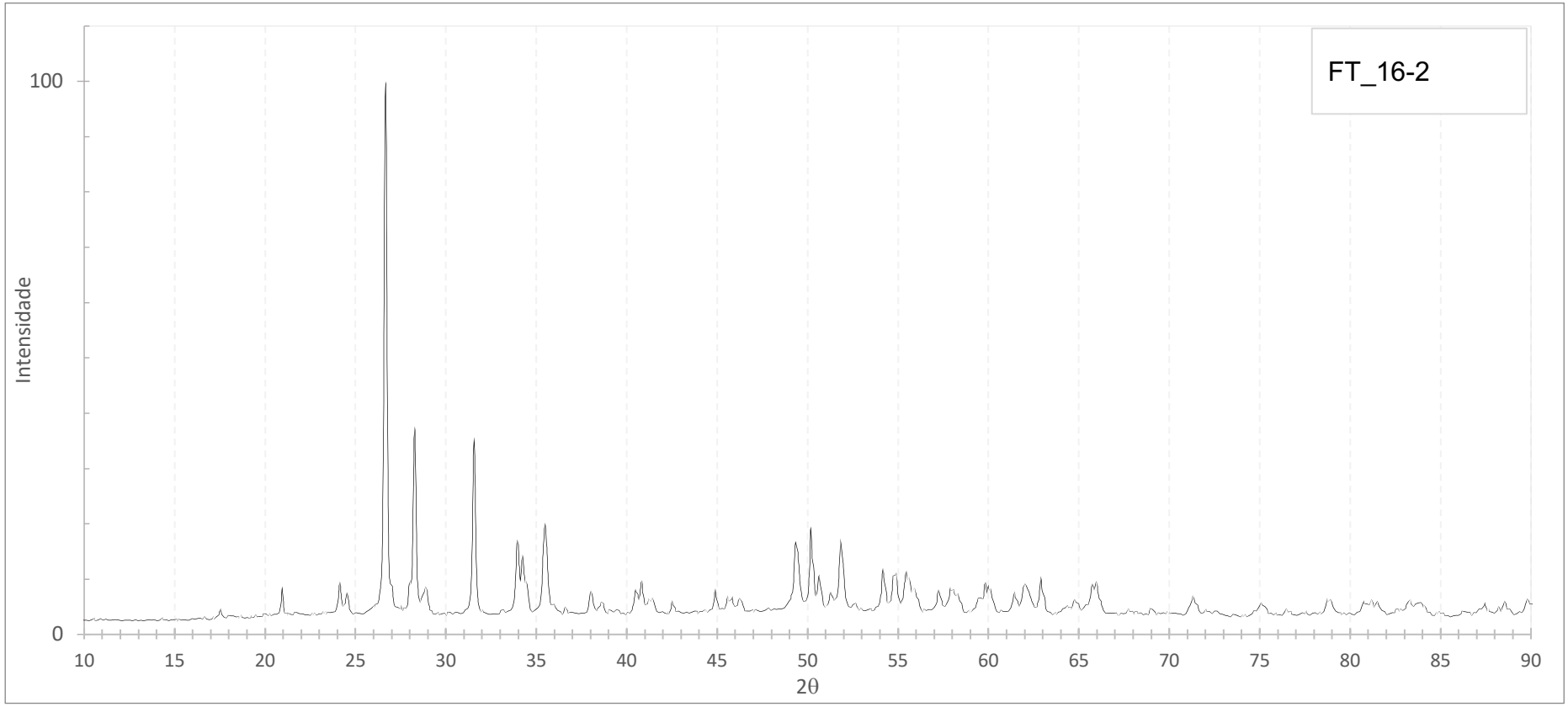
TRIVEDI, R.; KURZ, W. Dendritic growth. **International Materials Reviews**, v. 39, n. 2, p. 49–74, 1994.

TURNBULL, D.; VONNEGUT, B. Nucleation Catalysis. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 44, n. 6, p. 61–66, 1952.

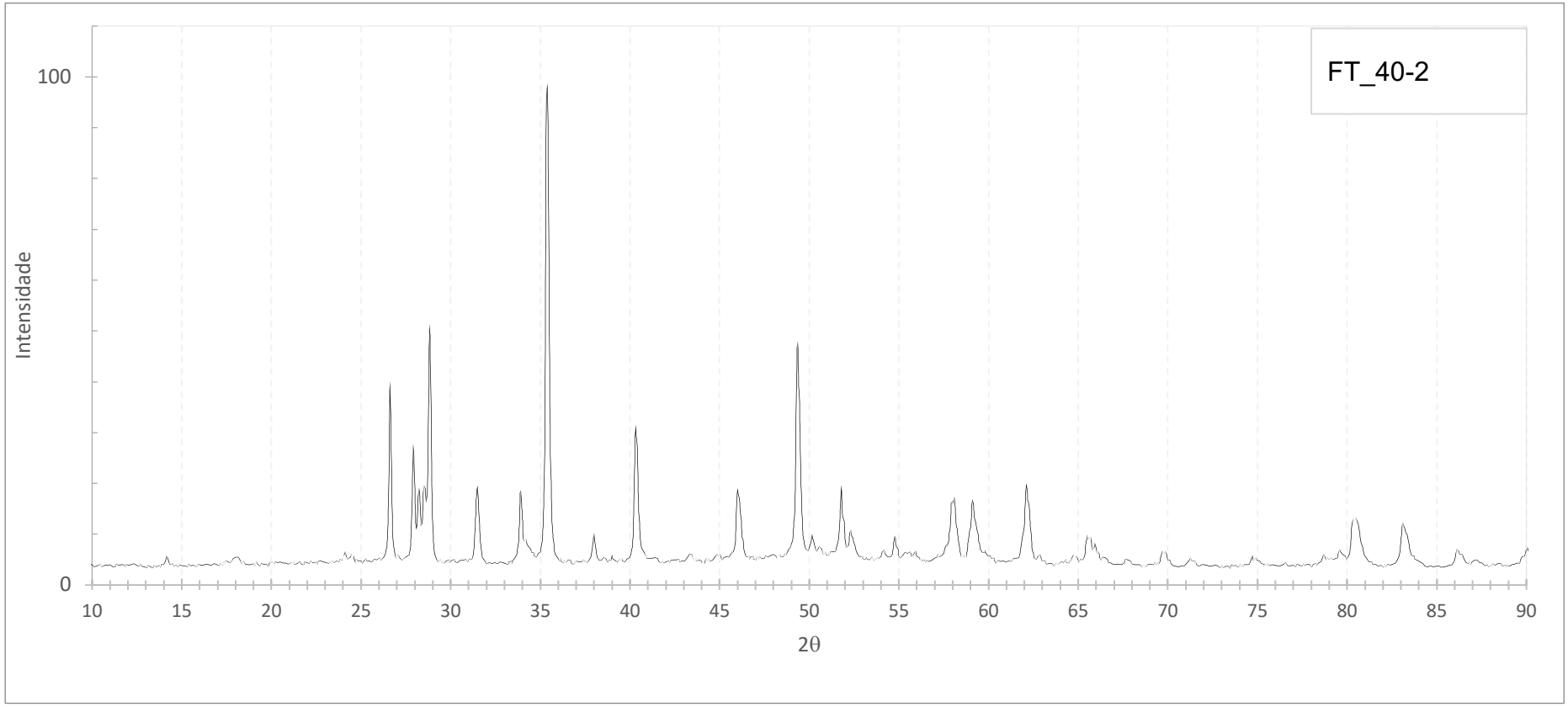
WINEGARD, W. C. **An introduction to the solidification of metals**. [s.l.] Institute of Metals, 1964.

9. ANEXOS

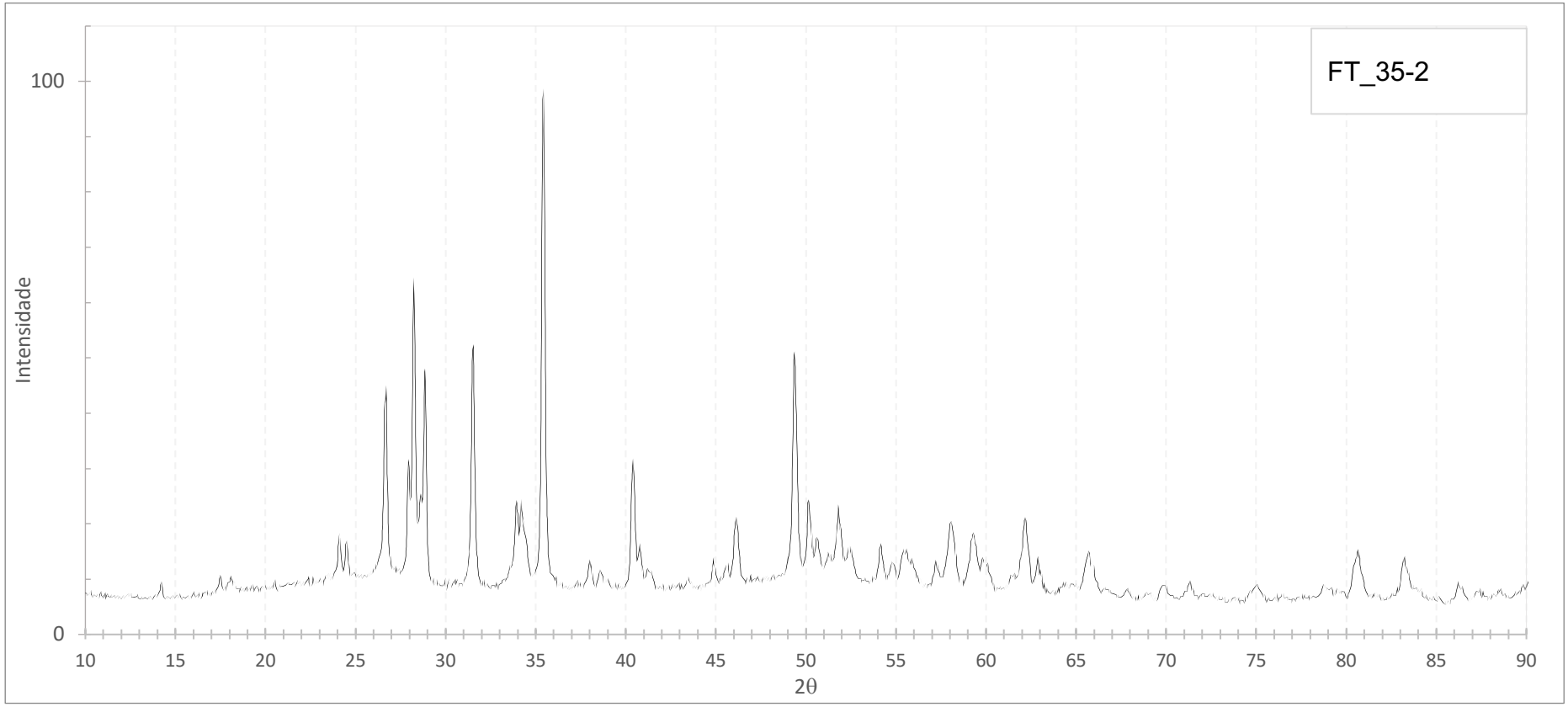
Difratograma ampliado FT_16-2



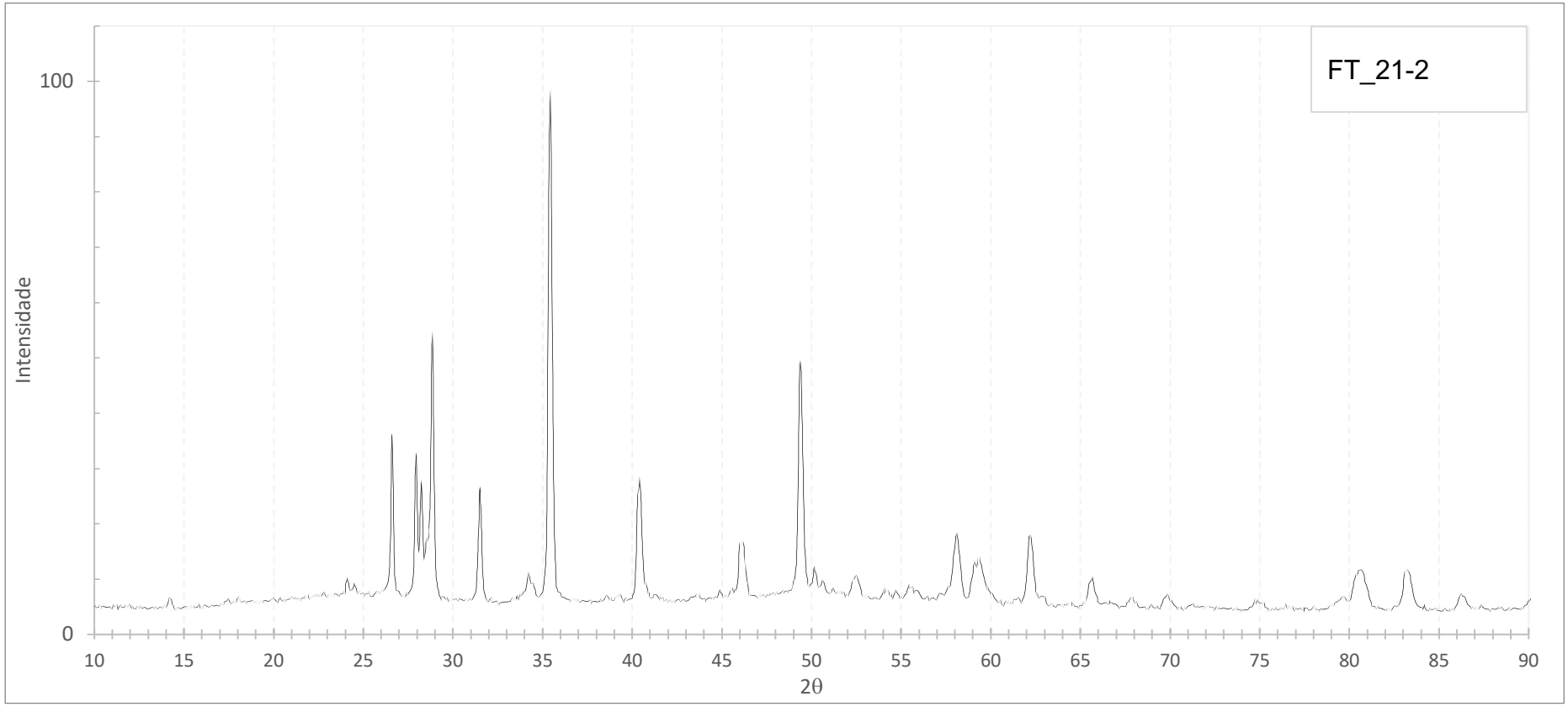
Difratograma ampliado FT_40-2



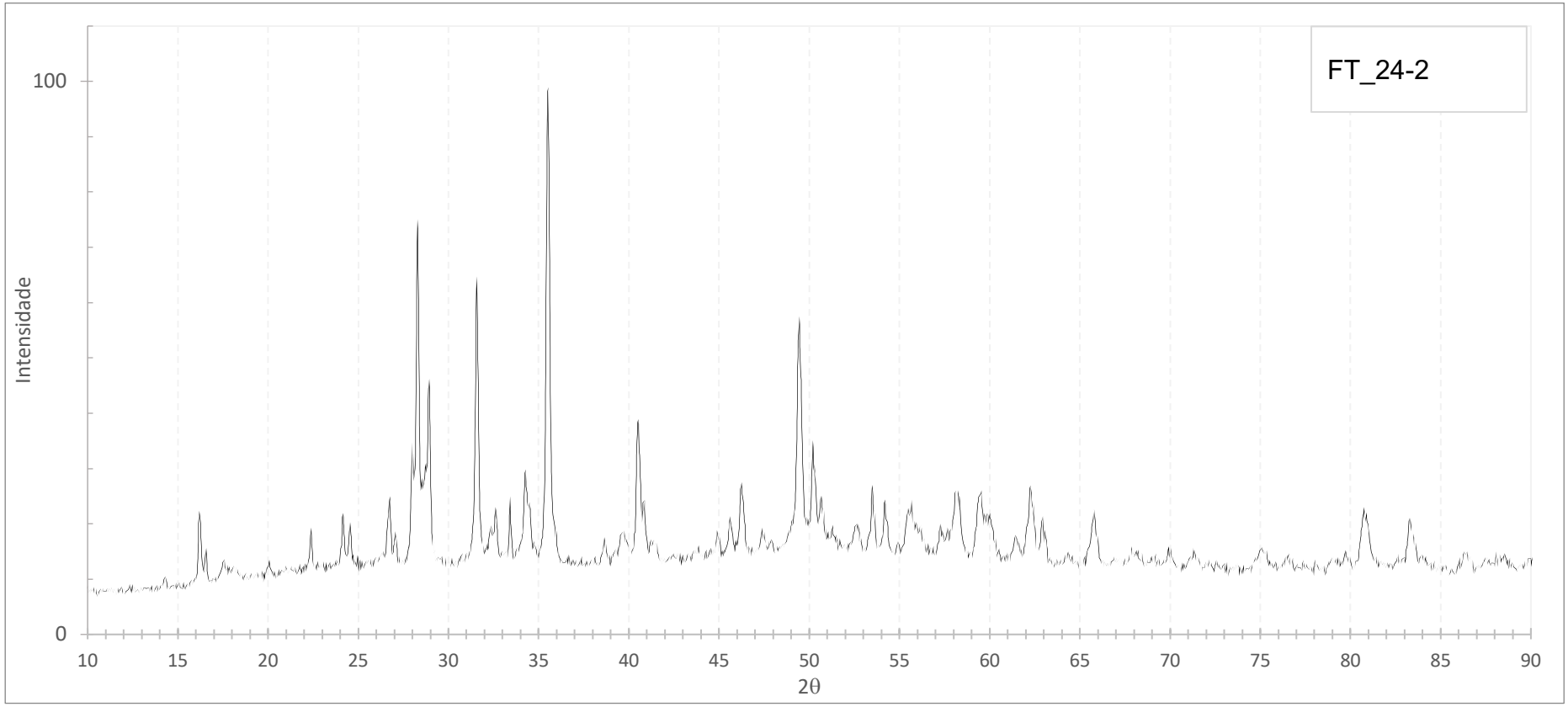
Difratograma ampliado FT_35-2



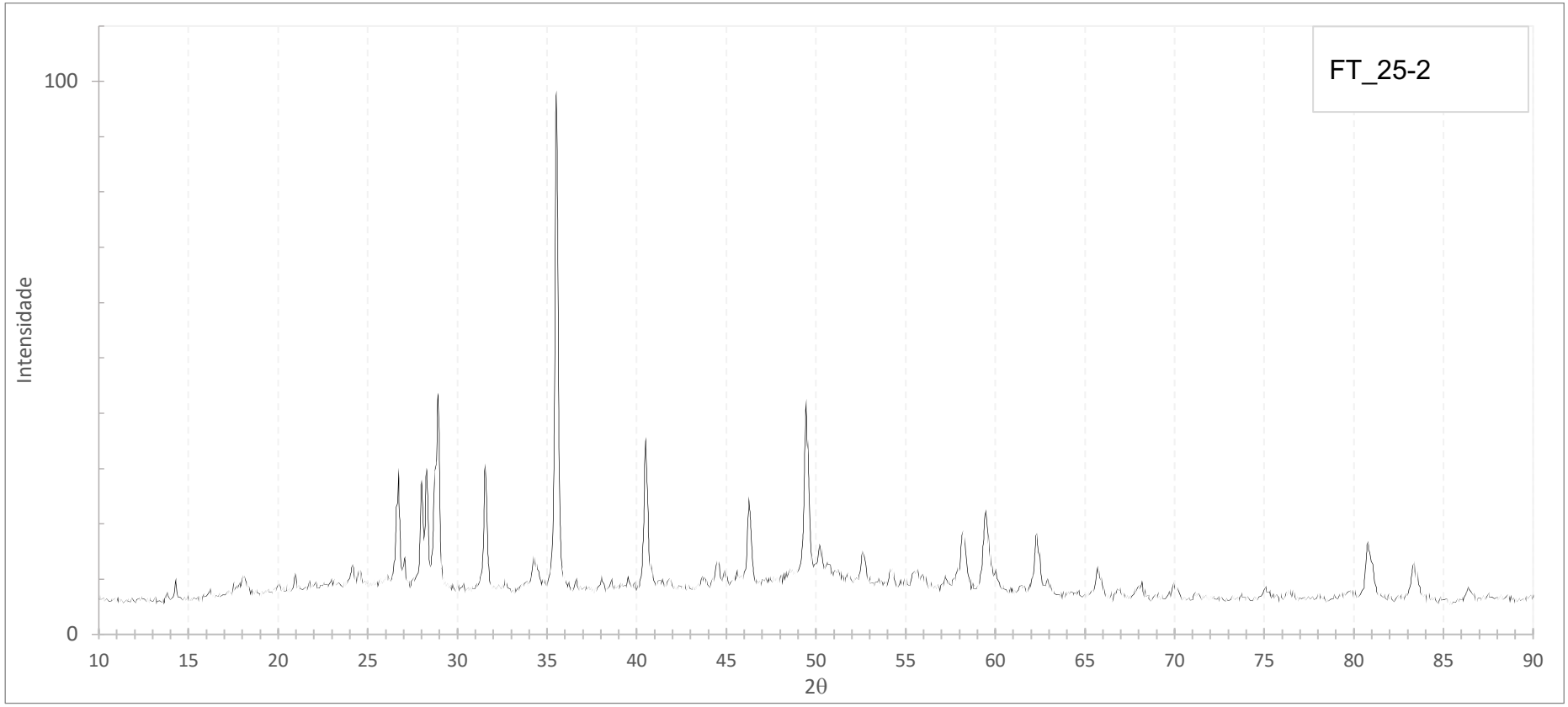
Difratograma ampliado FT_21-2



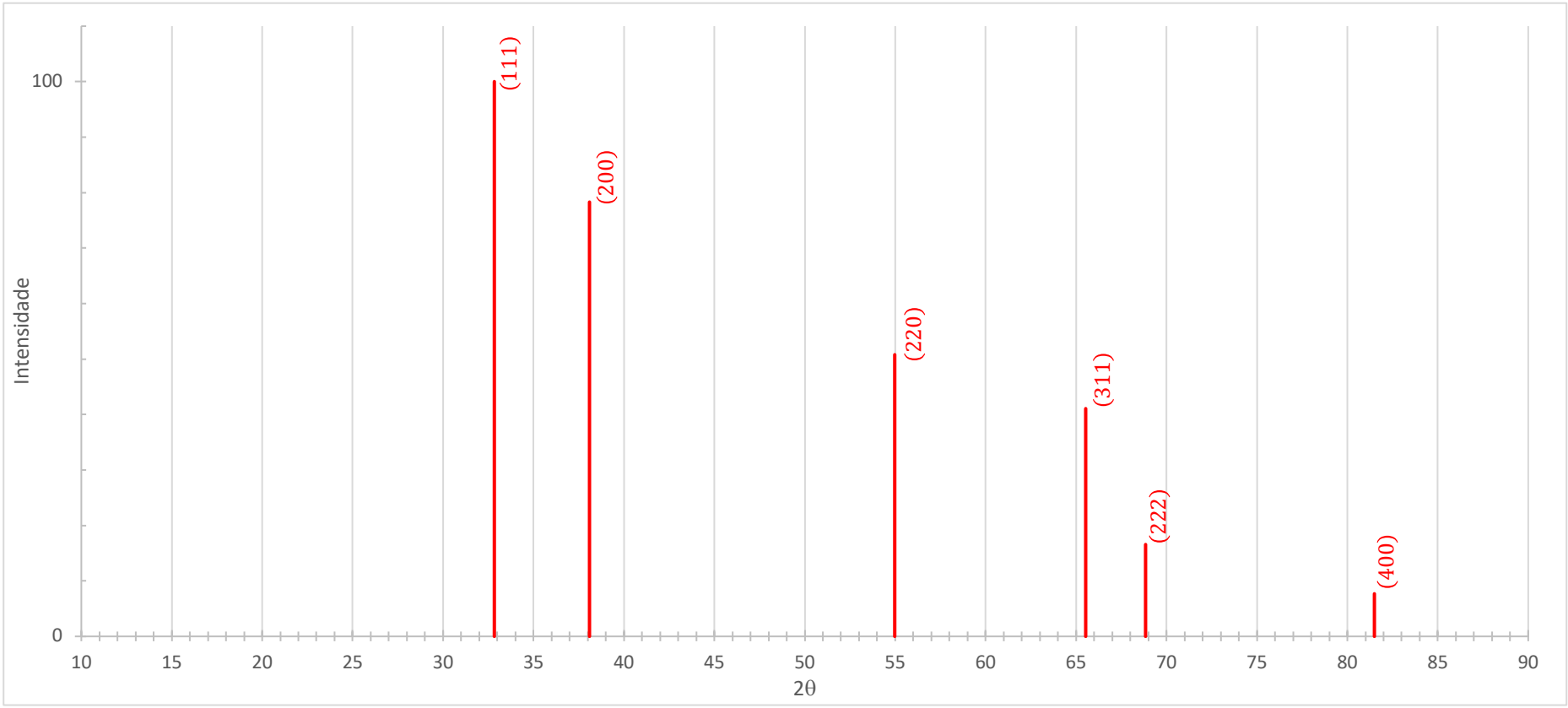
Difratograma ampliado FT_24-2



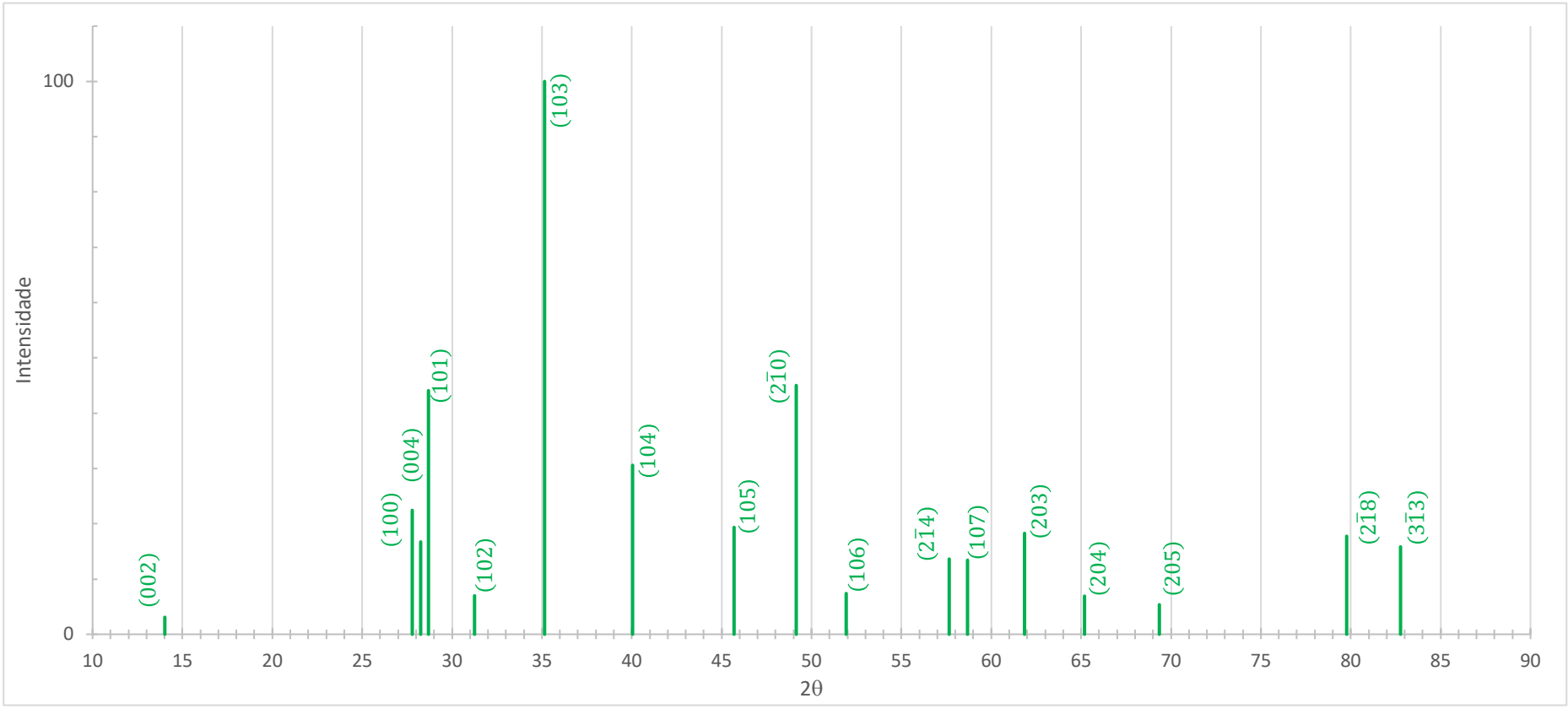
Difratograma ampliado FT_25-2



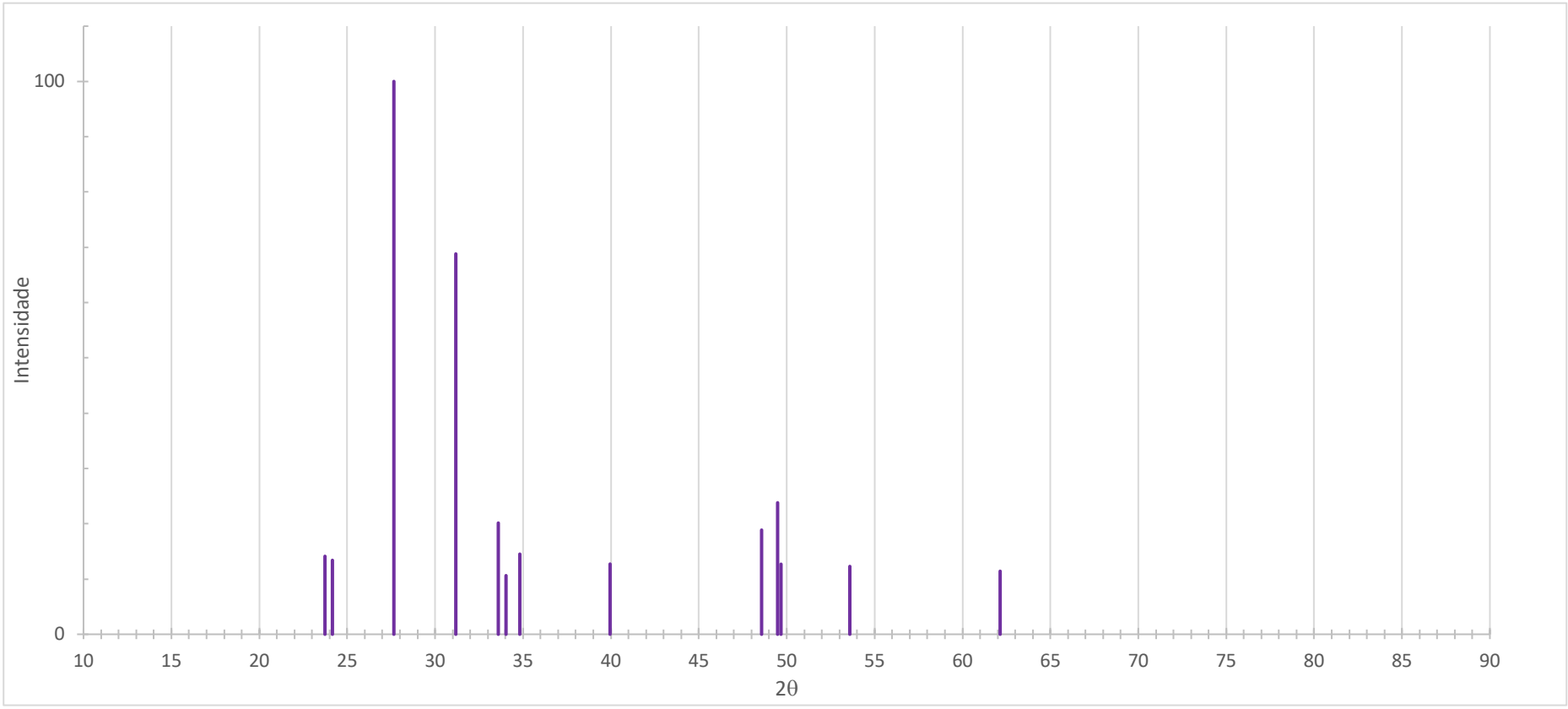
Difratograma ampliado ZrC – 2795



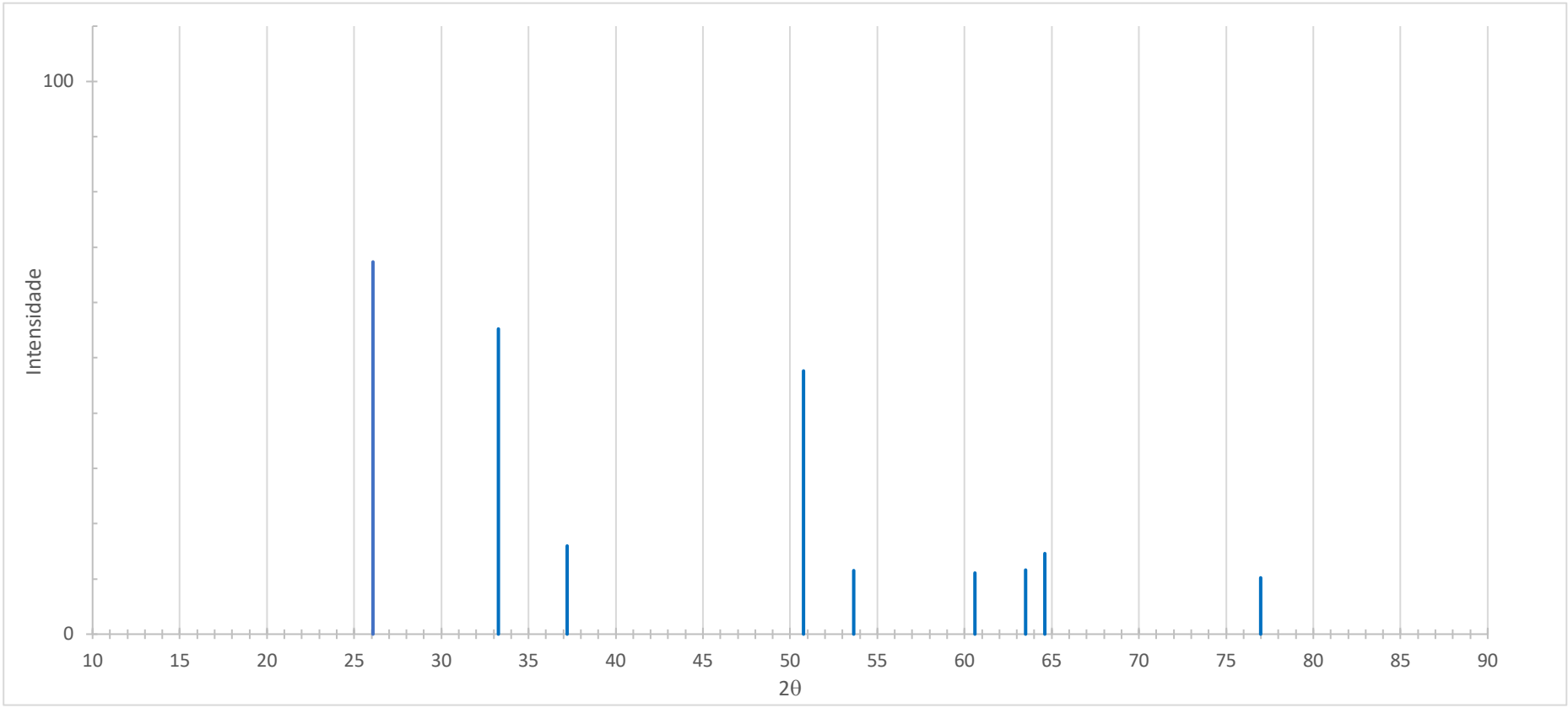
Difratograma ampliado ZrP – 11345



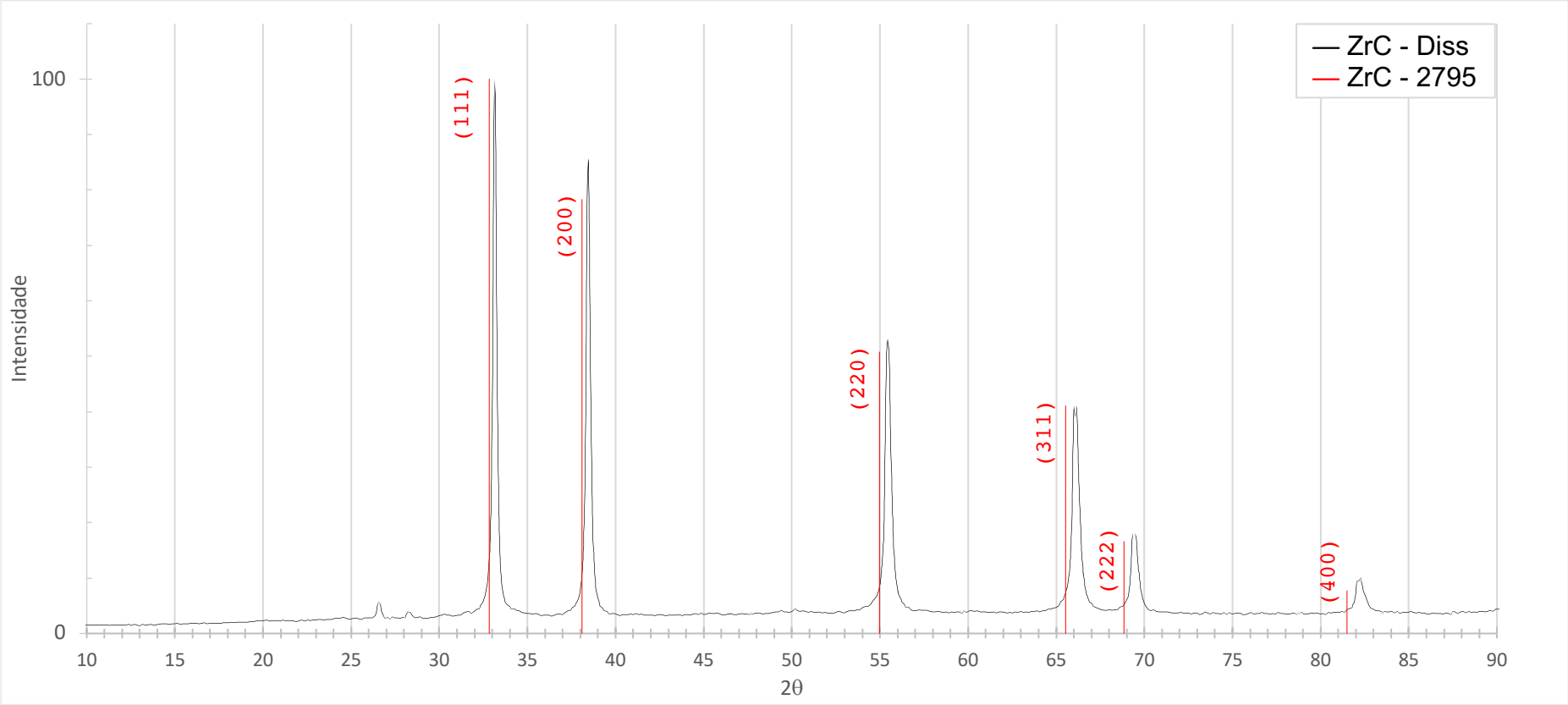
Difratograma ampliado ZrO_2 – 2858



Difratograma ampliado SnO_2 – 856



Difratograma ampliado ZrC – Diss



Difratograma ampliado ZrC – Pó

