

**ESTUDO E OPTIMIZAÇÃO DA LIGA DE LATÃO
UTILIZADA NA GROHE PORTUGAL, S.A.**

Gabriel Sousa Castro

Orientador Académico

Prof. Dr. Carlos A. Silva Ribeiro (DEMM/FEUP))

Orientador Industrial

Eng.º João Fonte (GROHE)

MAIO de 2008

MESTRADO INTEGRADO ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

<i>CANDIDATO</i>	Gabriel de Sousa Castro	<i>Código</i>	020508009
<i>TÍTULO</i>	Estudo e optimização da liga de latão utilizada na Grohe Portugal, S.A.		
<i>DATA</i>	20 de Maio de 2008		
<i>LOCAL</i>	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto - Sala C-603- 14.00h		
<i>JÚRI</i>	<i>Presidente</i>	Professor Doutor José Roberto Tinoco Cavalheiro	DEMM/FEUP
	<i>Arguente</i>	Professora Doutora Maria Cândida Lobo Guerra Vilarinho	DEM/EEUM
	<i>Orientador</i>	Professor Doutor Carlos Alberto Silva Ribeiro	DEMM/FEUP

RESUMO

Esta tese de investigação foi resultado de um estágio curricular na empresa GROHE Portugal, S.A. e teve como principal objectivo o estudo e optimização da liga de latão que é utilizada pela empresa.

A liga de latão estudada é uma liga que, embora possua as suas especificidades, se enquadra nas ligas de latão 60:40.

Assim, o estudo iniciou-se pela caracterização da liga de latão, em termos químicos, mecânicos e microestruturais. Em seguida, em função dos defeitos de fundição detectados, fez-se algumas correcções na composição química da liga e, de novo, a nova liga foi caracterizada. Este trabalho confirmou a grande importância que determinados elementos de liga possuem nas características microestruturais e mecânicas da liga de latão. Contudo, não foi possível avaliar com precisão o impacto da alteração à composição química na diminuição dos defeitos de fundição.

Nesta tese estudou-se também a relevância do boro e do ferro na formação dos pontos duros, durante o processo de afinação da liga de latão. Para tal, foram vazadas amostras com teores excessivos em ferro e boro que foram, por sua vez, analisadas em termos químicos, microestruturais e, em mais pormenor, em SEM e EDS. Apesar de ter sido confirmada a importância do boro e do ferro na formação dos pontos duros, não foi possível, contudo, definir com clareza os mecanismos que originam estas partículas. No entanto, são deixadas algumas pistas quanto aos mecanismos que levam à sua formação.

A afinação da liga de latão foi investigada através de um novo equipamento de análise térmica. O equipamento de análise térmica utilizado, fazendo uso de um software específico para o efeito, permite o controlo da afinação do grão através do registo das temperaturas durante a solidificação da liga. Os resultados obtidos, para algumas amostras, foram analisados por duas perspectivas diferentes e são sugeridas alterações ao software do equipamento.

De maneira a optimizar o controlo do processo associado à liga de latão, foram feitas análises químicas comparativas num aparelho de raios-x exterior à empresa e foi estudada a aplicabilidade de determinadas fórmulas matemáticas que, em teoria, permitem a previsão das características mecânicas e microestruturais da liga de latão produzida, em função da sua composição química.

No final, são deixadas, ainda, algumas sugestões para trabalhos futuros.

ABSTRACT

This investigation thesis was the result of an internship in the company GROHE Portugal, S.A. and has as primarily goal the study and optimization of the brass which is used by this company.

The brass studied was an alloy similar to yellow brass with 60 % of copper and 40 % of zinc.

The study started with the characterization of the alloy, in chemical, mechanical and microstructure terms. Then, concerning the foundry defects, there was made some changes in the chemical composition of the alloy and, again, the alloy was characterized. This thesis confirms the significant relevance of minor alloy elements additions in the properties of the alloy. But it wasn't possible to evaluate the real impact of the chemical changes in the foundry defects.

This thesis evaluates the importance of boron and iron in the hard spots formation, during the brass grain refinement process. So, it was poured several brass samples with high amounts of boron and iron. The samples were then analysed in chemical and microstructure terms and, more careful, with SEM and EDS techniques. The boron and iron importance in hard spot formation was confirmed, however, it wasn't possible to define clearly the mechanisms that origin the hard spots formation. Nevertheless, there was found in this work some clues that may help to clarify this issue in the future.

The brass grain refinement was investigated through new thermal analysis equipment. This thermal analysis equipment uses specific software that permit the grain refinement control by recording the temperatures during the solidification of an alloy sample. Using the data recorded by the software, the grain refinement evaluation was made by two different methodologies.

To improve the brass production process control, there was made some comparative chemical analysis in an outside the company x-ray equipment and there was studied the applicability of some mathematical formulas that, theoretical, permit estimate, by the chemical composition, the mechanical properties and the phase quantification of the brass.

In the end, there are some subjects for future works.

PREFÁCIO

Esta tese de investigação resulta de um estágio curricular desenvolvido na GROHE Portugal S.A. O objectivo principal deste trabalho era estudar a liga de latão produzida na GROHE e, executando algumas experiências em determinadas áreas mais específicas, tentar perceber, mais cientificamente, determinadas propriedades e mecanismos associados à liga de latão. Esta percepção pressupunha-se que resultasse em medidas concretas de controlo do processo de fundição do latão e na optimização de alguns processos já implementados, de forma a diminuir ou eliminar diversos defeitos produtivos ligados à fundição.

Assim, partindo deste pressuposto, começou-se a estudar em mais pormenor o sector onde era produzida a liga de latão: a fusão central. Aqui existiam diversas variáveis que poderiam influenciar de forma decisiva a qualidade da liga produzida. Estas variáveis eram, sobretudo, as matérias-primas utilizadas, o procedimento de fusão da liga, a composição da liga produzida e os mecanismos de controlo do processo. Isto, tendo em conta o tempo limitado do estágio e as limitações inerentes a um trabalho realizado em empresa, ao invés de um realizado em laboratório, decidiu-se fechar um pouco o leque de temas abordados.

Desta forma, após um período de adaptação à empresa e às suas especificidades, ao processo produtivo em estudo e após consulta de fontes bibliográficas específicas, decidiu-se direccionar este trabalho para o estudo da composição química da liga e para os mecanismos de controlo do processo. Isto porque, o procedimento de fusão da liga de latão é muito simples e não tem uma grande influência nas propriedades finais da liga. No caso das matérias-primas, estas vêm o seu efeito reflectido na composição química da liga, pelo que, alterações a este nível terão que passar obrigatoriamente pelas matérias-primas.

Portanto, ao nível da composição química, neste trabalho é focada, essencialmente, a caracterização da liga inicial e a caracterização da liga após alguns ajustes na sua composição. Ao nível dos mecanismos de controlo do processo, é investigada a questão dos pontos duros – um defeito de fundição – e a sua origem, o controlo da afinação de grão por análise térmica, a exactidão do espectrómetro e a utilização de fórmulas matemáticas para a previsão das propriedades mecânicas e microestruturais da liga, através da sua composição química.

Deste modo, partindo desta análise, o presente trabalho encontra-se dividido em capítulos, sendo que cada um faz referência a um tema específico. Nos capítulos onde existe uma abordagem experimental ao tema em causa, faz-se a apresentação da metodologia experimental, seguida dos resultados e da sua discussão. Ou seja, em cada capítulo cada tema

abordado fica lá fechado, ficando para o final apenas reservada a conclusão como o culminar e o agrupar de todos os capítulos.

Antes de finalizar, não poderia deixar de endereçar aqui alguns agradecimentos. Em primeiro lugar, ao Prof. Dr. Carlos Silva Ribeiro, não só pelo seu papel enquanto orientador, mas sobretudo pelos seus conselhos e pelos caminhos que me foi abrindo no decorrer deste trabalho. À Prof. Dr.^a Cândida Vilarinho que, não estando directamente ligada a este projecto, foi inextinguível na disponibilidade e colaboração que me dedicou. Ao pessoal do Cinfu, sobretudo ao Sr. Reinaldo e ao Sr. Manuel Alberto, pela sua colaboração numa altura vital do trabalho. Ao Prof. Dr. Luís Filipe Malheiros, pela sua ajuda num dos ensaios realizados. Ao Eng.º João Fonte, pela liberdade que me foi dando na condução deste trabalho. E, por último, aos diversos colaboradores da GROHE, pela sua ajuda e disponibilidade.

Para todos, o meu muito obrigado porque sem vós este trabalho não estaria completo.

ÍNDICE

1 – A GROHE	1
1.1 APRESENTAÇÃO DA EMPRESA.....	1
1.1.1 FUNDIÇÃO.....	1
1.1.2 MAQUINAGEM	2
1.1.3 LIXAMENTO E POLIMENTO	2
1.1.4 GALVÂNICA.....	3
1.1.5 MONTAGEM	3
1.2 FUSÃO CENTRAL.....	3
1.3 DEFEITOS DE FUNDIÇÃO	7
2 – O LATÃO E A COMPOSIÇÃO QUÍMICA	9
2.1 LATÃO.....	9
2.2 A COMPOSIÇÃO QUÍMICA E A SUA INFLUÊNCIA.....	10
2.3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	15
2.4 RESULTADOS	18
2.5 DISCUSSÃO.....	21
3 – ALTERAÇÃO À COMPOSIÇÃO QUÍMICA	25
3.1 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	25
3.2 RESULTADOS	26
3.3 DISCUSSÃO.....	27
4 – PONTOS DUROS NA AFINAÇÃO DA LIGA DE LATÃO	29
4.1 AFINAÇÃO DAS LIGAS DE LATÃO.....	29
4.2 PONTOS DUROS.....	30
4.2.1 ORIGEM DOS PONTOS DUROS	31
4.3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	34
4.3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PONTOS DUROS EM SEM E EDS	36
4.4 RESULTADOS	36
4.4.1 RESULTADOS SEM E EDS.....	38
4.5 DISCUSSÃO.....	42
4.5.1 ANÁLISES SEM E EDS	44
4.5.2 ORIGEM DOS PONTOS DUROS	45
5 – A AFINAÇÃO DA LIGA E A ANÁLISE TÉRMICA	47
5.1 CONTROLO DA AFINAÇÃO DA LIGA POR ANÁLISE TÉRMICA	47
5.2 EQUIPAMENTO ANÁLISE TÉRMICA DA GROHE	48
5.3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	51
5.4 RESULTADOS	52
5.5 DISCUSSÃO.....	53
6 – ANÁLISE À COMPOSIÇÃO QUÍMICA POR RAIOS-X	55
6.1 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	55
6.2 RESULTADOS	55
6.3 DISCUSSÃO.....	56
7 – PREVISÃO DAS PROPRIEDADES DA LIGA	58
7.1 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	58
7.2 RESULTADOS	59
7.3 DISCUSSÃO.....	60
8 - CONCLUSÕES	61
8.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	62
9 - BIBLIOGRAFIA	63
10 - ANEXOS	64

1 – A GROHE

1.1 APRESENTAÇÃO DA EMPRESA

A empresa onde decorreu esta tese de mestrado chama-se GROHE Portugal, SA, que se dedica exclusivamente à produção e montagem de componentes sanitários metálicos, torneiras e chuveiros, de elevada qualidade, Fig.1. A GROHE Portugal, SA pertence a um grupo multinacional sediado na Alemanha que possui, além de várias unidades alemãs, várias outras instalações espalhadas pelo mundo fora.

Na GROHE Portugal, SA, a produção e montagem de torneiras e chuveiros é feita seguindo uma sequência de processos produtivos que, tendo em conta a sua especificidade, podem ser divididos em cinco grandes famílias, sendo elas a fundição, a maquinagem, o lixamento e polimento, a galvanica e a montagem.



Figura 1 – Exemplos de torneiras produzidas na GROHE.

1.1.1 FUNDIÇÃO

Começando pelo início, a fundição é o primeiro processo de produção da empresa, pois é aqui que tudo começa. Este processo tem como principal objectivo a produção de corpos metálicos de uma liga metálica Cu-Zn de composição aproximada ao que nas normas internacionais é definido por latão amarelo 60:40.

Assim sendo, o processo começa pela Fusão Central, onde as diversas matérias-primas, que serão definidas mais à frente, são fundidas em dois fornos de indução. Como é lógico, as matérias-primas são carregadas nos fornos nas quantidades necessárias à produção de uma liga de latão dentro dos parâmetros químicos normalizados.

Após a preparação da liga metálica, o latão fundido é transportado por uma colher até às máquinas de vazamento. As máquinas de vazamento são seis máquinas de vazamento a baixa pressão e duas máquinas de vazamento por gravidade. O forno da máquina de vazamento por gravidade possui uma capacidade de uma tonelada e serve dois operadores. Os

fornos das máquinas de vazamento por baixa pressão, possuem fornos com capacidade para duas toneladas de metal líquido e servem apenas um operador.

O processo de vazamento dá-se então com recurso a moldes metálicos de cobre, vulgo coquilhas, onde o metal é injectado ou derramado, adquirindo as formas conferidas pelo respectivo molde. Neste processo, intervém ainda um outro componente, que são os machos em areia que, colocados em posições pré-definidas no interior da coquilha, permitem definir as formas e cavidades interiores da peça produzida.

Os machos de areia são produzidos através do processo de caixa quente (hot-box), onde a areia, previamente misturada com um endurecedor e uma resina, adquire a sua forma e resistência final depois do processo de cura térmica conferido no interior da caixa metálica.

Depois das peças produzidas, o passo seguinte é a separação do cacho – conjunto composto pelas peças mais os gitos e os alimentadores – que se faz recorrendo a máquinas de serra-fita. Os gitos e os alimentadores, assim como as peças com grandes defeitos, são aqui separados das peças boas e seguem directamente para a sucata, que por sua vez volta ao início do processo, ou seja, à fusão central.

As peças boas seguem para o processo de granalhagem, onde é removida a areia de macho que se encontra no interior das peças e onde se confere um melhor acabamento superficial às peças, eliminando pequenas rebarbas superficiais. Neste processo fica terminada a área de acção da fundição. Segue-se a maquinagem.

1.1.2 MAQUINAGEM

Na secção da maquinagem faz-se, tal como o próprio nome indica, a maquinagem das peças saídas da fundição. A maquinagem, mais não é que o processo onde, recorrendo a centros de maquinagem de controlo numérico, se faz a remoção do material excessivo das peças e onde se executam as roscas, as furações, as ranhuras, etc.

Ainda nesta secção, no final da maquinagem, faz-se a lavagem e o desgorduramento das peças, seguido do teste de estanquidade que, através de um sistema pneumático, verifica se as peças apresentam fugas de ar.

1.1.3 LIXAMENTO E POLIMENTO

Nesta secção efectua-se, primeiro, o lixamento das peças através de uma lixa grossa, seguida por uma lixa mais fina, e depois o polimento. Tanto o lixamento como o polimento podem ser realizados manual ou automaticamente, dependendo esta decisão da complexidade da peça e dos defeitos encontrados.

1.1.4 GALVÂNICA

Esta é a secção onde se faz o revestimento das peças polidas. O revestimento é feito por electrodeposição sequencial de níquel e de crómio, processos aos quais se costuma apelar usualmente por niquelagem e cromagem, respectivamente. O processo é feito sequencialmente, em tanques devidamente preparados para o efeito, e é composto, genericamente, pelo desengorduramento das peças, pela niquelagem, pela cromagem e, finalmente, pelo chamado “Controlo Swingo” (controlo de qualidade final).

1.1.5 MONTAGEM

A montagem é a ponta final do processo produtivo, pois é aqui que se faz a montagem de todos os componentes constituintes das torneiras até obter o produto final pronto a ser comercializado. O processo faz-se em linhas de montagem onde são executadas as quatro actividades principais nesta secção: o controlo visual das peças, o teste de estanquidade e circulação, a montagem da torneira e de todos os seus constituintes e, por fim, a embalagem dos produtos. Após tudo isto, as embalagens seguem para o armazém onde, por sua vez, são despachadas para os consumidores finais espalhados um pouco por todo o mundo.

1.2 FUSÃO CENTRAL

Tendo em consideração que este trabalho tem por objectivo fundamental o estudo da liga de latão fundida na GROHE, então faz todo o sentido fazer aqui uma descrição mais pormenorizada de todos os aspectos relacionados directamente com a fusão central.

Primordialmente, as matérias-primas, Fig.2, devem ser o primeiro ponto a ser focado aqui porque é a partir delas que a liga será criada. Assim, a GROHE, em termos de matérias-primas, recorre aos seguintes materiais: cobre, zinco, lingote de latão, limalha de latão MS60 (60 % de cobre), limalha de latão MS58 (58 % de cobre), sucata de latão, sucata de latão cromada, gitos e alimentadores, chumbo, alumínio e afinador de grão (AlMgB).



Figura 2 – Matérias-primas utilizadas na fusão central.
A – Armazém das matérias-primas. B – Lingote. C – Cobre granulado.

As matérias-primas, referidas anteriormente, como se pode perceber, não são todas utilizadas quando se carrega um forno. A sua utilização, ou não, depende da sua disponibilidade em armazém, do seu preço, das necessidades específicas de uma carga em determinado elemento e da política da empresa.

Deste modo, em termos de procedimento, os operadores da fusão central devem, geralmente, regular-se pela Tabela I quando estão a separar as matérias-primas para uma determinada carga. Assim como, devem carregar as matérias-primas seguindo a sequência de carregamento definida na coluna “Ordem Carregamento”. A sequência de carregamento deve sempre seguida, mas tendo um especial e escrupuloso cuidado em adicionar o zinco sempre em último lugar porque o contrário significaria uma maior perda deste por volatilização.

Tabela I – Sequência de carga nos fornos das matérias-primas.

Designação	Percentagem (%)	Peso Líquido (kg)	Ordem Carregamento
Pé de Banho Líquido	20,10	500	0
Cobre Granulado	10,05	250	1
Chumbo ¹	----	----	1
Alumínio (Al99) ¹	----	----	1
Afinador de Grão (AlMgB)	0,30	7,5	1
Limalha MS60	20,10	500	2
Limalha MS58	12,06	300	2
Limalha MS58 + MS60 ²	----	----	2
Sucata Latão ³	----	----	3
Sucata de Latão Cromada ³	----	----	3
Gitos e Alimentadores	32,16	800	3
Zinco	5,23	130	4
Total	100	2487,5	

Seguindo o procedimento definido, os operadores, após a pesagem e separação das matérias-primas necessárias a uma carga específica, colocam os materiais em carregadores oscilatórios móveis que, accionados pelo operador, depositam as matérias-primas no respectivo forno de indução.

Respectivamente aos fornos, a GROHE possui dois fornos de indução com capacidade para 2500 kg cada, Fig.3.

De realçar da Tabela I a designação de “pé de banho líquido”. O pé de banho líquido refere-se à quantidade de metal líquido que obrigatoriamente deve ficar no fundo dos fornos

¹ Só se adiciona quando se pretende fazer acertos na composição química

² Esta designação serve para indicar que uma das limalhas pode ser substituída pela outra em caso de não haver.

³ Estas matérias-primas podem ser introduzidas para complementar o peso necessário de gitos e alimentadores.

de indução sempre que se faz a descarga de um forno. Esta quantidade de metal líquido é essencial ao bom funcionamento do forno e a uma fusão da liga correcta pois, sendo este um forno de indução, a elevação de temperatura e consequente fusão da liga, só funciona se for possível a indução magnética do metal, que funciona muito bem com líquido e muito mal com sólido.



Figura 3 - Fornos de indução utilizados na fusão central.
A - Vista geral dos fornos. B - Controlo dos fornos. C - Pormenor de um dos fornos.

Uma sequência normal de fusão da liga inicia-se com o forno carregado apenas com o pé de banho líquido. O operador define então 1000 °C no controlo do forno e começa a carregar as matérias-primas pela ordem estabelecida. Após todas as matérias-primas terem sido carregadas e fundidas, o operadores dedicam-se à limpeza da escória que sobrenada o banho líquido e a “picar o forno”. O acto de “picar o forno” define a raspagem do refractário do forno de forma a libertar toda a escória que ainda se encontra agarrada. Picar o forno e limpar a escória do banho são duas tarefas vitais à boa saúde do banho e do forno, pois só elas permitem uma boa qualidade da carga produzida e das subsequentes.

Quando o banho e o forno estão devidamente limpos, os operadores retiram três amostras, Fig.4, para controlo da qualidade do banho e, após a retirada das amostras, sobem a temperatura para os 1050 °C, que deve ser mantida por um período nunca inferior a 10 minutos. A temperatura de 1050 °C é a chamada temperatura de homogeneização do banho porque proporciona uma boa homogeneidade da liga metálica produzida.

As três amostras para controlo de qualidade da carga fundida servem para controlar a composição química do banho, para controlar a afinação da liga e para controlar a presença de pontos duros – um defeito do banho.



Figura 4 – Amostras utilizadas no controlo do banho metálico.

A – Amostra para controlo da composição química. **B** – Amostra para controlo da afinação de grão.

C – Amostra para controlo dos pontos duros.

A amostra para controlo da composição química é um pequeno tarogo com uma forma aproximadamente cónica que, após arrefecimento rápido em água e rectificação numa fresadora, é sujeita a uma análise espectrométrica. A análise é realizada no espectrómetro que a empresa possui e permite aferir os teores nos elementos Cu, Zn, Al, Pb, B, Fe, Sn, As, Mn, Ni, Cr, Si, Bi e P. A amostra, para ser considerada representativa de uma carga conforme, deve possuir uma composição química que obedeça, não só à norma interna GROHE, presente na Tabela II, mas, sobretudo, aos teores mais restritivos definidos pela GROHE Portugal, SA, presente na Tabela III

Tabela II - Composição química da liga de latão definida pela norma interna GROHE.

Elemento	Cu	Pb	Al	B	Zn	Fe	Sn	As	Mn	Ni	Cr	Si	Bi	P
Teor (%)	59	1,2	0,4	4	Restante	<0,2	<0,2	<0,002	<0,002	<0,2	<0,005	<0,01	<0,005	<0,01
	a	a	a											

Tabela III – Composição química da liga de latão definida pela GROHE Portugal.

Elemento	Cu	Pb	Al	B (ppm)	Zn	Fe	Sn	As	Mn	Ni	Cr	Si	Bi	P
Teor (%)	59,5	1,5	0,65	2,5 ^a 3,5	Restante	<0,3	<0,002	<0,002	<0,2	<0,005	<0,01	<0,005	<0,01	
	a	a	a											60,0

Caso os teores da amostra, resultantes da análise espectrométrica, não se encontrem dentro da gama definida pela Tabela III, então os operadores têm que proceder a adições de elemento(s) de liga de forma a acertar a composição ao que está normalizado.

No que concerne à amostra de controlo de afinação da liga, a amostra é feita através da mesma coquilha utilizada para fazer a amostra para análise de composição química. No entanto, ao invés de deixar a amostra solidificar maciçamente, como no caso anterior, para

⁴ Este é o elemento afinador de grão que é adicionado em quantidades estabelecidas por cada fábrica Grohe

esta amostra, o que o operador faz é inserir metal na coquilha, esperar uns breves segundos e depois derramar rapidamente o metal ainda líquido de novo para o forno. No final, apenas vai sobrar na coquilha o metal que solidificou junto às paredes metálicas, o que resulta numa amostra final com uma morfologia idêntica a um copo. O controlo da qualidade da afinação, que é um controlo apenas qualitativo, baseia-se na percepção empírica da rugosidade da superfície interior da amostra. Caso a superfície interior seja suave e macia ao toque, então o banho está afinado, caso contrário, o banho não se encontra afinado e é necessário adicionar afinador de grão ao banho metálico.

A amostra para controlo da presença de pontos duros tem como objectivo, como se pode deprender, verificar a ausência ou presença de pontos duros na liga que, caso estejam presentes, significam um defeito bastante significativo na liga e que tem que ser corrigido. Para apurar a existência de pontos duros, o operador corta a amostra a meio e executa-lhe um lixamento e polimento adequado. No final, o operador tem que observar com muito cuidado a superfície polida da amostra, no sentido de discernir se existem pontos duros ou caudas de cometa presentes na sua superfície. Caso existam, o operador deve avisar de imediato o seu superior, pois o defeito terá que ser corrigido. Na generalidade dos casos, o defeito é corrigido através da subida da temperatura de fusão e de um estágio prolongado a essa mesma temperatura. Este estágio a uma temperatura elevada tem como objectivo a dissolução das partículas nefastas.

Só quando os três controlos de qualidade aferem a conformidade da carga, é que os operadores poderão começar a vaziar o forno para a colher e daqui para as máquinas de vazamento.

1.3 DEFEITOS DE FUNDIÇÃO

Ao nível dos defeitos presentes nas peças, na GROHE, estes são definidos por códigos, aos quais está associado um defeito específico. Os tipos de defeitos são diversos e podem ter diferentes proveniências e naturezas, como tal, faz todo o sentido dividir os defeitos consoante a sua proveniência.

No que à fundição, especificamente, diz respeito, são comumente associados os dezoito defeitos referenciados na Tabela A.XVI, no ponto A.1 dos anexos, que vão desde rechupe, poros, fissuras a quente, turbulências, etc. Da mesma forma, também podemos observar na Tabela A.XVI a quantidade absoluta e relativa (tendo em conta o total de defeitos e não total de peças) de cada tipo de defeito ao longo do passado ano de 2007.

Da Tabela A.XVI saltam à vista quatro defeitos, que são o rechupe (06), o poroso (60), as fissuras (62) e as inclusões (65). Estes defeitos destacam-se, não só pela magnitude dos valores atingidos, mas também pelo facto de serem constantes ao longo do ano.

Tendo em conta estes defeitos mais relevantes e o facto deste estágio ser mais vocacionado para o acompanhamento da fusão central, neste trabalho foi tomado como objectivo a diminuição dos defeitos de poroso, fissuras e inclusões através do tratamento e composição da liga metálica. Uma caracterização destes defeitos é feita no ponto A.2 dos anexos.

2 – O LATÃO E A COMPOSIÇÃO QUÍMICA

2.1 LATÃO

O latão é uma liga metálica composta, maioritariamente, por cobre (50 a 95 %) e zinco (50 a 5%). Quando o teor em zinco é superior a 30 %, a liga chama-se um “alto latão” ou “latão amarelo”, por outro lado, se a liga tem um teor em zinco menor que 20 %, então apelida-se como “baixo latão”. Quando a liga de latão, mais especificamente, possui uma composição aproximada a 60 % de cobre e a 40 % de zinco, neste caso, tradicionalmente, a liga é apelidada como “Muntz metal”. [1]

A liga de latão utilizada na GROHE é uma liga de latão muito aproximada à liga “Muntz metal” e é também considerada uma liga bifásica. A liga é considerada bifásica porque apresenta uma microestrutura composta por duas fases: a fase α e a fase β . Como se pode ver no diagrama de equilíbrio, Fig.5, a fase α é uma fase muito rica em cobre e apresenta a mesma estrutura cristalina que o cobre puro, ou seja, uma estrutura cúbica de faces centradas (CFC). A fase α é uma fase pouco dura, dúctil e apropriada para o trabalho mecânico a frio. [2]

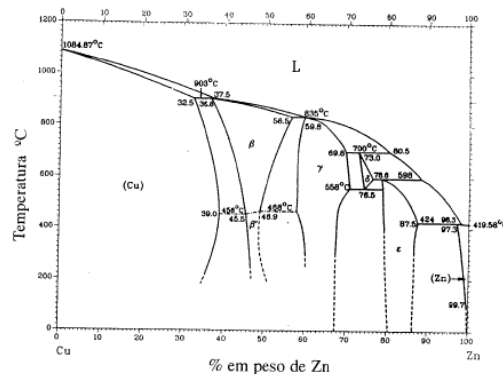


Figura 5 – Diagrama de equilíbrio Cu-Zn.

A fase β dos latões é um composto intermetálico de cobre e zinco com uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC). A fase β , comparativamente à fase α , é uma fase mais dura e com maior resistência mecânica, pelo que apresenta uma fraca deformabilidade a frio. Assim sendo, os latões bifásicos são aconselhados à estampagem, laminagem ou à extrusão a quente, onde apresentam características muito interessantes. [2]

A COMPOSIÇÃO QUÍMICA E A SUA INFLUÊNCIA

Obviamente, pelo que foi retratado anteriormente, os elementos mais preponderantes na liga de latão são o cobre e o zinco, pois são estes que estão presentes em maior quantidade na liga e porque são estes que definem o tipo de estrutura presente: monofásica ou bifásica. No entanto, são adicionados outros elementos à liga, em teores baixos, no sentido de afinar ou melhorar determinadas propriedades ou características desta. A influência dos vários elementos de liga passíveis de serem adicionados ou de aparecerem inadvertidamente na liga de latão é a seguinte:

Alumínio – É adicionado à liga de latão com o primordial objectivo de a desoxidar durante a fundição, melhorar a sua fluidez e reduzir as perdas de zinco por volatilização. O alumínio melhora a corrosão do latão devido à formação de um filme passivo na superfície do metal sendo que, desta forma, melhora a qualidade superficial das peças produzidas. O alumínio é ainda um elemento bastante betagéneo, ou seja, é um elemento estabilizador da fase β – 1 % de Al corresponde a 6 % de Zn – e, como tal, aumenta fortemente a resistência mecânica dos latões, tornando-os mais frágeis. ^[2]

Ferro – O ferro melhora a generalidade das propriedades mecânicas, em particular a resistência à tracção e a ductilidade, devido ao facto de este promover o afinamento de grão da liga. O ferro melhora ligeiramente a vazabilidade dos latões. No entanto, o ferro é um elemento perigoso nas ligas de latão porque, em grandes quantidades e na presença de outros elementos, existe a possibilidade de formação de “pontos duros”. Os pontos duros, como se irá desenvolver mais adiante, são muito indesejáveis para as operações de polimento e de maquinagem. ^[2]

Chumbo – O chumbo tem um efeito muito importante nos processos de maquinagem do latão porque é um elemento completamente insolúvel nos latões a baixa temperatura – apenas 0,04 % a 800 °C – e que se distribui na microestrutura em forma de glóbulos. A distribuição do chumbo nunca é uniforme que, devido à segregação, se deposita nas juntas de grão. Esta distribuição faz com que, durante as diversas operações de maquinagem, o chumbo funda e sirva, assim, como um lubrificante e facilite a quebra de aparas. Estas vantagens permitem a redução significativa das tensões de corte, o que baixa a taxa de desgaste das ferramentas de corte. O chumbo é, ainda, um elemento betagéneo, pois, incrementa a fase β

segundo um factor de 0,9. No entanto, teores elevados em chumbo baixam a resistência à tracção dos latões, especialmente a elevadas temperaturas, o que pode provocar, no extremo, o aparecimento de fissuras a quente durante a solidificação das peças fundidas. Deste modo, o teor em chumbo deve ser devidamente seleccionado e não deverá ultrapassar, em todo o caso, os 1,5 %. O chumbo prolonga ainda o tempo de solidificação da liga, o que permite a ocorrência de determinado tipo de defeitos como o rechupe. ^{[2] [8] [11]}

Estanho – Este elemento melhora a resistência à corrosão dos latões e, em particular, a resistência dezincificação. O estanho melhora também, ligeiramente, as propriedades mecânicas dos latões, contudo, em teores demasiado elevados, o estanho pode provocar a fissuração a quente das peças fundidas durante o seu arrefecimento. No caso dos latões para fundição, o teor em estanho não deve ser superior a 0,3 %. ^[2]

Manganês – O manganês melhora significativamente a resistência mecânica dos latões e provoca uma desoxidação eficaz durante a fusão da liga. ^[2]

Níquel – O níquel melhora ligeiramente a resistência à corrosão dos latões, porém, devido ao seu elevado custo, é pouco utilizado nesta função. Em teores compreendidos entre 3 e 4 %, o níquel melhora bastante a resistência mecânica da liga de latão. Quando combinado com o alumínio, o níquel promove o endurecimento do latão por precipitação de aluminetos de níquel, pelo que pode apresentar propriedades interessantes. Contudo, este elemento reduz a maquinabilidade da liga. ^[2]

Silício – O silício, tal como o alumínio, também é um elemento bastante betagéneo, pelo que, a sua presença na liga, torna o latão mais duro e resistente. O silício também é um promotor da boa vazabilidade da liga metálica em questão. Todavia, o silício tem uma elevada tendência para, juntamente com o ferro e o manganês, formar pontos duros, o que é completamente indesejável que aconteça. Assim sendo, o silício é um elemento desaconselhável em latões de fundição e o seu teor não deverá exceder os 0,05 %. ^[2]

Arsénio – O arsénio, em teores baixos, é empregue nos latões antidezincificantes porque promove uma melhoria significativa na resistência à corrosão por dezincificação do latão. Contudo, acima dos 0,2 %, o arsénio provoca a deterioração das propriedades mecânicas do latão. ^[2]

Fósforo – O fósforo, tal como o arsénio, melhora a resistência à dezincificação do latão. ^[2]

Antimónio e Bismuto – Estes dois elementos em conjunto não devem exceder 0,01 % sob pena de deteriorarem as propriedades mecânicas dos latões. ^[2]

Magnésio – É um potente desoxidante do latão e torna a sua coloração mais clara. Apesar disto, dado o seu baixo ponto de ebulição, não é possível manter o magnésio muito tempo no banho e, sendo assim, este elemento só deve ser adicionado um pouco antes do vazamento. ^[2]

Como se pode ver, além do cobre e do zinco, existem outros elementos que quando estão presentes no latão, propositadamente ou não, influenciam significativamente as características da liga. Assim sendo, foram criadas duas fórmulas de cálculo que permitem, em função dos diferentes teores dos elementos de liga presentes, definir, de uma forma mais explícita, as suas características. Essas fórmulas são o teor fictício ou equivalente em zinco e o título fictício em cobre, que são calculados através das expressões 1 e 2, respectivamente: ^[2]

$$(1) \quad \%Zn \text{ equiv} = \%Zn + 10 \times \%Si + 6 \times \%Al + 2 \times \%Sn + \%Pb + 0,9 \times \%Fe + 0,5 \times \%Mn - 1,2 \times \%Ni$$

$$(2) \quad TF (Cu) = \frac{100 \times \%Cu}{(\%Cu + \%Zn + 10 \times \%Si + 6 \times \%Al + 2 \times \%Sn + \%Pb + 0,9 \times \%Fe + 0,5 \times \%Mn - 1,2 \times \%Ni + 2 \times \%Mg)}$$

O título fictício em cobre é um índice muito utilizado para caracterizar a liga de latão através da sua composição química. Obviamente, por tudo aquilo que foi escrito anteriormente, um título fictício em cobre elevado significa uma liga mais dúctil, assim como, um título fictício em cobre baixo traduz-se numa liga mais frágil. Tal pode ser observado na Fig.6. ^[2]

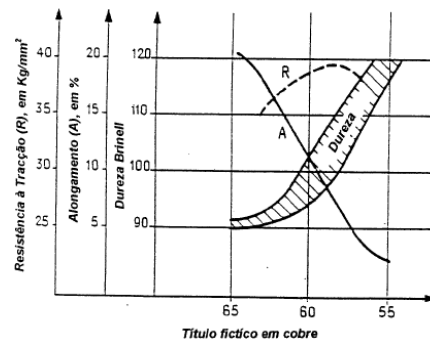


Figura 6 – Diagrama representativo da variação das propriedades mecânicas do latão em função do título fictício em cobre.

Ao nível do título em cobre fictício, a experiência diz que, para um latão para vazamento em coquilha, o título fictício deve estar compreendido entre os 58 e os 61 %, sendo o valor de 60 % considerado o ideal. [2]

No entanto, quando se procura bibliograficamente uma composição química para os latões que se traduza na melhor combinação de propriedades e na menor probabilidade de aparecimento de defeitos, verifica-se uma larga gama de teores sugeridos, o que resulta muitas vezes em contradições de fonte para fonte. Tal, certamente se deverá ao facto de diversas fontes bibliográficas terem datas muito diferentes, assim como proveniências, o que pode significar que cada autor pode ter trabalhado com condições distintas e, desta forma, ter afinado a composição química a seu gosto.

As diversas composições químicas sugeridas estão presentes na Tabela IV.

Tabela IV – Composições químicas para o latão sugeridas por diversas fontes bibliográficas.

	Liga 1 [3]	Liga 2 [5]	Liga 3 [9]	Liga 6C [1]			C85700 [4]	C85800 [4]
				Mínimo	Ideal	Máximo		
Cobre	60 a 62 %	61%	60 a 62 %	59	60	63	61	62
Zinco	35 a 37 %	restante	35 a 37 %	restante	37,75	restante	37	36
Chumbo	< 1,50 %	< 2 %	< 1,50 %	0,75	1	1,25	1	1
Alumínio	0,60 a 0,80 %	0,75 a 1 %	0,60 a 0,80 %	0,1	0,25	0,4	---	---
Estanho	0,20 a 1 %	---	0,8 %	0,5	1	1,25	1	1
Ferro	0,50%	< 1%	0,40 %	---	---	0,5	---	---
Manganês	1,00%	---	1,00 %	---	---	---	---	---
Silício	0,20%	---	0,20 %	---	---	0,1	---	---
Níquel	0,50%	---	0,50 %	---	---	0,5	---	---
Magnésio	---	0,02%	---	---	---	---	---	---

Fazendo uma análise à globalidade dos dados apresentados na Tabela IV, pode-se aferir que existem diversas incoerências que encontram o seu ponto mais relevante no teor em alumínio. O caso do alumínio é muito proeminente porque este é um elemento de liga muito

importante, pelas vantagens e desvantagens que a sua incorporação traz, e, assim sendo, a definição do teor correcto é crucial. Contudo, as referências bibliográficas consultadas não permitem definir com clareza o teor em alumínio concreto porque, se por um lado as ligas 1, 2 e 3 definem um teor que pode ir de 0,6 a 1 %, por outro lado a liga 6C define um teor entre 0,1 e 0,4 %. Adicionado a isto, a bibliografia onde aparecem definidas as ligas C85700 e C85800, não fazendo alusão ao teor de qualquer elemento em específico, menciona que o teor em alumínio deve estar entre 0,15 e 0,35 %, idêntico à liga 6C. Esta bibliografia acrescenta também que teores de alumínio superiores ao máximo definido causam contracções significativas no metal e, como tal, requerem o uso de alimentadores. ^{[1] [3] [4] [5] [9]}

Em dois estudos mais recentes, realizados em latões para fundição em coquilha, foram testadas as propriedades de latões com várias composições diferentes e foram obtidos bons resultados com teores de alumínio nunca superiores a 0,5 % e teores de chumbo a rondar os 0,5 a 0,7 %. ^{[6] [7]}

Apesar dos estudos supracitados apresentarem uma variabilidade muito significativa quanto à melhor composição química a adoptar para um latão de fundição, as bibliografias consultadas permitem, genericamente, retirar as seguintes conclusões:

- I. O título de cobre fictício ideal é de 60 %;
- II. O teor em cobre ideal deve rondar os 61 %;
- III. O alumínio e o chumbo são, pelos factores positivos e negativos que acarretam, os elementos de liga mais importantes;
- IV. O teor de alumínio ideal deve rondar os 0,5 %;
- V. O teor em chumbo ideal deve rondar os 1,2 %;

Estas conclusões são apenas uma “média” das informações consultadas, logo, necessitam de ser corroboradas na prática.

Logicamente que as propriedades mecânicas, tendo em conta que andam de mão dada com a composição química, também apresentam uma variabilidade significativa consoante a bibliografia considerada. Na Tabela V aparecem reunidas as diversas propriedades mecânicas sugeridas pelas bibliografias.

Tabela V – Propriedades mecânicas médias para o latão sugeridas por diversas fontes bibliográficas.

	Liga 1 ^[3]	Liga 3 ^[9]	Liga 4 ^[2]	Liga 6C ^[1]	C85700 ^[4]	C85800 ^[4]
Resistência à tracção	372 MPa	372 MPa	274 a 333 MPa	275 a 310 MPa	345 MPa	379 MPa
Limite elástico	235 MPa	235 MPa	---	96 a 138 MPa	124 MPa	207 MPa
Alongamento	8%	10%	10 a 20 %	15 a 25 %	40%	15%
Dureza Brinell	90 a 120	90 a 120	70 a 80	50 a 75	---	---

No que toca ao tratamento do banho metálico, os latões perdem zinco por volatilização quando o banho se encontra a mais de 900 °C e, também por esta razão, adiciona-se alumínio porque evita a volatilização do zinco. Assim, além da adição do alumínio, a fusão dos latões é bastante simples e não necessita da adição de fluxos de protecção do banho. As diversas matérias-primas são fundidas no forno de indução e depois são transferidas para os fornos de manutenção que alimentam as máquinas de vazamento e, por este motivo, não necessitam de fluxos de protecção do banho.^[4]

2.3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A caracterização da liga de latão foi executada ao nível da composição química, do título fictício em cobre, da quantificação da fase β e da determinação da dureza Brinell.

Para tal, foram retiradas amostras dos fornos de fusão e de todas as máquinas de vazamento utilizando a coquilha que permite recolher as amostras para controlo da composição química. As amostras, depois de recolhidas, para não sofrerem qualquer efeito da solidificação, foram arrefecidas à temperatura ambiente, que é tipo de arrefecimento a que as peças estão sujeitas.

Depois de recolhidas, as amostras foram rectificadas e foi determinada a sua composição química utilizando o espectrómetro da empresa.

Após a análise espectrométrica, as amostras foram cortadas, sensivelmente, a meio e depois foram lixadas e polidas convenientemente, Fig.7.



Figura 7 – Amostras para controlo da composição química.

Para observar a microestrutura, foi utilizado um reagente de ataque composto por 20 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 60 ml de HCl (37%) e 250 ml de etanol (96 %).

As imagens das microestruturas foram obtidas utilizando um software informático que colhia a informação proveniente de um microscópio óptico comum.

A quantificação de fase foi executada, utilizando as imagens das microestruturas adquiridas precedentemente, através do software informático PAQI, que permitiu, através da tratamento da imagem, a quantificação da fase β da liga de latão, Fig.8. Para cada amostra analisada, foram quantificadas um mínimo de 10 imagens, de forma a assegurar um resultado crível.

Ao nível das macrodurezas Brinell, estas foram determinadas usando um durómetro com um indentador HB 30 de 5/750. Para cada amostra fizeram-se um mínimo de 3 indentações, sendo que, em casos mais dúbios, foram executadas 4 ou 5 indentações, de forma a diminuir a dispersão de resultados. As indentações, para incluírem as zonas de solidificação mais rápida, foram feitas ao longo de um diâmetro da amostra.

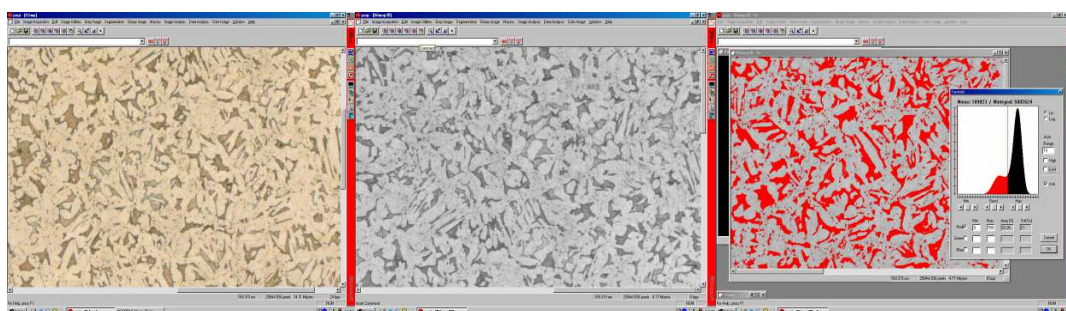


Figura 8 – Sequência de passos efectuados no tratamento das imagens, das microestruturas das amostras de latão, para determinar a quantidade de fase β presente. Software PAQI

As amostras analisadas estão na Tabela VI, onde estão também descritos os tipos de ensaios executados a cada uma delas.

Tabela VI – Amostras analisadas e ensaios efectuados na caracterização da liga de latão.

Amostra	Composição	Microestrutura	Quantificação de fase β	Dureza Brinell	Título Fictício	Observações
	Química				Cobre	
9195	X	X	X	X	X	Carga feita em 08/01/2008
9196	X	X	X	X	X	Carga feita em 08/01/2008
9197	X	X	X	X	X	Carga feita em 08/01/2008
9198	X	X	X	X	X	Carga feita em 08/01/2008
BP 1	X	X	X	X	X	Carga feita em 09/01/2008
BP 2	X	X	X	X	X	Carga feita em 09/01/2008
BP 4	X	X	X	X	X	Carga feita em 09/01/2008
BP 5	X	X	X	X	X	Carga feita em 09/01/2008
BP 6	X	X	X	X	X	Carga feita em 09/01/2008
Gravidade	X	X	X	X	X	Carga feita em 09/01/2008
Poroso		X	X			Peça aleatória com poroso
Fissura		X	X			Peça aleatória com fissuras
8954-1	X	X			X	Carga sem adicionar zinco nem alumínio
8954-2	X	X	X	X	X	Carga sem alumínio
8954-3	X	X	X	X	X	Carga com 2,3 Kg de de alumínio
8954-4	X	X	X	X	X	Carga com 4,6 Kg de de alumínio
8954-5	X	X	X	X	X	Carga com 6,9 Kg de de alumínio
8954-6	X	X	X	X	X	Carga com 12,4 Kg de de alumínio
Copo	X	X			X	Carga não conforme no controlo de afinação de grão
9195 Pb	X	X			X	Carga com valores demasiado elevados em chumbo

BP – Máquina de vazamento por baixa pressão

2.4 RESULTADOS

Os resultados das análises à composição química, da quantificação de fase β , da determinação da dureza Brinell (HB) e do cálculo do título fictício em cobre (TF Cu) para as amostras dos fornos e das máquinas de vazamento, estão reunidos na Tabela VII.

Tabela VII – Resultados dos ensaios efectuados às amostras de latão caracterizadas.

Elemento (%)	CARGAS				MÁQUINAS					
	9195	9196	9197	9198	BP 1	BP 2	BP4	BP 5	BP 6	GRAV
Cu	59,29	59,8	59,79	59,47	59,73	59,68	59,37	59,67	59,41	59,68
Zn	37,93	37,78	37,66	38,19	37,76	37,86	38,09	37,84	37,99	37,82
Pb	1,75	1,46	1,57	1,36	1,55	1,5	1,6	1,53	1,66	1,54
Al	0,67	0,65	0,65	0,67	0,66	0,66	0,65	0,66	0,64	0,66
Fe	0,14	0,12	0,14	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,11	0,12
Mg	0,0013	0,0012	0,0013	0,0012	0,0015	0,0015	0,0039	0,0036	0,0033	0,0013
Mn	0,0004	0,0008	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
Ni	0,052	0,044	0,044	0,038	0,039	0,039	0,038	0,039	0,039	0,039
Si	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Sn	0,13	0,11	0,12	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11
B (ppm)	2,3	2,3	2,34	2,52	2,34	2,34	2,31	2,35	2,31	2,29
% Fase β	55	56,7	57,0	56,3	51,1	52,8	56,3	53,0	53,5	50,1
HB	100	105	103	104	98	103	104	101	101	105
TF Cu	57,4	57,9	57,9	57,6	57,8	57,8	57,5	57,8	57,6	57,8

Como as microestruturas das amostras analisadas eram idênticas, estão aqui duas microestruturas, Fig.9 e Fig.10, que são representativas das restantes.



Figura 9 – Microestrutura da amostra 9195.



Figura 10 – Microestrutura da amostra BP 2.

As diferenças na microestrutura decorrentes de diferentes velocidades de arrefecimento estão expostas na Fig.11.

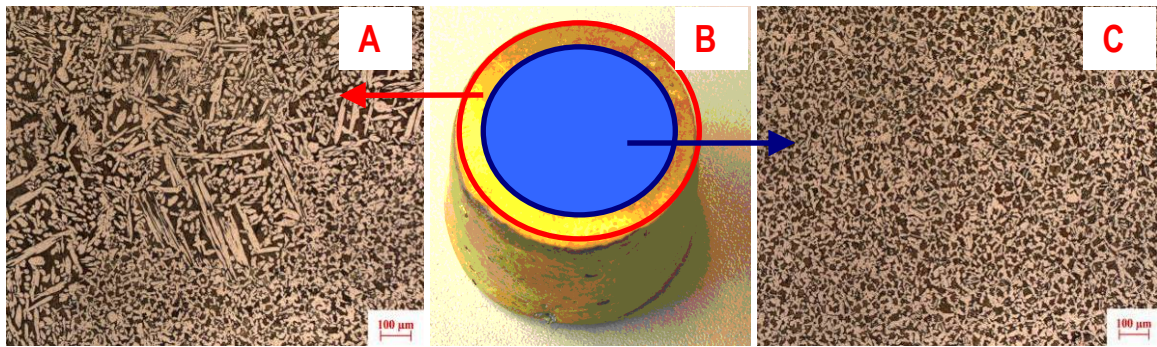


Figura 11 – Diferenças microestruturais entre a periferia e o interior das amostras de latão.
A – Microestrutura periférica. **B** – Amostra representativa. **C** – Microestrutura central.

A análise às microestruturas de algumas amostras com defeitos de fundição estão expostas nas Fig.12 e Fig.13.



Figura 12 – Microestrutura de uma peça com defeito de poroso. Possui 60,7 % de fase β .

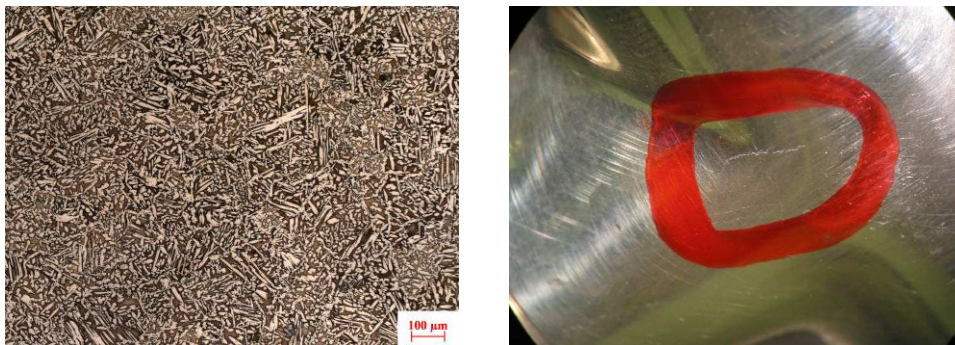


Figura 13 – Microestrutura de uma peça com fissuras. Possui 59,5 % de fase β .

Os resultados das análises à composição química, da quantificação de fase β , da determinação da dureza Brinell (HB) e do cálculo do título fictício em cobre (TF Cu) para as amostras com diferentes composições, estão reunidos na Tabela VIII.

Tabela VIII – Resultados dos ensaios efectuados às amostras de latão com composições diferentes do habitual.

Elemento (%)	CARGAS						Boro baixo	Chumbo alto
	8954-1	8954-2	8954-3	8954-4	8954-5	8954-6		
Cu	66,07	60,88	61,05	61,19	60,88	59,66	59,83	59,01
Zn	31,53	37	36,71	36,5	36,71	37,79	37,47	38,09
Pb	1,82	1,58	1,61	1,59	1,61	1,55	1,72	1,93
Al	0,2	0,18	0,27	0,36	0,45	0,66	0,62	0,62
Fe	0,13	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,13	0,14
Mg	0,0008	0,001	0,0013	0,0016	0,0019	0,0024	0,001	0,0011
Mn	0,0064	0,0063	0,0061	0,0063	0,0061	0,0062	0,007	0,0003
Ni	0,055	0,05	0,05	0,051	0,05	0,049	0,051	0,051
Si	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Sn	0,16	0,15	0,15	0,15	0,15	0,14	0,13	0,13
B (ppm)	1,21	1,9	2,03	2,1	2,28	2,71	1,74	2,24
% Fase β	50,10	24,19	27,87	32,21	36,53	54,17	---	---
HB	---	82	87	84	90	104	---	---
TF Cu	65,4	60,3	60,2	60,1	59,5	57,8	58,0	57,2

A influência de pequenas adições de alumínio na microestrutura do latão estão expressas na Fig.14, através das microestruturas das amostras da série 8954.

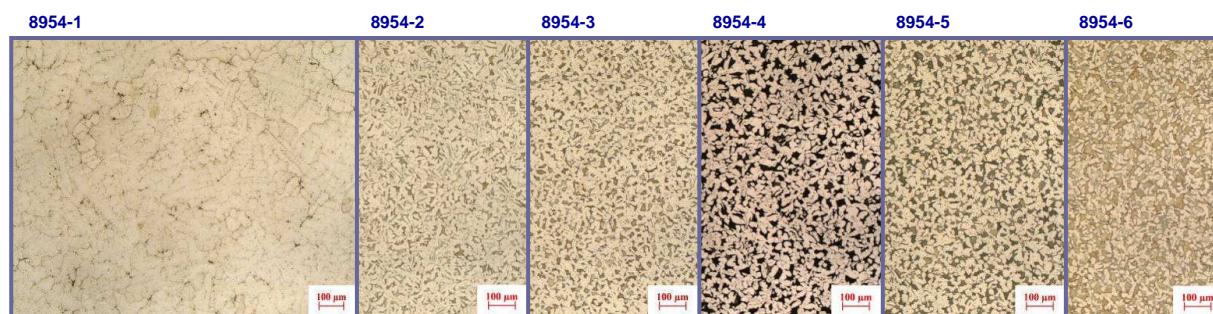


Figura 14 – Evolução da microestrutura do latão com a introdução sequencial de zinco e de alumínio.

A influência de um teor em boro demasiado baixo na microestrutura, relativamente ao normalizado, está presente na Fig.15. Pelo contrário, um teor elevado em chumbo e uma velocidade de arrefecimento rápida pode provocar uma microestrutura igual à da Fig.16.



Figura 15 – Microestrutura da amostra Boro Baixo.



Figura 16 – Microestrutura da amostra chumbo alto.

2.5 DISCUSSÃO

Tal como foi referido, este trabalho visou o estudo da liga de latão utilizada pela GROHE, no sentido de serem feitas optimizações na sua composição e no seu controlo, de modo a diminuir a incidência de determinados defeitos de fundição. Assim, logicamente e tal como as bases do método científico o sugerem, o primeiro passo a tomar deveria ser a caracterização do problema, o que neste caso significa a caracterização da liga. Esta caracterização foi executada a diversas cargas e a todas as máquinas de vazamento, pelo que, desta forma, estará garantida a representatividade deste estudo. Como já se referiu anteriormente, a caracterização baseou-se na análise à composição química, à observação da microestrutura, à quantificação da fase β , à determinação das durezas Brinell e ao cálculo do título fictício em cobre. Estes foram os dados recolhidos e serão estes que se passará a discutir.

Fazendo uma análise geral às amostras das cargas e às amostras das máquinas de vazamento, a primeira impressão é que não existe nenhuma disparidade entre os valores apresentados pelas cargas a sair dos fornos de fusão e aqueles que advêm das máquinas de vazamento, muito pelo contrário, em toda a linha, os valores primam pela homogeneidade. Desta forma, tendo em conta esta homogeneidade, a análise aos dados das cargas e das máquinas será feito na globalidade e não na especificidade, pois, tal seria “chover no molhado”.

Ao nível da composição química, uma das possíveis falhas poderá estar num teor em cobre um pouco baixo, para aquilo que é desejado. O cobre na liga de latão da GROHE varia entre os 59,5 e os 60 %, enquanto diversos autores convergem ao afirmar que 61 % será o valor ideal de cobre para o tipo de latões estudados. O cobre baixo faz com que a liga fique menos dúctil que o normal e, assim, fique mais susceptível a determinados defeitos de fundição. O chumbo, ao contrário do cobre, aparece com valores demasiado elevados (> 1,5 %), o que não é nada desejável devido à grande propensão para a fissuração e para o rechupe que este elemento atribui à liga. O alumínio, na mesma linha do chumbo, também aparece em teores que, porventura, não serão os mais recomendáveis porque estão acima dos 0,5 %, considerados como promotores da melhor conjugação de propriedades na liga. Tudo isto é referido no ponto 2.2 deste trabalho.

O boro, como elemento afinador de grão, aparece com teores inferiores ao que está normalizado internamente pela GROHE, no entanto, não é possível inferir se tal tem um efeito nefasto ou não na produção.

Estas discrepâncias na composição, sobretudo do cobre, do chumbo e do alumínio, relativamente aquilo que é sugerido no ponto 2.2, podem explicar o facto dos valores em termos de quantidade de fase β e de dureza Brinell aparecerem demasiado elevados e do título fictício em cobre aparecer demasiado baixo. Isto acontece porque, certamente, a liga apresenta demasiada fase β , que é promovida pelo baixo cobre, pelo alto chumbo e pelo alto alumínio, o que faz com que a liga fique pouco dúctil, ou seja, menos capaz de resistir, por exemplo, à fissuração a quente. Desta forma, uma correcção da composição da liga deveria passar por uma inversão significativa do que foi descrito e, para tal, fazendo fé na generalidade dos autores consultados, a composição da liga, nos elementos referidos previamente, devia ser alterada para o seguinte:

Cobre – ~ 61 %

Chumbo – ~ 1,2 % (mínimo admitido pela norma GROHE)

Alumínio – ~ 0,5 %

Zinco – Restante

Estas alterações, a realizar-se, teriam, seguramente, como resultado uma modificação do título fictício em cobre para valores entre os 59,5 e os 60 %, uma diminuição da dureza Brinell para valores na ordem dos 80/90 HB e uma quantidade de fase β aproximada aos 45 %. A ideia da diminuição da dureza da liga surge porque, à partida, tornará a liga mais “elástica” e, deste modo, diminui a tendência da liga à fissuração. O aumento da ductilidade da liga, caso seja inerte, no mínimo, é melhor porque uma liga mais macia facilitará o trabalho no lixamento/polimento.

Olhando agora, mais especificamente, para a microestrutura, é de realçar o papel que a velocidade de arrefecimento tem na microestrutura final das amostras e, conseqüentemente, nas peças produzidas. Tal diferença pode ser claramente observada na Fig.11. Nessas imagens, é nítido que a periferia a amostra tem uma microestrutura mais grosseira que a do centro, o que é resultado de uma velocidade de arrefecimento decrescente da periferia para o centro. A este respeito é ainda curioso observar que a microestrutura da peça com fissuras é grosseira, o que é considerado normal na generalidade das peças, e que a microestrutura da peça com poroso é mais fina. A respeito deste último caso, a localização de um ponto quente na zona do poroso, que é a causa mais normal para estes defeitos, potencia uma solidificação mais lenta e, logo, uma microestrutura mais fina. Desta forma, o aparecimento desta

microestrutura mais fina permite concluir que no local do poroso se situa um ponto quente da peça.

Outro ponto interessante de verificar, é a elevada quantidade de fase β presente nas microestruturas das peças defeituosas estudadas. A quantidade de fase β aparece na ordem dos 60 %, o que é significativamente superior aquilo que é registado para as restantes amostras analisadas. Contudo, esta diferença na quantidade de fase β pode ser explicada pela velocidade de arrefecimento, isto porque, se olharmos com atenção para o diagrama de equilíbrio Cu-Zn., pode-se ver que a fase β e β' têm tendência a diminuir à medida que a temperatura diminui. Isto quer dizer que, possivelmente, quanto maior for a velocidade de arrefecimento, maior será a quantidade de fase β presente na liga, pois, não há tempo para uma boa transformação das fases.

Mudando a análise para as amostras com diferentes composições em determinados elementos, é interessante observar alguns pormenores que daqui surgem. Começando pelas amostras da série 8954 (-1 a -6), denota-se que a primeira amostra, a 8954-1, é uma liga que, no diagrama de equilíbrio Cu-Zn, se situa na zona da fase α , pois, não se vislumbra nenhuma fase β na microestrutura da amostra. A fase β aparece logo na amostra 8954-2, consequência do aumento do zinco de, aproximadamente, 31 % para 37 %. O aparecimento de fase β significa que a liga transitou da zona de fase α para a zona de fase $\alpha+\beta$. Como é óbvio, esta alteração, em termos práticos traduz-se num aumento, não apenas da quantidade de fase β , mas também na dureza da liga.

As restantes amostras da série 8954 – 8954-3, 8954-4, 8954-5 e 8954-6 – confirmam que, tal como enunciado no ponto 2.2, o alumínio é um poderoso promotor da fase β e, como tal, o seu incremento na liga, mesmo que diminuto, aumenta a quantidade de fase β e a dureza da liga. Estas conclusões são facilmente dedutíveis através da observação da evolução da microestrutura da liga, da dureza e da quantidade de fase β presente. Tal como se previa, o teor em alumínio tem uma relação de proporcionalidade directa com a quantidade de fase β , que, por sua vez, também o tem com a dureza da liga. Isto, apesar da amostra 8954-4, relativamente à amostra 8954-3, apresentar uma diminuição da dureza, ao invés de um aumento, tal como era esperado. Este valor discordante pode ser resultado de erros associados ao processo de medição da dureza, mas, em todo o caso, não põem em causa as conclusões alcançadas anteriormente.

Do leque de amostras da série 8954, nota-se ainda que, por exemplo, a amostra 8954-3 parece possuir uma microestrutura mais afinada que a amostra 8954-6, apesar do seu menor teor em boro. Tal constatação pode permitir a conclusão que o aumento da fase β diminui o

afinação da liga de latão, contudo, os dados a esse respeito são muito superficiais e, desse modo, tal afirmação não deve ser feita sem antes proceder a uma análise mais aprofundada desta temática.

Na amostra Boro Baixo, Fig.15, que resulta de uma amostra de controlo de afinação de grão não conforme, constata-se que a liga desta amostra não está afinada porque os grãos da fase β são gigantescos, quando comparados com as microestruturas afinadas. O facto da liga não estar afinada, decididamente, dever-se-á ao facto do teor em boro se encontrar bastante baixo, na ordem dos 1,7 ppm, já que os outros elementos químicos estão presentes nos seus valores normais. Este facto permite, levemente, deduzir, que a liga com um teor em boro na ordem dos 1,7 ppm não se encontra devidamente afinada.

A amostra Chumbo Alto, Fig.16, originária de uma carga por rectificar em termos químicos, apresenta uma microestrutura singular e muito diferente das demais. A explicação mais verosímil para esta diferença pode estar, uma vez mais, na composição química da liga e numa velocidade de arrefecimento muito elevada. Se atentarmos na composição do cobre, do zinco e do chumbo, verificamos que os teores nestes elementos estão fora do usual. O cobre encontra-se demasiado baixo, o zinco, pelo contrário, demasiado alto e o chumbo também demasiado alto, o que se traduz no título fictício em cobre mais baixo deste trabalho. Estas diferenças, e o facto da amostra ter sido sujeita a um rápido arrefecimento, empurram a liga, no diagrama de equilíbrio, para a zona da fase β . E aqui é que poderá estar o ónus da questão. Isto quer dizer que a liga, com todas estas diferenças, deverá estar a solidificar muito perto, ou mesmo na zona da fase β , o que se justifica pelo facto de os grãos estarem todos atacados e apresentarem uma multiplicidade de colorações, tal como aparecem atacados os grãos de fase β nas microestruturas mais comuns do latão estudado neste trabalho. Isto quer dizer que, a composição química utilizada na GROHE posiciona a liga de latão muito perto da zona de fase β , o que não é nada desejável.

3 – ALTERAÇÃO À COMPOSIÇÃO QUÍMICA

3.1 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

De forma a tentar diminuir a incidência de determinados defeitos na liga, cuja proveniência poderia estar relacionada com a composição da liga, efectuou-se algumas alterações na liga que foram:

1. Aumento do teor em cobre para um valor a rondar os 60,5 %.
2. Diminuição do teor em chumbo para teores a rondar os 1,4 %.
3. Diminuição do teor em alumínio para os 0,5 %.
4. Aumento do teor em boro de forma a aproximá-lo dos 3 ppm.

Estas alterações surgiram pela comparação feita entre os resultados verificados na primeira caracterização da liga e as bibliografias consultadas, que foram supracitadas neste trabalho. Desta comparação, concluiu-se que a quantidade de fase β era superior ao aconselhado, que o título fictício em cobre estava bem abaixo dos 60 % considerados ideais, que os valores de dureza Brinell estavam acima do referenciado e que determinados elementos, como o cobre, o alumínio e o chumbo, não estavam presentes nos teores considerados mais adequados.

Deste modo, as alterações introduzidas têm como objectivo o aumento do título fictício em cobre, para valores mais próximos dos 60 %, a diminuição da quantidade de fase β , para valores a rondar os 45 %, e a diminuição da dureza Brinell, para perto dos 90 HB.

A caracterização da liga, após as alterações referidas, foi feita utilizando os mesmos métodos que foram utilizados para a caracterização da liga original, no ponto 2. As amostras caracterizadas são as que estão descritas na Tabela IX.

Tabela IX – Amostras estudadas e ensaios realizados na caracterização das alterações à liga.

Amostra	Composição	Microestrutura	Quantificação	Dureza	Título Fictício	Observações
	Química		de fase β	Brinell	Cobre	
9454	X	X	X	X	X	Carga feita em 28/01/2008
9457	X	X	X	X	X	Carga feita em 28/01/2008
9466	X	X	X	X	X	Carga feita em 29/01/2008
9470	X	X	X	X	X	Carga feita em 29/01/2008
BP 1	X	X	X	X	X	Carga feita em 28/01/2008
BP 2	X	X	X	X	X	Carga feita em 28/01/2008
BP 3	X	X	X	X	X	Carga feita em 28/01/2008
BP 4	X	X	X	X	X	Carga feita em 28/01/2008
BP 5	X	X	X	X	X	Carga feita em 28/01/2008
BP 6	X	X	X	X	X	Carga feita em 28/01/2008
Gravidade	X	X	X	X	X	Carga feita em 28/01/2008

3.2 RESULTADOS

Os resultados das análises à composição química, da quantificação de fase β , da determinação da dureza Brinell (HB) e do cálculo do título fictício em cobre (TF Cu) para as amostras dos fornos e das máquinas de vazamento, após as alterações à composição química, estão reunidos na Tabela X.

Tabela X – Resultados dos ensaios efectuados às amostras caracterizadas na alteração à liga.

Elemento (%)	CARGAS				MÁQUINAS						
	9454	9457	9466	9470	BP 1	BP 2	BP 3	BP4	BP 5	BP 6	GRAV
Cu	60,44	60,69	60,57	60,23	59,81	59,93	60,13	59,98	59,98	60,06	60,15
Zn	37,24	37,14	37,13	37,5	37,91	37,78	37,56	37,7	37,7	37,63	37,52
Pb	1,48	1,38	1,47	1,4	1,46	1,46	1,48	1,48	1,5	1,5	1,5
Al	0,52	0,51	0,47	0,54	0,5	0,51	0,51	0,51	0,5	0,48	0,51
Fe	0,13	0,1	0,13	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,13
Mg	0,0011	0,0017	0,001	0,001	0,0014	0,0013	0,0013	0,0015	0,0013	0,0012	0,0012
Mn	0,0001	0,0002	0,0016	0,0008	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
Ni	0,047	0,04	0,048	0,045	0,046	0,044	0,047	0,045	0,045	0,044	0,046
Si	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Sn	0,12	0,1	0,13	0,11	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
B (ppm)	2,47	2,86	2,54	2,57	2,56	2,52	2,45	2,47	2,48	2,11	2,56
% Fase β	47,83	44,49	44,65	47,71	47,55	48,59	46,37	48,84	48,06	43,89	45,72
HB	95	97	92	95	93	94	92	94	101	100	98
TF Cu	58,9	59,2	59,2	58,7	58,4	58,4	58,6	58,5	58,5	58,7	58,7

As microestruturas da Fig.17 e da Fig.18 são representativas das restantes microestruturas das amostras referenciadas na Tabela X.



Figura 17 – Microestrutura da amostra 9466.



Figura 18 – Microestrutura da amostra BP 3.

3.3 DISCUSSÃO

A alteração à composição da liga de latão não foi alcançada em toda a sua plenitude, se tivermos em conta os valores para os diferentes elementos que nos propusemos alterar durante a metodologia experimental. Isto porque, apesar do cobre nos fornos de fusão rondar os 60,5 % propostos, os valores de cobre nas máquinas andam apenas na ordem dos 60 %. O chumbo aparece quase sempre com teores superiores a 1,4 % e muito próximos dos 1,5 %. Contudo, no caso do alumínio foi possível mantê-lo no ponto desejado, ou seja, junto dos 0,5 %. Estas diferenças, apesar de não serem vitais, são significativas porque a composição da liga não evoluiu tanto quanto se queria.

Estas alterações, apesar de terem ficado a meio caminho do ambicionado, confirmam tudo aquilo que foi sendo dito ao longo deste trabalho. Isto é: pequenas alterações em determinados elementos químicos implicam uma modificação significativa na quantidade de fase β e nas propriedades mecânicas da liga. Tal, está bem expresso na quantidade de fase β , que transitou de valores na ordem dos 54 % para valores na casa dos 47 %, e na dureza que diminuiu, na generalidade, de valores superiores a 100 HB, para valores inferiores a 100 HB.

Ao nível das melhorias nos defeitos, sobretudo nas fissuras, observou-se, nos primeiros dias, logo após a alteração, uma diminuição na sua incidência, mas que se foi perdendo devido, sobretudo, ao facto destas alterações não terem sido sustentadas, principalmente ao nível do chumbo, que subiu devido à ruptura de stock de uma das matérias-primas. Outro dos problemas na quantificação das melhorias tem a ver com a dificuldade em determinar se a causa de determinado defeito foi da liga ou não. Isto acontece porque o processo de vazamento tem associadas a si muitas variáveis que vão desde a máquina ao operador, passando até pelo design da coquilha e do tipo de peça que se pretende fundir.

Todas estas variáveis, associadas ao facto da empresa não possuir um sistema de rastreabilidade dos defeitos até à fundição, de maneira a situar uma determinada peça defeituosa a uma máquina de vazamento e a uma hora específica, torna muito difícil a determinação cabal da origem dos defeitos.

No entanto, durante o mês de Março foi possível implementar de forma mais constante as alterações à liga pretendidas e, fazendo uso da amostragem feita pelo controlo da qualidade à saída da fundição, foi possível verificar que, ao nível das peças defeituosas com fissuras, houve uma redução significativa nas peças encontradas.

4 – PONTOS DUROS NA AFINAÇÃO DA LIGA DE LATÃO

4.1 AFINAÇÃO DAS LIGAS DE LATÃO

A afinação dos latões refere-se ao tratamento do banho metálico, através da adição de um elemento à liga, com o propósito de diminuir o tamanho de grão da liga metálica. A afinação de grão promove um grão mais pequeno e mais fino, Fig.19, o que se traduz numa melhoria significativa das propriedades mecânicas da liga (tensão de rotura e resistência à fadiga), assim como, numa melhor aptidão do latão ao polimento. Na sequência do que foi referido atrás, um grão fino, melhorando a resistência mecânica a quente das peças, diminui significativamente a probabilidade de aparecimento de fissuras – um grave defeito de fundição – durante a solidificação de peças de geometria complexa. [2]

A afinação por adição de elementos de liga pode funcionar por três mecanismos distintos. O primeiro mecanismo é a inoculação, em que a partícula dá origem a um novo núcleo, contudo, para este efeito, a partícula tem que estar presente no banho metálico bem antes do banho atingir a sua temperatura de liquidus. Os outros dois mecanismos estão presentes durante a solidificação da liga ou, por outras palavras, bem abaixo da temperatura de liquidus. O segundo mecanismo é a inibição de crescimento através do sobrearrefecimento, processo em que o soluto se acumula na interface sólido/líquido fazendo com que a composição desça abaixo do equilíbrio. A terceira possibilidade é a inibição de crescimento através da adsorção do elemento de soluto na frente de solidificação sólido/líquido e da quebra das dendrites formadas. É discutível qual dos três mecanismos intervém na afinação do grão. [10]

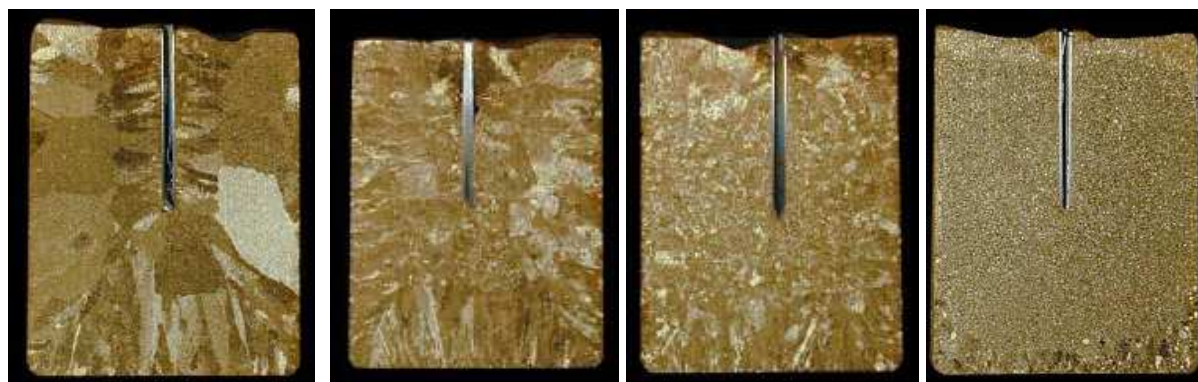


Figura 19 – Evolução da afinação da liga em macroestruturas.

Existem muitos elementos referenciados para afinação de ligas de cobre, tais como o zircônio, o ferro, o boro, o fósforo, o magnésio, o cério, etc, que adicionados individualmente ou em conjunto com outros, promovem a diminuição do tamanho de grão das ligas metálicas. Contudo, no caso particular dos latões bifásicos, o ferro, o boro e o zircônio foram os que demonstraram serem mais eficazes. O ferro revelou eficácia apenas para teores superiores a 1 %. O zircônio mostrou-se interessante quando adicionado juntamente com o boro. Já o boro é considerado o melhor afinador de grão para as ligas isentas de ferro. No entanto, o boro juntamente com o ferro pode produzir pontos duros nas peças para teores em ferro superiores a 0,05 %.^[10]

No caso específico do latão, algumas experiências evidenciaram que os outros elementos de liga também têm influência na afinação de grão, tal como pode ser visto nas seguintes conclusões a que um estudo chegou:

1. O estanho reduz a quantidade de boro necessário a uma boa afinação. Com 0,3 % de estanho a quantidade de boro necessária passa de 260 ppm para 30 ppm.^[10]
2. O alumínio tem um efeito significativo no tamanho de grão.^[10]
3. As adições de chumbo também promovem a afinação, mesmo após a adição de boro.^[10]
4. A afinação de grão, com os três elementos de liga supracitados, pode ser alcançado com apenas 10 ppm de boro.^[10]

No que concerne à influência da taxa de arrefecimento na afinação do grão, foi demonstrado que tal parâmetro não tem nenhum papel no tamanho de grão obtido.^[10]

4.2 PONTOS DUROS

Os pontos duros são compostos intermetálicos que, possuindo uma dureza superior à liga metálica mãe, produzem caudas de cometa durante o processo de polimento das peças fabricadas. Como se pode supor, os pontos duros e as caudas de cometa são inestéticos e, como tal, são considerados defeitos de fabrico, Fig.20. Deste modo, toda e qualquer peça que apresente tal defeito é considerada sucata e deve voltar ao início do processo, ou seja, à fusão.

Na GROHE, os pontos duros são classificados como inclusões que podem incluir, além dos pontos duros, areias de macho, pequenos restos de escória, etc.

Como já se disse, os pontos duros são compostos intermetálicos usualmente ricos em ferro, que se pensa serem constituídos por partículas de boreto de ferro formadas devido à reacção entre boro e o ferro, ambos presentes na liga. Sendo aqui que reside o ónus da questão porque, se o ferro aparece na liga como um elemento residual – não é adicionado propositadamente, resulta de contaminações das matérias-primas –, já o boro é um elemento importantíssimo na liga porque é ele o elemento afinador da liga de latão, tal como se viu no ponto anterior. Assim sendo, é vital que o boro esteja sempre presente e que o esteja em quantidades que permitam a melhor afinação de grão possível. Assim, como é lógico, a quantidade de boro a adicionar é essencial, já que, quanto maior a quantidade adicionada, por um lado maior será a afinação da liga, mas, por outro lado, maior será a probabilidade de termos pontos duros. Logo, o objectivo deste trabalho experimental é encontrar quais as quantidades críticas de boro e ferro que podemos ter na liga sem correr o risco de formar pontos duros.

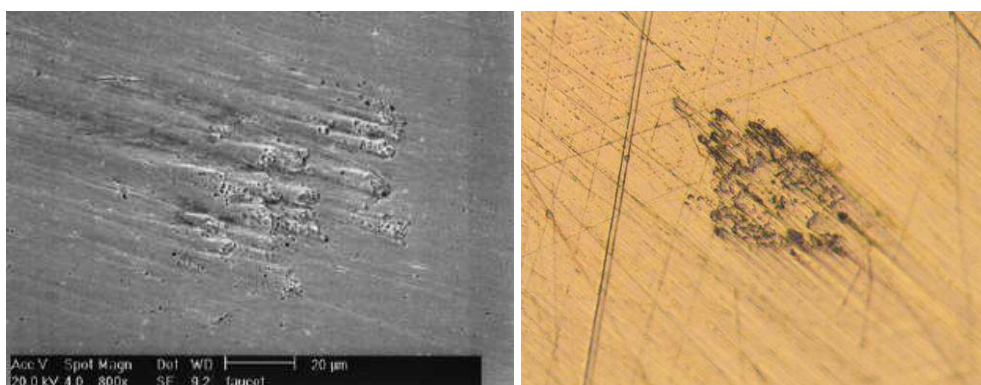


Figura 20 – Exemplos de pontos duros.

4.2.1 ORIGEM DOS PONTOS DUROS

A formação de pontos duros em ligas de cobre e zinco tem sido objecto de investigação desde há algum tempo atrás. Os primeiros estudos datam da década de 40 do século passado e reportam-se mais especificamente aos chamados bronzes de manganês. Os bronzes de manganês são endurecidos por finos e complexos precipitados, que são compostos por alumínio, ferro e manganês, que ficam distribuídos na matriz $\alpha+\beta$. Originalmente, pensou-se que os pontos duros se formassem devido à segregação e crescimento destes precipitados por causa do excesso de ferro, da pobre qualidade da sucata e do processamento do banho metálico. Estes pontos duros eram de grandes dimensões, na ordem dos 3 mm de diâmetro, mas podiam ser reduzidos mantendo uma elevada temperatura de estágio do banho metálico,

coisa que, em último caso, também é efectuada na GROHE. A remoção ou diminuição dos pontos duros foi explicada por uma provável dissolução dos precipitados endurecedores. ^[10]

Mais tarde, foi confirmado que o silício também desempenha um papel fundamental na formação dos pontos duros, não só nos bronzes de manganês, mas também nos latões 60:40. Estes pontos duros, quando analisados em termos de composição química, demonstraram conter elementos em grande quantidade de ferro, silício, alumínio e cobre. Juntamente com os anteriores elementos, também se descobriram outros, em menor quantidade, como o boro e o manganês. No entanto, o silício está, à partida, posto de parte no caso da GROHE porque este elemento, segundo as análises do espectrómetro, apenas aparece em teores reduzidíssimos (~0,001%). ^{[10] [12]}

Tal como já se disse anteriormente, o boro pode formar os seus próprios pontos duros combinando-se com o ferro em baixas concentrações. Isto porque, verificou-se que, à medida que o teor em boro e ferro vai aumentando, os pontos duros crescem largamente e tornam-se esféricos. Estas partículas, formadas bem acima da temperatura de liquidus devido à reacção do boro, do silício e do ferro, crescem à medida que a temperatura diminui. ^{[10] [13]}

As investigações mais recentes atestaram que a adição de ferro a uma liga de latão afinada, para concentrações superiores a 0,06 %, resultaram na formação de “agulhas” intermetálicas de boreto de ferro na estrutura metálica. Pelo contrário, a adição de grandes quantidades de boro, até 0,012 %, para teores em ferro muito baixos (< 0,055 %), não conduz à formação de pontos duros. De forma surpreendente, ficou também evidenciado que o boro proporciona a melhor afinação da liga metálica para teores de 200 ppm, após este valor, o tamanho de grão aumenta ao invés de diminuir. Como é lógico, após a formação dos pontos duros, estes vêm a sua fracção volúmica aumentar caso se aumente o teor em boro ou em ferro. ^[10]

Relativamente à morfologia dos pontos duros, foram identificadas duas morfologias distintas: finas partículas e agulhas, Fig.21. Estas partículas aparecem em conjunto nas regiões intergranulares. ^[10]

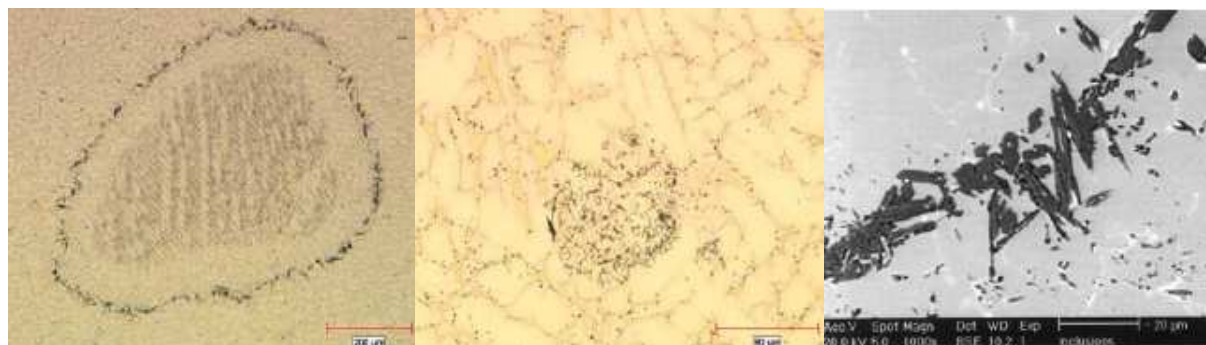


Figura 21 – Diferentes morfologias dos pontos duros.

Em termos de microdureza, os pontos duros apresentam em média uma microdureza na ordem dos 980 HK, enquanto que a matriz metálica tem uma microdureza de 120 HK. ^[10]

O efeito do estanho, do boro e do ferro na formação de pontos duros foi estudado e os autores chegaram à conclusão que os pontos duros formam-se, nas ligas de latão estudadas, a partir de um teor crítico em ferro de 0,05 %, quando afinadas com boro à temperatura de 980 °C. Nesta linha, ficou ainda comprovado que em lingotes, com um teor médio em ferro de 0,02 %, a formação de pontos duros não é observada, independentemente da quantidade de boro adicionada. ^[10]

O efeito do ferro na formação dos pontos duros, em muito se deverá à sua fraca solubilidade no cobre. A solubilidade do ferro no cobre puro líquido é dependente da temperatura e apenas se dá por completo acima dos 1300 °C. No caso das ligas de cobre, em especial o latão 60:40, a solubilidade do ferro é similar à alcançada no cobre puro, sendo de 1,5 % a 1020 °C e de 0,04 % a 950 °C. Isto proporciona que o ferro, quando presente em teores superiores ao limite de solubilidade, precipite na liga ao invés de incorporar-se nesta. Este factor, pode explicar o porquê de diversas evidências demonstrarem que a presença de ferro no banho, no seu estado livre, causa a formação de pontos duros por si só, sem a intervenção do boro. Uma das provas deste facto é a descoberta que, embora a maior parte das partículas possuam elevados teores em boro e ferro, existem algumas partículas que eram apenas compostas por ferro. ^{[10] [12]}

Tais circunstâncias devem alertar para um cuidado suplementar no controlo do banho porque devem ser evitadas as contaminações com ferro, que podem adivir, sobretudo, da utilização de matérias-primas com elevados teores em ferro e da utilização de ferramentas de trabalho férreas. No caso da contaminação com ferro se dar, deve-se então dar temperatura e tempo suficiente para uma correcta e completa dissolução do ferro livre introduzido no banho metálico. ^[10]

O estudo referido acrescenta ainda que o ferro envolvido na formação dos pontos duros se encontra na sua forma livre. Esta conclusão advém do facto do ferro dissolvido na matriz metálica se manter inalterado, mesmo após a formação dos pontos duros. ^[10]

Ao nível da distribuição do boro e do ferro pelas partículas nefastas, verificou-se que esta não era uniforme ao longo da partícula. Os resultados demonstraram um diferencial de composição dos limites até ao centro, com o ferro a ter uma concentração muito superior nas extremidades que no centro. Ao contrário do ferro, o boro possui uma maior concentração no interior que nas extremidades, Fig.22. ^[10]

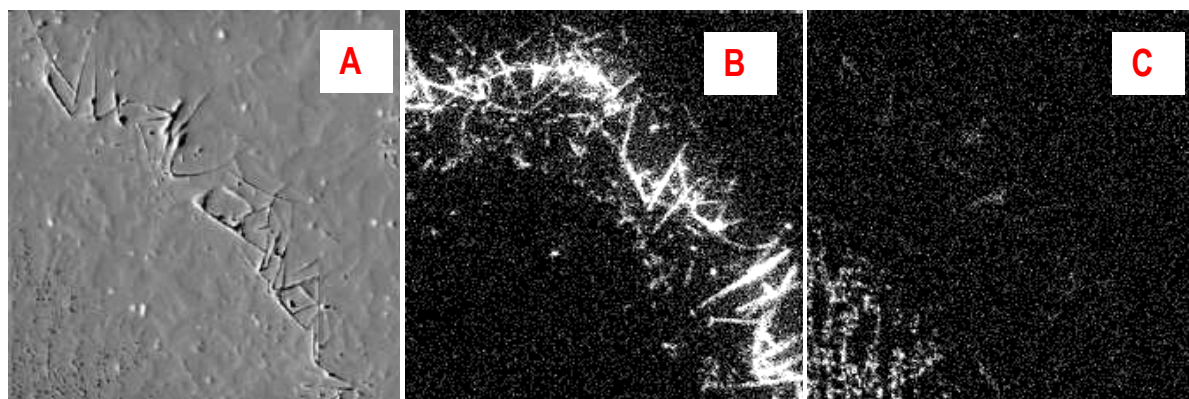


Figura 22 – Mapeamento do ferro e do boro num ponto duro.
A – Imagem normal. B – Mapeamento do ferro. C – Mapeamento do boro.

Ao nível do estanho, os resultados evidenciaram que a variação do teor em estanho de 0,3 % para 1,0 % não influencia em nada a formação de pontos duros. Assim sendo, ficou confirmado que o estanho não é um elemento importante na formação de pontos duros, já que o teor crítico em ferro, para o qual se dá a formação de pontos duros, mantém-se exactamente igual. ^[10]

4.3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Esta metodologia experimental tem como objectivo o estudo da influência do ferro e do boro, não só na formação de pontos duros, mas também na afinação do grão da liga metálica de latão. Assim, para testar a influência destes elementos foram feitas diversas amostras através da adição de distintos teores em ferro e em boro a uma liga de composição igual à que é usualmente utilizada na GROHE.

Para tal, foram feitos dois vazamentos, que se iniciaram com cerca de 2,0 kg de latão oriundos directamente dos fornos de fusão da GROHE, aos quais se foram juntando,

sequencialmente, boro ou ferro. As diferentes adições de ferro e boro estão expressas na Tabela XI.

Tabela XI – Características das amostras estudadas.

Amostra	Boro		Ferro		Temperatura Vazamento (°C)
	Adição (g)	Teor final teórico (ppm)	Adição (g)	Teor final teórico (%)	
2.1	---	2,5	---	0,11	1000
2.2	0,2	3,5	---	0,11	980
2.3	0,3	5,0	---	0,11	985
2.4	1,0	10,0	---	0,11	980
2.5	2,0	20,0	---	0,11	990
2.6	4,0	40,0	---	0,11	990
3.1	---	2,5	---	0,11	1000
3.2	---	2,5	7,2	0,30	980
3.3	0,5	5,0	---	0,30	980
3.4	2,0	15,0	---	0,30	970
3.5	5,0	40,0	---	0,30	990

A respeito disto há ainda a salientar o facto das adições de boro terem sido feitas através de uma liga Cu-2%B e, como tal, a quantidade adicionada ser referente à totalidade, ou seja, aos 2 % de boro mais os 98 % de cobre. O ferro foi adicionado na forma de limalha de aço de baixo carbono e, tal como o boro, aqui o peso também representa a totalidade da massa adicionada, embora, no caso do ferro, se tenha considerado que a limalha de aço era composta por 100 % de ferro, o que na realidade não é bem verdade.

Outro aspecto importante ao nível das quantidades adicionadas tem a ver com a capacidade de recuperação dos elementos adicionados. Assim, como bibliograficamente estava definido que, tanto para o ferro como para o boro, a recuperação era apenas de cerca de 50 % da adicionada, então introduziu-se o dobro da quantidade estequiométrica necessária para ambos os elementos. Isto faz com que a adição efectuada, em termos reais e em qualquer dos casos, represente o dobro daquela que é considerada na coluna do teor final teórico.^[10]

O procedimento para a obtenção das amostras foi simples e incluía os seguintes passos principais:

1. Fusão da liga inicial.
2. Medição da temperatura.
3. Retirar amostra para coquilha de cobre.
4. Adição da quantidade de boro ou ferro desejada.
5. Agitação do banho metálico.
6. Estágio de homogeneização nunca inferior a 15 minutos.

7. Agitação do banho metálico.
8. Medição da temperatura.
9. Retirar amostra para coquilha de cobre.

Os passos 4 a 9 eram cíclicos e eram repetidos sempre que se fazia uma nova adição de ferro ou boro ao banho metálico. A tudo isto, ainda há a realçar o facto de serem adicionados frequentemente pequenos bocados de latão para compensar a retirada das amostras e as perdas de zinco por volatilização.

As amostras retiradas foram, primeiramente, caracterizadas em termos de composição química, utilizando o espectrómetro da GROHE, e, após isto, as amostras foram lixadas e polidas para observação microscópica.

4.3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PONTOS DUROS EM SEM E EDS

De forma a caracterizar os pontos duros encontrados nas amostras de latão anteriores, foram feitas análises num SEM e EDS. As análises foram executadas, de forma representativa, à amostra 2.5 e à amostra 3.5. Para manter a mesma representatividade, foram observados e estudados dois pontos duros com morfologias diferentes, mas que representam a totalidade da diversidade de partículas encontradas.

A análise consistiu na obtenção de imagens normais, mas com elevadas ampliações, na detecção dos elementos presentes em determinadas zonas específicas dos pontos duros e no mapeamento de determinados elementos como o cobre, o zinco, o chumbo, o alumínio e o ferro.

4.4 RESULTADOS

Os resultados da espectrometria às amostras analisadas neste capítulo podem ser vistos na Tabela XII, assim como, a indicação se foram visíveis ou não pontos duros nas zonas observadas.

Tabela XII – Resultados das amostras estudadas.

Elemento (%)	AMOSTRAS										
	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5
Cu	60,22	60,10	60,23	60,31	60,77	60,92	60,38	60,73	60,66	60,92	61,31
Zn	37,33	37,45	37,30	37,21	36,76	36,60	37,11	36,79	36,81	36,56	36,20
Pb	1,50	1,51	1,53	1,55	1,53	1,55	1,51	1,50	1,55	1,53	1,51
Al	0,62	0,61	0,60	0,61	0,61	0,61	0,65	0,65	0,64	0,64	0,64
Fe	0,13	0,13	0,13	0,13	0,12	0,12	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13
Mg	0,0011	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0011	0,0010	0,0010	0,0010	0,0009
Mn	0,0002	0,0003	0,0003	0,0003	0,0004	0,0003	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002
Ni	0,047	0,046	0,046	0,046	0,047	0,046	0,046	0,047	0,046	0,046	0,046
Si	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Sn	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
B (ppm)	2,27	2,28	2,25	2,31	3,32	3,11	2,30	2,24	2,17	3,99	15,99
Pontos duros	NÃO	NÃO	SIM	SIM	SIM	SIM	NÃO	NÃO	NÃO	SIM	SIM

A composição química pormenorizada destas amostras pode ser observada no ponto A.4, nas Tabelas A.XVIII e A.XIX.

As imagens de alguns dos pontos duros detectados nas amostras estudadas podem ser observados na Fig.23 e na Fig.24.

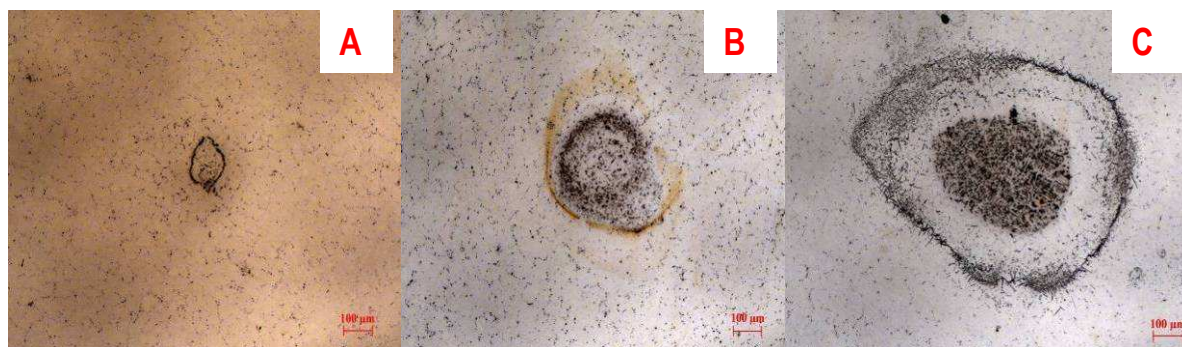


Figura 23 – Imagens dos pontos duros presentes nas amostras analisadas. A – Amostra 2.3. B – Amostra 2.4. C – Amostra 2.5.

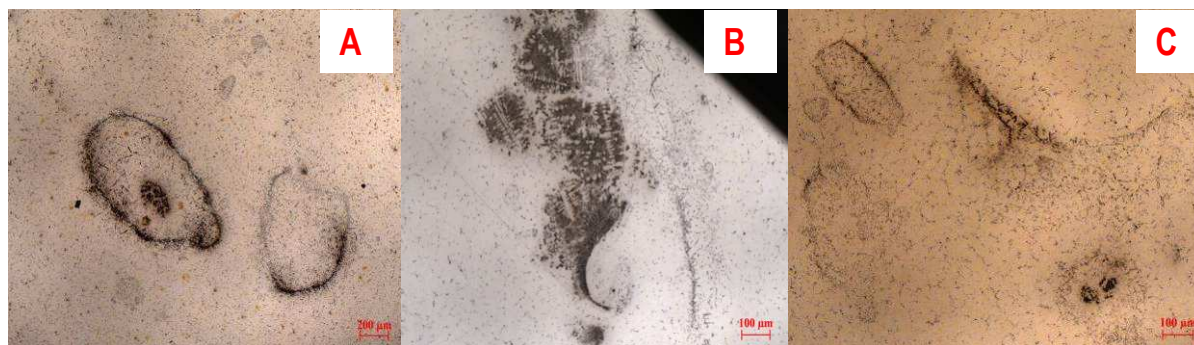


Figura 24 – Imagens dos pontos duros presentes nas amostras analisadas. A – Amostra 2.6. B – Amostra 3.4. C – Amostra 3.5.

Para que pudesse ser feita uma comparação visual da evolução do tamanho de grão com o incremento do teor em boro, foram montadas as imagens das microestruturas das amostras da série 2. Tal é visível na Fig.25.

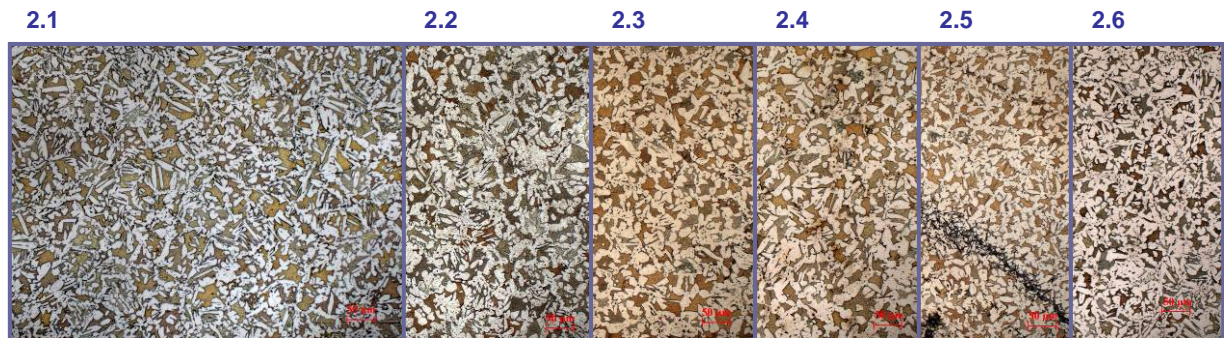


Figura 25 – Evolução das microestruturas das amostras da série 2.

O que foi feito para as amostras da série 2, também o foi para as amostras da série 3. O resultado está expresso na Fig.26.

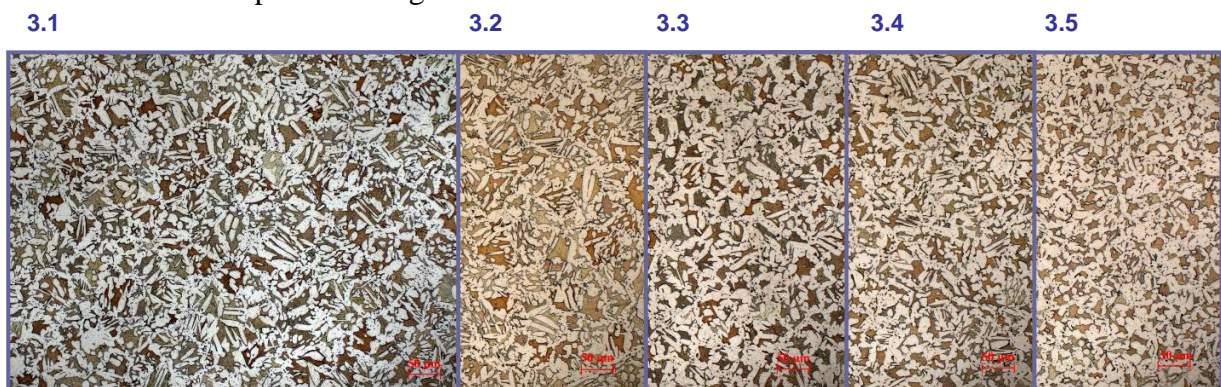


Figura 26 – Evolução das microestruturas das amostras da série 3.

4.4.1 RESULTADOS SEM E EDS

As imagens recolhidas através do SEM, de um ponto duro da amostra 2.5, estão presentes na Fig.27.

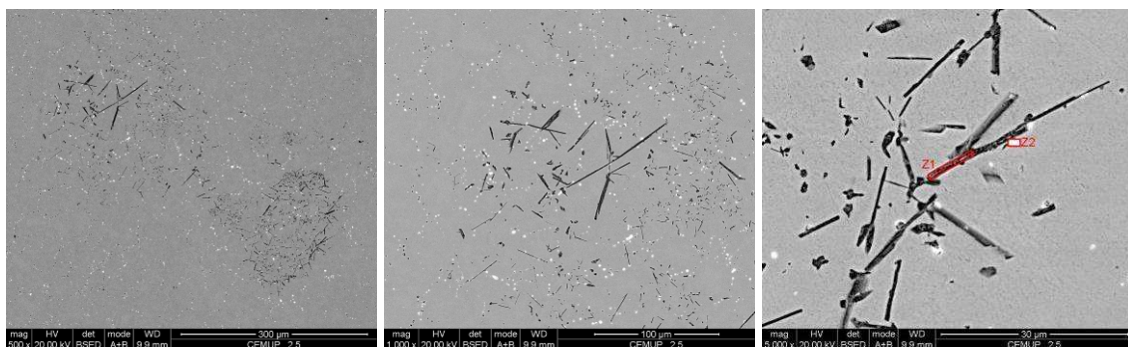


Figura 27 – Imagens de um ponto duro da amostra 2.5 com diferentes ampliações.

Com o EDS que está anexado ao SEM foi ainda possível retirar o espectro com os elementos detectados em diferentes zonas da amostra 2.5. Os resultados dessa análise estão presentes na Fig.28.

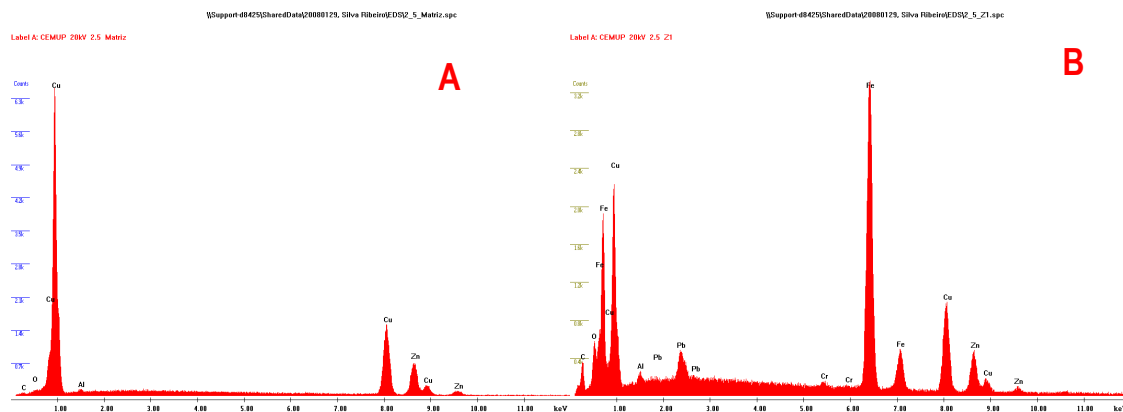


Figura 28 – Composição química de diferentes zonas da amostra 2.5 obtidas por EDS.
A – Matriz da amostra. B – Z1 (Figura 27).

No SEM foi ainda possível fazer o mapeamento de determinados elementos químicos presentes na zona que estávamos a analisar. A zona em causa está representada na Fig.29, o mapeamento do ferro e do chumbo estão nas Fig.30 e 31, respectivamente. A sobreposição dos mapeamentos do cobre, zinco e ferro estão na Fig.32. No ponto A.3 estão as restantes.

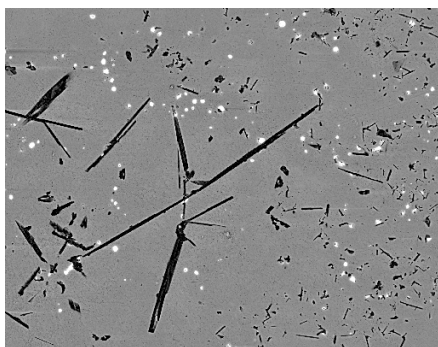


Figura 29 – Imagem normal SEM de uma zona de um ponto duro da amostra 2.5.

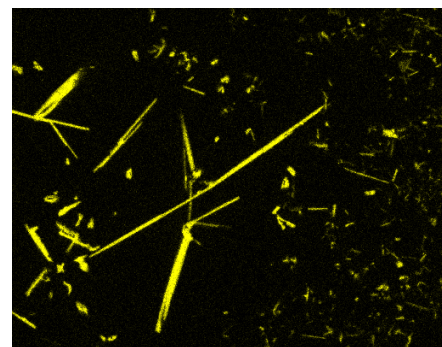


Figura 30 – Mapeamento do ferro na mesma zona da Figura 29.

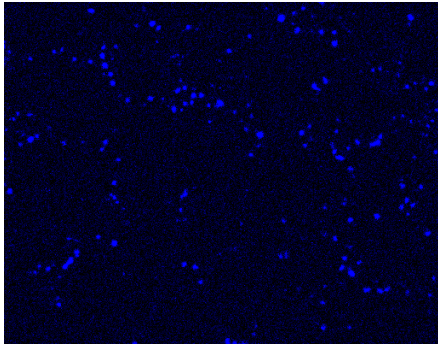


Figura 31 – Mapeamento do chumbo na mesma zona da Figura 29.

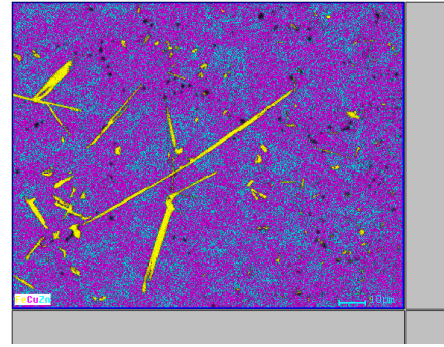


Figura 32 – Sobreposição do mapeamento do cobre, zinco e ferro na mesma zona da Figura 29.

Da amostra 3.5 foram também recolhidas imagens SEM, de um ponto duro com uma morfologia diferente daquele que foi observado na amostra 2.5. As imagens SEM estão presentes na Fig.33 e na Fig.34.

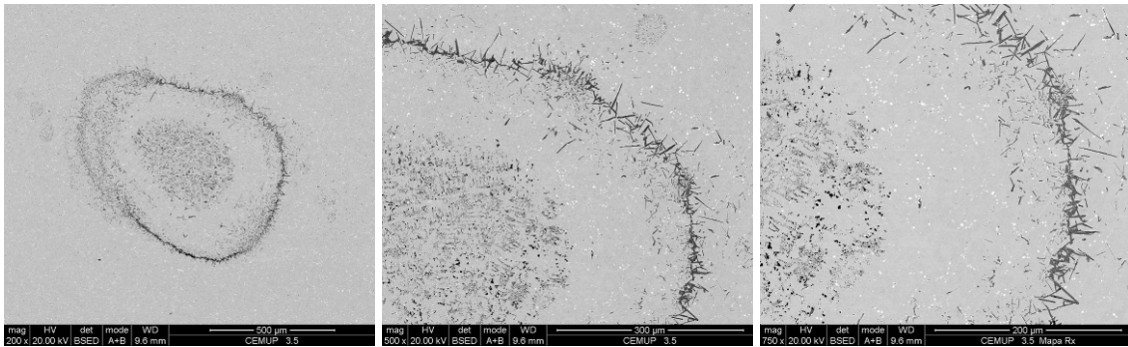


Figura 33 – Imagens com diferentes ampliações de um ponto duro presente na amostra 3.5.

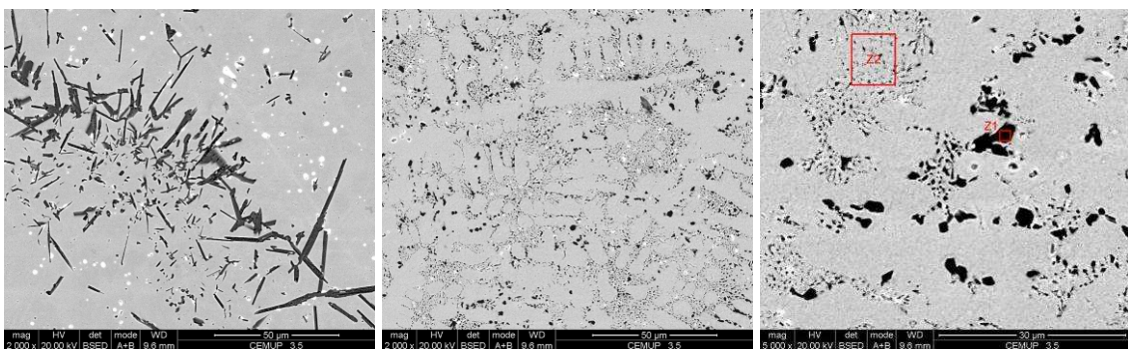


Figura 34 – Imagens com diferentes ampliações do mesmo ponto duro da Figura 33.

Para a amostra 3.5 os resultados das análises realizadas em EDS estão presentes na Fig.35.

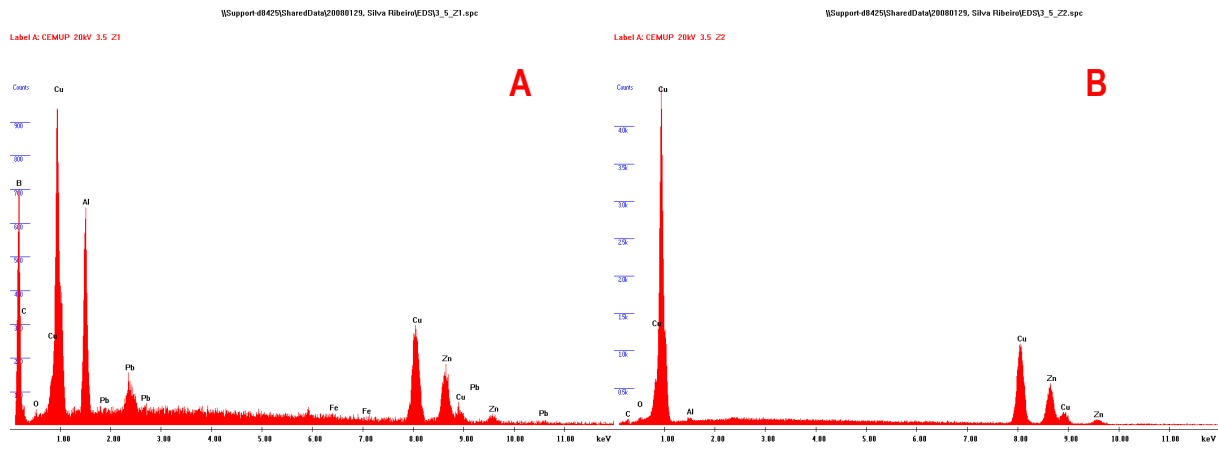


Figura 35 – Composição química de diferentes zonas da amostra 3.5 obtidas por EDS. **A** – Z1 (Figura 34). **B** – Z2 (Figura 34).

Quanto ao mapeamento de diversos elementos químicos, este também foi realizado para a amostra 3.5 e podem ser visíveis nas figuras seguintes. Na Fig.36 está representado a imagem normal onde foi feito o mapeamento, na Fig.37 está representado o mapeamento do ferro, na Fig.38 está representado o mapeamento do alumínio e na Fig.39 está a sobreposição dos mapeamentos feitos ao cobre, zinco e ferro. No ponto A.4 estão as restantes.

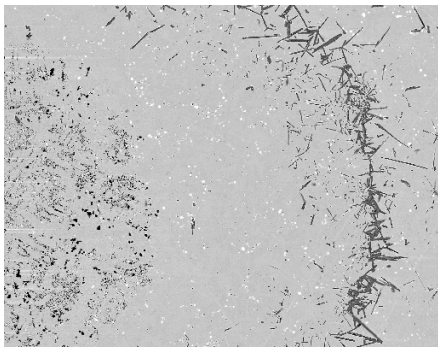


Figura 36 – Imagem normal SEM de um ponto duro da amostra 3.5.

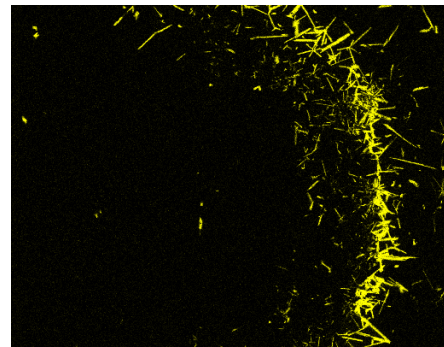


Figura 37 – Mapeamento do ferro na mesma zona da Figura 36.

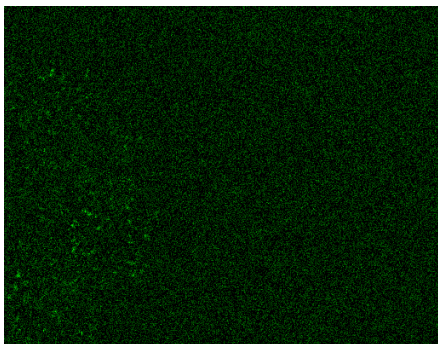


Figura 38 – Mapeamento do alumínio na mesma zona da Figura 36.

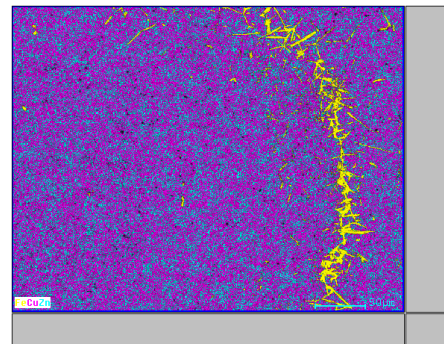


Figura 39 – Sobreposição do mapeamento do cobre, zinco e ferro na mesma zona da Figura 36.

4.5 DISCUSSÃO

Nesta experiência foi possível, da mesma forma como foi conseguido nas diversas referências bibliográficas consultadas e que foram referidas no ponto 4.2, a formação de pontos duros através do aumento sequencial de boro e ferro à liga usualmente utilizada na GROHE. Foi também possível verificar de forma cabal a relação directa que existe entre o boro e os pontos duros. Isto porque, como se esperava, nas amostras do vazamento 2, o boro levou, para teores mais baixos, ao aparecimento de pequenos pontos duros (amostra 2.3), que, com o aumento gradual do teor presente, tornaram-se cada vez maiores, mais numerosos e com uma morfologia marcadamente distinta. Daqui resulta a confirmação, do que foi explanado no ponto 4.2, de que o boro tem uma influência extremamente grande no aparecimento dos pontos duros.

A influência do ferro, que se pretendia estudar com o vazamento 3, não foi tão explícita quanto a do boro. Neste caso particular, esperava-se que a amostra 3.3, com, teoricamente, 0,30 % de ferro e 5 ppm de boro, apresentasse mais pontos duros que a amostra 2.3, que possuía o mesmo teor em boro. No entanto, a amostra 3.3, não só não apresentou mais pontos duros, como não foram observados nenhuns pontos duros na área estudada. Tal circunstância, pode ter-se devido ao facto da área analisada ser pequena ou de terem ocorrido fenómenos de dissolução, ou falta dela, nas amostras estudadas. Caso a dissolução, principalmente, do boro tenha sido deficiente no caso da amostra 2.3, pode ter levado ao aparecimento de pontos duros precocemente, por ter promovido concentrações de boro elevadas, localizadas pontualmente na liga. Contudo, o facto de nas amostras seguintes os pontos duros terem crescido, em número e em tamanho, afasta um pouco esta hipótese. Portanto, a principal hipótese é o facto de o ferro não se ter dissolvido nas amostras analisadas, tal como atestam os resultados químicos. Deste modo, ao nível do ferro, são necessárias mais experiências para verificar o seu real impacto na formação de pontos duros. Apesar de tudo, o elevado número e tamanho dos pontos duros encontrados nas amostras 3.4 e 3.5, leva a crer que o ferro também tem um papel activo na formação destas partículas.

Ao nível da morfologia apresentada, é possível observar que, mais uma vez, as bibliografias consultadas, referenciadas no ponto 4.2, foram corroboradas. Os pontos duros formados neste trabalho também apresentam duas morfologias distintas: agulhas e glóbulos escuros. Já a morfologia dos agregados destas partículas parecem evoluir com o aumento do teor em boro. Para teores baixos de boro, como são exemplo as amostras 2.3 e 2.4, as partículas parecem agregarem-se, à primeira vista, aleatoriamente em pequenos núcleos de

agulhas e partículas esféricas. Para teores de boro mais elevados, por exemplo as amostras 2.5 e 2.6, os agregados parecem progredir para uma estrutura tipo “ovo estrelado”, onde as agulhas formam uma orla periférica em volta de um núcleo composto pelos glóbulos escuros. Em todo o caso, isto não impede que, nas amostras com elevados teores em boro, ambos os tipos de agregados estejam presentes, como no caso das amostras 2.6 e 3.5. Depois, ainda existem algumas mais originais, como o caso presente na amostra 3.4.

Uma particularidade que sobressai das microestruturas não atacadas das amostras com pontos duros é que se nota muito bem a distribuição do chumbo nas zonas intergranulares. O chumbo, que se encontra presente na forma de pequenas partículas escuras, está distribuído pela matriz da amostra e que, observado com maior atenção, parece definir as fases α e β presentes nas microestruturas do latão. Isto, mais uma vez, parece corroborar referências bibliografias do ponto 2.2, já que estas referem, tal como pode ser observado na Fig.31, que o chumbo se distribui pelas juntas de grão.

Ao nível da evolução do tamanho de grão, com o aumento do teor em boro, é possível vislumbrar, a partir das Fig.25 e 26, uma diminuição do tamanho de grão desde a amostra menos rica em boro até à amostra mais rica em boro. Este facto, apesar de não ser quantificável, permite concluir que o boro tem de facto influência no tamanho de grão e que o aumento do seu teor provoca uma diminuição no tamanho de grão.

Apesar de tudo, o objectivo de definir com alguma precisão os teores críticos de ferro e boro, para os quais se dá o aparecimento de pontos duros, não foi atingido com a precisão esperada. Isto porque, nenhuma das técnicas de análise de composição química utilizada se revelou eficiente na determinação do boro na liga. As análises do espectrómetro da GROHE, mostraram-se muito variáveis e com uma elevadíssima dispersão dos resultados, tal como pode ser observado no ponto A.6, em anexo. Desta forma, não é possível confiar nos resultados fornecidos pelo espectrómetro da GROHE, sobretudo, para o ferro e para o boro, mesmo tendo em consideração a atenuante que estes poderiam estar mais concentrados localmente. Devido a isto, decidiu-se fazer análises à composição química de diversas amostras num outro equipamento de análise química, de forma a verificar se os resultados do espectrómetro da GROHE são fiáveis. Os resultados destas análises serão discutidos adiante neste trabalho.

Apesar da detecção do boro não ser muito precisa, é legítimo afirmar que o aparecimento de boro dá-se para teores muito baixos, que poderão andar muito próximos dos 5 ppm. Assim sendo, fica provado que não é seguro ultrapassar os 3,5 ppm, limite máximo da norma GROHE, sob risco do aparecimento de defeitos nas peças produzidas.

4.5.1 ANÁLISES SEM E EDS

Das imagens conseguidas através do SEM, surge como primeira constatação a evidência que os pontos duros são, na sua maioria, constituídos essencialmente por ferro no seu estado livre. Ou seja, mesmo não sendo esta a técnica ideal para a detecção de boro, fica, em todo o caso, afastada a hipótese dos pontos duros serem compostos de boro e ferro, na forma de boreto de ferro. No entanto, comprovado pela análise ao ponto duro da amostra 3.5, Figs.34 a 37, fica claro que o boro e o ferro estão, independentemente, presentes. O ferro está presente maioritariamente nas agulhas da orla periférica, ao contrário do boro, que está presente nos glóbulos escuros no centro do agregado. Isto, mais uma vez, corrobora o que foi dito no ponto 4.2 e aquilo que está expresso na Fig.22.

Relativamente aos outros elementos presentes na liga, o mapeamento dos elementos cobre, zinco, chumbo e alumínio, iliba todos excepto o último. O alumínio, que no ponto duro da amostra 2.5 parece não ter qualquer papel activo, no caso da amostra 3.5, aparece mais localizado na zona central, exactamente onde também aparece o boro, Fig.38. Por enquanto, não existe qualquer explicação para este facto, dado que, nenhuma das bibliografias consultadas aborda directamente a ligação entre o alumínio e a formação dos pontos duros.

As análises químicas feitas em SEM revelaram, contudo, uma particularidade que até então não tinha sido abordada por nenhuma bibliografia consultada: a presença do oxigénio nos pontos duros estudados na amostra 3.5, Fig.35B. Isto é bastante curioso e interessante se observarmos a Fig.40 e a Fig.41, onde estão representadas algumas estruturas de ligas de cobre com diversos teores em oxigénio.

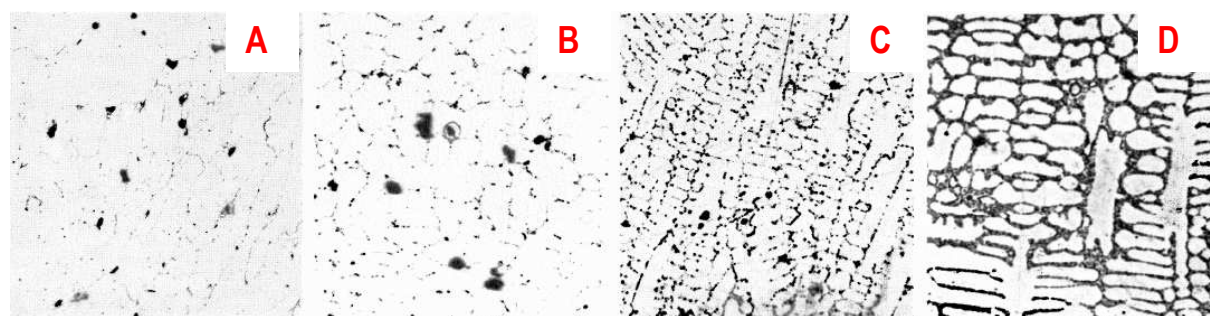


Figura 40 – Microestruturas de ligas de cobre com diferentes teores em oxigénio. Estruturas apenas polidas.
A – 0,024 %. B – 0,05 %. C – 0,09 %. D – 0,18 %.

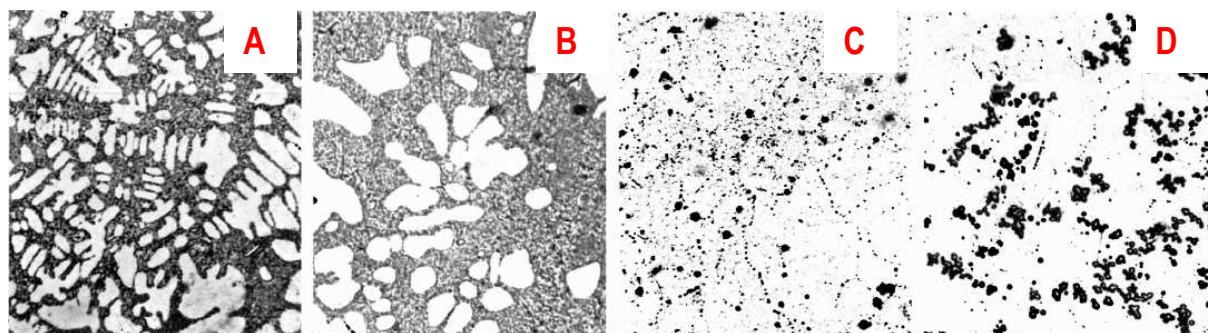


Figura 41 – Microestruturas de ligas de cobre com diferentes teores em oxigénio. Estruturas apenas polidas.
A – 0,23 %. **B** – 0,32 %. **C** – 0,44 %. **D** – 0,50 %.

Olhando para estas estruturas, é inegável a semelhança entre as dendrites aqui presentes e aquelas que aparecem no interior das partículas estudadas na amostra 3.5. Isto é ainda mais semelhante se atentarmos que ambas as estruturas têm esta aparência sem serem atacadas, ou seja, resultam apenas e só do polimento tradicional.

Esta semelhança entre as microestruturas permite deduzir que o oxigénio terá alguma influência na formação dos pontos duros, pelo menos quando temos o boro presente em elevadas concentrações. Não há, que se conheça, qualquer explicação lógica para este facto e os estudos desenvolvidos neste trabalho não permitem ir mais longe do que esta simples constatação. Contudo, estudos futuros sobre esta temática devem ter em conta o papel que o oxigénio pode ter na formação destas partículas indesejáveis.

4.5.2 ORIGEM DOS PONTOS DUROS

No que concerne à origem dos pontos duros, continua sem haver muitas certezas a esse nível. O que se sabe é que, tanto o boro, como o ferro, são ambos elementos pouco solúveis na liga de latão. Ao que se acrescenta o facto do boro, à semelhança do silício, mas em teores muito inferiores, reduzir ainda mais a solubilidade do ferro. Ou seja, o aumento do teor em boro na liga incrementa e promove tanto a precipitação de boro, como a precipitação de ferro. O ferro precipita, maioritariamente, na forma de agulhas, enquanto o boro precipita na forma de glóbulos escuros. Estas partículas de boro caracterizam-se por uma elevada dureza, o que não deixa de ser natural já que o boro é bastante duro e, em determinados casos, é empregue na obtenção de materiais tão duros quanto o diamante.

É, contudo, interessante observar que nas partículas em forma de “ovo estrelado” parece existir uma certa relação atracção/repulsão entre as partículas de boro e de ferro, tal como, por exemplo, o planeta Saturno e a sua cintura de asteróides. Este exemplo permite também opinar se as ligações entre o ferro e o boro, tal como no caso dos planetas, serão ligações de origem magnética ao invés de química. Isto porque, o ferro parece ter uma forte

tendência em se deslocar para muito perto do boro, mas nunca se combina com este, mantendo mesmo uma certa distância. A este facto, acrescenta-se ainda a forte natureza magnética do ferro e o facto de, pelos dados discutidos atrás, o oxigénio também demonstrar ter um papel activo na formação destas partículas. Apesar de tudo, dada a complexidade deste tema, é impossível aprofundá-lo mais, pelo que terá que ficar para outro trabalho o desvendar do mistério que ainda envolve a origem dos pontos duros.

Como colorário deste trabalho fica a certeza que deve ser promovida a utilização de matérias-primas, mais propriamente o lingote, com baixos teores em ferro e que o teor em boro não deve ser inserido em teores superiores aqueles que estão padronizados pela norma GROHE.

5 – A AFINAÇÃO DA LIGA E A ANÁLISE TÉRMICA

5.1 CONTROLO DA AFINAÇÃO DA LIGA POR ANÁLISE TÉRMICA

A base da análise térmica é a detecção de várias reacções como as transformações de fase, precipitações, etc., através da identificação de pontos de inflexão nas curvas de arrefecimento. Na solidificação de uma qualquer liga metálica existe sempre a nucleação e o seu crescimento, que são eventos que marcam a solidificação de qualquer metal. A nucleação necessita de uma força condutora que tem de ser fornecida pelo sistema e que, num banho normal, é obtida através do subarrefecimento. Deste modo, se se registar a temperatura do banho durante a solidificação, verifica-se que a temperatura do banho irá descer momentaneamente abaixo da temperatura de liquidus e regressar, logo em seguida, de novo à temperatura de equilíbrio. Este processo, conhecido como subarrefecimento, é muito pequeno, sendo no caso das ligas de alumínio na ordem dos 3-4 °C e menor que 1 °C para as ligas de cobre. A partir do momento que os grãos se formam, eles começam logo a crescer como grãos independentes. O calor libertado durante o crescimento de fase, devido à libertação do calor latente de solidificação, aumenta a temperatura do restante banho até à temperatura de equilíbrio. Este efeito é conhecido como recalescência. Após isto, continua o crescimento regular de fase, mas não é formado mais nenhum grão devido ao subarrefecimento. ^[10]

É possível, por outros mecanismos, como a quebra de dendrites, subarrefecimento constitucional, etc., ir buscar força para a nucleação de novos grãos durante a solidificação. Contudo, estes mecanismos não podem ser registados em curvas temperatura vs tempo. ^[10]

O propósito da afinação de grão é introduzir intencionalmente grãos no banho metálico. Logo, quando é feita a adição do elemento afinador de grão, o subarrefecimento não é observado porque os núcleos começarão a crescer à medida que a temperatura de crescimento de fase é alcançada. Assim sendo, a recalescência também não acontece. ^[10]

A observação da reacção de liquidus na curva temperatura vs tempo, durante a solidificação, pode indicar se a adição é eficiente a proporcionar núcleos para a afinação de grão. Dois exemplos de curvas são mostradas nas Fig.42, que ilustram a curva de solidificação na zona de liquidus para dois latões, um com afinador de grão e o outro sem afinador. No segundo gráfico, estão as curvas derivadas das curvas apresentadas no primeiro gráfico. Como se pode ver, poderá ser bastante difícil identificar o subarrefecimento dado que, nas ligas de cobre, ele é muito baixo e pouco expressivo no gráfico. As primeiras

derivadas podem identificar o subarrefecimento muito mais claramente, como se pode ver na Fig.42B. A análise é feita ao comportamento da primeira derivada. Se a curva cruzar o eixo positivo das abcissas, então existe subarrefecimento e, como tal, é muito provável que a amostra possua grãos grandes. Pelo contrário, se a curva não cruzar o eixo das abcissas, então não existe subarrefecimento e a amostra analisada tem uma estrutura fina. ^[10]

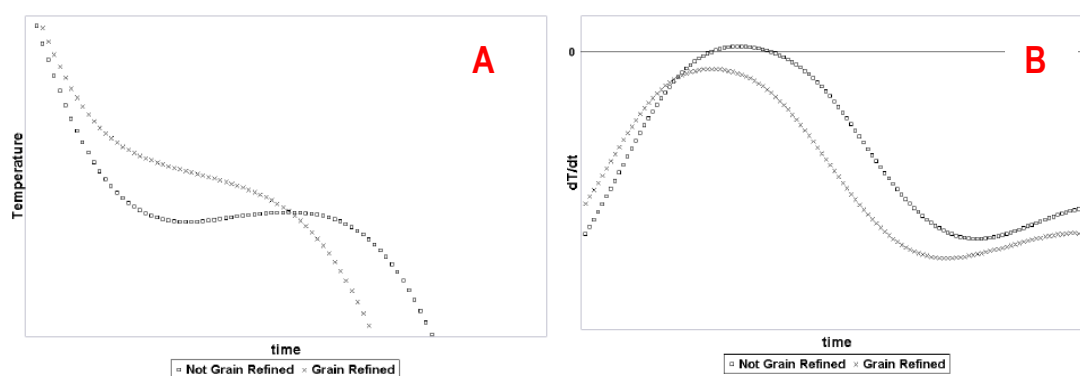


Figura 42 – Curvas utilizadas na análise térmica para determinação da afinação da liga de latão.
A - Curva T vs t. **B** - Curva dT/dt vs t.

Um estudo recente sobre este tema concluiu ainda o seguinte:

1. O método de análise térmica é eficaz na identificação da afinação de grão no latão; ^[10]
2. Este método pode ser utilizado como um processo de controlo nas fundições que procederem à afinação da liga de latão. ^[10]
3. O método não é influenciado por avaliações empiricamente qualitativas, feitas, frequentemente, por operadores não especializados. ^[10]
4. A análise térmica não pode ser utilizada para identificar pontos duros. ^[10]

5.2 EQUIPAMENTO ANÁLISE TÉRMICA DA GROHE

O controlo da afinação do grão por análise térmica foi experimentada neste trabalho recorrendo a um equipamento que a GROHE possuía inactivo nos seus laboratórios. O equipamento permite registar a temperatura de uma amostra de latão durante a sua solidificação. Para tal, faz uso de um molde em areia de macho, a que se chama cartucho, a um dispositivo móvel com 2 termopares e a um software que analisa os dados recolhidos nos termopares.

O procedimento do equipamento de análise térmica baseia-se no seguinte:

1. Recolha de uma amostra da liga, que se faz vazando algum metal líquido para dentro de um cartucho.
2. O equipamento regista as temperaturas em intervalos de 0,1 s, até alcançar a temperatura de 579 °C, temperatura para a qual o equipamento pára de registar temperaturas.
3. Ao mesmo tempo que regista as temperaturas, o equipamento traça um gráfico temperatura vs tempo e calcula, para cada temperatura registada, a 1ª, 2ª e 3ª derivada das curvas, Fig.43. No gráfico aparece uma curva vermelha e outra verde que correspondem aos dados obtidos nos dois termopares, ou seja, a curva vermelha diz respeito a um termopar e a curva verde diz respeito ao outro termopar.

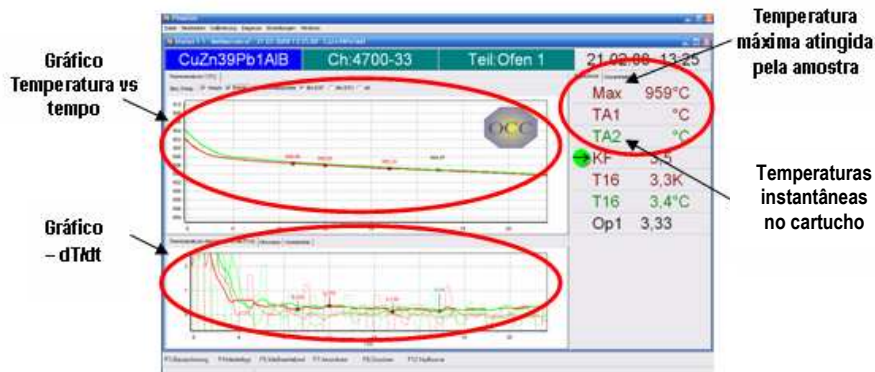


Figura 43 – Significado das variáveis utilizadas pelo software de análise térmica.

4. A análise dos dados registados, de forma a obter um valor que traduza a afinação da liga, é feita da seguinte forma:
 - a. O software procura, em ambas as curvas, o primeiro ponto com a 1ª derivada, aproximadamente, igual a 1 ($-dT/dt \sim 1$) e regista as temperaturas correspondentes a estes pontos;
 - b. Depois, avança, exactamente, 10 s e regista as temperaturas destes segundos pontos;
 - c. Após isto, calcula a diferença de temperatura entre os dois pontos registados, subtraindo as primeiras temperaturas registadas em a) pelas segundas temperaturas determinadas em b);

- d. A variação das temperaturas aparece na interface do software associado à variável T16, que apresenta uma coloração vermelha ou verde consoante a curva a que faça referência, Fig.44;



Figura 44 – Significado das variáveis utilizadas pelo software de análise térmica.

- e. Após isto, o software utiliza os dois valores de T16 e calcula a média entre ambos, apresentando o resultado associado à variável Op1, que também aparece na interface do software, Fig.49;
- f. O cálculo do valor de KF é feito através da equação 3, que toma em consideração a temperatura máxima (Tmax) e a média dos valores de T16 (Op1), Fig.45:



Figura 45 – Significado das variáveis utilizadas pelo software de análise térmica.

$$(3) \quad KF = -6,61995614448 + 0,939417520663 \times Op1 + 0,00000757494 \times Tmax^2$$

- g. Por definição, o software admite que um valor de KF superior ou igual a 2,5 ($KF \geq 2,5$) corresponde a uma boa afinação da liga de latão. Deste modo, anexado ao valor de KF aparece sempre um sinal com uma seta que classifica

o valor obtido, Fig.46. Se o sinal apresentar um fundo vermelho, significa que a liga possui um KF muito baixo ($KF < 1,5$), o que se traduz numa afinação inaceitável; se o sinal apresentar um fundo amarelo, tal indica que o valor do KF continua baixo ($1,5 \leq KF < 2,5$) e que a liga possui uma afinação satisfatória, mas não boa; se o sinal apresentar um fundo verde, então isso traduz-se num valor de KF alto ($KF > 2,5$) e numa liga com uma afinação correcta e adequada;

Ergebnisse		Gesamtdaten		
Max	959°C	Max	955°C	A
TA1	°C	TA1	°C	
TA2	°C	TA2	°C	
→ KF	3,5	↘ KF	2,2	
T16	3,3K	T16	2,0K	
T16	3,4°C	T16	2,2°C	
Op1	3,33	Op1	2,08	

Ergebnisse		Gesamtdaten		
Max	919°C	Max	919°C	C
TA1	°C	TA1	°C	
TA2	°C	TA2	°C	
↓ KF	1,1	↓ KF	1,1	
T16	1,4K	T16	1,4K	
T16	1,4°C	T16	1,4°C	
Op1	1,41	Op1	1,41	

Figura 46 – Avaliação qualitativa do estado de afinação da liga consoante o valor da variável KF.
A – Boa afinação. B – Razoável afinação. C – Má afinação.

5.3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Para testar a eficiência do equipamento, fez-se alguns testes, na carga 9795, com teores sequencialmente crescentes em boro e alumínio. Isto porque, o boro é o principal catalizador da afinação de grão da liga de latão utilizada na GROHE e, como tal, uma análise à afinação de grão teria que ser feita analisando a influência do boro. A variação do alumínio surge porque a liga de alumínio adicionada possui um teor significativo em boro.

Através dos dados recolhidos pelo equipamento de análise térmica, foi ainda feita uma avaliação à afinação de grão utilizando a teoria desenvolvida na introdução teórica. Para tal, calculou-se a primeira derivada (dT/dt) em cada ponto da curva temperatura vs tempo através do declive, utilizando a equação 4.

$$4) \quad m = (y_2 - y_1) / (x_2 - x_1)$$

A avaliação à afinação de grão foi também feita através das amostras de controlo de afinação de grão, em forma de copo, que a GROHE utiliza e que são referidas no ponto 1.2 deste trabalho.

Por fim, analisou-se ainda a microestrutura das amostras no sentido de verificar se é possível identificar a evolução do tamanho de grão.

5.4 RESULTADOS

Os resultados obtidos durante esta experiência são apresentados na Tabela XIII. Nesta tabela está presente a composição química das amostras, os valores registados pelas principais variáveis do software e a avaliação à afinação da liga utilizando os dois métodos referidos.

Tabela XIII – Resultados das análises à afinação das amostras estudadas.

	9795-1	9795-2	9795-3	9795-4	9795-5
Cu	59,77	59,63	59,66	59,88	59,81
Zn	38,08	38,22	38,09	37,68	37,74
Pb	1,62	1,64	1,63	1,71	1,61
Al	0,18	0,18	0,29	0,39	0,5
B	2,2	2,35	2,78	2,8	3
Tmax	919	937	963	974	959
Op1	1,41	1,96	3,3	3,12	3,33
KF	1,1	1,9	3,5	3,5	3,5
Afinação KF	Vermelho	Amarelo	Verde	Verde	Verde
Afinação $dT/dt < 0^1$	N/OK	N/OK	N/OK	N/OK	OK
Afinação pelo Copo	OK	OK	OK	OK	OK

¹ – Os valores da derivada estão disponíveis no ponto A.5 dos anexos na Tabela A.XVII.

A evolução das microestruturas ao longo das amostras da série 9795 pode ser observada na Fig.47.

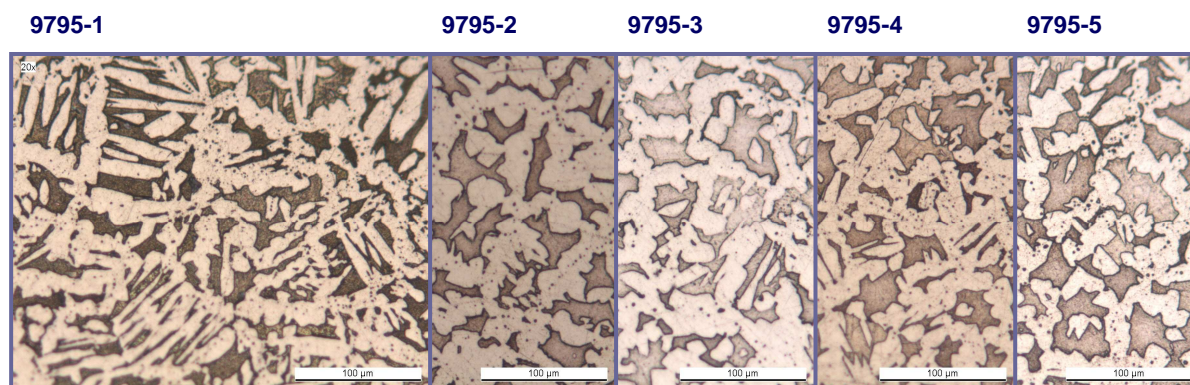


Figura 47 – Microestruturas das amostras da série 9795.

5.5 DISCUSSÃO

Em primeiro lugar, olhando para o modo como o software determina o valor de KF, não parece correcto que esta variável esteja dependente da temperatura máxima porque ela depende da forma como o operador retira a amostra. Isto porque, se o operador aquecer bem a colher antes de retirar a amostra, então, a temperatura máxima será maior, mas se, pelo contrário, o operador não aquecer bem a colher, a temperatura máxima será menor. Assim sendo, é de esperar uma significativa variabilidade nos valores alcançados para esta variável, que influenciará os resultados finais do KF, mas que não tem nada relacionado com a afinação de grão. Desta forma, deve-se dar mais importância ao valor de Op1 do que ao valor de KF, já que o valor de Op1 é usualmente muito aproximado do valor alcançado pelo KF e, além disso, não varia com a temperatura máxima alcançada.

O algoritmo utilizado no cálculo do T16, Op1 e KF permite concluir que quanto maior a diferença de temperatura no intervalo de 10 s considerado, maior será, em teoria, a afinação de grão. Isto, tendo em conta os resultados obtidos com a série de amostras 9795, tem alguma credibilidade, já que se verificou uma certa proporcionalidade directa entre os valores alcançados pelo Op1 e o aumento sequencial do teor em boro. No entanto, as razões para este cálculo não estão explicadas em sítio algum, nem são corroboradas em nenhuma das bibliografias consultadas.

Sustentado no que é explanado no ponto 5.1, julga-se que a base desta teoria, deverá residir em conceitos termodinâmicos e de solidificação, dado que, um maior KF corresponde, ao mesmo tempo, a uma melhor afinação de grão e a uma maior variação de temperaturas. Ou seja, o aumento da afinação de grão diminui a incidência da recalescência, o que diminui também a libertação do calor latente de solidificação. Como é óbvio, quanto menor for a libertação do calor latente de solidificação, maior será a variação de temperaturas considerada para o cálculo do T16 porque o intervalo de temperaturas utilizado para o cálculo do T16 abrange a temperatura para a qual a derivada atinge o seu menor valor absoluto. O menor valor indica o ponto de liquidus da recta, ou seja, o início da solidificação e, caso esteja presente, a ocorrência da recalescência.

No entanto, o valor que o fornecedor do equipamento definiu como crítico para o afinamento da liga (KF= 2,5) não possui qualquer explicação lógica que se conheça. Presume-se que este valor provenha de várias experiências realizadas em ligas de latão.

Fazendo a análise segundo o método descrito no ponto 5.1, verifica-se que, apesar de algumas amostras estarem afinadas segundo o critério do $KF \geq 2,5$, isso não se verifica quando

utilizamos como critério a ocorrência de valores positivos para a derivada dT/dt . Fazendo o cálculo desta derivada, verifica-se que só a amostra 9795-5 apresenta uma completa ausência de valores positivos. Esta ausência indica que não houve, em nenhum momento, a libertação do calor latente de solidificação, pois, a temperatura sempre desceu, nunca subiu, como se pode concluir pelo constante declive negativo da recta. Deste modo, só se pode dizer, de facto, que as amostras estão afinadas quando $dT/dt < 0$, na zona da temperatura de liquidus.

Quanto à avaliação da afinação de grão pelo método do copo, o que se verificou é que em todas as amostras o copo apresentou uma superfície interior lisa, o que é indicativo que todas as amostras estariam afinadas, segundo este critério.

Destas três avaliações à afinação da liga, feitas por três métodos distintos, fica a conclusão que os métodos utilizados têm critérios de determinação da afinação da liga com exigências distintas. O método do copo é o que apresenta um critério mais largo para definir a afinação da liga e é por esse motivo o menos preciso. O método do KF tem critérios de aceitação mais restritivos, mas ainda assim mais amplos que o método da derivada inferior a zero. Este último método parece ser o mais exigente, mas em teoria é o único capaz de traduzir com alguma credibilidade e fiabilidade científica uma total afinação da liga de latão. No entanto, como o método do KF parece estar sustentado na análise de várias amostras de latão, julga-se que este método não deverá ser desvalorizado por ser menos perfeccionista. Portanto, depois desta análise, cabe às entidades responsáveis pela produção da liga de latão a definição dos critérios pelos quais querem efectuar o controlo da afinação de grão.

Quanto à análise das microestruturas das amostras da série 9795, Fig.51, não é possível definir com evidência que o tamanho de grão diminui com o aumento do boro. Deste modo, fica clara a impossibilidade de avaliar empiricamente e com clareza, a partir das microestruturas, a relação inversamente proporcional entre o teor em boro e o tamanho de grão da liga de latão.

6 – ANÁLISE À COMPOSIÇÃO QUÍMICA POR RAIOS-X

6.1 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Esta metodologia experimental tinha por objectivo verificar se o espectrómetro utilizado na GROHE estava a medir correctamente os elementos químicos quantificados. Para tal, submeteram-se algumas amostras da liga da GROHE a uma análise química realizada num aparelho de análise por Raios-X. Os elementos quantificados por esta técnica foram o alumínio, o arsénio, o bismuto, o cobre, o ferro, o manganês, o níquel, o fósforo, o chumbo, o antimónio, o silício, o estanho e o zinco.

6.2 RESULTADOS

Os resultados obtidos nas análises no espectrómetro e no aparelho de raios-x são apresentados na Tabela XIV.

Tabela XIV – Resultados das análises à composição química de várias amostras.

Amostra	Técnica	Teor dos Elementos (%)												
		Al	As	Bi	Cu	Fe	Mn	Ni	P	Pb	Sb	Si	Sn	Zn (%)
2.4	R-X	0,58	< 0,01	< 0,01	59,77	0,15	< 0,01	0,05	< 0,01	1,55	0,01	< 0,01	0,13	restante (~37,76)
	Espect	0,61	0,0020	0,001	60,31	0,13	0,0003	0,05	0,0032	1,55	---	0,001	0,12	37,21
2.6	R-X	0,58	< 0,01	< 0,01	60,21	0,15	< 0,01	0,05	< 0,01	1,62	0,01	< 0,01	0,13	restante (~37,25)
	Espect	0,61	0,0020	0,001	60,92	0,12	0,0003	0,046	0,0032	1,55	---	0,001	0,12	36,60
3.1	R-X	0,62	0,01	< 0,01	59,69	0,15	< 0,01	0,05	< 0,01	1,61	0,01	< 0,01	0,13	restante (~37,74)
	Espect	0,65	0,022	0,01	60,38	0,13	0,0002	0,046	0,0034	1,51	---	0,001	0,12	37,11
3.2	R-X	0,61	< 0,01	< 0,01	60,00	0,15	< 0,01	0,05	< 0,01	1,62	0,01	< 0,01	0,13	restante (~37,43)
	Espect	0,65	0,0022	0,001	60,73	0,13	0,0002	0,046	0,0034	1,50	---	0,001	0,12	36,79
3.3	R-X	0,63	0,02	< 0,01	60,17	0,15	< 0,01	0,05	< 0,01	1,58	0,01	< 0,01	0,13	restante (~37,28)
	Espect	0,64	0,0022	0,001	60,66	0,13	0,0002	0,046	0,0034	1,55	---	0,001	0,12	36,81
3.4	R-X	0,62	< 0,01	< 0,01	60,44	0,15	< 0,01	0,05	< 0,01	1,63	0,01	< 0,01	0,13	restante (~36,97)
	Espect	0,64	0,022	0,001	60,92	0,13	0,0002	0,046	0,0034	1,53	---	0,001	0,12	36,56
3.5	R-X	0,61	0,02	< 0,01	60,55	0,16	< 0,01	0,05	< 0,01	1,61	0,01	< 0,01	0,13	restante (~36,88)
	Espect	0,64	0,022	0,001	61,31	0,13	0,0002	0,046	0,0033	1,51	---	0,001	0,12	36,20
8893	R-X	0,63	< 0,01	< 0,01	59,42	0,11	< 0,01	0,04	< 0,01	1,46	0,01	< 0,01	0,11	restante (~38,22)
	Espect	0,66	0,013	0,001	59,74	0,10	0,0001	0,038	0,031	1,40	---	0,001	0,10	37,93
9457	R-X	0,49	< 0,01	< 0,01	60,30	0,11	< 0,01	0,04	< 0,01	1,43	0,01	< 0,01	0,10	restante (~37,52)
	Espect	0,51	0,021	0,001	60,69	0,10	0,0002	0,04	0,0029	1,38	---	0,001	0,1	37,14

6.3 DISCUSSÃO

Tal como já foi referido precedentemente, foram conduzidas análises à composição química de várias amostras de latão com o objectivo de verificar a exactidão das análises químicas feitas no espectrómetro da GROHE. Estas análises químicas comparativas foram realizadas num equipamento de raios-x, que detecta com exactidão os elementos mais importantes presentes nas ligas de latão estudadas.

Os resultados obtidos permitem concluir que, na globalidade, há pequenas diferenças significativas entre as análises químicas do espectrómetro e as do aparelho de raios-x. Fazendo uma análise mais específica, verifica-se que as análises químicas do cobre e do alumínio apresentam sempre um desvio por excesso nas análises provenientes do espectrómetro da GROHE. Esta diferença, que no caso do alumínio é menor, andando entre os 0,01 e os 0,04 % de diferença, no caso do cobre é muito significativa já que as diferenças variam entre os 0,4 e os 0,8 %. A diferença de composição química no cobre é muito significativa tendo em conta tudo aquilo que foi sendo dito ao longo deste trabalho ao nível da importância do título fictício. Diferenças destas têm uma grande influência no título fictício em cobre dado que o cobre tem um peso de 1:1 neste índice.

Ao contrário do alumínio e do cobre, os teores de ferro e de chumbo, medidos no espectrómetro, apresentam um constante desvio por defeito relativamente aqueles que foram medidos no equipamento de análise por raios-x. As diferenças no chumbo são muito discrepantes, apresentando desde uma variação nula até uma variação máxima de 0,12 % por defeito. Isto é significativo e grave pelas implicações negativas que os teores em chumbo excessivos podem ter nas propriedades da liga. Ao nível do ferro, as diferenças não são tão marcantes, contudo, são muito significativas porque são diferenças que tendem para o lado pior. Ou seja, as variações observadas no ferro tendem para o lado mais nefasto, pois, o espectrómetro detecta o ferro por defeito e, como tal, aumenta a probabilidade de ocorrência de defeitos ligados ao ferro, como a formação de pontos duros, como foi referido previamente.

Ao nível do zinco, apesar da diferença observada, como este elemento é, no caso das análises por raios-x, calculado a partir de todos os outros, as suas diferenças resultam das diferenças que já foram abordadas nos parágrafos anteriores. Assim sendo, não se considera necessário discutir as variações no teor deste elemento, pois, tal resultaria numa redundância.

Globalmente, desta análise constata-se que as análises feitas pelo espectrómetro podem não estar muito exactas. Assim, urge, para a boa saúde da liga de latão produzida,

tomar algumas medidas no sentido de minorar estas possíveis discrepâncias porque tendem todas para o lado mais prejudicial. As medidas a ser tomadas podem ser uma manutenção e calibração mais frequente do aparelho de espectrometria, mas, sobretudo, fazer algo que até aqui não tem sido feito: fazer análises comparativas em outros aparelhos de análise química. Esta última medida poderia ser conseguida fazendo análises em aparelhos semelhantes de alguns parceiros comerciais da GROHE e/ou em algumas instituições de investigação científica nacionais. Esta medida, a ser feita com alguma regularidade, permitiria ter uma noção da exactidão das análises efectuadas, fugindo um pouco dos padrões utilizados diariamente para calibração do espectrómetro.

7 – PREVISÃO DAS PROPRIEDADES DA LIGA

7.1 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Foram encontradas nas fontes bibliográficas algumas fórmulas que permitem o cálculo da dureza em HRB e da percentagem de fase α em função da composição química da liga. A fórmula para o cálculo da dureza em HRB está presente na equação 5, enquanto a fórmula para o cálculo da percentagem de fase α está presente na equação 6. Como neste trabalho se tem vindo a tomar como referência a percentagem em fase β , alterou-se a equação 6 para a equação 6.1 para obter um valor em função da fase β e não da fase α .^[14]

$$(5) \text{ Dureza (HRB)} = -61,0 + 14,5 \times \%Sn + 2,9 \times \%Zn + 18,0 \times \%Al + 2,2 \times \%Fe \quad [14]$$

$$(6) \% \text{ fase } \alpha = 373,31 - 31,1 \times \%Sn - 8,1 \times \%Zn - 27,6 \times \%Al \quad [14]$$

$$(6.1) \% \text{ fase } \beta = 100 - (373,31 - 31,1 \times \%Sn - 8,1 \times \%Zn - 27,6 \times \%Al)$$

De forma a confirmar a aplicabilidade destas fórmulas, fez-se a sua aplicação às amostras estudadas nos capítulos 2 e 3 deste trabalho e calculou-se o desvio em relação ao valor real.

7.2 RESULTADOS

Os resultados da aplicação das fórmulas, referenciadas atrás, às diversas amostras de latão estudadas neste trabalho, estão na Tabela XV, onde também se apresenta o desvio entre o valor real e o calculado através das equações.

Tabela XV – Resultados da aplicação de fórmulas para o cálculo da dureza e da quantidade de fase β .

Amostra	Dureza (HB)	Dureza ¹ (HRB)	Dureza teórica (HRB)	Desvio (%)	Desvio médio (%)	Fase β (%)	Fase β teórica (%)	Desvio (%)	Desvio médio (%)
9195	100,33	59,53	63,25	6,25	3,27	55,00	56,47	2,67	4,36
9196	105,00	62,30	62,12	0,29		56,70	54,08	4,62	
9197	103,33	61,31	61,96	1,06		57,00	53,42	6,28	
9198	104,33	61,90	63,67	2,85		56,30	57,95	2,93	
BP 1	97,67	57,95	62,24	7,41		51,10	54,19	6,05	
BP 2	103,33	61,31	62,53	1,99		52,80	55,00	4,17	
BP 4	102,00	60,52	63,02	4,13		56,30	56,59	0,52	
BP 5	100,67	59,73	62,48	4,60		53,00	54,84	3,47	
BP 6	101,33	60,12	62,53	4,00	53,50	55,50	3,75		
GRAV	105,33	62,50	62,42	0,13	50,10	54,68	9,14		
9454	95,00	56,37	58,38	3,58	4,26	47,83	46,43	2,93	4,07
9457	97,33	57,75	57,56	0,34		44,49	44,72	0,52	
9466	92,00	54,59	57,31	4,99		44,65	44,47	0,41	
9470	95,00	56,37	59,33	5,26		47,71	48,78	2,23	
BP 1	93,33	55,38	59,94	8,24		47,55	51,30	7,89	
BP 2	94,00	55,77	59,75	7,12		48,59	50,53	3,98	
BP 3	92,33	54,78	59,11	7,89		46,37	48,74	5,12	
BP 4	94,33	55,97	59,51	6,33		48,84	49,88	2,13	
BP 5	100,67	59,73	59,33	0,66	48,06	49,60	3,21		
BP 6	99,67	59,14	58,77	0,62	43,89	48,48	10,46		
GRAV	97,67	57,95	59,01	1,84	45,72	48,42	5,91		
8954-2	87,00	48,84	51,98	6,42	12,51	24,19	36,03	48,96	21,65
8954-3	83,80	47,05	52,76	12,14		27,87	36,17	29,77	
8954-4	89,80	49,98	53,77	7,59		32,21	36,95	14,72	
8954-5	81,60	41,46	56,00	35,07		36,53	41,14	12,61	
8954-6	104,40	61,94	62,77	1,33		54,17	55,37	2,21	

1 – Obtida a partir da dureza HB através de tabelas de conversão

7.3 DISCUSSÃO

Esta metodologia tinha por objectivo testar duas fórmulas matemáticas que permitem, segundo o autor, fazer a quantificação da fase β e da dureza HRB através da composição química da liga estudada. Caso funcionassem, sem um grande desvio, permitiriam, de uma forma expedita, fazer o controlo da dureza e da fase β durante a produção, o que é extremamente vantajoso porque assim não haveria necessidade de utilizar frequentemente equipamentos especialmente vocacionados para a determinação deste parâmetros.

Assim, para estudar a potencialidade das fórmulas, aplicou-se as mesmas a todas as amostras estudadas neste trabalho onde foram determinadas, em equipamentos específicos, as durezas e a quantidade de fase β reais. Os resultados decorrentes deste estudo que estão apresentados na Tabela XV mostram que o desvio médio entre os valores reais e os teóricos, calculados através das fórmulas, é baixo (~4%). No entanto, este desvio ganha outra magnitude quando as amostras em causa possuem composições químicas fora do usual, tal como as amostras da série 8954.

Apesar de tudo, os resultados verificados são extremamente significativos se tivermos em conta os erros associados aos equipamentos utilizados na determinação destes parâmetros. Isto porque, temos o erro do espectrómetro na determinação das composições químicas, temos o erro do durómetro na determinação das durezas e temos, ainda, o erro do software na determinação da fase β . E a todos estes equipamentos estão associados erros muito significativos.

Portanto, tendo em conta tudo o que foi explicado atrás, conclui-se que as fórmulas têm aplicabilidade e podem ser utilizadas, mas apenas nas amostras com uma composição química idêntica à que é utilizada na GROHE. Para grandes desvios nas composições químicas, sobretudo em elementos que são considerados nas fórmulas, como o alumínio, as equações já deixam de ter aplicabilidade e, como tal, não devem ser utilizadas.

8 - CONCLUSÕES

No final deste trabalho, tendo em conta os objectivos propostos inicialmente, as principais conclusões que se podem retirar são as seguintes:

Composição química:

1. A liga GROHE estava fora do aconselhado pelas referências bibliográficas consultadas para este trabalho. Possuía um título fictício em cobre demasiado baixo, o que se traduzia numa liga com exagerada fase β e uma dureza superior ao normal.
2. As alterações implementadas, com o aumento do teor em cobre e a diminuição dos teores em alumínio e em chumbo, repuseram a liga em valores considerados mais aceitáveis ao nível das características referidas no ponto anterior.
3. Contudo, não foi possível avaliar de forma precisa o impacto destas alterações nos defeitos de fundição considerados neste trabalho.
4. Ficou provado que o alumínio tem um grande impacto nas propriedades e características do latão.

Pontos duros:

1. O boro e o ferro são os principais elementos presentes nos pontos duros.
2. O aumento do teor em boro na liga leva ao aparecimento e ao aumento do número e do tamanho dos pontos duros encontrados.
3. Não foi possível definir o impacto do aumento do teor em ferro porque este elemento não se dissolveu na liga.
4. Não foi possível definir com precisão os teores críticos em ferro e em boro que levam ao aparecimento dos pontos duros, no entanto, por segurança, não deve ser excedido o limite superior em boro definido pela GROHE.
5. Sempre que possível, devem ser utilizadas matérias-primas com baixo teor em ferro.

Afinação da liga por análise térmica:

1. O equipamento de análise térmica da GROHE faz a avaliação da afinação da liga utilizando um algoritmo considerado razoável e crível cientificamente.

2. Dos três métodos de avaliação da afinação da liga, o método do copo é o menos preciso, o método do software do equipamento de análise térmica tem uma precisão intermédia e o método pela derivada inferior a zero é o mais preciso.
3. A definição do método a utilizar depende dos critérios da empresa.

Análise da composição química por raios-x:

1. As análises em raios-x revelaram desvios consideráveis e constantes em vários elementos, em relação às análises do espectrómetro.
2. Os desvios são preocupantes porque tendem sempre para o lado menos favorável.
3. A GROHE devia, com regularidade, fazer, não só, uma calibração mais completa ao espectrómetro, como também, fazer análises comparativas em outros aparelhos exteriores à empresa.

Previsão das propriedades da liga

1. As fórmulas consideradas para o cálculo da quantidade de fase e da dureza da liga, em função da composição química, têm aplicabilidade na liga de latão GROHE.

8.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- > Estudar mais aprofundadamente o efeito que os elementos de liga, como o alumínio e o chumbo, podem ter no tipo de solidificação da liga e a influência desta nos defeitos de fundição.
- > Na GROHE, devia ser feito um estudo sobre o traçado do sistema de gitagem e alimentação das coquilhas porque muitos defeitos de fundição poderão ser minorados por aí.
- > Analisar em mais detalhe o papel do boro e do ferro na formação dos pontos duros, considerando também o papel do oxigénio e do alumínio. E tentar definir uma teoria válida, sustentada em factos científicos, sobre a origem destas partículas.
- > Investigar a possibilidade de utilizar o equipamento de análise térmica para correlacionar a curva de arrefecimento da liga com as propriedades e características da liga de latão.

9 - BIBLIOGRAFIA

1. Butts, A., *Copper – Science and technology of the metal, its alloys and compounds*, Reinhold Publishing Corporation, Nova Iorque, 1954.
2. Castro, F., Junqueira, J., *Latões para Fundição*, CETEM – cadernos de metalurgia, nº 3, 1996.
3. Billing, M., *Les moulages en coquille des alliages cuivreux*, Fonderie 140, 1957.
4. ASM Internacional, *ASM Handbook – Metals Handbook - Casting*, Volume 15, 9ª edição.
5. Klis, T., *Coulée du laitton en coquille*, Fonderie, 1952.
6. Fasoyinu F., Dion J., Cousineau D., Matte R., Davis K., Sahoo M., *Fluidity of permanent mold cast copper-base alloys*, AFS Transactions, 1992, pp. 547-59.
7. Dion J., Fasoyinu, D.Cousineau, C. Bibby, Sahoo M., *Gravity permanent-mold casting of yellow brasses*, AFS Transactions, 1995, 103, pp.367-77.
8. Junqueira, J., *Análise Térmica Diferencial – Aplicação na determinação das propriedades dos latões*, Fundição, nº 246, 2007, pp.4 a 6.
9. Commission Nationale de la Formation Professionnelle du Syndicat des Fondateurs de France, *Technologie de la fonderie en moules métalliques*, Éditions techniques des industries de la fonderie, Paris.
10. Sadayappan M., Thomson J.P., Elboujdaini M., Ping Gu G., Sahoo M., *Grain refinement of permanent mold cast copper base alloys*, MTL Report 2004, US Department of Energy, 2004.
11. Junqueira, J., *Influência dos elementos de liga nos latões – Aspectos metalográficos*, Fundição, nº 244, 2007, pp.4 a 6.
12. Hudson, D.A., *Iron-rich hard spots formed by silicon and boron in brasses*, Journal of the Institute of Metals, 1963, Vol. 92, pp 280-288.
13. Stock, D.C., Smellie, W.J., *The character, formation and prevention of hard spots in high-tensile brasses*, Journal of the Institute of Metals, 1963, Vol. 92, pp 275-280.
14. Vilarinho, C., Castro, F., *Caracterização das propriedades mecânicas e microestruturais de latões comerciais*, Actas do 9º Encontro da Sociedade Portuguesa de Materiais, vol. 2, Guimarães, Portugal, 1999.

10 - ANEXOS

A.1 – Quantidade de defeitos registados na GROHE durante o ano de 2007

Tabela A.XVI – Quantidade absoluta e relativa de defeitos imputados à fundição durante o ano de 2007.

Cód	Descrição	Janeiro		Fevereiro		Março		Abril		Maio		Junho		Julho		Agosto		Setembro		Outubro		Novembro		Dezembro	
		Abs	Relat*	Abs	Relat*	Abs	Relat*	Abs	Relat*	Abs	Relat*	Abs	Relat*	Abs	Relat*	Abs	Relat*	Abs	Relat*	Abs	Relat*	Abs	Relat*	Abs	Relat*
05	pancadas	3	0,04%	32	0,37%	4	0,05%	1	0,02%	3	0,03%	13	0,13%	14	0,13%	11	0,13%	20	0,24%	5	0,07%	13	0,10%	0	0,00%
06	rechupe	624	8,81%	631	7,37%	733	9,51%	498	7,85%	2037	20,95%	2580	26,25%	1044	9,71%	1335	15,53%	746	9,08%	501	6,71%	526	4,03%	646	6,12%
08	macho	116	1,64%	176	2,06%	303	3,93%	121	1,91%	32	0,33%	115	1,17%	60	0,56%	113	1,31%	55	0,67%	92	1,23%	143	1,09%	242	2,29%
13	grafite	45	0,64%	47	0,55%	89	1,15%	43	0,68%	96	0,99%	136	1,38%	36	0,33%	31	0,36%	91	1,11%	69	0,92%	2	0,02%	10	0,09%
15	poros	16	0,23%	21	0,25%	24	0,31%	33	0,52%	35	0,36%	38	0,39%	43	0,40%	48	0,56%	46	0,56%	79	1,06%	85	0,65%	146	1,38%
46	incompleto	66	0,93%	63	0,74%	101	1,31%	73	1,15%	104	1,07%	259	2,64%	227	2,11%	269	3,13%	251	3,06%	92	1,23%	55	0,42%	41	0,39%
48	descenramento	1	0,01%	131	1,53%	4	0,05%	2	0,03%	16	0,16%	2	0,02%	1	0,01%	27	0,31%	5	0,06%	86	1,15%	7	0,05%	0	0,00%
50	entupido	296	4,18%	560	6,55%	342	4,44%	262	4,13%	497	5,11%	306	3,11%	188	1,75%	383	4,45%	392	4,77%	98	1,31%	171	1,31%	146	1,38%
56	corte gitos	37	0,52%	55	0,64%	88	1,14%	57	0,90%	89	0,92%	137	1,39%	62	0,58%	73	0,85%	83	1,01%	54	0,72%	18	0,14%	52	0,49%
58	mal ligado	25	0,35%	19	0,22%	26	0,34%	32	0,50%	90	0,93%	62	0,63%	75	0,70%	82	0,95%	49	0,60%	67	0,90%	188	1,44%	62	0,59%
59	orificios	132	1,86%	203	2,37%	15	0,19%	36	0,57%	91	0,94%	22	0,22%	22	0,20%	20	0,23%	15	0,18%	0	0,00%	4	0,03%	0	0,00%
60	poroso	1074	15,17%	2637	30,82%	2773	35,96%	1407	22,19%	1435	14,76%	866	8,81%	1091	10,14%	1408	16,37%	2358	28,70%	1414	18,92%	3585	27,45%	2292	21,71%
62	fissuras	648	9,15%	819	9,57%	549	7,12%	709	11,18%	1714	17,63%	1949	19,83%	2086	19,39%	1346	15,65%	1401	17,05%	1539	20,60%	2426	18,57%	2328	22,05%
65	inclusões	1266	17,88%	1004	11,73%	752	9,75%	900	14,19%	1351	13,90%	1311	13,34%	2971	27,62%	1994	23,19%	1517	18,47%	1808	24,20%	3375	25,84%	2245	21,27%
66	turbulências	11	0,16%	2	0,02%	19	0,25%	16	0,25%	4	0,04%	33	0,34%	46	0,43%	51	0,59%	23	0,28%	25	0,33%	25	0,19%	20	0,19%
68	inclusão gás	499	7,05%	509	5,95%	614	7,96%	849	13,39%	785	8,08%	974	9,91%	1455	13,53%	779	9,06%	450	5,48%	649	8,69%	1204	9,22%	1285	12,17%
80	fuga interna	1330	18,78%	671	7,84%	562	7,29%	604	9,53%	652	6,71%	463	4,71%	485	4,51%	277	3,22%	317	3,86%	423	5,66%	520	3,98%	525	4,97%
81	fuga externa	892	12,60%	976	11,41%	681	8,83%	698	11,01%	687	7,07%	543	5,53%	831	7,73%	321	3,73%	381	4,64%	394	5,27%	670	5,13%	504	4,77%
	Outros Defeitos	1	0,01%	0	0,00%	32	0,41%	0	0,00%	3	0,03%	18	0,18%	19	0,18%	31	0,36%	15	0,18%	77	1,03%	44	0,34%	13	0,12%
	Total	7082	100%	8556	100%	7711	100%	6341	100%	9721	100%	9827	100%	10756	100%	8599	100%	8215	100%	7472	100%	13061	100%	10557	100%

* A quantidade relativa toma como referência a quantidade total de defeitos e não a quantidade total de peças

A.2 – Caracterização dos principais defeitos de fundição

Defeito 60 – Poroso

Estes dois defeitos serão tratados juntamente porque ambos são rechupes. O rechupe diz respeito ao macrorrechupe enquanto que o poroso refere-se ao microrrechupe, Fig.A.48, e, assim sendo, ambos têm causas e correções semelhantes.

Causas

1. Massas Isoladas
2. Incorrecto traçado da peça, o que impossibilita a solidificação dirigida.
3. Contração na solidificação que não é compensada por uma alimentação bem dimensionada.
4. Temperatura muito elevada.
5. Pressão gasosa muito elevada
6. Basculamento mal ritmado em relação à velocidade de vazamento.
7. Deficiente regularidade da pintura de grafite.
8. Composição química da liga

Correções

1. Melhoria do traçado da peça de forma a eliminar as massas isoladas.
2. Promover a solidificação dirigida.
3. Modificar o sistema de alimentação.
4. Vazar à temperatura mais baixa possível, de forma a diminuir a contração da liga no estado líquido.
5. Aumentar o número de respiros na coquilha para diminuir a temperatura de vazamento.
6. Executar o basculamento e o vazamento devidamente ritmados.
7. Verificar temperatura da coquilha.
8. Verificar composição da liga.

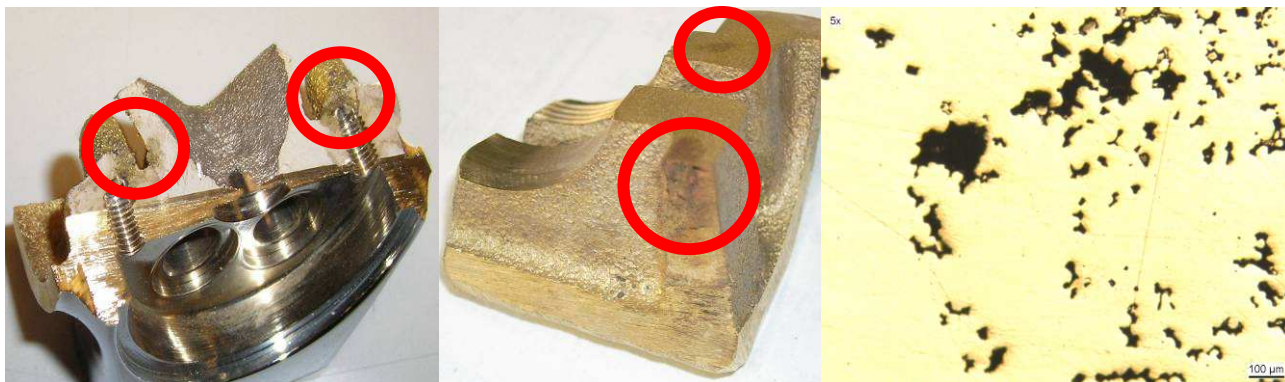


Figura A.48 – Peças com poroso.

Defeito 62 – Fissuras

As fissuras estão relacionadas com aquilo que na bibliografia se apelida também por rachadelas e que não são mais do que fissuras a quente, que surgem durante o arrefecimento das peças. As causas e correcções das fissuras poderão ser as seguintes:

Causas

1. Choque Térmico.
2. Temperatura de vazamento demasiado elevada.
3. Teor em zinco demasiado alto, o que se traduz numa lida demasiado dura.
4. Teor em estanho demasiado elevado.
5. Grão grosseiro.
6. Temperatura da coquilha heterogénea.
7. Contração da peça dificultada.
8. Desmoldagem da peça demasiado rápida.

Correcções

1. Aumentar espessura da pintura de grafite.
2. Baixar temperatura de vazamento.
3. Controlar e, eventualmente, corrigir a composição química.
4. Teor em estanho $< 0,6\%$.
5. Adicionar afinadores de grão.
6. Verificar temperatura da coquilha.
7. Aumentar colapsibilidade dos machos.
8. Desmoldar a peça mais tarde.

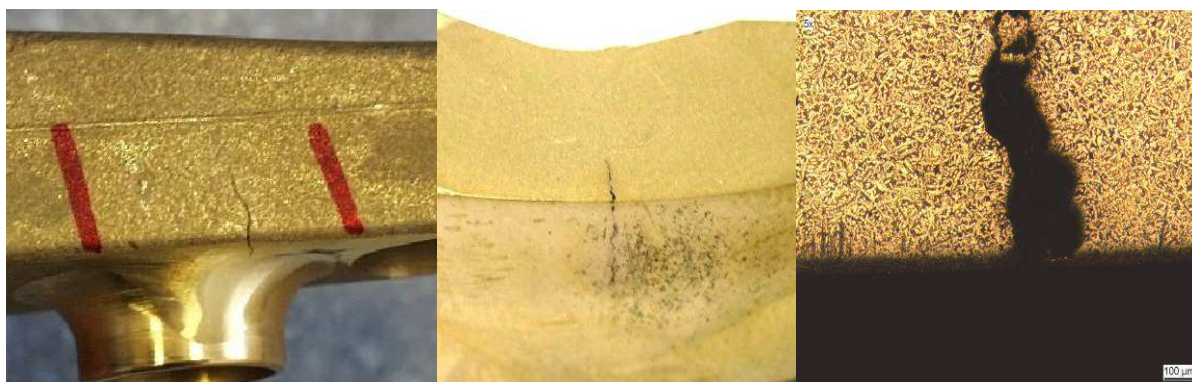


Figura A.49 – Peças com fissuras.

Defeito 65 – Inclusões

O defeito de inclusões, Fig.A.50, na GROHE, abarca todo o tipo de inclusões, sejam elas inclusões metálica que provoquem caudas de cometa, como os pontos duros, ou inclusões não metálicas como as areias. Assim sendo, na identificação das causas e das correções, ambas as hipóteses têm de ser consideradas.

Causas

Caudas de cometa – Pontos duros

2. Presença de ferro oxidado, mesmo em pequenas proporções.
3. Composição química da liga não apropriada.

Inclusões de areia

1. Destacamento de areia dos machos devido a deficiente fabrico destes.
2. Machos mal cozidos.
3. Escoamento turbulento do fluxo de metal.
4. Ausência de respiros nas caixas de macho

Correções

Caudas de cometa – Pontos duros

2. Usar lingote com teores baixos em ferro e silício.
3. Melhorar desoxidação do metal, por adições de alumínio, por exemplo.

Inclusões de areia

1. Melhorar condições de fabrico dos machos.
2. Corrigir o traçado dos sistemas de gitagem e de alimentação.
3. Incluir respiros para gases nas caixas de macho

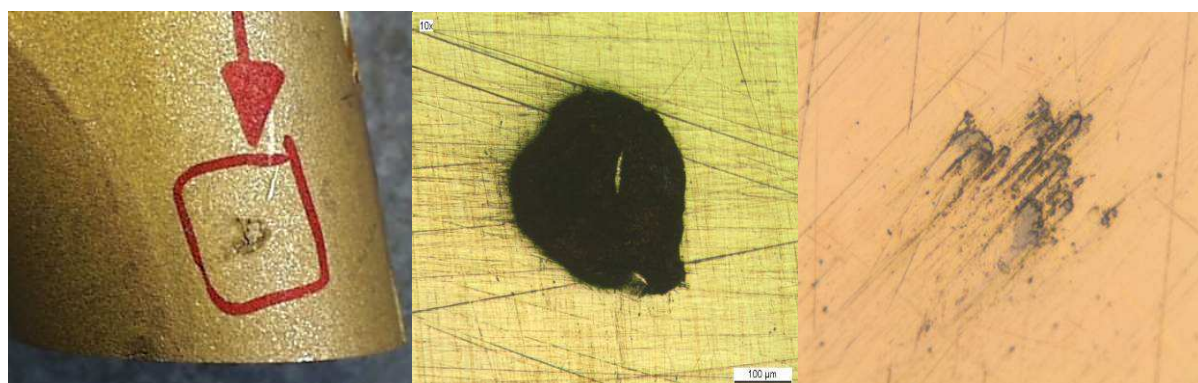


Figura A.50 – Peças com inclusões.

A.3 – Imagens SEM de um ponto duro da amostra 2.5

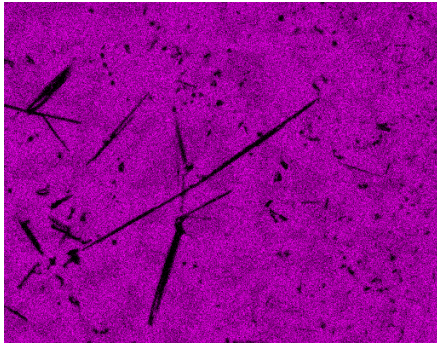


Figura A.51 – Mapeamento do cobre na mesma zona da Fig.29.

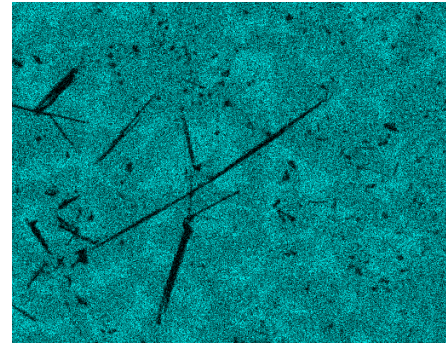


Figura A.52 – Mapeamento do zinco na mesma zona da Fig.29.

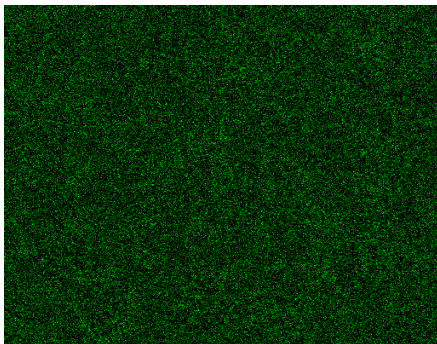


Figura A.53 – Mapeamento do alumínio na mesma zona da Fig.29.

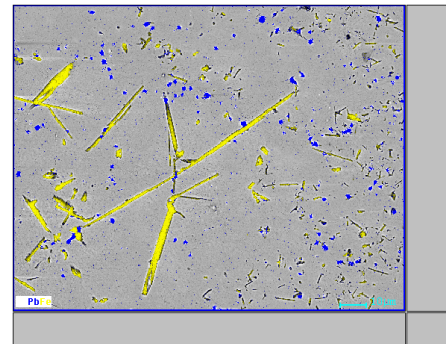


Figura A.54 – Sobreposição de uma imagem normal e do mapeamento do ferro e do chumbo na mesma zona da Fig.29.

A.4 – Imagens SEM de um ponto duro da amostra 3.5

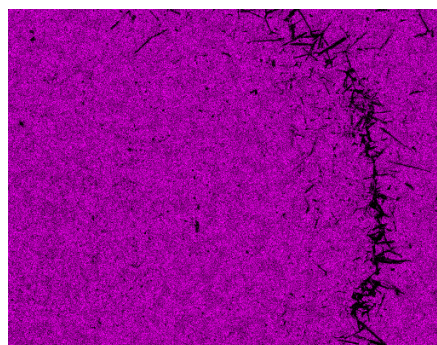


Figura A.55 – Mapeamento do cobre na mesma zona da Fig.36.

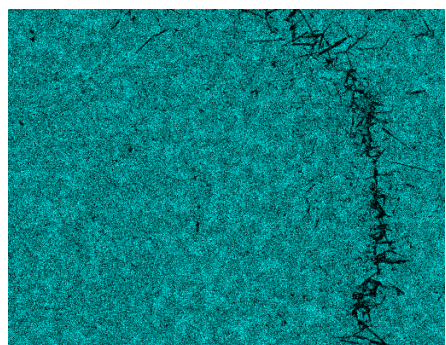


Figura A.56 – Mapeamento do zinco na mesma zona da Fig.36.

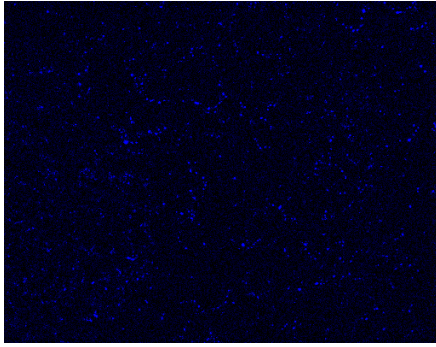


Figura A.57 – Mapeamento do chumbo na mesma zona da Fig.36.

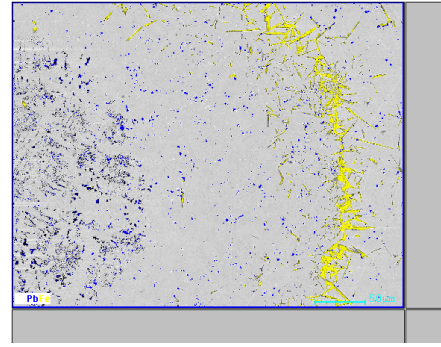


Figura A.58 – Sobreposição de uma imagem normal e do mapeamento do ferro e do chumbo na mesma zona da Fig.36.

A.5 – Valores utilizados na avaliação da afinação da liga pelo método da derivada.

Tabela A.XVII – Valores utilizados na avaliação da afinação da liga pelo método da derivada inferior a zero.

9795-1				9795-2				9795-3				9795-4				9795-5			
	t (s)	T (°C)	dT/dt	t (s)	T (°C)	dT/dt		t (s)	T (°C)	dT/dt	t (s)	T (°C)	dT/dt	t (s)	T (°C)	dT/dt	t (s)	T (°C)	dT/dt
1	8,6	893,3	0,002	1	9,9	893,5	0,08	1	37,5	882,4	0,18	1	11,4	895,4	0,06	1	35,6	885,5	-0,01
2	7,9	893,3	-0,017	2	9,2	893,5	0,03	2	37,3	882,4	0,14	2	12	895,4	-0,03	2	36,2	885,4	-0,03
3	8	893,3	-0,017	3	36,8	881,9	0,02	3	37,6	882,4	0,12	3	21,4	892,9	-0,04	3	36	885,4	-0,06
4	10,1	893,2	-0,025	4	9,5	893,5	-0,01	4	37,2	882,4	0,11	4	15,8	894,2	-0,04	4	36,1	885,4	-0,07
5	9,6	893,3	-0,026	5	9,4	893,5	-0,02	5	37,1	882,3	0,10	5	11,3	895,4	-0,05	5	35,7	885,5	-0,07
6	9,7	893,3	-0,029	6	9,8	893,5	-0,03	6	37,4	882,4	0,02	6	10,8	895,5	-0,05	6	35,8	885,5	-0,07
7	9	893,3	-0,032	7	9,7	893,5	-0,03	7	37,7	882,4	-0,04	7	16,4	894,0	-0,05	7	17,4	894,9	-0,09
8	7,5	893,4	-0,033	8	12,4	893,1	-0,03	8	11,2	893,8	-0,14	8	11,5	895,4	-0,06	8	35,5	885,5	-0,09
9	7,3	893,4	-0,034	9	15,5	892,6	-0,04	9	18,9	891,9	-0,15	9	18,9	893,4	-0,06	9	35,4	885,5	-0,11
10	9,1	893,3	-0,036	10	10,5	893,4	-0,06	10	17,5	892,2	-0,15	10	20,8	893,0	-0,06	10	36,3	885,4	-0,12

A.6 – Resultados das várias análises feitas à composição química das amostras da série 2 e 3.

Tabela A.XVIII – Resultado das análises à composição química das amostras da série 2.

	2.1			2.2				2.3				2.4				2.5					2.6				
	Teor (%)			Teor (%)				Teor (%)				Teor (%)				Teor (%)					Teor (%)				
	1	2	Média	1	2	3	Média	1	2	3	Média	1	2	3	Média	1	2	3	4	Média	1	2	3	4	Média
Cu	60,35	60,09	60,22	60,12	59,94	60,25	60,10	60,30	60,19	60,20	60,23	60,19	60,44	60,29	60,31	60,77	60,63	60,68	61,02	60,77	61,02	60,92	60,87	60,86	60,92
Zn	37,19	37,48	37,33	37,44	37,62	37,29	37,45	37,24	37,33	37,33	37,30	37,31	37,11	37,22	37,21	36,77	36,92	36,86	36,49	36,76	36,50	36,65	36,64	36,62	36,60
Pb	1,51	1,48	1,50	1,50	1,51	1,52	1,51	1,52	1,54	1,53	1,53	1,56	1,52	1,56	1,55	1,53	1,52	1,54	1,55	1,53	1,55	1,50	1,55	1,59	1,55
Al	0,62	0,62	0,62	0,61	0,61	0,62	0,61	0,60	0,61	0,61	0,60	0,60	0,61	0,60	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61
Fe	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,12	0,12	0,12	0,13	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
As	0,019	0,019	0,0019	0,019	0,019	0,020	0,0020	0,019	0,019	0,020	0,0020	0,019	0,019	0,020	0,0020	0,020	0,019	0,020	0,020	0,0020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,0020
Mg	0,0010	0,0011	0,0011	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0009	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010
Mn	0,0003	0,0002	0,0002	0,0004	0,0004	0,0002	0,0003	0,0004	0,0003	0,0002	0,0003	0,0003	0,0001	0,0004	0,0003	0,0004	0,0002	0,0004	0,0004	0,0004	0,0002	0,0003	0,0004	0,0003	0,0003
Ni	0,047	0,046	0,047	0,046	0,046	0,047	0,046	0,046	0,046	0,046	0,046	0,046	0,047	0,047	0,046	0,047	0,046	0,047	0,047	0,047	0,047	0,047	0,046	0,046	0,046
Si	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Sn	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
Cr	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
B	2,25	2,29	2,27	2,28	2,26	2,29	2,28	2,23	2,24	2,30	2,25	2,41	2,17	2,36	2,31	2,93	3,27	2,71	4,38	3,32	2,77	4,06	2,76	2,84	3,11
Bi	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
S	0,0084	0,0084	0,0084	0,0084	0,0084	0,0084	0,0084	0,0084	0,0084	0,0084	0,0084	0,0084	0,0083	0,0084	0,0084	0,0084	0,0084	0,0084	0,0084	0,0084	0,0084	0,0084	0,0084	0,0084	0,0084
P	0,0032	0,0033	0,0033	0,0033	0,0032	0,0033	0,0033	0,0033	0,0032	0,0033	0,0033	0,0032	0,0032	0,0032	0,0032	0,0032	0,0032	0,0033	0,0033	0,0033	0,0032	0,0032	0,0033	0,0033	0,0033

Tabela A.XIX – Resultado das análises à composição química das amostras da série 3.

	3.1				3.2				3.3				3.4					3.5				
	Teor (%)				Teor (%)				Teor (%)				Teor (%)					Teor (%)				
	1	2	3	Média	1	2	3	Média	1	2	3	Média	1	2	3	4	Média	1	2	3	4	Média
Cu	60,27	60,51	60,38	60,38	60,91	60,65	60,63	60,73	60,61	60,75	60,62	60,66	60,83	60,84	60,99	61,02	60,92	61,28	61,25	61,40	61,31	61,31
Zn	37,22	37,00	37,12	37,11	36,61	36,86	36,89	36,79	36,86	36,71	36,85	36,81	36,67	36,66	36,46	36,46	36,56	36,23	36,25	36,06	36,26	36,20
Pb	1,52	1,50	1,51	1,51	1,49	1,50	1,50	1,50	1,55	1,56	1,54	1,55	1,52	1,52	1,56	1,54	1,53	1,52	1,53	1,55	1,46	1,51
Al	0,65	0,66	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65	0,64	0,64	0,65	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64	0,65	0,64
Fe	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,14	0,12	0,13
As	0,022	0,022	0,022	0,022	0,022	0,022	0,022	0,022	0,022	0,022	0,022	0,022	0,022	0,022	0,023	0,022	0,022	0,022	0,022	0,022	0,022	0,022
Mg	0,0011	0,0011	0,0011	0,0011	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0009	0,0010	0,0009	0,0010	0,0009
Mn	0,0003	0,0001	0,0002	0,0002	0,0001	0,0002	0,0003	0,0002	0,0002	0,0003	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0001	0,0002	0,0001	0,0002	0,0002	0,0001	0,0002
Ni	0,046	0,046	0,046	0,046	0,047	0,046	0,046	0,047	0,046	0,046	0,046	0,046	0,046	0,046	0,046	0,046	0,046	0,046	0,046	0,046	0,047	0,046
Si	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Sn	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
Cr	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001
B	2,30	2,31	2,30	2,30	2,20	2,23	2,30	2,24	2,14	2,16	2,20	2,17	2,83	6,34	4,32	2,46	3,99	8,46	12,90	38,63	3,98	15,99
Bi	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
S	0,0084	0,0084	0,0084	0,0084	0,0085	0,0084	0,0085	0,0085	0,0084	0,0085	0,0084	0,0084	0,0084	0,0084	0,0085	0,0085	0,0085	0,0084	0,0085	0,0085	0,0085	0,0085
P	0,0034	0,0034	0,0033	0,0034	0,0034	0,0034	0,0034	0,0034	0,0034	0,0034	0,0034	0,0034	0,0034	0,0033	0,0034	0,0033	0,0034	0,0033	0,0034	0,0034	0,0033	0,0033