

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Precipitação de soluções sólidas

O endurecimento por precipitação, envelhecimento, é um tratamento térmico bastante utilizado em ligas não-ferrosas através do qual são formadas pequenas partículas de segunda fase, ou seja, precipitados que melhoram a resistência do material. A razão para o interesse em sistema de ligas que apresentam precipitação de fases é justificada, principalmente, pela superioridade das propriedades mecânicas que estas ligas podem obter através de tratamentos térmicos (solução sólida) e operações de envelhecimento. [10-11]

O fenômeno de envelhecimento foi observado pela primeira vez em 1906 numa liga Al-Cu-Mg cuja dureza aumentava com o tempo, na temperatura ambiente, pelo alemão Alfred Vilm. [1-3] Em 1919 Merick, Scott e Valtenberg relacionaram o aumento da dureza do duralumínio com a mudança de solubilidade do composto CuAl_2 na liga. A partir da década de 30, com o advento da microscopia eletrônica e com o uso do raios-X, o envelhecimento de ligas à base de alumínio obteve significativa importância em processos industriais. Este tratamento térmico é realizado em três etapas: solubilização, têmpera e precipitação.

Na figura 2.1, apresenta-se um diagrama de fases hipotético de componentes A e B. Para uma liga de composição C_0 , a solubilização consiste em aquecer a liga até o campo monofásico α na temperatura T_0 , e manter a liga a esta temperatura durante determinado tempo para que todos os precipitados da fase β possam ser dissolvidos, obtendo assim uma solução sólida homogênea α . [11]

A segunda etapa do tratamento consiste em realizar a têmpera até a temperatura T_1 , que depende de cada liga podendo ser até a temperatura ambiente em alguns casos. Obtém-se uma solução sólida supersaturada, que é uma condição

instável, pois a liga apresenta composição C_0 superior à composição de equilíbrio e, em consequência, a liga nesta condição torna-se supersaturada.

A precipitação consiste no aquecimento a uma temperatura intermediária, T_2 , e a permanência nesta temperatura por um tempo suficiente para que através dos processos de difusão, ocorra a precipitação das partículas de segunda fase. [11-13]

A quantidade de precipitado formado é função do tempo como pode ser comprovado na figura 2.2. Existe um t_0 , chamado de período de incubação, necessário para formar núcleos estáveis. A velocidade de precipitação varia com a temperatura. A temperaturas muito baixas, são necessários longos períodos de tempo para completar a precipitação, pois a velocidade de difusão é muito pequena. Neste caso, a velocidade da reação é controlada pela migração dos átomos. A velocidade de precipitação é também muito baixa em temperaturas logo abaixo da linha solvus, pois neste caso a solução é pouco saturada e o decréscimo de energia livre resultante da precipitação é muito pequeno. Assim, a nucleação é muito lenta e controlada pela velocidade com que os núcleos se formam. A taxa de nucleação tem um máximo valor a uma temperatura intermediária, que otimiza mobilidade com força motriz, figura 2.3. [11-13]

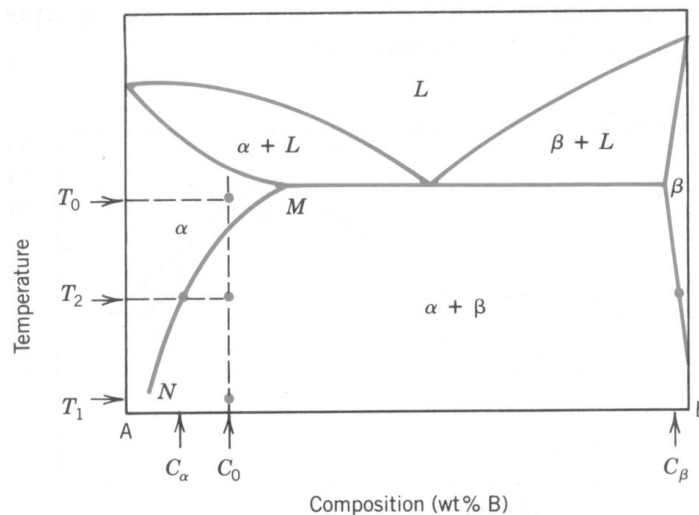


Figura 2.1 - Diagrama de fases hipotético de componentes A e B. [11]

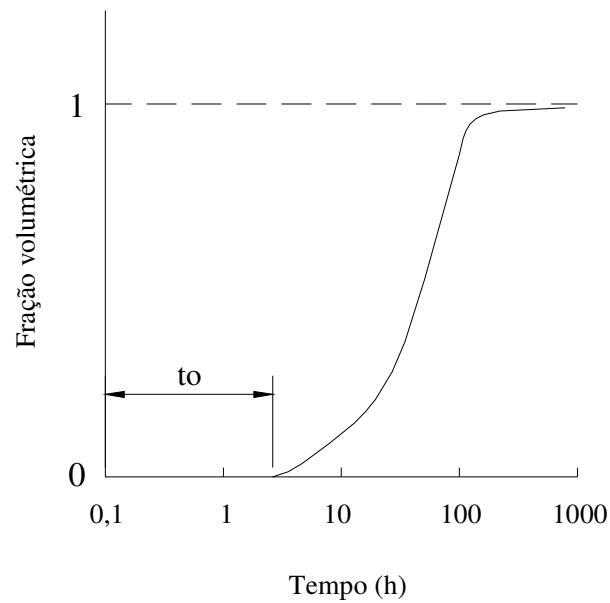


Figura 2.2 - Fração volumétrica de precipitados formados em função do tempo. [13]

Realizando tratamentos de precipitação a determinadas temperaturas e monitorando as propriedades de resistência durante o processo obtém-se curvas de envelhecimento, como apresentado na figura 2.4. A propriedade medida é a dureza, que, com o tempo de envelhecimento aumenta até atingir um determinado valor máximo e então começará a decrescer. Este comportamento está relacionado ao fenômeno conhecido como superenvelhecimento. A forma da curva de envelhecimento é uma função da temperatura em que se dá o envelhecimento e da composição da liga metálica. [10-13]

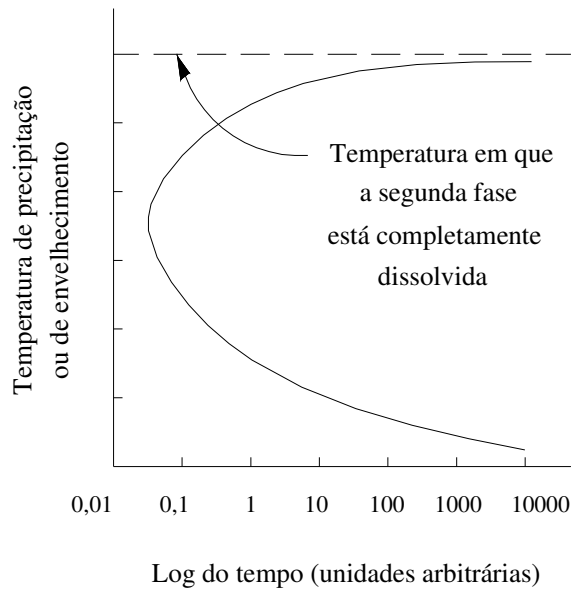


Figura 2.3 - Curva esquemática TTT - tempo de nucleação para cada temperatura.

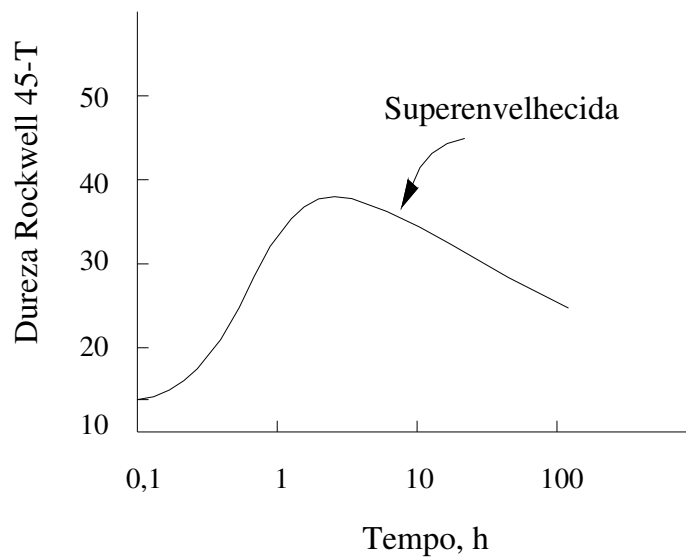
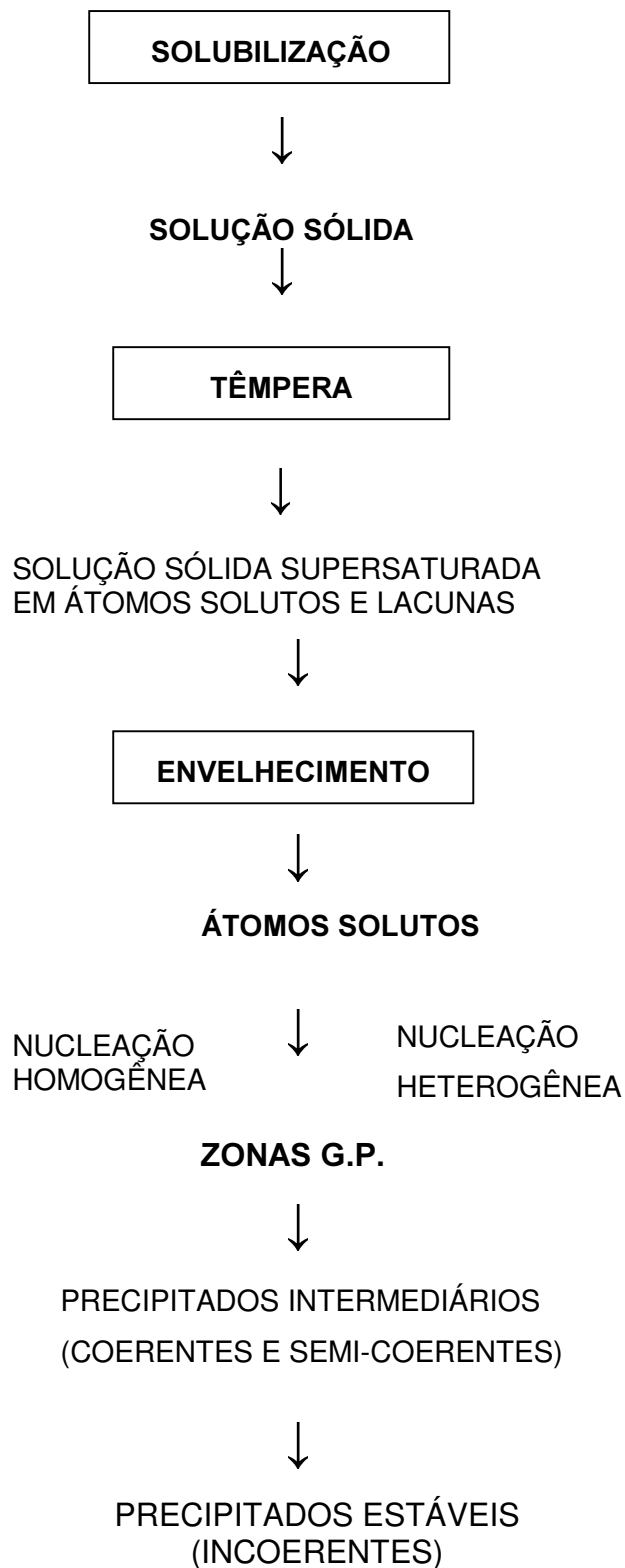


Figura 2.4 - Curva esquemática de envelhecimento apresentando o fenômeno de superenvelhecimento. [13]

A seqüência em que ocorre a nucleação e crescimento dos precipitados é mostrada esquematicamente a seguir:



2.2 Nucleação homogênea e heterogênea

A nucleação pode ser conceituada como o estágio inicial de formação de uma nova fase. Um precipitado pode nuclear de maneira homogênea (formação espontânea do núcleo, através de flutuações de composição ao longo da solução) ou heterogênea (nucleando-se em sítios preferenciais como contornos de grão e discordâncias). A nucleação homogênea ocorre sempre com considerável dificuldade, pois ela requer flutuações térmicas que produzam núcleos suficientemente grandes que excedam o raio crítico r_0 , caso contrário a segunda fase não poderá nuclear-se.

A formação de um precipitado é obtida com uma mudança na energia livre ΔG dada por:

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s + \Delta G_{el} \quad \text{equação 1.1}$$

onde ΔG_v está associado ao volume do precipitado, ΔG_s à interface precipitado-matriz e ΔG_{el} à deformação elástica produzida pela partícula.

Simplificando a análise, considere ΔG_{el} igual a zero e para a formação de um precipitado esférico, escreve-se:

$$\Delta G = -A_1 r^3 + A_2 r^2, \quad \text{equação 1.2}$$

onde A_1 e A_2 são constantes.

O gráfico da energia livre para a nucleação com o raio da partícula é apresentado na figura 2.5. A energia superficial é maior para raios menores, e, neste estágio, os embriões são instáveis. O raio r_0 é o raio a partir do qual o núcleo adquire um tamanho estável e pode crescer espontaneamente, visto que a partir deste valor, um aumento no raio ocasiona uma diminuição na energia livre. A energia neste ponto, ΔG_{r_0} , é a barreira de energia a ser vencida para que haja formação de um núcleo estável e permita o crescimento do precipitado.[12]

Na figura 2.6, é observado o efeito da temperatura no processo de nucleação. Para temperaturas mais baixas o raio crítico e a barreira de energia a serem vencidos são menores. Para temperaturas logo abaixo da linha solvus, o raio crítico tende ao infinito e não ocorre nucleação. [13,14]

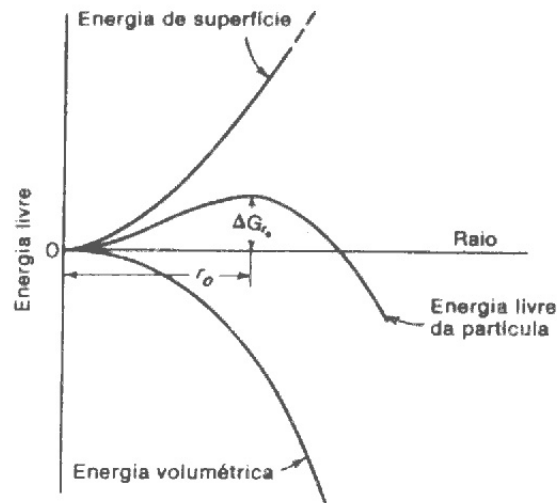


Figura 2.5 - Gráfico da energia livre em função do raio do precipitado. [13]

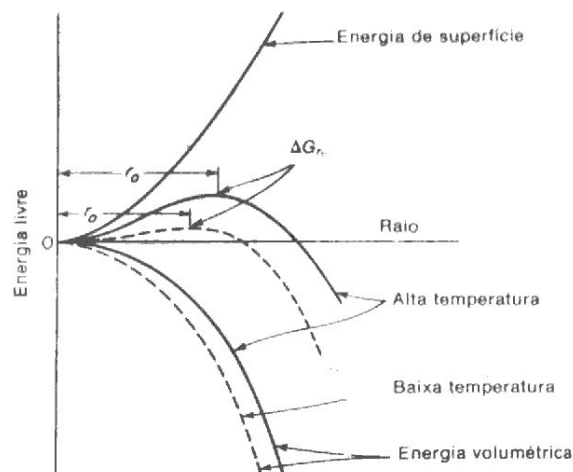


Figura 2.6 - Gráfico da energia livre em função da temperatura. [13]

2.3

Papel das interfaces na nucleação no estado sólido

Na maioria das transformações de fases, ocorre uma mudança de volume, devido à modificações na estrutura ou no parâmetro de rede do material. Esta mudança de volume é acomodada pela deformação elástica em uma das fases ou em mais de uma fase.[11-13] Além disso, os materiais cristalinos formam interfaces entre as fases, o que resulta em deformações da rede devido ao desajuste atômico. Existem três tipos de interfaces: (figura 2.7)

Interface Coerente

Uma interface coerente ocorre quando dois cristais se encaixam perfeitamente no plano interfacial, de maneira que as redes sejam contínuas através da interface. Isto só pode ser obtido se o plano interfacial tiver a mesma configuração atômica em ambas as fases, o que requer que os cristais estejam orientados de forma especial um em relação ao outro.

Numa interface perfeitamente coerente, o desajuste atômico é acomodado pela distorção elástica das redes. Quando a distância entre os átomos na interface não é idêntica ainda é possível manter a coerência alargando o espaçamento atômico. O resultado da distorção das redes é conhecido como deformação de coerência. Os valores da energia interfacial dependem fortemente do desajuste atômico, podendo chegar até 200 mJm^{-2} .

Interface Semicoerente

As interfaces semicoerentes ocorrem para altos valores de desajuste atômico ou de área interfacial, o que torna energeticamente mais favorável a criação de discordâncias para acomodar o desajuste na interface do que o aumento de deformação elástica na rede.

O desajuste atômico entre duas redes, δ , pode ser acomodado por um arranjo de discordâncias que geralmente ocorre em duas dimensões e as tensões de coerência podem ser aliviadas caso a interface possua dois arranjos não paralelos

de discordâncias com espaçamentos $D_1 = b_1/\delta_1$ e $D_2 = b_2/\delta_2$, onde b é o vetor de Burgers.

Caso o espaçamento entre as discordâncias for maior do que D_1 e D_2 , as tensões serão parcialmente aliviadas e existirão campos de tensões residuais de longo alcance. A energia de uma interface semicoerente varia de 200 até 500 mJm^{-2} .

Interface Incoerente

Quando o plano interfacial apresenta uma configuração muito diferente nas fases de união não há possibilidade de boa continuidade cristalográfica em torno da interface. O padrão de átomos pode ser bastante diferente nas duas fases ou, se similar, as distâncias interatômicas devem ser diferentes por um fator maior que 25%. Em ambos os casos, a interface é considerada incoerente. Em geral, interfaces incoerentes resultam quando dois cristais de estruturas diferentes e orientados aleatoriamente se juntam em um plano interfacial.

Muito pouco é conhecido sobre a estrutura atômica em detalhe das interfaces incoerentes, mas elas são caracterizadas por uma alta energia, em torno de 500-1000 mJm^{-2} , a qual é relativamente insensível à orientação do plano interfacial. Provavelmente apresentam estrutura atômica desordenada e lacunas interfaciais de longa periodicidade.

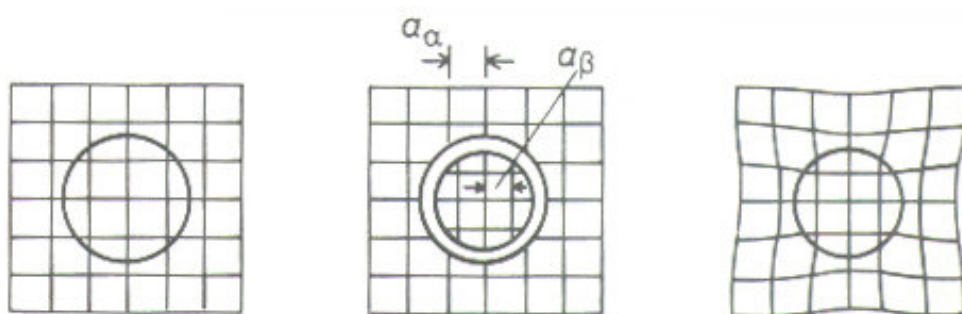


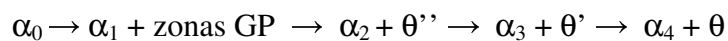
Figura 2.7 - Tipos de interfaces: a) coerente b) semicoerente e c) incoerente.

2.4

Formação de fases metaestáveis e endurecimento por precipitação

O primeiro produto da decomposição de um sistema metaestável não é necessariamente uma fase mais estável, mesmo estando associada com a força motriz máxima. Um produto metaestável com estabilidade inferior poderá formar-se preferencialmente caso sua taxa de nucleação seja significativamente maior. Os sistemas onde isto é possível são aqueles em que o precipitado estável é muito diferente da matriz na estrutura e composição, tornando impossível a existência de coerência.[12-13]

A formação das zonas Guinier Preston (GP) é usualmente sucedida pela precipitação de fases de transição. O processo de precipitação pode ser escrito:



Onde α_0 é a solução sólida supersaturada, α_1 é a composição da matriz em equilíbrio com as zonas GP, α_2 é a composição em equilíbrio com θ'' e assim por diante.

Tanto as zonas GP quanto as fases de transição θ'' e θ' se formam porque possuem uma menor barreira de energia de ativação para a nucleação, ΔG^* , que a fase estável θ . A transformação termina quando a energia livre mínima no estado de equilíbrio é alcançada, ou seja, $\alpha_4 + \theta$. Muitos pesquisadores acreditam que um fator importante na interação de partículas precipitadas e discordâncias seja a presença dos campos de tensões em torno dos precipitados, o que é especialmente verdadeiro quando o precipitado é coerente com a matriz. Um envelhecimento prolongado (superenvelhecimento) resulta no amolecimento de algumas ligas endurecidas por precipitação, amolecimento este que ocorre simultaneamente com a perda de coerência dos precipitados. Pode-se afirmar que ele se relaciona com o crescimento contínuo dos precipitados que ocorre se o metal for mantido na temperatura de tratamento. O máximo endurecimento está associado a um pequeno tamanho de precipitado e um grande número de partículas, enquanto o superenvelhecimento está associado a poucos precipitados relativamente grandes.

A figura 2.8 apresenta uma relação de dureza versus tempo de envelhecimento. [12-13]

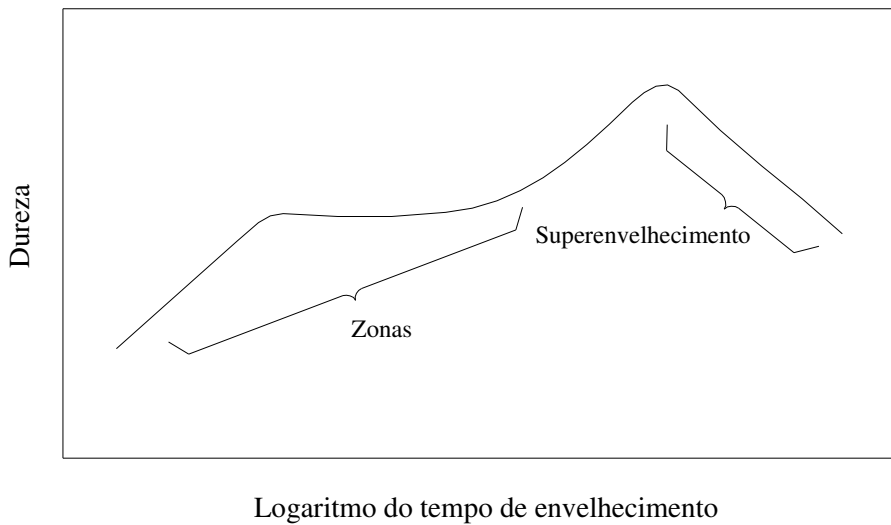


Figura 2.8 - Dureza x tempo de envelhecimento. [13]

Precipitados com interfaces coerentes apresentam baixa energia interfacial, mas, na presença de desajuste, eles são associados com a energia de tensão de coerência. Entretanto, se o mesmo precipitado possuir interfaces não coerentes ele irá apresentar uma energia interfacial superior e a energia de tensão de coerência será ausente.

A energia livre do cristal contendo precipitados esféricos completamente coerentes tem contribuição de (i) energia de tensão coerente e (ii) energia interfacial química. A soma destes dois termos é dada por:

$$\Delta G(\text{coerente}) = 4\mu\delta^2 \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 + 4\pi r^2 \cdot \gamma_{ch} \quad \text{equação 1.3}$$

Se o mesmo precipitado apresenta interface incoerente ou semicoerente não haverá energia de desencaixe, mas haverá uma contribuição estrutural extra, γ_{st} a energia interfacial. A energia total neste caso é dada por:

$$\Delta G(\text{não coerente}) = 0 + 4\pi r^2(\gamma_{ch} + \gamma_{st}) \quad \text{equação 1.4}$$

Para um dado desajuste atômico δ , ΔG (coerente) e ΔG (não coerente) variam com o raio, como apresentado na figura 2.9. Quando r é pequeno, o estado de coerência apresenta energia total baixa, enquanto é mais favorável para precipitados grandes serem incoerentes ou semicoerentes (dependendo da magnitude de δ). No raio crítico (r_{crit}); $\Delta G(\text{coerente}) = \Delta G(\text{não coerente})$, o que significa que o raio crítico será:

$$r_{crit} = \frac{3\gamma_{st}}{4\mu\delta^2} \quad \text{equação 1.5}$$

Supondo que δ é pequeno, uma interface semicoerente irá ser formada com energia estrutural $\gamma_{st} \propto \frac{1}{\delta}$. Neste caso:

$$r_{crit} \propto \frac{1}{\delta}$$

Se um precipitado coerente cresce durante o envelhecimento, por exemplo, ele deve perder a coerência quando superar o raio crítico. A perda da coerência requer a introdução de laços (“loops”) de discordâncias em torno do precipitado e isso na prática é difícil de ser obtido. Conseqüentemente, precipitados coerentes são encontrados com tamanhos muito superiores ao raio crítico.[12-13]

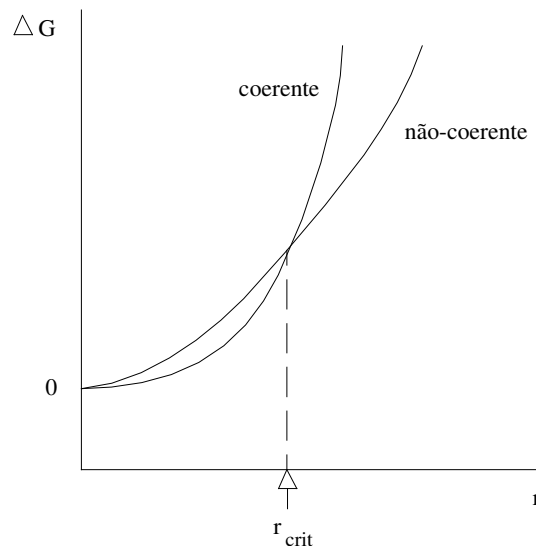


Figura 2.9 – Energia total da matriz + precipitado versus precipitado para precipitados esféricos coerentes e não coerentes.

2.5 Coalescimento dos precipitados

A microestrutura de uma liga de duas fases é sempre instável se a energia interfacial livre total não é mínima. Desta forma, uma alta densidade de pequenos precipitados tendem a coalescer em uma baixa densidade de partículas grandes com uma área interfacial total menor. Entretanto, o coalescimento freqüentemente produz uma degradação nas propriedades mecânicas como perda de resistência.

Em todas as ligas endurecidas por precipitação irá existir uma faixa de tamanho de partículas devido aos diferentes tempos de nucleação e taxa de crescimento. Considere dois precipitados esféricos adjacentes com diferentes diâmetros como apresentado na figura 2.10. Devido ao efeito Gibbs-Thompson, a concentração de soluto na matriz adjacente a uma partícula irá aumentar na medida que o raio diminui, o que causa a difusão de soluto em direção à partícula de maior tamanho, fazendo com que as menores partículas encolham e desapareçam enquanto as partículas maiores crescem. Como resultado deste processo, o número total de partículas decresce e o raio médio aumenta com o tempo. [14-15]

Assumindo que a difusão volumétrica é o fator de controle da taxa de coalescimento, a seguinte relação deve ser obedecida:

$$(r)^3 - r_0^3 = kt \quad \text{equação 1.6}$$

onde r_0 é o raio médio no tempo zero e k é uma constante proporcional a $D\gamma X_e$, sendo D o coeficiente de difusão, γ a energia interfacial e X_e a solubilidade de equilíbrio para partículas grandes. Como D e X_e aumentam exponencialmente com a temperatura, a taxa de coalescimento irá aumentar rapidamente com o aumento da temperatura.

Na prática a taxa na qual as partículas coalescem não segue uma relação linear r^3-t . Desvios podem ser causados devido à presença de discordâncias e contornos de grão. [12-15]

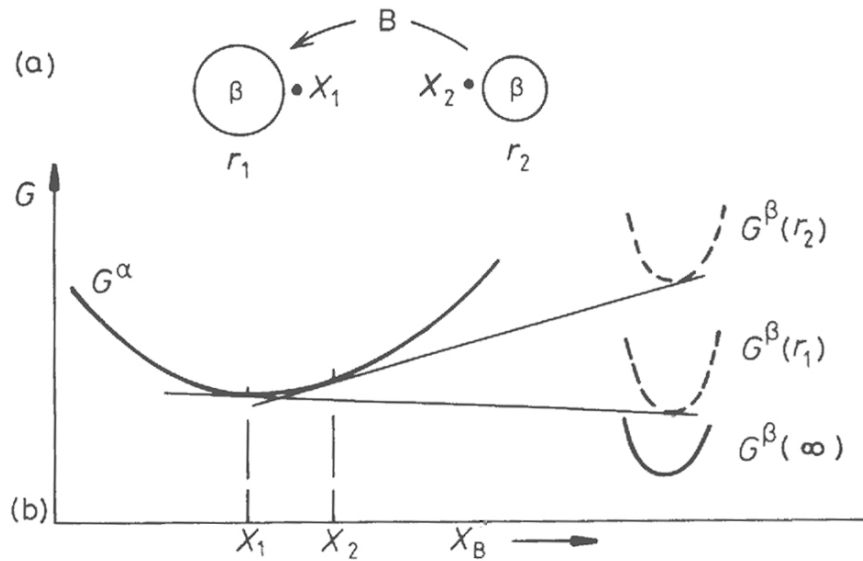


Figura 2.10 - A origem do coalescimento de partículas. A partícula β com um raio de curvatura maior (r_2) tem uma energia livre molar maior que β (r_1). [14-15]

2.6 Dissolução dos precipitados

As propriedades de uma liga são frequentemente afetadas pela morfologia, quantidade e distribuição dos precipitados. A dissolução de precipitados consiste no transporte de massa de uma instável segunda fase de limitado tamanho para uma matriz estável de limitado ou infinito tamanho. Durante a dissolução, não há período de incubação ou nucleação.

Quando uma liga contendo partículas dispersas de segundas fases é mantida acima da temperatura solvus do precipitado, a dissolução dos cristais de segunda fase ocorre sob uma força de ativação vinda da instabilidade dos mesmos a elevadas temperaturas.

Aaron e Kotler [14] fizeram um estudo teórico detalhado da dissolução de precipitados. Na figura 2.11 é apresentada uma comparação esquemática entre a dissolução e o crescimento, mostrando diferença entre o tempo de evolução de campos de concentração em torno dos precipitados, resultado de uma diferença no raio inicial (R_0). Essencialmente, enquanto durante o crescimento a matriz é exaurida de soluto anteriormente ao avanço da interface, durante a dissolução a concentração de soluto na matriz a uma posição r do precipitado ($r \gg R(t)$) aumenta com o tempo, e diminui perto do precipitado ($r \ll R(t)$). Esta

complexidade nos perfis de concentração é a razão de não ser possível encontrar uma forma de solução analítica para o problema de difusão-dissolução de precipitados. Uma das aproximações consideradas por eles é a análise de interface estacionária. A velocidade de dissolução de uma esfera pode ser obtida da equação:

$$\frac{dR}{dt} = -k \frac{D}{R} + \sqrt{\frac{D}{\pi}} \tag{equação 1.7}$$

onde k descreve a supersaturação.

Esta aproximação de interface estacionária para dissolução, integrada por Whelan (1969), diferencia-se da interface para precipitados planares por um termo $\frac{D}{R}$. O resultado desta diferença é que a velocidade de dissolução para precipitados planares e esféricos é similar apenas em curtos períodos (início do processo). A principal diferença entre as duas geometrias de partículas é que a área disponível aumenta com a distância radial do centro da esfera, mas não numa interface planar. Logo, a esfera torna-se menor, e a taxa de dissolução aumenta, pois a área interfacial da esfera decresce significativamente, diminuindo o tamanho de soluto de origem em relação à área de difusão em torno dele. [14-15]

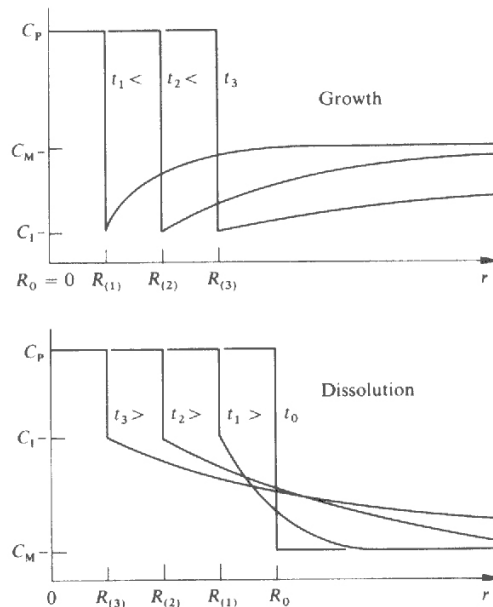


Figura 2.11 - Comparação esquemática entre crescimento e dissolução de precipitados mostrando a evolução com o tempo dos campos de concentração em torno do precipitado resultado da diferença do raio inicial. [14-15]

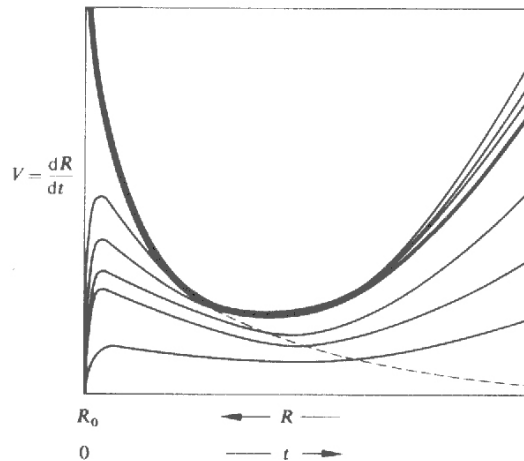


Figura 2.12 - Velocidade de dissolução como função do tamanho do precipitado (ou tempo de dissolução) para um precipitado esférico (linhas sólidas) e um precipitado planar (linha tracejada). No caso da partícula esférica, uma reação interfacial reduz drasticamente a velocidade nos tempos iniciais enquanto que efeitos da curvatura aumentam a velocidade para longos tempos. [14-15]

2.7 Ligas a base de Al-Li

As ligas de alumínio contendo lítio como principal elemento de liga proporcionam grande aumento da eficiência estrutural de aeronaves. Apesar das ligas de alumínio-lítio serem consideradas para o uso em estruturas de aeronaves por várias décadas, problemas de fundição de lingote e resistência à fratura reduziram a utilização propagada dessas ligas. Entretanto, pesquisa extensa e empenho no desenvolvimento pela ex-União Soviética durante os anos 60, seguido de esforços similares nos Estados Unidos e Reino Unido por volta de 1970 induziram um retorno do potencial que este sistema de ligas oferece. O substancial progresso técnico realizado até hoje impulsionou o desenvolvimento das ligas Al-Li para aeronaves militares e comerciais. [6-8]

A utilização de lítio nas ligas de alumínio é justificada por muitos fatores entre eles sua alta solubilidade no alumínio, baixa densidade e simultaneamente alto módulo de elasticidade, além de formarem fases endurecedoras. A fase de maior importância no sistema binário Al-Li é o precipitado δ' (Al_3Li), que apresenta estrutura cristalina de super-rede $L1_2$ e alta coerência. Esta fase precipita-se homoganeamente na matriz durante a têmpera e é responsável pelo endurecimento estrutural observado em sistemas binários apresentando

morfologia tipicamente esférica, que pode ser às vezes modificada devido ao coalescimento de δ' . [5-1]

Sistemas complexos a base de Al-Li apresentam como principais elementos de liga cobre e magnésio além de pequenas adições de zircônio. As ligas quaternárias e pentanárias proporcionam melhorias em relação aos problemas da baixa tenacidade e ductilidade encontrado nas ligas binárias Al-Li, além de apresentarem maior módulo de elasticidade e menor densidade quando comparadas às ligas binárias Al-Li. [1]

O endurecimento ocorre devido à precipitação de segundas fases que aumentam a resistência da liga. Isto é realizado através de tratamentos térmicos de envelhecimento que produzem partículas de precipitados coerentes, tendo a mesma estrutura cristalina da matriz, e criando desta forma, um campo de deformações locais como resultado do desarranjo entre os átomos. As discordâncias ficam presas por um mecanismo que diminui a energia de deformação causada pela diferença dos átomos, tornando o movimento das discordâncias obstruído e ocasionando elevados níveis de endurecimento. [11-13]

O zircônio possui baixa solubilidade na matriz de alumínio, ocorrendo na matriz como a fase β' (Al₃Zr), coerente e com tamanho em torno de 20 nanômetros. Os precipitados são nano-compostos do tipo roscas com o núcleo esférico rico em Zr (Al₃Zr), e a camada externa de δ' (Al₃Li). Esta fase retarda a restauração do material durante os tratamentos térmicos e ancora os contornos de grão durante a recristalização, permitindo desta maneira um melhor controle da estrutura (tamanho de grão) e conseqüentemente um aumento da tenacidade, resistência mecânica e uma diminuição da sensibilidade à corrosão sob tensão.

O cobre não exerce influência na precipitação da fase δ' , mas forma precipitados com o alumínio e o lítio. Entre estes precipitados encontra-se a fase estável T₁ (Al₂CuLi), com formatos de plaquetas hexagonais finas cuja nucleação ocorre nas zonas GP ou em discordâncias dissociadas. O aumento da precipitação da fase T₁ aumenta a resistência da liga. [5-8, 47]

O magnésio também forma precipitados com o alumínio e o lítio, mas reduz a solubilidade do lítio nos primeiros estágios causando aumento da fração volumétrica de δ' . Forma também a fase ternária S (Al₂LiMg), que é incoerente com a matriz e encontra-se nos contornos de grão. [5-8]

2.7.1 Sistema binário Al-Li

A fase de maior importância no sistema binário Al-Li é o precipitado metaestável δ' (Al_3Li). A fase δ' precipita-se durante a têmpera a partir do tratamento de solubilização, entretanto, o mecanismo de formação desta fase não é muito bem definido, podendo ser precipitado a partir de uma fase metaestável por nucleação ou decomposição espinodal. [21-25] Esta fase apresenta estrutura cristalina de super-rede do tipo L1_2 e morfologia esférica; porém, algumas vezes pode se apresentar com outras formas devido ao coalescimento de δ' , gerando instabilidades morfológicas.

A formação da fase δ' causa diminuição na tenacidade e na ductilidade. Isto ocorre pois o lítio limita o material a poucos sistemas de deslizamento e além disso o precipitado δ' é passivo de cisalhamento. [34]

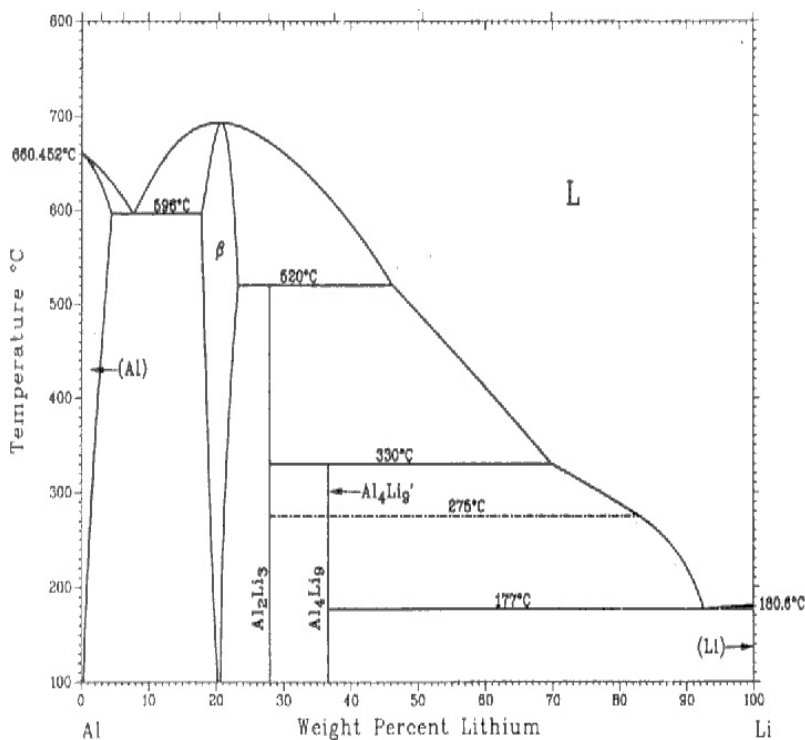


Figura 2.13 - Diagrama de fases binário Al-Li. [10]

O coalescimento da fase δ' segue a cinética de Lifshitz-Slyosov-Wagner [5,16,17], com uma energia de ativação da ordem de 121 kJ/mol. [34] De acordo com Komisarov, Talianker e Cina a dissolução completa da fase δ' no caso da liga 8090 ocorre a 260°C aproximadamente. [47]

A cinética de crescimento de δ' indica um controle por difusão volumétrica. O desenvolvimento de precipitados δ' na forma de dentritas é esperado como consequência de um crescimento controlado por difusão volumétrica na ausência de forças interfaciais estabilizadoras fortes. Para haver crescimento dendrítico é necessário uma energia interfacial isotrópica, crescimento controlado por difusão volumétrica e que não existam caminhos de alta difusividade ao longo da interface. [25-26]

O sistema binário é endurecido pelos átomos de soluto em solução sólida da matriz e pelos precipitados δ' . Esta fase é caracterizada pelo teor de Li residual, pela fração volumétrica e também pelo raio médio da distribuição de precipitados.

Em tempos de envelhecimento maiores, a fase estável δ (AlLi) se precipita geralmente nos contornos de grão. A estrutura do precipitado δ é cúbica de face centrada, com parâmetro de rede de valor 0,636 nm. [26-29]

A precipitação intergranular de δ ocasiona uma depleção de Li nas regiões próximas aos contornos de grão de alto ângulo, gerando zonas livres de precipitados, que por sua vez produzem uma queda acentuada na ductilidade. No superenvelhecimento, a fase δ precipita-se nos contornos de baixo ângulo e eventualmente na matriz. O mecanismo de formação de δ é pouco conhecido, alguns pesquisadores [30] acreditam que a fase δ resulta do coalescimento da fase δ' . Já Williams [31] sugere que a precipitação de δ , tanto no contorno como na matriz é independente de δ' .

Resultados recentes [17,47] mostram a formação de zonas livres de precipitados já nos primeiros estágios do envelhecimento, e ao contrário do esperado, o coalescimento de δ' não foi observado, o que pode ser interpretado como dissolução gradual desta fase durante o tratamento térmico.

2.7.2 **Sistema ternário Al-Li-Zr**

Em ligas Al-Li, a adição de pequenas quantidades de zircônio melhora a tenacidade, resistência mecânica e diminui a sensibilidade a ruptura por corrosão sob tensão. O zircônio atua como inibidor do crescimento de grão e forma precipitado cúbico e metaestável β' (Al_3Zr), que em geral apresenta-se com

formato esférico, nucleando-se heterogeneamente nos contornos e nas discordâncias. [5,8,33,35]

A adição de zircônio causa anormalidades na precipitação de δ' (Al_3Li). Ocorre a formação de precipitado duplex do tipo rosca composto pela fase β' (Al_3Zr) no núcleo e uma camada externa de δ' . [5] Ambos precipitados apresentam estrutura cúbica $L1_2$. Nos casos em que β' é semicoerente, ocorre a presença de zonas livres de precipitados δ' associadas ao crescimento desta fase em torno do precipitado β' . [8] A coerência da fase δ' depende da temperatura de envelhecimento. Para uma liga com 2% de Li e 0,1% de Zr em peso [32], envelhecida a 500°C , os precipitados δ' são esféricos e semi-coerentes associados com discordâncias e subgrãos. Já a 450°C , esses precipitados são coerentes, ocorrendo um pequeno número de partículas δ' semi-coerentes.

O zircônio possui baixa solubilidade na matriz rica em alumínio, por isto o precipitado β' (Al_3Zr) é formado durante a têmpera ou em baixas temperaturas de envelhecimento e nunca durante o tratamento de homogeneização. A fase δ'/β' também é formada durante a têmpera ou durante o envelhecimento a baixas temperaturas. [8, 32-33]

2.7.3 Sistema ternário Al-Li-Cu

A adição de cobre no sistema não influencia a precipitação da fase δ' . Com a adição ternária de cobre, promove-se a precipitação da fase estável T_1 (Al_2CuLi), que possui uma morfologia de plaquetas hexagonais finas com plano de hábito $\{111\}$. A nucleação desta fase, dependendo do grau de supersaturação, ocorre nas zonas GP relativas ao sistema pseudobinário Al-Cu, ou em discordâncias dissociadas. É observado um aumento na resistência com a precipitação progressiva de T_1 , durante o processo de envelhecimento. [27, 34-35]

O sistema Al-Li-Cu permite uma variedade de precipitação de fases. Um estudo dirigido por Hardy e Silcock [36] indicou a presença dos compostos intermetálicos ternários, T_B ($\text{Al}_{7,5}\text{Cu}_4\text{Li}$) e T_2 (Al_8CuLi_3), P, e R (Al_5CuLi_3), das fases binárias δ , δ' e θ (Al_2Cu) e da fase estável T_1 em temperaturas entre 350°C e 500°C . [18] Para temperaturas inferiores, em torno de 165°C , foram observadas as fases θ'' , θ' , T_1 e δ' . Os precipitados T_B ($\text{Al}_{7,5}\text{Cu}_4\text{Li}$) e T_2 (Al_8CuLi_3) não foram

observados nesta temperatura. A fase T_B possui estrutura cúbica, tipo CaF_2 e uma distorção, a partir da rede cúbica para a tetragonal, gerando uma estrutura equivalente a θ' . Por isso, é provável que os átomos de Al em θ' sejam substituídos pelos átomos de Li. [36]

A presença das fases metaestáveis pseudobinárias Al-Cu, zonas Guinier Preston (GP), θ'' e θ' já foi comprovada por vários pesquisadores; entretanto, de acordo com Noble e Thompson [27], estas fases não são predominantes durante os estágios iniciais de envelhecimento em ligas contendo cerca de 2% de Li e menos de 3% de Cu como é o caso da liga 8090.

A fase R (Al_5CuLi_3) é nucleada preferencialmente nos contornos de grãos e apresenta uma estrutura cúbica de corpo centrado, estando em equilíbrio com a matriz de Al em elevadas temperaturas. [37,42]

A fase T_2 é formada por nucleação e crescimento nos contornos de grão. Durante o envelhecimento, estes precipitados crescem até se encontrarem. Com isso, uma vez que T_2 é rico em cobre, a matriz fica empobrecida deste elemento e ocorre uma queda de resistência da mesma. A fase T_2 é responsável pela formação de zona livre de precipitados e pela fragilização do contorno de grão. [38]

2.7.4 Sistema ternário Al-Li-Mg

O efeito do magnésio nos primeiros estágios de envelhecimento é reduzir a solubilidade do lítio, aumentando a fração volumétrica de δ' . Entretanto, num estágio mais avançado de envelhecimento, o Mg e o Li são incorporados na fase ternária de equilíbrio Al_2LiMg . Esta fase apresenta estrutura cúbica de face centrada com uma morfologia de bastões. Ela é incoerente com a matriz e se forma como resultado do superenvelhecimento por nucleação heterogênea em contornos de grão ou subgrão ou ainda em discordâncias.[1,5,8]

As zonas Guinier-Preston (GP) são muito pequenas e são formadas por planos de átomos de cobre e de magnésio, em igual proporção, nos planos (100) do alumínio. A morfologia típica das zonas GP é de plaquetas ou discos de monocamada; porém devido a um revenido à baixa temperatura, a morfologia pode ser modificada e substituída por agulhas. [34]

A fase estável S (Al_2CuMg) e a fase intermediária S' apresentam estrutura ortorrômbica de face centrada, e os parâmetros de redes dessas duas fases são ligeiramente diferentes. A fase S' é nucleada heterogeneamente na forma de pequenos bastões. Já a fase de equilíbrio S se forma através da perda de coerência de S' ou por nucleação heterogênea nos contornos de grão. Entretanto, alguns autores [18,62] propõem a não existência da fase S nos sistemas contendo Al, Cu e Mg.

2.7.5 Sistema Al-Li-Cu-Mg-Zr

Sistemas complexos de Al-Li apresentam como principais elementos de liga além do lítio cobre, magnésio e pequenas adições de zircônio. As fases estáveis destes sistemas são: R, T₂, Z e C (Al, Cu, Li, Mg) que ocorrem de maneira muito discreta. [1,5]

No sistema Al-Li-Cu-Mg-Zr, as zonas GP se comportam de modo semelhante ao sistema ternário. O lítio atua principalmente retardando o desaparecimento das zonas GP. [5-8, 34]

A nucleação da fase S' não parece ser muito afetada pela presença do lítio, ocorrendo no sistema ternário nas discordâncias em hélice da matriz. O precipitado estável S é formado nos contornos de grão, ao mesmo tempo em que S' surge na matriz, com uma distribuição aleatória de um grão para o outro. A fase S também pode ser formada por nucleação homogênea ou em discordâncias na matriz. [40]

O zircônio assim como no sistema ternário Al-Li-Zr, proporciona a precipitação da fase Al_3Zr para o sistema pentanário Al-Li-Cu-Mg-Zr. A presença de Al_3Zr altera a precipitação da fase δ' (Al_3Li), levando à formação de um precipitado complexo $\text{Al}_3(\text{Li,Zr})$ com núcleo rico em zircônio e uma camada externa rica em lítio. Segundo alguns pesquisadores [32,35], a fase δ' apenas molharia a superfície do precipitado β' (Al_3Zr) não existindo evidência de difusão de lítio presentes em δ' para o Al_3Zr . Os precipitados β' também influenciam a precipitação da fase S, pois eles favorecem a formação de anéis de discordâncias que atuam como sítios de nucleação heterogênea da fase S.

Loiseau e Lapasset [41] relataram a existência de uma fase icosaédrica, com morfologia tipo lápis e a denominaram fase-I, apesar de todos os indícios de que esta fase é a T_2 . Mais recentemente, estes mesmos pesquisadores afirmam que a fase-I é diferente da fase T_2 , pois ocorre para teores de Mg maiores e possui uma relação de orientação diferente de T_2 . Além da fase-I, estes pesquisadores descrevem a fase, C, tetragonal, de estrutura de super-rede cúbica de face centrada.

A fase Z possui estrutura hexagonal e ocorre em equilíbrio com a matriz ou o líquido a altas temperaturas com uma concentração de cobre entre 0,2 e 1% e um teor de lítio inferior a 2% em peso formando partículas aciculares ou ripas poliédricas.[42]

O efeito de impurezas, tais como o ferro e o silício, tem sido pouco abordado na literatura. Estes elementos apresentam solubilidade limitada no estado sólido e tendem a formar fases intermetálicas grosseiras durante a solidificação, as quais não são completamente solubilizadas durante os tratamentos de dissolução (tratamentos de retrogressão). [4-8]

2.7.6 **Liga 8090**

A liga 8090 faz parte da família de ligas do sistema pentanário Al-Li-Cu-Mg-Zr e foi desenvolvida para apresentar de cerca de 10% de densidade inferior e 11% de módulo superior às ligas 2024 e 2014. A liga é comercializada em chapas, placas, produtos semi-acabados extrudados e forjados e pode ser utilizada para aplicações de solda.

A composição química da liga foi registrada pela Associação de Alumínio. A composição, em peso, para Li e o Cu varia entre 2,2-2,7 e 1,8-2,5 respectivamente. Uma variedade de tratamentos foi desenvolvida oferecendo boas combinações de durabilidade, resistência à corrosão e fácil manufatura. [1]

Devido à liga 8090 e seus tratamentos térmicos serem relativamente novos, as informações a respeito da liga muitas vezes são incompletas. Sabe-se que essas ligas apresentam elevada resistência a temperaturas criogênicas quando comparadas às ligas de alumínio convencionais.

As principais fases metaestáveis na liga 8090 são a fase esférica δ' (Al_3Li), que se apresenta homogênea e coerente, além das zonas GP e da fase S. As fases de equilíbrio mais importantes são a fase R e a fase T_2 . O precipitado Al_3Zr é observado formando um nanocompósito junto à fase δ' . [1]

Uma peculiaridade na morfologia do grão na liga 8090 é que além da adição de zircônio, muitas vezes é adicionada uma pequena quantidade de titânio para que ocorra uma nucleação heterogênea na solidificação, e obtendo, desta forma, um tamanho de grão pequeno. [8]

2.8

Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

O microscópio eletrônico de varredura (MEV), figura 2.14, é um equipamento versátil que permite a obtenção de informação estrutural e química do material analisado. A interação de um feixe de elétrons colimados com a amostra gera radiação que pode ser utilizada para formar uma imagem ampliada de até 10^5 vezes ou realizar análise química da amostra.[43]

A imagem no MEV é obtida seqüencialmente, o feixe varre a superfície da amostra enquanto os detectores contam o número de elétrons secundários, retroespalhados e raios-X provenientes da área varrida. Uma das características mais importantes do MEV é sua grande profundidade de campo, muito superior a um microscópio ótico comum, o que faz com que se consiga obter imagens topográficas sem muita perda de foco em decorrência de variações na superfície da amostra.

O estudo por MEV pode ser realizado utilizando elétrons secundários e elétrons retroespalhados (informação que advém de uma certa profundidade da amostra). Os elétrons secundários têm uma energia relativamente baixa e desta forma, só os elétrons superficiais ou bem próximos à superfície têm energia suficiente para serem detectados.

A compreensão da cristalografia de um material é de fundamental importância para uma completa caracterização de sua microestrutura. A técnica de difração de elétrons retroespalhados (EBSD - "electron backscattering diffraction") acoplada a um MEV permite determinar a cristalografia com resolução espacial compatível com o tamanho de grão, possibilitando não só a descrição completa de

sua microestrutura mas também a obtenção de dados com representatividade estatística.[56]

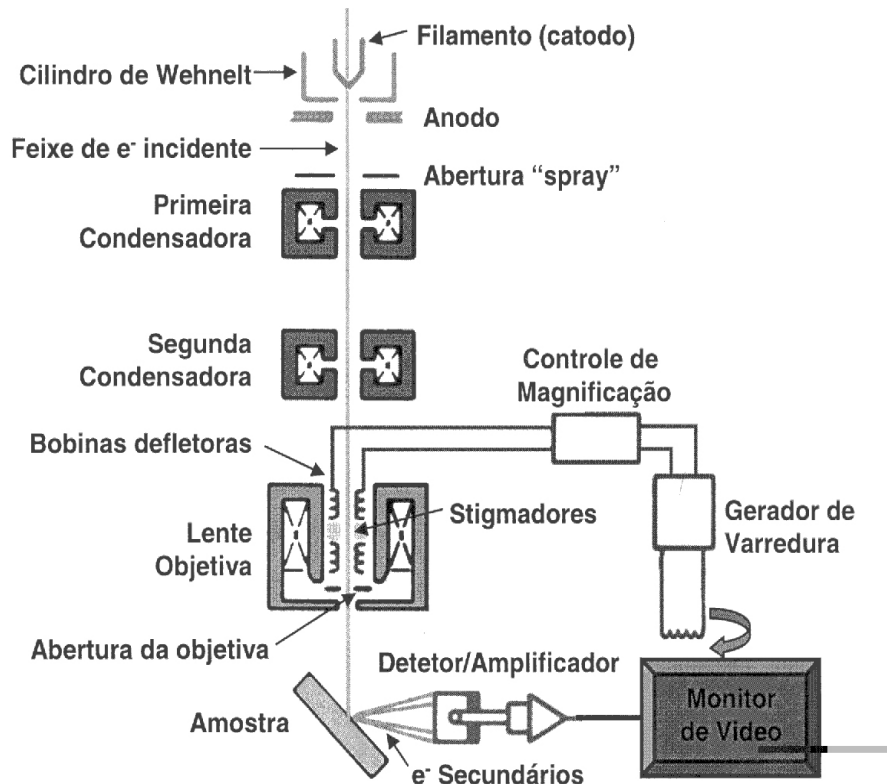


Figura 2.14 – Esquema geral do MEV.[45]

A técnica de EBSD é um dos métodos mais eficientes para detecção e indexação automatizada de padrões de difração de elétrons, pois permite uma maior variação angular. Sua utilização acadêmica teve início na década de 70, sendo que a indexação assistida por computador dos padrões foi desenvolvida em 1984. Nos anos 90, a completa automatização da técnica levou a um grande desenvolvimento da técnica que passou a ser uma ferramenta fundamental para estudos de microtextura, também sendo utilizado para identificação de fases e medidas de deformação.[44,56]

Os padrões de EBSD contêm uma grande quantidade de informação sobre a estrutura cristalina da fase como os elementos de simetria, que podem ser utilizados para identificar o grupo espacial da fase, e anéis de ordem elevada da zona de Laue, e por sua vez podem ser utilizados tanto para medições acuradas dos espaçamentos interplanares da rede quanto para determinar a célula unitária.[44]

Antes do desenvolvimento do EBSD a única técnica aplicável à identificação de fases micrométricas era difração de elétrons no MET. A difração por feixe convergente e área selecionada podem fornecer informações a partir de fases micrométricas, mas requer a preparação de amostras transparentes o que, além de oferecer um grau de dificuldade elevado também requer mais tempo do que a preparação metalográfica convencional.[44,56]

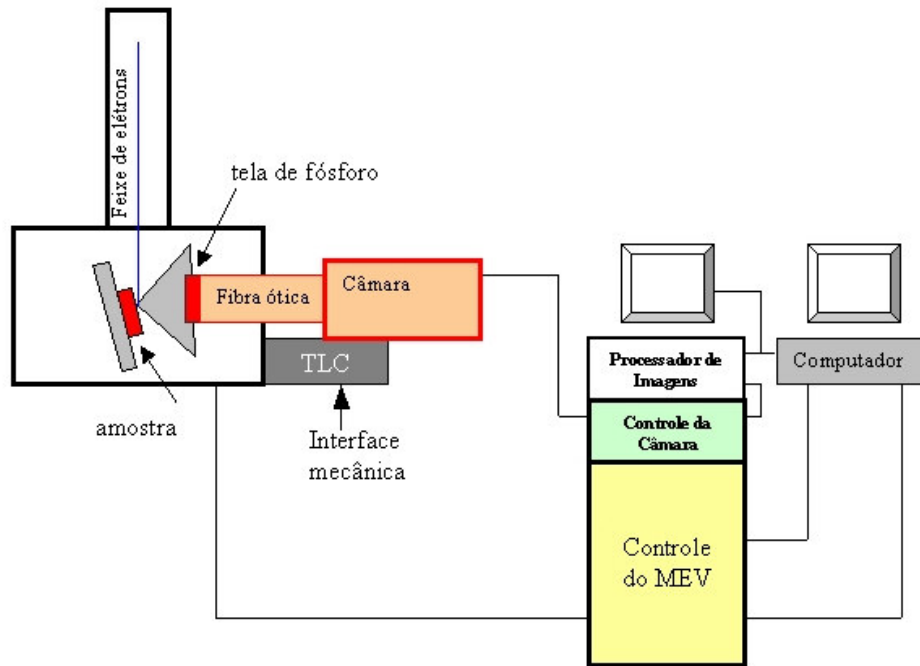


Figura 2.15 – Esquema experimental utilizado para análise EBSD. [56]

2.9 Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET

Devido à ordem de grandeza nanométrica dos precipitados estudados na liga 8090, a maior parte da caracterização microestrutural foi realizada mediante microscopia eletrônica de transmissão.

2.9.1 Fundamentos do MET

O MET foi desenvolvido e aperfeiçoado a partir da década de 30, impulsionado principalmente pela limitação da resolução do microscópio ótico. Atualmente, este instrumento é uma das ferramentas mais poderosas e eficientes para a caracterização de materiais, pois sua alta resolução, em torno de 1 nm para

METs convencionais e 0,1 nm para alta resolução, permite identificar detalhadamente a microestrutura das fases no material através da morfologia (imagem direta), composição química e da estrutura cristalina pelo do método de difração de elétrons.[45]

O MET é composto basicamente por uma coluna mantida a alto vácuo, na ordem de 10^{-6} torr, onde um filamento aquecido de tungstênio ou B_6La produz um feixe de elétrons. Este tipo de emissão utiliza canhões termiônicos que aceleram os elétrons com uma diferença de potencial de até 200kV. O feixe de elétrons é focalizado por um sistema de lentes eletromagnéticas até atravessarem a amostra. A interação feixe-amostra pode ser elástica ou inelástica, ou ainda os elétrons podem ser apenas transmitidos, não contribuindo com informações, apenas com o brilho da imagem. A interação elástica proporciona informação morfológica, em campo claro e campo escuro, além da informação da estrutura cristalina. A interação inelástica fornece informação a respeito da composição química da amostra (EDS, WDS e EELS).[45]

Duas formas de contraste são comumente utilizadas no MET, chamadas de contraste de fase e de difração:

O contraste de fase, como o próprio nome sugere, é baseado na mudança de fase da onda de elétrons após a interação feixe-amostra. Desta forma, a imagem projetada na tela apresenta uma variação na intensidade dos elétrons, a qual dependendo do modo operacional do microscópio é principalmente causada pela amplitude e por mudanças de fases na onda de elétrons. Esta variação da intensidade dos elétrons entre duas áreas adjacentes pode ser definida como contraste.

O contraste de fase irá ocorrer sempre que mais de um feixe esteja contribuindo para a imagem. Em geral, quanto maior o número de feixes coletados, melhor a resolução da imagem. O contraste de fase se torna útil quando os feixes se interferem e esta interferência origina franjas na imagem, em que a franja escura parece representar um plano do reticulado, embora possa não haver em geral uma correspondência entre franjas e planos. As imagens obtidas por contraste de fase possibilitam a utilização da microscopia de alta resolução.

O contraste de difração é baseado na mudança da amplitude da onda de elétron após o feixe de elétrons ser transmitido por uma amostra cristalina. O contraste de difração possibilita a observação de discordâncias, falhas de

empilhamento e precipitados. O contraste de difração pode ser realizado de duas maneiras: por campo claro e campo escuro. [45]

- Campo Claro:

Imagens em campo claro são obtidas inserindo uma abertura da objetiva no spot central da figura de difração de área selecionada. A idéia é bloquear os feixes difratados, selecionando somente o feixe transmitido.

- Campo Escuro:

Imagens em campo escuro são uma importante ferramenta para interpretar contraste por difração. As imagens podem ser obtidas por dois diferentes métodos: centralizando um feixe difratado (campo escuro centralizado) ou apenas escolhendo um feixe difratado (campo escuro convencional).

A indexação de figuras de difração é de grande importância no estudo dos materiais, pois permite obter informação sobre a estrutura cristalina dos precipitados. As distâncias nas figuras de difração são inversamente proporcionais às distâncias na imagem, de maneira que quanto menor o espaço interplanar da estrutura cristalina, d , maior o espaço recíproco na figura de difração.

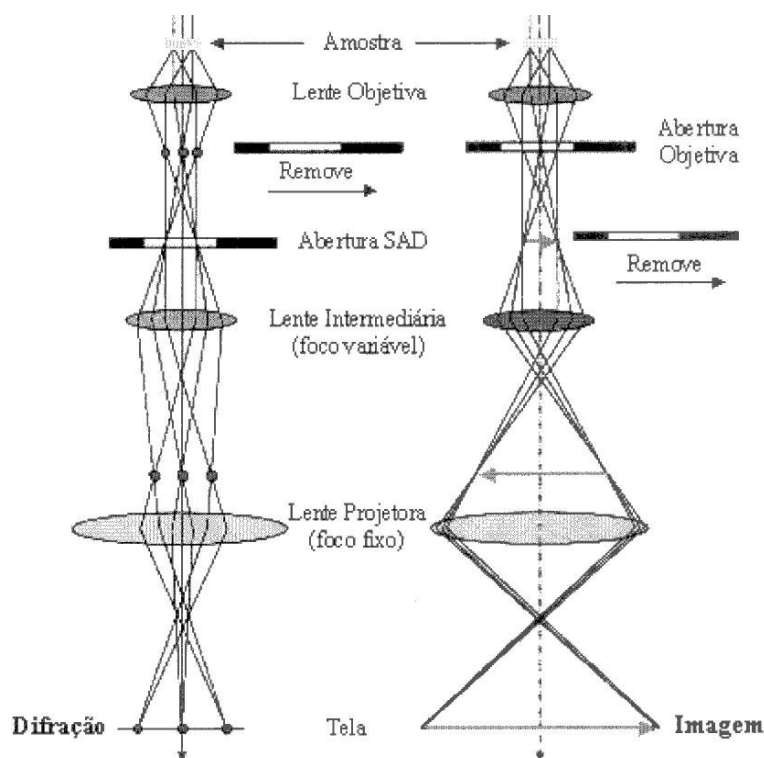


Figura 2.16 - Esquema geral do MET.

2.9.2 Microanálise no MET

A microanálise no MET é realizada através da energia do feixe de elétrons incidente que é transferida parcialmente para os átomos da amostra e, desta maneira, retira elétrons dos diferentes níveis atômicos. A energia desta radiação é igual à diferença de energia entre ambos os níveis e representa uma característica de cada átomo em particular, identificando assim os elementos presentes na amostra.

A técnica de espectroscopia dispersiva de energia (EDS) é uma técnica de análise semi-quantitativa da composição química de partículas de segunda fase muito utilizada para microanálise. Entretanto, o elemento lítio apresenta baixa taxa de fluorescência e baixa energia não permitindo a utilização desta técnica para o material estudado. O procedimento mais adequado para o estudo da liga 8090 é por espectroscopia de perda de energia de elétrons, entretanto algumas análises químicas foram realizadas por EDS identificando inclusões grosseiras.

A espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS) é a análise da distribuição dos elétrons que interagiram inelasticamente com a amostra. Estas colisões inelásticas proporcionam uma grande quantidade de informações sobre a estrutura eletrônica dos átomos da amostra, a natureza destes átomos e sua distribuição em torno dos vizinhos mais próximos.

Quando um feixe de elétrons atravessa uma amostra fina, perde-se energia através de vários processos. A razão de utilizar EELS é que se pode separar os elétrons espalhados inelasticamente e quantificar a informação que eles contêm.

A técnica de EELS antecede a espectroscopia de raios-X. De fato, os cientistas pioneiros no estudo de EELS, Hillier e Baker, foram os mesmos cientistas que patentearam a idéia da espectroscopia de raios-X num instrumento de feixe de elétrons similar ao EPMA (“electron probe microanalyses”). Para ionizar um átomo, o elétron transfere uma quantidade de energia específica, o que permite identificar qual evento de ionização ocorreu. Desta forma, é possível identificar os elementos químicos presentes na amostra. É necessário que se tenha uma amostra fina, com espessura em torno de 10 a 20 nm, pois assim os efeitos de espalhamento múltiplo serão minimizados no espectro.[45]

O EELS tornou-se aceito porque ele complementa análises EDS através de uma melhor identificação dos elementos leves. Entretanto, pode-se extrair muito mais informações do espectro do que uma simples identificação de elementos presentes na amostra.

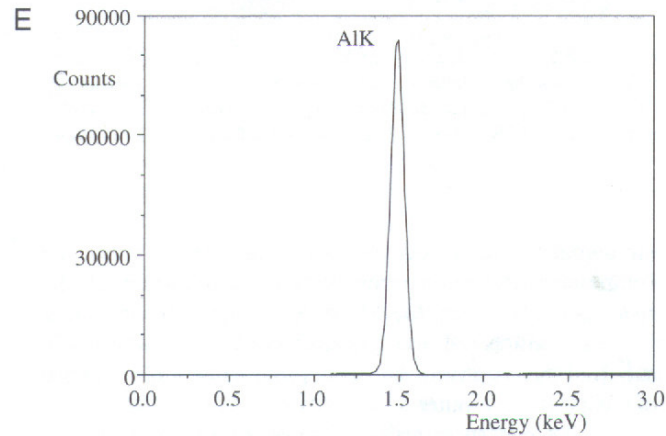


Figura 2.17 - Espectro EDS de uma amostra de alumínio puro. [45]

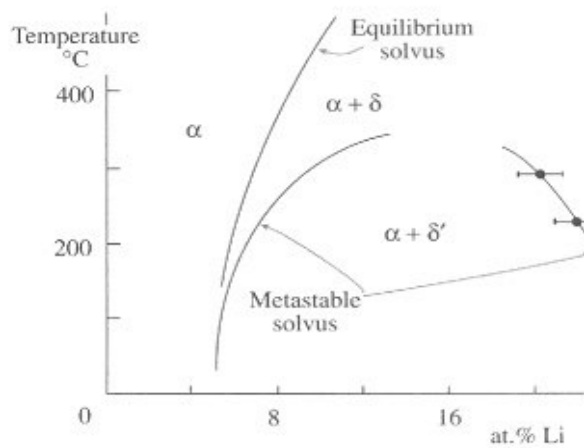


Figura 2.18 – Diagrama de fases Al-Li determinado por EELS, mostrando a variação do conteúdo de lítio na fase metaestável Al_3Li (δ') a medida em que a temperatura aumenta. [45]