

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

**DECOMPOSIÇÃO SPINODAL DE LIGAS DO SISTEMA  
Al-Si-Cu**

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA.

AUTOR: Maximiliano Adolfo Quirino Costa  
ORIENTADOR: Ricardo Artur Sanguinetti Ferreira  
COORIENTADOR: Eivaldo Montarroyos

RECIFE, SETEMBRO DE 2009

**C837d**

**Costa, Maximiliano Adolfo Quirino**

Decomposição Spinodal de ligas do sistema Al-Si-Cu / Maximiliano Adolfo Quirino Costa. – Recife: O Autor, 2009.  
ix, 39 f.; il., gráfs., tabs.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2009.

Inclui Referências bibliográficas e Anexo.

**1. Engenharia Mecânica. 2. Decomposição Spinodal. 3. Solução Sólida Supersaturada. 4. Ligas do Sistema Al-Si-Cu. I. Título.**

**UFPE**

**621 CDD (22. ed.)**

**BCTG/2009-221**

“ESTUDO DA DECOMPOSIÇÃO SPINODAL DE LIGAS DO SISTEMA AL-Si-Cu”.

MAXIMILIANO ADOLFO QUIRINO COSTA

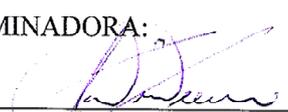
ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA OBTENÇÃO DO  
TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA

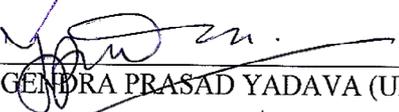
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: MATERIAIS E FABRICAÇÃO  
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA/CTG/EEP/UFPE

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. RICARDO ÁRTUR SANGUINETTI FERREIRA  
ORIENTADOR/PRESIDENTE

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. SEVERINO LEOPOLDINO URTIGA FILHO  
COORDENADOR DO CURSO

BANCA EXAMINADORA:

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. RICARDO ÁRTUR SANGUINETTI FERREIRA (UFPE)

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. YOGENDRA PRAŠAD YADAVA (UFPE)

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. JORGE LUIS LAURIANO GAMA (CEFET/AL)

A sorte se lança no regaço, mas do  
SENHOR procede toda decisão.

Pv 16.33

## DEDICATÓRIA

A Cynthia (minha esposa), pelo apoio, compreensão, e amor dispensados todo esse tempo.  
Sem os quais este trabalho teria sido imensamente mais penoso.  
Eu te amo.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, entre outras coisas, pelo privilégio de atingir esse grau de formação acadêmico. Espero honrá-lo com os conhecimentos adquiridos. Cumprindo seus propósitos em minha caminhada pela vida. Obrigado SENHOR!

Agradeço a minha família, que me deu condições de chegar até aqui. Sem vocês isso não seria possível. Obrigado Marleide, Adolfo, Idinha e Hernane.

Agradeço à Igreja Presbiteriana da Madalena, comunidade que me acolheu desde a adolescência. E que me ensinou a amar e servir a Cristo. Ensino esse que me conduz a lidar com minhas conquistas e derrotas, como um verdadeiro cristão. O que é incomparavelmente melhor. Pois para este, as conquistas encontram mais dificuldades para o ensoberbecer, e as derrotas para o abater. Obrigado.

Agradeço aos professores Sanguinetti e Eivaldo, meus orientadores, que fizeram jus a essa condição. Sou testemunha do empenho dos senhores para que esse dia chegasse. Muitas vezes tiveram que abrir mão de preciosas horas junto à família, lazer, ou mesmo outros compromissos. Sou grato pelo desprendimento com que se mostraram em tirar minhas dúvidas, mesmo que fossem primárias. Agradeço a compreensão e sensibilidade a minha decisão de ingressar no mercado de trabalho. Recebam minha sincera gratidão e admiração.

Registro também minha gratidão aos muitos colegas e companheiros que fiz ao longo desse mestrado. Obrigado pelo aprendizado acadêmico e pessoal, pelas brincadeiras, pelos momentos de lazer. Valeu Luiz, Danilo, Rodrigo, Otávio, Cidrack, Pietro, Héber, Jasom, Juliana, Patrícia, Carlos, Júnior, Nadilson, Renato, Igor (muito obrigado pela ajuda na microscopia ótica), Magda e especialmente a Arthur Galvão, que levou a frente muitos dos experimentos que não pude me envolver diretamente, por motivo de minha mudança para João Pessoa, muito obrigado pelo empenho. Destaco ainda os nomes de Luiz Avelino, Krishnamurti, preciosos colegas do Departamento de Física, que me ajudaram sempre que possível no experimento reed.

A Dn. Eliane, pela paciência, prontidão e sugestões. Obrigado.

Aos demais professores que tive no DEMEC, obrigado, pela forma cordata como me acolheram. Pois mesmo não sendo engenheiro, fui tratado com bastante respeito acadêmico. Obrigado pelo aprendizado. Obrigado professores: Armando Hideki Shinorrara, Pedro Guzzo, Cezar, Urtiga e Ana Rosa.

A CAPES, pela bolsa de estudos. Sem a qual teria sido impossível esse trabalho.

Ao Departamento de Física da UFPE, e a própria UFPE, pela formação obtida desde a graduação.

A empresa PBGÁS que me permitiu abrir mão de minhas atividades regulares para me dedicar ao mestrado. Em particular destaco a participação de Renato, Jeroni e Marissol nesse sentido.

## RESUMO

A decomposição spinodal de ligas de alumínio do sistema Al-Si-Cu foi estudada a partir de diferentes condições termodinâmicas. Duas composições foram selecionadas: Al-1,5%Si-1,0%Cu e Al-2,5%Si-1,0%Cu, com as composições em peso. Estas ligas foram elaboradas por fusão convectiva num forno a gás (GLP) a partir de alumínio, cobre e silício, na condição de materiais comercialmente puros. Depois de fundidas, as ligas, em forma de pequenos lingotes, foram homogeneizadas a  $570^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$  durante 48 horas para eliminar os defeitos da solidificação. Depois de homogeneizados, os lingotes foram seccionados em tamanhos menores, de 8 X 25 X 30 mm, para produzir corpos de prova para os tratamentos posteriores. Em seguida as ligas foram solubilizadas a  $575^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ , durante uma hora e depois resfriadas bruscamente em água à temperatura ambiente. Devido às características de cada composição, a liga Al-1,5%Si-1%Cu foi solubilizada completamente no domínio alfa ( $\alpha$ ), enquanto a liga Al-2,5%Si-1%Cu foi solubilizada parcialmente no domínio alfa + eutético ( $\alpha+(\alpha+\beta)$ ). Para se avaliar os efeitos da deformação sobre a decomposição spinodal, algumas amostras ao sair do forno foram imediatamente laminadas antes do resfriamento final em água. A laminação foi realizada num laminador do tipo ourives, a uma taxa de deformação de  $1,8 \text{ s}^{-1}$ , em um único passe, produzindo uma deformação de 20% da espessura da amostra. Depois de solubilizadas as amostras foram envelhecidas a 120 e 150°C, em tempos de 5, 15, 30 e 60 minutos para estudo da decomposição. Os efeitos da separação de soluto foram avaliados inicialmente por microdureza e a microestrutura foi caracterizada por microscopia ótica, com interferômetro de luz polarizada. Os resultados de microdureza mostraram grandes variações de valores desta propriedade que podem ser associados à decomposição, gerando o enriquecimento e empobrecimento de soluto de diferentes regiões do grão. Os resultados obtidos por MO mostraram que a separação de soluto (decomposição spinodal) causa pequenos contrastes de cores na matriz, já nos primeiros instantes de tratamento. Em tempos maiores de tratamento observa-se a formação de pequenos aglomerados de solutos que foram considerados como quase partículas, caracterizado uma etapa posterior à decomposição spinodal que antecede as transformações de fase por nucleação e crescimento. Estes efeitos são mais marcantes na liga Al-1,5%Si-1%Cu. Pelo estudo realizado pode-se concluir que tanto a composição química das ligas quanto as sequências térmicas e termomecânicas empreendidas influenciam significativamente o modo de decomposição das ligas dos sistemas Al-Si-Cu.

Palavras Chaves: Decomposição Spinodal; Solução Sólida Supersaturada; Ligas do Sistema AlSiCu

## ABSTRACT

The spinodal decomposition of aluminum alloys from Al-Si-Cu system was studied for different thermodynamics conditions. Two compositions were selected: Al-1,5wt%Si-1,0wt%Cu e Al-2,5wt%Si-1,0wt%Cu. These alloys were elaborated by conventional fusion, in a gas oven (LPG) using aluminum, copper and silicon, at the status of commercially pure materials. After fusion, the alloys, with the shape of small ingots, were homogenized at  $570^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$  for 48 hours to eliminate solidification defects. After homogenized, the ingots were cut in small sizes, with 8x25x30mm, to produce samples for posterior treatments. After that, the alloys were solubilized at  $575^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ , by one hour, and then water quenched to room temperature. Due to each composition characteristics, the Al-1,5wt%Si-1wt%Cu alloy was completely solubilized in the alpha ( $\alpha$ ) phase, but the Al-2,5wt%Si-1wt%Cu alloy was partially solubilized in alpha + eutectic ( $\alpha+(\beta+\alpha)$ ) phases. To evaluate effects of deformation on spinodal decomposition, some samples when leaving the oven were laminated immediately before the final water quenched. The lamination was carried out in a goldsmith rolling mill to a strain rate of  $1,8 \text{ s}^{-1}$ , producing a deformation of 20% in the sample's thickness. After the solubilization the samples were aged at 120 and  $150^{\circ}\text{C}$ , in times of 5, 15, 30 e 60 minutes to study the decomposition. The effects of separation of solute were initially evaluated by microhardness and the microstructure was characterized by optical microscopy with polarized light interferometer. The results of microhardness showed large variations in values of this property that can be associated with decomposition, generating the enrichment and impoverishment of solute of different regions of the grain. The results obtained by OM showed that the solute separation (spinodal decomposition) causes small contrasting colors on matrix, already in the first treatment instants. In larger times of treatment the formation of small clusters of solutes that were treated as quasi particles, marking a later stage to spinodal decomposition that antecede the phase transformations by nucleation and growing. These effects are more strong to the Al-1,5wt%Si-1wt%Cu alloy. This work allow conclude that as the chemistry composition of the alloy as the thermal and thermomechanics sequences used influence the form that the decomposition of alloys of Al-Si-Cu systems.

Key Words: Spinodal Decomposition; Supersaturated Solid Solution; Alloys of the system Al-Si-Cu

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	01
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	02
2.1 Considerações Gerais.....	02
2.2 Motivação Energética .....	03
2.3 Aspectos Difusionais .....	10
2.4 Aspectos Morfológicos .....	16
2.5 Espectrometria Reed .....	17
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	19
3.1 Fundição .....	19
3.2 Tratamentos Térmicos e DSC.....	19
3.3 Procedimentos Metalográficos .....	21
3.4 Ensaio de Microdureza .....	22
3.5 Caracterização Microestrutural.....	22
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	23
4.1 DSC.....	23
4.2 Evolução Microestrutural .....	24
4.2.1 Liga Al-1,5%Si-1%Cu.....	24
4.2.2 Liga Al-2,5%Si-1%Cu.....	29
4.3 Microdureza .....	32
4.4 Espectrometria Mecânica Reed .....	34
<b>5. CONCLUSÃO</b> .....	35
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	37
<b>7. ANEXO</b> .....	39

## **SIMBOLOGIA**

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

DSC – Diferencial Scanning Curve

GLP – Gás Liquefeito de Petróleo

GP – Guinier Preston

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MO – Microscopia Ótica

## 1. INTRODUÇÃO

Algumas ligas metálicas quando submetidas a certos regimes de temperatura, sofrem uma transformação de fase, sem aporte de energia (entalpia). Onde há difusão atômica com formação de regiões com baixa concentração de soluto (matriz) e outras com elevada concentração deste (produto). Ela é conhecida como decomposição spinodal. Esta modifica suas propriedades mecânicas, como é de se esperar sempre que há uma mudança microestrutural. E se particulariza por promover variações predominantes na entropia da liga, quando comparada às variações de volume e energia interna. A identificação e caracterização dessa transformação, bem como sua correlação com pelo menos uma das propriedades mecânicas de ligas de alumínio do sistema Al-Si-Cu, formam o escopo desse trabalho. E a relevância industrial dele consiste em aumentar a dureza sem comprometer a tenacidade à fratura dos metais. Isso seria possível a partir de um controle que essa transformação de fase permitiria ter sobre a formação de precipitados (dispersando-os ao máximo pela matriz), já que ela não só se antecipa a eles, mas cria regiões que serviriam de substrato para os mesmos.

Na vanguarda da abordagem teórica da decomposição spinodal, a partir do fim dos anos 50, destacam-se os trabalhos de M. Hilliard e J. Cahn (VERHOEVEN, 1975; GALENKO, 2008), que ajudaram a consolidar a constatação dessa transição. Na literatura científica há poucos trabalhos experimentais que foram dedicados a esse tema. Em parte isso se explica pela dificuldade de se detectar essa mudança de fase. Visto que mudanças entrópicas requerem técnicas mais sofisticadas para sua detecção que aquelas onde as mudanças predominantes ocorrem no volume e/ou energia interna das amostras. Especificamente falando sobre a decomposição spinodal, ela ocorre muito rapidamente e em pequeníssimas frações (FERREIRA, 2002). Tais dificuldades tornam uma técnica conhecida como reed bastante relevante (MONTARROYOS, 1992). Especialmente quando atentamos para o fato de que ela é uma técnica que acompanha em tempo real a decomposição spinodal. A visualização da peculiar morfologia produzida pela decomposição spinodal só é possível com microscópio eletrônico de transmissão (MET).

Os procedimentos experimentais para o estudo desse fenômeno físico, consistiram em inicialmente preparar amostras das ligas supracitadas, para tratá-las termicamente. Do tratamento térmico parte das amostras seria destinada à técnica reed, com o fim de identificar o regime de temperatura em que ocorre a transformação, mas não houve sucesso. Outra parte foi utilizada na microscopia ótica, o que permitiu a visualização das modificações morfológicas produzidas na liga. Finalmente outro grupo de amostras, tratadas termicamente, foi submetido a um ensaio de microdureza, permitindo verificar os efeitos sobre a propriedade mecânica evidenciada nesse tipo de esforço.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Considerações Gerais

A decomposição spinodal é um tipo de transformação de fase que se particulariza por promover variações predominantes na entropia da liga, quando comparada às variações de volume e energia interna nesta. Já que o aumento de volume nas regiões enriquecidas com soluto é compensado pela perda de volume nas regiões empobrecidas deste. E como já foi mencionada, a decomposição spinodal ocorre sem aporte de energia (entalpia), como é constatado na figura 2.1, o que implica na não modificação da sua energia interna. A referida figura foi construída a partir de uma liga comercial de alumínio do sistema AlFeMn. Onde apesar de sabido que a decomposição spinodal ocorre a temperaturas abaixo de 420°C, com implicações relevantes nas suas propriedades mecânicas (como é se esperar sempre que há mudanças microestruturais), nenhuma descontinuidade na curva do fluxo de calor é detectada nesse regime de temperatura.

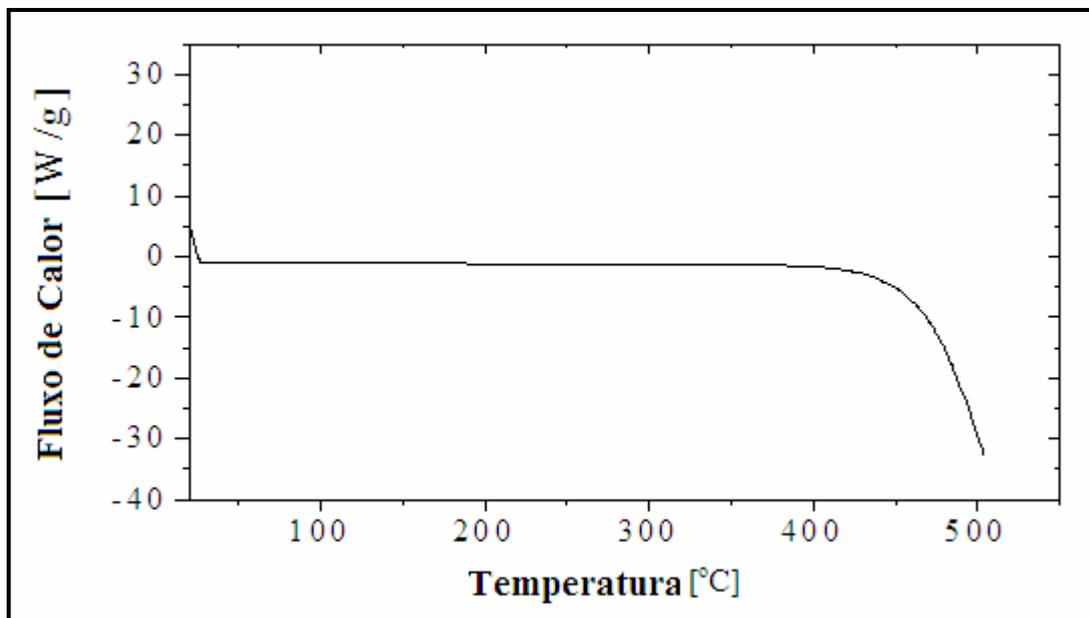


Figura 2.1- Análise dinâmica em DSC (FERREIRA, 2000).

Outra característica da decomposição spinodal é que ela ocorre muito rapidamente e em pequeníssimas frações. Frequentemente se tem observado que ela aumenta a dureza das ligas (ÖSTBERG, 2006; SHEN, 2007). Para isso as regiões mais ricas agiram como barreira para a propagação das discordâncias, a semelhança do que ocorre devido às partículas de um precipitado (CALLISTER, 2006; DIETER, 1981). Também se constata que essa transformação se antecipa a uma das etapas do processo de endurecimento por precipitação de ligas metálicas. Mais precisamente da primeira, quando se forma as conhecidas zonas de GP (Gunier-Preston zones) (SHEN, 2007; VERHOEVEN, 1975). Que podem ser facilmente identificadas com as regiões ricas e pobres de soluto, tratadas nesse texto. Abordagens que exploram a relação da decomposição spinodal com as propriedades elétricas e magnéticas da matéria (BISHOP, 2003; SUN, 2006) e com o contorno de grão (RAMANARAYAN, 2003; RAMANARAYAN, 2004; RAZUMOV, 2007) também são objeto de pesquisa. A importância do estudo da decomposição spinodal é ainda revelada no fato dela influenciar transformações subsequentes, como a de nucleação de novas fases (MOORE, 2002).

## 2.2 Motivação Energética

Numa liga metálica há regimes de composição que favorecem o fenômeno da decomposição spinodal, enquanto outros não. A compreensão disso e da aparente impossibilidade de haver uma separação de soluto dos componentes da liga é tratado nas linhas que seguem. Isso é conseguido ao explorar o caráter energético dessa transformação.

Numa solução sólida a energia livre molar parcial dos átomos do tipo  $i$  é:

$$\bar{G}_i = \left[ \frac{\partial G}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (2.1)$$

Onde  $G$  é a energia livre do sistema,  $n_i$  é o número de átomos do tipo  $i$ . É também conhecido que  $\bar{G}_i$  é identificada como sendo igual ao potencial químico, cujo símbolo é  $\mu_i$ .

Mas a expressão de maior interesse quando se trata de ligas é a da energia livre por mol da solução ( $G_s$ ). Para derivá-la na sua forma última, utiliza-se o conceito de energia livre da mistura ( $\Delta G_m$ ):

$$\begin{aligned} \Delta G_m &= \frac{\text{Variação da energia livre da mistura}}{\text{Número de mols da solução}} \\ &= G_s - G_p \end{aligned} \quad (2.2)$$

Onde  $G_p$  é a energia livre por mol dos componentes não misturados.  $G_s$  e  $G_p$  podem ser escritos como:

$$G_s = x_1 \bar{G}_1 + x_2 \bar{G}_2 + \dots \quad (2.3)$$

$$G_p = x_1 G_1^0 + x_2 G_2^0 + \dots \quad (2.4)$$

Onde  $x_i$  é a fração molar do componente  $i$ , e  $G_i^0$  é a energia livre por mol do componente  $i$  no estado puro e a uma pressão de 1 atm. Substituindo as equações (2.3), (2.4) em (2.2) se obtém:

$$\begin{aligned} \Delta G_m &= x_1 \bar{G}_1 - x_1 G_1^0 + x_2 \bar{G}_2 - x_2 G_2^0 + \dots \\ \Delta G_m &= x_1 (\bar{G}_1 - G_1^0) + x_2 (\bar{G}_2 - G_2^0) + \dots \\ \Delta G_m &= \sum_i x_i [\bar{G}_i - G_i^0] \end{aligned} \quad (2.5)$$

Da teoria da termodinâmica temos:

$$d\bar{G}_i = RT d \ln f_i \quad (T \text{ constante}) \quad (2.6)$$

Onde  $f_i$  é a fugacidade do componente  $i$ , que, em boa aproximação, é a pressão de vapor parcial do componente  $i$  na solução. A pressão de vapor para uma solução ideal varia linearmente com a fração molar. Então também se pode dizer que a fugacidade é uma função da fração molar. Integrando a equação 2.6:

$$\int_{G_i^0}^{\bar{G}_i} d\bar{G}_i = RT \int_{f_i^0}^{f_i} d \ln f_i \quad (2.7)$$

O limite inferior de integração é conhecido como estado padrão, e por convenção é escolhido como sendo o componente  $i$  puro em uma pressão de 1 atm. De (2.7) se obtém:

$$\begin{aligned} [G_i]_{G_i^0}^{\bar{G}_i} &= RT[\ln f_i]_{f_i^0}^{f_i} \\ \bar{G}_i - G_i^0 &= RT(\ln f_i - \ln f_i^0) \\ \bar{G}_i - G_i^0 &= RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \approx RT \ln \frac{P_i}{P_i^0} \end{aligned} \quad (2.8)$$

Onde  $p_i^0$  é a pressão de vapor parcial do componente  $i$  puro a uma pressão total de 1 atm. A atividade do componente  $i$ ,  $a_i$ , é definida como:

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} \approx \frac{P_i}{P_i^0} \quad (2.9)$$

Aplicando (2.9) em (2.8):

$$\bar{G}_i - G_i^0 = RT \ln a_i \quad (2.10)$$

Substituindo (2.10) em (2.5):

$$\begin{aligned} \Delta G_m &= \sum_i x_i [RT \ln a_i] \\ \Delta G_m &= RT \sum_i x_i \ln a_i \end{aligned} \quad (2.11)$$

Considerando uma solução binária ( $i = 1, 2$ ) e ideal ( $p_i = x_i p_i^0$ ), tem-se:

$$\begin{aligned} \Delta G_m &= RT(x_1 \ln a_1 + x_2 \ln a_2) \\ a_i &\approx \frac{p_i}{p_i^0} = \frac{x_i p_i^0}{p_i^0} \\ a_i &\approx x_i \end{aligned}$$

Logo:

$$\Delta G_m = RT[x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2] = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (2.12)$$

Sabe-se também que numa solução ideal não há diferença entre a energia de interação entre os átomos de soluto e de solvente, e aquela referente à interação dos átomos de soluto entre si. Disso decorre que  $\Delta H_m = 0$ . Logo, para uma solução ideal, reescreve-se a equação (2.12):

$$\begin{aligned} -T\Delta S_m &= RT[x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2] \\ \Delta S_m &= -R[x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2] \end{aligned} \quad (2.13)$$

Note aqui que a variação da entropia devido à mistura dos componentes é sempre positiva. Visto que as frações molares são números entre 0 e 1, implicando em logaritmos sempre negativos.

Finalmente a energia livre por mol da solução é obtida ao combinar as equações (2.2) e (2.4):

$$\begin{aligned} G_s &= G_p + \Delta G_m \\ G_s &= x_1 G_1^0 + x_2 G_2^0 + \Delta G_m \\ G_s &= (1 - x_2)G_1^0 + x_2 G_2^0 + \Delta G_m \\ G_s &= G_1^0 + (G_2^0 - G_1^0)x_2 + \Delta G_m \end{aligned} \quad (14)$$

A figura 2.2(b) descreve um gráfico para a última equação, em função de  $x_2$ . E a figura 2.2(a) representa um caso particular da equação (2.12). Em ambos os casos a solução é considerada ideal.

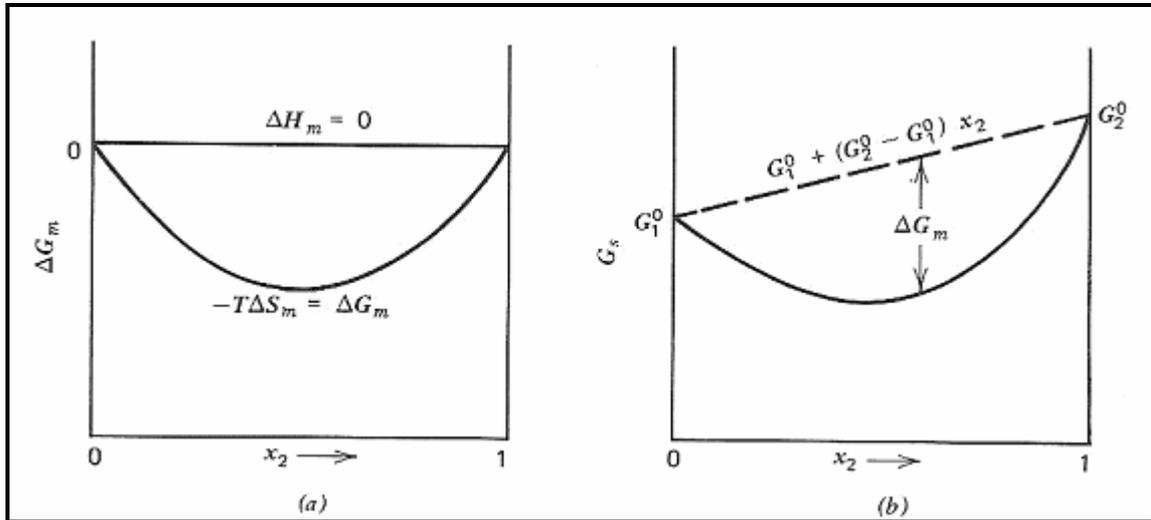


Figura 2.2- Diagramas de composição-energia livre para soluções ideais (a) energia livre da mistura, (b) energia livre da solução (VERHOEVEN, 1975).

Para o caso de um sistema não ideal, desprezando-se perturbações na entropia da mistura. Obtém-se os gráficos (a), para um sistema exotérmico, e (b), para um sistema endotérmico, da figura 2.3. No caso endotérmico, chama a atenção o fato de que, para algumas composições, a energia final da solução é maior que aquela do estado que não sofre a influência da mistura (representado pela reta que liga os pontos  $G_1^0$  e  $G_2^0$ ).

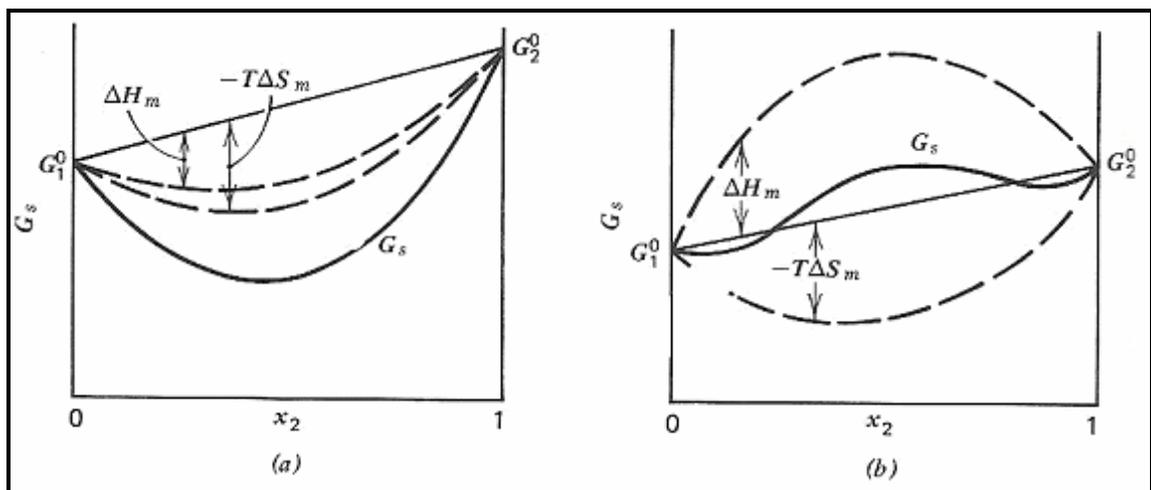


Figura 2.3- Diagramas composição-energia livre para soluções para (a)  $\Delta H_m < 0$  e (b)  $\Delta H_m > 0$  (VERHOEVEN, 1975).

Considerando agora uma liga de uma única fase (cfc), sendo resfriada abaixo da linha solvus. Precipitando uma nova fase (ccc). De tal forma que uma única solução se decompõe em duas outras:  $\alpha' \rightarrow \alpha + \beta$ . Onde  $\alpha$  tem a mesma estrutura de  $\alpha'$ , mas composição distinta. E  $\beta$  representa a fase precipitada. As expressões para a energia livre por mol dos dois estados dessa liga são:

$$\text{Estado A: } G_s^A = G_s^\alpha \quad (2.15)$$

$$\text{Estado B: } G_s^B = \frac{n_\alpha}{n_\alpha + n_\beta} G_s^\alpha + \frac{n_\beta}{n_\alpha + n_\beta} G_s^\beta \quad (2.16)$$

Onde  $G_s^A$  e  $G_s^B$  são a energia livre da solução no estado A e B, respectivamente,  $G_s^\alpha$  é a energia livre da fase  $\alpha$ ,  $G_s^\beta$  é a energia livre da fase  $\beta$ ,  $n_\alpha$  e  $n_\beta$  são o número total de mols nas fases  $\alpha$  e  $\beta$ , respectivamente.

A equação 2.16 descreve à reta tracejada da figura 2.4. Prova disso segue nas linhas mais à frente.

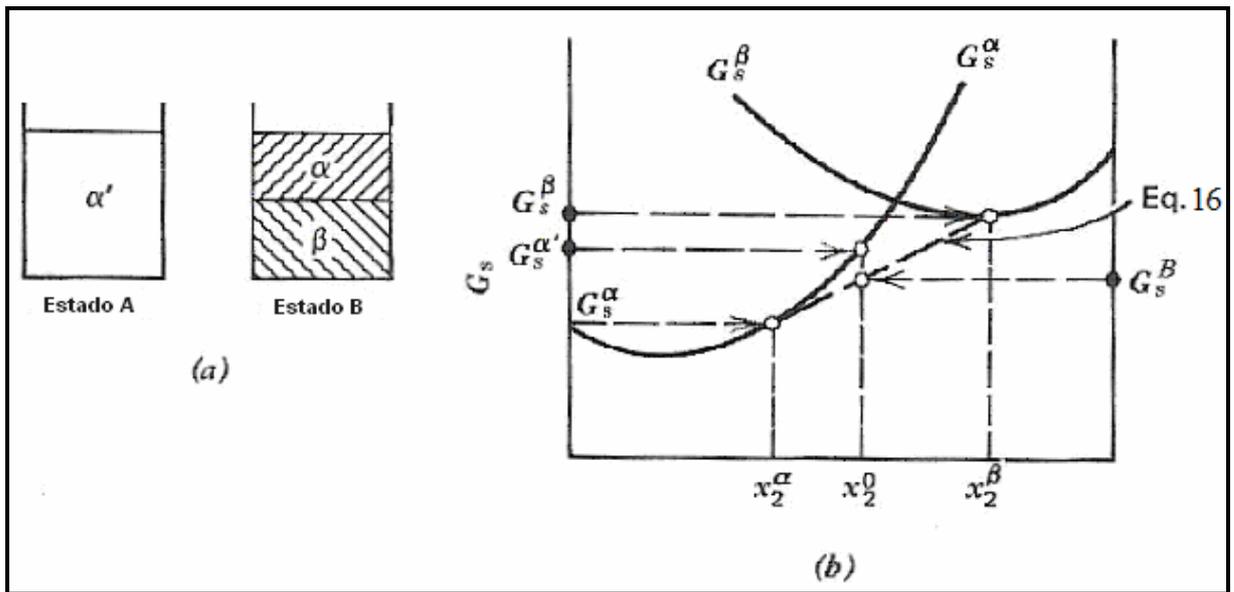


Figura 2.4- (a) Ilustração de uma transição de um estado monofásico para um estado bifásico; (b) e energias livres associadas (VERHOEVEN, 1975).

Reescrevendo o coeficiente da energia livre da solução da fase  $\alpha$ , da equação 2.16, em termos das frações molares do componente 2 da liga, fica:

$$\begin{aligned} \frac{n_\alpha}{n_\alpha + n_\beta} &= \frac{(n_2^\beta n_\alpha - n_\beta n_2^\alpha) n_\beta}{(n_2^\beta n_\alpha - n_\beta n_2^\alpha) n_\beta} \frac{n_\alpha}{n_\alpha + n_\beta} = \frac{[n_2^\beta n_\alpha + (n_2^\beta n_\beta - n_2^\beta n_\beta) - n_\beta n_2^\alpha] n_\beta n_\alpha}{n_\beta (n_\alpha + n_\beta) (n_2^\beta n_\alpha - n_\beta n_2^\alpha)} = \\ &= \frac{[n_2^\beta (n_\alpha + n_\beta) - n_\beta (n_2^\alpha + n_2^\beta)]}{n_\beta (n_\alpha + n_\beta)} \frac{n_\beta n_\alpha}{(n_2^\beta n_\alpha - n_\beta n_2^\alpha)} = \frac{\frac{n_2^\beta}{n_\beta} - \frac{n_2^\alpha + n_2^\beta}{n_\alpha + n_\beta}}{\frac{n_2^\beta n_\alpha - n_\beta n_2^\alpha}{n_\beta n_\alpha}} = \frac{\frac{x_2^\beta - x_2}{x_2^\beta} - \frac{x_2^\beta - x_2}{x_2^\beta - x_2^\alpha}}{\frac{n_2^\beta}{n_\beta} - \frac{n_2^\alpha}{n_\alpha}} = \frac{x_2^\beta - x_2}{x_2^\beta - x_2^\alpha} \end{aligned} \quad (2.17)$$

Fazendo o mesmo para o coeficiente da energia livre da fase  $\beta$ :

$$\frac{n_\beta}{n_\alpha + n_\beta} = \frac{(n_2^\alpha n_\beta - n_\alpha n_2^\beta) n_\alpha}{(n_2^\alpha n_\beta - n_\alpha n_2^\beta) n_\alpha} \frac{n_\beta}{n_\alpha + n_\beta} = \frac{[n_2^\alpha n_\beta + (n_2^\alpha n_\alpha - n_2^\alpha n_\alpha) - n_\alpha n_2^\beta] n_\alpha n_\beta}{n_\alpha (n_\alpha + n_\beta) (n_2^\alpha n_\beta - n_\alpha n_2^\beta)} =$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{[n_2^\alpha(n_\alpha + n_\beta) - n_\alpha(n_2^\alpha + n_2^\beta)]}{n_\alpha(n_\alpha + n_\beta)} \frac{n_\beta n_\alpha}{(n_2^\alpha n_\beta - n_\alpha n_2^\beta)} = \frac{\frac{n_2^\alpha}{n_\alpha} - \frac{n_2^\alpha + n_2^\beta}{n_\alpha + n_\beta}}{\frac{n_2^\alpha n_\beta - n_\alpha n_2^\beta}{n_\beta n_\alpha}} = \frac{\frac{x_2^\alpha - x_2}{n_2^\alpha} - \frac{x_2^\alpha - x_2}{n_2^\beta}}{\frac{x_2^\alpha - x_2}{n_\alpha} - \frac{x_2^\alpha - x_2}{n_\beta}} \\
&\frac{n_\beta}{n_\alpha + n_\beta} = \frac{x_2^\alpha - x_2}{x_2^\alpha - x_2^\beta} \tag{2.18}
\end{aligned}$$

Substituindo (2.17) e (2.18) em (2.16):

$$\begin{aligned}
G_s^B &= \frac{x_2^\beta - x_2}{x_2^\beta - x_2^\alpha} G_s^\alpha + \frac{x_2^\alpha - x_2}{x_2^\alpha - x_2^\beta} G_s^\beta \\
G_s^B &= \frac{x_2^\beta}{x_2^\beta - x_2^\alpha} G_s^\alpha + \frac{x_2}{x_2^\alpha - x_2^\beta} G_s^\alpha + \frac{x_2^\alpha}{x_2^\alpha - x_2^\beta} G_s^\beta + \frac{x_2}{x_2^\beta - x_2^\alpha} G_s^\beta \\
G_s^B &= \left( \frac{G_s^\alpha}{x_2^\alpha - x_2^\beta} + \frac{G_s^\beta}{x_2^\beta - x_2^\alpha} \right) x_2 + \left( \frac{x_2^\beta G_s^\alpha}{x_2^\beta - x_2^\alpha} + \frac{x_2^\alpha G_s^\beta}{x_2^\alpha - x_2^\beta} \right) \\
G_s^B &= \left( \frac{G_s^\alpha - G_s^\beta}{x_2^\alpha - x_2^\beta} \right) x_2 + \left( \frac{x_2^\alpha G_s^\beta - x_2^\beta G_s^\alpha}{x_2^\alpha - x_2^\beta} \right) \\
G_s^B &= \left( \frac{G_s^\alpha - G_s^\beta}{x_2^\alpha - x_2^\beta} \right) x_2 + \frac{x_2^\alpha G_s^\beta - x_2^\beta G_s^\alpha + (x_2^\alpha G_s^\alpha - x_2^\beta G_s^\alpha) + (x_2^\beta G_s^\beta - x_2^\alpha G_s^\beta)}{x_2^\alpha - x_2^\beta} \\
G_s^B &= \left( \frac{G_s^\alpha - G_s^\beta}{x_2^\alpha - x_2^\beta} \right) x_2 + \frac{(x_2^\alpha G_s^\beta - x_2^\beta G_s^\alpha + x_2^\alpha G_s^\alpha - x_2^\beta G_s^\beta) - x_2^\alpha G_s^\alpha + x_2^\beta G_s^\beta}{x_2^\alpha - x_2^\beta} \\
G_s^B &= \left( \frac{G_s^\alpha - G_s^\beta}{x_2^\alpha - x_2^\beta} \right) x_2 + \frac{(x_2^\alpha - x_2^\beta)(G_s^\alpha + G_s^\beta) - x_2^\alpha G_s^\alpha + x_2^\beta G_s^\beta}{x_2^\alpha - x_2^\beta} \\
G_s^B &= \left( \frac{G_s^\alpha - G_s^\beta}{x_2^\alpha - x_2^\beta} \right) x_2 + G_s^\alpha + \frac{G_s^\beta x_2^\alpha - G_s^\alpha x_2^\beta - x_2^\alpha G_s^\alpha + x_2^\beta G_s^\beta}{x_2^\alpha - x_2^\beta} \\
G_s^B &= G_s^\alpha + \left( \frac{G_s^\alpha - G_s^\beta}{x_2^\alpha - x_2^\beta} \right) x_2 + \left( \frac{G_s^\beta - G_s^\alpha}{x_2^\alpha - x_2^\beta} \right) x_2^\alpha \\
\underbrace{G_s^B}_{Y(X)} &= \underbrace{G_s^\alpha}_{Y_0} + \underbrace{(x_2 - x_2^\alpha)}_X \underbrace{\left( \frac{G_s^\alpha - G_s^\beta}{x_2^\alpha - x_2^\beta} \right)}_{\hat{\text{ângulo}}} \tag{2.19}
\end{aligned}$$

Essa última equação confirma o que já foi dito, que a energia livre da liga no estado B, comporta-se linearmente em função da concentração do componente 2 da liga. E o valor dessa energia é obtido a partir do ponto sobre essa reta cuja abscissa é a fração média do componente 2 na liga ( $x_2^0 = n_2/(n_1 + n_2)$ ), e a ordenada o valor da energia em questão. Disto e observando a última figura, constata-se que o estado B possui menor energia que o estado A, ou seja,  $G_s^B < G_s^A$ . E que sua energia é a menor possível quando a linha tracejada é uma tangente comum às curvas de  $G_s^\alpha$  e  $G_s^\beta$  (**Regra da tangente**, ver figura 2.5). Portanto, no que tange a abordagem energética, é mais favorável à liga mudar de um estado com uma única fase de composição ( $x_2^0$ ), para um novo estado com duas novas fases de composições  $x_2^\alpha$  e  $x_2^\beta$ . Mesmo que isso aparentemente reduza a entropia do sistema.

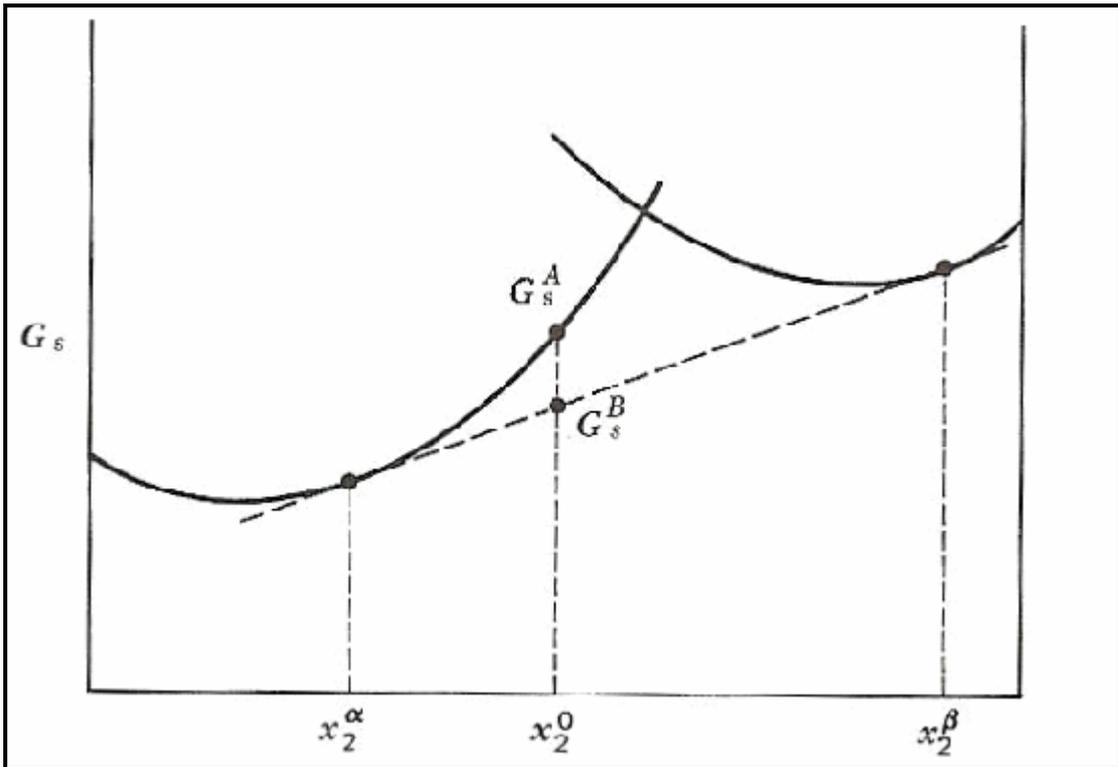


Figura 2.5- Ilustração da regra da tangente.

Considere agora o diagrama de estrutura eutética representado na figura abaixo.

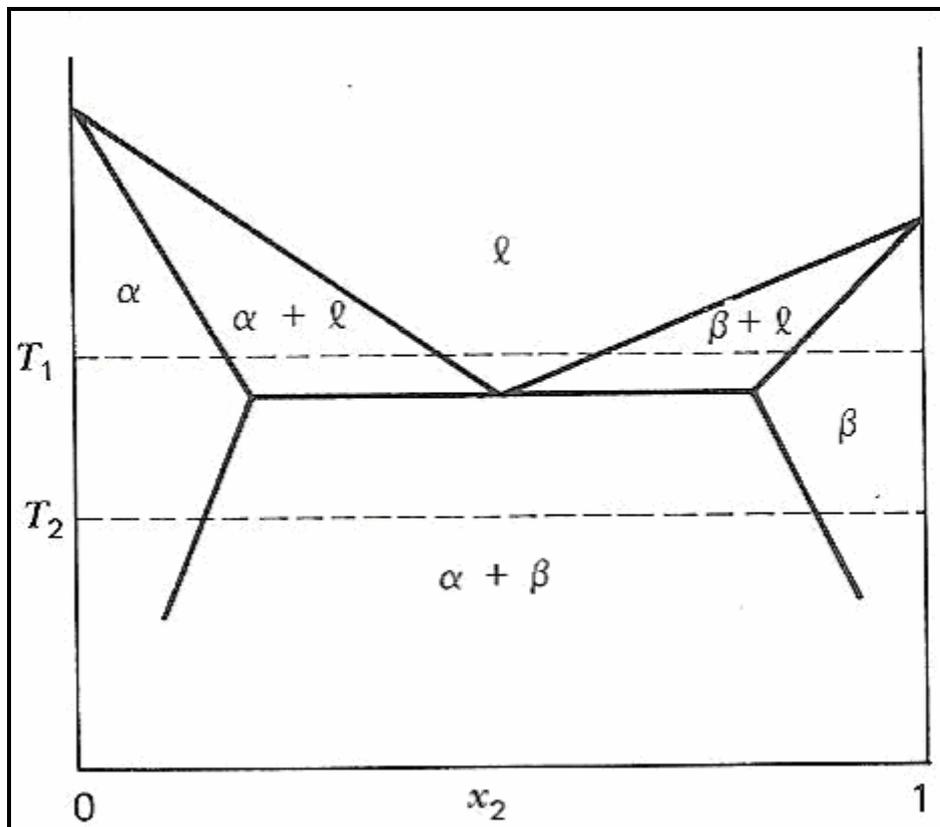


Figura 2.6-Diagrama eutético simples com duas temperaturas destacadas (VERHOEVEN, 1975).

As linhas isotérmicas,  $T_1$  e  $T_2$ , desta figura são utilizadas para construir dois diagramas de composição da energia livre das fases aí envolvidas. A isotérmica  $T_1$  envolve 3 fases distintas. O diagrama então construído para essa temperatura (figura 2.7a) contém as curvas para as energias livres de cada uma das fases (alfa, beta e líquida). Destacando-se que para os estados bifásicos desse caso, a energia livre mínima é dada pela tangente comum às curvas das fases desse estado. À medida que a temperatura diminui, a curva da energia associada a fase líquida tende a subir em relação as fases sólidas. Quando a temperatura eutética é atingida, há uma tangente comum as três fases. E para temperaturas menores a fase líquida tem sua curva acima das de fase sólida. Esse é o caso associado à isoterma  $T_2$ . Seu diagrama, figura 2.7b, ilustra bem isso.

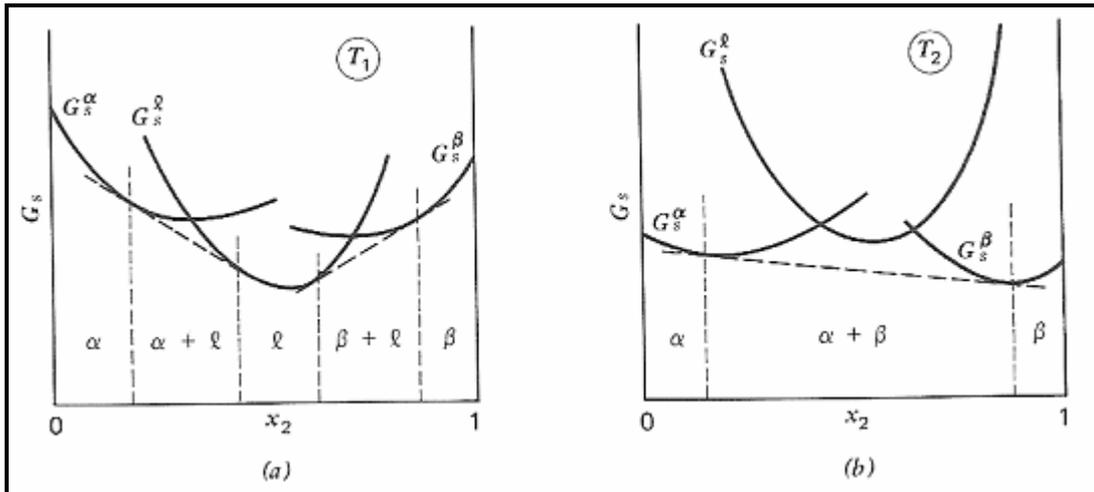


Figura 2.7- Diagramas composição-energia livre para 3 fases nas duas temperaturas destacadas pela figura 2.6 (VERHOEVEN, 1975).

Considerando uma mesma estrutura cristalina para as fases alfa e beta, pode-se simplificar a figura 2.7b, unindo-se as curvas  $\alpha$  e  $\beta$ . Ver figura 2.8a. Nessa nova configuração, seja tomada uma solução sólida monofásica (supersaturada). Ocorrendo uma transformação que produza uma nova configuração que se diferencie da original por possuir regiões de maior e menor concentração de soluto, obtidas por flutuações estatísticas. Sem mudança de estrutura cristalina. Teremos, então, a decomposição spinodal.

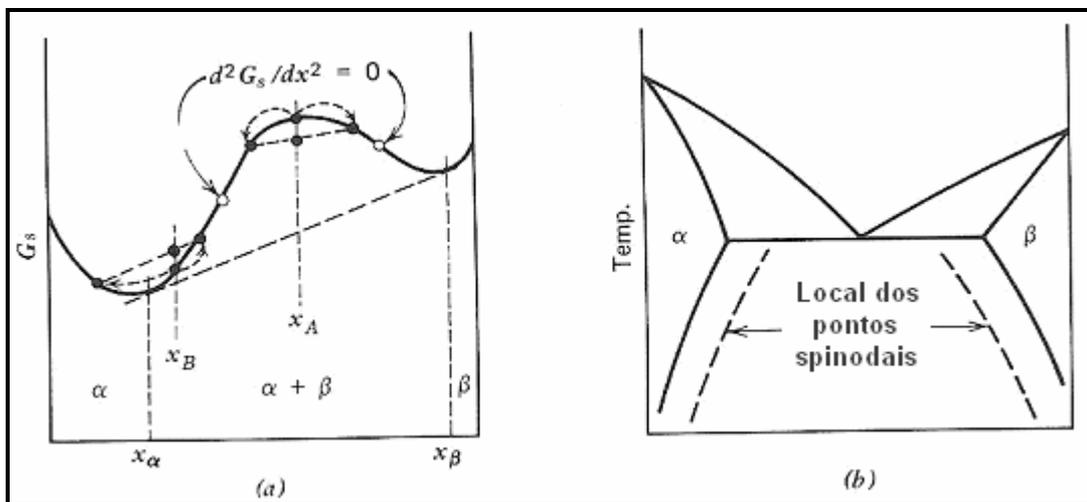


Figura 2.8- Localização dos pontos spinodais: (a) o diagrama composição-energia livre e (b) diagrama de fases ( $\alpha$  e  $\beta$  têm a mesma estrutura cristalina) (VERHOEVEN, 1975).

Os dois pontos de inflexão da figura 2.8a, são chamados de pontos spinodais. Entre esses pontos a segunda derivada é negativa (curva com concavidade para baixo), e no caso contrário ela é positiva (concavidade para cima). No diagrama de fase, esses pontos podem ser identificados, para diferentes regimes de temperatura, com as linhas tracejadas da figura 2.8b. A região entre esses dois pontos no diagrama de energia livre é chamada de região spinodal. Considere uma solução monofásica inicial de composição  $x_A$  nessa região (figura 2.8a). Se ela fosse decomposta em duas novas fases, com composições ligeiramente diferentes de  $x_A$ , como indicado na mesma figura, a energia livre do sistema seria abaixada. Se uma transformação semelhante ocorresse fora da região spinodal, a energia do sistema seria aumentada. É o caso ilustrado para a composição  $x_B$ . No entanto para ambas as composições iniciais,  $x_A$  e  $x_B$ , a energia do sistema é abaixada se as novas fases possuírem as composições  $x_\alpha$  e  $x_\beta$ . Contudo isso pode não ser possível do ponto de vista difusional.

### 2.3 Aspectos Difusionais

Diferentemente do mecanismo de nucleação e crescimento, onde a nova fase é delimitada por uma interface. A decomposição spinodal prescinde desta interface na formação das novas fases (rica e pobre de soluto). A implicação direta dessa diferença é que na decomposição spinodal não há uma energia positiva (energia específica de superfície) que se opõe à formação da nova fase. Pois não há descontinuidade estrutural entre as fases matriz e produto. Apenas mudança gradativa da concentração de soluto entre elas. O gráfico da figura 2.9 evidencia o que foi comentado.

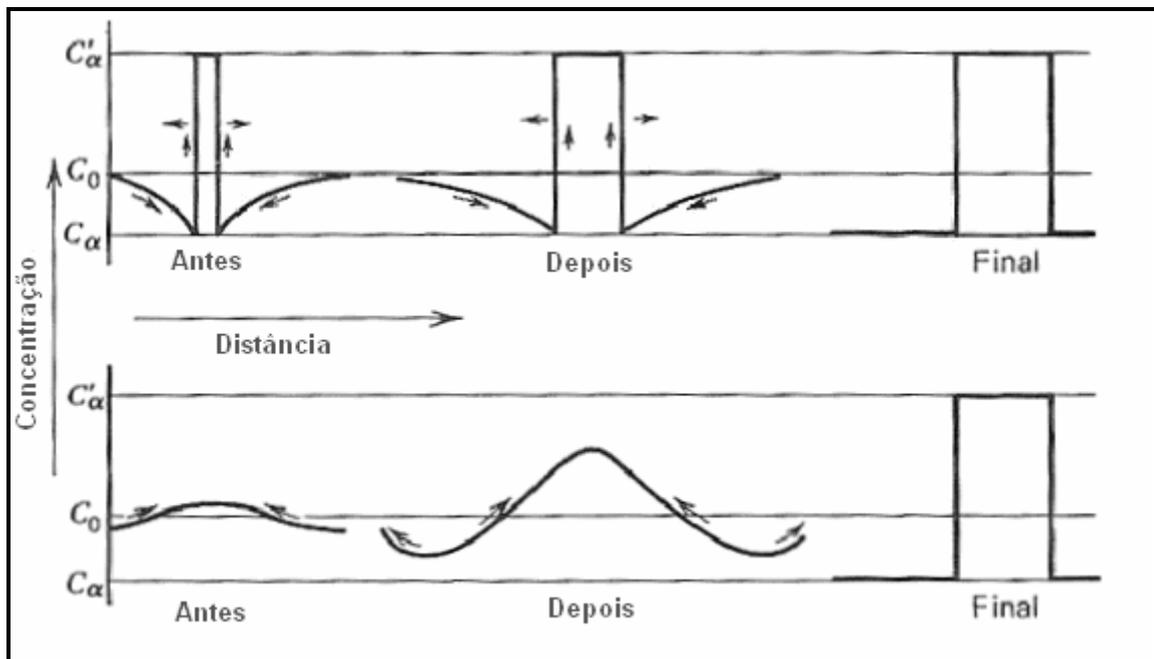


Figura 2.9. Variação da composição na nucleação clássica (curvas superiores) e na decomposição spinodal (curvas inferiores) (VERHOEVEN, 1975).

Para saber a viabilidade difusional de ocorrer à decomposição spinodal, deve-se gastar algum tempo na abordagem que segue. A difusão dos dois componentes de uma liga binária concentrada, tem para o fluxo total destes as equações abaixo (VERHOEVEN, 1975):

$$(J_1)_T = C_1 v_m + J_1^D \quad (2.20)$$

$$(J_2)_T = C_2 v_m + J_2^D \quad (2.21)$$

Onde  $v_m$  é a velocidade de referência (velocidade do marcador),  $C_1$  e  $C_2$  são as concentrações volumétricas molares dos componentes 1 e 2 da liga.  $J_1^D$  e  $J_2^D$  são os fluxos molares desses componentes devido a difusão. Assumindo que a densidade molar da liga é constante se pode escrever que:

$$(J_1)_T = -(J_2)_T \quad (2.22)$$

Substituindo a equação (2.22) na equação (2.20):

$$\begin{aligned} -(J_2)_T &= C_1 v_m + J_1^D \\ v_m &= \frac{-J_1^D - (J_2)_T}{C_1} \end{aligned} \quad (2.23)$$

Substituindo (2.23) em (2.21):

$$\begin{aligned} (J_2)_T &= -\frac{C_2}{C_1} (J_1^D + (J_2)_T) + J_2^D \\ C_1 (J_2)_T &= -C_2 J_1^D - C_2 (J_2)_T + C_1 J_2^D \\ (J_2)_T &= \frac{C_1 J_2^D - C_2 J_1^D}{C_1 + C_2} \end{aligned}$$

Como se pode escrever que:

$$C_i = x_i \rho \quad (2.24)$$

Onde  $\rho$  é a densidade molar e  $x_i$  é a fração molar do componente  $i$ . Então a penúltima equação fica:

$$(J_2)_T = \frac{x_1 \rho J_2^D - x_2 \rho J_1^D}{x_1 \rho + x_2 \rho}$$

E sabendo que  $x_1 + x_2 = 1$ , implica em:

$$(J_2)_T = x_1 J_2^D - x_2 J_1^D \quad (2.25)$$

O fluxo de difusão pode ser escrito em termos do potencial químico,  $\mu$ , como segue (VERHOEVEN,1975):

$$J_i = -C_i B_i \frac{\partial \mu_i}{\partial z},$$

Onde  $B$  é a mobilidade atômica sob uma força associada ao potencial químico. Disso e recorrendo a equação (2.24), tem-se que a equação (2.25) fica:

$$\begin{aligned} (J_2)_T &= -x_1 \frac{x_2 \rho}{C_2} B_2 \frac{\partial \mu_2}{\partial z} + x_2 \frac{x_1 \rho}{C_1} B_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial z} \\ (J_2)_T &= x_1 x_2 \rho \left( B_1 \frac{d\mu_1}{dz} - B_2 \frac{d\mu_2}{dz} \right) \end{aligned} \quad (2.26)$$

Usando a equação de Gibbs-Duhem,

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0$$

é possível reduzir a equação (2.26) como segue.

$$\begin{aligned}
 (J_2)_T &= \rho x_1 x_2 \left( B_1 \frac{d\mu_1}{dz} - B_2 \frac{d\mu_2}{dz} - \overbrace{B_1 x_1 \frac{d\mu_1}{dz} - B_1 \frac{x_2}{1-x_1} \frac{d\mu_2}{dz}}^0 \right) \\
 (J_2)_T &= \rho x_1 x_2 \left( B_1 \frac{d\mu_1}{dz} - B_2 \frac{d\mu_2}{dz} - B_1 x_1 \frac{d\mu_1}{dz} + B_1 x_1 \frac{d\mu_2}{dz} - B_1 \frac{d\mu_2}{dz} \right) \\
 (J_2)_T &= \rho x_1 x_2 \left( \underbrace{(1-x_1)B_1}_{x_2} \frac{d\mu_1}{dz} + \underbrace{(x_1-1)B_1}_{-x_2} \frac{d\mu_2}{dz} - B_2 \frac{d\mu_2}{dz} + \overbrace{B_2 x_2 \frac{d\mu_2}{dz} + B_2 x_1 \frac{d\mu_1}{dz}}^0 \right) \\
 (J_2)_T &= \rho x_1 x_2 \left( \underbrace{(x_2-1)B_2}_{-x_1} \frac{d\mu_2}{dz} + \underbrace{-x_2 B_1}_{-x_1} \frac{d\mu_2}{dz} + x_1 B_2 \frac{d\mu_1}{dz} + B_1 x_2 \frac{d\mu_1}{dz} \right) \\
 (J_2)_T &= \rho x_1 x_2 \left( x_1 B_2 \left( \frac{d\mu_1}{dz} - \frac{d\mu_2}{dz} \right) + x_2 B_1 \left( \frac{d\mu_1}{dz} - \frac{d\mu_2}{dz} \right) \right) \\
 (J_2)_T &= -\rho \underbrace{x_1 x_2 (x_1 B_2 + x_2 B_1)}_M \left( \frac{d\mu_2}{dz} - \frac{d\mu_1}{dz} \right) \\
 (J_2)_T &= -\rho M \frac{d}{dz} (\mu_2 - \mu_1) \tag{2.27}
 \end{aligned}$$

Deriva-se, agora a equação (2.3) para o caso da liga binária. E sabendo que  $\bar{G}_i = \mu_i$ .

$$\begin{aligned}
 G_s &= x_1 \bar{G}_1 + x_2 \bar{G}_2 \\
 \frac{dG_s}{dx_2} &= \frac{d}{dx_2} \overbrace{x_1}^{1-x_2} \overbrace{\bar{G}_1}^{\mu_1} + x_1 \frac{d\bar{G}_1}{dx_2} + \frac{d}{dx_2} \overbrace{x_2}^1 \overbrace{\bar{G}_2}^{\mu_2} + x_2 \frac{d\bar{G}_2}{dx_2} \\
 \frac{dG_s}{dx_2} &= \mu_2 - \mu_1 + \overbrace{x_1 \frac{d\mu_1}{dx_2} + x_2 \frac{d\mu_2}{dx_2}}^0 \\
 \frac{\partial G_s}{\partial x_2} &= \mu_2 - \mu_1 \tag{2.28}
 \end{aligned}$$

Substituindo (2.28) em (2.27):

$$(J_2)_T = -\rho M \frac{\partial}{\partial z} \left[ \overbrace{\frac{\partial G_s}{\partial x_2}}^{f(x_2)} \right] \tag{2.29}$$

Usando a regra da cadeia:

$$(J_2)_T = -\rho M \frac{\partial f}{\partial x_2} \frac{\partial x_2}{\partial z}$$

$$\begin{aligned}
(J_2)_T &= -\rho M \frac{\partial^2 G_s}{\partial x_2^2} \frac{\partial x_2}{\partial z} \\
(J_2)_T &= -MG_s'' \frac{\partial}{\partial z} (\rho x_2) \\
(J_2)_T &= -MG_s'' \frac{dC_2}{dz}
\end{aligned} \tag{2.30}$$

Comparando a equação (2.30) com a expressão geralmente empregada para o fluxo da difusão total,  $(J_2)_T = -\bar{D} \frac{dC_2}{dz}$ , obtém-se a correlação entre o coeficiente de difusão mútua ( $\bar{D}$ ) e a mobilidade mútua ( $M$ ).

$$\bar{D} = MG_s'' \tag{2.31}$$

Portanto, se a liga tiver composição dentro da região spinodal ( $G_s'' < 0$ ), o coeficiente de difusão mútua será negativo. Isto quer dizer que a difusão ocorrerá no sentido das regiões de menor concentração de soluto para as de maior concentração. No entanto essa abordagem ainda é um tanto superficial. Pois está restrita a um sistema em equilíbrio termodinâmico. Requerendo composição uniforme para a liga. O que naturalmente não ocorre quando há flutuação da composição química. Esta promove um aumento acentuado na energia da rede, que por sua vez aumenta a diferença de potencial químico ( $\mu_2 - \mu_1$ ). O aumento de energia associado à difusão atômica é em parte devido à deformação da rede cristalina e em parte devido à interação individual dos átomos com seus vizinhos.

Se a solução sólida é homogênea, cada átomo, no geral, irá interagir com seus vizinhos de forma semelhante. No entanto quando há um gradiente na concentração destes, essa interação variará. Isso modifica os seus potenciais químicos. A mudança deles é diretamente proporcional a curvatura da fração molar ( $\partial^2 x_2 / \partial z^2$ ) e do parâmetro de alcance de interação ( $K$ ). De tal forma que a contribuição para a diferença de potencial é:

$$(\mu_2 - \mu_1)_{\text{Gradiente}} = -2K \frac{\partial^2 x_2}{\partial z^2} \tag{2.32}$$

Adicionando essa última contribuição a equação (2.25), tem-se:

$$\mu_2 - \mu_1 = \frac{\partial G_s}{\partial x_2} - 2K \frac{\partial^2 x_2}{\partial z^2} \tag{2.33}$$

Substituindo (2.33) em (2.27):

$$\begin{aligned}
(J_2)_T &= -\rho M \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\partial G_s}{\partial x_2} - 2K \frac{\partial^2 x_2}{\partial z^2} \right) \\
(J_2)_T &= -M \left[ \frac{\partial}{\partial x_2} \left( \frac{\partial G_s}{\partial x_2} \right) \right] \left[ \frac{\partial}{\partial z} (\rho x_2) \right] + 2KM \frac{\partial^3}{\partial z^3} (\rho x_2) \\
(J_2)_T &= -MG_s'' \frac{\partial C_2}{\partial z} + 2KM \frac{\partial^3 C_2}{\partial z^3}
\end{aligned} \tag{2.34}$$

A equação (2.34) expressa o fluxo total do componente 2 da liga corrigido para a contribuição do gradiente de interação de um átomo com seus vizinhos. A outra correção sobre esse fluxo provém da deformação da rede cristalina. Pois à medida que ocorre a decomposição spinodal,

as regiões que vão tendo um aumento de concentração, também têm um aumento de volume. Ocorrendo o oposto para as regiões empobrecidas de soluto. Supondo o caso unidimensional, para a variação da composição da liga, mas precisamente na direção  $z$ . A energia de deformação introduzida na rede altera o potencial químico como segue.

$$\left( \frac{d(\mu_2 - \mu_1)}{dz} \right)_{\text{Deformação}} = 2\eta^2 Y \frac{dx_2}{dz} \quad (2.35)$$

Onde  $\eta = \frac{1}{a_0} \frac{da}{dx_2}$ ,  $a_0$  é o parâmetro de rede para um sólido não deformado de composição homogênea, é um parâmetro que caracteriza a mudança do parâmetro de rede. E  $Y$  é um parâmetro que depende das constantes elásticas da liga. Para um material isotrópico  $Y = E/(1-\nu)$ .

Levando em consideração as contribuições da deformação da rede e do gradiente de interação de um átomo com seus vizinhos, a diferença de potencial químico fica:

$$\mu_2 - \mu_1 = \frac{\partial G_s}{\partial x_2} - 2k \frac{\partial^2 x_2}{\partial z^2} + \int 2\eta^2 Y \frac{dx_2}{dz} dz + cte \quad (2.36)$$

Substituindo (2.36) em (2.27):

$$\begin{aligned} (J_2)_T &= -\rho M \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\partial G_s}{\partial x_2} - 2k \frac{\partial^2 x_2}{\partial z^2} + \int 2\eta^2 Y \frac{dx_2}{dz} dz + cte \right) \\ (J_2)_T &= -MG_s'' \frac{\partial C_2}{\partial z} + 2KM \frac{\partial^3 C_2}{\partial z^3} - 2M\eta^2 Y \frac{\partial C_2}{\partial z} \end{aligned} \quad (2.37)$$

A equação (2.37) então descreve o fluxo total do componente 2 de uma liga binária, para o caso fora do equilíbrio termodinâmico. Ao aplicar essa equação à equação da continuidade  $-(\partial J/\partial z) = \partial C/\partial t$ , obtém-se:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_2}{\partial t} &= MG_s'' \frac{\partial^2 C_2}{\partial z^2} - 2KM \frac{\partial^4 C_2}{\partial z^4} + 2M\eta^2 Y \frac{\partial^2 C_2}{\partial z^2} \\ \frac{\partial C_2}{\partial t} &= M \left[ (G_s'' + 2\eta^2 Y) \frac{\partial^2 C_2}{\partial z^2} - 2K \frac{\partial^4 C_2}{\partial z^4} \right] \end{aligned} \quad (2.38)$$

Cuja solução é:

$$C_2 - C_0 = e^{R(\lambda)t} \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} z\right) \quad (2.39)$$

Onde  $R(\lambda)$  é o coeficiente temporal – também chamado de fator de amplificação – e  $\lambda$  é o comprimento de onda representado na figura abaixo.

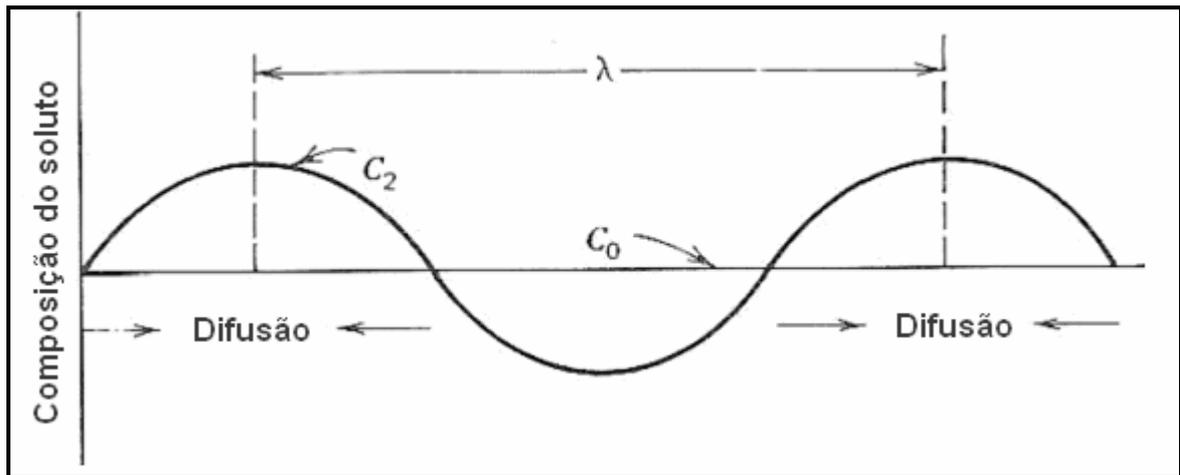


Figura 2.10-Uma flutuação senoidal da composição da liga (VERHOEVEN, 1975).

A equação (2.40), juntamente com a figura que a segue, explicitam a dependência funcional de  $R(\lambda)$ .

$$R(\lambda) = -M \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \left[ G'' + 2\eta^2 Y + \frac{8\pi^2 K}{\lambda^2} \right] \quad (2.40)$$

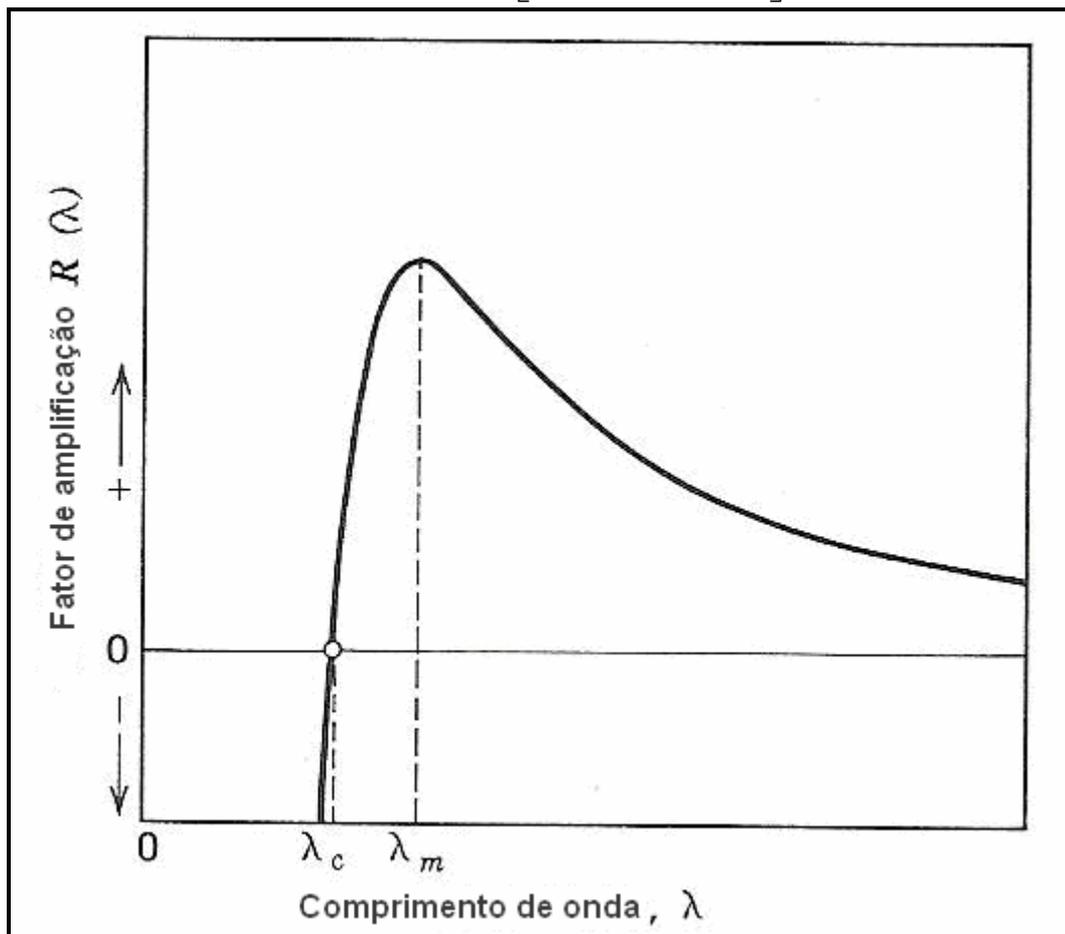


Figura 2.11- Gráfico da função  $R(\lambda)$  versus  $\lambda$  (VERHOEVEN, 1975).

É válido observar que a amplitude dos agrupamentos de soluto ( $e^{R(\lambda)t}$ , na equação (2.39)) só irá aumentar quando  $R(\lambda)$  for positivo. Portanto, ter  $R(\lambda) > 0$ , é condição

necessária para ocorrer a decomposição spinodal de forma espontânea. E essa condição só é verdadeira quando  $G'' < 0$  e  $|G''| > 2\eta^2 Y + 8\pi^2 K/\lambda^2$ , pois os termos associados a deformação cristalina ( $2\eta^2 Y$ ), e a o gradiente de interação ( $8\pi^2 K/\lambda^2$ ) são sempre positivos. Observando a última figura, percebe-se ainda que há um comprimento de onda que maximiza a amplitude dos aglomerados de soluto ( $\lambda_m$ ). Abaixo do qual o fator de amplificação decai rapidamente, devido ao domínio que o termo do gradiente de interação tem nessa região. Quando o fator de amplificação é nulo, o comprimento de onda associado é identificado como  $\lambda_c$ . Para valores ainda menores de comprimento de onda o fator de amplificação se torna negativo, impedindo a continuidade da decomposição. Visto que o efeito do gradiente de interação é muito intenso para distâncias tão pequenas entre os aglomerados de soluto. Em contraste com isso, não há restrições teórica para  $\lambda > \lambda_c$ . No mais se espera que a predominância das distâncias entre os aglomerados seja da ordem de  $\lambda_m$ . Já que a composição das regiões de aglomerados de soluto depende exponencialmente do fator de amplificação, e este é maximizado para  $\lambda = \lambda_m$ . Para algumas ligas de Al-Zn e Al-Ag  $\lambda_m$  é encontrado ser da ordem de alguns nanômetros, 5 nm e 10 nm (VERHOEVEN, 1975), respectivamente. Não fugindo a essa escala também em casos de outras ligas (TRONG, 2007; ÖSBERG, 2006, ZHAO, 2003)

A partir da equação 40, costuma-se redefinir os pontos spinodais ( $G'' = 0$ ) como aqueles em que  $G'' + 2\eta^2 Y = 0$ . E passam a serem chamados de “spinodais coerentes”. Isso obriga o valor do termo do gradiente de interação ( $8\pi^2 K/\lambda^2$ ) seja menor que  $|G'' + 2\eta^2 Y|$  para que a decomposição spinodal ocorra espontaneamente ( $R(\lambda) > 0$ ). E as temperaturas para que ocorra essa transição de fase são melhor estimadas pelas “temperaturas spinodais coerentes”, associadas aos pontos spinodais coerentes, que pelas “temperaturas spinodais”, associadas aos pontos spinodais.

Um último desdobramento possível de se obter do gráfico do fator de amplificação, é a possibilidade de estimar o tempo necessário para ocorrer à decomposição spinodal. Tal procedimento é possível utilizando o tempo que um átomo leva para percorrer uma distância de  $\lambda_m/2$  na rede cristalina. Para tanto se utiliza a equação abaixo:

$$t \approx \frac{\lambda_m^2}{24|D|} \quad (2.41)$$

Onde D é o coeficiente de difusão na liga.

#### 2.4 Aspectos Morfológicos

A morfologia resultante de uma decomposição spinodal pode ser visualizada com microscópio eletrônico de transmissão. Onde a imagem gerada identifica as regiões claras e escuras com as regiões ricas e pobres de soluto, respectivamente. Isso está ilustrado na figura 2.12, obtida junto a uma liga de titânio beta-metaestável que sofre essa transição de fase.

Na figura 2.13 foi obtida uma imagem da difração numa região entre as fases rica e pobre dessa liga de titânio. O resultado indica uma completa coerência entre as estruturas cristalinas dessas fases.

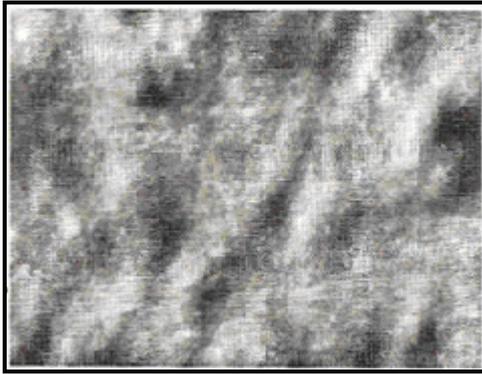


Figura 2.12- Morfologia em campo escuro de uma solução supersaturada de  $\beta$ -Ti após decomposição spinodal à 300°C (FERREIRA, 2002).

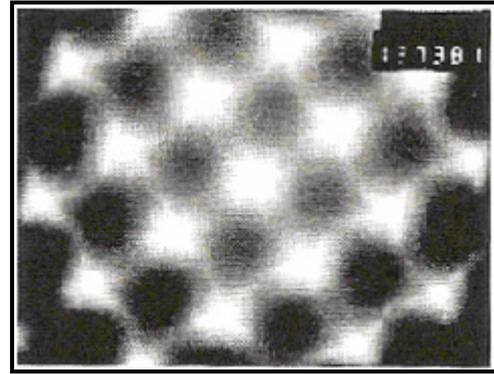


Figura 2.13- Figura de difração eletrônica do campo da figura ao lado com eixo de zona paralelo à  $[001]_{\beta}$  (FERREIRA, 2002).

A figura 2.14 ilustra a morfologia produzida pela precipitação da fase AlFe na matriz de alumínio que anteriormente experimentou a decomposição spinodal.

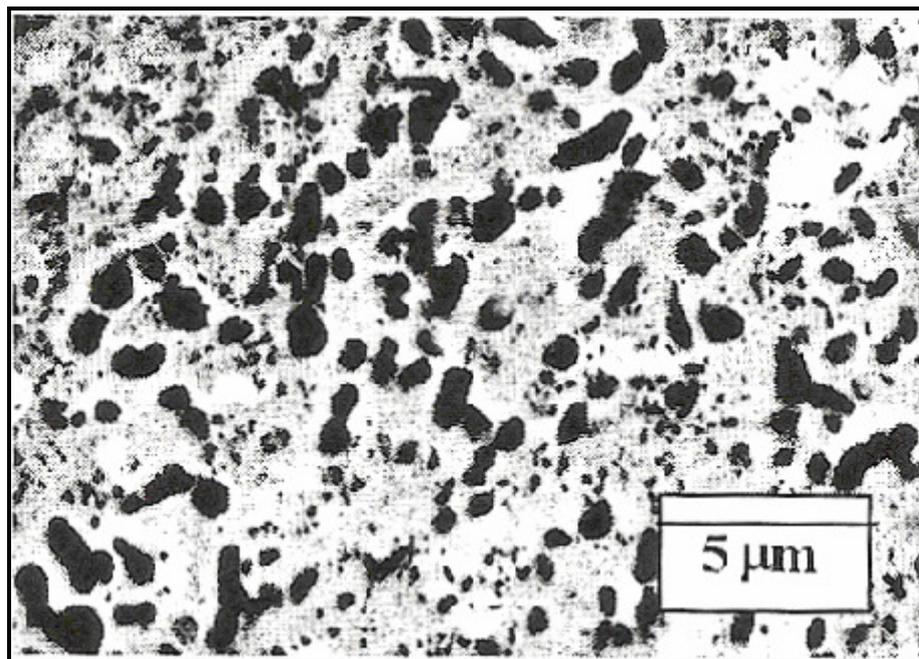


Figura 2.14. Microestrutura de uma liga do sistema Al-Fe-Mn mostrando partículas da fase AlFe (FERREIRA, 2002).

## 2.5 Espectrometria Reed

A detecção de mudanças de fase puramente entrópicas exige mais esforço que aquelas que são volumétricas ou calorimétricas. É aqui que a técnica reed se torna relevante. A espectrometria mecânica, como também é conhecida a espectrometria reed, consiste, resumidamente, em fazer uma amostra entrar em ressonância com um sinal de excitação, registrando seu espectro para uma série de temperaturas. Caso ocorra alguma mudança de fase, ainda que muito sutil, numa dessas varreduras, a frequência de ressonância será modificada. Acusando assim a própria mudança de fase. Que pode ser a decomposição spinodal.

O mecanismo que faz a amostra vibrar consiste num capacitor duplo onde a placa central é a própria amostra a ser estudada (ver figura 2.15). O sinal dc que é aplicado no capacitor  $C_1$  serve para polarizar a amostra. Enquanto que o sinal ac gera um campo elétrico

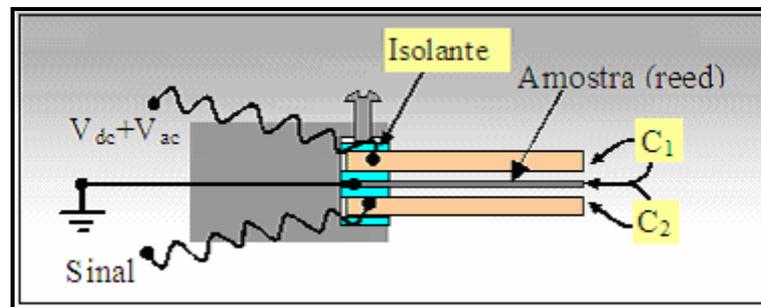


Figura 2.15- Sistema reed com detecção capacitiva. Em  $C_1$  aplicamos duas tensões, uma dc (polarização) e outra ac de frequência  $\omega_0$  que faz a haste vibrar. A amplitude é medida no capacitor  $C_2$  (sinal) (MONTARROYOS, 1992).

que promoverá uma força alternada sobre a amostra polarizada. O capacitor  $C_2$ , por sua vez detecta a amplitude de vibração da amostra. Isso é possível porque esta, ao vibrar, modula a capacitância de  $C_2$ . Quando a decomposição spinodal ocorrer, a rigidez da amostra será modificada. Com isso a amplitude da vibração também é alterada, modificando assim a modulação sobre o valor da capacitância de  $C_2$ . Este capacitor faz parte do ramo de um circuito com impedância de referência igual a 50 MHz. Com a mudança em  $C_2$ , essa impedância do ramo também é violada, promovendo reflexão do sinal que incide sobre esse ramo. O sinal refletido carrega em si a informação do valor da amplitude de vibração da lâmina reed (ou seja, a amostra). Dessa forma é possível produzir um gráfico como o da figura 2.16.

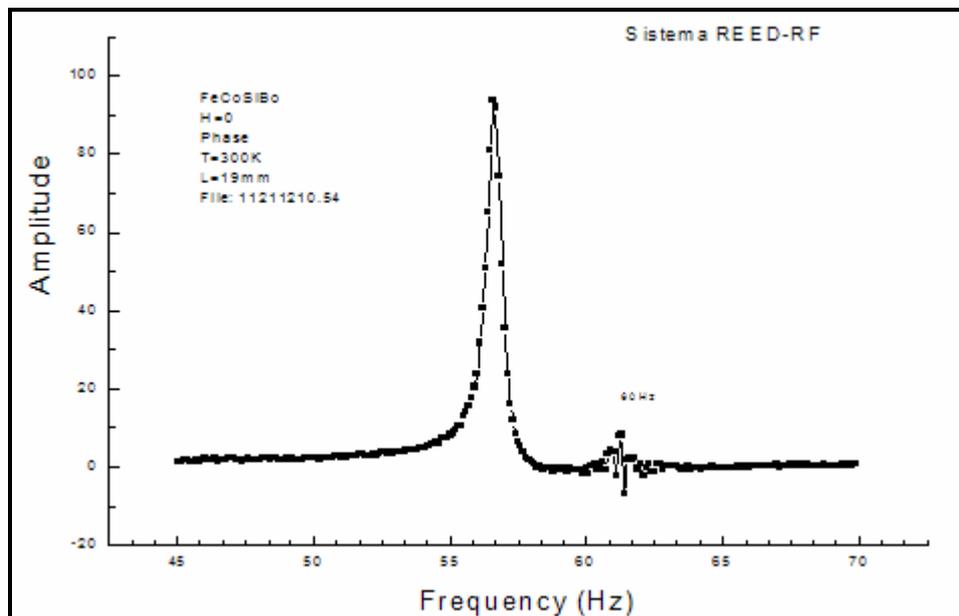


Figura 2.16. Pico de ressonância (MONTARROYOS, 1992).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais para estudo foram as ligas de alumínio do sistema Al-Si com adição de Cu elaboradas por fusão convencional. Foram selecionadas duas composições: a primeira Al-1,5%Si-1%Cu (composição em peso) por possibilitar uma solubilização completa no domínio alfa ( $\alpha$ ) e a segunda Al-2,5%Si-1%Cu (composição em peso), por possibilitar apenas uma solubilização parcial no domínio alfa + eutético ( $\alpha+(\alpha+\beta)$ ). O diagrama de fase de uma liga binária de Al-Si, que representa aproximadamente o diagrama das ligas aqui tratadas, encontra-se no anexo 1. Nele ficam evidentes os argumentos acima, para a escolha da composição das ligas. Tendo em vista que o percentual 1,65% de Si (aproximadamente), é indicado como a maior solubilidade deste na fase alfa de Al. Tanto o Si como o Cu podem fazer o papel do soluto na decomposição spinodal, ocupando posições substitucionais na estrutura do Al, especialmente nas chamadas regiões ricas.

A realização desse trabalho consistiu na sucessão de várias etapas. Foram elas: a de fundição, os tratamentos térmicos (homogeneização, solubilização seguida e não seguida de laminação, envelhecimento) e espectrometria por curva diferencial (DSC), a preparação das lâminas, microdureza, e a microscopia ótica.

#### 3.1 Fundição

Para as duas composições elaboradas, o alumínio, o cobre, o silício, na condição de materiais comercialmente puros, foram colocados num cadinho de grafita para fusão num forno a gás (GLP). Nele a mistura ar-gás é insuflada radialmente, entra em combustão e o calor produzido sobe na direção axial, descrevendo um movimento em hélice em torno do cadinho que se aquece. O alumínio foi usado na forma de blocos e limalhas, o silício em pó e o cobre também em limalhas. Considerando-se a condição para melhor dissolução dos constituintes Si e Cu no alumínio fundido, a carga foi preparada da seguinte forma: Al (ao fundo) sobreposto de uma camada de Si e Cu, com uma camada superior de Al (cobertura). O conjunto foi levado para um forno a gás (GLP), e aquecido durante 25 minutos até 800°C; temperatura suficiente para fundir o Al e dissolver completamente o silício ( $T_f = 1410^\circ\text{C}$ ) e o cobre ( $T_f = 1083^\circ\text{C}$ ). Depois de completamente dissolvida a liga foi vazada numa lingoteira metálica e resfriada lentamente, ao ar livre, até a temperatura ambiente. Como produto da fundição, foram obtidos lingotes (figura 3.1) de 180 mm de comprimento com seção retangular de 25 mm (altura) por 30 mm (largura).



Figura 3.1- Lingote de ligas de alumínio do sistema AlSiCu.

#### 3.2 Tratamentos térmicos e DSC

O material de ambas as ligas, depois de fundido, foi homogeneizado a  $570^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$  durante 48 horas para eliminar os defeitos de macrosegregação e dos transientes de composição, inicial e final, produzidos durante a solidificação. Em seguida os lingotes foram resfriados, ao serem mergulhados em água à temperatura ambiente. Depois de homogeneizados, os lingotes foram seccionados em tamanhos menores, de 8 X 25 X 30 mm, para produzir corpos de prova (figura 3.2).

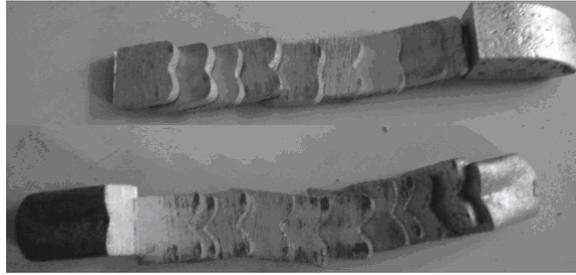
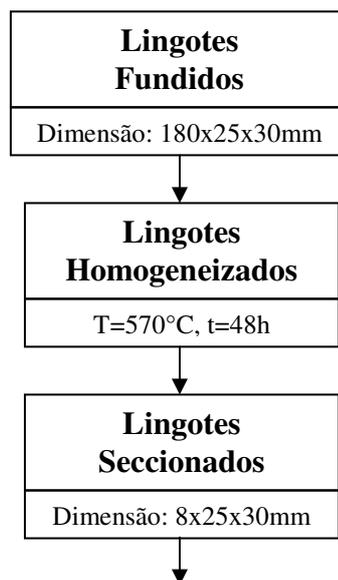


Figura 3.2- Corpos de prova.

Para se produzir uma solução sólida supersaturada, os corpos de prova, de ambas as ligas, foram solubilizados a  $575^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ , durante uma hora e depois resfriados bruscamente em água à temperatura ambiente. Para se avaliar os efeitos da deformação sobre a decomposição spinodal, algumas amostras ao sair do forno foram imediatamente laminadas antes do resfriamento final em água. A laminação foi realizada num laminador do tipo ourives, a uma taxa de deformação de  $1,8 \text{ s}^{-1}$ , produzindo uma deformação de 20% da espessura da amostra em um único passe. É sabido que nas transformações de fase por nucleação e crescimento a deformação plástica tem papel importante, onde os defeitos produzidos por ela (a deformação) atuam como centros de nucleação, sendo uma reação natural do material para reduzir localmente a energia elástica armazenada na região de defeitos. Estes corpos de prova solubilizados, laminados e não laminados, foram divididos em partes ainda menores. Formando 8 grupos de quatro pequenas amostras. Quatro deles para serem envelhecidos a uma temperatura de  $120^{\circ}\text{C}$  e os outros quatro a  $150^{\circ}\text{C}$ . Para cada uma dessas temperaturas os grupos de amostras (em número de 4) se subdividiram em dois grupos de amostras laminadas e dois de não laminadas. O motivo para que cada grupo fosse formado com quatro amostras foi para que as amostras fossem envelhecidas em tempos distintos. Foram estes intervalos de 5, 15, 30 e 60 minutos. O envelhecimento foi realizado num forno mufla multiprocessado, equipado com termopares do tipo cromel-alumel e precisão de  $\pm 3^{\circ}\text{C}$ . E o resfriamento das amostras envelhecidas foi realizado em água a temperatura ambiente. É nessa etapa que se espera que ocorra a decomposição spinodal.

O fluxograma do processo de obtenção das amostras está ilustrado na figura 3.3, mostrada abaixo.



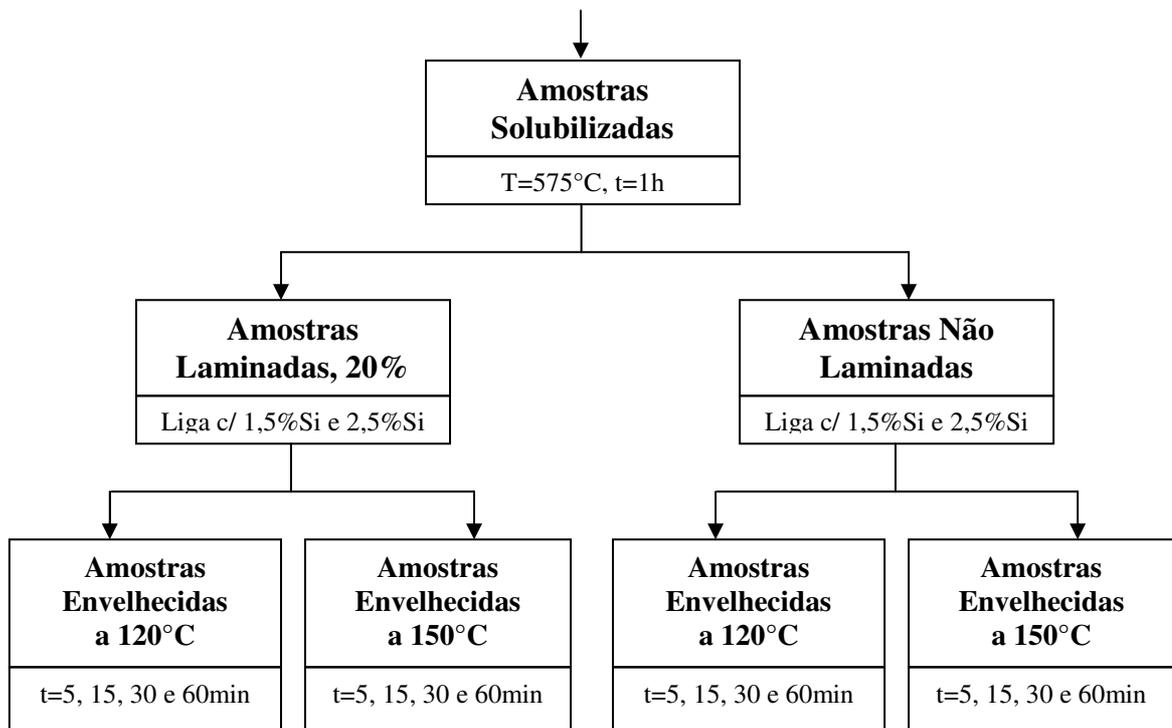


Figura 3.3- Fluxograma do processo de produção das amostras.

Para escolher as temperaturas de estudo da decomposição spinodal, fez-se uso de uma técnica calorimétrica do tipo DSC (Diferencial Scanning Calorimeter). Esta técnica tem como princípio o equilíbrio termodinâmico entre dois materiais; um inerte e outro que se transforma. Enquanto eles estiverem em equilíbrio, o aparelho não registra nenhum acidente nas curvas de fluxo de calor. No momento que ocorrer uma transformação de fase, as curvas de fluxo de calor serão perturbadas endo ou exotermicamente, possibilitando-se evidenciar o início e o fim da transformação. Baseando-se nos acidentes sobre as curvas destas análises, as temperaturas de 120 e 150°C foram selecionadas uma vez que elas estão abaixo dos domínios de temperatura em que ocorrem as transformações de fase por nucleação e crescimento. Para estas análises, foram usadas limalhas das ligas a partir da condição de homogeneizada. As limalhas foram previamente desengraxadas em álcool anidro (etanol) e depois secas em estufas a 40°C. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10 °C/min. A técnica DSC também foi útil para a escolha da temperatura de solubilização.

### 3.3 Procedimentos metalográficos

Depois de realizados os ciclos térmicos, todas as 32 amostras foram submetidas aos procedimentos metalográficos convencionais com corte, embutimento a frio em resina acrílica (ver figura 3.4), lixamento em papéis (220, 400, 600 e 1000 ABNT) e polimento com pasta diamantada de 1 µm. As operações de lixamento e polimento foram feitos em politriz rotativa.



Figura 3.4- Amostra embutida.

Finalmente, as amostras foram atacadas com uma solução (reagente) a base de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  e água para revelar as microestruturas. Estas foram observadas mediante microscopia ótica.

### 3.4 Ensaio de microdureza

Os ensaios de microdureza Vickers foram realizados para se avaliar, preliminarmente, os efeitos da separação de soluto durante a decomposição spinodal. Nestes ensaios, foi utilizado um microdurômetro digital capaz de realizar leituras automáticas das médias das diagonais. Aplicando-se uma carga de 300 g, as indentações foram produzidas num tempo de 20 segundos. O número de leituras de dureza por amostra para se extrair um valor médio foi em torno de 4.

### 3.5 Caracterização microestrutural

Todas as 32 amostras, tratadas termicamente e devidamente preparadas com técnicas metalográficas, foram caracterizadas por microscopia ótica (MO). O microscópio utilizado foi um modelo com interferômetro de luz polarizada.

## 4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

### 4.1 DSC

A curva DSC normalizada obtida da amostra da liga Al-2,5%Si-1%Cu está representada na figura 4.1. Nesta figura é possível se verificar que ela começa a se modificar endotermicamente a partir dos 210°C. A partir desta temperatura a amostra começa a absorver calor, indicando que passa por um processo de transformação por nucleação e crescimento. Um pequeno pico endotérmico a 534°C, caracterizando uma precipitação em pequena quantidade, é seguido do grande pico 574°C relativo à solubilização da liga. Resultados semelhantes foram obtidos (figura 4.2) para a liga Al-1,5%Si-1,0%Cu cujos acidentes sobre a curva DSC praticamente acontecem nas mesmas temperaturas da liga anterior.

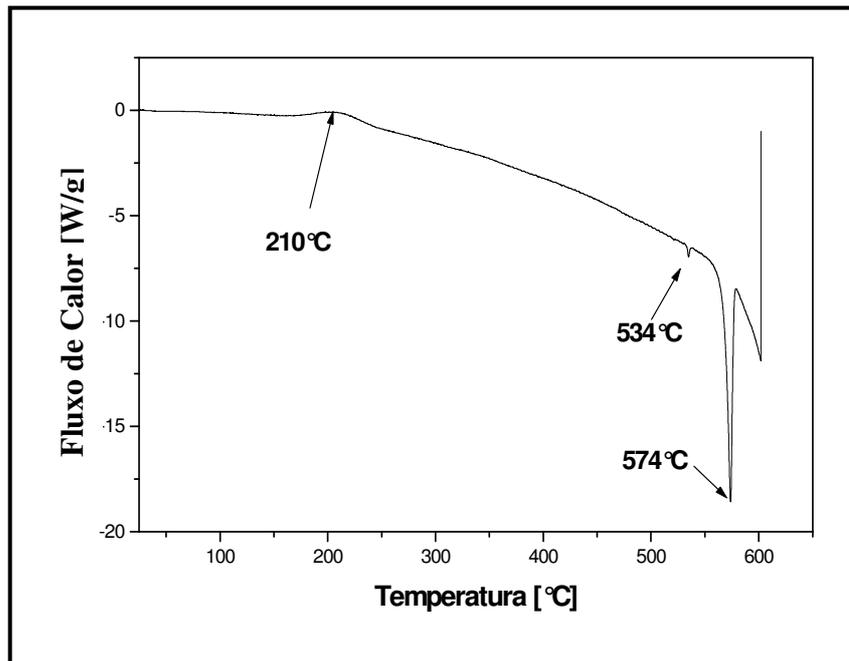


Figura 4.1- DSC referente à liga Al-2,5%Si-1,0%Cu.

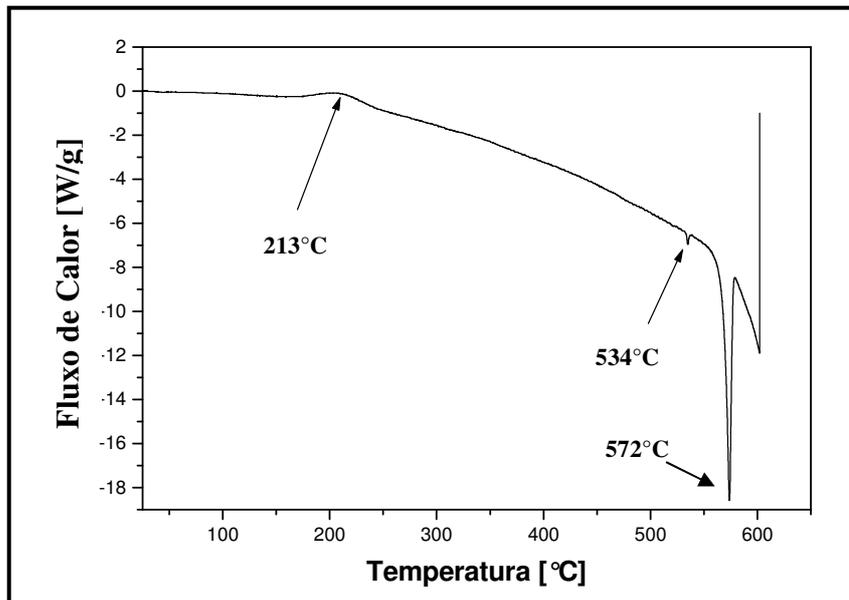


Figura 4.2- DSC referente à liga Al-1,5%Si-1,0%Cu.

## 4.2. Evolução Microestrutural.

### 4.2.1 Liga Al-1,5%Si-1,0%Cu

A evolução microestrutural das ligas do sistema AlSiCu foram analisadas por microscopia ótica com a técnica de luz polarizada. Para estas análises, tratamentos térmicos foram realizados a 120 e 150°C, em tempos que variaram de 5, 15, 30 e 60 minutos. A microestrutura da liga Al-1,5%Si-1,0%Cu tratada a 120°C por 5 minutos (figura 4.5) mostra regiões com pequenos contrastes de cores (enegrecidas) que, baseado nesta técnica de observação, indica uma variação de composição química associada à separação de soluto. Baseado nos aspectos morfológicos da microestrutura pode-se admitir que estas heterogeneidades de cores são produzidas por decomposição spinodal. É evidente que ensaios em microscopia eletrônica de transmissão são necessários para confirmação deste resultado.

À medida que o tempo de tratamento a 120°C vai aumentando (figura 4.6), as heterogeneidades de cores vão diminuindo e simultaneamente são observados pontos em altos relevos (na região circulada) como se fossem partículas de segunda fase com dureza maior que a matriz supersaturada. Estes efeitos se intensificam para a liga com 1,5% de Si tratada a 150°C. Para o tempo de 5 minutos (figura 4.7) os contrastes de cores, menos intensos, são acompanhados de pontos de alto relevo (alguns dos maiores estão circulados), como se fossem partículas de segunda fase, ou quase isso. Esta condição de tratamento, em sua fase inicial, parece indicar a transição entre a decomposição spinodal e a transformação por nucleação e crescimento.

Quanto mais o tempo de tratamento aumenta, os efeitos da separação de soluto se tornam mais relevantes. A 60 minutos de tratamento, estas partículas (ou quase partículas) já podem ser observadas em maior densidade (figura 4.8) em grande parte do corpo de prova.



Figura 4.5- Microestrutura da liga Al-1,5%Si-1,0%Cu tratada a 120°C por 5 minutos



Figura 4.6- Microestrutura da liga Al-1,5%Si-1,0%Cu tratada a 120°C por 60 minutos

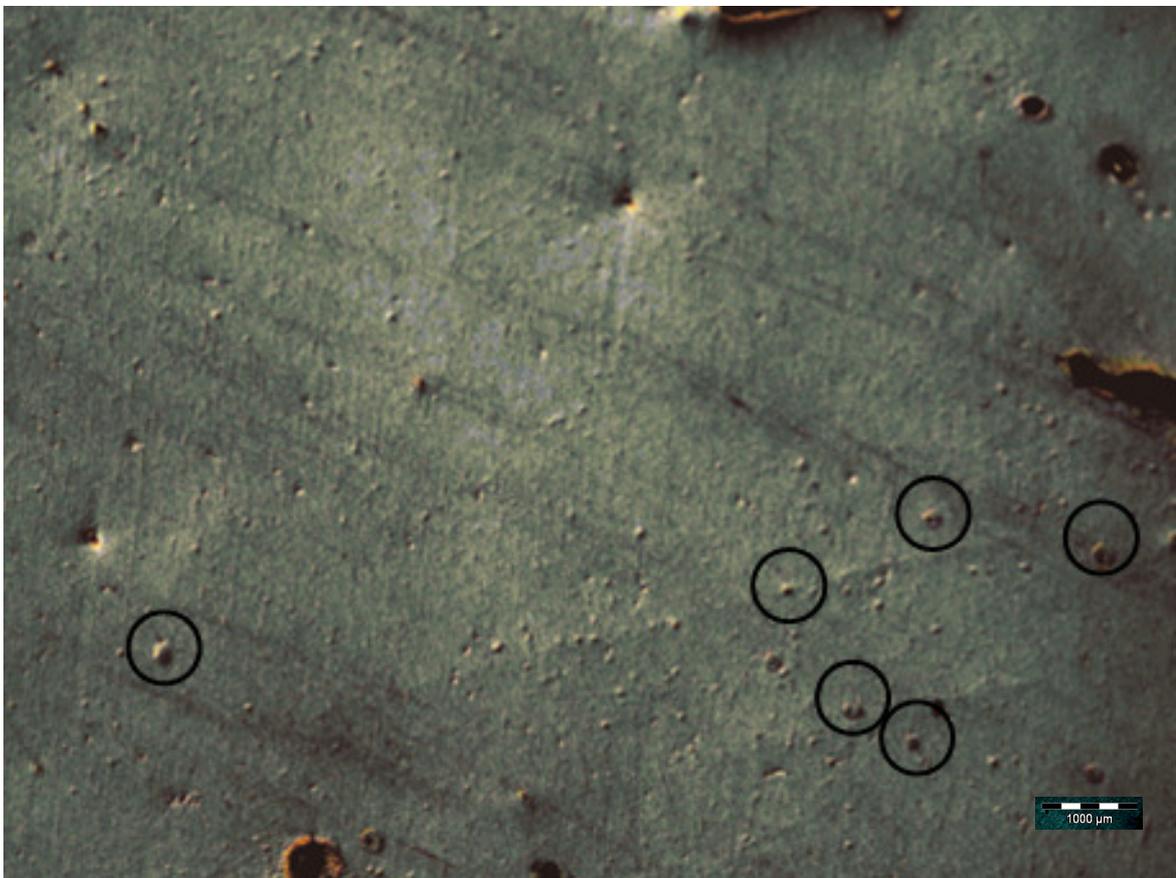


Figura 4.7- Microestrutura da liga Al-1,5%Si-1,0%Cu tratada a 150°C por 5 minutos

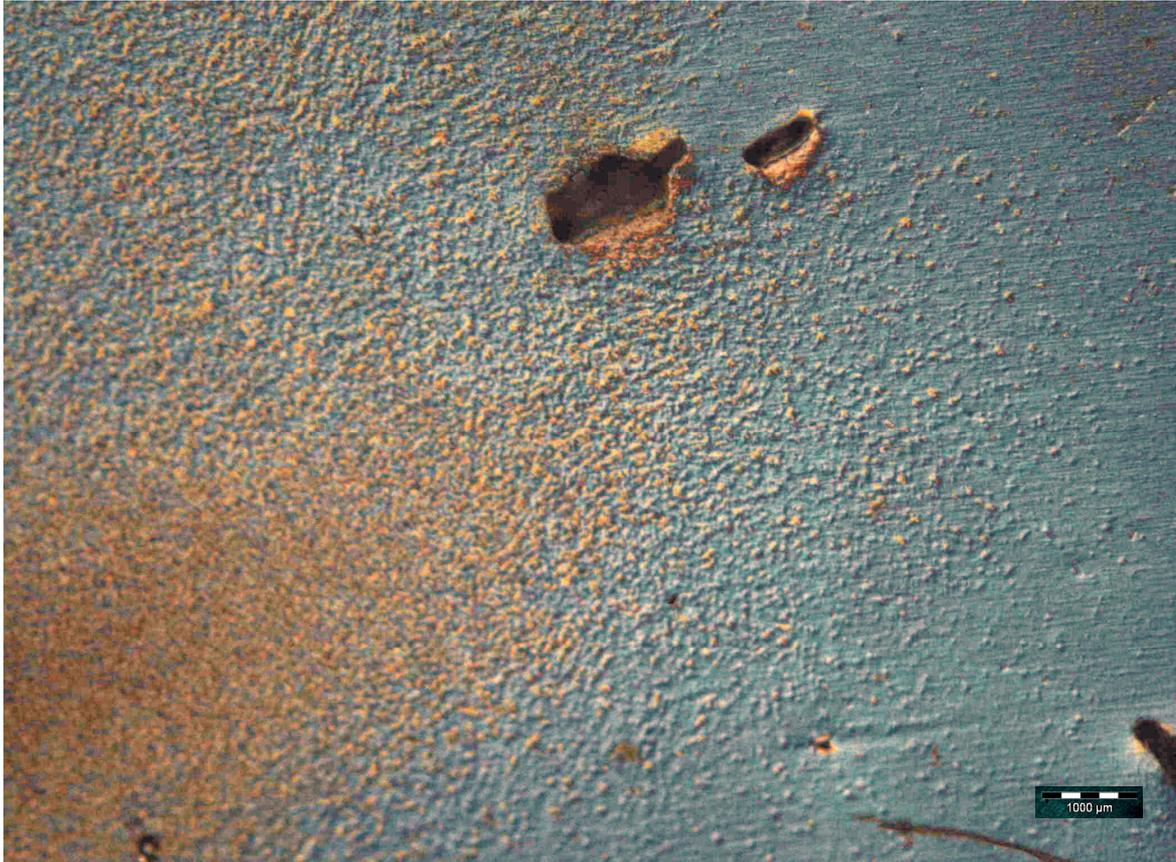


Figura 4.8- Microestrutura da liga Al-1,5%Si-1,0%Cu tratada a 150°C por 60 minutos.

Shen *et al* (2008) estudando o envelhecimento da liga AA 7055 explicaram como a decomposição spinodal pode acontecer simultaneamente com a nucleação e crescimento. Segundo estes autores, nos primeiros estágios de um envelhecimento, a separação de soluto (formação das zonas de Guinier e Preston) pode conduzir a aglomerados ricos de soluto em detrimento do empobrecimento das regiões vizinhas. Estes aglomerados ricos em soluto tendem a formar o que estamos chamando de quase partículas por não ter uma superfície (interface) de contorno definida. A partir destas quase partículas serão nucleadas as primeiras partículas de segunda fase.

Os efeitos da deformação plástica sobre a decomposição de soluções sólidas supersaturadas de ligas do sistema AlSiCu também foram avaliados por microscopia ótica com interferômetro de luz polarizada. Depois de solubilizadas, as ligas foram deformadas 20% e, em seguida, foram tratadas a 120 e 150°C, em tempos que variaram de 5, 15, 30 e 60 minutos. A microestrutura da liga Al-1,5Si-1,0Cu tratada a 120°C por 5 minutos (figura 4.9), já mostra indícios de transformação de fase por nucleação e crescimento. Nesta escala de observação, vê-se no interior dos grãos a presença de quase partículas num estágio mais avançado que se destacam em alto relevo, provavelmente partículas de segunda fase em formação.

À medida que o tempo de tratamento aumenta as partículas de segunda fase vão se definindo melhor. Na liga tratada a 120°C por 15 minutos (figura 4.10), as partículas de segunda fase (em alto relevo) apresentam-se maiores e com maior quantidade que no tempo anterior. Resultados semelhantes foram obtidos para os tempos de 30 e 60 minutos.

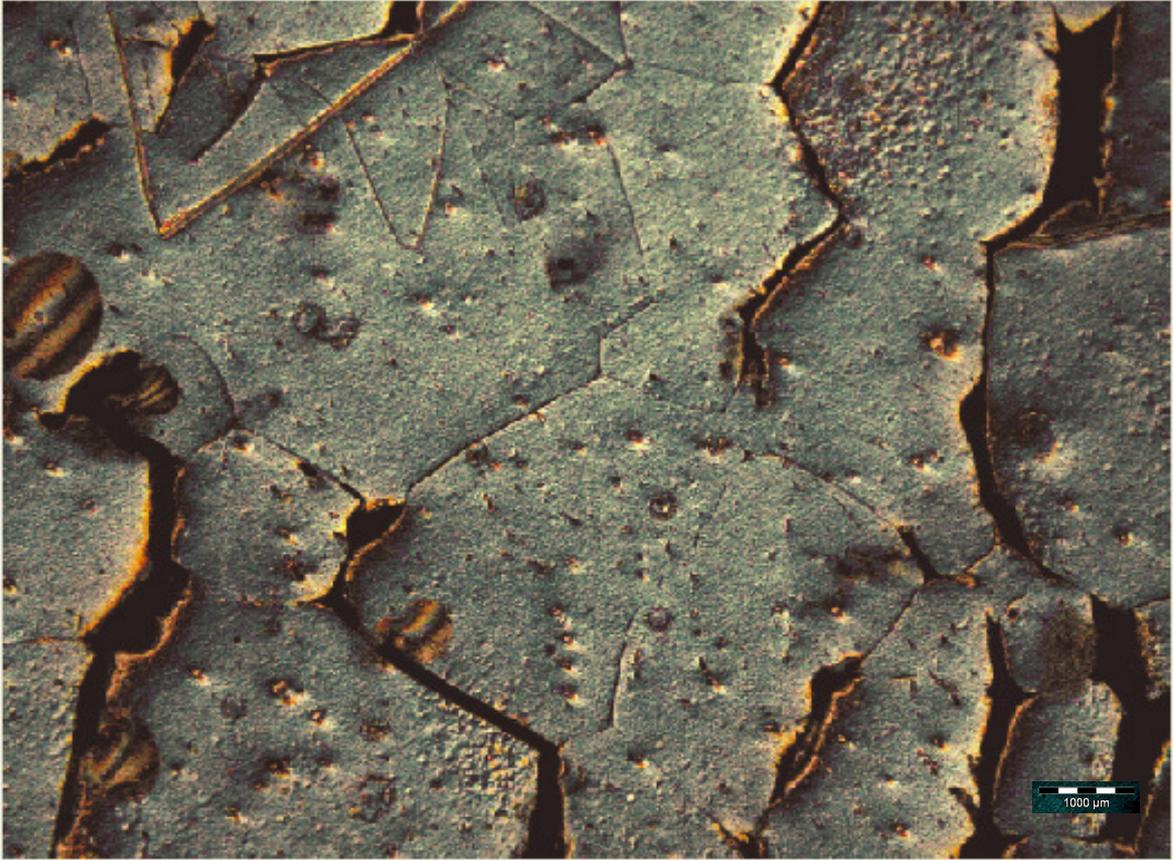


Figura 4.9- Microestrutura da liga com 1,5% Si deformada 20% e tratada a 120°C, por 5 min.



Figura 4.10- Liga com 1,5%Si deformada 20% e tratada a 120°C, por 15min.

Para a temperatura de 150°C, na qual os efeitos difusionais são mais intensos, o papel dos contornos torna-se mais relevante. Estas regiões de grande densidade de defeitos incrementados pela deformação (alta energia) tornam-se atratoras de soluto e passam a ser as regiões preferenciais para nucleação de segundas fases, conforme pode ser observado nas figuras 4.11 e 4.12. Nestas figuras poucas são as partículas de segunda fase (em alto relevo) observadas no interior dos grãos, contrariamente ao que se observa nos contornos.

Estes resultados, quando comparados aos resultados da liga sem deformação, mostram que a cinética de transformação é completamente acelerada. A decomposição spinodal, que antecede as transformações de fase por nucleação e crescimento, provavelmente aconteceu em tempos inferiores a 5 minutos ou ainda durante aquecimento, a exemplo daquilo que acontece em ligas de titânio (FERREIRA, 1994).

Yermakov (1995) e Gomostyrev *et al* (2004) mostraram em trabalhos diferentes que a deformação plástica pode modificar significativamente a energia livre de um sistema (fatores termodinâmicos), conduzindo à instabilidade das transformações, e por conseqüência alterando sua cinética. Considerando-se estes aspectos, os contornos de grãos das ligas deformadas ganham um papel relevante durante a transformação. Razumov *et al* (2006) ressaltaram a importância do contorno de grão na cinética da decomposição, interferindo, por conseqüência, na formação da microestrutura resultante.

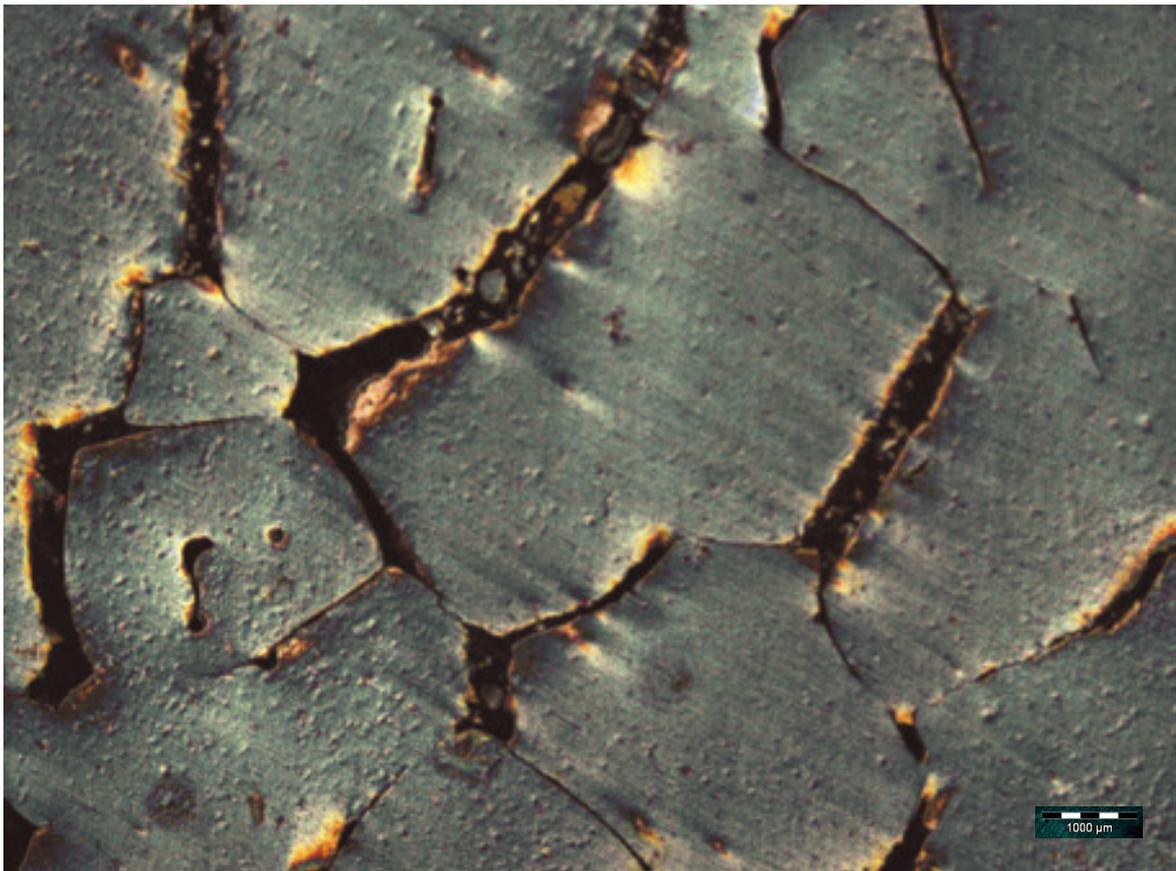


Figura 4.11- Microestrutura da liga com 1,5%Si deformada 20% e tratada a 150°C, por 5 min.



Figura 4.12- Microestrutura da liga com 1,5%Si deformada 20% e tratada a 150°C por 60min.

#### 4.2.2 Liga Al-2,5%Si-1,0%Cu

A liga Al-2,5%Si-1,0%Cu, por ser uma liga eutética, apresenta características de decomposição diferentes da liga anterior. O tratamento de solubilização ocorre no domínio bifásico, onde apenas o teor da estrutura eutética é reduzido. Assim sendo, após o resfriamento brusco, parte da microestrutura apresenta contornos enriquecidos da estrutura eutética (figura 4.13). Nesta condição, a liga apresenta grãos da solução sólida com um nível de saturação inferior ao caso anterior; fato este que dificulta a observação de traços na morfologia que caracterizem a decomposição spinodal.

As figuras 4.14 e 4.15 apresentam microestruturas da liga Al-2,5%Si-1,0%Cu tratadas a 120°C durante 15 minutos. Observa-se que os efeitos da deformação são bem menores que na liga anterior. Do ponto de vista cinético, praticamente não há diferenças no modo de decomposição. Pouco ou quase nada das quase partículas são observadas na parte relativa à solução sólida no interior dos grãos em ambos os casos (figuras 4.14 e 4.15). A estrutura eutética (em baixo relevo) formada majoritariamente nos contornos de grãos, absorve grande parte dos esforços de deformação, impedindo a fissuração intergranular muito comum na liga anterior. A estrutura eutética, por ser mais dúctil (mole) que a matriz supersaturada, desgasta-se mais durante polimento (preparação metalográfica) na liga não deformada.

Os tratamentos térmicos realizados com a liga Al-2,5%Si-1,0%Cu durante 15 minutos a 150°C com as condições de não deformada (figura 4.16) e deformada (figura 4.17) mostram uma pequena diferença em relação aos tratamentos feitos a 120°C com o mesmo tempo.

Observa-se, nas partes interiores dos grãos, em ambas as microestruturas (figura 4.16 e figura 4.17) a presença de partículas de segunda fase. Na liga deformada (figura 4.17), além das partículas de segunda fase (setas curtas), observa-se ainda no interior dos grãos a presença da estrutura eutética (setas longas) em baixas frações volumétricas.

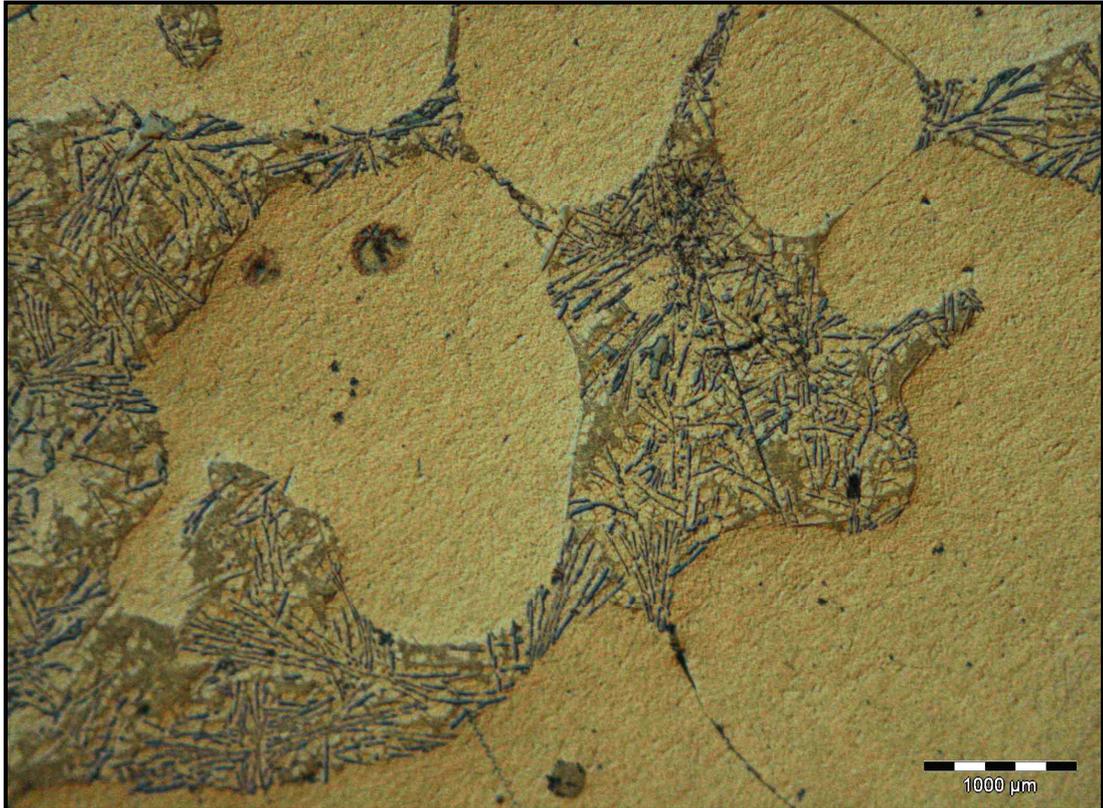


Figura 4.13 Microestrutura da liga Al-2,5%Si-1,0%Cu após solubilização a 575°C.

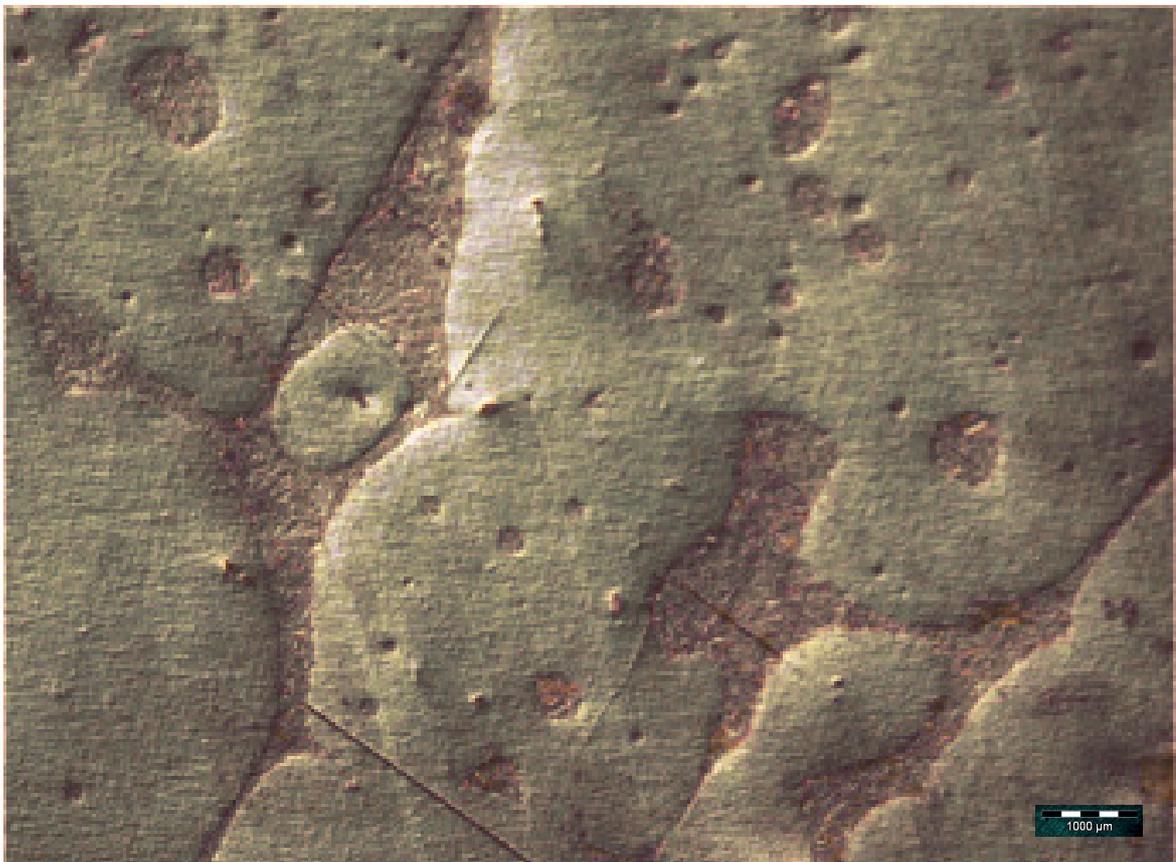


Figura 4.14- Microestrutura da liga Al-2,5%Si-1,0%Cu tratada a 120°C, durante 15 minutos.

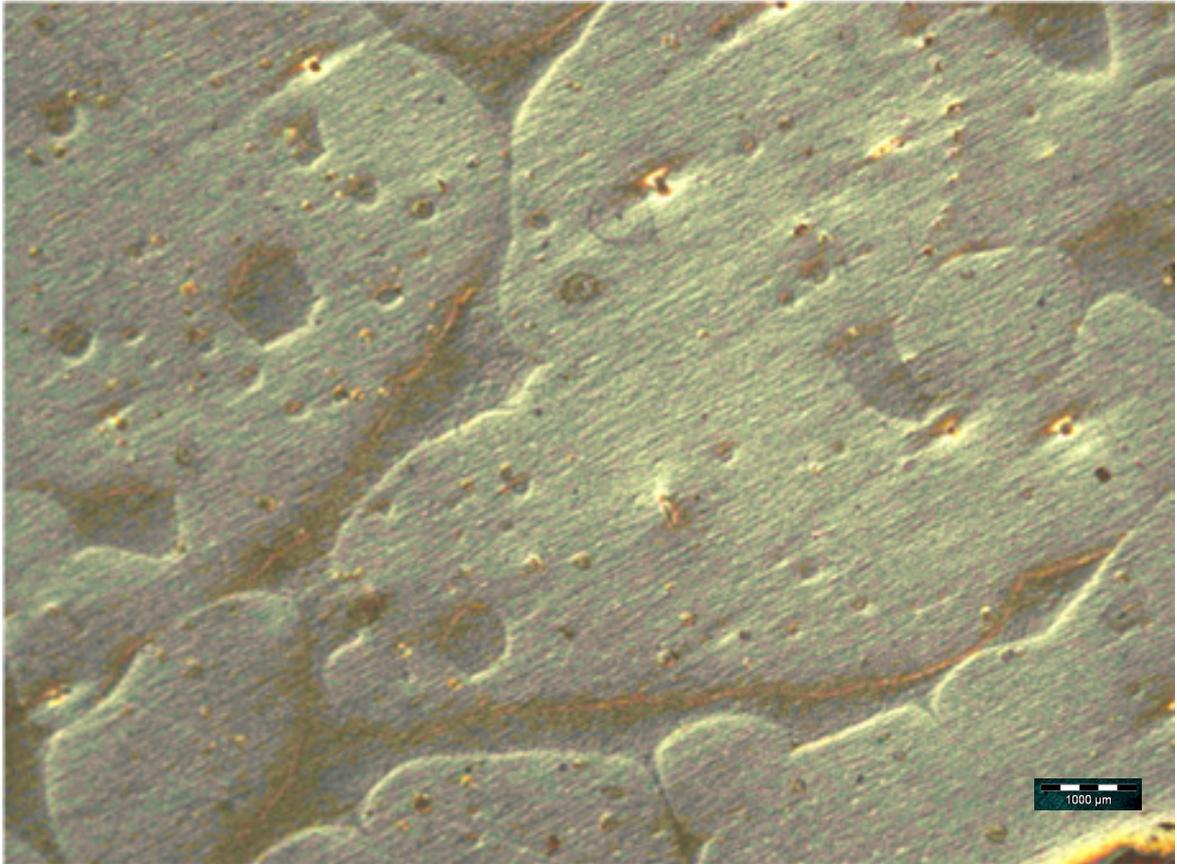


Figura 4.15- Microestrutura da liga com 2,5%Si deformada 20% e tratada a 120°C por 15min.

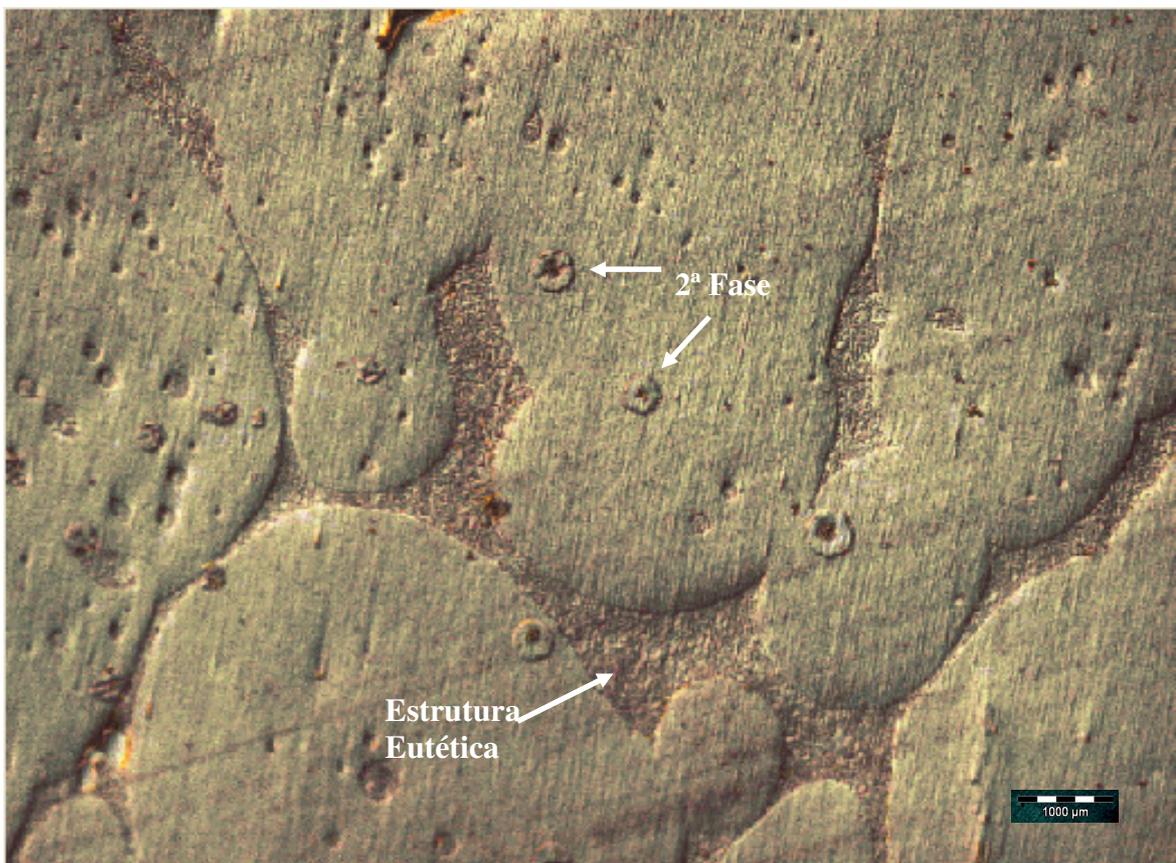


Figura 4.16- Microestrutura da liga Al-2,5%Si-1,0%Cu tratada a 150°C, durante 15 minutos.



Figura 4.17. Microestrutura da liga com 2,5%Si deformada 20% e tratada a 150°C por 15min.

#### 4.3 Microdureza

Os resultados da microdureza obtidos junto à liga de Al-2,5%Si-1%Cu estão agrupados na figura 4.3. E nela se percebe, em geral, uma maior dureza das amostras que foram tratadas a temperatura de 150°C em relação àquelas tratadas a 120°C. Isso pode ser explicado pelo fato de que a 150°C a difusão atômica é maior. Por conseguinte a intensidade de separação de soluto também. Outro fato relevante a ser observado é a amplitude da barra de erro, que se mostra bem significativa, especialmente para as amostras que levaram mais tempo no tratamento térmico. A justificativa que pode ser adotada para tanto está associada a heterogeneidade química devido a separação de soluto, tanto mais intensa quanto mais tempo se passa. Efeitos semelhantes de endurecimento observados durante os primeiros instantes de um envelhecimento em ligas de cobre foram estudados por Zhao et al (2003).

A dispersão nos valores de microdureza observada durante tratamentos térmicos foi justificada por Shen *et al* (2008). Segundo estes autores, o campo interno de tensões criado como consequência da decomposição spinodal (separação de soluto) gera uma variação nos parâmetros cristalinos entre as regiões. Nas regiões ricas, o módulo de elasticidade é incrementado assim como o campo de tensões. Este campo interno de tensões atua como barreira à mobilidade de discordâncias, constituindo-se o principal mecanismo de endurecimento. Em nosso trabalho, as regiões ricas em soluto, por serem mais duras, aparecem sempre em alto relevo.

A figura 4.4 agrupa os valores de microdureza para as amostras da liga Al-2,5%Si-1%Cu. Observa-se que as durezas das amostras tratadas a 120 e 150°C não diferem tão substancialmente quanto para a liga com 1,5%Si. Além disso, a tendência da dispersão das medidas diminui com o tempo; em oposição ao comportamento da liga com 1,5%. A explicação encontrada para tais observações é a de que na liga com 2,5% de Si a existência da

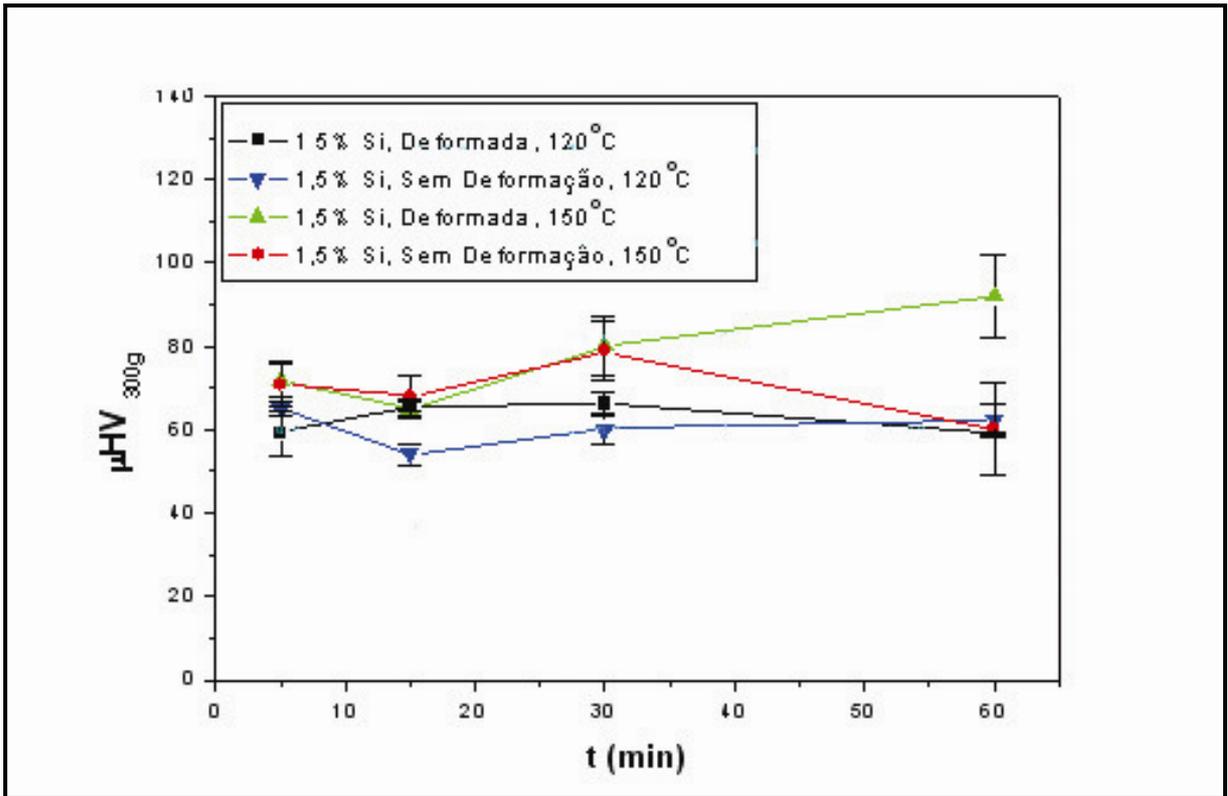


Figura 4.3- Microdureza Vickers da liga Al-1,5%Si-1%Cu.

estrutura eutética reduz a região propensa aos efeitos da decomposição spinodal. Além disso como aumentam ao longo do tempo, essa redução é ainda mais acentuada, o que diminui a dispersão dos valores de dureza.

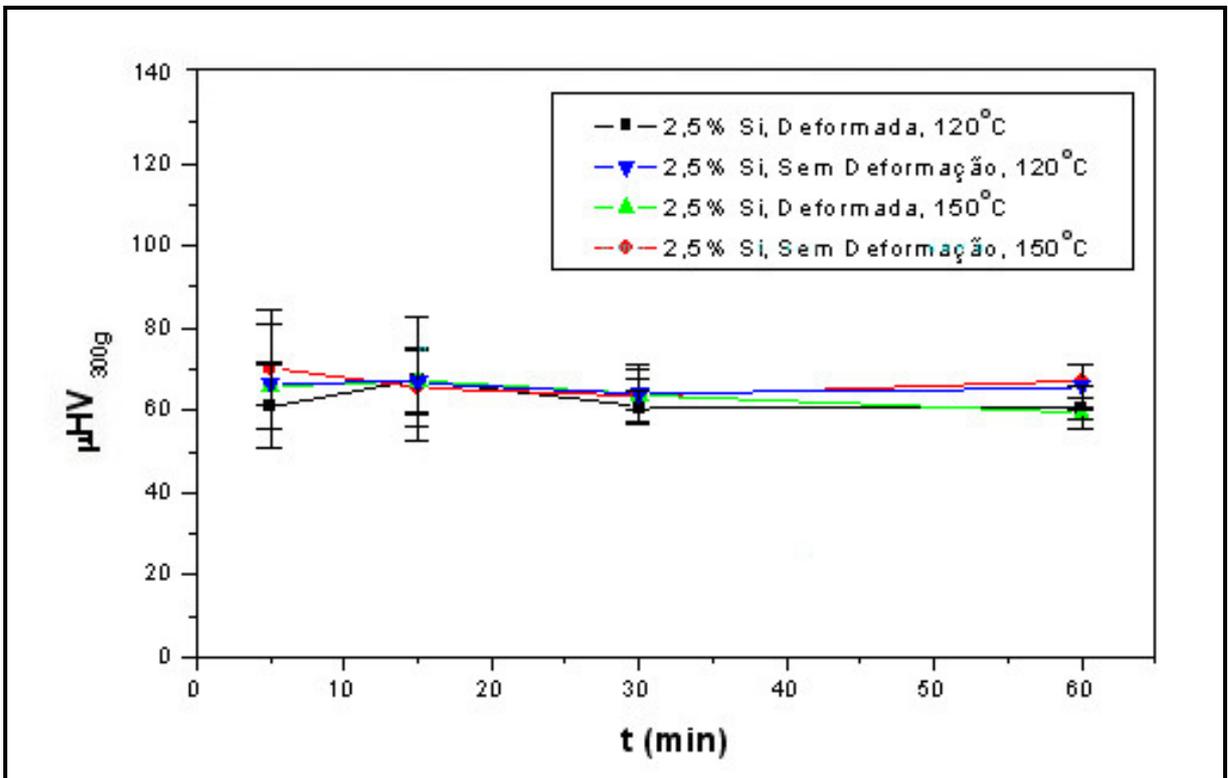


Figura 4.4- Microdureza Vickers da liga Al-2,5%Si-1%Cu.

#### 4.4 Espectrometria Mecânica Reed.

Os esforços para a realização desse experimento envolveram a tentativa de concertar os diversos equipamentos elétrico-eletrônicos e mecânicos necessários para tanto (como o controlador de temperatura, interfaces eletrônicas, fonte de alta tensão e forno) e na criação de um programa em LabView para automação das medidas. O programa foi criado com sucesso, mas infelizmente não obtivemos o mesmo êxito no concerto de todos os equipamentos. Que por serem muito antigos tinham seus componentes apresentando defeito frequentemente.

## 5. CONCLUSÃO

Como nenhuma transição de fase que promova mudança na energia interna das ligas foi detectada abaixo de 200°C por DSC, a transição de fase detectada modificou o termo entrópico da energia livre do sistema.

A transição detectada ocorre em tempos muito curtos, a julgar pela rápida formação das quase partículas.

A amplitude da barra de erro dos ensaios de microdureza pode ser explicada pela heterogeneidade química promovida pela transição detectada.

As quase partículas reveladas nas diferentes microestruturas podem ser associadas a decomposição spinodal. Pois são regiões mais duras que sua vizinhança. Além disso, não possuem um contorno bem definido. Mostrando-se coerente com sua vizinhança. Ou seja, não sinaliza mudança significativa na estrutura cristalina.

A transição de fase detectada se antecipa a transformação por nucleação e crescimento.

O contraste de cores revelado na imagem de MO (amostra com 1,5% de Si, envelhecida por 5 minutos e não deformada) sugere que a decomposição spinodal como causa.

A solução sólida supersaturada produzida na liga com 2,5% de Si, mostrou-se pouco propensa à transformação de fase aqui detectada.

Diante das conclusões anteriores é razoável associar a transformação detectada a decomposição spinodal.

O aumento de temperatura, a deformação e composição das ligas se mostraram todos, fatores relevantes ao influenciar a cinética da decomposição.

## **TRABALHOS FUTUROS**

Sugere-se como trabalho futuro, e com base no conjunto das evidências coletadas nessa dissertação, um ensaio com microscopia eletrônica de transmissão para comprovação definitiva da presença do produto decomposição spinodal nas ligas aqui tratadas.

Além disso, um maior esforço para viabilizar o uso da técnica reed no acompanhamento da decomposição spinodal enriquecerá bastante o trabalho.

Uma última sugestão seria a de decompor uma liga da série 7000, de grande interesse para a indústria aeronáutica, em dois patamares de temperatura: o primeiro para decomposição spinodal (baixa temperatura) seguido de um outro (em temperatura mais alta) para precipitação.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BISHOP, C. M.; GARCÍA, R. E.; CARTER, W. C.; **Effect of charge separation on the stability of large wavelength fluctuations during spinodal decomposition**; Acta Materialia, v. 51, pp. 1517-1524, 2003;
- CALLISTER, W. D.; **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais**; Livros Técnicos e Científicos, Segunda edição, p. 340, 2006.
- DIETER, G. E.; **Metalurgia Mecânica**, Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan S. A., pp. 191-196, 1981;
- FERREIRA, R. A. S., FREITAS, F. G. R., LIMA, E. P. R., **Study of decomposition in AA8023 Alloy: Kinetics And Morphological Aspects**; Scripta materialia, v. 43, pp. 929-934, 2000;
- FERREIRA, R. A. S.; GAUTIER, E.; **Alfa Phase Morphology and associated phase transformation sequences during thermal treatments of beta and alpha/beta titanium alloys**; Revue de Métallurgie, França, v. 1, n. 1, pp. 93-100, 1994;
- FERREIRA, R. A. S.; **Transformação de fase: Aspectos cinéticos e morfológicos**, Recife: Editora Universitária (UFPE), pp. 43,47, 2002;
- GALENKO, P.; LEBEDEV, V.; **Non-equilibrium effects in spinodal decomposition of a binary system**, Physics Letters A, v. 372, pp 985-989, 2008;
- GORNOSTYREV, A.Y.; RAZUMOV, I.K.; YERMAKOV, A.Y.; **Finite size effect in spinodal decomposition of nanograined materials**; J. Mater. Sci., v. 39, pp. 5003-5009, 2004;
- MONTARROYOS, E.; **Relatório Técnico Final**; CNPQ, processo N<sup>o</sup> 200907/92.1, pp. 15, 35, 1992;
- MOORE, K. T.; JONHSON, W. C.; HOWE, J. M.; AARONSON, H. I.; VEBLEN, D. R.; **On the interaction between Ag-depleted zones surrounding  $\gamma$  plates and spinodal decomposition in an Al-22 at.% Ag alloy**; Acta Materialia, v. 50, pp. 943-956, 2002;
- ÖSTBERG, G.; JANSSON, B.; ANDRÉN, H.; **On spinodal decomposition in the Co-W system**; Scripta Materialia, v. 54, pp 595-598, 2006;
- RAMANARAYAN, H.; ABINANDANAN, T. A.; **Grain boundary effects on spinodal decomposition II. Discontinuous Microstructures**; Acta Materialia, v. 52, pp. 921-930, 2004;
- RAMANARAYAN, H.; ABINANDANAN, T. A.; **Phase field study of grain boundary effects on spinodal decomposition**; Acta Materialia, v. 51, pp. 4761-4772, 2003;
- RAMANARAYAN, H.; ABINANDANAN, T. A.; **Spinodal decomposition in polycrystalline alloys**; Physica A, v. 318, pp. 213-219, 2003;
- RAZUMOV, I. K.; GORNOSTYREV, YU. N.; YERMAKOV, A. YE.; **Kinetics of spinodal decomposition in driven nanocrystalline alloys**; Journal of Alloys and Compounds; 434-435, pp. 535-539, 2007;

SHEN, K., YIN, Z. M., WANG, T.; **On spinodal decomposition in ageing 7055 aluminum alloys**; Materials Science and Engineering A, v. 477, pp. 395-398, 2007;

SUN, X. Y.; XU C. Y.; ZHEN, L.; LU, L.X.; QIN, L.-C.; **Spinodal decomposition in Fe-25Cr-12Co-1Si alloy under a 100 kOe magnetic field**; Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 306, pp. 69-72, 2006;

TRONG, H. L.; BARNABÉ, A.; PRESMANES, L.; TAILHADES, P.; **Phase decomposition study in  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  iron cobaltites: Synthesis and structural characterization of the spinodal transformation**; Solid State Sciences, pp 1-7, 2007;

VERHOEVEN, J. D.; **Fundamentals of physical metallurgy**, John Wiley & Sons. pp. 366-370, 391-392, 395-396, 1975;

YERMAKOV, A.Y.; **Mechanically Decomposed Composites**; Mater. Sci. Forum, vv. 179–181, pp. 455-462, 1995;

ZHAO, D.; DONG, Q. M.; LIU, P.; KANG, J. L.; HUANG, J. L.; JIN, Z. H.; **Aging behavior of Cu-Ni-Si alloy**; Materials Science and Engineering A, v. 361, pp. 93-99, 2003;

## 7. ANEXO

Diagrama de fase de uma liga do sistema Al-Si

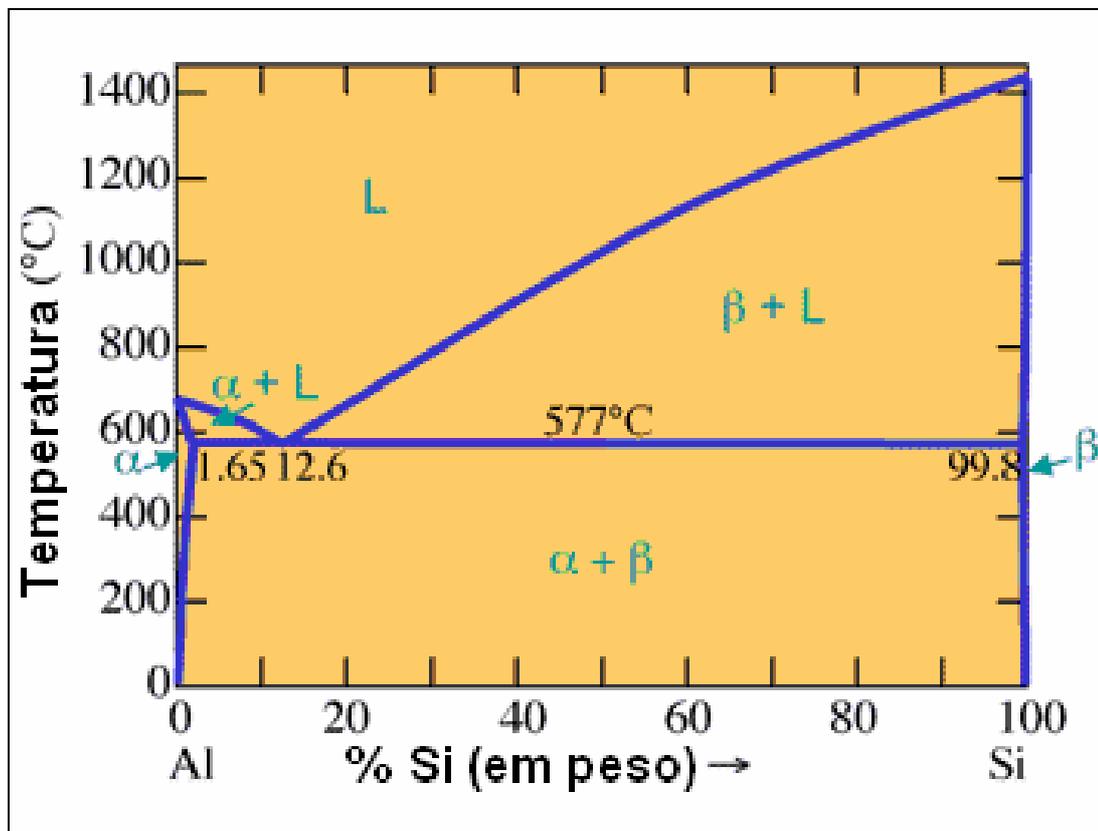


Figura 7.1- Diagrama de fase de uma liga do sistema Al-Si

(<http://www.ltu.unsw.edu.au/content/creative/cdp/matSci/phase6a.htm>, 20/7/2009, às 0h02)