

**CENTRO UNIVERSITÁRIO DA FEI
JONATHAN GENZO HARA**

**CINÉTICA DE CRESCIMENTO DE GRÃO EM LIGAS 6000 DURANTE O
ENVELHECIMENTO ARTIFICIAL**

São Bernardo do Campo
2014

JONATHAN GENZO HARA

**CINÉTICA DE CRESCIMENTO DE GRÃO EM LIGAS 6000 DURANTE O
ENVELHECIMENTO ARTIFICIAL**

Relatório final apresentado ao programa
de iniciação científica do Centro
Universitário da FEI

Orientador: Prof. Dr. Júlio César Dutra

São Bernardo do Campo
2014

RESUMO

O crescimento de grão pode ser afetado pela distribuição de partículas de segunda fase. Geralmente, distribuições mais homogêneas e finas provocam um retardamento substancial na cinética de crescimento de grão. Eventual crescimento competitivo dessas partículas e/ou dissolução ocorre de maneira heterogênea, ensejando a ocorrência do crescimento anormal de grãos, um dos tipos de crescimento de grão, conhecido como anormal ou recristalização secundária. O objetivo desse trabalho foi verificar se esse tipo de crescimento de grão ocorre nas faixas de temperaturas típicas do envelhecimento artificial em uma liga de alumínio da família 6000. Este trabalho foi realizado por intermédio de tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento artificial em sete diferentes tempos de tratamento em amostras de 12,7 mm de diâmetro da liga 6351. As amostras foram caracterizadas por ensaios de dureza Vickers e posterior estereologia quantitativa. Os resultados dos ensaios de dureza referentes à temperatura de solubilização de 560°C por 1 hora e em seguida envelhecidas nas temperaturas de 170, 200 e 400°C por 3, 9, 27, 81, 243, 729 e 2187 minutos foram obtidos e mapeados mostrando a evolução dessa propriedade. Os resultados aqui apresentados foram obtidos com grupos de quatro corpos de prova para cada tempo de envelhecimento, sendo cada corpo de prova sujeito a cinco ensaios de dureza Vickers, totalizando 480 ensaios de dureza, ilustrados e caracterizados graficamente, detalhando amplamente as curvas de envelhecimento da liga nas temperaturas ensaiadas. Foi possível mapear o endurecimento por precipitação por meio dos ensaios de dureza atingindo a condição de superenvelhecimento. Infelizmente, os reagentes utilizados para revelar contornos de grão nessa liga não foram bem sucedidos, razão pela qual não foi possível a realização da estereologia quantitativa nem tampouco a análise do efeito dessas partículas na ocorrência do crescimento de grão.

Palavras-chave:

1. Crescimento de grão
2. Envelhecimento por precipitação
3. Reozimento

Sumário

| | |
|--|----|
| 1 OBJETIVOS | 4 |
| 1.1 Objetivo geral..... | 5 |
| 1.2 Objetivo específico..... | 5 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 6 |
| 2.1 Solubilização | 7 |
| 2.2 Aspectos Termodinâmicos | 8 |
| 2.3 Aspectos Cinéticos | 12 |
| 2.4 Crescimento de grão | 18 |
| 2.5 A sequência de precipitação na liga de alumínio da família 6000 | 23 |
| 2.6 A influência das partículas de segunda fase no crescimento de grão | 24 |
| 3 MATERIAIS, MÉTODOS E EQUIPAMENTOS..... | 29 |
| 3.1 Materiais..... | 29 |
| 3.2 Métodos..... | 30 |
| 3.3 Equipamentos..... | 32 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 34 |
| 5 CONCLUSÕES | 39 |
| 6 TRABALHOS FUTUROS..... | 40 |
| 6 RESULTADOS ALCANÇADOS | 41 |
| 7 AGRADECIMENTOS..... | 41 |
| 9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 42 |

1 OBJETIVOS

1.1 Objetivo geral

Um dos mecanismos de endurecimento em metais e ligas metálicas largamente conhecidos em engenharia é devido às partículas de segunda fase (CALLISTER, 2008; DIETER, 1981). Durante o envelhecimento artificial, tais partículas podem mudar sua estrutura, sua composição química e o tipo de interface, além do seu tamanho e fração volumétrica (PORTER; EASTERLING, 2009). Desse modo, elas podem afetar o modo de ocorrência do crescimento de grão. O objetivo geral deste trabalho foi investigar o comportamento do crescimento de grão durante o envelhecimento artificial de ligas endurecíveis por precipitação.

1.2 Objetivo específico

É de difícil caracterização experimental o papel das partículas de segunda fase no crescimento de grão. Há apenas teorias (HILLERT, 1965; GLADMAN, 1966; RIOS, 1987) sobre o assunto, mas que carecem de uma comprovação experimental inequívoca. Desta forma, o estudo minucioso deste efeito pode contribuir para um entendimento mais aprofundado desse fenômeno. Além disso, o mapeamento da evolução de dureza na liga estudada acaba sendo condição relevante para o estudo do crescimento de grão posto que essas partículas promovem o aumento na resistência das ligas de alumínio. Saber a eficiência do tratamento térmico de envelhecimento é importante posto que otimiza o tempo e a temperatura, variáveis fundamentais nesse tratamento.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O estudo do crescimento de grão data do início do século XX; na época, os pesquisadores estavam mais preocupados com a origem da deformação plástica e as transformações de fase que ocorrem no aquecimento de metais e ligas metálicas previamente encruados (EWING; ROSENHAIN, 1899; 1900a, 1900b).

Um trabalho importante para consolidar o que se conhecia sobre os fenômenos que tomam lugar no recozimento é de Burke e Turnbull (1952) no qual há sete leis da recristalização; uma delas que trata do crescimento de grão que enuncia: “continuado aquecimento após a recristalização se completar causa o aumento no tamanho de grão”. Isso significa que o fenômeno de crescimento de grão está geralmente associado a maiores temperaturas e/ou tempos mais longos enquanto os demais fenômenos – recuperação e recristalização – estariam associados a temperaturas menores e tempos mais curtos. Interessante é, portanto, analisar a ocorrência do crescimento de grão e os fatores que podem afetá-lo quando esse está associado à presença de partículas de segunda fase.

Tais partículas podem ser conseguidas por intermédio da solubilização e do envelhecimento; isso porque elas mudam tanto o seu tamanho como a sua fração volumétrica, além da estrutura, composição química e tipo de interface, que desperta considerável interesse do seu papel no crescimento de grão já que é sabido que as partículas de segunda fase podem provocar tanto a inibição de crescimento de grão (BECK; HOLZWORTH; SPERRY, 1948) como o crescimento anormal de grãos (DUTRA, 1994). A presente revisão bibliográfica trata, portanto, dos fenômenos de precipitação de partículas de segunda fase e do crescimento de grão propriamente dito.

2.1 Solubilização

A condição inicial para um tratamento térmico de envelhecimento, seja artificial ou natural, é que o material esteja no estado de solução sólida supersaturada, que é o que se tem ao final do tratamento de solubilização seguido de têmpera (ou resfriamento rápido). Por solução sólida supersaturada entenda-se como aquela cujo teor de soluto em solução sólida ultrapassa o limite de solubilidade a uma dada temperatura no equilíbrio, ou seja, trata-se de uma condição de elevada instabilidade termodinâmica.

A solubilização ocorre quando, sob o efeito de altas temperaturas em certos intervalos de tempo, as partículas de segunda fase são dissolvidas e os átomos de soluto oriundos dessas partículas são dissolvidos completamente em uma única fase, resultando em uma solução sólida homogênea. É possível saber a temperatura de solubilização de um material ao observar seu diagrama de fases e verificar, para uma dada composição da liga, qual temperatura de equilíbrio é necessária para que haja apenas uma fase (a solução sólida). Isso é possível ao observar a curva *solvus* que indica a solubilidade do soluto na solução sólida, por exemplo α . De acordo com o ternário Al-Mg-Si, (RAGHAVAN, 2007) por exemplo, acima dessa temperatura haverá apenas a solução sólida de Si e Mg no Al (fase α).¹ De modo geral, a temperatura de solubilização deve ser tal que permita a dissolução completa das partículas de segunda fase, mas que não haja a liquação, caso típico das ligas eutéticas que apresentam segregação após a solidificação (REED-HILL; ABBASCHIAN, 1992).

Depois de alcançada a temperatura e o tempo necessário para completa dissolução das partículas de segunda fase e redistribuição dos elementos, a liga precisa ser resfriada rapidamente para se ter uma condição termodinamicamente metaestável que é a solução sólida supersaturada. Ela é importante por duas razões: a primeira porque potencializa a precipitação das partículas de segunda fase e a segunda pelo

¹ Por se tratar de um ternário, ao invés de se ter uma curva *solvus*, trata-se de uma superfície *solvus*.

fato de que a quantidade de lacunas é maior que aquela de equilíbrio, defeitos esses que aumentarão a cinética de precipitação já que essa depende fortemente da difusão (PORTER; EASTERLING, 2009). Como um dos mecanismos mais importantes de difusão é a migração de lacunas, (CALLISTER, 2008) ter lacunas em excesso potencializa tanto o envelhecimento artificial como natural, a ser visto em seguida. O resfriamento é normalmente feito em água.

2.2 Aspectos Termodinâmicos

A precipitação de partículas de segunda fase pode ser explicada pela teoria de nucleação e crescimento. Tal teoria propõe que o processo de nucleação de partículas de segunda fase envolva a formação de núcleos a partir dos quais se dará ou não o crescimento, dependendo do tamanho do embrião formado. Como em toda transformação de fase, as microestruturas desenvolvem-se de um estado para outro se for energeticamente favorável (ASHBY; SHERCLIFF; CEBON, 2007a).

Uma partícula de precipitado pode nuclear, como em outros tipos de transformação de fase dependentes de difusão, de maneira heterogênea ou homogênea (REED-HILL; ABBASCHIAN, 1992). A nucleação homogênea acontece quando, dada uma flutuação de temperatura e, portanto, de composição química na matriz, ocorre agrupamento dos átomos de soluto de forma que o raio do embrião de partícula exceda determinado valor de raio conhecido como raio crítico (r^*) para a formação de um núcleo estável (CALLISTER, 2008). O raio crítico representa o pico de energia livre no processo de nucleação (energia de ativação), a partir do qual o embrião torna-se um núcleo estável, como pode ser visto na Figura 1, tipicamente obtida para o processo de nucleação e crescimento a partir do estado líquido. Nessa figura, nota-se que há um acréscimo na energia livre de superfície e um decréscimo na energia livre volumétrica por conta da nucleação da nova fase β .

No estado sólido, contudo, há ainda que se levar em conta a energia livre de superfície da interface criada entre a fase α e a nova fase β posto que ambas estão no estado sólido além de um termo que representa a energia associada à deformação elástica provocada pela criação da nova fase β . Desse modo, a variação na energia livre ΔG , dada em joules, para essa situação, supondo que os núcleos da fase β sejam esféricos em uma matriz de fase α , é dada por:

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r_{\beta}^3 \Delta G_v + 4\pi r_{\beta}^2 \gamma_{\alpha\beta} - \gamma_{\alpha}^{cg} \Delta A_{\alpha}^{gb} + \Pi \quad (3)$$

onde:

r_{β} é o raio do núcleo da segunda fase, em m;

ΔG_v é a variação de energia livre volumétrica, em $J.m^{-3}$;

$\gamma_{\alpha\beta}$ é a energia livre de superfície da interface α - β , em $J.m^{-2}$;

γ_{α}^{gb} é a energia livre de superfície do contorno de grão da fase α , em $J.m^{-2}$;

ΔA_{α}^{gb} é a variação na área de superfície do contorno de grão, em m^2 ;

Π é o termo que representa a energia livre de deformação elástica, em J.

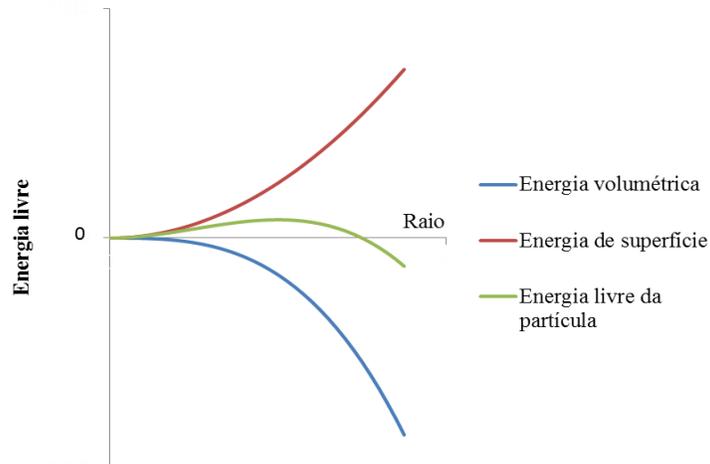


Figura 1: Gráfico esquemático da energia livre de um precipitado em função do seu raio. O pico de energia livre da partícula representa o raio crítico para a formação de um núcleo homogêneo. O valor de energia lido neste ponto é a própria energia de ativação para nucleação homogênea. Fonte: autor, 2014, adaptado de Reed-Hill; Abbaschian (1992).

De modo geral, os núcleos no estado sólido não são esféricos (HOSFORD, 2007). Isso porque o termo da energia livre de superfície da interface α - β depende da orientação

entre essas fases, além do ângulo de contato entre a nova fase β e o contorno de grão da fase α , que fará com que depende da razão entre a energia livre de superfície da interface α - β e a energia livre de superfície do contorno de grão da fase α e finalmente da minimização da energia de deformação elástica (HOSFORD, 2007).

Assim, é mais comum que ocorra o processo de nucleação heterogênea já que o processo de nucleação homogênea precisa de um campo sem defeitos estruturais que eventualmente minimizem a energia livre necessária para a formação do núcleo estável. Na prática, o que se nota mais frequentemente em metais ou ligas metálicas no estado sólido é a nucleação heterogênea pois há contornos de grãos, discordâncias; defeitos que podem servir como regiões para a nucleação da segunda fase, visto que há energia livre de superfície que pode ser economizada por conta da sua disponibilidade. Isso significa que é muito comum a precipitação de partículas de segunda fase em contornos de grão, característica particularmente importante para esse trabalho.

A energia de ativação para a nucleação heterogênea em superfícies ou interfaces é, portanto, menor do que aquela para nucleação homogênea, o que favorece a formação de núcleos em regiões como contornos de grão e discordâncias (PORTER; EASTERLING, 2009).

Outro ponto importante é o tipo de precipitado que toma lugar no processo de envelhecimento. Embora a diferença na energia livre entre a liga arranjada na forma de uma solução sólida supersaturada e aquela contendo precipitados incoerentes e a fase α conduza a um menor valor quando comparado à diferença na energia livre entre a liga arranjada na forma de uma solução sólida supersaturada e aquela contendo precipitados coerentes ou semicoerentes e a fase α , o que geralmente se verifica experimentalmente é a sequência de formação de zonas de Guinier-Preston (zonas GP), precipitados coerentes, semicoerentes e finalmente incoerentes. Isso ocorre, em primeiro lugar, porque a difusão no estado sólido é mais difícil do que

aquela no estado líquido. Há outras razões para que fases metaestáveis estejam presentes antes da fase mais estável.

A Figura 2 apresenta esquematicamente os valores de energia livre de uma liga em função da composição química para uma dada temperatura de envelhecimento. Uma liga com uma porcentagem em massa de Mg igual a X arranjada como uma solução sólida supersaturada G_0 para os diferentes estados de precipitação G_1 para as zonas GP e a fase α , G_2 para os precipitados β'' e a fase α , G_3 para os precipitados β' e a fase α e finalmente G_4 para os precipitados β e a fase α . Tais valores de energia são, na verdade, uma média ponderada das fases α e as demais fases.

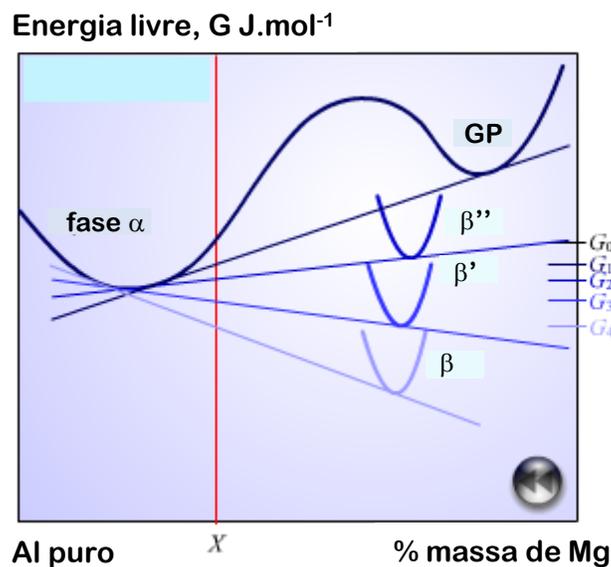


Figura 2: Diagrama esquemático mostrando as curvas de energia livre das zonas GP e dos precipitados β'' , β' e β em uma liga contendo X% em massa de Mg. Fonte: www.matter.org.uk, adaptado pelo autor.

Esse comportamento pode ser explicado por conta dos valores da energia de ativação para a formação das zonas GP e das fases intermediárias β'' e β' que são muito menores que aquele para a precipitação direta da fase β a partir da solução sólida supersaturada. Isso significa que é mais rápido a liga exibir essa sequência de precipitação até o equilíbrio do que a precipitação direta para a fase β . Cada partícula

terá, ainda interfaces distintas: β'' será coerente com a matriz enquanto as fases β' e β serão, respectivamente, semicoerente e incoerente.

2.3 Aspectos Cinéticos

A precipitação das partículas durante o envelhecimento artificial ocorre por difusão intersticial ou substitucional (HEITJANS; KÄRGER, 2005), e um aspecto importante a se analisar é como se dá esse processo de difusão ao ocorrer a precipitação em uma matriz igualmente sólida. O objetivo da difusão, tanto intersticial quanto substitucional, é alcançar o equilíbrio energético das partículas em um determinado meio, buscando sempre o menor grau de energia livre possível em um sistema numa dada situação, e em meio sólido há um atrito a ser vencido quando os átomos se movimentam, requisitando energia extra da partícula que estiver em processo de formação em relação aos meios líquido e gasoso. Há também volumes sólidos a serem ultrapassados no caminho até a situação mais favorável (BEKE et al., 2005). Esse maior nível de energia faz com que as distâncias percorridas por átomos em meio sólido sejam limitadas quando comparadas com aquelas em um meio líquido. Por conta disso, é mais provável que precipitados sejam formados em locais onde uma parte dessa energia já esteja à disposição como contornos de grão ou defeitos lineares como as discordâncias. Nesses locais haverá maior quantidade de núcleos dessa nova fase, enquanto no restante da matriz haverá uma menor quantidade de núcleos em formação.

Há uma sequência de precipitação bastante importante para a discussão do seu efeito na cinética de crescimento de grão. De todo modo, é importante mencionar que o tipo de interface e de precipitado depende tanto da temperatura como do tempo o que levou à curiosidade para a investigação nesse trabalho. A cinética de precipitação é geralmente dada pela equação de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov:

$$X = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (4)$$

onde: X é a fração transformada;

t é o tempo, em s;

n é o expoente do tempo; e

K é uma constante, que por sua vez depende do material e da temperatura, dada por:

$$K = K_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (5)$$

onde:

K_0 é a constante pré-exponencial, em s^{-n} ;

Q é a energia de ativação, em $J.mol^{-1}$;

R é a constante geral dos gases, em $J.mol^{-1}.K^{-1}$; e

T é a temperatura absoluta, em K.

O perfil característico da curva para esse tipo de transformação pode ser visto a seguir, Figura 3. A primeira parte dessa curva credita-se geralmente ao fenômeno de nucleação, explorado no item anterior, que diz respeito ao tamanho crítico das partículas de segunda fase, acima do qual elas podem crescer de maneira estável.

O conhecimento da cinética dessa transformação de fase permite que se tenha ciência de que os tempos escolhidos devem estar na escala logarítmica já que a cinética de crescimento de grão (incluindo a cinética de crescimento anormal de grãos) será igualmente dependente do logaritmo do tempo, como será visto no próximo item, 2.4, página 18. Outro ponto relevante é que o fenômeno que se está tratando é controlado pela difusão, o que significa que os mecanismos importantes relacionados à difusão devam ser observados nas diversas temperaturas escolhidas. O conjunto preliminar de temperaturas escolhidas foi baseado nesse aspecto e na obtenção dos três tipos de condições de envelhecimento: um primeiro no qual o endurecimento não seria o máximo possível; um segundo no qual a condição de máxima dureza seria atingida e por fim um terceiro no qual se tivesse certeza de que seria possível atingir a condição superenvelhecida; isso será esclarecido particularmente no final do item 2.4, na página 23.

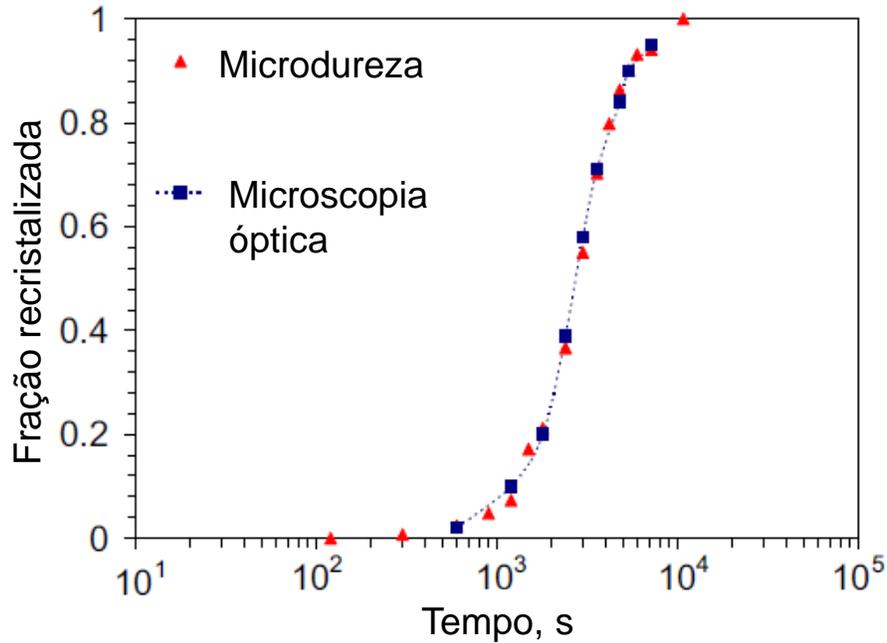


Figura 3: Perfil característico da equação de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov obtido para a transformação de fase denominada recristalização primária² em liga de alumínio previamente encruada cuja fração recristalizada foi mensurada por microscopia óptica e microdureza. Fonte: CHEN, S., 2003, traduzido pelo autor.

Contudo, como descrito anteriormente, é possível a eliminação da precipitação de uma dessas fases dependendo da temperatura de envelhecimento sendo, de modo geral, as temperaturas mais altas associadas à presença das fases semicoerente e incoerente e as temperaturas mais baixas associadas à presença de todas as fases, variando apenas o tempo para que essas estejam presentes.

Os tipos de precipitados e suas interfaces promoverão diferentes mecanismos de endurecimento, como pode ser visto esquematicamente na Figura 4. Essa figura apresenta a evolução de dureza em função do tempo na escala logarítmica em uma temperatura na qual todas as fases estarão presentes. A curva (1) mostra um decréscimo na dureza ao longo do tempo de envelhecimento porque durante a precipitação os átomos de soluto deixam a solução sólida para a precipitação fazendo

² Apesar de a recristalização primária envolver a nucleação e crescimento, a teoria de nucleação e crescimento não é capaz de explicá-la, já que os embriões de acordo com a teoria são muito maiores que aqueles observados experimentalmente (COTTERILL; MOULD, 1976).

com que o mecanismo de endurecimento por solução sólida esteja paulatinamente menos presente.

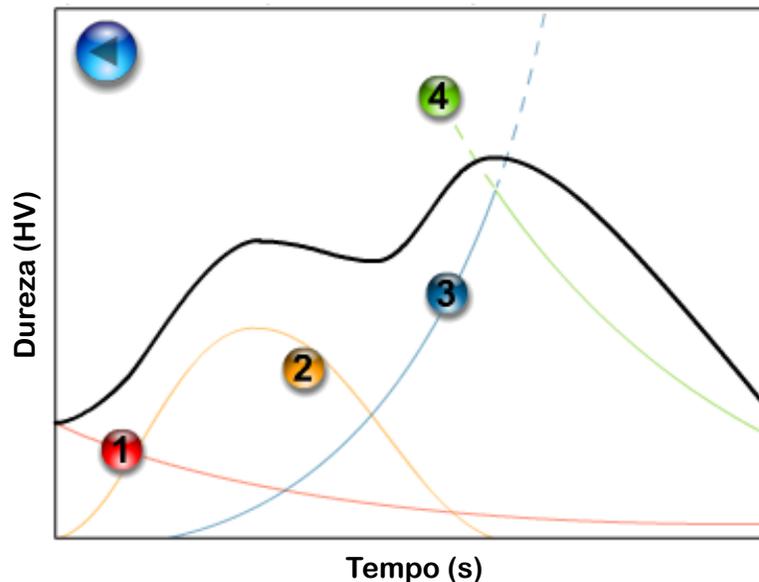


Figura 4: Curva esquemática de envelhecimento (em linha sólida) mostrando a dureza em função do tempo na escala logarítmica. Em (1) tem-se a contribuição do decréscimo de átomos de soluto em solução sólida na dureza; em (2) a contribuição na dureza das zonas GP e partículas coerentes; em (3) a contribuição na dureza das partículas coerentes e semicoerentes e em (4) a contribuição das partículas semicoerentes e incoerentes. Fonte: www.matter.org.uk, adaptado pelo autor.

A curva (2) da Figura 4, por sua vez, trata das zonas GP e os precipitados coerentes. Nota-se que o máximo de endurecimento é conseguido por intermédio dos precipitados de tamanho intermediário. Para a faixa menor de tamanho, Figura 5 (a), as zonas de deformação elástica causadas pela presença das zonas GP e dos precipitados β'' interagem com as discordâncias de maneira incipiente embora eles estejam em número considerável e com menor espaçamento médio; algumas promovendo a movimentação de discordâncias (setas verdes) e outras restringindo a sua movimentação (setas vermelhas).

Quando os precipitados crescem, Figura 5 (b), suas zonas de deformação elástica aumentam, porém a distância média entre eles aumenta e sua fração volumétrica diminui; o que ocorre nesse caso é que haverá maior restrição à movimentação de

discordâncias quando comparada com a situação anterior (há somente setas vermelhas nesse último caso). A situação final, Figura 5 (c), para os maiores precipitados, faz com que o espaçamento médio entre as partículas seja muito grande e sua fração volumétrica tão baixa que o aumento na zona de deformação elástica não provoca uma restrição tão eficiente quanto aquela para tamanhos intermediários.

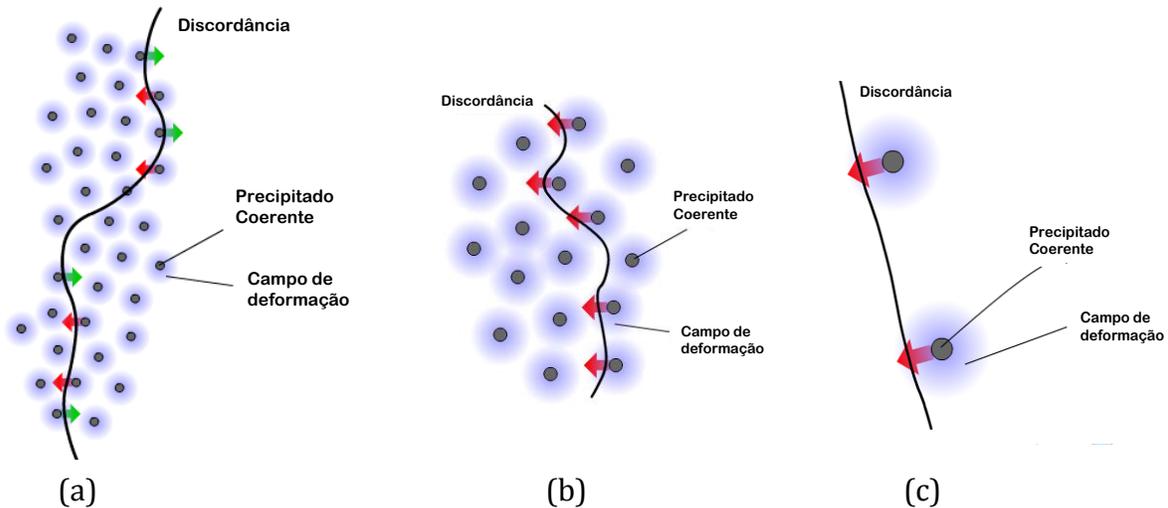


Figura 5: Efeito do tamanho e da fração volumétrica de zonas GP e precipitados coerentes na restrição à movimentação de discordâncias. As regiões na cor azul representam o campo de deformação elástico gerado por essas zonas GP ou precipitados coerentes; as setas vermelhas indicam restrição à movimentação de discordâncias enquanto as verdes indicam promoção da movimentação de discordâncias. Fonte: www.matter.org.uk, adaptado pelo autor.

Continuado o envelhecimento, as partículas aumentam em tamanho não sendo capazes de manter alguma coerência com a matriz e fazendo com que a interface deixe de ser coerente e passando a ser semicoerente, ou seja, algumas discordâncias ao seu redor são capazes de acomodar esse crescimento do precipitado. Nota-se pela curva (3) da Figura 4 que à medida que esse tipo de precipitado aumenta de tamanho, há um aumento considerável na dureza. O mecanismo que explica tal aumento na dureza pode ser visto na Figura 6; trata-se do cisalhamento do precipitado, embora também dependa de outros fatores não mencionados aqui.

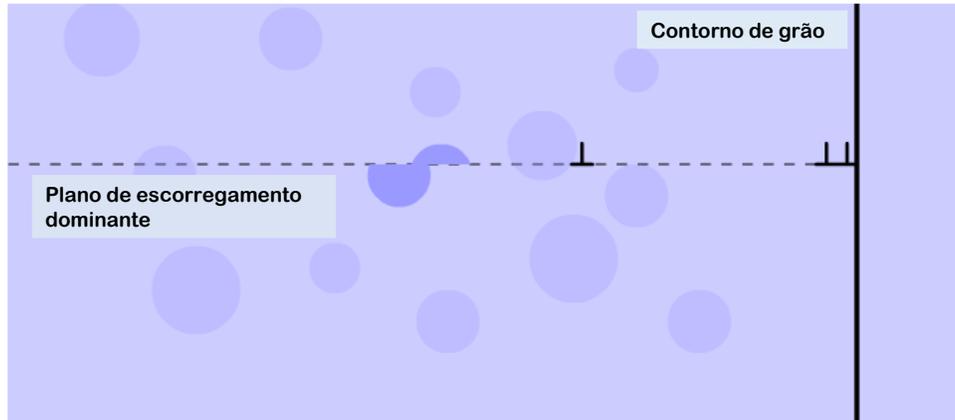


Figura 6: Endurecimento químico. Efeito do tamanho e da fração volumétrica de precipitados coerentes e semicoerentes na restrição à movimentação de discordâncias. O símbolo T de cabeça para baixo representa uma discordância que se movimentava em um plano de escorregamento dominante que acaba por cessar seu movimento em um contorno de grão, gerando o endurecimento pela redução no tamanho de grão (relação de Hall-Petch). Fonte: www.matter.org.uk, adaptado pelo autor.

Por fim, a curva (4) da Figura 4 apresenta a queda na dureza à medida que o precipitado aumenta de tamanho e diminui sua fração volumétrica deixando de ter uma interface semicoerente passando para incoerente. Nesse caso, as discordâncias não são mais capazes de cisalhar os precipitados e, conseqüentemente, têm de desviar deles por mecanismos que envolvem a ascensão, o encurvamento com a formação de anéis de discordâncias ou ainda o escorregamento em desvio (EAA; MATTER, 2005). De modo geral, quanto menor o tamanho desses precipitados, maior é a sua fração volumétrica e menor o espaçamento médio entre eles. A tensão necessária para mover discordâncias é inversamente proporcional a esse tamanho médio dos precipitados, o que significa que quanto menor o tamanho médio dos precipitados, maior é a dureza do material. Isso explica, portanto, a queda na dureza de uma liga submetida ao tratamento de envelhecimento; tal condição é geralmente denominada superenvelhecida.

2.4 Crescimento de grão

O potencial termodinâmico para o crescimento de grão é a diminuição na energia associada com a presença de contornos de grão. Isso significa que quanto maior a área de contornos de grão por unidade de volume, menor é o tamanho de grão e maior é o potencial termodinâmico para a ocorrência do seu crescimento. De modo geral, a cinética de crescimento de grão pode ser tratada pela Equação (1), a seguir, devida a Burke e Turnbull (1952):

$$D = Kt^n \quad (1)$$

onde **D** é o tamanho de grão, em μm , **K** é uma constante que depende da temperatura e do material em s^{-n} , **t** é o tempo, em s, e **n** é uma constante, geralmente atribuída com o valor igual a 0,5, daí o termo crescimento parabólico ou, ainda, crescimento ideal de grão (CAHN, 1962).

Na prática, valores inferiores a 0,5 são obtidos por diversos fatores, entre eles as restrições impostas por partículas de segunda fase, átomos de soluto, contornos especiais de grão e espessura da amostra. Burke e Turnbull (1952) propuseram uma nova equação levando em conta o tamanho inicial de grão, passando para a forma:

$$D^n - D_0^n = Kt \quad (2)$$

Onde D_0 é o tamanho inicial de grão, em μm . Desse modo, tal equação poderia ser utilizada quando o valor do tamanho final **D** é próximo do valor de D_0 enquanto a Equação (1) seria útil para o caso em que o tamanho final de grão é muito maior que o inicial.

De todo modo, é importante lembrar que o fenômeno de crescimento de grão é resultado da migração de átomos através dos contornos de grão e que diminuem o número de ligações químicas rompidas ou distorcidas, diminuindo a energia livre total

do sistema. O modo de sua ocorrência pode, no entanto, variar consideravelmente dependendo de outros fatores, como será visto em seguida.

Partículas de segunda fase podem reduzir a área de contornos de grão e, desse modo, dificultar ou mesmo restringir o crescimento de grão (BECK; HOLZWORTH; SPERRY, 1948). Como o processo de envelhecimento artificial visto anteriormente envolve mudanças na estrutura, composição química e tipo de interface das partículas, além do tamanho e fração volumétrica, o processo de restrição ao crescimento de grão pode ocorrer de maneira heterogênea, ensejando o crescimento anormal de grãos.

O crescimento de grão pode ser de dois tipos: normal e anormal (DUTRA, 1994). O crescimento normal de grãos ocorre quando não há qualquer mecanismo de restrição, ou seja, ele se dá com o aumento da temperatura ou do tempo de recozimento, como pode ser visto na Equação (1) ou mesmo Equação (2). Como foi observado anteriormente, os contornos migram por mecanismos dependentes da difusão de átomos, ou seja, são termicamente ativados. A Figura 7 apresenta esquematicamente, do seu lado esquerdo, o modo como a distribuição de tamanhos de grão pode ser caracterizada durante a ocorrência do crescimento normal de grãos; nota-se que a distribuição permanece log-normal independente do tempo estudado.

No crescimento anormal de grãos, por seu turno, alguns grãos têm maior capacidade de crescer em relação aos demais, passando de uma distribuição inicial homogênea no tempo t_1 para uma bimodal, no instante t_2 tal que $t_2 > t_1$ como pode ser observado na Figura 7, do seu lado direito (DUTRA, 1997). A estrutura final no tempo t_3 pode ser novamente homogênea, mas com um tamanho médio de grão maior; note que $t_3 > t_2 > t_1$.

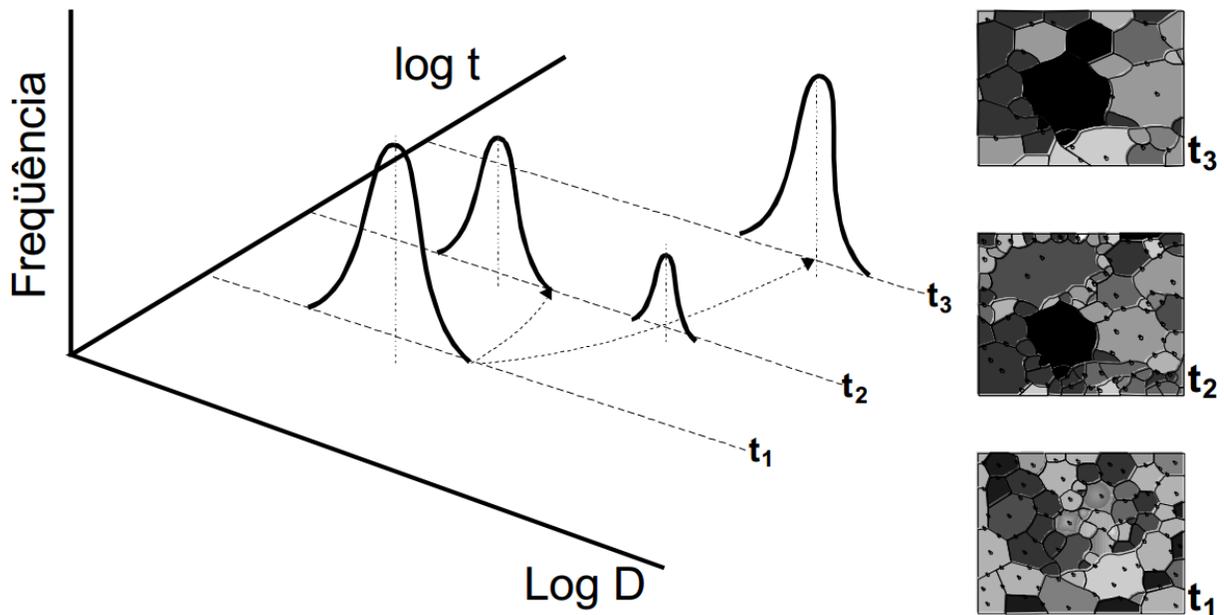


Figura 7: Comportamento da distribuição de tamanhos de grão ao longo do tempo para uma dada temperatura de recozimento T , quando da ocorrência do crescimento anormal de grãos. A situação em t_1 corresponde àquela no início do tratamento; a situação em t_2 é correspondente a algum tempo intermediário, onde o crescimento anormal está ocorrendo. Finalmente, a situação em t_3 é aquela na qual o crescimento anormal ocorreu completamente, restando apenas os grãos grandes que tiveram crescimento preferencial. Fonte: adaptado de Cotterill e Mould (1976).

Os fatores que fazem com que uma estrutura exiba o crescimento anormal de grãos são os seguintes (CAHN, 1970; COTTERILL; MOULD, 1976):

(a) inibição do crescimento normal de grãos

Deve haver algum mecanismo pelo qual o crescimento normal de grãos seja impedido de ocorrer; um deles pode ser o conseguido por partículas de segunda fase (BECK; HOLZWORTH; SPERRY, 1948), mas é também possível por meio da orientação preferencial pronunciada (ASSMUS; DETERT, 1957) ou sulcos térmicos (MULLINS, 1958).

(b) fator potencializador do crescimento anormal de grãos

Deve existir algum fator que potencialize a ocorrência deste fenômeno (DUNN; WALTER, 1966). É esse que permite que alguns contornos de grão sejam hábeis de migrar em relação aos demais da estrutura.

Um dos diversos fatores potencializadores do crescimento anormal de grãos é a dissolução das partículas de segunda fase, que geralmente ocorre de maneira heterogênea (GLADMAN, 1966); partículas maiores são geralmente mais estáveis, enquanto as partículas menores tendem a se dissolver. Isso é entendido como crescimento competitivo. (PORTER; EASTERLING, 2009) A dissolução localizada pode propiciar a migração de alguns contornos de grão, tendo como consequência o crescimento anormal de grãos.

O envelhecimento artificial provoca o crescimento das partículas mais estáveis (por exemplo, fase β em ligas da família 6000) enquanto as menores podem ser dissolvidas (REED-HILL; ABBASCHIAN, 1992). Tal dissolução, que acredita-se ser heterogênea, pode impulsionar o crescimento anormal de grãos porque somente os contornos nas regiões cujas partículas foram dissolvidas não possuirão qualquer restrição ao seu movimento. Como outras regiões têm seus contornos relativamente impedidos de migrar, é possível que tal habilidade dos primeiros contornos conduza a uma diferença substancial no tamanho de grão tendo como consequência o crescimento anormal de grãos. Esse efeito deve ser mais notório quanto maior for a temperatura ou o tempo de envelhecimento por conta de as partículas mais estáveis serem aquelas cuja interface é do tipo incoerente e seu tamanho consideravelmente maior que as demais.

A diferença no tamanho e tipo de partículas de segunda fase deve, portanto, provocar mudanças microestruturais bastante distintas, como sugerida esquematicamente na Figura 8, a seguir. Nessa, três temperaturas, T_1 , T_2 e T_3 são consideradas tal que $T_3 > T_2 > T_1$ e três diferentes tempos, de modo que $t_3 > t_2 > t_1$. As partículas de segunda fase possuem diversas estruturas, composição química e tipos de interface. De

maneira simplificada, dividiu-se em GP (menor e maior tamanho), β'' (com interface coerente), β' (com interface semicoerente) e finalmente β (com interface incoerente). O tamanho aumenta quando as partículas modificam suas interfaces de coerente para semicoerente e finalmente incoerente. Finalmente, é importante mencionar que ao aumentar o tamanho, a fração volumétrica das partículas diminui; fatores muito importantes para a análise da cinética e do tipo de crescimento de grão.

A Figura 8 mostra ainda as microestruturas prováveis para essas três temperaturas e tempos; de modo geral, nota-se que com o aumento na temperatura e no tempo há precipitação de partículas cada vez maiores e de interface semicoerente ou incoerente. Para a temperatura mais baixa, T_1 , espera-se que haja apenas a precipitação de GP sem qualquer inibição no crescimento de grão, ou seja, ocorrerá apenas o crescimento normal de grãos ou ainda o crescimento de grão de modo incipiente. Para a temperatura intermediária, T_2 , propõe-se que o crescimento de grão ocorra mais proficuamente por conta desse aumento na temperatura, apesar da presença de partículas de maior tamanho e de diferentes tipos de interface. Por fim, na temperatura mais alta propõe-se que ocorra o crescimento anormal de grãos, principalmente para os tempos mais longos. Para os tempos t_1 e t_2 (menores), acredita-se que haja apenas a inibição do crescimento normal de grãos, o primeiro fator para potencializar o crescimento anormal de grãos.

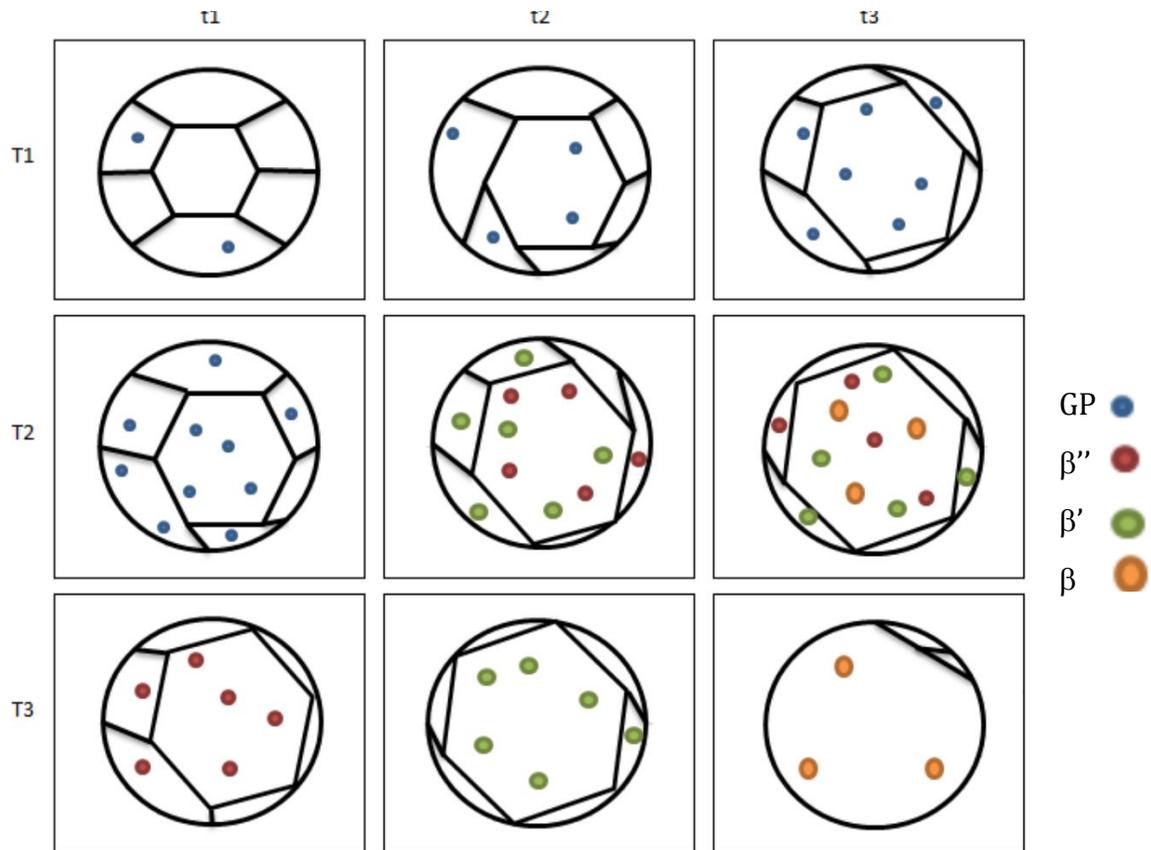


Figura 8: Desenho esquemático do comportamento das amostras submetidas ao tratamento de envelhecimento artificial nas temperaturas T_1 , T_2 e T_3 nos tempos t_1 , t_2 t_3 , tais que $T_3 > T_2 > T_1$ e $t_3 > t_2 > t_1$ e o comportamento provável do crescimento de grão. Fonte: autor.

2.5 A sequência de precipitação na liga de alumínio da família 6000

Para entender como as partículas de segunda fase modificam a cinética de crescimento de grão, é preciso entender como ocorre o processo de precipitação das partículas de segunda fase na liga em estudo. A partir do estudo de uma liga de alumínio 6061 (EDWARDS et al., 1998), a seguinte sequência de precipitação foi observada:

Al SSSS → Agrupamento de átomos de Si e de Mg → Dissolução dos agrupamentos de Mg → Formação de co-agrupamentos de Mg e Si → Pequenos precipitados de estrutura desconhecida → Precipitado β'' → Precipitados β' e β'' → Precipitados de Mg_2Si (β)

Nesse trabalho, EDWARDS et al., 1998 observaram que o precipitado responsável pelo endurecimento da liga é o β'' , presente no pico de dureza do 6061 após 4h a 175°C de envelhecimento, tendo sido solubilizado a 530°C por 1,5 h. Após 24h de envelhecimento a 200°C, eles observaram a formação de um precipitado β' , e o ensaio de dureza ser correspondente ao superenvelhecimento da amostra. Logo, foi atribuído esse resultado ao precipitado β' . Apesar dessa sequência de precipitação, os pesquisadores Edwards et al. (1998) sugeriram que seja possível que alguns precipitados nucleiam e crescem no mesmo período de tempo e que não sigam uma ordem cronológica de aparecimento como obtido para temperaturas mais baixas. Isso pode vir a dificultar a análise experimental do presente trabalho. Apesar disso, Wang et al. (2013) notaram mais recentemente que é a fase β'' a responsável pelo máximo de dureza.

2.6 A influência das partículas de segunda fase no crescimento de grão

Uma das teorias que mostra o papel de partículas de segunda fase foi proposta há algum tempo por Zener e diz respeito à força de restrição ao movimento dos contornos de grão e, portanto, ao crescimento de grão (PORTER; EASTERLING, 2009). Segundo essa teoria, uma partícula localizada frente a um grão em migração tende a retardar o seu movimento. Há uma força agindo sobre a partícula proveniente do grão que tenta migrar por conta da difusão. Entretanto, para que isso ocorra, o contorno de grão tem de gerar nova superfície que foi diminuída por conta das partículas de segunda fase. Isso resulta em um movimento de arraste da partícula, até que o contorno tenha ficado livre dela. Quanto maior for a área de contorno de grão que foi diminuída pela presença de partículas de segunda fase, maior será a força de restrição ao seu movimento. Essa força de restrição, quando atinge o valor daquela que tenta movimentar o grão, faz cessar o fenômeno de crescimento de grão.

No entanto, quando a temperatura é suficientemente alta, as partículas de segunda fase podem se dissolver, liberando os contornos de grão para crescer. Nesse momento, quanto maior for a área de contornos de grão por unidade de volume e mais partículas de segunda fase tenham se fixado nos contornos, mais os contornos serão capazes de migrar. Como a velocidade de crescimento de grão depende do tamanho de grão, nas regiões em que os grãos são maiores haverá crescimento preferencial, ensejando o crescimento anormal de grãos. Sob essa óptica, é possível entender o significado da inibição do crescimento normal de grãos, que é quando a força de restrição é igual à força de migração de contornos de grão.

Investigações a respeito do crescimento de grão em ligas de alumínio exploram uma faixa de temperaturas relativamente alta, entre 500 e 600°C (BAKSHI; KASHIAP, 1994) na qual geralmente ocorre o crescimento normal de grãos, caracterizado pelo aumento médio do tamanho médio de grão e cuja distribuição de tamanhos obedece uma curva do tipo log-normal, como foi visto na Figura 7. Esse fenômeno é o mais comum por conta da dissolução completa de partículas de segunda fase como por exemplo nos sistemas Al-Mg ou Al-Cu.

Contudo, ao provocar a precipitação de partículas de segunda fase, sabe-se que essas restringirão a movimentação dos contornos de grão (BECK; HOLZWORTH; SPERRY, 1948) e poderão ensejar outro tipo de crescimento de grão, o denominado anormal ou ainda recristalização secundária, dependendo da temperatura. Os fatores que levam ao crescimento anormal de grão são, basicamente, a inibição do crescimento normal de grãos – por exemplo, por intermédio da presença de partículas de segunda fase – e outro que provoca uma diferença na mobilidade dos contornos de grão, seja por meio da dissolução parcial das partículas de segunda fase ou mesmo do crescimento competitivo dessas.

Qualquer que seja o fator motivador, o fato é que poucas investigações acerca do papel das partículas de segunda fase na ocorrência desse fenômeno têm sido bem sucedidas, no sentido de serem capazes de determinar de maneira evidente os pontos mais

importantes e explorados em razoável profundidade pelos trabalhos teóricos (HILLERT, 1965; GLADMAN, 1966; RIOS, 1987). Alguns esforços nesse sentido têm rendido frutos para os aços para cementação (DUTRA, 1994) nos quais a temperatura e o tempo de cementação são estabelecidos fundamentalmente pelas especificações de camada cementada e da profundidade efetiva de cementação e têmpera e que podem resultar em apreciável crescimento de grão, reduzindo substancialmente a resistência à fadiga ou eventualmente provocando distorções consideráveis nas peças tratadas termicamente, dependendo do seu perfil e dimensões.

Ligas de alumínio, diferentemente dos aços de modo geral, podem possuir partículas de segunda fase muito mais fáceis de serem caracterizadas por microscopia óptica e que impedem o crescimento de grão. Além disso, as temperaturas de tratamento³ para se explorar o fenômeno são muito menores e, portanto, parecem bastante atraentes para investigações nessa área. Permanece, no entanto, o trabalho exaustivo de inúmeros tratamentos térmicos e igualmente de medidas para se obter resultados com uma confiança razoável, à semelhança daquilo sugerido há tempos por Hu (1974).

Beck, Holzworth e Sperry (1948) estudaram o crescimento de grão em ligas de Al-Mn no qual a inibição do crescimento de grão foi determinada ou caracterizada pelo tamanho médio de grão. Nesse trabalho, a inibição foi conseguida por conta das partículas de $MnAl_3$ enquanto o crescimento anormal de grãos foi caracterizado por um aumento substancial no tamanho médio de grão. Embora tal método de medida seja questionável, posto que o crescimento anormal de grãos é caracterizado por uma distribuição bimodal de tamanhos de grão, ele ainda é geralmente citado na literatura como um dos primeiros trabalhos a caracterizar esse tipo de crescimento.

³ Investigação recente por Stráská et al. (2014) mostrou que é possível o crescimento de grão em temperaturas tão baixas quanto 300°C, ainda que seja em ligas de Mg.

De todo modo, Dutra (1994) mostrou que a caracterização do crescimento anormal de grãos não é tarefa das mais simples, ainda que se utilize testes estatísticos de hipóteses como o de Kolmogorov-Smirnov e o teste do χ^2 quadrado (COSTA NETO, 1974) a partir de uma distribuição de tamanhos de corda utilizando o método planimétrico de Jeffries (VAN DER VOORT, 2005) e considerável número de campos.

Um ponto importante para as ligas de alumínio e que merece ser mencionado é a presença de elementos de liga para o aumento na sua resistência. Isso ocorre por que o metal alumínio propriamente dito é muito mole e pouco resistente (REED-HILL; ABBASCHIAN, 1992) e, portanto, pouco útil para a maioria das aplicações práticas em engenharia. Entretanto, sua densidade relativamente baixa torna-o extremamente interessante para projetos que procurem minimizar a massa. O custo de sua reciclagem também o torna interessante posto que sua pegada de carbono é muito baixa (ASHBY; SHERCLIFF; CEBON, 2007b) embora a pegada de carbono do alumínio primário é bem maior. Os elementos de liga adicionados no alumínio possuem diferentes funções e uma delas é a formação de partículas de segunda fase que promovam um dos mecanismos típicos de endurecimento em ligas metálicas, o endurecimento por precipitação ou simplesmente envelhecimento (CALLISTER, 2008).

Tal fenômeno é geralmente conseguido com o ciclo de tratamentos térmicos de solubilização, seguida de têmpera e o envelhecimento propriamente dito, que pode ser feito a temperatura ambiente (natural) ou em um forno industrial (artificial). O conhecimento do comportamento das partículas de segunda fase com a temperatura e o tempo de recozimento para envelhecimento tornam-se importantes para o estudo do crescimento de grão ou mesmo para o estudo da influência dessas partículas de segunda fase no crescimento de grão.

Três aspectos distinguem ligas desse tipo no estudo do crescimento de grão: fenomenologicamente, é extremamente interessante porque há uma mudança na natureza da interface das partículas de segunda fase; há uma mudança na fração

volumétrica dessas partículas de segunda fase e conseqüente uma mudança no tamanho médio das partículas de segunda fase e por fim todos essa fenomenologia é controlada facilmente com a escolha da temperatura e do tempo de recozimento para envelhecimento.

O receio, no entanto, é que as temperaturas cujo envelhecimento artificial toma lugar sejam muito baixas e não provoquem qualquer tipo de crescimento de grão ou ainda que nessas temperaturas ocorra apenas a inibição do crescimento de grão ou ainda que esse fenômeno seja desprezível nas temperaturas estudadas. De todo modo, o controle e a caracterização dessas partículas servem como mecanismo de partida para o estudo de crescimento de grão, mesmo que em outras temperaturas diferentes da de envelhecimento.

O presente relatório procurou investigar o efeito dessas partículas de segunda fase no tipo e na cinética de crescimento de grão. Infelizmente, como será visto ao longo desse trabalho, não houve êxito no ataque da amostra com vistas às medidas do tamanho de grão o que comprometeu um dos objetivos do trabalho quando do seu início que era o de caracterizar o tamanho de grão por microscopia óptica. Esse relatório, portanto, serve como ponto de partida para outro trabalho de iniciação científico que necessariamente dará continuidade à caracterização por conta do período de realização do trabalho que é de um ano.

Se de um lado a caracterização do tamanho médio de grão não foi possível, curvas de dureza para diferentes temperaturas e tempos de envelhecimento foram obtidas no intuito de se ter muito material à disposição para a etapa subsequente. Elas apresentaram, de modo geral, o formato apresentado esquematicamente na Figura 4, página 15.

3 MATERIAIS, MÉTODOS E EQUIPAMENTOS

3.1 Materiais

O material escolhido no presente trabalho foi a liga de Al 6351, na forma de tarugos de 12,7 mm de diâmetro e 500 mm de comprimento. Ele foi recebido em condição desconhecida e, portanto, foi submetido ao tratamento de solubilização de modo a se obter uma solução sólida supersaturada de partida para os tratamentos de envelhecimento artificial. Nessa liga, a matriz é eminentemente formada pela fase α e as partículas de segunda fase são Mg_2Si com morfologia variada entre as zonas de Guinier-Preston, β' e β (ASTM, 1998).

Inicialmente, todas as amostras foram solubilizadas a 560°C durante 1 hora e resfriadas em água para que se tivesse uma solução sólida supersaturada. A variação na distribuição e tipos de partículas de segunda fase foi conseguida pelos tratamentos de envelhecimento artificial a 170, 200 e 400°C por 3, 9, 27, 81, 243, 729 e 2187 minutos. Foram feitos ensaios de dureza Vickers com carga de 98,1 N (10 kgf). A análise química da amostra utilizada neste trabalho pode ser vista na Tabela 1, apresentada a seguir.

Tabela 1: Resultados da análise química da amostra de alumínio 6351. Análise química feita através de espectroscopia de emissão atômica (plasma acoplado indutivamente). Procedimentos internos utilizados CMP 41.033 rev. 1. (ASTM E 1097). CERTIFICADO Nº 59.120/13. PEDIDO DE SERVIÇO DO IPEI: Nº 63165. Limite de detecção: <0,001%.

| AMOSTRAS | ELEMENTOS EM (%) DE MASSA | | | | | | | | | | | |
|-----------|---------------------------|------|-------|------|------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|
| | Si | Fe | Cu | Mn | Mg | Cr | Ni | Zn | Ti | Sn | Bi | Al* |
| Liga 6351 | 0,15 | 0,30 | 0,025 | 0,47 | 0,46 | 0,002 | 0,004 | 0,009 | <0,001 | <0,001 | 0,013 | 98,06 |

OBS: (*) O teor de alumínio foi calculado com base nos elementos pesquisados.

3.2 Métodos

Corpos de prova da liga de alumínio foram separados por grupos; cada grupo representou um tempo de envelhecimento para as temperaturas investigadas. Cada grupo de amostras continha quatro corpos de prova de 12,7 mm de diâmetro por 15 mm de altura, e cada corpo de prova foi submetido a pelo menos cinco ensaios de dureza Vickers com carga de 98,1 N (10kgf) (HV10). Após os resultados dos ensaios, os corpos de prova foram embutidos em baquelite a 160°C. É pouco provável que essa temperatura de embutimento tenha alterado alguma característica das amostras no que tange ao tamanho de grão, já que se trata de uma temperatura relativamente baixa, além de o tempo de embutimento ser reduzido; da ordem de dez minutos. Após o embutimento, foi escolhido um corpo de prova de cada grupo para realizar o lixamento, polimento, ataque químico e posterior análise metalográfica ao microscópio óptico.

Quanto às etapas de preparo, o seguinte procedimento foi adotado:

(a) Lixamento

As superfícies foram lixadas utilizando lixas de carbetto de silício de granulação 400 mesh ($\sim 25,8 \mu\text{m}$) e 600 mesh ($\sim 15,3^4 \mu\text{m}$). O procedimento adotado foi o de lixar a superfície em um sentido, até que todos os riscos estivessem alinhados nesta direção; então girou-se o corpo de prova de 90 graus, de maneira que esses riscos estivessem perpendiculares ao sentido novo que se pretendia lixar, para então promover novo lixamento, fazendo com que os riscos estivessem orientados na nova direção de lixamento e os anteriores tivessem desaparecido. Esse procedimento foi realizado em ambas as lixas utilizadas. A escolha dessas duas lixas de fina granulação foi realizada para evitar que o material, ao passar por lixas mais grosseiras, sofresse encruamento e posterior dificuldade no polimento.

⁴ Valores aproximados para o tamanho médio das partículas de SiC retiradas de Zipperian (2002).

(b) Polimento

O polimento foi realizado utilizando pano coberto por pasta diamantada de 0,5 μm . Com movimentos alternadamente horário e anti-horário, os corpos de prova foram polidos, lubrificados com álcool e limpos até que, ao microscópio óptico com 100 vezes de aumento, não se pudesse observar quaisquer riscos.

(c) Ataque químico

Alguns ataques químicos foram tentados por diversas vezes, porém sem sucesso. Primeiramente foram feitos ataques químicos utilizando uma solução de 1 g de KOH em 100 mL de água, imergindo os corpos de prova na solução e agitando o corpo de prova por diversos períodos de tempo: desde 10 s até 10 min, mas sem qualquer revelação dos contornos de grão. Uma segunda tentativa foi feita com o reagente de Weck (VAN DER VOORT, 2005) composto por 4 g de KMnO_4 , 1 g de NaOH e 100 mL de água. O método de ataque foi o mesmo que o anterior, por diversos períodos de tempo. Nenhum contorno de grão foi revelado, assim como a microestrutura, de modo geral. Por último, foi feita outra tentativa usando o reagente de Barker (ASM HANDBOOK, 2004), que possui na sua composição o ácido fluorbórico, por diversos períodos de tempo, porém com a adoção de uma célula eletrolítica com densidade de corrente recomendada de $10 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ a uma tensão de 1 V. Novamente, não foi possível revelar contornos de grão ou qualquer microestrutura dos corpos de prova.

A análise das microestruturas seria feita de acordo com a norma ASTM E112 (1982) usando o método do círculo-teste e dos interceptos. Pelo menos trinta campos deveriam ser observados por amostra. Caso houvesse crescimento anormal de grãos, a norma utilizada seria a ASTM E1181 (1987), que explora a caracterização de grãos de tamanho dúplex.

3.3 Equipamentos

O corte das amostras foi feito por um disco abrasivo para materiais de baixa dureza 80-11410, no equipamento para corte automatizado TECHCUT 5™, ambos da Allied High Tech Products Inc.®, como podem ser vistos na Figura 9 (a) e (b), todos do Laboratório de Materiais do Centro Universitário da FEI.



(a)



(b)

Figura 9: (a) Equipamento para corte automático das amostras e (b) detalhe do disco de corte utilizado.

O tratamento de solubilização, por sua vez, foi conduzido no forno Tubular 54453 da LINDBERG®, visto na Figura 10, enquanto os tratamentos térmicos de envelhecimento artificial foram conduzidos na ESTUFA 520 da FANEM®, observada na Figura 11.



Figura 10: Forno tubular utilizado para o tratamento térmico de solubilização.



Figura 11: Forno utilizado para o tratamento térmico de envelhecimento artificial.

As amostras foram embutidas na prensa TECHPRESS 2™ da Allied High Tech Products Inc.®, Figura 12.



Figura 12: Prensa para embutimento em baquelite.

Para os ensaios de dureza, foi utilizado o durômetro eletrônico universal WOLPERT UH930 da Wilson® Hardness utilizando a escala Vickers com 98,1 N (10kgf) de carga (HV10), visto na Figura 13.



Figura 13: Durômetro eletrônico universal.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados dos ensaios de dureza Vickers estão apresentados a seguir. A Tabela 2, abaixo, apresenta os valores obtidos nesse trabalho, para as três temperaturas investigadas. Como mencionado anteriormente, todas as amostras envelhecidas foram inicialmente solubilizadas a 560°C por 1 hora. Foram realizadas 5 medidas em cada corpo de prova, e cada grupo de tempo de envelhecimento continha 4 corpos de prova, totalizando 480 resultados de dureza para a montagem das curvas de envelhecimento. A amostra original (como recebida) possuía uma dureza média de 104HV10. Logo após a solubilização (entendido aqui como dureza inicial para o trabalho), o mesmo conjunto de amostras apresentou uma dureza média de 56HV10.

Tabela 2: Resultados da análise de dureza Vickers (em kgf.mm^{-2}) com carga de 10 kgf ($\sim 98,1$ N). O número de medidas foi igual a 20, sendo 5 em cada grupo de 4 corpos de prova para cada tempo estudado. Fonte: autor.

| Temperatura (°C) | Tempo (min) | | | | | | |
|------------------|-------------|----------|----------|----------|-----------|-----------|------------|
| | 3 | 9 | 27 | 81 | 243 | 729 | 2187 |
| 170 | 70,0±4,0 | 75,5±4,2 | 75,0±4,3 | 82,0±6,1 | 111,0±6,7 | 121,0±8,1 | 133,0±12,0 |
| 200 | 68,1±3,5 | 68,2±2,9 | 86,6±6,3 | 87,1±3,8 | 106,0±2,7 | 100±3,0 | 86,5±3,6 |
| 400 | 62,0±2,0 | 57,0±4,1 | 50,1±6,1 | 44,0±4,0 | 41,0±1,5 | 39,0±1,2 | 42,0±2,5 |

Para a curva de 170°C, houve apenas aumento de dureza até o tempo de 2187 minutos, não caracterizando, portanto, o estágio de superenvelhecimento. Contudo, nesta temperatura foi possível obter a maior dureza do trabalho, alcançando 133HV10 para o tratamento de envelhecimento artificial, aos 2187 minutos.

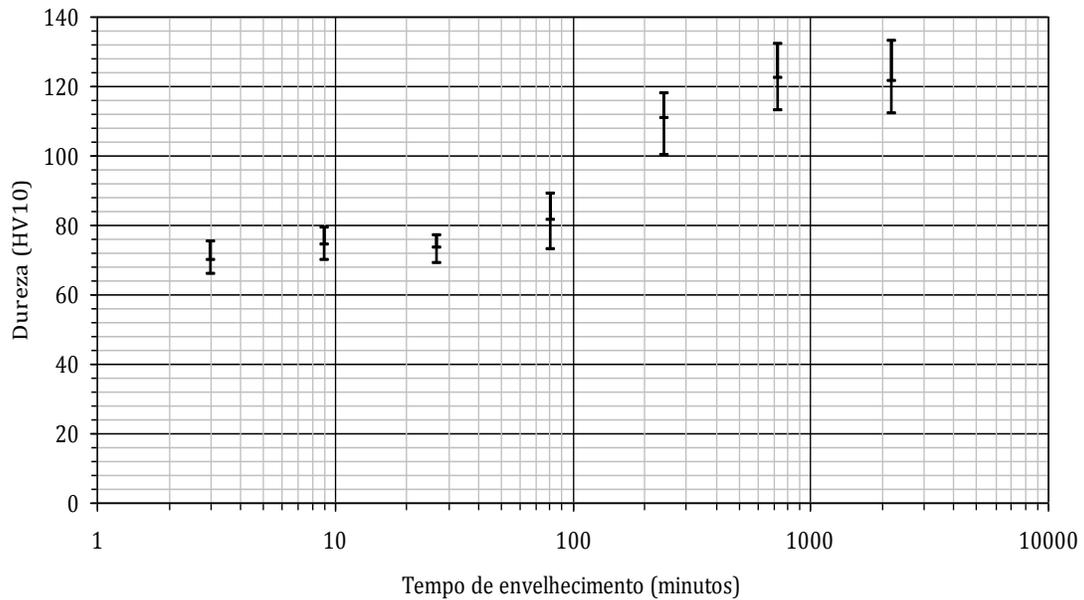


Figura 14: Evolução de dureza (HV10) em função do tempo de envelhecimento, em minutos, para a temperatura de 170°C. Fonte: autor.

Já para a curva de 200°C, Figura 15, notou-se que houve um aumento de dureza até aproximadamente 250 minutos de envelhecimento artificial; em seguida notou-se um decréscimo na dureza, o que significa que a amostra encontrava-se superenvelhecida.

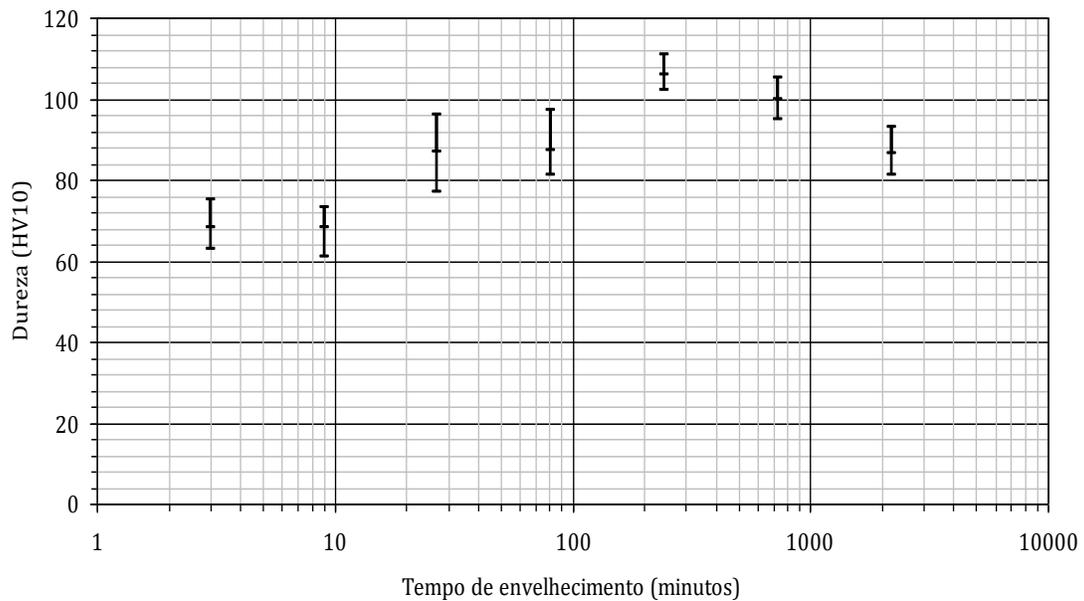


Figura 15: Evolução de dureza (HV10) em função do tempo de envelhecimento, em minutos, para a temperatura de 200°C. Fonte: autor.

Ainda de acordo com essa figura, conforme se aumenta o período no qual as amostras sofreram envelhecimento artificial, foi possível observar um aumento gradativo na dureza do material. Os dois últimos grupos de amostras, que foram submetidos a 3⁶ e 3⁷ minutos de envelhecimento artificial a 200°C mostram que foi possível atingir o estágio de superenvelhecimento. A Figura 16, a seguir, apresenta a curva de envelhecimento artificial obtida para a temperatura de 400°C.

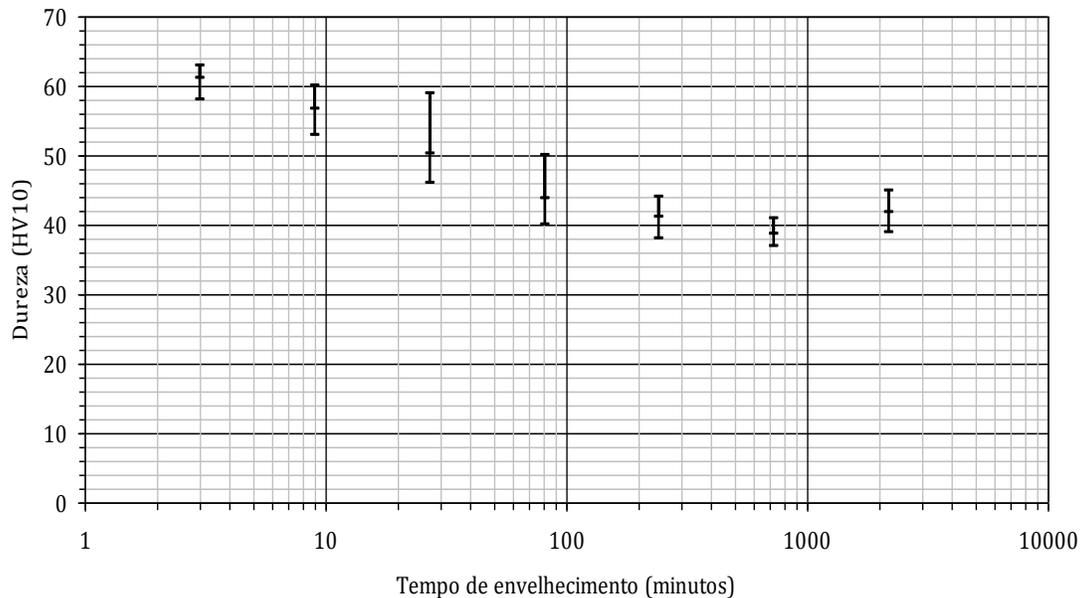


Figura 16: Evolução de dureza (HV10) em função do tempo de envelhecimento, em minutos, para a temperatura de 400°C. Fonte: autor.

Observou-se majoritariamente para essa temperatura o decréscimo de dureza em todas as amostras envelhecidas artificialmente. O único trecho que parece ter ocorrido um ligeiro aumento de dureza foi no último grupo de amostras, a 2187 minutos. Entretanto, um teste comparativo de médias (COSTA NETO, 1974) mostrou que, para um nível de confiança de 95%, não é possível concluir que essas médias sejam diferentes. Logo, a conclusão é de que a dureza média desses dois últimos grupos de amostras seja aproximadamente a mesma.

Para fins de comparação, a Figura 17, a seguir, foi montada para uma melhor visualização do que ocorreu nos tratamentos térmicos nas três temperaturas. As linhas tracejadas foram inseridas com mérito puramente rastreador, uma vez que não

foi apurada a dureza em todos os trechos da curva. Nesta figura, é possível observar todos os apontamentos anteriores, como o pico de dureza a 170°C, o trecho de superenvelhecimento a 200°C e a curva descendente do tratamento realizado a 400°C.

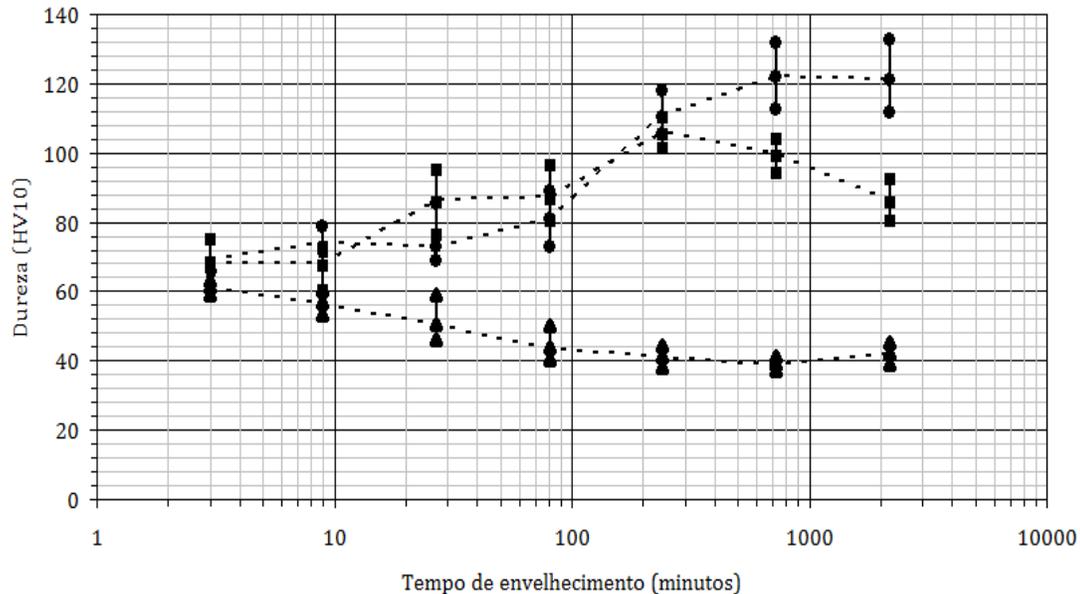


Figura 17: Evolução de dureza (HV10) em função do tempo de envelhecimento, em minutos, para as temperaturas de 170 (quadrados), 200 (círculos) e 400°C (triângulos).
Fonte: autor.

Como mencionado anteriormente, foram realizadas tentativas de preparação das amostras para metalografia, em busca da determinação do tamanho médio de grão, mas os ataques químicos experimentados não foram capazes de revelar os contornos de grão presentes; a Figura 18, a seguir, é da amostra no estado inicial (de partida) e apresenta o resultado do ataque com o reagente consistindo de 1 g de KOH e 100 mL de água destilada (ASM HANDBOOK, 2004). Nota-se apenas a presença das partículas de segunda fase, sem qualquer revelação dos contornos de grão.

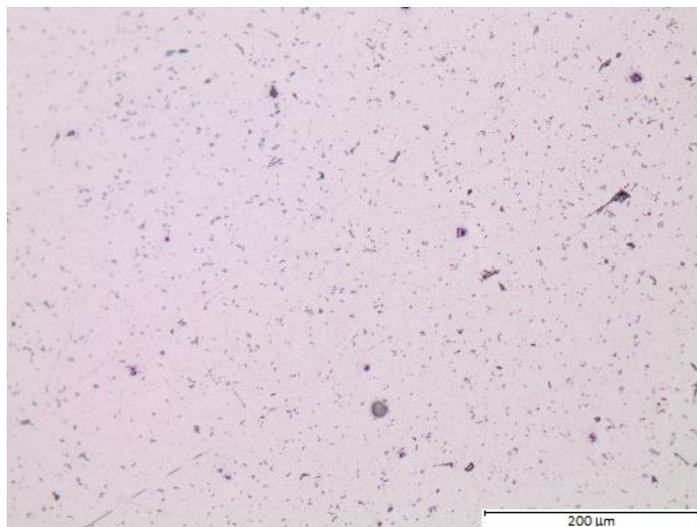


Figura 18: Micrografia da amostra da liga 6351 como recebida, atacada com o reativo de 1 g KOH e 100 mL de água destilada. Nota-se a presença de precipitados, mas não foi possível revelar os contornos de grão. Fonte: autor.

Outro reagente testado foi o de Weck, (VAN DER VOORT, 2005) com 4 g de KMnO_4 , 1g de NaOH e 100 mL de água destilada. A Figura 19, a seguir, apresenta o resultado desse ataque, que mostra novamente não ter sido possível visualizar contornos de grão.

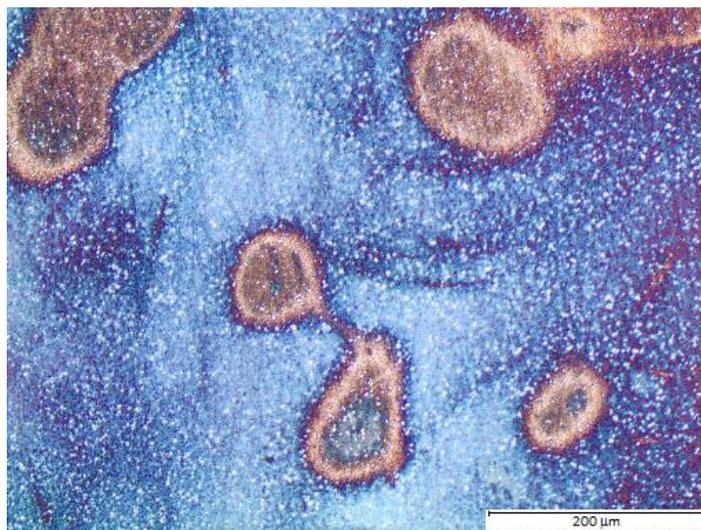


Figura 19: Amostra da liga 6351, como recebida, atacada com o reagente de Weck (VAN DER VOORT, 2005). Fonte: autor.

5 CONCLUSÕES

As seguintes conclusões podem ser depreendidas do trabalho realizado:

- ❖ Para a temperatura de 170°C, o pico de dureza ocorre no tempo de 729 minutos;
- ❖ A curva de envelhecimento levantada mostra que, para a temperatura de 200°C, a faixa de endurecimento do material estudado estende-se até pouco mais de 243 minutos antes de iniciar o superenvelhecimento;
- ❖ O pico de dureza obtido a 170°C é maior que aquele a 200°C, ou seja, a condição de máximo endurecimento por partículas de segunda fase é mais eficiente para a temperatura de 170°C;
- ❖ Quanto maior a temperatura de envelhecimento, menor é o tempo necessário para atingir o pico de dureza, bem como a condição superenvelhecida;
- ❖ Para a temperatura de 400°C, a liga apresentou a condição superenvelhecida; isso porque nessa temperatura, a fase mais estável a se precipitar é aquela na qual não há contribuição substancial na dureza. A difusão nessa temperatura é muito alta e na prática o que se observa é apenas o decaimento da dureza da liga.

6 TRABALHOS FUTUROS

Os seguintes trabalhos podem ser vislumbrados tendo em vista os resultados experimentais:

- ❖ Novos estudos em temperaturas intermediárias a 200°C e 400°C para analisar a cinética de precipitação com maior precisão;
- ❖ Desenvolvimento ou aprimoramento do ataque para posterior análise de tamanho de grão por estereologia quantitativa; e
- ❖ Verificação da cinética de crescimento de grão assim como da inibição do crescimento de grão e eventual crescimento anormal de grãos nas amostras que hoje pertencem ao acervo do orientador.

6 RESULTADOS ALCANÇADOS

O presente trabalho alcançou o seguinte resultado: publicação no XV Simpósio de Iniciação Científica do Centro Universitário da FEI. A experiência alcançada pelo orientado mostrou que a iniciação científica é uma iniciativa que merece comemoração já que promove uma melhor formação do aluno e agrega muito valor ao seu currículo

7 AGRADECIMENTOS

Prof. Júlio César Dutra e Jonathan Genzo Hara gostariam de expressar seus agradecimentos ao Coordenador do Curso de Engenharia de Materiais, Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco e ao Coordenador do Curso de Engenharia Mecânica, Prof. Dr. Roberto Bortolussi, por apoiarem esse projeto. Inestimável foi a ajuda de todas as pessoas dos Laboratórios de Materiais, por permitirem o uso tanto de recursos humanos como materiais, e do Laboratório Químico, que forneceu os reativos necessários para o ataque das amostras. Finalmente, nossos agradecimentos ao Coordenador de Iniciação Científica, Prof. Dr. Gustavo Henrique Bolognesi Donato, por seu encorajamento para o fomento de inúmeros projetos sob sua batuta e ao Centro Universitário da FEI, por fazer diferença na vida de inúmeros alunos e seu corpo docente.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Methods for Determining Average Grain Size (E112), **Annual Book of ASTM Standards**. Part 11: Metallography; Nondestructive Testing, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Pa. p. 135-69, 1982.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Methods for Characterizing Duplex Grain Sizes. (E1181-87) **Annual Book of ASTM Standards**. Section 3: Metals Test Methods and Analytical Procedures, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Pa., v.03.01, p. 867-80, 1993.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Solidification Characteristics of Aluminum Alloys**. v.1, Wrought Alloys. p. 93-100, 1998.

AMERICAN SOCIETY FOR METALS. ASM International Handbook volume 9: **Metallography and Microstructures**. Vander Voort, G. (Ed.), 1184p., 2004.

ASHBY, M.; SHERCLIFF, H.; CEBON, D. Follow the recipe: processing and properties. In: ASHBY, M.; SHERCLIFF, H.; CEBON, D. **Materials Engineering, Science, Properties and Design**. Oxford: Elsevier, 2007a. Cap. 19. p. 449-478.

ASHBY, M.; SHERCLIFF, H.; CEBON, D. Materials, Processes and the Environment. In: ASHBY, M.; SHERCLIFF, H.; CEBON, D. **Materials Engineering, Science, Properties and Design**. Oxford: Elsevier, 2007b. Cap. 20. p. 480-502.

ASSMUS, F. V.; DETERT, K.; IBE, G. Über Eisen-Silizium mit Wülfertextur. II. Ausbildung der Textur. **Zeitschrift für Metallkunde**. v.48, p. 344-349, 1957.

BAKSHI, P. K.; KASHYAP, B. P. Grain Growth in the two-phase Al-Cu Alloys. **Journal of Materials Science**. n.29, p. 2063-2070, 1994.

BECK, P. A.; HOLZWORTH, M. L.; SPERRY, P. R. Effect of a Dispersed Phase on Grain Growth in Al-Mn Alloys. **Transactions of the American Institute for Metallurgical Engineers**. v.180, p. 163-92, 1948.

BEKE, D. L.; ERDÉLYI, Z.; LANGER, G. A.; CSIK, A.; KATONA, G. L. Diffusion on the nanometer scale. **Vacuum**. v.80, p. 87-91, 2005.

BURKE, J. E.; TURNBULL, D. Recrystallization and Grain Growth. **Progress in Metal Physics**. v. 3, p. 220-292, 1952.

CAHN, J. W. The Impurity Drag Effect in Grain Boundary Motion. **Acta Metallurgica**. v.10, n.9, p. 789-798, Set. 1962.

CAHN, R. W. Recovery and Recrystallization. In: CAHN, Robert W. **Physical Metallurgy**. Amsterdam: North-Holland, American Elsevier Publishing Company, 1970. Cap. 19. p. 1129-1197.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 705 p.

CHEN, W. **Recovery and Recrystallization Kinetics in AA1050 and AA3003 Aluminum Alloys**. The Netherlands: Delft University Press. 185p. 2003.

COSTA NETO, P. L. O. Testes Não-Paramétricos. In: COSTA NETO, P. L. O. **Estatística**. São Paulo: Edgard Blücher, 1977. Cap. 6. p. 130-147.

COTTERILL, P.; MOULD, P. R. Grain Growth after Primary Recrystallization. In: COTTERILL, P.; MOULD, P. R. **Recrystallization and Grain Growth in Metals**. New York: John Wiley&Sons. 1976. Cap. 9. p. 266-325.

DIETER, G. E. **Metalurgia Mecânica**. 2. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1981. 653 p. Tradução de: Antonio Sergio de Souza Silva; Luiz Henrique de Almeida; Paulo Emílio Valadão de Miranda.

DUNN, C. G.; WALTER, J. L. Secondary Recrystallization. In: DUNN, C. G.; WALTER, J. L. **Recrystallization, Grain Growth and Textures**. Ohio: American Society for Metals, 1966. p. 461-521.

DUTRA, J. C. Crescimento Anormal de Grãos em Aços para Cementação. **Dissertação**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo. Orientador: Ferdinando Luiz Cavallante. 220p., 1994.

DUTRA, J. C. Cinética de Crescimento Anormal de Grãos em Aços Inoxidáveis Austeníticos Fe-15%Cr-15%Ni com e sem Partículas de Segunda Fase. **Tese**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo. Orientador: Ângelo Fernando Padilha. 210p., 1997.

EDWARDS, G. A. et al. The Precipitation Sequence in Al-Mg-Si Alloys. **Acta Materialia**. v.46, n.11, p. 3893-3904, 1998.

EUROPEAN ALUMINIUM ASSOCIATION; MATTER. **Strengthening Mechanisms: the 4 Mechanisms**. <disponível em <http://aluminium.matter.org.uk>>. Acesso em: 20 set. 2014.

EWING, J. A.; ROSENHAIN. W. The Crystalline Structure of Metals. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**. Series A. v.65, n. 63, p. 172-177, 1899.

EWING, J. A.; ROSENHAIN. W. The Crystalline Structure of Metals. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**. Series A. v.193, p. 353-375, 1900a.

EWING, J. A.; ROSENHAIN. W. The Crystalline Structure of Metals. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**. Series A. v.195, p. 279-301, 1900b.

GLADMAN, T. On the Theory of the Effect of the Precipitate Particles on Grain Growth in Metals. **Proceedings of the Royal Society**. v.194A, p. 298-309, 1966.

HEITJANS, P., KARGER, J. **Diffusion in condensed matter: Methods, Materials, Models**. 2 ed., Birkhauser Verlag. 2005.

HILLERT, M. On the Theory of Normal and Abnormal Grain Growth. **Acta Metallurgica**. v.13, p. 227-38, 1965.

HOSFORD, W. Phase Transformations. In: HOSFORD, W. **Materias Science. An Intermediate Text**. Cambridge: Cambridge University Press. 2007. Cap. 11. p. 104-120.

HU, H. Grain Growth in Zone-Refined Iron. **Canadian Metallurgical Quarterly**. v.13, n.1, p. 275-86, 1974.

MULLINS, W. W. The Effect of Thermal Grooving on Grain Boundary Motion. **Acta Metallurgica**. v.6, p. 414-27, Jun.1958.

PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E.; MOHAMED, Y. **Phase Transformations in Metals and Alloys**. 3. ed. Florida: CRC, 2009. 520 p.

RAGHAVAN, V. Phase Diagrams Evaluations: Section II. Al-Mg-Si. **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**. v. 28, n. 2, p. 189-191, 2007.

REED-HILL, R. E.; ABBASCHIAN, R. **Physical Metallurgy Principles**. Boston: Publishing Company. 1992.

RIOS, P.R. A Theory for Grain Boundary Pinning by Particles. **Acta Metallurgica**. v.35, n.12, p. 2805-2814, 1987.

STRÁSKÁ, J.; JANECEK, M.; CÍZEK, J.; STRÁSKÝ, J.; HADZIMA, B. Microstructure Stability of Ultra-fine Grained Magnesium Alloy AZ31 processed by Extrusion and Equal-channel Angular Pressing (EX-ECAP). **Materials Characterization**. n. 94, p. 69-79, 2014.

VANDER VOORT, G. Color Metallography. **Microscopy Today**. p. 23-27, Nov. 2005.

WANG, S. H.; LIU, S. H.; CHEN, J. H.; LI, X. L.; ZHU, D. H.; TAO, G. H. Hierarchical Nanostructures strengthen Al-Mg-Si Alloys processed by Deformation and Aging. **Materials Science and Engineering A**. n. 585, p. 213-242, 2013.

ZIPPERIAN, D. Silicon Carbide Abrasive Grinding. **Pace Technologies**. v.1, n.1, Nov. 2002.