HELIO GOLDENSTEIN

Eng. Metalurgista, Escola politécnica da USP, 1973

Mestre em Engenharia, Escola Politécnica da USP, 1978

CRESCIMENTO COMPETITIVO DE PRECIPITADOS γ_2 EM β COBRE-ALUMINIO

Tese apresentada a Escola Politécnica da USP para a obtenção do Título de Doutor em Engenharia

Orientador: Prof.Dr. Ivan Gilberto Sandoval Falleiros
Professor Livre Docente do Departamento de Engenharia Metalúrgica da EPUSP

- São Paulo 1983 -

A G R A D E C I M E N T O S

Esta tese é resultado de um trabalho de equipe, do qual participaram Reginaldo Mariano, técnico em metalurgia e o engenheirando Paulo Fernando Travaglini. Quero dividir com eles e com todos os colegas e amigos, a satisfação do trabalho concluido.

Meu reconhecimento ao Prof. Ivan Falleiros pela disponibilidade e orientação em todos os impasses e reformulações do nosso trabalho.

Aos colegas que nas discussões me ajudaram a solucionar problemas teóricos e práticos: André P. Tschiptschin, Angelo Padilha, Danton Nunes, Francisco Ambrozio e Eduardo Albertin.

Ao Dr. Paulo Iris Ferreira que gentilmente permitiu a utilização do equipamento TGZ-3 do Departamento de Metalurgia Nuclear do IPEN.

Aos engenheiros Américo Sammarone e Wilson Takada que fundiram as ligas na Fundição de Precisão do IPT.

Ao técnico Ayrton Mazzucato Leal, pela colaboração nos trabalhos de laboratório.

A Marcia Pereira da Silva pela boa vontade e o cuidado com que executou a datilografia do texto.

Ao Marcelo Lancarotte pela confecção dos desenhos e gráficos, ao Pedro Goldenstein e Claudio Shiroma pela disposição com que realizaram o penoso trabalho de acabamento.

Aos meus pais pelo apoio material, incentivo e afeto, decisivos para a realização deste trabalho. E a Marlene, pelo apoio carinhoso.

Este trabalho foi desenvolvido durante a vigência da Bolsa de Pesquisa do CNPq nº 30.0288/80 a quem o autor agradece.

R E S U M O

Estudou-se a evolução morfológica de precipitados γ_2 em matriz β Cu-Al, através de tratamentos isotérmicos interrompidos por têmpera, em amostras previamente solubilizadas desde o início da precipitação , até o crescimento competitivo.

Caracterizou-se a forma dos precipitados após tratamentos em diversas temperaturas, por microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura, de estruturas atacadas profundamente. A forma dos precipitados após tratamentos prolongados a 700°C tende a ser esférica, enquanto nos tratamentos a 600°C , tende a ser facetada. Com temperaturas decrescentes de 700°C para 600°C a forma passa gradualmente de esférica para facetada

Verificou-se que a distribuição espacial dos precipitados depende da velocidade de aquecimento. Com altas velocidades (tratamento em banho de sal), a distribuição é homogênea; com velocidades de aquecimento lentas (tratamento em forno de mufla) os precipitados apresentam-se alinhados, indicando nucleação heterogênea.

O crescimento competitivo foi caracterizado através de medidas das distribuições de tamanhos de precipitados. Esta medida foi realizada utilizando micrografias de seccções polidas, com um equipamento semi-automático. As medidas de distribuição de tamanhos das secções de precipitados foram processadas para a obtenção da distribuição de diâmetros reais dos precipitados através de um programa de computador utilizando o algoritmo de Saltykov.

A cinética de crescimento foi comparada com equações do tipo $\bar{r}^n - \bar{r}_o^{\,n} = k.t$ .Verificou-se que para as experiências a 700ºC e 690ºC a evolução dos tamanhos médios de precipitados, $\bar{r}$ com o t apresentou melhor ajuste para uma lei cinética do tipo $\bar{r}^3 - \bar{r}_o^{\,3} = k.t$, enquanto para as experiências a 600ºC apre-

ESCOLA POLITÉCNICA - BIBLIOTECA - UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ERRATA

SÔBRE UM MÉTODO DE CONTRÔLE ADAPTATIVO ESTOCÁSTICO

Pg.	Linha	Lê-se	Leia-se
1 (Apresentação)	6ª a partir de baixo	demos	damos
2	5	porque obrigam	porque elas obrigam
6	11	,	, $x \geqslant 0$,
6	6ª a partir de baixo	chamar os	chamar aos
9	2	paramétricos têm	paramétricos, têm
11	9	$\left\| \frac{D}{} \right\|$	$\left\| \frac{D_{n-1}}{} \right\|$
12	8	fig. 2	fig. 3
12	12	de m	da entrada m
12	19	pois $z^i \cong 0$	, portanto
12	23 3 24	,acontece o mesmo .... parte, z^i não	, z^i não
13	3	abranje-se	abranjesse
13	13	p r $(x^i$ 0)	p r $(x^i > 0)$
14	11 a partir de baixo	ao sinal	a sinal
14	7 " " " "	escolhidos	escolhidas
15	última	60 ~~seg~~	10 seg
17	3	degraus determinísticos	degraus
18	9 a partir de baixo	, isto é,	;
18	última	.	. A região hachurada mostra o efeito da adição do ruído x.
21	16	$k_{max} = 10$ k = número	k = 10 = número
21	17	+ 0,02 $\overset{?}{c}_n$	+ 0,02 c_n
25	11	E(m,p)	Em(p)

Pg.	Linha	Lê-se	Leia-se
29	penúltima	;	; escolher o ganho k_{a+n+1} pela seguinte regra
30	12	.	. Adotar:
Figura 5	Capítulo 3		T = 0,2 seg
Figura 5	Capítulo 3		$G_1(z)$ = filtro ótimo de Zadeh
Figura 5	Capítulo 3	$G_2(z) = 5,5$	$G_2(z) = 25$ (uma escolha razoável)
30	7ª de baixo	sistema	sistema (B_1), (B_2) ou (C)
33	5ª de baixo	$\overline{f^2} \leq M$	$\overline{f^2} \leq H$
34	8	Q e τ_s ...	$\overline{Q}$ e s ...
35	penúltima	=	$\triangleq$
36	5	pulo	polo
37	4	(4.6),	(4,6) e a expressão de $Y\overline{Y}$,
37	9	Introduzindo	Introduzamos
38	penúltima	F =	; F =
39	11	T_e	T_c
41	4	fig. 17	figs. 16 e 17
42	Expressão (4.18)	$0 \leq \tau \leq T$	$0 \leq \tau_1 \leq T$
43	4ª de baixo	Pela (4.2.1), com	Pela (4.2.1) e com ...
43	penúltima	$\delta(\tau_1 - \tau_2) + \lambda^2 H(p_1)$	$\delta(\tau_1 - \tau_2) + \lambda^2 H(p_1)$
45	5ª de baixo	Simulação	Simulação de $g_o(\tau)$:
Cap. 4	Fig. 17	$\frac{a}{s+d}$	$\frac{a}{s+b}$
47	9	J_2	J
50	9	$u_j(x)$	$u(x)$ ou $u_j.(x_j)$
50	fórmula (5.2)	$R_N(x_o)$	$R_1(x_o)$
52	3ª de baixo	ER_N =	ER_1 =

Pg.	Linha	Lê-se	Leia-se
53	3	$p(x_j;\ x_j;,\ u_j$	$p(x_j,\ x_i,\ u_j)$
53	6	aqui	em a)
54	11	=	= E
54	6ª e 4ª, de baixo	$R_N(x_o)$	$R_1(x_o)$
56	13	$= \sum$	$= \frac{1}{N} \sum_{1}^{N}$
57	3	§ 5.3.1	§ 5.4.c
57	Expressão (5.9)	$\frac{1}{N}\ 2\ \left[VL\right]^2$	$\frac{1}{N^2}\ \left[VL\right]^2$
59	" (5.11a)	B - 200	$B \cong 200$
60	Penúltima	os n_j	os dois n_j.
64	15	r	sinal r(t)
74	17	, é preferível;	;

- o -

mhs/

sentou melhor ajuste para uma lei cinética do tipo $\bar{r}^4 - \bar{r}_o^4 = k.t$

O valor da energia de interface calculado a partir da constante cinética k para o tratamento a 700ºC, segundo o modelo Lifshitz-Slyozov-Wagner, apresentou valor excessivamente alto comparado ao valor estimado a partir da literatura. Esta discrepância pode ser explicada pelos efeitos da interação entre campos de difusão dos precipitados, pela possibilidade de encontros entre precipitados e pelo efeito no coeficiente de difusão na fase β de um excesso de lacunas provenientes da dissolução da fase γ_2.

Compararam-se ainda os histogramas de distribuição de tamanhos de precipitados com as distribuições teóricas previstas pelo modelo de L.S.W. para controle por difusão e para controle por interface, verificando-se que existem diferenças sistemáticas. Estas diferenças acompanham a teoria de Davis para o efeito de encontros no crescimento competitivo.

ABSTRACT

The morphological evolution of γ_2 precipitates in a β Cu-Al matrix has been studied from the beginning of precipitation until coarsening, using isothermal treatments on previously solubilized samples.

The shape of precipitates after treatments at many temperatures was studied using Optical Microscopy and Scanning Electron Microscopy of deep etched samples. The precipitates treated for long periods at 700ºC aproach an spherical shape, while treatments at 600ºC the precipitates become faceted.

The spacial distribution of the precipitates are determined by the heating rate from room temperature to isothermal treatment temperature. With high heating rates the distribution is homogeneous. With low heating rate the precipitates are arranged in rows, due to heterogeneous nucleation.

Coarsening was studies by measuring the distribution of precipitate sizes on microphotographs of polished sections using a semi-automatic device.

The mesures of section sizes were processed to obtein the real diameter distribution using a computer program based on Saltykov's algoritm.

The kinetics of growth was compared with a $\bar{r}^n - \bar{r}_o^n = kt$ equation. The best fit for the experiments at 700ºC and 690ºC was with a $\bar{r}^3 - \bar{r}_o^3 = kt$ kinetic equation, while for the experiment at 600ºC the best fit was with a $\bar{r}^4 - \bar{r}_o^4 = kt$ kinetic equation. The interface energy calculated from the kinetic constant k for the 700ºC treatments, using the Lifshitz-Slyozov Wagner model, were higher than the interface energy estimated The difference is explained by the effects of interaction

between the difusion fields of precipitates, by the possibilities of encounter between precipitates and by the effect of excess vacancies on the difusion coeficient in the β phase.

The measured precipitates size distribution were not in accordance with the theoretical distributions from the LSW model for volume difusion control nor for interface reaction control, although they followed Davies theory for the effect of encounters on the coarsening of precipitates.

ÍNDICE

I - INTRODUÇÃO

APRESENTAÇÃO -01

CRESCIMENTO COMPETITIVO -04

Relação entre tamanho, forma e solubilidade -05
Teoria de Lifshitz-Slyozov-Wagner (l.S.W.) -07
Efeito da fração volumétrica -13
Difusão em outras geometrias -19
Outras abordagens ao problema -21
Estudos experimentais -22

FORMA DE EQUILÍBRIO DE UM CRISTAL -22

O efeito da anisotropia da energia de interface -23
Origem da anisotropia das energias de interface -25
Energia de interface e o crescimento competitivo -28

DETERMINAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DE PARTICULAS EM UM MATERIAL OPACO ATRAVÉS DE MEDIDAS EM UMA SECÇÃO POLIDA -32

Métodos baseados em distribuição de diâmetros ou áreas -34
Métodos baseados em distribuições de interceptos -40
Medidas experimentais -41

O SISTEMA Cu-Al -42
As reações de decomposição da fase β -44

OBJETIVOS DO TRABALHO -46

II - MATERIAIS E MÉTODOS

MATERIAIS -47
MÉTODO EXPERIMENTAL -47

Tratamentos térmicos -47
Metalografia -48
Metalografia quantitativa -50
Obtenção da distribuição de tamanhos das secções dos precipitados -51

III - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

APRESENTAÇÃO - 59

FORMA DE EQUILIBRIO DOS PRECIPITADOS - 60

TRATAMENTOS EM TEMPOS CURTOS - 71

CRESCIMENTO COMPETITIVO DOS PRECIPITADOS - 75

IV - DISCUSSÃO

FORMA DE EQUILÍBRIO - 95

ENCONTROS ENTRE PRECIPITADOS - 98

O ALINHAMENTO DE PRECIPITADOS COM TEMPOS CURTOS - 99

CRESCIMENTO COMPETITIVO DOS PRECIPITADOS -101

Diferenças entre os modelos teóricos e o sistema experimental -101

Formas de obtenção da relação do raio médio com o tempo -102

Análise dos resultados de $\bar{r}$ versus t -104

O coeficiente da equação cinética -107

Análise dos histogramas de distribuição de tamanhos -110

V - CONCLUSÕES

FORMA DE EQUILÍBRIO -112

ALINHAMENTO DOS PRECIPITADOS -112

CRESCIMENTO COMPETITIVO -112

DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DOS PRECIPITADOS -113

VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS -114

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 - Perfis de concentração para partículas -07

FIGURA 2 - Curvas de distribuição de tamanho de precipitados para as teorias L.S.W. e Ardell. -11

FIGURA 3 - Esquema de modelos para interação de partículas -14

FIGURA 4 - Efeito da fração volumétrica -16

FIGURA 5 - Curvas de distribuição de tamanhos de precipitados durante crescimento competitivo -18

FIGURA 6 - Diagrama polar de energias de superfície e o seu uso na construção de Wulff -24

FIGURA 7 - Uso da construção de Wulff para obtenção da forma de equilíbrio -26

FIGURA 8 - Forma de equilíbrio de precipitados da fase γ em matriz β' Cu-Zn -27

FIGURA 9 - Diagrama polar das energias de interface para precipitados de Cu em α Fe -30

FIGURA 10 - Configuração de um sistema de partículas cortados por um plano teste -35

FIGURA 11 - Circunferência de raio r_i obtidas pelo seccionamento de uma esfera de raio r -36

FIGURA 12 - Diagrama de equilíbrio Cu-Al -42

FIGURA 13 - Linhas metaestáveis Ms e Tc no diagrama de equilíbrio -44

FIGURA 14 - Microestrutura da liga 1, tratada em forno de mufla a 700ºC por 72hs. M.E.V. -49

FIGURA 15 - Micrografia utilizada para realizar medidas quantitativas -52

FIGURA 16 - Micrografia da escala padrão -53

FIGURA 17 - Esquema do Analisador Granulométrico TGZ-3 -54

FIGURA 18 - Microestrutura da liga 1, tratada em banho de sal a 700ºC por 20s -60

FIGURA 19 - Microestrutura da liga 1, tratada em forno de mufla a 700ºC por 94hs. -61

FIGURA 20 - Microestrutura da liga 1, tratada em forno de mufla a 700ºC por 72hs M.E.V. -62

FIGURA 21 - Microestrutura da liga 1, tratada em forno de mufla a 650ºC por 73hs -62

FIGURA 22 - Microestrutura da liga 1, tratada em forno de mufla a 650ºC por 73hs -63

FIGURA 23 - Microestrutura da liga 1, tratada em forno de mufla a 700ºC por 72hs M.E.V. -64

FIGURA 24 - Microestrutura da liga 1, tratada em forno de mufla a 700ºC por 72hs M.E.V. -64

FIGURA 25 - Microestrutura da liga 1, tratada em forno de mufla a 700ºC por 72hs M.E.V -65

FIGURA 26 - Microestrutura da liga 1, tratada em forno de mufla a 650ºC por 24hs -66

FIGURA 27 - Microestrutura da liga 1, tratada em forno de mufla a 650ºC por 73hs -67

FIGURA 28 - Microestrutura da liga 1, tratada em forno de mufla a 600ºC por 122hs -67

FIGURA 29 - Microestrutura da liga 2. tratada em forno de mufla a 600ºC por 192hs -68

FIGURA 30 - Microestrutura da liga 2, tratada em forno de mufla a 600ºC por 125hs M.E.V -69

FIGURA 31 - Microestrutura da liga 2, tratada em forno de mufla a 600ºC por 125hs M.E.V. -70

FIGURA 32 - Microestrutura da liga 2, tratada em forno de mufla a 600ºC por 125hs M.E.V -70

FIGURA 33 - Microestrutura da liga 1, tratada em banho de sal a 700ºC por 5s -72

FIGURA 34 - Microestrutura da liga 1, tratada em banho de sal a 700ºC por 10s -72

FIGURA 35 - Microestrutura da liga 2, tratada em banho de sal a 600ºC por 1min -73

FIGURA 36 - Microestrutura da liga 2, tratada em forno de mufla a 600ºc por 3hs -74

FIGURA 37 - Microestrutura da liga 2, tratada em forno de mufla a 600ºC por 6hs -74

FIGURA 38 - Gráfico de $\bar{r}^3$ com t para os tratamentos a 700ºC -77

FIGURA 39 - Gráfico de $\bar{r}^3$ com t para os tratamentos a 690ºC -78

FIGURA 40 - Gráfico de $\bar{r}^4$ com t para os tratamentos a 600ºC -78

FIGURAS 41 a 55 - Histogramas de distribuição de tamanhos dos precipitados 80 a 94

FIGURA 56 - "Gráfico mestre" dos valores de $\bar{r}^3-\bar{r}_o^3$ com k.t -103

FIGURA 57 - Gráfico do log $\bar{r}$ com log t para as experiências a 600ºC -106

LISTA DE SIMBOLOS

S	Superfície
V	Volume
Sv	Relação Superfície/Volume
γ	Energia livre específica da interface
G	Energia livre
n	número de moles
Ω	volume molar
x	dimensão linear de uma partícula
(a, α)	Constantes de forma (planas e volumétrica)
μ	Potencial químico de um soluto
C	Concentração molar
T	Temperatura absoluta
r	raio de uma partícula
X_i	distância da iésima faceta ao centro de simetria de uma partícula facetada
$\bar{r}$	média aritmética dos raios de partículas
r^*	raio crítico - raio de uma partícula em equilíbrio com a solução envolvente
C^*	Concentração média em equilíbrio com partículas de raio r^*

Cr	Concentração junto à partícula de raio r
K	Constante cinética para migração de interface
D	Coeficiente de difusão
f(r,t)	função de distribuição de tamanhos
$\rho = r/r^*$	medida adimensional de tamanhos de partículas
Nv	Número total de precipitados por unidade de volume
Vv	Fração volumétrica
τ	Constantes de tempo da dissolução para transformação de fase
R*	Distância correspondente a esfera de influência média por partícula
t	tempo
$\vec{n}$	vetor unitário normal a um elemento de superfície dS, de um cristal, em cada ponto
Na	Número de secções de partículas por unidade de áres na seção polida
$\overline{D}$	média aritmética dos diâmetros de partículas esféricas
$\overline{H}$	Altura média ou diâmetro médio de calibre, aplicável em partículas não esféricas
Dj	diâmetro das partículas da classe j
Pi,j	probabilidade do plano teste cortar esferas de diâmetro Dj de forma a fornecer seções de tamanho ri

$(Na)_{i,j}$ Número de seções de diâmetro ri por unidade de área obtido de esfera de diâmetro Dj

Δ Tamanho da classe ou intervalo escolhido

α_i coeficiente $(1/P_{i,j})$ calculados a partir de {32}

$(Na)_i$ número de secções de partículas com diâmetros na classe i por unidade de área

A Limite superior da classe j

Amax limite superior da primeira classe (j = 1)

$(Nv)_j$ número de precipitados por unidade de volume com diâmetros classe j

$(Nl)_i$ número de interceptos com comprimento entre (l_{i-1}, l_i) por unidade de linha-teste

Pp Número de pontos que caem sôbre microconstituinte que está sendo medido, dividido pelo total de pontos do retículo

Tc Temperatura crítica de imiscibilidade

Tm Temperatura absoluta de fusão

k Número total de classes ou grupos. Equação {32}

I - INTRODUÇÃO

APRESENTAÇÃO

O crescimento competitivo ("Ostwald Ripening") é um dos fenômenos Físico-Químicos relacionados com a existência de uma tensão superficial associada a interfaces (fenômenos de capilaridade), e é conhecido desde o início do século.

O assunto no entanto, somente começou a atrair o interesse dos pesquisadores em Metalurgia Física, com o surgimento de materiais endurecidos por precipitação. Nestes materiais as propriedades mecânicas estão relacionadas com a existência de uma dispersão fina de partículas precipitadas em uma matriz metálica. O crescimento competitivo provoca um engrossamento da estrutura, aumentando a distância entre precipitados, o que acaba ocasionando a perda das propriedades mecânicas associadas ao mecanismo de endurecimento por precipitação chamada habitualmente de superenvelhecimento. De forma análoga, o crescimento competitivo afeta as propriedades dos materiais endurecidos por dispersão de partículas inertes e dos materiais resistentes à fluência em altas temperaturas.

A preocupação com a estabilidade de microestruturas compostas de partículas finas dispersas em uma matriz metálica, levou ao interesse por parte dos metalurgistas físicos de compreender o crescimento competitivo no estado sólido.

No início dos anos sessenta o crescimento competitivo foi objeto de um esforço de compreensão teórica que culminou na elaboração de um tratamento matemático formal e elegante, que faz previsões claras e verificáveis experimentalmente, a respeito da cinética de crescimento e da distribuição de tamanhos dos precipitados.

A partir desta elaboração dezenas de trabalhos experimentais têm sido realizados, conhecendo-se hoje com profusão de

detalhes as características do fenômeno em diversos materiais que apresentam dispersão de partículas. Com base nos resultados experimentais, inúmeros trabalhos teóricos tem introduzido refinamentos no tratamento matemático original sem no entanto alterar sua essência.

Praticamente todos os trabalhos experimentais sôbre o crescimento competitivo no estado sólido, foram realizados em dispersões com partículas da ordem de tamanhos que provocam o endurecimento por precipitação. Em decorrência disso, a técnica experimental tem sido a Microscopia Eletrônica de Transmissão.

Este trabalho propõe-se a estudar o crescimento competitivo em um sistema que apresenta uma dispersão grosseira de precipitados (com partículas visíveis ao microscopio ótico),que funcione como um modelo físico para testar as teorias existentes. A utilização de tal sistema possibilita: observar área extensas de microestrutura através de microscopia ótica e estudar o fenômeno numa escala de tamanho maior do que as estudadas até hoje.

Neste trabalho foram utilizadas ligas binárias Cu-Al que apresentam precipitação de fase γ_2 em matriz β .

O sistema Cu-Al já havia sido utilizado no Laboratório de Metalografia da E.P.U.S.P. como modelo físico para estudar a formação de perlita eutetóide, o revenido da martensita e o crescimento de agulhas de Widmanstätten. O interesse pela liga Cu-Al associa-se a utilidade da liga como modelo físico de transformações importantes em outros sistemas, que apresentam interesse econômico mas são de difícil estudo. As ligas Cu-Al são facilmente obtidas e tratadas termicamente, e seus dados termodinâmicos são bem conhecidos.

O método utilizado consiste em realizar tratamentos isotérmicos interrompidos por têmpera em água, em amostras previamente solubilizadas. O crescimento competitivo é acompanhado por metalografia quantitativa, e a morfologia dos precipitados é estudada por microscopia ótica e microscopia eletrônica de var

redura em amostras atacadas profundamente.

A revisão bibliográfica resume inicialmente os conhecimentos existentes sobre o crescimento competitivo em metais no estado sólido. A seção seguinte discute a forma de equilíbrio nos cristais, sua relação com a anisotropia da energia de interface e seu efeito no crescimento competitivo. Uma outra seção resume os conhecimentos de metalografia quantitativa necessários para a realização de medidas de distribuição de tamanhos de partículas em materiais opacos através do estudo de secções polidas. A seguir são apresentados alguns dados sôbre o sistema Cu-Al de interesse deste trabalho. Finalmente os objetivos deste trabalho são confrontados com a revisão bibliográfica.

CRESCIMENTO COMPETITIVO

Em uma dispersão de partículas em uma matriz sólida ou líquida, sempre que houver alguma solubilidade das partículas e mobilidade atômica, a distribuição sofre crescimento competitivo (ou engrossa), por um processo onde as partículas menores se dissolvem e seu material se precipita nas partículas maiores, reduzindo a energia livre associada à área de interface matriz/precipitado.

O fenômeno de crescimento competitivo (algumas vezes chamado de "coalescimento") foi descrito pela primeira vez em 1900 por Ostwald (1) o qual observou que partículas finas de óxido de mercúrio são mais solúveis em soluções de brometo de potássio do que partículas grosseiras. Este fenômeno é conhecido até hoje na literatura internacional por amadurecimento de Ostwald ("Ostwald-Reifung").

A descrição matemática básica do fenômeno foi realizada por Greenwood (2), Lifshitz e Slyozov (3) e Wagner (4), sendo conhecida como a teoria L.S.W.

O assunto tem dado origem a inúmeros trabalhos teóricos e experimentais e tem sido objeto de frequentes revisões bibliográficas como, por exemplo, Li e Oriani (5) em 1968, Greenwood (6) em 1969, Ardell (7) em 1969, Fischmeister e Grimwall (8) em 1972, Martin e Doherty (9) em 1976 e Vengrenovitch (10) em 1982.

A teoria do crescimento competitivo tem por objetivo obter equações cinéticas que descrevam a evolução de dispersões de partículas em uma matriz, levando em conta as relações entre solubilidade de partículas e o tamanho, qual etapa de transferência de material controla a velocidade do fenômeno e a distribuição de tamanhos de partículas no sistema. Com frequência verifica-se empiricamente que a distribuição relativa de tamanhos torna-se estacionária durante o processo (8).

Relação entre o tamanho, forma e solubilidade

Consideremos uma determinada classe de tamanho de partículas, de forma constante, com uma dada relação superfície/volume

$$S/V = Sv$$

A contribuição da superfície para a energia livre é

$$G - Go = \gamma S = \gamma Sv.V \qquad \{1\}$$

onde γ é a energia livre específica da interface matriz/partícula, e Go corresponde a uma interface plana.

Pode-se definir o potencial químico de um átomo constituinte da partícula pela variação de energia livre com a transferência de dn moles de constituinte para a classe de partículas considerada :

$$\mu - \mu o = \frac{d}{dn} (G-Go) = \gamma \Omega (dS/dV)_{Sv} \qquad \{2\}$$

onde Ω é o volume molar da fase que está na forma de partículas. Se x for uma dimensão linear das partículas, tal que $S = ax^2$ e $V = \alpha x^3$, com (a, α) constantes de forma, então tem-se:

$$\left(\frac{dS}{dV}\right)_{Sv} = Sv. \frac{dS/S}{dV/V} = \frac{2}{3} Sv = \frac{2}{3} \frac{\alpha}{x} \qquad \{3\}$$

e

$$\mu - \mu_O = \gamma\Omega \frac{2}{3} \frac{\alpha}{x} \qquad \{4\}$$

O aumento do potencial químico vai elevar a concentração C do constituinte na matriz junto à partícula em relação à concentração Co junto a uma interface plana.

Se

$\Delta C = C - Co$ for suficientemente pequeno, pode-se fazer a aproximação

$$\Delta C = \frac{(\mu - \mu_o)Co}{kT} \qquad \{5\}$$

No caso da forma das partículas ser a esfera, tem-se $\alpha = 3$ e $x = r$, obtendo-se de $\{4\}$ e $\{5\}$:

$$C - Co = \frac{\gamma \Omega Co}{RT} \cdot \frac{2}{r} \qquad \{6\}$$

que é conhecida como a equação de Thompson-Freundlich ou Gibbs--Thompson.

A suposição de que a forma permanece constante é justificada, pois as partículas mantidas por tempos prolongados em condições onde há mobilidade atômica tendem à forma de equilíbrio, correspondente à mínima energia de interface. Esta forma é a esfera no caso de γ isotrópica, enquanto para γ anisotrópica será uma forma facetada onde $xi = \beta \cdot \gamma i \cdot \overline{x}$, com β sendo uma constante e xi a distância da iésima faceta ao centro de gravidade da partícula (8). A forma de equilíbrio dos cristais será discutida no próximo item deste capítulo.

No caso de uma partícula facetada:

$$\mu - \mu_o = \Omega \frac{2}{3} \Sigma \left(\frac{\alpha i \, \gamma i}{xi} \right) \qquad \{7\}$$

esta equação $\{7\}$ é formalmente análoga à equação $\{4\}$.

Teoria de Lifshitz-Slyozqv-Wagner (L.S.W.)

Durante o processo de crescimento competitivo, em qualquer momento existe um tamanho r* de partículas tal que, partículas menores do que r* se dissolverão, criando uma região com excesso de soluto que irá se precipitar em partículas maiores do que r*. Pode ser definida, então, uma concentração média C*, que está em equilíbrio com as partículas de raio r* que não crescem nem diminuem.

Este processo pode ter, como etapa mais lenta, ou a difusão dos átomos entre as partículas, ou a deposição ou dissolução de átomos na superfície das partículas. No primeiro caso, tem-se o crescimento controlado por difusão e no segundo, o crescimento controlado por reação na interface.

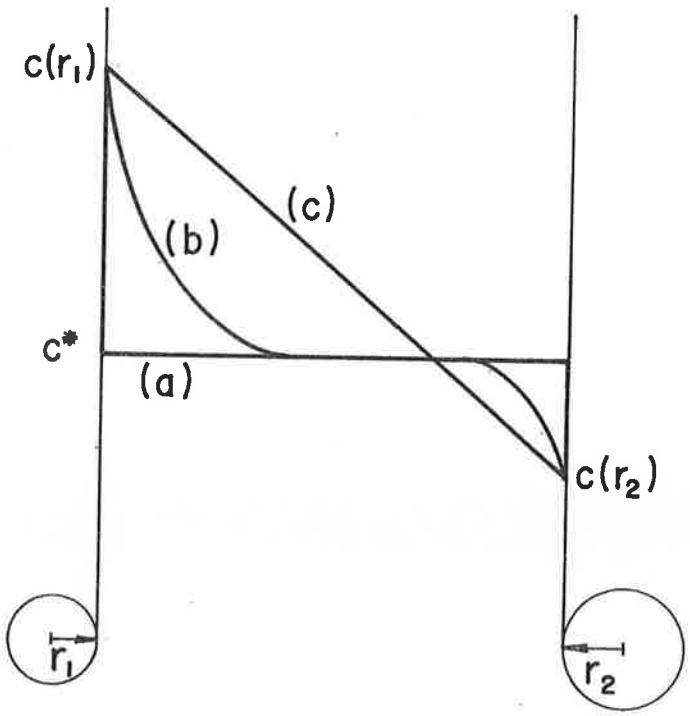


Fig. 1 - Perfis de concentração para partículas crescendo e diminuindo a) Controle por reação na interface b) Difusão rápida ou grande espaçamento entre partículas c) Difusão lenta ou pequeno espaçamento entre partículas. Referência (8)

É possível imaginar diversos mecanismos através dos quais uma reação na interface pode tornar-se a etapa mais lenta. Por exemplo, quando houver uma dificuldade de dissolução de átomos das partículas menores, ou uma barreira para a transferência de átomos para uma partícula maior; se o precipitado for ordenado, é possível haver uma etapa de "busca de lugar" no reticulado; se a interface for coerente, pode ser necessária a movimentação coordenada de átomos para a interface andar (11) ou, alternativamente, pode ser necessária a nucleação e propagação de degraus ("Ledges") (12).

No caso de controle por difusão, supondo-se que os gradientes de concentração não mudem consideravelmente com o tempo, e que os coeficientes de difusão sejam independentes da concentração de soluto, tem-se para a velocidade de crescimento ou dissolução de uma partícula:

$$4 \pi r^2 \frac{dr}{dt} = D \Omega 4 \pi R^2 \frac{dC}{dR}$$

onde $\frac{dC}{dt}$ é o gradiente através de uma esfera de raio R concêntrica com a partícula. Fazendo $R \rightarrow r$

$$\frac{dr}{dt} = -D\Omega \frac{dC}{dr} \qquad \{8\}$$

Supondo que a fração volumétrica de partículas precipitadas seja pequena, o gradiente de concentração estacionário na superfície de uma partícula pode ser aproximado pela solução Zener

$$\left(\frac{dC}{dr}\right)_r = \frac{C^* - Cr}{r}$$

onde C* é a concentração de uma matriz supersaturada considerada infinita e Cr a concentração junto à partícula de raio r. Isto é o mesmo que considerar distância infinita entre as partículas.

Então,

$$\frac{dr}{dt} = -D\Omega \frac{(C^* - Cr)}{r} \qquad \{9\}$$

No caso da passagem de material através da interface ser a etapa mais lenta, ter-se-á:

$$\frac{dr}{dt} = -K\,\Omega\,(C^* - C_r) \qquad \{10\}$$

onde K é a constante cinética da reação.

Então, juntando {9} e {10} temos uma expressão geral:

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{K.D.\,\Omega.\,(C^* - C_r)}{K.r + D} \qquad \{11\}$$

Se $K.r >> D$ tem-se controle por difusão e tem-se a equação{9}. Se pelo contrário, $D >> K.r$, então a transformação é controlada pela reação na interface resultando a equação {10}. Se K.r e D têm a mesma ordem de grandeza,tem-se controle misto.

Para integrar esta equação é necessário supor ainda que:

a) a variação de C* devida ao aumento de r* é desprezível.

b) o número total de átomos das partículas e portanto a fração volumétrica de partículas, permanece constante, o que é expresso pela equação da conservação:

$$4\,\pi\,\Sigma\,r_i^2 \left(\frac{dri}{dt}\right) = 0 \qquad \{12\}$$

Com a somatória se estendendo a todas partículas i do sistema.

Para o caso de controle por interface, então, combinando a equação de Gibbs-Thompson {6} com as equações {10} e {12} tem-se:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{2K\,\gamma\Omega^2 Co}{RT} \left[\frac{\Sigma\,ri}{\Sigma\,r_i^2} = \frac{1}{r}\right] \qquad \{13\}$$

mas $\frac{\Sigma\ ri}{\Sigma\ r_i^2} = r^*$, então a equação {13} pode ser reescrita:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{2K\gamma\ \Omega^2 Co}{RT}\left(\frac{1}{r^*} - \frac{1}{r}\right) \qquad \{14\}$$

análogamente, para controle por difusão, usando as equações {6}, {9} e {12}, ter-se-á a equação:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{\gamma\ CoD\Omega^2}{R.T.r}\left(\frac{1}{r^*} - \frac{1}{r}\right) \qquad \{15\}$$

Para se descrever o sistema é necessário, ainda, uma função distribuição de tamanhos f(r,t) tal que f(r,t).dr é o número de partículas no tempo t que tem raios entre r e r + dr. Esta função distribuição de tamanhos deve obedecer a uma equação de continuidade, que é obtida igualando o número de partículas que entram ou saem na classe de tamanhos r a r + dr, com velocidade de variação da função distribuição multiplicada pela velocidade de crescimento. Isto significa dizer que não ocorre um "efeito pipoca"(13)ou seja, não surgem partículas repentinamente em classes de tamanho. A equação da continuidade é:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial\ (dr/dt).f}{\partial r} = 0 \qquad \{16\}$$

Resolver os sistemas de equações diferenciais ({14} e {16}) e ({15} e {16}) não é uma operação trivial. Soluções detalhadas são apresentadas nos trabalhos de Lisfhitz e Slyozov (3) e Wagner (4), que utilizaram uma expansão da equação de Gibbs-Thompson em séries de Taylor, apenas até o termo linear.

Os resultados da integração para controle por interface são as equações:

$$\bar{r}^{*2}\ (t) - \bar{r}^*(0)^{\ 2} = \left(\frac{KCo\gamma\ \Omega^{\ 2}}{RT}\right).t \qquad \{17\}$$

Para o raio crítico r*, que além disso relaciona-se com a média aritmética dos raios de partículas $\bar{r}$ por $\bar{r} = (8/9).r^*$ e para a função distribuição:

$$f(\rho,t) \propto \frac{\rho}{(2-\rho)^5} \exp\left(\frac{-3\rho}{2-\rho}\right) \quad \text{para } 0<\rho<2 \quad \text{para } \rho>2 \qquad \{18\}$$

e

$$f(\rho,t) = 0$$

onde $\rho = \frac{r}{r^*}$

Enquanto que para controle por difusão obtém-se

$r^* = \bar{r}$ e as equações:

$$\bar{r}(t)^3 - \bar{r}(o)^3 = \left(\frac{8\,\gamma\,CoD\Omega^2}{9RT}\right).t \qquad \{19\}$$

e para a função distribuição:

$$f(\rho,t) \quad \left(\frac{3}{3+\rho}\right)^{7/3}\left(\frac{3/2}{3/2-\rho}\right) \quad \exp\left(\frac{\rho}{3/2-\rho}\right) \quad \text{para } 0<\rho<\frac{3}{2}$$

$$f(\rho,t) = 0 \text{ para } 3/2 \qquad \{20\}$$

onde $\rho = \frac{r}{\bar{r}}$

Um dos resultados mais importantes desta integração é que qualquer que seja a distribuição inicial, existe apenas uma solução estável para a distribuição em cada caso (controle por interface ou por difusão), correspondentes às curvas de distribuição da figura 2.

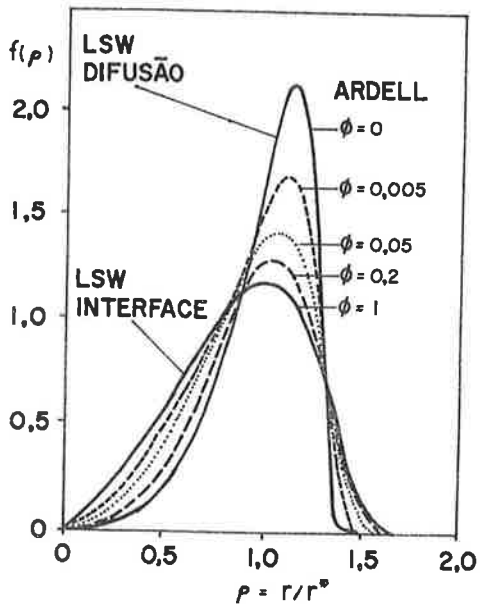


Fig. 2 - Curvas de distribuição de tamanhos de precipitados para as teorias LSW para controle por difusão e interface e para a teoria de Ardell sôbre o efeito da fração volumétrica Ø.

As curvas de distribuição obtidas por Lifshitz - Slyozov e Wagner apresentam ainda um tamanho máximo, igual a 2r* no caso de controle por reação na interface e 1,5 r* no caso de controle por difusão.

Wagner (4) obteve ainda equações para o número total de precipitados por unidade de volume Nv(t), (supondo constância da fração volumétrica Vv):

$$\frac{Nv(t)}{Nv(o)} = \left[\frac{\bar{r}\ (t)}{\bar{r}\ (o)} \right]^{-3} \qquad \{21\}$$

ou, o que é equivalente, para pequenas diferenças de tamanho entre partículas:

$$Nv^{(t)} \cong \frac{Vv}{1,18\pi} \left[\frac{\gamma \Omega^2}{RT} DCo \right]^{-1} . t^{-1} \qquad \{22\}$$

para controle por difusão, e

$$Nv^{(t)} = \frac{Vv}{1,27\pi} \left[\frac{\gamma\, \Omega^2\, CoK}{RT} \right]^{-\frac{2}{3}} . t^{-\frac{2}{3}} \qquad \{23\}$$

para controle por interface. Estes resultados valem, uma vez obtido um regime estacionário, onde o crescimento é apenas de escala de tamanho. Segundo Wagner (4), partindo-se inicialmente de uma distribuição Gaussiana estreita de tamanhos de partículas, atinge-se o regime estacionário somente para tempos $t \geq \tau$ onde é a constante

$$\tau = \frac{r_o^2\ RT}{2\gamma\, \Omega^2\, Co} \left(\frac{K.\bar{r}o + D}{K.D.} \right) \qquad \{24\}$$

portanto vê-se que para controle por difusão $\tau \propto \bar{r}_o^{\,3}$ e para controle por interface $\tau \propto \bar{r}o^{2}$.

Efeito da fração volumétrica

Quando o controle é estritamente por reação na interface a velocidade de crescimento deve ser independente da fração volumétrica, pelo menos até que as partículas se toquem. No caso de controle por difusão volumétrica, por outro lado, um dos principais pressupostos da teoria de L.S.W. é a de que os campos de difusão ao redor das partículas não se sobrepõem, ou seja a fração volumétrica é muito pequena. Para levar em conta o efeito de frações volumétricas maiores, diversos trabalhos teóricos propuseram modificações na teoria L.S.W. (14), (15), (16), (17). Estas teorias em geral partem da equação da velocidade de crescimento, equação {15}, modificada para introduzir uma distância R* na qual a concentração atinge o valor médio C*.

Para o cálculo da distância R* foram tentadas diversas aproximações: Asimow (14) relacionou R* com a esfera de influência média por partícula, dada por $R^* = \left[3/4\ \pi\ Nv^{(t)}\right]^{1/3}$ {25}

Recentemente, Hunderi e Rym (15) construiram um algoritmo para resolver numericamente um modelo análogo ao de Asimow. Heckel (16) considerou que cada precipitado está cercado por partículas das diferentes classes de tamanho, em número, escolhidos de forma a que todas tenham a mesma frequência relativa. O caminho mínimo de difusão é então calculado e obtém-se uma expressão para $\frac{dri}{dt}$ relacionada com a distribuição obtida experimentalmente, a qual não fornece uma solução analítica, mas pode ser computada numericamente.

Sarian e Weart (17), utilizando algumas aproximações grosseiras e usando um tratamento análogo ao de Asimow, encontraram uma lei de crescimento análoga à equação {19}, mas a constante de velocidade multiplicada por um fator dependente de Vv.

O mais elaborado modelo deste tipo é de Ardell (18), que encontrou uma relação entre o raio da região de interação R

e a fração volumétrica Vv.

Ardell supôs que cada partícula estivesse envolvida por um poliedro com lados a meio caminho entre as superfícies de partículas vizinhas (região de Dirichtlet) e tentou obter a esfera equivalente a este poliedro. Como não se conhece solução para este problema, Ardell aproximou R* pela metade da distância entre partículas médias. A partir deste resultado ele resolveu análogamente à teoria de L.S.W., obtendo uma dependência cúbica do raio médio em relação ao tempo, análoga a equação {19} a menos da constante de velocidade multiplicada por um fator $\overline{\Sigma}(Vv)$.

A figura 3 apresenta um esquema dos modelos para interação de partículas.

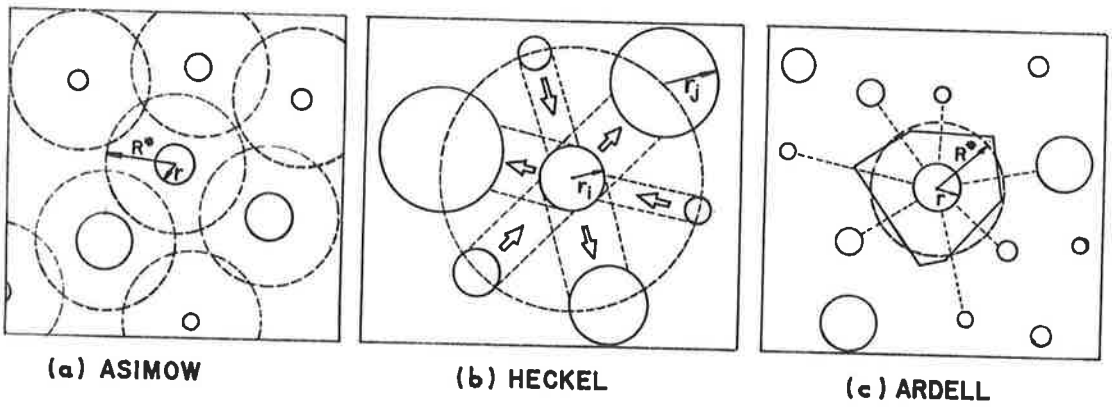


Fig. 3 - Modelos de interação entre os campos de difusão das partículas durante o crescimento competitivo. Referência (8)

A teoria de Ardell, conhecida como M.L.S.W. (Modified Lifshitz - Slyozov - Wagner) apresentou alguns resultados interessantes: Para Vv = 1, isto é, uma só fase, (de significado físico obscuro) o método de Ardell obteve uma distribuição análoga à obtida por Wagner para controle por interface.

Com pequenos Vvs a teoria M.L.S.W. já apresenta grandes variações na constante de velocidade, o que parece não corresponder a resultados experimentais (18). No entanto, o alargamento da curva de distribuição de tamanhos com o aumento de Vv, previsto por Ardell, tem sido verificado sistematicamente (8).

Weins e Cahn (19) estudaram o efeito das partículas vizinhas mais próximas na velocidade de crescimento de partículas, considerando uma distribuição heterogênea no espaço. Eles supuseram a aproximação de Zener para obter a função concentração (distância infinita entre partículas). Em seguida, introduziram a perturbação local causada pela presença de outras partículas na vizinhança. A nova função concentração pode ser descrita pela função concentração para uma partícula isolada, mais a função perturbação que depende do tamanho e posição das outras partículas do sistema. Supondo que as perturbações locais não afetem a concentração média de soluto, a função perturbação será zero quando se leva em conta todas as partículas do sistema. Ter-se-á então, uma equação cinética com dois termos, um igual ao da teoria LSW e o outro dependente da vizinhança. A teoria de Weins e Cahn não leva ainda a uma equação cinética geral (que envolveria problemas estatísticos ainda não resolvidos), mas apenas a soluções para a velocidade de crescimento de uma dada partícula.

Recentemente Braislford e Wynblatt (20) elaboraram um estudo teórico sôbre o crescimento competitivo levando em conta a fração volumétrica, mas evitando totalmente os problemas encontrados pelas teorias descritas anteriormente, através da substituição da vizinhança da partícula que está sendo estudada por meio contínuo que tem uma taxa constante de perda e de ganho de átomos de soluto. Com isto é realizada a média das perdas e

ganhos de todas as partículas, antes de calcular a equação cinética, que é depois calculada de forma análoga à teoria L.S.W.

Brailsford e Wynblatt consideraram todas as teorias do tipo da de Ardell inconsistentes, por que supõem apenas uma partícula no interior da esfera de influência R*. No seu tratamento eles conseguem levar em conta uma esfera de influência infinita, e avaliam o efeito de todas as partículas simultaneamente. Os resultados obtidos foram ainda uma relação linear de $\bar{r}^3$ com o tempo mas com uma influência bem menor da fração volumétrica na constante de velocidade, como mostra a figura 4 e portanto muito próximos dos resultados experimentais encontrados na literatura (21).

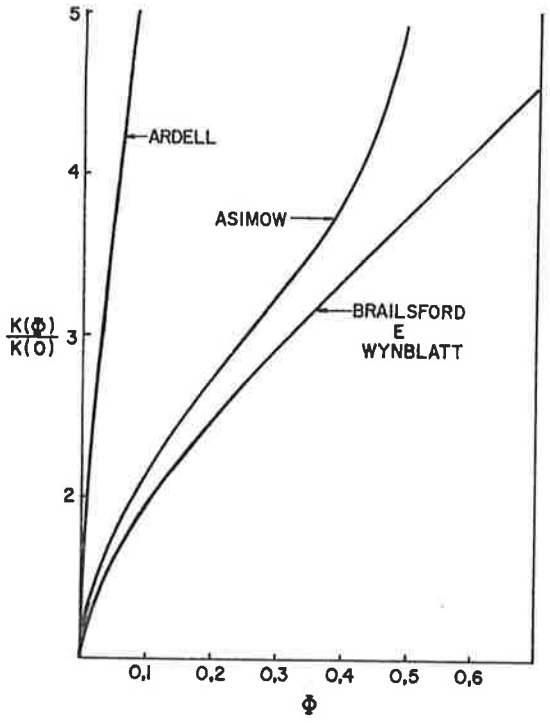


Fig. 4 - Efeito da fração volumétrica na constante da equação {19}. Referência (20)

Todos os trabalhos citados acima estudaram a interação dos campos de difusão de partículas, ou interação "mole", sem levar em conta a possibilidade de haver encontros diretos entre partículas, ou interação "dura". Lifshitz e Slyozov (3) no seu trabalho original tentaram introduzir uma função "probabilidade de encontro", através de um esquema iterativo em termos de ordem crescente de probabilidade de encontro ou equivalentemente, crescente fração volumétrica. Nas menores ordens de iteração, L.S. encontraram ainda uma lei cinética com $\bar{r}^3 \propto t$, mas com outra constante de velocidade; um resultado interessante é que a curva de distribuição passa a não ter um corte com $r = 1{,}5\ \bar{r}$, mas desenvolve uma "cauda", estendendo-se até $r = 3\ \bar{r}$.

Davies, Nash e Stevens (21) em 1980 desenvolveram um programa de computador para testar o esquema iterativo de L.S. O esquema pressupõe que duas partículas que se encontram coalescem* instantaneamente, formando uma partícula com o volume igual à soma do volume das outras duas. Com isto, a equação da continuidade {16} é modificada pela introdução de um termo chamado integral de encontros, que relaciona o número de partículas, por unidade de tempo, que entram na

---

(*) O termo coalescência é utilizado na língua portuguesa para descrever "o fenômeno de crescimento de uma gotícula de líquido, pela incorporação a sua massa, de outras gotículas com as quais entra em contato" (Novo Dicionário Aurélio). Em inglês o sentido de "coalesce" é o mesmo (The Concise Oxford Dictionary). No entanto, o termo "coalescence events" aparece na literatura (20) e (21) designando o encontro entre precipitados formando um precipitado maior. Se esta nomeclatura passar a ser utilizada na literatura internacional, não seria conveniente que em língua portuguesa se continuasse a utilizar "coalescimento" como sinônimo de crescimento competitivo em geral. Por este motivo, utiliza-se neste trabalho, o termo coalescência para designar os encontros entre precipitados, e evita-se o uso de coalescimento.

classe de tamanho r até r + dr através de encontros entre partículas das classes r' e r - r' dividido por dois, subtraído do número de partículas que saem das classes de r até r' devido a encontros entre partículas de tamanhos r e r'. Os resultados, conhecidos como L.S.E.M. (Lifshitz - Slyozov Encounter Modified Theory) implicam em uma grande alteração da forma das curvas de distribuição relativas que se tornam achatadas, mais simétricas e com um alargamento da faixa possível de tamanhos de partículas (figura 5).

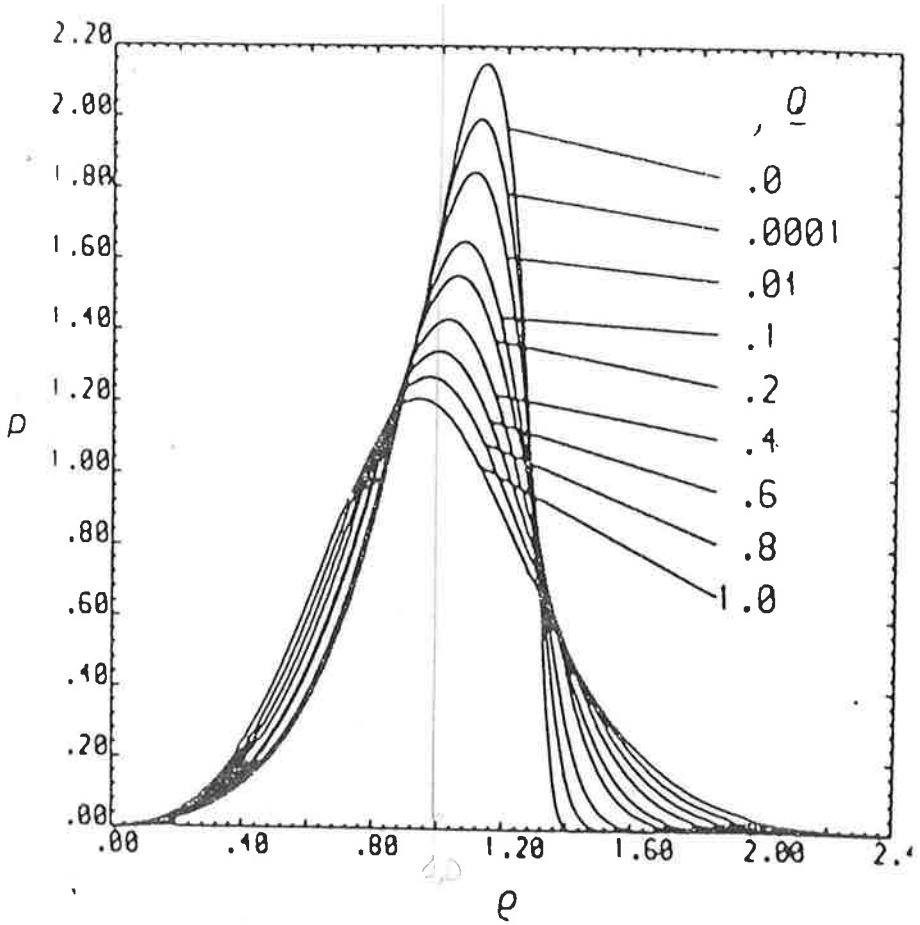


Fig. 5 - Curvas de distribuição de tamanhos de precipitados durante crescimento competitivo, segundo a teoria L.S.W. modificada para levar em conta os encontros. Referência (21).

As equações cinéticas obtidas prevêem, ainda, uma variação da constante cinética de 1:3 apenas, em toda a faixa de frações volumétricas contra uma variação de 1:6 na teoria M.L.S.W. de Ardell (18). Estes resultados estão bem mais próximos dos resultados experimentais da literatura (8).

Uma avaliação crítica das modificações à teoria do crescimento competitivo que levam em conta a interação entre precipitados permite concluir que houve um amadurecimento desta teoria, culminando na modificação proposta por Brailsford e Wynblatt (20), a qual no entanto, ainda exclue o efeito de encontros (que eles chamam de eventos de coalescência de partículas).

Um próximo avanço teórico provavelmente será uma modificação do modelo de Blailsford e Wynblatt para levar em conta o efeito de encontros.

Difusão em outras geometrias

Diversos pesquisadores construiram modelos para o caso de uma dispersão de precipitados em contornos de grão, em uma situação em que a etapa controladora da reação é a difusão ao longo de contornos de grão. As leis cinéticas obtidas por Speight (22), Geguzin, Kaganovsky e Slyozov (23) e Kirchner (24) prevêem uma relação linear entre $\bar{r}^4$ e t, e uma constante cinética contendo o coeficiente de difusão ao longo do contorno e outros parâmetros.

Kreye (25), em trabalho qualitativo, sugeriu que quando a etapa controladora for a difusão ao longo de discordâncias, obtém-se uma lei tipo $\bar{r}^5 \propto t$, e inicialmente uma distribuição bimodal de tamanhos, que evolui com os tempos longos para uma distribuição do tipo L.S.W.

Ardell (26) mostrou que para partículas em contornos de grande ângulo, o tamanho médio das partículas varia com $t^{1/4}$

para tempos longos. Para partículas em contornos de pequeno ângulo, supondo controle pela difusão ao longo de discordâncias, Ardell verificou que, quando o raio médio das partículas é maior que o espaçamento entre as discordâncias obtém-se uma relação linear do raio médio, com $t^{1/4}$, ao passo que, quando o espaçamento entre discordâncias é maior que o raio médio, tem-se uma relação deste com $t^{1/5}$.

Pode-se imaginar então, no crescimento competitivo de partículas em contornos de pequeno ângulo, que ocorra uma transição de uma lei cinética com $\bar{r}^5 \propto t$ para $\bar{r}^4 \propto t$, com o crescimento das partículas. Ardell aplicou ainda sua teoria MLSW para o efeito da fração volumétrica no crescimento competitivo de partículas em contornos de grão, obtendo resultado análogo ao obtido para partículas na matriz.

Este assunto foi objeto de uma revisão recente (1982) realizada por Vengrenovitch (10), que mostrou que as equações cinéticas podem ser generalizadas por uma lei de tipo $\bar{r}^n - \bar{r}(o)^n = kT$, e as distribuições de tamanhos obtidas com n crescentes são progressivamente mais estreitas, com um máximo dado pela relação $\frac{r \text{ máximo}}{r^*} = \frac{n}{n-1}$.

Deve-se mencionar ainda, que o tratamento dado por Hillert (27) para o crescimento de grão, em materiais monofásicos leva a uma lei do tipo $\bar{D}^2 - \bar{D}o^2 = kt$, e uma função distribuição de tamanhos de grãos análoga à obtida por Wagner para o caso de controle por reação no crescimento competitivo. Resultados análogos foram obtidos ainda por Falleiros (28), que verificando a existência de uma relação linear $\bar{D}^3$ com o tempo para crescimento de grão de ligas duplex com controle por difusão pelo volume do cristal, e uma relação linear de $\bar{D}^4$ com t para crescimento de grão de ligas duplex com controle por difusão pelos contornos de grão, propôs uma abordagem unificada para as equações cinéticas.

Estas leis são casos particulares das "Leis de Escala

de Crescimento" propostas por Herring (58)(59) para fenômenos de mudança de forma, motivada pela capilaridade.

Outras abordagens ao problema

Embora, até hoje, apenas as abordagens do tipo LSW tenham sido bem sucedidas na descrição do fenômeno do crescimento competitivo, outras abordagens já foram tentadas.

P.Régnier (29) utilizando um formalismo análogo ao da Eletrostática, (teoria de campos com potenciais escalares) exprimiu a concentração de soluto na matriz em função dos potenciais criados por fontes e sumidouros pontuais de matéria.

Iswaram e Keppler (13) desenvolveram uma abordagem geométrica, que ignora em grande parte o problema físico do crescimento competitivo. Eles representam a distribuição de tamanhos de partículas dispersas em um sistema por um ponto único em um espaço multidimensional, cujos valores de coordenadas são os tamanhos individuais de partículas. O caminho de evolução microestrutural é então representado pela movimentação deste ponto através do espaço de tamanhos de partículas. Iswaram e Keppler, obtiveram uma equação geométrica de forma.

$$r = \alpha \frac{(r^2 - r)}{r^*} .$$

Para testar esta equação eles sugerem que os pesquisadores passem a apresentar seus dados experimentais de crescimento competitivo, na forma proposta por De Hoff (30) chamada de "Growth Path Envelope Analysis" , que permite calcular os valores de $\dot{r} = \frac{dr}{dt}$ para diferentes tamanhos de partículas a partir da distribuição, e portanto, testar a equação cinética diretamente na sua forma diferencial.

Estudos experimentais

Revisões recentes (7), (8) e (9) mostram que tem sido publicado grande número de estudos experimentais sobre o assunto. Em sistemas sólido-sólido a maioria dos resultados fornece cinética de tipo cúbica ($\bar{r}^3 \propto t$), mesmo onde não se aplicam as condições da teoria L.S.W., (grandes frações volumétricas, soluções sólidas não ideais, formas dos precipitados não esféricos, etc.). As distribuições de tamanhos de partículas medidas, sempre se apresentaram mais largas do que a função distribuição da teoria de L.S.W. para controle por difusão, mesmo quando se pode provar a existência de um estado estacionário. A dependência da largura da distribuição em relação à fração volumétrica é muito menor do que a prevista na teoria de Ardell (18), assim como a dependência do coeficiente da equação cinética. Os resultados da literatura estão mais próximos das dependências encontradas por Davies et all (21) e Brailsford e Wynblatt (20).

Encontra-se na literatura leis cinéticas com relações quadráticas, (tipo $\bar{r}^2 \propto t$) mais frequentemente no crescimento de partículas numa matriz líquida (8) (17). As energias de interface obtidas a partir de medidas de crescimento competitivo, em geral, apresentam erros consideráveis (31)(32). No entanto, as energias de ativação obtidas no caso de controle por difusão,em geral, são bem próximas da energia de ativação para difusão volumétrica (32) (33).

FORMA DE EQUILÍBRIO DE UM CRISTAL

A variação do potencial químico de soluto junto a interface partícula/matriz, em uma dispersão de partículas, em função do raio de curvatura (equação {6}) causa dois efeitos importantes para este trabalho.

O primeiro efeito, atua na distribuição de partículas.

Trata-se do crescimento das partículas maiores a custa das menores, levando ao crescimento competitivo, descrito no capítulo anterior.

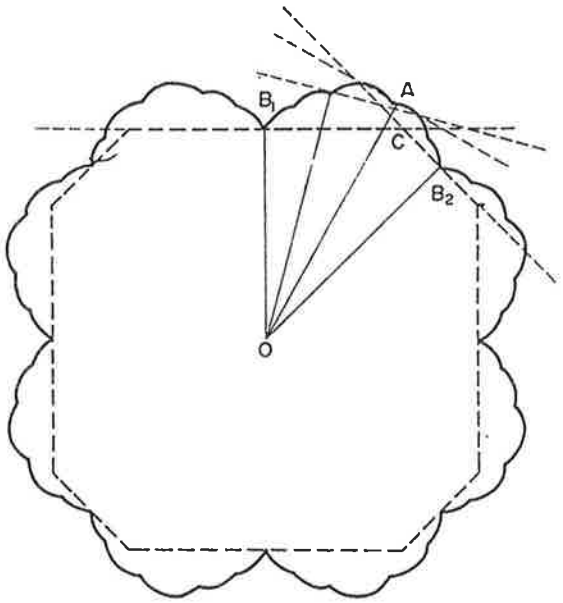
O segundo efeito, atua em cada partícula considerada isoladamente. Qualquer precipitado que por razões cinéticas tenha diferentes raios de curvatura (com forma de lamela, bastão, cilindro, elipsóide, etc.), e tenha γ isotrópico, terá átomos com potencial químico diferentes, em regiões com diferente raios de curvatura. Isto provoca um fluxo de difusão das regiões com menor raio para as regiões com maior raio, até que o precipitado tenha a mesma curvatura em todas as direções. Este fenômeno é chamado de esferoidização.

O efeito da anisotropia da energia de interface

Quando a energia de superfície γ da interface entre um precipitado e a matriz é isotrópica, o precipitado tende a ter a mesma curvatura em todas as direções. Quando, porém γ' varia com a direção, o raio da curvatura deve tender a variar ponto por ponto. A forma que fornece o menor valor para a energia de superfície total é chamada de forma de equilíbrio do cristal, e corresponde à mínima energia livre associada a superfície $Gs = \int \gamma ids$.

A questão da forma de equilíbrio do cristal foi colocada por Gibbs (34). Ele sugeriu que o núcleo de uma nova fase precipitada em uma matriz supersaturada deveria ter a forma de equilíbrio, de modo a minimizar a principal barreira para a nucleação, que é o trabalho necessário para a criação de novas interfaces. A forma de equilíbrio é descrita mais explicitamente pelo teorema de Wulff (35), o qual afirma que dentro de um cristal com a forma de equilíbrio, existe um ponto tal que a distância deste ponto a qualquer elemento da superfície, na direção normal ao elemento de superfície, é proporcional à energia livre de superfície deste elemento. Este ponto coincide com o centro de simetria ou centro de inversão, em cristais de simetria simples (36), como a maioria dos cristais metálicos.

Para se obter a forma de equilíbrio segundo Wulff, constrói-se o diagrama polar das energias de superfície em função da orientação do contorno (" γ plot"), e traça-se o plano normal ao vetor em cada ponto do diagrama, como se vê na figura 6.



——— Diagrama polar das energias de superfície

- - - - - Amostras de planos normais aos vetores raios

— — — Poliedro de equilíbrio

Fig.6 - Diagrama polar de energias de superfície e o seu uso na construção de Wulff. Referência (36).

A forma de equilíbrio é geometricamente semelhante à figura que tem por contornos todas as partes dos planos que podem ser alcançados a partir da origem, sem cruzar nenhum outro plano (37).

Origem da anisotropia das energias de interface

Quando se tem uma partícula de uma segunda fase imersa em uma matriz cristalina, existem orientações relativas entre os cristais da partícula e da matriz em que certas direções apresentam melhor ajuste. Para cada orientação relativa entre os reticulados, tem-se um diagrama polar das energias de superfície diferentes. Em certas orientações, o diagrama polar das energias de superfície pode apresentar mínimos pronunciados (ou "cúspides") em direções cristalográficas definidas, que correspondem a facetas na forma de equilíbrio. Em geral, se a partícula é originária de uma precipitação a partir de matriz supersaturada, as relações de orientação entre os reticulados são impostas durante a nucleação, pois se prevê que o reticulado do núcleo tenha relações de orientação com o substrato ou a matriz, de forma a tornar mínima a energia total de interface.

O tipo de interface pode mudar durante processos de crescimento. Deformação e recristalização de agregados de duas fases certamente alteram as interfaces (38)

A forma de equilíbrio será poliédrica quando as cúspides do diagrama polar de energias de interfaces forem tão pronunciadas que não exista uma esfera passando pela origem e tangente ao diagrama polar, contida no interior de todas as cúspides. Se, por outro lado, as cúspides forem tão pequenas que as esferas tangentes ao diagrama polar e passando pela origem forem interceptadas pelo diagram polar de energias de interfaces, a forma de equilíbrio irá conter pequenas regiões planas correspondentes às cúspides, ligadas por regiões arredondadas, sem

arestas ou vértices (36) como se observa na figura 7.

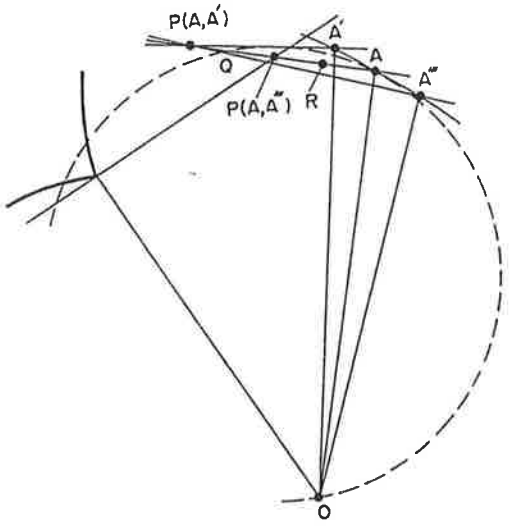


Fig. 7 - Ilustração do uso da construção de Wulff para obtenção da forma de equilíbrio. A linha grossa mostra uma porção do diagrama polar de energias de superfície, e o circulo pontilhado é uma secção da esfera que passa pelo centro O e é tangente ao diagrama polar em A. Referência (36)

No caso mais geral, quando os reticulados dos precipitados e da matriz são diferentes entre si, mesmo quando os reticulados estiverem orientados favoravelmente, apenas algumas direções de interfaces terão baixa energia. Esta é uma das origens dos planos de hábito em precipitação no estado sólido.

Quando precipitados e matriz têm o mesmo tipo de reticulado, pequeno desajuste nos parâmetros cristalinos, e os reticulados com orientação favorável, as interfaces serão de baixa energia em qualquer direção. Este é o caso dos precipitados que têm relações de orientação tipo cubo-cubo, como a fase γ' precipitada em matriz γ de ligas de Ni, Co e Fe (39), cúbicas de face centrada e as fases γ em β Cu-Zn e γ_2 em β Cu-Al cúbicas de corpo centrado.

A forma de equilíbrio de precipitados de γ em matriz β' ordenada, em temperaturas na faixa de 300ºC a 500ºC, foi determinada por Stephens e Purdy (40) como mostrado na figura 8.

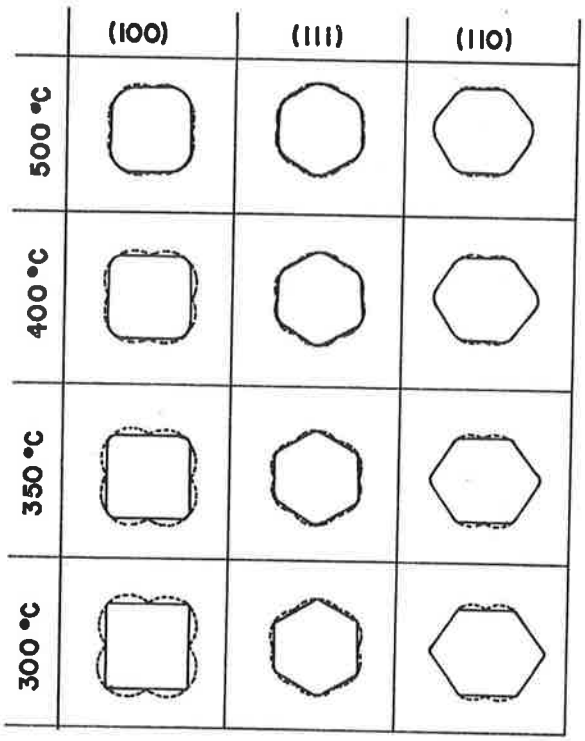


Fig. 8 - Forma de equilíbrio de precipitados de fase γ em matriz β' Cu-Zn, em diversas temperaturas, como determinado por Stephens e Purdy (40). As linhas cheias correspondem à forma de equilíbrio, as linhas pontilhadas correspondem ao diagrama polar das energias de interface.

Stephens e Purdy determinaram a forma de equilíbrio após equilibrar ligas β'/γ nas temperaturas indicadas, por cerca de 500 horas.

A orientação da matriz foi determinada usando a técnica de microdifração de Kossel, e medidos os raios de curvatura entre facetas adjacentes de orientação {110}. A forma de equilíbrio encontrada é semelhante à de um dodecaedro, com facetas unidas por cantos arredondados. Quanto maior a temperatura, maior a relação raio do canto/raio do precipitado, e a forma de equilíbrio se aproxima da esfera. Stephens e Purdy, estimaram teoricamente os vários componentes da energia de interface, concluindo que o termo estrutural, relacionado com as discordâncias na interface era quase completamente isotrópico. A anisotropia da energia livre de interface, portanto, estaria relacionada com a anisotropia do componente químico. Este componente químico teria um valor significativo em relação ao componente estrutural, apenas quando a fase matriz fosse ordenada.

Energia de interface e crescimento competitivo

A relação de Gibbs-Thompson foi generalizada por Johnson (37) para o caso de uma partícula facetada (poliédrica) correspondente à forma de equilíbrio com energia de superfície anisotrópica. Johnson definiu $\vec{n}$ como sendo o vetor unitário normal a um elemento de superfície dS de um cristal em cada ponto. Em um cristal com a forma de equilíbrio, e que tenha um centro de simetria, Johnson definiu $r(\vec{n})$ como sendo o vetor que a partir do centro de simetria traça a superfície do corpo de equilíbrio, e $x(\vec{n}) = r(\vec{n}).\vec{n}$ como sendo a distância escalar de um elemento de superfície até o centro de simetria, na direção normal ao elemento (direção $\vec{n}$). Então pelo teorema de Wulff, $\gamma(\vec{n})$ = constante. $x(\vec{n})$ ou seja $\dfrac{\gamma(\vec{n})}{x(\vec{n})}$ = constante.

Supondo que na direção $\vec{n}_o$ seja conhecido $\gamma(\vec{n}_o) = \gamma_o$, e $x(\vec{n}_o) = x_o$

então $\gamma(\vec{n}) = \frac{\gamma_o}{x_o} x(\vec{n}) = \frac{x_o}{x_o} r(\vec{n}).\vec{n}$ para todas as orientações $\vec{n}$ que ocorrem em um corpo de equilíbrio.

A expressão final de Johnson generalizando a equação de Gibbs-Thompson em qualquer ponto da interface, de forma análoga à obtida no capítulo anterior e válida para um cristal na forma de equilíbrio que tenha um centro de simetria, é:

$$\mu(\vec{n}) - \mu(\infty) = 2 \frac{\gamma(\vec{n})\,\Omega}{x(\vec{n})} = \frac{2\gamma_o\,\Omega}{x_o} \qquad \{26\}$$

para todas as direções $\vec{n}$; e nas condições em que ΔC for pequeno suficiente para que $\Delta C = \frac{(\mu - \mu_\ell)}{KT} C_o$ é:

$$\Delta C = \frac{2\Omega\, C_o}{RT} \frac{\gamma(\vec{n})}{x(\vec{n})} = \frac{2\Omega\, C_o}{RT} \cdot \frac{\gamma_o}{x_o} \qquad \{27\}$$

A teoria L.S.W., para crescimento competitivo de partículas parte da equação de Gibbs-Thompson (3), considerando as partículas esféricas. Para resolver o problema do crescimento competitivo quando as partículas não são esféricas, foram utilizadas diferentes estratégias. Uma primeira foi utilizar a equação de Gibbs-Thompson para a média dos $x(n)$, $\bar{x}$, que estaria relacionada com uma energia de interface média $\bar{\gamma}$. Neste caso a equação reduz-se a $\Delta C = \frac{2\Omega\, C_o}{RT} \cdot \frac{\bar{\gamma}}{\bar{x}}$. Esta estratégia aplica-se a formas próximas à esfera. Para formas mais complicadas, torna-se necessário calcular uma nova forma da equação de Gibbs-Thompson. Um exemplo deste tipo de cálculo foi realizado por Speich e Oriani (31) ao estudarem o crescimento competitivo de precipitados de cobre em uma matriz de ferro alfa . Os precipitados de cobre apresentam uma grande anisotropia de energia de interface, o que dá origem a precipitados com forma de bastonetes cilíndricos de comprimento ℓ com calotas esféricas de raio r nas pontas. Esta forma corresponde a um diagrama polar de energias

de interface como mostra a figura 9.

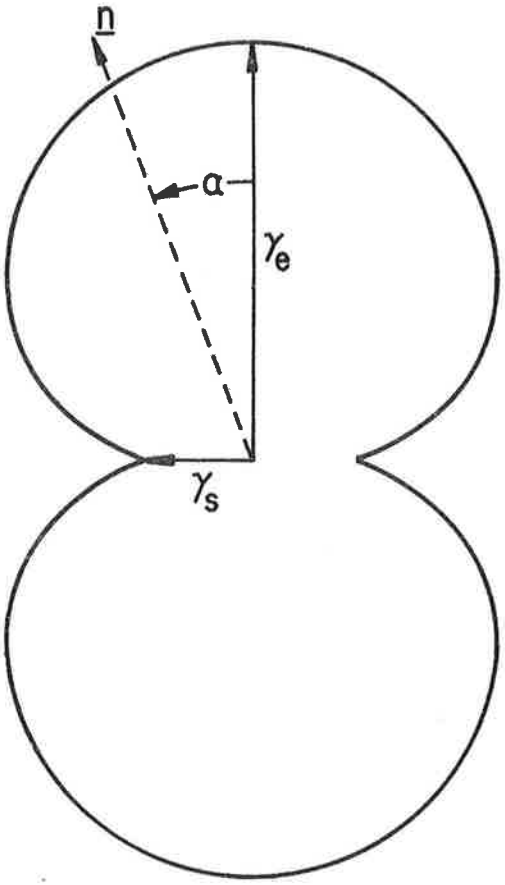


Fig. 9 - Diagrama Polar das Energias de Interfaces para precipitados de cobre em ∝ ferro. Referência (31)

onde $\frac{\gamma s}{r} = \frac{\gamma e}{\ell} = \frac{\gamma(\vec{n})}{x(\vec{n})}$; Speich e Oriani mostraram que

$$\frac{\gamma}{\gamma e} = \frac{(\ell/2 - r)(\cos\alpha + r)}{\ell/2}$$

e deduziram para a equação

Gibbs-Thompson a expressão:

$$Cr = Co\left[1 + \frac{2\Omega \cdot \gamma e \cdot C_{Fe\ \alpha}}{(C_{cu\beta} - C_{cu\alpha})\ (\ell/2r)\ r.RT}\right]$$

o que finalmente

forneceu para a equação cinética de crescimento competitivo:

$$\bar{r}(t) = \left[\bar{r}(o)^3 + \frac{8C_{Fe\alpha} \cdot \gamma_e D \cdot C_o \Omega^2 \cdot t}{9(C_{Cu\beta} - C_{Cu\alpha})\ell/2r\ell n\ (\ell/r)RT} \right]^{1/3}$$

Boyd e Nicholson (33) estudando o crescimento competitivo de precipitados θ'' e θ' em Al-Cu, propuseram uma solução muito simples. A equação de Gibbs-Thompson generalizada por Johnson (37), equação {27}fornece

$$\Delta C = \frac{2\gamma\ (\vec{n})\ Co.\Omega}{x\ (\vec{n})\ RT}$$ para qualquer direção n em partícula contendo um centro de simetria. Basta portanto medir a dimensão do precipitado sempre na mesma direção $\vec{n}$, e medir ou calcular a energia de interface na direção $\vec{n} = \gamma(\vec{n})$.

Boyd e Nicholson passaram, então, a medir sempre o raio da face plana dos precipitados, que tem forma do disco, e a considerar a energia da interface da superfície periférica do disco. Com isto, as equações de cinética se reduziram à da teoria L.S.W., com $\bar{r}$ sendo o raio médio das faces planas dos discos e γ a energia de interface da superfície periférica (borda) dos discos.

Ferrante e Doherty (41), estudando o crescimento competitivo em precipitados de Ag_2Al, com forma de discos, utilizaram duas equações; uma para as faces planas e a outra para as bordas (superfície periférica do disco). As equações são ainda mais complicadas devido ao fato de os precipitados não estarem na forma de equilíbrio, apresentando diferentes mobilidades da interface nas bordas e nas faces, o que os levou a postular crescimento por degraus ("ledges") nas faces planas.

DETERMINAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DE PARTÍCULAS EM UM MATERIAL OPACO ATRAVÉS DE MEDIDAS EM UMA SECÇÃO POLIDA

A determinação da distribuição de tamanhos de partículas embebidas em uma matriz não transparente, envolve inicialmente a observação direta da estrutura. Esta observação pode ser feita por microscopia ótica ou eletrônica de uma secção polida e convenientemente atacada. Podem ser utilizadas ainda, várias outras técnicas, tais como Microscopia Eletrônica de Transmissão (M.E.T.) de lâminas finas; M.E.T. de réplicas com ou sem extração de precipitados; Microscopia Eletrônica de Varredura (M.E.V.) realizada após ataque profundo, dissolução total da matriz e observação dos precipitados filtrados, e ainda mais recentemente observação "in situ" do interior de materiais opacos utilizando ondas acústicas ou eletromagnéticas de comprimento de onda longos (infravermelho, microscópio de emissão térmica).

Todas essas técnicas, com a possível exceção das duas últimas, já foram utilizadas para a determinação de distribuição de tamanhos de precipitados.

Este trabalho preocupa-se apenas, com a observação de secções polidas e atacadas, por microscopia ótica ou M.E.V.

Para a determinação da distribuição de tamanhos de partícula no volume através do estudo das secções polidas, é necessário realizar medidas de distribuição de tamanhos na secção. Estas medidas podem ser:

a) Diâmetros (ou outra grandeza linear) de partículas interceptadas pelo plano de polimento.

b) Áreas de partículas interceptadas pelo plano de polimento.

c) Cordas obtidas pela intersecção de uma linha teste de comprimento conhecido, contido no plano de polimento, com as secções das partículas, chamadas habitualmente de interceptos.

As distribuições de diâmetros, áreas ou interceptos obtidas no plano de polimento não são idênticas à distribuição de tamanhos no volume. Isto se deve a:

1. Efeito de Amostragem - A probabilidade de uma partícula ser interceptada pelo plano de polimento varia com o tamanho da partícula.

2. Efeito de Corte - Os diâmetros, áreas ou interceptos de um determinado tamanho pode ser produzidos por partículas deste tamanho, ou ainda pelo seccionamento de partículas maiores, interceptadas fora do centro pelo plano de polimento. Este efeito de corte é chamado por alguns pesquisadores de "problema da salada de tomate" (42)(45).

No caso de partículas não convexas, o problema torna-se muito mais complexo, devido à possibilidade de ocorrer mais de uma secção por partícula. Neste trabalho são consideradas apenas partículas convexas.

Para obter a distribuição volumétrica é necessário construir um algoritmo que, dada uma distribuição no plano de polimento, calcule a distribuição volumétrica, levando em conta os efeitos de corte e de amostragem.

Este problema foi resolvido independentemente por dezenas de pesquisadores em diversos campos (medicina, mineralogia, biologia, metalurgia, concreto armado, plástico), embora nem sempre com igual sucesso como se pode verificar em revisões recentes (42), (43), (44), (45), (46) e (47).

De um modo geral todas as soluções pressupõem distribuições de partículas convexas, com fração volumétrica igual em todas as regiões do volume e com os precipitados distribuidos ao acaso.

A maior parte das soluções supõe ainda partículas esféricas, embora já existam soluções rigorosas para cubos, parale-

lepípedos, elipsóides de revolução, cilindros, tetracaidecaedros, discos e lamelas alternadas (44), (46), (48), (49), (50).

A fração volumétrica pode chegar até a unidade, sendo o problema então idêntico ao da determinação da distribuição de tamanhos de grãos no volume (51).

Para considerar conhecida uma distribuição de tamanhos de partículas, é necessário conhecer o diâmetro médio $\overline{D}$ (média aritmética dos diâmetros), o desvio padrão $\sigma(D)$ (ou a forma da curva de distribuição) e o número total de partículas por unidade de volume Nv (46).

Métodos baseados em distribuição de diâmetros ou áreas

A maior parte dos algoritmos para a obtenção da distribuição no volume usa uma expressão fundamental (52) da Estereologia:

$$Nv.\ \overline{D} = N_A$$

onde N_A é o número de secções de partículas por unidade de área na secção polida.

No caso de partículas não esféricas esta expressão torna-se

$$Nv.\ \overline{H} = N_A$$

onde $\overline{H}$ é conhecida como a altura média, ou diâmetro médio de calibre e é obtida pela média das distâncias entre dois plano paralelos tangentes ao precipitado em lados opostos, fazendo-se estes planos varrerem a superfície da partícula em todas as direções possíveis. No caso da esfera, a altura média $\overline{H}$ reduz-se ao diâmetro.

A expressão {29} é apresentada por Saltikov (46) como

tem sido deduzida por I.L.Mirkin em 1935.

Se se cortar um sistema de partículas de diâmetros iguais entre si, Dj (chamado na literatura de Estereologia de Sistema "Monodisperso") por um plano teste, como se vê na figura 10 ter-se-á uma equação relacionando N_A e N_V :

$$Nv = N_A \left(\frac{1}{Dj}\right) \qquad \{30\}$$

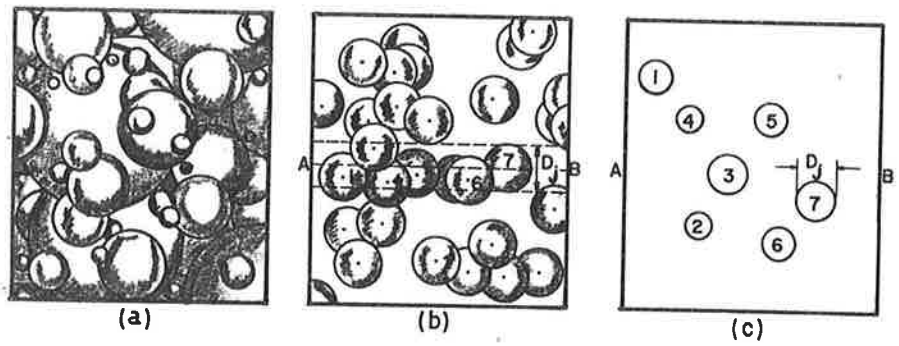


Fig. 10 - a) Sistema Polidisperso; b) Monodisperso; c) Secções circulares resultantes do seccionamento do sistema monodisperso pelo plano AB. Referência (47)

Quando se mede apenas secções de um determinado tamanho, deve-se, levar em conta o fator probabilidade correspondente a esta restrição. Então pode-se escrever:

$$(N_v)_j = \frac{(N_A)_{i,j}}{P_{i,j}} \cdot \left(\frac{1}{Dj}\right) \qquad \{31\}$$

onde $P_{i,j}$ é a probabilidade do plano teste cortar esferas de diâmetro Dj de forma a fornecer secções de tamanho 2 ri e $(N_A)_{i,j}$ é o número de secções de diâmetro 2ri por unidade de área obtido de esferas de diâmetros Dj

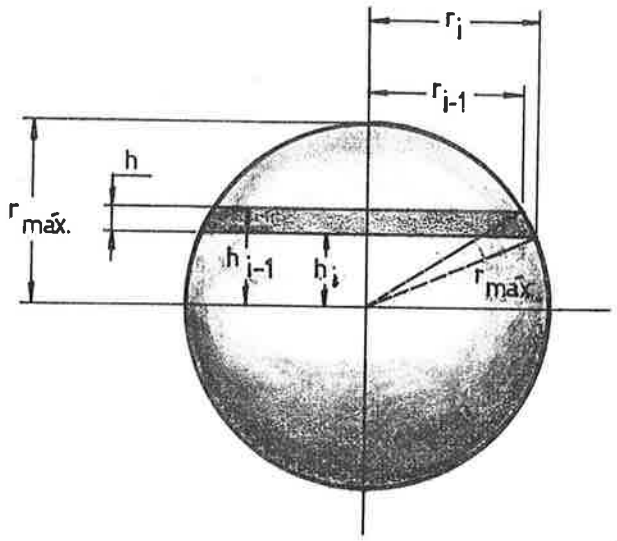


Fig. 11 - Circunferência de raio r_i obtidas pelo seccionamento de uma esfera de raio r.

Considerando as relações geométricas esboçadas na figura 11 onde a esfera de diâmetro Dj = $2r_{max.}$ é cortada por um plano de teste contido em uma fatia de espessura h, pode-se calcular a probabilidade do plano cortar a esfera nesta fatia como:

$$P_{i,j} = \frac{h}{r_{max}} = \frac{h_{i-1} - h_i}{r_{max}}$$

colocando esta expressão em termo dos raios:

$$P_{i,j} = \frac{1}{r_{max}} \left(\sqrt{r_{max}^2 - r_{i-1}^2} - \sqrt{r_{max}^2 - r_i^2} \right) \quad \{32\}$$

A maior parte das soluções para o problema nesta etapa, pressupõe ser possível representar a distribuição descontinuamente, por intervalos ou classes de tamanho. Em seguida, calcula-se sistematicamente os valores de Pi,j para cada classe ou intervalo de tamanho selecionado. A equação geral obtida é do tipo:

$$(N_V)_j = \frac{1}{\Delta} \sum_{i=j}^{k} \alpha_i \quad (N_{A_i}) \quad \{33\}$$

onde Δ é o tamanho da classe ou intervalo escolhido tal que $D_{max} = k.\Delta$

k é igual ao número total de classes ou grupos,

α_i são os coeficientes precalculados $\left(\frac{1}{P_{i,j}} \right)$ a partir da equação {32}

e $(N_A)_i$ é o número de secções de partículas de classe i por unidade de área medido experimentalmente no plano de teste.

E. Scheil, já em 1931, fornecia uma tábua de coeficiente α_i para calcular distribuições de tamanhos de partículas classificando em até 15 classes de tamanho. O método de Scheil consiste em partir da maior classe de tamanho, considerando que as secções maiores provêm apenas de precipitados maiores. A medida que se vai calculando as classes menores, vai-se subtraindo destas as frequências das classes maiores multiplicadas pela probabilidade destas terem sido cortadas fora do centro e, portanto, de apresentarem uma secção na classe menor.

O método de Scheil tem a desvantagem de ser recursivo,

já que as frequências das classes maiores são usadas novamente para calcular as frequências das menores, acumulando-se portanto, os erros. Schwartz, em 1934, introduziu um método de expressar o número de esferas em uma classe diretamente, sem recorrer aos cálculos anteriores. O método de Schwartz foi modificado posteriormente por Saltykov, de forma a permitir um número ilimitado de classes (46).

Todos esses métodos utilizam classes de tamanhos agrupadas aritméticamente, isto é, com o mesmo intervalo entre classes sucessivas.

Saltykov com base em um método sugerido por Johnson propôs um método próprio para distribuições de áreas, usando classes agrupadas geometricamente com razão $\sqrt[10]{10}$. O método Johnson-Saltykov, no entanto, ainda faz uso de uma tabela de trabalho (44).

Hyam e Nutting, já em 1956 (53), desenvolveram um método baseado em classes geometricamente decrescentes, com razão $\sqrt{2}$. Este método simplifica consideravelmente os cálculos,pois permite que um mesmo grupo do coeficientes passe a servir para todas as classes i de tamanho, e em consequência, em vez de se ter uma matriz de coeficientes, passa-se a ter apenas uma linha. Além desta vantagem, tem-se ainda uma maior precisão nas classes menores de tamanho, mais difíceis de medir, e os coeficientes convergem mais rápido.

Em 1967, finalmente, Saltykov propôs um método semelhante ao de Hyam e Nutting, utilizando classes geométricas com razão $\sqrt[10]{10}$ para medidas de área de partículas, ou o que é equivalente, $\sqrt[5]{10}$ para medidas de diâmetros (54). Neste método são construídas doze classes de diâmetros ou áreas definidas pelo limite superior da primeira classe igual a A_{max} ou D_{max} , com $A/A_{max} = k\sqrt[10]{10}$; onde para qualquer classe j, Nv_j é dado

pela equação:

$$(Nv)j = \frac{1}{Dj}\left[1,6461(N_A)i - 0,4561\ (N_A)i_{-1} - 0,1162(N_A)i_{-2} - \right.$$

$$- 0,0415(N_A)_{i-3} - 0,0173(N_A)_{i-4} - 0,0079(N_A)_{i-5} - 0,0038(N_A)_{i-6} -$$

$$- 0,0018(N_A)_{i-7} - 0,0010(N_A)_{i-8} - 0,0003(N_A)_{i-9} - 0,0002(N_A)_{i-10} -$$

$$\left. - 0,0002(N_A)_{i-11}\right] \qquad \{34\}$$

onde j = 1 é a maior classe, i = j e $(N_A)_i$ representa o número medido de secções de partículas de tamanho na classe i por unidade de área.

Recentemente (1979), Lewis, Walters e Johnson (55), generalizaram o algoritmo de Saltikov, permitindo a obtenção de uma equação Geral:

$$N_V(k) = \frac{1}{D(k)p(k)}\left[N_A(k) - \sum_{n\geq 2}^{n=k}\left\{p_n(k-n+1)\ N_L(k-n+1)\right\}\right]$$

onde $N_L(k) = D(k).N_V(k)$ e $p_n(k)$ é a probabilidade da intersecção de uma esfera de raio r_j^* fornecer um círculo de raio r_i^* com i =0,1....j $\{35\}$

$$p_n(k) = \frac{1}{r_j^*}\left[(r_j^{*2} - r_{j-n}^{*2})^{1/2}(r_j^{*2} - r_{j-n+1}^{*2})^{1/2}\right]$$

A equação $\{35\}$ fornece expressões análogas à expressão $\{34\}$, para o Nvj em função dos N_{Ai}, para qualquer número de classes obtidas geometricamente, com qualquer razão entre elas.

Métodos baseados em distribuições de interceptos

A elaboração de um algoritmo para a obtenção da distribuição de tamanhos no volume a partir de uma distribuição de interceptos ou cordas de linha teste, seguiu procedimentos análogos à de medidas de diâmetros e áreas.

Cahn e Fulmann (49) deduziram relações para interceptos, matematicamente exatas, mas quase impossíveis de utilizar. Entre outros, Lord e Willis (56) obtiveram soluções gráficas (ábaca e distribuição de tamanhos de bolhas de ar em concreto isolante a partir da distribuição de interceptos.

Finalmente, Bockstiegel (57) em 1966 propôs um algoritmo:

$$(N_V)_{i+1/2} = \frac{4}{\pi}\left[\frac{(N_\ell)_i}{\ell_i^2-\ell_{i-1}^2} - \frac{(N_\ell)_{i+1}}{\ell_{i+1}^2-\ell_i^2}\right] \qquad \{36\}$$

onde $(N_\ell)_i$ é o número de interceptos de comprimento ℓ_{i-1} e ℓ_i por unidade de linha de teste, e $(N_\ell)_{i+1}$ é o número de comprimento entre ℓ_i e ℓ_{i+1}. Onde $(N_V)_{i+1/2}$ é o número de partículas por unidade de volume com diâmetros entre $\ell_{i-1/2}$ e $\ell_{i+1/2}$ É interessante verificar que o método de Bockstiegel não necessita de coeficientes ou tabelas.

Este método simplifica-se ainda mais, se se definir classes com intervalos logarítmicos tais que:

$$\ell_{i+1} = \sqrt{2}.\ell_i :$$

$$(N_V)_{i+1/2} = \frac{4}{\pi}\left[\frac{2(N_\ell)_i - (N_\ell)_{i+1}}{\ell_i^2}\right] \qquad \{37\}$$

Medidas Experimentais

As medidas de distribuição de tamanhos em superfícies polidas são extremamente trabalhosas e tediosas.

Os primeiros trabalhos experimentais utilizaram planímetros para medir as áreas das secções de partículas;alguns pesquisadores chegaram a usar técnicas de recortar microfotografias e pesar os pedaços correspondentes às partículas; outros utilizaram um reticulado fino superposto à microfotografia contando o número de quadrados correspondentes às secções (42).

Estes métodos foram abandonados devido ao excessivo trabalho que representavam. Mais recentemente tem-se utilizado gabaritos (gratículas) com diferentes formas e agrupamentos de figuras. O gabarito é utilizado superposto na ocular do microscópio, em superfície de projeção (vidro despolido) ou na forma de transparência sobre uma microfotografia (42).

Para medidas lineares, pode-se usar ocular micrométrica ou até mesmo, uma simples régua sobre as microfotografias(45) A necessidade de se realizar medidas rotineiras ou em grandes quantidades, levou ao desenvolvimento de diversos aparatos automáticos e semi-automáticos. Estes vão desde simples estágios mecânicos para microscópio ótico,equipamentos eletromecânicos de contagem e classificação, até modernos sistemas de análise de imagens. Estes sistemas consistem em câmeras de televisão acopladas a um computador, através de uma interface capaz de realizar a aquisição dos dados da imagem.

Estes sistemas de equipamentos automáticos estão em rápida evolução em todo o mundo, não cabendo aqui discutir o seu estágio atual . No Brasil, um grupo de Pesquisa no INPE, São José dos Campos, desenvolve atualmente equipamentos automáticos de análises de imagem, visando utilização em Aerofotogrametria,mas com possibilidades de utilização em Metalurgia. Outros grupos , inclusive naEPUSP, desenvolvem pranchetas digitadoras para aqui

sição de dados, as quais, ligadas a microcomputadores podem ser utilizadas para análise semi-automática de imagens. É importante lembrar que os algoritmos descritos acima podem constituir "software" de equipamentos de análise automática de imagens.

O SISTEMA Cu-Al

Nesta seção serão descritas as fases e microestruturas que ocorrem nas ligas Cobre-Alumínio utilizadas neste trabalho. A figura 12 mostra o diagrama de equilíbrio Cu-Al. O texto passará a usar as denominações das fases conforme indicadas na figura e as composições em porcentagens em massa.

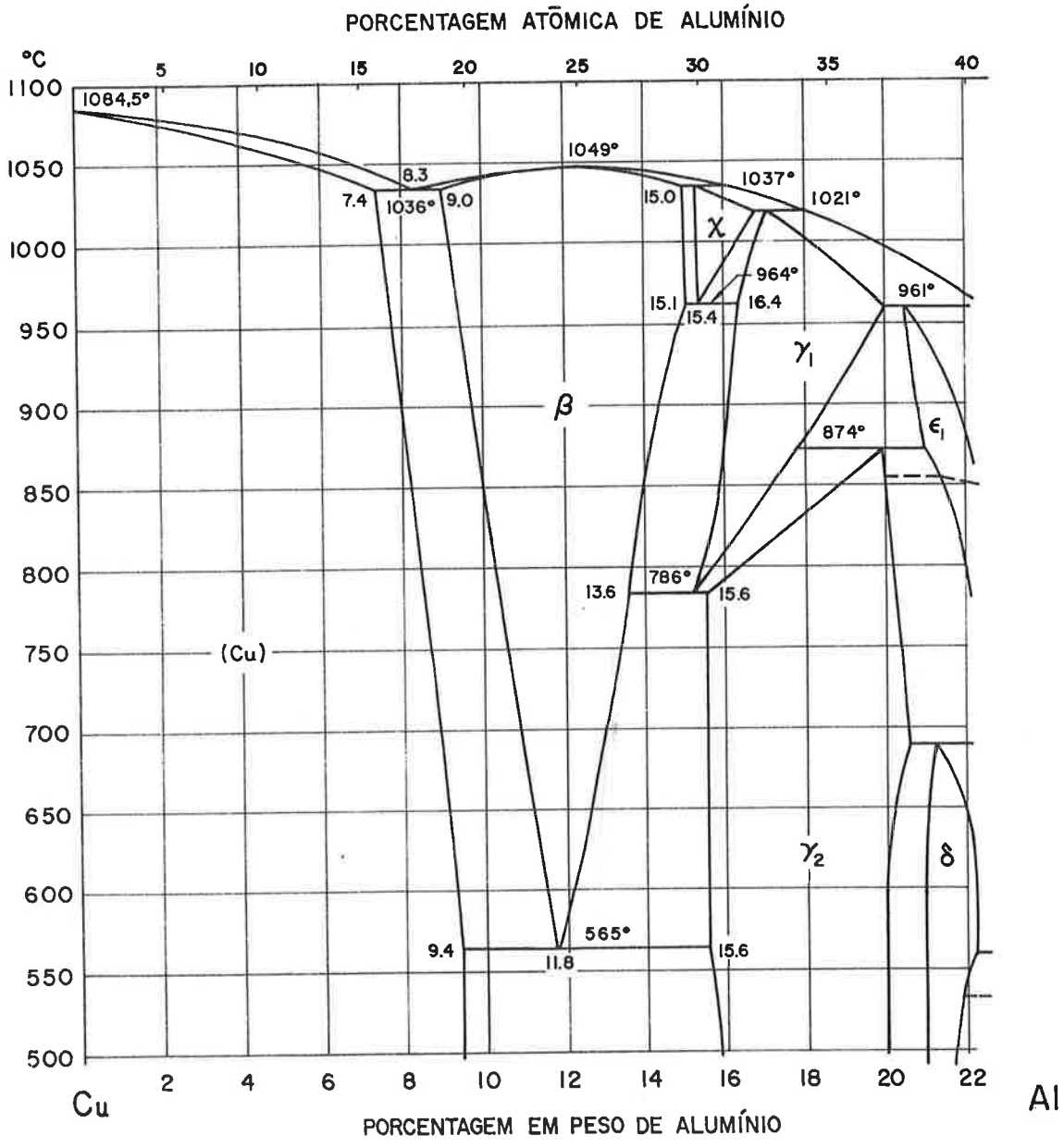


Fig. 12 - Diagrama de equilíbrio Cu-Al. Referência (60)

A fase β , estável a partir de 565ºC, é uma fase intermetálica baseada em Cu_3Al, com estrutura cúbica de corpo centrado de tipo A_3.

A fase α , cúbica de face centrada, é a solução sólida terminal do Cu. A fase γ_2 , baseada em Cu_9Al_4, tem estrutura cúbica complexa tipo $D8_3$, semelhante à da fase γ de CuZn. Sua célula unitária (51), com 52 átomos, correspondente a um empilhamento de 27 células unitárias da fase β (3X3X3), menos dois átomos, portanto, seu parâmetro do reticulado é aproximadamente três vezes o parâmetro da fase β.

O diagrama apresenta um eutetóide com 11,8% de Al a 565ºC, correspondente à reação $\beta \rightarrow \alpha+\gamma_2$

A fase β superesfriada abaixo da temperatura eutetóide sofre uma reação de ordenação $\beta \leftrightharpoons \beta_1$ a temperaturas abaixo de Tc - temperatura crítica de ordenação. A fase β_1 ordenada é cúbica de corpo centrado do tipo DO_3, com composição aproximada 12,4% em peso.

As fases β e β_1 superresfriadas sofrem transformação martensítica abaixo da temperatura Ms de início de transformação.

A temperatura Ms decresce com o aumento do teor de Al, coincidindo com a temperatura Tc para teores de Al em torno de 10,5%, como se vê na figura 13

Nas ligas com menos de 10,5% Al, a fase β (CCC) transforma-se martensiticamente numa fase β' de estrutura tetragonal. Em ligas com composição entre 10,5%Al e 13,0% Al a temperatura Tc é mais elevada que a Ms e a liga transforma-se parcialmente em fase ordenada β_1 antes da transformação martensítica para fase β_1' , ortorrômbica e ordenada. Em ligas com mais do que 13,0%Al formam-se mistura de dois tipos de martensita β_1' e γ'

onde γ' é uma martensita hexagonal compacta contendo grande quantidade de maclas.

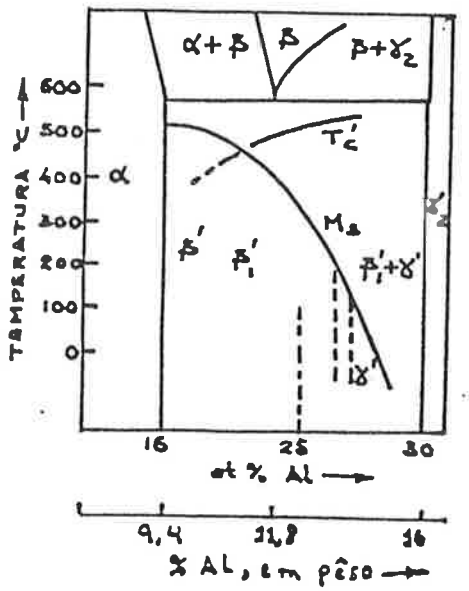


Fig. 13 - As linhas metaestáveis Ms e Tc no Diagrama de Equilíbrio. Referência (62)

As reações de decomposição da fase β

Na composição eutetóide (11,8% Al), com pequenos super-resfriamento a fase β transforma-se num eutetóide $\alpha+\gamma_2$ de morfologia lamelar ou granular (62). Com super-resfriamentos maiores ocorre reação do tipo bainítico e temperando-se a partir do campo β inibem-se as transformações por difusão e obtém-se

martensita. A ordenação não pode ser evitada por resfriamento brusco e, por sua vez, β_1 ordenado transforma-se em martensita β_1' .

Nas ligas hipoeutetóides a fase α precipita-se logo ao resfriar abaixo da linha $\alpha/\alpha+\beta$ na forma de alotriomorfos de contorno de grão e de agulhas de Widmanstätten. A temperaturas abaixo da eutetóide, a fase β restante transformam-se em eutetóide $\alpha+\gamma_2$. Com grandes super-resfriamentos a fase α forma-se como placas que nucleiam por um mecanismo martensítico e crescem por difusão (63); esta é a razão da classificação como reação bainítica.

Nas ligas hipereutetóides a fase proeutetóide γ_2 precipita-se na forma de cristais alotriomorfos em contornos de grão, e precipitados intragranulares dendríticos (64, 65). Em temperaturas abaixo da eutetóide a fase β restante transforma-se em eutetóide $\alpha+\gamma_2$.

A reação de ordenação $\beta \rightarrow \beta_1$ ocorre a temperaturas crescentes para teores crescentes de Al, até 12,4% em tratamentos isotérmicos. A reação de ordenação dá-se por nucleação e crescimento de domínios ordenados em uma matriz desordenada. A reação é rápida e não pode ser suprimida pela têmpera (66); com velocidades crescentes de têmpera diminui o tamanho dos domínios.

Em tratamentos isotérmicos, em ligas hipoeutetóides, a precipitação da fase α pode ocorrer associada à reação de ordenação ($\beta \rightleftharpoons \alpha + \beta_1$), havendo a formação de fase β_1 a temperaturas acima da temperatura Tc.

Em ligas hipereutetóides a fase β_1 transforma-se em $\gamma_2 + \beta$ e posteriormente, no resfriamento ocorre à reação $\gamma_2 + \beta \rightleftharpoons \beta_1$; resultando em um halo de β_1 em volta das dentritas de γ_2 (67).

OBJETIVOS DESTE TRABALHO

A revisão feita nesta introdução revelou a existência de aspectos teóricos e experimentais ligados ao crescimento competitivo, muitos dos quais ainda não totalmente esclarecidos.

Assim, este trabalho visa o estudo da evolução morfológica de precipitados, desde o início da precipitação até o crescimento competitivo.

A evolução com o tempo da morfologia de precipitados individuais é estudada em diferentes temperaturas, visando caracterizar a forma de equilíbrio dos precipitados em cada temperatura. A caracterização da forma dos precipitados no espaço é feita utilizando ataque profundo e microscopia eletrônica de varredura.

A distribuição espacial dos precipitados é estudada em relação a diferentes tipos de tratamentos isotérmicos permitindo formular hipóteses sôbre a nucleação dos precipitados.

O crescimento competitivo é caracterizado quanto à cinética de crescimento das partículas e em relação à distribuição de tamanhos de precipitados. Estes resultados são então comparados com as teorias e resultados experimentais descritos na introdução.

II- MATERIAIS E METODOS

MATERIAIS

Neste trabalho foram utilizadas duas ligas Cu-Al, sendo uma com 13% Al e outra 12,5%Al. Estas ligas foram fundidas em forno de indução, a partir de cobre eletrolítico e alumínio de condutor elétrico (99,9%), em cadinho de grafita. Os lingotes foram homogeneizados por 76 horas a 950ºC e resfriados lentamente no forno. Após este processo, os lingotes não apresentaram evidências de segregação.

Verificou-se metalograficamente que, após o tratamento, os lingotes apresentaram grãos aproximadamente equiaxiais, com granulação grosseira (~10mm).

MÉTODO EXPERIMENTAL

Tratamentos térmicos

Em todos os tratamentos, inicialmente foram solubilizadas amostras de 80mm X 20mm X 10mm em forno de mufla, a 850ºC por 2 horas e 30 min e em seguida temperadas em água. A observação metalográfica confirmou sempre estrutura 100% martensítica. Em seguida as amostras foram seccionadas em pedaços de 20mm X 10mm X 10mm, e tratadas isotermicamente.

Os tratamentos isotérmicos de até 3 horas de duração foram realizados em banho de sal fundido (65%KNO_3, 35%$NaNO_2$) com volume aproximado de 2 litros.

Os tratamentos por tempos maiores do que 3 horas foram realizados em fornos de mufla. Em todas as experiências, com

exceção do tratamento a 700ºC foi utilizado um controlador de temperatura do tipo liga-desliga. No tratamento a 700ºC foi utilizado um controlador de temperatura de voltagem proporcional e uma junta fria com água e gelo em uma garrafa térmica, ligada ao termopar do controlador.

Tanto nos tratamentos em banho de sal como em mufla, a temperatura foi calibrada e depois continuamente registrada utilizando um termopar de Pt-PtRo localizado junto às amostras, acoplado a um registrador.

A temperatura registrada apresentou variações menores que ± 2ºC para os tratamentos curtos e ± 5ºC para os tratamentos prolongados. Para o tratamento a 700ºC com controlador proporcional e junta fria, a variação encontrada foi de ±3ºC.

Metalografia

As amostras foram seccionadas com cortadeira de disco abrasivo, garantindo que a secção observada representasse o interior da amostra. Em seguida, foram embutidos em bakelite, lixadas e polidas mecanicamente. Para observação com microscopia ótica realizou-se ataque eletrolítico, em uma cuba de alumínio utilizando, uma solução de ácido crômico a 1% em água e 6 V, por 1s. O tempo curto de ataque garantia que os precipitados ficasse com um mínimo de relevo em relação à matriz.

Para observação por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizou-se o mesmo ataque, mas com intensa agitação, no equipamento de polimento eletrolítico Disa-Eletropol M 5,por tempos de até 5 minutos. O ataque eletrolítico dissolve uniformemente a matriz martensítica, principalmente junto à interface com fase γ_2, mas não ataca os precipitados de γ_2, como é

evidenciado na figura 14. Nesta figura pode-se verificar que arestas correspondentes à intersecção do precipitado com plano de polimento (portanto arestas que não correspondem a direções compactas) permanecem intactas após o ataque, sem ficar arredondadas.

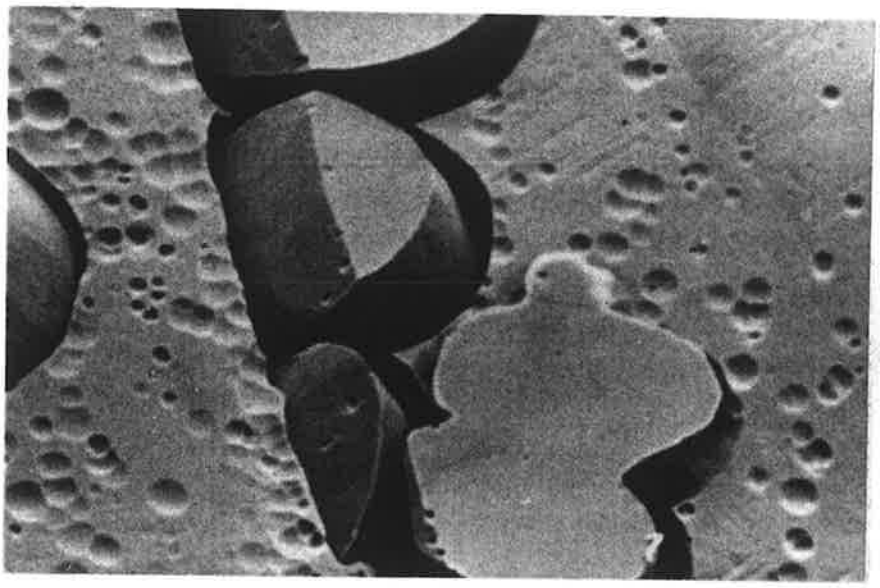


Fig.14 - Tratamento em forno de mufla a 700°C por 72 h. Liga 1- Precipitados γ_2 em contorno de grão β/β. Ataque eletrolítico profundo. Inclinação 42° . M.E.V. Aumento 1600x.

Para realizar ataques profundos, necessários para a observação por MEV verificou-se que é importante a intensa agitação, diminuindo a tendência a formar pites (alvéolos) e limpando detritos deixados pela dissolução da matriz.

Este ataque eletrolítico foi utilizado anteriormente como polimento eletrolítico da martensita (68) e ataque profundo para observação de dendritas de γ_2 (69).

Metalografia quantitativa

Para a caracterização da evolução morfológica de dispersões de precipitados γ_2 em temperaturas elevadas, para tempos crescentes, foi necessário determinar a distribuição das frequências de partículas em diferentes classes de tamanho, obtendo-se então o diâmetro médio $\overline{D}$ e o número total de precipitados por unidade de volume Nv, para cada tempo e temperatura.

Em experiências realizadas anteriormente a este trabalho (84) foram utilizadas as medidas dos comprimentos de cordas de uma linha teste (interceptos) para a determinação da distribuição de tamanhos, seguindo o método de Exner-Bockstiegel(70).

No presente trabalho serão utilizadas medidas de distribuição de tamanhos (diâmetros) das secções dos precipitados em um plano de polimento, segundo o método de Saltikov (54).

O método de Saltikov parte da classificação das secções de partículas em k classes de tamanho tais que os limites das classes estão relacionados logaritmicamente pelo fator $10^{-0,1}$. Estas classes são obtidas utilizando-se a maior secção encontrada como limite superior da maior classe de tamanhos; os outros limites são obtidos multiplicando-se o limite da classe imediatamente superior por $10^{-0,1}$.

O número de secções de precipitados medidos por unidade de área N_{Aj} com j indo de 1 a k, fornece a distribuição de tamanhos das secções de precipitados.

Saltikov mostrou que a distribuição verdadeira, no espaço, dos tamanhos de precipitados pode ser obtida a partir da distribuição de secções pela expressão {34}

Uma vez obtido as Nvj com j indo de 1 a k, pode-se:

a) comparar o histograma obtido com os resultados da literatura;

b) obter o número de precipitados por unidade de volume;

$$Nv = \sum_{j=1}^{j=k} Nvj \qquad \{38\}$$

c) obter o diâmetro médio dos precipitados

$$\overline{D} = \frac{\sum_{j=1}^{j=k} Nvj \cdot Dj}{\sum_{j=1}^{j=k} Nvj} \qquad \{39\}$$

onde Dj corresponde aos limites superiores das classes

Obtenção da distribuição de tamanhos das secções dos precipitados

Para a realização das medidas da distribuição de tamanhos para cada amostra foram feitas de 7 a 15 microfotografias de 18 por 24cm, em campos escolhidos ao acaso de forma a obter-se ao todo, cerca de 1500 secções de precipitados (figura 15).

O aumento das microfotografias foi escolhido de forma que o maior precipitado tivesse aproximadamente 27mm. Junto com cada série de micrografias foi fotografado um padrão contendo uma escala de 1mm, graduado em 100 divisões de 10μm (figura 16).

A microfotografia do padrão foi ampliada simultaneamente com as micros de cada série de precipitados para se obter uma medida exata do aumento empregado.

A distribuição de tamanhos dos precipitados foi medida utilizando-se um equipamento semi-automático, o analisador granulométrico TGZ 3Zeiss, construido segundo o sistema proposto por Endter (71).

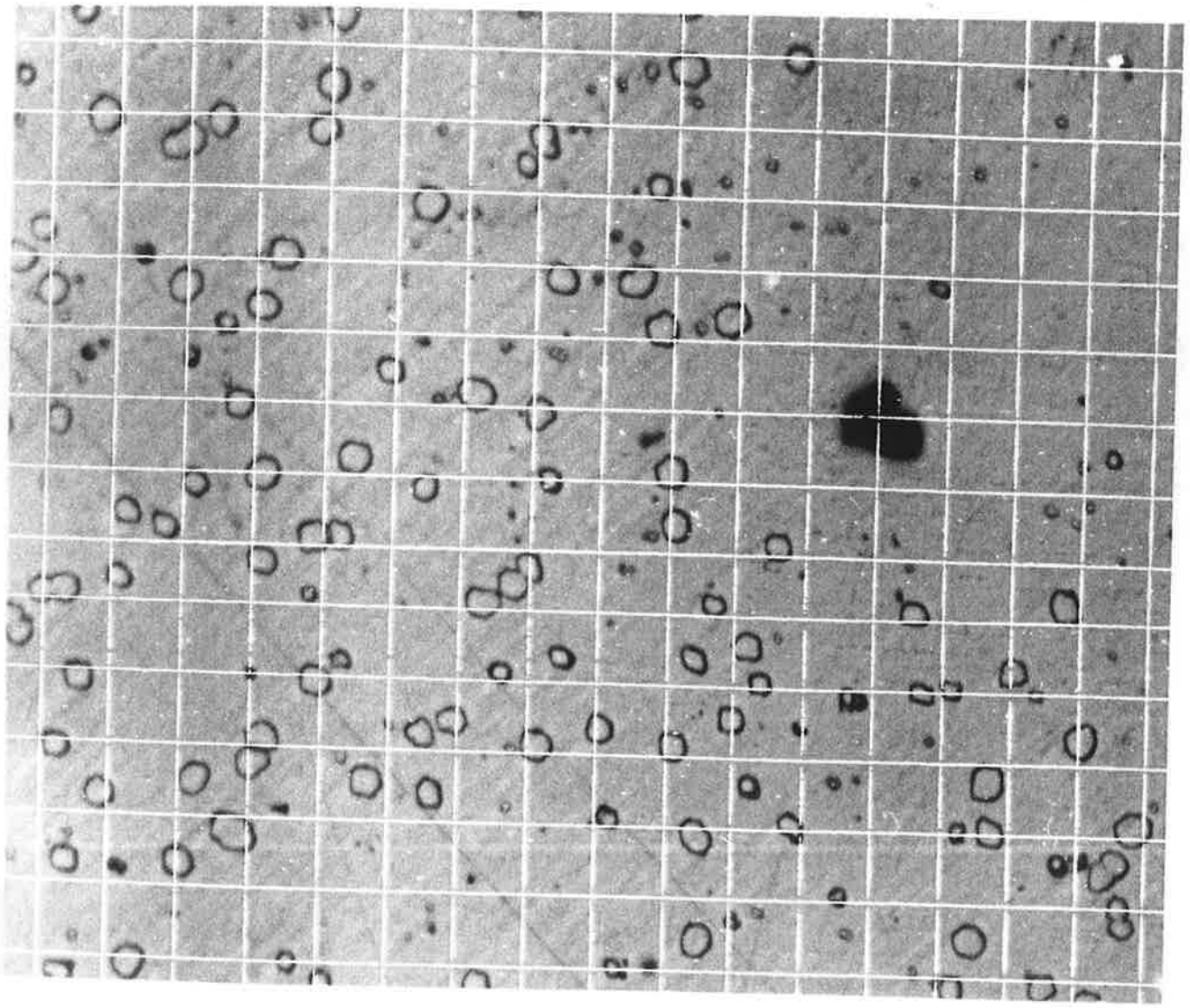


Fig.15 - Micrografia utilizada para realizar medidas quantitativas.

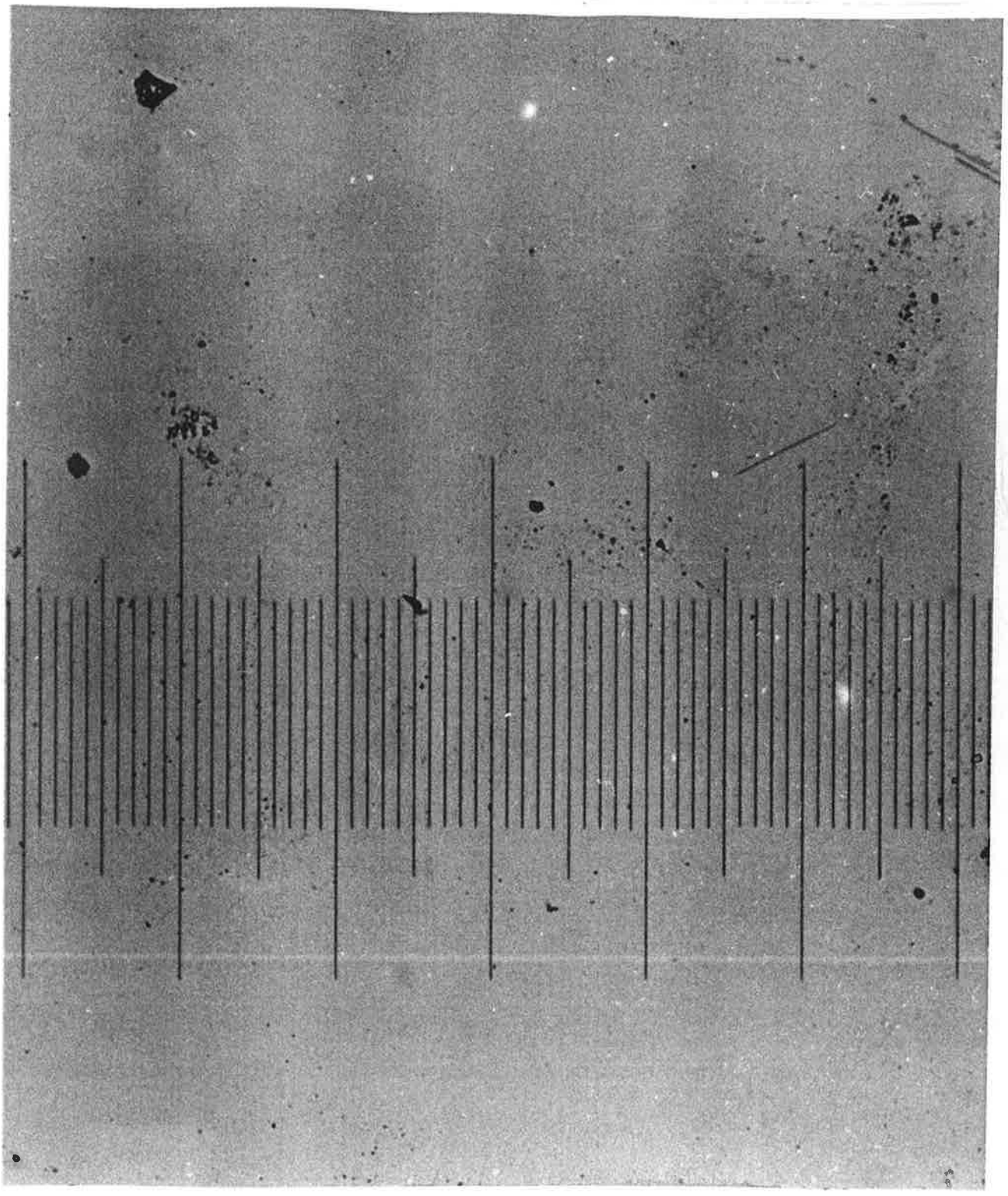


Fig.16 - Micrografia de uma escala de 1 mm ampliada simultaneamente com as micrografias e utilizada para se obter a medida exata do aumento empregado.

O analisador é basicamente constituído de um diafragma tipo iris que projeta um círculo de luz sôbre a fotografia. Este círculo de luz pode ser regulado até atingir a mesma área da secção do precipitado que está sendo medido. Os diferentes diâmetros do diafragma estão conectados eletricamente a uma série de 48 contadores de impulsos do tipo utilizado em centrais telefônicas. Quando o operador encontra um diâmetro tal que a área do círculo de luz tenha área igual à secção do precipitado que está sendo medido, aperta-se um pedal, que faz o contador correspondente ao diâmetro medido marcar mais uma partícula. Simultaneamente, o pedal aciona uma agulha que fura a fotografia no centro do círculo de luz, garantindo que a secção não seja contada mais de uma vez.

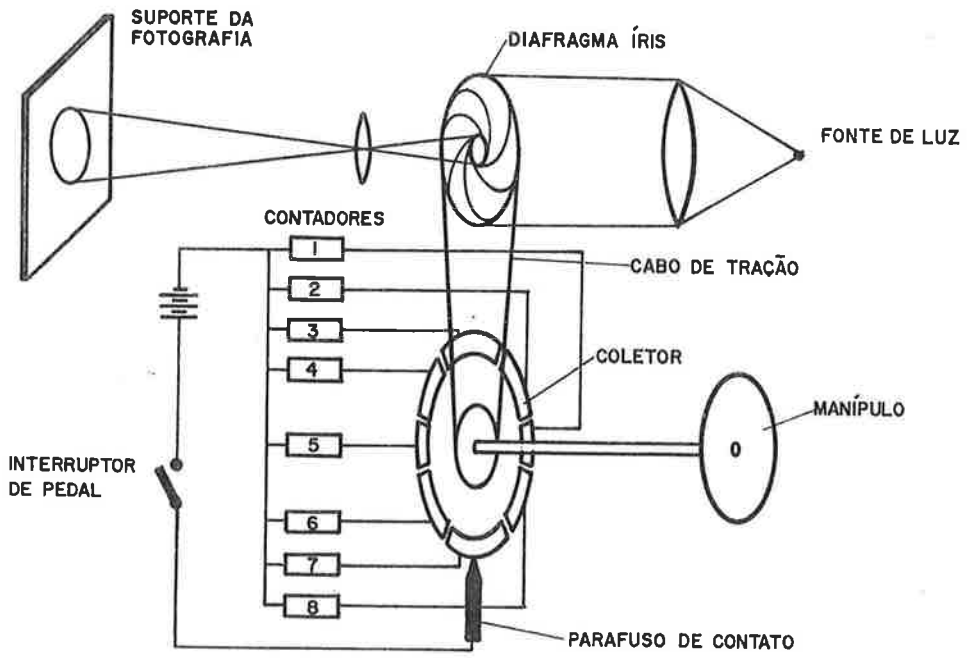


Fig.17 - Esquema do Analisador Granulométrico TGZ-3. Referência (71).

O analisador granulométrico forneceu a frequência acumulada dos tamanhos da secção, com os 48 intervalos variando em

uma escala logarítmica com fator 0,97.

Para a obtenção da distribuição verdadeira pelo método de Saltikov foi desenvolvido um programa de computador, em Fortran IV, o Programa "MetalQuant".(*)

As medidas foram processadas no computador Burroughs 6900 do Centro de Computação Eletrônica da USP, operado através de um terminal remoto no Departamento de Engenharia Metalúrgica.

Os dados fornecidos ao programa foram:

a) área medida = $\frac{\text{nº de microfotografias X área de cada foto}}{\text{aumento da microfotografia}^2}$

b) aumento da microfotografia = medido na fotografia da escala

c) frequências acumuladas correspondentes às 48 classes do TGZ-3

O programa "MetalQuant" obtém inicialmente as classes de tamanho Saltikov, a partir da maior classe, com tamanhos decrescendo com a razão $10^{-0,1}$, obtendo-se, em geral, de 8 a 12 classes. Em seguida calcula a distribuição simples, (não acumulada) de frequências para as classes de Saltikov, através de interpolação linear na distribuição acumulada obtida através do TGZ-3.

Construída a distribuição dos N_{Aj} para as classes de Saltikov, o programa aplica o algoritmo de Saltikov, obtendo as distribuições de Nvj. Em seguida, calcula o $\overline{D}$ e o Nv.

(*) A Programação em Fortran IV foi realizada pelo engenheirando Paulo Fernando Travaglini.

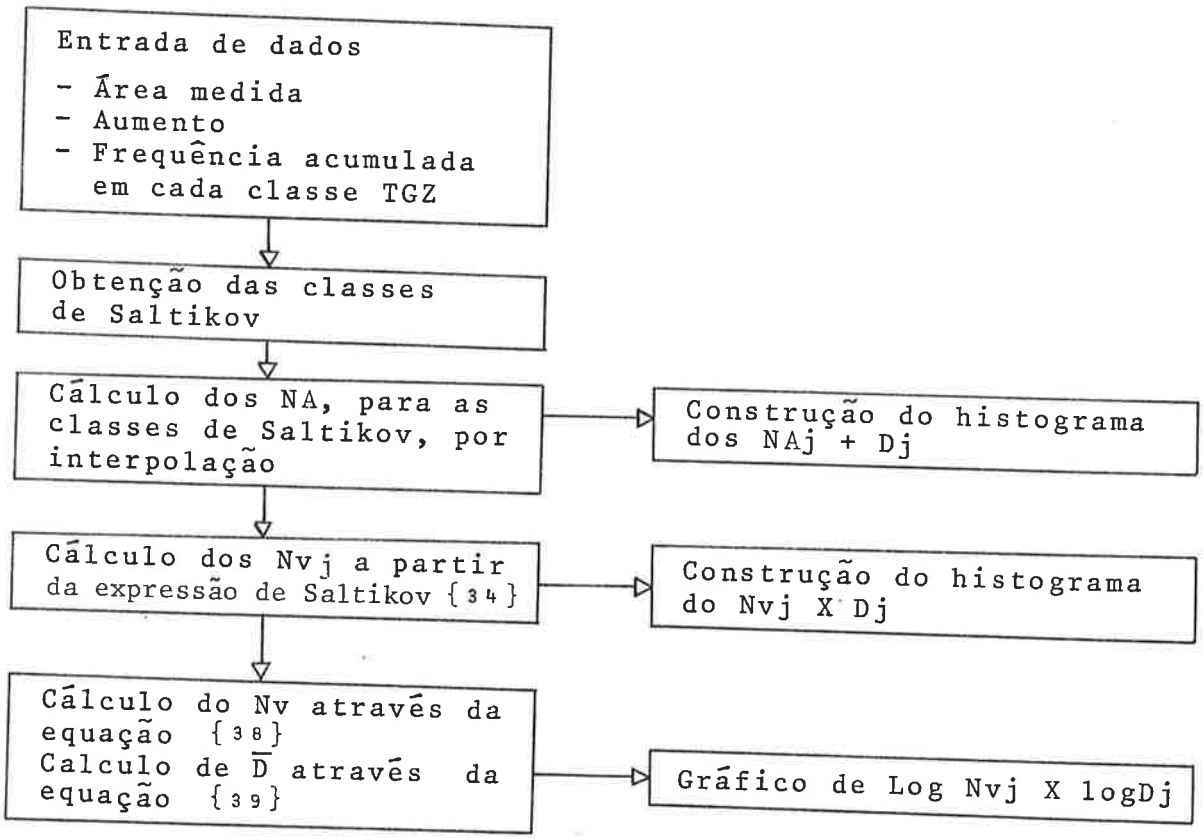
As distribuições de NA_j e Nv_j são apresentadas graficamente; o programa fornece, ainda, um gráfico da distribuição acumulada dos logaritmos das frequências pelo logaritmo dos diâmetros, utilizada para comparar as distribuições obtidas experimentalmente com as obtidas teóricamente, como sugerido por Kirchner (72).

Na construção do programa realizou-se uma pequena modificação no algoritmo de Saltikov.

Saltikov (46) e Underwood (44), previram a possibilidade de ocorrerem Nv_j negativos, uma vez que o algoritmo de Saltikov realiza a subtração das parcelas correspondentes a classes superiores de tamanho. Isto ocorreria nas menores classes, como consequência de imprecisões de medidas de precipitados muito pequenos, e nestes casos, Saltikov sugeriu que se considerasse Nv_j como sendo zero, interrompendo a contagem para classes menores.

Neste trabalho, no entanto, ocorreram diferenças grandes entre N_{Aj} consecutivos, que causavam o aparecimento de classes com Nv_j negativo no meio da distribuição e não nas pontas. Utilizou-se, então, a sugestão feita por Exner (73) para problema análogo (aparecimento de classes com Nv_j negativo) que ocorre na determinação da distribuição pelo método de Bockstiegel, a partir de medidas de interceptos. A sugestão de Exner é subtrair os valores negativos da primeira classe positiva acima da classe negativa, ao mesmo tempo ampliando os limites da classe positiva pela incorporação do intervalo correspondente à classe negativa.

Esquema do Programa Quantimet



Segundo recomendação do fabricante do TZG-3 (71), o erro experimental diminui rapidamente com o número de precipitados até perto de 1000 contagens, passando a cair assintoticamente para números maiores de precipitados. Foram utilizados, em média, 1500 precipitados.

Não foi estudada a propagação de erros, mas foi realizado um teste para verificação da precisão dos resultados obtidos após o processamento O teste consistiu em determinar independentemente a fração volumética Vv de precipitados através de um retículo transparente contendo 391 pontos (17 X 23) justapostos às fotografias.

A fração volumétrica dos pontos do retículo, Pp, que cai sôbre os precipitados foi então, medida. A fração volumétri

ca obtida pela média aritmética dos Pp das fotos foi comparada com a fração volumétrica obtida pela expressão

$$Vv = \frac{\pi}{6} \sum_{j=2}^{j=k} (Nvj . Dj^3)$$

Obteve-se resultados dentro do desvio padrão encontrado para a média dos Pp na maioria dos casos.

III - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

APRESENTAÇÃO

A primeira série de experiências consistiu em tratamentos isotérmicos por tempos crescentes a partir de 3 horas, em temperaturas de 650°, 670°, 690° e 700°C, de amostras de Cu 13%Al (liga I) previamente solubilizadas a 850°C e temperadas em água.

O objetivo desta série de experimentos foi estudar a evolução morfológica tanto de precipitados isolados, como da distribuição de precipitados como um todo.

Os resultados obtidos mostravam que ocorriam modificações na forma dos precipitados à medida que a temperatura de tratamento decrescia, sugerindo a realização de experiências a temperaturas mais baixas.

Foram realizados, então, tratamentos isotérmicos a 600°C da liga I Cul3%Al, e de uma nova liga com menor fração volumétrica de precipitados, Cu 12,5% Al (liga II).

Realizaram-se ainda tratamentos isotérmicos por tempos curtos, em banho de sal, a 700° e 600°C, com o objetivo de estudar a evolução morfológica no início da precipitação e determinar o tempo decorrido até a fração volumétrica de precipitados estabilizar-se, ou seja, até o fim da precipitação e início do crescimento competitivo, bem como o raio médio $\overline{r}o$ correspondente.

As observações sobre a evolução da microestrutura durante os tratamentos serão divididos em três seções.

A primeira seção objetiva caracterizar a forma de equilíbrio de precipitados isolados, após longos períodos de permanência na temperatura de tratamento, utilizando metalografia ótica e eletrônica.

A segunda seção ocupa-se dos tratamentos em tempos curtos em banho de sal e compara as microestruturas resultantes com as obtidas nos tratamentos em forno de mufla.

Finalmente, a última seção trata do crescimento competitivo, que será acompanhado pelas medidas das distribuições de tamanhos de precipitados e pela evolução do raio médio dos precipitados com o tempo, em cada temperatura estudada.

FORMA DE EQUILÍBRIO DOS PRECIPITADOS

Os precipitados de γ_2 na liga I tratada a 700°C tendem a tomar forma esférica com tempos prolongados apesar de inicialmente precipitarem como dendritas, como se vê na figura 18.

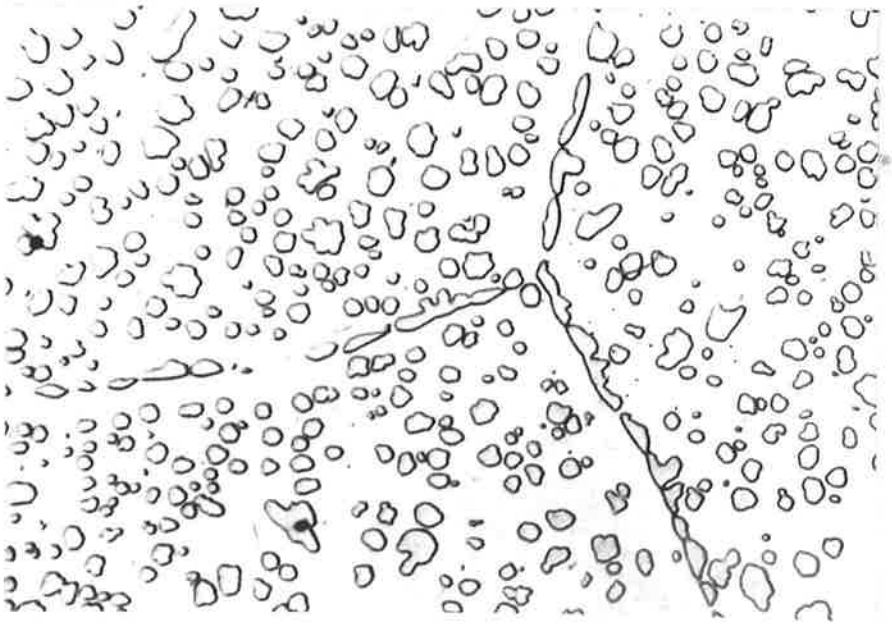


Fig.18 - Tratamento em banho de sal a 700°C, por 20s. - Liga 1
Precipitados equiaxiais de γ_2. Ataque eletrolítico.
Aumento: 1000x.

A figura 19 corresponde a uma amostra tratada por 94 horas a 700ºC. os precipitados apresentam-se na sua maioria convexos e arredondados, tendendo à forma esférica.

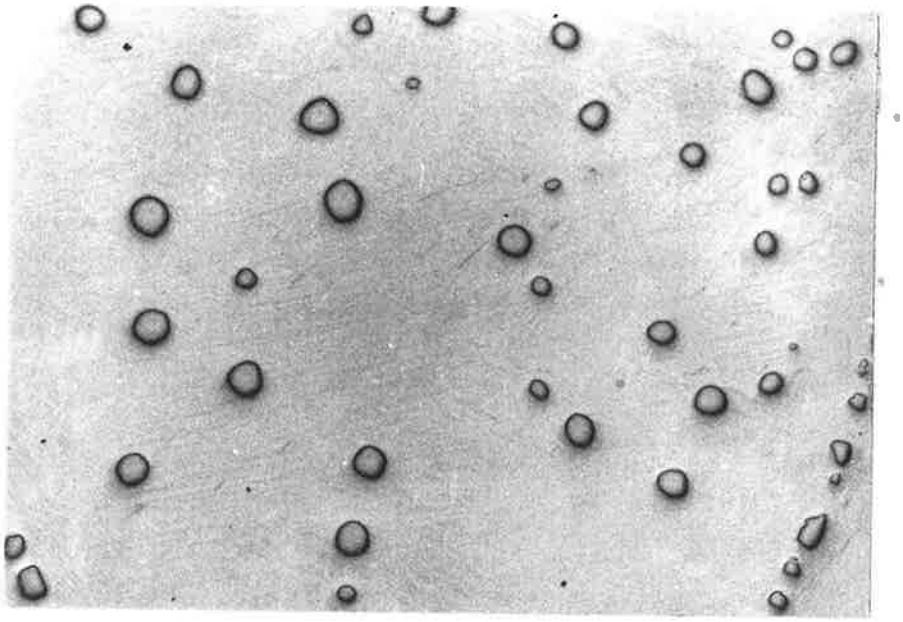


Fig.19 - Tratamento em forno de mufla a 700°C, por 94hs. Liga 1 - Precipitados esféricos de γ_2. Ataque eletrolítico. Aumento: 32x.

A figura 20 corresponde à mesma amostra, atacada profundamente e observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Observa-se a forma esférica do precipitado.

Os precipitados não apresentam mais vestígios da forma dendrítica, porém existe uma parcela dos precipitados que se desviam da forma esférica. Estes precipitados com formas não esféricas podem ser explicados pela ocorrência de fenômenos de coalescência (no sentido adotado na introdução deste texto) ou "encontros" entre precipitados. A figura 21 mostra uma evidência direta da ocorrência de coalescência, a presença de precipitados "geminados".

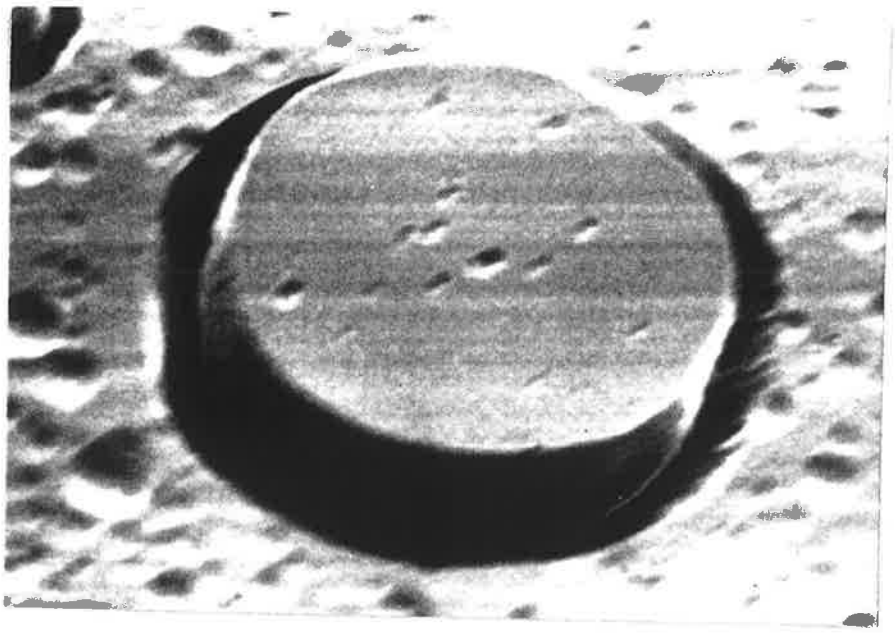


Fig.20 - Tratamento em forno de mufla a 700°C por 72hs. Liga 1 - Precipitados esféricos de γ_2. Ataque eletrolítico pro - fundo. Inclinação 42°. M.E.V. Aumento 1600x.

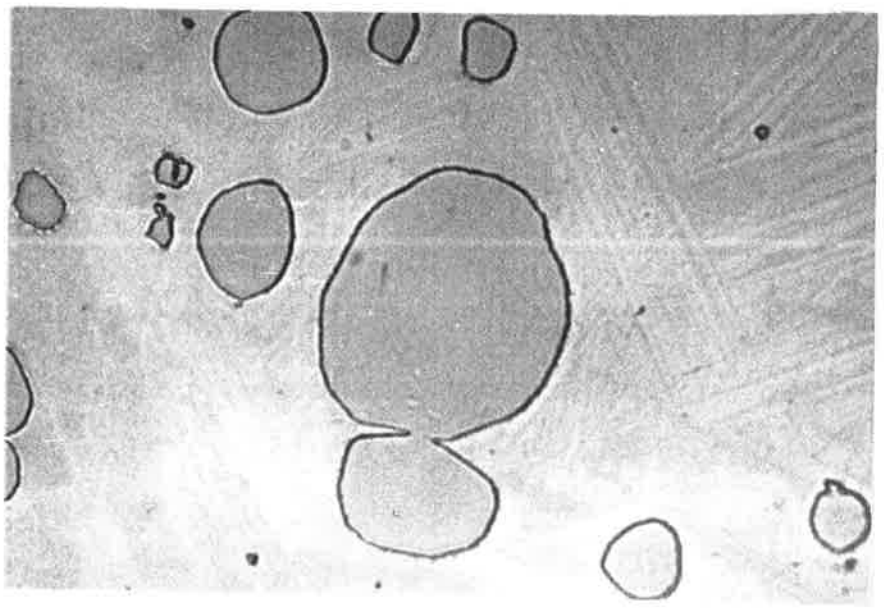


Fig.21 - Tratamento em forno de mufla a 650°C por 73hs. Liga 1 - Encontro entre precipitados. Ataque eletrolítico. Aumento 160x.

Observa-se ainda a presença de precipitados muito próximos, com interfaces planas correspondentes à interação mole, separados por uma estreita lâmina da fase matriz, como se vê na figura 22.

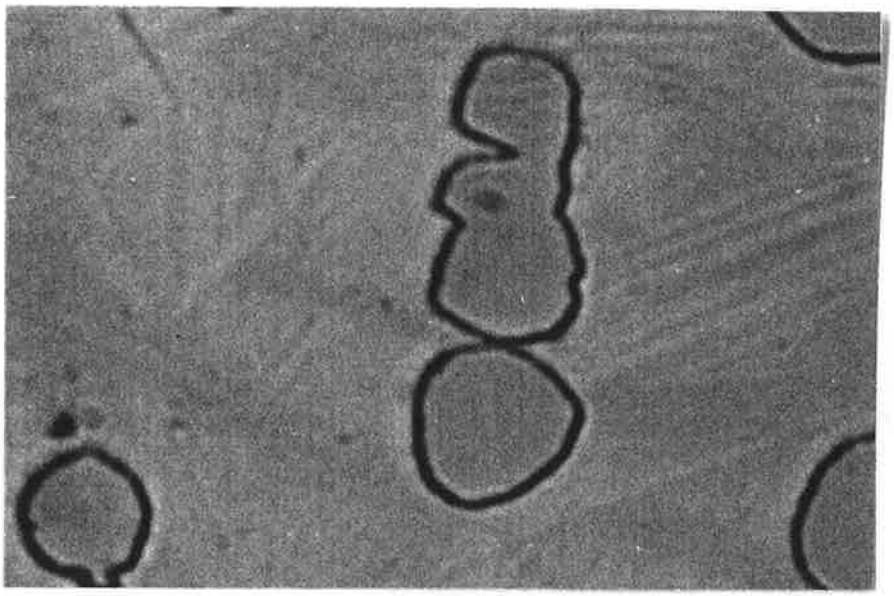


Fig.22 - Tratamento em forno de mufla a 650°C por 73hs. Liga 1 - Interação entre precipitados. Ataque eletrolítico. Aumento 50x.

A figura 23, obtida por MEV, mostra dois precipitados com esta lâmina de fase β aparentemente já rompida por uma "ponte", unindo os dois precipitados.

A precipitação da fase γ_2 dá-se preferencialmente em contornos de grão, que rapidamente ficam saturados. Com tempos prolongados no tratamento a 700ºC, no entanto, os precipitados de γ_2 não formam um filme, mas se individualizam como calotas esféricas. Observa-se na figura 24 que no mesmo trecho de contornos de grão existem precipitados com o lado esférico (coerente) voltado para um e outro grão.

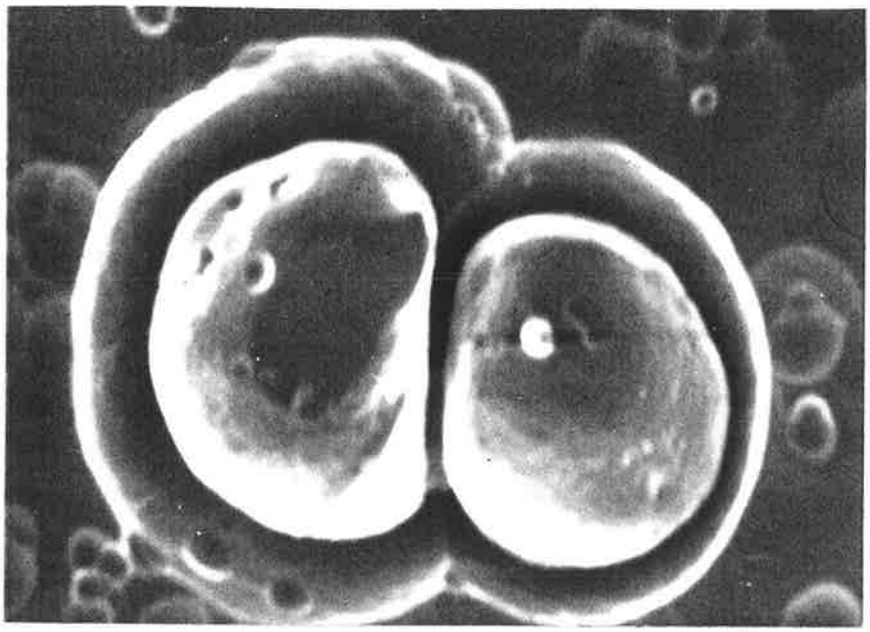


Fig.23 - Tratamento em forno de mufla a 700°C por 72hs. Liga 1 - Interação entre precipitados. Ataque eletrolítico pro - fundo. Inclinação 42°. M.E.V. Aumento 800x.

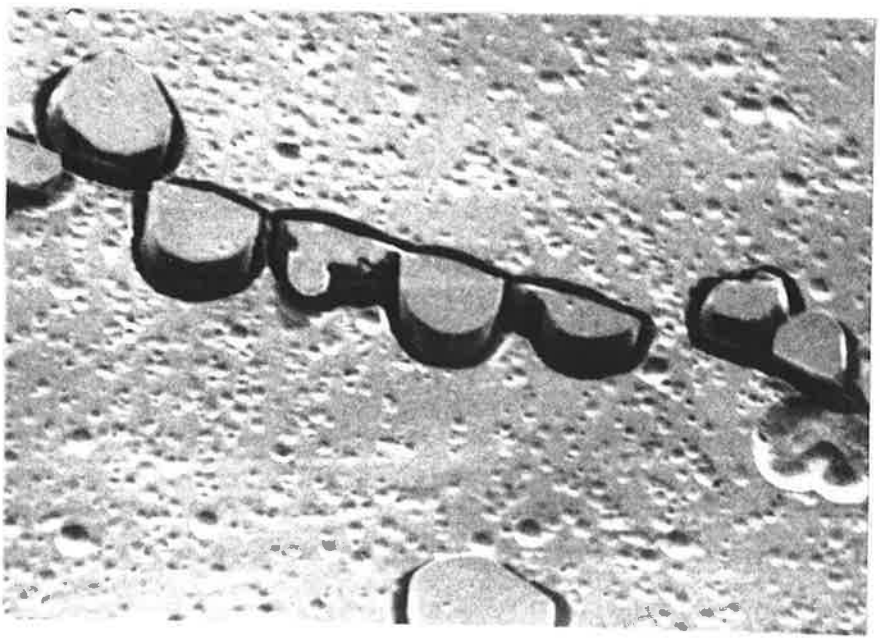


Fig.24 - Tratamento em forno de mufla a 700°C por 72hs. Liga 1 - Precipitados em contornos de grão. Ataque eletrolítico profundo. Inclinação 42°. M.E.V. Aumento 140x.

A forma de calotas corresponde a precipitados que apresentam interfaces β / γ_2 de baixa energia com a matriz do lado esférico e interfaces β / γ_2 de alta energia do lado plano, indicando a existência de relações favoráveis de orientação com um dos grãos. Nas figuras 24 e 25 (obtidas por MEV), pode-se verificar que a energia da interface β / γ_2 com o grão com o qual não existem relações de orientação (lado incoerente) é maior ou igual a energia β / β entre os dois grãos.

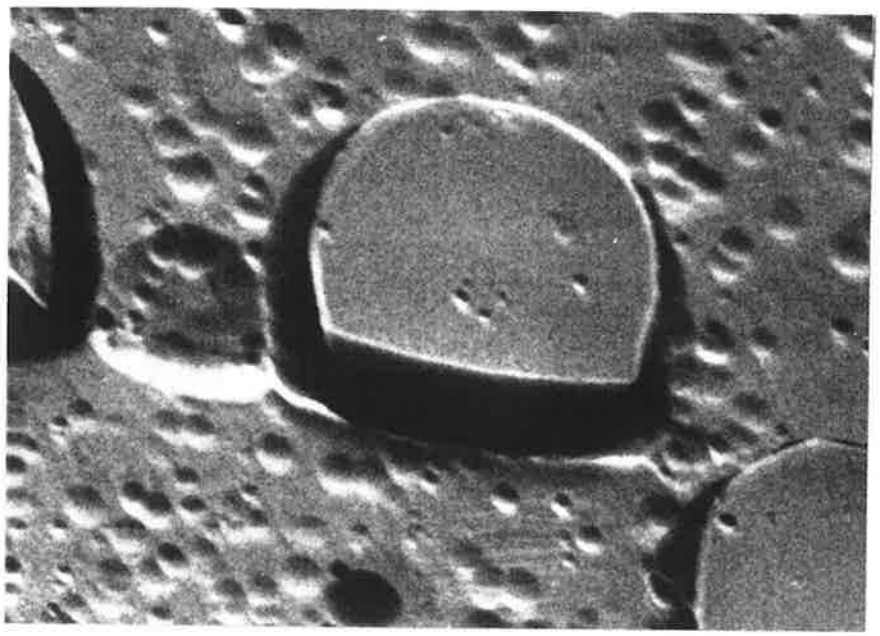


Fig.25 - Tratamento em forno de mufla a 700°C por 72hs. Liga 1 - Precipitado em contorno de grão. Ataque eletrolítico profundo. Inclinação 42°. M.E.V. Aumento 1600x.

O ataque eletrolítico com Ácido Crômico não ataca a fase γ_2. Utilizou-se, então, um ataque com $FeCl_3$ em etanol para revelar possíveis heterogeneidades da fase γ_2

A figura 26 corresponde à microestrutura atacada com $FeCl_3$, revelando a existência de contornos de grão γ_2 / γ_2 entre precipitados pertencentes a grãos de β adjacentes, e total ausência de contornos de grão entre precipitados de γ_2 que coalesceram, em um mesmo grão. O ataque com $FeCl_3$ revela também a martensita β'_1

em que se transforma a fase β no resfriamento a partir da temperatura de tratamento.

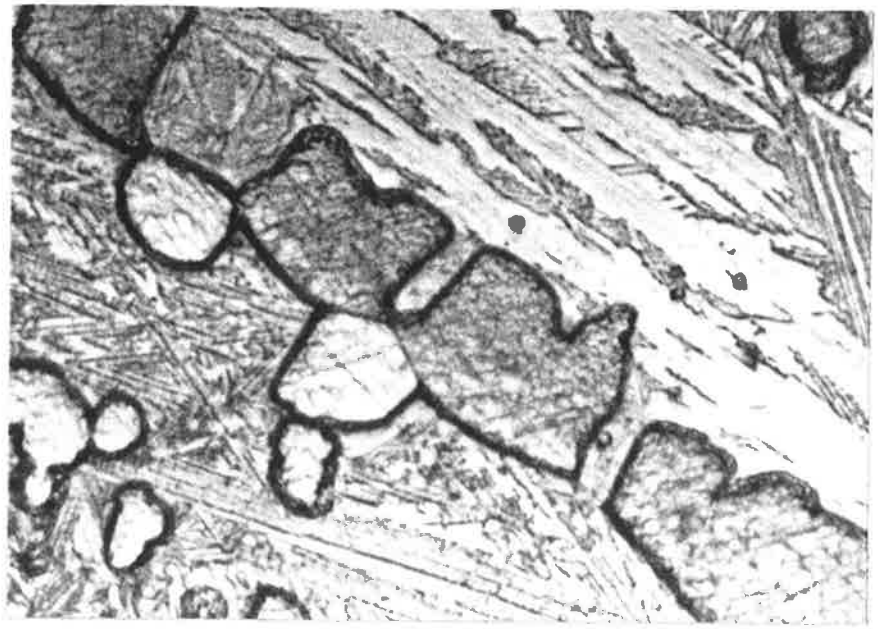


Fig.26 - Tratamento em forno de mufla a 650°C por 24hs. Liga 1 - Contornos de grão entre precipitados γ_2 de grãos adjacentes e ausência de contorno de grão em encontro de precipitados do mesmo grão. Matriz martensítica. Ataque $FeCl_3$ em etanol. Aumento 200x.

No tratamento por tempos prolongados da liga I na temperatura de 650°C os precipitados apresentam indícios de ocorrência de facetas em direções cristalográficas, unidas por regiões arredondadas como se vê na figura 27.

Ao realizar tratamento de precipitação a 600°C com a liga I, a fração volumétrica de precipitados é suficientemente grande para provocar interação, entre os precipitados. Esta interação é tanto do tipo dura, isto é, coalescência dos precipitados, como mole, interação entre os campos de difusão. Como consequência, os precipitados tendem a tomar formas cúbicas e a ficarem alinhados paralelamente as facetas, como se vê na figura 28.

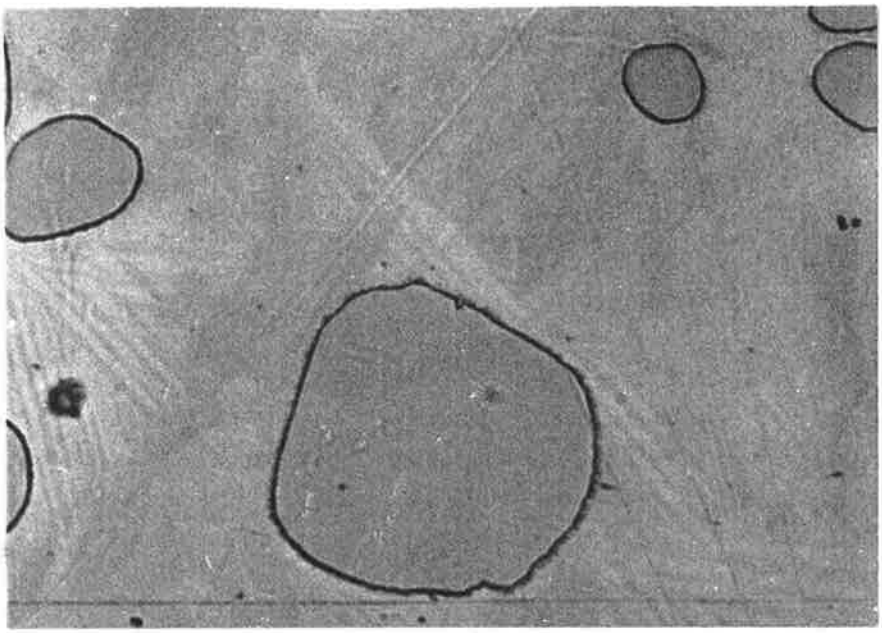


Fig.27 - Tratamento em forno de mufla a 650°C por 73hs. Liga 1 - Precipitado de γ_2 com início de formação de facetas. Ataque eletrolítico. Aumento 500x.

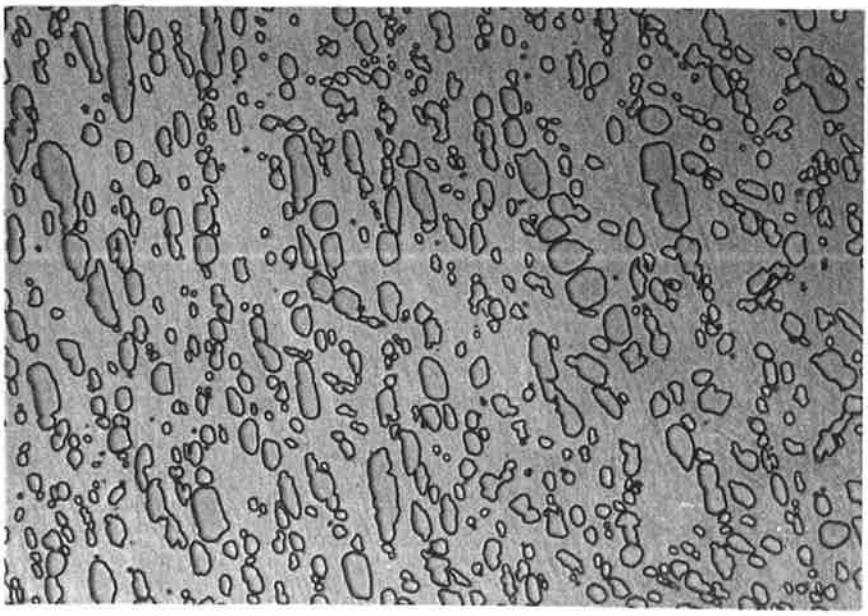


Fig.28 - Tratamento em forno de mufla a 600°C por 122hs. Liga 1 - Precipitados alinhados paralelamente às facetas. Ataque eletrolítico. Aumento 50x.

Microestrutura análoga é encontrada na literatura para a precipitação de fases Ni_3X em matriz de Ni, para frações volumétricas correspondentes (9).

Os tratamentos a 600ºC com a liga I apresentam tal incidência de interação e coalescência entre os precipitados que não foi possível a caracterização da forma de equilíbrio e a realização de medidas das distribuições de tamanho . Por este motivo foi preparada a liga II, com menor teor de alumínio, e portanto, menor fração volumétrica de precipitados.

Os precipitados de γ_2 na liga II, tratada a 600ºC apresentam formas poliédricas, com secções na superfície polida hexagonais, quadradas e raramente, triangulares como vemos na figura 29.

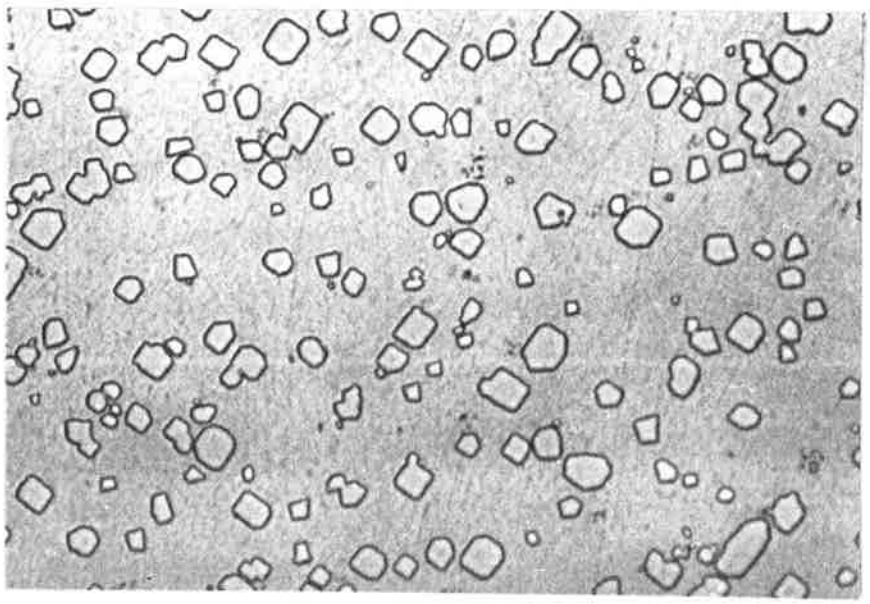


Fig.29 - Tratamento em forno de mufla a 600°C por 192hs. Liga 2 - Precipitados facetados. Ataque eletrolítico. Aumento 50x.

Na observação com ataque profundo por MEV, verificou-se que realmente os precipitados são facetados, tendendo a um poliedro convexo equiaxial, com cantos arredondados, como mostra a figura 30.

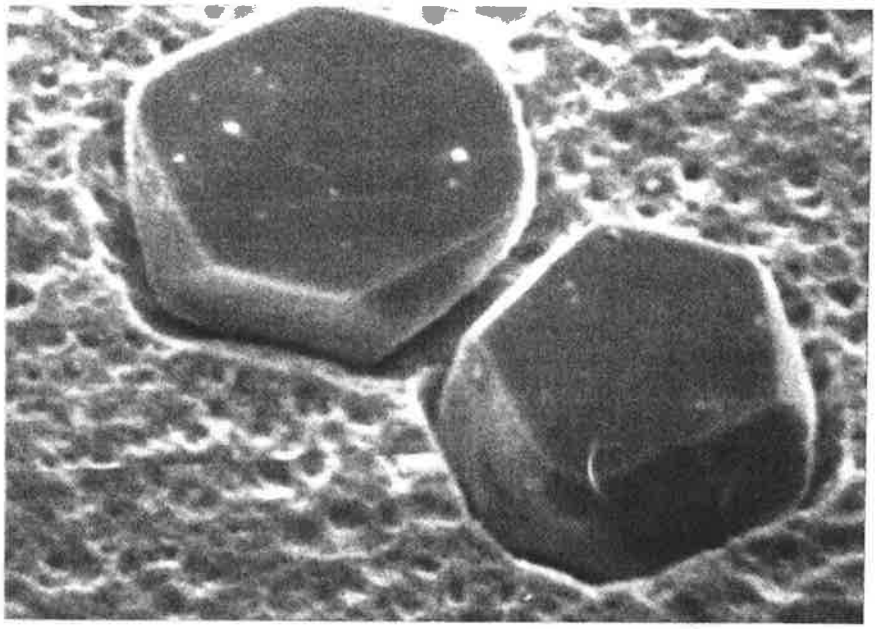


Fig.30 - Tratamento em forno de mufla a 600°C por 125hs. Liga 2 - Precipitado facetado. Ataque eletrolítico profundo. Inclinação 40°. M.E.V. Aumento 1600x.

Apesar da menor fração volumétrica da liga II tratada a 600ºC, os eventos de coalescência são frequentes, conforme se vê na figura 31.

Os precipitados muitas vezes estão alinhados, sugerindo nucleação heterogênea em contornos de subgrão ou em remanescentes da estrutura martensítica durante o aquecimento. Este alinhamento favorece a ocorrência de fenômenos de coalescência ou colisão múltiplos, conforme a figura 32.

Em todos os tratamentos realizados em muflas, observaram-se algumas regiões com precipitados alinhados (ou contidos no mesmo plano) indicando nucleação heterogênea. Este alinhamento era visível com tempos curtos, mas desaparecia com longos períodos. O mecanismo de desaparecimento parece estar ligado a maior frequência de coalescência em precipitados alinhados, o que acaba por eliminar as fileiras. Os tratamentos com a liga I apresentam tanto mais evidências de coalescência quanto menores as temperaturas e portanto maiores as frações volumétricas

TRATAMENTOS EM TEMPOS CURTOS

Nos tratamentos isotérmicos da liga I a 700ºC e liga II a 600ºC em forno de banho de sal, com 1s de tratamento, observa-se apenas martensita β_1' , indicando que a alta temperatura somente existia fase β . A partir de 5s na liga I a 700ºC e 10s na liga II a 600ºC inicia-se a precipitação de γ_2 como precipitados isolados no interior dos grãos e em contornos de grão, como se vê nas figuras 33 e 34.

Uma vez iniciada, a precipitação de γ_2 é muito rápida, obtendo-se uma distribuição homogênea de precipitados finos no interior dos grãos.

Com tempos maiores do que 20 segundos a 700ºC e 30s a 600ºC, a fração volumétrica da fase γ_2 medida como fração de pontos P_p estabiliza-se, como se vê na tabela 1. Com tempos crescentes os precipitados aproximam-se da forma esférica; em tempos da ordem de 20 segundos eles são equiaxiais, mas não esféricos (figura 18)

A distribuição espacial dos precipitados é homogenêa, com exceção da precipitação em contorno de grão e ocasionalmente

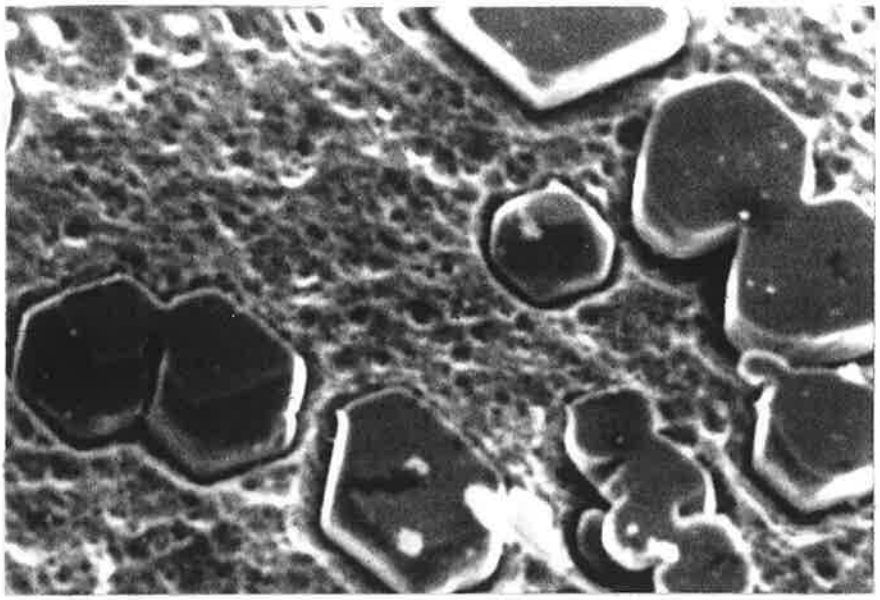


Fig.31 - Tratamento em forno de mufla a 600°C por 125hs. Liga 2 - Encontro entre precipitados. Ataque eletrolítico profundo. Inclinação 40°. M.E.V. Aumento 750x.

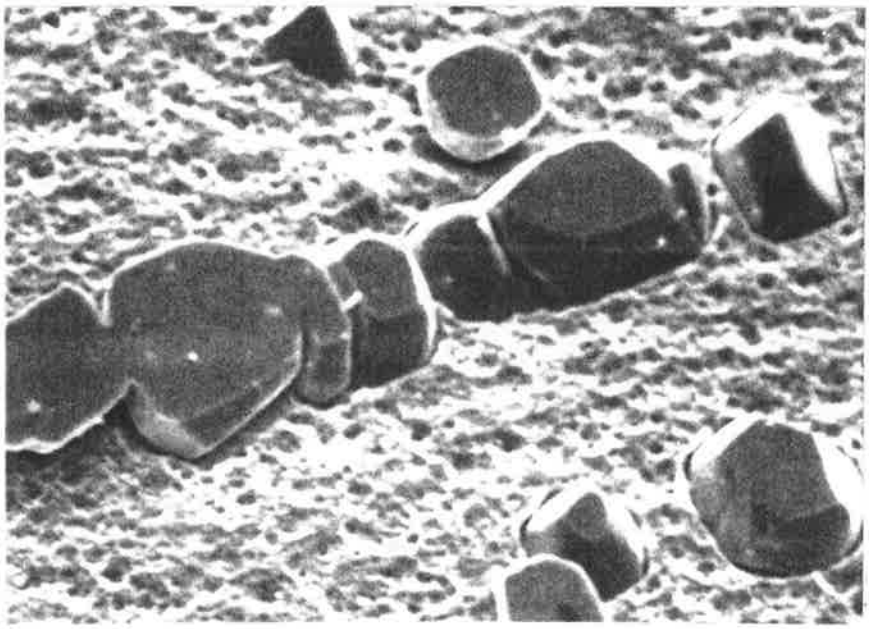


Fig.32 - Tratamento em forno de mufla a 600°C por 125hs. Liga 2 - Encontro entre precipitados alinhados. Ataque eletrolítico profundo. Inclinação 40°. M.E.V. Aumento 750x.

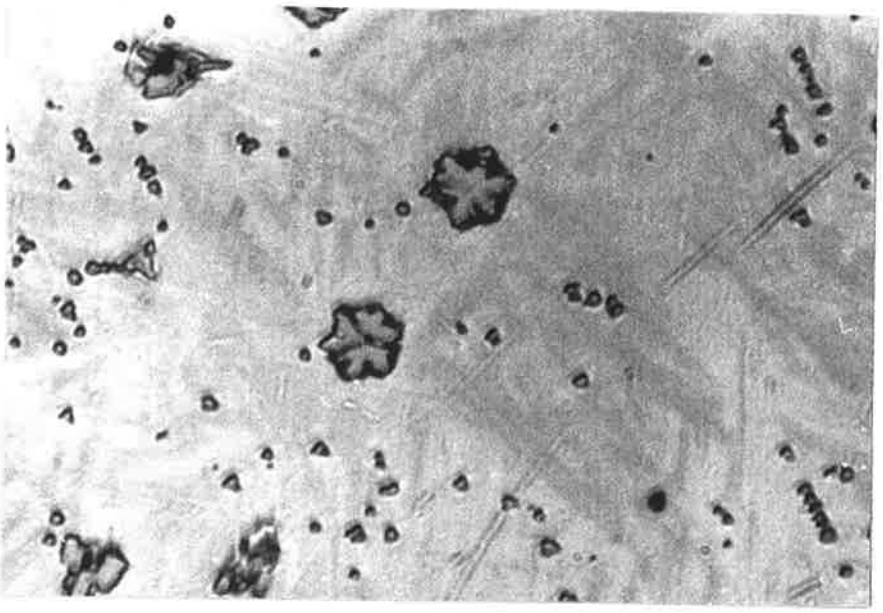


Fig.33 - Tratamento em banho de sal a 700°C por 5s. Liga 1 - Início de precipitação de γ_2. Ataque eletrolítico. Aumento 1300x.

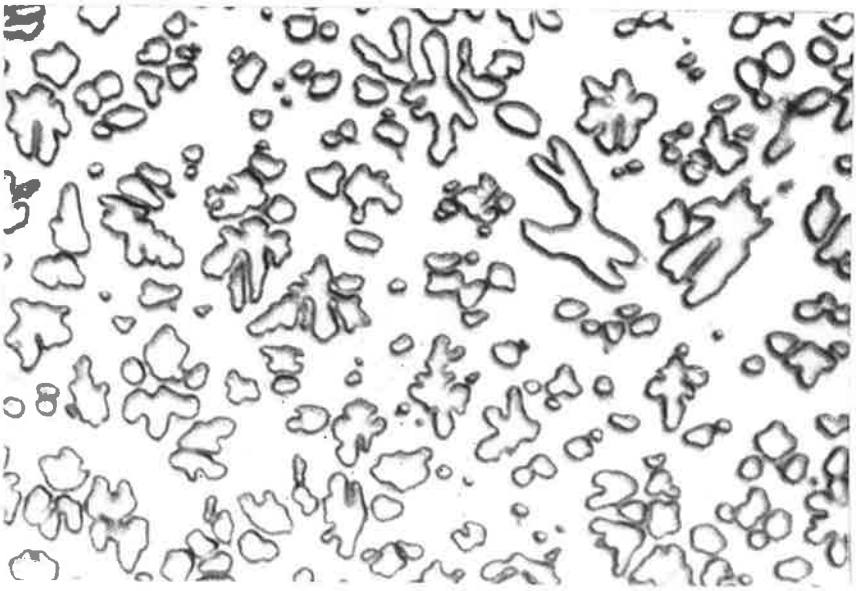


Fig.34 - Tratamento em banho de sal a 700°C por 10s. Liga 1 - Precipitação de γ_2. Ataque eletrolítico. Aumento 1000x.

de algumas poucas fileiras simuosas de precipitados como na figura 35, que foram interpretadas como precipitação em contorno de subgrão.

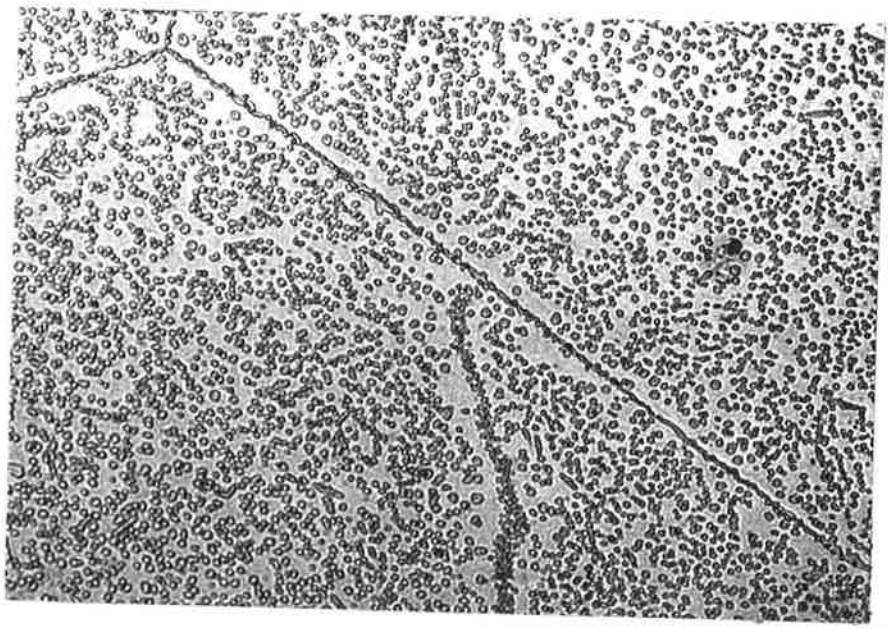


Fig.35 - Tratamento em banho de sal a 600°C por 1min. Liga 2 - Precipitação em contorno se subgrão. Ataque eletrolítico. Aumento 160x.

Os tratamentos em fornos de mufla, em comparação, apresentam para tempos curtos (3 a 6 horas), a precipitação de fileiras de precipitados retilíneas e paralelas entre si, conforme as figuras 36 e 37, sugerindo a forma de plaquetas de martensita β'_1

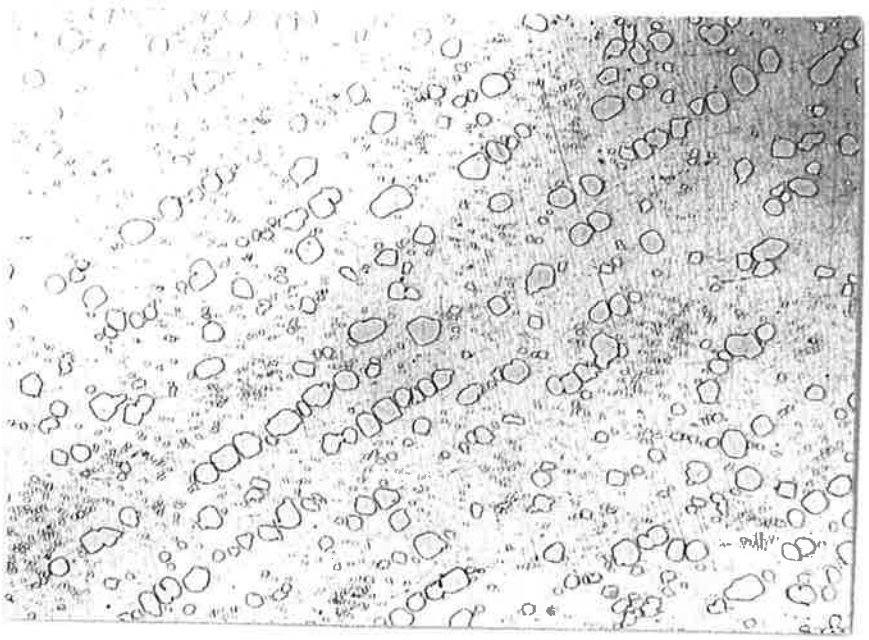


Fig.36 - Tratamento em forno de mufla a 600°C por 3hs. Liga 2 - Precipitados alinhados. Ataque eletrolítico. Aumento Aumento 63x.

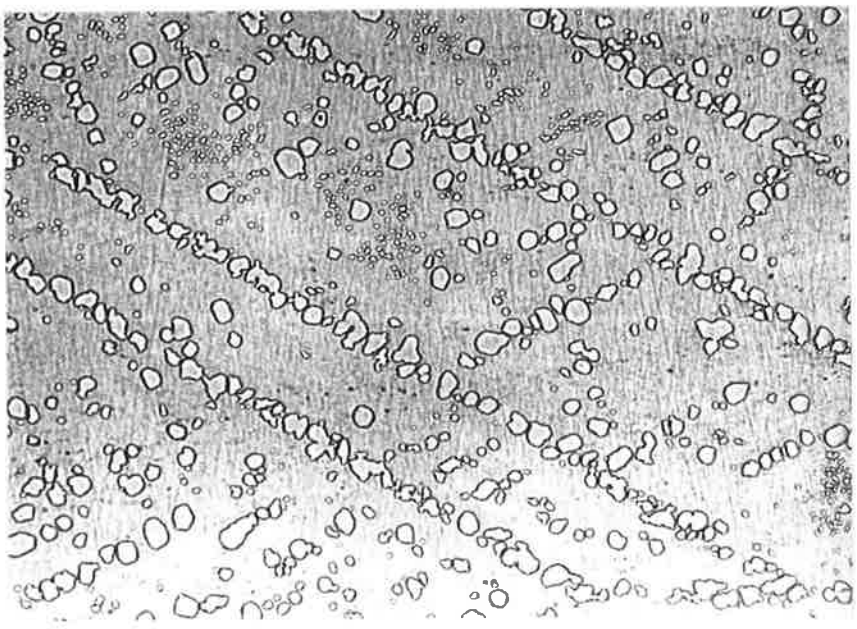


Fig.37 - Precipitação em forno de mufla a 600°C por 6hs. Liga 2 - Precipitados alinhados. Ataque eletrolítico. Aumento 63x.

CRESCIMENTO COMPETITIVO DOS PRECIPITADOS

Foram realizadas medidas de metalografia quantitativa nas amostras tratadas em fornos de mufla a 700ºC e 690ºC da liga I e 600ºC da liga II.

Os resultados das medidas estão resumidos na Tabela 1.

Tabela 1

T ºC	t h	N_A mm^{-2}	N_V mm^{-3}	$\bar{D}$ mm	$\frac{Dmax}{\bar{D}}$	$Vv_1 = \frac{4}{3}\pi \frac{\Sigma ni(\bar{r}_i^3)}{\Sigma ni}$	$Vv = \bar{Pp}$
	24	315,6	21370,5	0,01444	5,02	0,074	0,079 ± 0,013
	48	67,81	1962,1	0,03237	2,67	0,061	0,058 ± 0,013
700ºC	63	40,34	1017,3	0,03717	2,20	0,039	0,0388±0,017
	72	46,87	1098,9	0,04002	3,05	0,057	0,055 ± 0,008
	94	30,47	653,7	0,04439	3,35	0,045	0,058 ± 0,013
						$\bar{Vv}_1$= 0,055±0,014	
	3	4165,6	649581,4	0,00588	3,97	0,101	0,081 ± 0,032
	6	1324,1	125425,3	0,01037	3,54	0,110	0,100 ± 0,017
690ºC	24	502,2	36552,1	0,01352	4,30	0,087	0,081 ± 0,013
	69	450,8	19975,1	0,02080	3,57	0,142	0,088 ± 0,010
						$\bar{V}_V$ = 0,110±0,023	
	3	13263,6	4800469,8	0,00288	7,37	0,169	0,234 ± 0,031
	6	3445,1	623021,1	0,00537	5,03	0,155	0,159 ± 0,020
	24	2109,7	186855,1	0,01093	2,82	0,195	0,175 ± 0,024
	72	1239,0	85321,1	0,01370	3,27	0,184	0,166 ± 0,022
600ºC	125	1383,8	90699,0	0,01396	2,79	0,189	0,177 ± 0,011
	192	1302,4	75826,4	0,01513	3,13	0,185	0,176 ± 0,013
						$\bar{V}_V$ = 0,179±0,015	

Na introdução deste trabalho foram discutidas as diferentes leis cinéticas encontradas nos modelos teóricos de crescimento competitivo. Estas leis são todas do tipo $\bar{r}^n - \bar{r}_o^n = k.T.$, onde o valor de n e k variam para cada mecanismo. Assim, quando a etapa mais lenta de trasnporte de massa no crescimento competitivo for controle por reação na interface, n é igual a 2; quando for controle por difusão volumétrica n é igual a 3; quando for difusão por contornos de grão ou difusão superficial n é igual a 4; quando for difusão ao longo de discordâncias ("pipe-line difusion"), n é igual a 5. Há ainda a possibilidade de existir controle por difusão ao longo das discordâncias, quando partículas estão em contornos de subgrão ou embebidas em uma malha de discordâncias, em temperaturas baixas $\frac{T}{Tm} < 05$. Segundo Ardell (26), se o diâmetro dos precipitados for da mesma ordem de grandeza que a distância média entre discordâncias, então n é igual a 5; quando os diâmetros dos precipitados forem muito maiores, n é igual a 4.

Nas experiências deste trabalho, o menor diâmetro médio medido foi 0,00288 mm. Considerando-se uma malha de discordâncias em um subcontorno como tendo uma densidade equivalente à densidade média de um metal encruado, 10^{10} discordâncias.mm^{-2} a distância média $\bar{d}$ será de $\frac{1}{\sqrt{10^{10}\,mm^2}} = 10^{-5}$ mm. Pode-se concluir então que o diâmetro médio é maior do que a distância entre discordâncias, e descartar a possibilidade de uma lei cinética com n = 5.

Com o objetivo de determinar qual a lei cinética ajusta-se melhor aos resultados experimentais, testou-se o grau de correlação existente entre $\bar{r}^2$, $\bar{r}^3$, e $\bar{r}^4$ e o t para os resultados experimentais da tabela 2. Os coeficientes de determinação R^2 obtidos estão na tabela 3.

Verificou-se que o melhor ajuste encontrado para os dados de tratamentos a 700º e 690ºC é para uma lei cinética do tipo $\bar{r}^3 - \bar{r}o^3 = kT$, enquanto que para o tratamento a 600ºC o melhor ajuste é encontrado para uma lei cinética de tipo $\bar{r}^4 - \bar{r}_o^4 = k.T.$

Tabela 2

	$\overline{D}^2$ vs.t	$\overline{D}^3$vs.t	$\overline{D}^4$ vs.t
R^2 (700ºC)	0,971	0,999	0,991
R^2 (690ºC)	0,982	0,989	0,974
R^2 (600ºC)	0,785	0,860	0,911

As figuras 38, 39 e 40 correspondem aos gráficos de $\overline{r}^3$ versus tempo para as experiências a 700ºC e 690ºC e $\overline{r}^4$ versus tempo para a experiência a 600ºC.

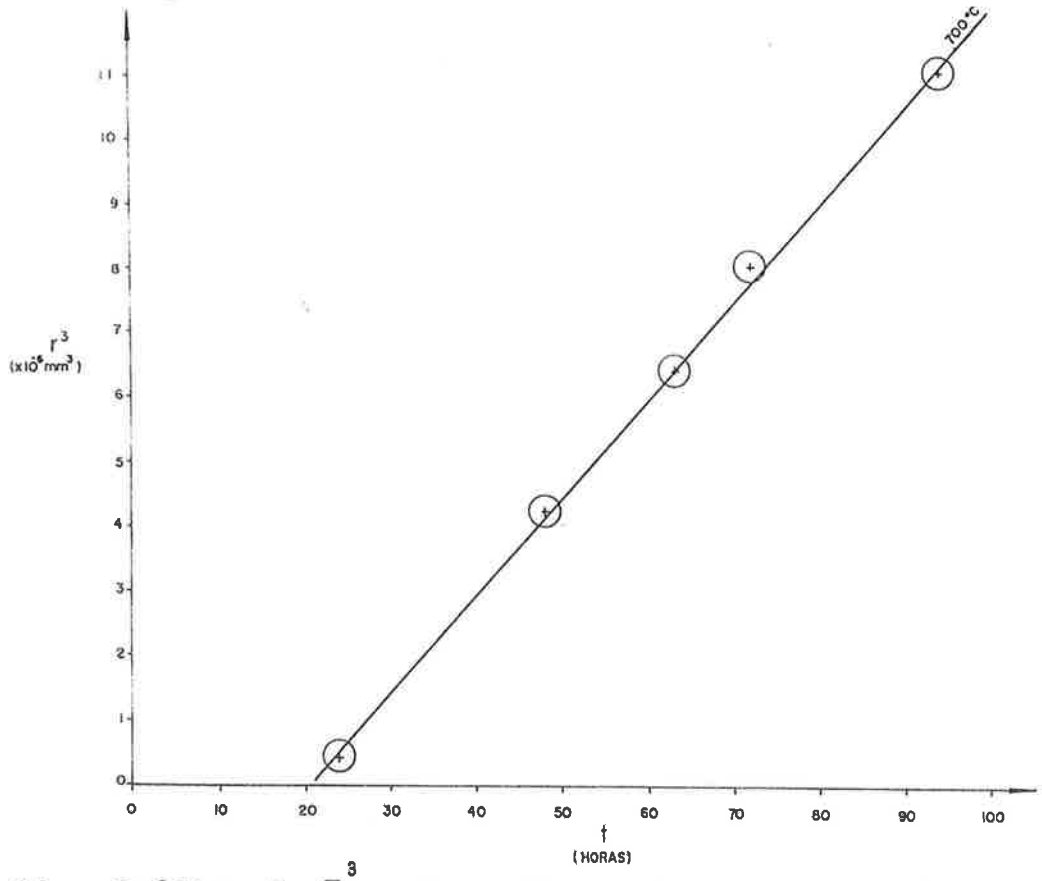


Fig.38 - Gráfico de $\overline{r}^3$ com o tempo para os tratamentos a 700°C.

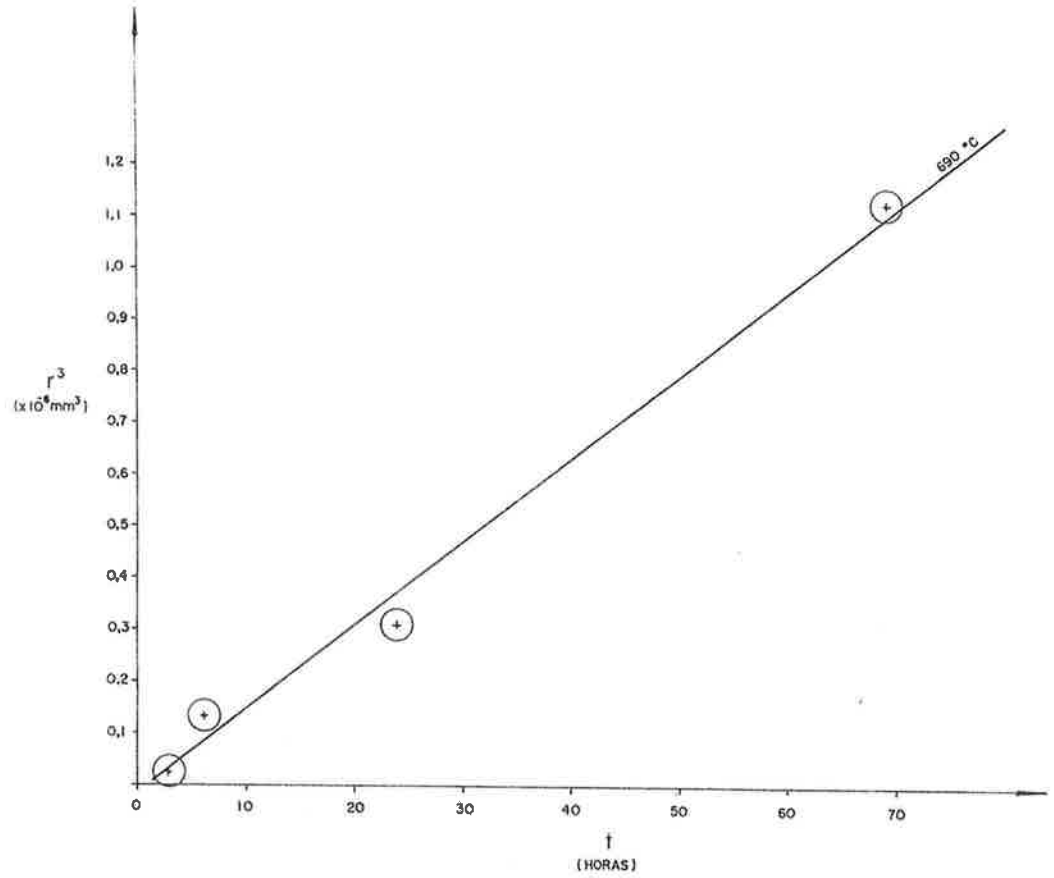


Fig.39 - Gráfico de $\bar{r}^3$ com o t para os tratamentos a 690°C.

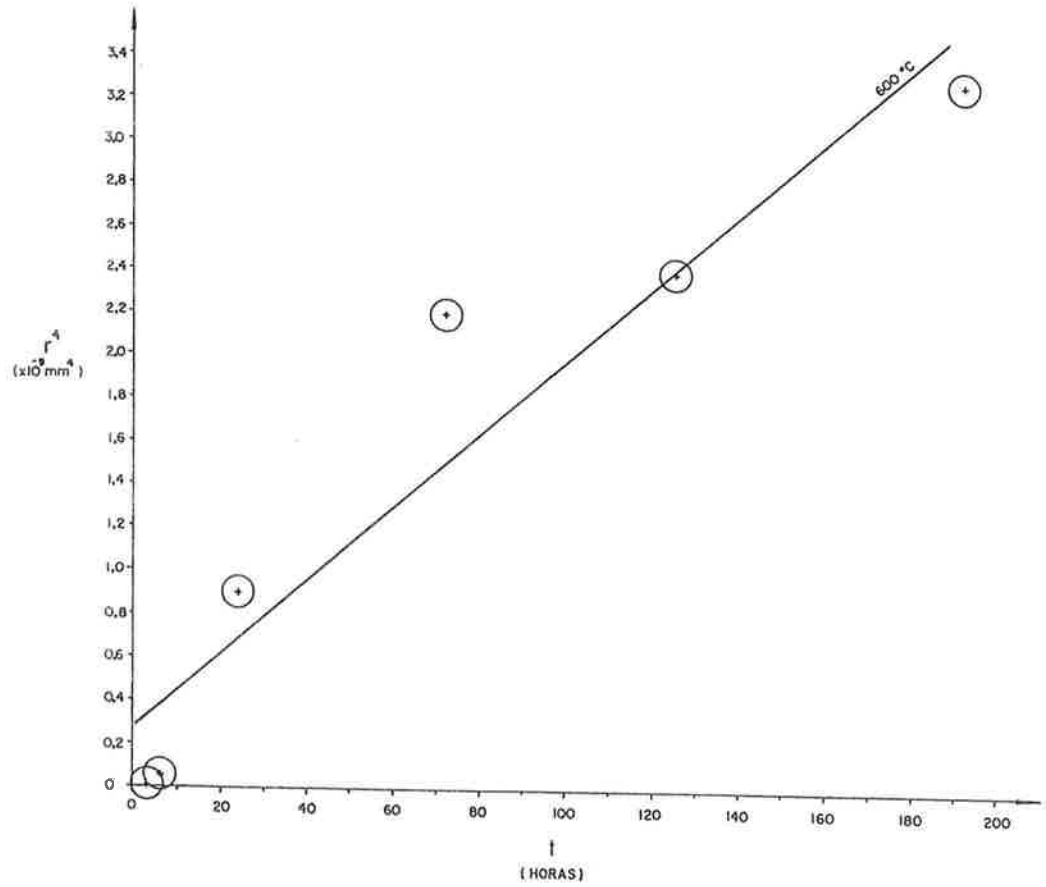


Fig. 40 - Gráfico de $\bar{r}^4$ com o t para os tratamentos a 600ºC

As figuras 41 a 55 correspondem aos histogramas de distribuição dos tamanhos de precipitados para cada experiência. Superpostos aos histogramas estão as curvas teóricas da teoria de L.S.W., para controle por interface e controle por difusão. Observa-se de um modo geral que as curvas têm os picos deslocados para a esquerda em relação às curvas teóricas; além disto, a relação entre o D_{max} e $\overline{D}$ ficou sempre maior do que a prevista teoricamente.

Estes histogramas foram obtidos a partir das frequências das classes de Saltykov, com intervalos geometricamente espaçados. Para se obter um histograma com classes igualmente espaçadas, foi elaborado um novo programa de computador que comandava a impressora de gráficos("ploter") e imprimiu diretamente as figuras 41 a 55.

As curvas teóricas para controle por difusão e interface foram traçadas a partir das funções analíticas, equações {18} e {20}, pelo mesmo programa.

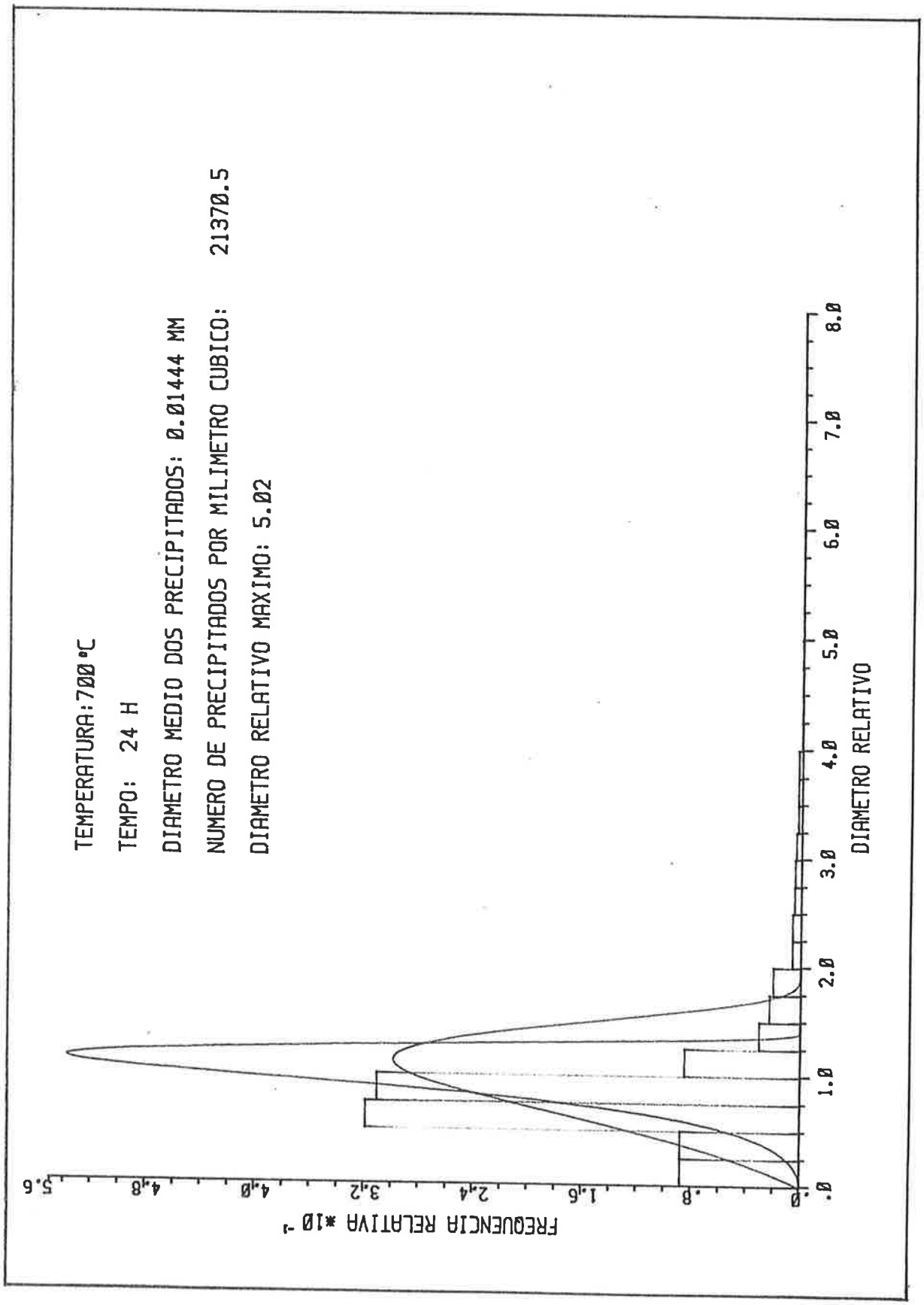


Fig. 41 - Histograma de distribuição de tamanhos dos precipitados

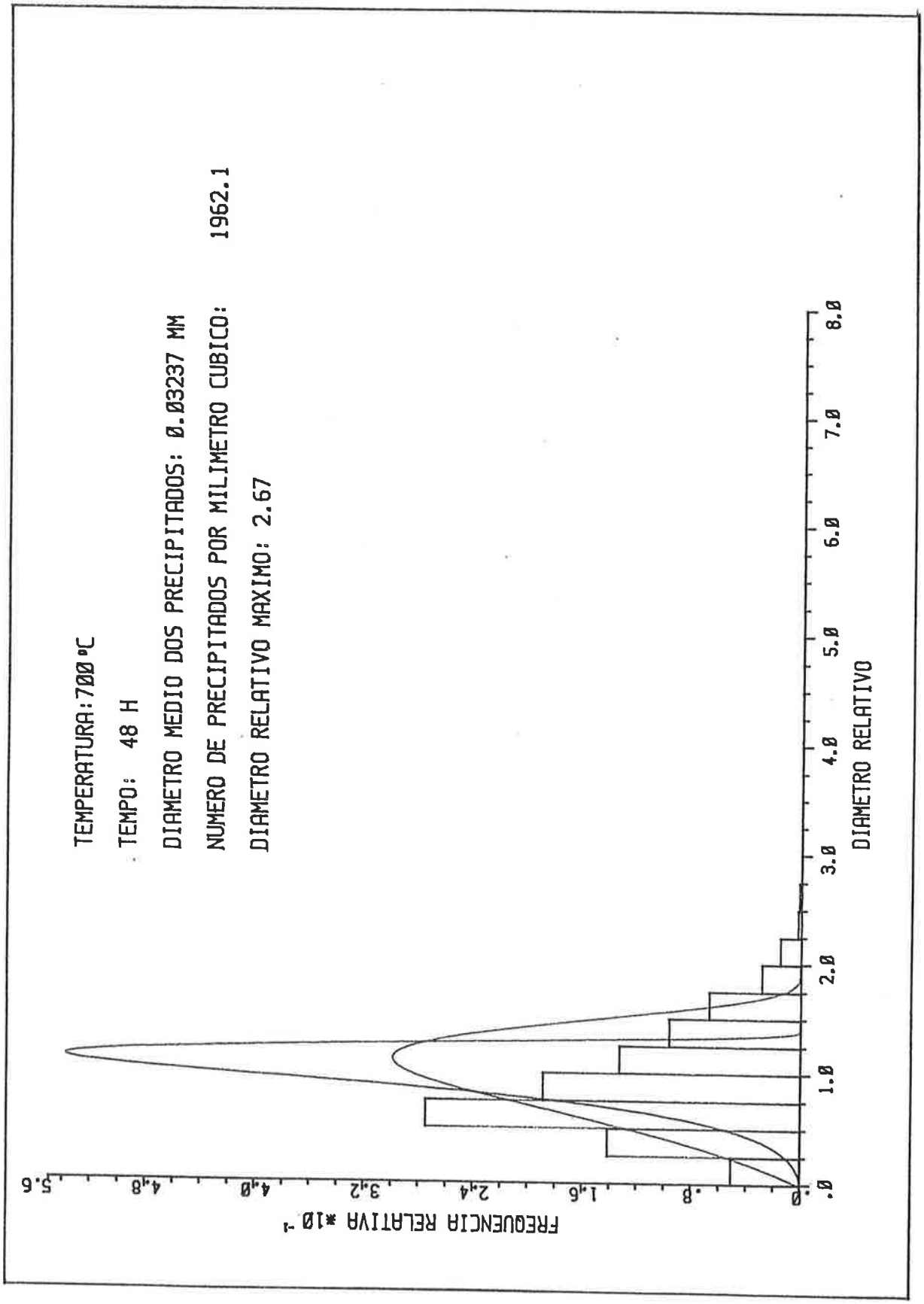


Fig. 42 - Histograma de distribuição de tamanhos dos precipitados

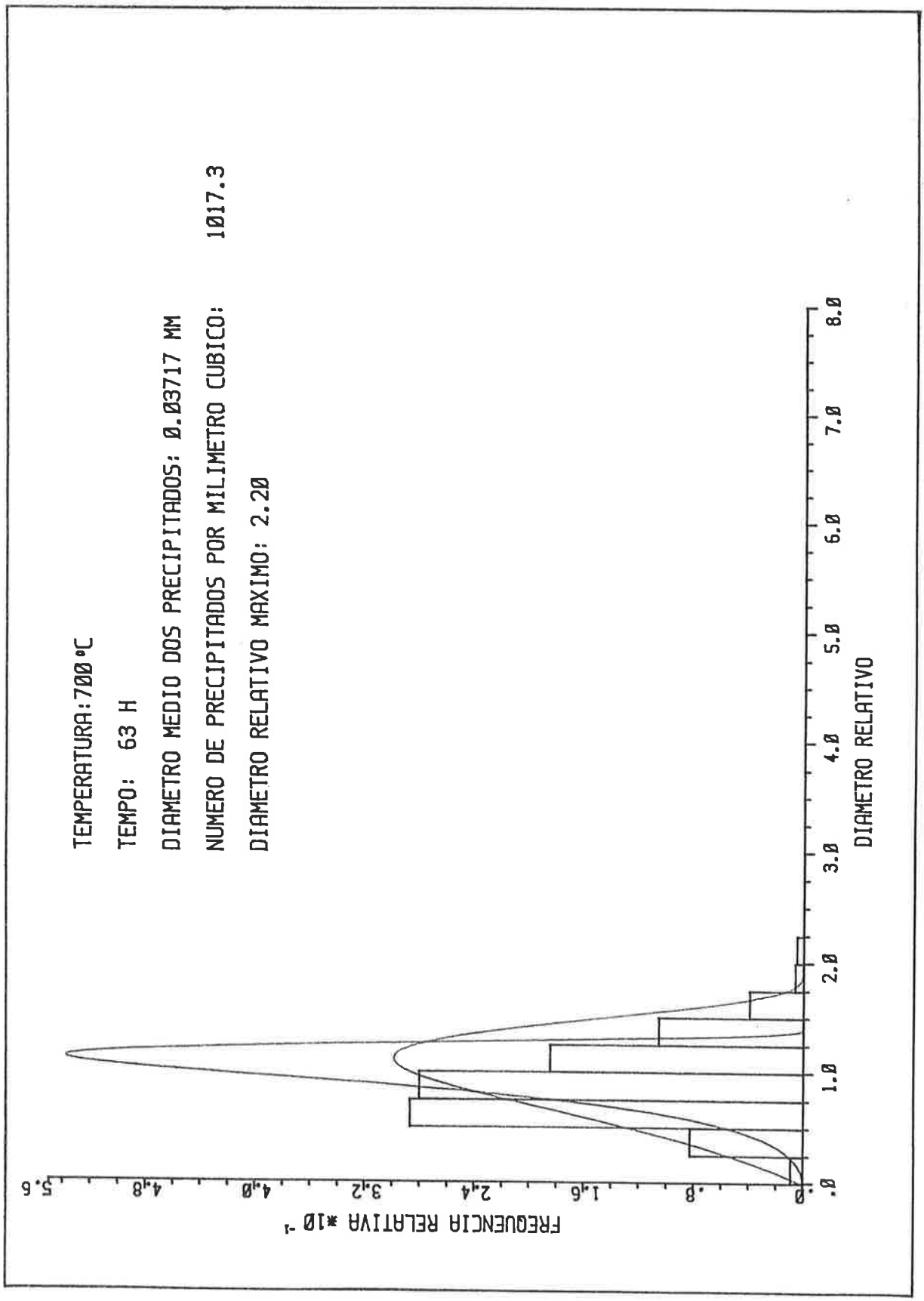


Fig. 43 - Histograma de distribuição de tamanhos dos precipitados

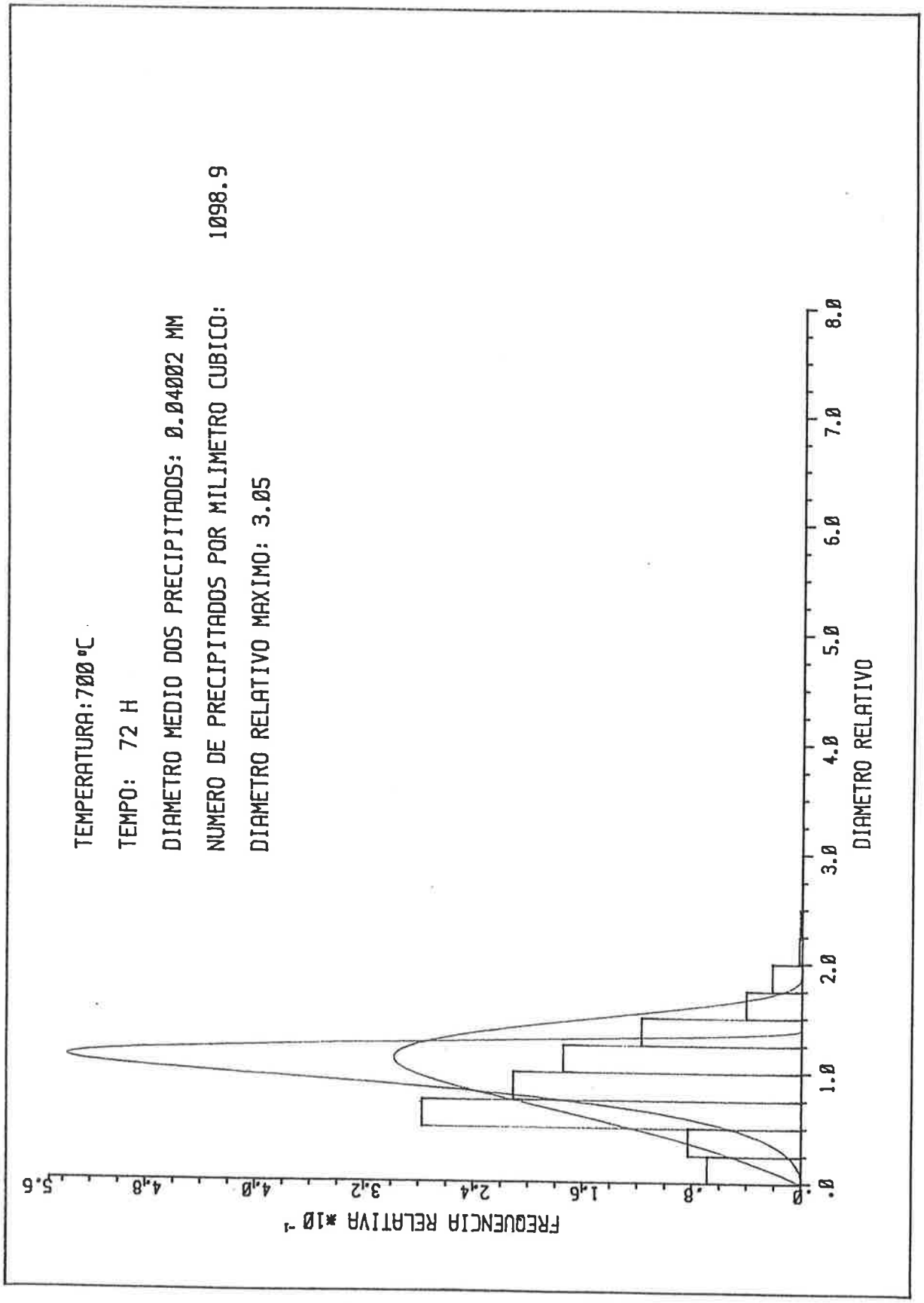


Fig. 44 - Histograma de distribuição de tamanhos dos precipitados

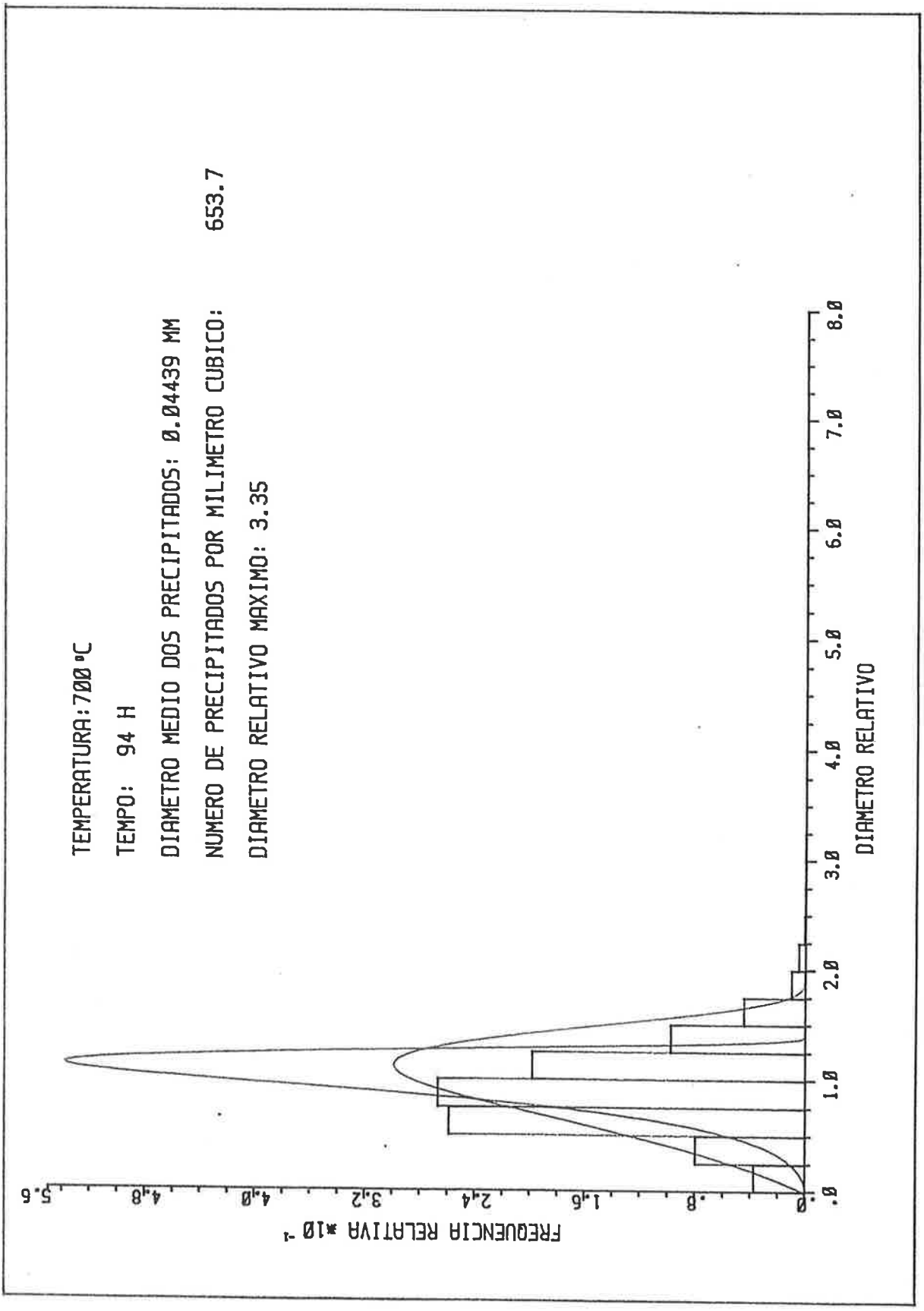


Fig. 45 - Histograma de distribuição de tamanhos dos precipitados

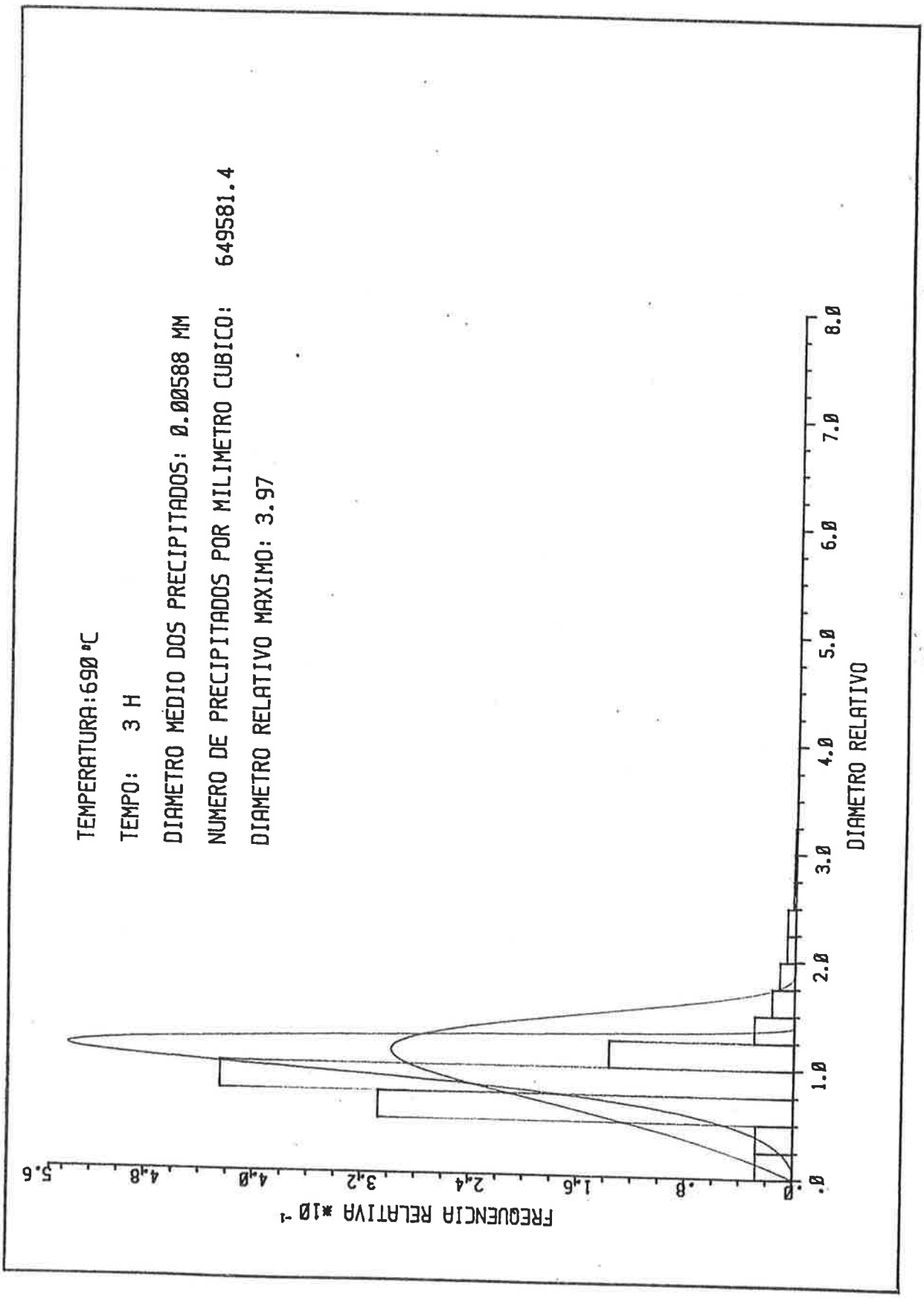


Fig.46 - Histograma de distribuição de tamanhos dos precipitados

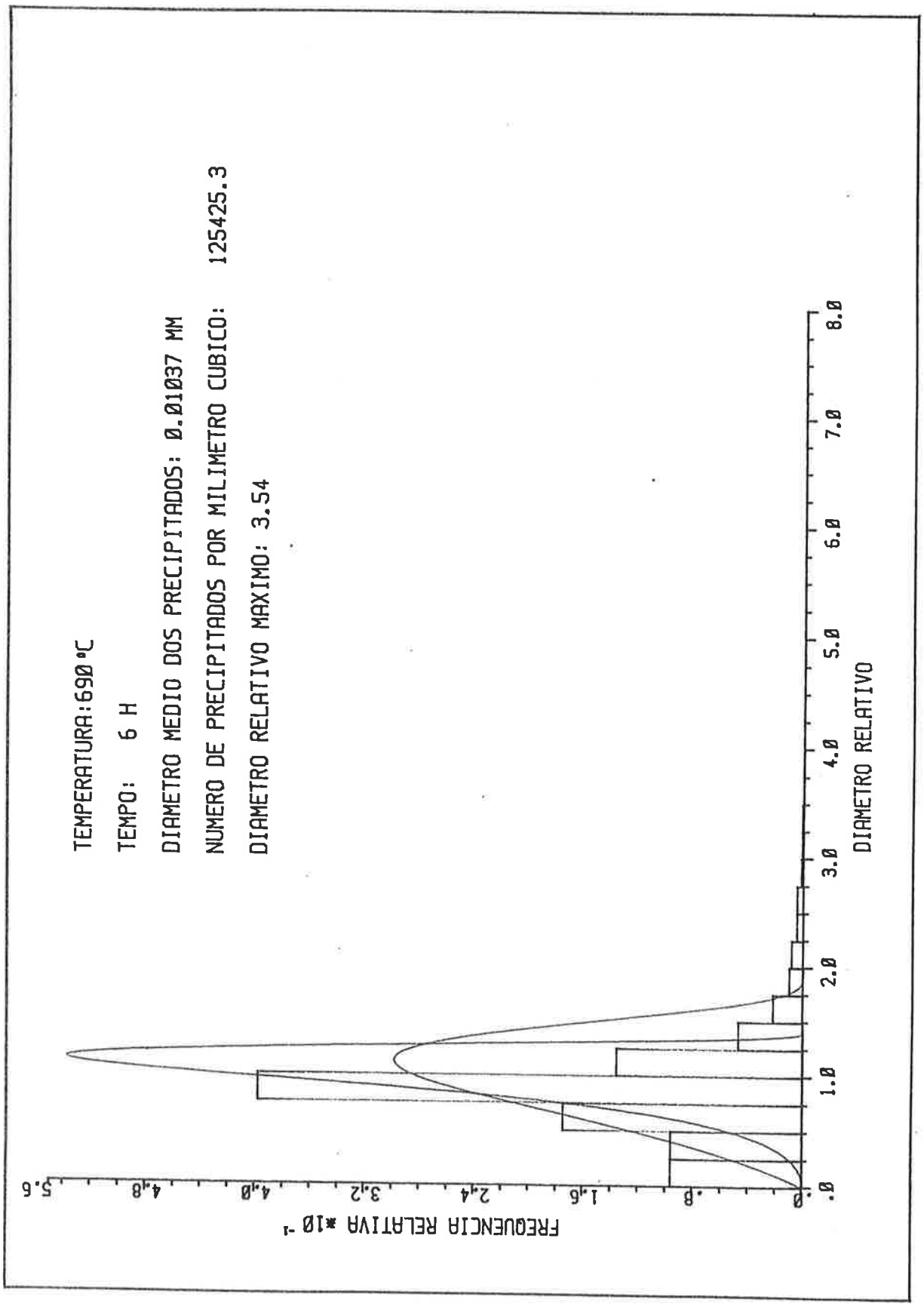


Fig. 47 - Histograma de distribuição de tamanhos dos precipitados

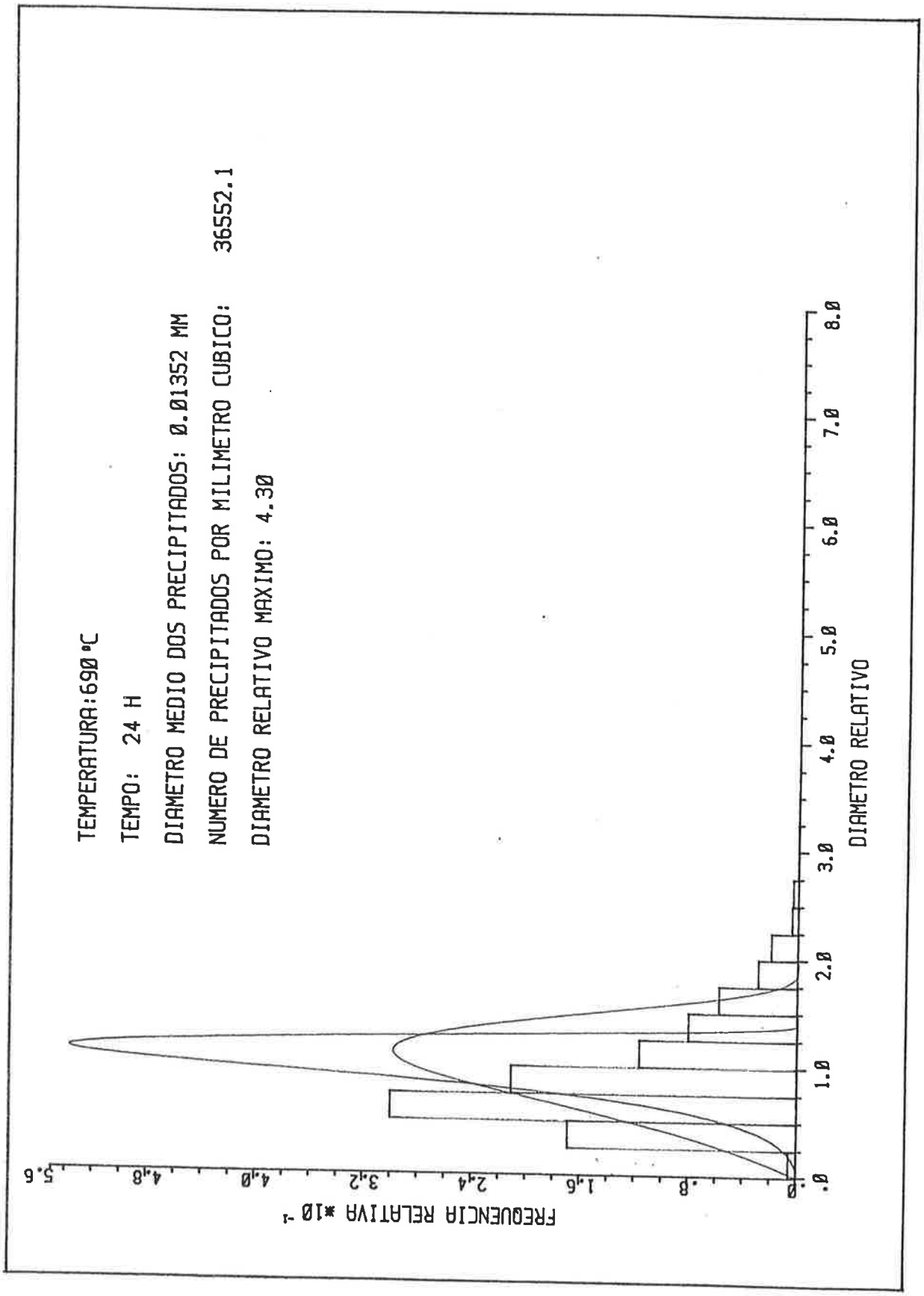


Fig. 48 - Histograma de distribuição de tamanhos dos precipitados

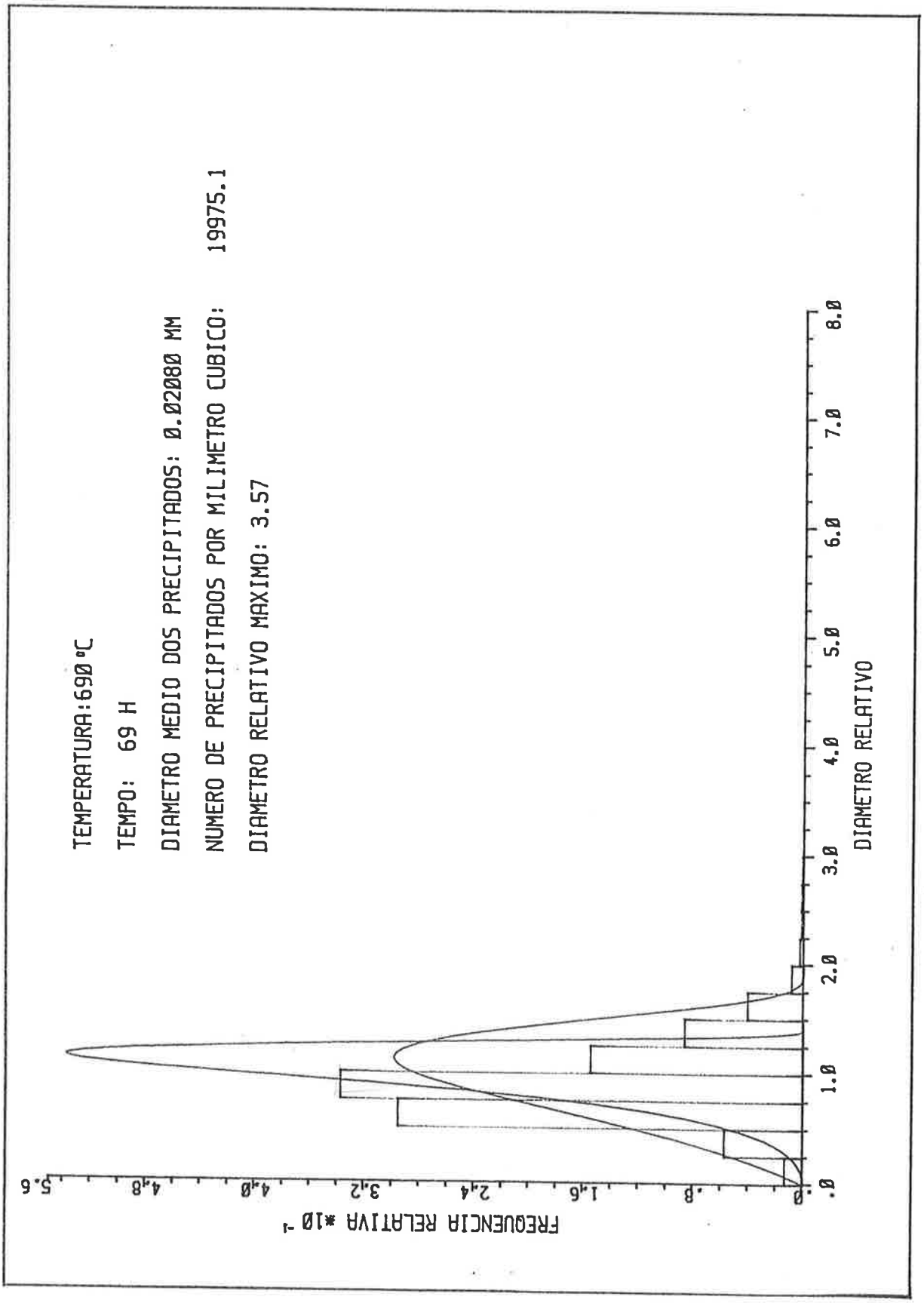


Fig. 49 - Histograma de distribuição de tamanhos dos precipitados

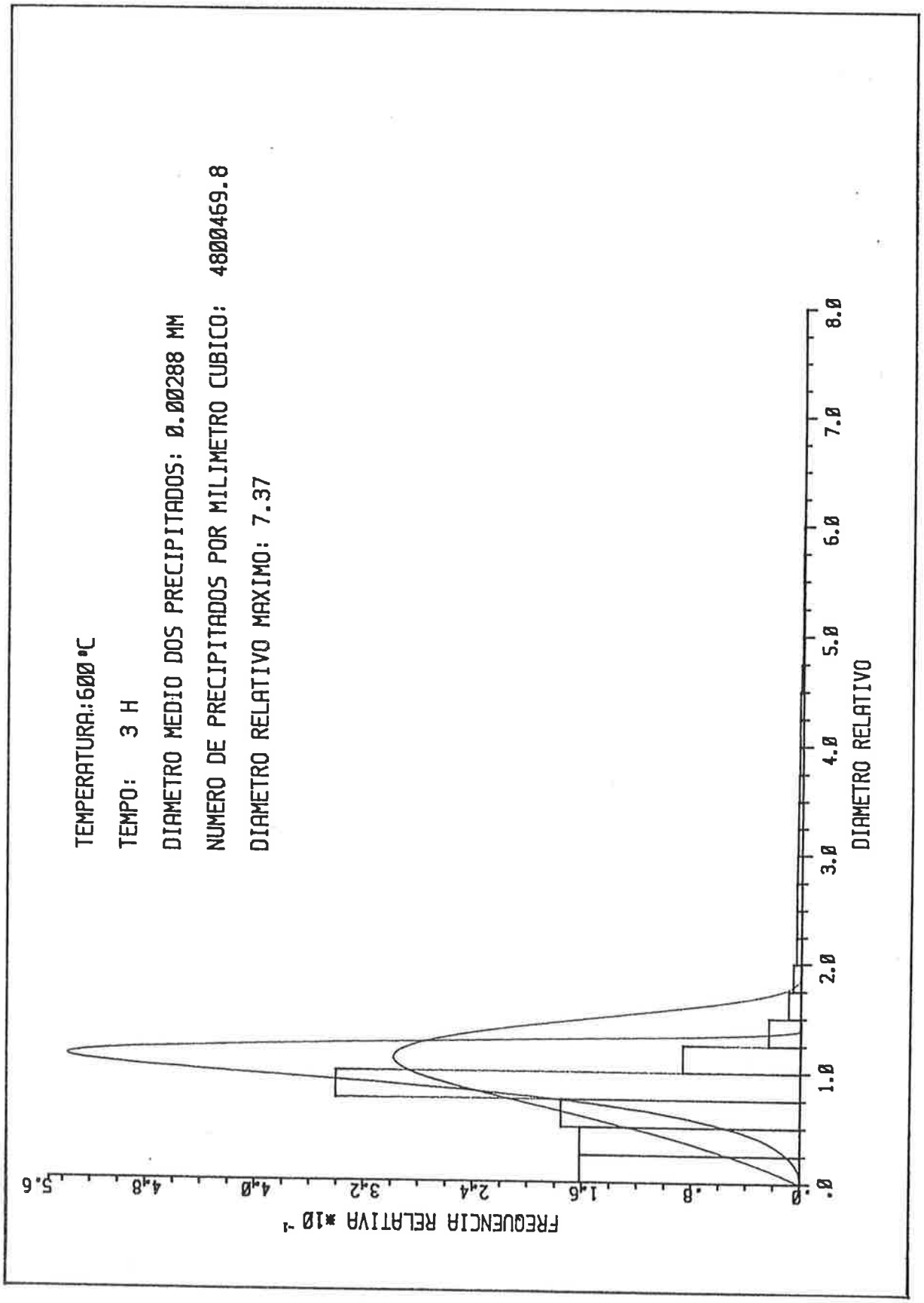


Fig. 50 - Histograma de distribuição de tamanhos dos precipitados

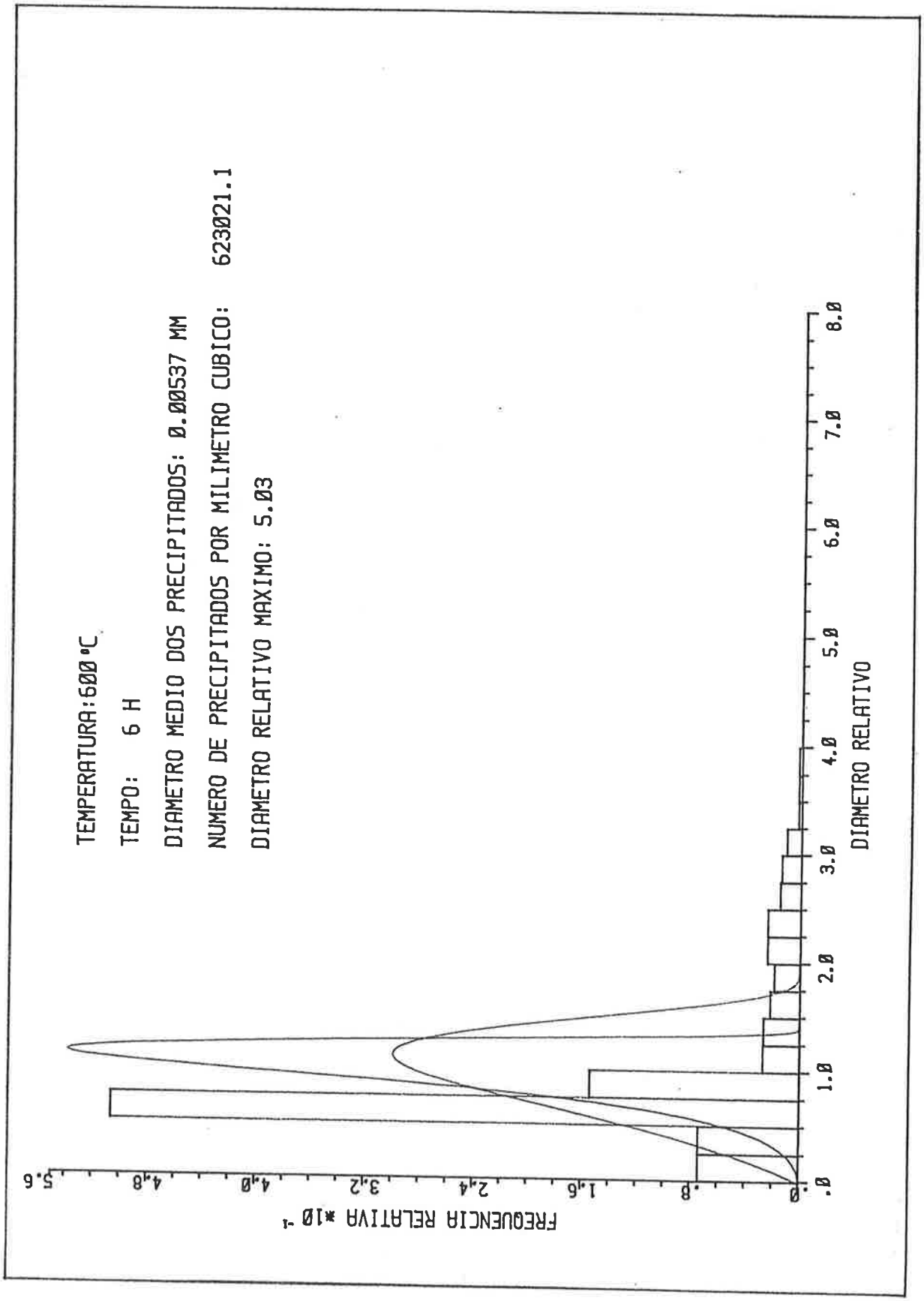


Fig. 51 - Histograma de distribuição de tamanhos dos precipitados

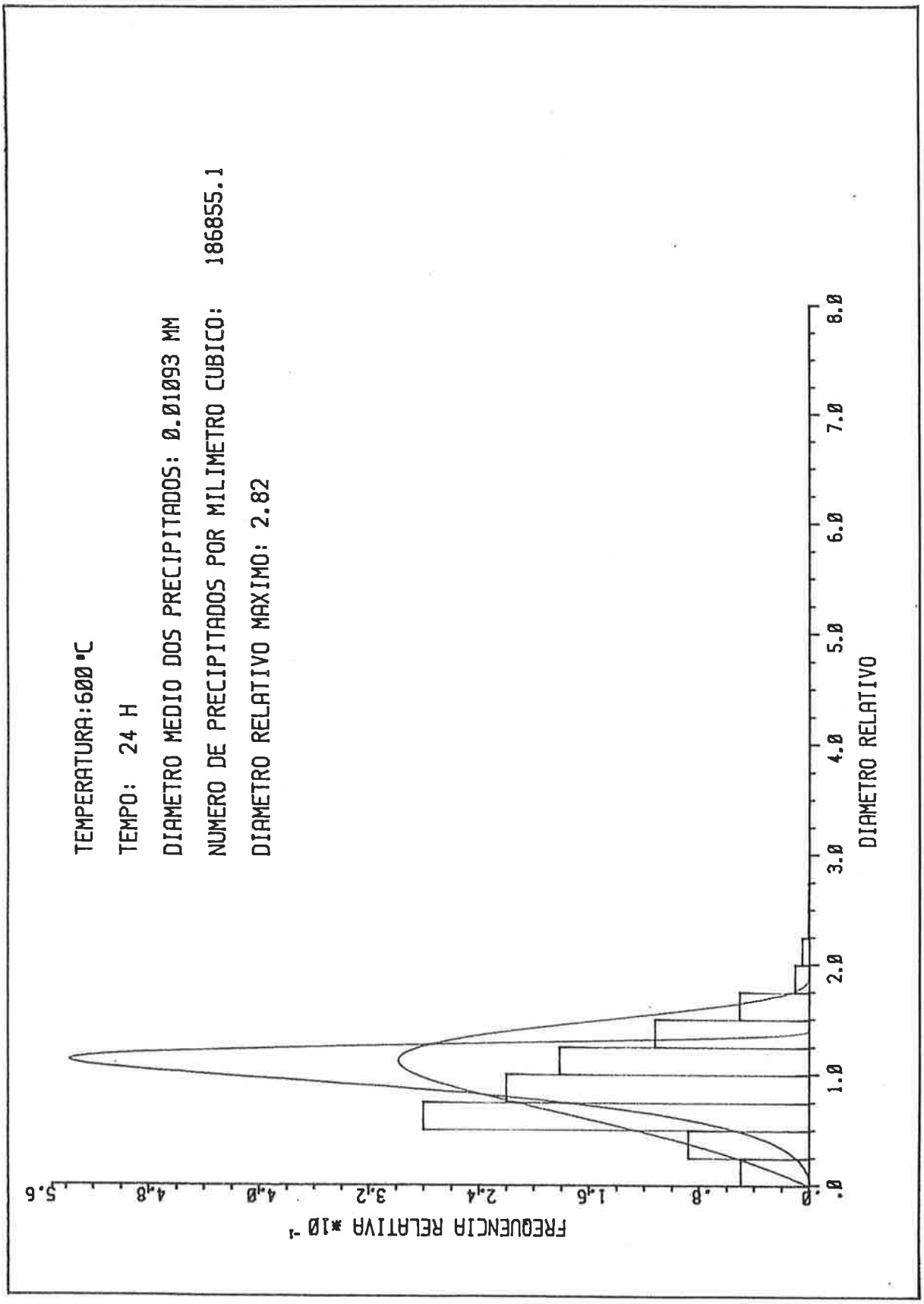


Fig. 52 - Histograma de distribuição de tamanhos dos precipitados

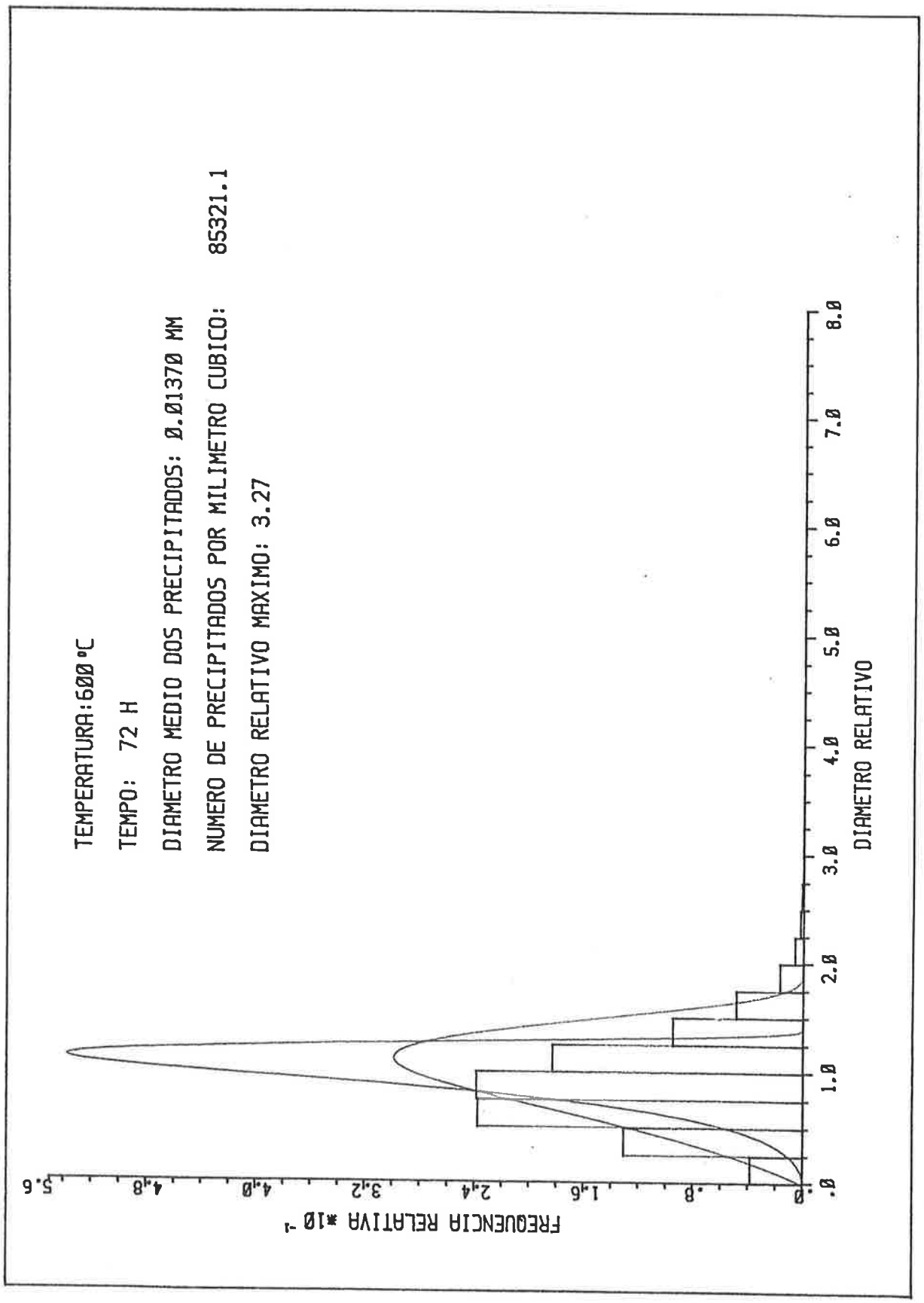


Fig. 53 - Histograma de distribuição de tamanhos dos precipitados

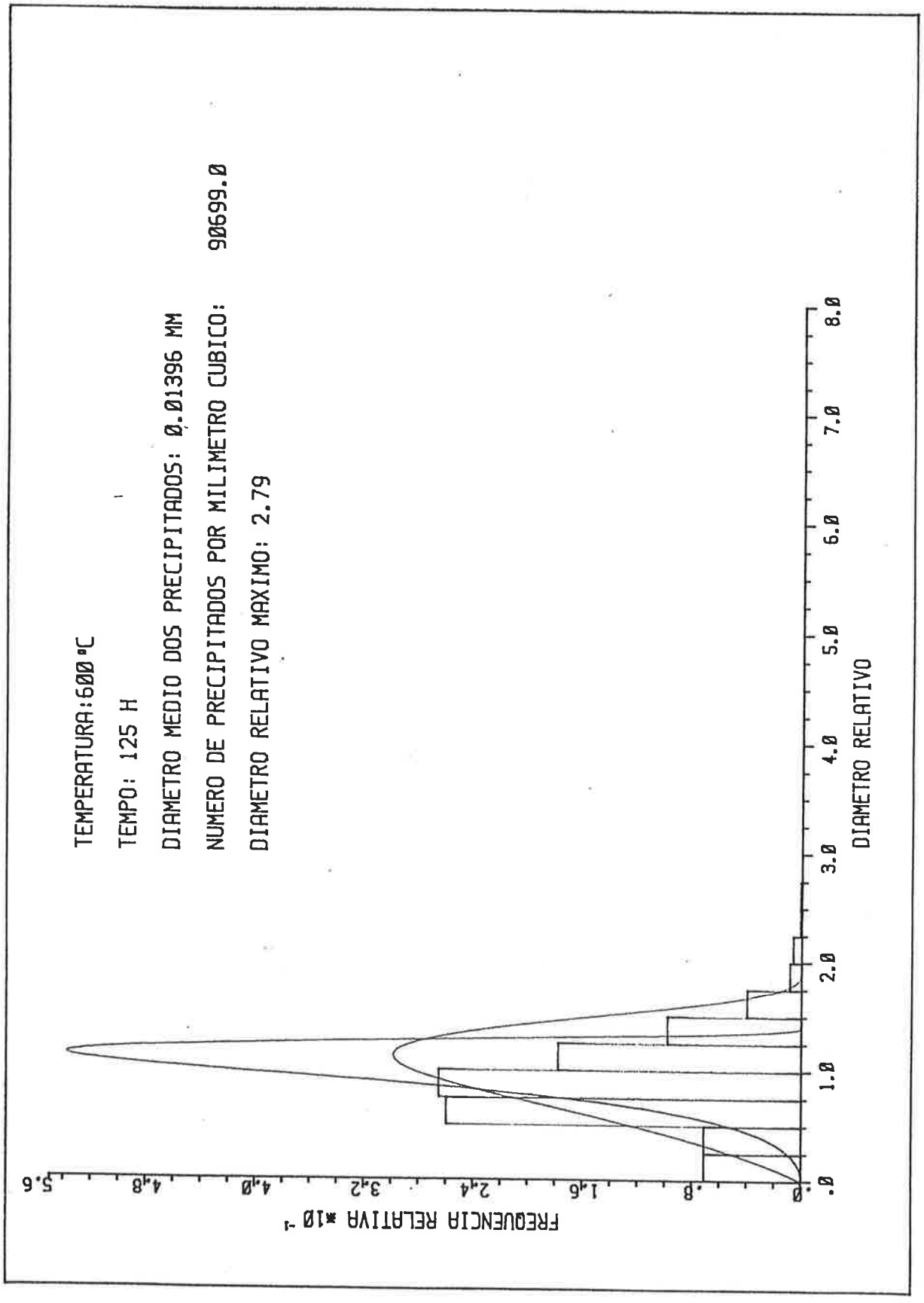


Fig. 54 - Histograma de distribuição de tamanhos dos precipitados

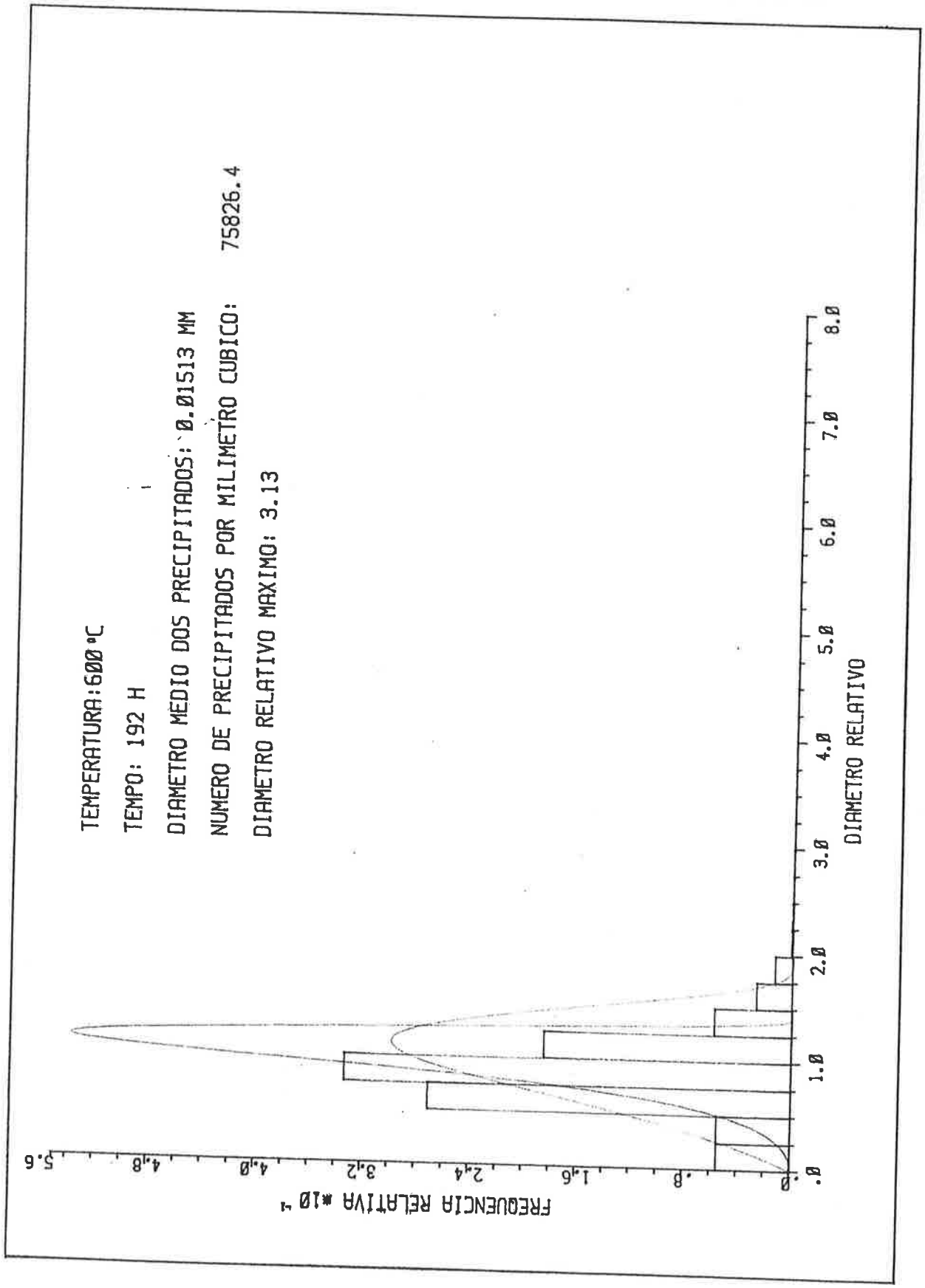


Fig. 55 - Histograma de distribuição de tamanhos dos precipitados

IV - DISCUSSÃO

FORMA DE EQUILÍBRIO

A discussão da origem da forma de equilíbrio da fase γ_2 requer antes que se observe que a fase γ_2 é uma das poucas conhecidas que durante a precipitação no estado sólido sofre instabilidade dendrítica.

Algumas outras fases que também podem formar dendritas no estado sólido são a fase γ precipitada em latão β (40), as fases Ni_3X em superligas a base de Ni(39), e as fases $M_{23}C_6$ em austenita de aços inoxidáveis (9); todas com relação de orientação tipo cubo-cubo com a matriz.

Segundo Doherty (74), para ocorrer precipitação dendrítica no estado sólido é necessário:

i) energia de interface isotrópica, o que ocorrerá somente na ausência de qualquer relação de orientação ou para uma orientação idêntica entre fases com a mesma estrutura, p.ex. relações tipo cubo-cubo.

ii) Baixa difusividade no interior da partícula que está crescendo, já que a difusão irá amortecer as instabilidades que dão origem à morfologia dendrítica. Isto é possível por exemplo em fases ordenadas.

iii) Pequeno desajuste entre os reticulados das fases, de forma a reduzir a difusão na interface, ao longo de discordâncias que acomodam o desajuste.

iv) Baixa densidade de nucleação, de modo a obter pleno desenvolvimento das dendritas antes que ocorra interferência dos campos de difusão de partículas adjacentes.

A fase γ_2 tem um reticulado cristalino que pode ser

considerado uma superestrutura distorcida, de defeitos, da célula cúbica de corpo centrado, com 27 pseudocélulas empilhadas (3 X 3 X 3), com duas posições faltando e, portanto com apenas 52 átomos. Não há registro na literatura de medidas das relações de orientação entre γ_2 e β em temperaturas altas, no campo de estabilidade da fase β, mas é de se esperar que a fase γ_2 tenha relações de orientação idênticas às da fase γ com β Cu-Zn, $\{110\}_\beta // \{110\}_\gamma$ e $\langle 11\rangle_\beta // \langle 11\rangle_\gamma$

O parâmetro do reticulado de γ_2, medido a temperatura ambiente, é 8,704 Å e o da fase β, medido a 627ºC é 2,956 Å, aproximadamente três vezes menor (61).

Verifica-se que o desajuste entre os parâmetros dos reticulados encontrados na literatura é 0,0555 Aº ou 1,8%. Com o aumento da temperatura o parâmetro de γ_2 deve crescer devido a dilatação térmica; portanto o desajuste deve ser muito pequeno na temperatura em que coexistem β e γ_2. Falleiros (69), estudando o crescimento dendrítico de precipitados grosseiros de γ_2 verificou que a morfologia dendrítica mantém-se mesmo após tratamento por 100h à temperatura de precipitação. Este resultado, aparentemente contraditório com os resultados obtidos neste trabalho, deve estar relacionado com a condição iv) para o crescimento dendrítico estabelecido por Doherty. Para obter precipitados grosseiros e baixa densidade de nucleação, Falleiros realizou tratamentos isotérmicos diretamente no resfriamento a partir da solubilização, obtendo precipitados muito grandes.

No presente trabalho as amostras foram tratadas isotérmicamente após solubilização e têmpera, no aquecimento, o que provocou intensa nucleação e obtenção de precipitados finos. Como base para comparação, os precipitados obtidos por Falleiros tinham o raio da ponta das dendritas da mesma ordem de grandeza (10^{-3}mm) que os raios médios dos precipitados obtidos neste trabalho no início dos tratamentos. Nestas condições o tempo para relaxar a forma dendrítica deve ser algumas ordens de grandeza maior do que no presente trabalho.

Não se encontrou nenhuma referência direta na literatura à crescente anisotropia da energia de interface verificada com temperaturas decrescentes.

Smith e Lindlief (65) observaram a precipitação de pequenos cristais hexagonais de γ_2 no tratamento a 550ºC por 130s de Cu 11,87% Al previamente temperado. Klier e Grimko (64) verificaram na decomposição isotérmica a 600ºC da fase β (no resfriamento), a formação de dendritas compactas, com os braços orientados em direções cristalográficas, correspondentes à direção $\langle 100 \rangle_{\beta}$. Esta última evidência aponta para a existência de uma crescente anisotropia de crescimento com a temperatura decrescente.

Os resultados de Stephens e Purdy (40) sobre a forma de equilíbrio da fase γ em β' Cu-Zn descritos no capítulo I e reunidos na figura 7 são extremamente parecidos com os resultados encontrados neste trabalho, sugerindo que a forma de equilíbrio da fase γ_2 em β Cu-Al seja a mesma encontrada para γ em β Cu-Zn, um dodecaedro onde as faces correspondem a planos $\{110\}$ unidas por cantos arredondados.

A explicação encontrada por Stephens e Purdy para o fenômeno, é a de que a anisotropia seria originária apenas do componente químico da interface. O componente estrutural devido ao desajuste entre os reticulados seria aproximadamente constante com a temperatura e igual à soma das energias das discordâncias da interface. Utilizando o resultado experimental, de que a interface é formada por uma rede de discordâncias $\frac{a}{2}\langle 111 \rangle$ da fase β, com espaçamento médio de 1200 Aº, Stephens e Purdy calcularam o componente estrutural da interface e obtiveram $\gamma_{(110)} = 32$ erg/cm^2 e $\gamma_{(100)} = 39$ ergs/cm^2. Isto corresponde a uma anisotropia pequena e não explica a mudança da forma de equilíbrio com a temperatura. Calcularam então, o componente químico, a partir do modelo quase-químico, e concluiram que a anisotropia das energias de interface tem origem no aumento do grau de ordem da fase matriz β' ao resfriar-se de 500º para 300ºC, com a relação $\frac{\gamma\ (100)}{\gamma\ (110)}$ passando de 1,21 a 500ºC para 1,28 a 300ºC.

No caso da fase γ_2 , Falleiros (69) estimou que o componente estrutural da energia de interface, igual ao total das energias das discordâncias em cunha, necessários para acomodar o desajuste entre os reticulados de γ_2 e β , seria de $12 \frac{erg}{cm^2}$.

Não há dados que permitam avaliar o componente químico da energia de interface, mas com certeza não estão ocorrendo modificações estruturais na fase matriz, pois a fase β apenas se ordena na temperatura Tc (figura 13) abaixo da temperatura eutetóide 565ºC (61).

Lee e Aaronson (75) e Kikuchi e Cahn (76) mostraram que para precipitados com contornos coerentes (sem desajuste entre reticulados), as energias de interface são anisotrópicas em temperaturas menores do que 0,6 Tc. Isto para reticulados cfc e ccc respectivamente e onde Tc é a temperatura crítica de imiscibilidade. Não está claro porém, se tal anisotropia é suficiente para causar a mudança de forma da fase γ_2 entre 700º e 600ºC.

Uma possível explicação para a anisotropia seria uma mudança no grau de ordenamento da fase γ_2 com a temperatura. A fase γ_2 é citada no "Handbook of lattices Spacings" (61) como sendo parcialmente ordenada à temperatura ambiente. Lawley (77) citou a existência de uma transição ductil → frágil via fase γ_2 ao se diminuir a temperatura, na faixa de 0,5 a 0,6 Tm. Esta é uma evidência de que ocorre um ordenamento da fase γ_2.

ENCONTROS ENTRE PRECIPITADOS

A figura 26 mostra que quando dois precipitados de um mesmo grão coalescem formam um precipitado único, sem contornos de grão entre eles. Por outro lado, quando precipitados nucleados em grãos diferentes estão em contato, como nos contornos de grão β / β , a observação da amostra atacada com $FeCl_3$ revela contornos de grão γ_2 / γ_2 . Este resultado se explica pela existência de relações de orientação única entre os reticulados da fase γ_2 e do grão de β onde ocorre a precipitação, fazendo com

que todos os precipitados de γ_2 no interior de um mesmo grão, tenham a mesma orientação cristalina.

Observou-se que quando ocorre coalescência de precipitados a 700ºC, o precipitado resultante tende a esferoidizar-se rapidamente, ao passo que a 600ºC as facetas dos precipitados tendem a manter-se, como na figura 32. Este resultado pode ser explicado pelo fato das facetas estarem orientadas em uma direção correspondente a um mínimo (cúspide) da energia de interface, e qualquer tentativa de mudar a sua direção gera um componente de torque na energia livre de superfície $\frac{\partial \gamma}{\partial \theta}$ normal à superfície, que tende a reduzir o ângulo θ que qualquer protuberância forme com a faceta (59).

O ALINHAMENTO DE PRECIPITADOS COM TEMPOS CURTOS

Nos tratamentos em banho de sal, as amostras atingem a temperatura de tratamento em menos de 1 segundo.

Nos tratamentos em mufla, no entanto, as amostras só atingem a temperatura de tratamento isotérmico 15 a 20 minutos após terem sido colocadas no forno.

A fase existente nas amostras solubilizadas é a martensita β_1' . Esta martensita reverte por uma reação martensítica para a fase β ao ser aquecida rapidamente em temperaturas maiores do que As (68). Ao ser aquecida lentamente, porém, reações de decomposição por difusão, principalmente recuperação das discordâncias estruturais da martensita (68), competem com a reação de reversão da martensita. Estes fenômenos devem afetar a nucleação da fase γ_2 , ao criar locais preferenciais (contornos de subgrão, redes de discordâncias), para a nucleação heterogênea da fase γ_2 ; e esta explica a presença de precipitados alinhados na precipitação em fornos de mufla.

Na literatura existem diversas observações de precipitados alinhados, que embora apresentem microestrutura semelhantes, tem origem em mecanismos diferentes dos observados neste trabalho. Existem observações de precipitados coerentes alinhados em direções cristalográficas de baixo índice (5), antes e durante crescimento competitivo. Estes fenômenos tem sido relacionados com as tensões elásticas de coerência, e foram explicados por Aaronson (78) como sendo nucleação simpatética de precipitados mecanicamente acoplados através da deformação elástica da matriz.

Klier e Grimko mostram, na figura 11 do seu trabalho (64), precipitados de γ_2 alinhados em uma matriz β de Cu-Al, em uma liga Cu 13,5% Al solubilizada e tratada diretamente, no resfriamento, em um banho de chumbo a 650ºC por 2 horas. No entanto, a comparação com a figura 10 do mesmo trabalho, mostra que os precipitados alinhados correspondem a braços de dendritas, que sofrem crescimento competitivo e esferoidizam-se.

CRESCIMENTO COMPETITIVO DOS PRECIPITADOS

Diferenças entre os modelos teóricos e o sistema experimental

No Capítulo I foram descritos os modelos teóricos existentes para o crescimento competitivo de precipitados, e discutidas as simplificações e condições de controle impostas no desenvolvimento destes modelos. O sistema experimental utilizado neste trabalho difere em vários pontos destas condições.

Uma primeira diferença diz respeito a heterogeneidade de distribuição espacial dos precipitados. O desvio padrão encontrado para as medidas de fração volumétrica Vv, obtidas através da medida da fração de pontos Pp em dez fotos, foi grande (Tabela 1). Sendo o erro experimental pequeno, este desvio padrão deve corresponder em sua maior parte ao desvio amostral, revelando portanto uma heterogeneidade da distribuição dos precipitados. Os efeitos desta heterogeneidade não são claros; entre eles, a influência de valores crescentes de Vv discutidos nas referências (14), (18) e (20) devem agir de modo diferente em cada região da amostra.

Um dos pressupostos básicos da teoria de crescimento competitivo é o de que os precipitados estão homogeneamente distribuidos na matriz. No sistema experimental, além da diferença de Vv entre as fotos, em tempos curtos de tratamentos (3 a 6 horas) observa-se alinhamento dos precipitados devido a nucleação heterogênea. Este alinhamento aumenta muito a probabilidade de ocorrerem encontros entre os precipitados. Tal fato deve se refletir tanto na cinética de crescimento como na forma da curva de distribuição de tamanhos. Como primeira aproximação pode-se supor, que os efeitos de encontros calculados por Davies et alii (21) para distribuição homogênea e resumidos na figura 5 ficam exagerados pelo alinhamento. Os resultados deste trabalho seriam então, equivalentes aos previstos por Davies para frações volumétricas maiores.

A teoria de L.S.W. para crescimento competitivo supõe ainda que a fração volumétrica Vv e a concentração molar média de soluto na matriz Co, sejam constantes com o crescimento do raio médio $\bar{r}$. Estas aproximações são consideradas válidas pela maioria dos trabalhos experimentais da literatura, devido a pequena variação destes parâmetros. Em geral substitui-se a concentração molar média de soluto na matriz Co pela fração molar Ce em equilíbrio com uma interface plana, tal como dada por um diagrama de equilíbrio, com erro desprezível.

Formas de obtenção da relação do raio médio com o tempo

A verificação da validade de equações tipo L.S.W. de forma $\bar{r}^n - \bar{r}_o^n = kt$, em sistemas experimentais, tem sido feita de diversas maneiras, nem sempre corretas.

Uma primeira forma, criticada por Greenwood (6), seria construir o gráfico de $\bar{r}$ versus $t^{1/3}$, obtendo a reta média e fazendo sua inclinação igual a $k^{1/3}$. Desta forma, a equação {19} de L.S.W., $\bar{r}^3 - \bar{r}_o^3 = kt$, fica reduzida a $\bar{r} = (k.t)^{1/3}$ o que pressupõe $\bar{r}_o^3$ igual a zero, e isso nem sempre é verdade.

De forma análoga, diversos autores (8), (79) construíram gráficos log r versus log t, obtendo uma reta média com inclinação próxima de 1/3 concluíndo pela validade da equação {19} O valor de k é obtido da intersecção da reta com o eixo das ordenadas. Este tratamento dos resultados, apenas será correto, se for possível demonstrar com antecedência, que ro e to =τ são aproximadamente zero; caso contrário estar-se-á usando na regressão linear o ponto inexistente ($\bar{r}$ = o, t = o), o que poderá modificar o resultado. A equação {19} somente é válida a partir do momento em que se puder demonstrar crescimento em regime estacionário. Em diversos sistemas (8), mesmo com semanas de tratamento, a distribuição dos precipitados ainda não havia se estabilizado, indicando inexistência de regime estacionário.

Uma das formas de se evitar o problema da identificação de $\bar{r}o$ é utilizar o primeiro resultado experimental para o qual se comprovou a existência de regime estacionário (r_1, t_1), através da expressão $\bar{r}^3 - \bar{r}_1^3 = k(t - t_1)$, válida para tempos $t \geq t_1$

Neste trabalho optou-se por testar diferentes valores de n para $r^n \alpha\ t$, e descobrir o valor que fornece a melhor correlação. No caso dos tratamentos a 700ºC e 690ºC, em que o melhor ajuste correspondeu a n = 3, foram traçados os gráficos de r^3 X t (figs. 38 e 39). Nestes gráficos, a inclinação da reta obtida pelo método dos mínimos quadrados fornece o valor de k para a equação {19}, mas o valor de $\bar{r}_o$ obtido por regressão linear para t = 0 não tem significado físico, uma vez que t foi contado a partir do início do tratamento, e não do início do regime estacionário como deveria ser. Os valores de $\bar{r}_o$ e k podem ser utilizados, no entanto, para construir um "gráfico mestre" análogo ao obtido por Ardell e Nicholson (32) (figura 56).

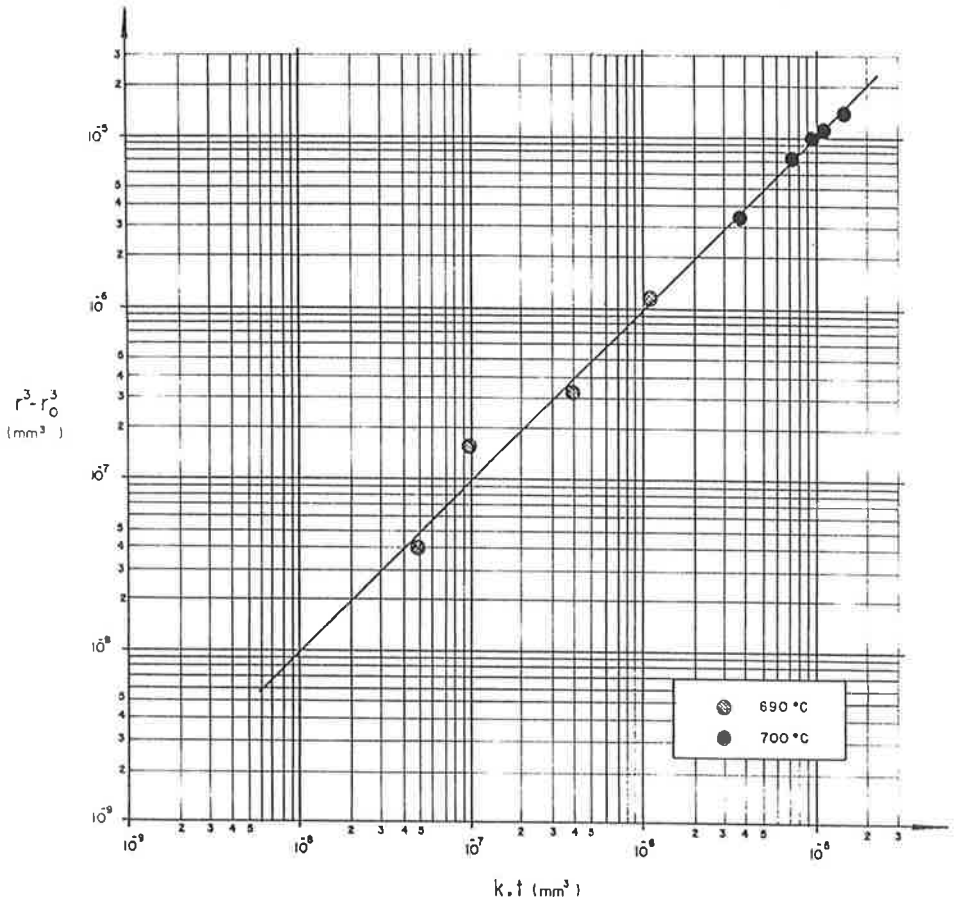


Fig. 56 - "Gráfico mestre", dos valores de $\bar{r}^3 - \bar{r}_o^3$ com k.t, para os r_o e k obtidos por regressão linear a partir da experiência a 690ºC e a 700ºC, mostrando bom ajuste com reta de inclinação unitária.

Análises dos resultados de $\bar{r}$ versus $\bar{t}$

Os resultados obtidos para os tratamentos a 700ºC e 690ºC, indicando controle por difusão volumétrica são consistentes, uma vez que a forma esférica e a facilidade de se obter dendritas sugerem controle por difusão.

Segundo Wagner (equação {11}), tem-se controle por difusão volumétrica quando $K.r >> D$; onde K é a constante cinética para migração da interface, r o raio e D o coeficiente de difusão volumétrica.

A difusão é muito rápida na fase β de Cu-Al a 700ºC, com $D = 1{,}3.10^{-7}\ cm^2.s^{-1}$ (80). No entanto, os precipitados são muito grandes, de tal forma que a partir de 63 horas de tratamento, é possível observar precipitados a olho nu. Pode-se supor, então que $K.r >> D$.

A maior parte dos estudos experimentais de crescimento competitivo no estado sólido descritos na literatura, analisa precipitados algumas ordens de grandeza menores dos que são estudados neste trabalho, em sistemas que apresentam velocidades de difusão proporcionalmente menores.

O resultado obtido para os tratamentos a 600ºC, indicando melhor ajuste para uma lei de tipo $r^4 \alpha\ t$, não é de fácil explicação.

Em primeiro lugar, a observação das microestruturas permite descartar a hipótese de controle por difusão ao longo de contornos de grão. A fração de precipitados em contornos é pequena e estes não são maiores do que os precipitados no interior dos grãos. Resta então controle por difusão ao longo de contornos de subgrão, ou difusão ao longo de discordâncias, com a distância entre discordâncias, menor do que o diâmetro dos precipitados.

O controle por difusão ao longo de discordâncias poderia ser explicado pelo fato conhecido, de que em temperaturas baixas ($t < 0,75\ tm$), a difusão ao longo de defeitos torna-se mais importante do que a difusão volumétrica.

A presença de precipitados nucleados heterogeneamente, em fileiras paralelas, sugere que a reversão da martensita crie regiões com altas densidades de discordâncias e subcontornos de grão, que estariam associados às fileiras de precipitados, e serviriam como caminho rápido para a difusão. A existência de uma distribuição bimodal de tamanhos, com 3 a 6 horas (figuras 50 e 51) sugere ainda que existam duas populações de precipitados: uma, correspondente ao primeiro pico, crescendo através de um mecanismo de difusão volumétrica; e a outra correspondente ao segundo pico, crescendo mais rapidamente através de um mecanismo de difusão ao longo de discordâncias. A partir de 24 horas apenas um pico é visível na distribuição de tamanhos, como se vê nas figuras 52 a 55 , sugerindo que os precipitados associados a contornos de subgrão crescem à custa dos outros.

Pode-se propor ainda uma interpretação totalmente diferente para os resultados experimentais obtidos nos tratamentos a 600ºC. Colocando-se os resultados dos tratamentos em um gráfico de ($\log \bar{D}$ versus $\log t$), figura 57, verifica-se que os pontos experimentais sugerem duas retas com inclinações diferentes, para tempos curtos e tempos longos, com uma inflexão próxima ao ponto correspondente a 72 horas.

Resultados semelhantes foram encontrados para o crescimento competitivo da fase θ' em liga Al-Cu, por Boyd e Nicholson (33), Merle e Fouquet (82) e Merle e Merlin (83). Estes trabalhos verificaram que o diâmetro médio de plaquetas da fase θ' crescia inicialmente com uma cinética do tipo $\bar{D}^3 \alpha t$ e posteriormente estabilizava -se, passando a crescer lentamente, com aproximadamente $\bar{D}^{1\frac{1}{2}} \alpha t$. Este resultado foi justificado por Merle (83), como sendo consequência de um mecanismo de migração das interfaces por movimentação de degraus ("ledges") com baixas densidades de degraus e controle da velocidade de cres-

cimento pela taxa de nucleação de degraus.

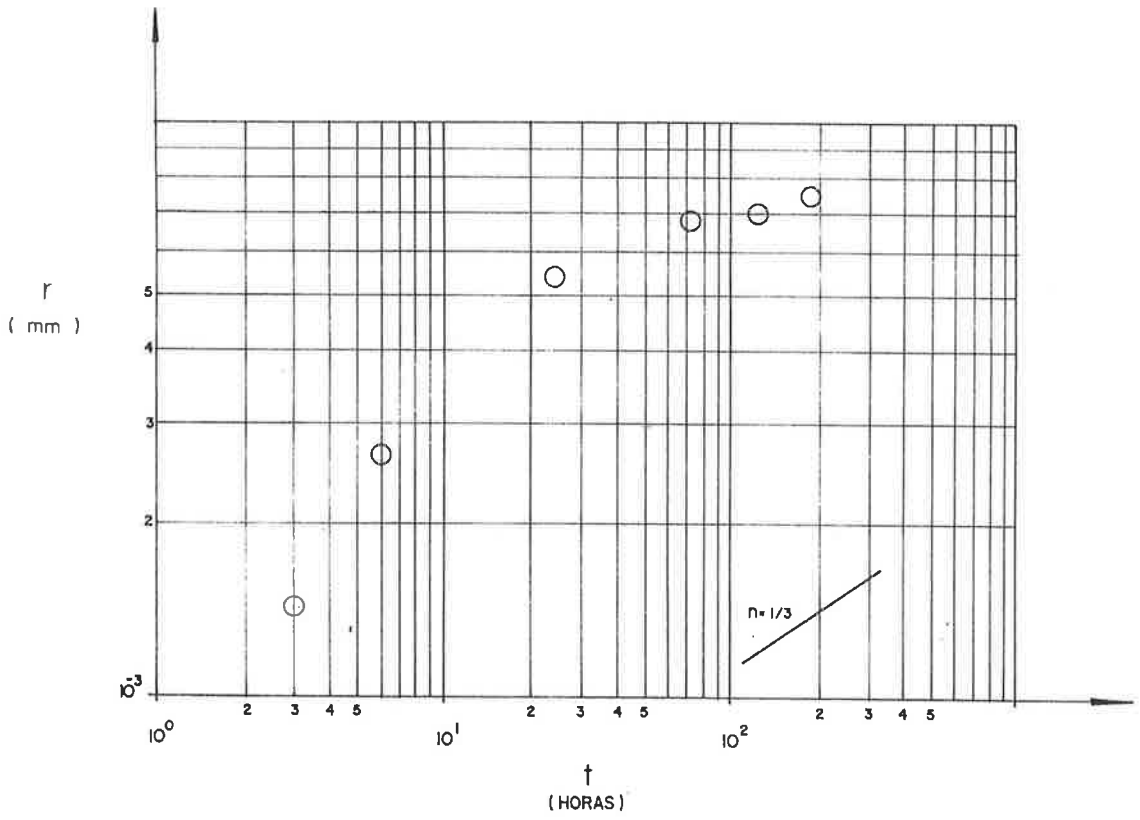


Fig.57 - Gráfico do log $\bar{r}$ com o log t para as experiências a 600°C.

Shiflet et alii (12) elaboraram um modelo teórico para o crescimento competitivo por movimentação de degraus, obtendo leis cinéticas diferentes para tamanhos de precipitados crescentes. Os resultados obtidos através de diversas simplificações foi uma lei de tipo $\bar{D}^2 \alpha t$ para pequenos tamanhos de precipitados, a qual muda para $\bar{D}^3 \alpha t$ para tamanhos maiores. No entanto, os autores sugerem que uma solução rigorosa do problema, através da análise de Jones-Trivedi, para o crescimento através

de degraus, deve fornecer um expoente n (para a relação $\bar{D}^n \alpha t$) crescente continuamente com o crescimento do diâmetro médio das partículas.

Os resultados encontrados no presente trabalho, para os tratamentos a 600ºC, poderiam, então ser explicados por um mecanismo de crescimento controlado pela nucleação e propagação de degraus como proposto por Shiflet. Esta explicação é consistente com a forma de equilíbrio facetada, para a qual tendem os precipitados com o tempo de tratamento. A hipótese feita na discussão da forma de equilíbrio, de que estaria ocorrendo um ordenamento do reticulado da fase γ_2, também vem ao encontro desta explicação. As interfaces correspondentes às facetas seriam então praticamente imóveis, e o crescimento ou dissolução de precipitados de γ_2 se daria pela propagação de degraus na direção normal à de crescimento. Estes degraus seriam nucleados heterogeneamente em defeitos, nos cantos arredondados e principalmente, nos locais, onde ocorreu encontro entre precipitados.

Os resultados experimentais encontrados para os tratamentos a 600ºC não são suficientes para se concluir por uma das duas explicações.

O coeficiente da equação cinética

Na equação cinética da teoria L.S.W., $\bar{r}^3 - \bar{r}_o^3 = k.t.$ para controle por difusão volumétrica, o coeficiente k corresponde a $k = \frac{8}{9} \frac{\gamma . D.Co\ \Omega\ m^2}{RT}$, equação {19}

Os tratamentos realizados a 700ºC apresentaram os resultados experimentais melhores ajustados à teoria LSW para controle por difusão volumétrica. A inclinação da reta obtida pelo método dos mínimos quadrados para os valores de $\bar{r}^3$ versus t (figura 38), nestas experiências fornece $k = 4{,}21 . 10^{-14} cm^3.s^{-1}$

Pode-se comparar este resultado experimental com o valor do k teórico da equação {19} , em função da energia de interface γ .

Para tanto calcula-se Ω m, volume molar do precipitado. O parâmetro cristalino de γ_2 é 8,704Å (61), correspondente a uma célula unitária com 52 átomos. O volume de um Número de Avogrado N_o de átomos no reticulado de γ_2 é portanto

$$\Omega m = \frac{(8,704.10^{-8}) .N_o}{52} = 7,61 \text{ cm}^3/\text{ átomo.g.}$$

O coeficiente de interdifusão D na fase β de Cu-Al é $D = 1,3.10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ segundo Asundi e West (80) ou $D = 9.10^{-8}$ segundo Pimenov et alii (81).

A concentração em átomos por cento de Al na fase β em equilíbrio com γ_2 , pelo diagrama de equilíbrio da figura 12 , é 26 at % Al. O parâmetro cristalino da fase β é 2,956 Å , com dois átomos por célula unitária, o que fornece para a concentração molar

$$C_e = \frac{0,26 .2}{(2,956 .10^{-8})^3 .No} = 0,0335 \frac{\text{átomosg.Al}}{\text{cm}^3}$$

obtendo-se então o k teórico

$$kt = \frac{8}{9} \frac{\gamma .0,0335.1,3.10^{-7} .(7,61)^3}{8,3.10^{7} .937} = \gamma .2,49.10^{-17}$$

e um valor para a energia livre da superfície

$$\gamma = \frac{k \text{ exp.}}{2,49.10^{-17}} = 1690 \text{ ergs.cm-2}$$

Por analogia com os precipitados da fase γ em β Cu-Zn, eram esperadas energias de interface da ordem de 50 ergs cm^{-2}. Esta discrepância provavelmente não signifique que a energia de interface seja muito grande, mas deve estar relacionada com a expressão utilizada para o cálculo teórico de k, e com o coeficiente de difusão.

Os modelos que introduzem o efeito da interação entre

os campos de difusão dosprecipitados na teoria L.S.W., utilizam um fator de correção $\frac{k(Vv)}{k(O)}$, dependente da fração volumétrica, que multiplica a constante cinética k. Para Ardell (18) este fator cresce rapidamente, atingindo valores próximos de 4 para Vv = 0,05. Brailsford e Wynblatt (20) encontraram fatores $\frac{k(Vv)}{k(O)}$ menores, perto de 1,2 para Vv = 0,5 conforme apresentado na figura 4 .

A teoria L.S.W. modificada para encontros, de Davies et alii (21), também introduz um fator $\frac{k(Vv)}{K(O)}$ com valor próximo a 1,22 para Vv = 0,05.

De acordo com o discutido anteriormente, o alinhamento dos precipitados deve aumentar a frequência de encontros, de forma análoga a um aumento da fração volumétrica, implicando em um aumento do fator de correção. Os fatores de correção das teorias de Davies e de Brailsford são obtidas independentemente, não havendo ainda, teoria que unifique as duas abordagens.

A discrepância entre a energia de interface estimada e a obtida experimentalmente, pode ainda estar relacionada com o coeficiente de difusão real na fase β .

O coeficiente de inter difusão na fase β de Cu-Al, para o crescimento competitivo de γ_2 , pode ser maior do que o obtido nas referências (80) e (81) para a velocidade de crescimento da fase β em pares de difusão γ / γ_2 e Cu/γ_2 . Basta lembrar que o reticulado da fase γ_2 é semelhante ao de β ,com duas posições atômicas faltando para cada 54 átomos. Isto significa uma fração de lacunas de 2/54 , correspondente a 3,7% do total de átomos do reticulado. Estas lacunas são introduzidas na fase β quando ocorre dissolução de γ_2 e retirados de β quando ocorre precipitação, criando um excedente temporário de lacunas que pode estar acelerando a difusão volumétrica.

Caso se estime a energia livre de interface real em 50 erg/cm^2 , pode-se obter o coeficiente de difusão aparente,com

parando-se o k teórico com o experimental. Obtém-se $D_{ap} = 1,32.10^{-6} cm^2.s^{-1}$, ou seja, uma ordem de grandeza maior do que o relatado na literatura para pares de difusão α/γ_2 .

A discrepância entre os valores de γ estimados e os obtidos experimentalmente, podem ser explicados:

1º) pelos efeitos combinados dos fatores de correção $\frac{k(Vv)}{k(o)}$, utilizados para correção dos efeitos:

a) da interação entre campos de difusão dos precipitados (20)
b) de encontros entre precipitados (21); e

2º) pelo possível aumento no coeficiente de difusão devido ao excedente de lacunas na fase β

Análise dos histogramas de distribuição de tamanhos

As distribuições de tamanhos de precipitados encontradas (figuras 41 a 55), em geral, não correspondem às curvas teóricas para controle por difusão volumétrica e controle por reação na interface da teoria L.S.W.

Em todas as temperaturas de tratamentos isotérmicos, com tempos menores do que 24 horas as distribuições apresentam grandes variações, provavelmente devidas a nucleação heterogênea de precipitados e a maior probabilidade de ocorrerem encontros entre os precipitados. Em particular, nos tratamentos a 600ºC, com 3 e 6 horas (figuras 50 e 51) obteve-se uma distribuição binormal, evidenciando claramente a existência de duas populações de precipitados; resultado análogo ao encontrado por Kreye (25) para tempos curtos de tratamento.

A partir de 24 horas as distribuições apresentam apenas pequenas variações. É provável que neste sistema os resultados sejam o mais próximo a que se pôde chegar do estado estacio

nário, uma vez que, com tempos maiores aos utilizados neste trabalho, devem começar a ocorrer interferências das dimensões externas das amostras e dos contornos de grão.

As distribuições obtidas para tempos maiores que 24 hs.estão deslocadas para a esquerda em relação às curvas teóricas. Em todos os histogramas a classe com frequência máxima esta coincidindo com o diâmetro médio $\overline{D}$ ou à esquerda desta. Este resultado coincide qualitativamente com as previsões de Davies et alii (21), para o efeito de encontros na forma da curva de distribuição. Davies, no entanto, prevê este efeito para frações volumétricas maiores do que as encontradas neste trabalho, como se vê na figura 5 . Esta diferença pode estar relacionada com o efeito do alinhamento dos precipitados, que tenderia a aumentar a frequência de encontros, obtendo-se efeitos análogos aos obtidos com frações volumétricas maiores.

V - CONCLUSÕES

FORMA DE EQUILIBRIO

a) A forma dos precipitados γ_2 intragranulares em matriz de β após tratamentos prolongados a 700ºC tende a ser esférica. A forma dos precipitados γ_2 em contornos de grão β / β tratados por longos períodos a 700ºC tende a ser hemisférica.

b) A forma dos precipitados γ_2 intragranulares em matriz de β após tratamentos prolongados a 600ºC tende a ser facetada.

c) A forma dos precipitados γ_2 em matriz de β em tratamentos prolongados passa gradualmente de esférica para facetada em temperaturas decrescentes de 700ºC até 600ºC.

ALINHAMENTO DOS PRECIPITADOS

d) Os tratamentos isotérmicos em banho de sal apresentaram precipitados homogeneamente distribuídos no interior dos grãos.

e) Os tratamentos isotérmicos em fornos de mufla por tempos de até 6 horas apresentaram precipitados alinhados. O alinhamento tem origem em nucleação heterogênea.

f) A distribuição espacial dos precipitados, em tratamentos isotérmicos por até 6 horas, após solubilização e têmpera, depende da velocidade de aquecimento até a temperatura de tratamento.

CRESCIMENTO COMPETITIVO

g) As medidas dos tamanhos médios dos precipitados $\bar{r}$ com o tempo, para os tratamentos a 690ºC e 700ºC, quando ajustados a

uma equação cinética do tipo $\bar{r}^n - \bar{r}_o^n = k.t$, onde k é uma constante e n é um número inteiro entre 2 e 4, apresentaram melhor ajuste para uma equação cinética do tipo $\bar{r}^3 - \bar{r}_o^3 = k.t$.

h) As medidas dos tamanhos médios dos precipitados $\bar{r}$ com o tempo para os tratamentos a 600ºC, quando ajustados a uma equação cinética do tipo $\bar{r}^n - \bar{r}_o^n = k.t.$, onde k é uma constante e n um número inteiro entre 2 e 4, apresentaram melhor ajuste para uma equação cinética do tipo $\bar{r}^4 - \bar{r}_o^4 = k.t$.

i) A energia de interface calculada através da constante k da equação $\bar{r}^3 - \bar{r}_o^3 = k.t.$, segundo o modelo de Lifshitz-Slyozov-Wagner (L.S.W.) para o crescimento competitivo, para os tratamentos a 700ºC é 1560 $erg.cm^{-2}$, cerca de 30 vezes maior do que a energia de interface estimada.

j) O valor exageradamente alto encontrado para a energia de interface obtida da constante k pode ser explicado pelos efeitos combinados ou isolados da interação entre os campos de difusão dos precipitados, encontros entre precipitados e velocidade de difusão mais elevada na fase β durante crescimento competitivo.

DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DOS PRECIPITADOS

k) Os histogramas de distribuição de tamanhos de precipitados em cada condição experimental apresentaram-se diferentes das distribuições teóricas previstas pelo modelo de L.S.W. para controle por difusão e para controle por interface.

l) Encontraram-se valores para o diâmetro máximo relativo Dmax/$\bar{D}$médio maiores do que os previstos pelo modelo de L.S.W. para controle por interface e controle por difusão.

m) A forma dos histogramas de distribuição de tamanhos acompanha as previsões da teoria de Davies (21), no sentido de que a classe mais frequente de tamanhos está à esquerda do previsto pelo modelo de L.S.W.

VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. OSTWALD, W. Über die vermeintliche isomerie des roten und gelben quecksilberoxyds und die oberflächenspannung fester körper. Z.Phys. Chem., 34:495-503, 1900.

2. GREENWOOD, G.W. The growth of dispersed precipitates in solutions. Acta Metall., 4(5):243-48, 1956.

3. LIFSHITZ, I.M. & SLYOZOV, V.V. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. J.Phys. Chem.Solids., 19(1/2):35-50, 1961.

4. WAGNER, C. Theorie der alterung von niederschlägen durch umlösen. Z.Elektrochem., 65(7/8):581--91, 1961. Tradução para o português por Liliane Stahl, EPUSP, 1983.

5. CHE-YU LI & ORIANI, R.A. Oxide dispersion strenthening. In: METALLURGICAL SOCIETY CONFERENCE, Gordon, N.Y., 1968. v.47, p.431-64.

6. GREENWOOD, G.W. Particle coarsening. In: THE MECHANISM of phase transformations in crystalline solids. London, Institute of metals, 1969. p.103-10. (Monograph and Report Series 33).

7. ARDELL, A.J. Experimental confirmation of the Lifshitz--Wagner theory of particle coarsening. In: THE MECHANISM of phase transformation in crystalline solids. London, Institute of Metals, 1969. p.111-16. (Monograph and Report series 33).

8. FISCHMEISTER, H. & GRIMVALL,G. Ostwald ripening: a survey. In: KUCZYNSKI, G.C. Sintering and related phenomena. New York, Plenum Press, 1973. p.119-49. (Materials Science Research 6).

9. MARTIN, J.W. & DOHERTY, R.D. Stability of microstructure in metallic systems. Cambridge, Cambridge University Press, 1976. p. 173-209.

10. VENGRENOVITCH, R.D. On the Ostwald ripening theory. Acta Metall., 30(6):1079-86, 1982.

11. AARONSON, H.I.; AARON, H.B.; KINSMAN, K.R. Origins of microstructure resulting from precipitation. Metallography, 4(1):1-42, 1971.

12. SHIFLET, G.J.; AARONSON, H.I.; COURTNEY,T.H. Kinetics of coarsening by the ledge mechanism. Acta Metall., 27(3):377-85, 1979.

13. ISWARAN, C.V. & KEPPLER, K. The study of the kinetics of coarsening: an alternative viewpoint. Metall. Trans., 11A:1677-81, 1980

14. ASIMOV, R. Clustering kinetics in binary alloys. Acta Metall., 11(1):72-3, 1963.

15. HUNDERI, O. & RYUM, N. The effect of volume fraction on the coarsening of second phase particles. Scand.J.Metall., 10:238-40, 1981

16. HECKEL, R.W. The growth and shrinkage rates of second phase particles of various size distributions: mathematical growth models. Trans.Metall.Soc. AIME, 233:1994-2000, Nov. 1965.

17. SARIAN, S. & WEART, H.W. Kinetics of coarsening of spherical particles in a liquid matrix. J. Appl.Phys., 37(4):1675-81, 1966.

18. ARDELL, A.J. The effect of volume fraction on particle coarsening: Theoretical considerations. Acta Metall., 20(1):61-71, 1972

19. WEINS, J.J. & CAHN, J.W. The effect of size and distribution of second phase particles and voids on sintering. In: KUCZYNSKI, G.C. Sintering and related phenomena. New York, Plenum Press, 1973. p.151
(Materials Science Research 6).

20. BRAILSFORD, A.D. & WYNBLATT, P. The dependence of Ostwald ripening kinetics on particle volume fraction. Acta Metall., 27(3):489-97, 1979.

21. DAVIES, C.K.L.; NASH, P.; STEVENS, R.N. The effect of volume fraction of precipitate on Ostwald ripening. Acta Metall., 28(2):179-89, 1980.

22. SPEIGHT, M.V. Growth kinetics of grain boundary precipitates. Acta Metall., 16(1):133-5, 1968.

23. GEGUZIN, Y.E.; KAGANOVSKY, Y.S.; SLYOZOV, V.V. Determination of the surface heterodiffusion coefficient by the method of mass transfer. J.Phys.Chem.Solids., 30:1173-80, 1969

24. KIRCHNER, H.O.K. Coarsening of grain boundary precipitates. Metall.Trans., 2A:2861-4, 1971.

25. KREYE, H. Einflus von versetzungen auf die umlösung von teilchen. Z.Metallk., 61:108-12, 1970.

26. ARDELL, A.J. On the coarsening of grain boundary precipitates. Acta Metall., 20(4):601-9, 1972.

27. HILLERT, M. On the theory of normal and abnormal grain growth. Acta Metall., 13(3):227-38, 1965.

28. FALLEIROS, I.G.S. Microestruturas de um latão alfa-beta resultantes de encruamento e recozimento. Tese de Livre Docência, EPUSP, 1982.

29. RÉGNIER, P. Formulation nouvelle de la theorie de la coalescence en termes de champ crée par des sources et puits ponctuels de matiere. Acta Metall., 30(1):193-201, 1982.

30. DEHOFF, R.T. The analysis of the evolution of particle size distribution during microstructural change. Metall.Trans., 2:521-6, Feb. 1971.

31. SPEICH, G.R. & ORIANI, R.A. The rate of coarsening of copper precipitate in an alpha-iron matrix. Trans.Metall.Soc.AIME, 233:623-31, 1965.

32. ARDELL, A.J. & NICHOLSON, R.B. The coarsening of γ' in Ni-Al alloys. J.Phys.Chem.Solids., 29:1793--1804, 1966.

33. BOYD, J.D. & NICHOLSON, R.B. The coarsening behaviour of θ'' and θ' precipitates in two Al-Cu alloys. Acta Metall., 19(12):1379-91, 1971.

34. GIBBS, J.W. On the equilibrium of heterogeneous substances. In: _____ The scientific papers: Thermodynamics. New York, Dover, 1961. v.1. p.252.

35. FULLMAN, R.L. The equilibrium form of crystalline bodies. Acta Metall., 5(11):638-48, 1957.

36. CHRISTIAN, J.W. The theory of transformations in metals and alloys: equilibrium and general kinetic theory. 2. ed. Oxford, Pergamon Press, 1975. p.154.

37. JOHNSON, C.A. Generalization of the Gibbs-Thompson equation. Surf.Sci., 3:429-44, 1965.

38 SMITH, C.S. Some elementary principles of polycrystalline microstructure. Metall.Rev., 9:1-48, 1964.

39. RICKS, R.A.; PORTER, A.J.; ECOB, R.C. The growth of precipitates in nickel-base superalloys. Acta Metall., 31(1):43-53, 1983.

40. STEPHENS, D.E. & PURDY, G.R. Equilibrium properties of the $\gamma-\beta$ interface in Cu-Zn alloys. Acta Metall., 23(11):1343-52, 1975.

41. FERRANTE, M. & DOHERTY, R.D. Influence of interfacial properties on the kinetics of precipitation and precipitate coarsening in aluminium-silver alloys. Acta Metall., 27(10):1603-14, 1979.

42. EXNER, H.E. Analysis of grain - and particle - size distribution in metallic materials. Int. Metall.Rev., 17(159):25-41, 1972

43. UNDERWOOD, E.E. Particle size distribution. In: DEHOFF, R.T. & RHINES, F.N. Quantitative microscopy. New York, McGraw Hill, 1968. p.151-99.

44. UNDERWOOD, E.E. Quantitative stereology. Reading, Mass., Addison-Wesley, 1970. p.109-41.

45. FISCHMEISTER, H.F. Characterization of porous structures by stereological measurements. Powder Metall. Int., 7(4):178-87, 1975.

46. SALTYKOV, S.A. Stereometrische metallographie. Leipzig, VEB Deutscher Verlag für Grunstoffindustrie, 1974. p.243-329. Tradução para o português por Liliane Stahl, EPUSP, 1983.

47. UNDERWOOD, E.E. The mathematical foundation of quantitative stereology. In: PELLISSIER, G.E. & PURDY, S. M. Stereological and quantitative metallography. Philadelphia, ASTM, 1972. p. 3-38. (ASTM Special Technical Publication 504).

48. DEHOFF, R.T. & RHINES, F.N. Determination of number of particles per unit volume from measurements made on randon plane sections: the general cilinder and the ellipsoid. Trans.Metall.Soc. AIME., 221:975-89, Oct. 1961.

49. CAHN, J.W. & FULMAN, R.L. On the use of lineal analysis for obtaining particle size distribution functions in opaque samples. Journal of Metals, 8(5): 610-2, May. 1956.

50. DEHOFF, R.T. The determination of the size distribution of ellipsoidal particles from measurements made on random plane sections. Trans.Metall.Soc. AIME, 224:474, 1962.

51. SCHÜCKHER, F. Grain Size. In: DEHOFF, R.T. & RHINES; F. N. Quantitative microscopy. New York, McGraw Hill, 1968. p.201-61.

52. DEHOFF, R.T. Measurements of number and average size in volume. In: _____ & RHINES, F.N. Quantitative microscopy. New York, McGraw Hill, 1968. p.129-47.

53. HYAM, E.D. & NUTTING, J. The tempering of plani carbon steels. J.Iron Steel Inst., 184:148-65. Oct. 1956.

54. SALTYKOV, S.A. The determination of the size distribution of particles in an opaque material from a measurement of the size distribution of their dections. In: INTERNATIONAL CONGRESS FOR STEREOLOGY, 2., Springer-Verlag, N.Y., 1967. Procedings. p.163-73.

55. LEWIS, H.D.; WALTERS, K.L.; JOHNSON, K.A. Particle size distribution by area analysis: modification and extension of the Saltykov method. Metallography, 6(2):93-101, Apr. 1973.

56. LORD, G.W. & WILLIS, T.F. Calculation of a Rosiwal transverse of aereted concrete. ASTM Bull., 177: 56, Oct. 1951.

57. BOCKSTIEGEL, G. Eine einfache formel zur berechnung räumlicher grossenverteilungen aus durch linearanalyse erhaltenen daten. Z.Metallk., 57(8):647-52, 1966.

58. HERRING, G. Effect of change of scale on sintering phenomena. J.Appl.Phys., 21:301-3, Apr. 1950.

59. HERRING, C, Surface tension as a motivation for sintering. In: KINGSTONE, W.E. The physics of powder metallurgy. New York, McGraw Hill, 1951, p.143-79.

60. METALS HANDBOOK 8 : metallograpy and phase diagram. Metals Park, Ohio, ASM, 1973. p.259.

61. PEARSON, W.B. A handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys. New York, Pergamon Press, 1967. p.328-31.

62. PIESKE, A. A morfologia e formação da perlita em ligas cobre-alumínio. Tese de doutorado, EPUSP, 1970.

63. MOON, J.R. & GARWOOD, R.D. Transformations during continuos cooling of the beta phase in copper-aluminium alloys. J.Inst.Metals., 96:17, 1968.

64. KLIER, E.P. & GRIMKO, S.M. Transformations in beta Cu-Al alloys. Trans.AIME, 185:611, 1949.

65. SMITH, C.S. & LINDLIEF, W.E. A micrographic study of the decomposition of the beta phase in the copper--aluminium system. Trans.AIME, 69:104, 1933.

66. SWANN, P.R. & WARLIMONT, H. The isothermal ordering of a beta copper-aluminium alloy. Acta Metall., 10(9):903-5, 1962.

67. THOMAS, D.L. Metastable systems involving beta and beta 1 phases in copper aluminium alloys. J.Inst. Metals, 94:250, 1966.

68. GOLDENSTEIN, H. & FALLEIROS, I.G.S. Reações do revenido da martensita β_1' de Cu-Al. Metalurgia - ABM, 34(250):615-20, Set. 1978.

69. FALLEIROS, I.G.S. Relatório à FAPESP. Maio.1972.

70. EXNER, H.E. & FISHMEISTER, H. Zur experimentellen überprüfung der Wagner-Lifshitz-theorie für das wachstum grober teilchen. Z.Metallk.,61 (3):218-25, 1970.

71. EL ANALIZADOR granulométrico segun Endter. Oberkochen, Carl Zeiss, 1960. (Apendice das Instrucciones de Uso - Analizador Granulométrico TGZ 3).

72. KIRCHNER, H.O.K. Cumulative distribution functions during particle coarsening. Metallography, 4(4):297-302, Aug. 1971.

73. EXNER, H.E. Die mikroskopische bestimmung von räumlichen korngrössenverteilungen in undurchsichtigen stoffen. Prakt.Metall., 3(8):334-41, Okt. 1966.

74. DOHERTY, R.D. Role of interfaces in kinetics of internal shape change. Metal Science, 16:1-13, jan. 1982.

75. LEE, Y.W. & AARONSON, H.I. Anisotropy of coherent interphase boundary energy. Acta Metall., 28:539-48, 1980.

76. KIKUCHI, K & CAHN, J. Theory of domain walls in ordered structures: II- pair approximation for nonzero temperatures. J.Phys.Chem.Solids, 23:137-51, 1962.

77. LAWLEY, A. Mechanical properties: plastic behaviour. In: WESTBROOK, J.H. ed. Intermetallic compounds. New York, John Wiley, 1967. p.464-90.

78. RUSSELL, K.C.; BARNETT, D.M.; ALTSTETTER, C.J.; AARONSON, H.I.; LEE, J.K. Strain energy interactions, the T_o concept and sympathetic nucleation. Script.Metall., 11(6):485-90, Jun.1977.

79. DEB, P. & CHATURVEDI, M.C. Coarsening behaviour of cementite particles in a ferrite matrix in 10B30 steel. Metallograpy,15(4):341-54, Dec.1982.

80. ASUNDI, M.K. & WEST, D.R.F. Diffusion in the β phase of the copper-aluminium system. J.Inst.Met., 92(12):428-30, Aug.1964.

81. PIMENOV, U.V.; AKKUSHKAROVA, K.A.; UGASTE, Y.E. Mutual diffusion in the β phase of the system copper--aluminium. Fiz.Metal.Metalloved., 39(4): 821-7, 1975.

82. MERLE, P. & FOUQUET, F. Coarsening of θ' plates in Al-Cu alloys: I- Experimental determination of mechanisms. Acta Metall., 29(12):1919-27, Dez. 1981.

83. MERLE, P. & MERLIN, J. Coarsening of θ' plates in Al-Cu alloys: II - Influence of ledge mechanism. Acta Metall., 29(12):1927-38, Dez. 1981.

84. LEDERMAN, D. Crescimento competitivo de precipitados γ em β Cu-Zn. Relatório de Bolsa de Iniciação Tecnológica a FDTE, EPUSP, 1982. (Orientador Goldenstein, H.)