

Resumo

Poder-se-á afirmar que o desenvolvimento de materiais de construção mecânica ou para componentes de motores de propulsão apresenta potencialidades praticamente inesgotáveis. No entanto, haverá que recorrer a sistemas ternários ou mesmo de ordem superior atendendo ao maior número de fases e de equilíbrios necessários à obtenção de microestruturas especiais. Entre esses sistemas, particular atenção tem sido dada ao sistema Al-Li-Cu-Mg-Zr, face à baixa densidade das ligas normalmente produzidas, associada a uma resistência mecânica específica bastante elevada bem como a uma boa resistência à oxidação. Esta combinação de propriedades afigura-se de importância capital sobretudo para a indústria aeronáutica. O estudo de equilíbrios complexos, conducente ao traçado dos diagramas de fases, implica o conhecimento das grandezas termodinâmicas de todas as fases dos sistemas envolvidos. Infelizmente, para alguns sistemas, os dados disponíveis na literatura são bastante limitados. Efectivamente, para além da escassez de dados experimentais, há a acrescentar a falta de coerência entre si. Assim, impõe-se o recurso a um método expedito que permita testar essa coerência e a inserção desses dados numa base de dados termodinâmicos.

O "Thermo-Calc" é um programa que permite não só a optimização dos dados experimentais, como também a simples consulta de bases de dados termodinâmicos já disponíveis. O "Thermo-Calc" recorre ao método dos mínimos quadrados para ajustar não só os dados experimentais conducentes ao traçado dos diagramas de fases como também os dados relativos às diferentes grandezas termodinâmicas. A modelização e a optimização são feitas com base em modelos estatísticos mais apropriados a cada caso. A existência de dados termodinâmicos afigura-se de primordial importância no intuito de evitar que a modelização seja puramente matemática, permitindo assim que os parâmetros obtidos para a energia livre de Gibbs das fases intervenientes tenham expressão física.

Este projecto, inserido na acção COST 507 da União Europeia, visou a participação na criação duma base de dados termodinâmicos dos sistemas multifásicos à base de metais leves, tais como as ligas de alumínio e de titânio contendo diferentes elementos de liga. Tal base de dados, associada a programas de cálculo, já disponíveis e suficientemente desenvolvidos, permitirá calcular os equilíbrios de fases nos intervalos de composição/temperatura mais importantes para os sistemas de maior relevância industrial.

Tomaram parte neste projecto a Alemanha, Áustria, Bélgica, Espanha, França, Finlândia, Grécia, Holanda, Itália, Noruega, Portugal, Reino Unido, Suécia e a Suíça. O projecto teve patrocínios de várias empresas, nomeadamente a Rolls Royce Aerospace, Alcan International, DRA Aerospace, AEA Technology, Hi-Tec R&D Ltd., Hydro Aluminium, Pechiney e de organismos ligados a actividades de I&D, tais como o Bundesministerium für Forschung und Technologie, Ministère de la Recherche et de la Technologie, Swedish Board for Technical Development, a Outokumpu Research, etc.

O trabalho desenvolvido incidiu sobre o sistema Al-Li-Cu-Mg-Zr. Atendendo à falta de dados experimentais e às dúvidas relativamente a alguns dados disponíveis sobre os diversos subsistemas limítrofes, o trabalho foi orientado para o estudo dos subsistemas Cu-Zr, Li-Mg, Cu-Li-Mg e Al-Li-Cu-Mg.

O estudo do sistema Cu-Zr impôs-se porque, nas modelizações efectuadas por Arias et al. [90Ari] e por Zeng et al. [94Zen], não foram tidos em linha de conta os resultados obtidos por Kneller et al. [86Kne]. Arias et al. [90Ari], para além de colocarem em dúvida algumas técnicas experimentais utilizadas, consideraram carecer de confirmação a existência das novas fases intermédias ($\text{Cu}_{24}\text{Zr}_{13}$, Cu_2Zr , CuZr_{1+z} , Cu_5Zr_8 e a superestrutura de CuZr_2) e das reacções eutectoides $\text{Cu}_8\text{Zr}_3 \leftrightarrow \text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14} + \text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$, $\text{CuZr} \leftrightarrow \text{Cu}_{10}\text{Zr}_7 + \text{Cu}_5\text{Zr}_8$ e $\text{Cu}_5\text{Zr}_8 \leftrightarrow \text{Cu}_{10}\text{Zr}_7 + \text{CuZr}_2$ -L. No nosso entender, as experiências de ATD e de DRX desenvolvidas por Kneller et al. [86Kne] processaram-se de forma cuidada e foram descritas de um modo claro e preciso. De realçar o cuidado colocado na realização das experiências de modo a evitar a oxidação das amostras. Assim, procedeu-se à modelização do sistema utilizando os dados resultantes das experiências de Kneller et al. [86Kne].

No sentido de poder eventualmente confirmar os resultados de Kneller et al. [86Kne], foram levados a cabo estudos de CDV/ATD, MEV/EDS, DRX e de resistividade eléctrica, a baixas e altas temperaturas, sobre amostras cujas composições se situam na gama $0.21 < X_{\text{Zr}} < 0.67$.

Os resultados apontam para a existência da superestrutura da fase CuZr_2 , não indiciam a existência da fase Cu_5Zr_8 e não são conclusivos relativamente à existência das fases Cu_2Zr , $\text{Cu}_{24}\text{Zr}_{13}$ e CuZr_{1+z} . Embora os ensaios de CDV/ATD apontem para a existência de fases com uma estequiometria não muito diferente da correspondente a estes compostos, as experiências de MEV/EDS e DRX não permitiram dissipar as dúvidas existentes.

As experiências de CDV/ATD e DRX indiciam a confirmação da ocorrência da reacção eutectoide $\text{CuZr} \leftrightarrow \text{Cu}_{10}\text{Zr}_7 + \text{CuZr}_2$. As análises em MEV/EDS e de DRX, contrariamente aos resultados dos ensaios de CDV/ATD, ratificam a existência do equilíbrio eutectoide $\text{Cu}_8\text{Zr}_3 \leftrightarrow \text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14} + \text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$. Por sua vez, os ensaios de resistividade eléctrica a altas temperaturas permitiram confirmar a configuração da linha de solvus do Zr no Cu delineada por diversos autores [60Saa], [62Zwi], [64Don] etc., levando-nos a rejeitar os resultados de Pogodin et al. [40Pog] utilizados na modelização do sistema.

O sistema Cu-Li-Mg só foi, até ao momento, alvo de estudos por Mel'nik et al. [76Mel] que, com base nos resultados de ensaios de DRX, definiram a secção isotérmica a 643 K do diagrama de fases correspondente. A única fase ternária $\text{Cu}_8\text{Li}_2\text{Mg}_{15}$ (X) detectada nesses ensaios apresenta a composição 60% at. Mg, 8% at. Li e 32% at. Cu, com uma estrutura ortorrômbica com os seguintes parâmetros para a célula unitária: $a = 5.24 \text{ \AA}$, $b = 8.99 \text{ \AA}$, $c = 54.33 \text{ \AA}$.

Com o objectivo de acrescentar alguns conhecimentos ao insipiente estudo ao sistema e de comparar os resultados com os dos investigadores russos, desenvolvemos estudos em MEV/EDS e DRX. Concluímos que a fase ternária mencionada em [76Mel] existe com uma estrutura cristalina

ortorrômbica, embora a célula unitária não apresente parâmetros semelhantes aos publicados; os parâmetros encontrados para a célula unitária para a fase $\text{Cu}_8\text{Li}_2\text{Mg}_{15}$ são $a = 9.11 \text{ \AA}$, $b = 6.91 \text{ \AA}$, $c = 4.34 \text{ \AA}$.

Entretanto, perante os dados obtidos para o ternário, concluímos que não era possível proceder à sua modelização, à temperatura ambiente e a 643 K, sem alterar os parâmetros relativos ao binário Li-Mg. Assim, procedeu-se à modelização do sistema Li-Mg e, seguidamente, a nova modelização do sistema Cu-Li-Mg. Os parâmetros referentes a este último não pretendem ser definitivos uma vez que os dados experimentais para o ternário não são ainda suficientes para uma modelização com carácter mais definitivo.

O sistema foi igualmente alvo de estudos a altas temperaturas, recorrendo a ensaios de CDV/ATD, MEV/EDS e DRX. Estes estudos centraram-se sobre duas secções isotérmicas (753 K e 773 K) e quatro secções verticais para $X_{\text{Mg}} \cong 0.512$, $X_{\text{Cu}} \cong 0.097$, $X_{\text{Cu}} \cong 0.039$ e $x_{\text{Li}} \cong 0.050$.

O estudo das secções isotérmicas (753 K e 773 K) revelou-se apenas como uma confirmação dos resultados obtidos à temperatura ambiente; poder-se-á afirmar que foi relativamente exaustivo no que diz respeito aos ensaios de CDV/ATD mas é ainda incompleto no que respeita à caracterização das fases envolvidas em cada transformação. Assim, podemos identificar as temperaturas a que ocorrem as transformações mas só para algumas temperaturas e composições é que poderemos acrescentar informação sobre as fases envolvidas.

O estudo do sistema Al-Li-Cu-Mg baseou-se na análise de MEV/EDS de amostras, umas no estado bruto de vazamento e outras arrefecidas rapidamente após recozimento a 773 K. Os resultados obtidos para $T = 773 \text{ K}$ corroboram, na sua maioria, os obtidos por Rokhlin et al. [94Rok].

O estudo do sistema assentou igualmente em ensaios de ATD que apenas fornecem indicações sobre as temperaturas às quais ocorrem as transições para cada composição. Estes ensaios tornam-se assim o ponto de partida de um estudo futuro baseado nas técnicas de DRX e de MEV/EDS.