

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E MECÂNICA DA LIGA DE AL  
AA7050 RECICLADA POR CONFORMAÇÃO POR SPRAY E EXTRUSÃO**

Eric Marchezini Mazzer

São Carlos  
2013



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E MECÂNICA DA LIGA DE AI  
AA7050 RECICLADA POR CONFORMAÇÃO POR SPRAY E EXTRUSÃO**

Eric Marchezini Mazzer

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-  
Graduação em Ciência e Engenharia  
de Materiais como requisito parcial à  
obtenção do título de MESTRE EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Claudio Shyinti Kiminami  
Agência Financiadora: CNPq

São Carlos  
2013

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

M477am Mazzer, Eric Marchezini.  
Caracterização microestrutural e mecânica da liga de Al  
AA7050 reciclada por conformação por spray e extrusão /  
Eric Marchezini Mazzer. -- São Carlos : UFSCar, 2013.  
105 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São  
Carlos, 2013.

1. Engenharia de materiais. 2. Ligas de alumínio. 3.  
Reciclagem. 4. Conformação por spray. I. Título.

CDD: 620.11 (20<sup>a</sup>)

## **DEDICATÓRIA**

*Aos meus pais, Mazzer e Rita, com carinho.*

## **VITAE DA CANDIDATO**

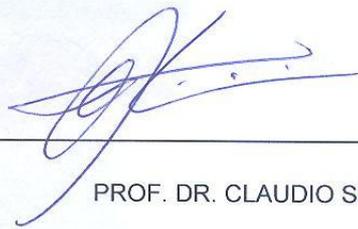
Engenheiro de Materiais pela UFSCar (2011)





**BANCA EXAMINADORA**

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE ERIC MARCHEZINI MAZZER APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 22 DE JANEIRO DE 2013.

**BANCA EXAMINADORA:**

---

PROF. DR. CLAUDIO SHYINTI KIMINAMI

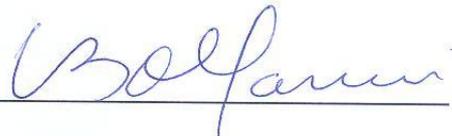
ORIENTADOR  
UFSCar/PPGCEM/DEMa



---

PROF. DR. OSCAR ACSELRAD

INMETRO



---

PROF. DR. CLAUDEMIRO BOLFARINI

UFSCar/PPGCEM/DEMa



## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Claudio Shyinti Kiminami por todos os anos de orientação e pela sua grandiosa contribuição em minha formação.

Ao Prof. Claudemiro Bolfarini pela orientação e pelas valiosas lições de engenharia de materiais.

Ao Prof. Conrado R. M. Afonso pelas análises e ensinamentos em MET

Ao Dr. Enrico Giordano pela amizade e pelo auxílio nos ensaios mecânicos.

Aos amigos Ana Karla, César Aliaga, Marcio Andreato, Guilherme Zepon, Regis Cava pelas conversas e ajudas.

Ao aluno de iniciação científica Murillo Romero pela ajuda na preparação de amostras.

Ao Dr. Alexandre Hyodo cuja tese de doutorado inspirou esta dissertação de mestrado.

Aos técnicos Beto, Rover e Candido pelo auxílio no desenvolvimento da parte experimental do trabalho.

À minha namorada Ana Flora, pelo carinho e suporte nos momentos de desânimo.

Ao PPGCEM e ao DEMa pelo suporte necessário para a realização deste projeto de mestrado.

A todos alunos de iniciação científica e pós-graduação dos laboratórios de fundição, materiais amorfos e nanocristalinos e de solidificação do DEMa pela amizade, ajude e sugestões no desenvolvimento do projeto.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.



## RESUMO

Ligas de Al da série 7000 são amplamente empregadas na fabricação de componentes da indústria aeronáutica devido à sua alta resistência mecânica e baixa densidade. Todavia, o volume de sucata gerado nessa fabricação é bastante alto, pois o processo principal utilizado é a usinagem, onde o aproveitamento é de cerca de 10% da massa inicial. Com a reciclagem dessa sucata, embora originada de uma liga de alta qualidade de alto custo, são produzidas peças de aplicações ordinárias, de baixo custo. Isso se deve ao fato das boas propriedades mecânicas da liga original não se manterem quando reciclada por rotas convencionais de fundição, que gera alto teor de segregação dos elementos de liga e microestrutura grosseira. Nesse cenário, a presente dissertação de mestrado objetivou a avaliação da possibilidade da reciclagem dessa sucata de usinagem da liga AA7050 através da rota de conformação por spray, CS, seguida de extrusão a quente. Com o primeiro processo tem-se a vantagem da solidificação rápida, sendo assim possível a obtenção de microestrutura refinada e com baixo nível de segregação. O segundo processo, realizado na seqüência, tem como objetivo o fechamento dos poros, intrínseco ao processo de CS, e aumentar a resistência mecânica por redução do tamanho de grão. Uma combinação de tratamentos térmicos como homogeneização, solubilização e envelhecimento foram realizados na rota de processamento visando otimizar as propriedades mecânicas. As microestruturas foram caracterizadas com uma combinação de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET), aliadas à difração de raios-X (DRX) e à calorimetria diferencial de varredura (DSC). As propriedades mecânicas foram avaliadas através de ensaio de tração. A análise dos resultados mostra que a conformação por spray, combinada com extrusão e tratamentos térmicos, representa uma rota viável na reciclagem da liga Al 7050, podendo gerar microestrutura refinada e propriedades mecânicas superiores às do material original.



## **MICROSTRUCTURAL AND MECHANICAL CHARACTERIZATION OF Al AA7050 ALLOY RECYCLED BY SPRAY FORMING AND EXTRUSION**

### **ABSTRACT**

Aluminium alloys of the 7000 series are widely used in structural components in the aircraft industries due to their high strength and low density. However, a large amount of scraps is generated by the machining of the components, which achieves almost 90% of the alloy's initial mass. These wastes are normally used in low performance application, despite of the high quality of the AA7050 alloys. It occurs because is not possible to keep the good mechanical properties of the alloy when it is recycled by conventional casting, which generates high level of segregation of the alloy elements and a coarse microstructure. In this sense, the present work aims the recycling of the aluminium scraps by spray forming and hot extrusion. The spray forming process provides a rapid solidification, making possible to obtain a refined microstructure and a low level of segregation. The hot extrusion closes the pores arising from the previous process and increases the strength by reducing the grain size. After the spray forming the material was hot extruded in a industrial scale equipment in order to close the pores arising from the previous process and improve the strength. A combination of heat treatments concerning homogenization, solution and aging heat treatments were imposed during the process in order to optimize the mechanical properties. The microstructure characterization was carried out in a scanning electronic microscope (SEM) and in a transmission electronic microscope (TEM), combined with x-ray diffraction (XRD) and differential scanning calorimetry (DSC) . The mechanical properties were evaluated by tensile tests. By the analysis of the results we can conclude that the spray forming is a viable route to recycle the Al AA7050 alloys because it can generate refined microstructure and better mechanical properties than the original material.



## PUBLICAÇÕES

### Trabalhos submetidos para publicação :

1. **MAZZER, E. M.**; AFONSO, C.R.M; BOLFARINI, C.; KIMINAMI, C. S.. Microstructure of Al 7050 alloy reprocessed by spray forming and hot-extrusion and aged at 121°C. Submetido na revista Intermetallics.
2. **MAZZER, E. M.**; AFONSO, C.R.M; GALANO, M.; BOLFARINI, C.; KIMINAMI, C. S. Microstructure evolution and mechanical properties of Al-Zn-Mg-Cu alloy reprocessed by spray-forming and heat treated at peak aged condition. Submetido no Journal of alloys and compounds.

### TRABALHOS COMPLETOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSO:

- 1 **MAZZER, E. M.** ; GIORDANO, E. J. ; BOLFARINI, CLAUDEMIRO ; KIMINAMI, C. S. . Caracterização microestrutural e mecânica de liga de Al aeronáutica da família 7XXX reprocessada por conformação por spray.. In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais, 2012, Joinville - SC. Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais, 2012. p 8771-8781
- 2 ROMERO, M. ; GIORDANO, E. J. ; **MAZZER, E. M.** ; BOLFARINI, C . Otimização de propriedades mecânicas através de envelhecimento de liga de Al aeronáutica reciclada utilizando conformação por spray. In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais, 2012, Joinville - SC. Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais, 2012. P 8816-8823



## Sumário

<b>BANCA EXAMINADORA .....</b>	<b>i</b>
<b>AGRADECIMENTOS.....</b>	<b>iii</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>v</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>vii</b>
<b>PUBLICAÇÕES .....</b>	<b>ix</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS .....</b>	<b>xiii</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....</b>	<b>xxi</b>
<b>1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA .....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>3</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>5</b>
3.1 Ligas de Alumínio.....	5
3.1.1 Precipitação em ligas de Al.....	6
3.1.2 Precipitação em ligas de Alumínio contendo Zn-Mg-Cu.....	9
3.1.3 Propriedades mecânicas advindas da precipitação.....	14
3.2 Conformação por spray.....	16
3.2.1 Princípios do processo .....	16
3.2.2 Parâmetros importantes do processo.....	18
3.2.3 Processo de deposição .....	21
3.2.4 Conformação por spray de ligas de Al .....	24
3.3 Processo de extrusão.....	25
3.3.1 Extrusão de ligas de alumínio .....	27
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>31</b>
4.1 Processamento do depósito.....	31
4.2 Processamento das barras .....	33
4.3 Tratamentos térmicos.....	34
4.4 Caracterização.....	36
4.4.1 Difração de raios-X (DRX).....	36
4.4.2 Microscopia ótica (MO).....	37
4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	37
4.4.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	38
4.4.5 Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	38
4.4.6 Microdureza Vickers.....	39

4.4.7	Ensaio de tração .....	39
4.4.8	Análise química através de espectrômetro de emissão óptica (ICP-OES) 40	
<b>5</b>	<b>RESULTADOS .....</b>	<b>41</b>
5.1	Análise química dos materiais.....	41
5.2	Análise microestrutural do depósito.....	42
5.2.1	Parte superior .....	42
5.2.2	Parte intermediária.....	43
5.2.3	Parte inferior .....	45
5.2.4	Depósito homogeneizado.....	46
5.3	Análise microestrutural do material extrudado.....	48
5.4	Análise microestrutural das amostras envelhecidas .....	53
5.5	Caracterização dos precipitados por MET .....	55
5.5.1	Condição 121°C – 16h.....	56
5.5.2	Condição 121°C – 24h.....	59
5.5.3	Condição 160°C - 16 h .....	67
5.5.4	Condição 121°C - 4 h / 160°C - 12h .....	75
5.6	Análise térmica dos precipitados.....	82
5.6.1	Análise térmica do depósito e do extrudado.....	82
5.6.2	Análise térmica da liga solubilizada.....	84
5.6.3	Análise térmica das ligas envelhecidas .....	86
5.7	Caracterização Mecânica .....	88
5.7.1	Ensaio de Dureza.....	88
5.7.2	Ensaio de Tração .....	90
<b>6</b>	<b>DISCUSSÕES.....</b>	<b>93</b>
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>97</b>
<b>8</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>99</b>
<b>9</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>101</b>

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 4.1.</b> Composição teórica da liga de alumínio 7050 reciclada.....	<b>32</b>
<b>Tabela 4.2</b> Parâmetros utilizados na conformação por spray.....	<b>32</b>
<b>Tabela 5.1:</b> Análise química do cavaco e das barras extrudadas.....	<b>41</b>
<b>Tabela 5.2:</b> EDS das fases remanescente depois do tratamento de homogeneização.....	<b>48</b>
<b>Tabela 5.3:</b> Análise química das fases presentes na barra extrudada....	<b>51</b>
<b>Tabela 5.4 :</b> EDS das fases presentes depois de TT de envelhecimento a 121°C por 24 h.....	<b>63</b>
<b>Tabela 5.5:</b> Análise química dos precipitado no contorno de grão e no interior do grão da amostra envelhecida a 160°C por 16 h.....	<b>70</b>
<b>Tabela 5.6:</b> Análise química geral, dos precipitados e da PFZ da amostra envelhecida a 121°C por 4 h e a 160°C por 12 h.....	<b>78</b>
<b>Tabela 5.7:</b> Propriedades obtidas no ensaio de tração para a liga solubilizada a 470°C por 0,5 h e para a liga envelhecida a 121°C por 24h.....	<b>91</b>
<b>Tabela 6.1:</b> Resumo das características microestruturais das amostras envelhecidas.....	<b>96</b>



## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 3.1:</b> Diagrama de fase hipotético mostrando a linha de equilíbrio solvus e a linha solvus da zona GP. A faixa de $\Delta T_1$ representa a região de solubilização, enquanto a faixa $\Delta T_2$ é a região de formação de precipitados com zonas GP, para uma composição dada pela linha vertical pontilhada.....	<b>9</b>
<b>Figura 3.2:</b> Diferentes tipos de interfaces: a) e b) coerentes; c) e d) semicoerentes; e) e f) incoerentes.....	<b>9</b>
<b>Figura 3.3:</b> Projeções da estrutura da fase $\eta$ ao longo da direção a) [00.1] e b) [11.0], nas quais os poliedros de coordenação ao longo dos átomos de Zn estão destacados em linhas pontilhadas.....	<b>12</b>
<b>Figura 3.4:</b> Diagramas esquemáticos das camadas de Zn: a) durante a formação da fase $\eta'$ , b) na estrutura da fase $\eta'$ , c) na estrutura da fase $\eta$ .....	<b>13</b>
<b>Figura 3.5:</b> a) Projeção da fase $\eta'$ na direção [11.0] e b) representação de sua célula unitária, em que esferas verde representam o elemento Zn, esferas azuis o elemento Mg e esferas vermelhas o elemento Al.....	<b>13</b>
<b>Figura 3.6:</b> Efeito da precipitação e do refino de grão no endurecimento da liga 7050, mostrando que o pico.....	<b>15</b>
<b>Figura 3.7:</b> a) Modelo esquemático do funcionamento do equipamento de conformação por spray e b) modelo mostrando a troca térmica entre o gas e as gotas atomizadas.....;	<b>18</b>
<b>Figura 3.8:</b> Representação esquemática de deposição das partículas durante a atomização.....	<b>18</b>
<b>Figura 3.9:</b> Evolução da fração sólida das partículas durante o voo com o aumento da temperatura de superaquecimento.....	<b>19</b>
<b>Figura 3.10:</b> Evolução da temperatura das gotas na distância axial para diferentes tamanhos de partículas.....	<b>20</b>
<b>Figura 3.11:</b> Fração volumétrica em função do diâmetro das gotas em diferentes valores de G/M.....	<b>20</b>

<b>Figura 3.12:</b> Secção transversal de um depósito conformado por spray indicando as 3 regiões com diferentes morfologias.....	22
<b>Figura 3.13:</b> a) Extrusão direta, b) extrusão indireta, c) curva típica da pressão aplicada pelo pistão durante seu percurso.....	27
<b>Figura 4.1:</b> Rota de processamento e caracterização das amostras obtidas.....	31
<b>Figura 4.2:</b> Imagem do equipamento de conformação por spray a ser utilizado no processo.....	33
<b>Figura 4.3:</b> Sequência de processamento para obtenção das barras extrudadas.....	34
<b>Figura 4.4:</b> Termograma da barra extrudada mostrando a fusão de uma fase secundária e da matriz de alumínio.....	35
<b>Figura 4.5:</b> Tratamentos térmicos impostos no material. O processo de homogeneização citado foi realizado antes da extrusão dos lingotes.....	36
<b>Figura 4.6:</b> Desenho do corpo de prova cilíndrico utilizado no ensaio de tração.....	40
<b>Figura 5.1:</b> Microestrutura da parte superior do depósito.....	43
<b>Figura 5.2:</b> Micrografias da parte intermediária do depósito.....	44
<b>Figura 5.3:</b> Difractograma da região central do depósito, mostrando os picos das fases presentes no material nesta etapa de processamento.....	45
<b>Figura 5.4:</b> Micrografias da parte inferior do depósito.....	46
<b>Figura 5.5:</b> Micrografias da parte intermediária do depósito depois de passar por tratamento térmico de homogeneização.....	47
<b>Figura 5.6:</b> Micrografias da parte inferior do depósito homogeneizada .....	48
<b>Figura 5.7:</b> Micrografias da barra extrudada a 350°C.....	50
<b>Figura 5.8:</b> Difractograma da barra extrudada a quente.....	51
<b>Figura 5.9:</b> As micrografias a) e b) correspondem à barra extrudada a 350°C e solubilizada por 0,5h a 470°C em sinal BSE. A micrografia c) mostra a orientação dos grãos pela técnica de EBSD e a micrografia d) é a imagem correspondente em sinal	52

SE.....

**Figura 5.10:** Micrografia de MEV mostrando microestruturas típicas de amostras de Al 7050 envelhecidas em sinal SE. As imagens a) e b) se referem ao tratamento em duas etapas, sendo 4 horas a 121°C e 12 horas a 160°C, e as imagens c) e d) são referentes ao tratamento por 16 horas a 160°C.....

54

**Figura 5.11:** Difratoograma das amostras envelhecidas em 4 diferentes condições.....

55

**Figura 5.12:** Micrografia de TEM em campo claro (BF) mostrando a microestrutura geral da liga Al 7050 envelhecida a 121°C por 16 h com grãos refinados e estrutura de subgrãos e grãos com precipitados no contorno de grão e no interior da matriz.....

56

**Figura 5.13:** Micrografias de TEM em a) campo claro (BF) mostrando grãos refinados com precipitados nanométricos no contorno de grão e imagem b) em campo escuro (DF) revelando os precipitados (claros) no contorno de grão nos spots referentes à fase  $\eta$ .....

57

**Figura 5.14:** Micrografias de TEM em campo claro (BF) mostrando a distribuição de finos precipitados e zonas GP no interior da matriz de Al....

57

**Figura 5.15:** Difração de área selecionada (SAD) na orientação a)  $\langle 001 \rangle_{Al}$ , b)  $\langle 112 \rangle_{Al}$  e  $\langle 111 \rangle_{Al}$ .....

58

**Figura 5.16:** Micrografias de HRTEM na direção do eixo de zona  $\langle 111 \rangle_{Al}$ : em a) mostrando a distribuição das estruturas precipitadas e b) detalhe da microestrutura com respectivos FFT e IFFT.....

59

**Figura 5.17:** Micrografia de STEM em campo claro (BF) mostrando a microestrutura geral da liga envelhecida a 121°C por 24 h com precipitados no contorno de grão e no interior da matriz.....

60

**Figura 5.18:** Micrografias de STEM (“scanning transmission electron microscopy”) em sinal de HAADF (“high angle annular dark field” – Z contrast) a) mostrando a microestrutura geral da amostra, com grãos refinados no contorno de grão da matriz e b) mostrando contorno de subgrão e fases contendo Mg e Cu, de composição provável  $Al_2CuMg$ .....

61

**Figura 5.19:** a) Imagem em STEM de campo escuro com sinal HAADF, mostrando fases precipitadas no contorno e no interior dos grãos. Mapeamento de difração de raio-X dos elementos: b) Al, c) Cu, d) Zn e e)

62

Mg. f) Imagem em campo claro da região correspondente.....	
<b>Figura 5.20:</b> Difração de elétrons na direção dos eixos de zona a) $\langle 100 \rangle$ , b) $\langle 112 \rangle$ e c) $\langle 111 \rangle$ , nos quais são possíveis ver os pontos de difração da zonas GP I e II, da fase metaestável $\eta'$ , e da fase de equilíbrio $\eta$ .....	<b>63</b>
<b>Figura 5.21:</b> a) Micrografia obtida em HRTEM ao longo do eixo de zona $\langle 001 \rangle_{Al}$ , sendo possível a visualização de precipitados de diferentes morfologias e a respectiva transformada rápida de Fourier (FFT) da imagem b) mostrando spots das fases mencionada. A imagem c) corresponde à IFFT na região selecionada.....	<b>65</b>
<b>Figura 5.22:</b> FFT das fases numeradas na micrografia da Figura 5.2, em que a) corresponde à fase 1, b) à 2, c) à 3 e d) à 4.....	<b>66</b>
<b>Figura 5.23:</b> Perfil de distância interplanar obtido através da imagem de HRTEM para os precipitados analisados.....	<b>67</b>
<b>Figura 5.24:</b> Micrografia de STEM em campo escuro mostrando a microestrutura geral da liga envelhecida a $121^\circ C$ por 16 h com grãos refinados da fase Al- $\alpha$ (cfc) e estrutura de grãos e subgrãos com precipitados da fase em equilíbrio $\eta$ nos contornos e fases precipitadas no interior dos grãos.....	<b>68</b>
<b>Figura 5.25:</b> Micrografia de STEM em a) campo escuro (BF) e b) campo claro (BF) mostrando a microestrutura geral da liga com precipitados da fase de equilíbrio $\eta$ nos contornos de grão, a de PFZ e precipitados no interior do grão.....	<b>69</b>
<b>Figura 5.26:</b> Micrografias de TEM em a) campo claro (BF) e b) em campo escuro (DF) revelando os precipitados na matriz de Al na região de difração de pontos correspondentes ao dispersoide $Al_3Zr$ .....	<b>70</b>
<b>Figura 5.27:</b> Micrografias de STEM em campo claro (BF) mostrando precipitados a) no interior do grão e b) no contorno de grão.....	<b>70</b>
<b>Figura 5.28 :</b> Difração de área selecionada (SAD) na orientação a) $\langle 001 \rangle_{Al}$ , b) $\langle 111 \rangle_{Al}$ e c) $\langle 112 \rangle_{Al}$ .....	<b>71</b>
<b>Figura 5.29 :</b> a) Micrografia obtida em HRTEM, sendo possível a visualização de precipitados de diferentes morfologias e b) respectiva FFT da imagem mostrando spots das fases mencionadas na direção do eixo de zona $\langle 111 \rangle_{Al}$ e a IFFT nos pontos selecionados.....	<b>73</b>

- Figura 5.30:** FFT das fases numeradas na micrografia da Figura 5.2, em que a) corresponde à fase 1, b) à 2, c) à 3 e d) à 4.....
- Figura 5.31:** Perfil de distância interplanar obtido através da imagem de HRTEM para os precipitados analisados, sendo a) para o precipitado 1 e b) para o precipitado 2. .... 74
- Figura 5.32:** Micrografias de EFTEM (“energy filtered transmission electron microscopy”) com sinal a) “zero loss” (ZL), e imagem adquirida no método das três janelas (“3 window”) nas bordas dos elementos b) Mg ( $L_{2,3} = 51$  eV), c) Al ( $L_{2,3} = 73$  eV) e d) Zn ( $M_{2,3} = 87$  eV)..... 75
- Figura 5.33:** Micrografia de TEM em campo claro (BF) mostrando a microestrutura geral da liga Al 7050 envelhecida a  $121^{\circ}\text{C}/4$  h –  $160^{\circ}\text{C}/12$ h com grãos refinados da fase Al- $\alpha$  (cfc) e estrutura de grãos e subgrãos com possíveis precipitados  $\eta$  no contorno de grão da matriz e  $\eta'$  no interior do grão..... 76
- Figura 5.34:** Micrografia de STEM em a) campo claro (BF) e b) campo escuro (DF) mostrando precipitados nanométricos nos contornos de grão de alto ângulo e no interior da matriz. Uma pequena região de PFZ é observada nos contornos..... 78
- Figura 5.35:** a) Imagem em MET de campo claro, mostrando fases precipitadas no contorno e no interior dos grãos. Mapeamento de difração de raio-X dos elementos: b) Al, c) Cu, d) Zn e e) Mg..... 79
- Figura 5.36:** Difração de elétrons na direção do eixo de zona  $\langle 100 \rangle$  em que é possível ver os pontos de difração das fases  $\eta'$  metaestável e  $\eta$ ..... 79
- Figura 5.37 :** Micrografia a) obtida em HRTEM, e a respectiva transformada de Fourier (FT) da imagem mostrando spots das fases mencionadas. A figura b) mostra a FFT e os respectivos IFFT evidenciando as fases..... 80
- Figura 5.38:** a) Transformada de Fourier mostrando a rede recíproca referente ao precipitado marcado como número 1 e b) perfil da distância interplanar atômica..... 81
- Figura 5.39:** a) Transformada de Fourier mostrando a rede recíproca referente ao precipitado marcado como número 2 e b) perfil da distância interplanar atômica..... 81

<b>Figura 5.40:</b> Micrografias de EFTEM (“energy filtered transmission electron microscopy”) com sinal a) “zero loss” (ZL), e imagem adquirida no método das três janelas (“3 window”) nas bordas dos elementos b) Mg ( $L_{2,3} = 51$ eV), c) Al ( $L_{2,3} = 73$ eV) e d) Zn ( $M_{2,3} = 87$ eV).....	<b>82</b>
<b>Figura 5.41:</b> Termograma do depósito e do material depois de extrudado, com varredura a uma taxa de 20°C/min.....	<b>84</b>
<b>Figura 5.42:</b> Termograma da amostra solubilizada por 30 minutos a 470°C e resfriada em água, com varredura a uma taxa de 20°C/min.....	<b>85</b>
<b>Figura 5.43:</b> Termograma da amostra destacando a região de formação de zonas GP.....	<b>86</b>
<b>Figura 5.44:</b> Termograma das amostras envelhecidas em diferentes condições.....	<b>87</b>
<b>Figura 5.45:</b> Energia de dissolução da fase $\eta'$ para diferentes condições de envelhecimento.....	<b>88</b>
<b>Figura 5.47:</b> Dureza Vickers nas diferentes regiões do depósito e na seção transversal da barra extrudada .....	<b>89</b>
<b>Figura 5.48:</b> Dureza Vickers na seção transversal para as diferentes condições analisadas.....	<b>90</b>
<b>Figura 5.49:</b> Micrografias mostrando a superfície de fratura da amostra solubilizada.....	<b>91</b>
<b>Figura 5.50:</b> Micrografias mostrando a superfície de fratura da amostra envelhecida a 121°C por 24 h.....	<b>92</b>

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ASTM	<i>American Standard for Testing of Materials</i>
BF	<i>Bright Field</i> (Campo claro)
BSE	<i>Backscattered Electron</i> (Elétrons Retroespalhados)
CS	Conformação por spray
DF	<i>Dark Field</i> (Campo Escuro)
DRX	Difração de Raios X
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> (Calorimetria Diferencial de Varredura)
EBS	Electron Backscattered Diffraction (Difração de Elétrons Retroespalhados)
EDS	<i>Energy Dispersive Spectrometry</i> (Espectrometria por Dispersão de Energia)
EFTEM	<i>Energy Filtered Transmission Electron Microscopy</i> (Microscopia Eletrônica de Transmissão por Energia Filtrada)
FEG	<i>Field Emission Gun</i> (Canhão de Emissão de Campo)
FFT	Fast Fourier Transform (Transformada Rápida de Fourier)
G/M	Razão entre as taxas de fluxo mássico do gás e do metal
GP	Guiner-Preston (Zonas de Guiner-Preston)
HAADF	<i>High Angle Annular Dark Field</i> (Campo Escuro de Alto Ângulo Anular)
HRTEM	<i>High Resolution Transmission Electronic Microscopy</i> (Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução)
ICP-OES	<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i> (Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente)
IFFT	<i>Inverse Fast Fourier Transform</i> (Transformada Rápida de Fourier Inversa)

LRT	Limite de Resistência à Tração
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MO	Microscopia óptica
PFZ	<i>Precipitation Free Zone</i> (Zona Livre de Precipitação)
SAD	<i>Selected Area Diffraction</i> (Difração de Área Seleccionada)
SE	<i>Secondary electron</i> (Elétrons Secundários)
STEM	<i>Scanning Transmission Electron Microscopy</i> (Microscopia Eletrônica de Transmissão em Modo Varredura)
SSS	Soluções Sólidas Supersaturadas
VRC	<i>Vacancy Rich Clusters</i> (Regiões Ricas em Vacâncias)
TT	Tratamento Térmico
ZL	<i>Zero Loss</i> (Zero Perda)
% at.	Porcentagem atômica
% wt.	Porcentagem em massa
$\eta'$	Fase metaestável originária de tratamento térmico de envelhecimento na liga Al 7050
$\eta$	Fase de equilíbrio originária de tratamento térmico de envelhecimento na liga Al 7050

## 1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Ligas de alumínio da família 7000 são amplamente utilizadas na fabricação de componentes da indústria aeronáutica. A alta resistência à fadiga, alta resistência mecânica e a baixa densidade destes materiais os tornam atraentes para aplicações em aeronaves, nas quais o peso do produto final tem grande importância em seu desempenho. Essas ligas possuem altos teores de elemento de liga, sendo o zinco, magnésio, cobre e zircônio os principais. Por sofrerem endurecimento por precipitação de fases contendo os elementos citados, estão aptas a serem processadas termomecanicamente para atingir as propriedades requeridas.

O estágio final de fabricação na indústria aeronáutica, que utiliza placas dessa liga de Al, envolve o processo de usinagem, no qual há baixo aproveitamento destas ligas, em que cerca de 90 % da massa inicial é descartada em forma de cavaco, gerando uma relação *buy-to-fly* em torno de 9. Estas sobras são vendidas a preços baixos (20 % do preço original) para empresas de reciclagem, fazendo que o material seja usado em outras finalidades, principalmente na indústria de fundição para a produção de peças de baixo valor agregado, perdendo seu potencial de aplicações possíveis.

Um grande problema na reutilização dessas ligas para a fabricação de outros produtos é o fato de que a rota de reciclagem através dos métodos de fundição convencional não consegue manter as suas boas propriedades mecânicas. Características como exagerado crescimento de grão, alto nível de segregação dos elementos e oxidação possuem efeitos altamente deletérios em suas propriedades.

Como uma rota de fundição alternativa para evitar esses problemas e tentar manter as boas propriedades mecânicas da liga original tem-se a conformação por spray, na qual o rápido resfriamento poderia evitar o crescimento exagerado dos grãos e a alta segregação de fases durante o processo de solidificação do metal fundido. Este processo para ligas de Al tem sido muito estudado pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Fundição do Dema/UFSCar, que já possui conhecimentos consolidados no assunto.

Seguinte ao processo de conformação por spray vem o processo de extrusão, que é conveniente para quebrar a estrutura bruta de fusão, melhorar as propriedades mecânicas pelo encruamento, fechar os poros e dar uma forma para que o material possa ser conformado posteriormente. No presente trabalho, foi realizada extrusão em equipamento de escala industrial, promovendo maiores reduções se comparado com a escala laboratorial.

Assim, uma possível aplicação para essa liga reciclada seria na fabricação de cabos de Al de transmissão de energia elétrica, substituindo as almas de aço utilizadas atualmente para suporte mecânico dos cabos, com redução significativa do peso total do conjunto. Essas ligas tornam-se interessantes para o setor energético que busca cada vez mais o desenvolvimento de novos materiais, mais eficientes e com uma maior confiabilidade. Essa necessidade é refletida nos altos investimentos no setor nos últimos anos[1].

## **2. OBJETIVOS**

A presente dissertação de mestrado tem como objetivo a caracterização da microestrutura e das propriedades mecânicas estáticas na reciclagem de cavacos de usinagem de liga de Al aeronáutica 7050 pela rota de conformação por spray seguida de extrusão e tratamentos térmicos. A perspectiva é alcançar propriedades mecânicas elevadas, compatíveis com a composição química disponível, e com isso abrir perspectivas de aplicação com alto valor agregado da liga reciclada.



### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Ligas de Alumínio

As ligas de alumínio são geralmente divididas em fundidas e forjadas. Um sistema de nomenclaturas foi desenvolvida pela Aluminum Association com a finalidade de diferenciar essas classes e subdividir os diferentes tipos de ligas. Para as ligas forjadas, as famílias são divididas da seguinte maneira:

- 1XXX: alumínio puro, usado principalmente em indústria elétrica e química.
- 2XXX: ligas com o Cu como principal elemento de liga, contendo outros elementos como o Mg. Usadas principalmente em indústria aeronáutica.
- 3XXX: ligas com o Mn como principal elemento de liga. Usadas em aplicações arquitetônicas.
- 4XXX: ligas com o Si como principal elemento de liga. Usadas em varetas de solda e chapas de brasagem.
- 5XXX: ligas com o Mg como principal elemento de liga. Usadas em materiais expostos ao ambiente marinho.
- 6XXX: ligas com o Mg e o Si como principais elementos de liga. Usadas em produtos extrudados na construção civil.
- 7XXX: ligas com o Zn como principal elemento de liga, podendo conter outros elementos como o Cu, Mg, Cr e Zr. Usadas em estruturas de aeronaves e outras aplicações de alta resistência mecânica.
- 8XXX: Ligas com Sn e Li e aplicações diversas. [2]

Nas famílias 2XXX a 8XXX o segundo dígito representa uma mudança composicional da liga original. Os dois últimos dígitos representam apenas uma diferenciação das ligas existentes.

As ligas fundidas possuem uma classificação parecida, todavia com três dígitos seguidos de uma divisão decimal, como a 1XX.X. Essa divisão indica a forma do material.

Tanto ligas forjadas como as fundidas são subclassificadas em ligas tratáveis termicamente e não tratáveis termicamente. As famílias 2XXX, 6XXX e 7XXX são usualmente tratadas termicamente com solubilização e rápido resfriamento seguido de precipitação através de tratamento de envelhecimento. Podem ser conformadas a frio durante o processamento, complementando as propriedades mecânicas adquiridas com os tratamentos térmicos. Já as séries 1XXX, 3XXX, 4XXX e 5XXX possuem resistência mecânica inicial dada pelos elementos de liga presentes e é melhorada substancialmente através de trabalho a frio. [2]

### 3.1.1 Precipitação em ligas de Al

As ligas de alumínio são divididas em tratáveis termicamente e não tratáveis termicamente. As ligas da primeira classe podem ser endurecidas por precipitação, contendo elementos como o Cu, Mg, Zn e Li, cuja solubilidade na matriz diminui com o decréscimo da temperatura e continuam presentes em concentrações que excedem o equilíbrio de sua solução sólida a temperatura ambiente e mesmo a temperaturas moderadamente elevadas. Assim, um ciclo usual de tratamento térmico inclui a solubilização a alta temperatura, maximizando a solubilidade, seguida de um resfriamento rápido a baixas temperaturas, obtendo uma solução sólida supersaturada de solutos e vacâncias. Posteriormente, durante o estágio de envelhecimento, os átomos de soluto se agrupam formando precipitados coerentes com a matriz, mais conhecidos como zonas de Guinier-Preston (zonas GP), e zonas incoerentes se mantido o tratamento por tempos maiores. [3] O requisito geral para o endurecimento por precipitação da solução sólida supersaturada é a formação de precipitados finamente dispersos, formados tanto no envelhecimento natural como no artificial. O tratamento deve ser feito não somente abaixo da temperatura de equilíbrio solvus, mas também abaixo de uma região de miscibilidade metaestável, caracterizada pela presença de zonas GP [2], como apresentado na **Figura 3.1**. Dessa forma tem-se uma solução sólida metaestável em respeito às zonas GP abaixo da linha solvus GP, não existindo essa formação acima dessa temperatura crítica. Esta temperatura pode ser

movida para temperaturas maiores quando a concentração de vacâncias aumenta, pois estas aceleram a formação dos *clusters* de soluto durante o resfriamento rápido e/ou atua como agregado para nuclear a nova fase. Portanto a decomposição das soluções sólidas supersaturadas (SSS) ocorre da seguinte maneira:

SSS → Clusters → estrutura de transição → estrutura final

A nucleação dos precipitados pode ocorrer tanto homoganeamente (uniforme e não preferencial) quanto heterogeneamente (preferencialmente) em lugares específicos como contorno de grão, discordâncias e vacâncias. Muitos precipitados exigem sítios preferenciais para a nucleação heterogênea, todavia zonas GP e outros precipitados totalmente coerentes nucleiam de maneira homogênea.

Os tipos de interface formados entre as segundas fases precipitadas e a matriz podem ser coerentes, semicoerentes e incoerentes, como ilustrado na **Figura 3.2**. O primeiro tipo acontece quando a interface dos átomos do precipitado e da matriz dá continuidade aos planos atômicos do cristal (**Figura 3.2a e 3.2b**). As interfaces incoerentes acontecem quando o precipitado e a matriz possuem estruturas cristalinas diferentes, não ocorrendo continuação da rede cristalina (**Figura 3.2e e 3.2f**). As regiões intermediárias são as semicoerentes, ocorrendo uma conexão perfeita na interface, porém deslocadas pela introdução de uma discordância (**Figura 3.2c e 3.2d**). [4].

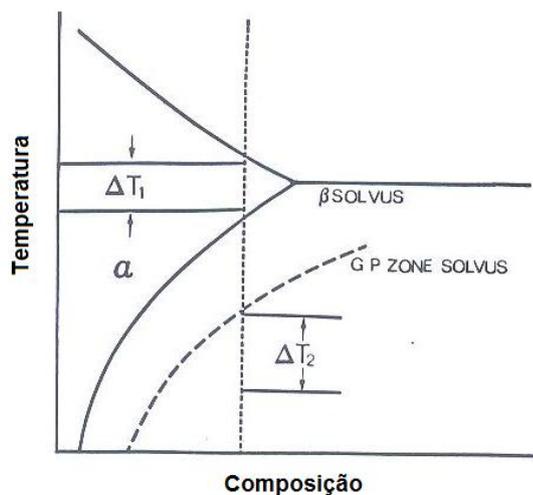
As discordâncias servem de núcleos de precipitação apenas para precipitados semicoerentes [5]. A formação destes vem geralmente acompanhada pela geração de discordâncias devido à falta de correspondência entre os retículos cristalinos. As vacâncias têm um papel importante na nucleação, fazendo com que a taxa de difusão seja razoável mesmo em temperaturas mais baixas. Como a concentração de vacâncias é função da temperatura é necessário resfriamento rápido não só para manter a supersaturação da liga, mas também para manter um número elevado de vacâncias.

Frequentemente, no sequência do processo de envelhecimento ocorre um efeito de “Zona Livre de Precipitação” (*Precipitation Free Zone* - PFZ) no

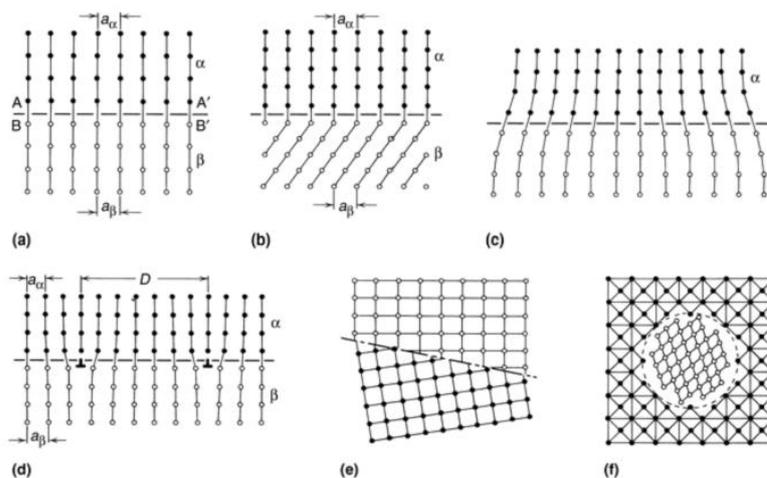
qual não ocorre precipitação em áreas adjacentes aos contornos de grão de alto ângulo. Esse efeito pode ser causado por dois fenômenos diferentes. O primeiro ocorre quando a temperatura de envelhecimento está acima da temperatura determinada pelo equilíbrio de vacâncias, porém abaixo de uma temperatura em que haja excesso destas, fazendo com que as vacâncias migrem para o contorno de grão. Por consequência a região não terá vacâncias suficientes para promover a precipitação, gerando a chamada PFZ livre de vacâncias [3-4]. A segunda maneira ocorre quando a nucleação e o crescimento de fases em equilíbrio ocorrem nos contornos de grão, empobrecendo a região adjacente de soluto, formando a PFZ livre de soluto. Ambos os tipos de PFZ são minimizados com a diminuição da temperatura de envelhecimento, que aumenta a supersaturação e a força motriz para a decomposição homogênea, enquanto diminui a taxa de difusão, diminuindo a nucleação heterogênea e o crescimento de fases em equilíbrio. Essa é a razão de existir tratamentos de envelhecimento em duas temperaturas diferentes, uma mais baixa, que aumenta a densidade precipitados e minimiza a PFZ, seguida por uma mais alta que acelera o crescimento dos precipitados e sua passagem para uma fase intermediária de transição. [6]

As PFZs geram um efeito deletério nas propriedades mecânicas das ligas, pois consistem em regiões mais macias que a matriz, gerando zonas de acúmulo de deformação, induzindo a uma fratura prematura no material. Pelo fato de o contorno de grão ter um papel importante na formação das PFZ, são empregadas baixas temperaturas de envelhecimento e deformações prévias ao tratamento térmico a fim de minimizar seus efeitos prejudiciais. Dessa maneira, as discordâncias geradas servem de núcleo para a formação de precipitados, competindo com o contorno de grão.

Os elementos de ligas presentes em menor porcentagem também influenciam no processo de precipitação influenciando sua cinética, mudando a energia interfacial e os tipos de precipitados formados. Elementos que formam precipitados finos na matriz podem retardar ou impedir a recristalização estática através do ancoramento dos contornos de grão e subgrão.



**Figura 3.1:** Diagrama de fase hipotético mostrando a linha de equilíbrio solvus e a linha solvus da zona GP. A faixa de  $\Delta T_1$  representa a região de solubilização, enquanto a faixa  $\Delta T_2$  é a região de formação de precipitados com zonas GP, para uma composição dada pela linha vertical pontilhada. [3]



**Figura 3.2:** Diferentes tipos de interfaces: a) e b) coerentes; c) e d) semicoerentes; e) e f) incoerentes. [4]

### 3.1.2 Precipitação em ligas de Alumínio contendo Zn-Mg-Cu

Ligas de Al da série 7XXX são empregadas largamente na indústria aeroespacial, possuindo boa combinação de resistência e tenacidade à fratura aliados a uma alta razão resistência/densidade [7-8]. Este grupo é caracterizado por ser endurecível por precipitação, contendo principalmente

como elementos de liga os metais Zn, Mg e Cu. A sequência usual simplificada de precipitação de ligas desse sistema pode ser resumida da seguinte maneira:

Solução sólida → Zonas GP (Guiner Preston) →  $\eta'$  metaestável  
→  $\eta$  estável ( $\text{MgZn}_2$ ),

em que fase  $\eta'$  metaestável é a responsável pelo máximo endurecimento dessa classe de ligas. [9]

As zonas GP são formadas logo após o resfriamento rápido e durante o envelhecimento até uma temperatura de aproximadamente  $162^\circ\text{C}$ , com tamanho numa faixa de 2-3 nm. [10] Sua formação está ligada a uma interação entre vacâncias e solutos, em que um valor crítico de vacâncias deve estar presente para a nucleação dessas zonas, sendo este menor quanto menor for a temperatura de envelhecimento. Quando defeitos como contornos de grão, contornos de subgrão e inclusões estão presentes, estes servem de concentradores de vacâncias, impedindo a formação das zonas, resultando em uma PFZ.

L. Berg et al. [11] relatam a presença de dois tipos de zonas GP com estruturas diferentes em ligas envelhecidas artificialmente. A zona GP-I é coerente com a matriz de Al, com ordenamento interno de Zn e Al/Mg nos planos  $\{001\}_{\text{Al}}$  e formada na faixa de temperatura que compreende a temperatura ambiente até aproximadamente  $150^\circ\text{C}$ , independente da temperatura de resfriamento na solubilização. Zonas GP-II são formadas por camadas ricas em Zn nos planos  $\{111\}$  e formadas a partir de temperaturas de solubilização acima de  $450^\circ\text{C}$ , o que diz que essa zona depende da alta concentração de vacâncias, sendo denominada de “clusters com alta concentração de vacâncias”. Vale ressaltar que ambas zonas GP são precursoras da fase endurecedora metaestável  $\eta'$ . [9, 11]

Nas primeiras estágios da decomposição da solução sólida supersaturada, a zona GP-I é considerada como abundante em um envelhecimento natural, enquanto as zonas GP-II estão relacionadas com as regiões ricas em vacâncias (VRC) formadas no resfriamento rápido depois do tratamento de solubilização [12] sugerindo uma rota de envelhecimento que pode ser resumida da seguinte maneira:

Solução sólida  $\rightarrow$  VRC  $\rightarrow$   $\eta'$  metaestável  $\rightarrow$   $\eta$  estável ( $\text{MgZn}_2$ ) [11]

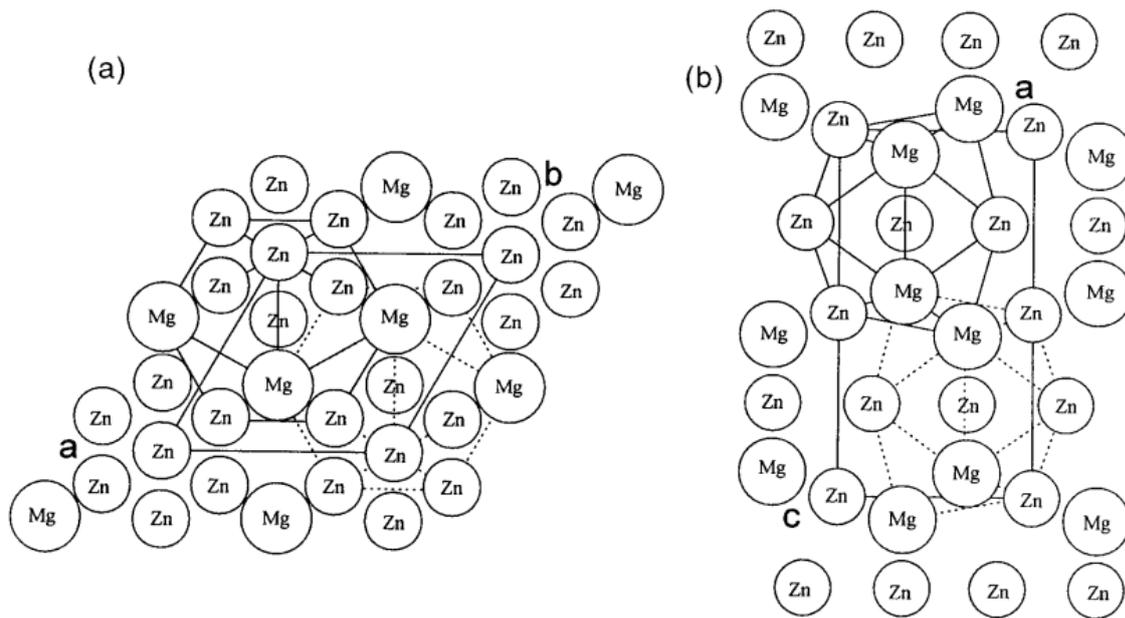
O estudo da composição dessas zonas é dificultado pela sua pequena dimensão, todavia alguns valores quantitativos são achados na literatura. Ortner *et al.* [13] relataram uma composição aproximada de  $\text{Al}_6\text{ZnMg}$  enquanto Hono *et al.* [14] encontraram uma composição de 20–25at% Zn, 10–15%Mg e 2% Cu.

A partir das zonas GP, são formadas as fases metastáveis  $\eta'$ . Essa transformação ocorre quando, no tratamento térmico de envelhecimento, as partículas esféricas se alongam como placas nos planos  $\{111\}$  da matriz. O tamanho das partículas formadas é dependente da composição do material; todavia, estudos em microscópio eletrônico de transmissão sugerem que a fase  $\eta'$  tem um diâmetro aproximado de 5 nm, visto através da técnica de campo claro e campo escuro. A orientação desses finos precipitados com relação à matriz é a seguinte:

$$(001)_{\eta'} \parallel (111)_{\text{Al}}; \quad [100]_{\eta'} \parallel [110]_{\text{Al}} \quad [10]$$

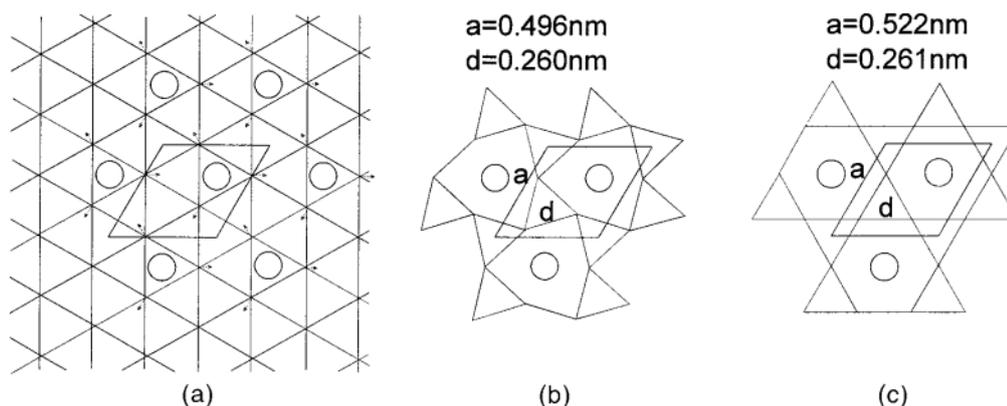
A caracterização dessa fase metaestável é difícil devido à complexa estrutura formada no tratamento de caracterização; todavia, vários modelos tem sido propostos para entender sua estrutura. Um dos modelos propostos foi elaborado por X. Z. Li *et al.* [12] e consiste em uma análise de imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), ponderando o fato da similaridade entre as fases  $\eta'$  e  $\eta$ .

Para se entender melhor o modelo é conveniente descrever sucintamente a estrutura da fase estável  $\eta$ , bem definida em estudos anteriores [15]. Esta fase possui estrutura hexagonal com parâmetros de rede  $a = 0,5221$  nm e  $c = 0,8567$  nm e pode estar presente em inúmeras orientações com relação à matriz de Al. O poliedro de coordenação formado ao redor dos átomos de Zn se caracteriza como um icosaedro, formando assim uma estrutura de camadas icosaedrais interconectadas empilhadas nos planos (00.1), como mostra a **Figura 3.3**.



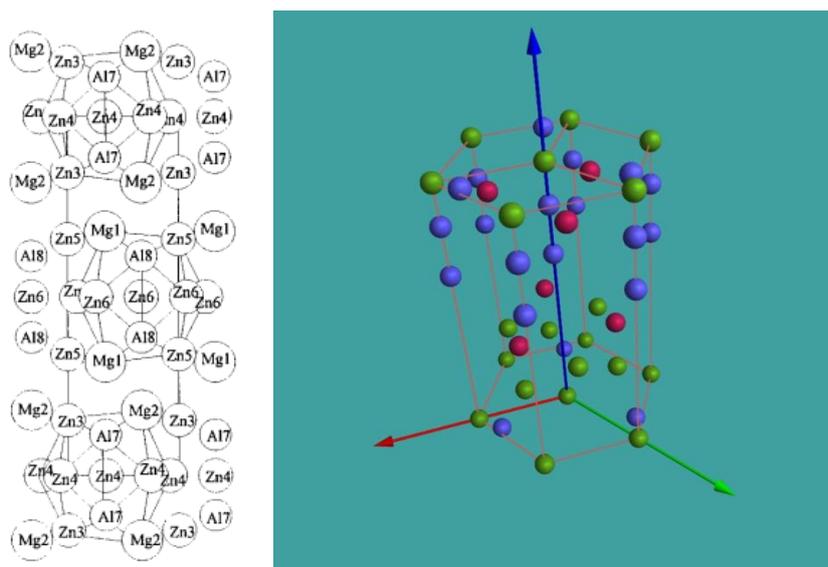
**Figura 3.3:** Projeções da estrutura da fase  $\eta$  ao longo da direção a)  $[00.1]$  e b)  $[11.0]$ , nas quais os poliedros de coordenação ao longo dos átomos de Zn estão destacados em linhas pontilhadas. [12]

O modelo da fase  $\eta'$  considera as imagens obtidas em HREM e a configuração da fase  $\eta$ - $\text{MgZn}_2$ . Para sua construção, foi proposto um rearranjo prévio da estrutura através da formação das camadas icosaedrais, como mostrado na **Figura 3.4**. A introdução de átomos de Mg (círculos grandes) faz com que os átomos de Zn, que ocupam os lugares de átomos de Al nas junções da rede do plano (111), sejam empurrados, fazendo-os sair de sua posição original, resultando na distância interplanar com  $d = 0,260$  nm e parâmetro de rede de  $a = 0,496$  nm. Para esse modelo, a composição da fase  $\eta'$  é de  $\text{Mg}_2\text{Zn}_{5-x}\text{Al}_{2+x}$ . Os parâmetros de rede de  $\eta'$  são  $a = 0,496$  nm e  $c = 1,402$  nm. Nesse contexto, a formação da fase  $\eta$  pode ser interpretada de maneira similar, sendo  $a = 0,522$  nm, permitindo uma estrutura com alta simetria. [10]



**Figura 3.4:** Diagramas esquemáticos das camadas de Zn: a) durante a formação da fase  $\eta'$ , b) na estrutura da fase  $\eta'$ , c) na estrutura da fase  $\eta$ . [12]

Uma visão do plano [11.0] da fase  $\eta'$  segundo o modelo proposto é visto na **Figura 3.5**, junto como uma visão tridimensional de sua célula unitária.



**Figura 3.5:** a) Projeção da fase  $\eta'$  na direção [11.0] [37] e b) representação de sua célula unitária, em que esferas verde representam o elemento Zn, esferas azuis o elemento Mg e esferas vermelhas o elemento Al.

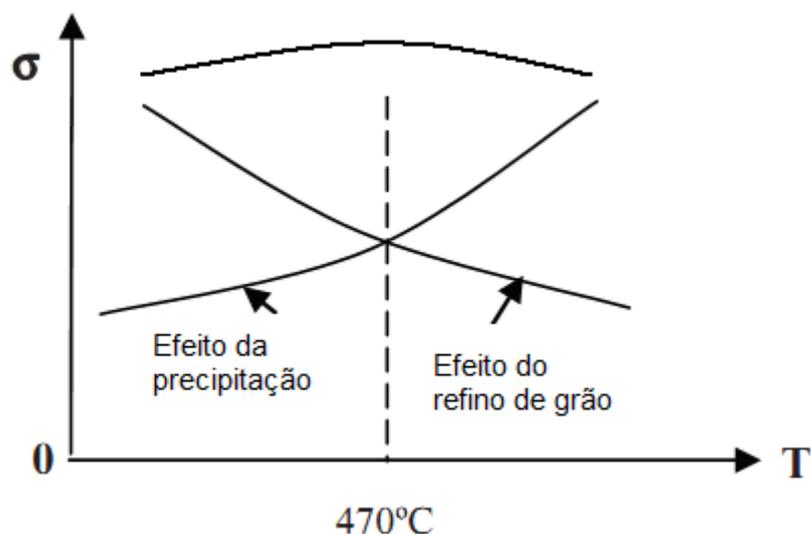
A dependência da formação das estruturas mostradas dependem muito da composição da liga principalmente da razão entre os elementos Zn e Mg. A formação da fase metaestável  $\eta'$  para ligas de maiores valores da razão Zn/Mg, acontece no decorrer do tratamento térmico. Os planos basais da estrutura hexagonal da fase  $\eta'$  são coerentes com o plano (111) da matriz, mas a interface entre a matriz e a direção c são incoerentes, sendo denominada por

tal fato de uma fase semi-coerente. Já para baixos valores de Zn/Mg a fase  $\text{Al}_2\text{Zn}_3\text{Mg}_3$  pode se formar, chamada de fase T. Nas ligas contendo Cu, as fases  $\text{MgZn}_2$  e  $\text{AlMgCu}$  formam um sistema isomórfico, com o Al e o Cu substituindo o Zn na fase  $\text{MgZn}_2$ . [3]

### 3.1.3 Propriedades mecânicas advindas da precipitação

Os valores ótimos das propriedades mecânicas de ligas endurecidas por precipitação são atingidos através da imposição de tratamento térmico adequado. A temperatura de solubilização tem um papel importante nos tratamentos dessas ligas; quando esta é baixa, ela se torna benéfica para a recuperação e para a obtenção de uma microestrutura com grãos refinados; quando é alta há uma maior dissolução de fases residuais [7]. Com isso, é evidente que o mecanismo de endurecimento por precipitação ocorre com a dissolução das fases secundárias na matriz durante a solubilização oferecendo os solutos para o tratamento térmico de envelhecimento. Quando a temperatura de solubilização é aumentada, maior a quantidade de elementos dissolvidos resultando em uma maior resistência mecânica; todavia, a fração de grãos recristalizados e o tamanho dos subgrãos aumentam substancialmente, levando a um maior tamanho médio de grão, diminuindo a contribuição na resistência mecânica que este fator poderia gerar, segundo a equação de Hall-Petch [16]. Assim, há um balanço entre esses dois fenômenos (crescimento de grão e dissolução) e a temperatura em que isto ocorre para a liga 7050 é de  $470^\circ\text{C}$  ocorrendo o pico de resistência em um ensaio de compressão, como mostrado por N. M. Han et al, ilustrado na **Figura 3.6** [7]

No envelhecimento das ligas solubilizadas a temperatura e o tempo de tratamento térmico são fatores que definem o tamanho das partículas formadas. Estas possuem um tamanho ótimo para que se atinja a máxima resistência do material. Para as ligas da família 7XXX esse tamanho é um raio da ordem de 3 nm, com partículas de zonas GP e  $\eta'$  presentes na matriz. Um possível superenvelhecimento aumenta o tamanho das partículas, porém reduz a fração volumétrica destas, fazendo com que a resistência mecânica caia [17].



**Figura 3.6:** Efeito da precipitação e do refino de grão no endurecimento da liga 7050, mostrando que o pico [31].

As propriedades mecânicas das ligas de matriz Al- $\alpha$  são intimamente ligadas ao comportamento da precipitação de segundas fases que ocorre no tratamento térmico de envelhecimento. A ductilidade e o LRT (limite de resistência à tração) se associam com o tamanho, distribuição e fração volumétrica dos precipitados [18]. Estas fases precipitadas atrapalham o movimento das discordâncias, exigindo um maior esforço para que elas se movam. Quando a partícula possui um tamanho pequeno ela pode ser cortada pelas discordâncias, aumentando o valor do limite de escoamento conforme aumenta-se o tamanho dos precipitados. Para as partículas maiores, que não vale o mecanismo de corte das partículas, entra em vigor o mecanismo de Orowan. Segundo esse mecanismo, as discordâncias ao passarem por um precipitado se dobram ao redor desta fase, formando anéis em volta das partículas. Quando anéis de discordâncias das partículas adjacentes se interceptam, ocorre um cancelamento destes defeitos, formando um outro anel, como uma fonte de Frank-Read. Com isso, é dificultado o movimento da discordância seguinte, que enfrentará um maior campo de forças para se locomover [19]. Com o crescimento exagerado das partículas e a perda de coerência, há um declínio da fração volumétrica destas na matriz, ocasionando uma diminuição da dureza, caracterizando o superenvelhecimento.

## 3.2 Conformação por spray

### 3.2.1 Princípios do processo

O processo de conformação por spray (CS) consiste na atomização de um fluxo de metal líquido através da imposição de um gás inerte (geralmente argônio ou nitrogênio) injetado a alta pressão. (**Figura 3.7a**). O bocal de atomização é composto por furos concêntricos, cujo direcionamento do fluxo de gás coincide com o centro do tubo de condução do metal líquido. O contato entre o metal e o gás inerte gera um feixe pulverizado de formato cônico, composto por gotas de tamanhos diversos que são impulsionadas para baixo pelo gás a alta pressão. Esse gás promove uma troca térmica com o metal através fenômenos de radiação e convecção, como visto na **Figura 3.7b**, gerando uma alta taxa de resfriamento, e faz com que as gotas maiores se dissociem até chegar a um tamanho mínimo de equilíbrio. Assim, há nesta etapa a coexistência de gotas do spray no estado líquido, parcialmente sólido e integralmente sólido [20], como mostrado na **Figura 3.8**. A trajetória do voo dessas gotas pode ser interrompida por um substrato cerâmico ou metálico posto abaixo do fluxo, gerando um depósito coerente e quase totalmente denso cujo formato dependerá dos parâmetros do processo, que definirão o estado físico das partículas, e do movimento relativo entre o fluxo de partículas e o substrato [20-21]. Com isso, gotas sólidas não têm seu formato alterado no impacto com o substrato, enquanto gotas parcialmente solidificadas podem ser refundidas adquirindo formato de placa. As gotas líquidas podem adquirir formato de placa ao atingirem diretamente o substrato, assim como podem preencher os poros quando a pré-forma já está consolidada. [22] O depósito formado pode adquirir variadas formas através do movimento do substrato com relação ao atomizador, gerando perfis tubulares, tarugos e fitas. As gotas que não se depositarem no substrato formam pós, que também são utilizados em outras aplicações e são denominados *overspray*.

As vantagens inerentes ao processo de conformação por spray se comparado com outras rotas são: [22-23]

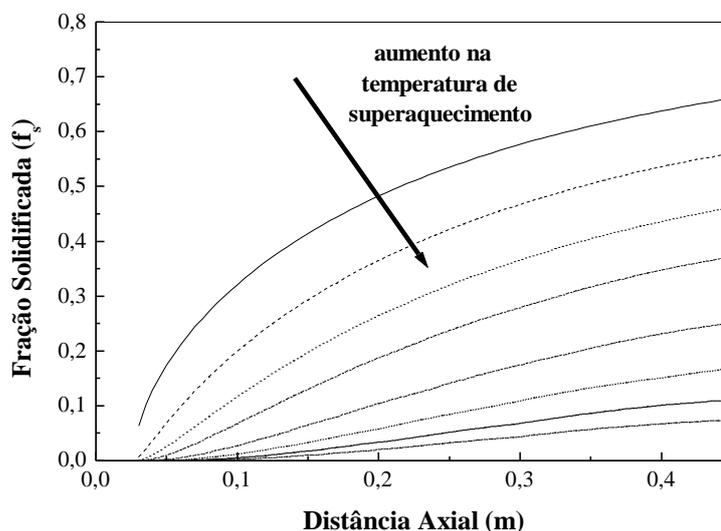
- Obtenção de microestrutura refinada, geralmente com grãos equiaxiais da ordem de 10-100  $\mu\text{m}$ , com baixa segregação, segundas fases precipitadas, eutéticos e intermetálicos refinados. As ligas advindas do spray podem possuir fases metaestáveis e uma solubilidade na fase sólida. Portanto tratamentos térmicos posteriores permitem um melhor controle da precipitação na matriz para otimização de propriedades mecânicas.
- Possível produção de produtos *near net shape*, ou seja, com formatos próximos à forma do produto final, como tubos, rolos, fitas, sendo mais vantajoso que fundição convencional ou metalurgia do pó por acomodar em um só processo vários passos requeridos.
- Processamento de ligas difíceis de se obter por outros métodos como ligas a base de Al, Pb, Cu, Mg, Ni, Ti, Co e alguns aços.

A principal desvantagem inerente ao processo relaciona-se à formação de porosidade (que pode atingir um valor de até 10%), tendo que ser conformada mecanicamente através de extrusão, laminação a quente/frio ou prensagem isostática a quente para a consolidação completa do depósito e a consequente densificação do material.



microestrutura através da taxa de resfriamento são: temperatura de vazamento (superaquecimento), distância do bocal de atomização ao substrato, forma e tamanho do bocal de atomização, tipo e pressão do gás . [20]

A temperatura de vazamento relaciona-se com a fração solidificada das partículas entre o bocal atomizador e o depósito. Quanto maior a temperatura de superaquecimento aplicada na fusão, menor será a fração já solidificada que atingirá o substrato, como pode ser visto na **Figura 3.9**. [20-21, 23] A **Figura 3.10** mostra a evolução da temperatura para partículas de diferentes tamanhos em uma certa distância axial. Observa-se que quanto menor for a partícula, maior será a taxa de resfriamento.

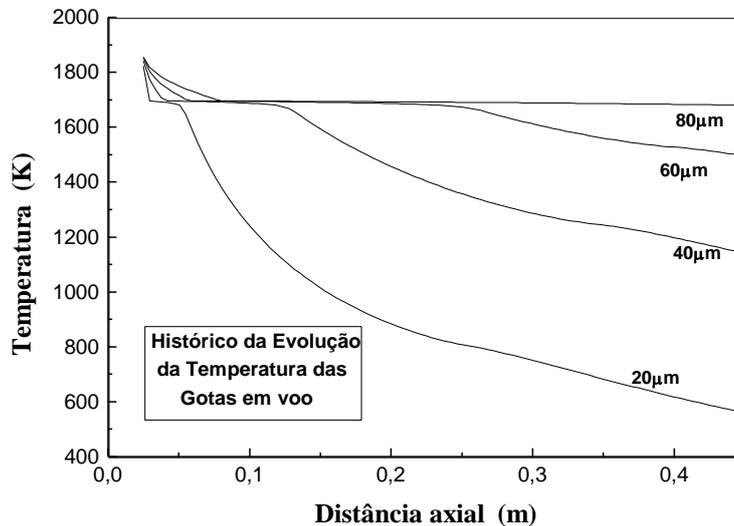


**Figura 3.9:** Evolução da fração sólida das partículas durante o voo com o aumento da temperatura de superaquecimento. [23]

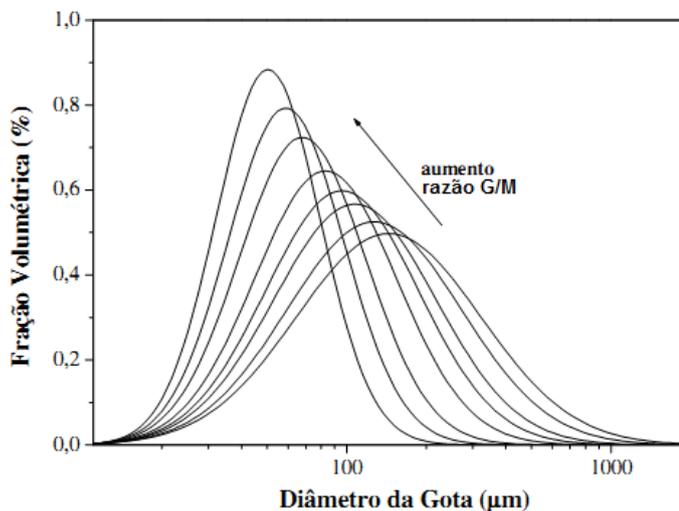
A forma do bocal e seu tamanho tem um papel importante no processo de CS pois estão diretamente relacionados ao fluxo de metal fundido, influenciando tanto na pressão do gás, como do diâmetro das gotas.

Outro parâmetro importante que determina o tamanho das partículas e, por consequência, a taxa de resfriamento é a razão gás-metal (G/M). Esse fator controla a perda de calor por convecção das gotas durante o voo e quanto maior for G/M, maior será essa perda, obtendo-se uma maior taxa de resfriamento. Como o emprego de uma alta G/M provoca a formação de gotas

de menores diâmetros e maiores velocidades, verifica-se que há uma maior fração de gotas completamente sólidas que atingem o substrato. A **Figura 3.11** mostra a relação G/M com o tamanho das partículas formadas.



**Figura 3.10:** Evolução da temperatura das gotas na distância axial para diferentes tamanhos de partículas. [23]



**Figura 3.11:** Fração volumétrica em função do diâmetro das gotas em diferentes valores de G/M. [21,23]

A distância de deposição durante a atomização é um fator muito importante na conformação por spray de materiais, já que está diretamente relacionada com as condições de solidificação das gotas durante o voo.

Detalhando o fato, tem-se que no processo de sprayforming, o total da entalpia contida nas gotas é dissipado em dois estágios: voo das partículas e a consequente deposição do material. Na primeira etapa o mecanismo de troca de calor se caracteriza pela troca de energia térmica entre as gotas e o gás de atomização. Como resultado da alta velocidade relativa do gás com relação ao material atomizado e a alta razão da superfície pelo volume das gotas a taxa de resfriamento neste estágio é da ordem de  $10^3$ - $10^5$  °C/s. Na segunda etapa, a troca de calor das gotas é realizada com o substrato e é dividida em dois mecanismos principais: transferência de calor por convecção através da superfície do depósito e o meio de atomização e transferência por condução através do contato entre o depósito e o substrato, em que a taxa de resfriamento se situa entre 1-20 °C/s. [25]

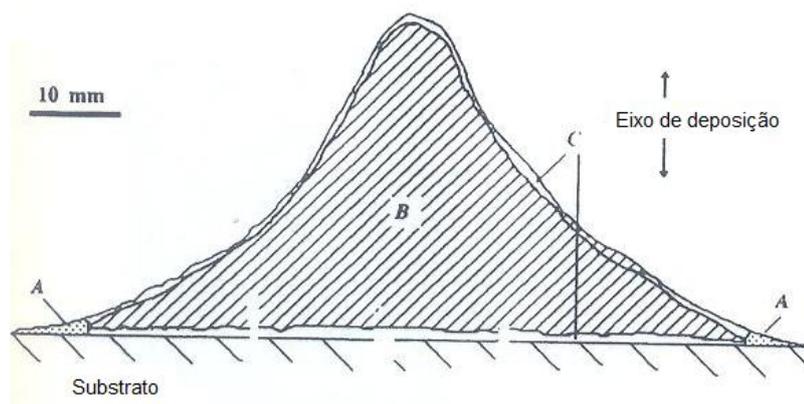
### 3.2.3 Processo de deposição

A deposição representa o último estágio na conformação por spray. Qualquer fase líquida presente no processo se solidificará nesta etapa; as fases sólidas presentes poderão sofrer deformação, exposição térmica, refusão e crescimento. Baseado em estudos anteriores [26-28], é evidente que a microestrutura formada depende das condições de deposição. Através disso, características microestruturais como tamanho de grão, morfologia das fases, fases secundárias e porosidade podem ser controladas com a mudança dos parâmetros do processo de spray. As microestruturas dos depósitos são formadas sob uma alta condição de não equilíbrio térmico e de solidificação, possuindo geralmente no momento da deposição, uma faixa de 40-90% de fases sólidas. Por ser uma sinergia dos estágios de atomização e deposição a microestrutura não deve ser descrita como apenas uma mistura mecânica das partículas formadas. [29]

Liang et al. [30] estudaram a microestrutura de um depósito de forma tipicamente gaussiana e destacaram três regiões principais com morfologias distintas das partículas, como ilustrado na **Figura 3.12**. A região A se localiza ao redor do corpo principal e consiste principalmente de partículas muito deformadas denominadas panquecas, além de partículas com formatos

irregulares. Esta se caracteriza por ser uma região com alta concentração de poros. A região B corresponde ao corpo principal do depósito e sua microestrutura é composta de grãos equiaxiais. Essa região é a mais densa, com presença de pequenos poros micrométricos. A zona C compreende a superfície do depósito e a região comprimida entre o substrato e o depósito. Esta região é menos densa que a região B, porém mais densa que a região A. Seus poros são irregulares em formatos não esféricos. Estas observações nos mostram que a relação entre a evolução microestrutural na deposição é diretamente relacionada com as condições de solidificação das gotas durante o impacto, assim como com as características da pré-forma e da superfície de deposição.

Através das condições de rápido resfriamento das partículas na deposição dos pós atomizados, as fases secundárias intermetálicas são refinadas, podendo ser até eliminadas em certos casos [31]. Já as fases metaestáveis são formadas com maior probabilidade na etapa de atomização devido à maior taxa de resfriamento, sendo quase impossível de serem formadas na etapa de deposição das partículas.



**Figura 3.12:** Seção transversal de um depósito conformado por spray indicando as 3 regiões com diferentes morfologias. [30]

Durante a deposição, os poros podem existir devido ao aprisionamento de gases no interior das gotas de metal fundido, assim como pelos vazios não

preenchidos durante o empacotamento das partículas. O ajuste correto dos parâmetros, fazendo com que as partículas não cheguem nem completamente líquidas(gerando microestrutura grosseira), nem completamente sólidas (gerando alta porosidade), pode diminuir o quantidade de poros presentes na microestrutura final. Esses parâmetros que podem ser controlados são os operacionais do equipamento (como exemplo a razão gás-metal, distância de voo, temperatura de vazamento, pressão de atomização) e fatores intrínsecos aos materiais utilizados como as propriedades termodinâmicas do material e do gás de atomização e as condições de solidificação durante o processo [32]

Lawley e Cantor [33] propuseram que a distribuição da porosidade em um depósito é dividida em três regiões distintas: região superior, região central e região inferior. As regiões inferior e superior possuem porosidade relativamente alta com relação à região central. Para a parte superior, a primeira razão para isso se dá pois ela está em contato com a superfície, ocorrendo um acréscimo na razão gás-metal nos estágios finais do processo devido à diminuição da pressão metalostática no cadinho. Uma alternativa a fim de minimizar este efeito é o de pressurizar o banho durante a atomização. A segunda razão é o fim da deposição das partículas, gerando uma descontinuidade na interface pelo fim de partículas líquidas que preencheriam os poros, e a diminuição da energia incidente do fluxo. Na parte inferior a alta porosidade é atribuída à dissipação da energia na vizinhança do substrato, sendo observados poros de formato esféricos e irregulares [16]

Os poros formados na parte central do depósito cujos tamanho, morfologia e fração volumétrica não dependem da localização, sugerem que estes sofram uma deposição no estado estacionário [24]. Foram relatados na literatura [35] 3 tipos de poros nessa região. O primeiro tipo é caracterizado por poros grandes localizados tanto no interior dos grãos quanto nos contornos. O segundo tipo são poros de tamanho intermediários encontrados no contorno nas partículas formadas pelas gotas solidificadas e nos contornos de grão. O terceiro tipo são poros pequenos no interior dos grãos.

Visando minimizar a presença de poros, procura-se a deposição das partículas com tamanhos variados para o melhor empacotamento e a chegada

das partículas em um estado quase solidificado, contribuindo para a formação de um depósito com melhores propriedades finais. [20]

### 3.2.4 Conformação por spray de ligas de Al

As ligas de Al conformadas por spray são basicamente divididas em dois tipos: ligas de alta resistência mecânica aplicadas na indústria aeronáutica e automobilística, envolvendo os sistemas Al-Cu-Mg, Al-Cu-Zn-Mg e Al-Cu-Li e ligas de Al-Si para o setor de transporte. [18] Estudos mostram que a consolidação por spray dessas ligas de Al, desenvolve melhores propriedades mecânicas, como alta resistência e alongamento, quando essas propriedades são comparadas com as de ligas advindas da fundição convencional e da metalurgia do pó. Esse fator é consequência de uma combinação de fenômenos de refinamento de grão e da inexistência de intermetálicos grosseiros, além de proporcionar uma maior liberdade na determinação da quantidade dos elementos de liga a serem adicionados como Fe, Ni, Zr, Cr, Co e Mn, pela extensão da solubilidade sólida promovida pela solidificação rápida do processo. A vantagem com relação ao processamento por metalurgia de pó relaciona-se com a extinção de óxidos deletérios introduzidos durante sua manufatura [22, 37-38].

Aplicações da conformação por spray em ligas de fundição de Al-Si 380 realizadas por Bereta et al. no laboratório de fundição do DEMa-UFSCar mostraram aumento significativo nos valores de limite de resistência à tração, sem perda no alongamento percentual. Esse fato se deu pela possibilidade de eliminar intermetálicos em forma de agulhas, obtendo-os em formas globulares, contribuindo fortemente na ductilidade desta liga. Assim, processos de extrusão, antes não aplicáveis a essas ligas, foram possíveis de ser realizados [39-40].

Um outro exemplo das vantagens da conformação por spray é mostrado para as ligas endurecíveis por precipitação, como descrito a seguir. As ligas da série 2XXX são primeiramente endurecidas tanto pela fase S ( $\text{Al}_2\text{CuMg}$ ) quanto pela fase  $\theta'$  ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ); ligas 7XXX e 8XXX são endurecidas principalmente pelos precipitados  $\eta'$  e ( $\text{Al}_3\text{Li}$ ), respectivamente. Todas essas

ligas utilizam de outros elementos de liga como o Cu e o Mg, para adquirir endurecimento também por solução sólida, e elementos de transição, como o Fe, Zr e Ni, para um endurecimento pela formação de dispersoides. A adição desses elementos de liga, com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas, causa uma queda brusca de ductilidade e tenacidade quando processados em fundição convencional. Esse problema é superado na conformação por spray, pois a microestrutura refinada reduz as distâncias das zonas de acúmulo de discordâncias, dando maior ductilidade e tenacidade, além do fato de abrir espaço para novas composições destas ligas.

Em valores quantitativos para as ligas da série 7075, por exemplo, foi atingida um limite de resistência mecânica de 592 MPa e um alongamento de 13% para uma liga conformada por spray em comparação com os valores de 586 MPa e 7% para fundição convencional [41] Foi reportado também uma adição de Zn de 12 wt.%, aumentando a quantidade dos precipitados  $\eta'$  e maior quantidade de elementos para formar partículas dispersas na forma  $Al_nX$ . Esses fatores foram refletidos também em uma maior resistência à iniciação de trincas e à falha por fadiga. [22,42]

### 3.3 Processo de extrusão

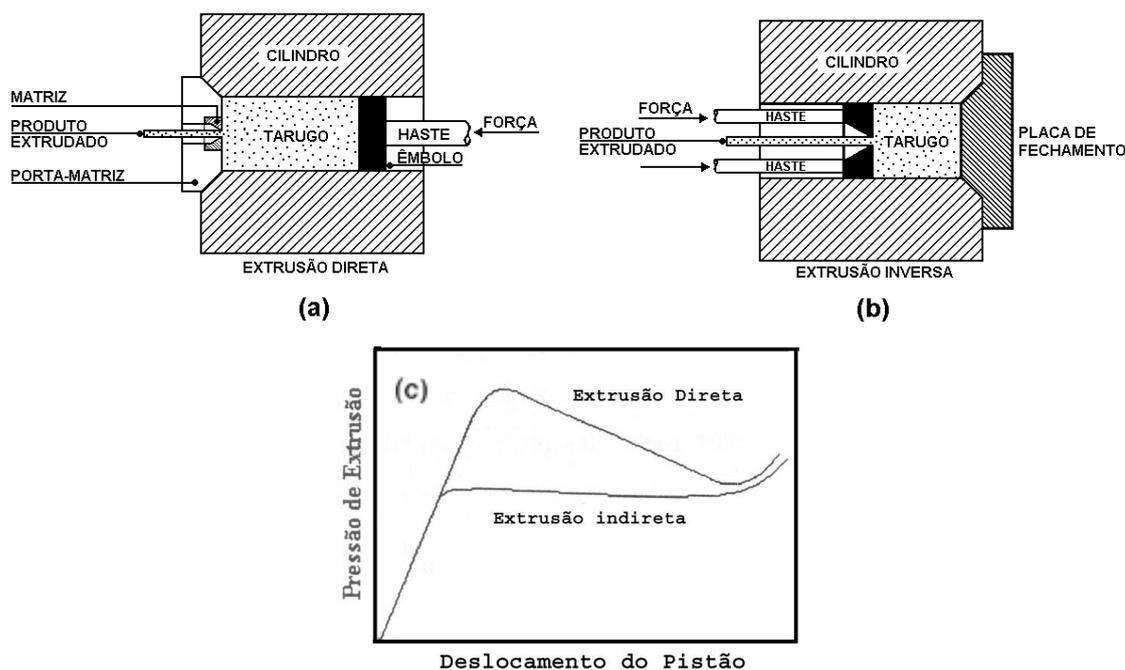
O processo de extrusão consiste na passagem de um bloco de metal através de um orifício de uma matriz, fazendo com que a secção transversal do material processado seja reduzida. Normalmente, a extrusão é empregada na produção de barras e tubos, porém pode ser utilizado para fabricar componentes de formato irregular em ligas mais facilmente trabalhadas, como o alumínio. O método pode ser utilizado para outros materiais difíceis de conformar por outros meios e também para quebrar a estrutura primária de fundição de certos metais, deformando o material em geometrias intermediárias com estruturas metalúrgicas mais favoráveis para o processamento seguinte. [44] [45]

Os principais tipos de extrusão são denominados extrusão direta e extrusão indireta (ou extrusão inversa) e são mostrados na **Figura 3.13 a) e b)**,

respectivamente. Na extrusão direta o metal é pressionado em direção à matriz através de um pistão. Geralmente, em contato direto com o pistão há um bloco de aço, cujo fim é proteger o pistão das altas temperaturas e da abrasão. Entre o bloco e o metal a ser extrudado pode ser colocado um pedaço de material suplementar, geralmente grafita, para que todo tarugo passe através da matriz. Assim, o processo de deformação ocorre na matriz, sendo o restante do material suportado nas paredes do cilindro.

Na extrusão inversa um êmbolo oco pressiona a matriz contra o material, que sai no lado contrário ao movimento da haste. A outra extremidade do equipamento é fechada com um anteparo. Normalmente, neste tipo de extrusão o êmbolo é mantido estacionário e o recipiente com o tarugo faz o movimento, eliminando o atrito entre as paredes do recipiente e o tarugo. Como consequência, a potência necessária para esse tipo de extrusão é menor que no modo direto, todavia existe uma limitação da carga aplicada pelo fato de o êmbolo ser vazado.

A **Figura 3.13 c)** mostra um gráfico da pressão exercida pelo êmbolo durante seu percurso, em que a subida rápida inicial da curva se deve ao fato do preenchimento do container de extrusão pelo metal. Na extrusão direta o escoamento do metal ocorre depois da pressão máxima denominada ponto de rompimento, sendo a pressão diminuída com a redução do comprimento do tarugo a ser conformado. Para a extrusão indireta a pressão se mantém praticamente constante no percurso e representa a tensão necessária para a deformação do metal na matriz. O aumento subsequente da pressão representa o fim da extrusão, restando um refugo do material que não foi extrudado. [43-44]



**Figura 3.13:** a) Extrusão direta, b) extrusão indireta, c) curva típica da pressão aplicada pelo pistão durante seu percurso. [43]

A razão de extrusão para um certo perfil é dada por  $R = A_0/A_f$ , em que  $A_0$  é a área da secção transversal inicial e  $A_f$  é a área final do tarugo. A redução percentual em área é definida como  $r = 1 - A_f/A_0$ .

### 3.3.1 Extrusão de ligas de alumínio

As ligas de alumínio podem ser extrudadas de maneira fácil, moderada ou difícil, dependendo dos elementos de liga adicionados e dos tratamentos térmicos realizados antes da extrusão. Com relação à composição, temos que ligas de Al puro, dos sistemas Al-Mg, Al-Mn e Al-Mg-Si são exemplos de materiais que são extrudadas com facilidade. As ligas Al-Mg com altos teores de Mg e ligas de Al-Mg-Mn são moderadamente difíceis de serem extrudadas. As ligas de alumínio mais difíceis de sofrerem conformação por extrusão são as ligas do sistema Al-Cu-Mg e Al-Zn-Mg-Cu, que sofrem endurecimento por precipitação e atingem os maiores valores de propriedade mecânica dentre as ligas de alumínio. [45]

Para o sistema Al-Zn-Mg-Cu, que compreende as ligas da família 7000, é necessário a observação de alguns procedimentos para que a extrusão seja facilitada. A adição de pequena quantidade de Cu facilita na extrusão, porém resulta na formação de compostos intermetálicos de baixo ponto de fusão, limitando a temperatura de trabalho, assim como diminuindo a resistência à corrosão de um modo geral. Elementos de liga como Mn, Cr e Zr devem ser adicionados para que se mantenha a estrutura do material trabalhado a quente, retardando o processo de recristalização na extrusão pelo ancoramento das discordâncias, provocado pelos dispersóides contendo esses elementos. [46]

Os parâmetros do processo de tratamento térmico também possuem importante efeito na extrusão. Em ligas do sistema 7000 os lingotes homogeneizados possuem temperatura Solidus cerca de 70°C a 90°C maior que em lingotes brutos de fusão pela redução do nível de segregação e de dissolução das fases de baixo ponto de fusão durante o tratamento térmico. No tratamento de homogeneização, a taxa de resfriamento após o mesmo tem grande influência na extrusão, pois se a mesma não for rápida o suficiente, pode-se formar precipitados grosseiros resultando em trincas na superfície do material extrudado. [45]

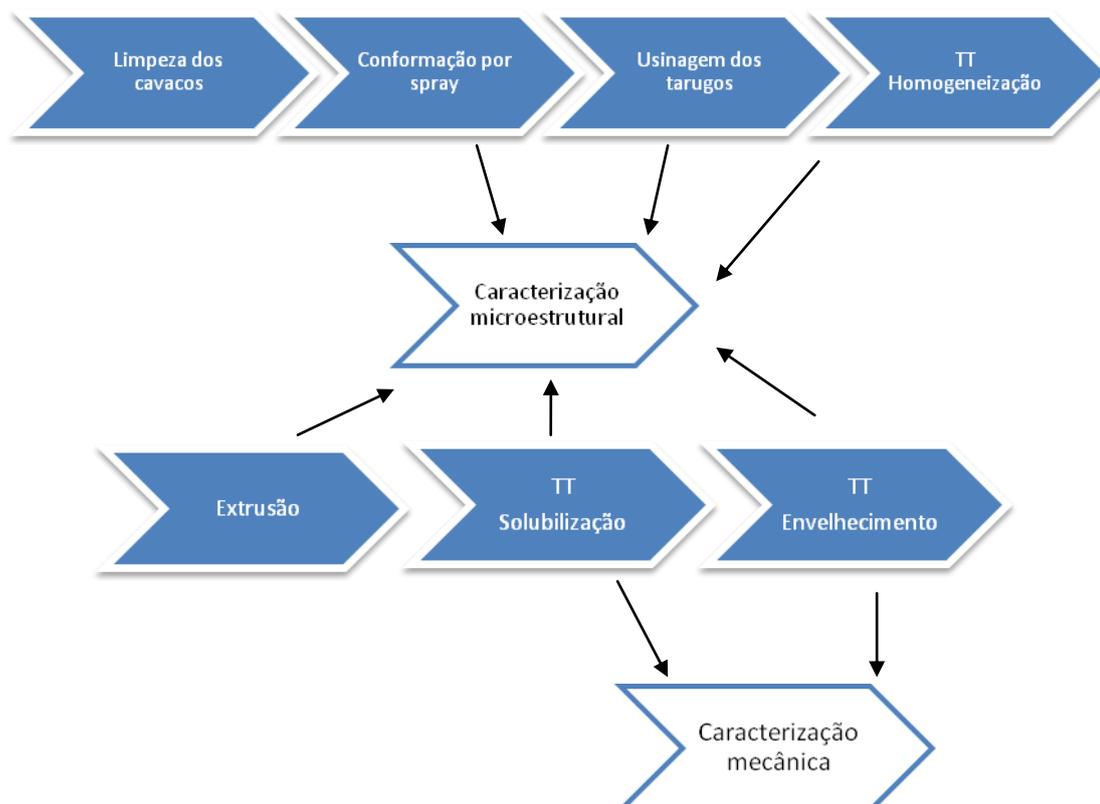
Ligas recicladas de Al 7050 por conformação por spray e extrusão foram reportadas por Alexandre Hyodo [46,47] como tendo um grande potencial de aplicações, desde que se obtenha boas propriedades mecânicas com o emprego de tratamentos térmicos adequados e que passem por algum processamento mecânico, como a extrusão ou ECAP, com a finalidade do fechamento de poros. Valores mecânicos de LRT e alongamento atingidos foram de aproximadamente 500 MPa e 15%, respectivamente. Entretanto, uma melhoria na rota de processamento, incluindo os tratamentos térmicos, deve ser realizada para que se possa consolidar possíveis aplicações e atingir propriedades mecânicas de forma otimizada para esse material processado por conformação por spray. Um estudo mais detalhado da microestrutura em nível dos precipitados finos deve ser feito com a finalidade de entender melhor o comportamento desse material durante os processos de reciclagem impostos. A nível de processamento, os processos utilizados por Hyodo, como o ECAP e

a extrusão foram realizados apenas em equipamentos de escala laboratorial, sendo necessário a realização em equipamentos de escala industrial para analisar a viabilidade do processo.



#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

As atividades desenvolvidas na presente dissertação obedece à sequência da **Figura 4.1**.



**Figura 4.1:** Rota de processamento e caracterização das amostras obtidas

##### 4.1 Processamento do depósito

O material utilizado na presente dissertação foi sucata originada do processo de usinagem de peças aeronáutica cedido pela empresa Embraer S.A. Essa sucata é de ligas da família 7000, composta principalmente da liga AA7050 contendo alta concentração de elementos de liga como Zn, Mg e Cu. As sucatas recebidas, conforme informações da empresa, são compostas principalmente da liga 7050, cuja especificação é mostrada na **Tabela 4.1**.

**Tabela 4.1:** Especificação liga de alumínio 7050 reciclada

<b>Composição teórica (wt%)</b> [48]	<b>87,3-90,3</b>	<b>5,7-6,7</b>	<b>1,9-2,6</b>	<b>2-2,6</b>	<b>Até 0,150</b>	<b>0,08-0,15</b>	<b>Até 0,04</b>	<b>Até 0,120</b>	<b>Até 0,06</b>	<b>Até 0,1</b>
---	------------------	----------------	----------------	--------------	------------------	------------------	-----------------	------------------	-----------------	----------------

A preparação do material para ser fundido envolveu a limpeza prévia para a retirada do óleo advindo do processo de usinagem. Após essa etapa o material foi fundido em forno de indução e vazado na câmara do equipamento de conformação por spray (ilustrada na **Figura 4.2**) com purgade gás nitrogênio para atomização do metal. Previamente ao vazamento, o *tundish* foi aquecido com chama oxiacetilênica de forma a evitar uma queda brusca na temperatura do metal líquido e consequente entupimento do bocal. Utilizou-se como substrato um disco rotativo de aço carbono, a fim de interromper a trajetória das gotas e formar o depósito. Os parâmetros do processo são mostrados na **Tabela 4.2**.

Para a obtenção de depósitos, cujo formato permitisse a retirada de lingotes de formato circular após a usinagem, foram manipulados parâmetros como a pressão do gás e a distância de voo, fatores que influenciaram na quantidade de gotas líquidas que chegam até o substrato e, por consequência, seu formato.

**Tabela 4.2:** Parâmetros utilizados na conformação por spray.

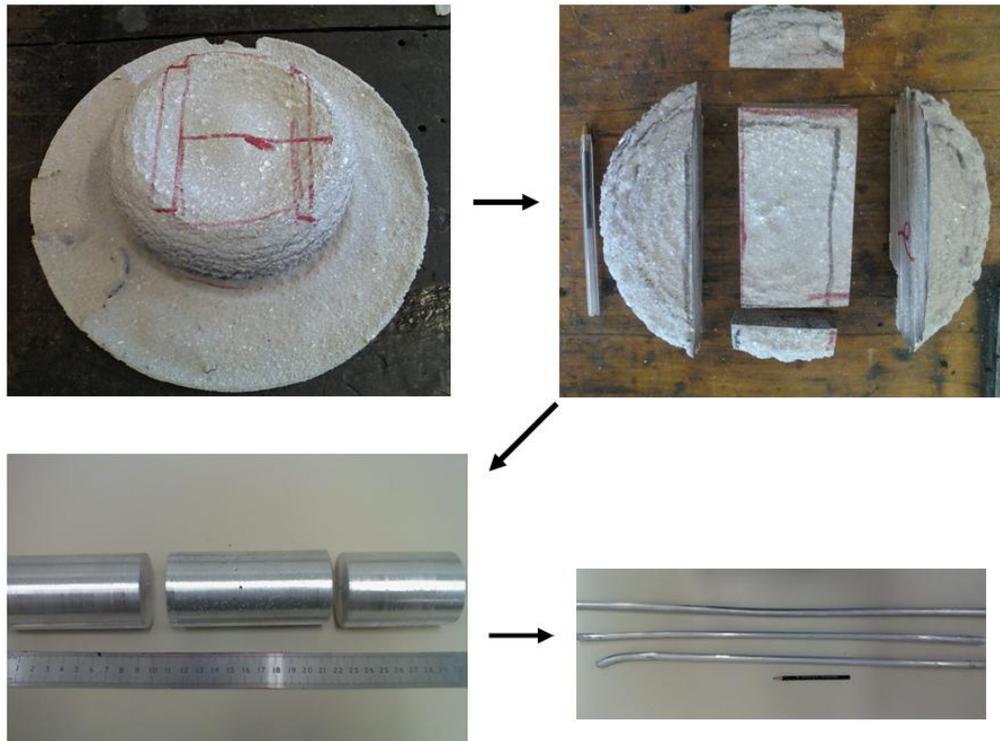
<b>Parâmetros</b>	
Taxa de Fluxo de Metal (kg/min)	7,5
Pressão de N <sub>2</sub> (bar)	0,5
Razão Gás Metal - G/M (m <sup>3</sup> /kg)	0,3
Carga Atomizada (kg)	4,0
Temperatura de Vazamento (°C)	780
Superaquecimento (°C)	150
Bocal de atomização (mm)	6,0
Distância de voo (mm)	350



**Figura 4.2:** Imagem do equipamento de conformação por spray a ser utilizado no processo

#### 4.2 Processamento das barras

Após usinados, os lingotes foram extrudados a quente em extrusora de escala industrial no Departamento de Materiais da Universidade de Oxford. O diâmetro do cilindro passou de 50 para 14 mm de sua secção transversal. Assim, a razão de extrusão foi de 12,8 em área e a redução percentual em área foi de 92%. A temperatura de extrusão foi feita entre 300°C e 350°C . A extrusão foi realizada com o objetivo de quebrar a microestrutura bruta de fusão, fechar os poros inerentes ao processo de conformação por spray, diminuir o tamanho de grão com respectivo melhoramento das propriedades mecânicas e dar um formato de possível processamento posterior. A **Figura 4.3** mostra a sequência de processamento para a obtenção das barras a partir do depósito advindo da conformação por spray dos cavacos de usinagem.



**Figura 4.3:** Sequência de processamento para obtenção das barras extrudadas.

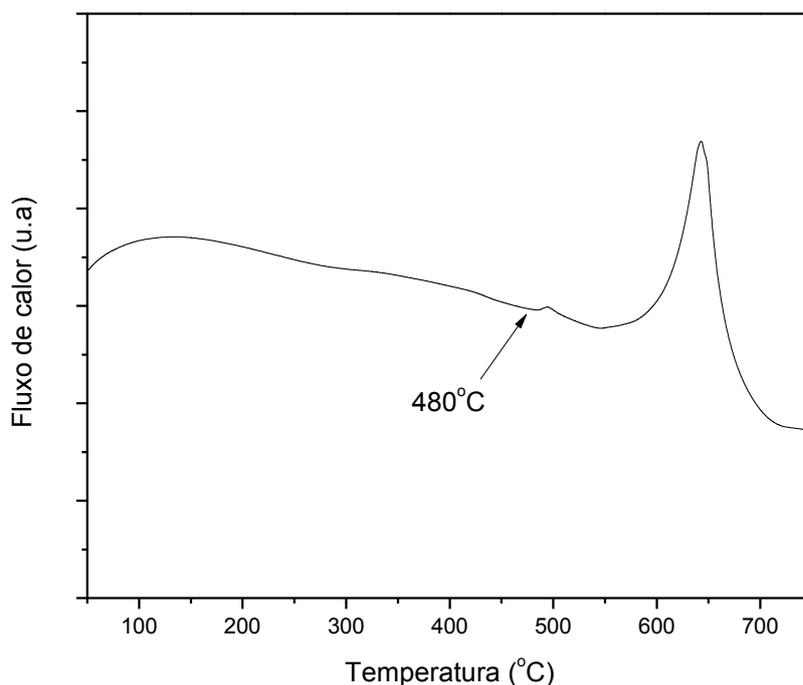
### 4.3 Tratamentos térmicos

Os tratamentos térmicos realizados tiveram objetivos específicos, dependendo da etapa na qual foi realizado, sendo eles de homogeneização, solubilização e envelhecimento. O tratamento térmico de homogeneização foi feito com a finalidade de homogeneizar a microestrutura bruta de fusão advinda da conformação por spray e solubilizar parte das segundas fases segregadas provenientes de transformação durante o processo de fundição e de transformação no estado sólido. Para isso foram impostas temperaturas de 420°C por 4 horas e 470°C por 8 horas nos lingotes depois de usinados e antes da extrusão.

Depois do processo de extrusão a quente, fez-se tratamento térmico de solubilização. Nesta etapa, mesmo sabendo que a temperatura empregada normalmente é de aproximadamente 480°C para ligas de Al da família 7000, a temperatura a ser utilizada foi determinada por análise térmica de calorimetria

diferencial de varredura (DSC), em equipamento Netzsch STA 449C Jupiter, de modo a solubilizar ao máximo os elementos de liga contidos, para que se possam precipitar de maneira homogênea no tratamento de envelhecimento, e não fundir nenhuma fase existente. Vale ressaltar que os parâmetros de tempo de solubilização e temperatura devem ser controlados de modo que haja os precipitados mais finamente dispersos na matriz, evitando a ocorrência também de crescimento exagerado do grão e das fases precipitadas.

O resultado do DSC feito no material extrudado, mostrado na **Figura 4.4**, possibilitou visualizar a máxima temperatura que não ocorre a fusão de nenhuma fase presente. O termograma nos mostra que a primeira fusão de alguma fase secundária ocorre a 480°C, definindo que a temperatura de solubilização deve ser menor que esta. Com isso, o tratamento térmico foi realizado a 470°C, de modo a evitar que a inércia térmica do equipamento possa atingir os 480°C.



**Figura 4.4:** Termograma da barra extrudada mostrando a fusão de uma fase secundária e da matriz de alumínio.

A etapa de envelhecimento artificial da liga depois de solubilizada foi conduzida em 4 condições distintas de temperatura, com o intuito de verificar a influência desta etapa na microestrutura final das barras:

- 121°C por 24 horas
- 121°C por 16 horas
- 160°C por 16 horas
- 121°C por 4 horas mais 160°C por 12 horas.

O ciclo de tratamento térmico durante o processamento do material é resumido na **Figura 4.5**



**Figura 4.5:** Tratamentos térmicos impostos no material. O processo de homogeneização citado foi realizado antes da extrusão dos lingotes.

#### 4.4 Caracterização

A caracterização microestrutural foi realizada por difração de raios-X (DRX), microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e colorimetria diferencial de varredura (DSC). As análises químicas foram feitas por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). A dureza e as propriedades mecânicas foram determinadas através de ensaio de microdureza Vickers e ensaios de tração, respectivamente.

##### 4.4.1 Difração de raios-X (DRX)

Esta técnica permite a identificação das fases presentes em uma amostra através da difração de um feixe de raio-X incidente em planos específicos de cada fase. Ela foi realizada utilizando um difratômetro da marca Rigaku, Geigerflex modelo ME210GF2 com radiação Cu-K $\alpha$  e como parâmetros passo de 2 $^{\circ}$ /min, no intervalo de 5-90 $^{\circ}$ . A indexação dos difratogramas foi feita com a utilização de base de dados contendo as fichas cristalográficas, através da comparação dos ângulos dos picos difratados. O software X'Pert HighScore Plus auxiliará neste processo.

#### **4.4.2 Microscopia ótica (MO)**

A técnica de microscopia ótica é o método mais versátil e prático, permitindo uma análise instantânea das amostras e servindo como uma primeira avaliação para os outros métodos de caracterização. Esta análise foi efetuada nas secções nos depósitos obtidos por conformação por spray a fim de avaliar grosseiramente a microestrutura, assim como para a medida de grão utilizando a norma ASTM E1382-97 [49] e para a medida de porosidade utilizando a norma ASTM E1245-03 [50]. Nas amostras advindas dos procedimentos seguintes foram feitas microscopia ótica para análise da microestrutura de um modo geral.

#### **4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A utilização do MEV tem como principal razão sua alta resolução que pode ser atingida, sua grande profundidade de foco e a análise química de EDS acoplada ao equipamento. Assim, esta técnica foi utilizada com o intuito de avaliar as microestruturas em todas as etapas do processo, assim como identificar e quantificar as fases encontradas relacionando com os resultados obtidos no DRX.

Os equipamentos utilizados neste trabalho foram os microscópios Philips XL 30 FEG, equipado com detector de EDS Oxford e o FEI Magellan 400L equipado com microanálise EDAX.

#### **4.4.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)**

O MET se caracteriza por ser uma técnica que permite altíssima resolução, sendo possível a visualização de posições atômicas da amostra. As imagens são obtidas pela dispersão (campo claro) ou difração (campo escuro) de um feixe de elétrons que atravessa a amostra.

Neste projeto, a técnica foi utilizada para caracterizar os precipitados nanométricos, dificilmente observados em outras técnicas de microscopia. As imagens obtidas, a microanálise química e a indexação das difrações de elétrons de área selecionada (SAD) são essenciais na caracterização destes elementos.

O equipamento utilizado é da marca TECNAI G2F20, acoplado com microanálise EDAX. A análise das micrografias obtidas foram feitos utilizando o software Gatan DigitalMicrograph.

#### **4.4.5 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)**

Este tipo de análise mede as diferenças de temperatura entre a amostra analisada e uma referência em um certo ciclo térmico. Essa diferença é contrabalanceada por um fluxo de calor positivo ou negativo na amostra, sendo este fluxo medido como a entalpia necessária para o balanço da temperatura, caracterizando picos endotérmicos e exotérmicos em um gráfico em função da temperatura ou tempo. Com isso é possível detectar reações químicas de qualquer natureza, como transformação de fases e precipitação de fases secundárias. Neste trabalho, o DSC foi utilizado como uma das técnicas para identificação das fases presentes nas ligas envelhecidas através da comparação dos picos exotérmicos e endotérmico referentes à formação e dissolução destas fases, respectivamente, durante as várias etapas de processamento. Esta técnica tem se mostrado uma maneira rápida de indicar as proporções dos precipitados nanométricos existentes em ligas de Al que apresentam endurecimento por precipitação.

As análises de DSC foram realizadas em equipamento de fluxo de calor da marca NETZSCH 404 Maia, com cadinhos de alumínio puro e taxas de aquecimento de 20°C/min até temperaturas de 400°C, em atmosfera com fluxo de argônio. A linha base das curvas foi feita através de uma corrida com Al puro.

#### 4.4.6 Microdureza Vickers

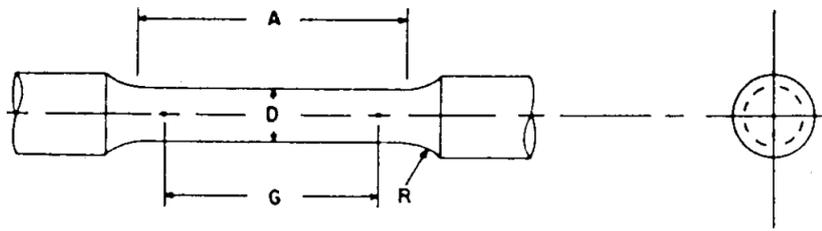
A medida de microdureza é uma maneira rápida de estimar e comparar a resistência mecânica de um material. Ela é realizada através da medição do tamanho da impressão feita por um penetrador indeformável de diamante em forma piramidal que é pressionado contra a superfície do material a ser ensaiado, segundo a norma ASTM-E92 [51].

Este ensaio foi realizado em todas as etapas deste projeto, com o objetivo de avaliar a evolução da dureza com os processos de conformação e com os tratamentos térmicos impostos. O equipamento utilizado foi um durômetro Stiefelmayer e o ensaio foi feito em amostras lixadas e polidas.

#### 4.4.7 Ensaio de tração

Este ensaio visa a obtenção de certas propriedades mecânicas estáticas dos materiais como limite de escoamento, módulo de Young, limite de resistência a tração, tensão de ruptura, alongamento até a ruptura, entre outros. Isso é possível pois o ensaio se baseia na construção de um diagrama de tensão-deformação através da imposição tensões axiais de tração no corpo de prova e medição de sua deformação. O ensaio foi realizado segundo a norma ASTM E-8/8M-11 [52] com três corpos de prova para cada condição ensaiada. O equipamento utilizado foi da marca Instron 5585H.

Um desenho do corpo de prova utilizado é mostrado na **Figura 4.6**, em que  $G = 30$  mm,  $D = 6$  mm,  $A = 36$  mm e  $R = 6$  mm. Estas dimensões são consideradas como corpos de provas pequenos proporcionais ao corpo de prova padrão.



**Figura 4.6:** Desenho do corpo de prova cilíndrico utilizado no ensaio de tração [52].

#### 4.4.8 Análise química através de espectrômetro de emissão óptica (ICP-OES)

A composição das barras extrudadas foi realizada através de espectrômetro de emissão óptica acoplado com plasma induzido, em equipamento VISTA Varian. O objetivo foi comparar a composição das barras e do material original, avaliando contaminações e variação no teor de elementos de liga no processo de atomização e de deposição do material.

## 5 RESULTADOS

### 5.1 Análise química dos materiais

A **Tabela 5.1** apresenta as composições das três barras extrudadas e dos cavacos analisados pela técnica de espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). A composição obtida para os cavacos encontram-se exatamente dentro das faixas composicionais especificadas para cada elemento, segundo especificação da liga. Observa-se que as perdas dos elementos de liga de baixo ponto de fusão no processo de fusão em forno de indução, como o Zn, o Cu e o Mg são pequenas ou inexistentes. Contaminações advindas dos processos de usinagem e de conformação por spray explicam o pequeno aumento do teor de Fe na composição da barras. Aumento que não gera, porém, grandes influências na microestrutura, como será visto nas seções seguintes. Mostra-se então que as composições do material da sucata e das barras estão na faixa composicional especificada para os elementos da liga Al AA7050, não necessitando de correção composicional na fusão.

**Tabela 5.1:** Análise química do cavaco e das barras extrudadas

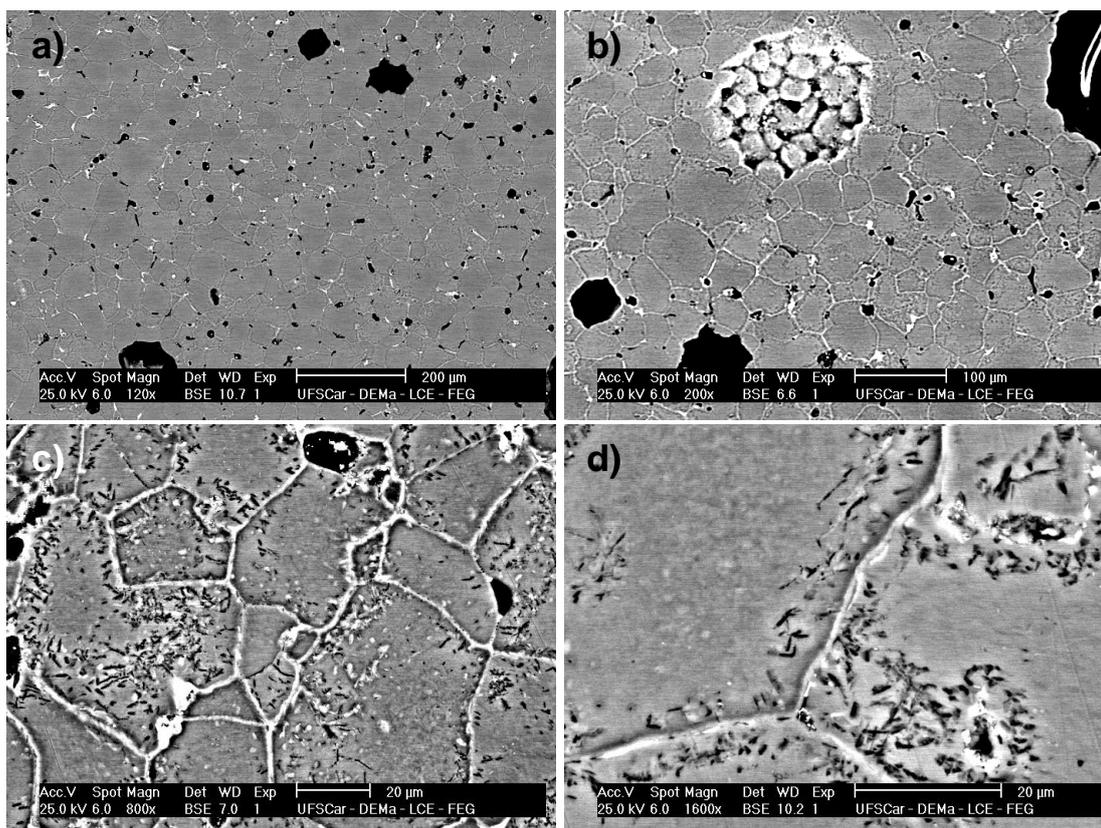
Elementos (wt%)	Cavaco	Barra 1	Barra 2	Barra 3	Especificação [48]
Cu	2,25	2,33	2,17	2,15	2-2,6
Mg	1,96	1,94	1,85	1,85	1,9-2,6
Zn	5,97	6,03	5,81	5,69	5,7-6,7
Fe	0,08	0,10	0,12	0,18	Até 0,15
Si	0,02	0,02	0,02	0,03	Até 0,12
Cr	0,008	0,01	0,01	0,02	Até 0,04
Zr	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08-0,15
Mn	0,01	0,01	0,01	0,02	Até 0,1

## 5.2 Análise microestrutural do depósito

### 5.2.1 Parte superior

A caracterização da microestrutura da parte superior do depósito utilizando MEV é mostrada na **Figura 5.1**. Foram identificadas fases secundárias advindas da transformação em estado sólido, segregadas adjacentes ao contorno de grão como visto na **Figura 5.1c e d**, e fases formadas durante a solidificação pela segregação dos elementos de liga, localizadas no contorno de grão. As imagens foram obtidas pelo sinal de elétrons retroespalhados (BSE), sendo possível analisar as diferentes fases pelo contraste de cinza causado pelo espalhamento proporcional aos números atômicos dos elementos presentes. A fase branca de maior espessura formada no contorno de grão foi analisada por EDS, tendo composição próxima à da fase intermetálica  $Al_7Cu_2Fe$ .

Na **Figura 5.1b** é vista uma região em formato esférico em que as partículas advindas da atomização não foram bem consolidadas na sua deposição. Essa fato ocorre provavelmente devido à deficiência de fases líquidas para preencher as regiões entre as partículas advindas da atomização, caracterizando um fenômeno típico das regiões superiores em um depósito.



**Figura 5.1:** Microestrutura da parte superior do depósito

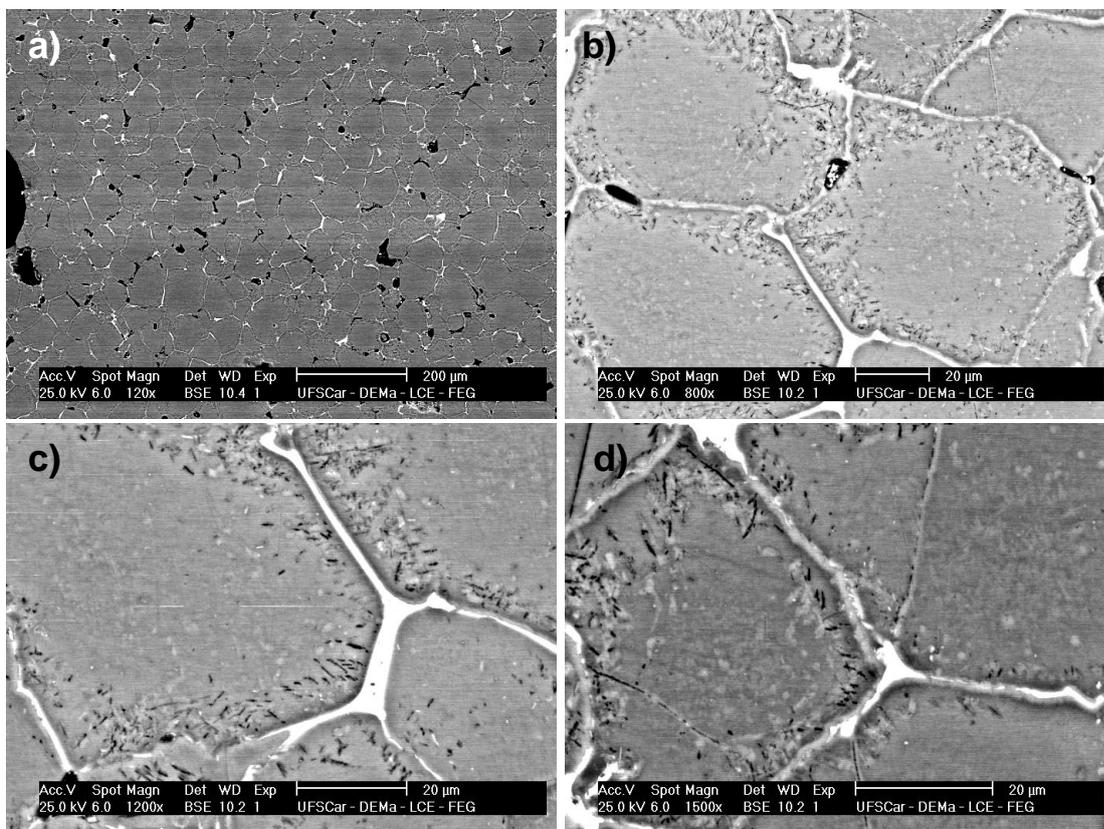
Características microestruturais quantitativas como tamanho médio de grão, porcentagem de porosidade, teor fases segregadas devido às transformações no estado sólido e de fases formadas no contorno de grão foram de respectivamente 42  $\mu\text{m}$ ; 9%; 14% e 2%.

### 5.2.2 Parte intermediária

A análise de MEV da porção central do depósito mostrada na **Figura 5.2** conduz à mesma interpretação das imagens da parte superior com relação às fases segregadas e à morfologia dos grãos formados.

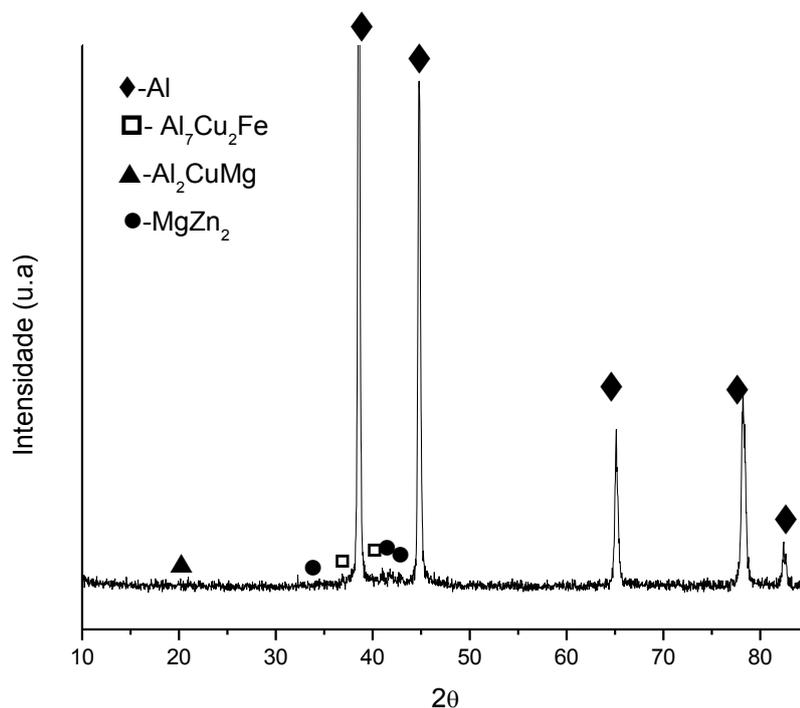
Quanto às características microestruturais, houve um pequeno aumento no teor das fases formadas nos contornos de grão e uma diminuição da porosidade. Isso pode ter ocorrido pelo fato de a parte intermediária ser reaquescida quando gotas das camadas superiores a ela entravam em contato

no momento da deposição, havendo uma troca de calor por condução, dando força motriz para a difusão dos elementos, ao mesmo tempo em que o material advindo da atomização preenche os vazios remanescentes. O tamanho de grão observado foi de aproximadamente 40  $\mu\text{m}$ , sendo desprezível a diferença com relação à porção anterior. A porcentagem de porosidade e das fases segregadas adjacentes ao contorno de grão e no contorno de grão são de 5%; 16% e 3%, respectivamente.



**Figura 5.2:** Micrografias da parte intermediária do depósito

A **Figura 5.3** apresenta o difratograma dessa região central do depósito logo. Observa-se a presença de várias fases intermetálicas originadas do processo de solidificação do metal fundido. A baixa intensidade dos picos de difração indica uma baixa densidade volumétrica destas fases no depósito.

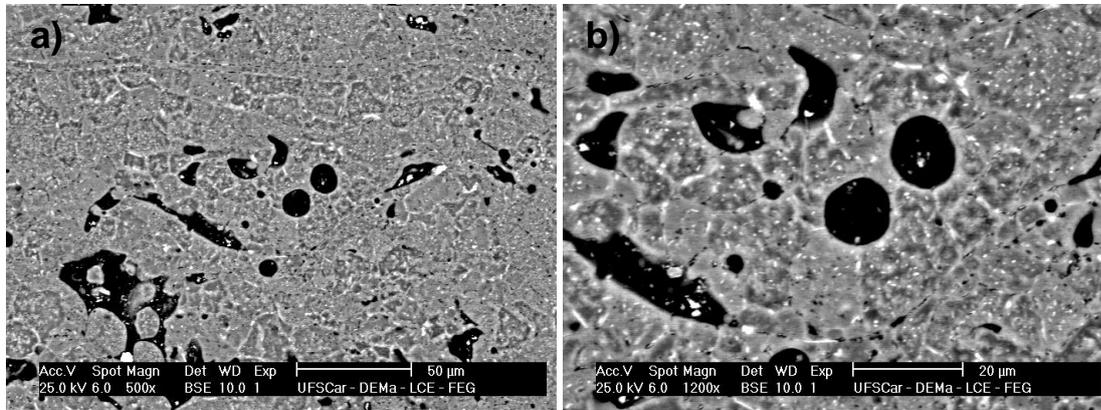


**Figura 5.3:** Difractograma da região central do depósito, mostrando os picos das fases presentes no material nesta etapa de processamento.

### 5.2.3 Parte inferior

As micrografias obtidas por MEV da porção inferior do depósito, isto é, próxima ao contato com o substrato são vistas na **Figura 5.4**. Observa-se a presença de poros esféricos e poros de formato irregular, caracterizando os formatos típicos desta região. O contato com o substrato gera uma maior transferência de calor por condução, sendo esta em uma menor taxa se comparada à taxa de resfriamento durante a atomização. Esse fator gera a precipitação de forma descontrolada através da nucleação heterogênea de fases secundárias, fazendo com que diminua o teor de elementos em solução sólida. Observa-se que além de poros advindos da falta de empacotamento das partículas e da contração na solidificação, são vistos poros esféricos característicos de aprisionamento de gases durante o processamento. Vale destacar que esta parte do depósito não é utilizada na extrusão posterior devido à combinação de uma porcentagem relativamente alta (~6%) e à maior

segregação dos elementos de liga do que nas outras regiões, dificultando até mesmo a visualização dos contornos e grão.

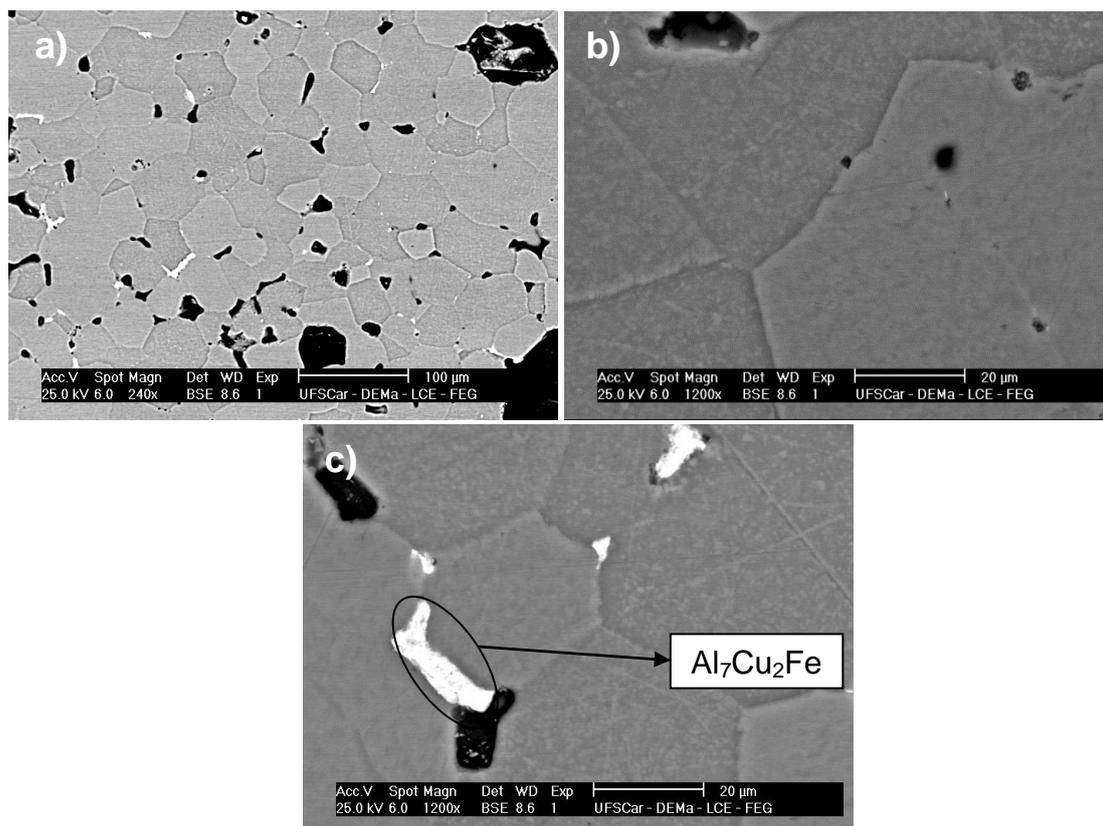


**Figura 5.4:** Micrografias da parte inferior do depósito

#### 5.2.4 Depósito homogeneizado

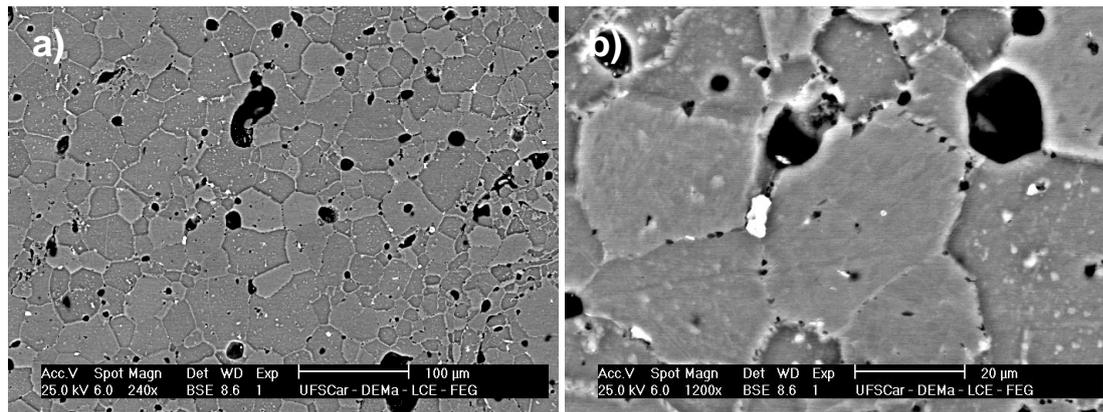
As micrografias da **Figura 5.5** mostram a parte central do depósito que passou por um tratamento térmico de 4 horas a 420° seguido de 8 horas a 470°C. Esse tratamento teve como objetivo a homogeneização da estrutura bruta de fusão advinda do spray e a solubilização das segundas fases formadas durante o processamento do depósito. Pode-se observar que a maioria destas fases foram solubilizadas, principalmente as fases advindas de transformação no estado sólido. A fase não solubilizada, analisada por EDS (**Tabela 5.2**) corresponde a uma composição próxima à da fase intermetálica, cuja temperatura de solubilização é mais alta que a empregada nesta etapa de tratamento. Assim, sua quantidade no contorno de grão é de aproximadamente 0,5%.

A presença dessa fase remanescente é indesejável nas etapas seguintes de processamento. As partículas grosseiras das fases ricas em ferro são prejudiciais para as propriedades mecânicas, pois atuarão como concentradores de tensão, podendo gerar trincas nas regiões adjacentes, fazendo com que o alongamento percentual seja prejudicado.



**Figura 5.5:** Micrografias da parte intermediária do depósito depois de passar por tratamento térmico de homogeneização.

Na **Figura 5.6** vê-se a parte inferior do depósito na condição homogeneizada. Observa-se que as fases remanescentes encontram-se com maior frequência no interior dos grãos, mostrando que as condições de solidificação dessa parte do material depositado é diferente das partes anteriormente vistas. Há também um maior número de porosidade em formatos esféricos, indicando significativo aprisionamento de gás de atomização nessa região.



**Figura 5.6:** Micrografias da parte inferior do depósito homogeneizada

**Tabela 5.2:** EDS das fases remanescente depois do tratamento de homogeneização

Elementos (at%)	Al	Zn	Mg	Fe	Cu
Geral	94,6	3,1	0,9	-----	1,2
Precipitado remanescente	81,6	2,3	-----	4,00	12,1

### 5.3 Análise microestrutural do material extrudado

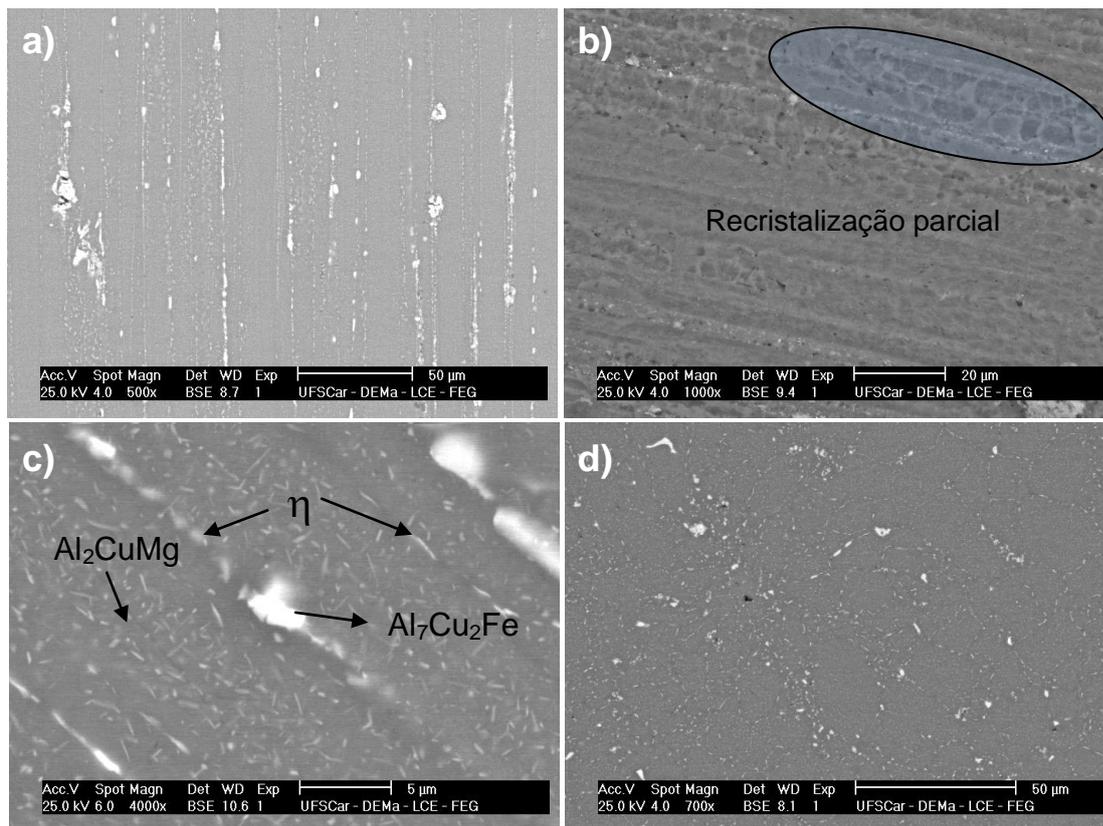
A microestrutura do lingote depois de extrudado a 350°C é vista na **Figura 5.7**. A imagem **5.7a** mostra uma micrografia geral da seção longitudinal da barra, sendo possível observar a precipitação de fases orientadas na direção da extrusão.

A **Figuras 5.7b** é uma micrografia da estrutura atacada a fim de revelar os contornos de grão. É possível observar grãos achatados advindos do depósito e deformados pelo processo de extrusão. Estão presentes também regiões parcialmente recristalizadas, caracterizadas pela presença de grãos equiaxiais refinados que se formaram no interior dos grãos deformados.

A micrografia **5.7c** mostra as segundas fases precipitadas no processo de extrusão. Estas se localizam tanto no contorno de grão como em seu interior. A presença destas fases é indesejável para o processo de envelhecimento pois há um esgotamento de solutos quando estas são formadas, impedindo que a nucleação homogênea e refinada dos precipitados

endurecedores aconteça posteriormente. A dimensão desses precipitados no interior do grão formados na extrusão é pequena se comparada às fases ricas em Fe que não foram solubilizadas, todavia são consideradas grosseiras frente aos precipitados nanométricos desejáveis para a obtenção das propriedades mecânicas de forma otimizada depois dos tratamentos térmicos de envelhecimento. Com isso, é necessário um tratamento térmico de solubilização depois do trabalho a quente para a formação da solução supersaturada.

Uma visão dessas fases formadas em um corte transversal é observada na **Figura 5.7d**. Através dessa imagem são evidenciados 3 tipos de precipitados de maior dimensão presentes. Precipitados grosseiros ricos em Fe concentrados no contorno de grão, precipitados de menor dimensão concentrados também no contorno de grão e precipitados ainda menores no interior do grão. As fases de menor dimensão no contorno de grão e as no interior do grão são as que foram solubilizadas posteriormente em tratamento de solubilização.

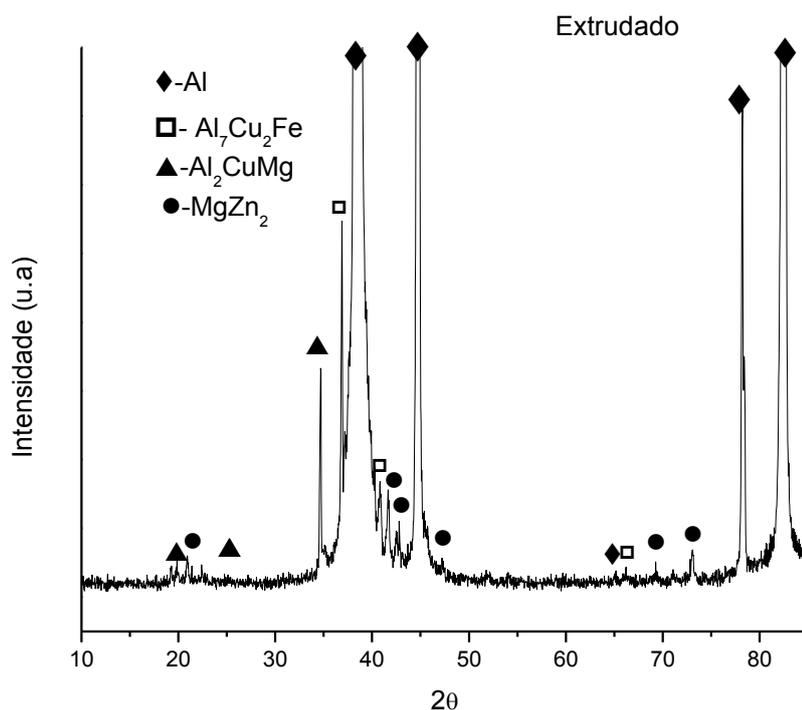


**Figura 5.7:** Micrografias da barra extrudada a 350°C

As fases identificadas por difração de raio-X do material extrudado são mostradas na indexação do difratograma da **Figura 5.8**. Se comparados os difratogramas do depósito (**Figura 5.3**) e do material depois de extrudado observa-se uma intensidade de fases intermetálicas precipitadas maior nas barras depois de extrudadas do que no depósito. Isso ocorre pelo fato de o processo de conformação por spray promover um rápido resfriamento do metal líquido e, apesar da segregação de certas fases nas regiões do contorno de grão, apresenta uma menor precipitação. O material a ser extrudado passou pelo tratamento térmico de homogeneização a altas temperaturas (420°C e 470°C) gerando uma estrutura supersaturada e instável. Assim, a temperatura durante o processo de extrusão faz com que fases secundárias se precipitem de maneira heterogênea tanto na matriz como nos contornos de grão.

A **Tabela 5.3** mostra a composição destas fases, sendo que a fase de maior dimensão presente é o intermetálico  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ , que não se solubilizou na homogeneização. Os precipitados mais finos no interior do grão não contém Fe

e são provavelmente fases como a  $\text{Al}_2\text{CuMg}$  e a fase de equilíbrio  $\eta$  ( $\text{MgZn}_2$ ) precipitados de maneira descontrolada, resultando em morfologias grosseiras, necessitando de tratamento térmico posterior para atingir valores de propriedades mecânicas desejados. O EDS dessas fases não é conclusivo pois boa parte de sinais da matriz são captados devido à pequena dimensão destas fases.

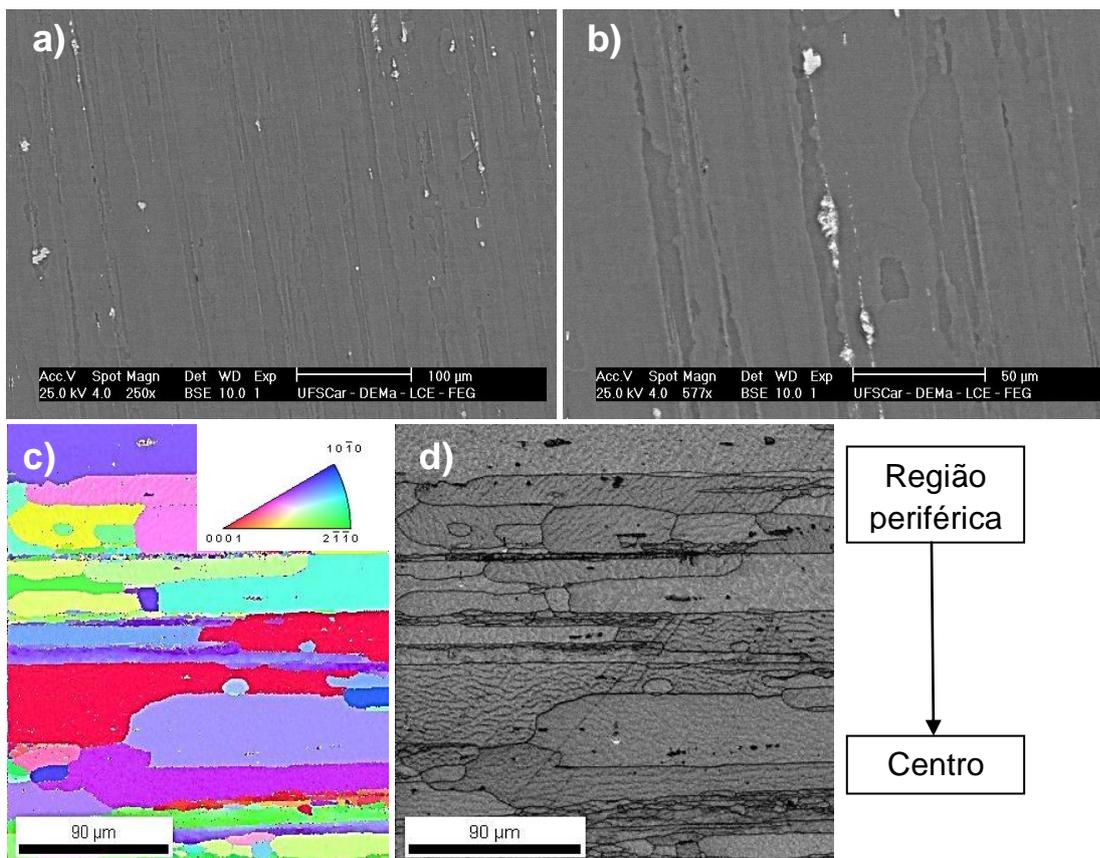


**Figura 5.8:** Difratograma da barra extrudada a quente

**Tabela 5.3:** Análise química das fases presentes na barra extrudada.

Elementos (at%)	Al	Zn	Mg	Fe	Cu
Geral	93,8	3,7	1,1	-----	1,4
Precipitado Grosseiro	73,8	1,2	-----	7,8	17,3
Precipitado Contorno	94,4	3,4	1,1	-----	1,1
Precipitado Interior	94,3	3,2	1,4	-----	1,0

As **Figuras 5.9a e b)** mostram as micrografias do material depois de ter passado por tratamento térmico de solubilização. Pode-se ver que a única fase remanescente é a mesma fase contendo Fe não solubilizada no processo de homogeneização, sendo evidenciadas pela cor clara nas imagens em sinal BSE e por análise química de EDS. A análise de EBSD na **Figura 5.9c** revela a orientação dos grãos depois do processo de solubilização, e a **Figura 5.9d** é a imagem correspondente em sinal SE. Estas imagens foram adquiridas em regiões periféricas da amostra, onde os grãos se apresentam em estágio de recristalização mais avançado e, por consequência, havendo possibilidade de crescimento de grão. Nas micrografias é possível observar a presença de regiões com subgrãos, evidenciados pela pequena diferença de orientação entre eles. Esse fato evidencia que os tratamentos térmicos realizados na amostra promoveram regiões recristalizadas, gerando grãos refinados e equiaxiais.

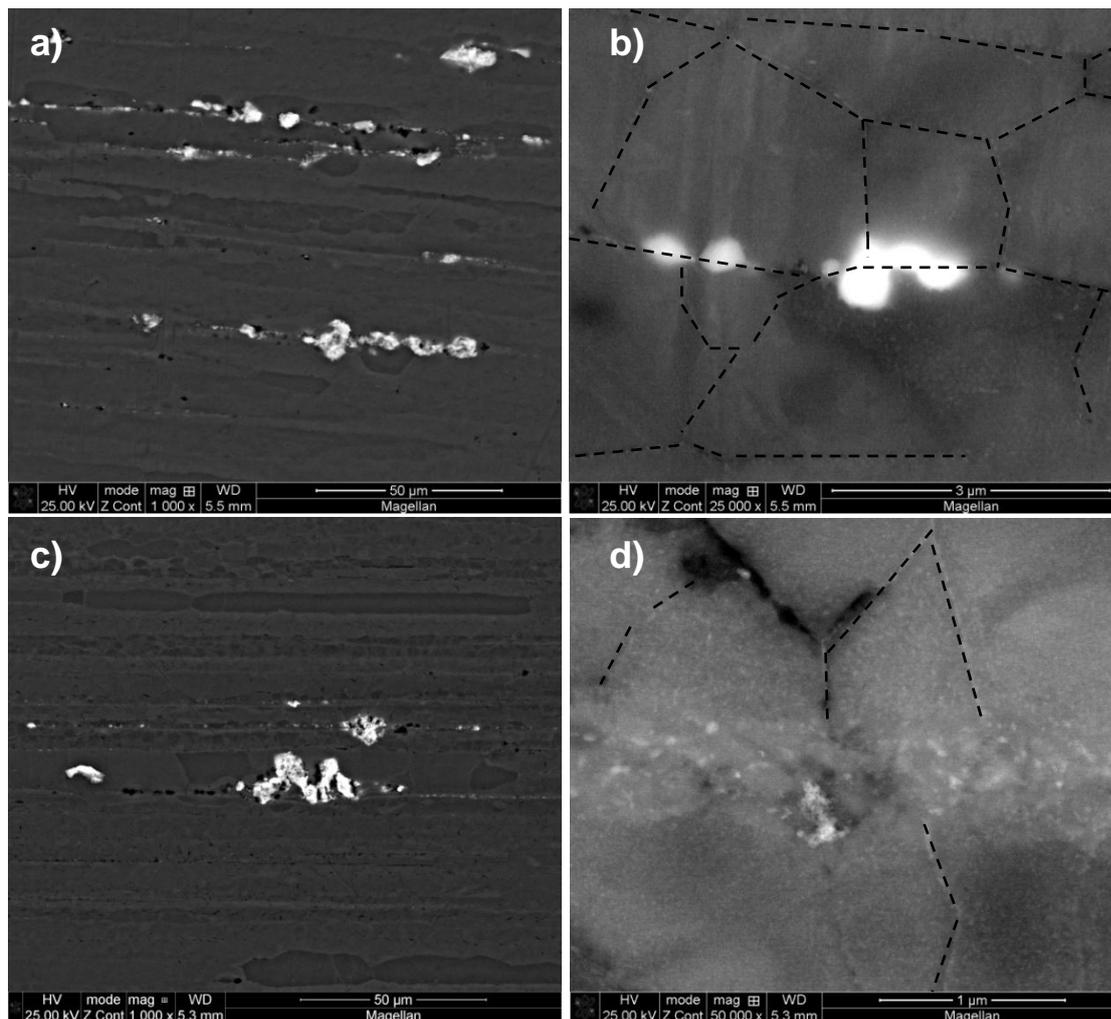


**Figura 5.9:** As micrografias a) e b) correspondem à barra extrudada a 350°C e solubilizada por 0,5h a 470°C em sinal BSE. A micrografia c) mostra a orientação dos grãos pela técnica de EBSD e a micrografia d) é a imagem correspondente em sinal SE.

#### 5.4 Análise microestrutural das amostras envelhecidas

As microestruturas das amostras envelhecidas nas quatro diferentes condições, como citado no tópico de Materiais e Métodos, apresentam microestruturas semelhantes se observadas com baixa ampliação por MEV. Assim, estas serão diferenciadas nas análises dos precipitados através de MET, em tópico posterior, no qual os precipitados finos serão caracterizados.

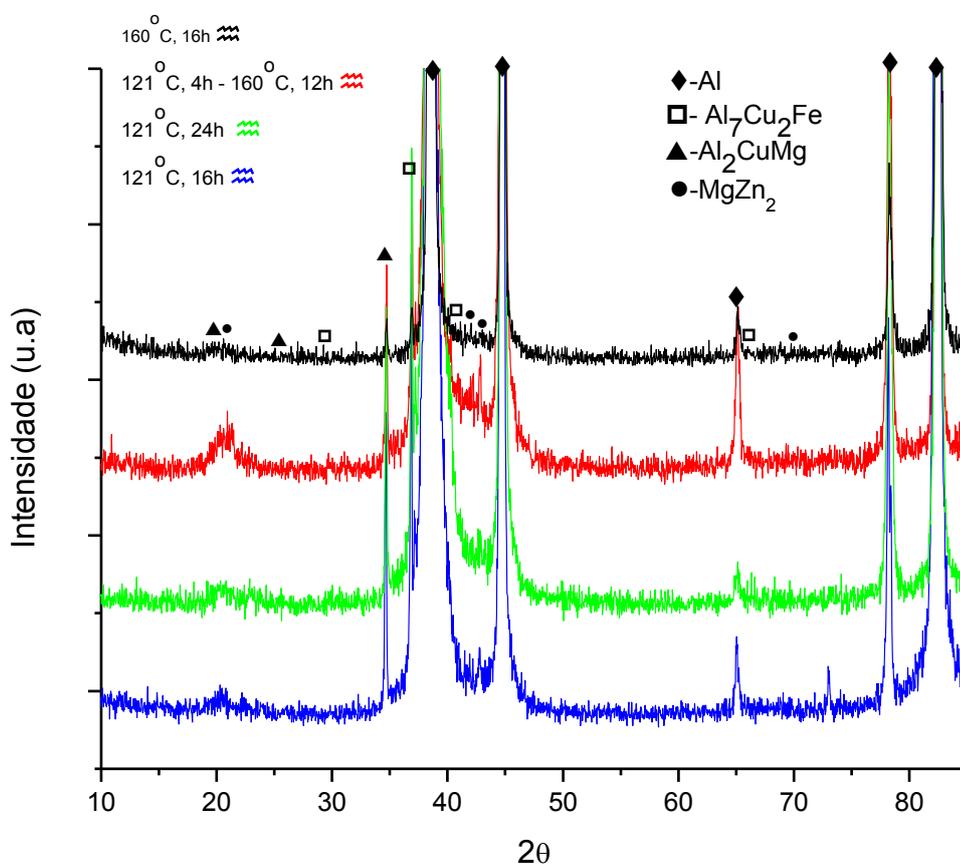
De um modo geral, o aspecto da microestrutura das amostras envelhecidas é visto na **Figura 5.10**. As imagens a) e c) mostram os grãos deformados - devido ao trabalho de extrusão - e fases não solubilizadas contendo Fe, ao mesmo tempo em que se vê regiões parcialmente recristalizadas, formando grãos refinados equiaxiais dentro dos grãos achatados, como se vê nas micrografias b) e d) na linhas tracejadas. É possível também observar a precipitação fina das fases, que foram originadas no tratamento térmico de envelhecimento, nos contornos e no interior desses grãos. Como estes materiais não tiveram o processo de recristalização completado é possível observar que dentro dos grãos deformados há uma estrutura de subgrãos e grãos e grãos ainda encruados, que possuem forma achatada.



**Figura 5.10:** Micrografia de MEV mostrando microestruturas típicas de amostras de Al 7050 envelhecidas em sinal SE. As imagens a) e b) se referem ao tratamento em duas etapas, sendo 4 horas a 121°C e 12 horas a 160°C, e as imagens c) e d) são referentes ao tratamento por 16 horas a 160°C.

A **Figura 5.11** apresenta os difratogramas de DRX para as amostras envelhecidas nas 4 diferentes condições. Observa-se a presença das fases  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ ,  $\text{Al}_2\text{CuMg}$  e  $\text{MgZn}_2$  (fase  $\eta$ ). Quanto à fase de equilíbrio  $\eta$  pode-se ver que a intensidade do sinal cresce da condição envelhecida a 121°C de 16 horas para 24 horas. Isso explica um aumento da fração volumétrica dessa fase na matriz. A condição de envelhecimento a duas temperaturas (“double step”) é a que apresenta a maior intensidade dessa fase, sendo maior que na condição envelhecida por 16 horas a 160°C. O fato que explica esse fenômeno inicialmente contraditório é que no envelhecimento em duas temperaturas a

nucleação homogênea é mais favorecida na etapa de temperatura menor a 121°C. Assim, ocorre um razoável crescimento das fases nucleadas no estágio de envelhecimento a 160°C. Já no envelhecimento a 160°C por 16 horas, o crescimento é mais favorável do que a nucleação, fazendo com que as partículas atinjam maiores dimensões. Esse efeito faz com que a fração volumétrica desses precipitados seja menor, apesar do maior tamanho, caracterizando um efeito de superenvelhecimento.

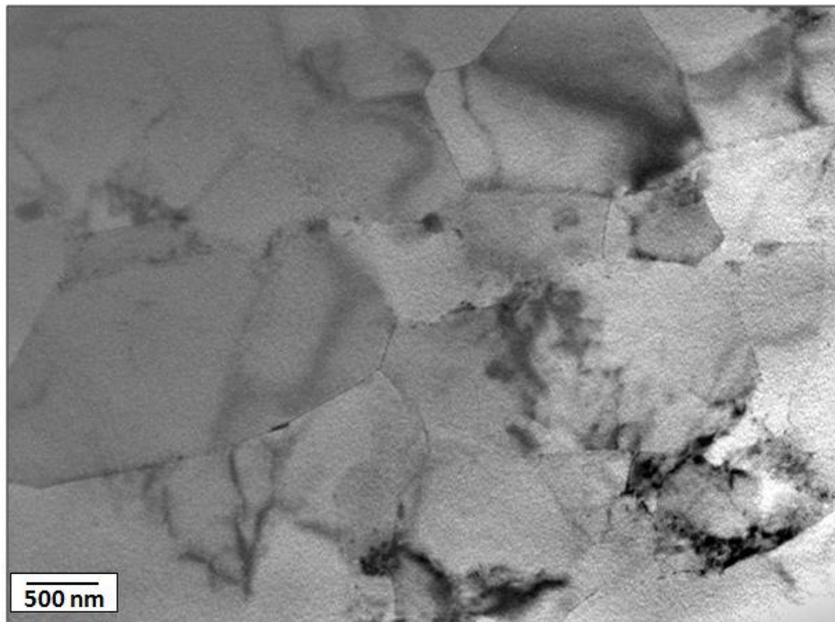


**Figura 5.11:** Difratoograma das amostras envelhecidas em 4 diferentes condições.

## 5.5 Caracterização dos precipitados por MET

### 5.5.1 Condição 121°C – 16h

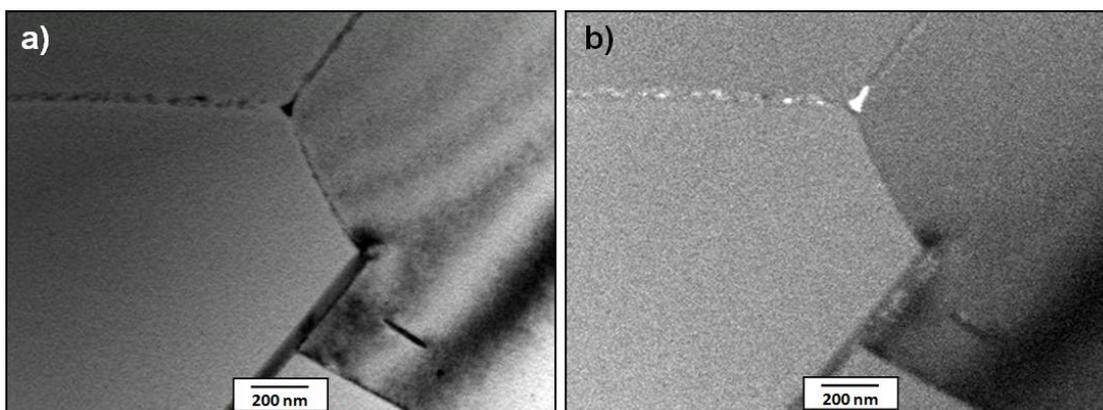
A **Figura 5.12** mostra uma imagem geral da microestrutura da amostra com tratamento térmico de envelhecimento realizado a 121°C por 16 horas, em uma região que houve recristalização parcial. É vista uma estrutura de grãos refinados e subgrãos, com acúmulo de discordâncias em certas regiões, caracterizando a formação dos subgrãos nos processos de recuperação e recristalização da liga. Essas estruturas quando coalescidas dão origem aos grãos refinados. Na micrografia são vistas estruturas de grãos equiaxiais refinados com aproximadamente 500 nm de dimensão, assim como grãos de maiores dimensões na ordem de unidades de micron. Pode-se observar que devido à precipitação de fases nos contornos de grão há uma ancoragem dos mesmos, dificultando o crescimento dos grãos formados.



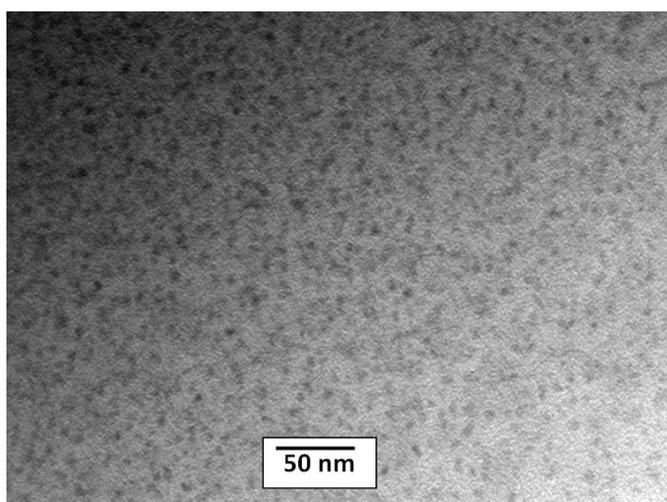
**Figura 5.12:** Micrografia de TEM em campo claro (BF) mostrando a microestrutura geral da liga Al 7050 envelhecida a 121°C por 16 h com grãos refinados e estrutura de subgrãos e grãos com precipitados no contorno de grão e no interior da matriz.

A precipitação nanométrica no contorno e no interior da matriz é vista nas **Figuras 5.13 e 5.14**. Observa-se a presença de finos precipitados no interior dos grãos, com morfologia predominantemente esférica, e precipitados no contorno de grão de maior dimensão, referentes à fase de equilíbrio  $\eta$ . Essa

diferença na dimensão ocorre devido à atuação da nucleação heterogênea causada pelo contorno de grão, facilitando a formação de fases de equilíbrio. Com isso, as fases  $\eta$  são formadas primeiramente nessas regiões de defeitos, gerando evidências para sua identificação. As estruturas formadas no interior do grão são predominantemente zonas GP e a fase metaestável  $\eta'$  e o diâmetro destas estruturas é de aproximadamente 5 nm.

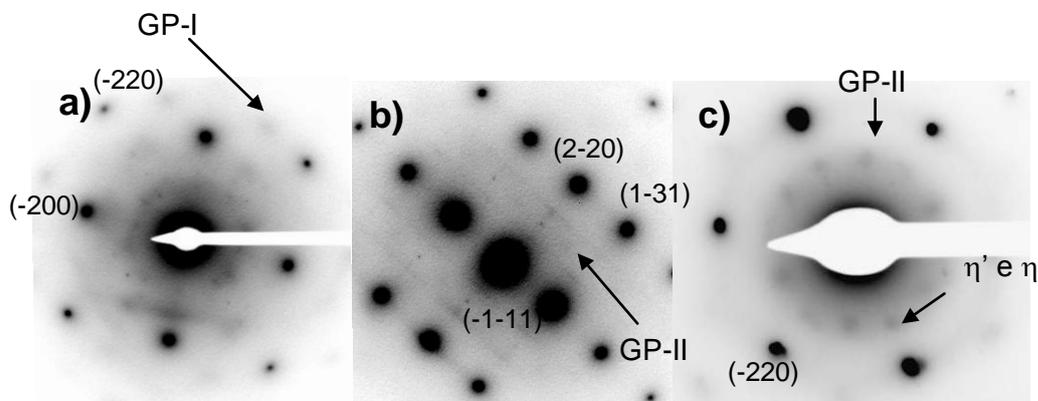


**Figura 5.13:** Micrografias de TEM em a) campo claro (BF) mostrando grãos refinados com precipitados nanométricos no contorno de grão e imagem b) em campo escuro (DF) revelando os precipitados (claros) no contorno de grão nos spots referentes à fase  $\eta$ .



**Figura 5.14:** Micrografias de TEM em campo claro (BF) mostrando a distribuição de finos precipitados e zonas GP no interior da matriz de Al.

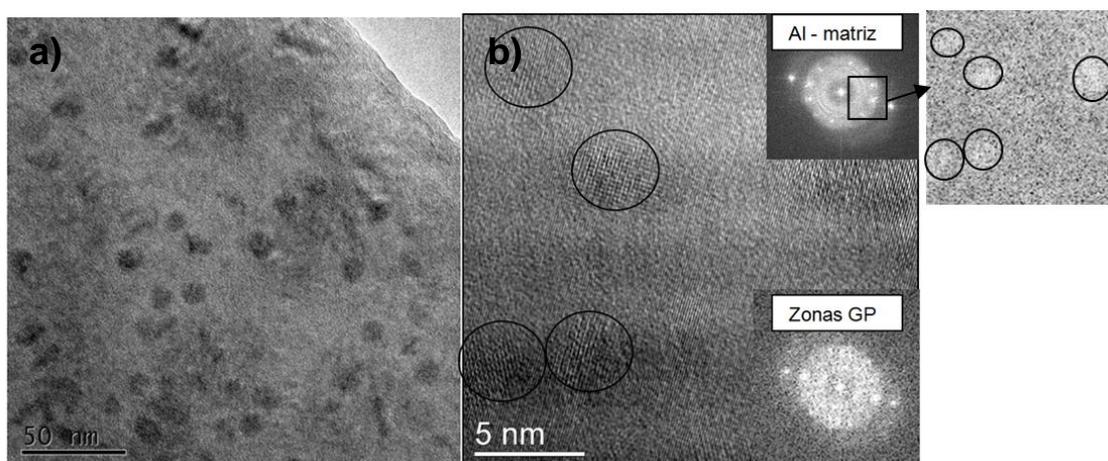
A análise dos precipitados nanométricos feita através de difração de elétrons de área selecionada (SAD) em MET foi baseada em estudos anteriores presentes na literatura [11-12, 53-54]. A **Figura 5.15** mostra o padrão de difração de elétrons em três eixos de zona específicos  $\langle 001 \rangle_{Al}$ ,  $\langle 112 \rangle_{Al}$  e  $\langle 111 \rangle_{Al}$ , nos quais são possíveis observar os precipitados e zonas GP. As zonas GP I são melhores vistas na direção  $\langle 100 \rangle$  e estão nos pontos da posição  $\{1, (2n + 1)/4, 0\}$  e a fase metaestável  $\eta'$ , nas posições  $1/3$  e  $2/3$   $\{220\}$ , regiões indicadas na figura. A presença de zonas GP-I no material é quase imperceptível, devido à menor concentração dessa zona na região analisada. Manchas nas regiões  $1/3$  e  $2/3$   $\{220\}$  dos eixos de zona  $\langle 001 \rangle_{Al}$  e  $\langle 112 \rangle_{Al}$  evidenciam o início da nucleação das fases metaestáveis  $\eta'$ . Zonas GP-II são vistas como manchas  $\{113\}/2$  no eixo de zona  $\langle 112 \rangle_{Al}$  e na posição  $\{422\}/3$  no eixo de zona  $\langle 111 \rangle_{Al}$ . As fases metaestável  $\eta'$  e em equilíbrio  $\eta$  são vistas na forma de estrias formadas no eixo de zona  $\langle 112 \rangle$  e pontos n direção próxima ao  $\{220\}/2/3$  no eixo de zona  $\langle 111 \rangle$



**Figura 5.15** : Difração de área selecionada (SAD) na orientação a)  $\langle 001 \rangle_{Al}$ , b)  $\langle 112 \rangle_{Al}$  e c)  $\langle 111 \rangle_{Al}$ .

Micrografias de HRTEM da **Figura 5.16** mostram estruturas nanométricas vistas pelo contraste apresentado na matriz. A **Figura 5.16a** evidencia a distribuição fina e homogênea dos precipitados. As partes destacadas com círculos na **Figura 5.16b** apresentam estruturas semelhantes à matriz, evidenciada pela FFT de ambas anexas à micrografia. A semelhança estrutural e a coerência destas regiões com a matriz evidenciam que não houve formação de novas fases, mas sim de zonas GP. O contraste dado por

essa região deve-se principalmente por campos de deformações na rede cristalina causado pelo acúmulo de solutos e pela diferença composicional gerada. Com a transformada de Fourier inversa (IFFT) é possível obter uma imagem a partir dos pontos de FFT desejados. Na região selecionada no FFT da matriz, quando feito o IFFT são evidenciados essas regiões no contraste da imagem, indicado por círculos, mostrando que esses pontos realmente correspondem à essas regiões.

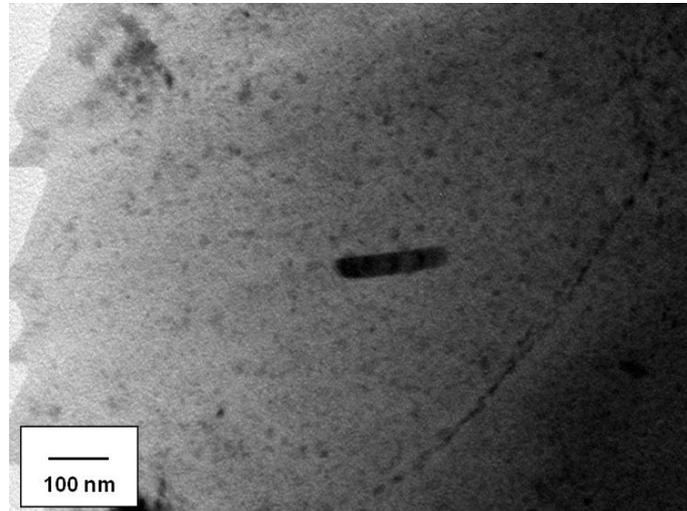


**Figura 5.16:** Micrografias de HRTEM na direção do eixo de zona  $\langle 111 \rangle_{Al}$ : em a) mostrando a distribuição das estruturas precipitadas e b) detalhe da microestrutura com respectivos FFT e IFFT.

### 5.5.2 Condição 121°C – 24h

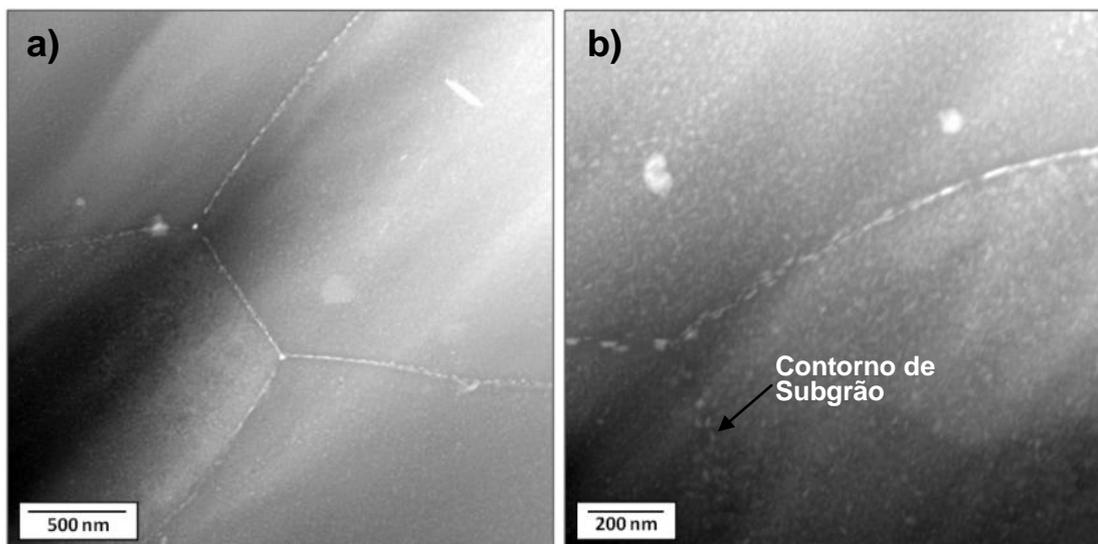
A **Figura 5.17** mostra uma micrografia obtida por MET em campo claro da amostra envelhecida por 24 horas a 121°C. São vistos na imagem vários tipos de precipitados, tanto na matriz, como no contorno de grão. A fase maior e mais escura no centro da figura é uma fase não proveniente do processo de envelhecimento e que não foi solubilizada no tratamento térmico. A análise química sobre esta partícula, mostrada na **Tabela 5.4**, mostra um composto rico em Fe, tendo composição aproximada da fase intermetálica  $Al_7Cu_2Fe$ . A determinação da composição exata por EDS é impossibilitada pois sinais de

outras fases são captados junto com o sinal do precipitado, sendo quantificados em conjunto com os elementos contidos na matriz.



**Figura 5.17:** Micrografia de STEM em campo claro (BF) mostrando a microestrutura geral da liga envelhecida a 121°C por 24 h com precipitados no contorno de grão e no interior da matriz.

As micrografias de STEM da **Figura 5.18** mostram uma região da amostra que sofreu recristalização parcial, formando uma estrutura refinada de grãos e subgrãos. É possível ver grande quantidade de precipitados nanométricos no interior da matriz. Análise química por EDS foi realizada sobre as fases formadas, como mostrado na **Tabela 5.4**, constatando-se grande quantidade de Zn e Mg no contorno de grão, dando evidências da formação da fase de equilíbrio  $\eta$ .



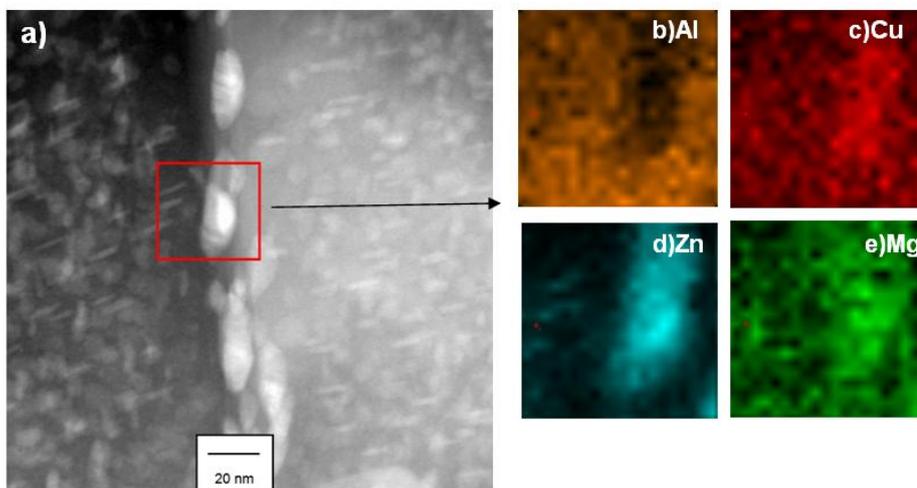
**Figura 5.18:** Micrografias de STEM (“scanning transmission electron microscopy”) em sinal de HAADF (“high angle annular dark field” – Z contrast) a) mostrando a microestrutura geral da amostra, com precipitados no contorno de grão da matriz e b) mostrando contorno de subgrão e fases contendo Mg e Cu, de composição provável  $\text{Al}_2\text{CuMg}$ .

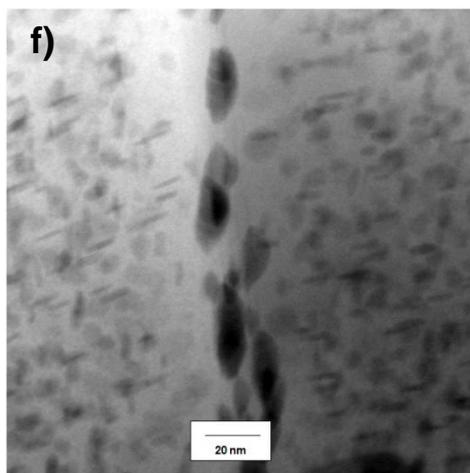
O mapa de EDS da **Figura 5.19** mostra a distribuição dos elementos Al, Cu, Zn, Mg a partir de uma imagem em campo escuro, na qual pode-se ver precipitados no interior dos grãos e no contorno de grão. Observa-se uma maior quantidade do elemento Zn na fase localizada no contorno de grão e também maiores quantidades de Mg e Cu se comparada à matriz. Nas fases menores não é evidente a análise devido à sua dimensão, porém percebe-se quantidade acentuada de Zn em comparação à matriz. Assim, evidencia-se a possibilidade de a fase menor e mais orientada ser a fase metaestável e a fase no contorno de grão ser a fase de equilíbrio. A dimensão aproximada das fases no contorno de grão, correspondentes à fase de equilíbrio  $\eta$ , é de 30 nm de comprimento para 12 nm de largura; as fases no interior do grão de forma alongada tem um comprimento aproximado de 15 nm e largura de 2 nm e as esféricas chegam a 10 nm de diâmetro.

O padrão de difração de elétrons em área selecionada (SAD) da **Figura 5.20** é uma ferramenta que ajuda na identificação dos precipitados presentes na matriz. Pode-se observar que dentre os pontos de forte contraste da matriz, pertencentes ao eixo de zona de direção  $\langle 100 \rangle_{\text{Al}}$  (a), há spots mais fracos

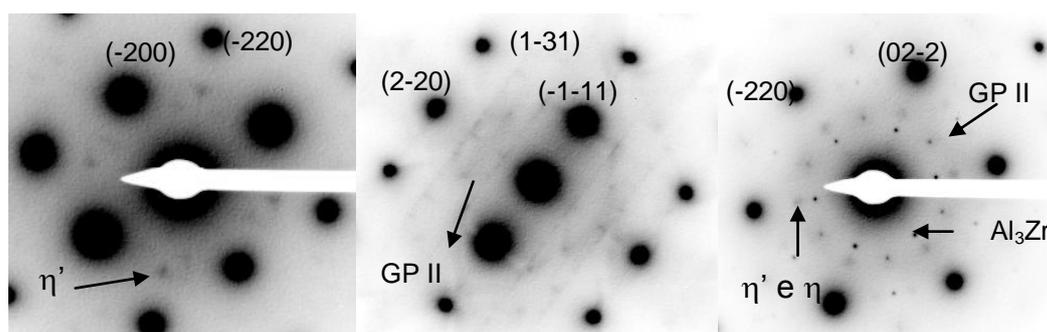
pertencentes à fase metaestável  $\eta'$ , nas posições  $1/3$  e  $2/3$   $\{220\}_{Al}$ , evidenciando a presença desta fase. Spots pertencentes à zona GPI, que são geralmente visualizados no eixo de zona  $\langle 100 \rangle_{Al}$  na posição  $\{1, (2n + 1)/4, 0\}$ , todavia são quase imperceptíveis no padrão de difração mostrado, indicando que a rota de processamento foi menos favorável na criação deste tipo de zona GP, ou mesmo indicando que houve seu esgotamento devido à transformação em estruturas mais estáveis nessa região analisada. As zonas GP II são melhores visualizadas nos eixos de zona  $\langle 112 \rangle_{Al}$  (b) e  $\langle 111 \rangle_{Al}$  (c). No eixo de zona  $\langle 112 \rangle$  estas são vistas nas posições  $\{113\}/2$  e no eixo de zona  $\langle 111 \rangle$  são vistas nas posições  $\{422\}/3$ , mostrando que ainda há um potencial para a formação da fase endurecedora metaestável gerada a partir destas zonas GP. A fase  $\eta'$  e  $\eta$  também são vistas nas estrias formadas no eixo de zona  $\langle 112 \rangle$  e na direção próxima ao  $\{220\}/3$  no eixo de zona  $\langle 111 \rangle$ . A diferenciação entre os pontos da fase  $\eta'$  e  $\eta$  é complexa devido à proximidade estrutural de ambas as fases. Os pontos mais fortes nas posições cúbicas  $\{220\}/2$  correspondem ao dispersoide  $Al_3Zr$ .

Pela análise das imagens de MET e da difração de elétrons, pode-se dizer que estão presentes nessa condição de tratamento térmico zonas GP, precipitados da fase  $\eta'$ , no interior do grão, e precipitados em equilíbrio  $\eta$ , nos contornos de grão. Regiões de PFZ não são claramente vistas para essa condição.





**Figura 5.19:** a) Imagem em STEM de campo escuro com sinal HAADF, mostrando fases precipitadas no contorno e no interior dos grãos. Mapeamento de difração de raio-X dos elementos: b) Al, c) Cu, d) Zn e e) Mg. f) Imagem em campo claro da região correspondente

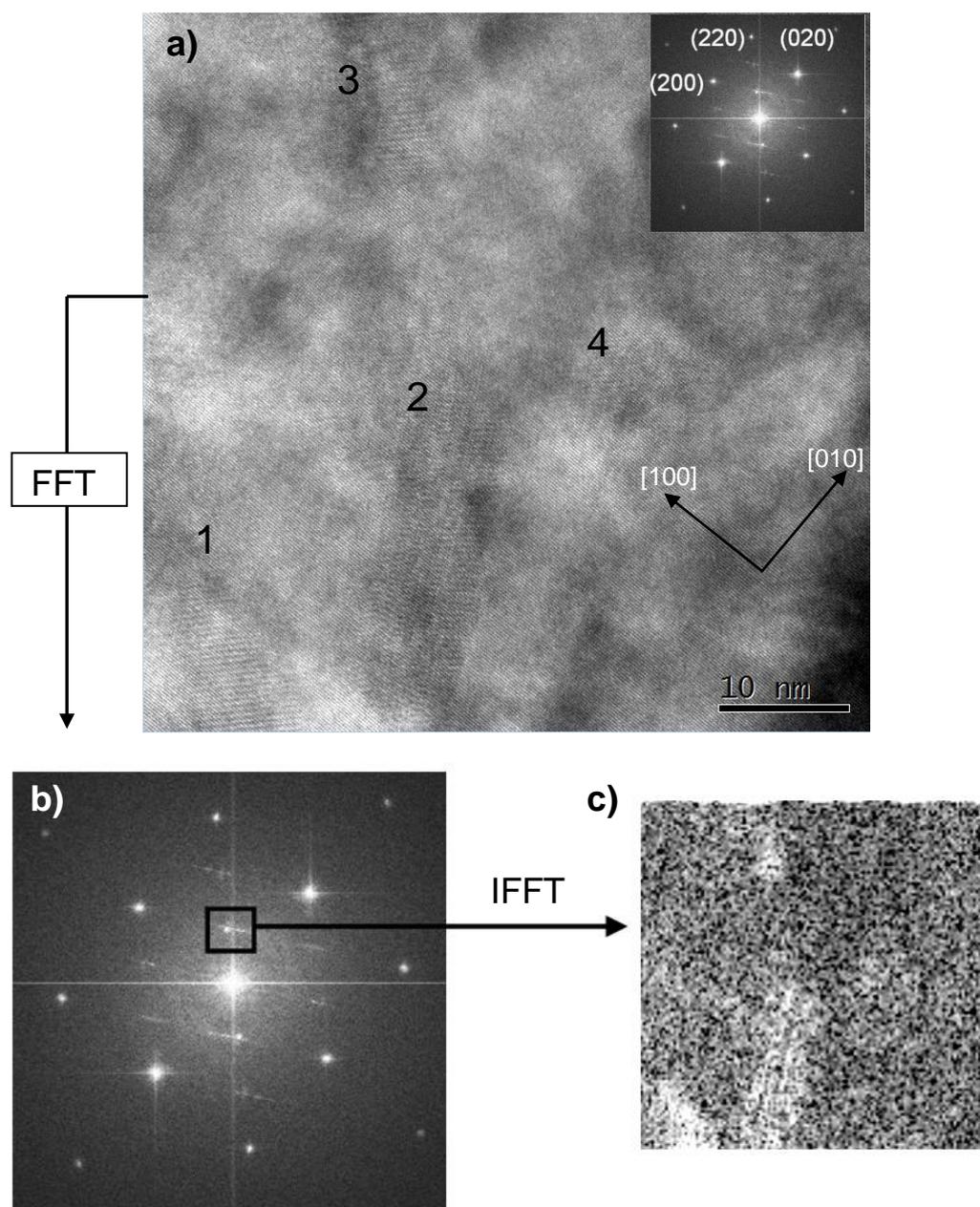


**Figura 5.20:** Difração de elétrons na direção dos eixos de zona a)  $\langle 100 \rangle$ , b)  $\langle 112 \rangle$  e c)  $\langle 111 \rangle$ , nos quais são possíveis ver os pontos de difração das zonas GP I e II, da fase metaestável  $\eta'$ , e da fase de equilíbrio  $\eta$ .

**Tabela 5.4 :** EDS das fases presentes depois de TT de envelhecimento a  $121^\circ\text{C}$  por 24 h

Composição (at%)	Al	Zn	Mg	Cu	Fe	Si
Contorno de grão	82,3	4,7	5,4	7,5	-----	-----
Fase grosseira	66,7	-----	-----	26,6	6,5	0,1
Fase redonda	83,8	2,9	3,4	9,9	-----	-----
Micrografia geral	85,5	4,0	4,6	7,9	-----	-----

A micrografia de HRTEM no eixo de zona  $\langle 100 \rangle_{Al}$  para a amostra envelhecida por 24 horas na temperatura de 121°C é mostrada na **Figura 5.21a**, com o respectivo FFT geral anexado à figura e com fases enumeradas de 1 a 4, que serão caracterizadas individualmente a seguir. O FFT da **Figura 5.21b** da imagem geral mostra spots fortes da matriz e spots mais fracos, que pertencem às segundas fases presentes. Com a IFFT realizada na região selecionada em b) foi possível evidenciar os precipitados pelo contraste formado na imagem da **Figura 5.21c**. Com isso, constata-se que os precipitados na microestrutura possuem estrutura semelhante e corroboram com a SAD da **Figura 5.20a**.

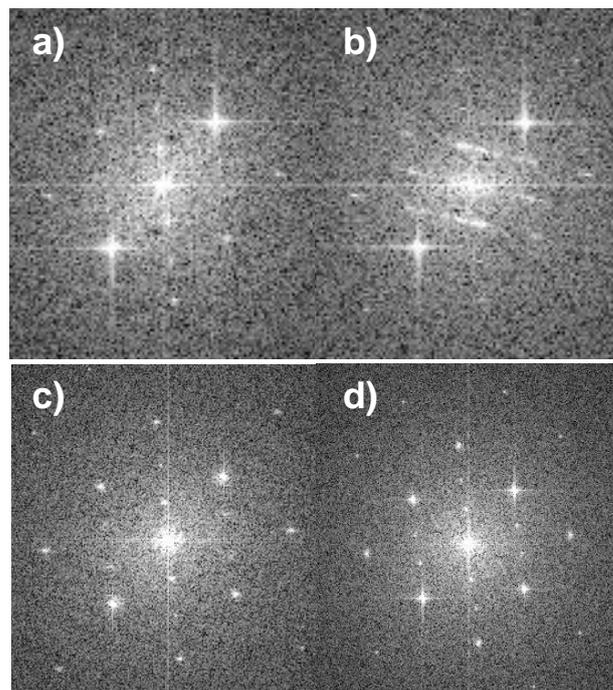


**Figura 5.21:** a) Micrografia obtida em HRTEM ao longo do eixo de zona  $\langle 001 \rangle_{Al}$ , sendo possível a visualização de precipitados de diferentes morfologias e a respectiva transformada rápida de Fourier (FFT) da imagem b) mostrando spots das fases mencionadas. A imagem c) corresponde à IFFT na região selecionada.

As imagens da **Figura 5.22** correspondem à FFT individual dos respectivos precipitados mostrados na imagem da **Figura 5.21**. Um perfil típico de distância atômica interplanar na direção  $\langle 100 \rangle$  da matriz de Al destas fases é visto na **Figura 5.23**. Através desta análise, vê-se que as 4 fases analisadas

possuem características estruturais semelhantes, como já constatado anteriormente, apesar de as morfologias se diferenciarem sutilmente uma da outra. Esse fato ocorre devido ao estágio de nucleação e crescimento que estes precipitados se encontram. O perfil de distância interplanar obtido a partir do software de tratamento de imagem mostra que essas fases possuem um espaçamento interplanar de aproximadamente 0,32 nm nessa direção correspondente aos planos da família  $\{001\}$ .

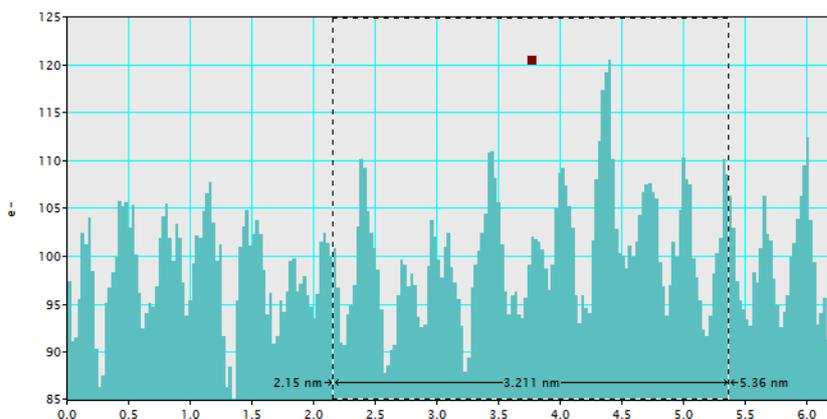
A partir das FFT analisadas e dos perfis de distância interplanar chega-se a valores que se aproximam da fase  $\eta'$  - simuladas por Berg et al. [35] em todas as 4 fases precipitadas e analisadas na micrografia. Vale ressaltar que em todas as FFT analisadas aparecem os spots da matriz de Al juntamente os spots do precipitado analisado. Pode-se ver que as análises de FFT corroboram com a difração de elétrons da **Figura 5.20**



**Figura 5.22:** FFT das fases numeradas na micrografia da Figura 5.2, em que a) corresponde à fase 1, b) à 2, c) à 3 e d) à 4.

Cabe ressaltar que a análise de TEM/HRTEM atravessa o volume da lâmina fina (~30 nm de espessura para HRTEM) e o sinal dos spots na FFT vai ser proporcional ao volume da fase que estará disposta na matriz ao longo da

seção transversal da amostra (lâmina fina) de TEM. Isso explica a diferença no brilho dos spots dos precipitados analisados na **Figura 5.22**

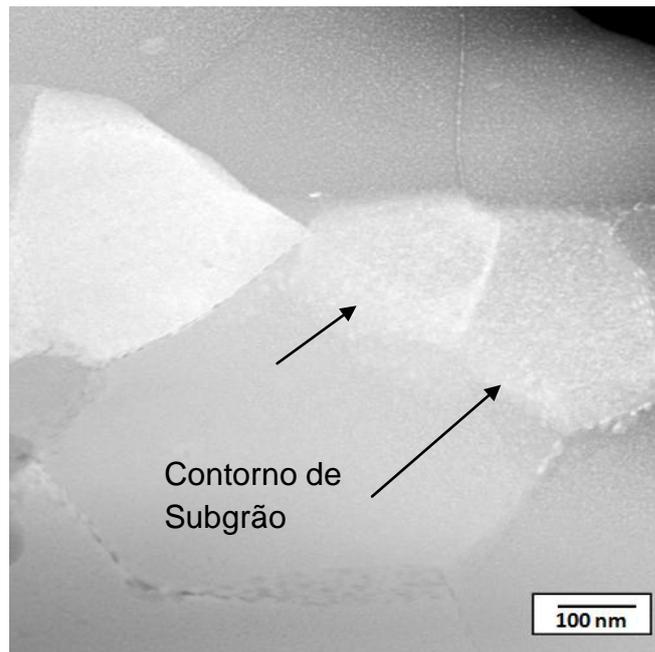


**Figura 5.23:** Perfil de distância interplanar obtido através da imagem de HRTEM para os precipitados analisados.

### 5.5.3 Condição 160°C - 16 h

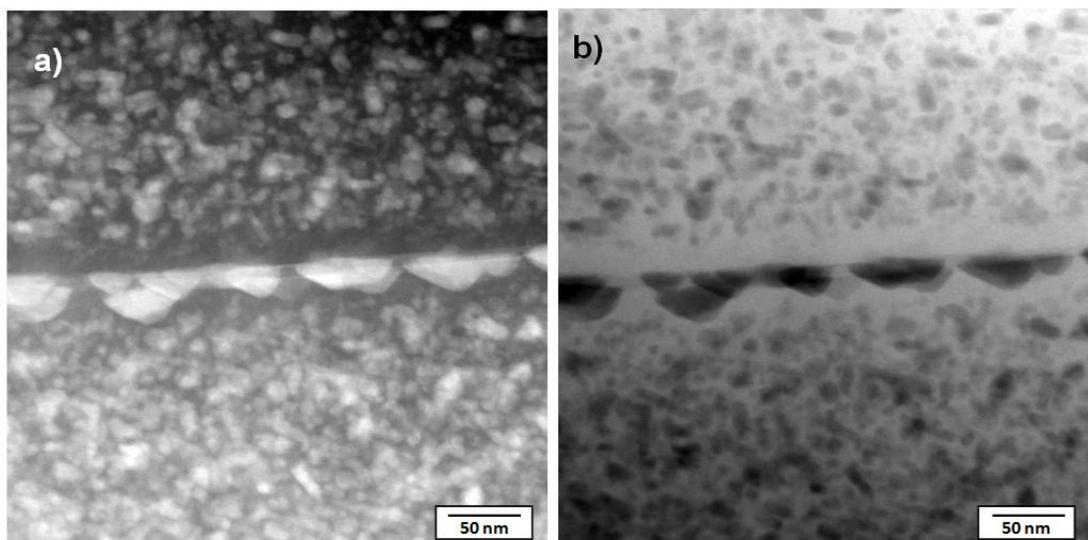
A **Figura 5.24** mostra uma micrografia de campo escuro da amostra envelhecida a 160°C por 16 horas. Observa-se uma estrutura de grãos e subgrãos formados no interior de certos grãos deformados pelo trabalho mecânico, caracterizando uma recristalização parcial da estrutura. Pode-se ver contornos de subgrão sendo coalescidos pelo efeito da recristalização, como indicado pelas flechas na figura.

Como visto, o efeito das etapas de processamento na microestrutura é um refinamento de grãos, com fases precipitadas tanto nos seus contornos como em seu interior.



**Figura 5.24:** Micrografia de STEM em campo escuro mostrando a microestrutura geral da liga envelhecida a 121°C por 16 h com grãos refinados da fase Al- $\alpha$  (cfc) e estrutura de grãos e subgrãos com precipitados da fase em equilíbrio  $\eta$  nos contornos e fases precipitadas no interior dos grãos.

Micrografias de STEM em a) campo escuro (BF) e b) campo claro (BF) são vistas na **Figura 5.25**. Os precipitados no contorno de grão são da fase de equilíbrio  $\eta$ , evidenciado pela dimensão e pela composição aproximada analisada por EDS, como mostrado na **Tabela 5.5**. Nesta região observa-se uma região de PFZ de aproximadamente 25 nm formada nas adjacências do contorno de grão, caracterizada pela falta de precipitados. No interior dos grãos diferentes precipitados podem estar presentes, dentre estes a fase estável  $\eta$ , a metaestável  $\eta'$  e zonas GP.



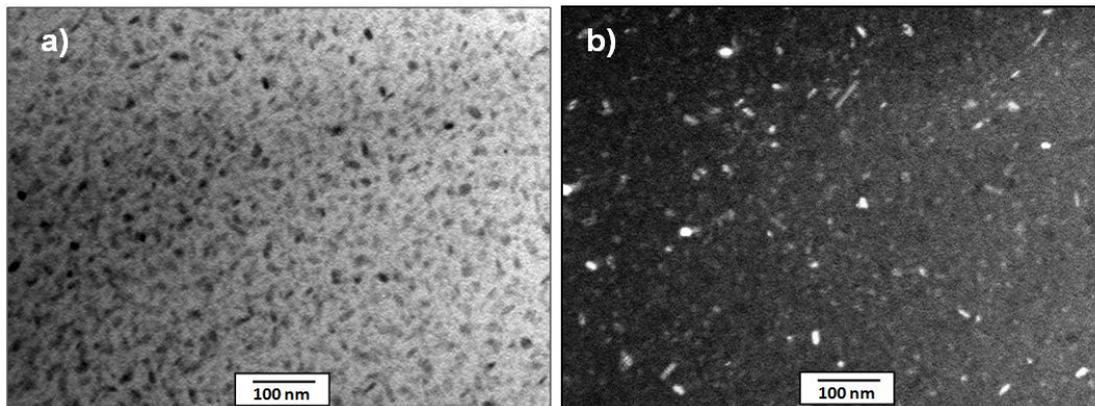
**Figura 5.25:** Micrografia de STEM em a) campo escuro (BF) e b) campo claro (BF) mostrando a microestrutura geral da liga com precipitados da fase de equilíbrio  $\eta$  nos contornos de grão, a de PFZ e precipitados no interior do grão.

Nos resultados da análise de EDS observa-se a alta quantidade de elementos de liga nas segundas fases. O precipitado no contorno de grão contém uma quantidade maior de Zn, Mg e Cu, evidenciando uma composição de acordo com a fase  $\eta$ . Já o precipitado no interior do grão de menor dimensão contém uma quantidade menor de soluto, comportando como a fase de transição  $\eta'$ . É válido destacar que a análise química nesta fase é de grande dificuldade devido à sua pequena dimensão, podendo quantificar elementos presentes na matriz.

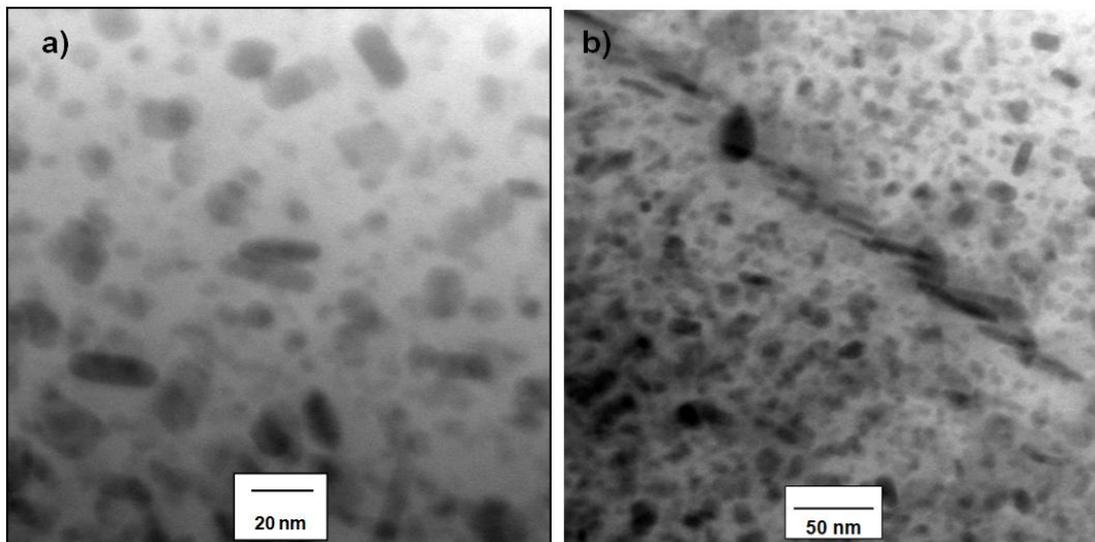
A **Figura 5.26** mostra os precipitados na matriz de Al. Observa-se uma distribuição aleatória de precipitados alongados (~20 nm de comprimento e ~8nm de largura), em formatos esféricos (5-10 nm de diâmetro), e em blocos (~40 nm de comprimento). Os dispersoides contendo Zr são destacados na **Figura 5.26b**, os quais foram revelados pegando pontos específicos desta fase na difração de elétrons por área selecionada. A **Figura 5.27** ilustra de uma maneira mais clara a dimensão dos precipitados, sendo visto em a) os precipitados no interior do grão, de menor dimensão, e em b) no contorno de grão, de maior dimensão.

**Tabela 5.5:** Análise química dos precipitado no contorno de grão e no interior do grão da amostra envelhecida a 160°C por 16 h.

Composição (at%)	Al	Zn	Mg	Cu
Contorno de grão	61,1	17,7	16,4	4,7
Interior do grão	75,6	11,9	10,3	2,1



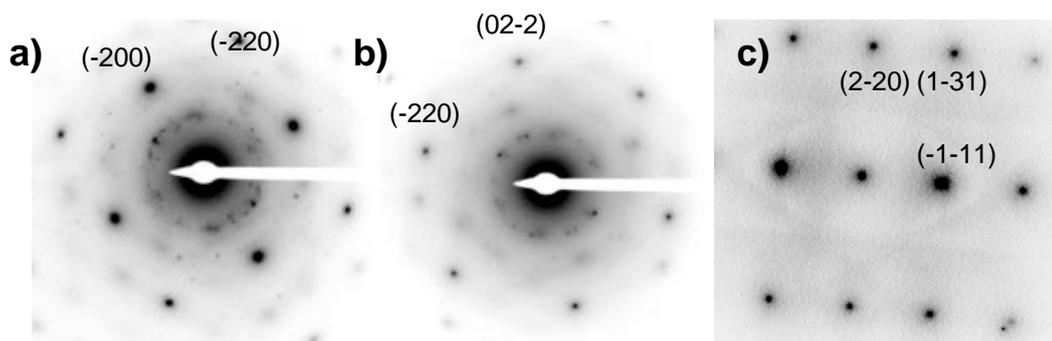
**Figura 5.26:** Micrografias de TEM em a) campo claro (BF) e b) em campo escuro (DF) revelando os precipitados na matriz de Al na região de difração de pontos correspondentes ao dispersoide  $Al_3Zr$ .



**Figura 5.27:** Micrografias de STEM em campo claro (BF) mostrando precipitados a) no interior do grão e b) no contorno de grão.

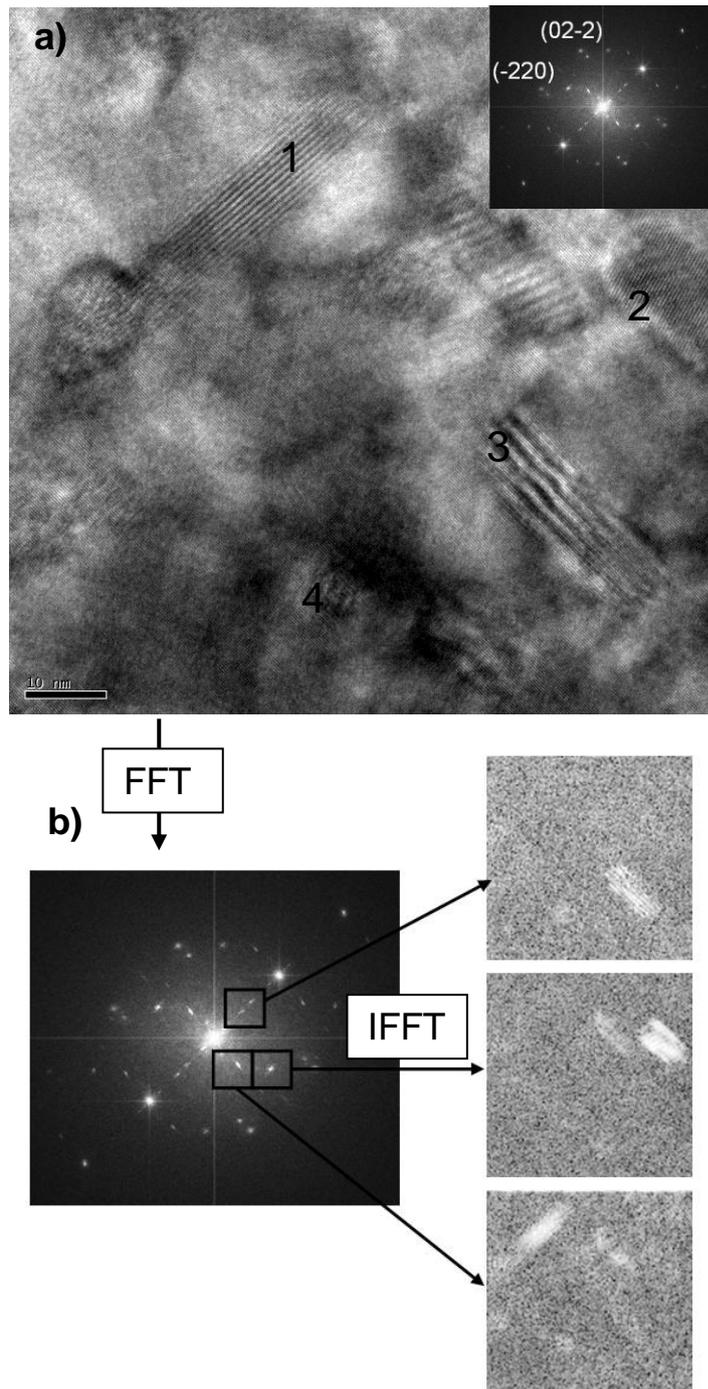
Os padrões de SAD da **Figura 5.28** foram obtidos em direções dos eixos de zona específicos a)  $\langle 001 \rangle_{Al}$ , b)  $\langle 111 \rangle_{Al}$  e  $\langle 112 \rangle_{Al}$  mostrando spots em uma

geometria complexa devido à mistura de fases precipitadas  $\eta'$  e  $\eta$ . Observa-se que os spots de zonas GP são praticamente imperceptíveis para esta condição de envelhecimento, mostrando que estas zonas são escassas por já terem se transformado nas outras fases.



**Figura 5.28** : Difração de área selecionada (SAD) na orientação a)  $\langle 001 \rangle_{Al}$ , b)  $\langle 111 \rangle_{Al}$  e c)  $\langle 112 \rangle_{Al}$ .

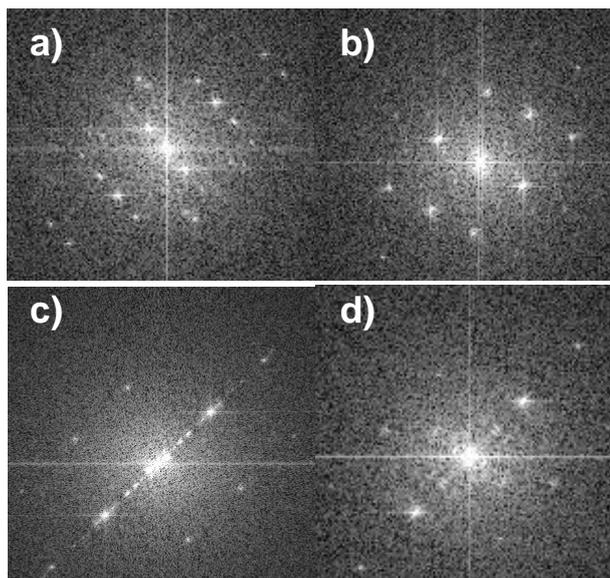
A micrografia da **Figura 5.29** mostra uma imagem de HRTEM, na qual é possível observar precipitados nanométricos de diferentes morfologias e numerados de 1 a 5 e seus respectivos planos atômicos. A FFT anexa corresponde à imagem geral mostrando pontos da matriz e das fases precipitadas. A **Figura 5.29b** mostra o IFFT nas regiões selecionadas, evidenciando por contraste na imagem quais pontos da FFT que correspondem aos precipitados. Com o intuito de identificar de maneira mais precisa as fases presentes foi feita uma análise de FFT individual em cada partícula (**Figura 5.30**).



**Figura 5.29 :** a) Micrografia obtida em HRTEM, sendo possível a visualização de precipitados de diferentes morfologias e b) respectiva FFT da imagem mostrando spots das fases mencionadas na direção do eixo de zona  $\langle 111 \rangle_{Al}$  e a IFFT nos pontos selecionados.

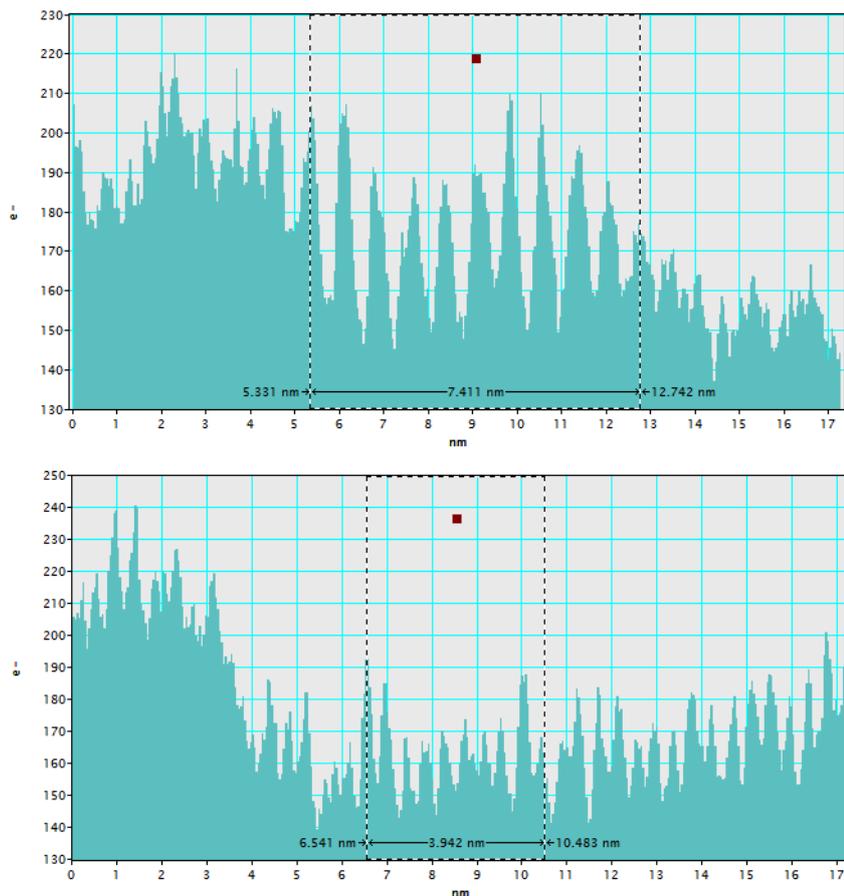
Pela análise da FFT correspondente ao precipitado 1, chega-se às distâncias interplanares “d” semelhantes à da fase  $\eta'$ , simuladas por Berg et al.

Para a fase precipitada número 2 e seu perfil de distância interplanar, chega-se à valores do parâmetro “d” que se aproximam da fase em equilíbrio  $\eta$ . Analisando a FFT do precipitado 3 e 4, observa-se que o padrão de difração é semelhante ao precipitado número 1 assim como as distâncias interplanares obtidas. Com isso, estas fases evidenciam-se como a fase metaestável  $\eta'$



**Figura 5.30:** FFT das fases numeradas na micrografia da Figura 5.2, em que a) corresponde à fase 1, b) à 2, c) à 3 e d) à 4.

As distâncias interplanares médias obtidas pela medida em 10 planos de cada precipitado pelas imagens de HRTEM são mostradas na **Figura 5.31**. Observa-se uma distância média de 0,74 nm para os precipitados 1, 3 e 4 e de 0,39 para o precipitado 2. Ambos estão em concordância com distâncias interplanares teóricas de planos das fases  $\eta'$  e  $\eta$ , respectivamente.

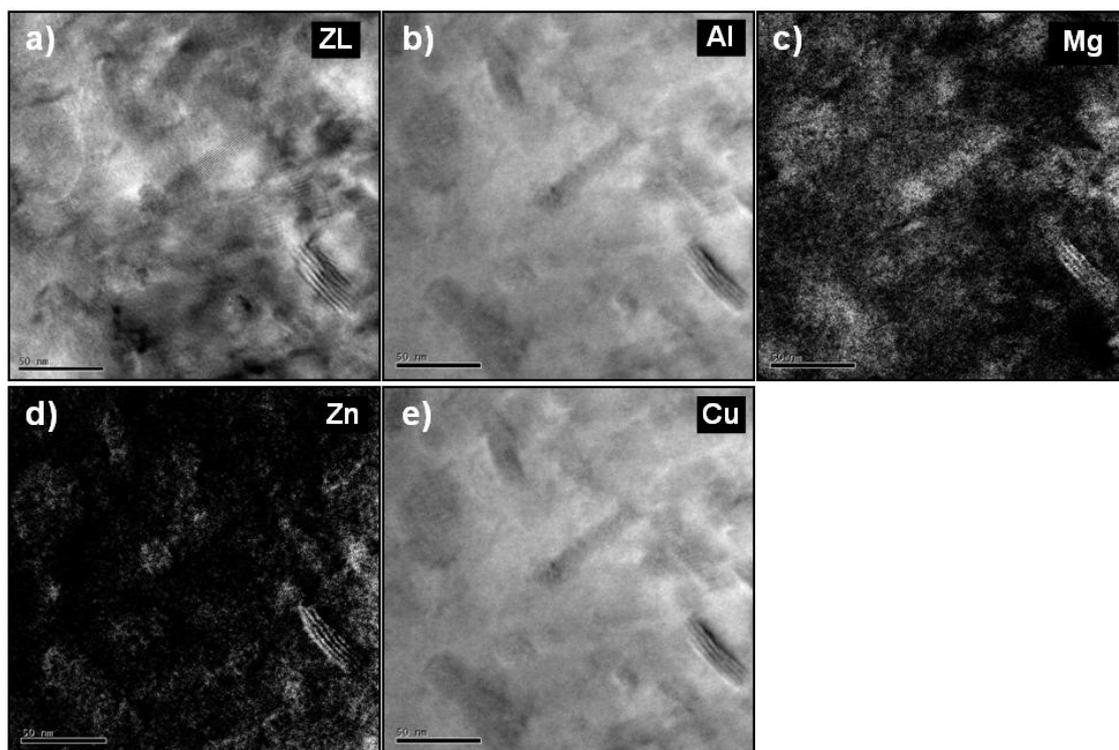


**Figura 5.31:** Perfil de distância interplanar obtido através da imagem de HRTEM para os precipitados analisados, sendo a) para o precipitado 1 e b) para o precipitado 2.

Através da comparação da análise dos precipitados presentes na micrografia da **Figura 5.29** realizada em HRTEM, vê-se que os precipitados presentes depois do envelhecimento por 16 horas a 160°C são as fases  $\eta$  e  $\eta'$ , principalmente.

A fim de aferir qualitativamente sobre a composição dos precipitados, que nesta condição de envelhecimento se encontram em maiores dimensões, foi feita uma análise de EFTEM (**Figura 5.32**) em que a imagem a) é a imagem original não filtrada e as outras imagens estão filtradas de acordo com a energia na faixa dos respectivos elementos. Afere-se que os elementos Mg e Zn estão preferencialmente concentrados nas fases precipitadas, corroborando com as possíveis composições dessas fases, sendo  $Mg_2Zn_{5-x}Al_{2+x}$  para a fase  $\eta'$  e  $MgZn_2$  para a fase de equilíbrio  $\eta$ , na qual o Cu e o Al podem substituir o

Zn na fase  $\eta$ . Pode-se ver que os mapas de Al e de Cu são muito parecidos, dando a falsa impressão das concentrações de cada um serem equivalentes na matriz. Isso ocorre pelo fato de a faixa de energia perdida com esses elementos ser semelhante (73 eV e 74 eV, respectivamente). Percebe-se que o mapa de Cu não é válido para a análise da presença deste elemento, pois há grande interferência da energia perdida devido ao Al.



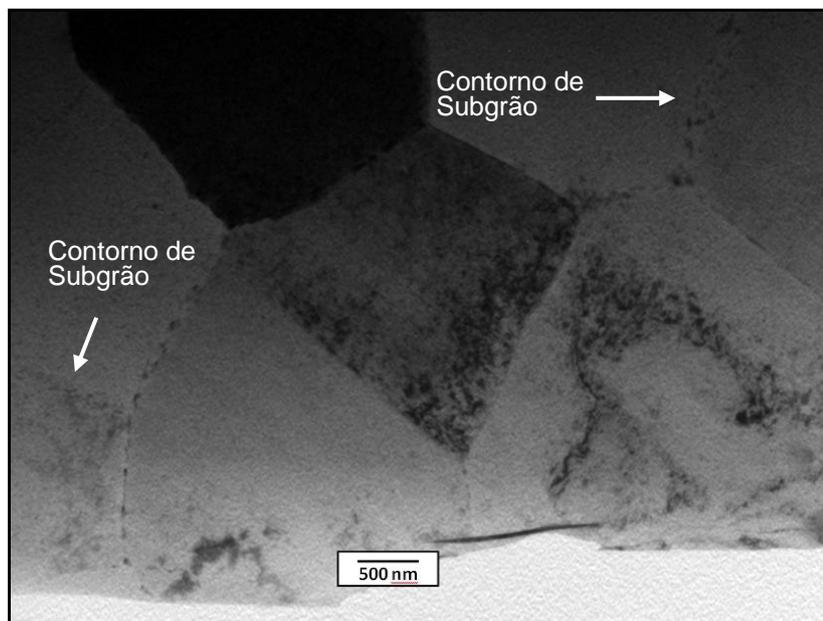
**Figura 5.32:** Micrografias de EFTEM (“energy filtered transmission electron microscopy”) com sinal a) “zero loss” (ZL), e imagem adquirida no método das três janelas (“3 window”) nas bordas dos elementos b) Mg ( $L_{2,3} = 51$  eV), c) Al ( $L_{2,3} = 73$  eV) e d) Zn ( $M_{2,3} = 87$  eV).

#### 5.5.4 Condição 121°C - 4 h / 160°C - 12h

A micrografia da **Figura 5.33** mostra uma imagem de campo claro da amostra envelhecida a 121°C/4 h – 160°C/12h. Essa região analisada encontra-se no interior de um grão encruado pelo trabalho mecânico de extrusão e que sofreu recristalização parcial como consequência das etapas de

processamento. Observa-se que o fenômeno de recristalização gera uma microestrutura formada por grãos finos e subgrãos, como visto nas condições anteriores, caracterizado por um contorno de baixo ângulo. Nas regiões com manchas escuras é possível ver o acúmulo de discordâncias e nas regiões de contornos de coloração mais clara indicadas como contornos de subgrão são regiões onde já houve o coalescimento destes defeitos e formação de um contorno de baixo ângulo.

Nos contornos pode-se ver precipitados maiores, dando indícios de ser a fase de equilíbrio  $\eta$  e no interior do grão os precipitados menores indicam ser a fase  $\eta'$ . Ambas as fases serão melhor caracterizadas nas etapas seguintes.



**Figura 5.33:** Micrografia de TEM em campo claro (BF) mostrando a microestrutura geral da liga Al 7050 envelhecida a 121°C/4 h – 160°C/12h com grãos refinados da fase Al- $\alpha$  (cfc) e estrutura de grãos e subgrãos com possíveis precipitados  $\eta$  no contorno de grão da matriz e  $\eta'$  no interior do grão.

A **Figura 5.34** mostra micrografias de a) campo claro e b) campo escuro. Pode-se ver que precipitados de diferentes tamanhos estão presentes no interior da matriz e nos contornos de grão. A **Tabela 5.6** mostra a análise química realizada sobre o precipitado grosseiro localizado no meio da

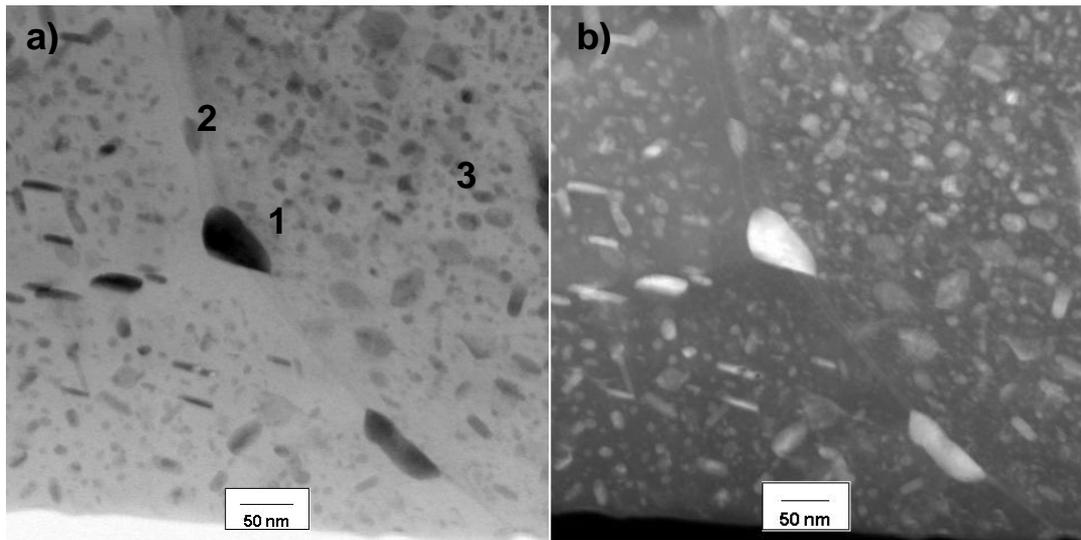
micrografia entre os contornos de grão, sobre os precipitados nos contornos e interior dos grãos, assim em regiões de PFZ.

A partir dos resultados de EDS conclui-se que a fase que se apresenta de forma mais grosseira na micrografia - indicada pelo número 1 - contém Fe e Cr, possivelmente advindos de contaminação no processo de fundição. Essa fase rica em Fe não foi solubilizada nos tratamentos térmicos impostos, tendo assim comportamento semelhante à da fase intermetálica de composição  $Al_7Cu_2Fe$ , já destacada nas etapas de processamento anteriores ao envelhecimento.

O precipitado indicado pelo número 2 no contorno de grão é rico em Zn, Mg e Cu, sugerindo que este seja a fase de equilíbrio  $\eta$ , gerada pelo desenvolvimento de sua fase de transição  $\eta'$ . Já os precipitados menores no interior da matriz (3) possuem um menor teor de solutos. A dificuldade na sua identificação é devido às suas dimensões, fazendo com que a análise de EDS quantifique também dados relativos à matriz, podendo esta fase ser tanto a metaestável  $\eta'$ , quanto a estável  $\eta$ .

A PFZ apresenta um abaixamento no teor de soluto, caracterizado pelo esgotamento desses elementos na matriz em regiões adjacentes ao contorno de grão. Vê-se uma grande variação na quantidade dos elementos Zn e Mg, principalmente, caracterizando uma migração destes para a nucleação heterogênea nos contornos. O tamanho da PFZ encontrada nesta amostra não ultrapassa 15 nm.

Com o intuito de auxiliar na identificação das fases a **Figura 3.35** mostra um mapeamento de EDS característico em uma região da micrografia em campo claro vista em **a)**, em que as partes coloridas contém os respectivos elementos indicados. É possível observar que a fase na região analisada é rica nos elementos Zn, Mg e Cu. A região inferior direita do local selecionado para o mapeamento apresenta uma partícula de segunda fase também contendo o elemento Al. Pela morfologia e composição deste tipo de fase, acredita-se ser da fase de equilíbrio  $\eta$ , cuja composição original é  $MgZn_2$ , porém pode ter o Zn substituído por Cu e Al.

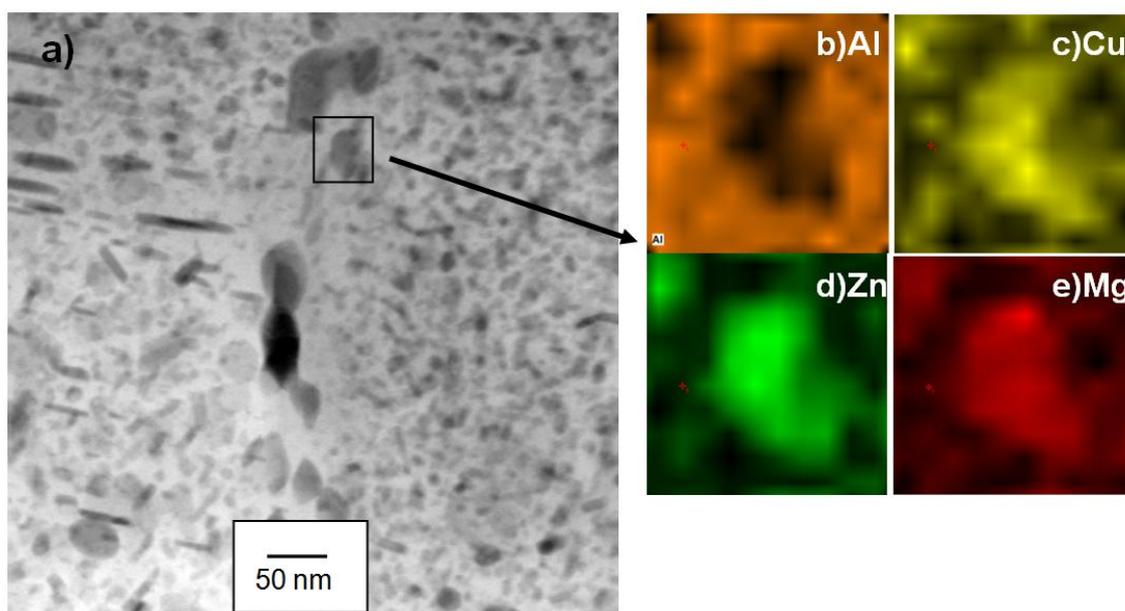


**Figura 5.34:** Micrografia de STEM em a) campo claro (BF) e b) campo escuro (DF) mostrando precipitados nanométricos nos contornos de grão de alto ângulo e no interior da matriz. Uma pequena região de PFZ é observada nos contornos.

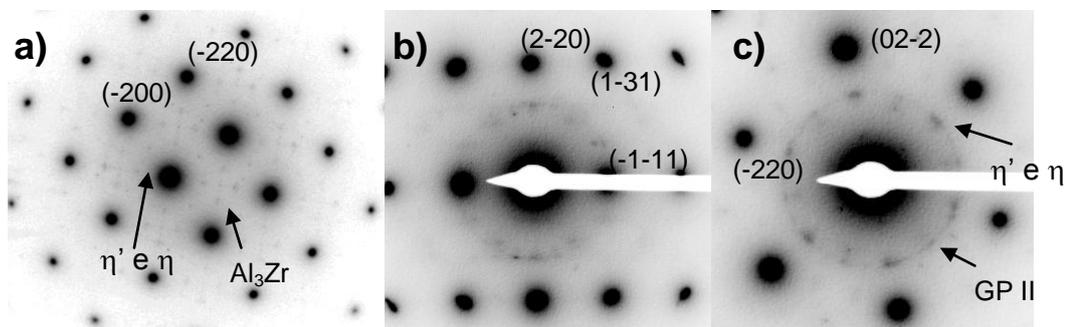
**Tabela 5.6:** Análise química geral, dos precipitados e da PFZ da amostra envelhecida a 121°C por 4 h e a 160°C por 12 h

Composição (at%)	Al	Zn	Mg	Cu	Fe	Cr
Contorno de grão (1)	77,4	1,9	2,7	2,0	14,2	1,7
Contorno de grão (2)	54,1	21,6	13,2	11,2	-----	-----
Interior do grão (3)	71,9	11,6	6,7	9,6	-----	-----
PFZ	94,6	1,7	0,9	2,8	-----	-----
Geral	93,1	2,6	2,0	2,2	-----	-----

O padrão de SAD da **Figura 5.36** nos auxilia na identificação dos constituintes presentes na matriz. Como indicado, estão presentes Zonas GP-I, localizados nos pontos da posição  $\{1, (2n + 1)/4, 0\}$  na direção  $\langle 001 \rangle_{Al}$ , fase metaestável  $\eta'$ , nas posições 1/3 e 2/3  $\{220\}$  e dispersoides  $Al_3Zr$  nas posições  $\{110\}$ . Zonas GP-II são mais claramente observadas nas posições  $\{113\}/2$  na direção  $\langle 112 \rangle_{Al}$ , assim como na posição  $\{422\}/3$  na direção  $\langle 111 \rangle_{Al}$ . Vale ressaltar que o formato dos spots da fase metaestável  $\eta'$  é resultado da presença de precipitados da fase de equilíbrio  $\eta$ .

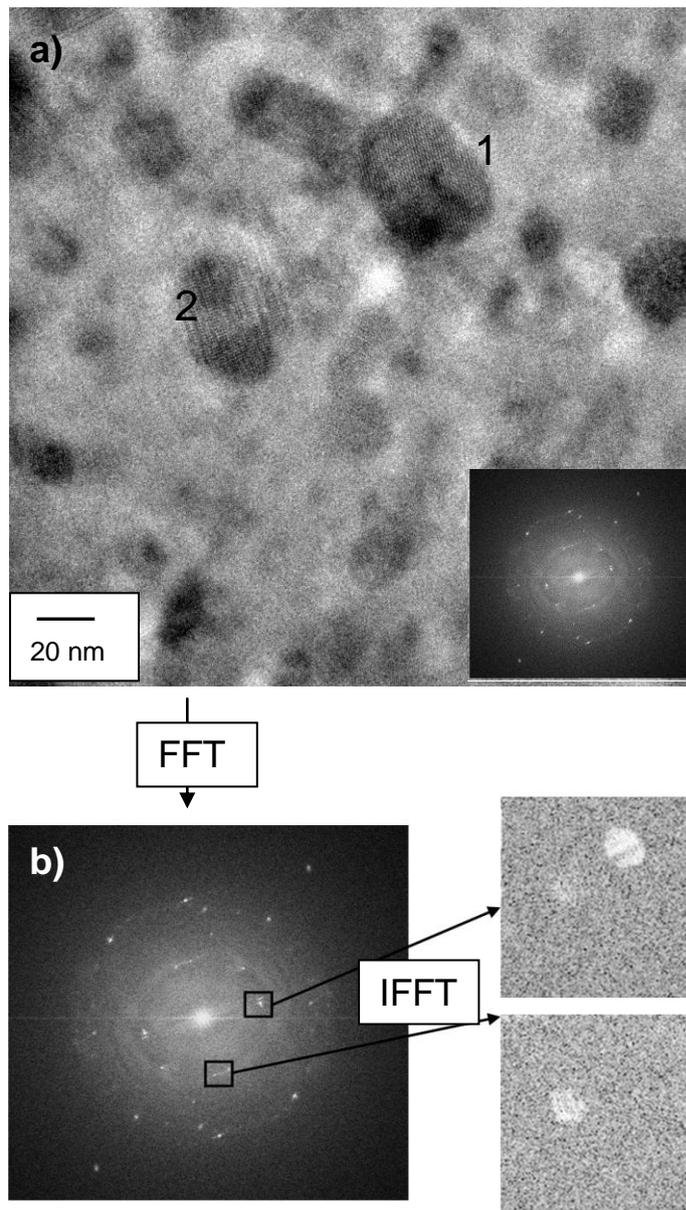


**Figura 5.35:** a) Imagem em MET de campo claro, mostrando fases precipitadas no contorno e no interior dos grãos. Mapeamento de difração de raio-X dos elementos: b) Al, c) Cu, d) Zn e e) Mg.



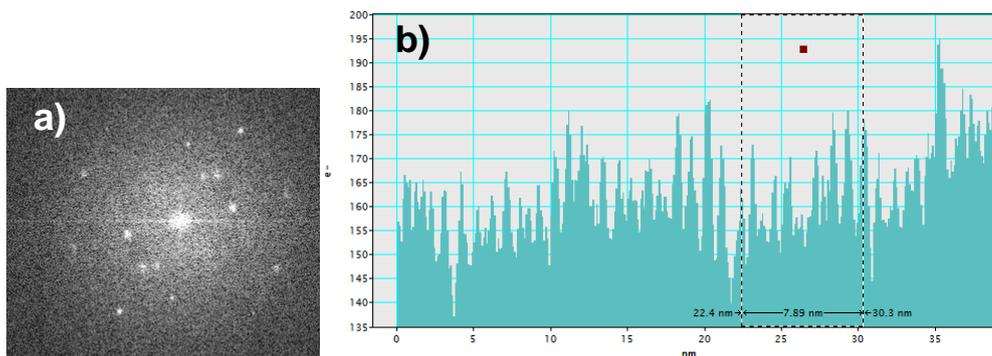
**Figura 5.36:** Difração de elétrons na direção dos eixos de zona a)  $\langle 001 \rangle_{Al}$ , b)  $\langle 112 \rangle_{Al}$  e c)  $\langle 111 \rangle_{Al}$ .

A micrografia da **Figura 5.37a** em HRTEM mostra precipitados nanométricos distribuídos na matriz de Al e a FFT correspondente dessa região. As fases marcadas como 1 e 2 foram analisadas isoladamente para suas respectivas identificações. A **Figura 5.37b** mostra a FFT e as respectivas IFFT nas regiões selecionadas, evidenciando quais pontos correspondem às fases 1 e 2.



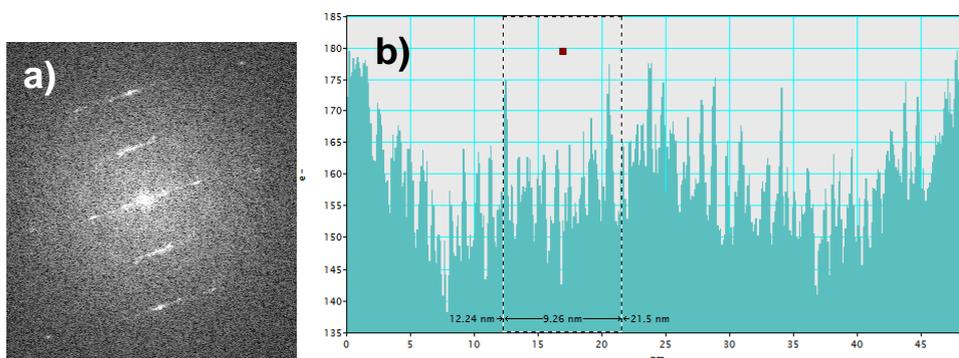
**Figura 5.37 :** Micrografia a) obtida em HRTEM, e a respectiva transformada de Fourier (FT) da imagem mostrando spots das fases mencionadas. A figura b) mostra a FFT e os respectivos IFFT evidenciando as fases.

A FFT do precipitado 1 e seu perfil de distância atômica interplanar no plano da micrografia são mostrados na **Figura 5.38**. Partindo do pressuposto que as fases presentes são conhecidas, os spots do padrão de FFT do precipitado 1 se aproximam da fase metaestável  $\eta'$ .



**Figura 5.38:** a) Transformada de Fourier mostrando a rede recíproca referente ao precipitado marcado como número 1 e b) perfil da distância interplanar atômica.

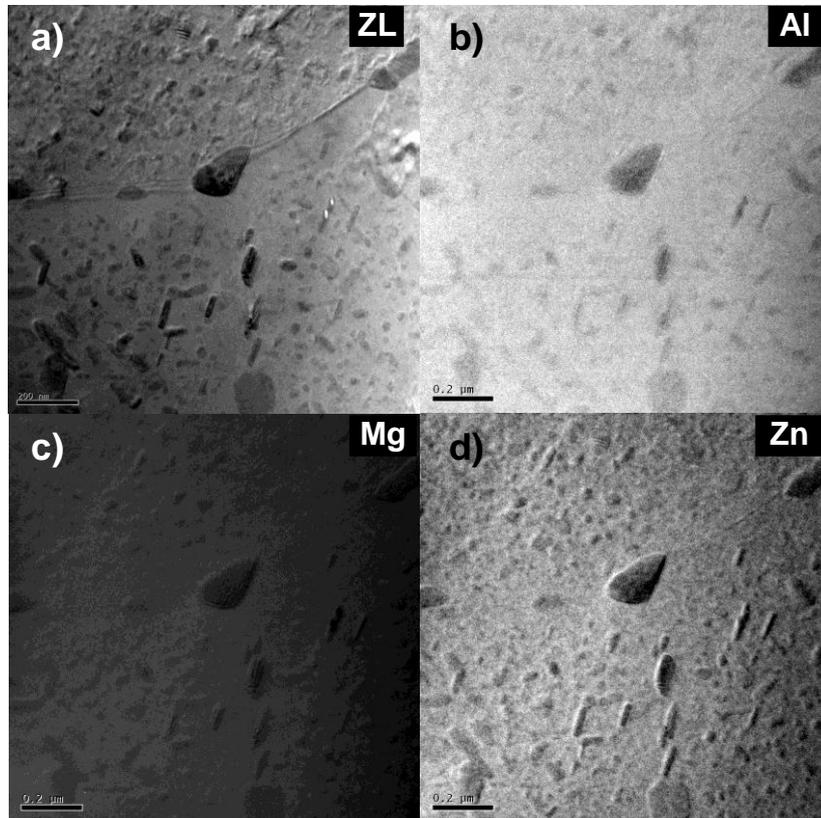
O precipitado número 2 tem o padrão de difração mostrado na **Figura 5.39**, assim como o perfil da distância dos planos atômicos. Os valores obtidos na medida dos spots foram semelhantes ao precipitado número 1.



**Figura 5.39:** a) Transformada de Fourier mostrando a rede recíproca referente ao precipitado marcado como número 2 e b) perfil da distância interplanar atômica.

Como auxílio na identificação das fases secundárias realizou-se uma análise de EFTEM, cujas micrografias estão mostradas na **Figura 5.40**, nas quais a) é a imagem original não filtrada (ZL – “zero loss”, considerando que não houve uma filtragem em uma faixa específica de energia) e as outras imagens estão filtradas de acordo com a energia na faixa dos respectivos elementos. Percebe-se que a presença de Al é identificada em maiores proporções na matriz e nos precipitados menores - devido ao contraste mais

claro de cinza - e os elementos Zn e Mg estão concentrados nos precipitados menores em detrimento dos maiores.



**Figura 5.40:** Micrografias de EFTEM (“energy filtered transmission electron microscopy”) com sinal a) “zero loss” (ZL), e imagem adquirida no método das três janelas (“3 window”) nas bordas dos elementos b) Mg ( $L_{2,3} = 51$  eV), c) Al ( $L_{2,3} = 73$  eV) e d) Zn ( $M_{2,3} = 87$  eV).

## 5.6 Análise térmica dos precipitados

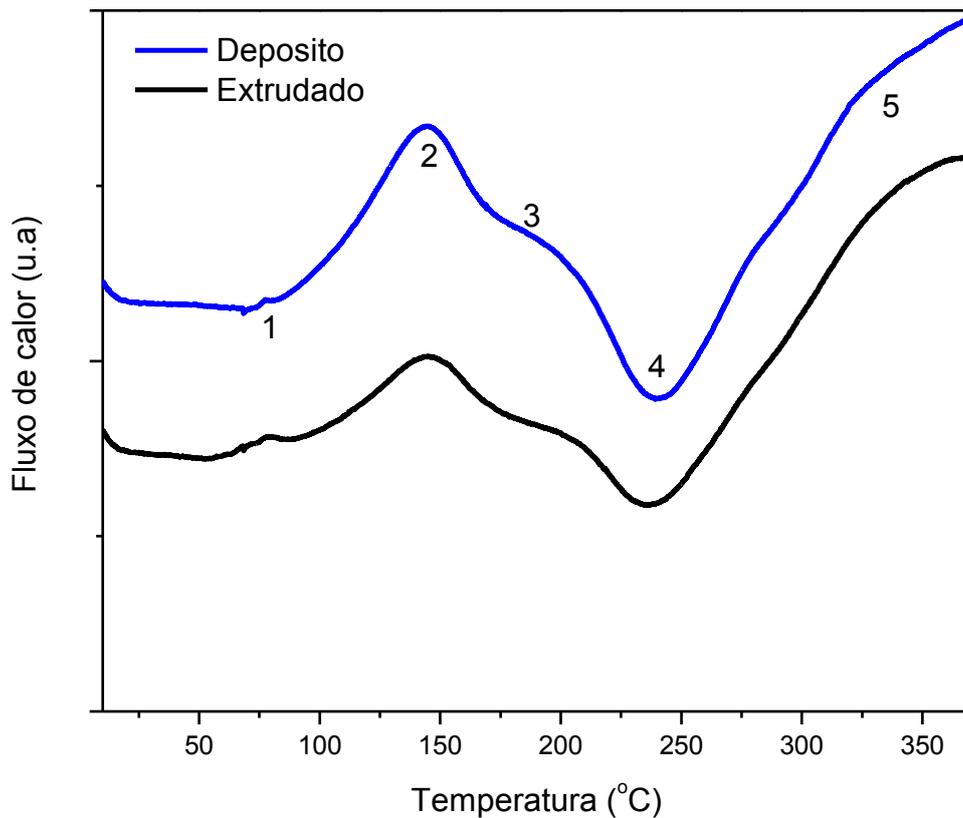
### 5.6.1 Análise térmica do depósito e do extrudado

A **Figura 5.41** mostra o termograma obtido pela análise de DSC do material depositado por spray e do material já extrudado. Os picos marcados como 1 e 2 são referentes à dissolução das zonas GP-I e II, respectivamente, segundo vários trabalhos presentes na literatura [55-58]. O pico numero 2 é atribuído à zona GP-II devido à sua maior estabilidade térmica. A região de inflexão indicada pelo número 3 é uma superposição de um pico exotérmico referente à formação da fase  $\eta'$  a partir das zonas GP no envelhecimento

natural e um pico endotérmico referente à sua subsequente dissolução. O pico exotérmico de número 4 está relacionado à formação das fases  $\eta$  e  $\eta'$  por nucleação heterogênea [58]. O pico 5 é uma superposição da dissolução de outras fases restantes na matriz. Observa-se na Figura que a concentração dos constituintes presentes se relaciona com o tamanho dos picos formados. Pode-se observar a grande dissolução de zonas GP – evidenciada pelos picos 1 e 2 - nos materiais em ambas etapas. A maior quantidade de zona GP II dissolvida na análise térmica do depósito indica que o rápido resfriamento imposto por essa rota de processamento consegue reter uma alta concentração de vacâncias, refletindo uma alta concentração de zonas GP II. O pico 4 representa a formação da fase metaestável  $\eta'$  ou sua transformação na fase de equilíbrio  $\eta$ .

Comparando-se as duas curvas percebe-se que o material no estado depositado apresenta maiores quantidades de zonas GP e uma maior formação das fases  $\eta'$  e  $\eta$  na análise térmica, caracterizados pela maior quantidade de energia envolvida em cada reação se comparado ao material extrudado. Essa fato significa que a conformação por spray provocou uma retenção destes solutos em solução sólida devido ao rápido resfriamento intrínseco ao processo. Assim, apesar de o material ser homogeneizado antes do processo de extrusão, a temperatura de trabalho gera precipitações e o aniquilamento das vacâncias formadas nos tratamentos térmicos, corroborando com as análises de difração de raio-X das **Figuras 5.3 e 5.8**.

Através desses resultados conclui-se que o processo de conformação por spray por si só retém grande quantidade de elementos de liga em solução sólida e alta concentração de vacâncias devido às elevadas taxas de resfriamento na etapa de atomização dos pós, corroborando com os resultados obtidos por DRX.



**Figura 5.41:** Termograma do depósito e do material depois de extrudado, com varredura a uma taxa de 20°C/min.

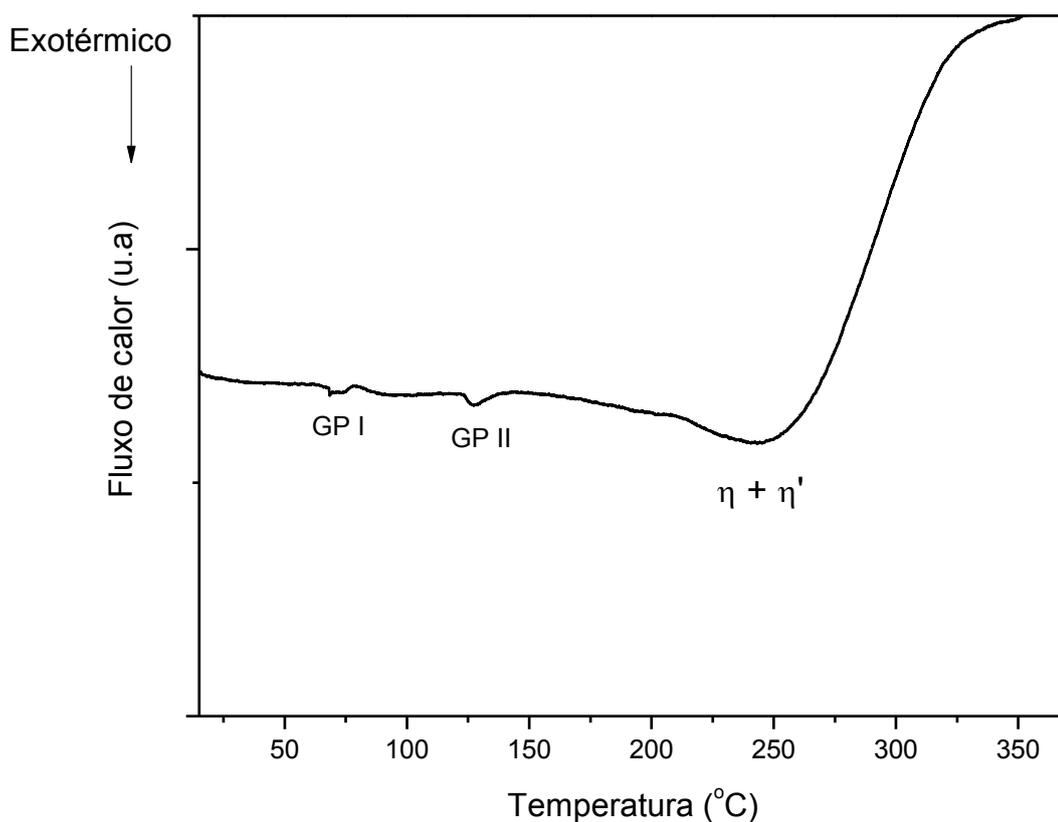
### 5.6.2 Análise térmica da liga solubilizada

A **Figura 5.42** mostra um termograma da amostra depois de extrudada e solubilizada a 470°C por 30 minutos e resfriada em água para a retenção de vacâncias e solutos. Picos exotérmicos e endotérmicos são observados na curva obtida e estão relacionados com a formação e com a dissolução de precipitados, respectivamente.

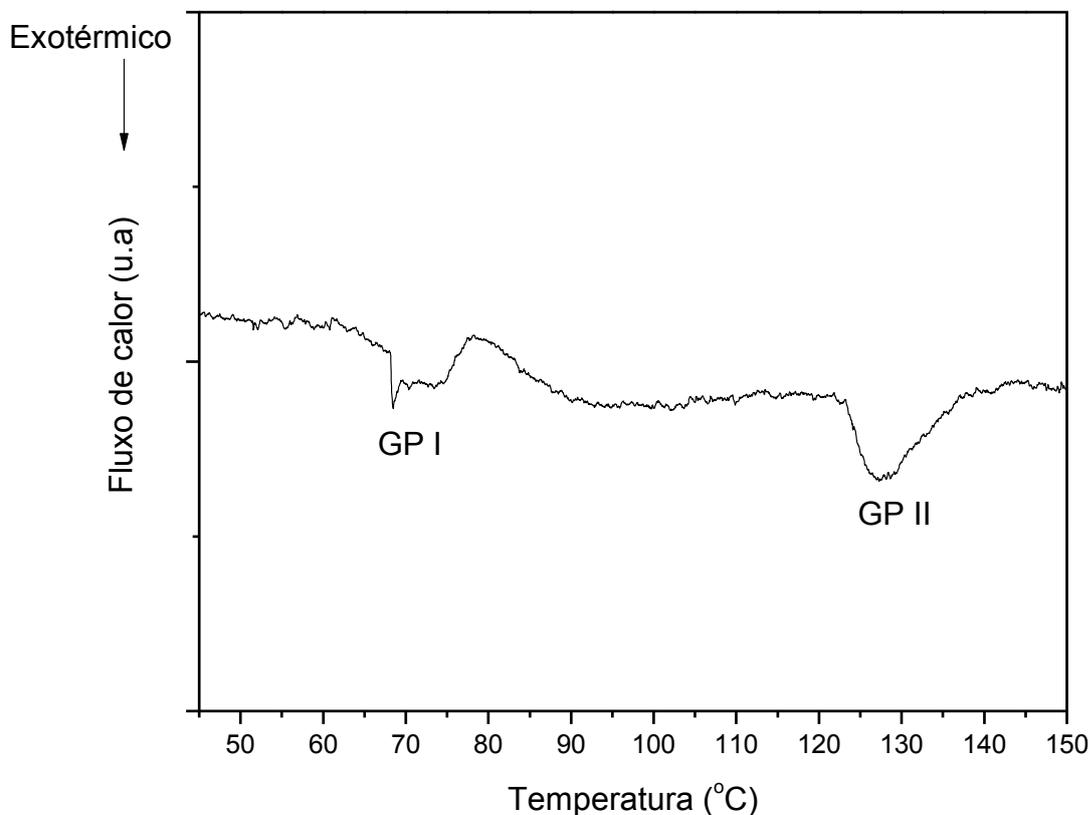
Os picos indicados como GP-I e GP-II indicam a formação destas zonas nas temperaturas de aproximadamente 65°C e 120°C. Vale lembrar que as zonas GPI se formam em temperaturas baixas de envelhecimento – caracterizando zonas ricas em soluto - e as zonas GPII formam-se a partir do envelhecimento em ligas que sofreram tratamentos térmicos de solubilização com rápido resfriamento posterior – caracterizando zonas ricas em vacâncias.

O pico exotérmico em aproximadamente 220°C é atribuído à formação

da fase de transição  $\eta'$  e da fase de equilíbrio  $\eta$  e o pico exotérmico seguinte se refere à dissolução das fases secundárias presentes na matriz. A **Figura 5.43** mostra em destaque a parte da curva referente às zonas GP. A ausência de um pico endotérmico depois das reações de formação das zonas GP é uma forte evidência de que estas estão se transformando nas fases  $\eta'$  e  $\eta$ .



**Figura 5.42:** Termograma da amostra solubilizada por 30 minutos a 470°C e resfriada em água, com varredura a uma taxa de 20°C/min.



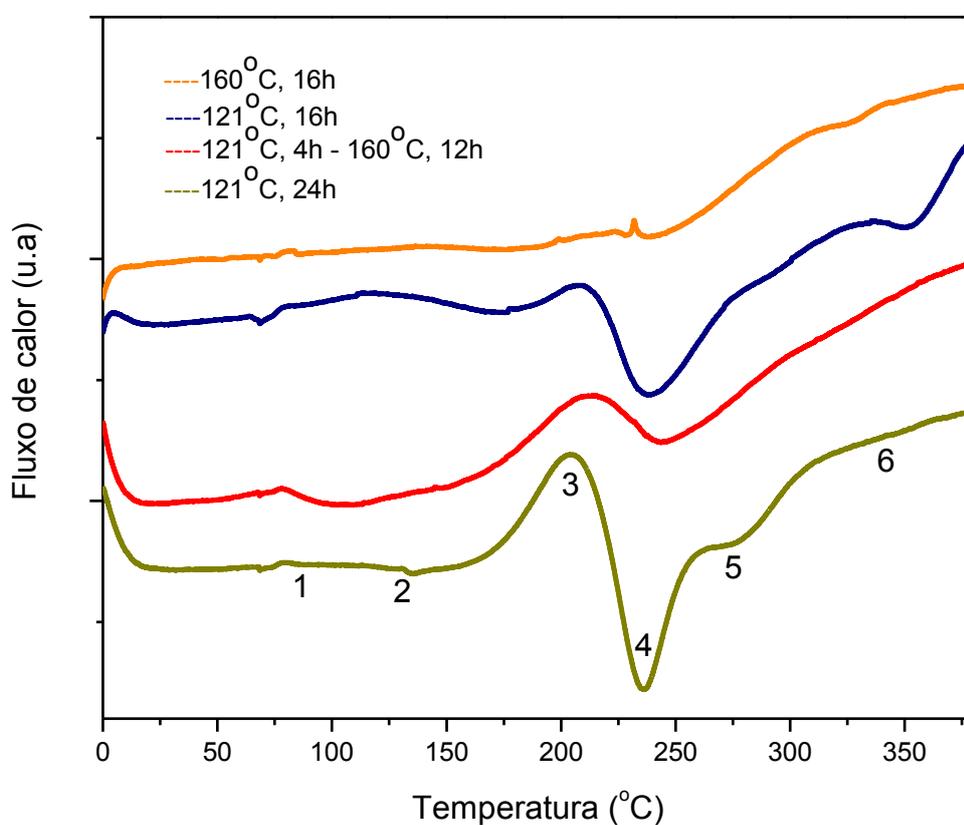
**Figura 5.43:** Termograma da amostra destacando a região de formação de zonas GP.

### 5.6.3 Análise térmica das ligas envelhecidas

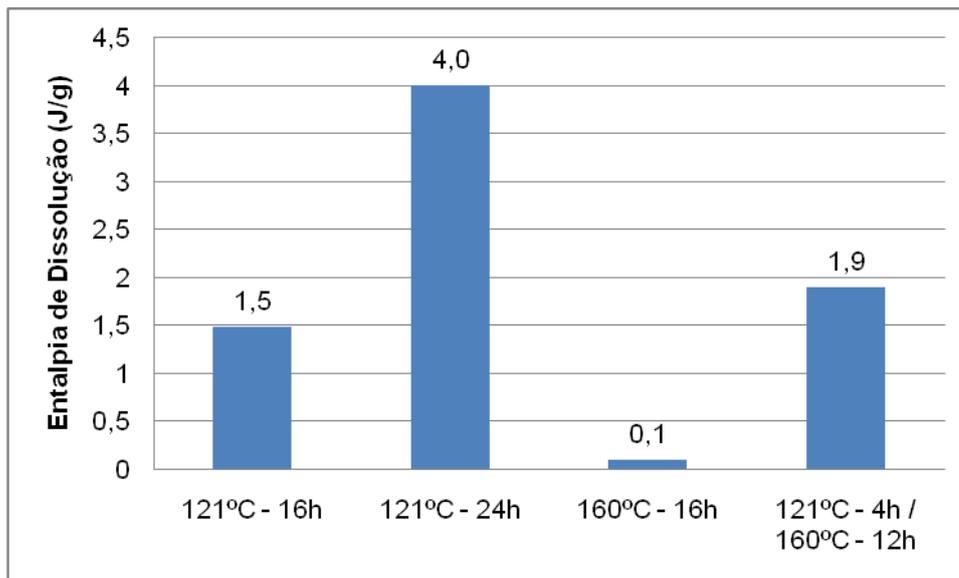
Os termogramas da **Figura 5.44** mostram as reações envolvidas na análise por DSC das amostras já envelhecidas. As reações endotérmicas numeradas 1 e 2 representam a dissolução das zonas GP e a reação endotérmica 3 relaciona-se com a dissolução da fase  $\eta'$ . O pico exotérmico 4 relaciona-se com a formação da fase  $\eta'$  de maneira heterogênea e  $\eta$ , assim como com a transformação  $\eta'$  para  $\eta$ .

Para as condições de envelhecimento em uma etapa feita a 121°C é observado que o pico 3 aumenta para um tempo maior de envelhecimento e que as reações 1 e 2 tornam-se imperceptíveis para o tempo de tratamento de 24h. Isso ocorre pois há uma maior concentração de fases metaestáveis  $\eta'$

para tempos maiores de tratamento e as zonas GP se transformam em fases mais estáveis durante o envelhecimento. Para a condição de envelhecimento a 160°C por 16h o pico é menor, indicando uma menor concentração da fase metaestável, caracterizando um nível maior de superenvelhecimento que as outras condições. Para a liga tratada em duas etapas a temperaturas de 121°C e 160°C o pico 3 é o segundo maior dentre todas as condições. Os valores da entalpia de dissolução envolvidos nessa reação são vistos no gráfico **Figura 5.45**



**Figura 5.44:** Termograma das amostras envelhecidas em diferentes condições.



**Figura 5.45:** Energia de dissolução da fase  $\eta'$  para diferentes condições de envelhecimento.

## 5.7 Caracterização Mecânica

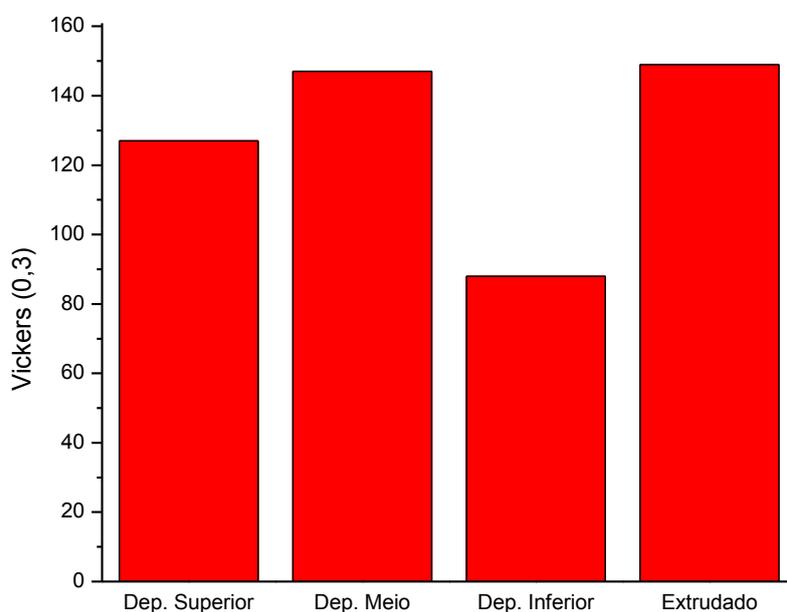
### 5.7.1 Ensaio de Dureza

A dureza Vickers nas diferentes partes do depósito e na seção transversal da barra extrudada é mostrada na **Figura 5.46**. Observa-se que a região superior e inferior possuem os menores valores de dureza e que a região central, caracterizada pela deposição no estado estacionário, possui dureza maior. Assim, pode-se dizer que a porosidade tem um grande papel na definição dessa propriedade no depósito. A barra extrudada possui dureza um pouco maior que a região central do depósito, devido ao encruamento sofrido pela barra e pelo tratamento térmico anterior à extrusão, possibilitando uma maior homogeneização da estrutura.

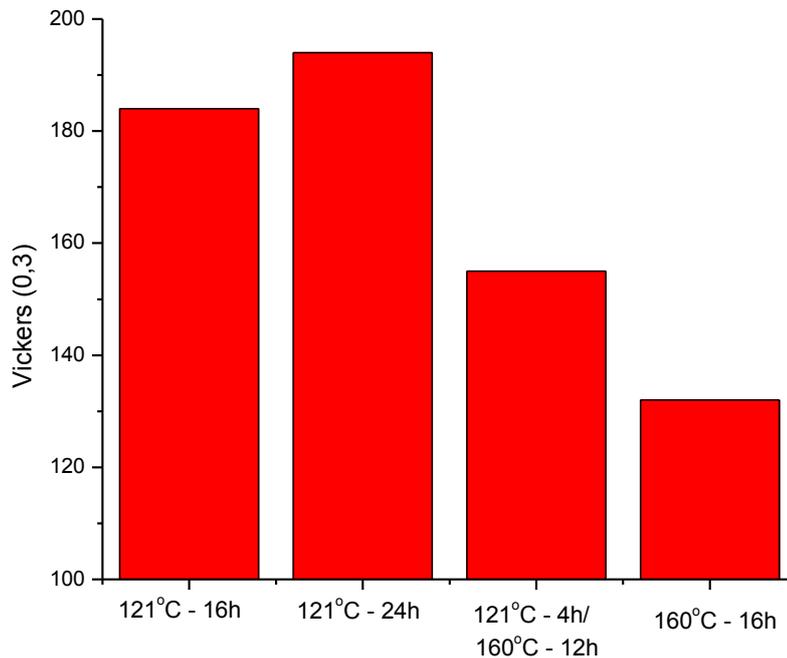
A **Figura 5.48** apresenta a dureza da seção transversal nos materiais depois de submetidos ao tratamento térmico de envelhecimento nas diferentes condições. Para o envelhecimento em uma etapa a 121°C, ocorre um crescimento nos valores de dureza devido à maior nucleação das partículas de fases secundárias. Para um envelhecimento a 160°C por 16 h observa-se a ocorrência de um superevelhecimento, devido ao crescimento exagerado das

partículas. No tratamento em duas etapas o valor de dureza obtido é intermediário entre os valores das duas temperaturas individuais. Essas diferenças são explicadas pelo balanço entre a nucleação e o crescimento das segundas fases: enquanto temperaturas mais baixas favorecem a nucleação, temperaturas mais altas favorecem o crescimento.

Comparando os resultados de dureza com o resultado da entalpia de dissolução da fase endurecedora  $\eta'$  obtidas por análise de DSC, vemos uma relação entre os fatores analisados. A entalpia de dissolução é crescente de 16 h para 24 h a 121°C, indicando a maior presença de  $\eta'$  com o tempo de envelhecimento. O valor mais baixo da energia de dissolução fases metaestáveis corresponde ao envelhecimento a 160°C por 16 h, indicando que a transformação destas nas fases de equilíbrio  $\eta$  ocorreu de forma abundante. O fato de o material envelhecido em duas etapas ter dureza menor que o material envelhecido por 16 h a 121°C, porém ter uma maior energia de dissolução da fase  $\eta'$ , pode ser explicado crescimento grosseiro na etapa a 160°C.



**Figura 5.47:** Dureza Vickers nas diferentes regiões do depósito e na seção transversal da barra extrudada



**Figura 5.48:** Dureza Vickers na seção transversal para as diferentes condições analisadas.

### 5.7.2 Ensaio de Tração

O ensaio de tração foi feito pela escolha da condição de tratamento térmico que provesse a maior dureza e da condição apenas solubilizada, com o intuito de comparar o efeito do tratamento térmico nas propriedades mecânicas. A **Tabela 5.7** mostra os dados das propriedades mecânicas obtidas no ensaio. Observa-se um aumento significativo no limite de escoamento e no limite de resistência à tração (LRT) na amostra envelhecida. Isso se deve à distribuição dos finos precipitados  $\eta'$  na matriz. Apesar da queda de alongamento para a condição endurecida, o material continua com um valor de ductilidade muito alto mesmo depois do tratamento térmico de envelhecimento.

A **Figura 5.49** mostra a superfície de fratura da amostra solubilizada. São observados *dimples* evidenciando uma fratura dúctil.

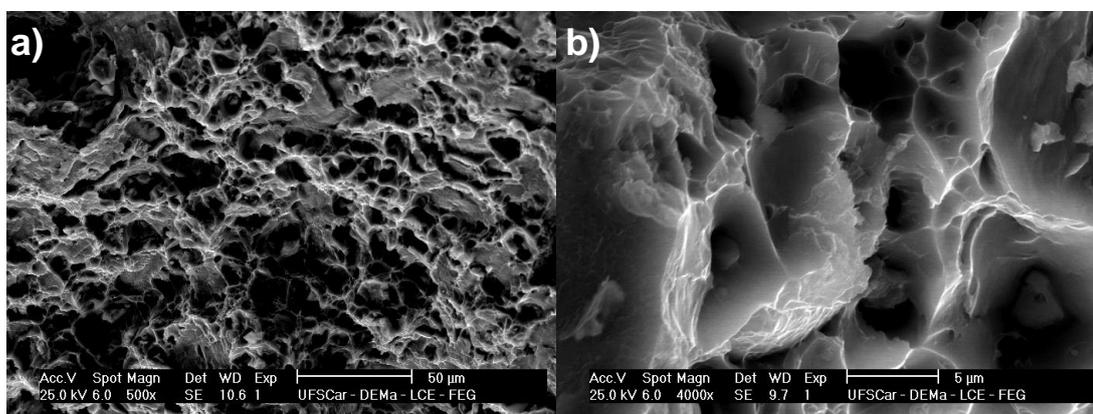
As imagens da superfície de fratura da **Figura 5.50** são para as amostras envelhecidas a 121°C por 24 h. Observa-se que *dimples* são menores que na amostra solubilizada, evidenciando que as partículas de fases

precipitadas influenciaram no modo de fratura do material e, por consequência, reduziram sua ductilidade; no entanto, ressalta-se que os valores ainda são elevados, ver Tab.5.7. Os *dimples* menores, que estão presentes no contorno de grão/subgrão, são devidos principalmente à formação da fase de equilíbrio  $\eta$ , diminuindo a ductilidade nessa região e o consequente escoamento plástico ao redor destes precipitados (ver marcação na Figura 5.50b).

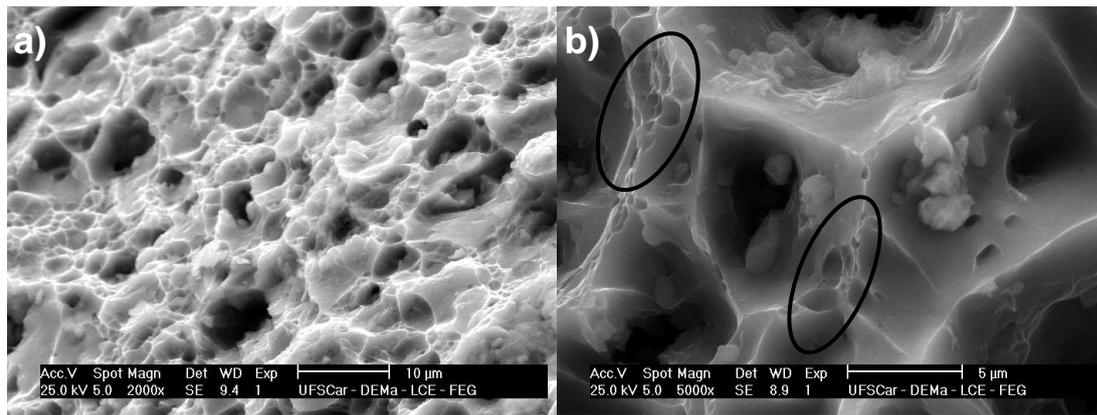
Em ambas condições são observados vazios, que são gerados pela separação entre as partículas de segunda fase e a matriz devido à tensão aplicada.

**Tabela 5.7:** Propriedades obtidas no ensaio de tração para a liga solubilizada a 470°C por 0,5 h e para a liga envelhecida a 121°C por 24 h.

Condição	Limite de escoamento (MPa)	LRT (MPa)	Alongamento (%)
Solubilizada	334 ± 26	488 ± 23	23 ± 4
Envelhecida 24h, 121°C	483 ± 3	556 ± 4	17 ± 3



**Figura 5.49:** Micrografias mostrando a superfície de fratura da amostra solubilizada.



**Figura 5.50:** Micrografias mostrando a superfície de fratura da amostra envelhecida a 121°C por 24 h.

## 6 DISCUSSÕES

Os depósitos provenientes da conformação por spray obtiveram tamanho de grão médio de 40  $\mu\text{m}$ , sendo que a estrutura formada é bastante heterogênea, possuindo grãos muito pequenos e outros que extrapolam 100  $\mu\text{m}$ . A porosidade tem um papel fundamental na constituição do depósito e depende, principalmente, da região do depósito em que se encontra, por ser uma função da velocidade de resfriamento e do preenchimento de metal líquido. Assim, atingiu-se porosidade de aproximadamente 5% na região central do depósito, caracterizado por uma deposição em regime estacionário. O nível de segregação atingido no contorno de grão devido ao processo de fundição foi de 3%. Com o intuito de homogeneizar a microestrutura e solubilizar as fases precipitadas foi feito um tratamento térmico de homogeneização, restando apenas o intermetálico  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  na microestrutura. A necessidade dos fechamento dos poros após a conformação por spray foi realizada por processo de extrusão, que contribuiu também para o encruamento dos grãos e aumento da resistência mecânica. Como esse processo foi feito a quente (350°C), segundas fases como  $\text{Al}_2\text{CuMg}$  e  $\text{MgZn}_2$  precipitaram de maneira heterogênea e descontrolada na matriz, fato impulsionado pela alta temperatura e pela microestrutura instável do material. Tratamento térmico de solubilização foi imposto posteriormente para solubilizar as fases e enriquecer a matriz com os solutos. A temperatura de 470°C foi escolhida para esse tratamento, sendo a temperatura ótima em um balanço entre dissolução e crescimento de grão, como reportado por Ham et al. [31], além de não atingir a temperatura de fusão de nenhuma fase. O tempo imposto de 0,5 h foi suficiente para solubilizar a microestrutura, restando apenas o intermetálico contendo Fe, não gerando efeito significativo no tamanho de grão.

O processo de envelhecimento do extrudado foi realizado em 4 condições diferentes a fim de avaliar as diferenças microestruturais causadas por cada uma. Sabe-se que tratamentos térmicos realizados a menores temperaturas favorecem uma nucleação homogênea, além de diminuir a formação de PFZ. Contudo, temperaturas maiores favorecem crescimento dos

precipitados. Assim, um balanço entre estes fatores é essencial na obtenção de uma microestrutura que garantirá boas propriedades mecânicas.

Através da análise por MET e DSC foi possível observar as características microestruturais e a presença das fases endurecedoras  $\eta'$ . As condições estudadas foram a 121°C a 16 e 24 h, a 160°C por 16h e em duas etapas a 121°C por 4 h e 160°C por 12h.

Para a amostra tratada a 121°C por 16 h grande quantidade de zonas GP, que não se transformaram em outras fases no envelhecimento, tais zonas com dimensões de 5 nm. Há também uma quantidade já transformada na fase metaestável  $\eta'$  e fases estáveis  $\eta$  nos contornos de grão, advindas da nucleação heterogênea provida por esse defeito. Esta apresentou uma dureza de 185 HV, sendo a segunda maior dentre as condições estudadas. Este fato se deve à homogeneidade e pequena dimensão das fases precipitadas. Aumentando-se o tempo de envelhecimento para 24 h na mesma temperatura, vê-se uma maior transformação das zonas GP em fases  $\eta'$ , evidenciada por uma maior quantidade de calor de dissolução destas fases no DSC. Estas fases atingiram dimensões de 15 nm de comprimento e largura de 2 nm. As zonas GP encontradas têm dimensões de 10 nm de diâmetro. As fases de equilíbrio precipitadas no contorno de grão atingem 30 nm de comprimento e 15 nm de largura. Esta condição atingiu a maior dureza dentre as condições estudadas, sendo já conhecida por ser a “peak-aged” para essa liga [60]. Regiões de PFZ não são claramente encontradas nessa condição, apesar de estas aparecerem em pequenas partes do contorno de forma não evidente. Isso se dá pela temperatura ser baixa o suficiente para evitar a migração de vacâncias e solutos para os contornos de grão, assim como para favorecer a precipitação homogênea das segundas fases, aumentando sua densidade na matriz com uma distribuição homogênea. Sua alta dureza de aproximadamente 195 HV indicou boas propriedades mecânicas, que foram comprovadas por ensaio de tração. O limite de escoamento de 483 MPa, assim como o alongamento de 17% refletem uma alta resistência mecânica e ductilidade, atingindo valores que superam especificações em normas aeronáuticas, como a AMS 4050 H [58].

A amostra envelhecida a 160°C por 16 h apresentou uma menor quantidade de fases metaestáveis  $\eta'$  e de zonas GP. A maior temperatura promoveu um aumento na força motriz para a transformação destas fases intermediárias em fase de equilíbrio  $\eta$  e também para o crescimento destas. Os precipitados do contorno de grão chegaram a obter 40 nm de comprimento, precipitados alongados no interior da matriz obtiveram ~20 nm de comprimento e ~8 nm de largura. Regiões de PFZ de aproximadamente 25 nm foram observadas. Esse fato ocorreu pela maior temperatura imposta, favorecendo a nucleação heterogênea no contorno de grão, esgotando a matriz de soluto e vacâncias na adjacências dessa região. Por consequência das condições deste tratamento térmico, a amostra apresentou dureza de 130 HV, sendo a menor dentre as 4 situações estudadas, caracterizando já um alto nível de superenvelhecimento.

Para a condição envelhecida *double step*, nas temperaturas de 121°C e 160°C por 4 horas e 12 horas, respectivamente, as análises mostraram que o material possuía quantidade considerável da fase  $\eta'$  precipitadas na matriz, além de zonas GP e fases de equilíbrio  $\eta$  nos contornos e interior dos grãos. A PFZ apresentou um tamanho aproximado de 15 nm, sendo menor que a PFZ formada na condição de envelhecimento empregando 160°C por 16h, como esperado. A dureza apresentada nessa condição de envelhecimento foi de 150 HV.

A Tabela 6.1 resume as características microestruturais de cada condição de envelhecimento.

**Tabela 6.1:** Resumo das características microestruturais das amostras envelhecidas

Condição de envelhecimento	Concentração de Zonas GP	Fase $\eta'$ no interior do grão	Fase $\eta$ no contorno de grão	Presença de $\eta$ no interior do grão	PFZ (nm)	Dureza (HV)
121°C – 16h	Alta	~5 nm	~20 nm	Não	Não evidente	185
121°C – 24h	Média	~15 nm	~25 nm	Não	Não evidente	195
160°C – 16h	Pequena	~20 nm	~40 nm	Sim	25 nm	130
121°C – 4h / 160°C - 12h	Pequena	~20 nm	~40 nm	Sim	15 nm	150

As propriedades mecânicas obtidas reportaram valores de limite de escoamento, limite de resistência a tração e alongamento que são compatíveis com a norma AMS 4050 H para uso na indústria aeronáutica. Segundo esta norma, os valores de limite de escoamento e alongamento aceitáveis para barras de até 51 mm de espessura são de aproximadamente 450 MPa e 10%. Os valores obtidos para o material em estudo após o tratamento térmico de envelhecimento na condição *peak-aged* foram de 483 MPa e 17%, mostrando que a alta concentração dos precipitados metaestáveis  $\eta'$  promoveram um aumento significativo na resistência mecânica, mantendo a ductilidade em um valor alto. Esse valor corresponde ao fato de que depois do processo mecânico de extrusão foi feito apenas o tratamento térmico de solubilização a altas temperaturas (470°C) por apenas meia hora. Com isso, os grãos não obtiveram crescimento significativo, refletindo nessa propriedade. Isso foi possível graças ao refinamento da microestrutura e da baixa segregação promovida pelo processo de conformação por spray.

## 7 CONCLUSÕES

- Os resultados mostraram que a técnica de reciclagem por conformação por spray de ligas de Al 7050 advindas de cavacos de usinagem da indústria aeronáutica é uma rota promissora, mantendo características mecânicas tão boas quanto às do material original.
- O processo permitiu boa microestrutura com baixo teor de segregação e grãos refinados e boas propriedades mecânicas mesmo com baixas razões de extrusão.
- O tratamento térmico de homogeneização imposto antes de extrusão possibilitou a utilização de um tratamento térmico de solubilização posterior à extrusão com duração de 0,5 h, evitando o crescimento dos grãos e garantindo a presença de finos grãos e subgrãos em regiões que foram recristalizadas.
- As propriedades mecânicas na condição de envelhecimento a 121°C por 24 h são compatíveis com as do material de origem dos cavacos.
- As propriedades mecânicas obtidas permitem o seu uso em aplicações de alto desempenho, agregando valor aos cavacos na reciclagem.



## 8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a cinética de recristalização destas ligas em diferentes temperaturas de solubilização, com a utilização de técnicas de EBSD.
- Fazer ensaio de corrosão, corrosão sob tensão, fadiga e tenacidade à fratura e avaliar a influência de diferentes tamanhos de precipitados e da PFZ no comportamento da liga.
- Estudo da liga em diferentes razões de redução no processo de extrusão.
- Processar depósitos por spray com adição de elementos como o Zr, a fim de avaliar seu efeito no tamanho de grão.
- Fazer a avaliação da utilização dessa liga reciclada em aplicações específicas.



## 9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA,. **Relatório 10 anos ANELL**. Brasília. 2008.
2. ALUMINUM and aluminum alloys. [S.I.]: ASM International, 1993.
3. VASUDEVAN, A. K.; DOHERTY, R. D. **Aluminum alloys - contemporary research and applications**. [S.I.]: Academic Press, 1989.
4. EPLER, M. Structures by Precipitation from Solid Solution - Metallography and Microstructures. **ASM Handbook**, 9, 2004.
5. PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E. **Phase Transformations in Metals and Alloys**. [S.I.]: Chapman and Hall, 1996.
6. LACKER, V. **Metallurgy of aluminium alloys**. [S.I.]: Wiley, 1967.
7. HAM, N. M. et al. Effect of solution treatment on the strength and fracture toughness of aluminum. **Journal of Alloys and Compounds**, 509, 2011.
8. XIN-YUNA, W.; HUB, H. E.; JU-CHENA, X. Effect of deformation condition on plastic anisotropy of as-rolled 7050 aluminum alloy plate. **Materials Science and Engineering A**, n. 515, 2009.
9. SHA, G.; CERREZO, A. Early-stage precipitation in Al–Zn–Mg–Cu alloy (7050). **Acta Materialia**, 2004.
10. MONDOLFO, L. F. **Aluminum alloys: Structure and Properties**. [S.I.]: Butterworth, 1976.
11. BERG, L. K. et al. GP-ZONES IN Al–Zn–Mg alloys and their role in artificial aging. **Acta Materialia**, n. 49, 2001.
12. LI, X. Z. et al. HRTEM Study and Structure Modeling of the  $\eta'$  Phase, Th hardening Precipitates in Commercial Al-Zn-Mg Alloys. **Acta Metallurgica**, 47, 1999.
13. ORTNER, S. R.; GROVENOR, C. R. M.; SHOLLOCK, B. A. On the structure and composition of G-P zones in high purity AlZnMg alloys. **Scripta Metallurgica**, 22, n. 6, 1988.
14. HONO, K.; SANO, N.; SAKURAI, T. Quantitative atom-probe analysis of some aluminum alloys. **Surface Science**, 266, 1992.
15. KOMURA, Y.; TOKUNAGA, K. Structural studies os stacking variants in Mg-based friauf-laves phases. **Acta Crystallographica section A**, 36, 1980.
16. CHEN, J. F. et al. Microstructures and mechanical properties of age-formed 7050 aluminum alloys. **Materials Science and Engineering A**, 2012.
17. HAN, N. et al. Effects of pre-stretching and ageing on the strength and fracture toughness of aluminum alloy 7050. **Materials Science and Engineering A**, n. 528,

2011.

18. JIA, Y. et al. Influence of second phases on mechanical properties of spray-deposited Al–Zn–Mg–Cu alloy. **Materials and Design**, 2012. 536-540.
19. REED-HILL, R. E. **Princípios de Metalurgia Física**. 4. ed. [S.l.]: [s.n.], 1974.
20. BONAVINA, L. F. Conformação por spray da liga formadora de fase amorfa Fe66B30Nb4. **Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos**, São Carlos, 2008.
21. AFONSO, C. R. M. Conformação por spray de ligas amorfizáveis a base de ferro com características de magneto mole. **Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos**, 2004.
22. GRANT, P. S. Spray forming. **Progress in Materials Science**, 39, 1995. 497-545.
23. CACERES, J. A. S. Modelagem matemática da etapa de deposição do processo de conformação por spray para a liga Fe-6%Si. **Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos**, São Carlos, 1998.
24. LAVERNIA, E. J.; WU, Y. **Spray atomization and deposition**. [S.l.]: Wiley, 1996.
25. LAVERNIA, E. J.; AYERS, J. A.; STRIVATSAN. Rapid Solidification Processing with Specific Application to Aluminum Alloys. **International Materials Review**, 37, 1992.
26. ANNAVARAPU, S.; DOHERTY, R. Evolution os microstructure in spray casting. **International journal of powder metallurgy**, 1993.
27. GRANT, P. S. et al. The Monitoring of deposit surface temperatures during spray-forming by infrared thermal-imaging. **Scripta metallurgica**, 23, n. 10, 1989.
28. LAVERNIA, E. J.; MCKEWAN, G. W.; GRANT, N. J. Structure and Properties of Rapidly Solidified Aluminum Alloys 2024 and 2024 Plus 1% Lithium Using Liquid Dynamic Compaction. **Progressing in powder metallurgy**, 1986.
29. MATHUR, P. et al. Spray castings: an integral model for process understanding and control. **Materials science and engineering A**, n. A142, 1991.
30. LIANG, X.; EARTHMAN, J. C.; LAVERNIA, E. J. On the mechanisms of grain formation during spray atomization and deposition. **Acta Metallurgica et Materialia**, 1992.
31. MACHLER, P.; UGGOWITZER, P. J.; SOLENTHALER, C. Structure, mechanical properties, and stress corrosion behaviour of high strength spray deposited 7000 series aluminium alloy. **Materials Science and Technology**, 7, 1991.
32. LIU, H.; LAVERNIA, E. J.; RANGEL, R. H. Numerical Simulation og Impingement of Molten Ti, Ni, and W Dopleit in a Flat Substrate. **Journal of Thermal Spray**

**Technology**, 1993.

33. LAWLEY, A.; CANTOR, B. **Rapidly Solidified Materials**. Ohio: ASM International Materials Park.
34. GRANT, P. S.; CANTOR, B. Modelling of Spray Forming. **Cast Metals**, n. 4, 1991.
35. BRICKNELL, R. H. The Structure and Properties of a Nickel-Base Superalloy Produced by Osprey. Atomization Deposition. **Metallurgical Transaction A**, 7A, 1986.
36. KIM, Y. W.; GRIFFITH, W. M.; FROES, F. H. Surface Oxides in P/M Aluminum Alloys. **Journal of Metals**, 37, 1985.
37. LAVERNIA, E. J.; GRANT, N. J. Spray Deposition of Metals: a review. **Materials Science and Engineering**, 98, 1988.
38. DESANCTIS, M. Structure and properties of Al- Zn-Mg-Cu alloys produced by spray deposition. **Materials Science and Engineering A**, 141, 1991.
39. BERETA, L. A. et al. Microstructure and mechanical properties of spray deposited and extruded/heat treated hypoeutectic Al-Si alloy. **Materials Science & Engineering. A**, 2007. 850-853.
40. BERETA, L. A. et al. Microstructure and mechanical properties of spray co-deposited Al-8.9 wt.% Si-3.2 wt.% Cu-0.9 wt.% Fe plus (Al-3 wt.% Mn-4 wt.% Si)(p) composite. **Journal of Alloys and Compounds**, 2007. 371-374.
41. LENGSELD, P. et al. Microstructure and Mechanical Behavior of Sprayed Deposits Zn-modified 7XXX series Al-Alloys. **International Journal of Rapid Solidification** , 8, 1995.
42. POLMEAR, I. J. **Light Alloys**. Londres: Edward Arnold, 1989.
43. DIETER, G. E. **Metalurgia Mecânica**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1981.
44. CELTIN, P. R.; HELMAN, H. **Fundamentos da conformação mecânica dos metais**. São Paulo: Artliber, 2005.
45. BAUSER, M.; SAUER, G.; SIEGERT, K. **Extrusion**. Dusseldorf: ASM International, 2006.
46. HYODO, A.; BOLFARINI, C.; ISHIKAWA, T. Chemistry and Tensile Properties of a Recycled AA7050 Via Spray Forming and ECAP/E. **Materials Research**, v. 15, p. 739-748, 2012.
47. HYODO, A. RECICLAGEM DE CAVACOS DE LIGAS DE ALUMÍNIO 7050-T7451 UTILIZANDO CONFORMAÇÃO POR SPRAY E TRATAMENTOS TERMO-MECÂNICOS. **Tese**, Universidade Federal de São Carlos, 2012.
48. ALUMINUM 7050-T7451 (7050-T73651). **ASM - Aerospace specification metals Inc.**, n. Acesso em 2 de junho de 2012, Disponível em

<http://asm.matweb.com/search/SpecificMaterial.asp?bassnum=MA7050T745>.

49. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. E1382-97. **Standard Test Methods for Determining Average Grain Size Using Semiautomatic and Automatic Image Analysis**, 2010.
50. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. E1245-03. **Standard Practice for Determining the Inclusion or Second-Phase Constituent Content of Metals by Automatic Image Analysis**, 2008.
51. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. E92. **Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials**, 2003.
52. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. E8/E8M-11. **Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials**.
53. SHA, G. et al. Influence of equal-channel angular pressing on precipitation in an Al-Zn-Mg-Cu alloy. **Acta Materialia**, 2009.
54. FAN, X. et al. Characterization of precipitation microstructure and properties of 7150 aluminium alloy. **Materials Science and Engineering A**, 2006. 130-135.
55. JIANG, X. J. et al. Influence of Zirconium and Copper on the Early Stages of Aging in Al-Zn-Mg Alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, 2001. 1063.
56. GARCIA-COROVILLA, C.; LOUIS, E. A differential scanning calorimetry investigation of the effects of zinc and copper on solid state reactions in Al-Zn-Mg-Cu alloys. **Materials Science and Engineering A**, 1991. 135-141.
57. JIANG, X. J. et al. Differential Scanning Calorimetry and Electron Diffraction Investigation on Low-Temperature Aging in Al-Zn-Mg Alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, 2000. 339.
58. MUKHOPADHYAY, A. K.; YANG, Q. B.; SINGH, S. R. The influence of Zirconium on the Early Stages of Aging on a Ternary Al-Zn-Mg Alloy. **Acta Metallurgica et Materialia**, 1994. 3082-3091.
59. SAE-AEROSPACE. AMS 4050 H: Aluminum Alloy, Plate 6.2Zn - 2.3Cu - 2.2Mg - 0.12Zr (7050-T7451). **Solution Heat Treated, Stress Relieved, and Overaged. SAE Aerospace**, 2003.
60. SAE-AEROSPACE. AMS 2772E Heat Treatment of: Aluminum Alloy Raw Material, **SAE Aerospace**, 2008.

